



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

RECONOCIMIENTO MOLECULAR DE ANIONES BASADO EN MACROCICLOS
LUMINISCENTES DE PLATA(I). ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
ESPECTROSCÓPICO.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSUE VALDES GARCÍA

DR. ALEJANDRO DORAZCO GONZÁLEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JULIO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS.

A **CONACyT** por la beca otorgada (**No. 626685**) para realizar mis estudios de Maestría. A los siguientes proyectos por el financiamiento:

- Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales **CONACyT PDCPN-247495**.
- Ciencia Básica-CONACyT **CB-239648**.
- Investigación e Innovación Tecnológica, **PAPIIT-UNAM IA203717**.
- Fronteras de la Ciencia **2015-CONACyT ID-179**.

Al Dr. Alejandro Dorazco González por concederme la oportunidad de formar parte en su equipo de trabajo.

Al personal técnico-académico del Instituto de Química y del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCQIS): A la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por su agradable disposición en la obtención de espectros y titulaciones de RMN. A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz, la Dra. María del Carmen García González, la M. en C. Lucía del Carmen Marqués Alonso y a la M. en C. Lucero Mayra Rios Ruiz por el apoyo con los análisis de espectrometría de masas. A la Q.F.B. María del Rocío Patiño Mayra por análisis en espectroscopía de infrarrojo. A la Q. María de la Paz Orta Pérez por los análisis elementales y al Dr. Diego Martínez Otero por los análisis de difracción de rayos-X de los cristales obtenidos.

A los miembros del jurado por su colaboración a la revisión del presente manuscrito.

Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky

Vocal: Dra. Lena Ruiz Azuara

Vocal: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

Vocal: Dr. Marco Antonio García Eleno

Secretario: Dr. David Morales Morales

A mis padres; Ernesto y Elizabeth por el apoyo que me han brindado en todo este tiempo, asimismo, a mi hermano Sinuhe y mi abuela Manuela. A mi tío Israel García y a mis amigos; Francisco Valencia, Dafne González, David García, Magali Álvarez, Alejandro Viviano, Karina Salomón y Eduardo Jaimes.

El trabajo se presentó en el 52° Congreso Mexicano de Química, 36° Congreso Nacional de Educación Química. Modalidad: Cartel.

CONTENIDO

ABREVIACIONES	5
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABLAS	10
RESUMEN	11
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	13
1.1 Reactividad de la plata.	14
1.2 Interacciones argentofílicas.	16
1.3 Complejos y polímeros con ligantes N-donadores.....	18
1.4 Complejos con halogenuros y pseudohalogenuros.	23
1.5 Complejos con ligantes O-donadores.	27
1.6 Complejos luminiscentes de plata.	28
1.7 Estrategia de síntesis para macrociclos de plata.	30
1.8 Reconocimiento de aniones a través de unidades N-H y en centros metálicos en complejos con metales de transición.	33
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	36
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1 SÍNTESIS.	38
2.1.1 Síntesis de 1,3-bis(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-il)benzeno, L1	39
2.1.2 Síntesis de 1,3-bis(1-(4-metilbencil)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-il)benzeno, L2	40
2.1.3 Síntesis del macrociclo de plata [Ag ₂ (L1) ₂](TfO) ₂ , 1	41
2.1.4 Síntesis del macrociclo [Ag ₂ (L2) ₂ (TfO) ₂ (CH ₃ CN) ₂]-CH ₃ CN, 2	42
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	43
2.2.1 Resonancia Magnética Nuclear.	45
2.2.1.1 RMN ¹ H de L1	45
2.2.1.2 RMN ¹ H de 1	46
2.2.1.3 RMN ¹ H de L2	48
2.2.1.4 RMN ¹ H de 2	49
2.2.1.5 RMN ¹³ C de L1	51
2.2.1.6 RMN ¹³ C de 1	52
2.2.1.7 RMN ¹³ C de L2	53
2.2.1.8 RMN ¹³ C de 2	54
2.2.1.9 RMN ¹⁹ F de 1	55

2.2.1.10 RMN ¹⁹ F de 2	56
2.2.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	57
2.2.2.1 Espectro de masas (IE+) de L1	57
2.2.2.2 Espectro de masas (DART+) de L2	58
2.2.2.3 Espectro de masas (MALDI-TOF) de 1	59
2.2.2.4 Espectro de masas (ESI) de 2	61
2.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo.	63
2.2.3.1 Espectros de infrarrojo de L1 y 1	63
2.2.3.2 Espectros de infrarrojo de L2 y 2	64
CAPÍTULO 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL	65
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL.	66
3.1.1 Descripción cristalográfica de L1	67
3.1.2 Descripción cristalográfica de L2	69
3.1.3 Descripción cristalográfica de 1	71
3.1.4 Descripción cristalográfica de 2	76
CAPÍTULO 4. RECONOCIMIENTO MOLECULAR	80
4.1 RECONOCIMIENTO MOLECULAR.	81
4.1.1 Propiedades Fotofísicas de 1 y 2	82
4.1.2 Detección fluorescente de aniones en un medio acuoso neutro	86
4.1.3 Estudio de la reacción de 1 con NaCN.....	91
CONCLUSIONES	102
REFERENCIAS	103
ANEXOS	107

ABREVIACIONES

[]	Concentración
μL	Microlitros
μM	Micromolar
Å	Angstrom
Abs	Absorbancia
eq	Equivalentes
IR	Infrarrojo
HEPES	Ácido (4-(2-hidroxietil)piperazin-1-iletanosulfónico ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$))
K	Kelvin
K_a	Constante de asociación
K_{ap}	Constante de asociación aparente
kcal	Kilocalorías
kJ	Kilojoule
K_D	Constante de dimerización
M	Molar
m/z	Relación masa/carga
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
min	Minutos
mL	Mililitros
mM	Milimolar
mmol	Milimol
MOPS	Ácido 3-(N-morfolín)-propanosulfónico ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$)
N	Normalidad
nm	Nanómetros
nM	Nanomolar
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
TCI	Transferencia de carga intraligante
TCML	Transferencia de carga metal-ligante
TfO^-	Ion triflato (CF_3SO_3^-)
Tris	Tris(hidroximetil)aminometano ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
v	Volumen
Δ	Diferencia
λ	Longitud de onda
λ_{abs}	Longitud de absorbancia
λ_{em}	Longitud de emisión
λ_{exc}	Longitud de excitación
λ_{exc}	Longitud de excitación

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras químicas de L1 , L2 , 1 y 2 .	12
Figura 2. Distribución de las estructuras cristalinas de Cu^+ , Ag^+ y Au^+ de acuerdo con el número de coordinación del átomo metálico que se encuentra en la base de datos estructurales de Cambridge ³ .	14
Figura 3. Comportamiento de complejación con diferentes sales de Ag^+ con N ¹ -oxido-9-propiladenina ¹² .	15
Figura 4. Interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ no soportadas (1a-1c) y soportadas (2a-2g) a través de ligantes ¹³ .	16
Figura 5. A. Estructura cristalina de $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$. B. Espectro de absorbancia de $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$ en estado sólido ²⁰ .	17
Figura 6. Macrocielo tetranuclear de 28 miembros tras la coordinación de AgNO_3 y 2-(4-piridil)imidazol en agua ¹¹ .	18
Figura 7. Efecto del tamaño del grupo R unido al (benzimidazol)N en la formación de unidades supramoleculares. A , B y C con diferentes grupos R ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ y Bencil, respectivamente) ²⁴ .	19
Figura 8. Polímero 1-D tras la coordinación de AgClO_4 y 2-(4-piridil)imidazol en acetonitrilo ¹¹ .	19
Figura 9. A. Polímero 2-D tras la coordinación de AgNO_3 y el anión de 2-(4-piridil)imidazol. B. Geometría de forma "T" en Ag^+ en polímero 2-D ¹¹ .	20
Figura 10. H_3TBimB y sus formas desprotonadas por pasos ²⁷ .	21
Figura 11. M_2L_2 , M_4L_2 , M_9L_4 y M_{17}L_6 con su arreglo dimensional ²⁷ .	22
Figura 12. A. Complejo cubano. B. Complejo dinuclear. Ambos utilizando AgCl y 1'-(difenilfosfino)-1-cianoferroceno con estequiometría 1:1 y 1:2, respectivamente ²⁸ .	23
Figura 13. Complejo dinuclear obtenido tras la reacción de AgCN y bis(fenilfosfino)n-butano en acetonitrilo ³⁰ .	24
Figura 14. Posibles modos de unión de CN^- con centros metálicos. $\text{M}' =$ Otro metal diferente a M ³² .	24
Figura 15. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrocielo ³² .	25
Figura 16. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrocielo ³² .	25
Figura 17. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrocielo polioxaaza ¹⁸ .	26
Figura 18. Estructura molecular del complejo $\text{AgClO}_4\text{-}[15]\text{C5}^4$.	27
Figura 19. A. Estructura molecular del complejo $\text{AgClO}_4\text{-Dibenzo-21-corona-7-éter}$. B. Esquema del complejo ⁴ .	28
Figura 20. Estructura química del benzimidazol.	28
Figura 21. A. Estructura molecular del complejo $[\text{Ag}_2(\text{BBP})_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (C3). B. Espectro de emisión de BBP y C3 ²² .	29
Figura 22. A. Estructura molecular del complejo $[\text{Ag}_2(\text{H}_3\text{TBimB})_2](\text{TfO})_2$ (1). B. Espectro de emisión de H_3TBimB (L) y $[\text{Ag}_2(\text{H}_3\text{TBimB})_2](\text{TfO})_2$ (1) ²⁷ .	29
Figura 23. A. Estructura molecular del complejo $[\text{Ag}_2(\text{bib})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3). B. Espectro de emisión de bib y $[\text{Ag}_2(\text{bib})_2](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{BrO}_3^-$, ClO_3^- , ClO_4^- y NO_3^- . 1 , 2 , 3 y 4 , respectivamente) ¹⁶ .	30

Figura 24. Configuraciones end-to-end y end-on para derivados de benzimidazoles ³³	30
Figura 25. Macrociclos formados con un ligante end-to-end ^{11,33}	31
Figura 26. A. Configuración cis y trans. B. Macrociclo formando con un ligante cis ¹⁶	31
Figura 27. Enlaces de hidrógeno a través del ion NO ₃ ⁻ en la síntesis de un macrociclo ¹¹	31
Figura 28. Enlaces de hidrógeno a través del ion TfO ⁻ en la síntesis de un macrociclo ³⁷	32
Figura 29. Representación de interacciones π-π inter e intramoleculares en macrociclos de plata ^{16,37}	32
Figura 30. Reconocimiento de aniones a través de motivos N-H en [Ru(bpy) ₂ (H ₂ biim)](PF ₆) ⁴⁴	34
Figura 31. Reconocimiento de Cu ⁺² a través de RuL ¹ (10 μM) en HEPES(20 mM, pH 7.2)/MeCN (100/1, v/v) ⁴⁷	35
Figura 32. Reconocimiento de CN ⁻ a través de RuL ¹ -Cu ⁺² (10 μM) en HEPES(20 mM, pH 7.2)/MeCN (100/1, v/v). None= RuL ¹ -Cu ⁺² (10 μM) ⁴⁷	35
Figura 33. Proceso de detección de Cu ⁺² a través de RuL ¹ y de CN ⁻ con RuL ¹ -Cu ⁺² ⁴⁷	35
Figura 34. Síntesis general de ligantes y complejos dinucleares de plata.....	38
Figura 35. Síntesis de 1,3-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzeno, ligante L1	39
Figura 36. Síntesis de 1,3-bis(1-(4-metilbencil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzeno, ligante L2	40
Figura 37. Síntesis del macrociclo 1	41
Figura 38. Síntesis del macrociclo 2	42
Figura 39. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) de L1 , en DMSO-d ₆	45
Figura 40. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) de 1 , en DMSO-d ₆	46
Figura 41. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) de L2 , en DMSO-d ₆	48
Figura 42. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) de 2 , en DMSO-d ₆	49
Figura 43. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz) de L1 , en DMSO-d ₆	51
Figura 44. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz) de 1 , en DMSO-d ₆	52
Figura 45. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz) de L2 , en DMSO-d ₆	53
Figura 46. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz) de 2 , en DMSO-d ₆	54
Figura 47. Espectro de RMN ¹⁹ F (300 MHz) de 1 , en DMSO-d ₆	55
Figura 48. Espectro de RMN ¹⁹ F (300 MHz) de 2 , en DMSO-d ₆	56
Figura 49. Espectro de masas (IE) de L1	57
Figura 50. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de L1	58
Figura 51. Espectro de masas (DART+) de L2	58
Figura 52. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de L2	59
Figura 53. Espectro de masas (MALDI-TOF) de 1 en acetonitrilo.....	59
Figura 54. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de 1 ... 60	60
Figura 55. Espectro de masas (ESI+) de 2 en acetonitrilo.....	61
Figura 56. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de 2 ... 62	62
Figura 57. Espectros de Infrarrojo de L1 y 1 en estado sólido.....	63
Figura 58. Espectros de Infrarrojo de L2 y 2 en estado sólido.....	64
Figura 59. Compuestos cristalizados y sus estructuras químicas de L1 , L2 , 1 y 2	66

Figura 60. A. Estructura cristalina de L1 . B. Enlaces de hidrógeno entre L1 -disolvente. C. Enlaces de hidrógeno interligante L1-L1 . D. Interacción π - π intermolecular en L1	68
Figura 61. Ángulos de torsión en los anillos de benzimidazol en L1	69
Figura 62. Empaquetamiento cristalino de L1 visto bajo el eje a.....	69
Figura 63. Estructura cristalina de L2 , los átomos de hidrógeno fueron omitidos. 69	
Figura 64. Interacciones C-H $\cdots\pi$ interligante en L2	70
Figura 65. A. Ángulos de torsión en L2 . B. Posición anti de los grupos xililos en L2 . En ambas imágenes fueron omitidos los átomos de hidrógeno.	70
Figura 66. Empaquetamiento cristalino de L2 , visto bajo el eje b. Átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar mayor claridad.	71
Figura 67. A. Estructura cristalina de 1 . B. Formación de macrociclo de 16 miembros en 1	71
Figura 68. A. Distancia Ag(1) \cdots Ag(1) en 1 . B. Distancia Ag(1) \cdots Ag(1) en macrociclo por Ren y colaboradores ¹⁶	72
Figura 69. A. Distancia centroide-centroide en 1 . B. Distancia centroide-centroide en macrociclo por Ren y colaboradores ¹⁶	72
Figura 70. Interacción π - π intermolecular en 1	73
Figura 71. Cadena 1-D de macrociclos a través de interacciones π - π intermolecular en 1	73
Figura 72. Interconectividad de [Ag ₂ (C4Blm) ₂] ⁺² con interacciones π - π ³⁷	73
Figura 73. Cadena 1-D de macrociclos a través de Ag(1) \cdots O(2) y enlaces de hidrógeno en 1 . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.....	74
Figura 74. Enlaces de hidrógeno del tipo N-H \cdots O en 1	74
Figura 75. A. Estructura molecular de [Ag ₂ (BBP) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O]. B. Cadena 2-D a través de enlaces de hidrógeno en [Ag ₂ (BBP) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O] ²²	75
Figura 76. Empaquetamiento cristalino de 1 visto bajo el eje c*.....	75
Figura 77. Estructura cristalina de 2 . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos. 76	
Figura 78. A. Geometría tetraédrica distorsionada para Ag(1), Ag(3) y Ag(4) en 2 . B. Geometría trigonal plana distorsionada para Ag(2) en 2 . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.....	77
Figura 79. Distancia entre los átomos de plata en 2	78
Figura 80. Interacciones C-H $\cdots\pi$ intermoleculares en 2	78
Figura 81. Empaquetamiento cristalino de 2 visto bajo el eje a.....	79
Figura 82. Potenciales sitios de unión del complejo 1 con aniones.....	81
Figura 83. Espectros de emisión de 1 (250.0 nM).	82
Figura 84. A. Espectros de absorción UV-Vis de 2 (1.0 μ M). B. Espectros de emisión de 2 (250.0 nM).	83
Figura 85. Espectro de absorción UV-Vis y emisión de 1 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).	85
Figura 86. Espectro de absorción UV-Vis y emisión de 2 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).	86
Figura 87. Cambio espectral Δ Abs a 304 nm de 1 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) después de la adición de 4 equivalentes de cada anión como sales de sodio.....	87

Figura 88. Cambio de la intensidad de emisión Δ Intensidad de 1 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) después de la adición de 4.0 equivalentes de cada anión.....	87
Figura 89. A. Espectro de titulación con CN ⁻ . B. Espectro de titulación con I ⁻ . Ambas titulaciones en UV-Vis con 1 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).	88
Figura 90. Perfil de absorbancia en 304 nm de CN ⁻	88
Figura 91. A. Espectro de titulación con CN ⁻ , 1 (7.5 μ M). B. Espectro de titulación con I ⁻ , 1 (10.0 μ M). Ambas titulaciones en Fluorescencia en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).....	89
Figura 92. Perfil de emisión en 402 nm de CN ⁻	89
Figura 93. Disoluciones de 1 (15.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) con adición de un exceso de diferentes aniones.	90
Figura 94. Incremento de la emisión de 1 al adicionar 2 eq. de CN ⁻ en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).	90
Figura 95. A. Espectro de titulación con CN ⁻ . B. Espectro de titulación con I ⁻ . Ambas titulaciones en UV-Vis con 2 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).	91
Figura 96. A. Espectro de titulación con CN ⁻ . B. Espectro de titulación con I ⁻ . Ambas titulaciones en fluorescencia con 2 (10.0 μ M) en H ₂ O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).....	91
Figura 97. Titulación por RMN ¹ H (300 MHz) de 1 (2.0 μ M) con TBACN (50 μ M), en DMF-d ₇	92
Figura 98. Comparación de los espectros de Infrarrojo de 1 tras la adición de 2 eq. CN.	93
Figura 99. Incremento de la emisión tras la adición de alícuotas de L1 (1 mM, DMF). Ambos experimentos en H ₂ O a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).....	94
Figura 100. Perfil de emisión de la autoasociación de L1	94
Figura 101. Espectro de masas (APCI) de 1-CNS	95
Figura 102. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de especies diméricas de L1	96
Figura 103. Espectros de RMN ¹ H (300 MHz) de L1 y 1-CNS , en DMSO-d ₆	97
Figura 104. Espectros de RMN ¹⁹ F (300 MHz) de 1 y 1:2CNS , en DMSO-d ₆	97
Figura 105. Comparación de los espectros de Infrarrojo de 1-CNS y L1	98
Figura 106. A. Estructura cristalina de la hélice de L1 . B. Enlaces de hidrógeno en hélices.	99
Figura 107. Iones hidrónico y sodio en la cavidad de la hélice.....	100
Figura 108. Interacción π - π de los grupos imidazol en la formación de la hélice.	100
Figura 109. Empaquetamiento cristalino de la autoagregación de L1 visto bajo el eje c.....	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Geometrías de Ag^+ de acuerdo a su número de coordinación ⁵	14
Tabla 2. Clasificación de Pearson para algunos ácidos y bases ⁸	15
Tabla 3. Desplazamientos químicos (ppm) de los átomos de hidrógeno en L1 y 1	47
Tabla 4. Desplazamientos químicos (ppm) de los átomos de hidrógeno en L2 y 2	50
Tabla 5. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de los ligantes L1-L2 y complejos correspondientes de plata(I).	67
Tabla 6. Enlaces de hidrógeno en L1	68
Tabla 7. Interacciones C-H... π en L2	70
Tabla 8. Datos del ambiente de coordinación del átomo de plata en 1	72
Tabla 9. Enlaces de hidrógeno en 1	74
Tabla 10. Enlaces de hidrógeno en $[\text{Ag}_2(\text{BBP})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{22}$	75
Tabla 11. Longitud de enlace (Å) entre plata-ligante en 2	77
Tabla 12. Interacciones C-H... π en 2	78
Tabla 13. Aniones utilizados en las titulaciones en medio acuoso a pH 7.0.	82
Tabla 14. Longitud de emisión (nm) y la intensidad fluorescente (u.a.) de 1 (250.0 nM) en varios disolventes.	83
Tabla 15. Longitud de absorción (nm) y el logaritmo del coeficiente de absortividad molar de 1 (1.0 μM) en varios disolventes.	83
Tabla 16. Longitud de absorción (nm) y el logaritmo del coeficiente de absortividad molar de 2 (1.0 μM) en varios disolventes.	84
Tabla 17. Longitud de emisión (nm) y la intensidad fluorescente (u.a.) de 2 (250.0 nM) en varios disolventes.	84
Tabla 18. Enlaces de hidrógeno en la hélice de L1	99
Tabla 19. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de 1:2CNS	101

RESUMEN

Dos nuevos macrociclos dinucleares de plata(I) con fórmula general: $[\text{Ag}_2(\text{L1})_2](\text{TfO})_2$, **1** y $[\text{Ag}_2(\text{L2})_2(\text{TfO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, **2** (**L1**= 1,3-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benceno, **L2**= 1,3-bis(1-(4-metilbencil)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benceno, TfO= anión triflato) fueron sintetizados por la reacción directa entre el ligante correspondiente y un equivalente de triflato de plata en acetonitrilo con rendimientos de 76.6 al 90.8%. Los complejos fueron caracterizados por varias técnicas espectroscópicas (^1H , ^{19}F , ^{13}C -RMN, IR-ATR, MS y AE), difracción de rayos-X de monocristal y estudiados como sensores moleculares fluorescentes para una serie extensa de aniones (halogenuros, cianuro, oxoaniones y di/tri-carboxilatos orgánicos) en un medio acuoso neutro a pH= 7.0 través de titulaciones espectroscópicas de UV-Vis, fluorescencia y ^1H -RMN. Las estructuras cristalinas de ambos compuestos **1-2** muestran que los ligantes *semi*-rígidos **L1-L2** coordinan a los átomos de plata(I) en forma bis(monodentada) y cada ligante se une a dos centros metálicos para generar macrociclos dinucleares centrosimétricos del tipo [2:2] estabilizados por interacciones intramoleculares fuertes del tipo π - π , entre los fenilenos. Para el complejo **1**, la geometría de los átomos de plata es lineal con una esfera de coordinación del tipo $[\text{AgN}_2]$ y para el complejo **2**, los átomos de plata tienen una geometría tetraédrica distorsionada con una esfera de coordinación del tipo $[\text{AgN}_3\text{O}]$, donde cada átomo de plata está coordinado por dos diferentes ligantes **L2** a través de los anillos de imidazol, una molécula de acetonitrilo y un anión triflato. El complejo **1** se extiende en una cadena 1-D donde los macrociclos rectangulares dicatiónicos $[\text{Ag}_2(\text{L1})_2]^{+2}$ están interconectados con los aniones triflato a través de una combinación de enlace de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{triflato}}$ y contactos débiles del tipo $\text{Ag}\cdots\text{O}_{\text{triflato}}$. El complejo **2** presenta macrociclos discretos neutros $[\text{Ag}_2(\text{L2})_2(\text{TfO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ donde los aniones triflato están coordinados a los centros metálicos. Los macrociclos **1-2** son isoestructurales y están formados por 16 átomos, las distancias *trans*anulares $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ están en el intervalo de 6.13-7.56 Å. Los complejos **1-2** tienen emisión azul $\lambda_{\text{em}} = 373\text{--}402$ nm bajo excitación de 304 nm en disoluciones acuosas neutras y disolventes orgánicos polares. A pH= 7.0, la adición de NaCN a disoluciones acuosas de **1** genera un fuerte incremento de la emisión fluorescente con selectividad sobre aniones inorgánicos comunes y dicarboxilatos orgánicos, incluyendo los aniones bromuro, cloruro y fosfato que son interferencias comunes para la detección de cianuro. La constante de afinidad aparente entre **1** y iones CN^- fue estimada en $K_{1:\text{CN}^-} = (4.30 \pm 0.08) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Este efecto óptico es resultado de la descoordinación eficiente del ligante **L1** por adición de CN^- con formación simultánea de especies dimericas del ligante en agua (*emisión inducida por agregación*). Las especies dimericas de $[\text{L1}]_2$ fueron detectadas por espectrometría de masas, la constante de autoasociación en agua

fue estimada en $K_D = (6.00 \pm 0.15) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ y su estructura fue elucidada por difracción de rayos-X de monocristal, la cual forma inesperadas e interesantes estructuras supramoleculares basadas en cadenas helicoidales.

En la figura 1 se muestran los ligantes **L1-L2** y los macrociclos **1-2** utilizados como quimiosensores.

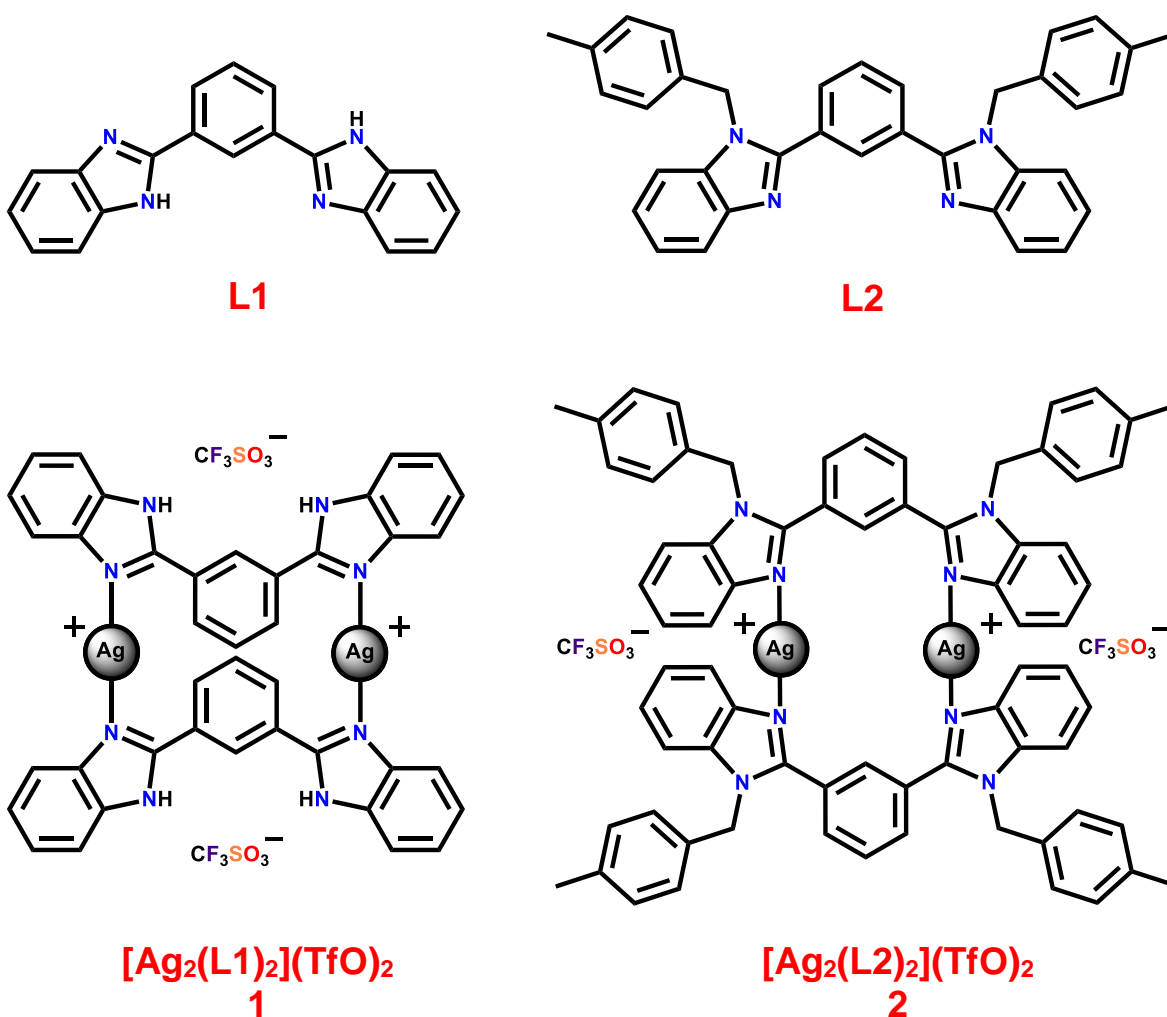


Figura 1. Estructuras químicas de **L1**, **L2**, **1** y **2**.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

1.1 Reactividad de la plata.

La reactividad de la plata se centra en su configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ con un estado de oxidación normal de Ag^+ , asimismo, presenta estados de oxidación Ag^{+2} y raramente Ag^{+3} por ser inestable¹. La estructura electrónica de la plata es similar a Cu y Au, por lo cual los números de coordinación que adquieren estos metales son semejantes. Sin embargo, el número de coordinación también depende del tamaño relativo del metal y del ligante², ofreciendo uno de los casos más cambiantes de la predicción *a priori* de la estructura esperada para una combinación dada entre ión metálico-ligante³. Los números de coordinación que presentan los iones Cu^+ , Ag^+ y Au^+ se muestran en la figura 2, observando mayor abundancia el número de coordinación 4 para Cu^+ y Ag^+ , mientras que Au^+ predomina el número de coordinación 2.

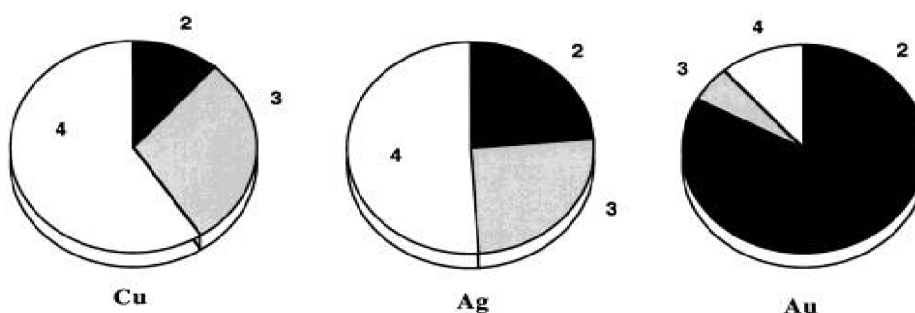


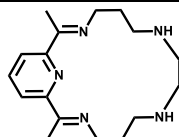
Figura 2. Distribución de las estructuras cristalinas de Cu^+ , Ag^+ y Au^+ de acuerdo con el número de coordinación del átomo metálico que se encuentra en la base de datos estructurales de Cambridge³.

La plata en su estado de oxidación Ag^+ presenta diferentes geometrías con respecto a su número de coordinación como se muestra en la tabla 1. El número de coordinación 5 se observó a través de un ligante N_5 -Macrociclo formando geometrías de plano pentagonal distorsionado y piramidal pentagonal, sin embargo, no ha sido el único caso, se ha observado también en un complejo de AgClO_4 con un éter corona reportado en 2002⁴.

Tabla 1. Geometrías de Ag^+ de acuerdo a su número de coordinación⁵.

Estado de oxidación	Número de Coordinación	Geometría	Ejemplos
Ag^+ d^{10}	2	Lineal	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$
	3	Trigonal	$(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)\text{AgI}$
	4	Tetraédrica	$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{-3}$, $[\text{AgIPR}_3]$
	5	Plano pentagonal distorsionado	$[\text{Ag}(\text{N}_5\text{-Macrociclo})]^{+2}$
	5	Piramidal pentagonal	$[\text{Ag}(\text{N}_5\text{-Macrociclo})]_2^{+2}$

N_5 -Macrociclo:



El ion Ag^+ en agua es probablemente $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, sin embargo, tiene baja afinidad al H_2O , puesto que es un ligante duro de acuerdo a la clasificación de Pearson^{5,6}. Los ácidos duros son iones metálicos compactos que no se polarizan con facilidad, por otra parte, los ácidos blandos son iones metálicos grandes, ligeramente polarizables⁷. De igual modo, se pueden clasificar los ligantes como duros o blandos según lo firmemente que se mantenga su par de electrones en el átomo donador; mientras más electronegativo sea el átomo, la base será más dura^{7,8}. Por lo tanto, el principio de Pearson se enfoca en la reactividad de ácidos duros con bases duras y ácidos blandos con bases blandas⁸. Algunos de los ácidos y bases se encuentran en la tabla 2 clasificados como duros y blandos.

Tabla 2. Clasificación de Pearson para algunos ácidos y bases⁸.

Clasificación de Pearson	Ácidos	Bases
Duros	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Ga^{+3} , Co^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3}	H_2O , NH_3 , RNH_2 , OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{-2} , CH_3CO_2^- , PO_4^{-3}
Intermedios	Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sn^{+2}	N_2 , Br^- , NO_2^- , SO_3^{-2} , N_3^- , Imidazol
Blandos	Cu^+ , Au^+ , Pt^{+2} , Ag^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2}	H^- , CN^- , SCN^- , I^- , RSH , RS^- , R_3P , CO

La coordinación de algunos ligantes para Ag^+ se limita a sistemas donde el átomo de azufre, oxígeno y nitrógeno son los átomos donantes, siendo la afinidad más alta con el átomo de azufre^{1,6}. Sin embargo, forma numerosos complejos con átomos de Se, P, As y carbenos como donadores⁹. Los complejos con N-ligantes son estables y forman estructuras inusuales que van desde especies moleculares normales a redes supramoleculares bi o tridimensionales (2-D o 3-D). Además, la reactividad de Ag^+ forma unidades supramoleculares; especies polinucleares, polímeros, macrociclos, clusters, etc^{1,10}. Los factores que influyen en el ensamblaje supramolecular en los complejos de Ag^+ son las propiedades inherentes del metal y ligante, asimismo, las interacciones no covalentes que involucran a los contraniones de la sal de plata y/o el solvente¹¹ (por ejemplo, los iones BF_4^- y NO_3^- forman dímeros con el N¹-oxido-9-propiladenina, mientras que PF_6^- , TfO^- y ClO_4^- generan macrociclos (figura 3))¹².

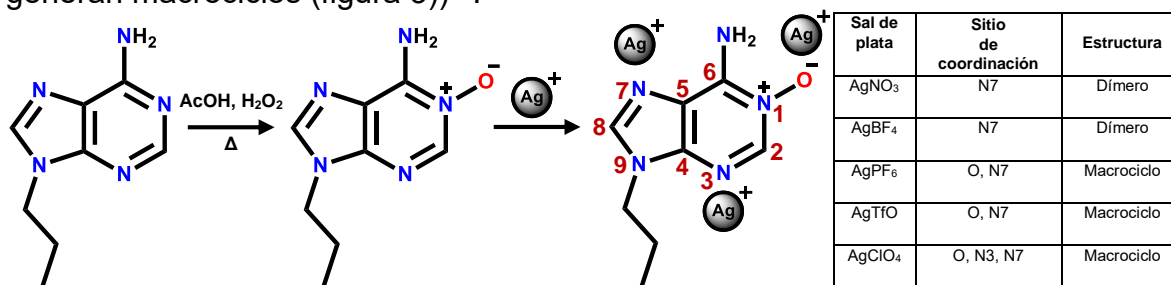


Figura 3. Comportamiento de complejación con diferentes sales de Ag^+ con N¹-oxido-9-propiladenina¹².

1.2 Interacciones argentofílicas.

Las interacciones argentofílicas se llevan a cabo por interacciones débiles entre los orbitales d^{10} induciendo estructuras supramoleculares con propiedades físicas diferentes en compuestos comunes de plata, de igual modo les confiere estabilidad por medio de interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ inter o intramoleculares. Las interacciones argentofílicas han sido clasificadas como no soportadas o soportadas, dependiendo la ausencia o presencia de algún ligante coordinado entre los dos centros metálicos (figura 4)^{13,14,15}. Los contactos más cercanos entre $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ se han visto en moléculas independientes donde no son soportados a través de un ligante que interconecte los átomos de plata (1a-1c). En complejos donde dos átomos de plata están interconectados a un ligante generan un semisoporte en las interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ debido a que la conformación del ligante puede alargar o acortar las distancias entre $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (2a-2c). La coordinación de dos o más ligantes soportan las interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (2d-2g).

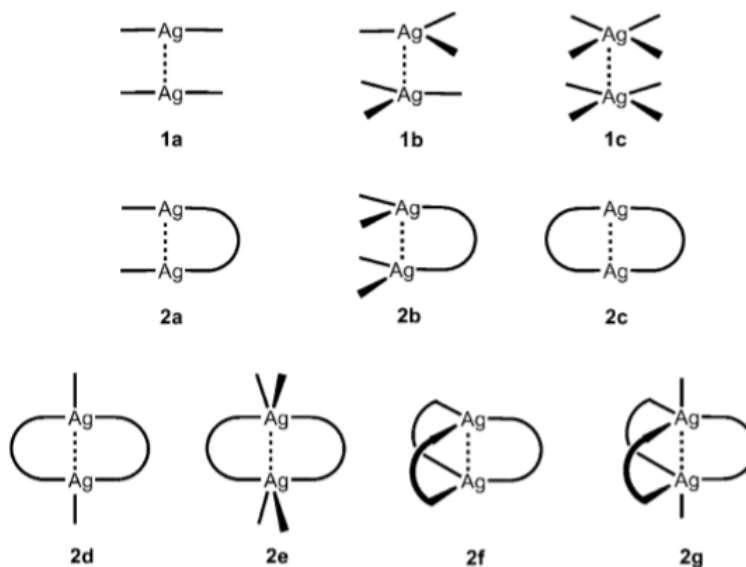


Figura 4. Interacciones $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ no soportadas (1a-1c) y soportadas (2a-2g) a través de ligantes¹³.

Las distancias que definen la interacción $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ es de 2.89-3.44 Å, en la cual, está limitado entre los contactos Ag-Ag en la plata metálica (2.89 Å) y la suma de los radios Van der Waals de dos átomos de plata (3.44 Å)^{13,16,17}. Esta interacción regularmente aparece cuando los átomos de plata tienen bajo número de coordinación^{13,18}. La distancia $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ es afectada por enlaces de hidrógeno, apilamiento π - π , ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, fuerzas de Van der Waals y del contranión^{10,13,16}. Las distancias intermoleculares $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ en $[\text{Ag}_2(\text{L})_2]\text{X}_2$ (L= 1,12,15-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacloheptadecano, X= NO_3^- , ClO_4^- , PF_6^- y TfO^-) cambian entre cada anión: NO_3^- (3.3196 Å), ClO_4^- (3.2413 Å), PF_6^- (3.1962 Å) y TfO^- (3.1174 Å)¹⁸.

Las interacciones argentofílicas se han observado a longitudes de emisión $\lambda_{em} = 450\text{--}600\text{ nm}$ y son dependientes de la concentración debido a la formación de excímeros o exciplex¹³. Algunas interacciones argentofílicas pueden desaparecer en disolución ($21\text{ KJ mol}^{-1}\text{--}29.5\text{ KJ mol}^{-1}$)¹³, sin embargo, las interacciones argentofílicas cortas tienen una fuerza comparable a los enlaces de hidrógeno (46 KJ mol^{-1})¹⁹.

El complejo $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$ (dcpm= bis(diciclohexilfosfino)metano) tiene una banda de absorción en 261 nm en acetonitrilo (figura 5). La banda fue asignada a la transición $4d\sigma^*\text{-}5p\sigma$ originada por la interacción $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ porque el ligante tiene transparencia óptica en esa región del espectro. El $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$ exhibe fotoluminiscencia en 420 nm en estado sólido. Che y colaboradores concluyeron que la banda de emisión no corresponde a la transición $4d\sigma^*\text{-}5p\sigma$ porque han observado que al cambiar la coordinación de los metales Au^+ y Cu^+ en el estado excitado puede alterar la emisión²⁰.

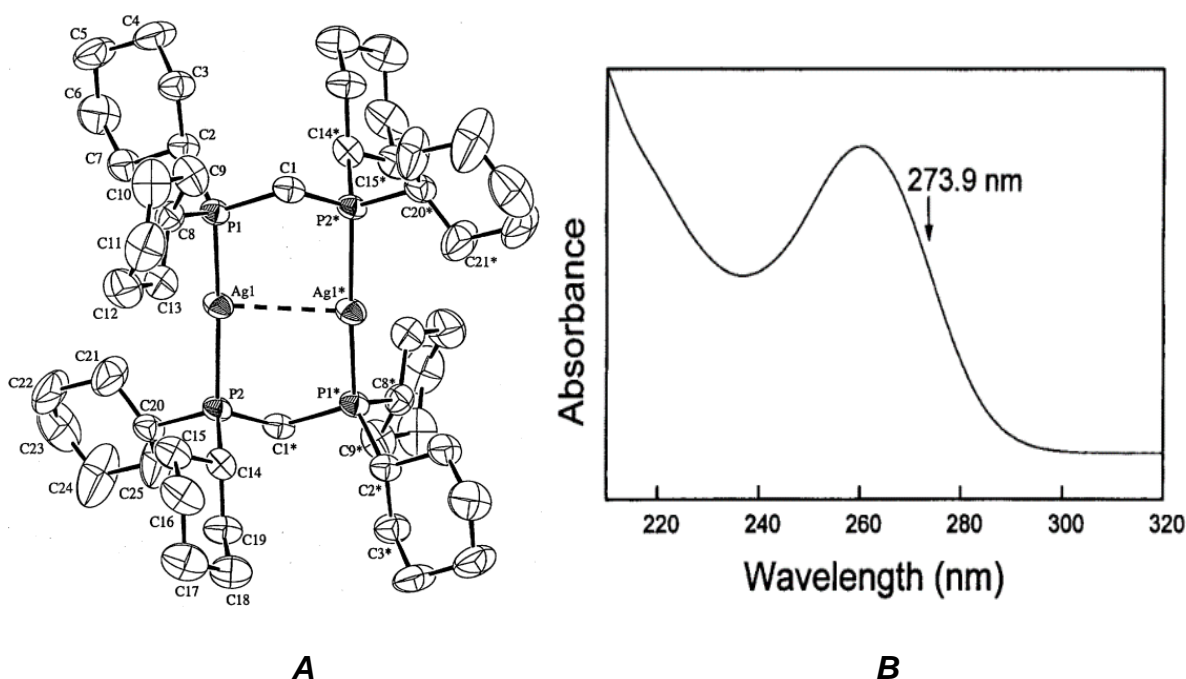


Figura 5. A. Estructura cristalina de $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$. **B.** Espectro de absorbancia de $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dcpm})_2](\text{TfO})_2$ en estado sólido²⁰.

1.3 Complejos y polímeros con ligantes N-donadores.

La coordinación de Ag^+ con ligantes N-donadores forman algunos macrociclos mono u homonucleares^{1,7,10}. La coordinación de AgNO_3 con 2-(4-piridil)imidazol en H_2O genera un macrociclo tetranuclear de 28 miembros (figura 6) con un rendimiento del 26%¹¹. El macrociclo fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN ^1H y difracción de rayos-X. Los cristales fueron obtenidos tras la adición de tres gotas de HNO_3 1.0 N a la solución de reacción y se dejó a evaporación lenta de disolvente una noche. En el cristal se observa un rectángulo molecular centrosimétrico donde los átomos de plata presentan una coordinación casi lineal del tipo L-Ag-L, unidos a través de los átomos de nitrógeno. Los aniones y moléculas de agua se encuentran en la periferia del macrociclo formando enlaces de hidrógeno. El crecimiento del cristal a través de los enlaces de hidrógeno forma una cadena 1-D. Una serie de sales de plata fueron estudiados con el ligante 2-(4-piridil)imidazol con la finalidad de conocer la importancia del contraión, solvente y carga del ligante resultando diferentes conectividades entre Ag-L.

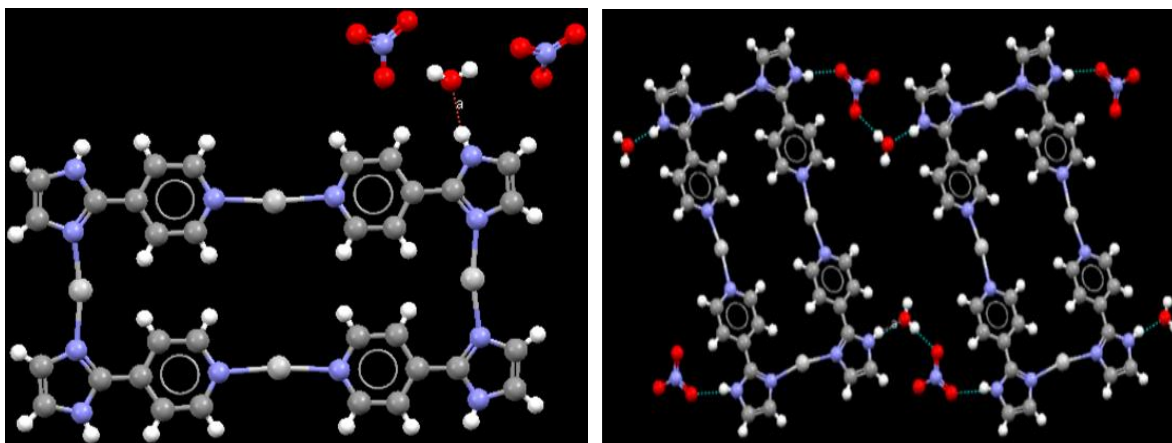


Figura 6. Macrosciclo tetranuclear de 28 miembros tras la coordinación de AgNO_3 y 2-(4-piridil)imidazol en agua¹¹.

Los derivados de benzimidazoles se han utilizado para formar macrociclos^{7,10,21,22,23}. Por ejemplo, la reacción entre 1,3-bis(1-metilbencimidazol-2-il)-2-oxapropano con picrato de plata en MeOH se obtiene un macrociclo dinuclear de 16 miembros (figura 7A) con un rendimiento del 71%²⁴. La caracterización fue realizada por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de disolvente utilizando una solución del macrociclo dinuclear en acetonitrilo. En la estructura cristalina se observa una conectividad casi lineal del tipo N-Ag-N. La cavidad está limitada entre la distancia $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (5.99 Å) y $\text{O}\cdots\text{O}$ (6.7 Å). La distancia entre los átomos de plata es más larga que 3.44 Å¹³, por lo que no hay interacción argentofílica. Sin embargo, al incrementar el tamaño del grupo R que está unido al átomo de nitrógeno del benzimidazol, se observó interacciones argentofílicas y el macrociclo es distorsionado (figura 7B y 7C).

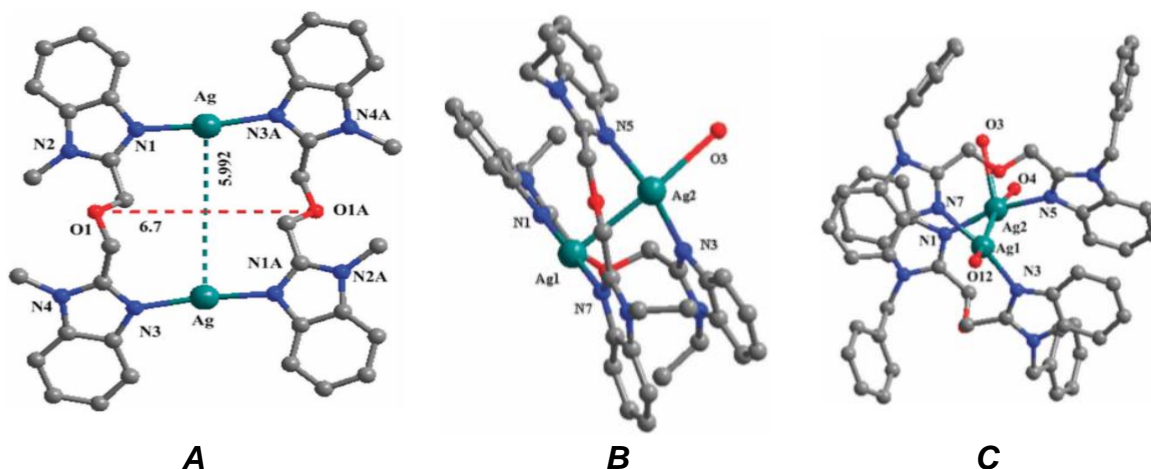


Figura 7. Efecto del tamaño del grupo *R* unido al *(benzimidazo)N* en la formación de unidades supramoleculares. **A**, **B** y **C** con diferentes grupos *R* ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ y Bencilo, respectivamente)²⁴.

Los complejos de la figura 7, fueron utilizados en un estudio de interconectividad con las bases del ADN en agua (5 mM Tris-HCl/50 mM NaCl (pH 7.2)) a través de una titulación por UV-Vis, fluorescencia y mediciones de viscosidad debido a que derivados de benzimidazoles presentan propiedades anticancerosas^{25,26}. De los tres complejos, el macrociclo de la figura 7A obtuvo mejor unión con el ADN en comparación al complejo de la figura 7C debido a que el $-\text{CH}_3$ es menos voluminoso en comparación al grupo bencilo.

La formación de polímeros 1-D, 2-D y 3-D, se han obtenido a través de ligantes *N*-donadores con diferentes conectividades al átomo de plata¹¹. La reacción de 2-(4-piridil)imidazol con AgClO_4 en acetonitrilo se forma un polímero 1-D (figura 8) con un rendimiento del 44%¹¹. El polímero fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN ^1H y difracción de rayos-X. Los cristales fueron obtenidos por evaporación lenta de disolvente de una solución en acetonitrilo. El polímero que se obtuvo es de la forma 1-D en zigzag donde el átomo de plata está dicoordinado con los átomos de nitrógeno casi linealmente.

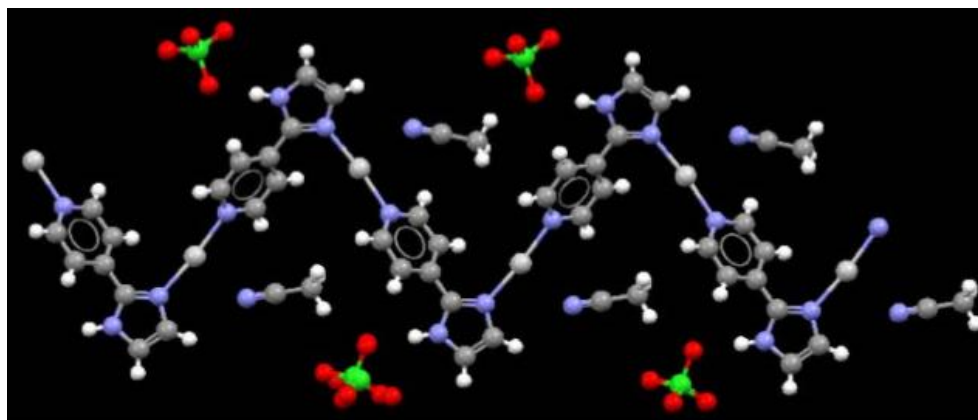
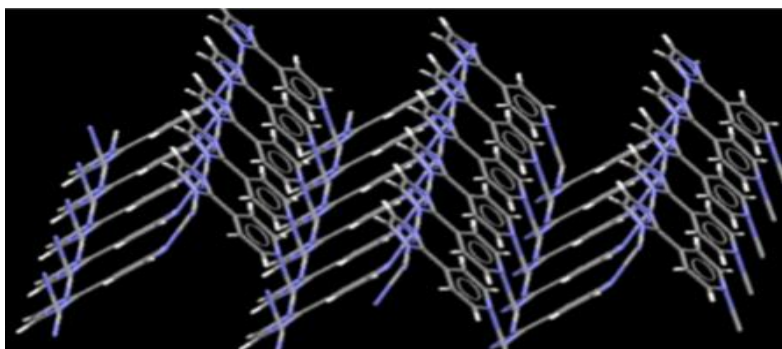
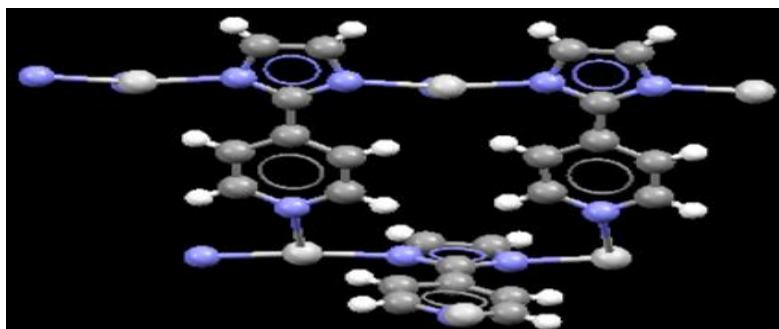


Figura 8. Polímero 1-D tras la coordinación de AgClO_4 y 2-(4-piridil)imidazol en acetonitrilo¹¹.

El anión del 2-(4-piridil)imidazol con AgNO_3 se obtiene un polímero 2-D (figura 9A)¹¹. El polímero 2-D se sintetizó a través de 2-(4-piridil)imidazol con AgNO_3 en H_2O tras la adición de amoníaco concentrado hasta que el precipitado se solubilizara. El rendimiento de la reacción fue del 79%. Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de disolvente de la solución de reacción. En este caso, los átomos de plata tienen un número de coordinación de 3 con una geometría de forma "T" que es observado en unidades supramoleculares con el átomo de plata¹⁰. Los dos átomos de nitrógeno del imidazol están coordinados con Ag^+ en un modo casi lineal del tipo N-Ag-N mientras que el átomo de nitrógeno de la piridina está casi perpendicular al N-Ag-N (figura 9B).



A



B

Figura 9. A. Polímero 2-D tras la coordinación de AgNO_3 y el anión de 2-(4-piridil)imidazol. **B.** Geometría de forma "T" en Ag^+ en polímero 2-D¹¹.

El incremento de las dimensiones de algunos complejos de plata es a través de la desprotonación del ligante, ofreciendo más átomos como donantes para la construcción de unidades supramoleculares. La desprotonación controlada de los (benzimidazol)N-H de 1,3,5-tri(2-benzimidazolil)benceno (H_3TBimB) (figura 10) con NH_3 generan diferentes polímeros al coordinarse con AgCF_3SO_3 (AgTfO)²⁷. El complejo con H_3TBimB muestra una estructura dimérica M_2L_2 , H_2TBimB^- forma una cadena unidimensional M_4L_2 , HTBimB^{2-} genera una red bidimensional M_9L_4 y TBimB^{3-} exhibe un fragmento tridimensional M_{17}L_6 . En la figura 11 se muestra el crecimiento de los cristales de los complejos M_2L_2 , M_4L_2 , M_9L_4 y M_{17}L_6 para demostrar el incremento de las dimensiones tras la desprotonación del ligante.

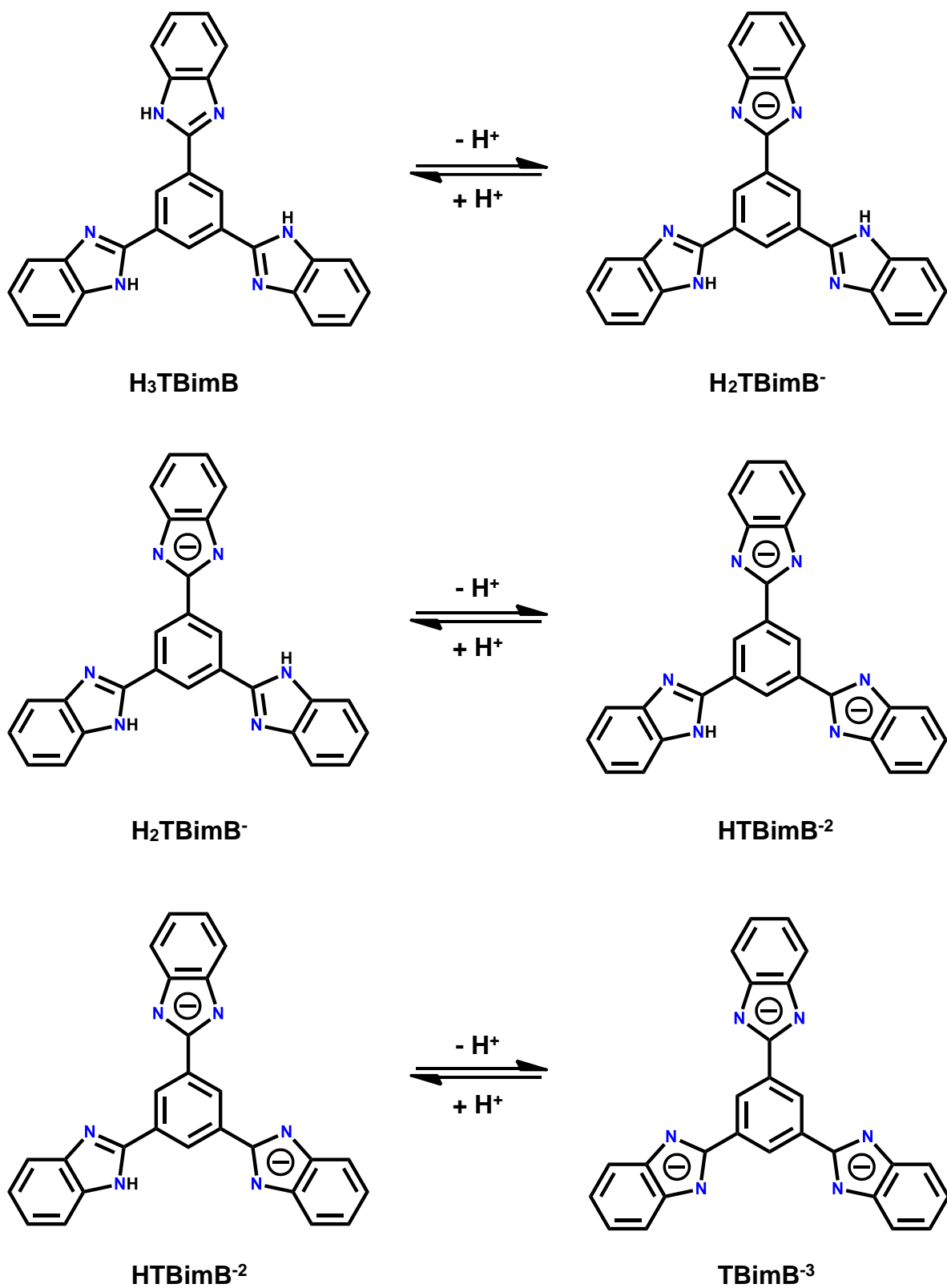
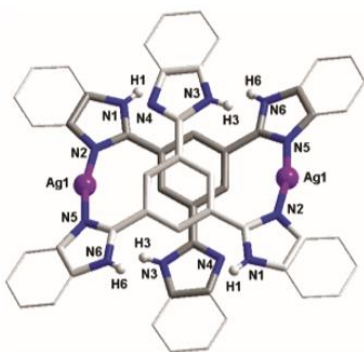
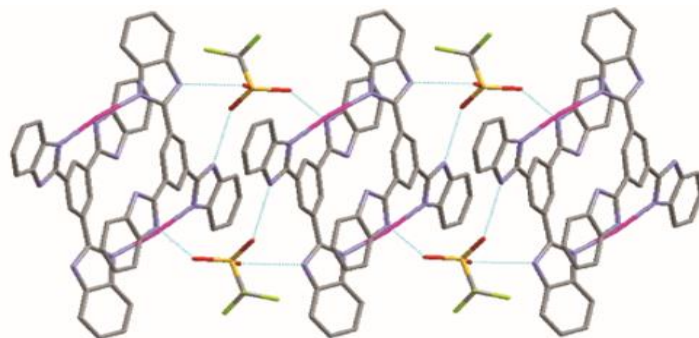


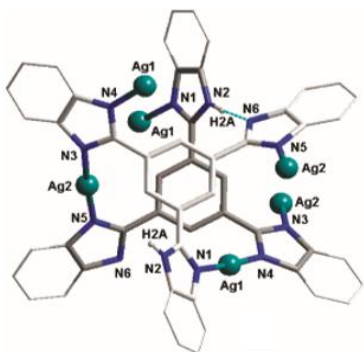
Figura 10. H_3TBimB y sus formas desprotonadas por pasos²⁷.



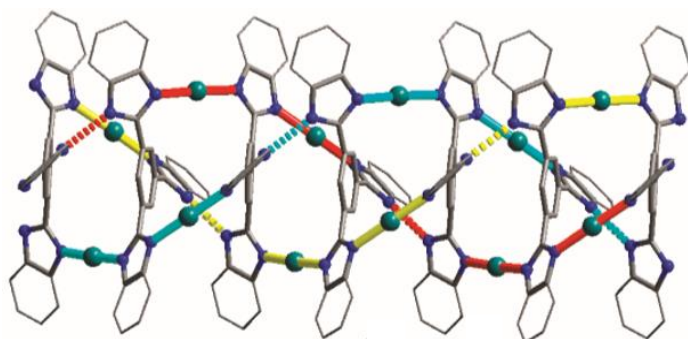
M₂L₂



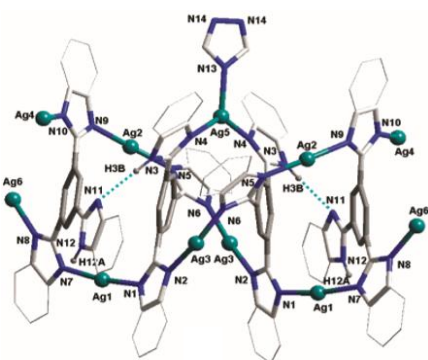
Cadena 1-D a través de enlaces de hidrógeno



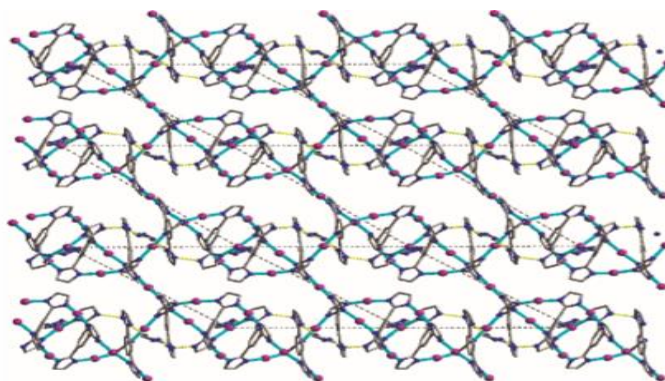
M₄L₂



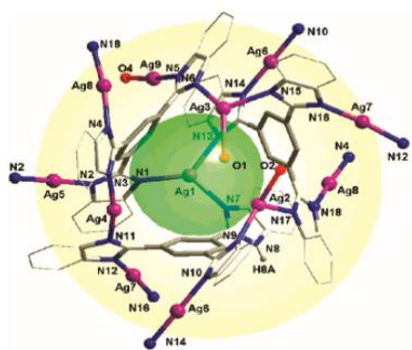
Polímero 1-D a través de enlaces N-Ag-N



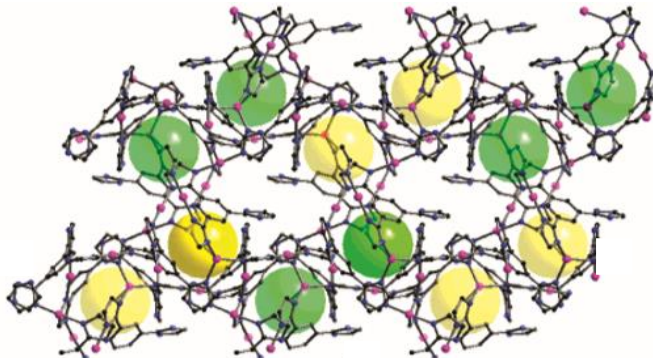
M₉L₄



Polímero 2-D a través de enlaces N-Ag-N



M₁₇L₆



Polímero 3-D a través de enlaces N-Ag-N

Figura 11. *M₂L₂, M₄L₂, M₉L₄ y M₁₇L₆ con su arreglo dimensional*²⁷.

1.4 Complejos con halogenuros y pseudohalogenuros.

Los halogenuros de plata son insolubles en agua excepto el AgF. Posiblemente la solubilidad de AgF se debe a la solvatación del ion fluoruro y por el carácter iónico que tiene en comparación a los de más halogenuros de plata^{5,6}. La solubilidad de los halogenuros de plata se lleva a cabo con ácidos como el HNO₃ y HCl, asimismo, a través de la formación de complejos como M[AgX₂], M₂[AgX₃], M₃[AgX₄], etc, donde X= ion halogenuro y M= Me₄N⁺, PPh₃Me⁺, NH₄⁺, entre otros^{1,6}.

El ligante 1'-(difenilfosfino)-1-cianoferroceno reacciona con halogenuros de plata en CDCl₃ obteniendo complejos cubanos (estequiometría 1:1 (AgX:L), X= halógeno) con rendimientos del 54-85%. Además, se obtuvo cristales de un complejo dinuclear de AgCl con una estequiometría 1:2 (AgCl:L) con un rendimiento del 70% donde el halógeno está unido a los dos átomos de plata²⁸. En la figura 12 se muestra la estructura cristalina del complejo cubano y del dímero utilizando AgCl con estequiometría 1:1 y 1:2 (AgCl:L), respectivamente.

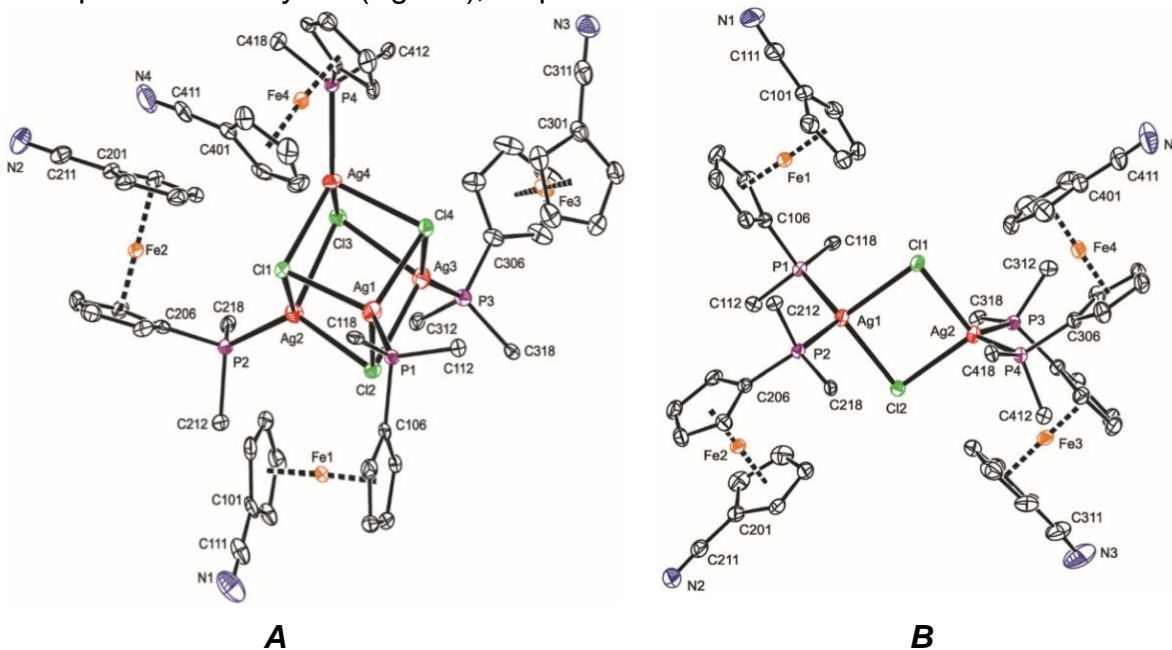


Figura 12. A. Complejo cubano. B. Complejo dinuclear. Ambos utilizando AgCl y 1'-(difenilfosfino)-1-cianoferroceno con estequiometría 1:1 y 1:2, respectivamente²⁸.

El cianuro de plata es otro compuesto que presenta problemas de solubilidad en agua, pero en la presencia de hidróxido de amonio se solubiliza^{5,6}. En medio ácido, el AgCN reacciona y se libera HCN gaseoso por lo que es muy peligroso trabajar con ácidos²⁹. Sin embargo, complejos con AgCN se han reportado utilizando ligantes con diferentes átomos donadores como S, N, P y O¹. Un bis(fenilfosfino)alcano forma un complejo dinuclear con AgCN en acetonitrilo a temperatura ambiente con un rendimiento del 90%³⁰. La caracterización fue realizada por RMN ¹H, ¹³C y ³¹P{¹H}, espectroscopía de IR, espectrometría de

masas ESI, análisis elemental y difracción de rayos-X. Los cristales fueron obtenidos tras el lavado del precipitado que se obtuvo de la reacción con etanol. En la estructura cristalina, el CN⁻ está unido a través de los dos átomos de plata (figura 13) de forma $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$.

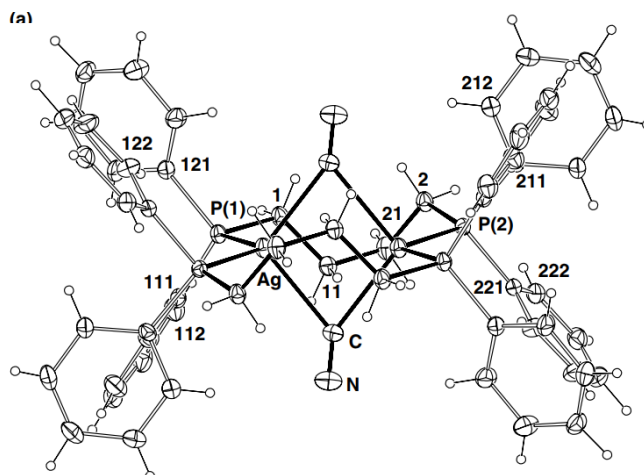


Figura 13. Complejo dinuclear obtenido tras la reacción de AgCN y bis(fenilfosfino)n-butano en acetonitrilo³⁰.

El CN⁻ tiene diferentes modos de unión con los centros metálicos³¹. El modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ indica que el ion CN⁻ está unido a los dos átomos de plata a través del átomo de carbono en forma de puente. Los modos de unión del CN⁻ se resumen en la figura 14³².

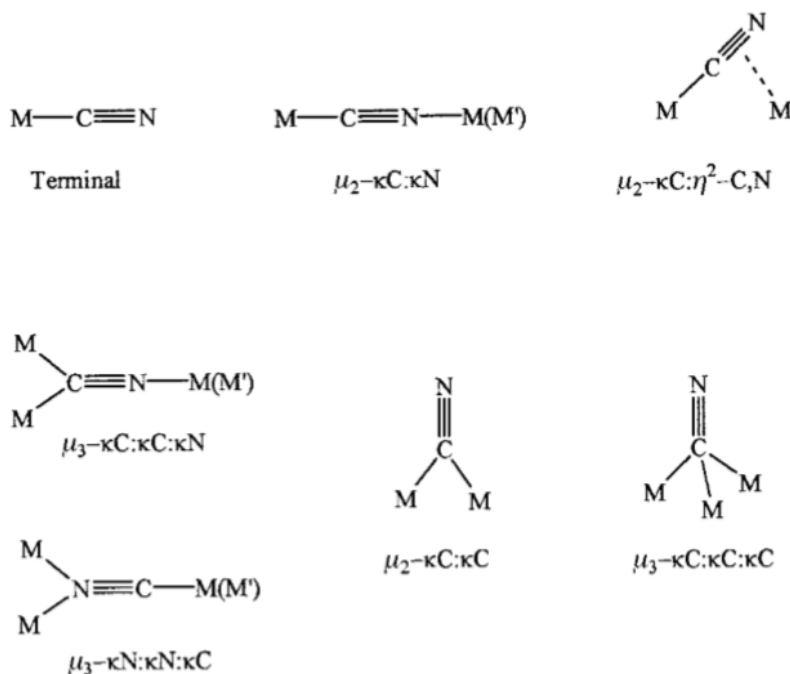


Figura 14. Posibles modos de unión de CN⁻ con centros metálicos. M' = Otro metal diferente a M³².

En la figura 15 se muestra el modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado con el macrociclo 4,7-bis(2-cianometil)-1-tia-4,7-diazaciclononano³². La síntesis del complejo consistió en una reacción 1:1 (macrociclo: AgBF_4) en acetonitrilo con la adición de 0.5 eq. de $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$. El complejo fue caracterizado por CP-MAS ^{13}C RMN, análisis elemental, espectrometría de masas FAB^+ , espectroscopía de IR y difracción de rayos-X. Los cristales se obtuvieron por difusión de vapor de éter etílico a la solución de reacción. Cada átomo de plata tiene una geometría tetraédrica distorsionada, en el cual se encuentran coordinados con los átomos donadores que conforman el macrociclo y con el ion CN^- . El estiramiento del CN^- en la forma $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ en este complejo, se observa en 2098 cm^{-1} , desplazado a 18 cm^{-1} con respecto al CN^- libre en agua (2080 cm^{-1})³¹. Los átomos de plata tienen interacción argentofílica con una distancia $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 2.7557 \AA .

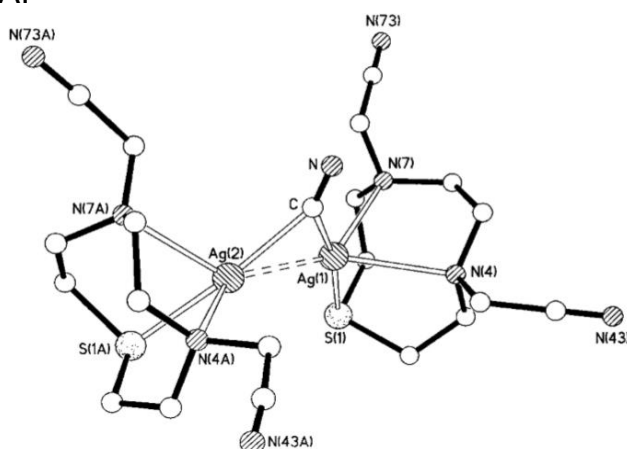


Figura 15. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrociclo³².

La coordinación de CN^- en la forma $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}$ es observada cuando el 4,7-bis(2-cianoetil)-1-tia-4,7-diazaciclononano se coordina con AgBF_4 en acetonitrilo sin adicionar cianuro (figura 16)³². Posiblemente la formación de CN^- se debe a la descomposición *in situ* del MeCN o ligante. Los cristales se obtuvieron a través de una solución de $\text{MeNO}_2/\text{Et}_2\text{O}$.

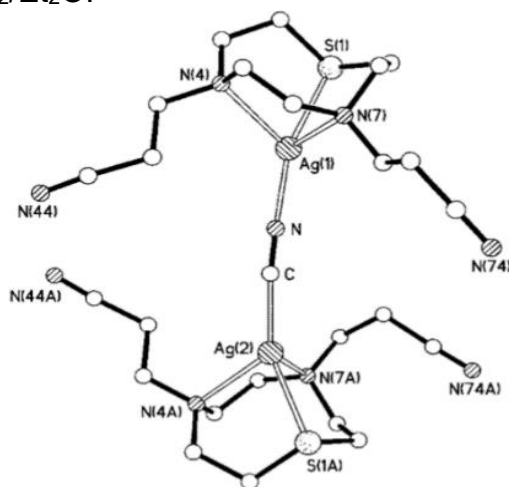


Figura 16. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrociclo³².

En la estructura cristalina de la figura 16, los átomos de plata están coordinados con los átomos donantes del ligante y al cianuro que interconecta a los dos centros metálicos a través de los átomos de carbono y nitrógeno. La señal del estiramiento en el modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{N}$ del cianuro es observado en 2150 cm^{-1} en este complejo. Los complejos lineales M-CN-M muestran vibraciones de estiramiento a más altas energías en comparación al cianuro terminal debido a que existe una fuerte donación σ del par de electrones del antienlace del CN^- hacia el metal³².

La coordinación de un macrociclo polioxaaza (1,12,15-triaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacicloheptadecano) con AgCN en metanol/agua caliente, se genera un macrociclo dinuclear. Los átomos de plata presentan una geometría tetraédrica distorsionada con una interacción argentofílica (2.7437 \AA). Los dos ligantes están interconectados a través de la interacción argentofílica y por el CN^- que está unido en forma de $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ (figura 17)¹⁸. El rendimiento de la reacción fue del 40%. La caracterización fue realizada por análisis elemental, espectroscopía de IR, espectrometría de masas ESI y difracción de rayos-X. Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de disolvente.

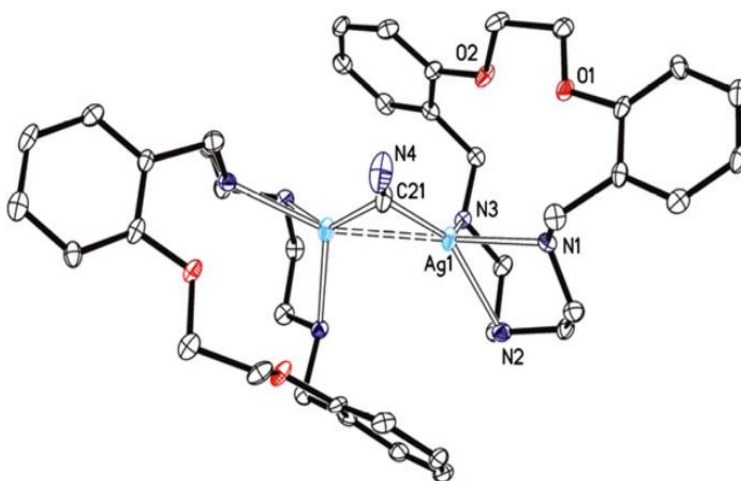


Figura 17. Modo de unión $\mu_2\text{-}\kappa\text{C}:\kappa\text{C}$ de CN^- en un complejo dinuclear formado por un macrociclo polioxaaza¹⁸.

Los átomos de plata están unidos por los átomos de nitrógeno y se encuentran por encima del macrociclo. Además, se observa la afinidad que tiene el átomo de plata por el átomo de nitrógeno debido a que no se coordinó con los átomos de oxígeno del ligante. Sin embargo, se han reportado complejos de plata donde los átomos donadores del ligante son átomos de oxígeno. A continuación, se muestran dos ejemplos de complejos Ag-éter corona reportados en 2002 por Ming Wen y colaboradores⁴.

1.5 Complejos con ligantes O-donadores.

La poca afinidad de la plata por el oxígeno se conoce por el hecho de que hay pocos hidratos de sales de plata⁶. Debido a la baja afinidad, se conocen pocos complejos con oxígeno. A pesar de ello, complejos de Ag^+ con ligantes O-donadores han sido preparados con diferentes tipos de ligantes; derivados de β -dicetonatos, carboxilatos y éteres corona¹.

El éter corona 4'-(2,6-dinitro-4-trifluorometilfenil)-aminobenceno-15-corona-5-éter ([15]C5) se coordina con AgClO_4 en THF (figura 18)⁴. El complejo fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H y difracción de rayos-X. Los cristales se obtuvieron tras colocar 2 mL de la solución de reacción en un tubo de 7 mm y se adicionó n-pentano formando dos capas. Se tapó el tubo con un ambiente de argón y se dejó 5 días en reposo. El átomo de plata está por arriba del macrociclo coordinándose con los átomos de oxígeno. El ion perclorato tiene un enlace de coordinación con el átomo de plata ($\text{Ag}\cdots\text{O}_{(\text{perclorato})}$ 2.515 Å) provocando una geometría piramidal pentagonal distorsionada.

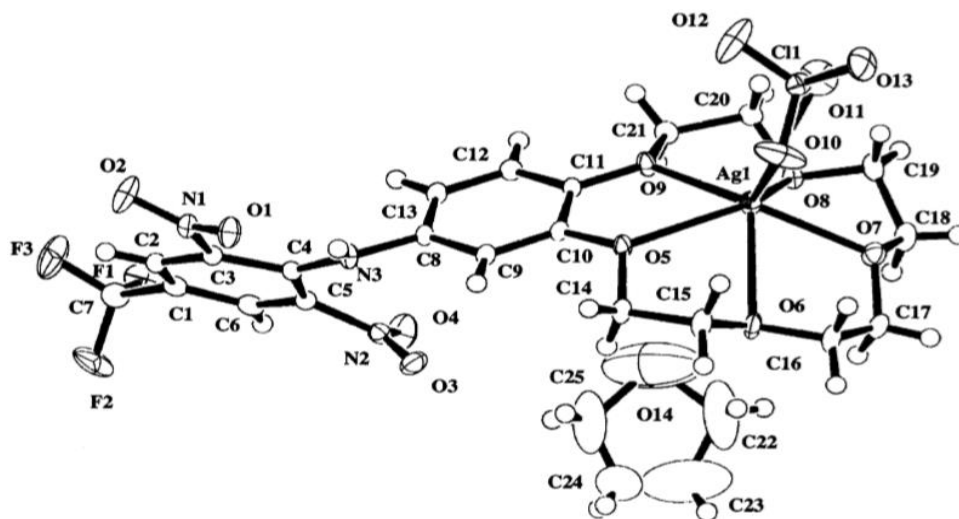


Figura 18. Estructura molecular del complejo $\text{AgClO}_4\text{-}[15]\text{C}5^4$.

Otro derivado de éter corona (dibenzo-21-corona-7-éter) se coordinó con AgClO_4 en acetona (figura 19)⁴. La caracterización consistió en un análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H y difracción de rayos-X. Los cristales se obtuvieron tras colocar la solución de reacción en un tubo de 7 mm y se adicionó n-pentano formando dos capas. Se tapó el tubo con un ambiente de argón y se dejó 6 días en reposo. En la estructura cristalina, los iones perclorato se encuentran en la periferia de los dos éteres corona. Además, cada átomo de plata está unido a un átomo de oxígeno proveniente de una molécula de agua y a 3 átomos de oxígeno del éter corona. También, el átomo de plata se coordina al enlace π carbono-carbono del anillo de benceno del modo η^2 , generando una geometría piramidal pentagonal distorsionada. La longitud de enlace entre Ag-C es de 2.598 Å y 2.585 Å que están dentro de los límites de 2.47-2.77 Å reportado en complejos de plata que están coordinados al enlace π carbono-carbono⁴.

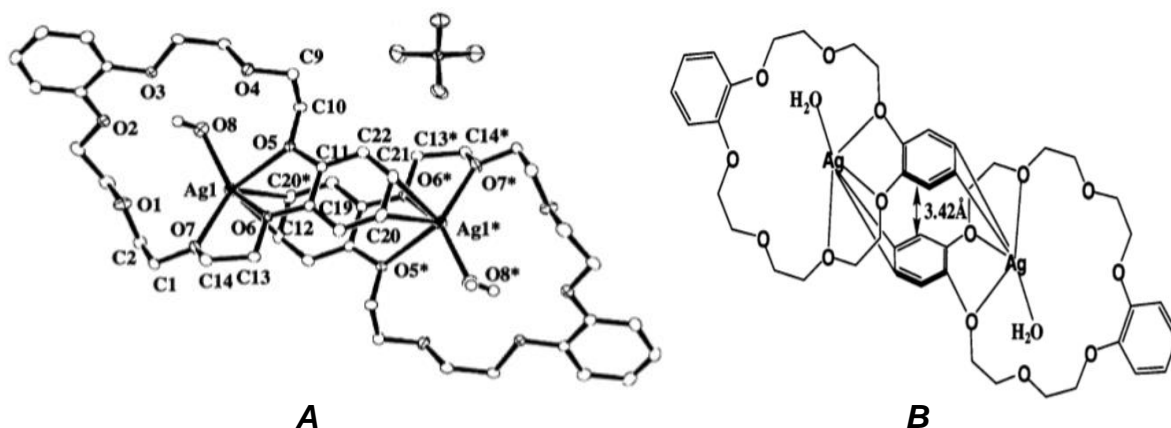


Figura 19. A. Estructura molecular del complejo AgClO_4 -Dibenzo-21-corona-7-éter. B. Esquema del complejo⁴.

1.6 Complejos luminiscentes de plata.

Los benzimidazoles sustituidos en la posición 2 (figura 20) presentan diferentes propiedades fotoquímicas y fotofísicas, así como versatilidad en los modos de coordinación a centros metálicos monovalentes³³. También, los benzimidazoles han sido utilizados en equipos ópticos ya que tienen propiedades de absorción y emisión debido a la conjugación de los electrones π ^{22,33,34}. Los compuestos de coordinación Ag-benzimidazoles se han estudiado como complejos fotoluminiscentes debido a que macrociclos que contienen iones Ag^+ presentan propiedades luminiscentes y posibles interacciones argentofílicas que mejoran la emisión^{13,16,17}. Las bandas de emisión reportadas en complejos de Ag^+ pueden ser originadas por transiciones π - π^* , $d\sigma^*$ - $p\sigma$ o $4d$ - $5s$, asimismo, a través de estados excitados como la transferencia de carga metal a ligante¹⁶.

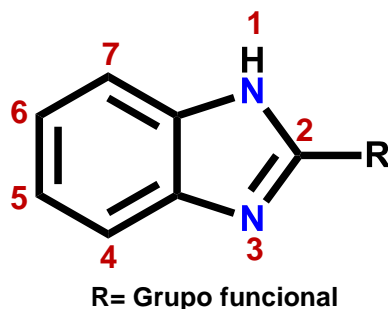


Figura 20. Estructura química del benzimidazol.

El macrociclo $[\text{Ag}_2(\text{BBP})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (BBP= 3,5-Bis(2'-benzimidazol)piridina) (figura 21) tiene una fuerte emisión en $\lambda_{em} = 478 \text{ nm}$ tras la excitación en $\lambda_{exc} = 403 \text{ nm}$ en estado sólido²². La comparación entre la emisión de BBP y el macrociclo, se observa que se desplaza la señal de emisión a longitudes mayores (desplazamiento al rojo) lo que indica un mecanismo fotoluminiscente a través de una transferencia de carga ligante a metal (LMCT, por sus siglas en inglés)^{13,27,35}. La señal que se observa en BBP a 437 nm al excitar en 334 nm , corresponde a la transferencia de electrón π - π^* .

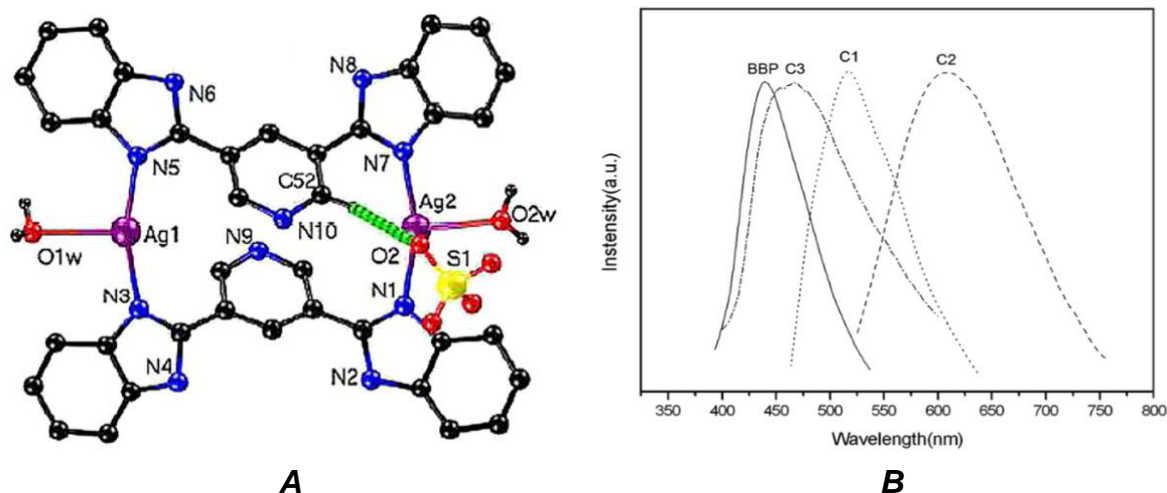


Figura 21. A. Estructura molecular del complejo $[Ag_2(BBP)_2SO_4 \cdot 2H_2O]$ (C3). B. Espectro de emisión de BBP y C3²².

El estudio de fluorescencia en estado sólido del ligante 1,3,5-tri(2-benzimidazolil)benzeno (H_3TBimB), exhibe dos señales en 438 y 480 nm, sin embargo, al coordinarse con $AgTfO$ genera una fuerte emisión en 536 nm ($\lambda_{ex} = 485$ nm) (figura 22)²⁷, en la cual, la señal está desplazada al rojo mostrando que la emisión se debe a una transferencia de carga ligante a metal.

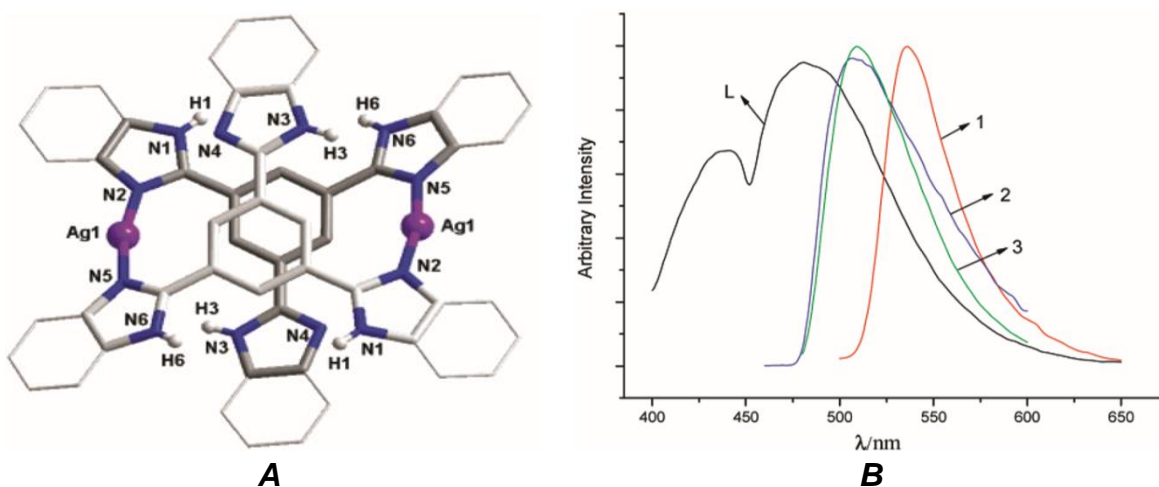


Figura 22. A. Estructura molecular del complejo $[Ag_2(H_3TBimB)_2](TfO)_2$ (1). B. Espectro de emisión de H_3TBimB (L) y $[Ag_2(H_3TBimB)_2](TfO)_2$ (1)²⁷.

Los complejos dinucleares $[Ag_2(bib)_2]X_2$ (bib= 1,3-bis(4,5-dihidro-1H-imidazol-2-il)benzeno, $X = BrO_3^-$, ClO_3^- , ClO_4^- y NO_3^-) fueron estudiados a través de cálculos de orbitales moleculares para conocer sus propiedades luminiscentes observando transiciones del tipo $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ y una transferencia de carga de metal a ligante (MLCT, por sus siglas en inglés) en todos los complejos. En la figura 23 se muestra el cristal de $[Ag_2(bib)_2](ClO_4)_2$ y los espectros de emisión de ligante y de los complejos dinucleares de plata en solución en diclorometano.

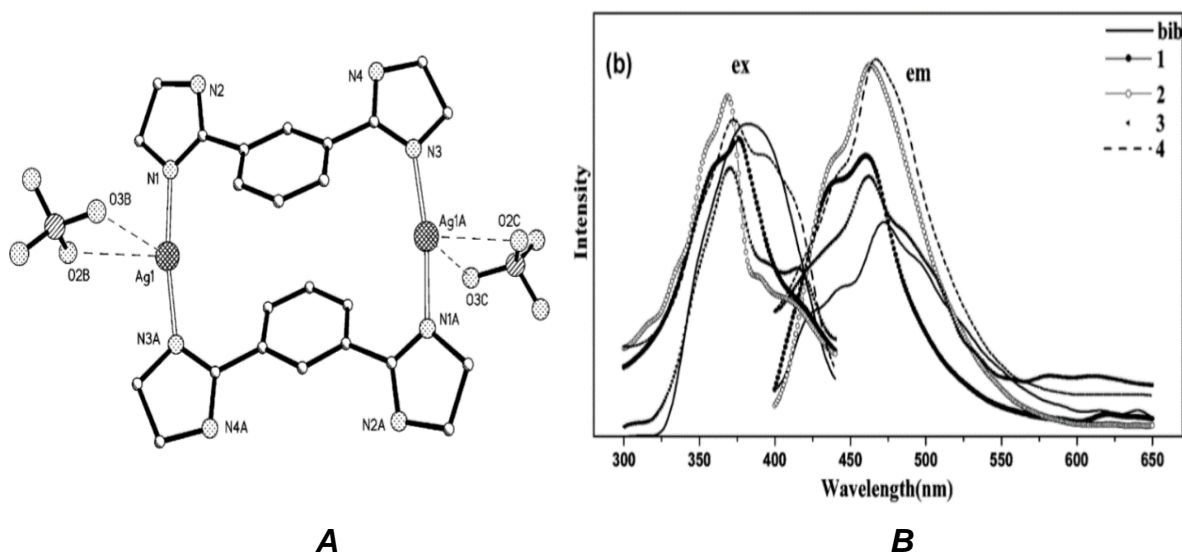


Figura 23. **A.** Estructura molecular del complejo $[Ag_2(bib)_2](ClO_4)_2$ (**3**). **B.** Espectro de emisión de bib y $[Ag_2(bib)_2](X)_2$ ($X = BrO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-$ y NO_3^- . **1**, **2**, **3** y **4**, respectivamente)¹⁶.

1.7 Estrategia de síntesis para macrociclos de plata.

Algunos factores que controlan el autoensamble para la formación de macrociclos son la rigidez del ligante, enlaces de hidrógeno, interacciones π - π inter e intramoleculares, interacciones argentofílicas y la participación de los aniones o cationes^{11,36,37,38}. Dependiendo del ligante, adquiere diferentes configuraciones de modo end-to-end o end-on^{11,33,36} como se muestra en la figura 24.

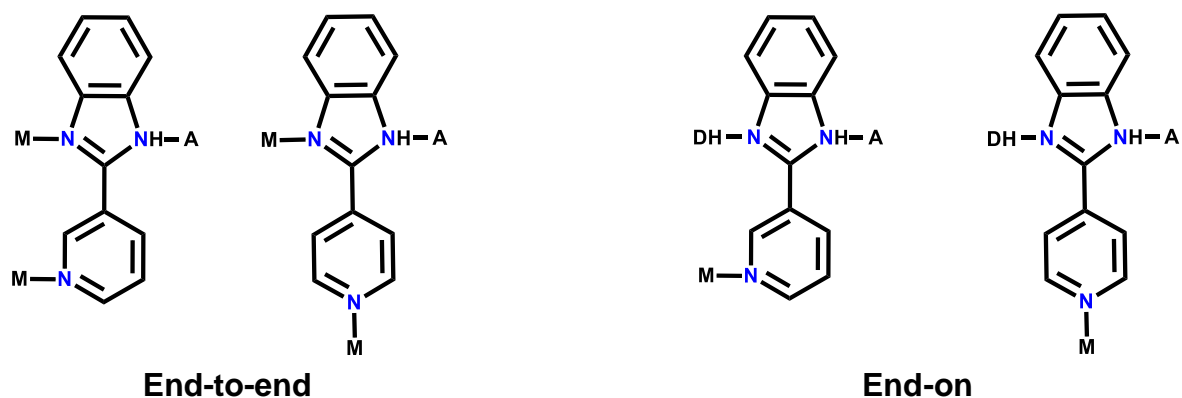


Figura 24. Configuraciones end-to-end y end-on para derivados de benzimidazoles³³.

En la configuración end-to-end, los átomos de nitrógeno se coordinan a los iones metálicos y el átomo de hidrógeno del (benzimidazol)N-H forma un enlace de hidrógeno con un átomo aceptor (A= átomo aceptor). En la configuración end-on, los átomos de hidrógeno del benzimidazol forman enlaces de hidrógeno del tipo DH...N (D= átomo donador) y N-H...A. La configuración end-to-end se ha observado la formación de macrociclos (figura 25).

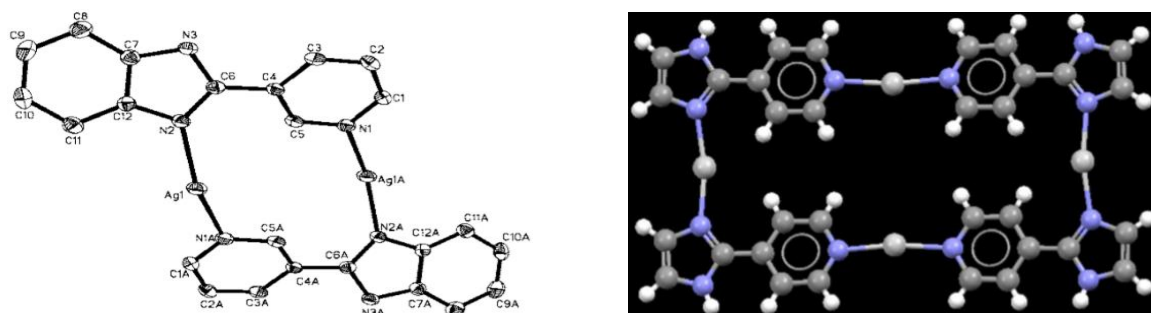


Figura 25. Macrociclos formados con un ligante end-to-end^{11,33}.

El ligante 1,3-di(1H-imidazol-1-il)benceno adquiere una conformación *cis* y *trans* (figura 26A)¹⁶. En *cis*, demuestra preferentemente la formación de macrociclos [2:2] (figura 26B) y el modo *trans* conduce a la formación de polímeros.

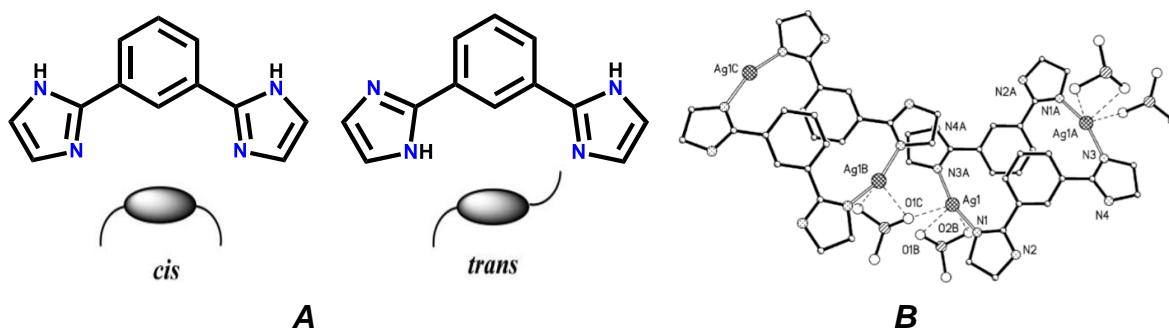


Figura 26. A. Configuración *cis* y *trans*. **B.** Macrociclo formando con un ligante *cis*¹⁶.

La construcción de macrociclos con ligantes flexibles es menos común en comparación a ligantes rígidos debido a que es menos predecible el proceso de autoensamble. La flexibilidad del ligante lleva a la formación de dos estructuras; macrociclos y polímeros³⁷. La introducción de ligantes flexibles resulta macrociclos con alternativas de conformación, silla o bote³⁹. Los aniones afectan el proceso de autoensamble en la coordinación de Ag^+ debido a su forma, tamaño y capacidad de coordinación. Aniones con pequeño volumen dan estructuras helicoidales y cíclicas en MeOH y MeCN³⁹. El ion nitrato tiene la capacidad de formar fuertes enlaces de hidrógeno provocando que el ligante adquiera una conformación en específico para la síntesis del macrociclo (figura 27)¹¹.

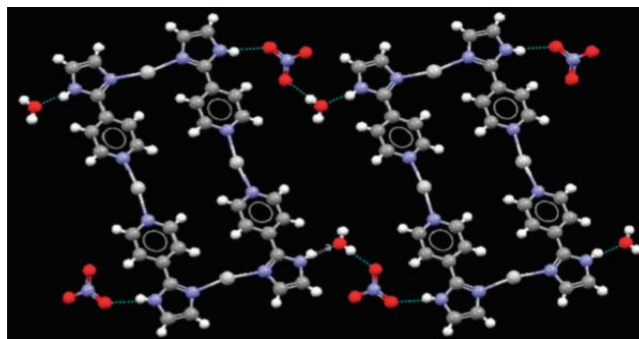


Figura 27. Enlaces de hidrógeno a través del ion NO_3^- en la síntesis de un macrociclo¹¹.

En algunos macrociclos no se observa la influencia de los aniones. Los aniones no coordinantes como triflato se han utilizado en el diseño de macrociclos indicando que el macrociclo depende principalmente de los ligantes (figura 28)³⁷. La formación de estructuras cíclicas cerradas con geometría rectangular compuestas por dos ligantes y dos átomos de plata son relativamente comunes^{11,37}.

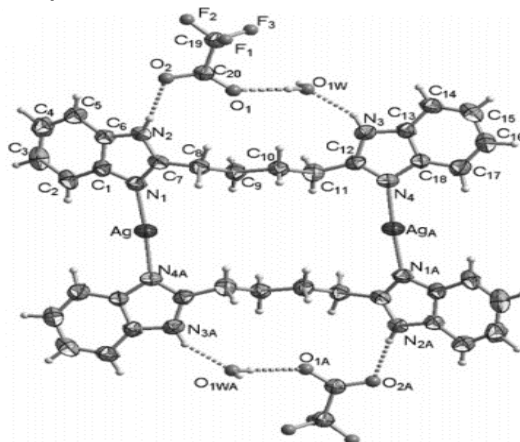


Figura 28. Enlaces de hidrógeno a través del ion TfO^- en la síntesis de un macrociclo³⁷.

Las interacciones π - π son importantes en la formación de macrociclos ya que les confieren estabilidad por medio de interacciones intramoleculares e intermoleculares (figura 29)^{16,37}. A través de las interacciones π - π y argentofílicas se adquieren polímeros con diferentes dimensiones y mejoran las propiedades luminiscentes, sin embargo, el incremento de apilamientos π - π provocan insolubilidad en agua y en disolventes como etanol, metanol, acetona, diclorometano, cloroformo, tolueno, DMSO y DMF, dificultando sus estudios en solución²⁷.

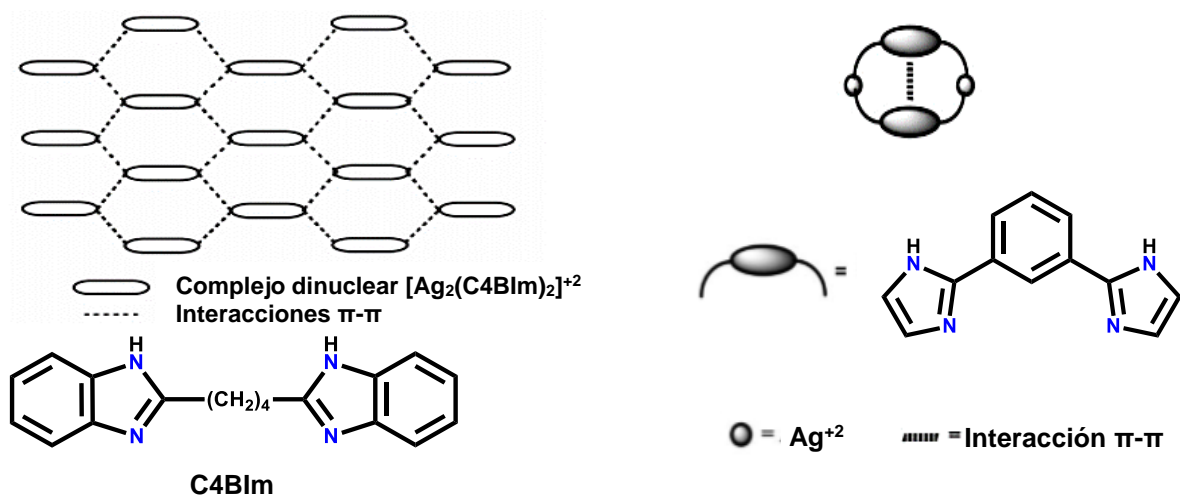


Figura 29. Representación de interacciones π - π inter e intramoleculares en macrociclos de plata^{16,37}.

1.8 Reconocimiento de aniones a través de unidades N-H y en centros metálicos en complejos con metales de transición.

El reconocimiento y detección fluorescente selectiva en tiempo real de aniones es un área muy activa y de interés dentro de la química supramolecular analítica debido a sus numerosas funciones fundamentales en procesos bioquímicos y ambientales. Entre estas especies aniónicas se encuentran los halogenuros, oxoaniones y pseudohalogenuros. Una de las estrategias más eficientes está basada en el diseño de metalorreceptores luminiscentes con sitios de coordinación disponibles y/o fluoróforos orgánicos (ligantes) con potenciales sitios de unión cooperativos, por ejemplo, grupos NH que son aceptores de enlace de hidrógeno, capaces de transducir el fenómeno de asociación sensor-anión o desprotonación en una señal analítica rápida como cambio de absorbancia y emisión fluorescente. Algunas ventajas de los receptores luminiscentes es su alto grado de sensibilidad, inherente a la espectroscopia de emisión fluorescente, que permite utilizar cantidades muy pequeñas del quimiosensor para los estudios de detección/reconocimiento, típicamente concentraciones *sub*-micromolares $\leq 10^{-6}$ M, que pueden compensar su costo sintético. Los quimiosensores luminiscentes son particularmente atractivos por varias razones. Desde el punto de vista de la miniaturización, la ventaja de la espectroscopía de fluorescencia es que evita el problema de hacer conexiones eléctricas, además, ofrece una alta resolución espacial y temporal de modo que se pueden alcanzar grandes relaciones de señal/ruido, mediante un diseño adecuado y condiciones óptimas del proceso de unión quimiosensor-analito para modular las especies químicas que emiten “encendidas” y no emisivas “apagadas”.

La síntesis de quimiosensores para el reconocimiento de aniones es difícil debido a que presentan diferentes formas, tamaños y fuerte solvatación, asimismo, tienen cargas pequeñas y son voluminosos por lo que interacciones electrostáticas son menos efectivas^{7,40,41}. En el diseño de receptores de aniones se han utilizado interacciones no covalentes, tal como electrostáticas, enlaces de hidrógeno, coordinación a un centro metálico, efectos de hidrofobicidad por el ligante, entre otros^{40,41,42}.

Complejos de coordinación han sido utilizados como receptores sintéticos constituidos por cromóforos que tienen propiedades luminiscentes para llevar a cabo el reconocimiento de aniones a través de posibles cambios en sus propiedades fotofísicas. El anión puede coordinarse al centro metálico o interaccionar con el ligante a través de grupos aminas, pirroles, imidazoles, benzimidazoles, tioureas, entre otros^{41,43}. El anión tiene dos formas de unirse con los átomos de hidrógeno de los N-H; la formación de enlaces de hidrógeno o la desprotonación, procesos que dependerán del pKa del N-H^{40,43}. A continuación, se colocan 2 ejemplos de compuestos de coordinación donde se lleva a cabo el reconocimiento de aniones en los motivos N-H y en el centro metálico.

El complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{biim})](\text{PF}_6)$ (bpy = 2-2'-biridina, H_2biim = 2,2'-biimidazol) interacciona con aniones de forma $\text{N-H}\cdots\text{X}$ (enlace de hidrógeno) o desprotonación, cambiando el color de la solución del quimiosensor⁴⁴. Se realizaron titulaciones por UV-Vis y fluorescencia en una solución del complejo 50 μM en acetonitrilo adicionando alícuotas de los aniones F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- y AcO^- (sales de tetrabutilamonio). En la figura 30 se muestra los cambios de color tras la interacción de algunos aniones.

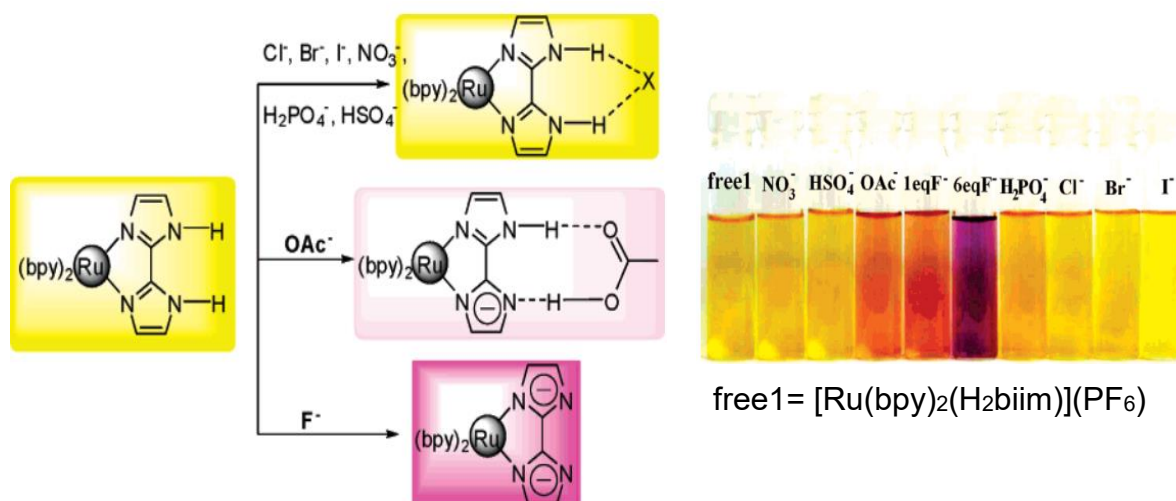


Figura 30. Reconocimiento de aniones a través de motivos N-H en $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{biim})](\text{PF}_6)$ ⁴⁴.

El ion fluoruro desprotona los N-H del 2,2-biimidazol debido a que es una base fuerte. Con los perfiles de emisión, se observó un valor de $\text{pK}_{\text{a}1} = 5.29$ y de $\text{pK}_{\text{a}2} = 12$. La desprotonación provoca un apagado de la fluorescencia⁴⁴.

La coordinación directa a centros metálicos se ha observado en aniones como el CN^- modificando las propiedades fotofísicas de los complejos, sin embargo, presenta alta energía de solvatación ($\Delta G^\circ = -330 \text{ KJ mol}^{-1}$)⁴⁵ que dificulta la interacción M-CN^- en medio acuoso y las constantes de asociación son relativamente bajas. El ion cianuro es una de las especies más tóxicas para seres vivos porque inhibe el proceso del transporte de electrones en la membrana interna mitocondrial^{46,47}, por esta razón, se han desarrollado quimiosensores que permitan la detección selectiva de CN^- con límites de detección a bajas concentraciones⁴⁷.

El quimiosensor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ (RuL^1) (L^1 = 4-hidroxi-3-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)benzaldehído) pierde su fluorescencia al coordinarse con el ion Cu^{+2} a diferencia de otros centros metálicos (figura 31) en HEPES(20 mM, pH 7.2)/MeCN (100/1, v/v)⁴⁷. Con las titulaciones por UV-Vis y fluorescencia, se obtuvo las constantes de asociación entre $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ con valores de $K_{\text{a}} (\text{M}^{-1}) = 2.32 \times 10^5$ y 1.09×10^5 , respectivamente, con un límite de detección de $6.81 \times 10^{-7} \text{ M}$.

El complejo $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ se utilizó en el reconocimiento de diferentes aniones por titulaciones observando un encendido en la fluorescencia con CN^- (figura 32). El límite de detección es de 1017 nM y se determinó el mecanismo de unión entre $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ y $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}\text{-CN}^-$ (figura 33).

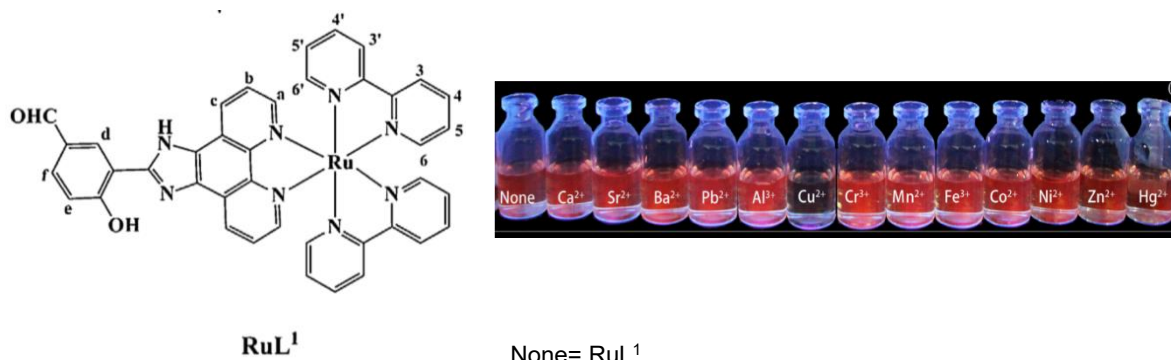


Figura 31. Reconocimiento de Cu^{+2} a través de RuL^1 (10 μM) en HEPES(20 mM, pH 7.2)/MeCN (100/1, v/v)⁴⁷.

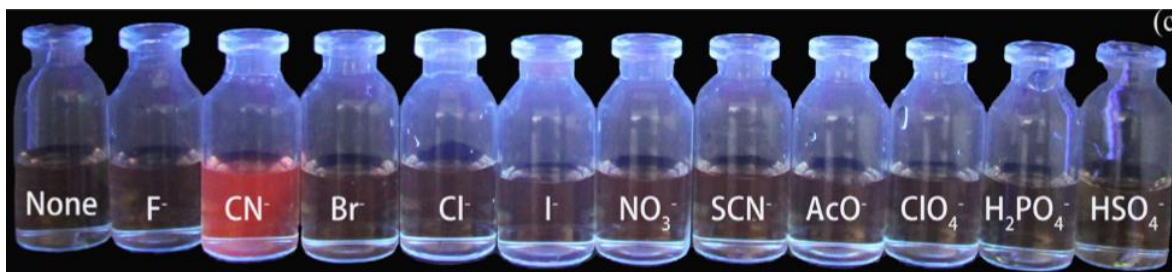


Figura 32. Reconocimiento de CN^- a través de $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ (10 μM) en HEPES(20 mM, pH 7.2)/MeCN (100/1, v/v). None = $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ (10 μM)⁴⁷.

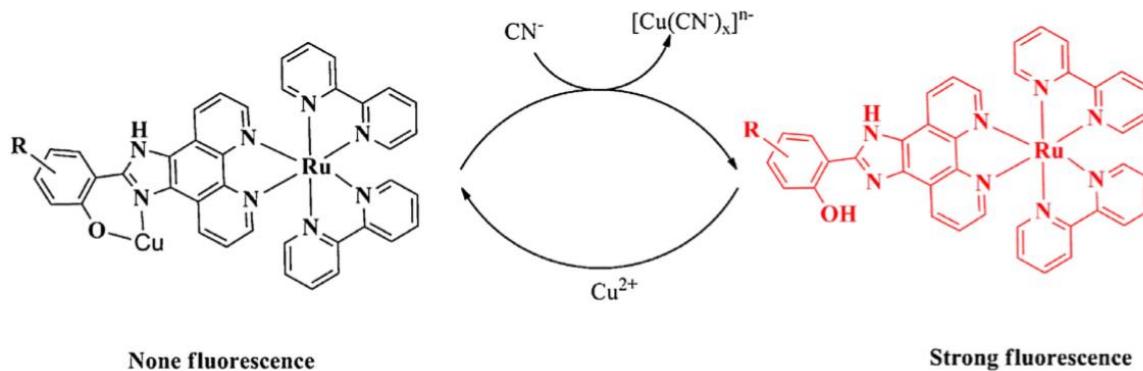


Figura 33. Proceso de detección de Cu^{+2} a través de RuL^1 y de CN^- con $\text{RuL}^1\text{-Cu}^{+2}$ ⁴⁷.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

El macrociclo de plata **1** basado en el ligante 1,3-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benceno será funcional para la quimiodetección fluorescente de aniones inorgánicos (halógenos, CN⁻ y oxoaniones) en medio acuoso neutro modificando sus propiedades fotofísicas.

Objetivos

Objetivo general

Diseñar, sintetizar y caracterizar dos nuevos quimiosensores fluorescentes basados en complejos dinucleares catiónicos de plata(I) y evaluar la afinidad y selectividad con aniones inorgánicos de interés biológico (halógenos, CN⁻ y oxoaniones).

Objetivos específicos

- 1.- Sintetizar los complejos de plata(I) dinuclear con los ligantes **L1** y **L2** a través de una reacción asistida por microondas.
- 2.- Caracterizar ligantes y macrociclos por técnicas espectroscópicas comunes (RMN, Masas, IR, Rayos-X, AE).
- 3.- Realizar un estudio estructural de los ligantes **L1-L2** y los complejos **1-2** por difracción de rayos-X de monocristal.
- 4.- Estudiar las propiedades de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia de los complejos dinucleares de plata(I) en medios acuosos neutros.
- 5.- Estudiar el efecto de una serie de aniones (halogenuros, CN⁻ y oxoániones) sobre la absorción y emisión fluorescente de los complejos **1** y **2**.
- 6.- Determinar la constante de asociación entre el complejo **1** y el anión que tenga el mayor cambio en las propiedades fotofísicas.
- 7.- Estudiar la asociación del complejo **1**-analito por diferentes técnicas; IR, masas, RMN ¹H y difracción de rayos-X de monocristal.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 SÍNTESIS.

La figura 34 muestra una ruta general de la síntesis de los ligandos y complejos de plata(I).

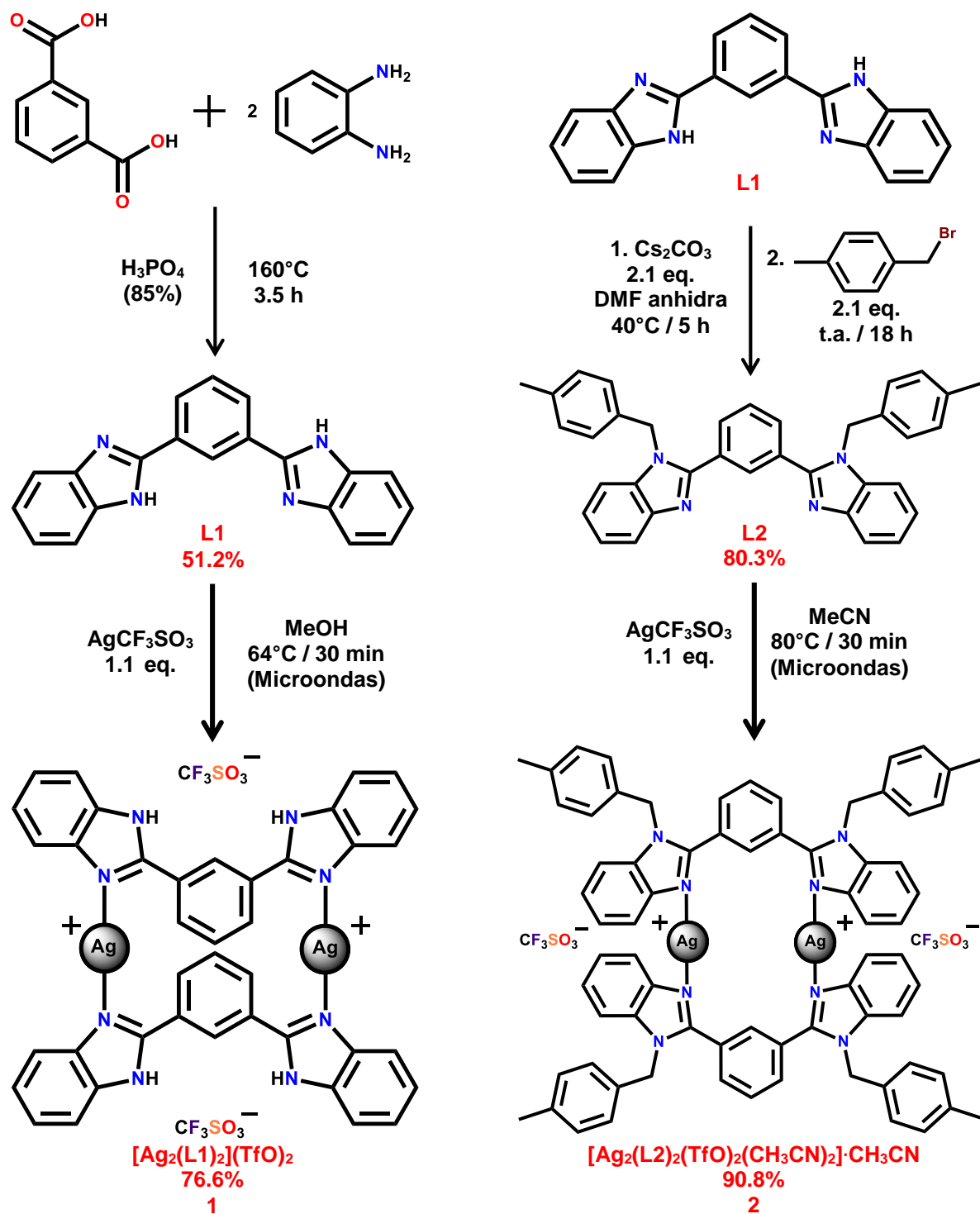


Figura 34. Síntesis general de ligandos y complejos dinucleares de plata.

2.1.1 Síntesis de 1,3-bis(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)benzeno, L1.

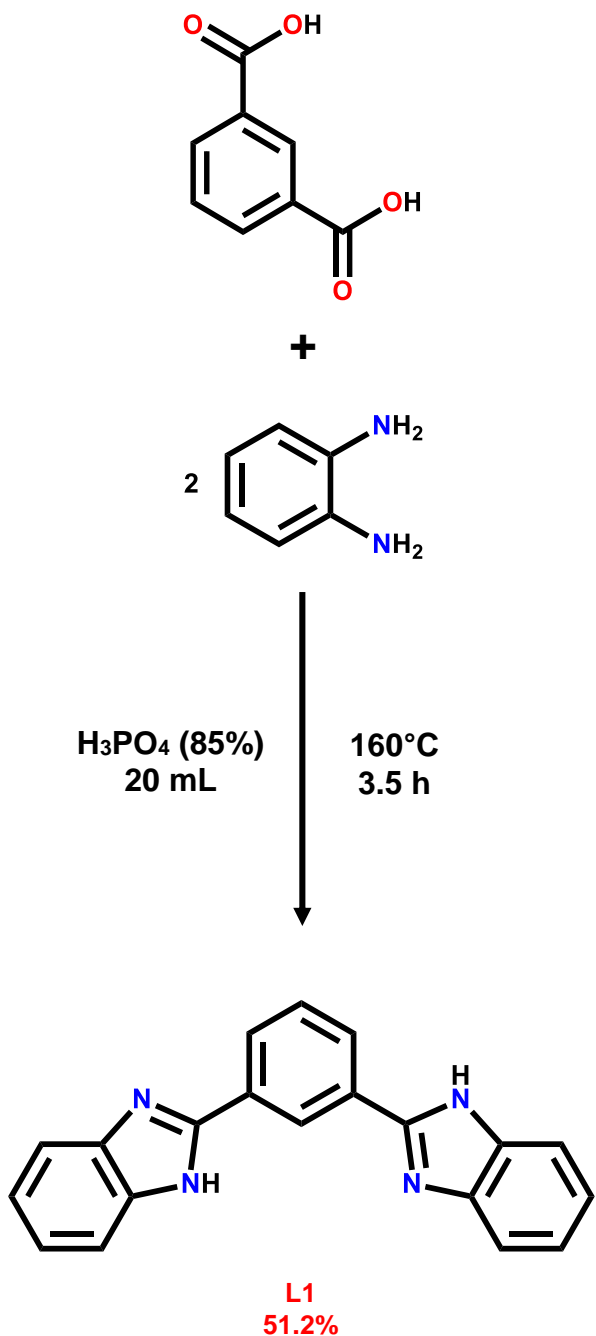


Figura 35. Síntesis de 1,3-bis(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)benzeno, ligante L1.

L1 fue sintetizado a través de una reacción de ciclodeshidratación del ácido isoftálico con *o*-fenilendiamina empleando una metodología similar reportada por Montoya y colaboradores (el ligante L1 ha sido reportado)⁴⁸, en la cual, consistió en disolver 1.6857 g (10.14 mmol) de ácido isoftálico en 20 mL de ácido *orto*-fosfórico en un matraz de bola de 100 mL. Posteriormente, se adicionó 2.1341 g (19.73 mmol) de *orto*-fenilendiamina y se colocó el matraz en un sistema de reflujo a vacío previsto por una trampa Dean-Stark. La reacción se llevó a cabo a 160°C con agitación magnética por 3.5 h observando una solución viscosa de color azul. Después, se suspendió el calentamiento y el matraz fue retirado del sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La solución viscosa se vertió en un vaso de precipitado que contenía 300 mL de agua destilada con hielo observando un precipitado de color azul. Se agitó por 15 min y se filtró por gravedad. El precipitado fue lavado tres veces con 50 mL de agua destilada y se recristalizó en metanol. Los cristales son de color morado y se obtuvo 1.5662 g de L1 que representa el 51.2% de rendimiento (figura 35).

2.1.2 Síntesis de 1,3-bis(1-(4-metilbencil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzoceno, L2.

Para la síntesis de **L2**, se realizó una reacción de *N*-alquilación del ligante **L1**. Esta reacción consistió en solubilizar 180.0 mg (0.5806 mmol) de **L1** en 5 mL de DMF anhidra en un matraz de bola con atmósfera de N₂. Con agitación constante, se añadió 380.3 mg (1.1672 mmol) de Cs₂CO₃ y se purgó el matraz con nitrógeno. La reacción se dejó en agitación por 5 h a 40°C observando una solución de color beige y un precipitado blanco. Después, se añadió gota a gota una solución que contenía 227.9 mg (1.2314 mmol) de bromuro de *p*-xililo en 3 mL de DMF anhidra y se agitó por 18 h a temperatura ambiente.

El tratamiento de la reacción consistió en una percolación en celita recuperando la solución en un matraz de bola de 50 mL. Se eliminó el disolvente por presión reducida hasta sequedad y se añadió 5 mL de agua destilada observando un precipitado de color blanco. Se filtró por gravedad y se lavó el precipitado cuatro veces con 15 mL de agua destilada. El precipitado fue recuperado en un vaso de precipitado que contenía 15 mL de acetonitrilo y se calentó hasta ebullición por 5 min. Después, se enfrió rápidamente el vaso de precipitado en un baño de hielo seco observando una suspensión blanca. Se filtró por gravedad recuperando la solución en un vial de 10 mL y se cristalizó el compuesto por evaporación lenta de disolvente. Los cristales son transparentes de color café claro y se obtuvo 241.8 mg de **L2** que representa el 80.3% de rendimiento (figura 36).

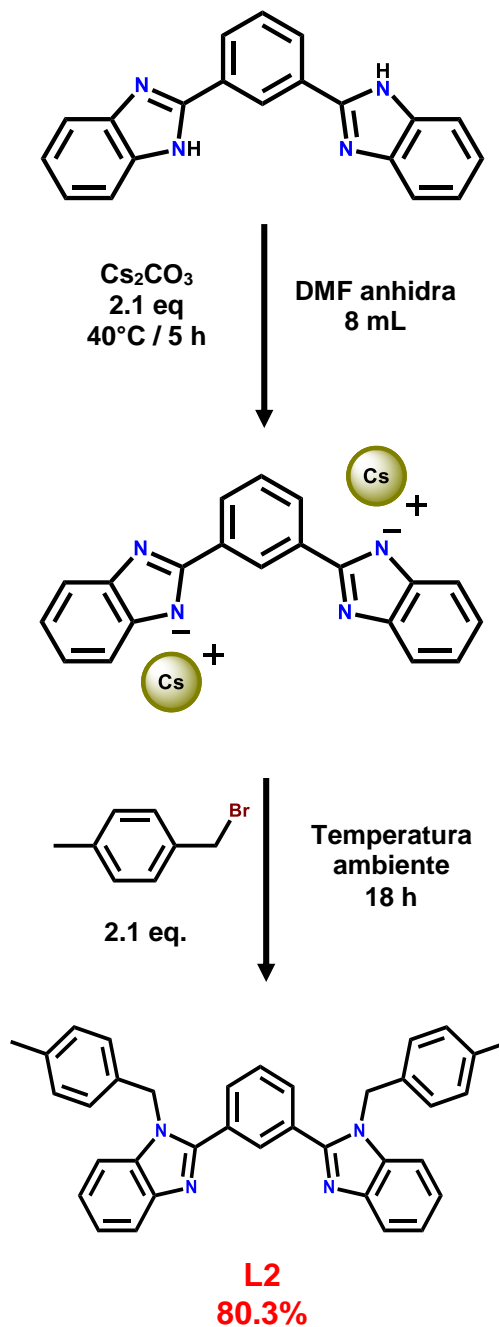


Figura 36. Síntesis de 1,3-bis(1-(4-metilbencil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzoceno, ligante **L2**.

2.1.3 Síntesis del macrociclo de plata $[\text{Ag}_2(\text{L1})_2](\text{TfO})_2$, 1.

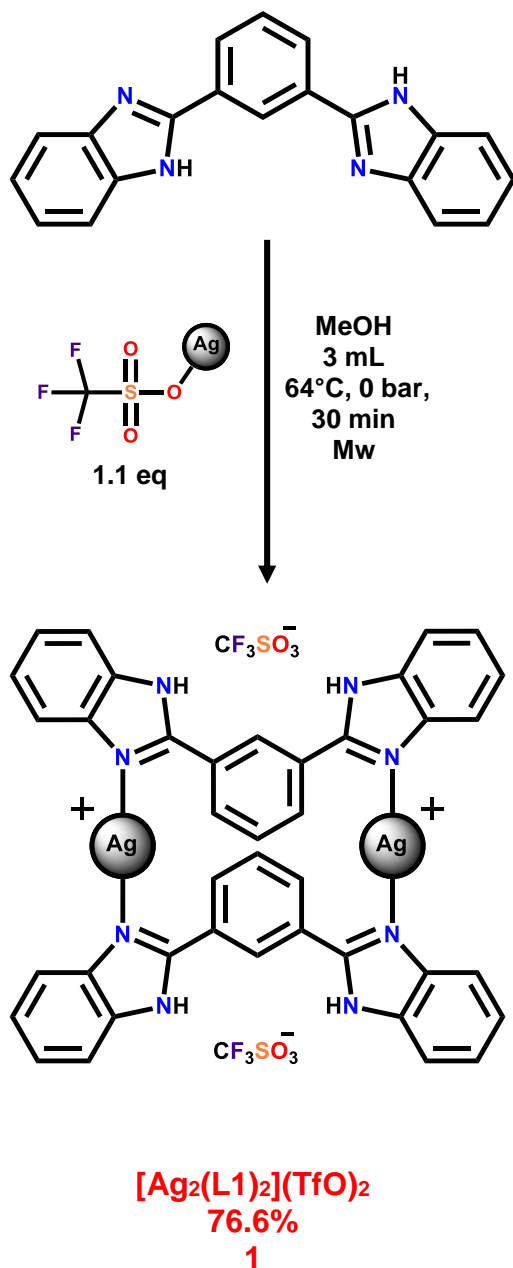


Figura 37. Síntesis del macrociclo 1.

En un tubo de 5 mL para microondas, se disolvió 69 mg (0.2225 mmol) de **L1** y 59.7 mg (0.2323 mmol) de triflato de plata en 3 mL de metanol.

Se colocó un agitador magnético y se selló con un tapón de aluminio. El tubo fue colocado en un equipo de microondas Biotage y se ajustó el tiempo de la reacción a 30 min con una presión de 0 bar y una temperatura de 64°C. Se retiró el tubo del equipo de microondas y se observó una suspensión blanca.

Se filtró por gravedad recolectando la solución en un vial para cristalizar el $[\text{Ag}_2(\text{L1})_2](\text{TfO})_2$ por evaporación lenta de disolvente obteniendo cristales incoloros después de tres días.

El precipitado blanco retenido en el papel filtro se secó al vacío por 2 h cubriéndolo de la luz blanca. Se obtuvo 96.7 mg de $[\text{Ag}_2(\text{L1})_2](\text{TfO})_2$ que representa el 76.6% de rendimiento (figura 37).

2.1.4 Síntesis del macrociclo $[\text{Ag}_2(\text{L2})_2(\text{TfO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, **2**.

La síntesis de **2** se llevó a cabo por una reacción asistida en microondas, en la que consistió en solubilizar 73.4 mg (0.1415 mmol) de **L2** en 2 mL de acetonitrilo en un tubo de microondas de 5 mL.

Se añadió una solución que contenía 37.5 mg (0.1459 mmol) de triflato de plata en 1 mL de acetonitrilo y se cerró el tubo con un tapón de aluminio con cepa previsto por un agitador magnético.

Posteriormente, se colocó el tubo por 30 min con una presión de 0 bar y una temperatura de 80°C. El tubo fue retirado del equipo y se observó una solución transparente de color café claro.

El tubo se protegió de la luz blanca con papel aluminio y se cristalizó el compuesto por evaporación lenta de disolvente.

Los cristales son de color café claro y se obtuvo 100.8 mg de **2** que representa el 90.8% de rendimiento (figura 38).

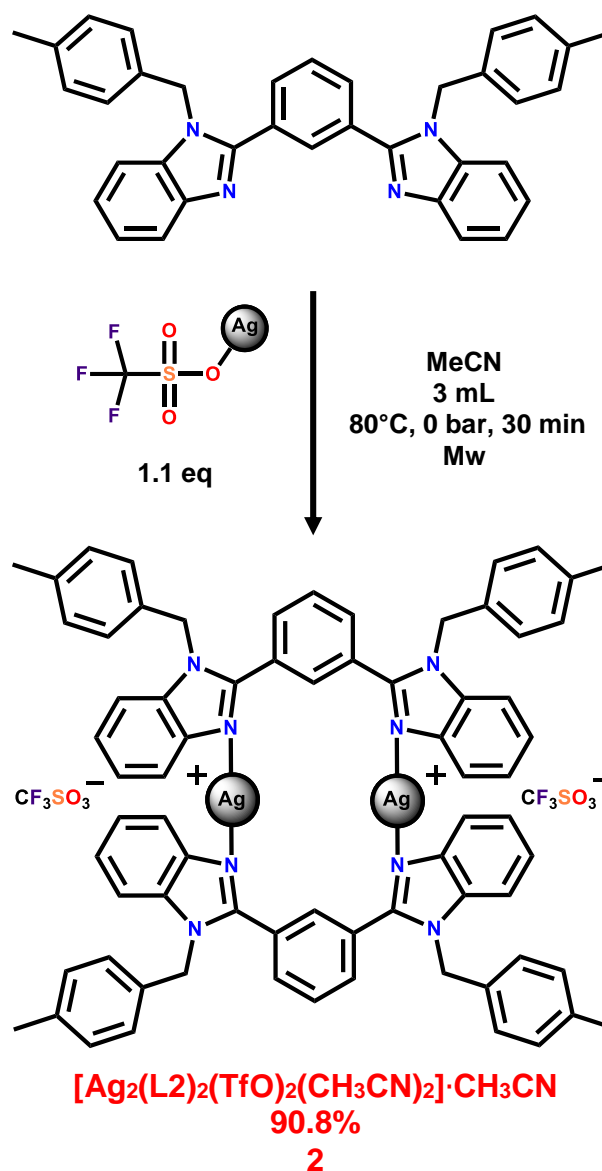


Figura 38. Síntesis del macrociclo **2**.

2.2 CARACTERIZACIÓN.

La elucidación estructural de los ligantes y de los complejos dinucleares de plata involucró el uso de diferentes técnicas espectroscópicas y espectrométricas. A continuación, se dará una descripción de los equipos utilizados. Además, se colocan los espectros de las técnicas utilizadas con una breve descripción.

Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear: Se realizaron estudios de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F en un equipo Bruker Advanced de 300 MHz, utilizando TMS como referencia y empleando DMSO- d_6 y DMF- d_7 como disolventes para las muestras. Los desplazamientos se expresan en ppm (δ).

Espectrometría de Masas: Se utilizó un espectrómetro de masas marca The MStation modelo JMS-700 para la ionización por impacto electrónico (IE). El análisis directo en tiempo real (DART) se realizó en un espectrómetro marca Jeol modelo JMS-T100LC. El espectrómetro de masas Bruker microflex se utilizó para la ionización/desorción asistida mediante laser acoplada a un analizador de tiempo de vuelo (MALDI-TOF). La ionización por electrospray (ESI) se realizó en un espectrómetro de masas marca Jeol modelo JMS AX-505 HA. La ionización química a presión atmosférica (APCI) se utilizó un espectrómetro de masas Bruker Esquire 6000.

Espectrometría de Infrarrojo: Los estudios fueron realizados en un equipo de Infrarrojo Bruker Tensor 27. Las muestras fueron analizadas en estado sólido.

Difracción de rayos-X de monocristal: Los estudios por difracción de rayos-X fueron con un difractómetro de Monocristal Bruker-APEX con un detector de área CCD y un monocromador de grafito ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos fueron colectados a $T = 100$ y 298 K . Las intensidades medidas fueron reducidas a F2 y correlacionadas por absorción con SADABS (SAINT-NT). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinados usando el software SHELXTL-NT. Los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno del tipo CH fueron localizados en posiciones geoméricamente calculadas usando un modelo rígido. Los átomos de hidrógeno del tipo OH y NH fueron localizados por mapas diferenciales de Fourier y refinados mediante modelo rígido, fijando las longitudes de enlace a 0.84 \AA y 0.86 \AA , respectivamente. Las figuras fueron creadas con SHELXTL-NT, MERCURY 3.8.

Análisis Elemental: Se utilizó un analizador elemental External Analytical Inc. CE 440

Los estudios de reconocimiento molecular se utilizaron los siguientes equipos analíticos:

Espectrofotometría UV-Visible: Los estudios realizados se hicieron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Cary 100 Agilent Technologies con resolución de 2 nm y una precisión de longitud de onda $<\pm 0.5$ nm y precisión fotométrica $<\pm 0.005$ a 1.2, acoplados a un control de temperatura a 25°C. Para todas las mediciones, se utilizó una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm y un volumen total de 3 mL.

Espectrometría de Fluorescencia: Los estudios se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse Agilent Technologies con detectores de tubo fotomultiplicador sensible al infrarrojo que extiende su sensibilidad hasta 900 nm sin alterar las mediciones en el UV, velocidad de escaneo de 2400 nm/min, estable temperatura con variación de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Espectros corregidos de excitación y espectros de emisión de hasta 600 nm. Para todas las mediciones, se utilizó una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm y un volumen total de 3 mL.

2.2.1 Resonancia Magnética Nuclear.

En los espectros de RMN ^1H , ^{13}C y ^{19}F se coloca en la parte superior de cada señal un número que relaciona al núcleo atómico de la estructura molecular que la genera y el desplazamiento químico en partes por millón (ppm). En los espectros de RMN ^1H se coloca en la parte inferior la integración de los átomos de hidrógeno.

2.2.1.1 RMN ^1H de L1.

En el espectro de RMN ^1H de L1 se observan 6 señales distribuidas a campo bajo (figura 39). La señal en 13.14 ppm corresponde a los átomos de hidrógeno de los (benzimidazol)N-H. Las señales en 9.06–7.73 y 7.67–7.22 ppm están relacionados con los átomos de hidrógeno del fenileno central y de los benzimidazoles, respectivamente.

L1 tiene 14 átomos de hidrógeno que corresponden al número total de átomos de hidrógeno integrados. Además, los desplazamientos químicos de cada señal son consistentes con la estructura molecular. RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) 13.14 (s, 2H, H4), 9.06 (s, 1H, H1), 8.27 (dd, $J = 7.81, 1.75$ Hz, 2H, H2), 7.78–7.67 (m, 5H, H3 y H5), 7.25 (dt, $J = 6.13, 3.62, 3.62$ Hz, 4H, H6).

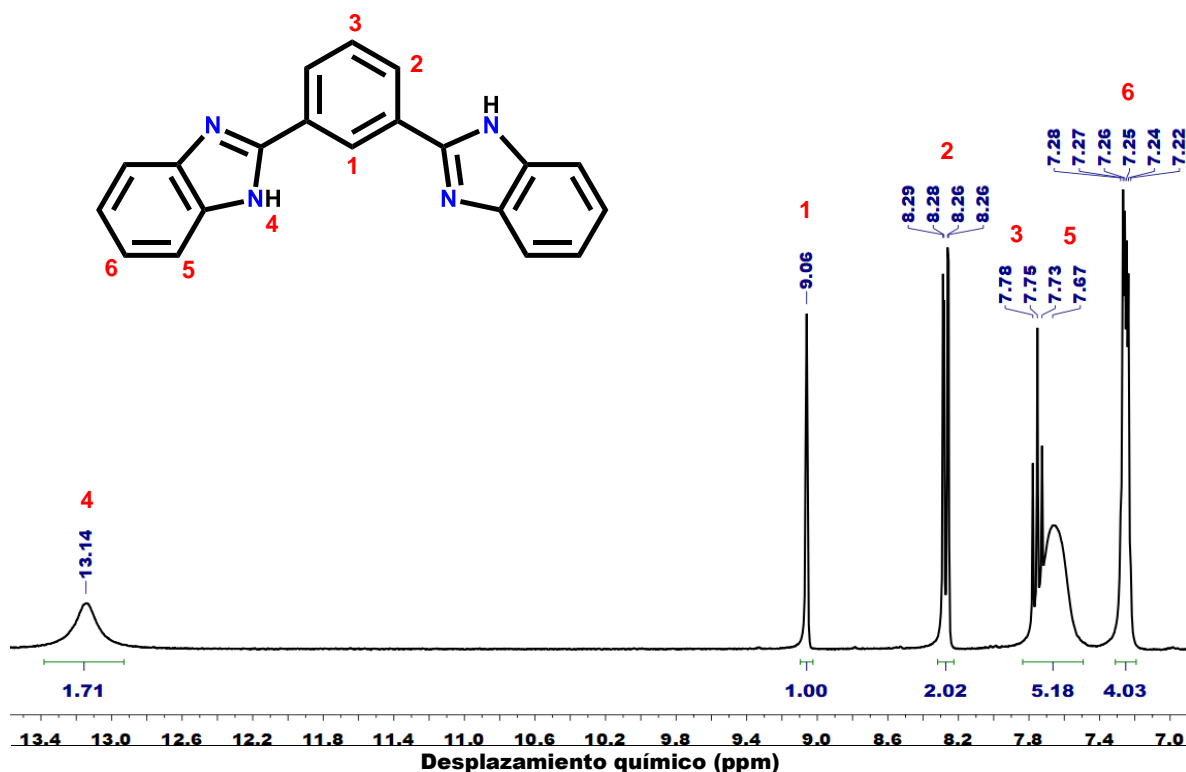


Figura 39. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de L1, en DMSO- d_6 .

2.2.1.2 RMN ^1H de 1.

En el espectro de RMN ^1H de **1** (figura 40), las señales no tienen multiplicidad y son anchas en comparación con el espectro de RMN ^1H de **L1** (figura 39) debido a la coordinación del metal. El ensanchamiento de las señales se debe a que el enlace Ag-N es labil en solución provocando diferentes equilibrios químicos dentro del tiempo de escala en RMN. Por ejemplo, el espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Ag}_2(\text{C4Bim})_2]\text{X}_2$ (C4Bim= 4-4'-bis(2-benzimidazolil)butano, X= ClO_4^- , TfO^-) tiene señales anchas debido al proceso dinámico que presenta en solución³⁷.

El efecto de la coordinación modifica principalmente la señal del átomo de hidrógeno del (benzimidazol)N-H incrementando su acidez. Además, la señal es ancha y pequeña por la formación de enlaces de hidrógeno del tipo (benzimidazol)N-H \cdots O(triflato). De esta manera, la señal no tiene el área óptima para determinar la cantidad relativa de átomos de hidrógeno por lo que el número total de átomos de hidrógeno integrados es de 24. Sin embargo, los desplazamientos químicos son consistentes con la estructura molecular y la integración total de átomos de hidrógeno corresponde a 1 sin considerar los 4 átomos de hidrógeno de los (benzimidazol)N-H. RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) 13.10 (s, H4), 9.03 (s, 2H, H1), 8.14 (s, 4H, H2), 7.56 (s, 10H, H3, H5 y H8), 7.18 (s, 8H, H6 y H7).

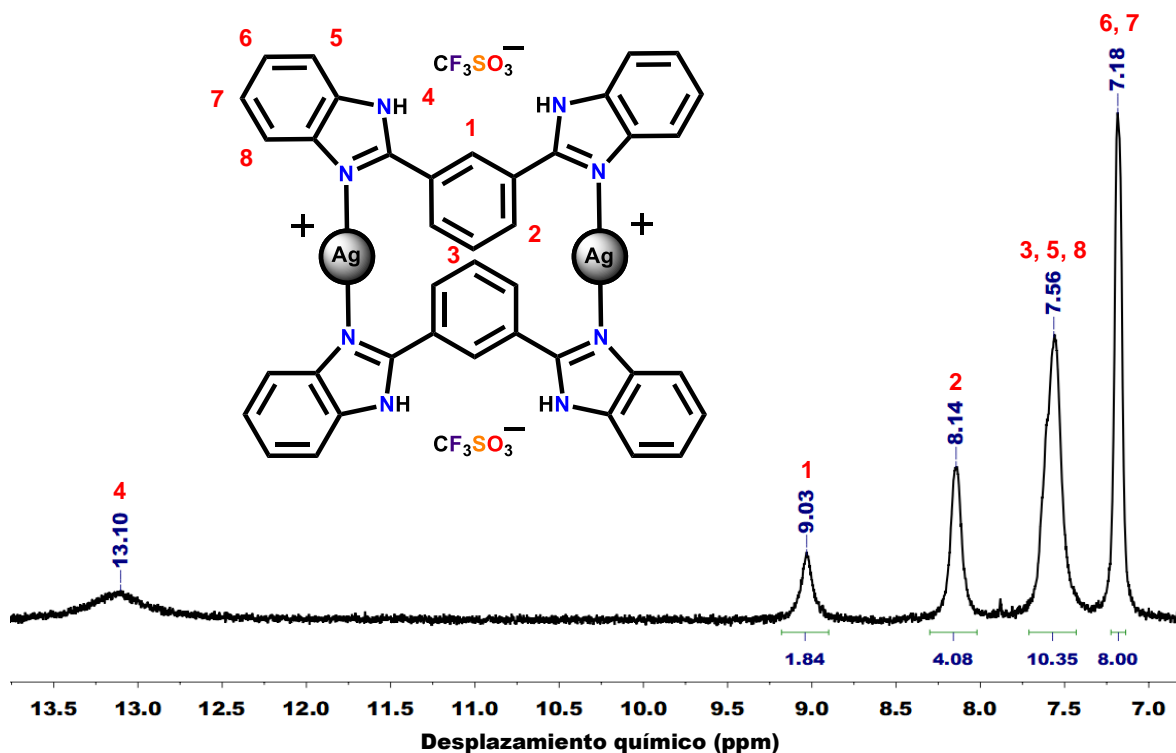


Figura 40. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de **1**, en DMSO- d_6 .

En la tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos en ppm de los átomos de hidrógeno en L1 y 1.

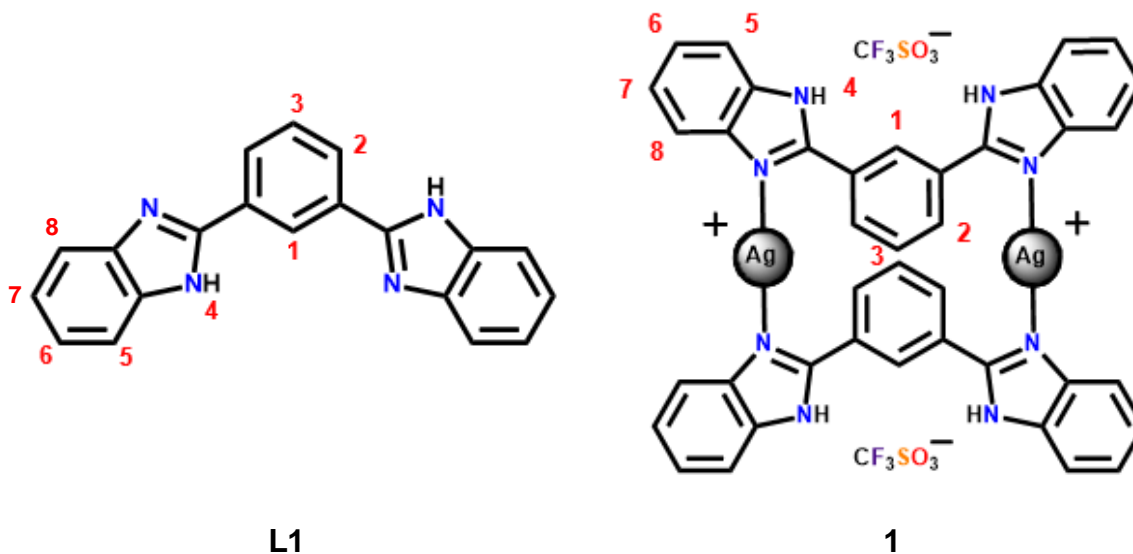


Tabla 3. Desplazamientos químicos (ppm) de los átomos de hidrógeno en L1 y 1.

Átomos de hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)	
	L1	1
H1	9.06	9.03
H2	8.27	8.14
H3	7.75	7.56
H4	13.14	13.10
H5	7.67	7.56
H6	7.25	7.18
H7	7.25	7.18
H8	7.67	7.56

2.2.1.3 RMN ^1H de L2.

En la figura 41 se muestra el espectro de RMN ^1H de **L2** con una expansión de 2.19–2.15 ppm. La señal en 2.18 ppm corresponde a los átomos de hidrógeno de los grupos metilos. La señal de los átomos de hidrógeno de los metilenos tiene un desplazamiento químico de 5.51 ppm. Esta señal es afectada por la electronegatividad que tiene el átomo de nitrógeno y por el efecto anisotrópico del anillo de benceno provocando que los átomos de hidrógeno estén desapantallados. Las señales de los átomos de hidrógeno del fenileno central y de los benzimidazoles se observan en 8.11–7.72 y 7.75–7.23 ppm, respectivamente.

La molécula tiene 30 átomos de hidrógeno que corresponden al número total de átomos de hidrógeno integrados confirmando la obtención de **L2**. RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) 8.11 (s, 1H, H5), 7.88 (dd, $J = 7.61, 1.72$ Hz, 2H, H6), 7.75–7.72 (m, 3H, H11 y H7), 7.51–7.46 (m, 2H, H8), 7.30–7.23 (m, 4H, H9 y H10), 7.02 (d, $J = 7.89$ Hz, 4H, H3), 6.84 (d, $J = 8.01$ Hz, 4H, H2), 5.51 (s, 4H, H4), 2.18 (s, 6H, H1).

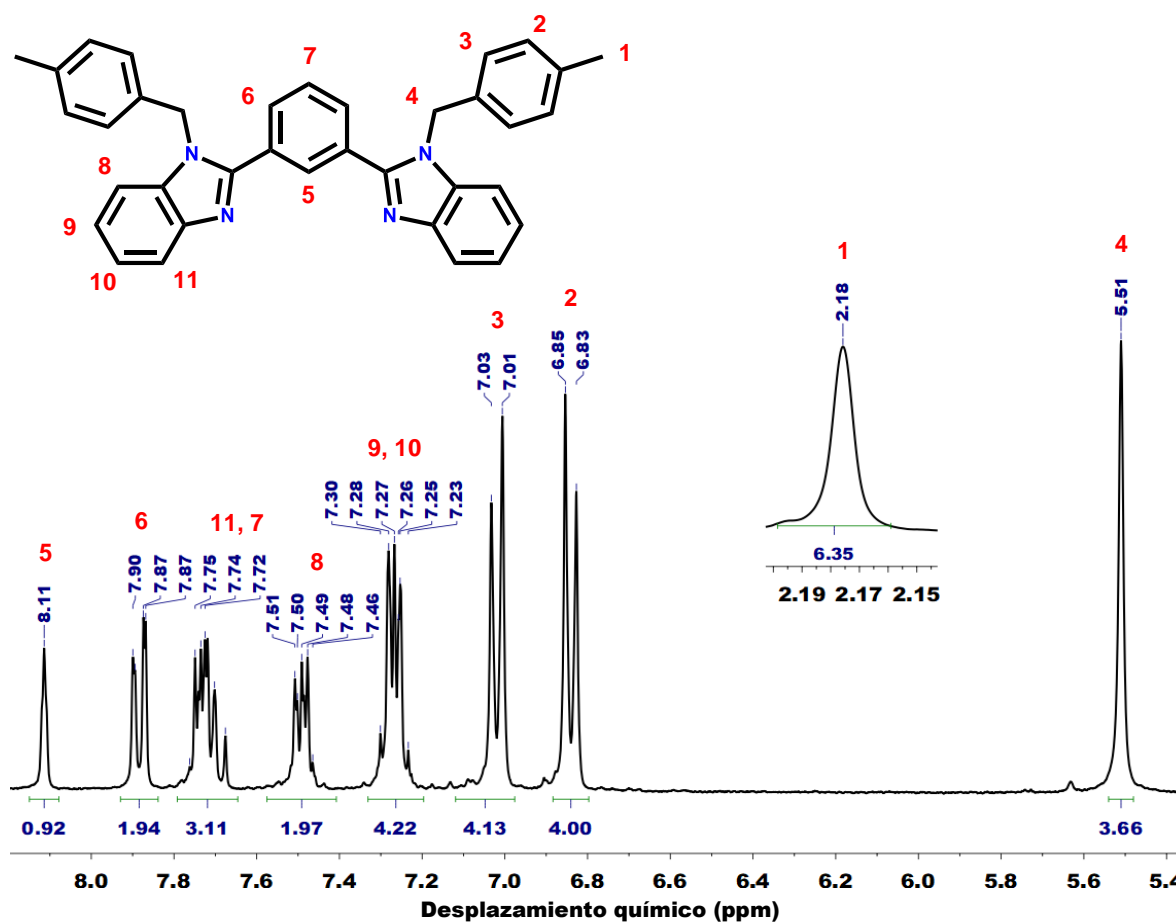


Figura 41. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de **L2**, en DMSO- d_6 .

2.2.1.4 RMN ¹H de 2.

Las señales de **2** (figura 42) se encuentran ligeramente desplazadas a campo bajo en comparación con el espectro de ligante libre **L2** (figura 41) y con ensanchamiento. Las señales de **2** son definidas en comparación a las del complejo **1** debido a que posiblemente los equilibrios dinámicos son inhibidos tras la sustitución del átomo de hidrógeno por el grupo xililo. El efecto de la coordinación modifica principalmente la señal del átomo de hidrógeno 11 desplazándolo a campo bajo a causa de la cercanía que tiene con el átomo de plata. Además, se observa un ligero desplazamiento a campo alto la señal del átomo de hidrógeno 7. Posiblemente el átomo de hidrógeno se encuentra protegido por su entorno.

La estructura molecular **2** contiene 60 átomos de hidrógeno que corresponde al número total de átomos de hidrógeno integrados y los desplazamientos químicos son consistentes para este dímero de plata. RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) 8.21 (s, 2H, H5), 7.86 (m, 8H, H6 y H11), 7.64 (t, *J* = 7.75, 7.75 Hz, 2H, H7) 7.54 (m, 4H, H8), 7.34 (m, 8H, H9 y H10), 6.98 (d, *J* = 7.94 Hz, 8H, H3), 6.82 (d, *J* = 7.88 Hz, 8H, H2), 5.46 (s, 8H, H4), 2.15 (s, 12H, H1).

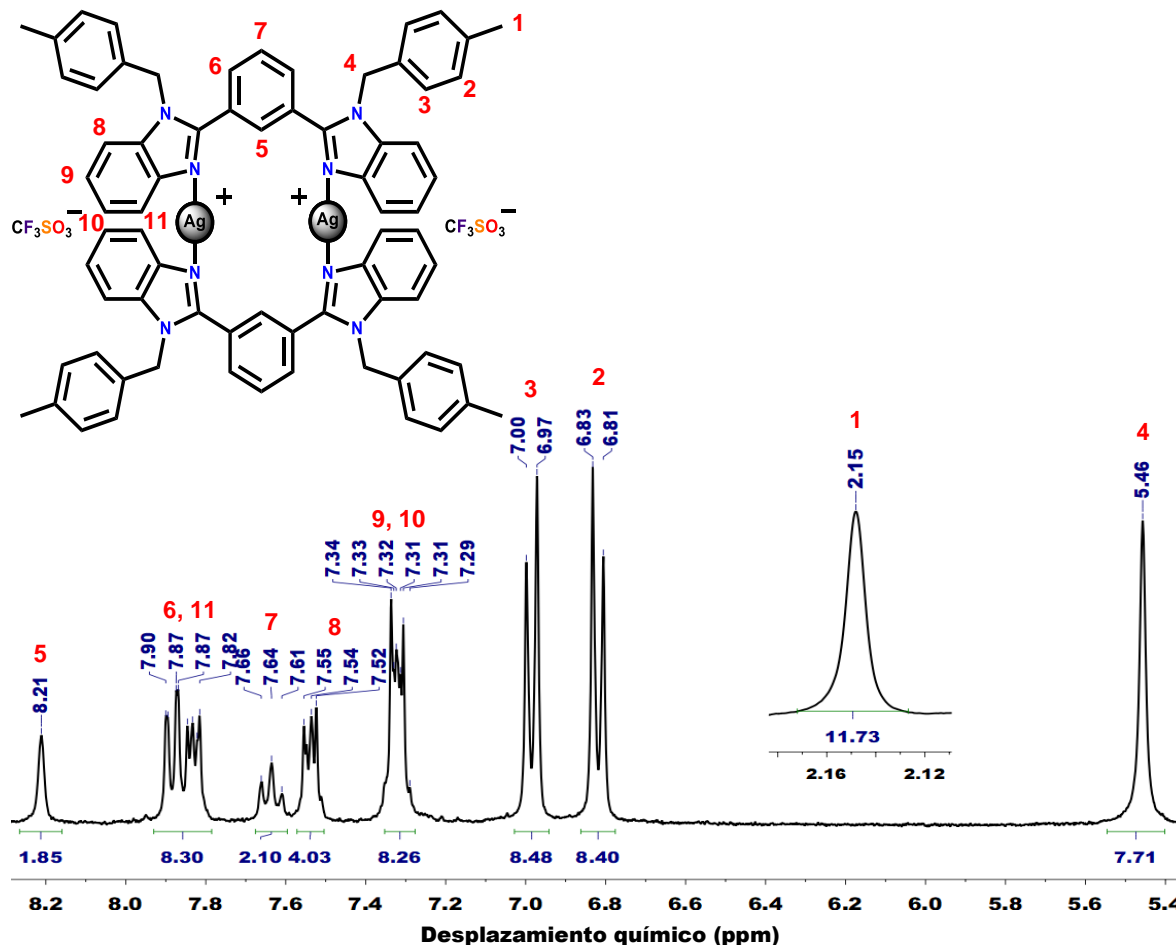


Figura 42. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) de **2**, en DMSO-d₆.

En la tabla 4 se resumen los desplazamientos químicos en ppm de los átomos de hidrógeno en **L2** y **2**.

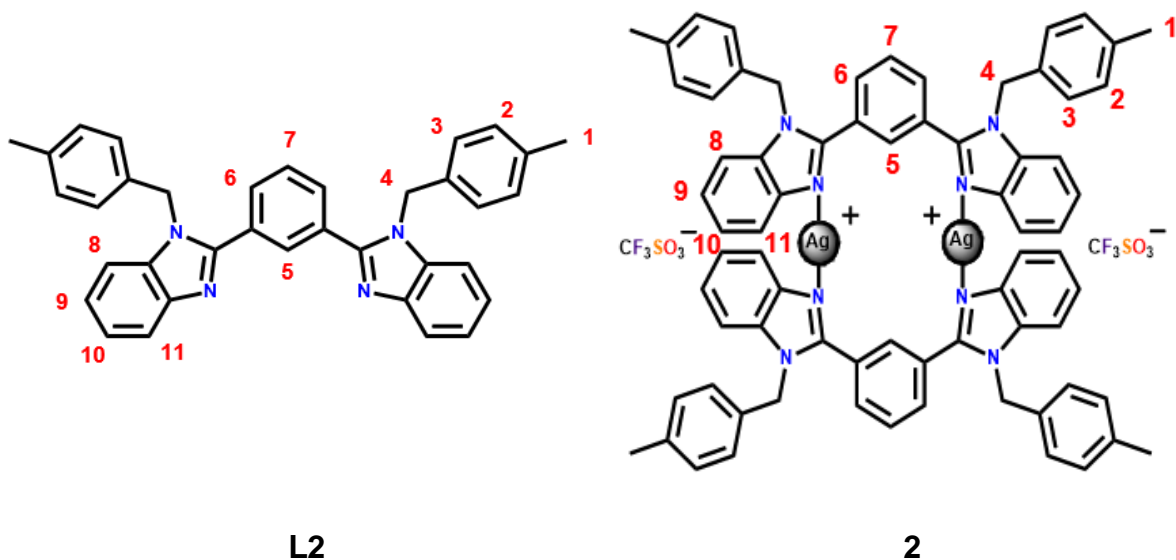


Tabla 4. Desplazamientos químicos (ppm) de los átomos de hidrógeno en **L2** y **2**.

Átomos de hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)	
	L2	2
H1	2.18	2.15
H2	6.84	6.82
H3	7.02	6.98
H4	5.51	5.46
H5	8.11	8.21
H6	7.88	7.87
H7	7.72	7.64
H8	7.49	7.54
H9	7.27	7.31
H10	7.27	7.31
H11	7.74	7.83

2.2.1.5 RMN ^{13}C de L1.

En la figura 43 se presenta una expansión de 152–108 ppm del espectro de RMN ^{13}C de L1. El número de señales que se observan en el espectro de RMN ^{13}C indica el número de átomos de carbono que no son químicamente equivalentes entre sí, por lo que L1 contiene 11 átomos de carbono magnéticamente distintos. La señal del átomo de carbono C=N se observa en 150.71 ppm (C5). Los átomos de carbono *ipso* de los benzimidazoles están en 143.75 ppm (C6) y 135.1 ppm (C7), mientras, los átomos de carbono *ipso* del fenileno se observan en 130.92 ppm (C3). Las señales en 129.64 ppm (C4), 127.47 ppm (C2) y 124.70 ppm (C1) corresponden a los átomos de carbono del fenileno central. En 122.74 ppm (C11), 121.84 ppm (C8), 118.90 ppm (C10) y 111.50 ppm (C9) se encuentran los átomos de carbono de los benzimidazoles.

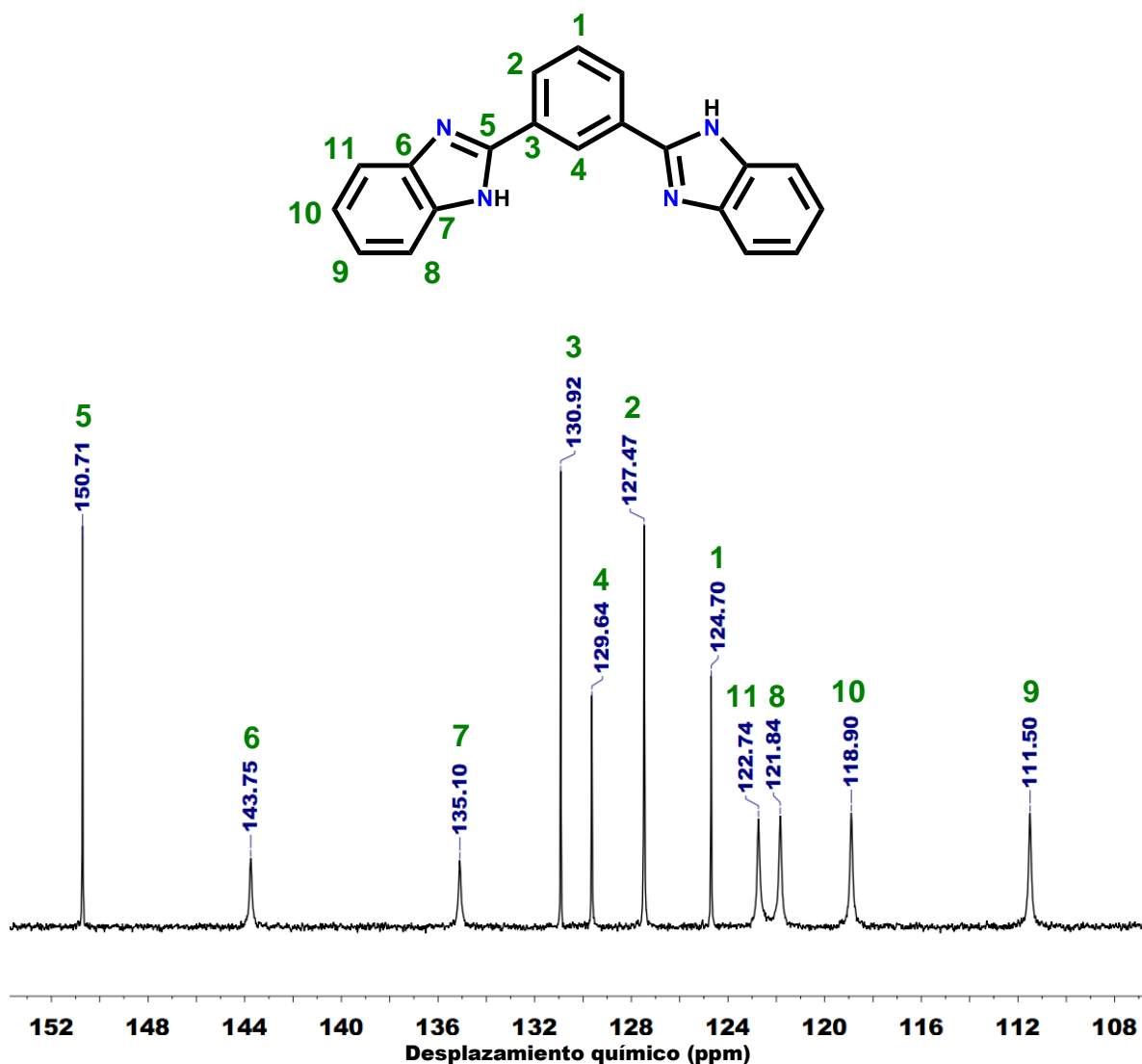


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz) de L1, en DMSO- d_6 .

2.2.1.6 RMN ^{13}C de 1.

Las señales de los átomos de carbono *ipso* de los benzimidazoles y del fenileno no son visibles en el espectro de RMN ^{13}C de **1** (figura 44) en comparación al espectro de **L1** (figura 43). Además, se observan los acoplamientos C-F del anión triflato (TfO) en 127.78, 123.52, 119.25 y 114.98 ppm. La señal del átomo de carbono C=N se encuentra en 151.65 ppm (C5). Las señales en 129.74 ppm (C4), 129.25 ppm (C1) y 129.09 ppm (C2) corresponden a los átomos de carbono del fenileno central mientras que las señales de los átomos de carbono de los benzimidazoles se encuentran en 127.33 (C8 y C11) y 123.90 ppm (C9 y C10). Esta asignación se corroboró a través de un espectro HSQC ubicado en anexo 1.

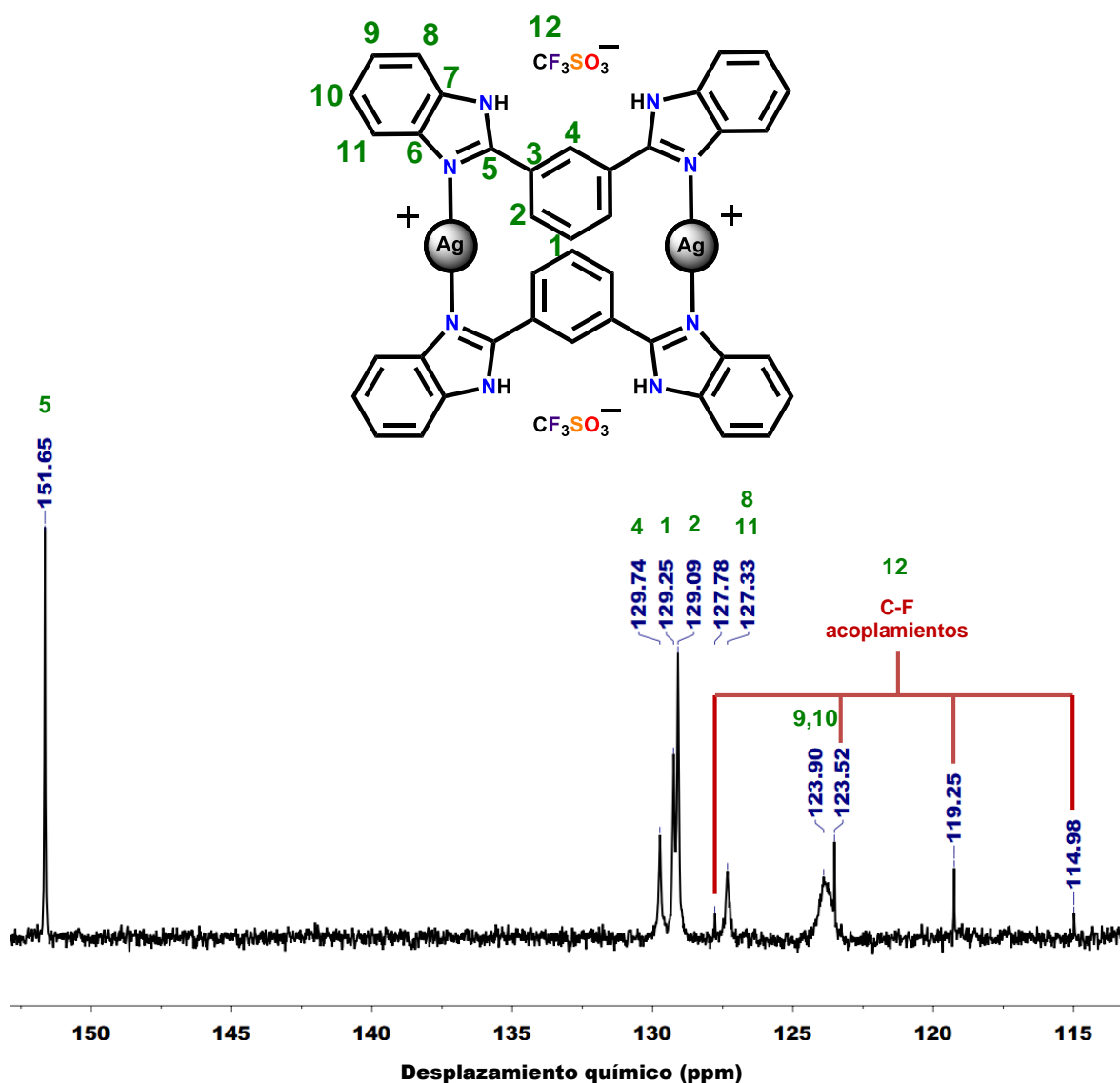


Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz) de **1**, en DMSO-d_6 .

2.2.1.7 RMN ^{13}C de L2.

De acuerdo al espectro de RMN ^{13}C de L2 (figura 45), se observan 17 átomos de carbono magnéticamente distintos. Cada señal fue asignada con respecto al espectro HSQC de L2 que se encuentra en anexo 2. La señal en 49.09 ppm corresponde al átomo de carbono de metanol porque se utilizó como disolvente para cristalizar L2.

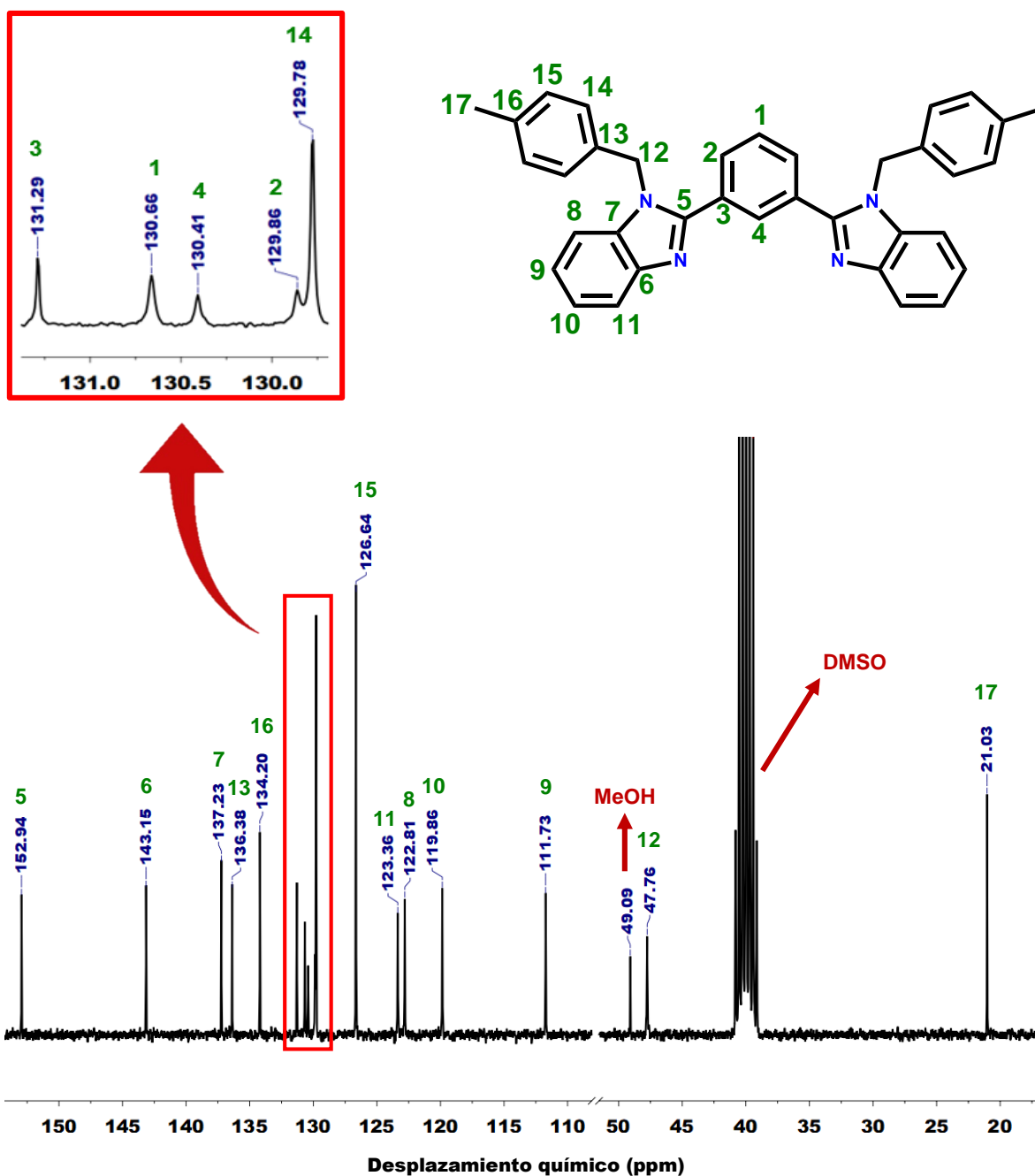


Figura 45. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz) de L2, en DMSO- d_6 .

2.2.1.8 RMN ^{13}C de 2.

El espectro de RMN ^{13}C de **2** (figura 46) es similar al espectro de **L2** (figura 45). Se utilizó un espectro HSQC para la asignación de cada señal (anexo 3). La coordinación del átomo de plata genera un ligero desplazamiento a campo alto la señal del átomo de carbono 6 mientras que las señales de los átomos de carbono 1, 11, 8 y 9 se desplazan a campo bajo.

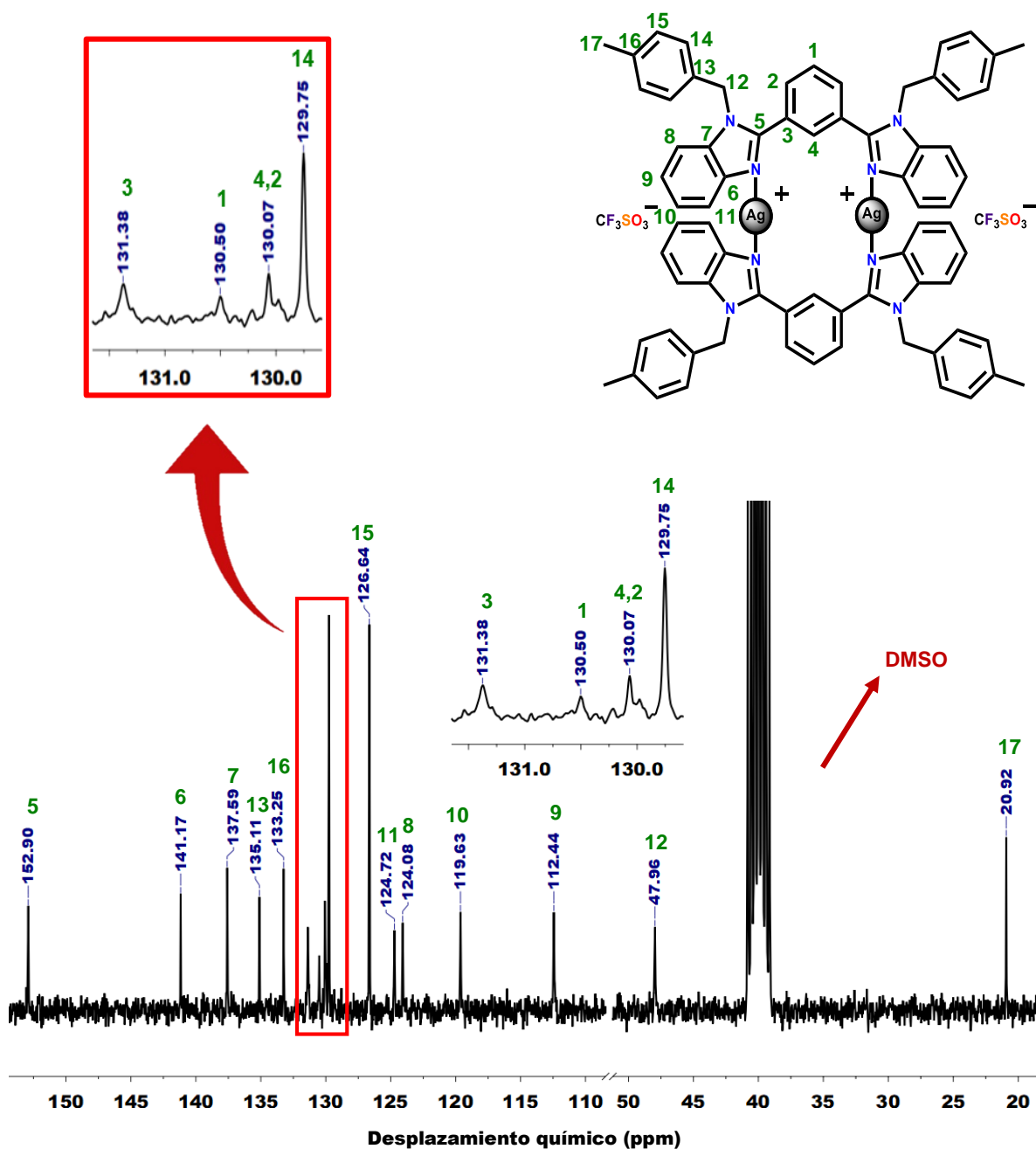


Figura 46. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz) de **2**, en DMSO-d_6 .

2.2.1.9 RMN ^{19}F de 1.

El espectro de ^{19}F -RMN muestra una única señal en -77.73 ppm (figura 47). El desplazamiento para la señal de triflato es similar a la observada para la sal de triflato de sodio (-80 ppm), indicando que el anión se encuentra fuera de la esfera de coordinación del centro metálico, sin embargo, la diferencia en el desplazamiento de 2.27 ppm a campo alto puede atribuirse a la formación de enlaces de hidrógeno del tipo $(\text{benzimidazol})\text{N-H}\cdots\text{O}(\text{triflato})$, esta interacción es soportada por la estructura cristalina (figura 74).

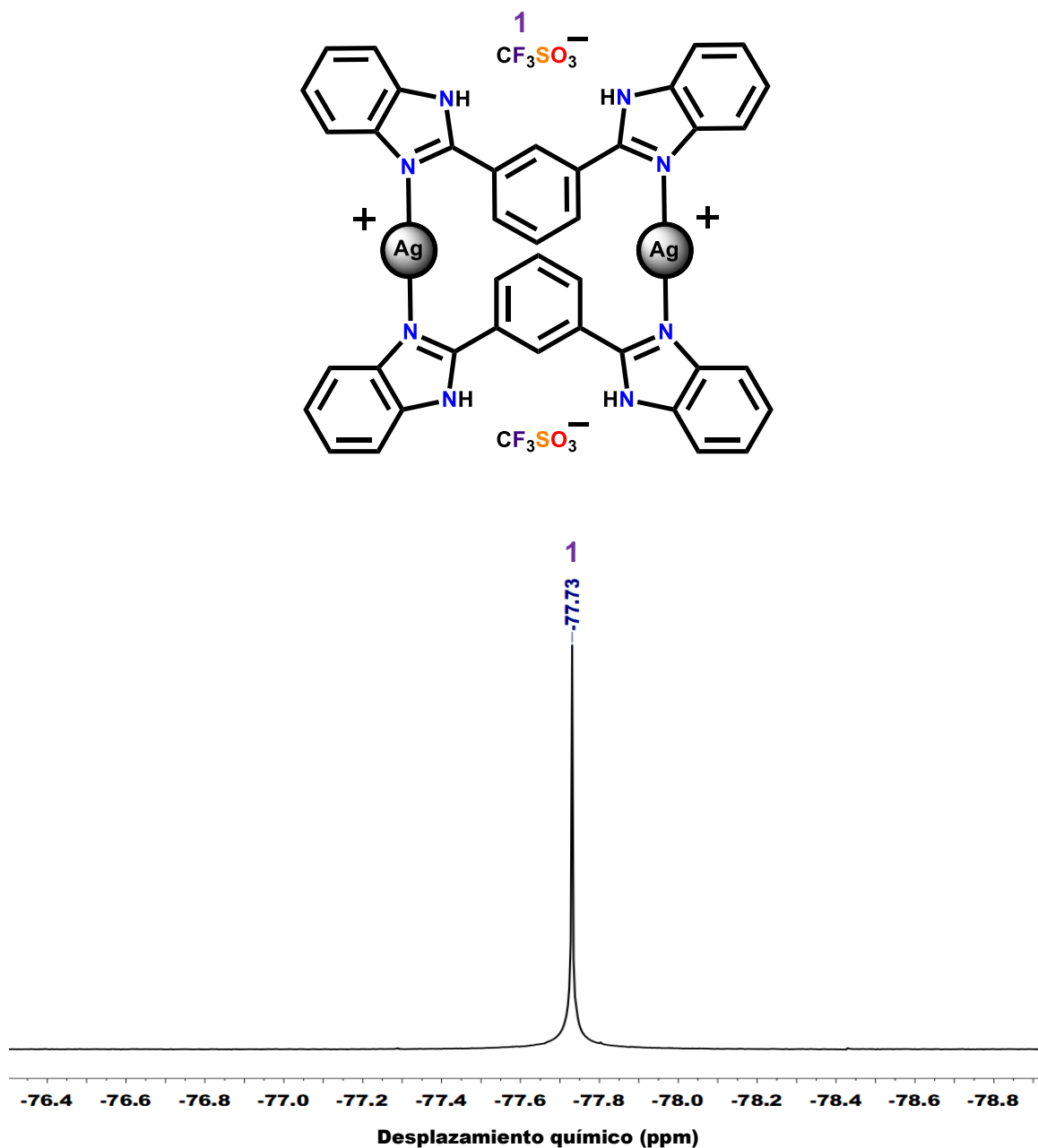


Figura 47. Espectro de RMN ^{19}F (300 MHz) de 1, en DMSO-d_6 .

2.2.1.10 RMN ^{19}F de 2.

La señal de triflato para 2 (figura 48) es similar que la encontrada en el complejo 1, sin embargo, el ion triflato está coordinado con el centro metálico soportada por la estructura cristalina. Posiblemente, el desplazamiento puede atribuirse a una protección del entorno observado en la estructura cristalina (figura 77).

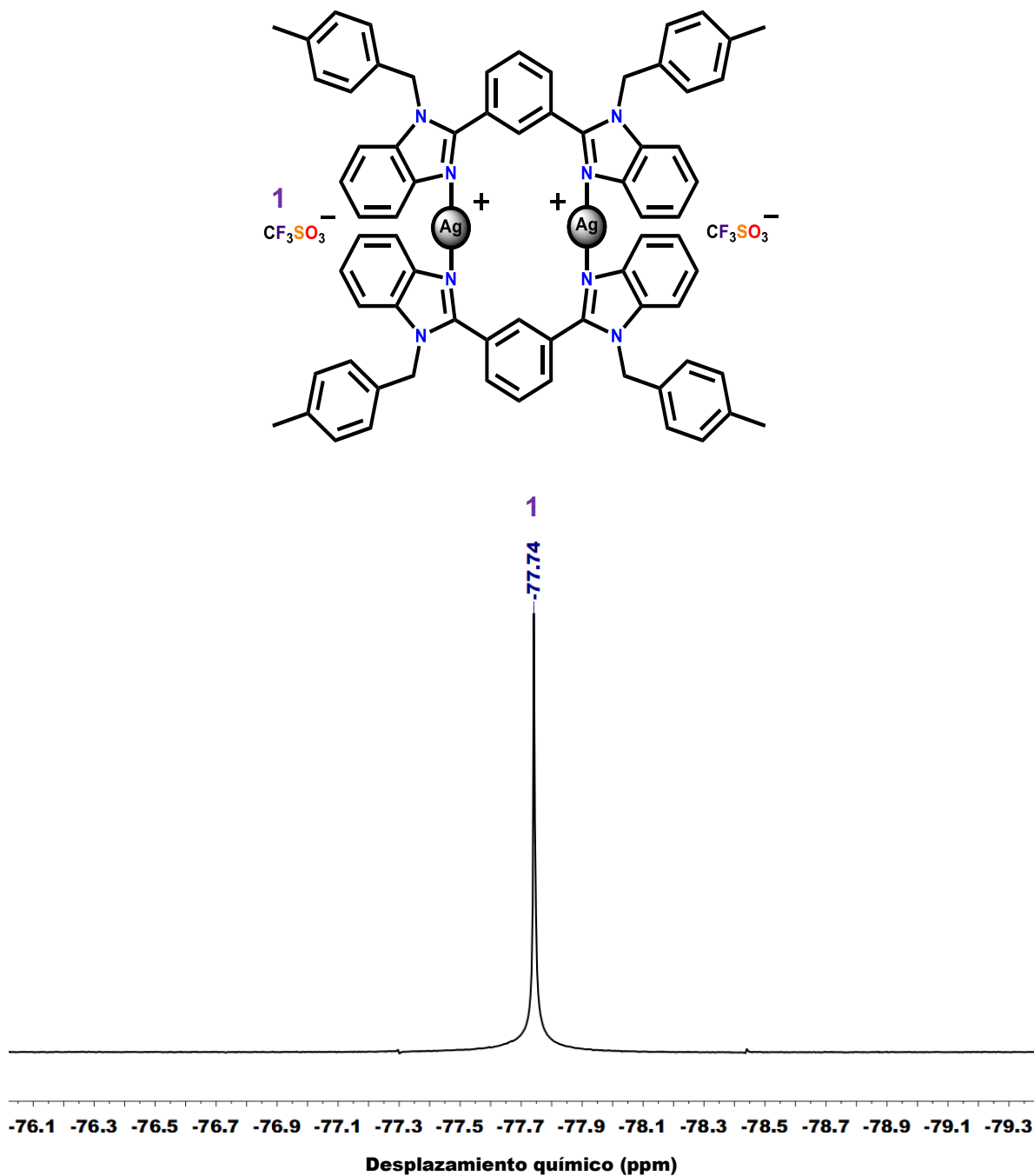


Figura 48. Espectro de RMN ^{19}F (300 MHz) de 2, en DMSO- d_6 .

2.2.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Se emplearon diferentes métodos de ionización para determinar el ion molecular de los ligandos y de los complejos dinucleares de plata. En el caso de **L1** y **L2**, se utilizó impacto electrónico (IE) y el análisis directo en tiempo real (DART por sus siglas en inglés), respectivamente. Para los complejos **1-2**, se utilizó la ionización/desorción mediante láser asistida acoplada a un analizador de tiempo de vuelo (MALDI-TOF por sus siglas en inglés) e ionización por electrospray positivo (ESI por sus siglas en inglés), respectivamente. En cada espectro de masas, se proponen estructuras moleculares a los fragmentos más representativos y su distribución de isótopos teórica.

2.2.2.1 Espectro de masas (IE+) de L1.

Se presenta en la figura 49 el espectro de masas (IE) de **L1** observando el pico de mayor abundancia en $m/z = 310$, en la cual, corresponde a la masa molecular de **L1**. Además, se presenta la comparación de la distribución de isótopos experimental con la teórica obteniendo resultados semejantes (figura 50).

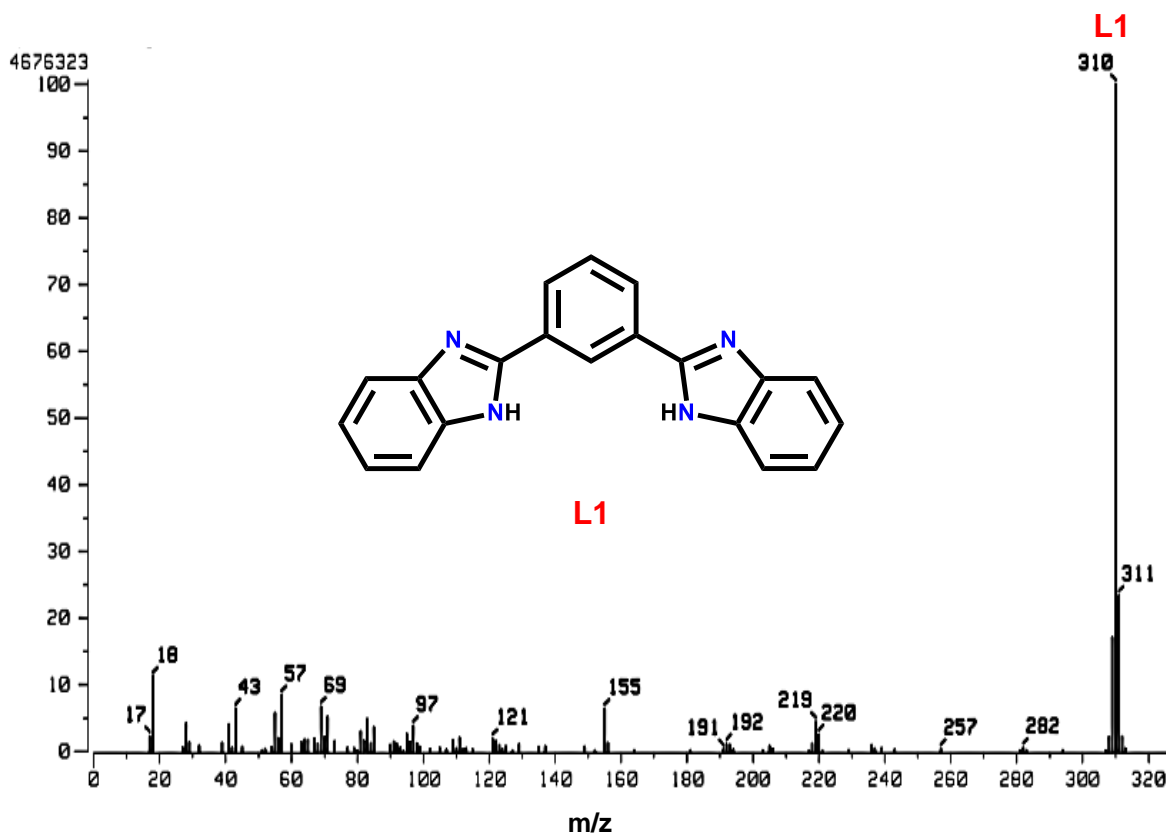


Figura 49. Espectro de masas (IE) de **L1**.

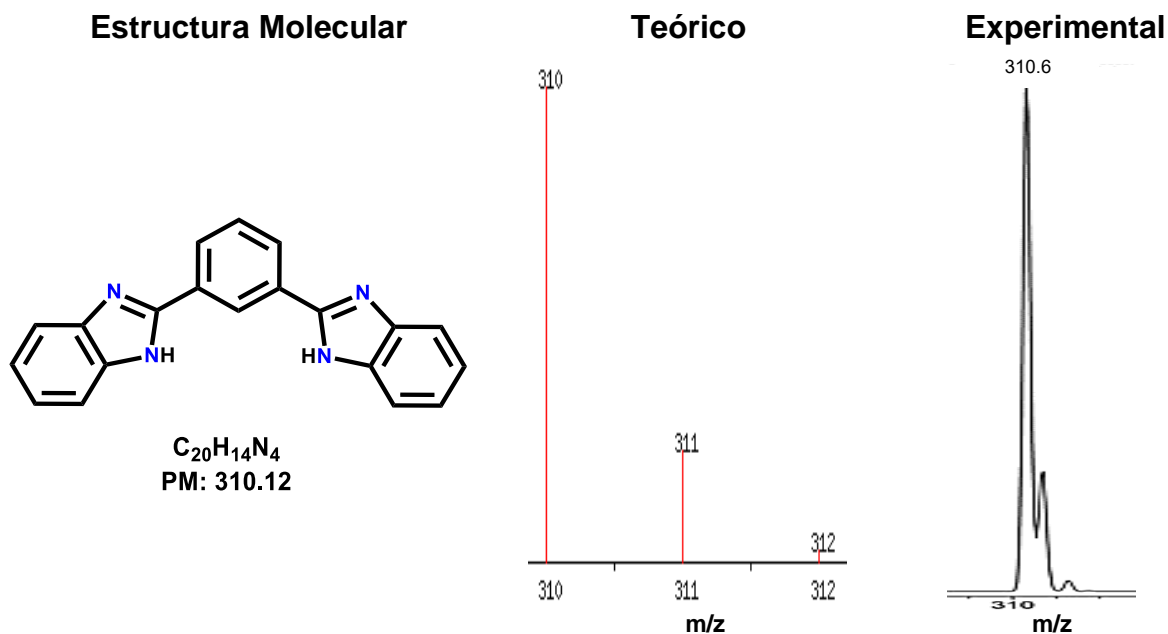


Figura 50. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de L1.

2.2.2.2 Espectro de masas (DART+) de L2.

El pico base del espectro de masas (DART+) de L2 (figura 51) se encuentra en $m/z = 519$, correspondiente a la masa molecular de $[L2 + H]^+$. Por otra parte, la distribución isotópica experimental-teórica son semejantes entre sí (figura 52), por lo que la estructura molecular propuesta para L2 es congruente.

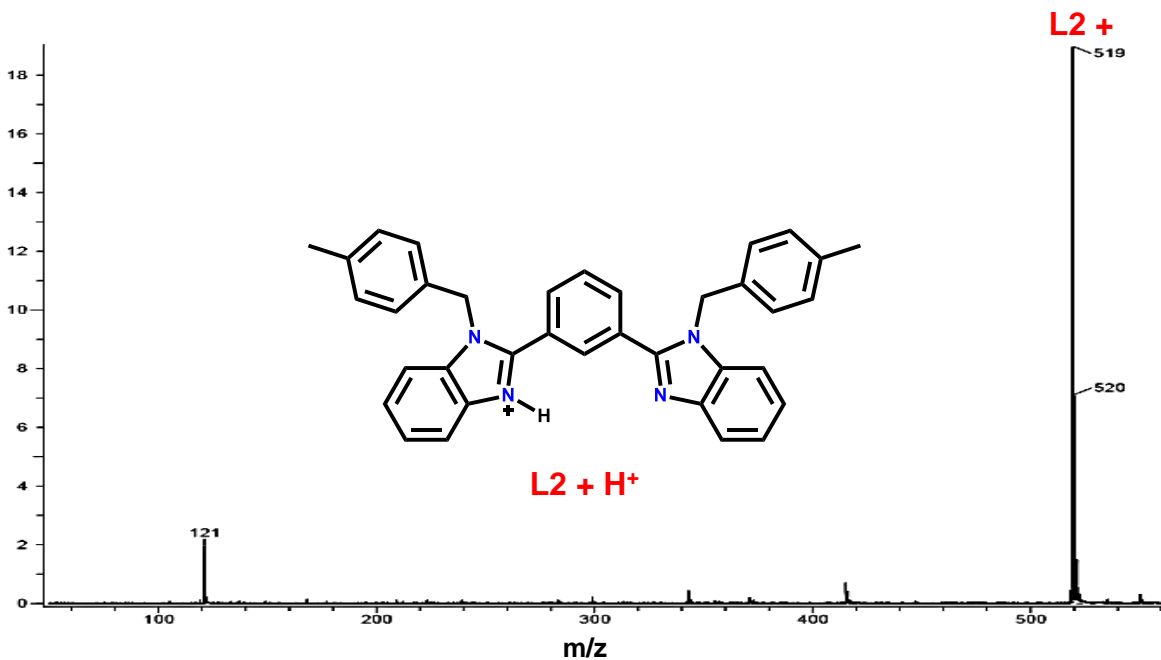


Figura 51. Espectro de masas (DART+) de L2.

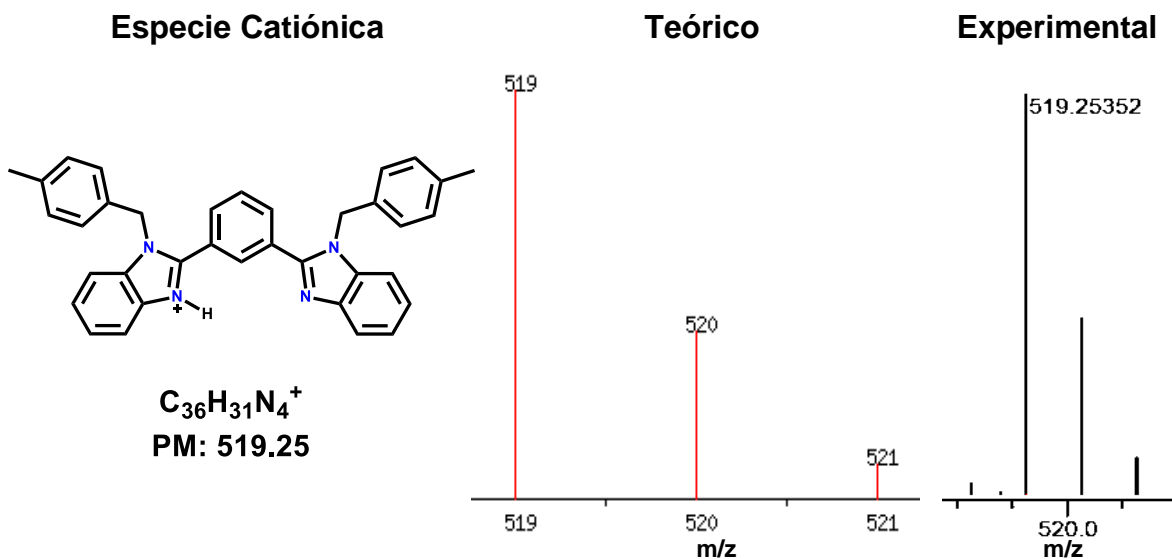


Figura 52. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de **L2**.

2.2.2.3 Espectro de masas (MALDI-TOF) de **1**.

En la figura 53 se muestra el espectro de masas (MALDI-TOF) de **1** utilizando como matriz Dithranol en relación 2/5 (muestra/matriz). En el espectro se observa el pico base en $m/z = 417.39$, en la cual, corresponde a la masa molecular de $[Ag + L1]^+$. En $m/z = 772.73$ se observa la especie catiónica $[2(L1) + TfO + 3H]^{+2}$. El patrón de fragmentación $m/z = 836.59$ ajusta para el dimérico catiónico $[2Ag + 2(L1)]^{+2}$. La comparación experimental-teórica de la distribución teórica de isótopos son semejantes a las estructuras propuestas (figura 54).

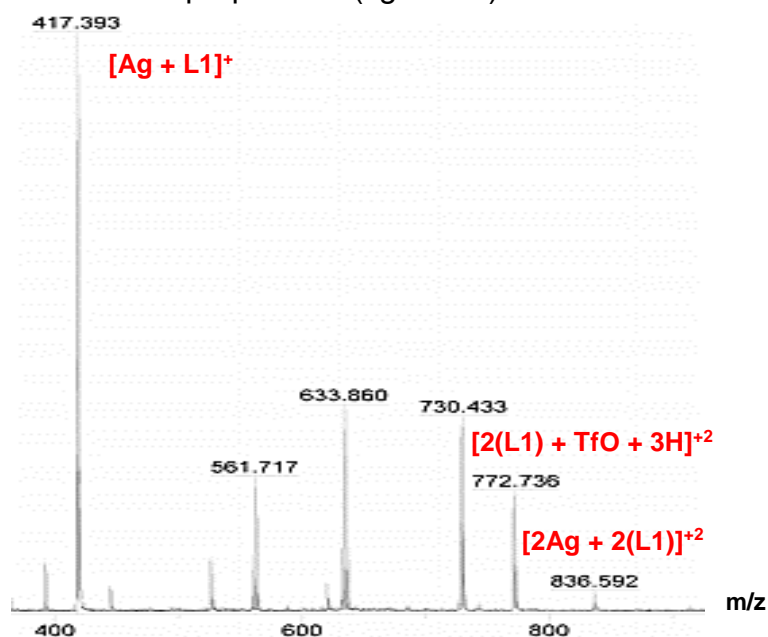


Figura 53. Espectro de masas (MALDI-TOF) de **1** en acetonitrilo.

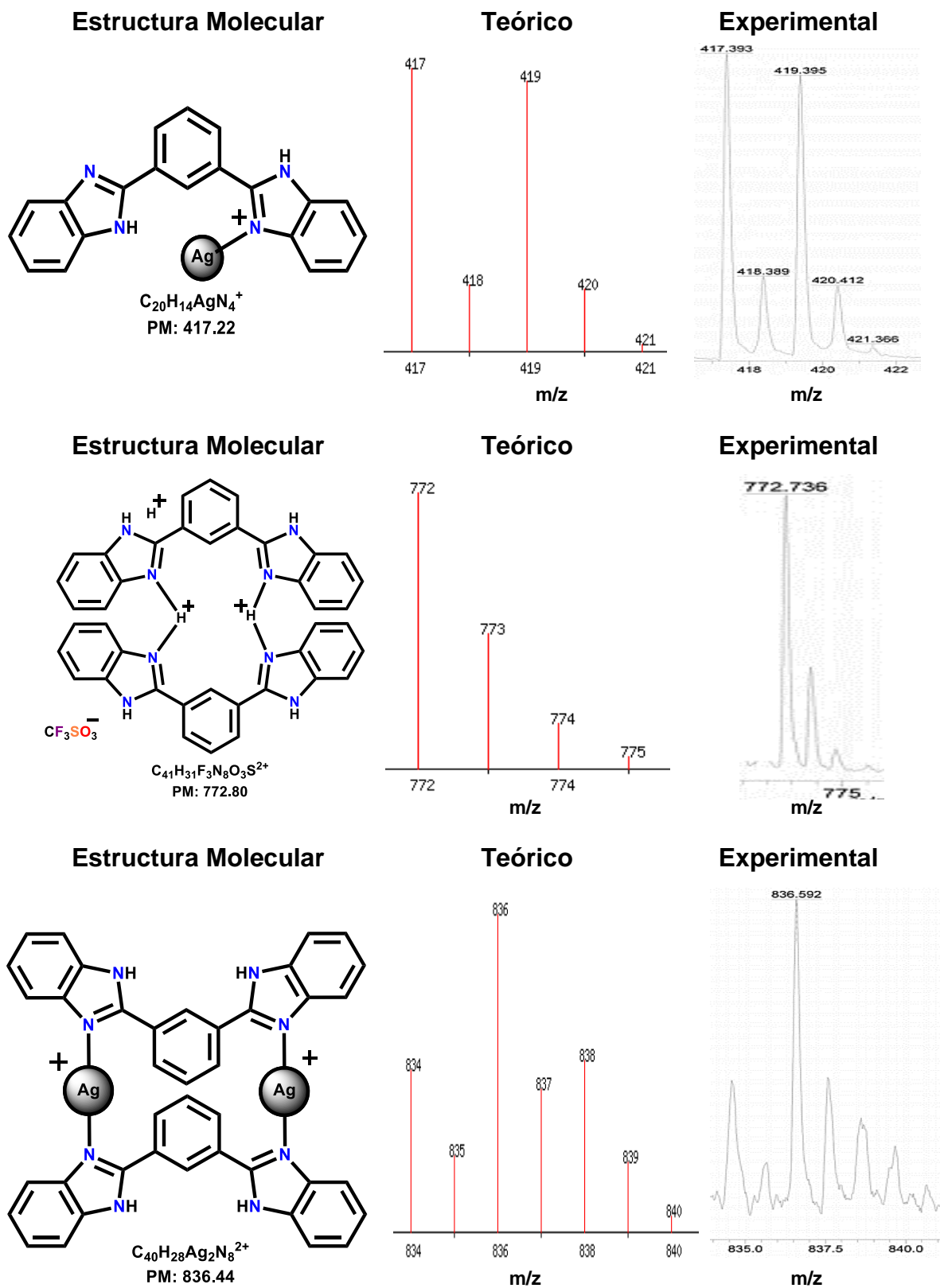


Figura 54. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de 1.

2.2.2.4 Espectro de masas (ESI) de 2.

La señal en $m/z= 625.14$ del espectro de masas (ESI+) de **2** (figura 55) corresponde a una especie catiónica $[\text{Ag} + \text{L2}]^+$. El patrón de fragmentación en $m/z= 883.14$ ajusta para el catión $[\text{2Ag} + \text{L2} + \text{TfO}]^+$. En $m/z= 1401.23$ corresponde a la masa molecular del complejo con la pérdida de un anión triflato ($[\text{2Ag} + \text{2(L2)} + \text{TfO}]^+$). Al comparar cada patrón de fragmentación con la distribución teórica de isótopos, se observa que son semejantes y concuerdan con la relación m/z del pico de mayor abundancia (figura 56).

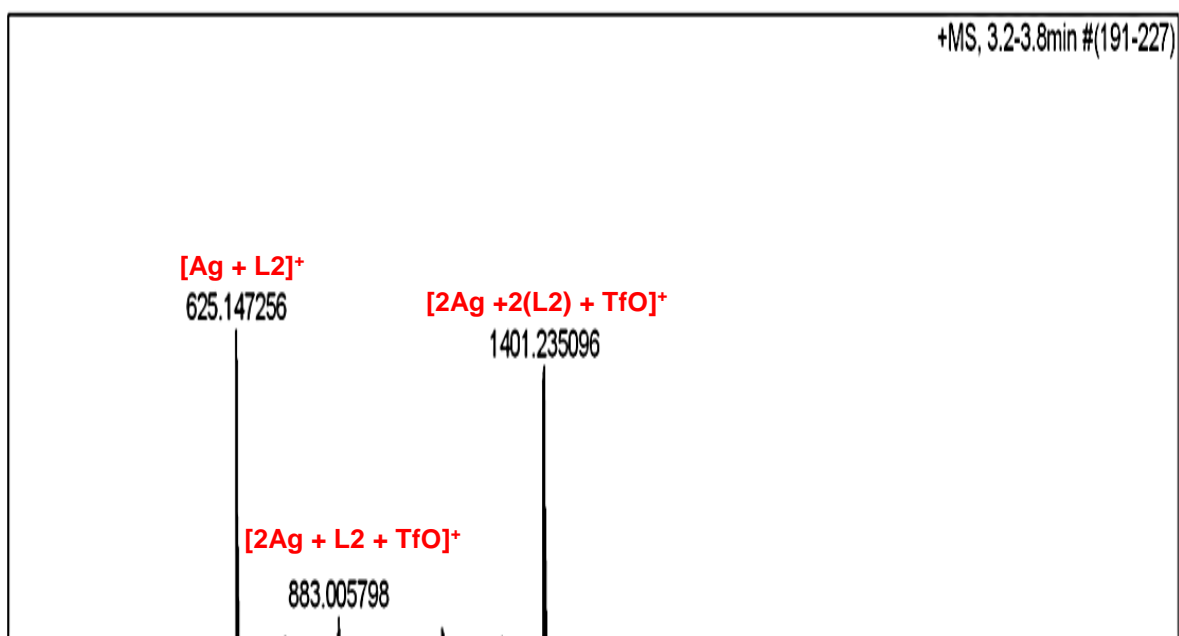


Figura 55. Espectro de masas (ESI+) de **2** en acetonitrilo.

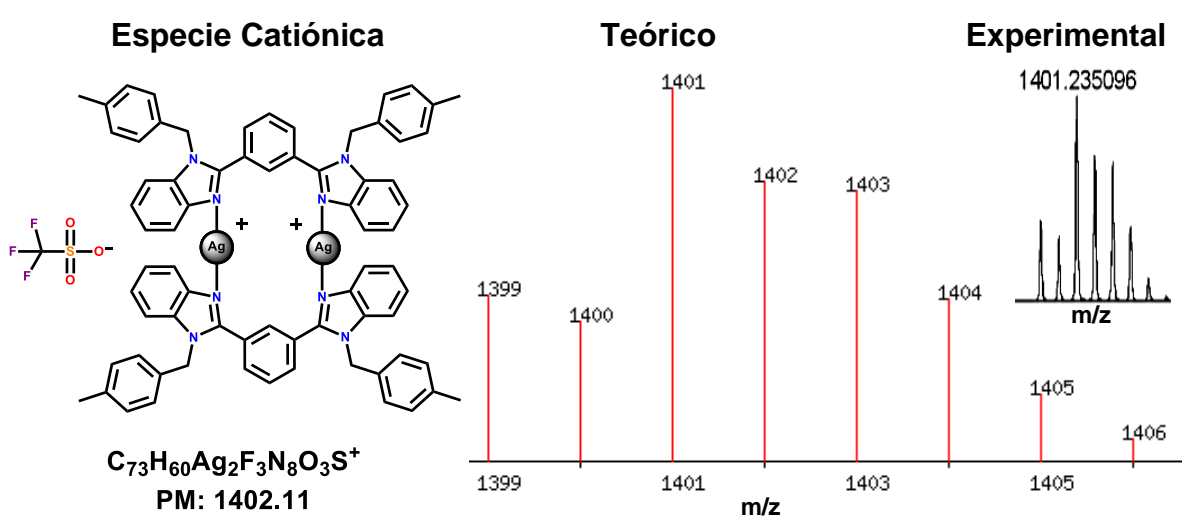
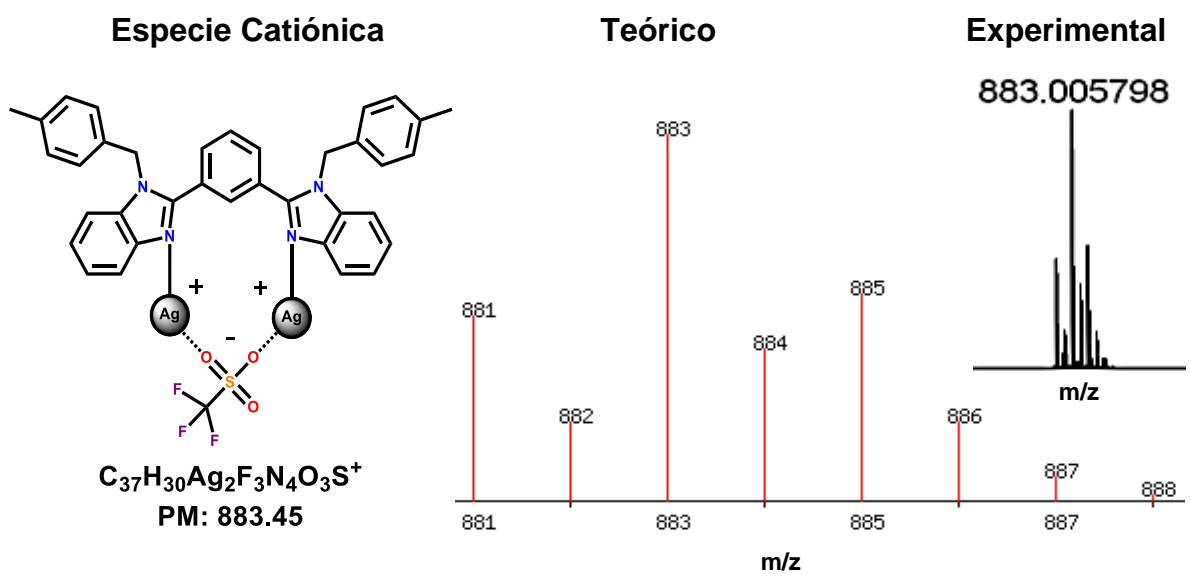
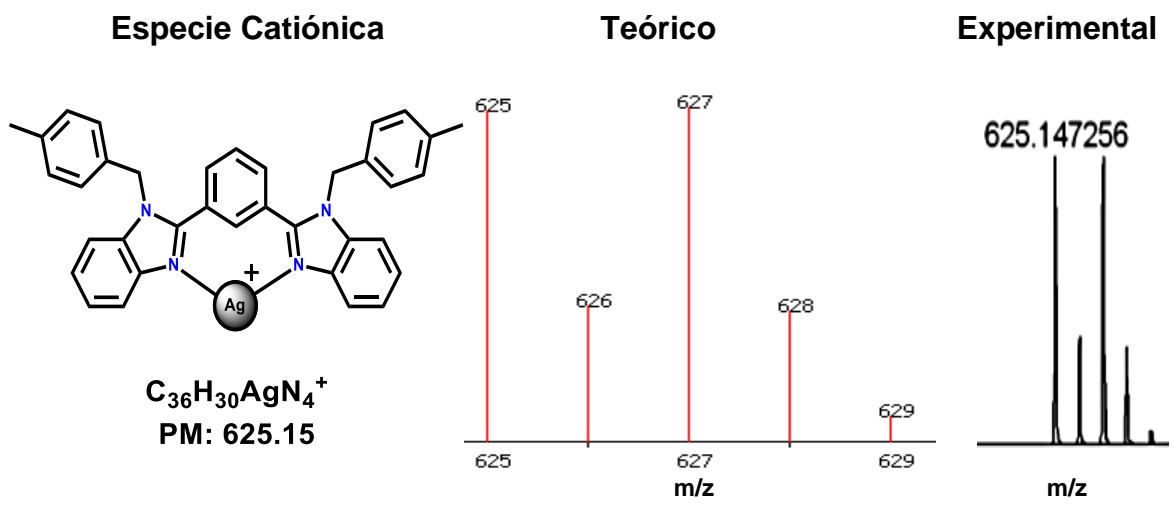


Figura 56. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de 2.

2.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo.

A continuación, se presentan los espectros de infrarrojo (IR) ligante-dímero de plata para dar mayor claridad a los cambios que ocurren tras la coordinación del metal. Asimismo, se coloca en cada espectro las vibraciones observadas y el número de onda en ciclos por centímetro (cm^{-1}).

2.2.3.1 Espectros de infrarrojo de L1 y 1.

Los estiramientos C-H (aromático) de L1 (figura 57) están en 3050 cm^{-1} y los estiramientos C=C (aromático) en 1625 cm^{-1} y 1438 cm^{-1} . Posiblemente los estiramientos N-H de los benzimidazoles están ocultos en la banda de 3050 cm^{-1} debido a la anchura que presenta esta señal. Las flexiones aromáticas C-H fuera del plano se encuentran en 737 cm^{-1} e indican una sustitución Di-1,2 correspondiente a los benzimidazoles. En el caso de 1 (figura 57), las señales están desplazadas a energías mayores y se observan cuatro nuevas señales. Los estiramientos N-H de los benzimidazoles en 3213 cm^{-1} . El estiramiento simétrico C-F del triflato se encuentra en 1223 cm^{-1} . En 1032 cm^{-1} y 634 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos S=O y C-S, respectivamente.

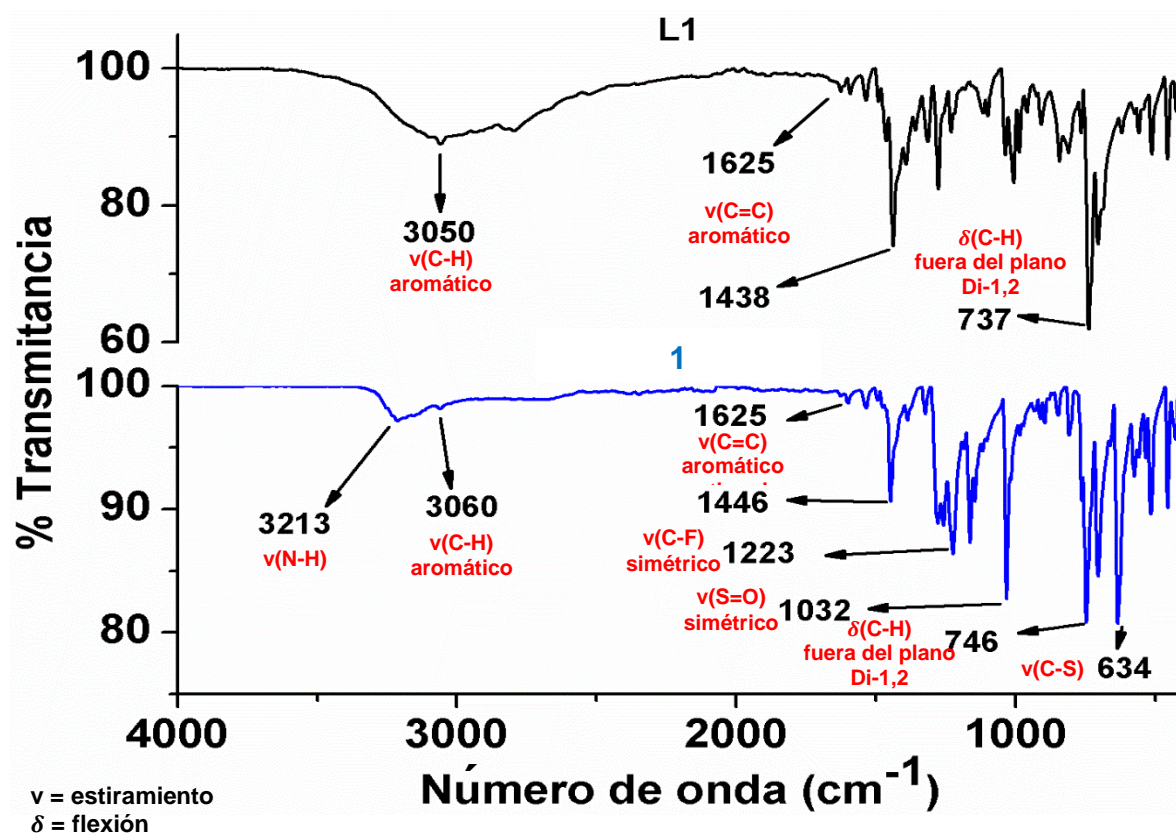


Figura 57. Espectros de Infrarrojo de L1 y 1 en estado sólido.

2.2.3.2 Espectros de infrarrojo de L2 y 2.

En el espectro de IR de **L2** (figura 58), los estiramientos C-H (aromático) están en 3040 cm^{-1} . En 2920 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} corresponde a los estiramientos C-H (alifático) asimétrico y simétrico de los metilenos, respectivamente. Los estiramientos C=C (aromático) están en 1613 cm^{-1} y 1440 cm^{-1} . Las flexiones aromáticas C-H fuera del plano en 806 cm^{-1} y 702 cm^{-1} indican una sustitución Di-1,3 correspondiente al fenileno central. Además, se observa una sustitución Di-1,2 en 742 cm^{-1} que corresponde a los benzimidazoles. Con respecto a **2**, las señales se encuentran desplazadas a energías mayores y se observan cuatro nuevas señales (figura 58). En 1250 cm^{-1} se encuentran los estiramientos C-N (aromático). El estiramiento simétrico C-F en 1222 cm^{-1} . En 1027 cm^{-1} y 635 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos S=O y C-S, respectivamente.

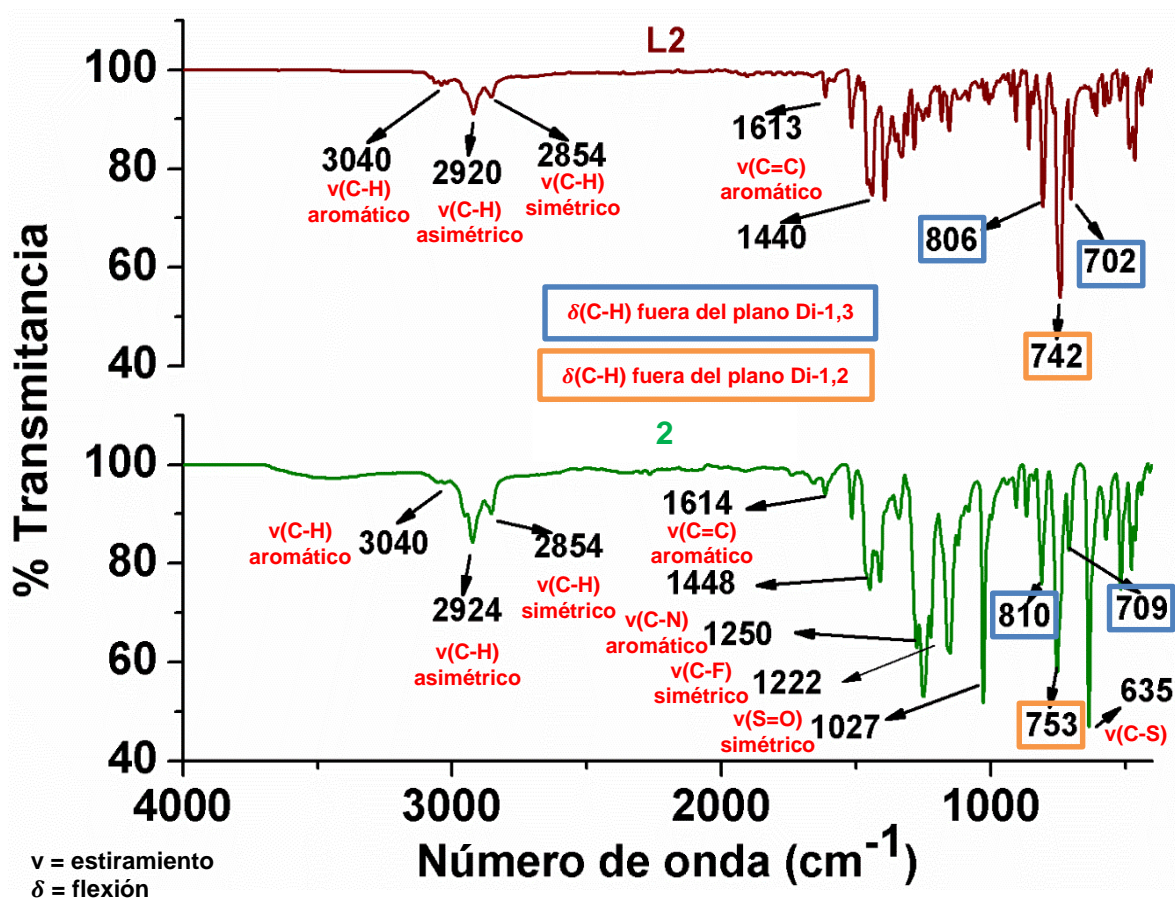
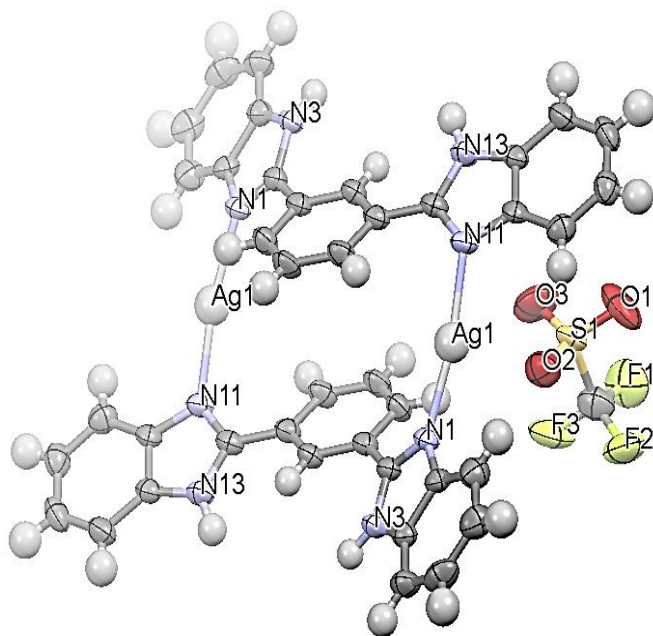
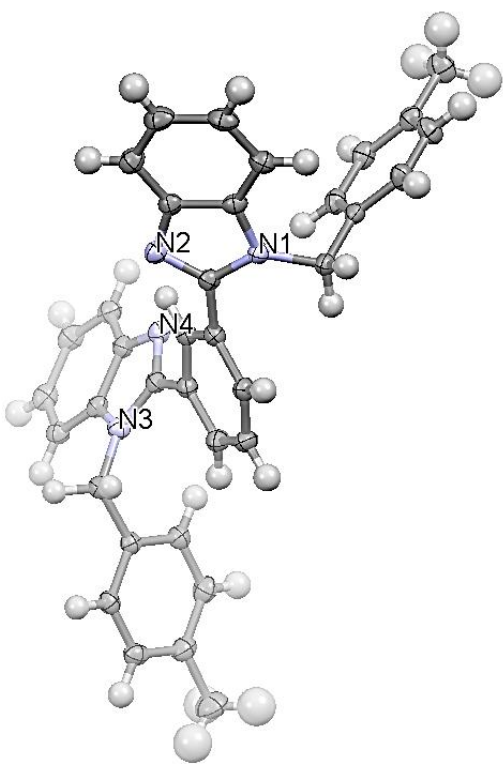
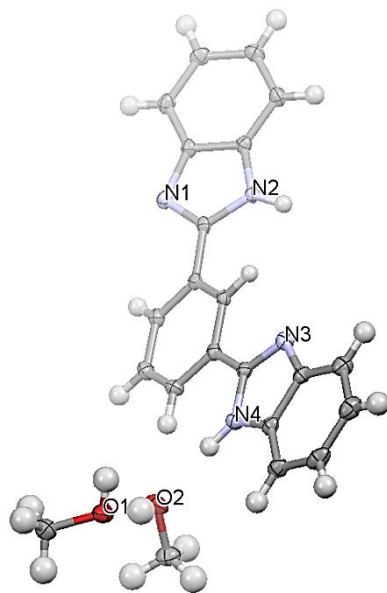
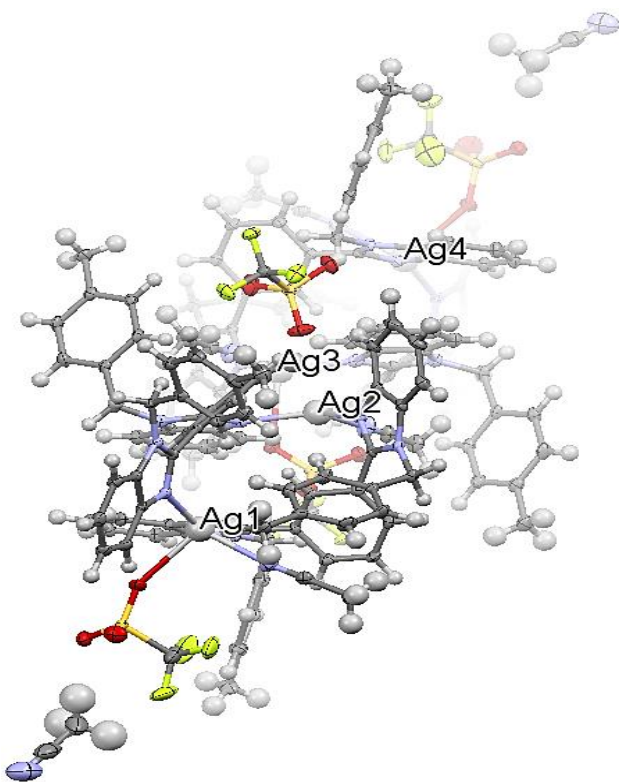


Figura 58. Espectros de Infrarrojo de **L2** y **2** en estado sólido.



CAPÍTULO 3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL.



3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MONOCRISTAL.

El presente capítulo es un estudio estructural de cuatro compuestos: los ligantes **L1-L2** y los complejos **1-2** (figura 59). Los datos cristalográficos de colección y refinamiento están compilados en la tabla 5.

Los monocristales de los ligantes **L1-L2** y complejos de plata **1-2** fueron obtenidos por evaporación lenta de disolvente a partir de disoluciones saturadas en acetonitrilo y metanol.

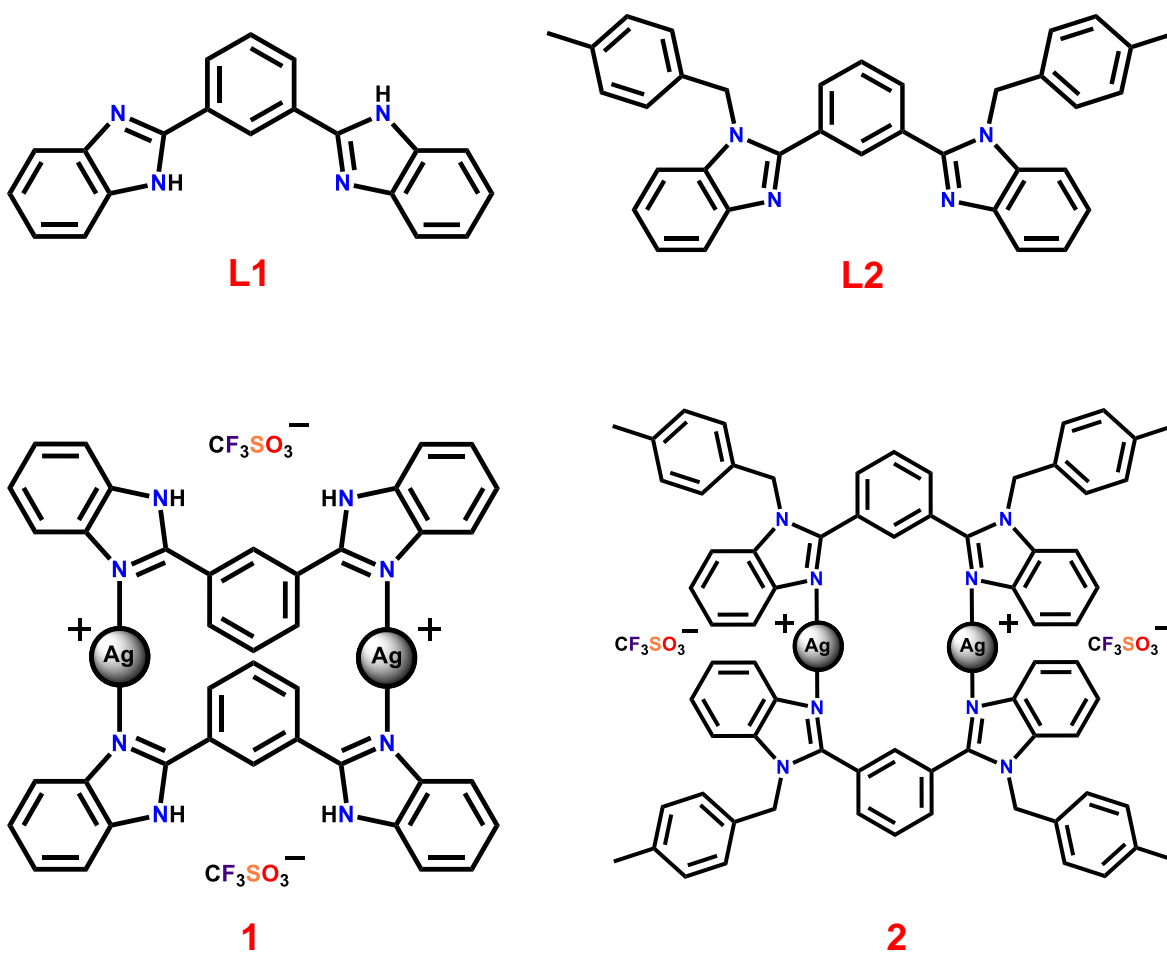


Figura 59. Compuestos cristalizados y sus estructuras químicas de **L1**, **L2**, **1** y **2**.

Los sistemas cristalinos son: **L1**, monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$; **L2**, ortorrómbico con un grupo espacial $P2_12_12_1$. Ambos ligantes presentan cuatro moléculas en la celda unitaria ($Z= 4$). Los complejos de plata, cristalizan en un sistema triclinico con un grupo espacial $P-1$, sin embargo, las celdas unitarias son diferentes. El complejo **1** presenta una molécula en la celda unitaria ($Z= 1$) y **2** contiene dos moléculas ($Z= 2$).

Los estudios estructurales para los cuatro compuestos se presentan a continuación e incluyen: a) conformación y estructura supramolecular de los ligantes **L1-L2**, b) descripción de las geometrías de coordinación de los centros metálicos, c) conformaciones, interacciones argentofílicas e interacciones intermoleculares en los complejos de plata.

Tabla 5. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de los ligantes **L1-L2** y complejos correspondientes de plata(I).

Compuestos	L1	L2	1	2
Fórmula	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	C ₃₆ H ₃₀ N ₄	C ₄₂ H ₂₆ Ag ₂ F ₆ N ₆ O ₆ S ₂	C ₁₆₀ H ₁₃₈ Ag ₄ F ₁₂ N ₂₂ O ₁₂ S ₄
M	374.43	518.64	1134.58	3348.64
T(K)	100(2)	100(2)	298	100(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P-1
a(Å)	9.8926(5)	9.4657(3)	10.3197(10)	11.1378(7)
b(Å)	20.3533(10)	15.5390(5)	10.3908(10)	25.9942(17)
c(Å)	9.4625(5)	19.0490(6)	10.7881(11)	28.2054(19)
α(°)	90	90	73.844(2)	111.9000(10)
β(°)	94.2478(10)	90	68.192(2)	99.8079(11)
γ(°)	90	90	81.787(2)	94.8881(12)
v(Å ³)	1900.01(17)	2801.87(15)	1030.59(18)	7366.5(8)
Z	4	4	1	2
ρ (mg m ⁻³)	1.309	1.229	1.828	1.510
μ (mm ⁻¹)	0.086	0.564	1.140	0.666
F(000)	792	1096	564	3416
Tamaño de cristal (mm ³)	0.396x0.275x0.206	0.280x0.202x0.114	0.302x0.127x0.088	0.364x0.152x0.100
Intervalo θ(°)	2.001 a 27.407	3.671 a 70.061	2.097 a 25.333	0.856 a 27.446
T _{min} , T _{max}	0.708, 0.746	0.677, 0.753	0.657, 0.745	0.638, 0.746
Reflecciones colectadas	20692	42103	11475	156437
Reflección independiente, R _{int}	4325, 0.0227	5256, 0.0355	3730, 0.0541	33686, 0.0401
Datos / restricciones / parámetros	4325 / 5 / 267	5256 / 0 / 363	3730 / 116 / 332	33686 / 2441 / 2418
Bondad del ajuste en F ²	1.040	1.064	1.034	1.064
R ₁ , wR ₂ ^b (I ≥ 2σ(I))	0.0367, 0.0931	0.0284, 0.0750	0.0473, 0.1290	0.0352, 0.0848
R ₁ , wR ₂ ^b (para todos los datos)	0.0407, 0.0963	0.0292, 0.0758	0.0613, 0.1436	0.0459, 0.0909
Δρ _{min,max} [e Å ⁻³]	-0.219, 0.312	-0.167, 0.187	-0.805, 1.195	-0.746, 1.162

3.1.1 Descripción cristalográfica de L1.

L1 cristalizó en forma de solvato de metanol (figura 60A). Las moléculas de metanol forman enlaces de hidrógeno con **L1** del tipo O(1)-H(1)···N(3), O(2)-H(2)···O(1) y N(4)-H(4A)···O(2) (figura 60B). Adicionalmente, el cristal está estabilizado con enlaces de hidrógeno interligante del tipo N(2)-H(2B)···N(1) (figura 60C). En la tabla 6, están enlistadas las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, esos valores se encuentran dentro de los límites establecidos para esa interacción⁷. La estructura cristalina de **L1** se extiende en una red 1-D a través de interacciones del tipo π-π de los grupos imidazol. Las redes dimensionales son formadas por diferentes tipos de interacciones como interacciones π-π y enlaces de hidrógeno^{11,22,35}. La distancia entre centroide-centroide es de 3.633 Å (figura 60D).

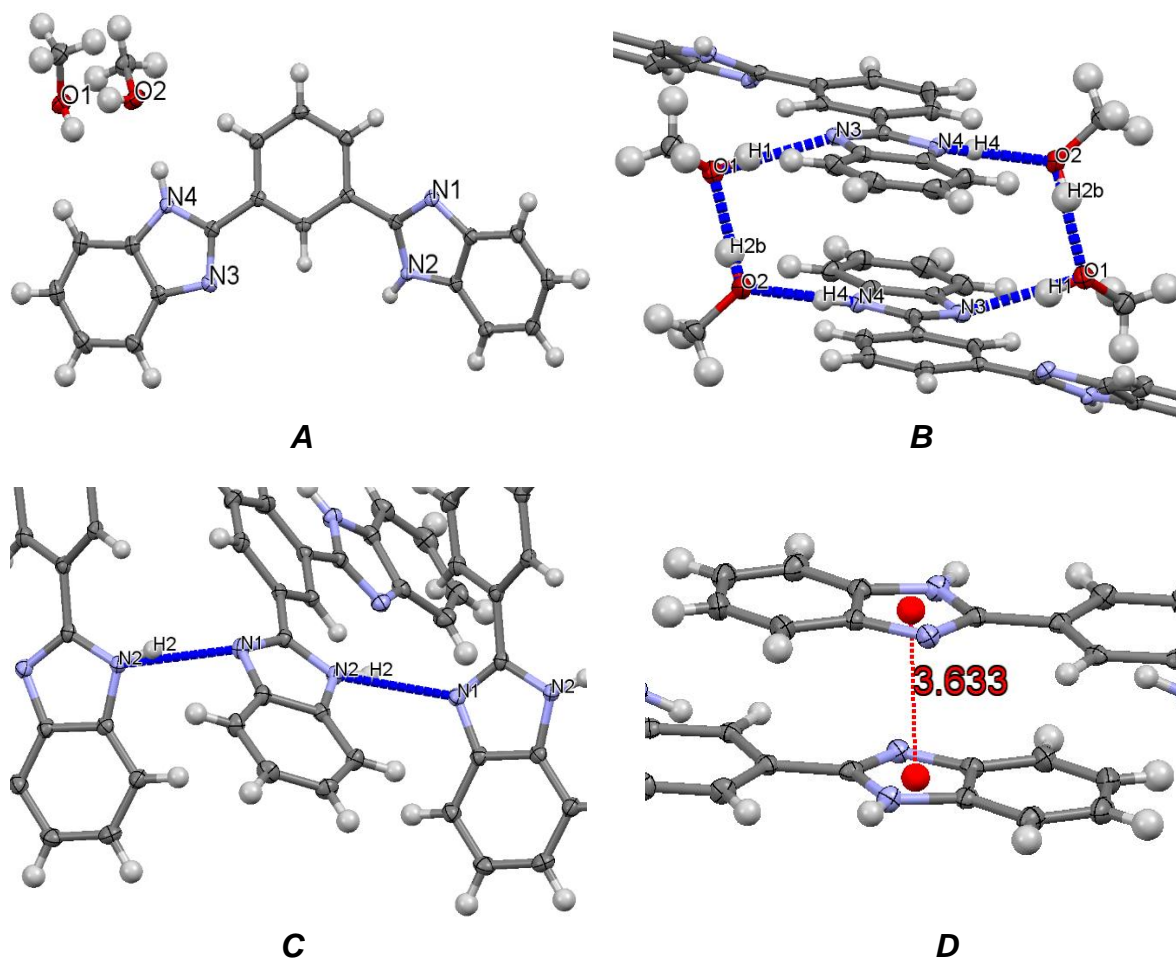


Figura 60. A. Estructura cristalina de **L1**. B. Enlaces de hidrógeno entre **L1**-disolvente. C. Enlaces de hidrógeno interligante **L1-L1**. D. Interacción π - π intermolecular en **L1**.

Tabla 6. Enlaces de hidrógeno en **L1**.

D-H...A	Distancia (Å)			Ángulo (°) <(DHA)
	D-H	H...A	D...A	
O(1)-H(1)...N(3)	0.843(14)	1.964(14)	2.7967(13)	169.3(17)
O(2)-H(2)...O(1)	0.850(14)	1.823(14)	2.6672(13)	171.7(18)
N(2)-H(2B)...N(1)	0.875(9)	2.028(10)	2.8633(12)	159.3(12)
N(4)-H(4A)...O(2)	0.871(10)	1.869(10)	2.7347(13)	171.9(14)

Los anillos de benzimidazol están distorsionados de la planaridad comparados con el fenileno central. Los ángulos de torsión son -3.80° y 26.81° (figura 61).

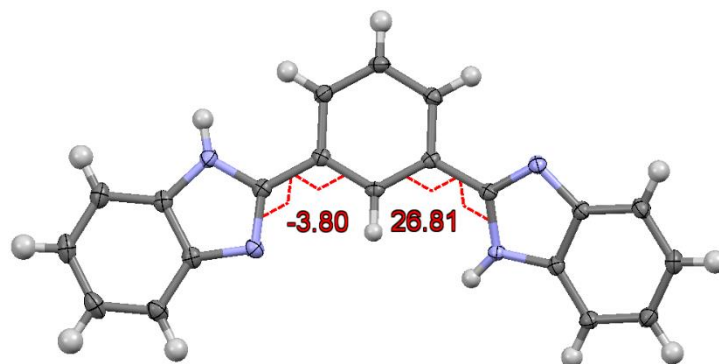


Figura 61. Ángulos de torsión en los anillos de benzimidazol en **L1**.

El empaquetamiento cristalino de **L1** se muestra en la figura 62, visto bajo el eje *a*, donde se observan 4 moléculas de **L1** con 8 moléculas de metanol.

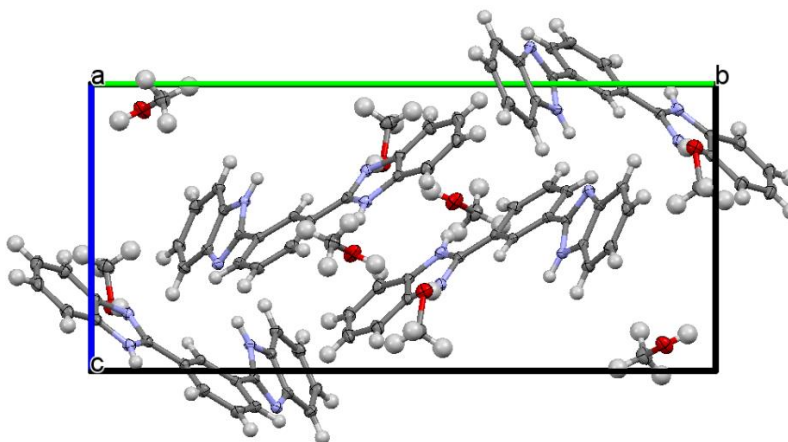


Figura 62. Empaquetamiento cristalino de **L1** visto bajo el eje *a*.

3.1.2 Descripción cristalográfica de **L2**.

Una perspectiva molecular del cristal de **L2** se muestra en la figura 63. El arreglo cristalino está formado por múltiples interacciones C-H... π interligante contribuyendo a la estabilidad del cristal⁴⁹. En la figura 64 se muestran algunas interacciones C-H... π interligante resumiendo las distancias y ángulos en la tabla 7.

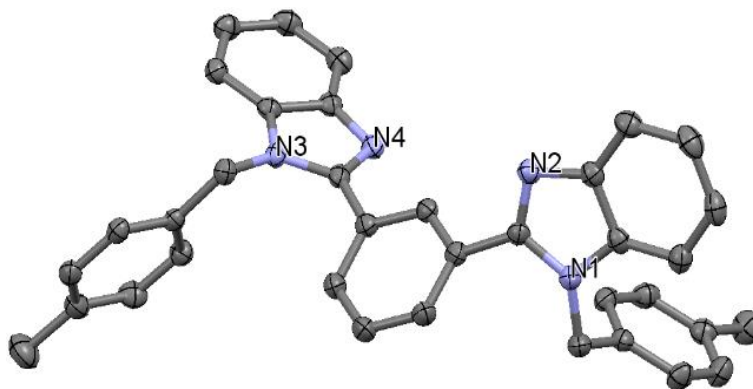


Figura 63. Estructura cristalina de **L2**, los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

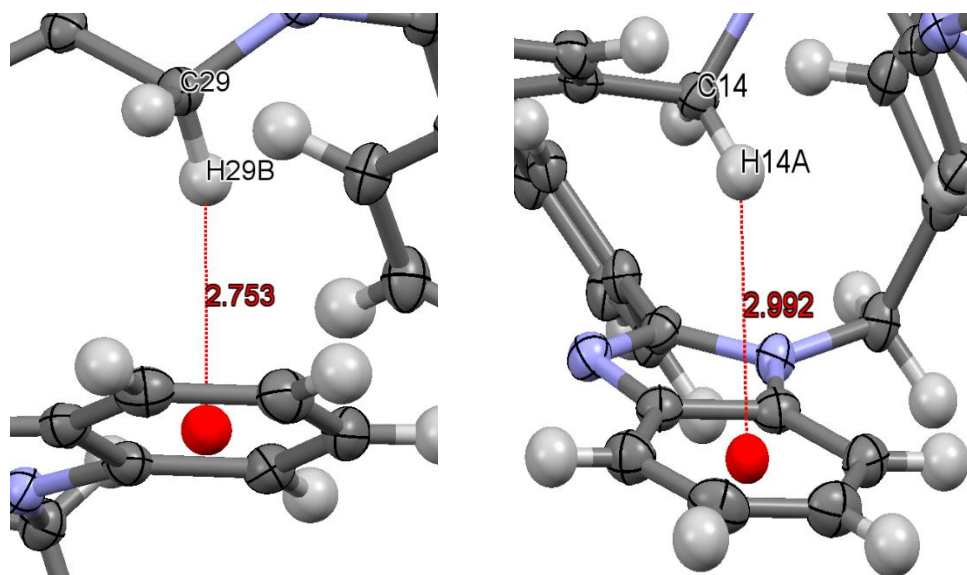


Figura 64. Interacciones C-H... π interligante en **L2**.

Tabla 7. Interacciones C-H... π en **L2**.

C-H... π	Distancia (Å)		Ángulo (°) <(CH π)
	C... π	H... π	
C(14)-H(14A)...Cg(4)	3.674	2.992	127.04
C(29)-H(29B)...Cg(6)	3.431	2.753	126.14

Los anillos de benzimidazol se encuentran fuera del plano del fenileno central con ángulos de torsión de 48.87° y 40.28° (figura 65A). Los grupos xililos están orientados en forma *anti* (figura 65B).

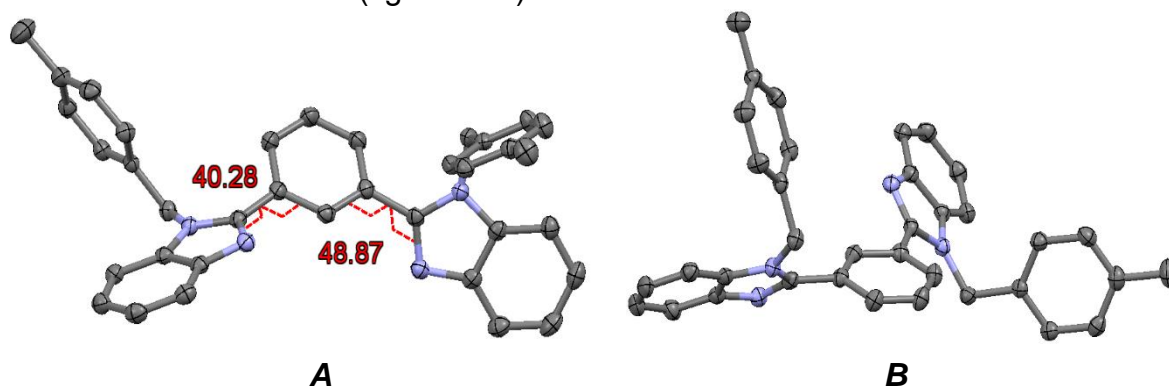


Figura 65. A. Ángulos de torsión en **L2**. B. Posición *anti* de los grupos xililos en **L2**. En ambas imágenes fueron omitidos los átomos de hidrógeno.

El empaquetamiento cristalino de **L2** se muestra en la figura 66, visto bajo el eje *b*. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar mayor claridad en el empaquetamiento cristalino observando 4 moléculas de **L2**.

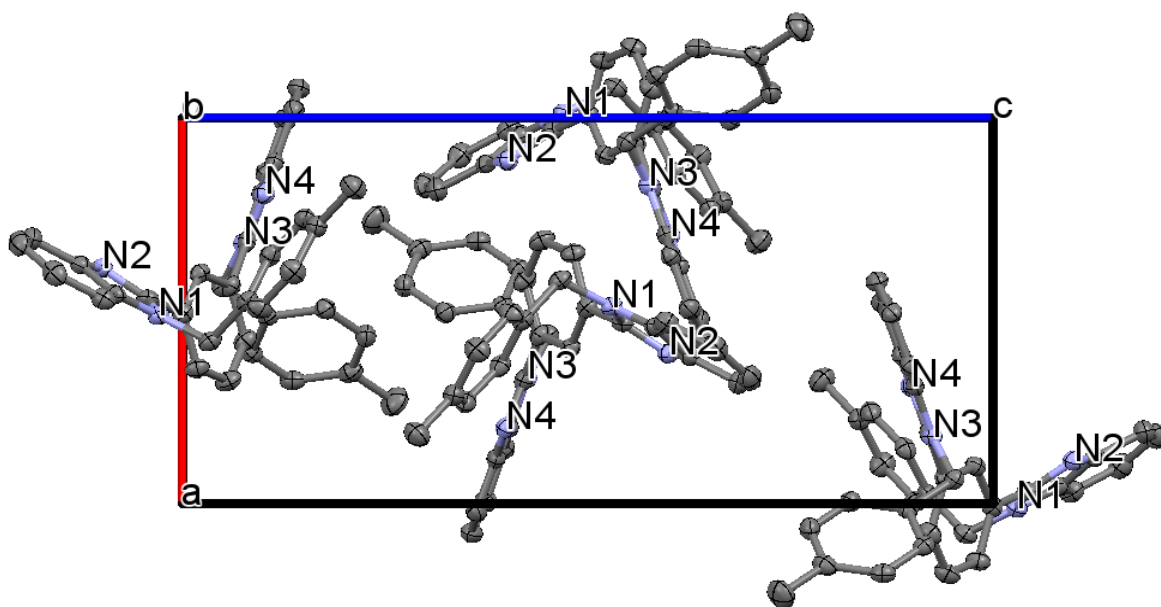


Figura 66. Empaquetamiento cristalino de **L2**, visto bajo el eje *b*. Átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar mayor claridad.

3.1.3 Descripción cristalográfica de 1.

El complejo **1** está constituido por un macrociclo rectangular del tipo [2:2] centrosimétrico (figura 67A) conteniendo 16 átomos (figura 67B). La formación de macrociclos con Ag^+ es común y se ha observado macrociclos rectangulares heteronucleares compuestos con diferentes números de átomos^{11,16,22,28,36,37,39,50}. Los átomos de plata (I) presentan una geometría lineal del tipo N(1)-Ag-N(11) (tabla 8).

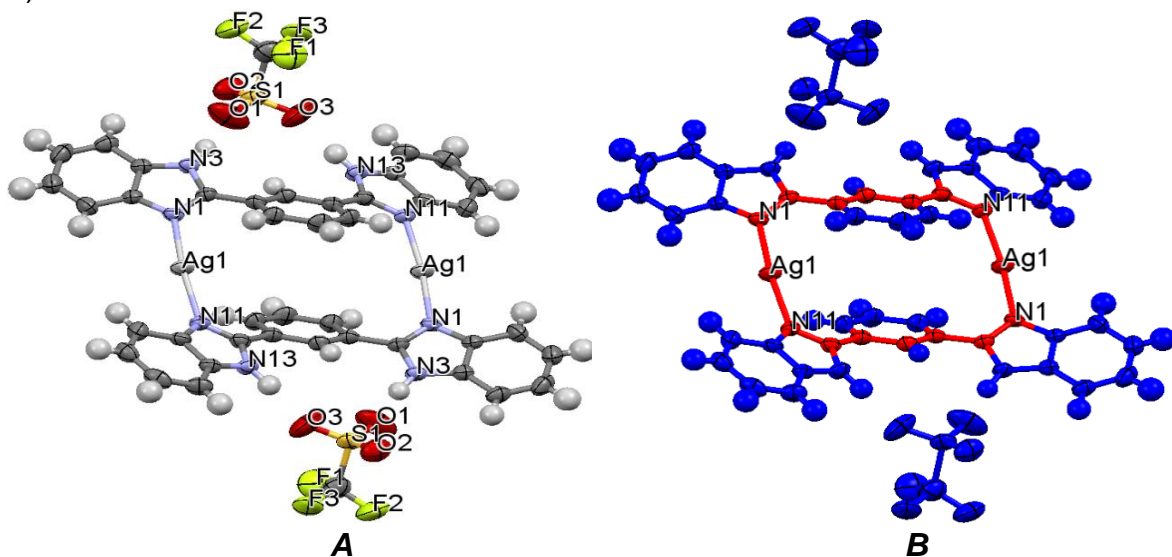


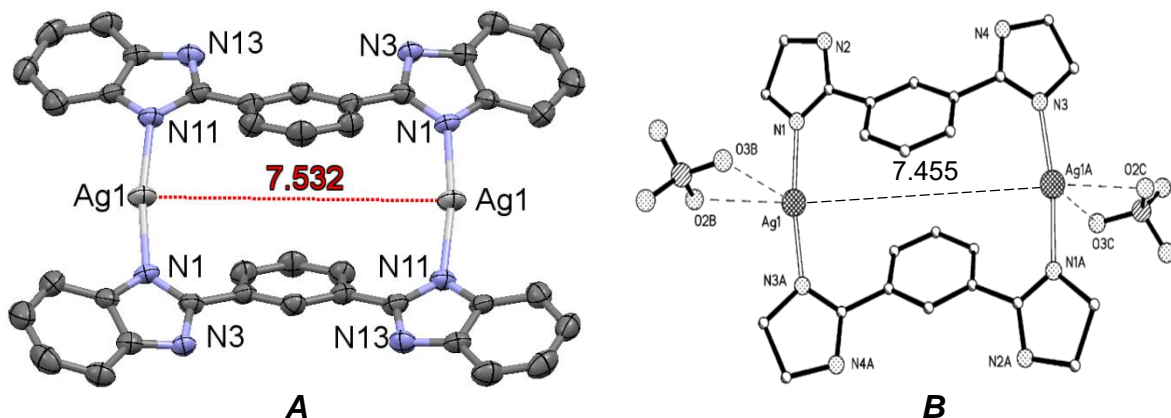
Figura 67. A. Estructura cristalina de **1**. B. Formación de macrociclo de 16 miembros en **1**.

Tabla 8. Datos del ambiente de coordinación del átomo de plata en **1**.

N-Ag-N	Distancia (Å)		Ángulo (°) <(NAgN)
	N(1)···Ag(1)	Ag(1)···N(11)	
N(1)-Ag(1)-N(11)	2.111	2.120	170.76

Las distancias y ángulos de Ag-N en **1** son usualmente encontradas en macrociclos con distancias de 2.076-2.197 Å y ángulos 161.06-176.3°^{11,16,33,36,37,39,50}.

La distancia transanular Ag···Ag en el macrociclo es 7.532 Å (figura 68A), la cual es considerablemente más grande para la distancia definida en una interacción argentofílica (<3.44 Å, interacción argentofílica)¹³. La distancia Ag···Ag en el macrociclo sintetizado por Ren y colaboradores¹⁶ (macrociclo de 16 miembros) es de 7.455 Å, distancia más corta con imidazoles (figura 68B). Sin embargo, la diferencia entre las distancias no es significativa (0.077 Å) y se observa el centrosimétrico rectangular del tipo [2:2] en ambos complejos.



La distancia centroide-centroide en los fenilenos centrales de **1** es de 4.136 Å, estabilizado al macrociclo (figura 69A). El complejo de Ren y colabores exhibe una distancia π - π intramolecular de 3.765 Å (figura 69B).

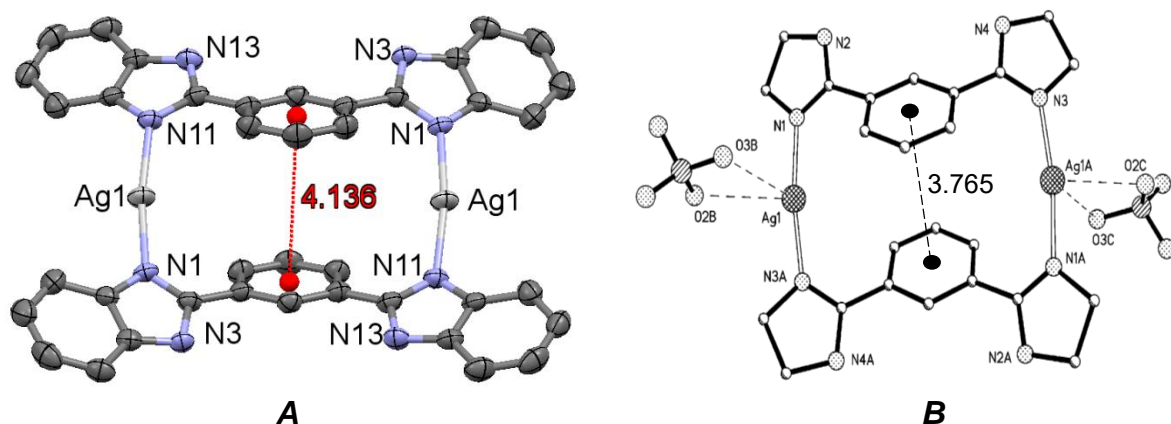


Figura 69. A. Distancia centroide-centroide en **1**. B. Distancia centroide-centroide en macrociclo por Ren y colaboradores¹⁶.

Existen interacciones π - π intermoleculares entre anillos de benzimidazol con distancias entre centroides de 3.538 Å (figura 70), lo que resulta un polímero 1-D interconectado (figura 71).

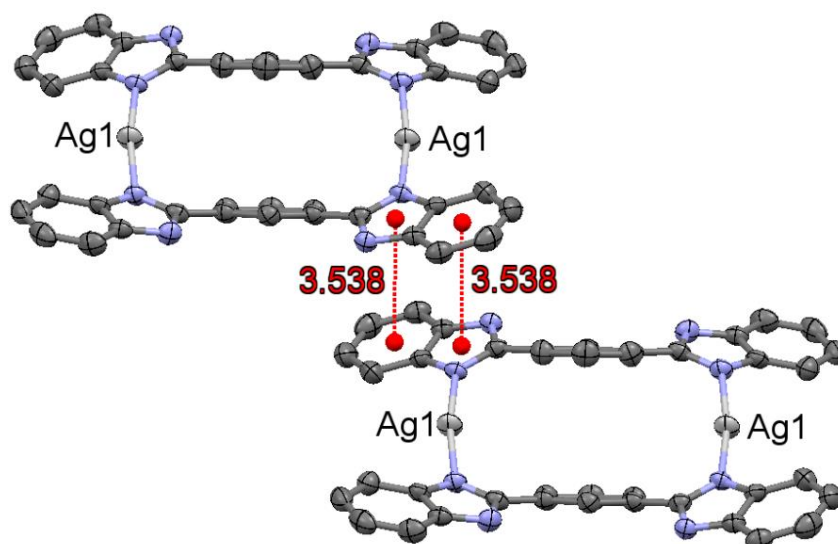


Figura 70. Interacción π - π intermolecular en **1**.

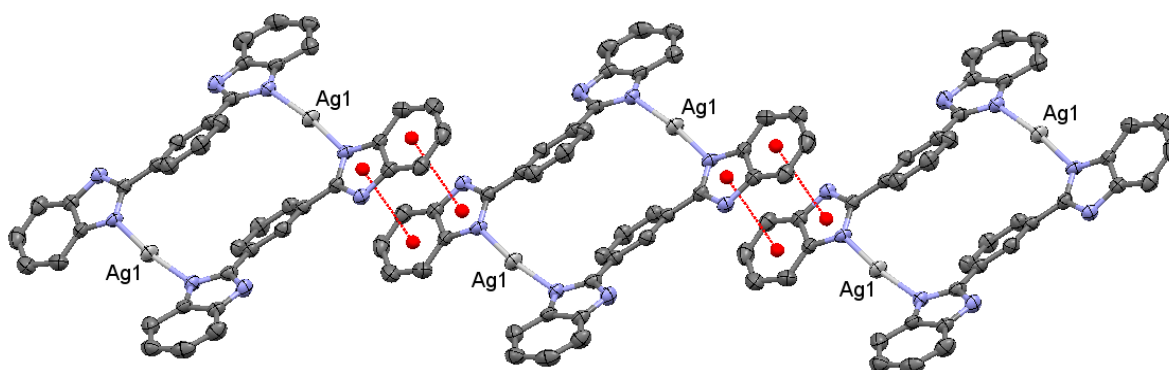


Figura 71. Cadena 1-D de macrociclos a través de interacciones π - π intermolecular en **1**.

La interconectividad de los complejos dinucleares de plata con interacciones π - π se ha observado en el complejo $[Ag_2(C4BIm)_2]^{2+}$ (C4BIm= 1,4-bis-(2-benzimidazolil)butano) reportado por Chen y colaboradores (figura 72)³⁷.

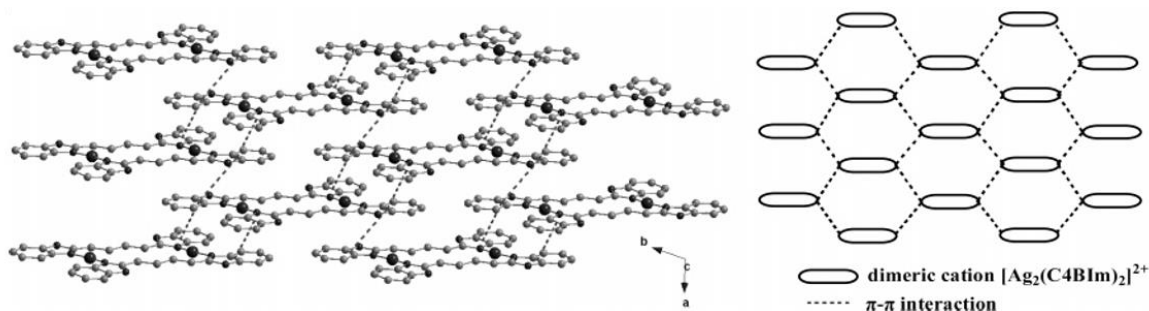


Figura 72. Interconectividad de $[Ag_2(C4BIm)_2]^{2+}$ con interacciones π - π ³⁷.

Cada átomo de plata(I) presenta una interacción débil del tipo $\text{Ag}(1)\cdots\text{O}(2)$ a larga distancia (2.774 Å) con el anión triflato. Los complejos dicatiónicos $[\text{Ag}_2(\text{L}1)_2]^{+2}$ están interconectados con los aniones a través de las interacciones $\text{Ag}(1)\cdots\text{O}(2)$ y enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N}(3)\text{-H}(3)\cdots\text{O}(1)$ y $\text{N}(13)\text{-H}(13)\cdots\text{O}(3)$ extendiendo una cadena 1-D (figura 73). Las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno se resumen en la tabla 9 y se muestran en la figura 74 para dar mayor claridad este tipo de interacción.

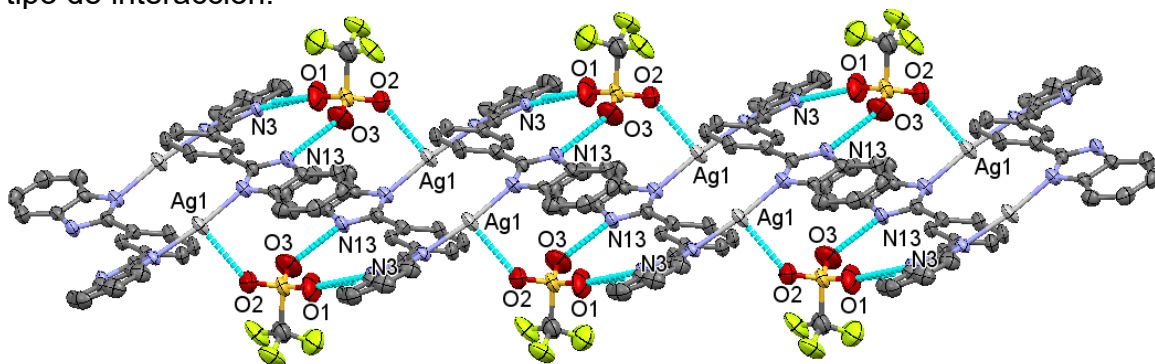


Figura 73. Cadena 1-D de macrociclos a través de $\text{Ag}(1)\cdots\text{O}(2)$ y enlaces de hidrógeno en **1**. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

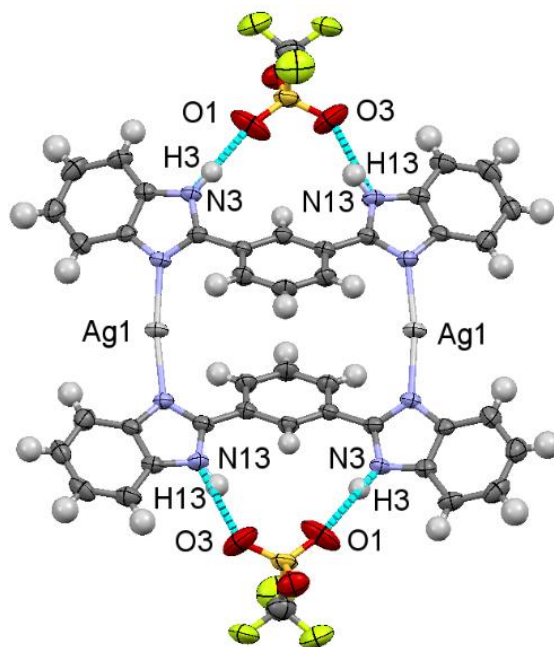


Figura 74. Enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{O}$ en **1**.

Tabla 9. Enlaces de hidrógeno en **1**.

D-H⋯A	Distancia (Å)			Ángulo (°) ∠(DHA)
	D-H	H⋯A	D⋯A	
N(3)-H(3)⋯O(1)	0.894(10)	1.924(18)	2.785(6)	161(4)
N(13)-H(13)⋯O(3)	0.897(10)	1.96(2)	2.796(6)	155(5)

El macrociclo $[Ag_2(BBP)_2SO_4 \cdot 2H_2O]$ (BBP= 3,5-bis(2'-benzimidazol)piridina) (figura 75A) reportado por Tong y colaboradores, exhibe enlaces de hidrógeno con distancias y ángulos semejantes a **1** (tabla 10)²². Además, el ion sulfato interconecta a los complejos dinucleares a través de enlaces de hidrógeno formando una cadena 2-D (figura 75B).

Tabla 10. Enlaces de hidrógeno en $[Ag_2(BBP)_2SO_4 \cdot 2H_2O]$ ²².

D-H...A	Distancia (Å)		Ángulo (°)	
	D-H	H...A	D...A	<(DHA)
N(8)-H(8)...O(1)	0.86	1.89	2.74	166
N(2)-H(2)...O(4)	0.86	1.90	2.76	173
N(4)-H(4)...O(3)	0.86	1.98	2.76	149

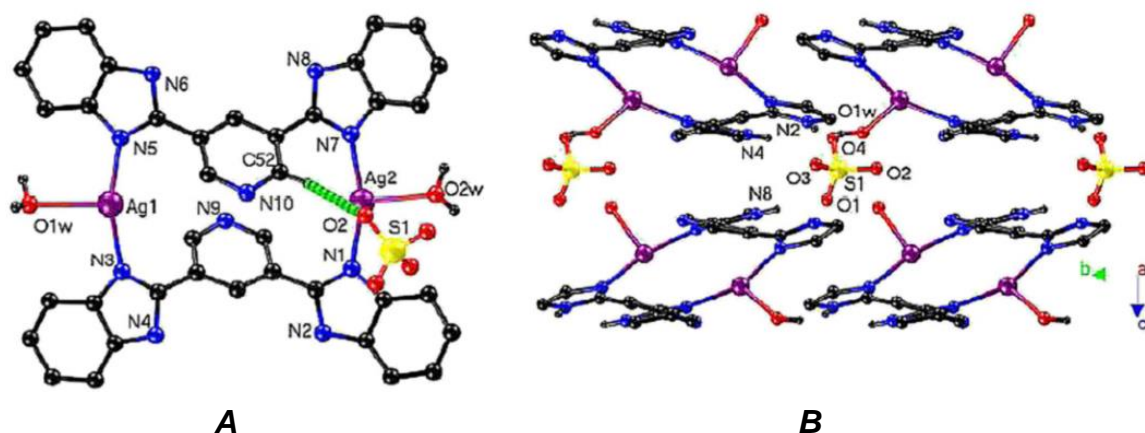


Figura 75. A. Estructura molecular de $[Ag_2(BBP)_2SO_4 \cdot 2H_2O]$. B. Cadena 2-D a través de enlaces de hidrógeno en $[Ag_2(BBP)_2SO_4 \cdot 2H_2O]$ ²².

El empaquetamiento cristalino de **1** se muestra en la figura 76, visto bajo el eje c^* . La unión de los fragmentos dentro de la celda unitaria forma una molécula de **1**.

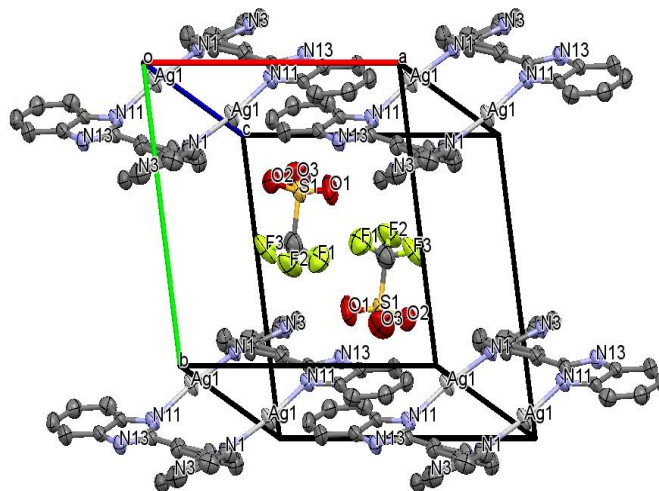


Figura 76. Empaquetamiento cristalino de **1** visto bajo el eje c^* .

3.1.4 Descripción cristalográfica de 2.

A partir de la estructura cristalina, la fórmula general del compuesto **2** es $[\text{Ag}_2(\text{L2})_2(\text{TfO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{CH}_3\text{CN}$. El complejo es un macrociclo dimérico [2:2] neutro. El cristal muestra dos complejos cristalográficamente independientes (figura 77) que contiene 3 átomos de plata con geometría tetraédrica distorsionada en diferentes grados y 1 átomo de plata con geometría trigonal plana distorsionada. Los átomos de plata tienen la esfera de coordinación común $[\text{AgN}_3\text{O}]$ constituidas por dos diferentes ligantes de **L2**, una molécula de acetonitrilo y un anión triflato.

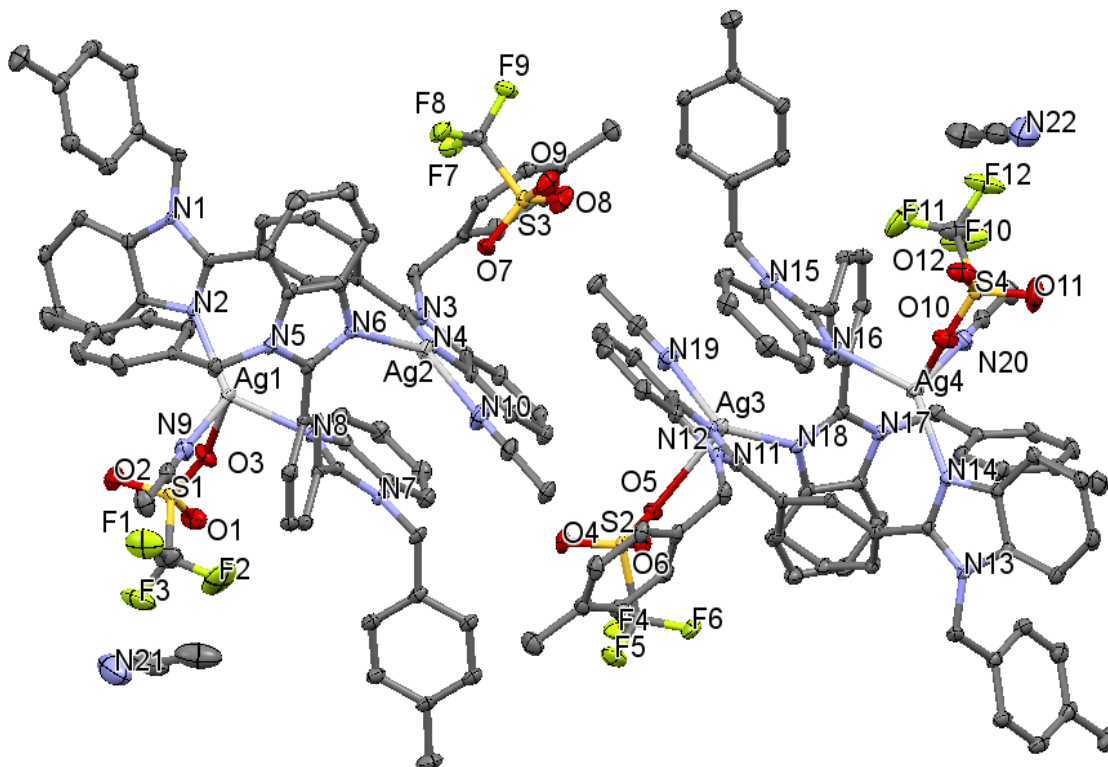


Figura 77. Estructura cristalina de **2**. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

La principal diferencia entre los dos complejos cristalográficamente distintos es el ambiente de coordinación que presenta cada átomo de plata. Los átomos Ag(1), Ag(3) y Ag(4) están coordinados a los mismos ligandos con una geometría tetraédrica distorsionada (figura 78A), sin embargo, las distancias entre ligandos y centro metálico difieren entre cada átomo de plata. En el caso de Ag(2), tiene una interacción débil con el ion triflato del tipo $\text{Ag}(2)\cdots\text{O}(7)$ debido a que la distancia es de 2.815 Å (distancia considerada como interacción débil)⁵¹. Esta interacción perturba la geometría trigonal plana de Ag(2) (figura 78B). La tabla 11 contiene las distancias seleccionadas alrededor de los cuatro átomos de plata(1).

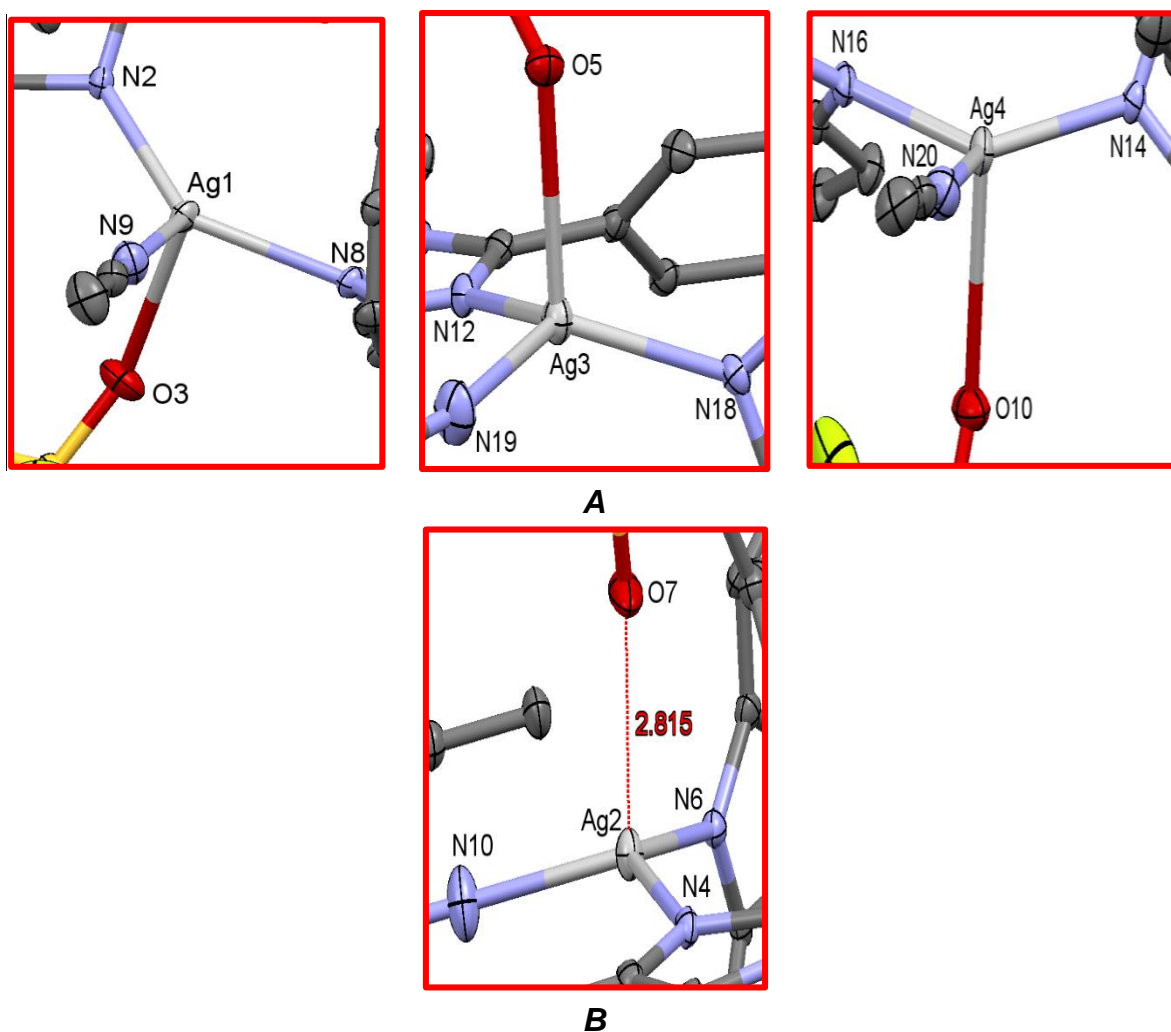


Figura 78. A. Geometría tetraédrica distorsionada para Ag(1), Ag(3) y Ag(4) en **2**. **B.** Geometría trigonal plana distorsionada para Ag(2) en **2**. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

Tabla 11. Longitud de enlace (Å) entre plata-ligante en **2**.

Distancia (Å)							
Ag(1)-N(2)	2.227	Ag(2)-N(4)	2.234	Ag(3)-N(12)	2.230	Ag(4)-N(14)	2.234
Ag(1)-N(8)	2.254	Ag(2)-N(6)	2.259	Ag(3)-N(18)	2.250	Ag(4)-N(16)	2.246
Ag(1)-O(3)	2.613	Ag(2)-O(7)	2.815	Ag(3)-O(5)	2.630	Ag(4)-O(10)	2.571
Ag(1)-N(9)	2.334	Ag(2)-N(10)	2.279	Ag(3)-N(19)	2.286	Ag(4)-N(20)	2.319

En la figura 79 se muestra los átomos de plata en su radio de Van der Waals donde las esferas de estos átomos de Ag no se traslapan entre sí debido a que las distancias Ag...Ag son mayores a 3.44 Å.

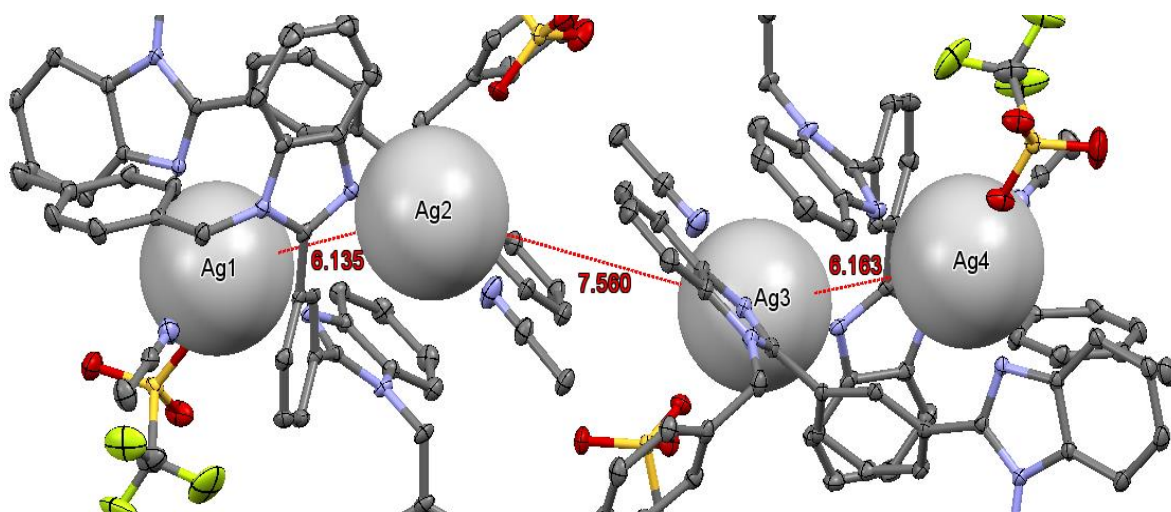


Figura 79. Distancia entre los átomos de plata en **2**.

El crecimiento del cristal de **2** es a través de múltiples interacciones del tipo C-H... π mostrando en la figura 80 algunas de ellas. Las distancias y ángulos de las interacciones C-H... π se resumen en la tabla 12.

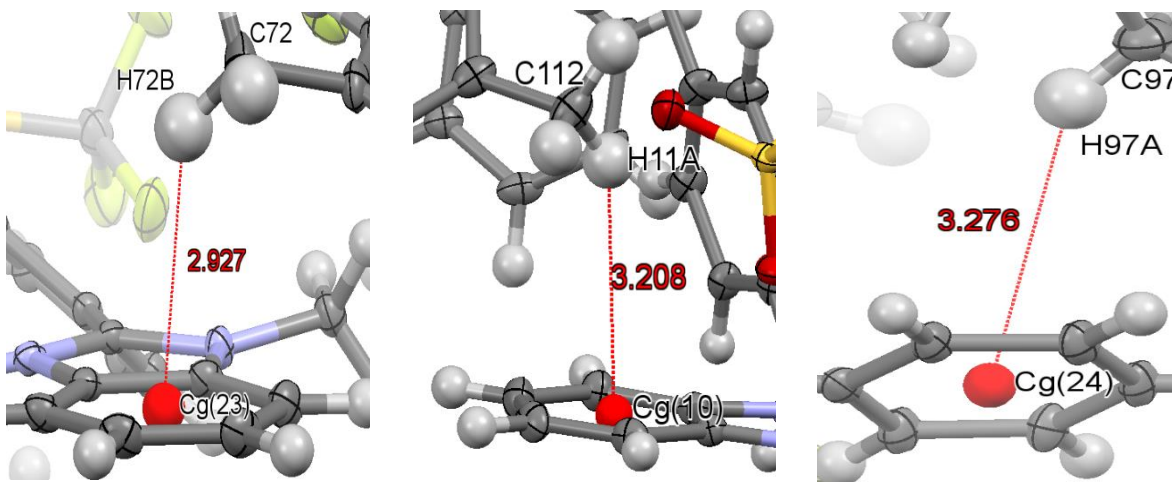


Figura 80. Interacciones C-H... π intermoleculares en **2**.

Tabla 12. Interacciones C-H... π en **2**.

C-H... π	Distancia (Å)		Ángulo (°) <(CH π)
	C... π	H... π	
C(112)-H(11A)...C(10)	3.774	3.208	118.40
C(72)-H(72B)...Cg(23)	3.729	2.927	139.73
C(97)-H(97A)...Cg(24)	4.120	3.276	145.29

El empaquetamiento cristalino de **2** se muestra en la figura 81, visto bajo el eje a. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para dar mayor claridad en el empaquetamiento cristalino observando 2 moléculas de $[\text{Ag}_4(\text{L}2)_4(\text{TfO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{CH}_3\text{CN})_2$.

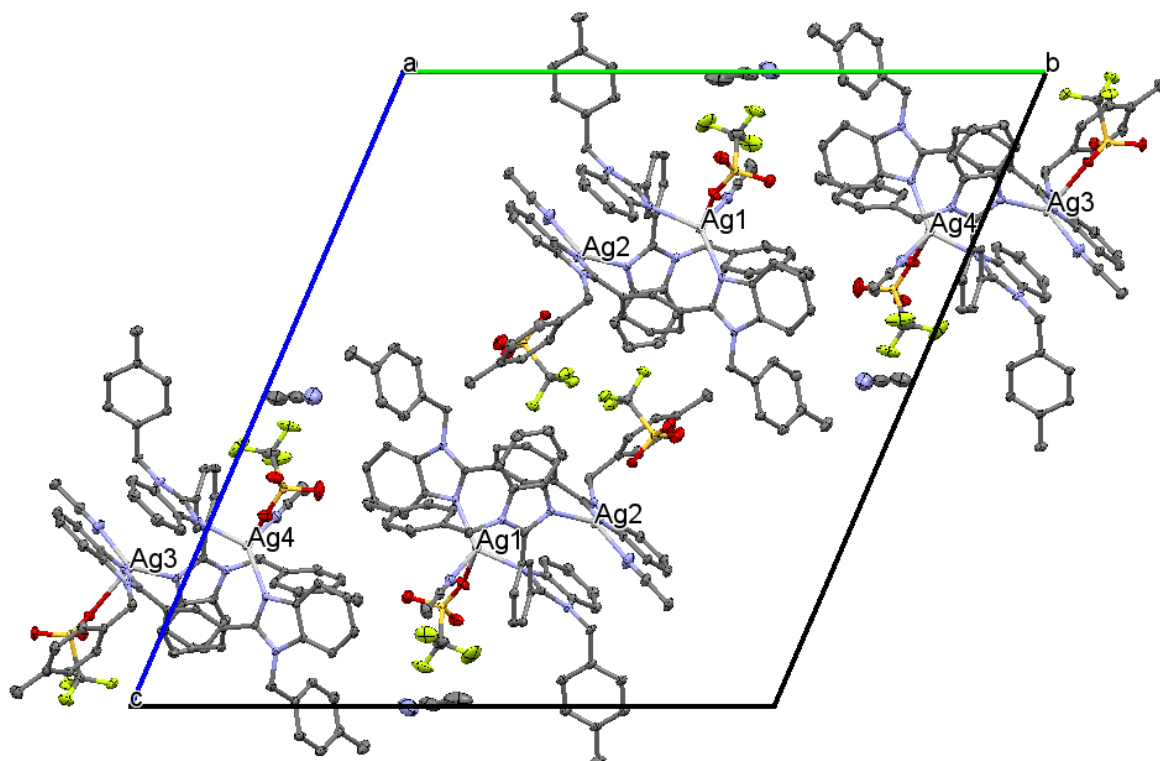
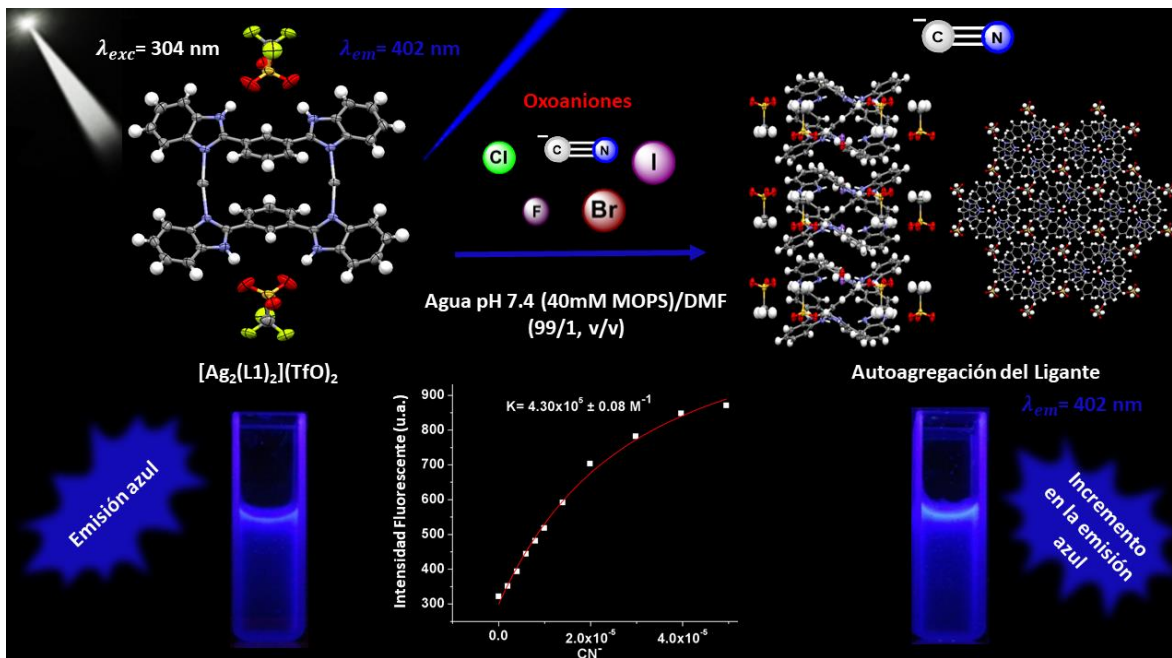
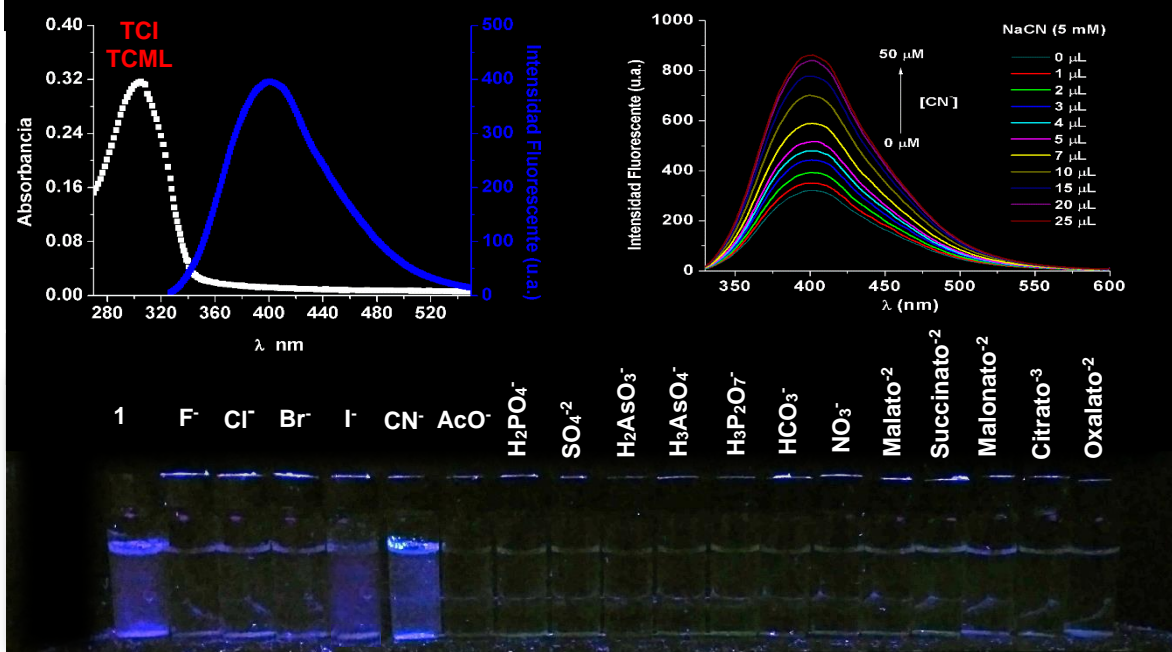


Figura 81. Empaquetamiento cristalino de 2 visto bajo el eje a.

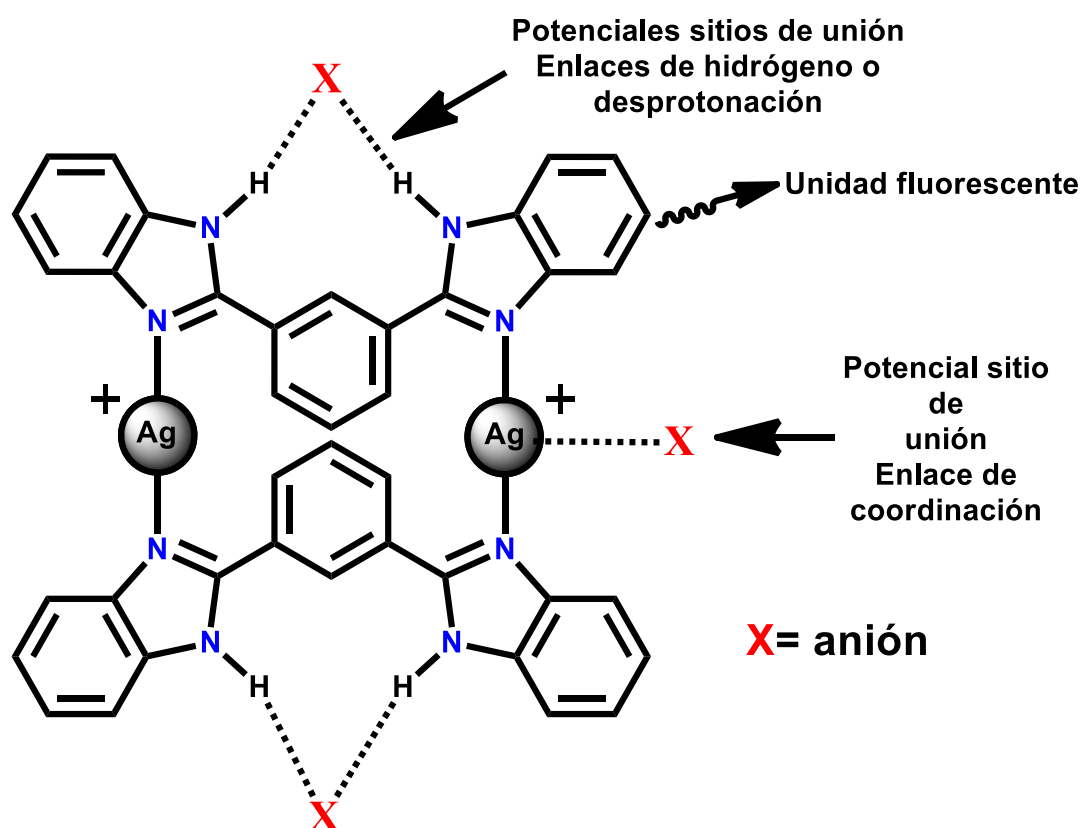


CAPÍTULO 4. RECONOCIMIENTO MOLECULAR.



4.1 RECONOCIMIENTO MOLECULAR.

A partir de la estructura cristalina del complejo **1**, se puede observar dos pares de grupos NH convergentes en la segunda esfera de coordinación (figura 82), los cuales forman enlaces de hidrógenos con el anión triflato. Esta interacción es relevante y promisoria debido a la pobre basicidad de este anión. Adicionalmente los dos centros metálicos pueden expandir su número de coordinación y unirse a especies aniónicas. Considerando estos aspectos estructurales junto con su carácter dicatiónico, que puede contribuir a la asociación metalorreceptor-anión por interacciones electrostáticas, se estudió las propiedades fotofísicas de **1** y su uso como sensor de una serie extensa de aniones (halogenuros, CN^- y oxoaniones) en un medio acuoso neutro, con el propósito de estudiar la multidetección de aniones utilizando un mismo metalorreceptor.



*Figura 82. Potenciales sitios de unión del complejo **1** con aniones.*

La parte experimental del reconocimiento molecular consistió en preparar una solución stock del compuesto **1** de concentración 1.0 mM en DMF, de la cual, se tomó una alícuota de 25 μL y se colocó en una celda de cuarzo con 2475 μL de una solución acuosa de MOPS 40.0 mM a pH 7.0. La concentración de **1** en la celda es de 10.0 μM y se obtuvo su espectro de absorción y emisión ($\lambda_{exc} = 304 \text{ nm}$). Posteriormente, se realizó la titulación con adiciones de alícuotas de 1 μL , 2 μL , 3 μL , 4 μL , 5 μL , 7 μL , 10 μL , 15 μL , 20 μL y 25 μL de la solución stock de un anión. Las sales de sodio de los aniones usados en este estudio se copilan en la tabla 13. Después de cada adición se obtuvo sus respectivos espectros de absorción y emisión.

Tabla 13. Aniones utilizados en las titulaciones en medio acuoso a pH 7.0.

Analitos	[mM]	Pureza-Distribuidor	Analitos	[mM]	Pureza-Distribuidor
NaCN	5.0	98% - Sigma Aldrich	Na ₂ SO ₄	20.0	≥99% - Tecsiquim
NaF	5.0	≥99% - Sigma Aldrich	NaH ₂ PO ₄ ·7H ₂ O	20.0	≥98% - Tecsiquim
NaCl	5.0	≥99% - Sigma Aldrich	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	20.0	≥99% - Sigma Aldrich
NaBr	5.0	≥99% - Sigma Aldrich	NaAsO ₂	20.0	≥99% - J. T. Baker
NaI	5.0	≥99.5% - Sigma Aldrich	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	20.0	98.5% - Merck
NaAcO	20.0	99% - Sigma Aldrich	Citrato de sodio·2H ₂ O	10.0	≥99% - Sigma Aldrich
NaHCO ₃	20.0	≥99.7% - Tecsiquim	Malato de sodio	10.0	≥99% - Sigma Aldrich
NaNO ₃	20.0	≥99% - Tecsiquim	Malonato de sodio	10.0	≥99.7% - Sigma Aldrich
Na ₂ SO ₄	20.0	≥99% - Tecsiquim	Oxalato de sodio	10.0	≥99.5% - Sigma Aldrich
NaH ₂ PO ₄ ·7H ₂ O	20.0	≥98% - Tecsiquim	Succinato de sodio·6H ₂ O	10.0	≥99% - Sigma Aldrich

4.1.1 Propiedades Fotofísicas de **1** y **2**.

Las propiedades fotofísicas de los complejos **1-2** en diferentes disolventes orgánicos y agua fueron estudiadas por espectroscopía de UV-Vis y fluorescencia. La figura 83 muestra la familia de espectros de emisión de **1** en cinco disolventes. Las tablas 14 y 15 compilan los máximos de absorbancia y de emisión ($\lambda_{ex} = 307 \text{ nm}$) de **1** (250 nM).

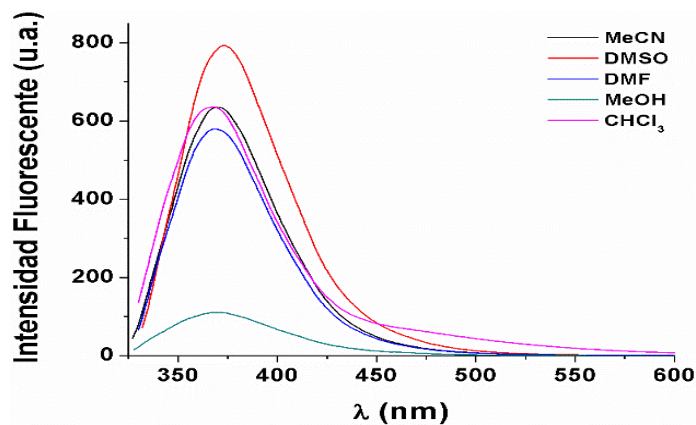


Figura 83. Espectros de emisión de **1** (250.0 nM).

Tabla 14. Longitud de emisión (nm) y la intensidad fluorescente (u.a.) de **1** (250.0 nM) en varios disolventes.

Compuesto	λ_{em} (Intensidad Fluorescente (u. a.))				
	CHCl ₃	MeOH	MeCN	DMF	DMSO
1	368(635.84)	370(110.86)	369(634.99)	369(579.87)	373(793.62)

Tabla 15. Longitud de absorción (nm) y el logaritmo del coeficiente de absortividad molar de **1** (1.0 μ M) en varios disolventes.

Compuesto	λ_{abs} (log ϵ)				
	CHCl ₃	MeOH	MeCN	DMF	DMSO
1	308(4.938)	306(4.883)	303(4.987)	309(4.962)	309(4.929)

Los máximos de absorción y emisión en cada disolvente son ligeramente desplazados por efecto solvatocrómico. El efecto solvatocrómico consiste en una estabilidad o desestabilidad de la molécula en su estado excitado generada por la capacidad de solvatación del disolvente^{52,53}. Un solvatocromismo positivo es cuando el máximo de absorción/emisión se desplaza a longitudes mayores al incrementar la polaridad del disolvente. Este desplazamiento se le conoce como un cambio batocrómico que indica que la molécula está estabilizada en su estado excitado. En el solvatocromismo negativo, ocurre un proceso inverso en el desplazamiento del máximo de absorción/emisión. En este caso, se le conoce como un cambio hipsocrómico e indica que la molécula está estabilizada en su estado fundamental⁵².

Al comparar las longitudes de emisión de la tabla 15, los máximos se desplazan a longitudes mayores de un medio poco polar como CHCl₃ a uno de mayor polaridad como DMSO, por lo que **1** exhibe un cambio batocrómico.

Un comportamiento solvatocrómico similar se observa en el complejo **2** debido a que las señales están desplazadas a longitudes mayores (tabla 16 y 17). Los espectros de absorción y emisión de **2** se muestran en las figuras 84A y 84B en diferentes disolventes.

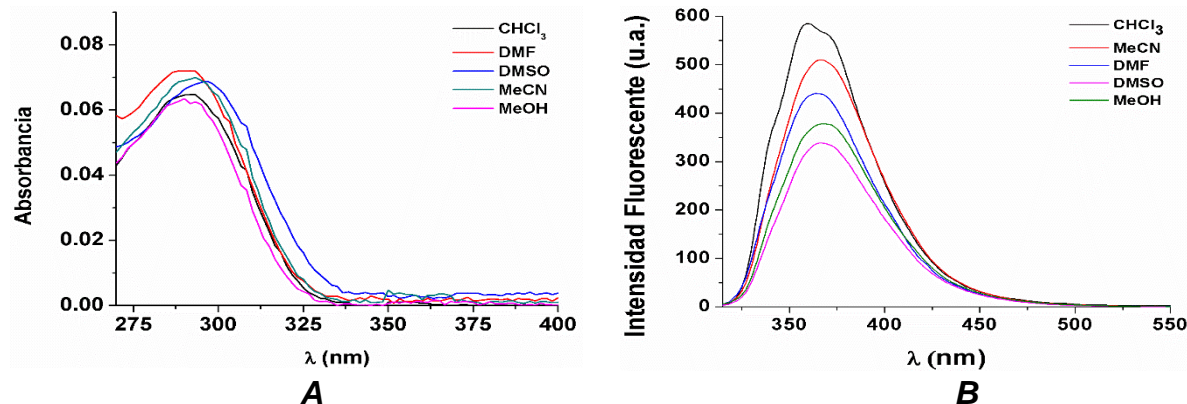


Figura 84. A. Espectros de absorción UV-Vis de **2** (1.0 μ M). **B.** Espectros de emisión de **2** (250.0 nM).

Tabla 16. Longitud de absorción (nm) y el logaritmo del coeficiente de absortividad molar de **2** (1.0 μ M) en varios disolventes.

Compuesto	$\lambda_{abs}(\log \epsilon)$				
	CHCl ₃	MeOH	MeCN	DMF	DMSO
2	293(4.811)	289(4.802)	293(4.844)	291(4.857)	296(4.838)

Tabla 17. Longitud de emisión (nm) y la intensidad fluorescente (u.a.) de **2** (250.0 nM) en varios disolventes.

Compuesto	$\lambda_{em}(\text{Intensidad Fluorescente (u. a.)})$				
	CHCl ₃	MeOH	MeCN	DMF	DMSO
2	360(584.91)	368(377.90)	367(510.05)	364(440.48)	366(338.52)

A partir de los máximos de absorción, emisión y estabilidad de las disoluciones de **1** en los diferentes disolventes se eligió las condiciones para los estudios de reconocimiento molecular. En general en medios apróticos polares como DMF y DMSO, las disoluciones de **1** son estables en un intervalo de concentración sub-micromolar y con emisión fluorescente azul (λ_{em} = 369 – 373 nm), motivo por el cual se eligió DMF para llevar los estudios de detección. Por otra parte, para aplicaciones reales es necesario que los sensores operen en medios acuosos neutros. En este punto, es donde la mayoría de los sensores fluorescentes para aniones reportados hasta la fecha sucumben debido a: 1) Las altas energías de hidratación de los aniones, 2) La limitada solubilidad de metalorreceptores fluorescentes en agua y 3) La competencia fuerte de las moléculas de agua por los sitios de unión tanto del centro metálico como de los sitios aceptores de enlace de hidrógeno.

Por tales motivos el desarrollo de sensores moleculares eficientes y selectivos en agua es un desafío actual en la química.

Las constantes de asociación entre **1** y cianuro fueron estimadas experimentalmente a través de las titulaciones espectroscópicas. El mecanismo de unión se estudió a través de titulaciones de RMN ¹H y se caracterizó el compuesto **1**-analito por diferentes técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

2 se utilizó por motivos de comparación, para tener un sensor estructuralmente relacionado con **1** sin grupos aceptores de enlace de hidrógeno (NH).

Los resultados del reconocimiento molecular se presentan a continuación y se discutirán los espectros de las técnicas utilizadas para la caracterización y elucidación estructural del compuesto formado entre **1**-analito.

1 tiene mayor emisión en dimetilsulfóxido (DMSO), sin embargo, es bien conocido que este disolvente se coordina a los sitios ácidos de Lewis debido a su número donador de 29.8 Kcal/mol, inhibiendo la participación del átomo de plata en el reconocimiento molecular⁵⁴. En el caso de cloroformo (CHCl₃), se observó problemas de estabilidad debido a la formación de precipitado color café al día siguiente de la elaboración de la solución stock 1.0 mM. En acetonitrilo (MeCN), el

complejo presentó problemas de solubilidad a temperatura ambiente, por lo que se utilizó dimetilformamida (DMF) para realizar las disoluciones stock de los complejos de plata a una concentración de 1.0 mM. La DMF debe ser nueva o recientemente abierta debido a que se descompone en formaldehído y dimetilamina cuando se hidroliza. La dimetilamina desprotona a los benzimidazoles inhibiendo la formación de posibles enlaces de hidrógeno en el reconocimiento.

Los espectros de absorción y emisión de **1** en medios acuosos fueron obtenidos en una mezcla H₂O/DMF (99:1, v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) (figura 85). El máximo de absorción y emisión se encuentran a 304 nm y 402 nm, respectivamente. La banda de absorción está atribuida a una transferencia de carga intraligante (TCI)/transferencia de carga metal-ligante(TCML)^{16,22,34}.

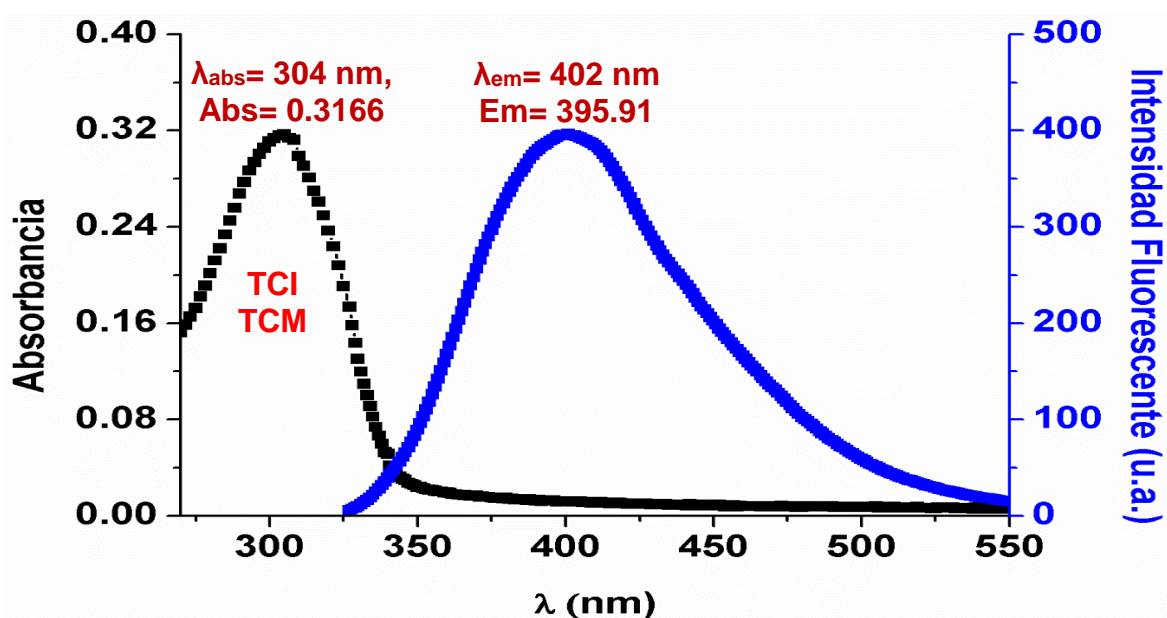


Figura 85. Espectro de absorción UV-Vis y emisión de **1** (10.0 μ M) en H₂O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

La TCI implica dos ligandos que no interactúan directamente, sino a través de un centro metálico donde se lleva a cabo una transición electrónica desde el donante al sitio aceptor del mismo ligando⁵⁵. Desafortunadamente, estas transiciones son ocultas por otras transiciones como la transferencia de carga de metal a ligando. La TCML es una transferencia de electrones desde orbitales *d* llenos del metal hacia orbitales vacíos del ligando. Las bandas TCML son más comunes que las transferencias de cargas de ligando a metal⁵⁶.

Los tipos de transiciones se distinguen por el coeficiente de absorptividad molar (ϵ). Las bandas de transferencias de carga tienen un ϵ grande, generalmente entre $10^3 - 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a longitudes de onda bajas y bandas intensas^{56,57}, donde la banda de **1** es consistente para presentar transferencia de carga debido a sus características y su valor de $\epsilon = 10^{4.5} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La banda de absorción de **2** en H₂O/DMF (99:1, v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) (figura 86) también está atribuida a TCI/TCML debido a que el máximo de absorción se encuentra a 295 nm y es ancha. El coeficiente de absorptividad molar tiene un valor de $\epsilon = 10^{4.7}$ L mol⁻¹ cm⁻¹ que es consistente en las transferencias de carga. El complejo emite a una longitud de onda de 373 nm con una intensidad fluorescente de 259.88 unidades arbitrarias (u.a.). La emisión de **2** es menor a comparación de **1**. La diferencia en la emisión puede ser explicada por la rigidez que presenta la molécula de **1** observada en el cristal en el capítulo de estudios estructurales. Adicionalmente la disminución de la emisión fluorescente de **2** comparado con **1** puede atribuirse a procesos no radiativos originados por la rotación de los grupos xililo.

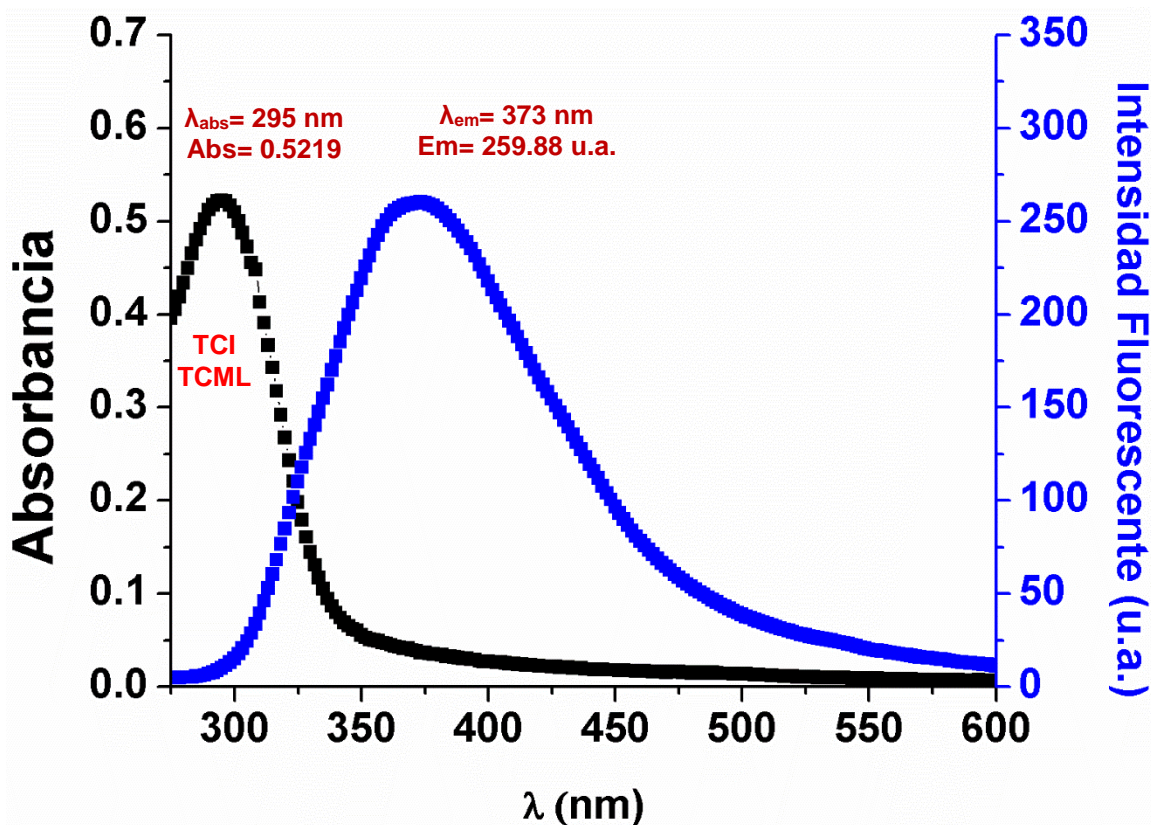


Figura 86. Espectro de absorción UV-Vis y emisión de **2** (10.0 μM) en H₂O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

4.1.2 Detección fluorescente de aniones en un medio acuoso neutro

Las figuras 87 y 88 muestran la selectividad relativa hacia aniones (Δ Abs= Abs final – Abs inicial y Δ I= Intensidad final – Intensidad inicial) de **1**, donde los espectros de disoluciones acuosas neutras del complejo **1** (10.0 μM) en H₂O/DMF (99:1, v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) fueron tomados en ausencia y presencia de 4.0 equiv. de sales de sodio de varios aniones.

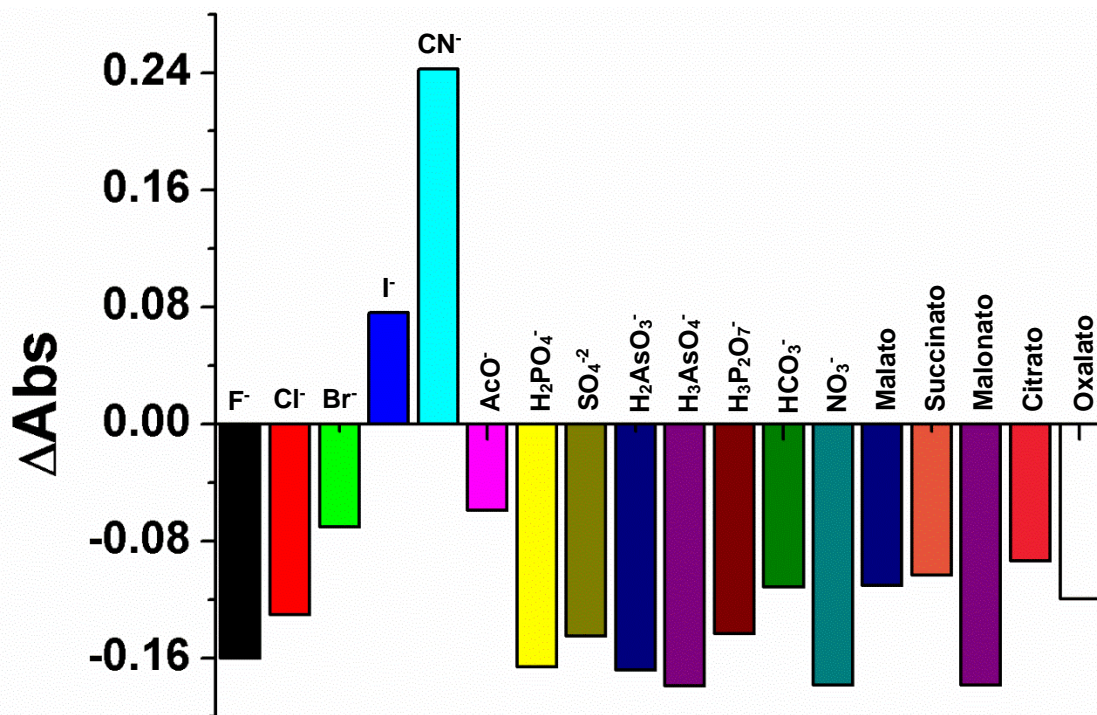


Figura 87. Cambio espectral ΔAbs a 304 nm de **1** (10.0 μM) en H_2O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) después de la adición de 4 equivalentes de cada anión como sales de sodio.

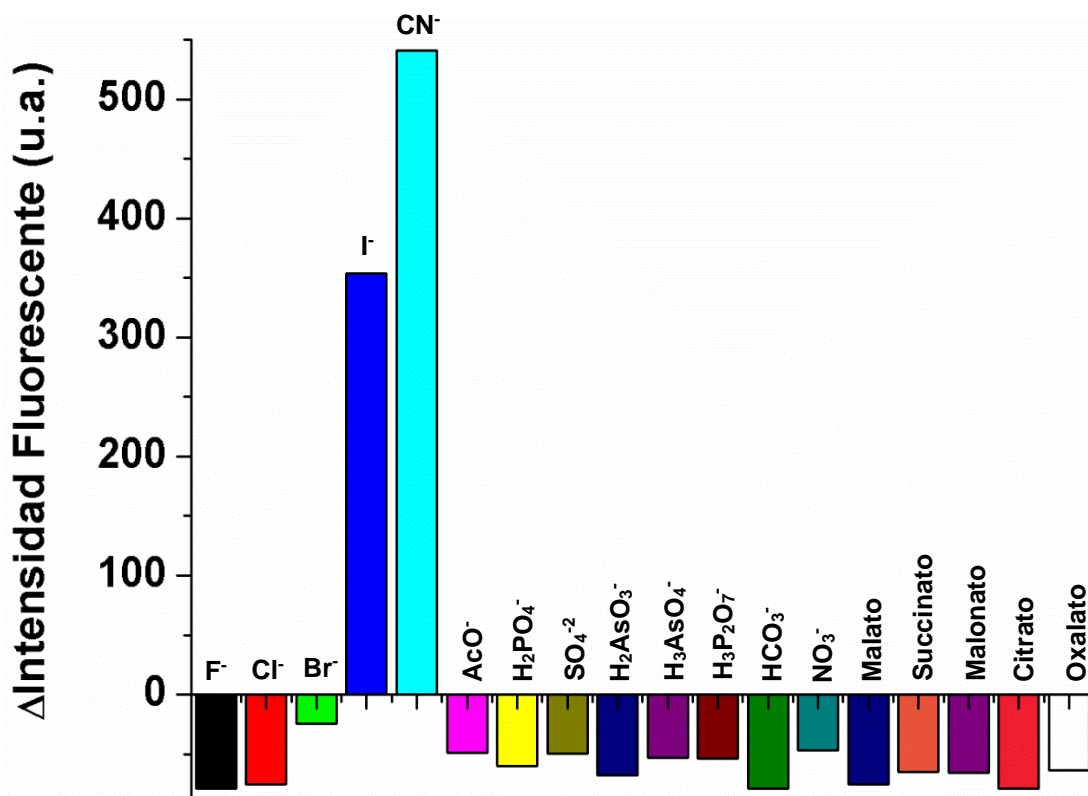


Figura 88. Cambio de la intensidad de emisión $\Delta Intensidad$ de **1** (10.0 μM) en H_2O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS) después de la adición de 4.0 equivalentes de cada anión.

Los cambios espectrales de absorción y emisión más grandes fueron por la adición de CN^- . Para conocer la afinidad de CN^- a **1** se realizó titulaciones espectroscópicas por emisión fluorescente y UV-Vis. La adición de NaCN aumenta drásticamente la banda de absorción en 304 nm ($\Delta\text{Abs}= 0.2667$) con un punto isobéptico en 328 nm. En contraste, los oxoaniones, F^- , Cl^- y Br^- únicamente disminuyen modestamente la absorción sin puntos isobéuticos ni desplazamiento del máximo. Por otra parte, la adición de NaI resulta en un precipitado de color blanco. Los espectros de las titulaciones con CN^- y I^- se muestran en la figura 89.

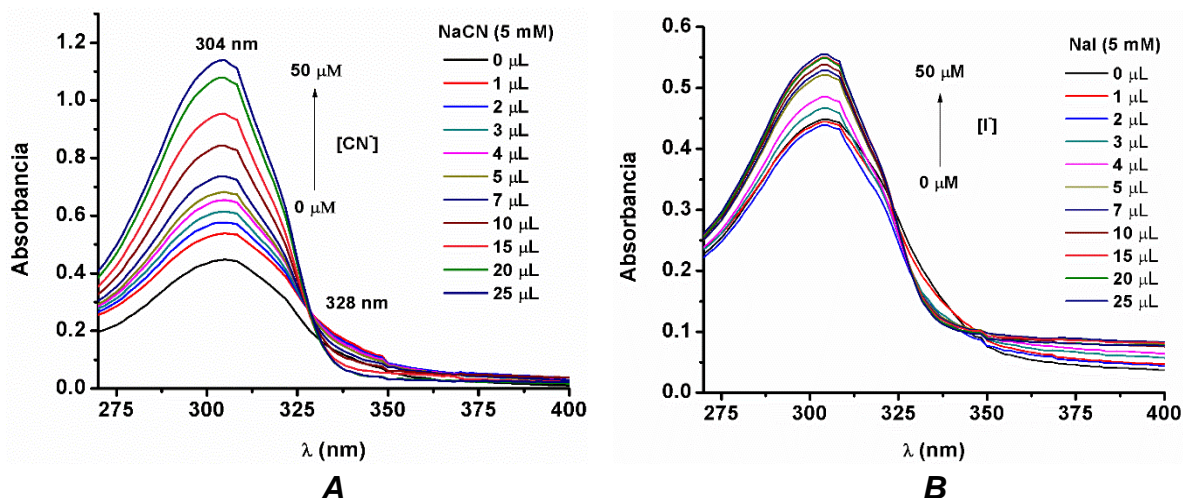


Figura 89. A. Espectro de titulación con CN^- . B. Espectro de titulación con I^- . Ambas titulaciones en UV-Vis con **1** ($10.0 \mu\text{M}$) en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

El perfil de la concentración del cambio de absorbancia a 304 nm en función de la concentración de CN^- se muestra en la figura 90. Los datos fueron ajustados a un modelo estequiométrico 1:1 con error < 10%. La constante de asociación aparente fue estimada en $K_{ap} = 3.80 \times 10^5 \pm 0.14 \text{ M}^{-1}$.

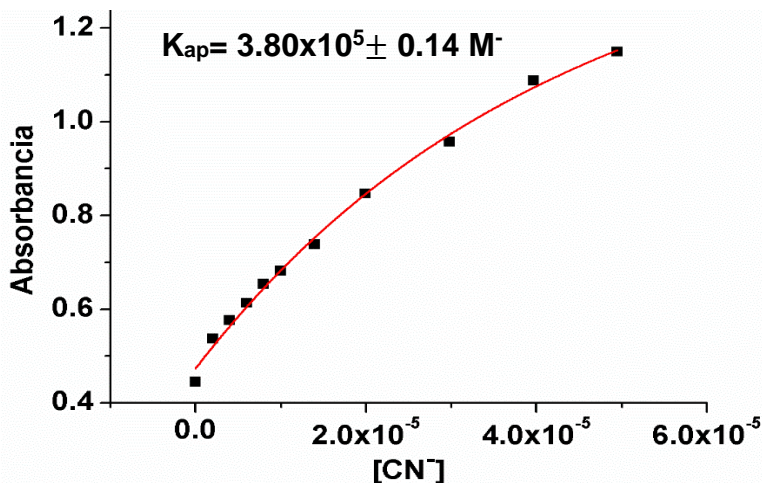


Figura 90. Perfil de absorbancia en 304 nm de CN^- .

Las titulaciones por fluorescencia para CN^- y I^- se realizaron con la misma metodología empleada en las titulaciones por UV-Vis y se muestran en la figura 91.

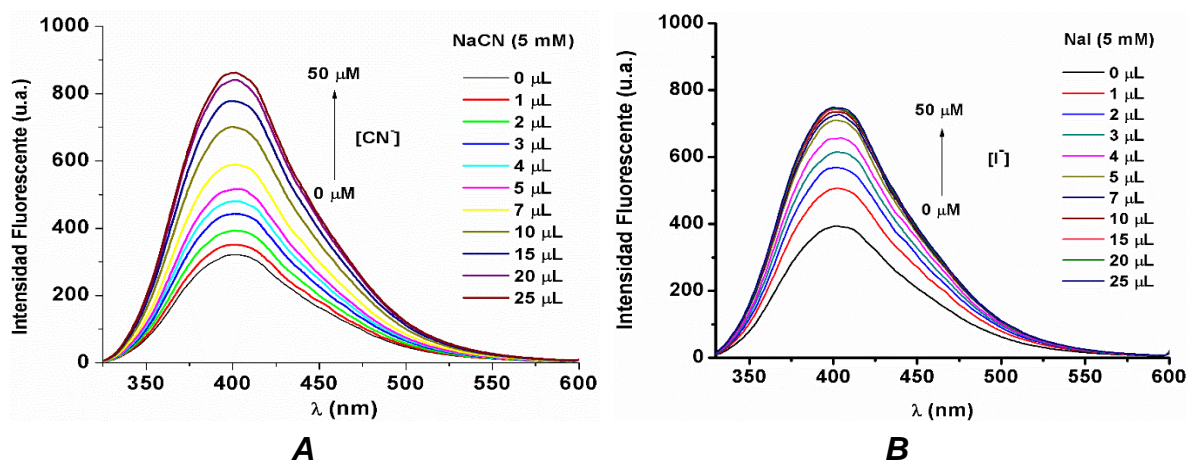


Figura 91. A. Espectro de titulación con CN^- , **1** ($7.5 \mu\text{M}$). B. Espectro de titulación con I^- , **1** ($10.0 \mu\text{M}$). Ambas titulaciones en Fluorescencia en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

El perfil de $[\text{CN}^-]$ vs emisión a 402 nm se muestra en la figura 92. Los datos se ajustan bien a un modelo con estequiometría 1:1. La constante de asociación aparente fue estimada en $K_{ap} = 4.30 \times 10^5 \pm 0.08 \text{ M}^{-1}$, lo cual es un valor similar al encontrado por UV-Vis.

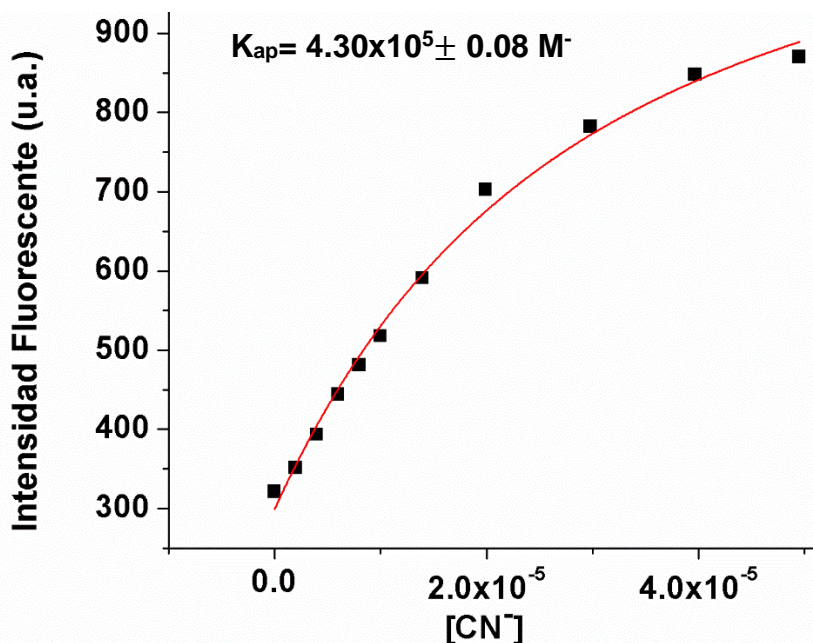


Figura 92. Perfil de emisión en 402 nm de CN^- .

La respuesta fluorescente de **1** ($15.0\ \mu\text{M}$) en presencia de $3.0\ \text{eq.}$ de varios aniones en disoluciones acuosas a $\text{pH} = 7.0$ fue estudiada. Un evidente aumento de la emisión fluorescente fue observado bajo luz UV por la adición de CN^- . En contraste la adición del resto de los aniones mostró extinción de la fluorescencia excepto yoduro que visiblemente aumentó la emisión como se muestra en las figuras 93 y 94.

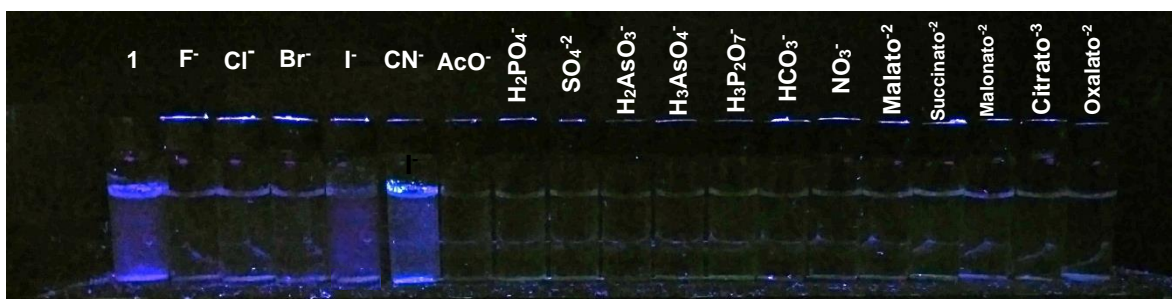


Figura 93. Disoluciones de **1** ($15.0\ \mu\text{M}$) en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (99:1 v/v) a $\text{pH} 7.0$ (40.0 mM MOPS) con adición de un exceso de diferentes aniones.

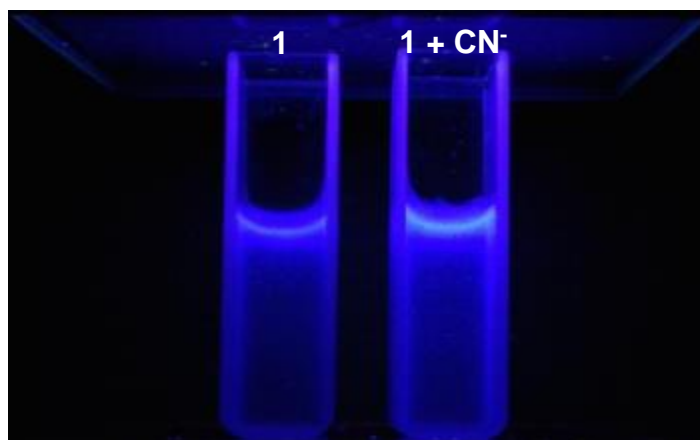


Figura 94. Incremento de la emisión de **1** al adicionar 2 eq. de CN^- en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (99:1 v/v) a $\text{pH} 7.0$ (40.0 mM MOPS).

El quimiosensor **2**, que contiene sustituyentes voluminosos en los anillos de imidazol, fue utilizado en el reconocimiento de los aniones CN^- y I^- para comparar los resultados de sensado entre los dos macrociclos de plata. Los espectros de las titulaciones con CN^- y I^- se observan en la figura 95 empleando disoluciones de **2** ($10.0\ \mu\text{M}$) en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (99:1, v/v) a $\text{pH} 7.0$ (40.0 mM MOPS). La adición de CN^- y I^- disminuyen la absorbancia del complejo, con la formación simultanea de precipitado de color blanco. El precipitado que se genera entre **2**- CN^- o I^- dificulta el estudio del reconocimiento molecular en solución.

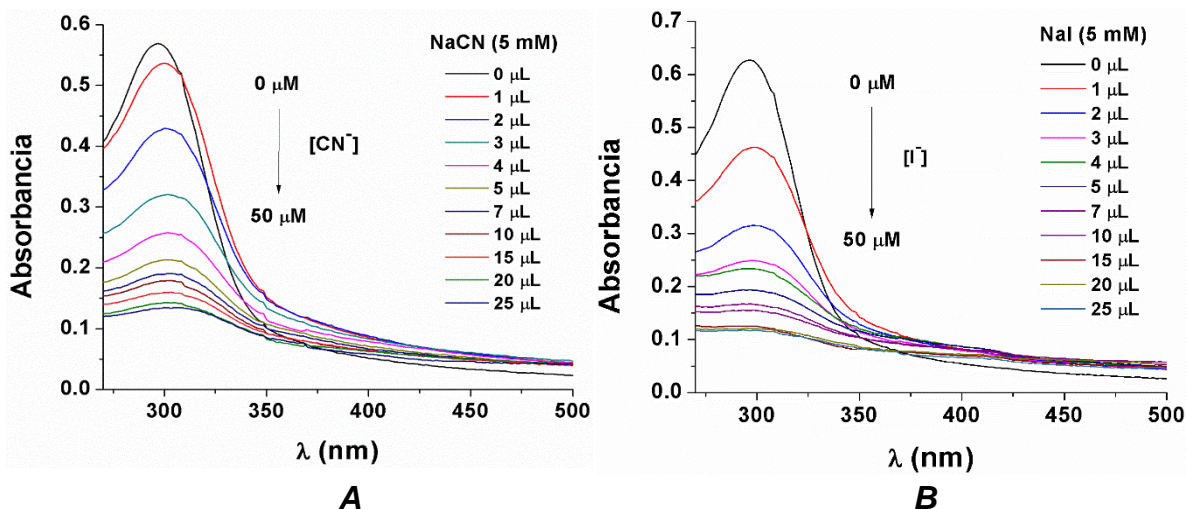


Figura 95. A. Espectro de titulación con CN⁻. **B.** Espectro de titulación con I⁻. Ambas titulaciones en UV-Vis con **2** (10.0 μM) en H₂O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

La emisión de **2** disminuye con la adición de CN⁻ y I⁻ (figura 96). Además, se observa distorsión en los espectros de emisión en ambas titulaciones a causa de la formación de un precipitado tras la adición de 10 μL y 3 μL de las disoluciones stock NaCN y NaI, respectivamente.

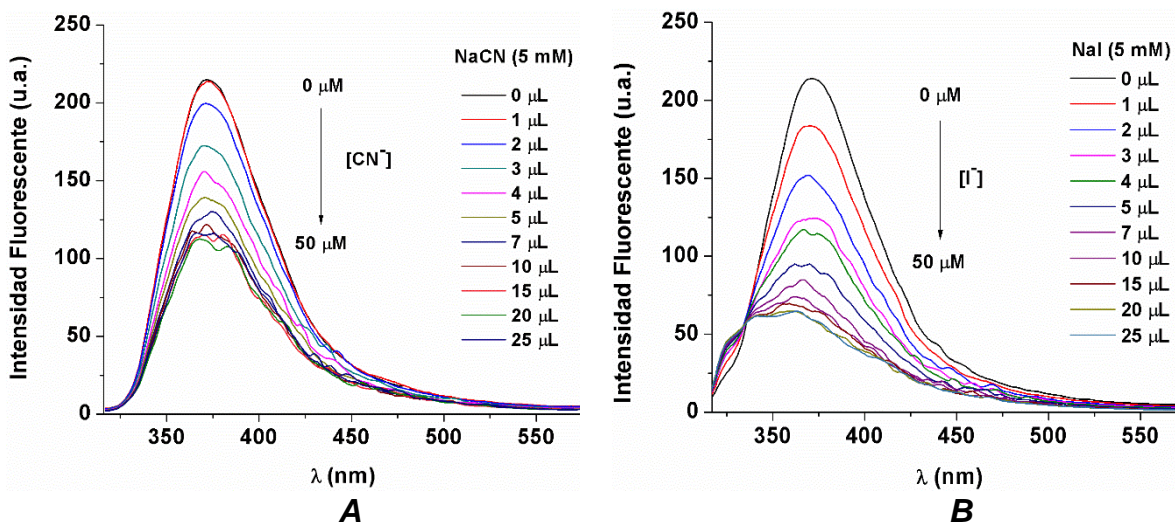


Figura 96. A. Espectro de titulación con CN⁻. **B.** Espectro de titulación con I⁻. Ambas titulaciones en fluorescencia con **2** (10.0 μM) en H₂O/DMF (99:1 v/v) a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

4.1.3 Estudio de la reacción de **1** con NaCN.

El producto entre la reacción de **1** con NaCN fue estudiado por medio de una titulación en RMN ¹H con DMF-*d*₇ nueva. En la figura 97 se observan desplazamientos de los átomos de hidrógeno H1, H2 y H3 de **1** mientras que H4 se mantiene en 13.36 ppm, por lo cual, puede inferirse que el anión CN⁻ no desprotona y no forma enlaces de hidrógeno claros con los grupos N-H. Sin embargo, la adición de cianuro desplaza a los átomos de hidrógeno de los fenílenos centrales y

adquieren una multiplicidad bien definida con la adición de 3 eq. de CN^- . Al observar señales definidas con multiplicidad, se realizó una comparación con el espectro RMN ^1H de **L1** libre en $\text{DMF-}d_7$. Los dos espectros **L1** libre y **1** + CN^- son prácticamente iguales. A partir de estos datos, se observa una descoordinación eficiente del ligante **L1** del centro metálico por adición de CN^- . La descoordinación de **L1** en medios acuosos no es inesperada debido a que el enlace $\text{Ag-N}(\text{imidazol})$ en un sistema similar fue estimado ~ 54.5 kJ/mol, lo cual es similar la fuerza de un enlace de hidrógeno fuerte⁵⁸.

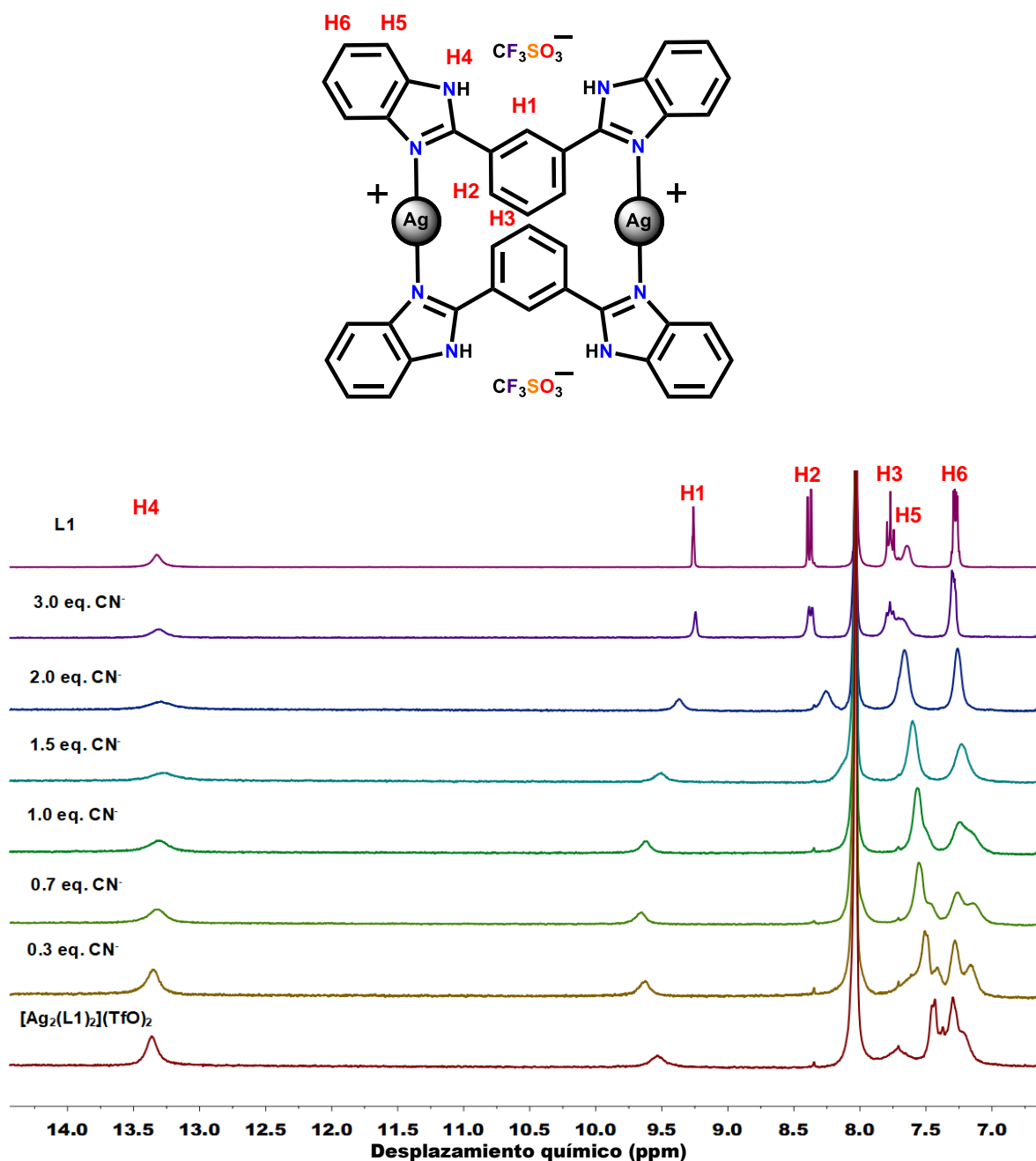


Figura 97. Titulación por RMN ^1H (300 MHz) de **1** ($2.0 \mu\text{M}$) con TBACN ($50 \mu\text{M}$), en $\text{DMF-}d_7$.

La formación de AgCN fue evidenciada por espectroscopia de IR tras caracterizar el precipitado que se obtuvo de la reacción entre **1** y 2 eq. de NaCN (**1-CNP**). El estiramiento C≡N se encuentra alrededor de 2165 cm^{-1} en el espectro de **1-CNP** (figura 98), de tal manera que coincide con el número de onda en ciclos por segundo observado en el espectro de AgCN (2164 cm^{-1}). Por esta razón, se concluye la formación de AgCN en el reconocimiento de CN⁻ con **1**. El espectro de **1-CNP** contiene señales correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales de **L1** dando evidencia la liberación del ligante. En cada espectro se coloca las vibraciones observadas y el número de onda en ciclos por centímetro (cm^{-1}).

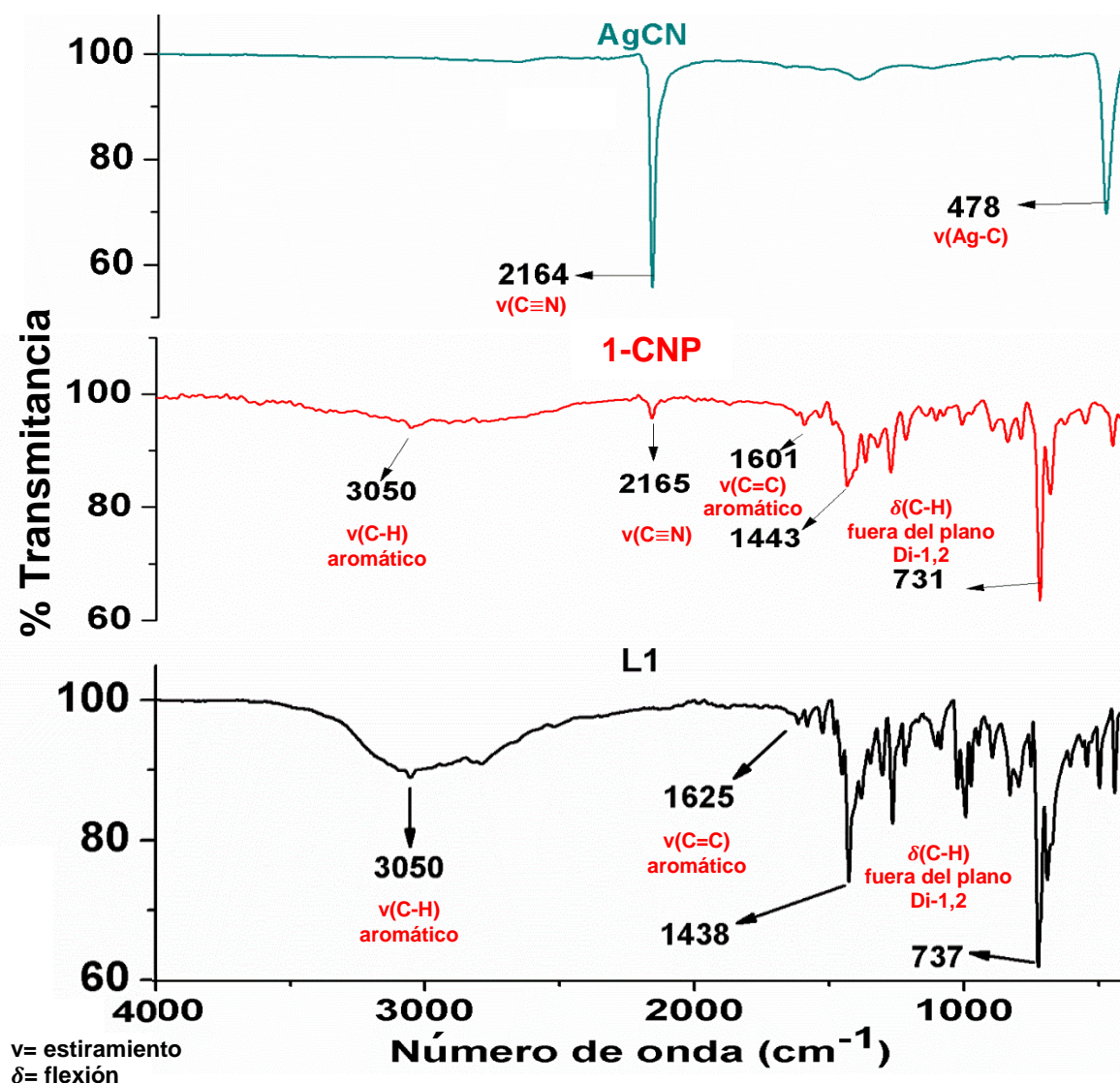
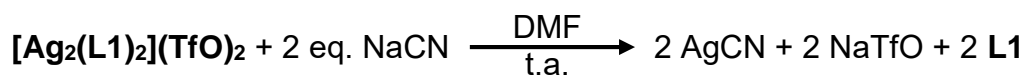


Figura 98. Comparación de los espectros de Infrarrojo de **1** tras la adición de 2 eq. CN.

Con los resultados obtenidos por espectroscopía de IR, se propone la siguiente reacción con 2 eq. de CN⁻:



En principio, la liberación de **L1** puede generar agregados moleculares por su múltiples sitios donadores/aceptores de enlace de hidrógeno y encender la emisión fluorescente. Para comprobar si **L1** tiene auto-asociación con un aumento de la intensidad fluorescente, se tomaron los espectros de emisión de **L1** a diferentes concentraciones (0-35 μM) como se observa en la figura 99. El perfil de emisión se muestra en la figura 100 y muestra claramente una saturación. Los datos se ajustan bien a una auto-asociación con una constante de dimerización de $K_D = 6.0 \times 10^4 \pm 0.15 \text{ M}^{-1}$ en el máximo a 402 nm.

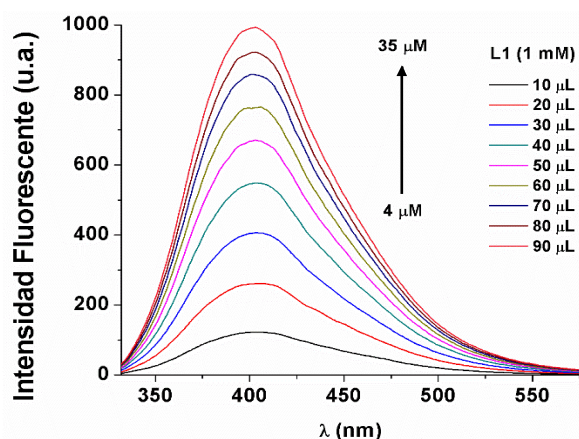


Figura 99. Incremento de la emisión tras la adición de alícuotas de **L1** (1 mM, DMF). Ambos experimentos en H₂O a pH 7.0 (40.0 mM MOPS).

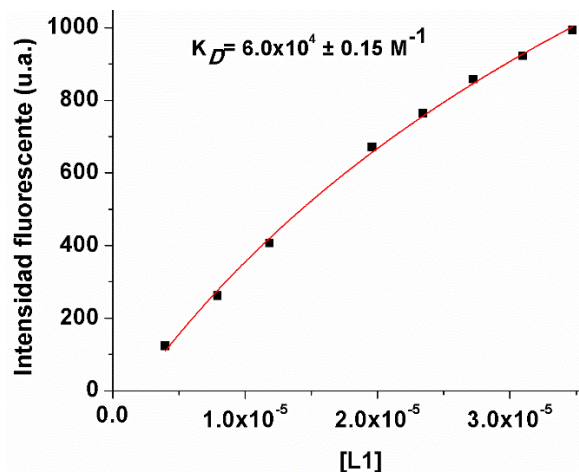


Figura 100. Perfil de emisión de la autoasociación de **L1**.

La solución filtrada de la reacción de **1** y 2 eq. NaCN se caracterizó por diferentes técnicas analíticas después de eliminar el disolvente por presión reducida (**1-CNS**) debido a que presentaba fuerte emisión azul debajo de la lámpara UV.

La formación de dímeros/oligómeros fue observada por espectrometría de masas. Al analizar el precipitado **1-CNS** por ionización química a presión atmosférica con un scan positivo (APCI en sus siglas en inglés). En el espectro se muestra principalmente dos picos a 920.6 y 1070.4 m/z (figura 101). La señal en m/z=920.6 corresponde a la especie dímica $[2(\text{L1}) + 2(\text{TfO}) + 2\text{H}^+]$ sin centros metálicos. En m/z=1070.4 se observa la especie $[2(\text{L1}) + 3(\text{TfO}) + 3\text{H}^+]$. Al comparar cada patrón de fragmentación con la distribución teórica de isótopos, se observa que son semejantes y concuerdan con la relación m/z (figura 102).

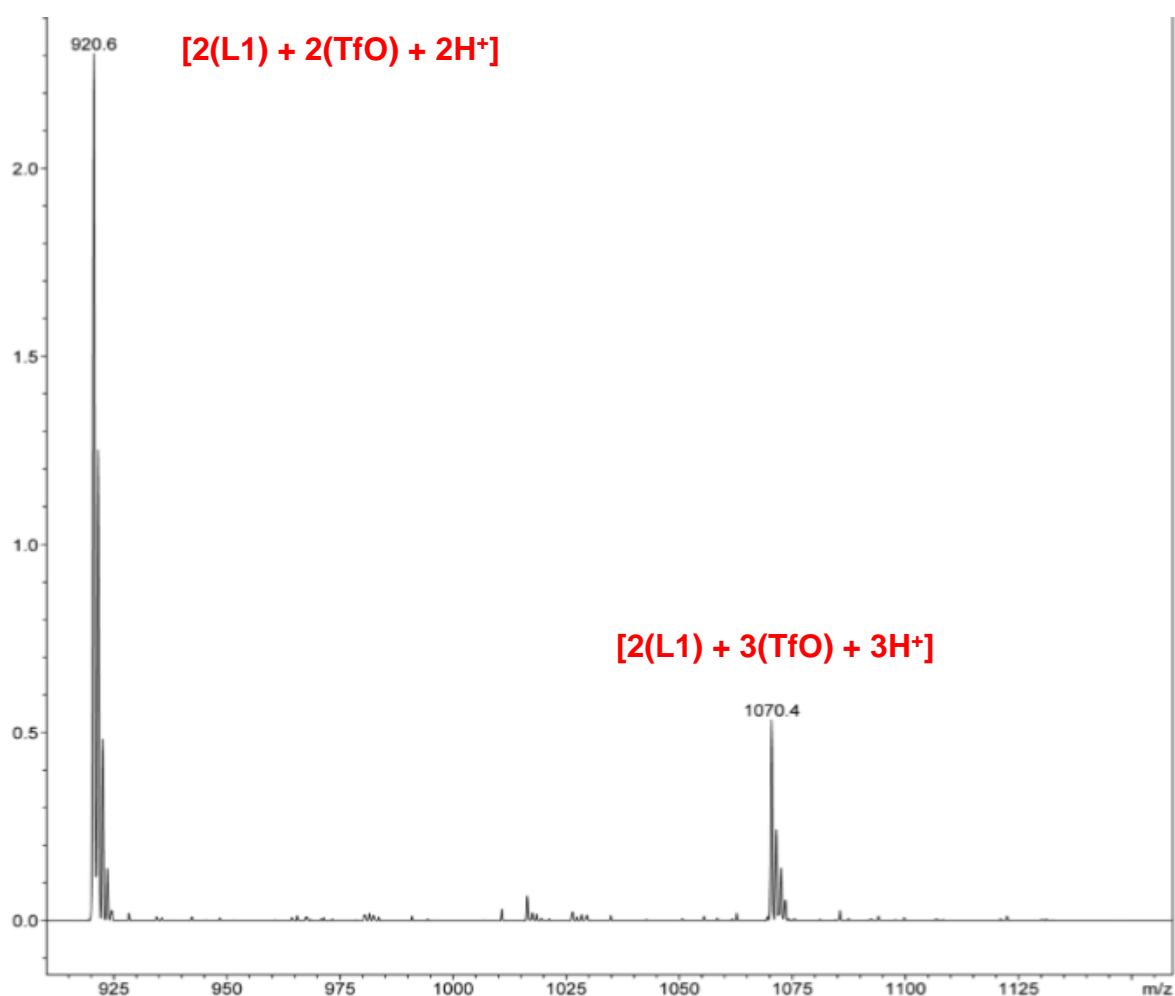


Figura 101. Espectro de masas (APCI) de **1-CNS**.

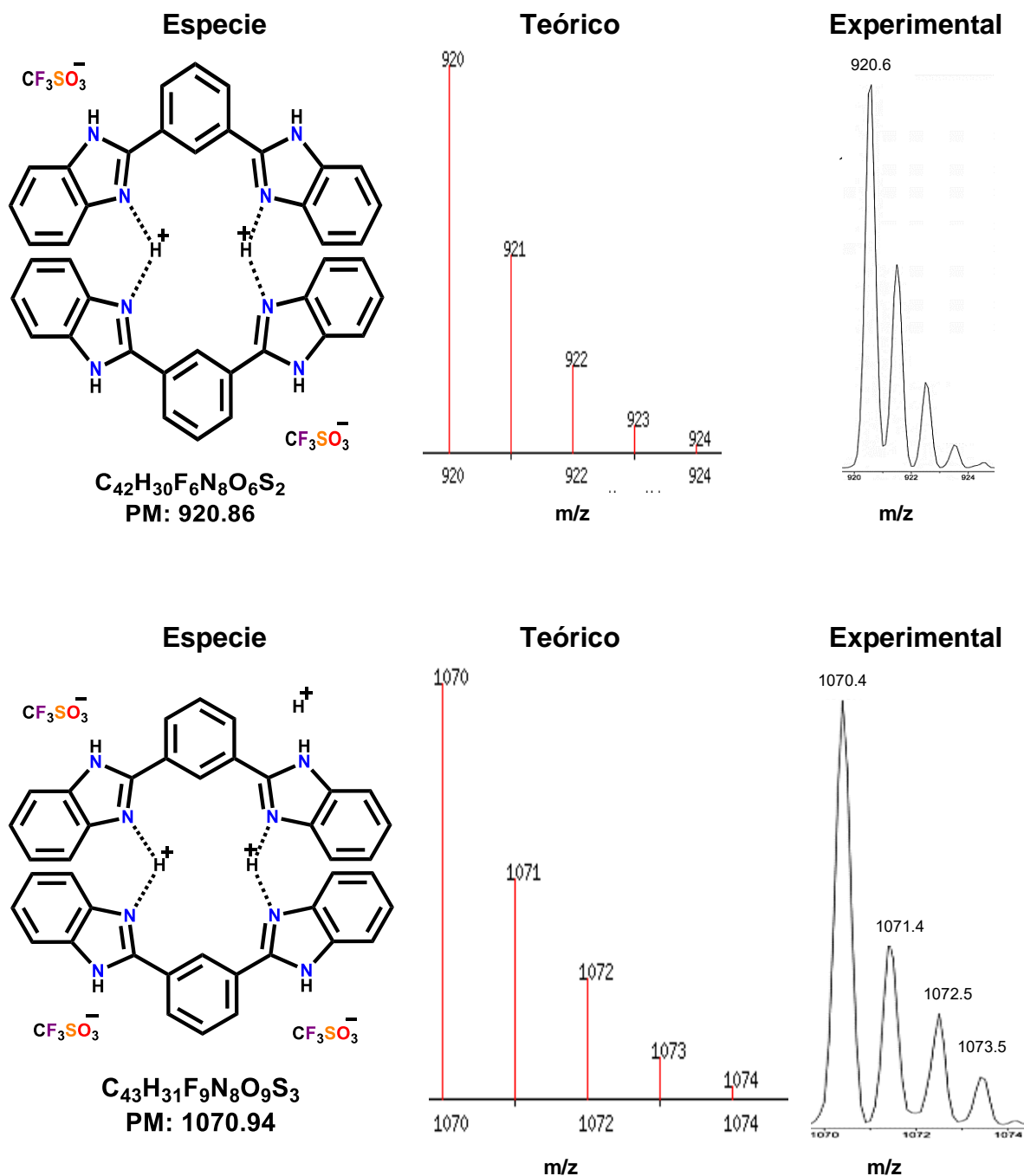


Figura 102. Comparación de la distribución isotópica experimental-teórica de especies diméricas de **L1**.

En la figura 103 se muestran los espectros de RMN ^1H de **L1** y **1-CNS**. Las señales tienen los mismos desplazamientos químicos dando evidencia la descoordinación del átomo de plata en **1**.

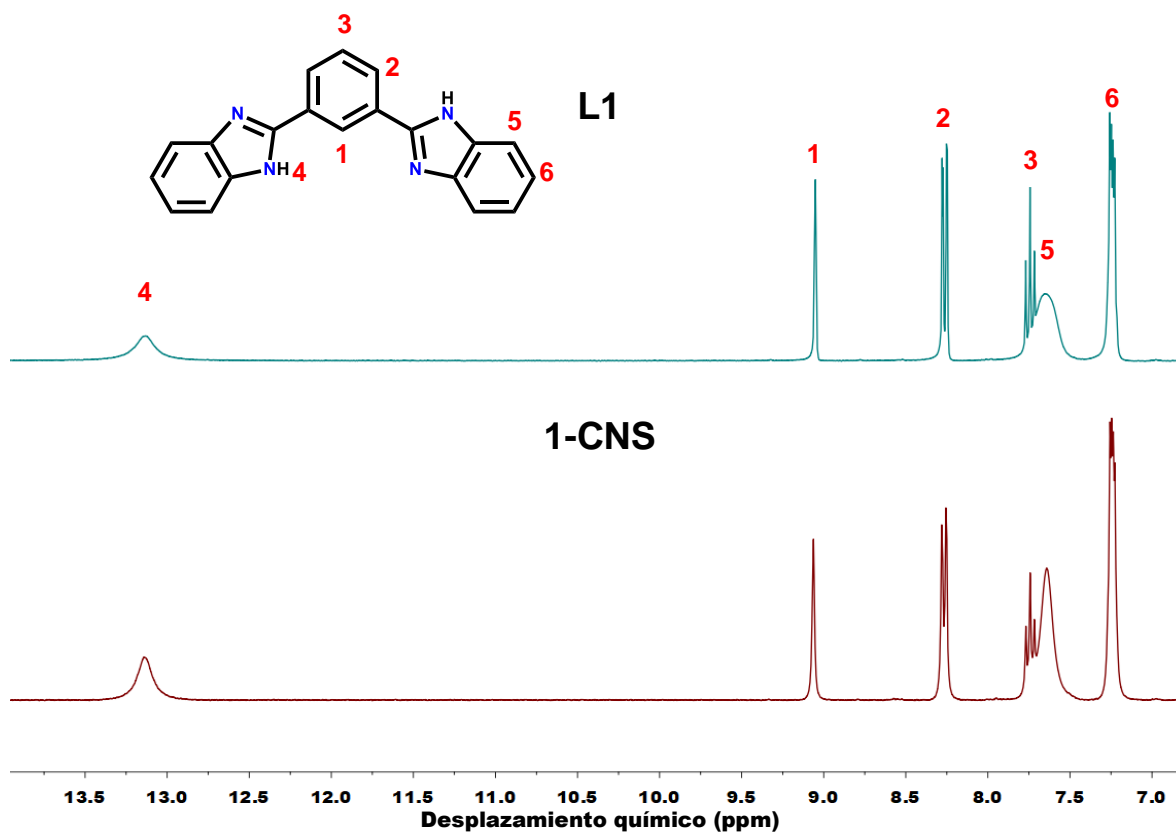


Figura 103. Espectros de RMN ^1H (300 MHz) de **L1** y **1-CNS**, en $\text{DMSO}-d_6$.

Los espectros de RMN ^{19}F de **1** y **1-CNS** se muestran en la figura 104. En cada espectro se observa una señal ubicada en -77.7 ppm, por lo que el ion triflato en **1-CNS** está formando enlaces de hidrógeno que es soportado en la estructura cristalina (figura 106).

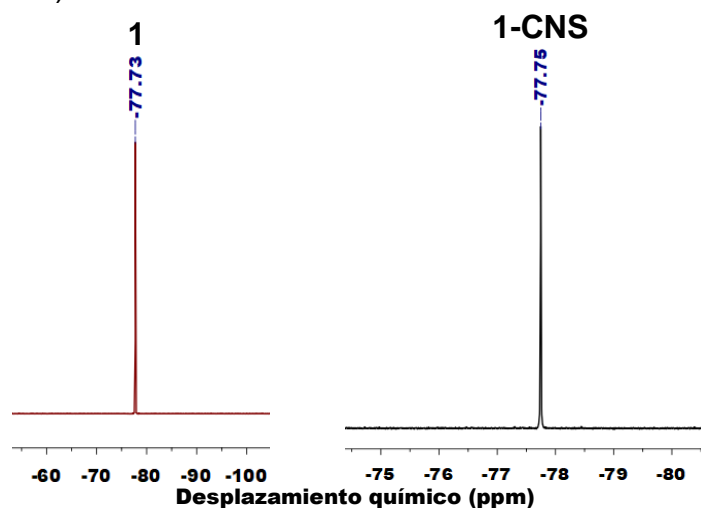


Figura 104. Espectros de RMN ^{19}F (300 MHz) de **1** y **1:2CNS**, en $\text{DMSO}-d_6$.

Las vibraciones del ion triflato se observan en el espectro de IR de **1-CNS** (figura 105). Además, las vibraciones de los grupos funcionales de **L1** están desplazadas en **1-CNS** indicando la formación de una nueva especie, en este caso, la autoasociación de **L1**.

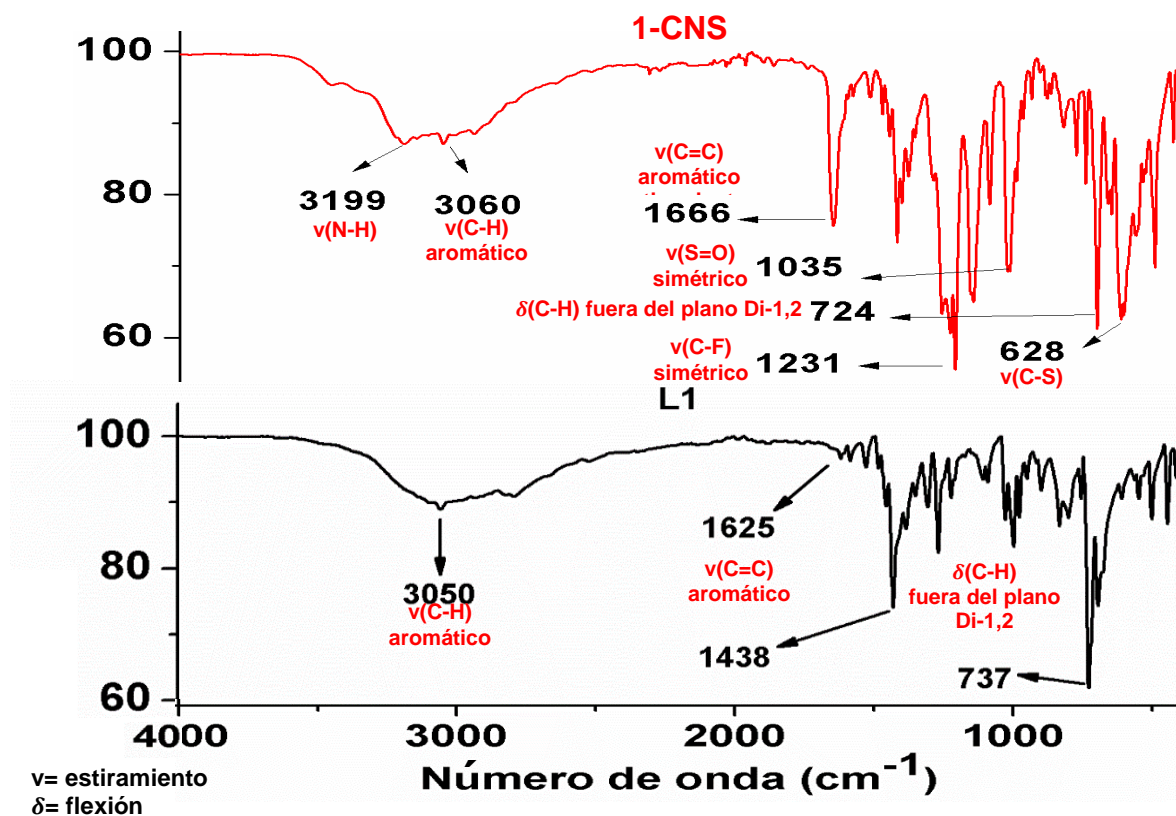
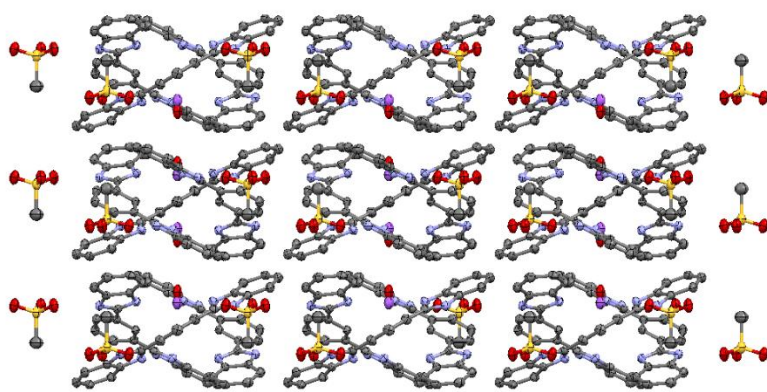
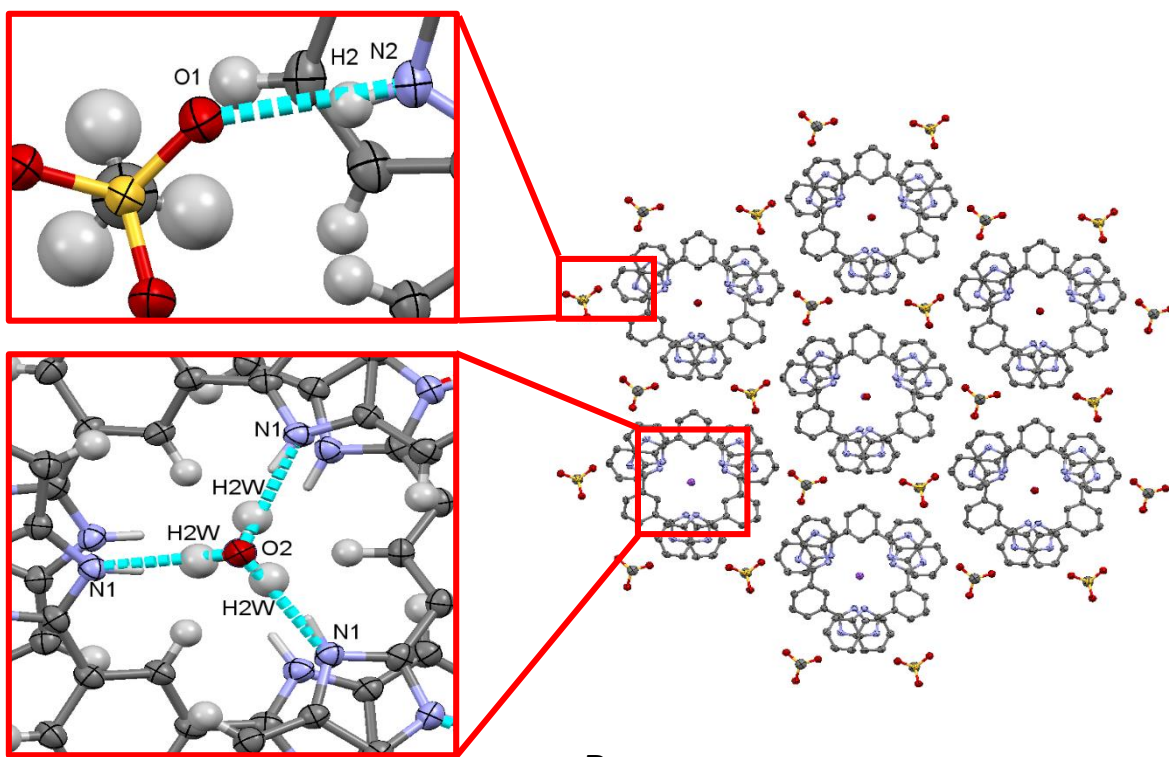


Figura 105. Comparación de los espectros de Infrarrojo de **1-CNS** y **L1**.

Finalmente, la autoagregación de **L1** con NaCN fue confirmada inequívocamente por difracción de rayos-X de monocristal tras obtener cristales de la evaporación lenta de disolvente cuando se disolvió el precipitado de la reacción de **1** + 2 eq. NaCN con la adición de dos gotas de ácido metanosulfónico. En la figura 106A, se muestra una perspectiva del cristal de **L1** con la formación de dímeros $[(\text{L1})_2]$ interconectados con múltiples enlaces de hidrógeno $\text{N}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(1)$ para formar cadenas interesantes e inesperadas cadenas helicoidales. Además, las hélices están estabilizadas por enlaces de hidrógeno intramolecular del tipo $\text{O}(2)\text{-H}(2\text{W})\cdots\text{N}(1)$ (figura 106B). En la tabla 18 se resumen las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno.



A



B

Figura 106. A. Estructura cristalina de la hélice de L1. B. Enlaces de hidrógeno en hélices.

Tabla 18. Enlaces de hidrógeno en la hélice de L1.

D-H...A	Distancia (Å)			Ángulo (°) ∠(DHA)
	D-H	H...A	D...A	
O(2)-H(2W)···N(1)	0.847(10)	1.904(16)	2.724(3)	162(4)
N(2)-H(2)···O(1)	0.854(10)	1.910(13)	2.738(2)	163(3)

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares convergen a moléculas de ion hidrónico (H_3O^+) que se encuentran en la cavidad de la hélice, asimismo, se observan iones sodio en una relación de 4 átomos de Na^+ por 16 moléculas de H_3O^+ como se muestra en la figura 107.

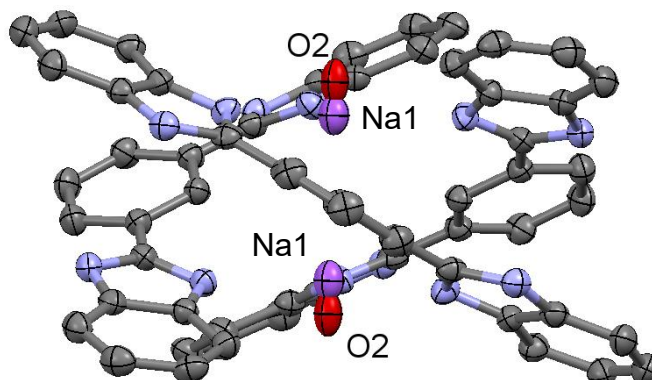


Figura 107. Iones hidrónico y sodio en la cavidad de la hélice.

Las hélices son formadas por unidades que tienen 3 moléculas de **L1** con interacciones π - π en los grupos imidazol. La distancia centroide-centroide es de 3.508 Å (figura 108).

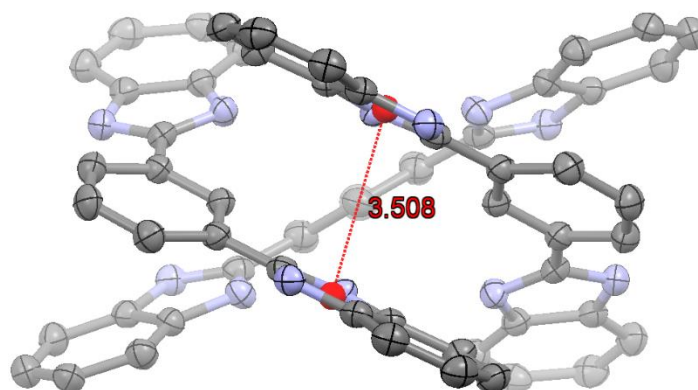


Figura 108. Interacción π - π de los grupos imidazol en la formación de la hélice.

Los datos cristalográficos de colección y refinamiento están compilados en la tabla 19. El sistema cristalino es trigonal con un grupo espacial $P\bar{3}c1$. En la celda unitaria presenta dos moléculas ($Z=2$). El empaquetamiento cristalino se muestra en la figura 109, visto bajo el eje c . La unión de los fragmentos dentro de la celda unitaria forma dos moléculas de **[L1]₃**.

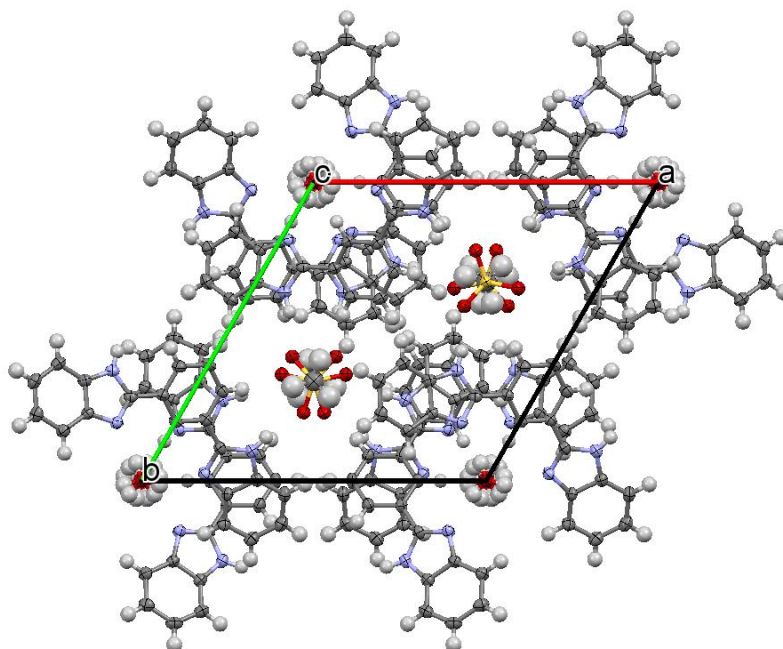


Figura 109. Empaquetamiento cristalino de la autoagregación de **L1** visto bajo el eje *c*.

Tabla 19. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de **1:2CNS**.

Compuesto	1:2CNS
Fórmula	$C_{62}H_{52.87}N_{12}Na_{0.38}O_{7.62}S_2$
M	1160.78
T(K)	100(2)
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo Espacial	P-3c1
a(Å)	14.5361(7)Å
b(Å)	14.5361(7)Å
c(Å)	14.8875(8)Å
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90
$\gamma(^{\circ})$	120
v(Å ³)	2724.3(3)
Z	2
ρ (mg m ⁻³)	1.415
μ (mm ⁻¹)	1.495
F(000)	1212
Tamaño de cristal (mm ³)	0.159x0.105x0.082
Intervalo $\theta(^{\circ})$	3.511 a 70.803
T _{min} , T _{max}	0.698, 0.753
Reflecciones colectadas	21307
Reflección independiente, R _{int}	1764, 0.0262
Datos / restricciones / parámetros	1764 / 8 / 139
Bondad del ajuste en F ²	1.093
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I \geq 2 σ (I))	0.0506, 0.1570
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos los datos)	0.0534, 0.1605
$\Delta\rho_{\min,\max}$ [e Å ⁻³]	0.385, -0.773

CONCLUSIONES

Los ligantes *semi-rigidos* derivados de 1,3-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-il)benzeno pueden ser utilizados para la síntesis eficiente y rápida de dos nuevos macrociclos isoestructurales luminiscentes de plata(I), **1-2**. El estudio sistemático estructural de los complejos **1-2** muestra que la sustitución con grupos voluminosos en los anillos de imidazol del ligante derivado de 1,3-bis(benzoimidazol)benzeno no modifica su reactividad para formar macrociclos de 16 átomos centrosimétricos del tipo [2:2], en contraste la geometría de coordinación de los átomos de plata es modificada por la inserción de estos grupos voluminosos. La formación de los macrociclos [2:2] puede ser dirigida por la interacción intramolecular fuerte del tipo π - π entre los fenílenos centrales que se observan en sus estructuras cristalinas.

Por otra parte, el complejo **1** puede ser utilizado como un metalorreceptor fluorescente para iones CN^- en agua a pH= 7.0 por un incremento de su emisión azul ($\lambda_{em} = 402 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 304 \text{ nm}$) con afinidad ($K_{1:\text{CN}^-} = 4.30 \times 10^5 \pm 0.08 \text{ M}^{-1}$) y selectividad alta sobre una serie extensa de aniones que incluyen halogenuros, oxoaniones más básicos y aniones derivados de ácidos di/tri-carboxílicos. El incremento de la emisión es resultado de la descoordinación eficiente de **L1** de los átomos de Ag(I), con formación simultánea de dímeros/oligómeros de **L1**. Este aumento de la fluorescencia inducido por autoagregación puede ser resultado de un efecto hidrofóbico. La descoordinación y la formación de los dímeros/oligómeros de **L1** fueron soportadas por espectroscopía de IR-ATR, espectrometría de masas (APCI) y RMN ^1H . La autoagregación de **L1** con un aumento de la emisión fluorescente en agua fue estimada en $K_D = 6.0 \times 10^4 \pm 0.15 \text{ M}^{-1}$. Finalmente, la especie dimerica [**L1**]₂ producto de la reacción entre **1** + NaCN, fue elucidado por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura cristalina de **L1** muestra la formación inesperada, única y muy interesante de estructuras supramoleculares helicoidales basadas en dímeros [**L1**]₂, las cuales están estabilizadas por múltiples enlaces de hidrógeno intermoleculares e interacciones π - π entre los anillos imidazol.

En contraste, los aniones F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , H_2PO_4^- , SO_4^- , H_2AsO_3^- , H_3AsO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, HCO_3^- , NO_3^- , malato, succinato, malonato, citrato y oxalato dieron una respuesta analítica muy baja y, en general, extinguieron la emisión fluorescente sin cambios en el máximo de emisión a saturación. Por otra parte, la adición de I^- resulta la formación de un precipitado inmediatamente.

En general, estos resultados muestran la utilidad de ligantes *semi-rigidos* para la eficiente síntesis química y de bajo costo por microondas de macrociclos dinucleares de plata(I) en altos rendimientos, capaces de funcionar como receptores artificiales luminiscentes para la detección selectiva de iones cianuro en un medio acuoso neutro.

REFERENCIAS

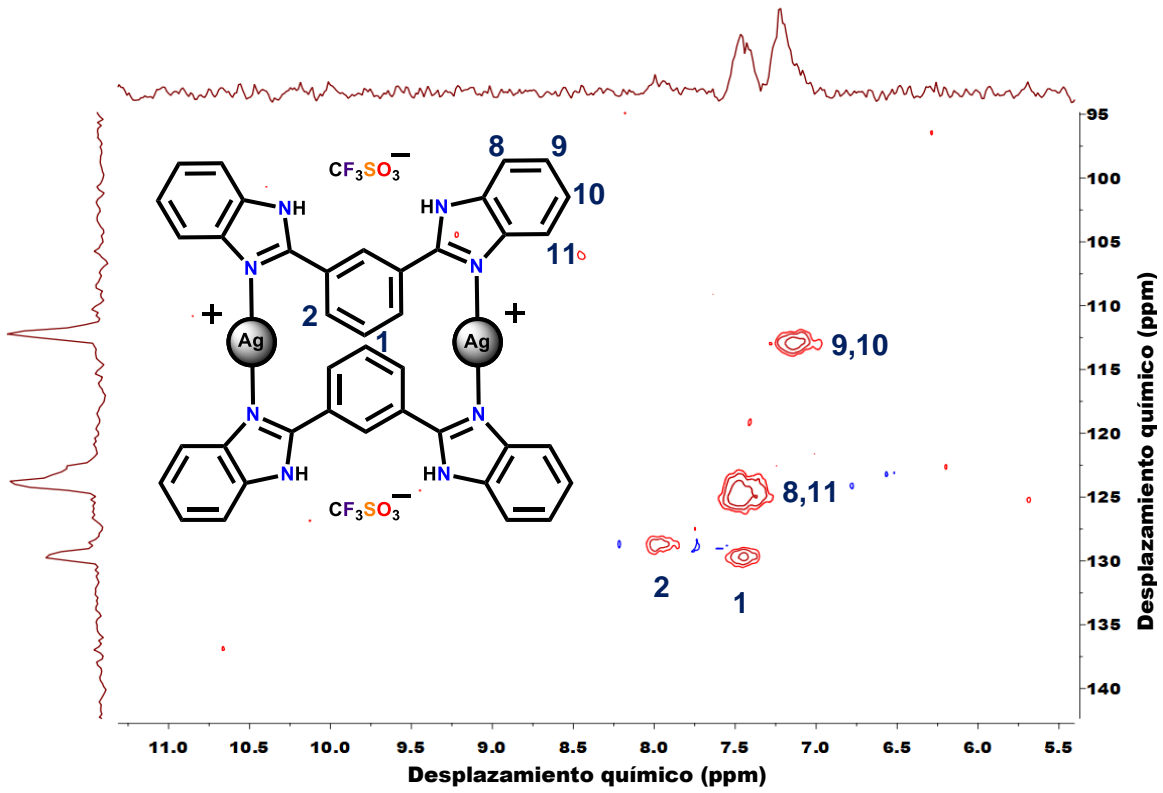
1. Gimeno, M. C. & Laguna, A. Silver and Gold. in *Comprehensive Coordination Chemistry II*. **6**, 911–1090 (ELSEVIER, 2003).
2. Lawrance, G. A. *Introduction to coordination chemistry*. WILEY (2010).
3. Carvajal, M. A., Novoa, J. J. & Alvarez, S. Choice of Coordination Number in d10 Complexes of Group 11 Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1465–1477 (2004).
4. Wen, M., Maekawa, M., Munakata, M., Suenaga, Y. & Kuroda-Sowa, T. Dinuclear silver(I) complexes of dibenzo-crown ethers and the mononuclear complex of aminobenzo-crown ether. *Inorganica Chim. Acta* **338**, 111–118 (2002).
5. Cotton, F. A. & Wilkinson, G. Silver and Gold. in *Advanced inorganic chemistry*. 966–980 (WILEY, 1980).
6. Massey, A. G., Thompson, N. R., Johnson, B. F. G. & Davis, R. The Chemistry of Copper, Silver and Gold. in *Comprehensive Inorganic Chemistry* 79–117 (BOARD, 1973).
7. Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*. (WILEY, 2009).
8. Chang, R. *CHEMISTRY*. (McGraw-Hill, 2010).
9. Wang, Y. Yi, L., Yang, X., Ding, B., Cheng, P., Liao, D. & Yan, S. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of New Tetranuclear Ag(I) Complexes with Triazole Bridges. *Inorg. Chem.* **45**, 5822–5829 (2006).
10. Sun, W. Y. & Bai, Z. S. Supramolecular chemistry of silver. in *Silver in Organic Chemistry* 329–355 (WILEY, 2010).
11. Haj, M. A., Aakeröy, C. B. & Desper, J. Silver(I) coordination chemistry: from 1-D chains to molecular rectangles. *New J. Chem.* **37**, 204–211 (2013).
12. Prajapati, R. K., Kumar, J. & Verma, S. Counteranion-directed structural consequences in silver–adenine N-oxide complexes. *CrystEngComm* **2**, 9316–9319 (2013).
13. Schmidbaur, H. & Schier, A. Argentophilic interactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 746–784 (2015).
14. Michalczyk, M., Zierkiewicz, W., Drozdowski, P., Nawaz, S., Mehboob, M. M. U. & Ahmad, S. Theoretical modeling of argentophilic interactions in [Ag(CN)₂]₃ trimer found in a copper(II) complex of cis-1,2-diaminocyclohexane (Dach), [Cu(Dach)₂-Ag(CN)₂-Cu(Dach)₂][Ag(CN)₂]₃. *Chem. Phys. Lett.* **709**, 11–15 (2018).
15. Patterson, H. H., Kanan, S. M. & Omary, M. A. Luminescent homoatomic exciplexes in dicyanoargenate(I) ions doped in alkali halide crystals. ' Exciplex tuning ' by site-selective excitation and variation of the dopant concentration. *Coord. Chem. Rev.* **208**, 227–241 (2000).
16. Ren, C. X., Ye, B. H., He, F., Cheng, L. & Chen, X. M. Syntheses, structures, and photoluminescence studies of [2:2] metallomacrocyclic silver(I) complexes with 1,3-bis(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)benzene. *CrystEngComm* **6**, 200–206 (2004).
17. Zhang, H., Zhang, Y., Wang, C., Cai, L., Xie, Y. & Xue, G. Synthesis, crystal structure, and photoluminescent property of a novel heterobimetallic Zn(II)–Ag(I) cyano-bridged coordination polymer incorporating a pentameric unit

- [Ag(CN)₂]₅ assembled by argentophilic interaction. *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 555–558 (2006).
18. Lee, J. E., Young, J. Y., Seo, J., Lee, S. Y., Kim, H. J., Park, S., Park, K. M., Lindoy, L. F. & Lee, S. S. Comparative structural study of the complexation behaviour of silver(I), cadmium(II), mercury(II), and palladium(II) with a 17-membered N₃O₂-donor macrocycle. *Polyhedron* **27**, 3004–3012 (2008).
 19. Dawn, S., Salpage, S. R., Smith, M. D., Sharma, S. K. & Shimizu, L. S. A trinuclear silver coordination polymer from a bipyridine bis-urea macrocyclic ligand and silver triflate. *Inorg. Chem. Commun.* **15**, 88–92 (2012).
 20. Che, C. M., Tse, M. C., Chan, M. C. W., Cheung, K. K., Phillips, D. L. & Cheung, K. K. Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2464–2468 (2000).
 21. Pal, S., Hwang, W. S., Lin, I. J. B. & Lee, C. S. Benzene benzimidazole containing Pd(II) metallacycle: Synthesis, X-ray crystallographic characterization and its use as an efficient Suzuki coupling catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **269**, 197–203 (2007).
 22. Tong, S. L., Tian, Z. Y., Wu, Y. H., Yan, Y., Hu, S. & Yu, J. Crystal assembly based on 3,5-bis(2'-benzimidazole) pyridine and its complexes. *Solid State Sci.* **17**, 6–13 (2013).
 23. Rüttimann, S., Piguet, C., Bernardinelli, G., Bocquet, B. & Williams, A. F. Self-Assembly of Dinuclear Helical and Nonhelical Complexes with Copper(I). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4230–4237 (1992).
 24. Wu, H., Zhang, J., Chen, C., Zhang, H., Peng, H. Wang, F. & Yang, Z. Synthesis, crystal structure, and DNA-binding studies of different coordinate binuclear silver(I) complexes with benzimidazole open-chain ether ligands. *New J. Chem* **39**, 7172–7181 (2015).
 25. Medici, S., Peana, M., Crisponi, G., Nurchi, V. M., Lachowicz, J. I., Remelli, M. & Zoroddu, M. A. Silver coordination compounds: A new horizon in medicine. *Coord. Chem. Rev.* **327–328**, 349–359 (2016).
 26. Gravel, J. & Schmitzar, R. Imidazolium and Benzimidazolium-containing Compounds: From Simple Toxic Salts to Highly Bioactive Drugs. *J. Name.* **00**, 1–3 (2016).
 27. Li, X., Zhang, J. Y., Pan, M., Zheng, S. R., Liu, Y. & Su, C. Y. Zero to Three Dimensional Increase of Silver(I) Coordination Assemblies Controlled by Deprotonation of 1,3,5-Tri(2-benzimidazolyl)benzene and Aggregation of Multinuclear Building Units. *Inorg. Chem.* **46**, 4617–4625 (2007).
 28. Skoch, K., Uhlik, F., Cisarová, I & Stepnicka, P. Silver(I) complexes with 1'-(diphenylphosphino)-1-cyanoferrocene: the art of improvisation in coordination. *Dalt. Trans.* **45**, 10655–10671 (2016).
 29. Cothron, D. A. & Stoner, E. J. *Silver(I) Cyanide*. (1990).
 30. Effendy, Nicola, C. D., Fianchini, M., Pettinari, C., Skelton, B. W., Somers, N. & White, A. H. The structural definition of adducts of stoichiometry MX:dppx (1:1) M=Cu(I), Ag(I), X= simple anion, dppx = Ph₂P(CH₂)_xPPh₂, x = 3-6. *Inorganica Chim. Acta* **358**, 763–795 (2005).
 31. Dunbar, K. R. & Heintz, R. A. *Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives.* **45**, (WILEY, 1997).

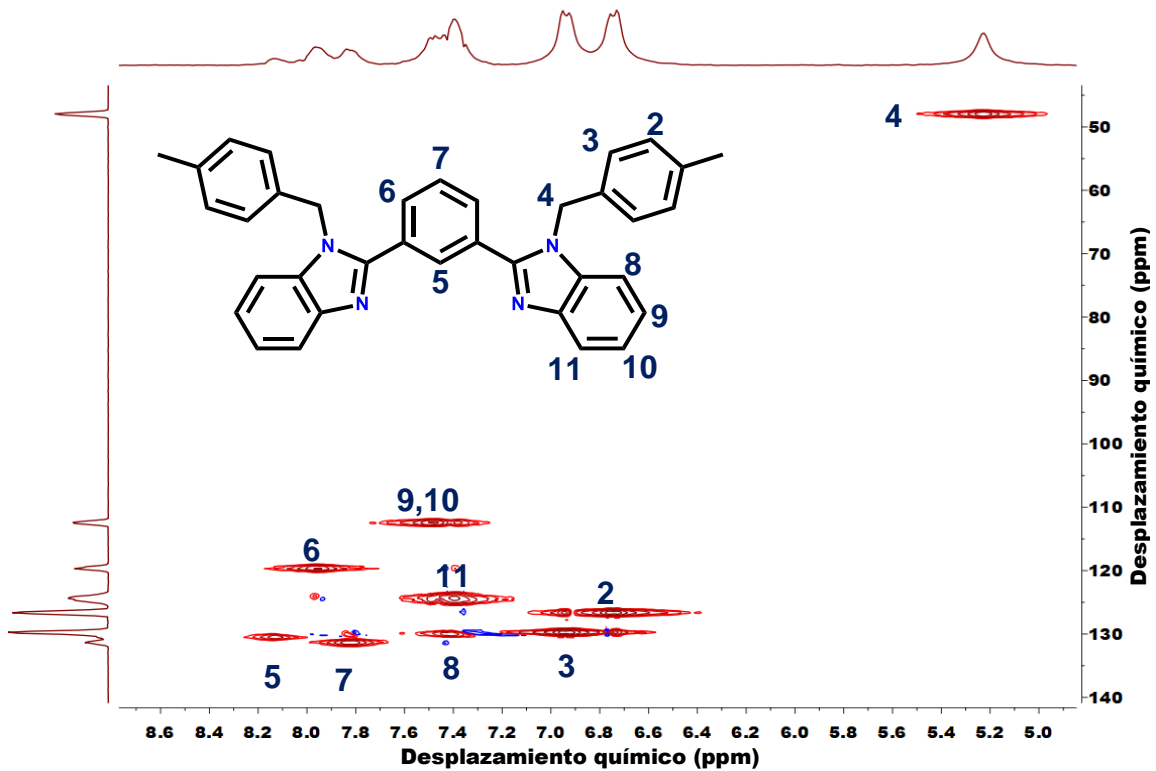
32. Lippolis, Vi., Blake, A. J., Cooke, P. A., Isaia, F., Li, W. S. & Schröder, M. Synthesis and Full Characterisation of the First Discrete Binuclear Complex Featuring a Two-Electron (s) m²-kC:kC Bridging Cyanide. *Chem. Eur. J.* **4**, 1987–1991 (1999).
33. Li, X. P., Pan, M., Zheng, S. R., Liu, Y. R. & He, Q. T., Kang, B. S., Su, C. Y. Dimension increase via hydrogen bonding and weak coordination interactions from simple complexes of 2-(Pyridyl)benzimidazole ligands. *Cryst. Growth Des.* **7**, 2481–2490 (2007).
34. Xia, C. K., Lu, C. Z., Zhang, Q. Z., He, X. & Zhang, J. J. & Wu, D. M. Syntheses, Structures and Photoluminescent Properties of Three Silver(I) Coordination Polymers with 2-(4-Pyridyl)benzimidazole. *Cryst. Growth Des.* **5**, 1569–1574 (2005).
35. Liu, S. Q., Takayoshi, K. S., Konaka, H., Suenaga, Y., Maekawa, M., Mizutani, T., Ning, G. L. & Munakata, M. Silver(I) Coordination Polymers of Fluorescent Oligo(phenylenevinylene) with pi-pi Stacking: Luminescence and Conductivity. *Inorg. Chem.* **44**, 1031–1036 (2005).
36. Su, C. Y., Yang, X. P., Liao, S., Mak, T. C. W. & Kang, B. S. Anion-controlled assembly of low-dimensional silver(I) complexes of 2-(3-pyridyl)benzimidazole (PyBIm). *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 383–385 (1999).
37. Chen, C. L., Tan, H. Y., Yao, J. H., Wan, Y. Q. & Su, C. Y. Disilver(I) rectangular-shaped metallacycles: X-ray crystal structure and dynamic behavior in solution. *Inorg. Chem.* **44**, 8510–8520 (2005).
38. Kundu, N., Audhya, A., Abtab, S. M. T., Ghosh, S., Tiekink, E. R. T. & Chaudhury, M. Anion-Controlled Assembly of Silver(I) Complexes of Multiring Heterocyclic Ligands: A Structural and Photophysical Study. *Cryst. Growth Des.* **10**, 1269–1282 (2010).
39. Wei, W. Wu, M., Huang, Y., Gao, Q., Zhang, Q., Jiang, F. & Hong, M. Precursory disilver(I) macrocycle with pendent binding sites: A new building block for targeting coordination polymers based on solvent-controlled conformational variation. *CrystEngComm* **11**, 576–579 (2009).
40. Chang, K. C., Sun, S. S., Odago, M. O. & Lees, A. J. Anion recognition and sensing by transition-metal complexes with polarized NH recognition motifs. *Coord. Chem. Rev.* **284**, 111–123 (2015).
41. You, L., Zha, D. & Anslyn, E. V. Recent Advances in Supramolecular Analytical Chemistry Using Optical Sensing. *Chem. Rev.* **115**, 7840–7892 (2015).
42. Busschaert, N., Caltagirone, C., Van Rossom, W. & Gale, P. A. Applications of Supramolecular Anion Recognition. *Chem. Rev.* **115**, 8038–8155 (2015).
43. Kaur, N., Kaur, G., Fegade, U. A., Singh, A., Sahoo, S. K., Kuwar, A. S. & Singh, N. Anion sensing with chemosensors having multiple –NH recognition units. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **95**, 86–109 (2017).
44. Cui, Y., Mo, H. J., Chen, J. C., Niu, Y. L., Zhong, Y. R., Zheng, K. C. & Ye, B. H. Anion-selective interaction and colorimeter by an optical metalloceptor based on ruthenium(II) 2,2'-biimidazole: Hydrogen bonding and proton transfer. *Inorg. Chem.* **46**, 6427–6436 (2007).
45. Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 2995–2999 (1991).
46. Huo, F.-J., Su, J., Sun, Y.-Q., Yin, C.-X. & Chao, J.-B. A New Ring-opening

- Chromene Molecule: Colorimetric Detection of Cyanide Anion. *Chem. Lett.* **39**, 738–740 (2010).
47. Zheng, Z. B., Huang, Q. Y., Han, Y. F., Zuo, J. & Ma, Y. N. Ruthenium(II) complex-based chemosensors for highly sensitive and selective sequential recognition of copper ion and cyanide. *Sensors Actuators, B Chem.* **253**, 203–212 (2017).
 48. Montoya, C., Cervantes, R. & Tiburcio, J. Neutral bis(benzimidazole) Λ -shaped anion receptor. *Tetrahedron Lett.* **56**, 6177–6182 (2015).
 49. Saigo, K. & Kobayashi, Y. The role of CH/ π interaction in the stabilization of less-soluble diastereomeric salt crystals. *Chem. Rec.* **7**, 47–56 (2007).
 50. Han, L., Yuan, D., Xu, Y., Wu, M., Gong, Y., Wu, B. & Hong, M. A luminescent polymeric silver(I) coordination tubular helicate. *Inorg. Chem. Commun.* **8**, 529–532 (2005).
 51. Fan, J., Sun, W. Y., Okamura, T. A., Xie, J., Tang, W. X. & Ueyama, N. First example of a dumbbell-like architecture containing M3L2 cages and terephthalate anions. *New J. Chem.* **26**, 199–201 (2002).
 52. Avci, D., Tamer, Ö. & Atalay, Y. Solvatochromic effect on UV-vis absorption and fluorescence emission spectra, second- and third-order nonlinear optical properties of dicyanovinyl-substituted thienylpyrroles: DFT and TDDFT study. *J. Mol. Liq.* **220**, 495–503 (2016).
 53. Hadjmohammadi, M. R., Chaichi, M. J. & Yousefpour, M. Solvatochromism effect of different solvents on UV-Vis spectra of fluoresceine and its derivatives. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **27**, 9–14 (2008).
 54. Fawcett, W. R. Acidity and basicity scales for polar solvents. *J. Phys. Chem.* **97**, 9540–9546 (1993).
 55. Vogler, A. & Kunkely, H. Ligand-to-ligand and intraligand charge transfer and their relation to charge transfer interactions in organic zwitterions. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 577–583 (2007).
 56. Vogler, A. & Hunkely, H. Charge Transfer Excitation of Coordination Compounds. Generation of Reactive Intermediates. in *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds* 71–111 (Kluwer Academic Publishers, 1993).
 57. Janes, R. & Moore, E. *Metal-Ligand Bonding*. (Royal Society of Chemistry, 2004).
 58. Yue, N. L. S., Jennings, M. C. & Puddephatt, R. J. Disilver(I) macrocycles: Variation of cavity size with anion binding. *Inorg. Chem.* **44**, 1125–1131 (2005).

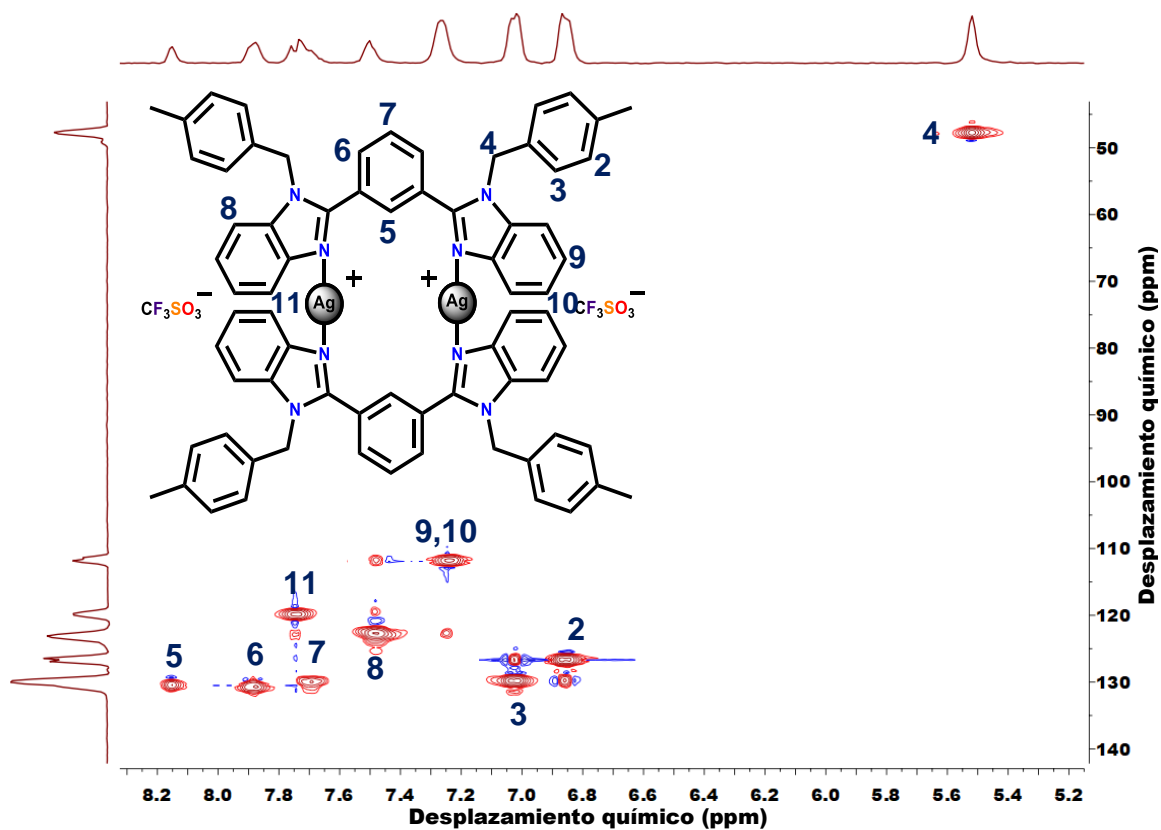
ANEXOS



Anexo 1. HSQC (300 MHz) de 1, en DMSO-d_6 .



Anexo 2. HSQC (300 MHz) de L2, en DMSO-d_6 .



Anexo 3. HSQC (300 MHz) de 2, en DMSO- d_6 .

Participación en el 52° Congreso Mexicano de Química, 36° Congreso Nacional de Educación Química. Modalidad: Cartel



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une"

otorga el presente

Mención Honorífica

Josue Valdez García

por su participación en el
Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles
presentando el trabajo

"Quimiodetección de Aniones Basada en un Receptor Fluorescente de Plata (I)." QSMLE3-C

en el marco de las actividades del

52° Congreso Mexicano de Química

36° Congreso Nacional de Educación Química

Puerto Vallarta Jalisco, México.

26 al 29 de septiembre de 2017

Dr. Benjamín Velasco Bejarano
Presidente Nacional
Sociedad Química de México, A.C.

Dra. María del Jesús Rosales Hoz
Presidente de Congresos
Sociedad Química de México, A.C.