



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS DE INTERACCIÓN DE DITIOCARBAMATOS DE DIORGANOESTAÑO (IV) DERIVADOS DE NAFTALENDIIMIDA CON IONES ACETATO, FLUORURO Y DIHIDRÓGENOFOSFATO”**

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:  
**L. en C. NADIA ALEJANDRA RODRÍGUEZ URIBE**

DIRECTOR DE TESIS  
Dra. CAROLINA GODOY ALCÁNTAR

CUERNAVACA, MORELOS

Septiembre 2018



Esta tesis se realizó en el Laboratorio 223 de Química Supramolecular y Reconocimiento Molecular del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección de la Dra. Carolina Godoy Alcántar. Con el apoyo del Cuerpo Académico de Química Inorgánica y Química Supramolecular de la UAEM con el proyecto **CB2010/158098**; la red temática de Química Supramolecular con el proyecto **281251**; y la beca de Maestría otorgada por CONACYT con el número de becario **596236** (Enero 2016 - Diciembre 2017). Se contó con el apoyo de los equipos analíticos del laboratorio LANEM.



Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

- 8° Encuentro de Química Inorgánica celebrado del 5 al 7 de septiembre de 2017, en la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. En la modalidad de Cartel con el título **“Síntesis y Reconocimiento Molecular de Aniones con Ditiocarbamatos de Diorganoestaño(IV) Derivados de Naftalendiimida”**. Autores: Nadia Alejandra Rodríguez Uribe, Miguel Ángel Claudio Catalán, Felipe Medrano, Hugo Tlahuext, Carolina Godoy-Alcántar.
  
- 13th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry celebrado del 8 al 13 de julio de 2018 en la ciudad de Québec, Canadá. En la modalidad de cartel con el título **“Interaction Studies of Naphtalendiime Derived Diorganotin(IV) Dithiocarbamates with Acetate, Fluoride and Dihydrogenphosphate Ions”**. Autores: Nadia Alejandra Rodríguez Uribe, Miguel Ángel Claudio Catalán, Felipe Medrano, Hugo Tlahuext, Carolina Godoy-Alcántar.



## RESUMEN

En los últimos años ha ido en aumento el diseño de nuevas y complejas estructuras moleculares capaces de reconocer o interactuar selectivamente con diferentes iones o moléculas neutras. Un ejemplo de ello es la síntesis de ditiocarbamatos.

En este trabajo se presentan la síntesis y caracterización de cuatro nuevos ditiocarbamatos de organoestaño (IV) derivados de naftalendiimida, y su interacción con iones de tipo fluoruro, acetato y dihidrogenofosfato en solución.

La síntesis de estos ditiocarbamatos (dtc) de organoestaño (IV) es sencilla y rápida. Al hacer la reacción del ditiocarbamato con la respectiva sal de (dibutil-, dimetil-, difenil, trimetil-) organoestaño, se observa inmediatamente la formación del dtc de organoestaño (compuestos **3**, **4**, **5** y **6**) al cambiar repentinamente, al momento de la adición, el color de la solución de morado a amarillo. Los derivados preparados se caracterizaron por: Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , Espectroscopia UV-vis, Fluorescencia, Infrarrojo y Espectrometría de Masas.

La interacción de los iones (fluoruro, acetato y dihidrogenofosfato) con los ditiocarbamatos se estudió en solución empleando Espectroscopia UV-vis, Fluorescencia y Resonancia Magnética Nuclear de  $^{119}\text{Sn}$ .

En las titulaciones por UV-vis de los compuestos **3**, **4** y **5** con los iones fluoruro y dihidrógenofosfato, se observa una banda en 302 nm que incrementa su absorbancia al ir aumentando la concentración de ion en el medio, esto nos indica que se tiene dtc libre, es decir el ion desplazó al dtc en la coordinación del ditiocarbamato. También para la titulación de **3** y **5** con fluoruro se observa otra banda en 254 nm, indicio de una especie de Sn hexacoordinada. Para el ion acetato, ninguno de los ditiocarbamatos presentó cambios apreciables en el espectro de absorbancia. Las titulaciones por espectroscopia de fluorescencia presentaron un cambio en la intensidad del espectro de **3** y **5** al agregar equivalentes de los iones fluoruro y dihidrógenofosfato.

Las titulaciones de los ditiocarbamatos preparados con los aniones de estudio por resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  dieron evidencia de la formación de complejos de estaño hexacoordinados. Con fluoruro y dihidrógenofosfato se obtuvieron los bisditiocarbamatos, mientras que con acetato la especie hexacoordinada muestra al estaño unido a un acetato y a un ditiocarbamato. Las titulaciones del dicloruro de diorganoestaño con los aniones de estudio permitió identificar las especies intermediarias que llevaron a la propuesta de un mecanismo de autoensamble para las especies hexacoordinadas obtenidas.



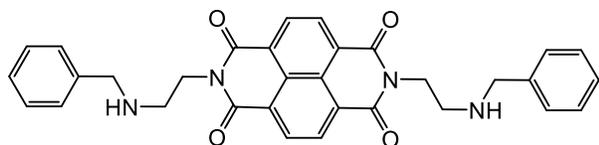
# INDICE

Lista de compuestos preparados en esta tesis .....	4
1. INTRODUCCIÓN .....	5
2. ANTECEDENTES .....	7
2.1 El ligante ditiocarbamato .....	7
2.2 Ditiocarbamatos metálicos .....	9
2.3 Ditiocarbamatos de organoestaño .....	13
Ditiocarbamatos de organoestaño para el reconocimiento de aniones .....	15
2.4 Resonancia magnética nuclear de $^{119}\text{Sn}$ .....	20
DOSY .....	22
2.5 Espectroscopia de Uv-visible .....	23
3. JUSTIFICACIÓN .....	24
4. HIPÓTESIS .....	24
5. OBJETIVO .....	26
5.1 Objetivo general .....	26
5.1.1 Objetivos específicos .....	26
6. METODOLOGÍA .....	28
6.1 REACTIVOS .....	28
6.2 INSTRUMENTACIÓN .....	28
6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	29
6.3.1 Síntesis de compuestos .....	29
6.3.2 Titrulaciones espectrofotométricas: .....	30
6.3.2.1 Por espectroscopia de UV-vis .....	30
6.3.2.2 Por espectroscopia de fluorescencia .....	31
6.3.2.3 Por resonancia magnética nuclear .....	32
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	34
7.1 Caracterización de los compuestos .....	34
A. Compuesto 1 .....	34

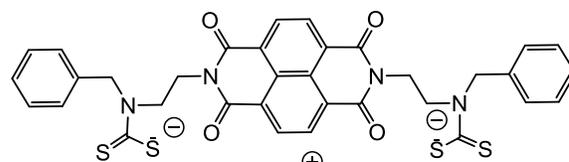
B. Compuesto 2.....	36
C. Compuesto 3.....	37
D. Compuesto 4 .....	41
E. Compuesto 5.....	42
F. Compuesto 6 .....	43
G. Compuesto 7 .....	44
Discusión .....	46
7.2 Titulaciones por Espectroscopia de UV-vis.....	50
7.2.1 Titulaciones de 3 .....	51
7.2.2 Titulaciones con 4.....	53
7.2.3 Titulación de 5 .....	55
7.2.4 Titulación de compuesto 6.....	57
Discusión de titulaciones por UV-vis.....	59
7.3 Titulaciones por fluorescencia .....	62
7.3.1 Titulación de 3.....	63
7.3.2 Titulaciones de 5 .....	65
7.3.3 Titulaciones de 6 .....	67
Discusión de las titulaciones por fluorescencia.....	68
7.4 Titulaciones por Resonancia Magnética Nuclear $^{119}\text{Sn}$ .....	69
Discusión de titulaciones por RMN de $^{119}\text{Sn}$ .....	71
7.5 Mecanismo propuesto .....	72
7.5.1 Titulaciones de $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ .....	74
8. CONCLUSIONES.....	77
9. PERSPECTIVAS .....	79
10. APENDICE.....	80
APENDICE I. Síntesis de Ditiocarbamatos de diorganoestaño derivados de naftalendiimida .....	80
I.I. Compuesto 1 .....	80
I.II Compuesto 2.....	83

I.III Compuesto 3 .....	86
I.IV Compuesto 4.....	91
I.V Compuesto 5 .....	93
I.VI Compuesto 6 .....	96
I.VII Compuesto 7 .....	99
APENDICE II. Cálculos de coeficiente de absortividad molar $\epsilon$ y espectros de absorbancia .....	102
APENDICE III. Titulaciones en UV-vis de compuesto 1 y 2 con aniones.....	106
APENDICE III. Titulaciones por fluorescencia de compuesto 1 con aniones.....	108
APENDICE IV. Espectros de RMN de $^{19}\text{F}$ y $^{31}\text{P}$ de la titulación del compuesto 3 con fluoruro y dihidrogenofosfato.....	110
11. REFERENCIAS.....	111

## Lista de compuestos preparados en esta tesis

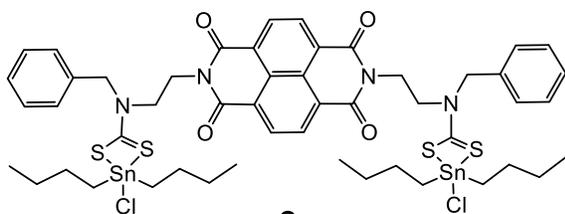


**1**

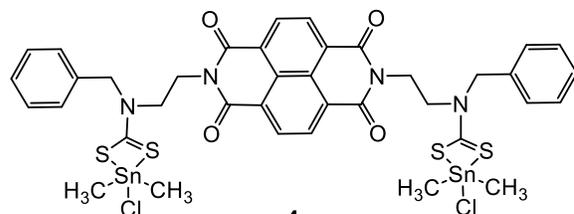


2 HNEt<sub>3</sub>

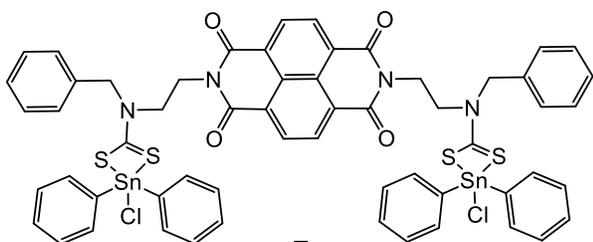
**2**



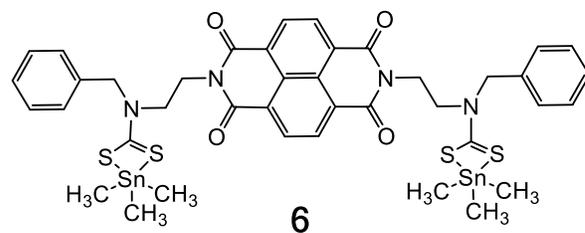
**3**



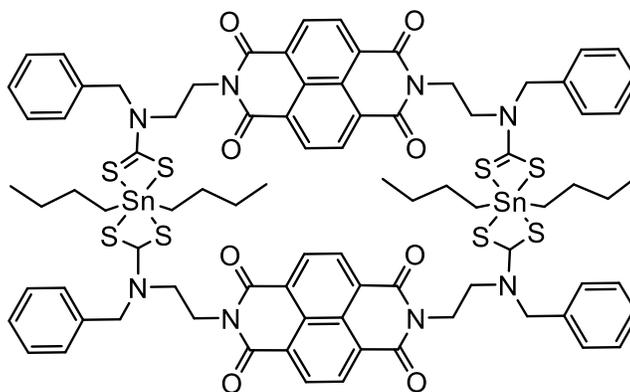
**4**



**5**



**6**



**7**

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha ido en aumento el diseño de nuevas y complejas estructuras moleculares capaces de reconocer o interactuar selectivamente con diferentes iones o moléculas neutras. Dentro de las áreas de la química, la química supramolecular, se encarga del estudio de las interacciones no covalentes entre moléculas. Esta es un área multidisciplinaria, ya que ocupa otras áreas como la química inorgánica y orgánica, para sintetizar los precursores o ligantes y de la fisicoquímica para entender las propiedades de estos sistemas supramoleculares.

En algunos libros de texto dividen a la química supramolecular en dos categorías: la química anfitrión–huésped y el autoensamble. [1]

La química anfitrión-huésped se basa en el reconocimiento molecular, sus objetos de estudio son generalmente los sistemas supramoleculares pequeños y estudia cómo interactúan entre sí dos moléculas llamadas anfitrión y huésped. Una molécula anfitrión debe tener características estructurales tales que sea capaz de interactuar con una molécula huésped, por medio de interacciones no covalentes. El autoensamble está basado en que una molécula tiene las características estructurales necesarias para formar una estructura más grande y estable que la inicial, sin que exista otro tipo de reacción en el medio.

Actualmente se conocen una gran variedad de sistemas supramoleculares basados en el ligante ditiocarbamato coordinado a diversos centros metálicos, debido a su gran capacidad de coordinarse fácilmente y de su fácil manejo. Un gran interés dentro de nuestro grupo de investigación han sido los ditiocarbamatos de estaño.

En este Trabajo se presentan **Antecedentes** donde se describen ejemplos de ditiocarbamatos de varios centros metálicos, en especial se habla de las diversas estructuras que han sido reportadas con estaño y su aplicación en ciertas áreas, como el reconocimiento molecular. Se presenta también la **Justificación, Hipótesis y Objetivos** del trabajo. En la sección de **Metodología** se enlistan los reactivos empleados para la síntesis de los ditiocarbamatos de estaño IV y se describen los procedimientos analíticos empleados en su estudio de interacción con los iones acetato, fluoruro y dihidrógenofosfato. Enseguida se

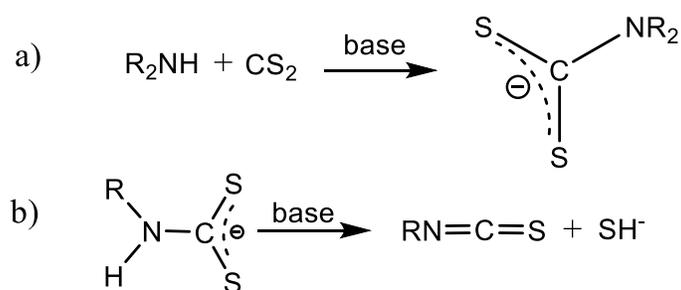
presentan los **Resultados** y **Discusión** de la síntesis y caracterización de los compuestos preparados y de sus estudios de interacción con iones, dividido por técnica utilizada, *i.e.*, espectroscopía UV/Vis, fluorescencia y resonancia magnética nuclear. Se termina con **Conclusiones** y **Perspectivas** de la tesis. Al final se incluye la **Bibliografía** consultada y **Apéndices** que contienen los detalles de la caracterización de los compuestos y otros resultados referentes a titulaciones espectrofotométricas de UV/Vis y fluorescencia que no ofrecieron cambios apreciables en sus espectros.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 El ligante ditiocarbamato

El uso del grupo ditiocarbamato (*dtc*) se ha extendido y ha recibido gran atención en los últimos años, debido a su alta afinidad hacia los metales del grupo principal o de transición para formar compuestos de coordinación; ello ha generado una gran cantidad de compuestos con diferentes aplicaciones, asimismo se han usado como receptores para cationes, aniones o moléculas neutras.

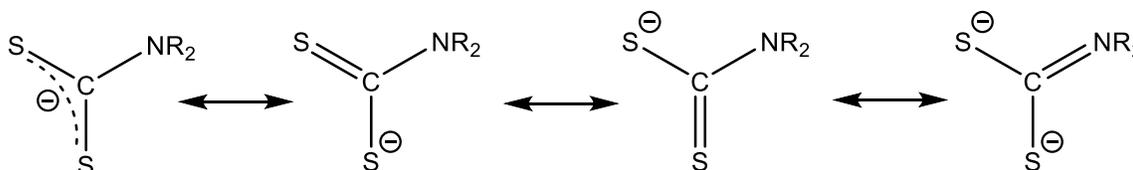
Los ditiocarbamatos se pueden formar a partir de una amina primaria o secundaria con disulfuro de carbono en presencia de una base (NaOH, KOH, NEt<sub>3</sub>, etc.), lo que da como resultado la formación de la sal de ditiocarbamato. Estas reacciones son generalmente a temperatura ambiente en disolventes polares, con rendimientos altos. Se ha observado mayor estabilidad de los *dtc* formados a partir de aminas secundarias (**Figura 1a**), sobre los compuestos generados a partir de aminas primarias que tienden a ser inestables y suelen descomponerse en el correspondiente isotiocianato (**Figura 1b**) por lo que esta ruta de síntesis no es muy usada [2].



**Figura 1. a)** Esquema general para la formación de ditiocarbamatos. **b)** Generación de isotiocyanatos por la descomposición de un *dtc* de amina primaria.

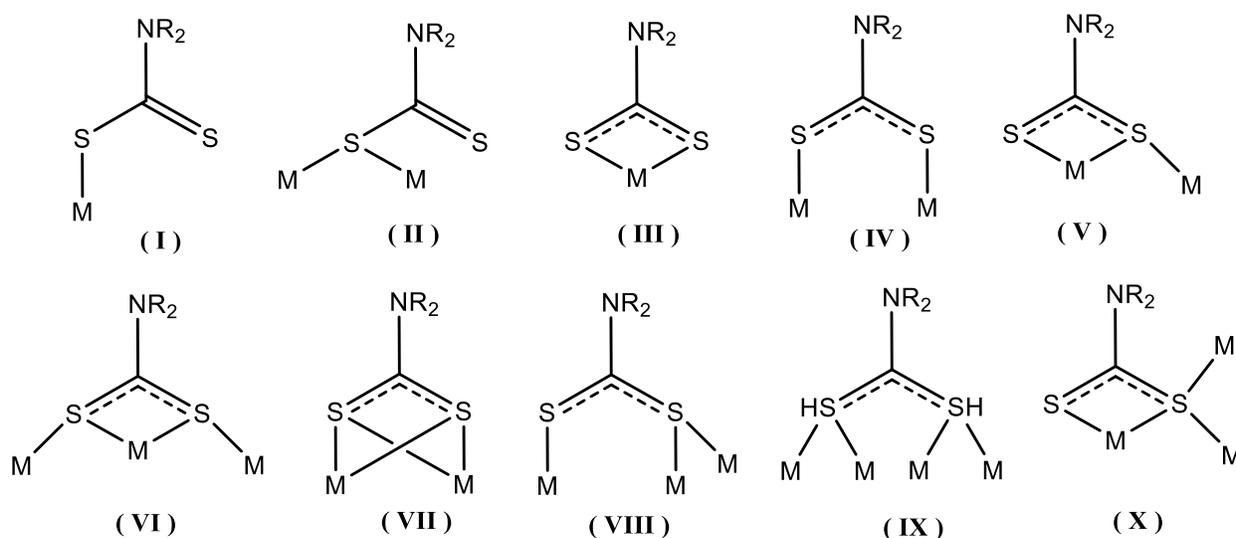
Debido a su modo de síntesis, pueden prepararse complejos de coordinación estables y tienen la capacidad para generar compuestos de coordinación autoensamblados. Tales

complejos pueden encontrar aplicación en campos como ciencia de materiales, química supramolecular, medicina, agricultura, síntesis orgánica, deposición metálica y en la funcionalización de superficies metálicas con ligantes *dtc*. También se ha visto que tienen numerosos usos industriales como lubricantes, antioxidantes, fungicidas y algunos presentan actividad biológica importante [3], [4],[5].



**Figura 2.** Estructuras resonantes del ligante *dtc*

Una característica importante de los ditiocarbamatos es su capacidad de estabilizar metales con estados de oxidación altos (Fe(IV), Cu(III), Ni (IV)). Esta estabilidad es resultado de la deslocalización de carga por la alta densidad electrónica de los átomos de azufre (**Figura 2**) [6], por lo que, sus estructuras resonantes permiten tener varios modos de coordinación al o a los centros metálicos dependiendo del tamaño y el estado de oxidación del metal (**Figura 3**) [7].



**Figura 3.** Ejemplos de diferentes modos de enlace del ligante *dtc* [[7]].

La geometría de coordinación más común es la (III), donde el *dtc* forma un quelato asimétrico con el metal, llamada coordinación anisobidentada. Las dos distancias C–S son ligeramente diferentes, indicando algún tipo de deslocalización de carga, el enlace más corto C–S corresponde al átomo de S que forma un enlace menos fuerte con el centro metálico. Los parámetros estructurales de los ligantes *dtc* no se modifican significativamente si se cambia el metal coordinado; las distancias de enlaces para C–NR<sub>2</sub> son 1.24 – 1.52 Å (1.33 Å en promedio), para el enlace C–S son 1.52 – 1.82 Å (1.72 Å en promedio) y el valor del ángulo S–C–S es de 110.1° – 128.9° (118.6° en promedio) [8]. El ángulo de enlace S-C-S generalmente se incrementa con el tamaño del metal al cuál se encuentra coordinado el *dtc*. En IR la banda resultante del estiramiento de los enlaces C–NR<sub>2</sub> y C=S caen en el rango de 1500±500 y 980±50 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Si bien la forma de coordinación más común es la III, los modos I, II y IV llevan a clusters mono o dinucleares, si un ligante tiene solo un *dtc* en su estructura. Las diferentes formas de coordinación del *dtc*, llevan a distintos tipos de estructuras, estas pueden formarse puentando o usando como quelatos grupos *dtc*, puentando metales con aniones como contraiones (halogenuros, nitratos, cianuro), otros ligantes o metales.

También pueden formarse cadenas 1D, la orientación y el arreglo general de estas se ve influenciado por el radio iónico y/o la carga general del metal coordinado al *dtc*. También se ha visto influencia en el tamaño del grupo orgánico por su impedimento estérico o las interacciones entre las cadenas en el arreglo tridimensional de la estructura del *dtc* [7].

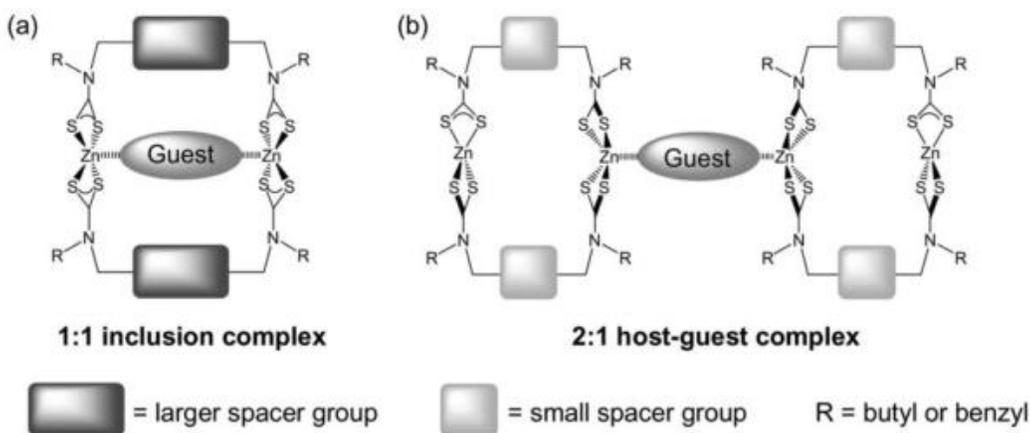
## 2.2 Ditiocarbamatos metálicos

Existe una gran cantidad de ditiocarbamatos coordinados a metales y cada uno tiene características particulares según la estructura del ligante unido al *dtc* o el metal coordinante. Algunos ejemplos de *dtc* con distintas estructuras y aplicaciones se presentan aquí.

Paul Beer y colaboradores en 2001 sintetizaron metalomacrociclos redox-activo de Cu (II)/(III) con ligantes *dtc*, cuyos estados de oxidación y habilidad como anfitrión puede ser controlada vía redox, pueden ser usados como sensores electroquímicos selectivos de aniones y esta

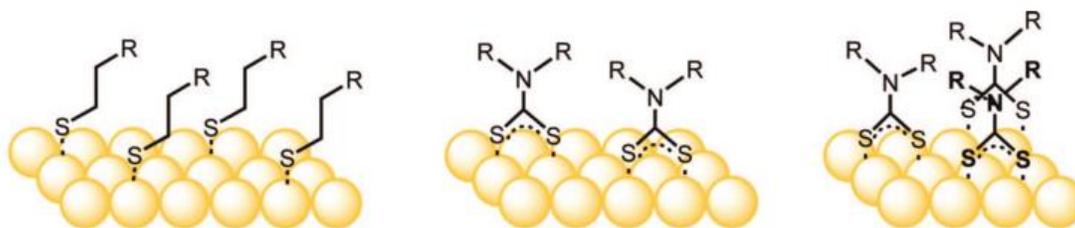
capacidad está dada por el tamaño del macrociclo. Por ejemplo, su macrociclo con naftil como grupo espaciador presenta selectividad electroquímica hacia aniones perrhenato y dihidrógenofosfato, sobre  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  o  $\text{NO}_3^-$  [9].

En 2005 reportaron macrocíclicos de ditiocarbamato de  $\text{Zn(II)}$  de varios tamaños, que contienen espaciadores arilo, estos funcionan como receptores de varias especies neutras y aniónicas bidentadas, incluyendo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), donde a partir de las constantes de estabilidad mostraron que existe correlación entre la fuerza de complejación y el tamaño de la molécula huésped. Si el espaciador es grande, el huésped se aloja dentro del macrociclo (complejo inclusión 1:1), pero si el espaciador es más chico el complejo de inclusión es 2:1, con dos macrociclos puenteados por un huésped ( **Figura 4** ) [10].



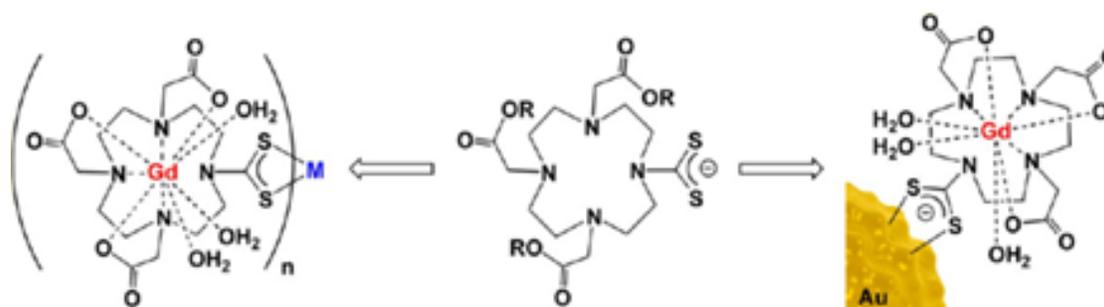
**Figura 4.** Ilustración de los dos modos de enlace observados en las titulaciones por RMN de  $^1\text{H}$ .

Uno de los metales que más se ha trabajado últimamente es el oro; Alexander Wei y colaboradores reportan una monocapa de oro en solución acuosa, a la que anclaron ligantes *dtc* para funcionalizarla, presentando una alternativa al autoensamble de monocapas basadas en alcanotioles (**Figura 5**) [5].



**Figura 5.** Vista superior de monocapas compactas de Au(111): alcanotiol (izquierda), monocapa de *dtc* ocupando 3 huecos (centro), una monocapa de *dtc* ocupando 2 huecos (derecha) [5].

Wilton-Ely y colaboradores en 2014 publicaron un estudio de nanopartículas de oro funcionalizadas, donde usaron el ligante *dtc* como medio para preparar sistemas polilantánidos con aplicación en resonancia magnética de imagen (MRI) que es una técnica médica de diagnóstico por imagen no invasiva [4]. Este es un ejemplo de un ligante *dtc* polifuncional, ya que puede combinar iones de los bloques *d*- y *f*- en el mismo ensamble .

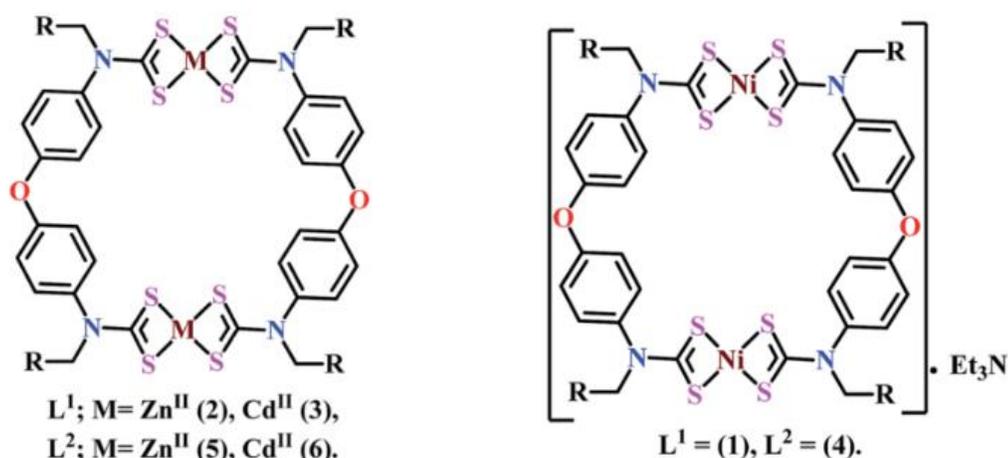


**Figura 6.** Funcionalización de la superficie de la nanopartícula de Au con unidades DO3A-CS<sub>2</sub>

Damian Onwudine y colaboradores en 2018 reportaron ditiocarbamatos dialilos con complejos de organomercurio, que llevan a una solvomercuración intramolecular. Describen dos diferentes complejos de Hg(II) por la misma ruta de síntesis, solamente variando la proporción de la sal de mercurio y el *dtc*. Uno de ellos es un monómero, que lleva a una reacción de ciclación y el otro es un complejo bicíclico. El Hg(II) tiene una geometría tipo T [11].

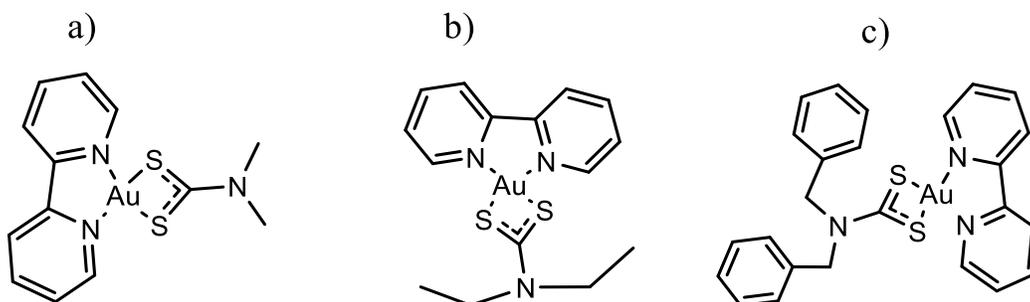
En 2015 el grupo de Vinay Singh describieron una serie de ditiocarbamatos metalomacrocíclicos bimetálicos que se sintetizan en una reacción *one-pot* con Ni(II), Zn(II) y Cd(II) coordinándose al grupo *dtc* (**Figura 7**). Obteniendo una geometría cuadrada plana distorsionada para los complejos con Ni(II) y una geometría tetraédrica o tetraédrica

distorsionada para los de Cd(II) y Zn(II). Los experimentos de transmitancia de UV revelaron que los compuestos tienen un amplio *band-gap* que les permite tener un comportamiento de semiconductor. Los compuestos mejoraron sus propiedades en fluorescencia al formarse complejos con Ni, Zn y Cd con complejos binucleares. Se han realizado pruebas de reconocimiento molecular encontrando que se formaron complejos anfitrión-huésped con dioxano, bipyridina, piperazina y que demostraron que la estequiometría de los metalomacrociclos depende del tamaño y la naturaleza electrónica del huésped y el anfitrión [[12]].



**Figura 7.** Estructuras de los ditiocarbamatos metalomacrociclicos bimetalicos con Ni(II), Zn(II) y Cd(II).

En 2017 se reportaron complejos de Au(III) que contenían grupos N y S donadores provenientes de ligantes como la bipyridina y ditiocarbamatos respectivamente, algunos de ellos fueron sintetizados y analizada la actividad citotóxica *in vitro* de cada complejo contra líneas celulares de cáncer de ovario, pulmones, próstata. La actividad citotóxica se le atribuyó a la estructura del complejo con oro. Los complejos de ditiocarbamatos con sustituyentes metilo y etilo fueron más citotóxicos que los que tenían sustituyentes arilos (**Figura 8**). Se evidenció que los complejos más activos presentaron mayor resistencia que la referencia de *cis-platino* frente a las líneas celulares de cáncer de ovario y pecho en experimentos *in vitro*. [3], [13].



**Figura 8.** Ejemplo de algunos complejos de ditiocarbamato con sustituyentes a) metilo b) etilo c) arilo

También se han reportado numerosos avances en el campo de la medicina algunos ejemplos mencionados anteriormente, en especial hay un gran número de ejemplos de complejos con actividad antitumoral potencial, donde todos estos utilizan el ligante *dtc* [3], [7].

### 2.3 Ditiocarbamatos de organoestaño

El interés en los *dtc* ( $S_2C=NR_2$ ) se ha ampliado debido a la capacidad de funcionalización que tienen los grupos *R* en el átomo de nitrógeno de la estructura principal del ditiocarbamato, lo que resulta en estructuras más interesantes que pueden cambiar sus propiedades físicas y químicas.

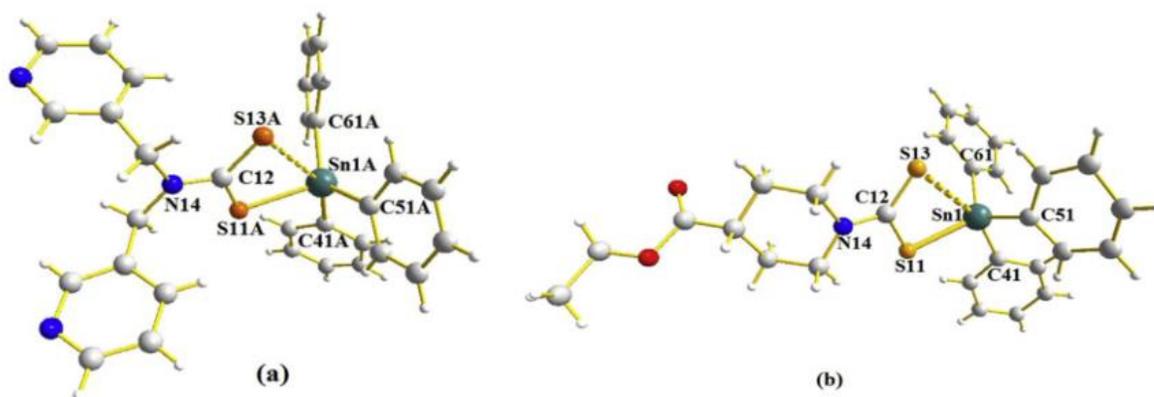
En los últimos años ha crecido el interés por los ditiocarbamatos de estaño(IV) o de organoestaño(IV) debido a la basta cantidad de estructuras que pueden formarse y a su aplicación en diversos campos como la agricultura, biología, catálisis, y su uso como precursores para la obtención de materiales sulfurosos de estaño ( $SnS$ ,  $SnS_2$ ,  $Sn_2S_3$ ), como agentes antifúngicos y antitumorales [14],[15].

El estaño es un metal del grupo 14 con configuración electrónica de  $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , su estado de valencia principal es  $Sn(IV)$ , aunque los compuestos de  $Sn(II)$  también son comunes y los dos son estables. El estaño tiene numerosos isótopos que ocurren naturalmente, de los cuales tres de ellos son magnéticamente activos ( $^{115}Sn$ ,  $^{117}Sn$  y  $^{119}Sn$ ) y tienen un spin de  $-1/2$ . Existen dos alótropos de estaño metálico; estaño metálico o estaño- $\beta$

que es un buen conductor eléctrico con una estructura cúbica distorsionada y el estaño gris o estaño- $\alpha$  que es un semiconductor con una estructura de diamante.

Los haluros de organoestaño(IV) tienen la facilidad para formar complejos con ligantes ditiocarbamato, que son capaces de formar estructuras supramoleculares autoensambladas y pueden ser usadas como punto de partida para la formación de macrociclos [6], [7], [16],[15].

Un ejemplo de *dtc* de estaño son los reportados por Nanhai Singh y colaboradores, que sintetizaron una serie de cinco ditiocarbamatos con geometrías octaédricas, octaédrica distorsionada y trigonal bipyramidal sobre el átomo de estaño(IV) (**Figura 9**).

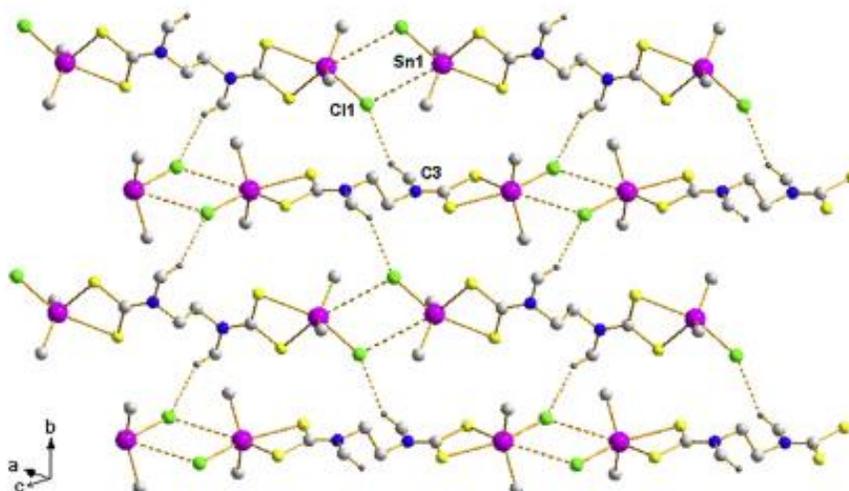


**Figura 9.** Estructura molecular de compuesto (a) y compuesto (b). Donde: verde, Sn. Amarillo, S. Azul, N. Gris, C. Blanco, H.

Todos sus compuestos excepto uno, presentaron luminiscencia de moderada a fuerte en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente originado por las transiciones de transferencia de carga metal-ligante. El compuesto 4 que tiene dos grupos piridilo presenta una gran luminiscencia debido a la densidad de carga en las moléculas y a la rigidez en la estructura. Este tipo de ligantes *dtc* pueden ser usados como materiales funcionales [17].

Tlahuext y colaboradores reportaron una serie de complejos de diorganoestaño(IV), dos de ellos con ligantes bis-*dtc* y siete con ligantes tris-*dtc*. Observaron que el complejo ditiocarbamato de clorodimetilestaño produce dos complejos en 2D con arreglo en cadena

que se forman a través de enlaces hidrógeno tipo  $C-H\cdots Cl$  (**Figura 10**). Mientras que los de tipo tris-*dtc* forman macrociclos y adoptan este arreglo a través de interacciones  $Cl\cdots Sn$ ,  $Cl\cdots S$ ,  $C-H\cdots Cl$  [18].



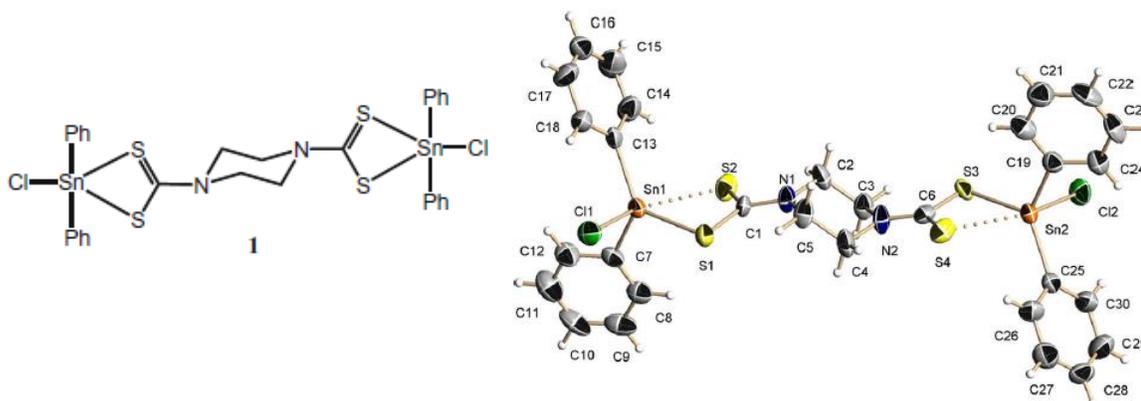
**Figura 10.** Vista en 2D de la red de *dtc*'s formada por enlaces de hidrógeno  $C-H\cdots Cl$ .

### **Ditiocarbamatos de organoestaño para el reconocimiento de aniones**

La química del reconocimiento de aniones se ha desarrollado como una nueva área de la química de coordinación. Los sustratos aniónicos tienen características específicas como su tamaño, que es mayor comparado con los cationes. Poseen geometrías diversas tales como esférica (haluros), lineal ( $N_3^-$ ,  $OCN^-$ ), plana ( $NO_3^-$ ,  $R-CO_2^-$ ), tetraédrica ( $SO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ , fosfatos), entre otras. El reconocimiento de aniones, usando ácidos de Lewis ha recibido atención en el área de desarrollo de receptores supramoleculares.

La búsqueda de nuevas aplicaciones para los compuestos ditiocarbamatos de organoestaño (IV) ha revelado su uso para el reconocimiento de aniones, debido a la acidez de Lewis asociada al compuesto de organoestaño que puede ser modificada por los grupos sustituyentes en el centro metálico.

Un ejemplo claro de este comportamiento es el reportado por nuestro grupo de investigación en 2009 (Godoy-Alcantar y colaboradores), donde se obtuvieron una serie de complejos de ditiocarbamatos de diorganoestaño(IV) (**Figura 11**) [19] usados como sensores de aniones con relevancia biológica, obteniendo un complejo con estaño pentacoordinado, donde el *dtc* forma un quelato asimétrico con el centro metálico, en estado sólido y en solución. En este estudio se encontró que el centro metálico en presencia de monoaniones (acetato, dicarboxilatos, dihidrogenofosfato, y fluoruro) es propenso al intercambio de sus ligantes (Cl<sup>-</sup> y *dtc*); esto sucede en etapas, primero desplazando al cloruro, enseguida al ligante *dtc* bajo un exceso del anión. Esta reacción se monitoreó por UV, siguiendo los cambios en absorbancia en la región del *dtc* libre (294-300 nm), ya que es un indicador de la formación de enlaces. Observaron también que el intercambio de ligantes depende de la naturaleza del anión y de su afinidad al diorganoestaño (IV); estos siguen la tendencia: dicarboxilatos > monoaniones donadores-O, fluoruro > otros halógenos y HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

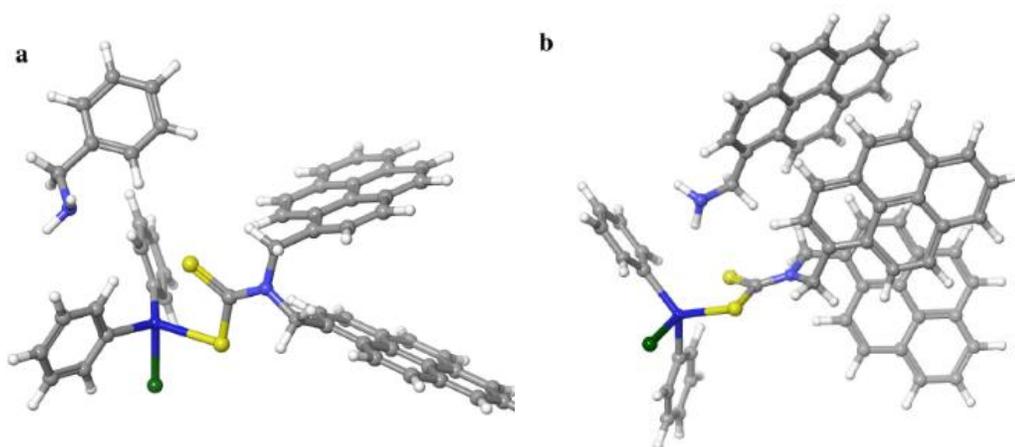


**Figura 11.** Estructura dinuclear de uno de los compuestos estudiados [19]

En 2016 el mismo grupo, reportó una serie de complejos de ditiocarbamatos de clorodifenilestaño(IV) como receptores de aniones (CH<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y aminas neutras [20]. Los complejos tienen anillos poliaromáticos que actúan como indicadores fluorescentes o colorimétricos y un estaño(IV) como centro metálico, sitio de enlace para aniones. En las titulaciones por espectroscopia UV-vis, se observaron cambios a 300 nm que corresponden al desplazamiento del ditiocarbamato. Estos complejos actúan

como quimiodosímetros para los aniones  $\text{CH}_3\text{CO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{PhCO}_2^-$ , donde se ve un desplazamiento del *dtc*, sin embargo, no fue posible calcular la constante de enlace.

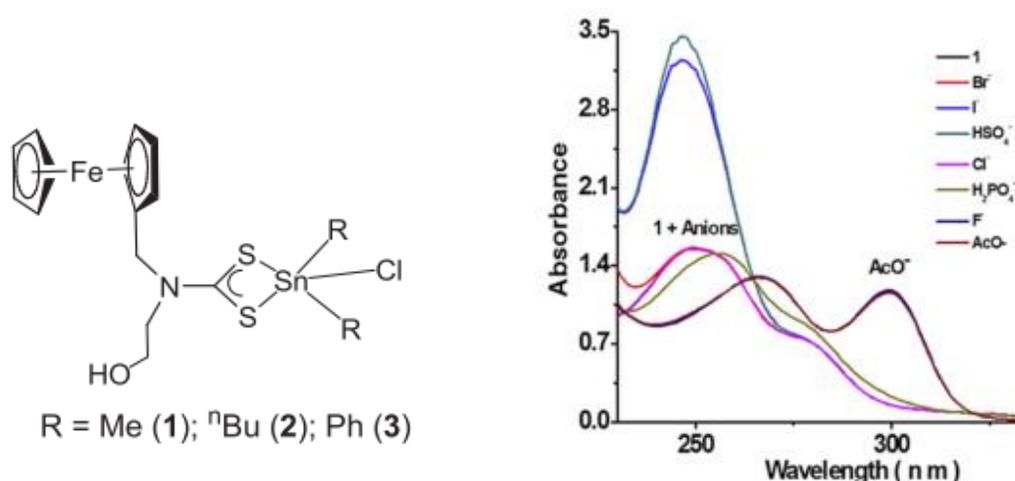
Con eso en mente probaron huéspedes neutros para los complejos, buscando que la coordinación del *dtc* al centro metálico permaneciera. Encontraron que los *dtc* estudiados pueden actuar como anfitriones para compuestos aromáticos (benceno, naftaleno, pireno), aminas aromáticas (bencilamida, naftilmetilamida) y alifáticas (*n*-butilamina, isobutilamida) (**Figura 12**). Para los complejos probados se calcularon constantes de enlace en acetonitrilo del orden de  $10^3$  a  $10^6 \text{ M}^{-1}$ .



**Figura 12.** Geometrías optimizadas para los complejos (a) 5-bencilamina y (b) 5-pirenemetilamina en cloroformo. (cálculos en DFT (B3LYP) y Poisson-Boltzman (PB) para modelar el solvente).

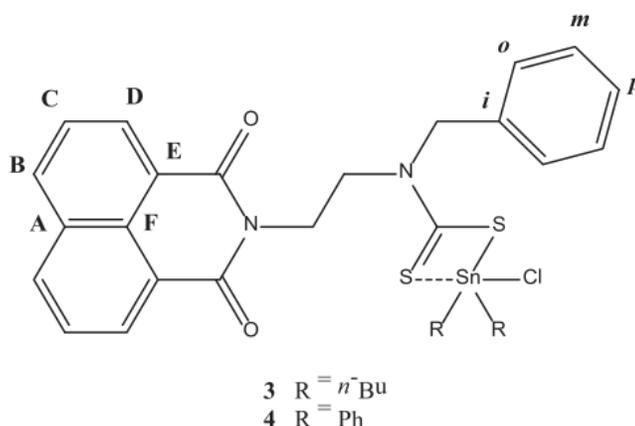
Siguiendo esta tendencia el grupo de Mohammad Shahid y Abhinav Kumar sintetizaron tres metilferrocenil ditiocarbamatos de clorodiorganoestaño(IV) (**Figura 13**), donde la geometría en el átomo de estaño(IV) es intermedia entre trigonal bipyramidal y pirámide cuadrada, el estaño se coordina a los átomos de azufre del *dtc* de modo isobidentado, dos grupos metilo (butilo o fenilo) y un átomo de  $\text{Cl}^-$ . Encontraron que estos metilferrocenil ditiocarbamatos de estaño actúan como potenciales candidatos para la detección del ion acetato. Esta detección se lleva a cabo a través de una reacción de intercambio de ligante, que monitorearon por medio de espectroscopia de Uv-vis en la región de 254 a 310 nm. Los autores reportan la aparición de una banda en 301 nm indicando la presencia del ligante *dtc* libre, así como el

corrimiento al rojo del espectro de absorción es atribuido a la sustitución del  $\text{Cl}^-$  por los iones acetato, que incrementa la transferencia de carga intramolecular (ICT). Los compuestos estudiados presentaron una estequiometría 1:1 con los iones acetato y se calcularon las constantes de desplazamiento de ligante con valores de  $1.67 \times 10^{-4}$ ,  $4.93 \times 10^{-4}$  y  $9.33 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$  para los diferentes derivados, a partir de un ajuste lineal de los datos de absorbancia de las titulaciones en acetonitrilo [[21]].



**Figura 13.** Estructura de ditiocarbamatos y espectro de absorbancia de los estudios de interacción de metilferrocenil ditiocarbamato de dimetilestano(IV) ( $30 \mu\text{m}$ ) con diferentes aniones (5 equivalentes como sales de tetrabutilamonio) en acetonitrilo. Mostrando que los iones acetato tienen interacciones selectivas en el medio.

Recientemente en nuestro grupo de investigación se sintetizaron dos complejos de ditiocarbamato de clorodiorganoestaño(IV) (Figura 14).[22]. Estos compuestos se evaluaron como anfitriones para aniones (acetato, fluoruro y dihidrogenofosfato) por titulaciones espectrométricas de Uv-vis y resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  en cloroformo. El producto termodinámico bis-ditiocarbamato ( $\text{R}_2\text{Sn}(\text{dthc})_2$ ) se obtuvo por autoensamble durante el proceso de titulación.



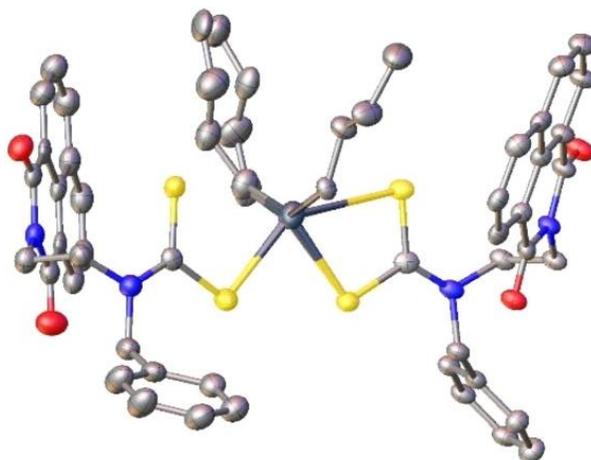
**Figura 14.** Estructura de los dos ditiocarbamatos estudiados para la complejación de aniones.

Los espectros de IR muestran las vibraciones estiramiento del grupo ureida ( $O=C-N-C=O$ ) en el intervalo de  $1383$  a  $1388\text{ cm}^{-1}$ , valores intermedios entre el enlace sencillo  $C-N$  y el doble  $C=N$ . Las vibraciones asimétricas de  $CS_2$  aparecen en  $939$  y  $949\text{ cm}^{-1}$  para el ligante *dtc* solo y para los complejos de ditiocarbamatos de organoestaño, respectivamente.

Los resultados muestran que de las señales de RMN de  $^1H$ , los grupos metileno ( $CH_2-NH-CH_2-Ph$ ) están desplazadas significativamente hacia frecuencias altas, debido a las propiedades atrayentes de electrones del grupo *dtc*. Los desplazamientos químicos de  $^{119}Sn$  de los *dtc* de estaño se encuentran en  $-199$  y  $-324.3\text{ ppm}$  para el derivado de butilos(3) y fenilos(4) respectivamente, estos desplazamientos son característicos de un estaño pentacoordinado.

Las transiciones que presentan los *dtc* butilos(3) y fenilos(4) son del tipo  $\pi - \pi^*$  observadas en los espectros de absorbancia. La estructura de rayos-X del *dtc* 3 y 4 indica que el estaño está coordinado asimétricamente al ligante *dtc* (coordinación anisobidentada con los dos átomos de azufre), a un átomo de cloro y dos sustituyentes orgánicos. El complejo presenta una geometría de coordinación entre pirámide cuadrada y pirámide trigonal, y para la especie bis-ditiocarbamato una geometría bipirámide trapezoidal torcida. La distancia de enlace  $S-Sn$  está entre  $2.464$  y  $2.764\text{ \AA}$ . Adicionalmente existen interacciones intramoleculares  $CH-\pi$  entre el butilo y el naftilo; así como también interacciones  $S-\pi$  con el bencilo.

La interacción de 3 y 4 con aniones se estudió mediante titulaciones en UV-vis, observando cambios en el espectro de absorbancia del *dtc* derivado de fenilos (4); por ejemplo, con la adición de aniones  $F^-$  y  $H_2PO_4^-$  observaron nuevas bandas en 270 y 306 nm además de dos puntos isosbesticos en 263 y 352 nm. La banda en 270 nm corresponde a la sal de ditiocarbamato de TBA [19] y la banda en 306 nm corresponde a la especie di-fenilestaño-bisditiocarbamato que también fue identificada por RMN de  $^{119}Sn$  y además del tubo de resonancia se obtuvieron cristales adecuados para ser analizados por difracción de rayos-X (**Figura 15**). La presencia de dos puntos isosbesticos confirman el equilibrio entre estas tres especies.



**Figura 15.** Estructura de rayos-X de di-fenilestaño-bis-ditiocarbamato. código de color: azul=nitrógeno, rojo=oxígeno, amarillo= azufre, gris claro=carbono, gris oscuro=estaño.

## 2.4 Resonancia magnética nuclear de $^{119}Sn$

Debido a sus propiedades magnéticas favorables y su abundancia natural, los isotopos  $^{117}Sn$  y  $^{119}Sn$  son altamente atractivos para su uso en resonancia magnética nuclear (en estado sólido y en solución) el más usado es el isótopo  $^{119}Sn$ . La presencia de isótopos de estaño magnéticamente activos también se puede observar indirectamente en espectros de RMN de núcleos como  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  y  $^{31}P$  por el acoplamiento escalar.

En la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se usa como referencia  $^{119}\text{SnMe}_4$  con un desplazamiento químico de 0 ppm.

Los desplazamientos químicos de compuestos diamagnéticos de  $^{119}\text{Sn}$ , cubren un intervalo de 6500 ppm, con desplazamientos que van desde +4000 a -2500 ppm estos desplazamientos químicos dependen del número de coordinación y el estado de oxidación (+2 y +4 en la mayoría de los casos) del estaño. Sin importar el estado de oxidación, al incrementarlo se ve un marcado aumento en la protección del núcleo de  $^{119}\text{Sn}$ , esto incluye: interacciones intra- o intermoleculares débiles, cuando el desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  cambia en función del disolvente, temperatura o los requerimientos estéricos de los sustituyentes remotos. Para compuestos de estaño(IV) se conoce coordinación de 3, 4, 5, 6 ligantes y en algunos casos mayores a 6. Dependiendo de la acidez de Lewis del compuesto de estaño y de la disponibilidad de los ligantes donadores, el número de coordinación del estaño puede incrementar hasta 6 en solución.

Los haluros de estaño se han estudiado ya que son materia prima para la síntesis de muchos compuestos de Sn. Los aductos de organoestaño y los haluros de estaño con bases de Lewis pueden ser fluxionales con respecto a la isomerización cis/trans en compuestos octaédricos.

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  de algunos haluros de estaño importantes

Haluros de Sn	$\delta$ $^{119}\text{Sn}$ (en ppm)
$\text{Me}_3\text{SnCl}$ (en $\text{CDCl}_3$ , 33 mol%)	165.7
$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	152.0
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ (en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	137.0
$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (en $\text{CDCl}_3$ )	126.3

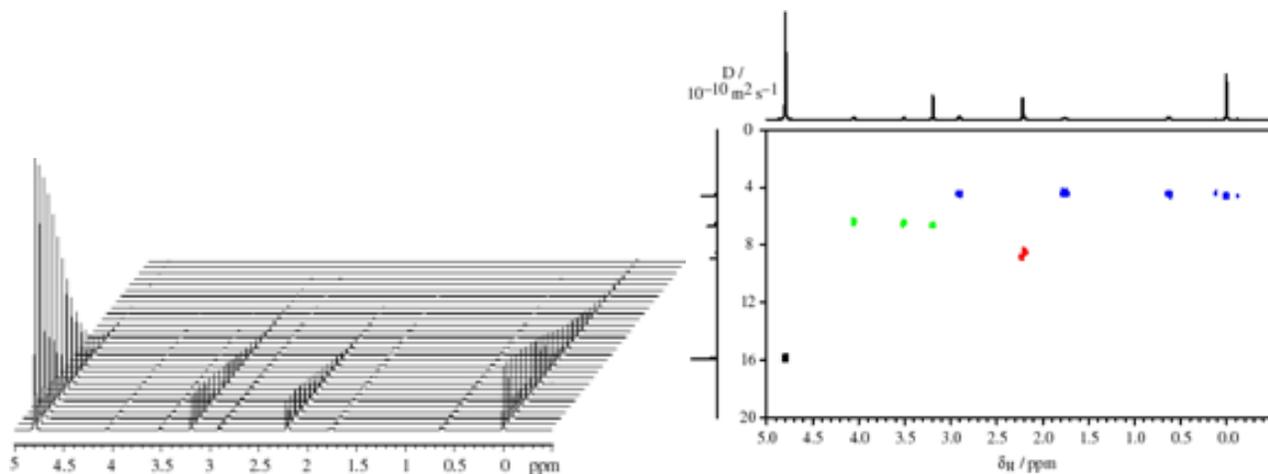
El efecto inducido de los isotopos  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$  en el desplazamiento químico de otro núcleo es pequeño, considerando las pequeñas diferencias de masas. Sin embargo, en mediciones precisas de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  los espectros revelan pequeños efectos en la protección de estos núcleos, no obstante ese efecto es poco observable.

Las constantes de acoplamiento espin-espin  ${}^nJ({}^{119}\text{Sn},\text{X})$  se pueden encontrar como una señal (dependiendo la abundancia natural de X) en el espectro de RMN de  ${}^{119}\text{Sn}$  y también en el espectro de RMN de X como señales acompañando la señal central.

Las constantes de acoplamiento  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$  de los compuestos de organoestaño(IV) son negativas. El ángulo de enlace C–Sn–C parece estar relacionado con la magnitud de  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$  para dimetilestaño (IV) y dibutilestaño (IV).

## DOSY

La espectroscopia de difusión ordenada, DOSY por sus siglas en inglés (*diffusion-ordered spectroscopy*) separa las señales de resonancia magnética nuclear de diferentes especies según su coeficiente de difusión. Este coeficiente cambia según el peso molecular.



**Figura 16.** Ejemplo de espectro DOSY. A la izquierda un arreglo del espectro de RMN de  ${}^1\text{H}$  obtenido con un incremento lineal del gradiente de campo, para una mezcla de TSP (fosfato trisódico), colina y acetona en  $\text{D}_2\text{O}$ . A la derecha el espectro DOSY resultante mostrando en azul las señales de TSP, en verde la colina y en rojo la acetona.

## 2.5 Espectroscopia de Uv-visible

La espectroscopia ultravioleta y visible opera en el rango espectral de las transiciones electrónicas observadas en muchas moléculas orgánicas y con iones inorgánicos de metales de transición.

La cuantificación de los datos espectroscópicos se basa en la ley de Lambert-Beer.

*Ecuación 1* 
$$A = \epsilon cl$$

Donde  $A$  es el valor de absorbancia,  $c$  es la concentración (M),  $l$  es la longitud del paso óptico (cm) y  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

En el espectro de absorbancia se pueden observar cambios en la estructura electrónica de una molécula, debido al rompimiento o formación de nuevos enlaces, cambios en la esfera de coordinación de los metales, formación de nuevas estructuras. Esta información se obtiene interpretando los tipos de cambios observados en el espectro.

La relación que existe entre la absorbancia y la concentración hace a la espectrofotometría Uv-vis muy útil para la determinación de la composición de una muestra y su estequiometría de reacción. Por ejemplo, si se tiene una cantidad suficiente de espectros registrados y se sobreponen se observan con frecuencia uno o más puntos isosbéticos y se obtiene información de la presencia de dos especies en un equilibrio.

La naturaleza de las bandas de absorción en Uv-vis se asignan por el valor de  $\epsilon$  para grupos aromáticos y poliaromáticos insaturados las bandas con un valor de  $\epsilon > 1000 M^{-1} cm^{-1}$  son típicamente transiciones del tipo  $\pi - \pi^*$ , por otro lado las transiciones  $n - \pi^*$  están prohibidas por simetría y se observan señales débiles con valores de  $\epsilon < 100 M^{-1} cm^{-1}$ . [23]

Una de las desventajas de la espectroscopia de Uv-vis en el estudio de complejación supramolecular, es que muchas veces la complejación induce pequeños cambios en la absorbancia de los sustratos cromogénicos. La coordinación de metales usualmente lleva a una perturbación a nivel electrónico del metal y del ligante y esto produce cambios significativos en el espectro de absorbancia, sin embargo estos cambios favorecen el estudio de coordinación de metales a ligantes orgánicos. [24]

### 3. JUSTIFICACIÓN

Los ditiocarbamatos metálicos son compuestos muy versátiles, en particular los ditiocarbamatos de estaño IV han sido utilizados para el reconocimiento de aniones, donde se ha observado que el ditiocarbamato en solución y en presencia del anión, es desplazado de la esfera de coordinación del estaño y sustituido por el anión, principalmente acetato. La preparación de ditiocarbamatos de estaño IV más robustos capaces de mantener la coordinación en presencia de diversos aniones, permitirá el acceso a nuevos compuestos con aplicación en diversas áreas.

### 4. HIPÓTESIS

La preparación de ditiocarbamatos de diorganoestaño IV con una unidad de naftalimida generará ditiocarbamatos con propiedades fotofísicas que permitirán su estudio por fluorescencia y por espectroscopia de UV-vis con novedosas propiedades en su interacción con aniones. La presencia del estaño en los complejos permitirá conocer su coordinación a través de la resonancia magnética de  $^{119}\text{Sn}$  y con ello identificar las diferentes especies que puedan estar presentes en las titulaciones espectrométricas.

Se espera que la estructura del ditiocarbamato de diorganoestaño IV sea más robusta permaneciendo estable durante la interacción con aniones como acetato, fluoruro y dihidrógenofosfato. Existe la posibilidad de generar macrociclos de diferente naturaleza.



## 5. OBJETIVO

### 5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los diferentes ditiocarbamatos de organoestaño (IV) derivados de bis-naftalendiimida y evaluar su capacidad para interactuar con algunos iones relevantes.

#### 5.1.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar complejos de ditiocarbamato de clorodimetil-, clorotrimetil-, clorodibutil-, clorodifenilestaño y derivados de bis-naftalendiimida.
2. Evaluar la interacción de los complejos preparados con iones como fluoruro, dihidrógenofosfato y acetato por medio de titulaciones empleando técnicas como espectroscopia de UV-vis, fluorescencia y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$ .



## 6. METODOLOGÍA

### 6.1 REACTIVOS

Los reactivos se utilizaron sin previa purificación: 1, 4, 5, 8 – dianhidrido tetracarboxílico de naftaleno, n-bencil-etilendiamina, trietilamina, disulfuro de carbono, dicloruro de n-dibutilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dicloruro de difenilestaño, cloruro de trimetilestaño, dihidrógenofosfato de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, cloroformo, cloroformo grado espectroscópico, *d*-cloroformo, tolueno todos ellos de la compañía Sigma-Aldrich.

### 6.2 INSTRUMENTACIÓN

Se utilizaron un espectrofotómetro ultravioleta-visible HP modelo 8452A (de 190 a 1100 nm y resolución de 1 nm) y celdas de cuarzo de paso óptico de 1 cm con capacidad de 3 ml; un fluorímetro Agilent CARY Eclipse, un fluorímetro NanoLog y celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico con capacidad de 3 ml.

Espectrómetro de RMN marca *VARIAN* de 400 MHz y *VARIAN* de 200 MHz para las titulaciones de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , y un espectrómetro de RMN marca *BRUKER* de 500 MHz.

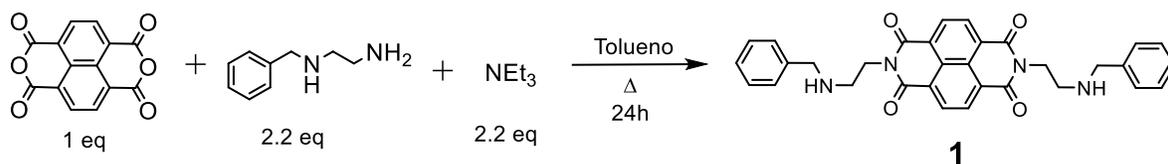
Para el análisis de datos se utilizaron los programas *Origin 2016* version 9.30, *Mestre Nova 2010* versión 6.1.0-6224, *TopSpin 2016* de Bruker BioSpin versión 3.5 pl 6.

## 6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.3.1 Síntesis de compuestos

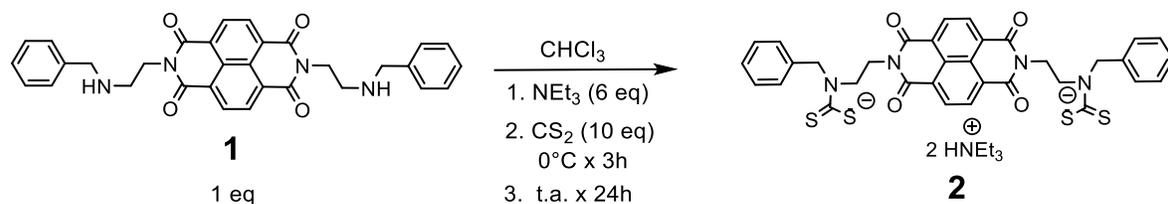
Enseguida se presentan los esquemas simplificados para la síntesis de los compuestos 1-6 preparados en este trabajo. La síntesis detallada se encuentra en el **Apéndice I**.

#### 6.3.1.1 Síntesis de compuesto 1



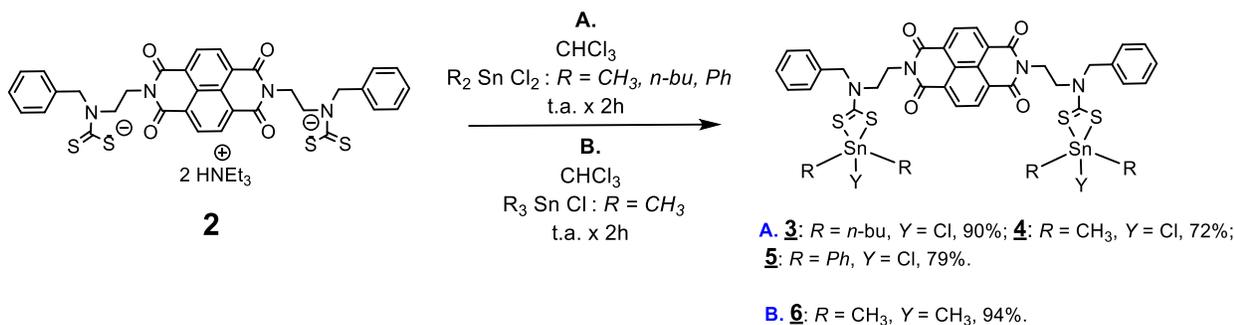
*Esquema 1. Reacción para la síntesis del compuesto 1 (bis-amina).*

#### 6.3.1.2 Síntesis de compuesto 2



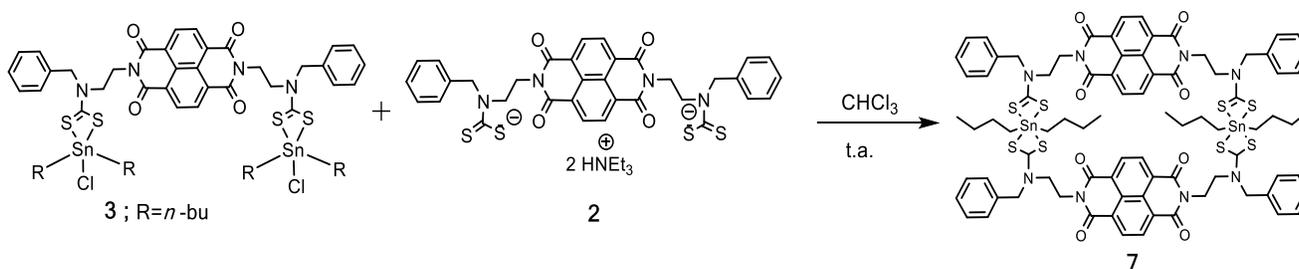
*Esquema 2. Reacción para la síntesis del ditiocarbamato de trietilamina (compuesto 2).*

### 6.3.1.3 Síntesis de ditiocarbamatos de organoestaño (IV), compuestos 3 - 6



**Esquema 3.** Reacción para la síntesis de los diferentes ditiocarbamato de organoestaño (IV). **A.** es la ruta seguida para la síntesis de los dtc de diorganoestaño, derivado de dibutil, compuesto **3**. Derivado de dimetilo, compuesto **4**. Derivado de Derivado de difenilo compuesto **5**. **B.** Síntesis de dtc de triorganoestaño, compuesto **6**.

### 6.3.1.4. Síntesis del macrociclo. Compuesto 7



**Esquema 4.** Reacción para la síntesis compuesto 7.

## 6.3.2 Titulaciones espectrofotométricas:

### 6.3.2.1 Por espectroscopia de UV-vis

- *Calculo del coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ )*

Se prepararon 9 soluciones con una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M a  $9 \times 10^{-5}$  M (3 ml de cada una), a partir de 3 ml de una solución madre  $1 \times 10^{-3}$  M en cloroformo grado espectroscópico a

25 °C de los compuestos **1** al **6**, se midió la absorbancia de cada una a la longitud de onda donde se observa el máximo de absorción. Posteriormente se graficó la concentración contra la absorbancia máxima; y se calculó la pendiente de la recta resultante. La pendiente es el valor de  $\epsilon$  a esa longitud de onda (ver Ecuación 1). El valor del coeficiente es intrínseco de cada molécula. Sabiendo el valor de  $\epsilon$  cada compuesto se decidió realizar las titulaciones a una concentración inicial de los compuestos de  $4 \times 10^{-5}$  M en todos los casos.

- *Titulaciones de ditiocarbamatos de organoestaño con monoaniones*

El procedimiento de la titulación es igual para cada uno de los ditiocarbamatos de organoestaño (IV) (compuestos **3** al **6**).

A partir de una disolución  $1 \times 10^{-3}$  M se prepararon 3 mL de solución con una concentración de  $4 \times 10^{-5}$  M, en  $\text{CHCl}_3$  a 25 °C de cada uno de los ditiocarbamatos organoestaño (IV).

También se prepararon las disoluciones de cada anión, con una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M (5 mM), tal que 20  $\mu\text{L}$  de la disolución de cada anión corresponde a un equivalente molar de ditiocarbamato. Los monoaniones utilizados fueron fluoruro, dihidrógenofosfato y acetato de tetrabutilamonio.

Para la titulación se adicionaron alícuotas de 2, 5, o 10  $\mu\text{L}$  hasta 200  $\mu\text{L}$  (en total 10 a 15 equivalentes de anión) de la disolución 5 mM de un anión, es decir hasta llegar a un exceso donde ya no se observe cambio en la absorbancia, a la disolución de ditiocarbamato  $4 \times 10^{-5}$  M. Se midió la absorbancia inicial y después de cada adición. Cada titulación se hizo por duplicado.

### **6.3.2.2 Por espectroscopia de fluorescencia**

- *Titulaciones en fluorescencia*

El procedimiento de la titulación es igual para cada uno de los ditiocarbamatos de organoestaño (IV) (**3** al **6**), en cloroformo a 25 °C.

Se realizó un estudio a diferentes concentraciones para saber cuál era la concentración con la que se tiene una intensidad adecuada para trabajar. Partiendo de una disolución de concentración  $1 \times 10^{-3}$  M de cada uno de los ditiocarbamatos de estaño, se prepararon 5

disoluciones de concentración de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-3}$  M y se midió la fluorescencia. Como resultado de esto se obtuvo que la concentración óptima inicial para **3** y **5** de  $1 \times 10^{-4}$  M, y para **6** de  $1 \times 10^{-5}$  M. Para el compuesto **4** no fue posible obtener el espectro de fluorescencia, ya que la intensidad de la señal es muy pequeña y se encuentra en el intervalo de error del equipo.

Los iones utilizados son fluoruro, dihidrógenofosfato y acetato de tetrabutilamonio. Se prepararon las disoluciones de cada uno tal que 20  $\mu$ L correspondan a un equivalente de ditiocarbamato.

Para la titulación se adicionaron alícuotas de 5 y 10  $\mu$ L hasta llegar a un exceso de anión. Se midió la fluorescencia inicial y después de cada adición de anión, se mantuvo en agitación suave por un minuto antes de medir la fluorescencia.

### **6.3.2.3 Por resonancia magnética nuclear**

- *Titulaciones de **3** por RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .*

Se preparó una solución del compuesto **3** pesando 25 mg ( $2.04 \times 10^{-5}$  mol) y disolviéndolo en 600  $\mu$ L de *d*-cloroformo. Para el titulante, las soluciones de cada anión se prepararon tal que 20  $\mu$ L de la solución correspondiera a un equivalente de **3**. Por lo que se preparó 200  $\mu$ L de solución de cada sal, pesando 0.064 mg de fluoruro, 0.069 mg de dihidrógenofosfato y 0.062 mg de acetato de tetrabutilamonio.

Para la titulación se tomó el primer espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto **3**, y se adicionaron alícuotas de 10  $\mu$ L de ion directo al tubo de resonancia de 5 mm, registrando un espectro de  $^{119}\text{Sn}$  en cada adición. Los espectros se tomaron con  $at=0.1$  y un  $d1=0$  para reducir el tiempo de adquisición.



## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

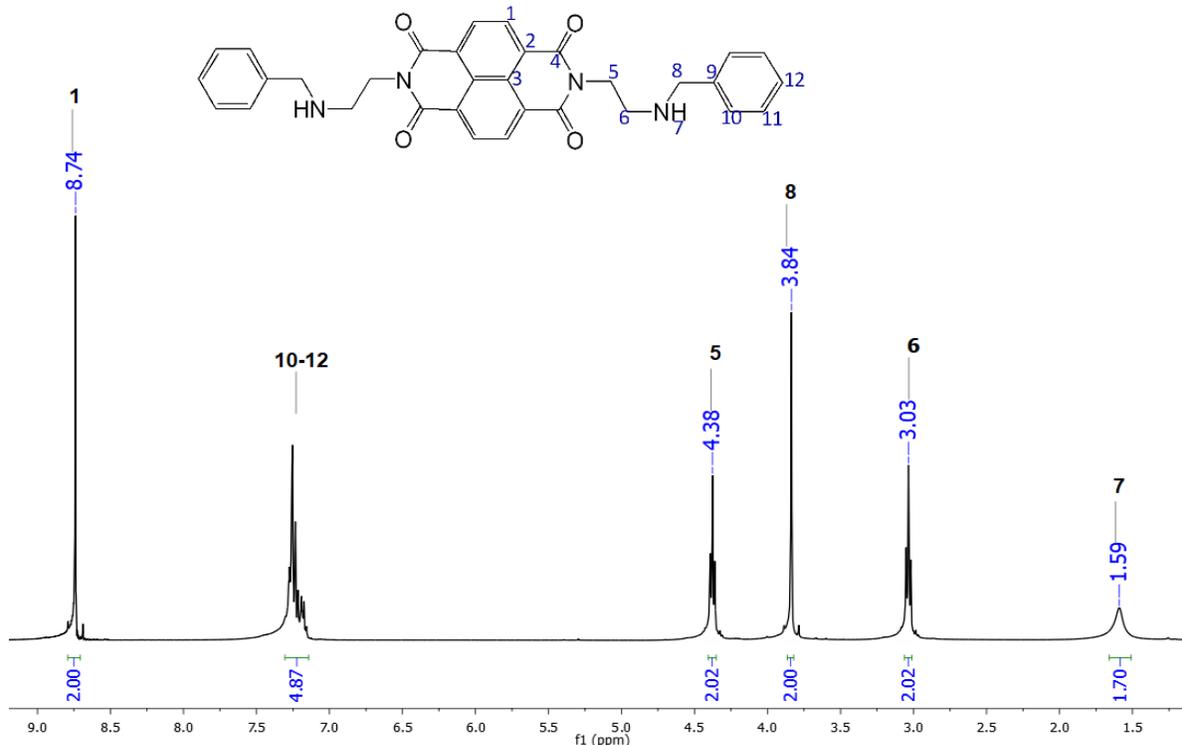
### 7.1 Caracterización de los compuestos

#### A. Compuesto 1

Se hizo reaccionar anhídrido tetracarboxílico de naftaleno con dos equivalente de n-bencil etilendiamina en tolueno a reflujo (**Esquema 1**), para que después de una purificación por columna se obtuviera un sólido amarillo con un rendimiento global de 85%, con un punto de fusión de 209 – 210 °C (para procedimiento detallado ver apéndice I.I).

El compuesto **1** se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de IR y se registró su espectro de absorbancia.

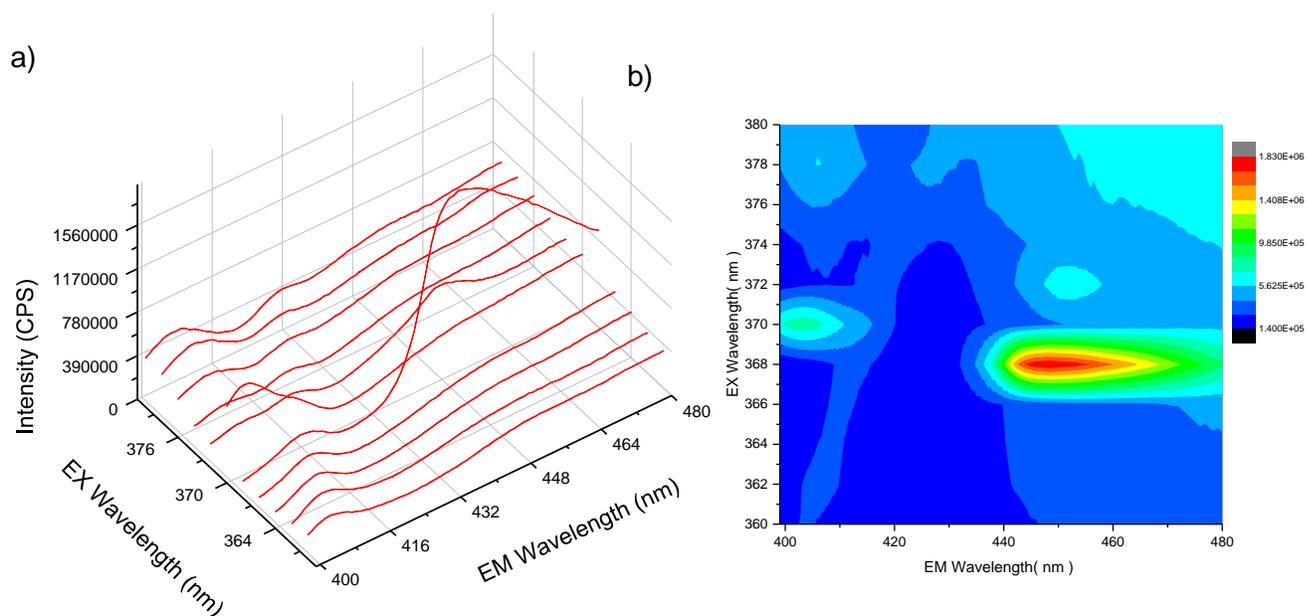
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 17**; Error! No se encuentra el origen de la referencia.), se observan 6 señales, ya que la molécula es simétrica, donde H5 y H6 son señales triple y H1 es una señal simple que integra para 2 protones. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 56**) el carbono 4 se encuentra en  $\delta\text{C}4 = 163$  ppm en la región de las amidas.



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **1**.

En el espectro de IR (**Figura 57**, Apéndice I.I) se observan bandas en 1655, 1251 y 3315  $\text{cm}^{-1}$ , característicos del enlace C-N y del protón de amina respectivamente.

Se calculó el coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) para **1**, en cloroformo grado espectroscópico a 25 °C, obteniendo un valor de  $23137 \pm 477 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  a 361 nm (ver **Apéndice II**), se observan dos bandas características en 361 y 381 nm. Para los espectros de fluorescencia, se hizo un barrido de la molécula a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ ) en 3D ( $\lambda_{\text{emisión}}$ ,  $\lambda_{\text{excitación}}$  e intensidad), para saber en un solo experimento cual es la  $\lambda$  de emisión y excitación de la molécula, en este caso dio como resultado que la  $\lambda$  emisión es 368 nm y la  $\lambda$  excitación es 448 nm a una concentración de  $4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$  en cloroformo a 25°C (**Figura 18**). Este se realizó en el fluorímetro NanoLog.



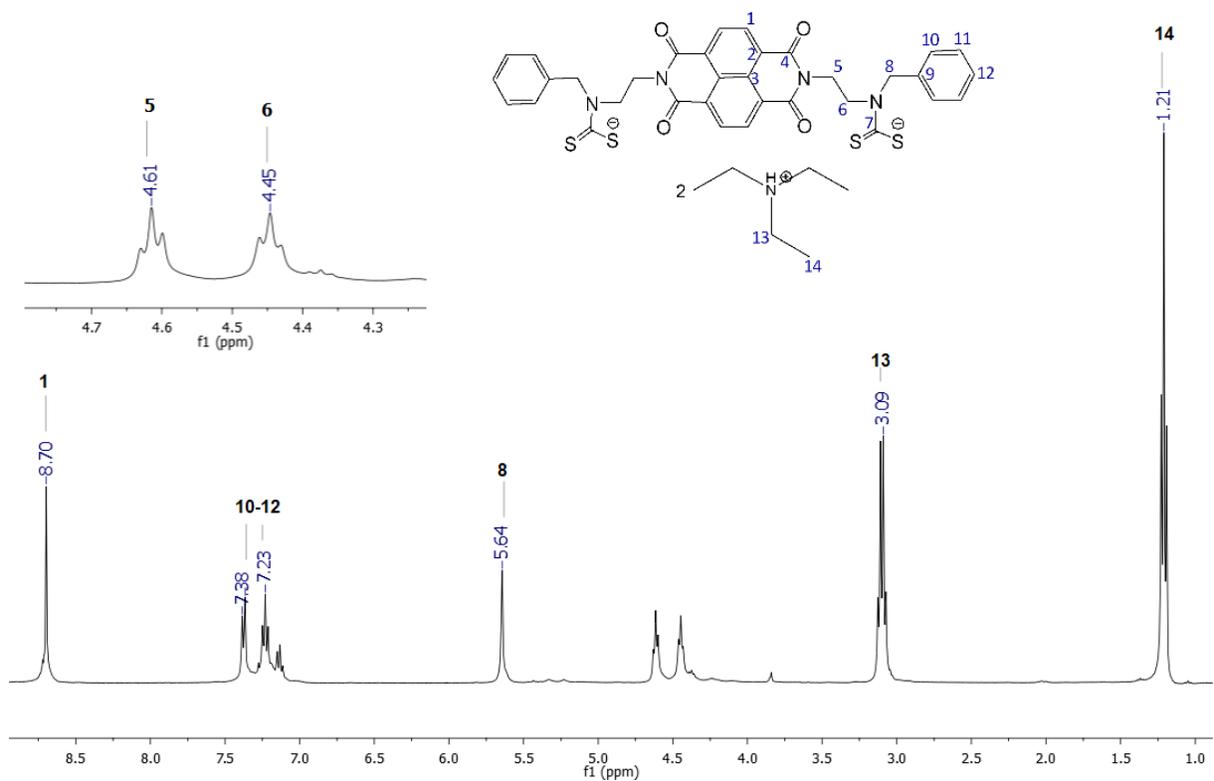
**Figura 18.** Espectro de fluorescencia en 3D ( $\lambda$  excitación,  $\lambda$  emisión e intensidad) de compuesto **1**. a) representación tipo gráfica y b) representación de intensidad por región y colores (rojo la región mas intensa y el azul la de menor intensidad).

## **B. Compuesto 2**

La reacción de **1** con disulfuro de carbono y trietilamina en cloroformo, lleva a la formación de **2** con un rendimiento de 85 %, obteniendo un sólido morado con un punto de fusión de 116 – 117.2 °C (ver **Esquema 2** y para procedimiento detallado ver apéndice I.II).

El compuesto **2** se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , por espectroscopia de IR y se tiene su espectro de absorción y emisión. .

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** respecto a los observados en el compuesto **1** cambian un poco, los protones H5, H6 y H8 se desplazaron hacia campo bajo (frecuencias altas). El  $\delta$  de H13 y H14 se encuentran en la región esperada, con H13 es un cuarteto y H14 un triplete, según lo esperado al ser una molécula simétrica (**Figura 19**).



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **2**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 59**) se observa el carbono del ditiocarbamato en  $\delta\text{C7}=214.68$  ppm, región característica para los *dtc*'s. Se observa  $\delta\text{C1}$  a 137.8 ppm desplazado hacia frecuencias bajas respecto de C1 del compuesto **1**. La constante de absorptividad molar se calculó a 361 nm dando un valor de  $\epsilon_{361\text{nm}}=23921 \pm 529 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  (ver espectro en **Apéndice II**). Se observan 3 bandas características para el compuesto **2** en 361, 381 y 295 nm, donde la banda en 295 es la que corresponde al ditiocarbamato.

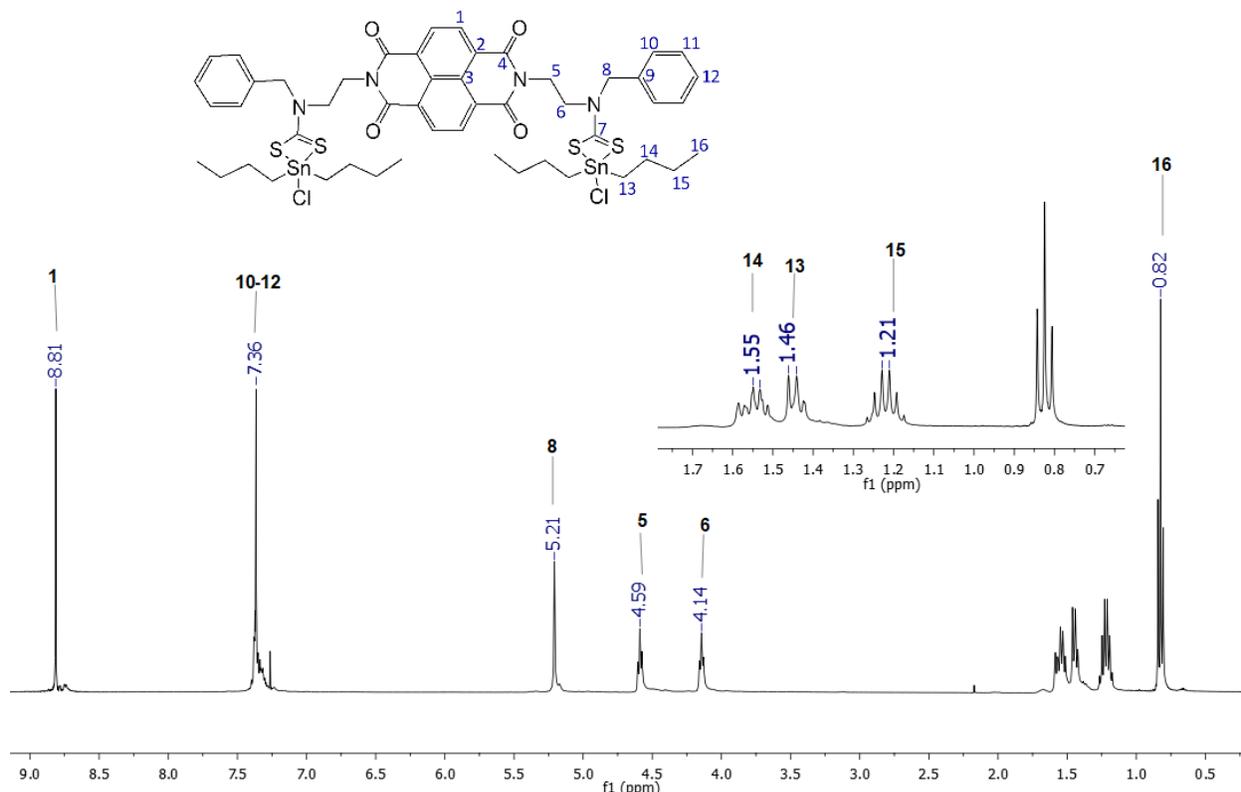
### **C. Compuesto 3**

La síntesis de **3** se lleva a cabo por la reacción del compuesto **2** con dos equivalentes de dicloruro de dibutilestaño en cloroformo (**Esquema 3**), resultando en un sólido amarillo con rendimientos de 90%. Y punto de fusión de 166.7 – 168.2 °C (para procedimiento detallado ver apéndice I.III).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado de butilos ( **Figura 20**), se puede observar que el  $\delta\text{H1}$  no ha cambiado significativamente su desplazamiento, paso de 8.70 en **1** a 8.81 ppm al tener el *dtc* de estaño.

Se siguen observando las señales triples de H5 y H6 con un desplazamiento químico de 4.59 y 4.14 ppm, respectivamente. Y H8 que se desplazó ligeramente hacia frecuencias bajas al formarse el *dtc* de estaño comparado con el compuesto **2**.

También se observa la multiplicidad de los protones de los butilos coordinados al estaño, de 1.55 a 0.82 ppm, estos fueron asignados con ayuda de un experimento COSY (ver **Figura 64** en **Apéndice I**). El H14 es el que se encuentra más desplazado hacia frecuencias bajas con respecto a H15 y H16, de los que se observa un septeto y un triplete respectivamente, según lo esperado.



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **3**.

En RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (**Figura 63**), se observa una sola señal en  $-196.02$  ppm, desplazamiento indicativo de un estaño pentacoordinado.

El desplazamiento químico del carbono del *dtc* de estaño es  $\delta\text{C7} = 201.1$  ppm, está 3 ppm desplazado hacia frecuencias bajas con respecto al *dtc* libre. El carbonilo C4, no se ve afectado al formarse el *dtc* de estaño, pero C1 se desplazó hacia frecuencias bajas. La constante de acoplamiento,  $J^{117/119}\text{Sn}/^{13}\text{C}$  tiene un valor de 31.1 Hz, y  $J^{117/119}\text{Sn}/^1\text{H}$  es de 1.44 Hz.

La constante de absorción molar a 361 nm es de:  $\epsilon_{361\text{nm}} = 19499 \pm 1892 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

Se obtuvo la estructura de rayos X de este compuesto, cristalizando en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -metanol-eter (ver **Figura 21**). Se confirmó la pentacoordinación del estaño, con una geometría de bipirámide de base triangular. En la unidad asimétrica del compuesto **3**, se observa que la conformación de los grupos butilos sobre el estaño son diferentes observándose ángulos de torsión de  $172.39^\circ$  y  $64.81^\circ$  para C22-C23-C24-C25 y C18-C19-C20-C21 respectivamente. El



**Tabla 2.** Distancias D-H...A de la cadena de butilos y el fragmento naftalenimida

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>C18-H18...*Cg1</b>	0.99	2.952	3.682	131.39
<b>C21-H21...Cg2</b>	0.99	3.175	3.835	118.31

\*Cg1= centro de gravedad del anillo N2/C5-C7.  
Cg2=centro de gravedad del anillo C5-C6-C7-C9-C10  
Cg3=centro de gravedad del anillo C6-C4-C8-N2-C5-C7.

La interacción S... $\pi$  tiene una distancia de S1...Cg3 de 3.446 Å y una distancia S2...C8 de 3.369 Å que es ligeramente menor a la suma de los radios de vdw. En la **Tabla 3** se muestran las distancias de los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares formados en la estructura cristalina del compuesto **3**.

**Tabla 3.** Distancias de enlace de las Interacciones de enlace de hidrógeno de la estructura de rayos X del compuesto **3**

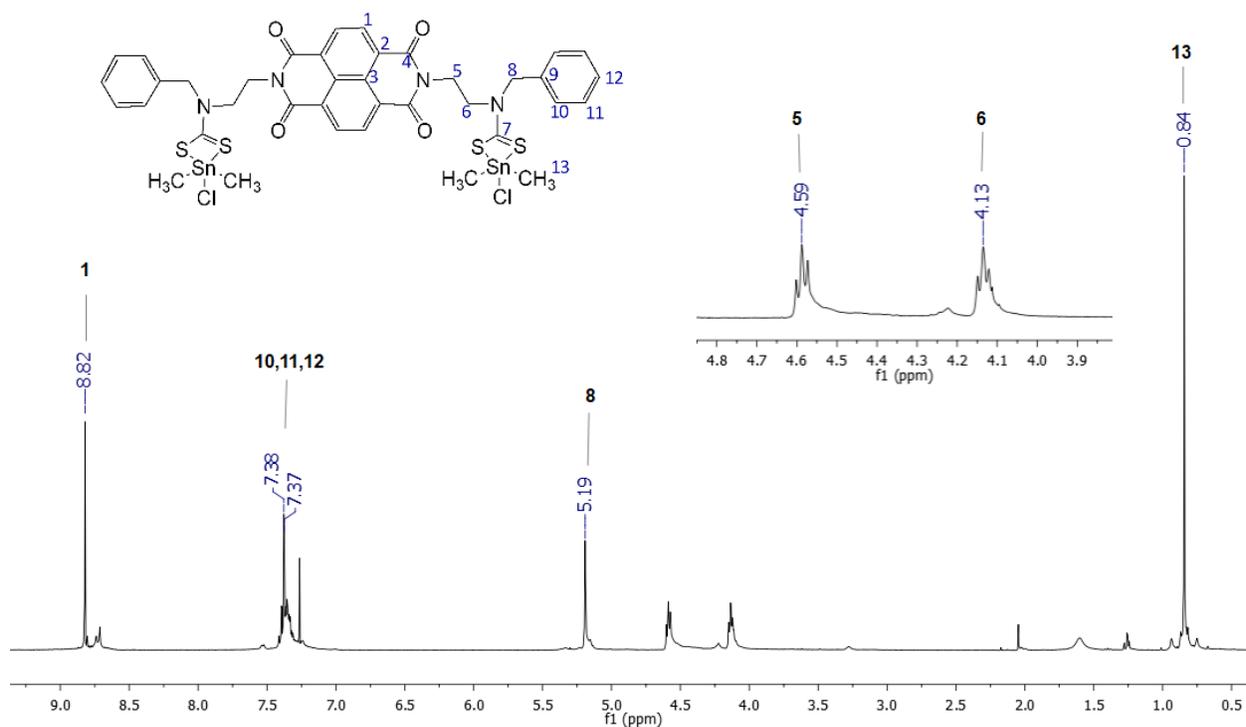
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	código de simetría
<b>C18-H18...Cg1</b>	0.99	2.952	3.682	131.39	
<b>C21-H21...Cg2</b>	0.99	3.175	3.835	118.31	
<b>intra1 C2-H2b-S2</b>	0.99	2.58	3.052	110	
<b>intra1 C3-H3b-O1</b>	0.99	2.35	2.737	102	
<b>C10-H10-O1</b>	0.95	2.59	3.324	135	2655.01
<b>C11-H11a-O2</b>	0.99	2.26	3.103	142	4544.01
<b>intra1 C11-H11b-S1</b>	0.99	2.43	2.997	116	

## D. Compuesto 4

El compuesto **2** se hizo reaccionar con dos equivalentes de dicloruro de dimetilestano para dar el compuesto **4**, con rendimientos del 85 %, resultando en un sólido amarillo con un punto de fusión de 245.9 – 247.2 °C (para procedimiento detallado ver apéndice I.IV).

En general en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , se observan desplazamientos similares a los del derivado de butilos (compuesto **3**), el compuesto **4** muestra una señal simple en 0.84 ppm, que corresponde a los metilos coordinados al estaño. El H1 no se desplazó con respecto al correspondiente en el compuesto **3** (**Figura 22**). En RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa una señal en -194.48 ppm indicativo de un estaño pentacoordinado. Se calculó la constante de acoplamiento de estaño con el metilo coordinado directamente  $J^{117}\text{Sn}/^1\text{H}$  de 47.9 Hz y una  $J^{119}\text{Sn}/^1\text{H}$  de 74.06 Hz (ver Figura 63). El espectro de  $^{13}\text{C}$  no se obtuvo por la baja solubilidad del compuesto.

Se calculó su constante de absorptividad molar a 361 nm con un valor de  $\epsilon_{361\text{nm}}=23921 \pm 529 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ; en el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  se observa el ion molecular a 1185 m/z que corresponde al peso del compuesto **3** sin una molécula de cloro (M-Cl).



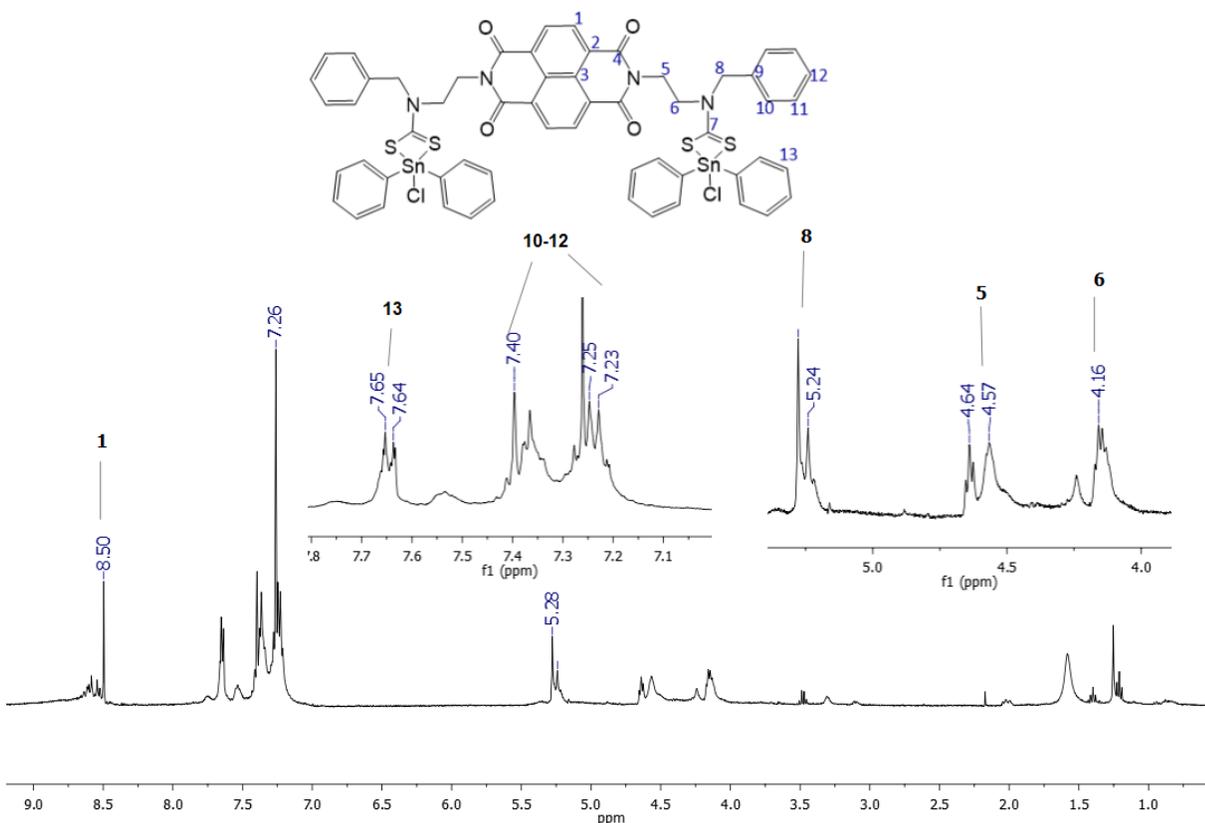
**Figura 22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **4**

## E. Compuesto 5

Para la síntesis del compuesto **5** se hizo reaccionar el compuesto **2** con dos equivalentes de dicloruro de difenilestaño en cloroformo ( **Esquema 3**), obteniendo rendimientos generales de 80 %, como sólido amarillo con un punto de fusión de 224.9 – 226.2 °C (para procedimiento detallado ver apéndice I.V).

Debido a la baja solubilidad del compuesto **5** en cloroformo, no fue posible obtener un buen espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 23**). El desplazamiento químico en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  fue de -196.48 ppm indicativo de un estaño pentacoordinado con sustituyentes fenilos.

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**Figura 74**) se observa un pico a 1264 m/z correspondiente al peso molecular de **5**. Se calculó el coeficiente de absorptividad molar a 361 nm con un valor de  $\epsilon_{361\text{nm}}=25479 \pm 1434 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$



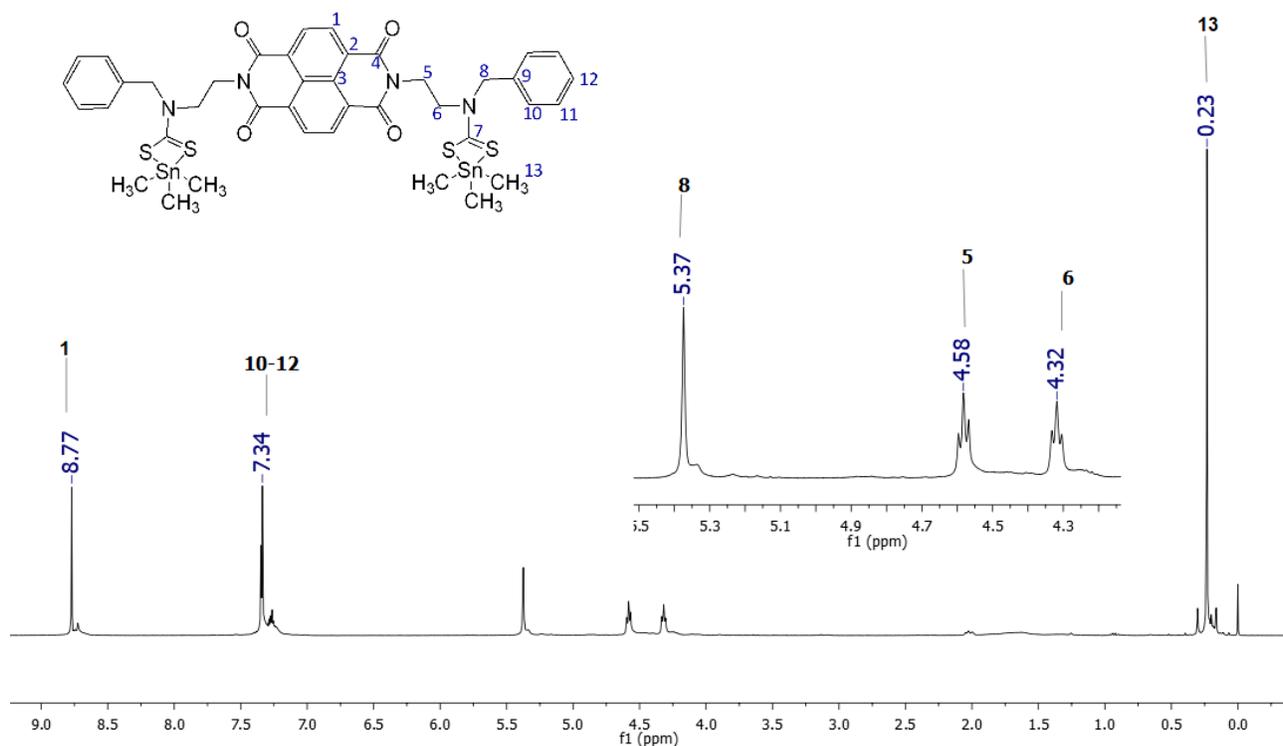
**Figura 23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **5**.

## F. Compuesto 6

Para la síntesis del compuesto **6** se llevó a cabo la reacción del compuesto **2** con 2 equivalentes de cloruro de trimetilestaño en cloroformo para obtener un sólido amarillo con rendimientos generales de 95 % (**Esquema 3**, para procedimiento detallado ver apéndice I.VI).

El derivado de trimetilestaño se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ . En general las señales de protón que cambian un poco en comparación a las del compuesto **4**, el derivado de dimetil, son H6 y H8 que se desplazan ligeramente hacia frecuencias altas y la señal para el metilo coordinado al estaño H13 pasó de 0.84 en el compuesto **4** a 0.23 ppm en el compuesto **6** (**Figura 24**). En el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (Figura 77) se observa una sola señal en +31.88 ppm desplazamiento característico de un estaño pentacoordinado sin halógenos en su esfera de coordinación. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , el ditiocarbamato C7, tiene  $\delta\text{C7}=202.8$  ppm, este desplazamiento es parecido al del compuesto **3** de 201 ppm. Se calculó la constante de acoplamiento  $J^{117/119}\text{Sn}/^1\text{H} = 56.6$  Hz.

Se calculó también su coeficiente de absorptividad molar  $\epsilon$  a 361 nm obteniendo un valor de  $21419 \pm 121 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (ver **Apéndice II**).



**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **6**.

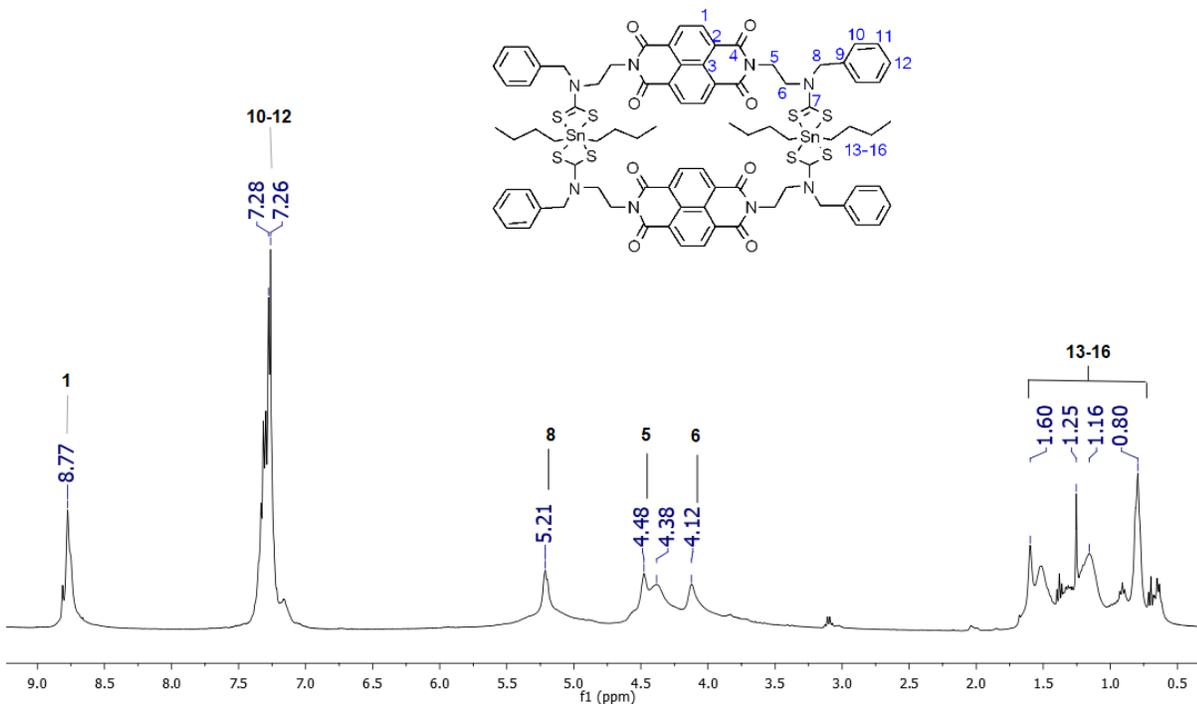
## G. Compuesto 7

El compuesto **7** se obtuvo por la reacción equimolar a alta dilución del compuesto **2** con el compuesto **3** en cloroformo (**Esquema 4**). El compuesto **7** se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y 2D DOSY( espectroscopia de difusión ordenada), además de IR y su espectro de absorción.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **7** (**Figura 25**) se ven señales anchas y poco definidas, se observa la señal de  $\delta\text{H1}$  en 8.77 ppm, H8 se observa como una señal simple en 5.21 ppm, H5 y H6 son señales anchas y las señales para el butilo H13 – H16 se observan entre 1.60 a 0.80 ppm.

Si se compara con los desplazamientos químicos de protón de **7** con los de **3** se observan un ligero desplazamiento de los protones H1, H5 y H13-H15 hacia campo alto.

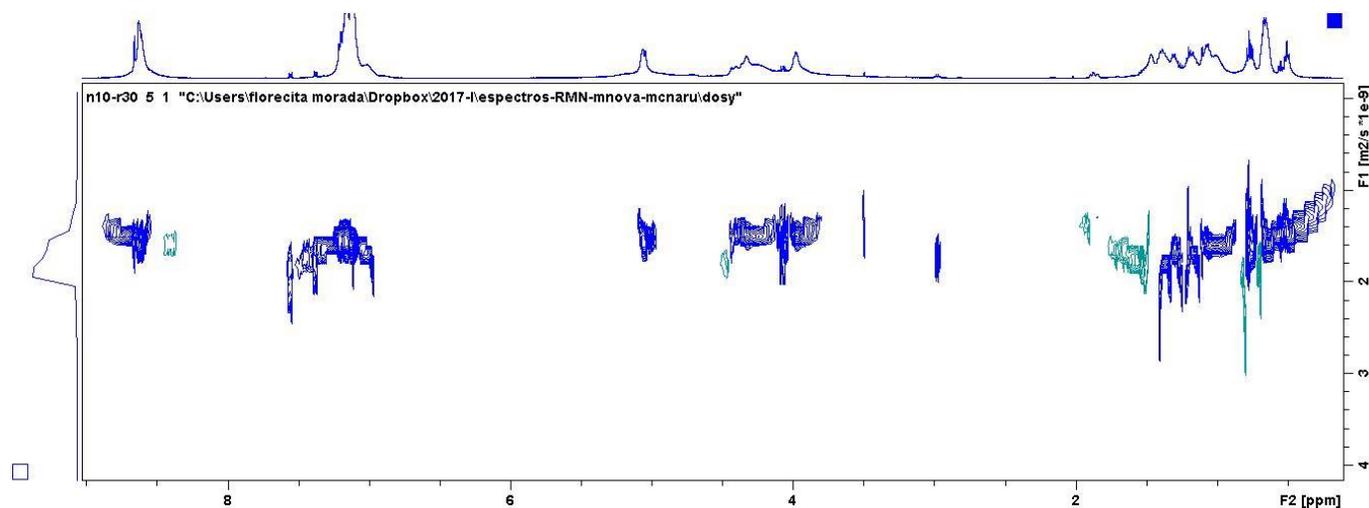
En el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa una sola señal en -350.96 ppm (Figura 80), que es un desplazamiento característico de un estaño hexacoordinado con sustituyentes alifáticos.



**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **7**.

Se hizo un experimento DOSY del compuesto **7** (**Figura 26**) para determinar si se encontraba puro o teníamos mezcla, ya que el espectro de protón solo se observan señales anchas indicando que se tiene una especie voluminosa.

Se observa que las señales en 8.65, 5.04, 3.97, 4.32 y 7.16 tienen una velocidad de difusión de  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$ .



**Figura 26.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  DOSY (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , secuencia de pulsos *ledbpgp2s*) del compuesto **7**, F1 está en unidades de difusión ( $\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$ ) y F2 en ppm.

## Discusión

La **Tabla 4** resume las propiedades físicas de los compuestos **1** a **7**. Los compuestos **1** a **6** se obtuvieron con buenos rendimientos que oscilan entre 80 y 90%. Los compuestos **1** a **7** presentan en el espectro de IR una banda característica para las vibraciones de estiramiento del grupo ureida (O=C-N-C=O) entre 1700 a 1660  $\text{cm}^{-1}$ , que están de acuerdo con lo reportado anteriormente [[22]].

En la **Tabla 5** se presentan los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos **1** a **7**. Al comparar los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  entre los compuestos **3** a **5**, se tiene que los tres se encuentran en el rango de un desplazamiento característico para estaño pentacoordinado con un sustituyente cloruro. Mientras que el desplazamiento de **6** también es característico de un estaño pentacoordinado pero con sustituyentes alifáticos, estos desplazamientos químicos están de acuerdo con lo reportado anteriormente [[22], [19],[20], [25], [26],[27], [28]].

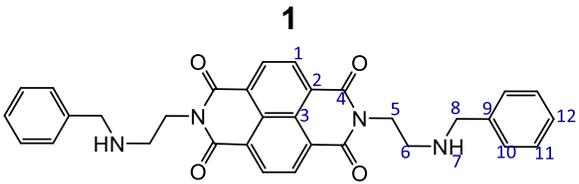
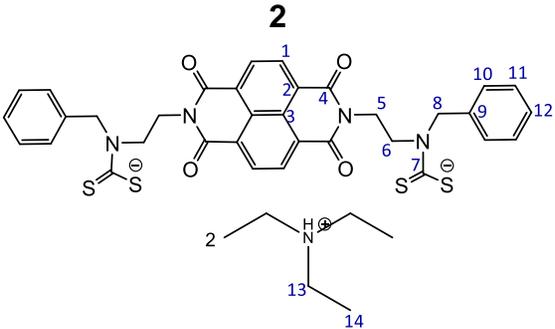
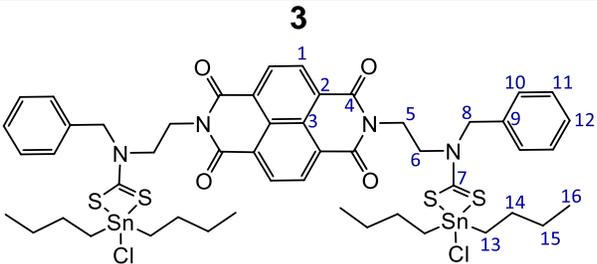
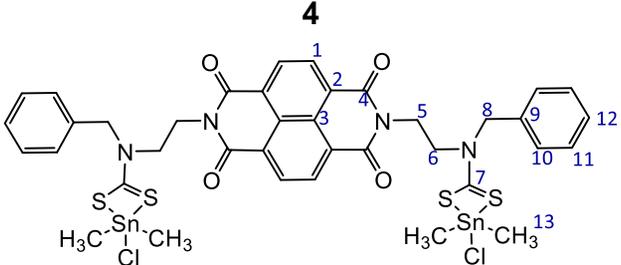
Los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  para H1 se desplazan hacia frecuencias altas de 8.7 en **1** a 8.8 ppm en **3** y **4**. Si se toma como referencia a **1** existe un efecto de desprotección de H1 aunque es pequeño es apreciable.

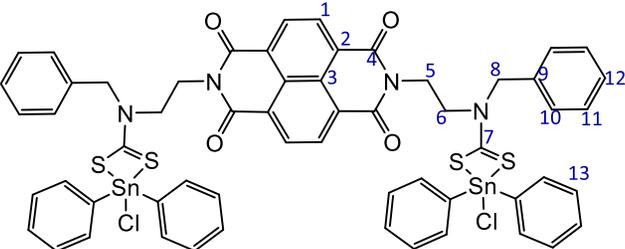
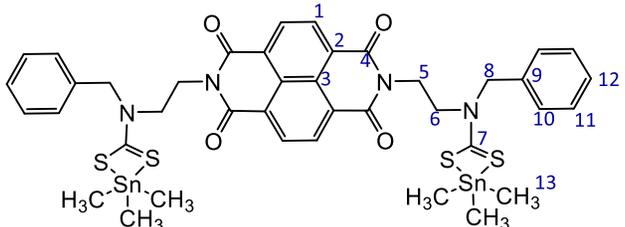
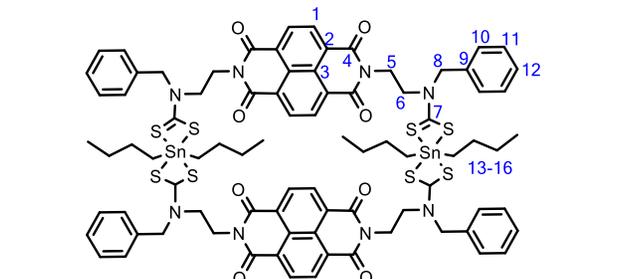
El desplazamiento de  $^{13}\text{C}$  del N-CS<sub>2</sub>, pasa de 214.7 en **2** a 201.1 ppm en **3**, esta protección se manifiesta por la coordinación con el estaño.

La desprotección del estaño en **6** en comparación con **3**, **4** y **5** se debe a que el ligante Cl<sup>-</sup> atrae la densidad electrónica, por ser más electronegativo que un grupo metilo.

Los cambios en la magnitud de  $^1J$  (**Tabla 6**) parecen depender de la suma de las electronegatividades de los sustituyentes del estaño y el ángulo de enlace de C-Sn-C. Si se compara el valor de la constante de acoplamiento Sn-C de **3** y **6** es mayor para **3**, la coordinación es más fuerte. Pero si se comparan con cloruros de organoestaño (IV) las constantes de acoplamiento obtenidas son pequeñas.

**Tabla 4.** Tabla resumida de las propiedades físicas presentadas por los compuestos sintetizados.

Compuesto	Color	pf (°C)	Rendimiento	Principales bandas IR	Principales bandas UV	M <sup>+</sup> ° (FAB+)
<p><b>1</b></p> 	amarillo claro	209.2-210.5	85%	1655 (estiramiento O=C-N-C=O), 1251 (estiramiento C-N), 770 y 692 (aromáticos), 3315 (N-H secundaria)	361 y 381 nm (transiciones de tipo π – π*)	-
<p><b>2</b></p> 	Morado	116.1-117.2	85%	1659 (estiramiento O=C-N-C=O), 1335 y 1246 (N-CS <sub>2</sub> ), 764 (aromáticos)	361, 381 y 295 nm (transiciones de tipo π – π*)	-
<p><b>3</b></p> 	Amarillo	166.7-168.2	90%	1663 (estiramiento O=C-N-C=O), 1335 y 1244 (estiramiento N-CS <sub>2</sub> ), 766 y 696 (aromáticos)	361 y 381 nm (transiciones de tipo π – π*)	1185 [M <sup>+</sup> -Cl]
<p><b>4</b></p> 	Amarillo	245.9-247.2	80%	1702 y 1661 (estiramiento O=C-N-C=O), 1326 y 1245 (estiramiento N-CS <sub>2</sub> ), 762 y 698 (aromáticos)	361 y 381 nm (transiciones de tipo π – π*)	-

<p style="text-align: center;"><b>5</b></p> 	Amarillo	224.9-226.2	80%	1703 y 1666 (estiramiento O=C-N-C=O), 1325 y 1248 (estiramiento N-CS <sub>2</sub> ), 731 y 767 (aromáticos)	363 y 383 nm (transiciones de tipo π – π*)	1264 (M-Cl)
<p style="text-align: center;"><b>6</b></p> 	Amarillo	187.5-189.2	95%	1704 y 1663 (estiramiento O=C-N-C=O), 1335 y 1245 (estiramiento N-CS <sub>2</sub> ), 765 y 696 (aromáticos)	361 y 381 nm (transiciones de tipo π – π*)	-
<p style="text-align: center;"><b>7</b></p> 	amarillo oscuro	176-177	-	1704 y 1663 (estiramiento O=C-N-C=O), 1331 y 1243 (estiramiento N-CS <sub>2</sub> ), 765 y 695 (aromáticos)	361, 381 y 254 nm (transiciones de tipo π – π*)	-

Nota: La notación (-) indica que no se pudo determinar.

**Tabla 5.** Tabla comparativa de los desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos 1 al 7

	$\delta$ en ppm															
	1		2		3			4		5		6			7	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{H}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{H}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{H}$	$^{119}\text{Sn}$
1	8.74	140.4	8.70	137.8	8.81	131.5		8.82		8.5		8.77	136.6		8.77	
2	-	128.5	-	130.7	-	133.9		-		-		-	132.2		-	
3	-	128.2	-	128.3	-	127		-		-		-	128.1		-	
4	-	131.1	-	162.9	-	163		-		-		-	164.3		-	
5	4.38	40.6	4.61	45.1	4.59	37.1		4.59		4.64		4.58	38.5		4.48	
6	3.03	46.9	4.45	49.1	4.14	50.93		4.13		4.16		4.32	51.5		4.12	
7	1.59	-	-	214.7	-	201.1		-		-		-	202.8		-	
8	3.88	53.6	5.64	56.3	5.21	58.2	-196.63	5.19	-194.48	5.28	-321.81	5.37	58.8	31.88	5.21	-350.96
9 a 12	7.25	127.0, 126.9, 126.7	7.23	128.3, 127.6, 126.6	7.36	129.3, 128.7, 128.1, 126.6		7.38		7.4		7.34	130.1, 129.1, 128.8, 127.9		7.28	
13	-	-	3.1	37.6	1.46	29.1		0.84		7.65		0.23	0.0		1.26	
14	-	-	1.21	8.8	1.54	27.8		-		-		-	-		1.6	
15	-	-	-	-	1.21	26.3		-		-		-	-		1.16	
16	-	-	-	-	0.82	13.8		-		-		-	-		0.8	

\*La notación (-) quiere decir que no tiene esa cantidad de carbonos o hidrógenos en su estructura

**Tabla 6.** Tabla comparativa de los valores de la constante de acoplamiento  $J^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}$  y  $J^{119}\text{Sn},^1\text{H}$  (en Hz) de 3, 4 y 6.

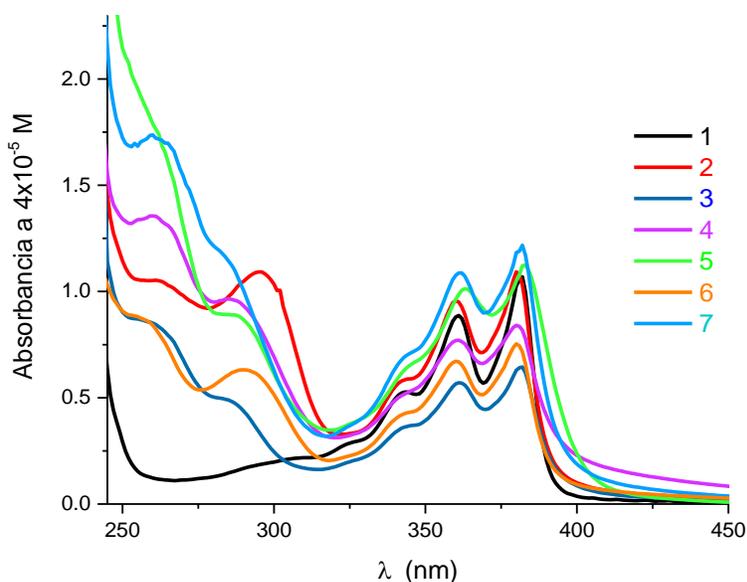
Compuesto	$ ^1J^{117/119}\text{Sn},^{13}\text{C} $	$ ^1J^{117/119}\text{Sn},^1\text{H} $	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CS}_2$ ) (ppm)
3	31.1	1.44	-196.4	201.1
4	-	47.9, 74.06	-194.4	-
6	5.41, 0.83	56.64	31.88	202.8
$\text{Me}_3\text{SnCl}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	379	-	165.7	
$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (THF)	419.9	-	126.3	

## 7.2 Titulaciones por Espectroscopia de UV-vis

Para terminar la caracterización de los compuestos **1** a **7** se determinaron los valores de los coeficientes de absorptividad molar,  $\epsilon$  (**Tabla 7**), en la **Figura 27** se muestran los espectros de los compuestos **1** a **7** a la concentración ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) con la que se realizaron las titulaciones por UV. Todos los compuestos tienen una banda de absorción a 361 y 381 nm, que corresponden a las bandas de la naftalendiimida. El compuesto **3** tiene una banda adicional en 302 nm. Y el compuesto **7** tiene su banda característica en 254 nm. Según el valor de  $\epsilon$  de cada compuesto, todas las transiciones que se presentan son del tipo  $\pi - \pi^*$ .

**Tabla 7.** Tabla de valores de  $\epsilon$  a 361 nm. (\*  $\epsilon$  a 363 nm)

compuesto	$\epsilon \text{ (cm}^{-1} \text{ M}^{-1}\text{)}$
<b>1</b>	$23137 \pm 477$
<b>2</b>	$23921 \pm 529$
<b>3</b>	$19499 \pm 1892$
<b>4</b>	$21556 \pm 374$
<b>5 *</b>	$25479 \pm 1434$
<b>6</b>	$21419 \pm 121$
<b>7</b>	$26020 \pm 300$

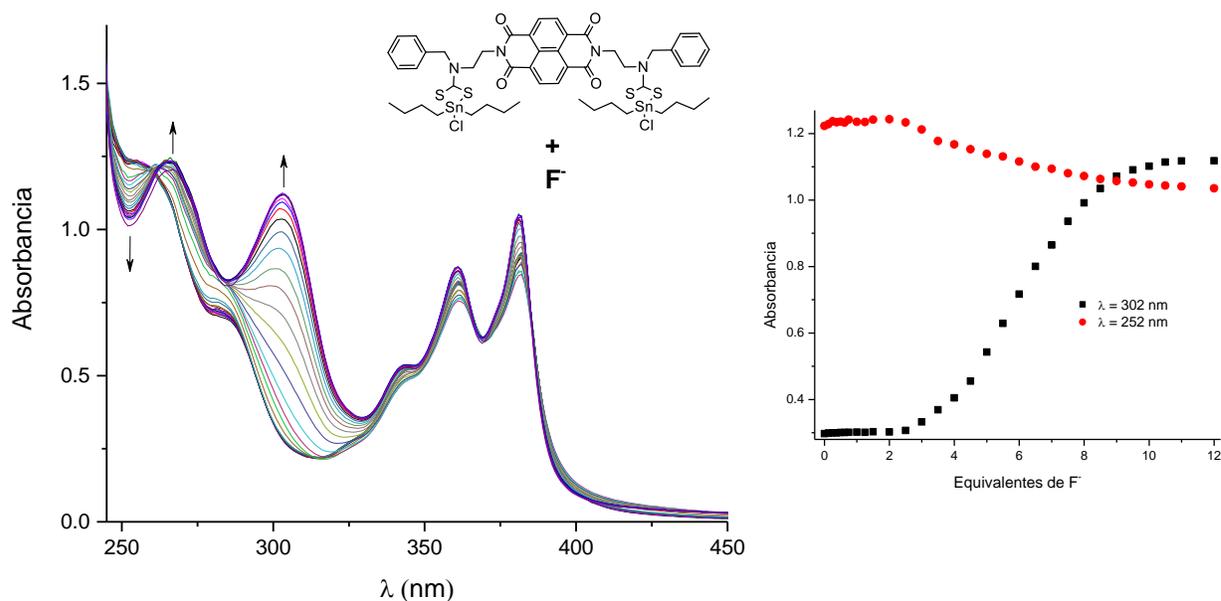


**Figura 27.** Espectros de Absorbancia de los diferentes compuestos a  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  en cloroformo grado espectrofotométrico a  $25^\circ\text{C}$ .

Después de que se completó la caracterización de los *dtc* de organoestaño, se realizaron los estudios de interacción de los compuestos **3**, **4**, **5** y **6** a una concentración de  $4 \times 10^{-5}$  M con los aniones fluoruro, acetato y dihidrogenofosfato en cloroformo grado espectroscópico a 25 °C. Para procedimiento ver sección **6.3.2.1**.

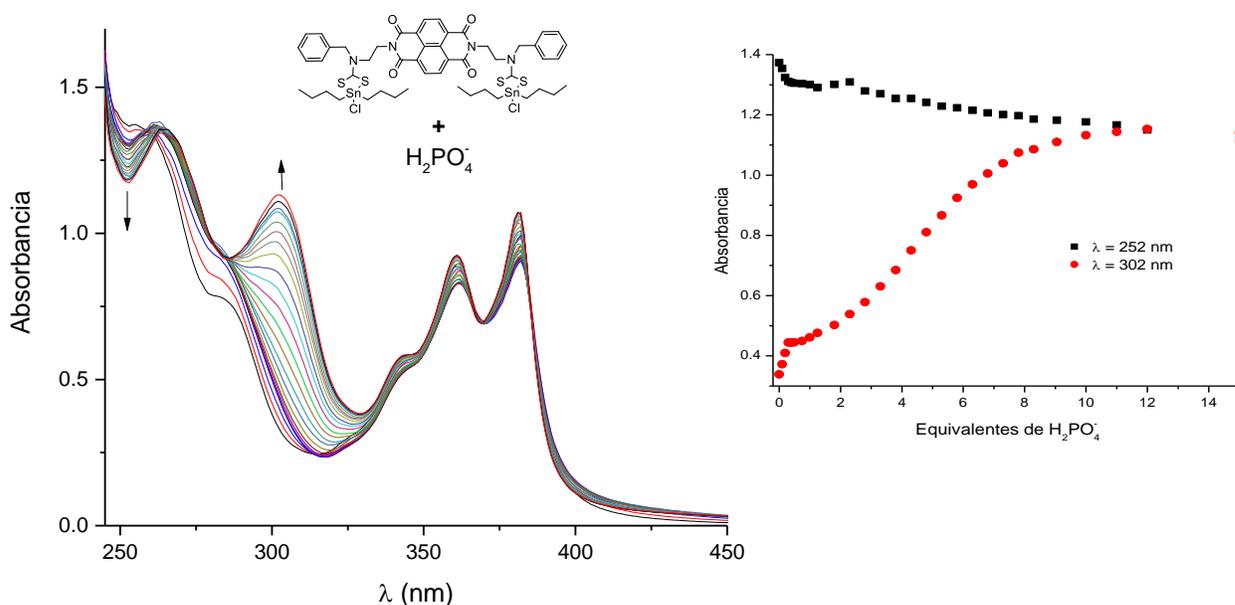
### 7.2.1 Titulaciones de 3

En el espectro de absorbancia de las titulaciones de **3** con ion fluoruro (**Figura 28**), se observa la aparición y aumento de la absorbancia de una banda en 302 nm al aumentar la concentración de fluoruro en el medio, además de una banda en 252 nm donde disminuye la absorbancia. El cambio en la absorbancia comienza al agregar el segundo equivalente de anión (este cambio es apreciable en la **Figura 28** izquierda en 302nm).



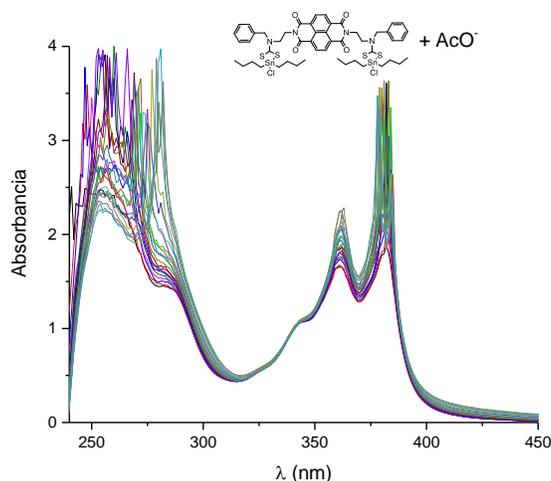
**Figura 28.** Espectro de absorbancia de la titulación de **3** con ion fluoruro con un exceso de 15 equivalentes de anión y grafica de cambio en la absorbancia de a 302 y 252 nm.

En la titulación de **3** con el ion dihidrógeno fosfato (**Figura 29**), se agregó un exceso de 15 equivalentes de ion, se observa la aparición de una banda en 302 nm y una disminución en la absorbancia para la banda en 252 nm, los dos cambios se observan al aumentar la concentración de anión. El cambio en el espectro comienza al agregar dos equivalente de anión.



**Figura 29.** Espectro de absorbancia de la titulación de **3** con dihidrogenofosfato y grafica de cambio en la absorbancia a 252 y 302 nm.

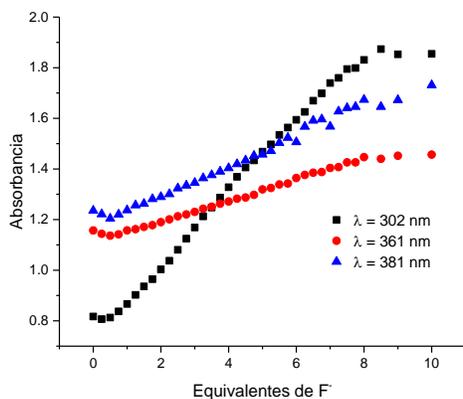
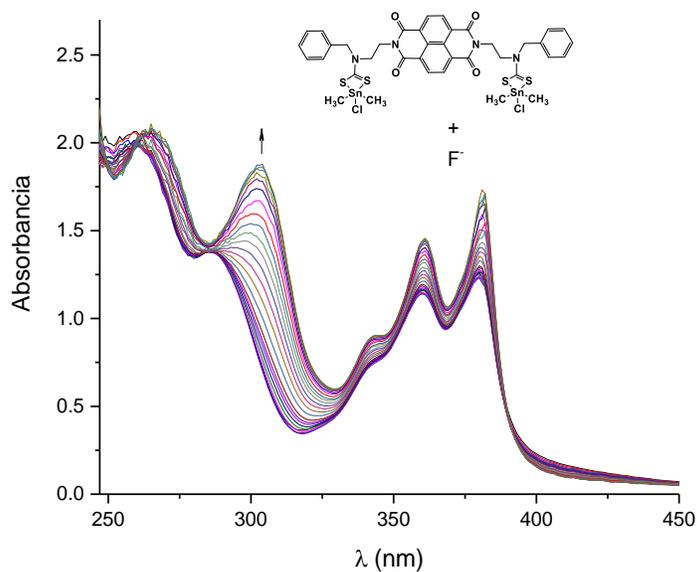
En la titulación de **3** con el ion acetato, se agregó un exceso de 10 equivalentes y no se observó cambio significativo en el espectro al incrementarse la concentración de anión en el medio.



**Figura 30.** Espectro de absorbancia de la titulación de **3** con ion acetato.

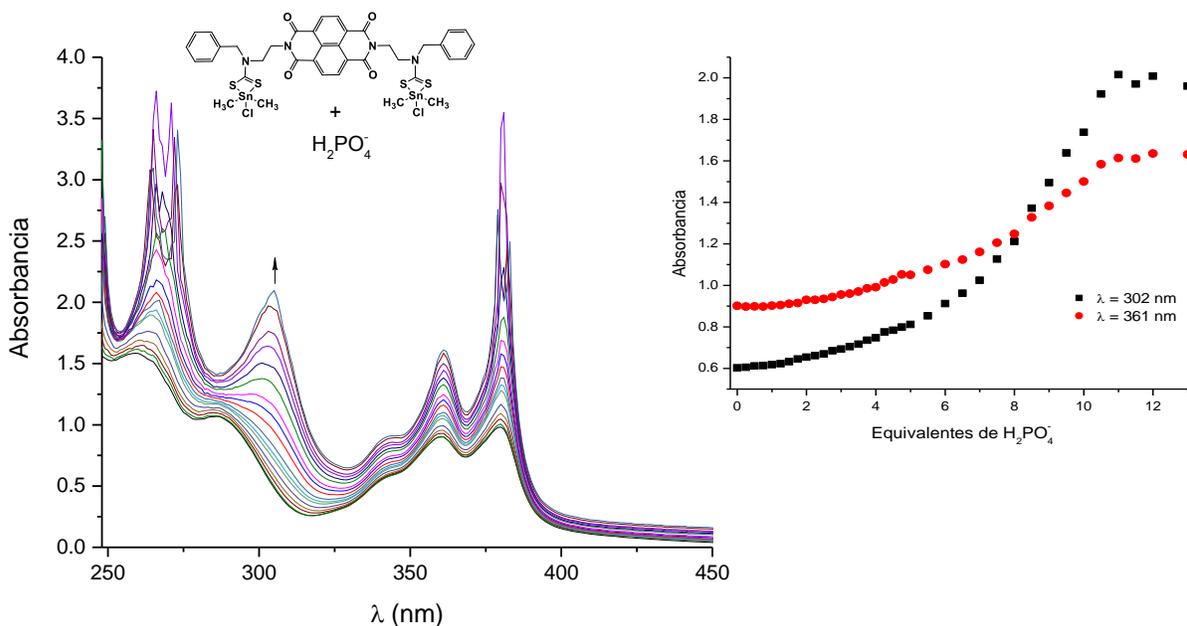
## 7.2.2 Titulaciones con 4

En el espectro de la titulación de **4** con fluoruro se observa la aparición de una banda en 302 nm al aumentar la concentración de anión, en total se agregó un exceso de 10 equivalentes de anión. El cambio es apreciable a partir después de agregar el primer equivalente.



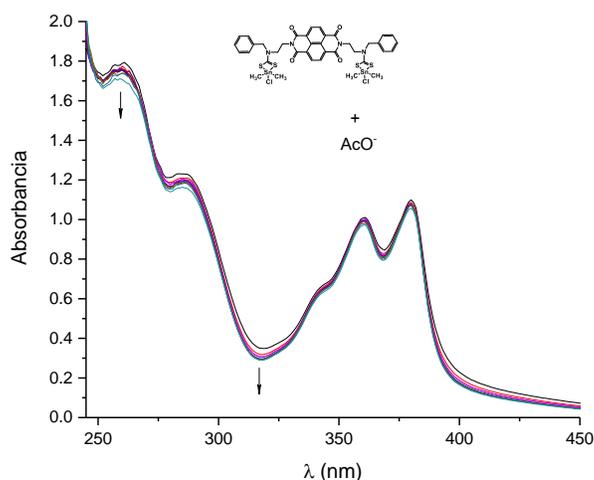
**Figura 31.** Espectro de absorbancia de la titulación de **4** con fluoruro. Y grafica del cambio en la absorbancia a 302, 361 y 381 nm.

En la titulación de **4** con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se agregó un exceso de 14 equivalentes de anión, se observa la aparición de una nueva banda en 302 nm, al aumentar la concentración del anión. El cambio en el espectro es apreciable después de agregar 5 equivalentes de anión al medio.



**Figura 32.** Derecha: Espectro de absorbancia de la titulación de **4** con dihidrógenofosfato. Izquierda: cambio en la absorbancia a 302 y 361 nm.

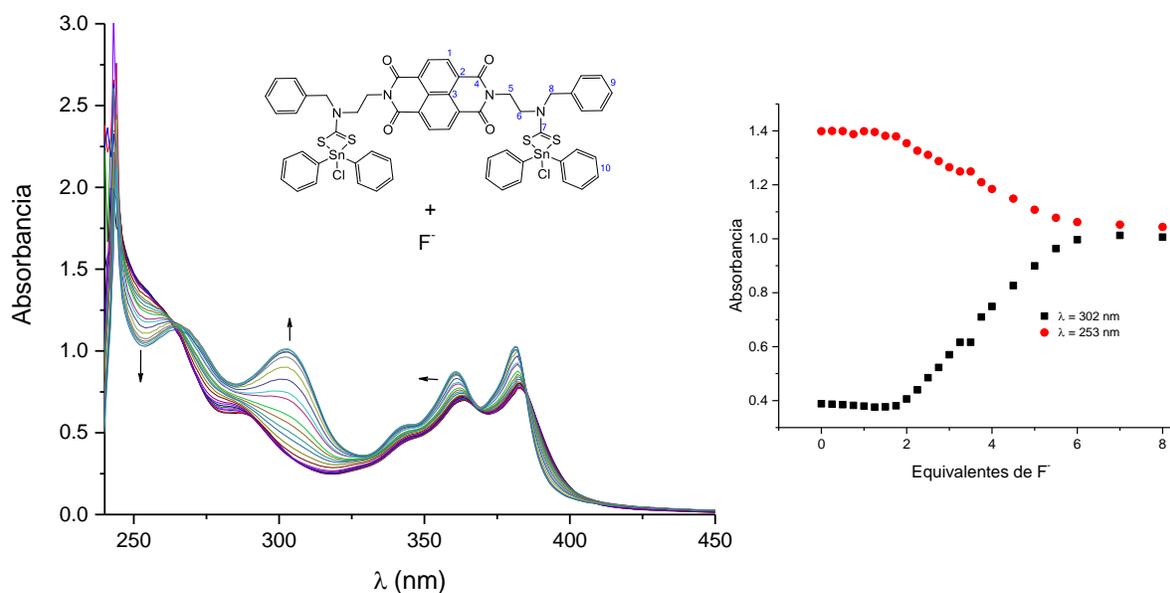
En el espectro de absorbancia de la titulación de **4** con acetato (ver **Figura 33**), no se observó cambio significativo al aumentar la concentración de anión en el medio, aun con un exceso de anión de 20 equivalentes. anión en el medio.



**Figura 33.** Espectro de absorbancia de la titulación de **4** con acetato.

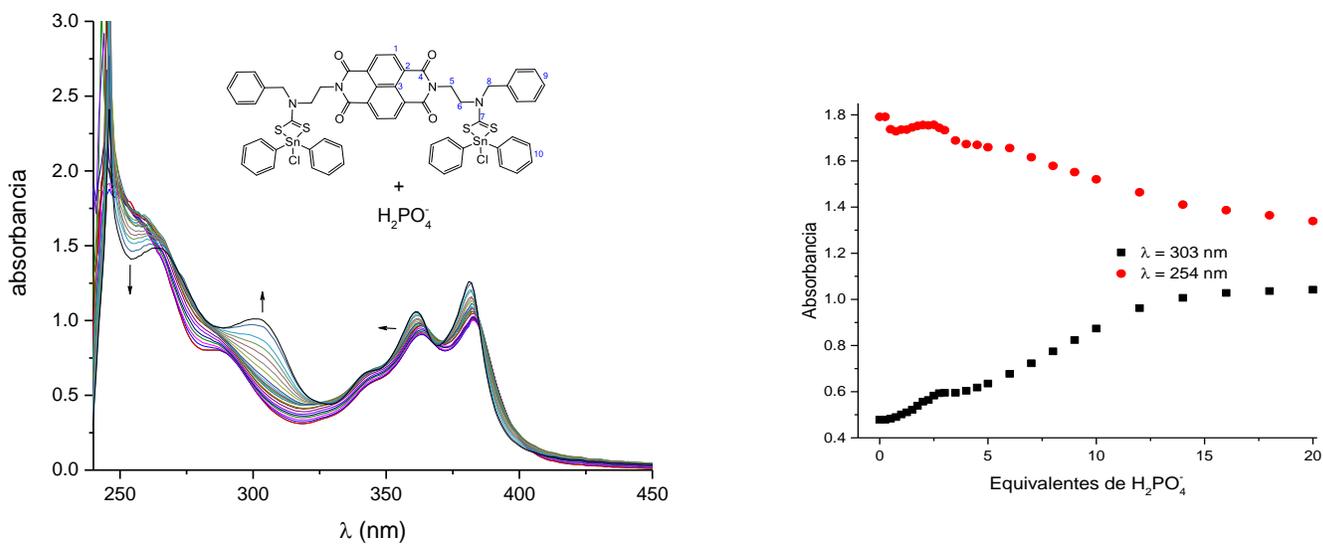
### 7.2.3 Titulación de **5**

En la titulación de **5** con fluoruro (**Figura 34**) se observa la formación de una banda en 302 nm y la absorbancia en 253 nm disminuye esto al incrementarse la concentración de anión. Se observa un punto isobéptico en 264 nm. El cambio en el espectro es apreciable a partir del segundo equivalente de fluoruro.



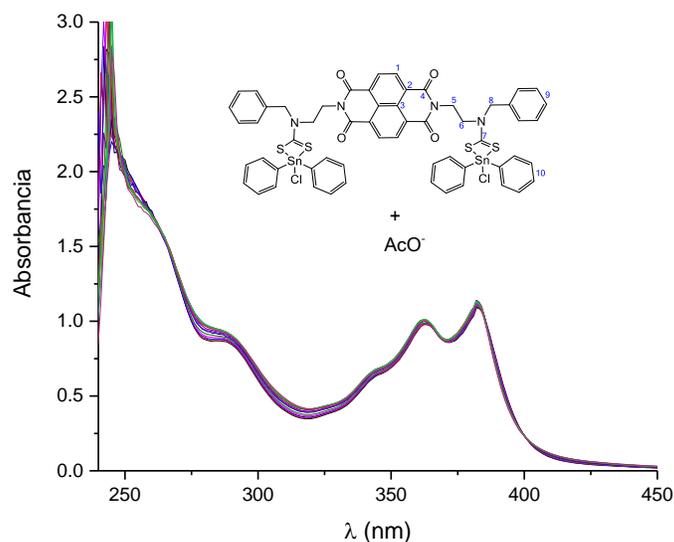
**Figura 34.** Espectro de absorbancia de la titulación de **5** con un exceso de 10 equivalentes de ion fluoruro (pagina anterior). Y grafica del cambio en la absorbancia a 302 y 253 nm(arriba).

La titulación de **5** con dihidrógenofosfato se llevó hasta un exceso de 20 equivalentes de anión en el medio (ver **Figura 35**), el cambio se aprecia a partir de 4 equivalentes. Se observa la aparición de una banda en 303 nm que aumenta su absorbancia y una en 254 nm que disminuye la absorbancia, las dos al incrementarse la concentración de anión.



**Figura 35.** Espectro de absorbancia de la titulación de **5** con dihidrógenofosfato. Y grafica de cambio en la absorbancia en 302 y 254 nm.

Para la titulación de **5** con ion acetato (**Figura 36**), no se observa un cambio significativo en el espectro al aumentar la concentración de anión, aun cuando se agregó un exceso de 20 equivalentes de anión.

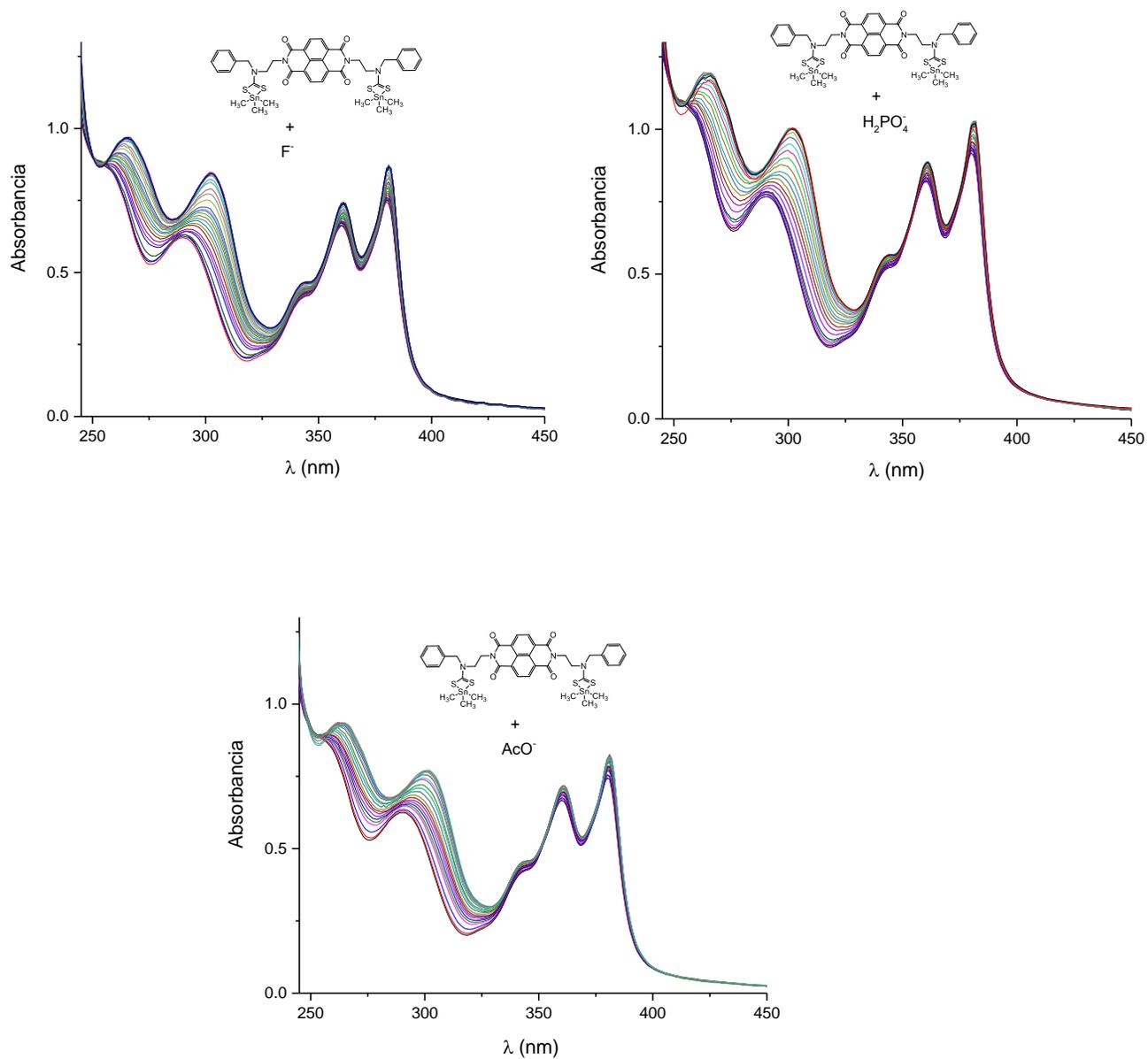


**Figura 36.** Espectro de absorbancia de la titulación de 5 con acetato.

### **7.2.4 Titulación de compuesto 6**

Se hicieron las titulaciones de **6** con los aniones fluoruro, acetato y dihidrógenofosfato para comparar el comportamiento de los *dtc* cuando se tiene un grupo saliente como el cloro (en el caso de **3**, **4** y **5**) o solo ligantes metilos coordinados al estaño.

La titulación de **6** con fluoruro, dihidrógenofosfato y acetato tuvieron un comportamiento similar (ver **Figura 37**). Con los tres aniones, en el espectro de la titulación se observa el corrimiento de la banda en 290 nm en **6** hacia 302 nm hasta que con un exceso de 9 equivalentes de anión el valor de la absorbancia deja de cambiar, es decir, se llega a la saturación. El cambio en el valor de la absorbancia no es significativo.



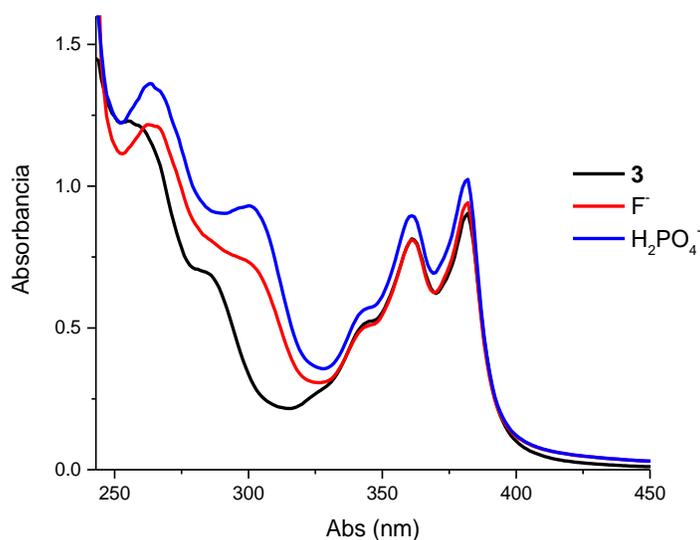
**Figura 37.** Espectro de absorbancia de la Titulación de **6** con fluoruro (izquierda), dihidrogenofosfato (derecha) y acetato (abajo).

### Discusión de titulaciones por UV-vis

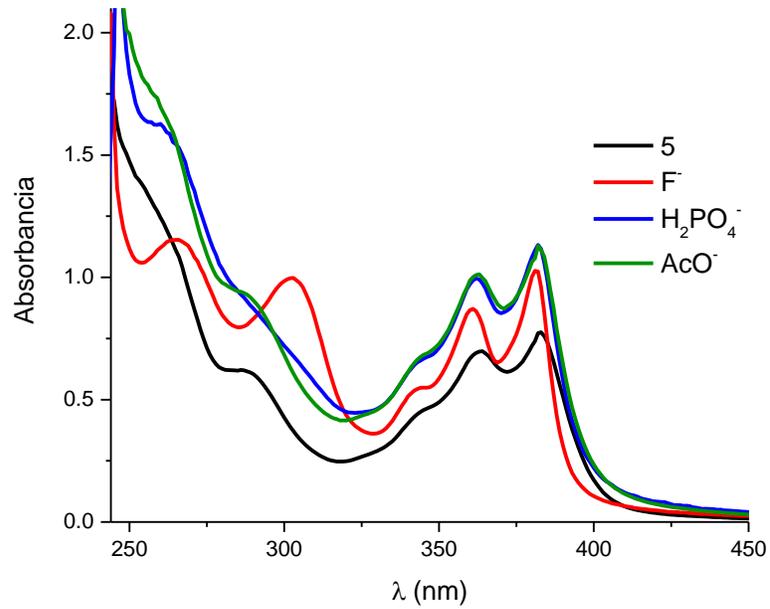
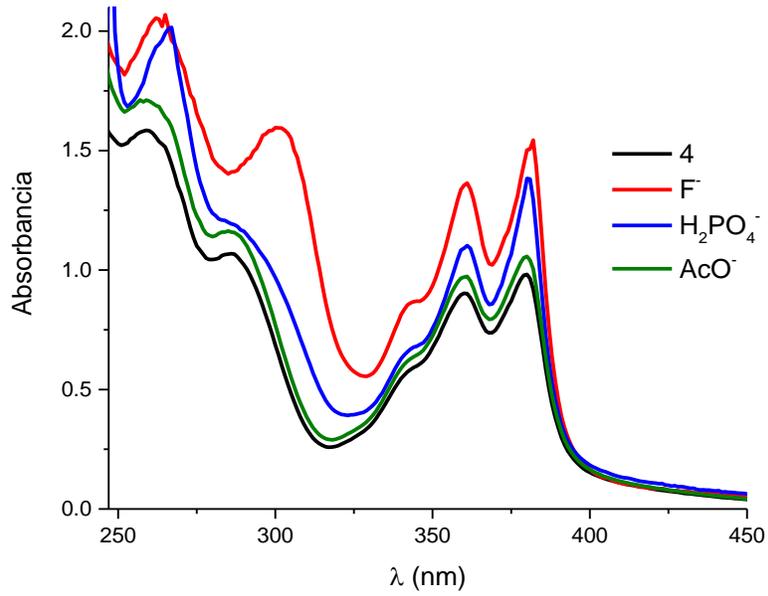
En las titulaciones de **3** y **5** con fluoruro se observa que la banda a 302 nm genera dos cambios en el espectro, el primero después de adicionar dos equivalentes de anión y el segundo más pronunciado a los cuatro equivalentes de anión. Lo cual sugiere que el fluoruro sustituyó al cloro en la coordinación del estaño un equivalente de fluoruro a cada átomo de estaño, seguido de la coordinación de otro anión fluoruro a cada estaño desplazando al ditiocarbamato de la coordinación del estaño.

En la titulación de **4** con el ion fluoruro el cambio en la banda a 302 nm se inicia a partir de la adición del primer equivalente, sugiriendo que no se sustituye al cloro en la coordinación al estaño y se registra el desplazamiento de ditiocarbamato. El cambio en la absorbancia de **3**, **4** y **5** así como las nuevas bandas para los aniones estudiados se aprecian en la **Figura 38** y

**Figura 39.**



**Figura 38.** Comparación del espectro de la titulación de **3** con 6 equivalentes de los iones fluoruro y dihidrogenofosfato



**Figura 39.** Comparación del espectro de la titulación de **4** (arriba) y **5** (abajo) con 6 equivalentes de los iones fluoruro, dihidrogenofosfato y acetato..

En el caso de las titulaciones con el ion dihidrógenofosfato, se tiene un comportamiento similar, a mayor concentración de anión la aparición y aumento en absorbancia de la nueva banda en 302 nm es evidente para los complejos **3**, **4** y **5**. Mientras que la absorbancia en 252 nm disminuye sólo para los compuestos **3** y **5**.

Para las titulaciones con acetato en ningún caso, se observó cambio significativo en el espectro, aún con excesos de anión mayores a 20 equivalentes.

La banda que aparece a 302 nm pertenece al ligante *dtc* de TBA (contraion ) en el medio al momento de la titulación, es decir que en presencia de un exceso de ion fluoruro o dihidrogenofosfato el estaño coordinado al *dtc* se ve desplazado por otra especie presente y el *dtc* se coordina al contraion TBA. La señal característica del ditiocarbamato o compuesto **2** (el ditiocarbamato de trietilamina) aparece en 295 nm [[19], [22]].

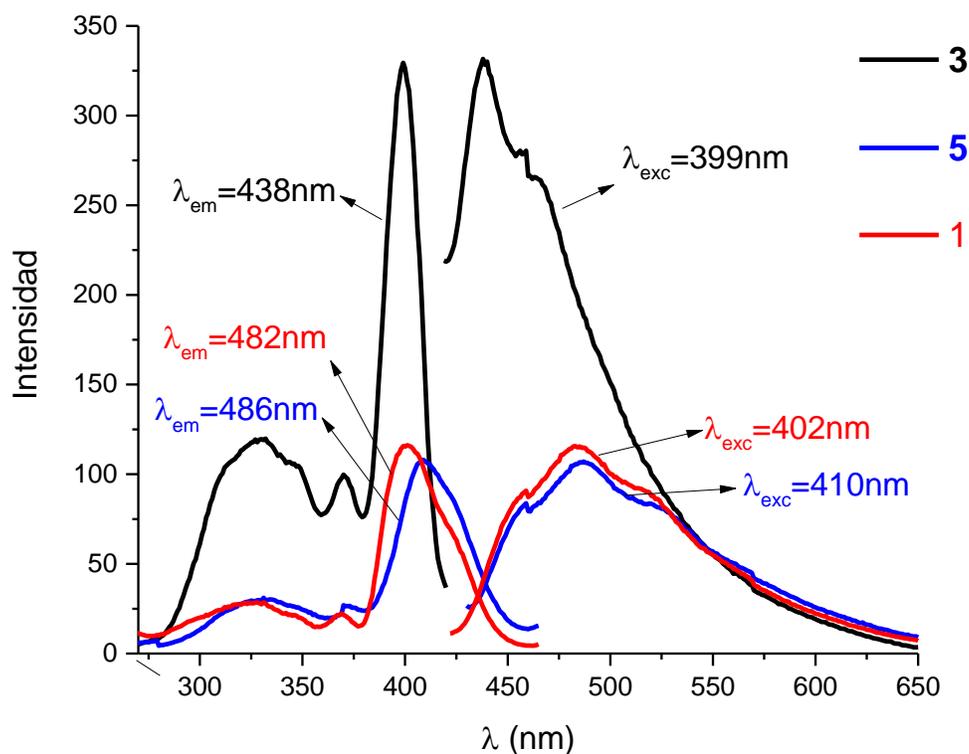
La banda en 254 nm pertenece a una especie de estaño hexacoordinado, ya que en el espectro del compuesto **7** la banda característica aparece en la misma longitud de onda (ver **Figura 27**).

Se hicieron las titulaciones con el compuesto **6**, un complejo de estaño unido a tres metilos sin contener cloro unido a él. Al hacer las titulaciones con los aniones de estudio no se observó cambio alguno en los espectros por lo que se concluye que el Cl<sup>-</sup> coordinado al estaño en **3**, **4** y **5**, es esencial para la interacción con los aniones. Por lo que se propuso que el anión se coordina al estaño desplazando al cloro la coordinación del estaño. Para descartar también que la interacción de los aniones fuera con la diimida, se hicieron titulaciones con la materia prima de los *dtc*, con los compuestos **1** y **2** (ver **Apéndice III**), con los mismos aniones en las mismas condiciones; y no se observa cambio significativo en los espectros de absorbancia, indicando que la interacción no ocurre en esa parte de la molécula.

### 7.3 Titulaciones por fluorescencia

Con los estudios a diferentes concentraciones, se encontró la concentración indicada para realizar las titulaciones por fluorescencia que fue de  $1 \times 10^{-5}$  M para los compuestos **1**, **3** y **5**; el compuesto **4** no presentó fluorescencia, en cloroformo a 25 °C.

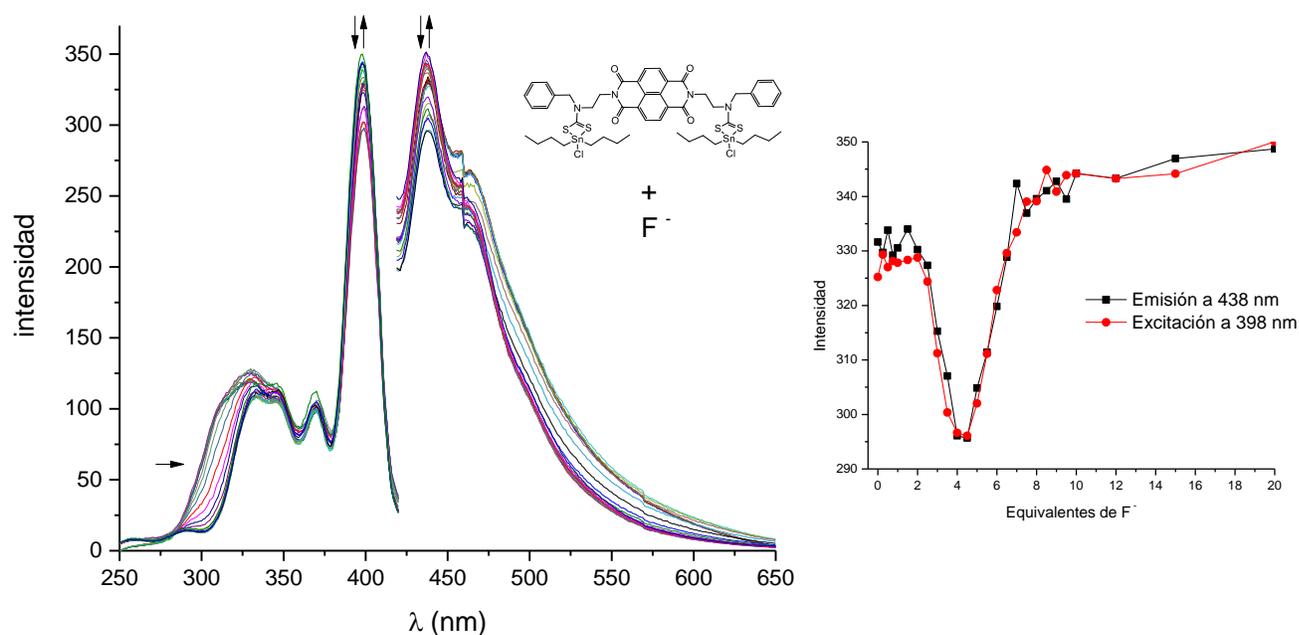
En la **Figura 40** se muestran los espectros de fluorescencia de **1**, **3** y **5**, cada uno se excitó y emitió a una longitud de onda diferente para obtener un máximo de intensidad. El compuesto **3** es el que tiene una mayor intensidad de fluorescencia. Se observa en los tres espectros de excitación una banda en 330 nm.



**Figura 40.** Espectros por fluorescencia de Emisión y Excitación de **1**, **3** y **5** a  $1 \times 10^{-5}$  M en cloroformo a 25°C.

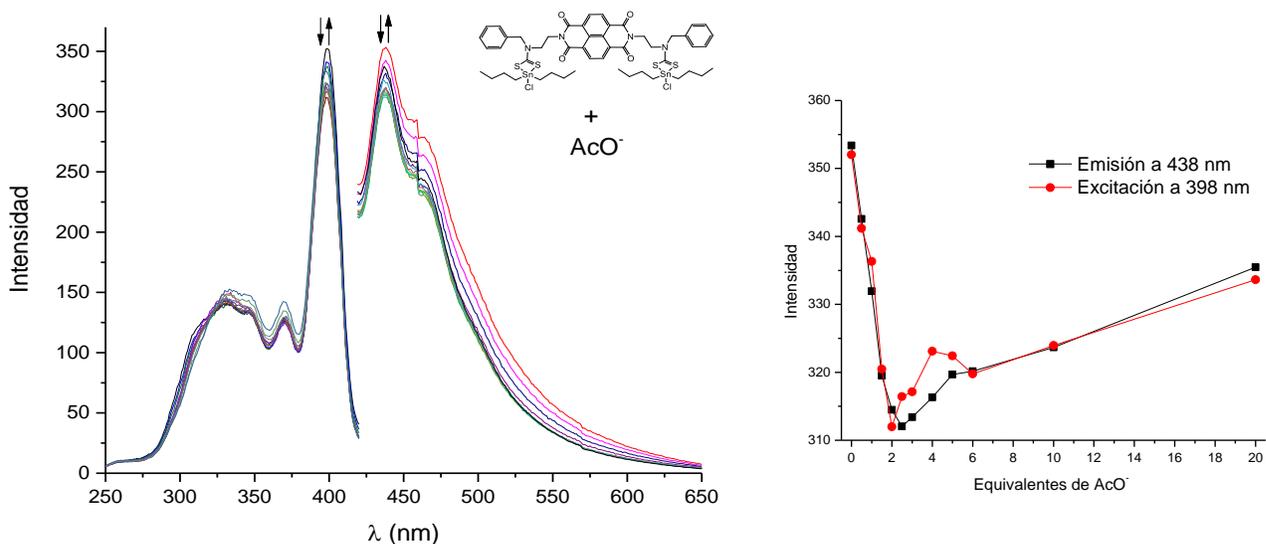
### 7.3.1 Titulación de 3

La titulación de **3** con el ion fluoruro se hizo hasta un exceso de 20 equivalentes de anión (**Figura 41**). Se observa un mínimo al agregar 4 equivalentes del anión. También se observa una banda que al aumentar la concentración de anión se desplaza de 300 a 318 nm, sin aumentar la intensidad.



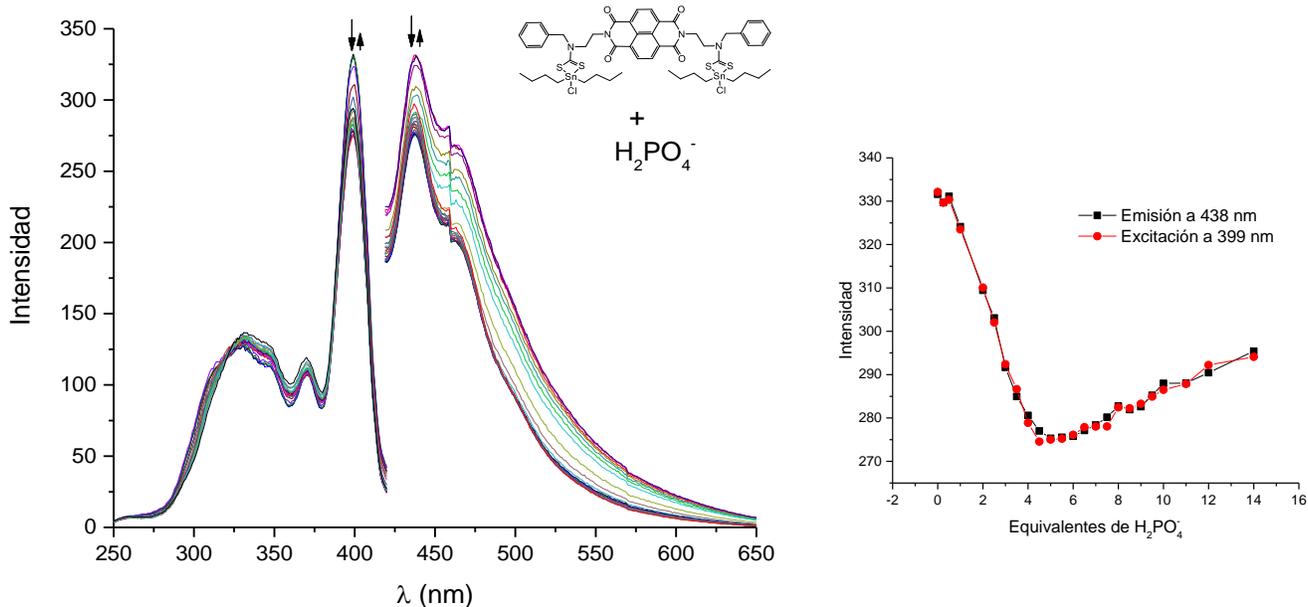
**Figura 41.** Espectro de Emisión  $\lambda_{exc}=399$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=438$  nm. Grafica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 438nm y en el espectro de excitación a 398 nm.

En la titulación de **3** con el ion acetato se observan un máximo en 438 y 398 nm (ver **Figura 42**). Se observa un mínimo al agregar 4 equivalentes de anión.



**Figura 42.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=399$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=438$  nm. Grafica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 438 nm y en el espectro de excitación a 398 nm.

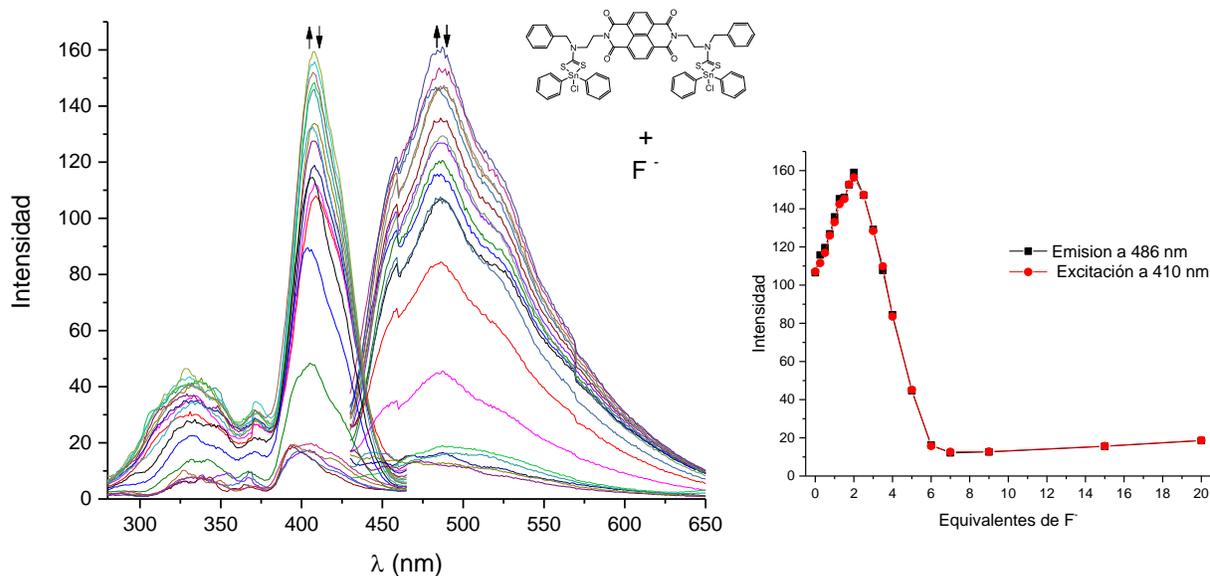
En la titulación de **3** con dihidrógenofosfato, la intensidad de los máximos a 438 de emisión y de excitación a 399 disminuyen y se observa un mínimo en 4 equivalentes de anión y un punto isosbético en 320 nm.



**Figura 43.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=399$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=438$  nm. Y grafica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 438nm y en el espectro de excitación a 398 nm..

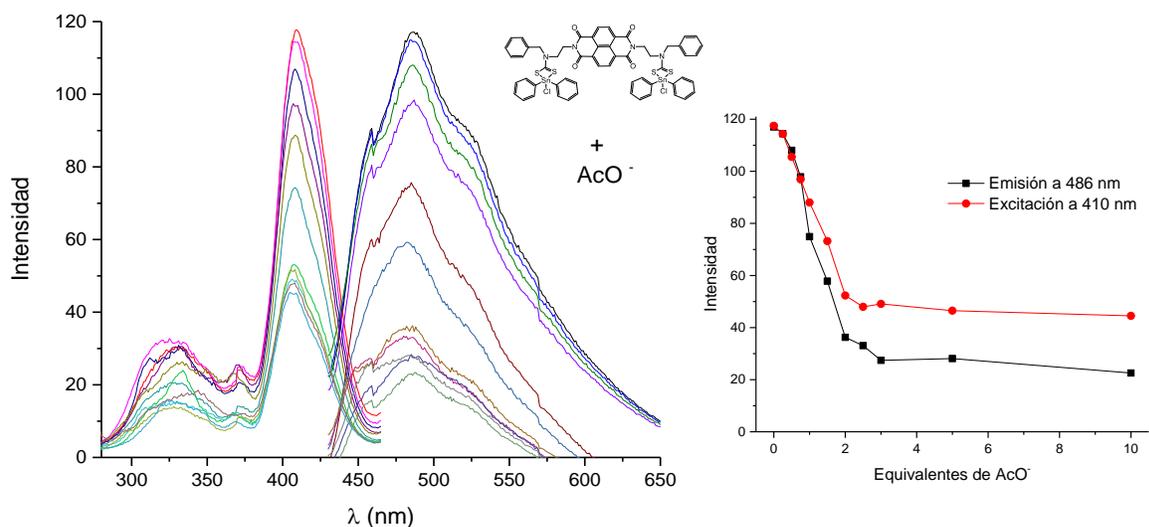
### 7.3.2 Titulaciones de 5

De la titulación de **5** con el ion fluoruro (**Figura 44**) se alcanza un máximo de intensidad al agregar dos equivalentes de anión y después disminuye la intensidad hasta la saturación a 6 equivalentes. El máximo parcial a 333 nm tiene la misma tendencia, pero de menor intensidad.



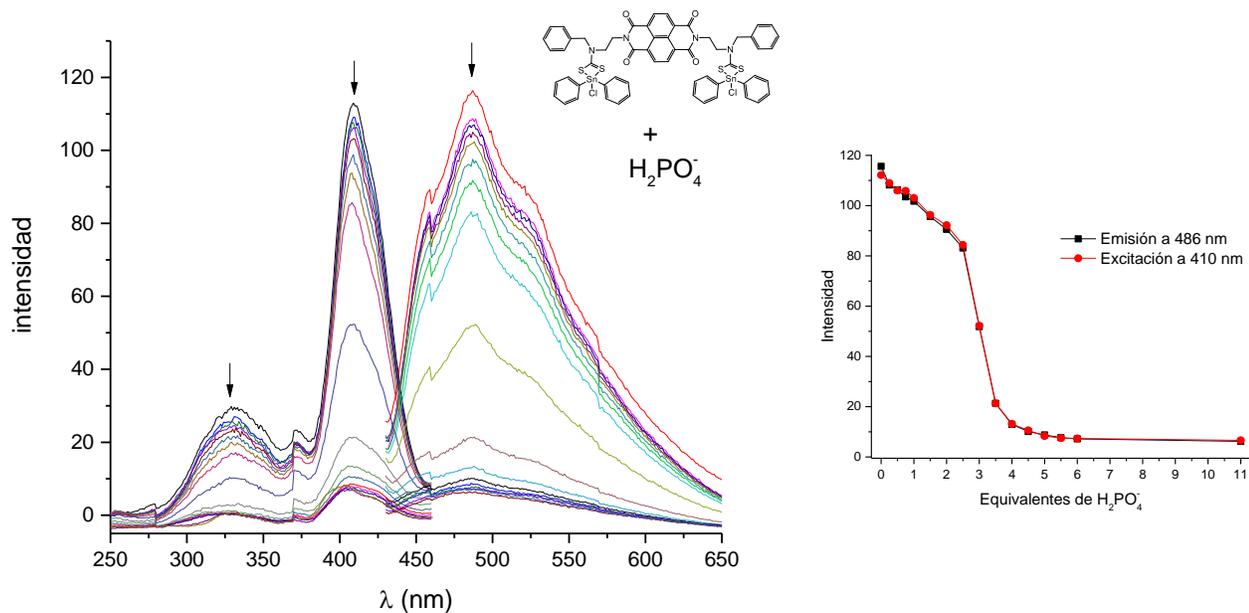
**Figura 44.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=410$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=486$  nm. Gráfica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 410nm y en el espectro de excitación a 486 nm

De la titulación de **5** con el ion acetato (ver **Figura 45**) se observa una disminución de la intensidad al aumentar la concentración de anión en el medio; hasta llegar a un mínimo con 2 equivalentes. A mayor concentración la intensidad del espectro es menor en el espectro de emisión que en el de excitación. Pero siguen la misma tendencia.



**Figura 45.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=487$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=410$  nm. Gráfica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 486m y en el espectro de excitación a 410 nm

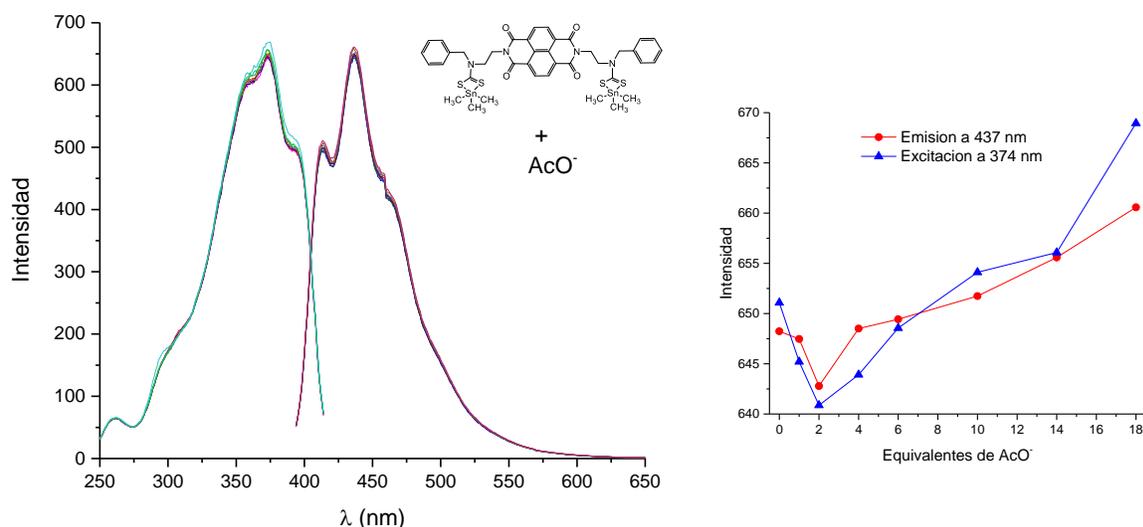
En la titulación de **5** con dihidrógenofosfato se observa que el decaimiento en la intensidad del espectro es más abrupto a los 3 equivalentes y después se alcanza la saturación a 5 equivalentes.



**Figura 46.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=410$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=486$  nm. Gráfica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 486m y en el espectro de excitación a 410 nm

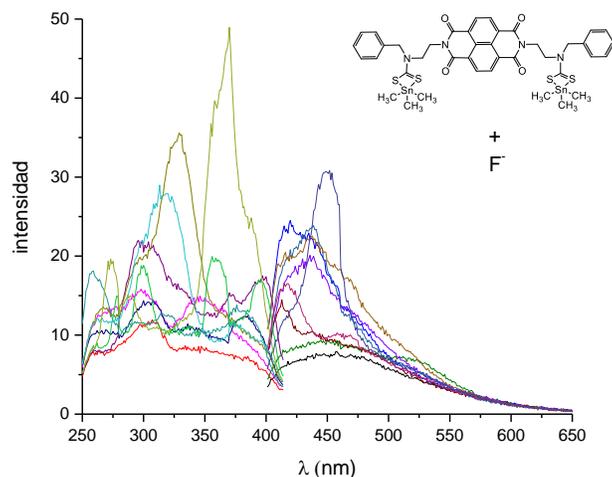
### 7.3.3 Titulaciones de 6

De la titulación de **6** con el ion acetato y con dihidrógenofosfato no se observa cambio significativo en la intensidad al aumentar la concentración de anión en el medio, el cambio es de 10 a 20 unidades desde el espectro inicial y se observa mucha dispersión.



**Figura 47.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=374$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=437$  nm. Y grafica del cambio en la intensidad del espectro de emisión a 437nm y en el espectro de excitación a 374 nm

En el espectro de la titulación de **6** con el ion fluoruro, se observa solamente dispersión, es decir, no se observa ninguna tendencia al aumentar la concentración de anión en el medio.



**Figura 48.** Espectro de emisión  $\lambda_{exc}=374$  nm; Espectro de Excitación  $\lambda_{em}=437$  nm de la titulación de **6** con fluoruro.

## Discusión de las titulaciones por fluorescencia

En la siguiente tabla se muestran los resultados resumidos de las titulaciones por fluorescencia de los compuestos **3**, **5** y **6**.

**Tabla 8.**  $\lambda_{exc}$  y  $\lambda_{em}$  para cada compuesto y número de equivalentes en los que se presentó un máximo o mínimo según el anión a titular.

compuesto	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	F <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AcO <sup>-</sup>
3	399	438	min-4eq	min-4eq	min-2eq
5	410	486	max-2	min-2eq	min-2eq
6	402	482	-	-	-

Los resultados muestran que los cambios en el espectro de fluorescencia se presentaron a partir de dos o cuatro equivalentes de anión agregado en el caso de del compuesto **3**. Lo cual está en acuerdo con lo obtenido en las titulaciones en UV donde también comienza el cambio en el espectro a los dos equivalentes y se maximiza a los cuatro equivalentes En la titulación con **5** los cambios comienzan a partir de dos equivalentes.

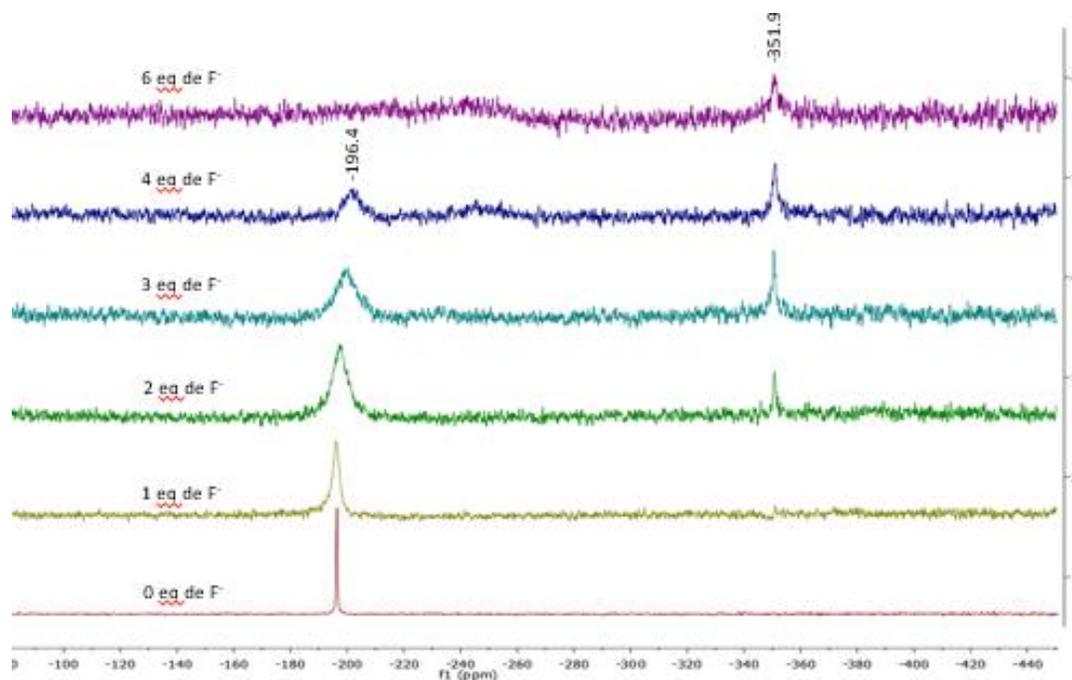
Con esto podemos se tiene evidencia que se necesitan mínimo dos equivalentes de fluoruro o dihidrógenofosfato para coordinarse al estaño y desplazar al ligante cloruro. Requiriendo dos equivalentes más para obtener la especie hexacoordinada.

El corrimiento de la banda de 300 a 318 en la titulación de **3** con fluoruro indica la formación de **7** en el medio.

## 7.4 Titulaciones por Resonancia Magnética Nuclear $^{119}\text{Sn}$

Se hicieron las titulaciones del compuesto **3** (25 mg,  $2.04 \times 10^{-5}$  mol, 0.034 M) con las sales de los iones (fluoruro, acetato y dihidrógenofosfato). No fue posible llevar a cabo estos estudios con **4** y **5**, por no ser solubles en la concentración requerida para los experimentos de RMN.

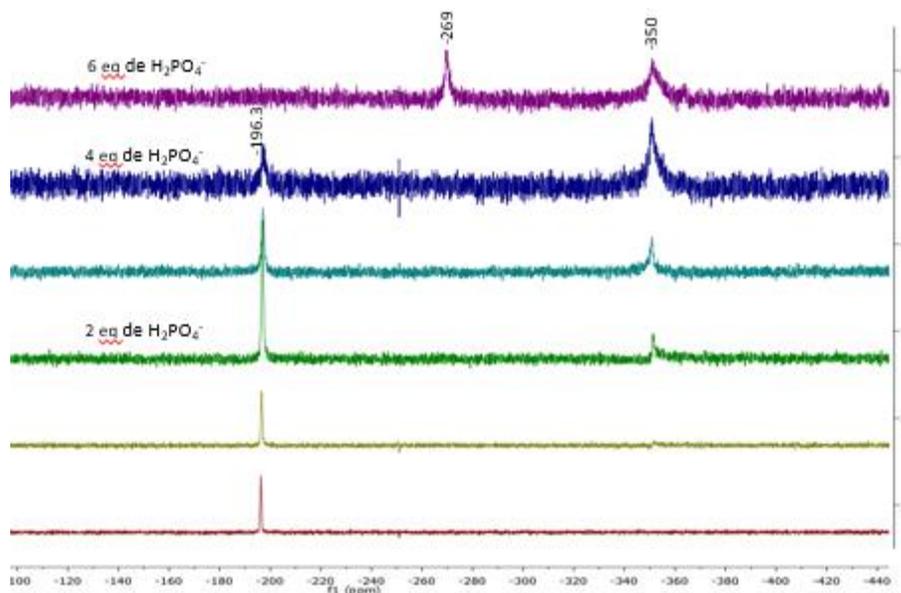
La **Figura 49** presenta el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de la titulación de **3** con fluoruro. En cero equivalentes de fluoruro se observa una señal en -196.4 ppm, desplazamiento químico que se atribuye a un Sn pentacoordinado. Al agregar 2 equivalentes de  $\text{F}^-$ , aparece una nueva señal de estaño a -351.9 ppm, es decir, existe otra especie en el medio con diferente coordinación o ambiente químico, que tiene un desplazamiento característico de un estaño hexacoordinado. Al agregar un exceso de anión se observa otra especie diferente, el estaño coordinado a dos aniones.



*Figura 49. Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la titulación de **3** con  $\text{F}^-$  hasta 6 equivalentes.*

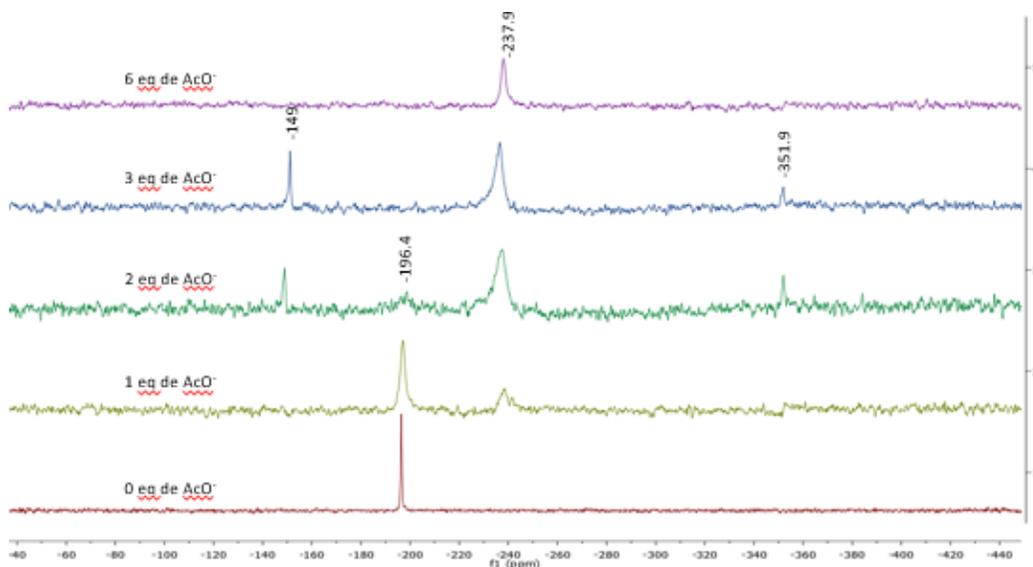
La titulación de **3** con dihidrógenofosfato tiene un comportamiento similar a la realizada con  $\text{F}^-$ , (ver **Figura 50**) al agregar el segundo equivalentes de anión al medio, se observan dos señales, la inicial en -196 ppm y la que tiene un desplazamiento de un estaño hexacoordinado

en -350 ppm. Al agregar un exceso de 6 equivalentes de anión se observa la señal en -350 y una especie intermediaria en -269 ppm, pero ya no se observa la especie inicial.



**Figura 50.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la titulación de **3** con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  hasta 6 equivalentes

La titulación de **3** con el ion acetato, es diferente a lo observado con los iones fluoruro y dihidrogeno fosfato, ver **Figura 51**. Ya que al agregar dos equivalentes de anión, se observan 3 señales de estaño con desplazamiento químico diferente al estaño pentacoordinado inicial. Esto sugiere que las señales corresponden una al estaño coordinado a dos moléculas de acetato (-237 ppm), el ditiocarbamato de estaño coordinado a un acetato (-149 ppm) y el estaño hexacoordinado (-351.9) esta especie es constante en todas las titulaciones.



**Figura 51.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la titulación de **3** con  $\text{AcO}^-$  hasta 6 equivalentes

### Discusión de titulaciones por RMN de $^{119}\text{Sn}$

Para el compuesto **3** para las titulaciones con todos los iones se observó la especie de estaño hexacoordinado, una señal simple en  $-350$  ppm, sugiriendo que se forma la especie **7**, sin embargo, al tener un exceso de anión también se observan especies intermedias, una especie no puede existir sin la otra, es decir que existe un equilibrio. En la **Tabla 9** se comparan los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  de los experimentos de la titulación de **3** con los diferentes aniones.

**Tabla 9.** Tabla de desplazamientos de  $^{119}\text{Sn}$  de 3 a diferentes equivalentes de aniones.

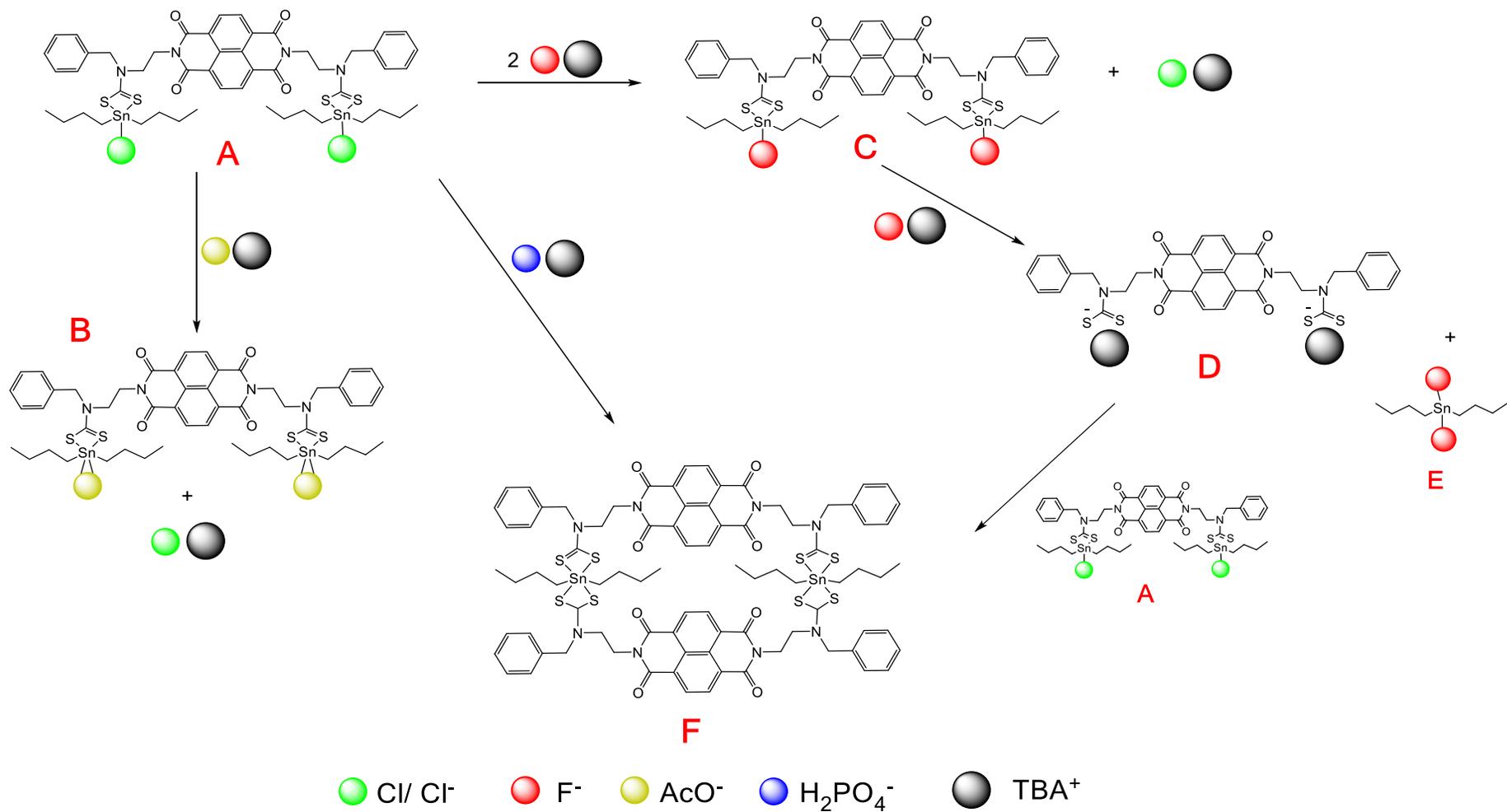
$\text{A}^-$ Equivalentes	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)	$\text{AcO}^-$ (ppm)	$\text{F}^-$ (ppm)
0	-196.3	-196	-196.4
1	-196.6	-197 / -238	-196.7
2	-197 / -351	-148 / -237 / -351	-196.9
3	-197 / -350	-151 / -236 / -351	-197 / -351
4	-196 / -350	-	-
5	-	-	-351
6	-269 / -350	-237	-
9	-269	-	-256 (b)
10	-	-	-254 (b)

Nota: la notación “-” indica que no se observó ninguna señal de  $^{119}\text{Sn}$ . (b) indica una señal muy ancha.

Solamente se observaron 3 especies diferentes coexistiendo al mismo tiempo al estaño coordinado a dos moléculas de acetato (-237 ppm), el ditiocarbamato de estaño coordinado a un acetato (-149 ppm) y el estaño hexacoordinado (-351.9 ppm) , esto con la titulación con acetato. Las especies intermediarias no se observan con  $\text{F}^-$  o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , sino hasta un exceso mayor a 9 equivalentes, y terminan siendo la única especie de estaño en el medio.

## 7.5 Mecanismo propuesto

Recientemente nuestro grupo de investigación propuso [22] un mecanismo de autoensamble de los ditiocarbamatos, con el cual se pueden explicar las especies intermediarias en el medio. De acuerdo con el **Esquema 5** el anión se coordina al *dtc* de estaño **A** desplazando al cloro; dando paso a especies intermediarias **B**, **C** y **F** al momento de la titulación. Esto deja la especie *dtc* libre **D** (observada en UV-vis) que ataca al *dtc* de estaño restante para formarse una especie hexacoordinada de estaño, **F**.



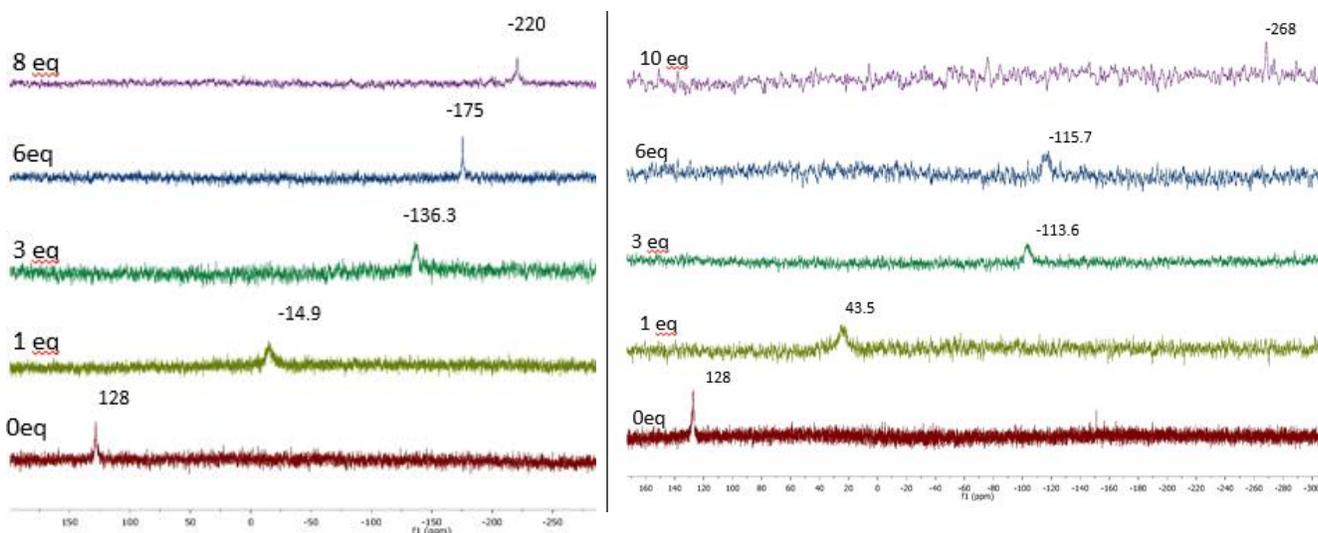
**Esquema 5.** Mecanismo de autoensamble propuesto, para la interacción de aniones de tetrabutilamonio con el ligante ditiocarbamato de estaño, ejemplificado con el compuesto **3**

Para comprobar este mecanismo, se hicieron titulaciones de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  con el precursor del *dtc* de estaño, la sal de dicloruro de dibutilestaño ( $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ) con los iones fluoruro, dihidrógenofosfato y acetato a los mismos equivalentes que con **3**.

### 7.5.1 Titulaciones de $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$

El estaño en  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  tiene un desplazamiento de +128 ppm, se observa una señal que se desplaza gradualmente hacia campo alto al agregar equivalentes de anión. Con el ion acetato se observa solo una señal simple, en cada adición, hasta llegar a los 8 equivalentes de anión, donde se ve una señal en -220 ppm (**Figura 52** izquierda), que tiene un desplazamiento similar a la señal observada con un exceso de 6 equivalentes de acetato con **3** (-237 ppm). Podemos inferir que se trata de la misma especie.

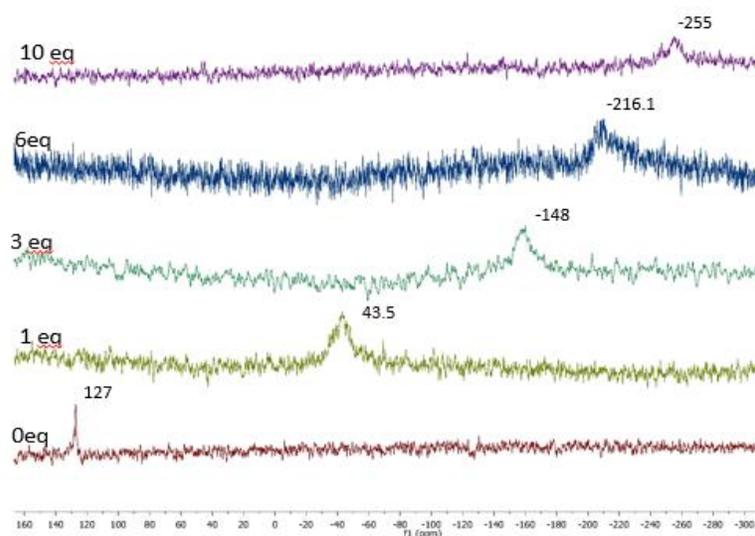
En el caso de la titulación con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , con un exceso de 10 equivalentes aparece una señal simple en -268 ppm, es decir se encontró la especie intermediaria observada en la titulación de **3** con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (-269 ppm) (**Figura 52** derecha).



**Figura 52.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de la titulación de  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  con acetato (izquierda) y con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (derecha).

Los espectros de RMN  $^{119}\text{Sn}$  para la titulación con fluoruro se observan con mucho ruido, además que el tiempo de adquisición fue mayor que para las otras dos y las señales son más

anchas. Pero se encontró la especie intermediaria en -255 ppm que corresponde bien con la observada en la titulación de **3** (-254 ppm) (**Figura 53**).

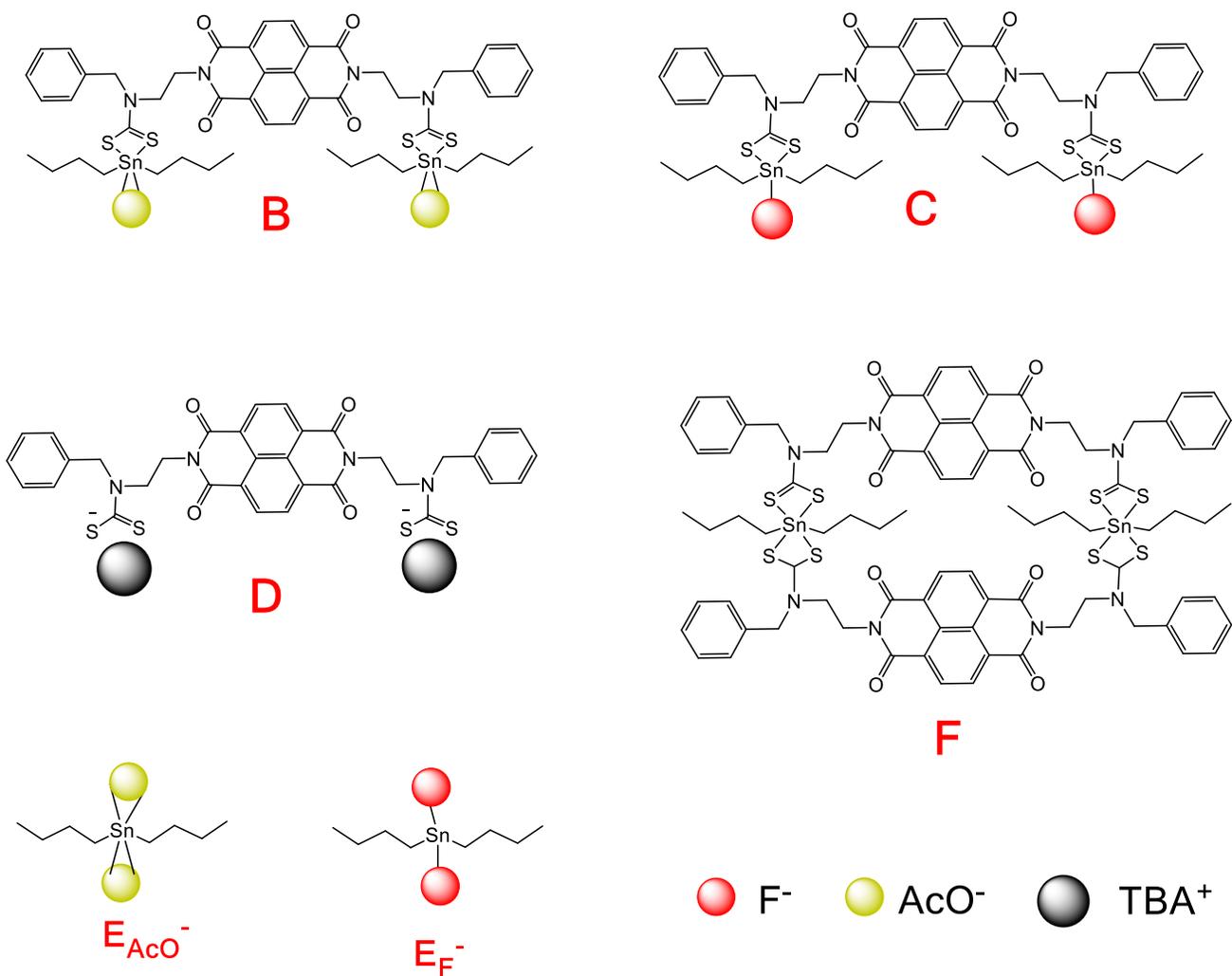


**Figura 53.** Espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de la titulación de  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  con  $\text{F}^-$ .

En la **Tabla 10** se comparan los desplazamientos químicos obtenidos para las titulaciones de dicloruro de dibutilestaño con los diferentes aniones. Por las titulaciones anteriores se lograron identificar las estructuras de las especies intermediarias propuestas en el mecanismo de reacción (ver **Figura 54**). Estos intermediarios son el organoestaño coordinado dos veces al anión o el *dtc* de estaño coordinado al ion, según su desplazamiento en RMN. Con esto podemos comprobar que el mecanismo de reacción propuesto es acertado

**Tabla 10.** Tabla de desplazamientos de  $^{119}\text{Sn}$  de sal  $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ , a diferentes equivalentes de aniones.

A <sup>-</sup> Equivalentes	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ppm)	AcO <sup>-</sup> (ppm)	F <sup>-</sup> (ppm)
0	127.15	128.2	126.9
1	43.54	-14.93	47.93
3	-113.59	-136.31	-148.82
6	-115.74	-175.46	-216.07
8	-	-220.75	-
9	-	-	-249.1
10	-268.35	-	-255.17



**Figura 54.** Estructuras de las diferentes especies intermedias propuestas en el mecanismo.

## 8. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron cuatro ditiocarbamatos de organoestaño(IV).
- Se prepararon ditiocarbamatos de diorgano estaño (IV) derivados de naftalendiimida, fragmento que le confirió al ditiocarbamato estabilidad adicional, a través de interacciones intermoleculares C-H... $\pi$ , S... $\pi$ ,  $\pi$ ... $\pi$ , para mantener no solo la coordinación al residuo de ditiocarbamato cuando se adicionan aniones  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , sino promover su autoensamble con iones  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
- Se cristalizó el compuesto **3** y se obtuvo su estructura de rayos-X que muestra interacciones del tipo C-H... $\pi$  de la cadena de butilos con la naftalendiimida, lo cual le confiere estabilidad adicional al ditiocarbamato preparado.
- Se obtuvo el desplazamiento químico en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de los ditiocarbamatos de organoestaño (**3**, **4**, **5** y **6**) característico de un estaño pentacoordinado.
- De acuerdo con la hipótesis planteada, los ditiocarbamatos de estaño sintetizados se lograron estudiar por técnicas espectrofotométricas como UV-vis, fluorescencia y RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .
- Para los compuestos **3**, **4**, y **5** en los experimentos en UV-vis muestran que al estar en presencia de exceso de aniones  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , aparece una banda en 302 nm correspondiente con el ditiocarbamato libre en el medio.
- La nueva banda en 254 nm observada en las titulaciones UV-vis que es evidencia de un estaño hexacoordinado, esto se comprobó con la señal en -350 ppm en las titulaciones de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .
- El compuesto de trimetilestaño (compuesto **6**) no tiene interacción significativa con ninguno de los aniones, ya que no tiene un buen grupo saliente coordinado al estaño. Comparado con el compuesto de dimetilestaño (compuesto **4**) se observa el incremento en la absorbancia de 302 nm; sin embargo, no se obtiene la especie hexacoordinada de estaño. Lo cual sugiere que se requiere el átomo de Cl unido al estaño además de un sustituyente capaz de establecer interacción con la

*naftalendiimida* que le confiere estabilidad adicional para lograr el autoensamble del ditiocarbamato, es decir la obtención de la especie hexacoordinada de estaño.

- A través de las titulaciones por fluorescencia se confirmaron los equivalentes de anión necesarios para la obtención de la especie hexacoordinada de estaño y de las especies intermediarias, *i.e.*, especies B, C, D y F.
- A través de la titulación de la sal de dicloruro de dibutilestaño con los aniones de estudio se identificaron las especies intermediarias de estaño propuestas en el mecanismo.
- Se propuso un mecanismo para la interacción de los *dtc* de estaño con los aniones que explica la formación de las especies intermediarias y finales observadas espectroscópicamente.
- La mejor interacción se observó entre el *dtc* más estable, el compuesto **3** y el ion fluoruro.

## 9. PERSPECTIVAS

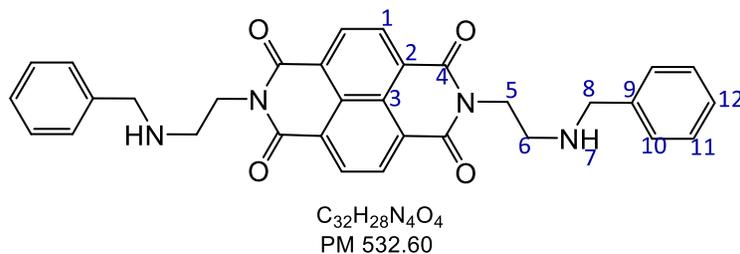
- Reproducibilidad de las condiciones de reacción para el compuesto **7** (temperatura, tiempo de reacción, etc).
- Determinar la naturaleza del compuesto **7**, es decir, si se trata de un polímero o de un macrociclo; determinar el número de unidades que lo componen.
- Explorar la actividad citotóxica de los ditiocarbamatos de organoestaño preparados.
- Preparar ditiocarbamatos de Pd, Pt y Ru partiendo del ditiocarbamato **2** para estudiar su actividad catalítica y/o terapéutica.

## 10. APENDICE

### APENDICE I. Síntesis de Ditiocarbamatos de diorganoestaño derivados de naftalendiimida

#### I.I. Compuesto 1

En un matraz bola de 200 ml se pesaron 2 g de 1, 4, 5, 8 – dianhidrido tetracarboxílico de naftaleno ( 7.4 mmol), se agregaron 50 ml de tolueno (solución color café oscuro). Después, se agregaron lentamente 2.46 ml de , n-bencil-etilendiamina (2.2 equivalentes, 16 mmol). Posteriormente, se adicionó 2.28 ml de trietilamina (2.2 equivalentes, 16 mmol). Se mantuvo a reflujo con agitación constante por 24 h (solución oscura con precipitado). El tolueno se evaporó y se dejó secar al vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna de silica con una fase móvil de diclorometano:etanol ( 98 : 2 ). Se recuperó el producto (color amarillo a café), una vez obtenido el sólido, se lavó con etanol (5 veces x 10 ml) y se filtró. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró nuevamente (el compuesto puro es soluble en CHCl<sub>3</sub>, las impurezas no). Se evaporó el CHCl<sub>3</sub> y después se agregaron 5-10 ml de éter para precipitar el compuesto puro, se filtró nuevamente para obtener el sólido puro y se dejó secar a vacío.



Rendimiento: 85 %. Sólido Amarillo. **PM** 532.60 g/mol. **Pf**= 209.2 – 210.5 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 8.74(s, H1), 4.38 ( H5 ,t, J<sub>HH</sub> = 6.41, 6.39 Hz), 3.03 ( H6, t, J<sup>1</sup><sub>HH</sub>=6.39 Hz), 1.59(s, H7), 3.84(s, H8), 7.18 – 7.28(H10–H12) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 140.4(C1), 128.5(C2), 131.1(C3), 163.2(C4), 40.6(C5), 46.9(C6), 53.6(C8), 128.2, 127.0, 126.9, 126.7(C9–C12) ppm.

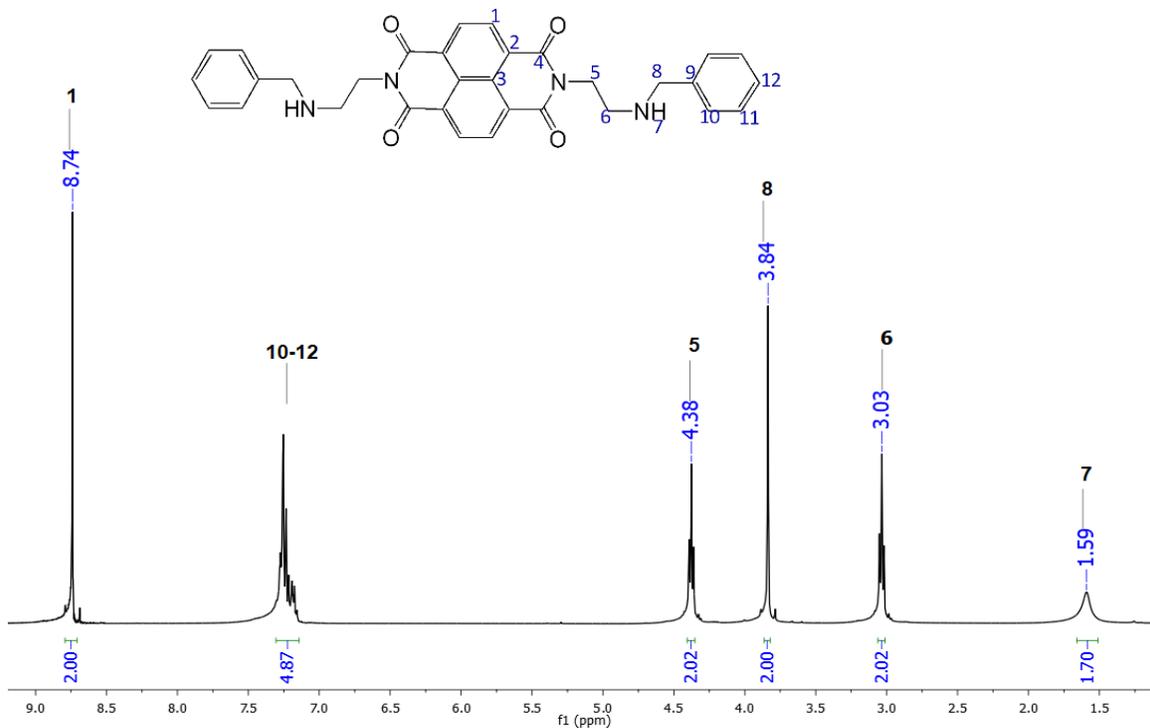


Figura 55. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto 1

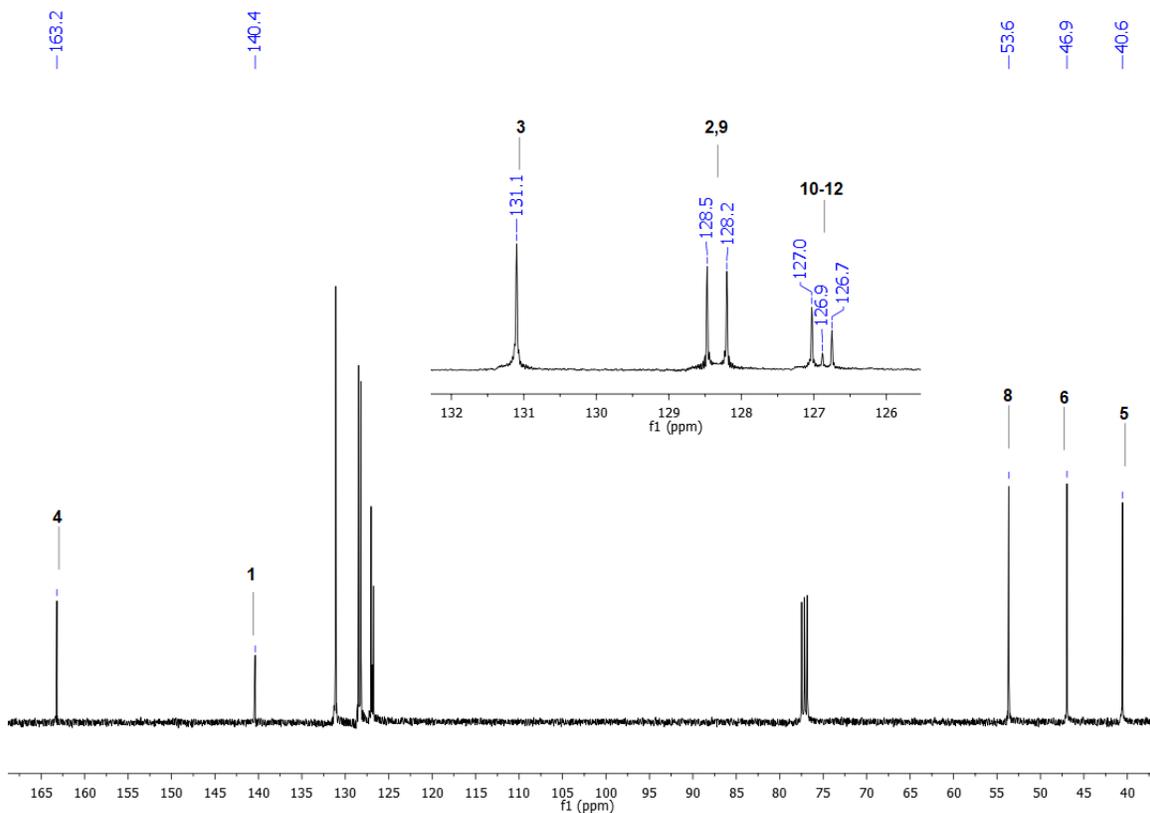
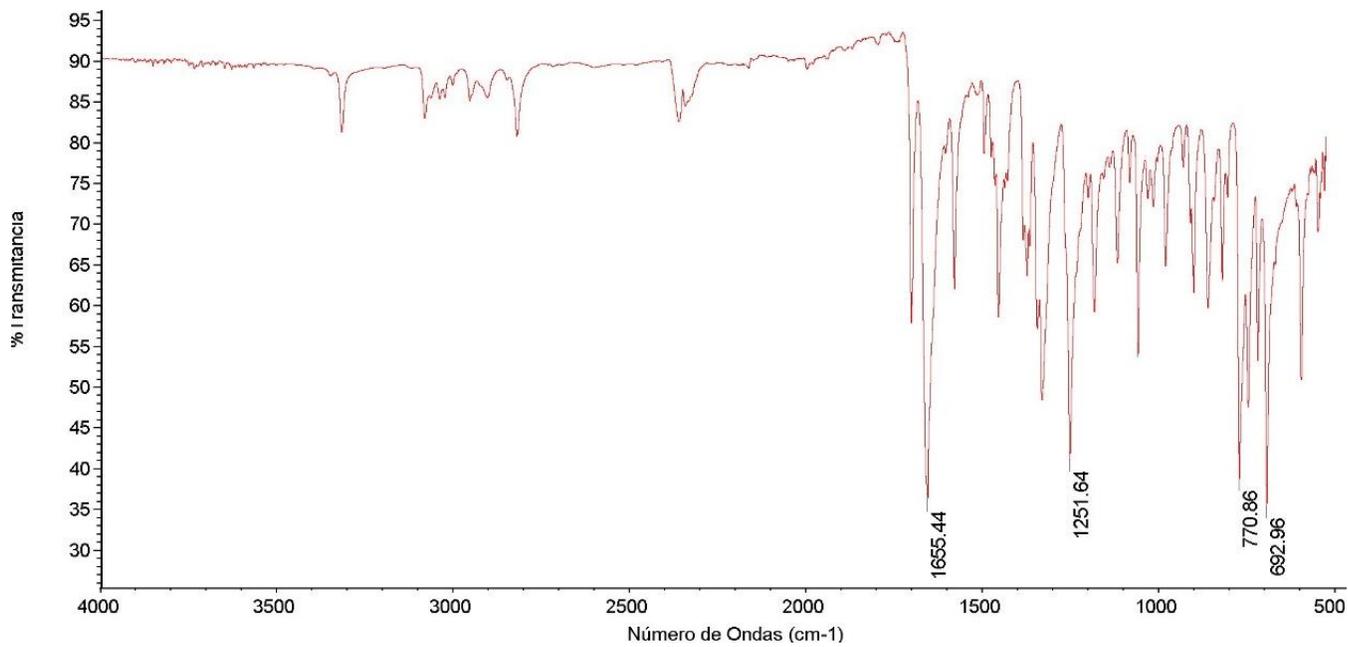


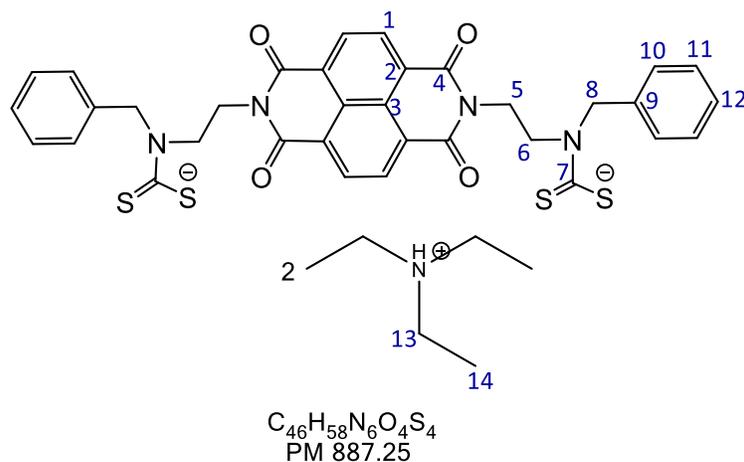
Figura 56. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto 1 y ampliación de la zona aromática.



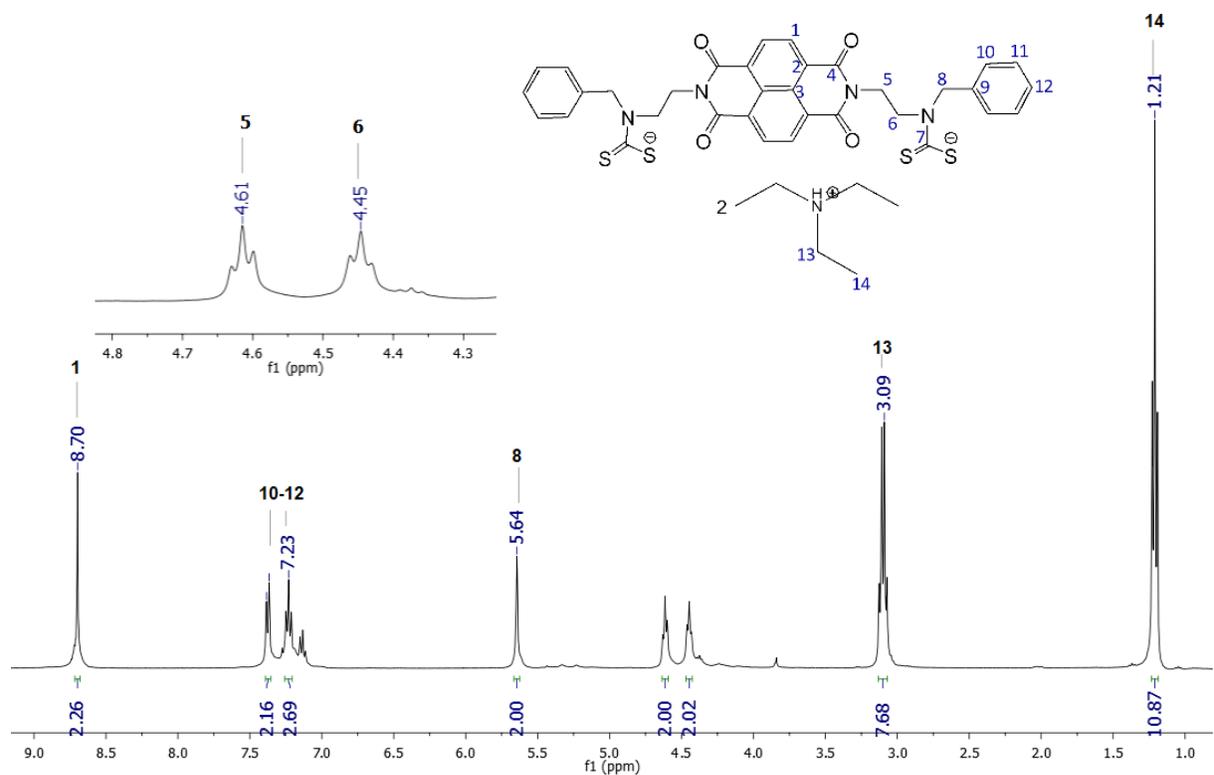
**Figura 57.** Espectro de IR (25°C) de compuesto 1

## I.II Compuesto 2

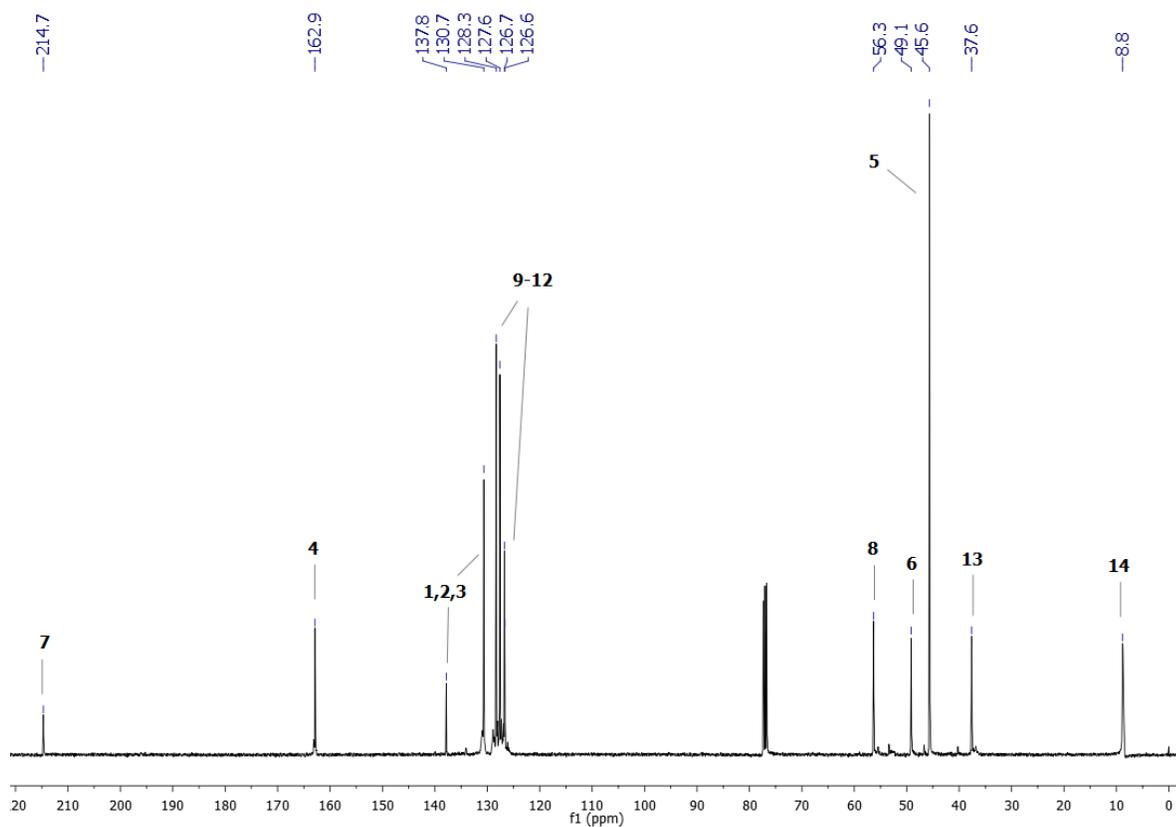
En un matraz bola se colocaron 1 g de compuesto **1**, disueltos en 40 ml de cloroformo, se agregaron 6 equivalentes (1.57 ml, 11.2 mmol) de trietilamina y se dejó en agitación por 5 minutos. La solución se colocó en baño de hielo (0 °C). Bajo agitación constante se agregaron 12 equivalentes (1.36 ml, 22 mmol) de disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), manteniéndolo a 0 °C por 4 horas y después se dejó llegar a temperatura ambiente gradualmente con agitación constante por 24 horas, observando que la solución pasa de amarillo a café. El disolvente se evaporó obteniendo un sólido café opaco; se hicieron varios lavados con etanol hasta que eliminar la trietil amina en exceso, se filtró y secó al vacío obteniendo un sólido color morado-café.



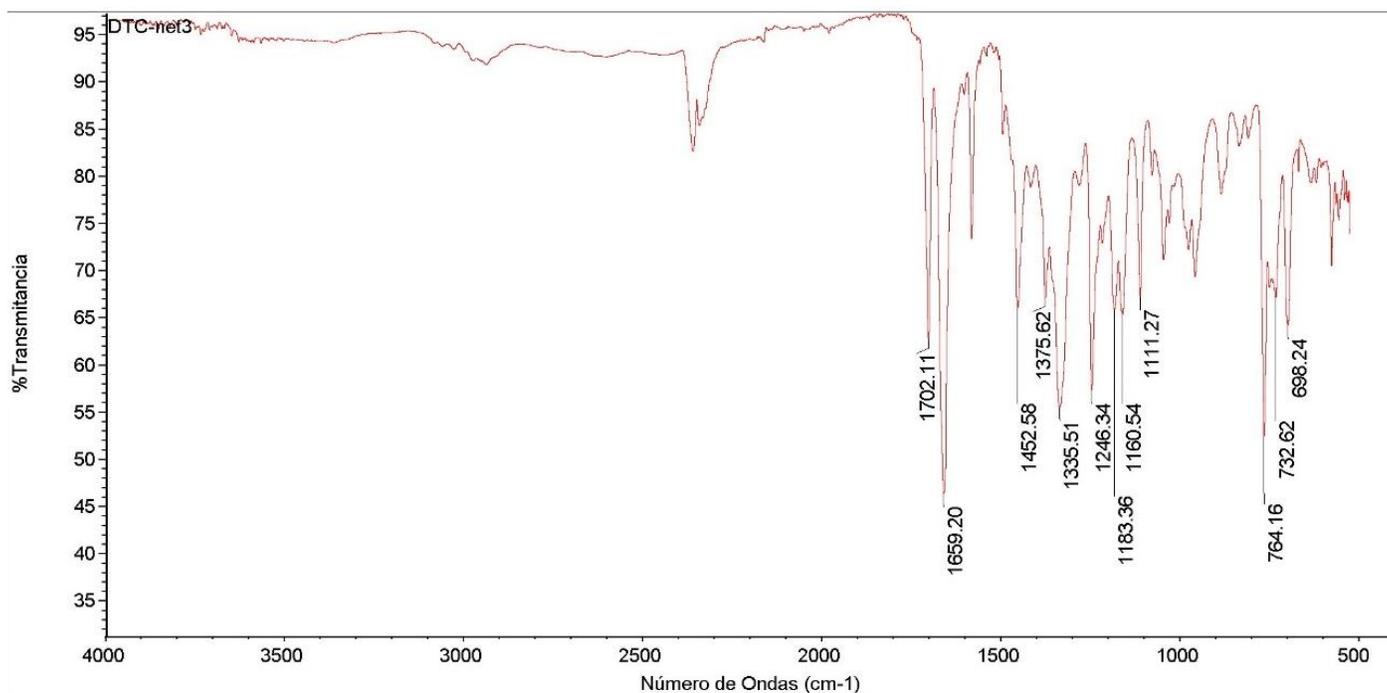
Rendimiento: 85 %. Sólido morado. **Pf**= 116.1 – 117.2 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 8.7 (s, H1), 4.62 (H5, t, J<sup>1</sup>HH=6.11 Hz), 4.45 (H6, t, J<sup>1</sup>HH=6.06, 6.15 Hz), 5.65 (s, H8), 7.39 – 7.21 (H10 – H12), 3.10 (H13, J<sup>1</sup>HH=7.22 Hz), 1.21(H14, t, J<sup>1</sup>HH=7.24 Hz) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 137.8 (C1); 130.6(C2,C3); 162.9(C4); 45.1(C5); 49.1(C6); 214.7(C7); 56.3(C8); 126.7, 127.6, 128.2 (C9 – C12); 37.6(C13); 8.8(C14) ppm.



**Figura 58.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **2**



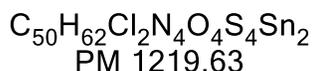
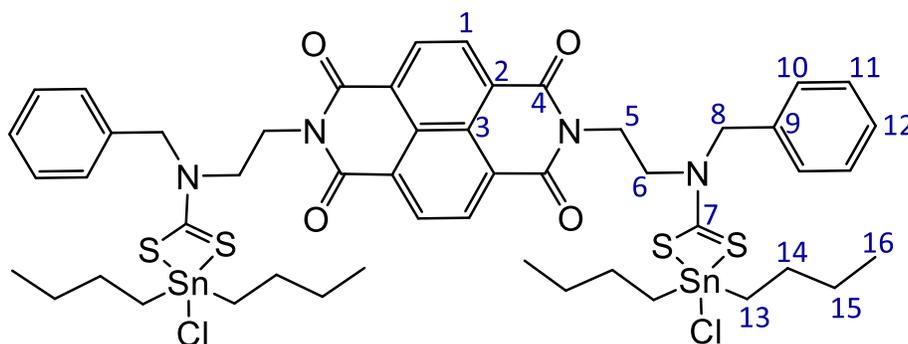
**Figura 59.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **2**



**Figura 60.** Espectro de IR de compuesto 2

### I.III Compuesto 3

En un matraz bola se agregaron 400 mg de compuesto **2** (1 equivalente, 0.45 mmol) y se disolvieron en 25 ml de cloroformo, se dejó agitando por 5 min. Se pesaron 273 mg (2 equivalentes, 0.9 mmol) de dicloruro de dibutilestaño; se disolvieron en 2 ml de cloroformo y se agregó al matraz que contenía el compuesto **2**. Inmediatamente al momento de la adición la solución se torna amarilla. Se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaporó el disolvente y se lavó varias veces con metanol, se filtró y secó a vacío obteniendo un sólido amarillo.



Rendimiento: 90 %. 1185 [M<sup>+</sup>-Cl] m/z. Sólido amarillo. **Pf**= 166.7 – 168.2 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 8.81 (s, H1), 4.59 (t, H5, J<sup>1</sup>HH=5.72, 5.84 Hz ), 4.14 (t, H6, J<sup>1</sup>HH=5.69 Hz), 5.21 (s, H8), 7.37 (H10 – H12), 1.44 (t, H13, J<sup>1</sup>HH=7.90 Hz), 1.55 (H14), 1.22 (q, H15), 0.82 (t, H16, J<sup>1</sup>HH=7.31 Hz) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 131.5(C1), 133.9(C2); 127.0(C3), 163.0(C4), 37.1(C5); 50.9(C6); 201.1(C7); 58.2(C8); 126.6(C9), 128.1, 128.7, 129.3 (C10 – C12); 29.1(C13); 27.8(C14); 26.3(C15); 13.8(C16) ppm. **<sup>119</sup>Sn RMN** (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = - 196.63 (Sn-dtc) ppm.

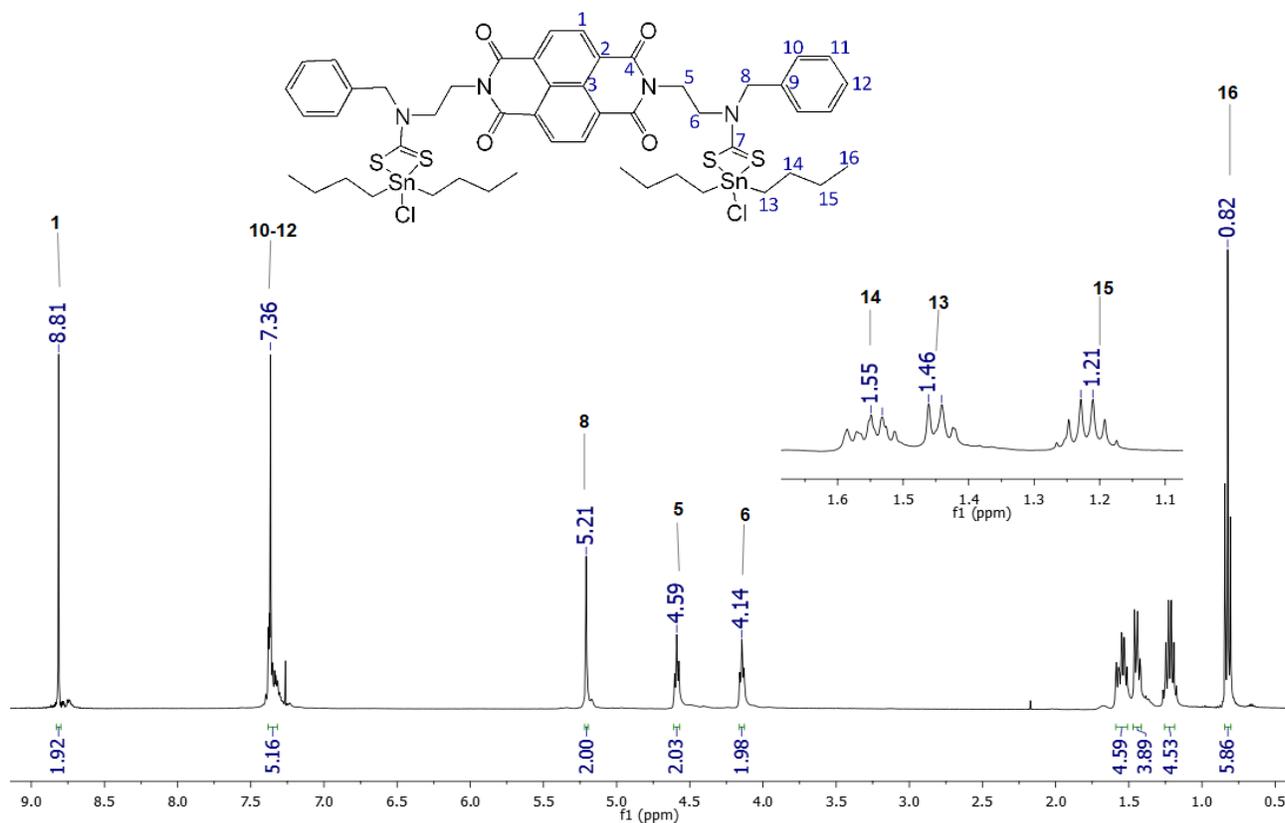


Figura 61. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto 3

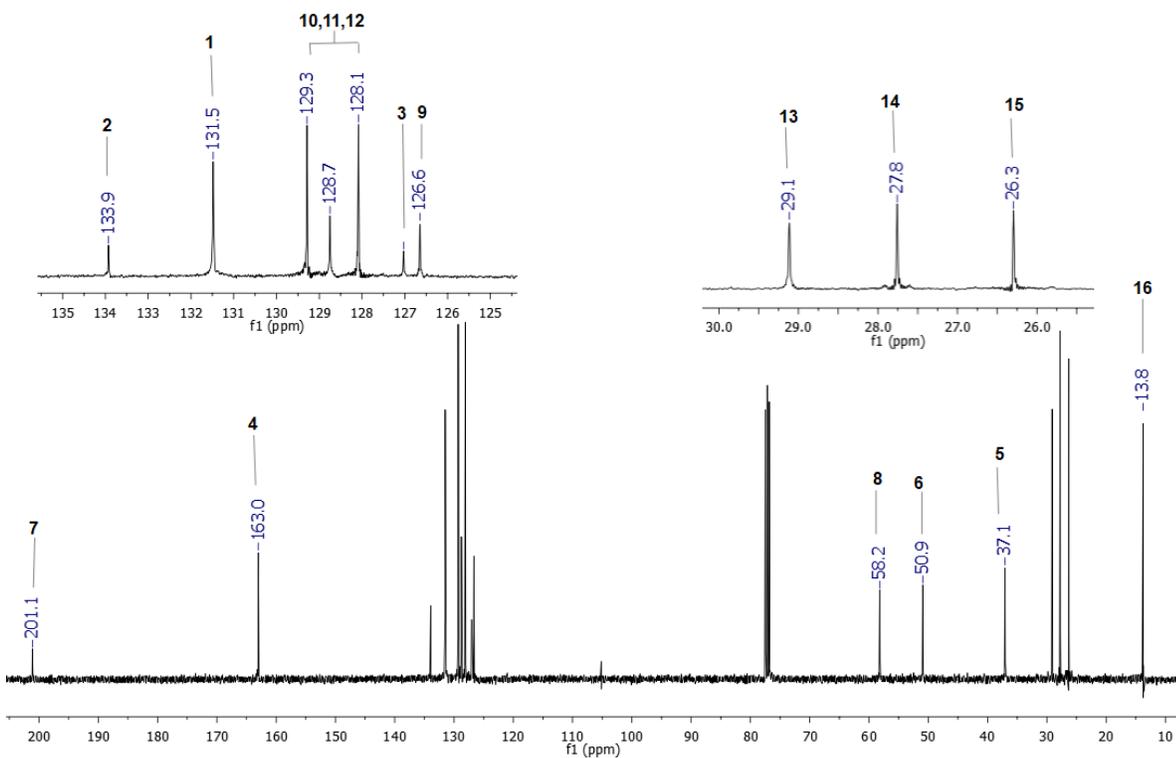
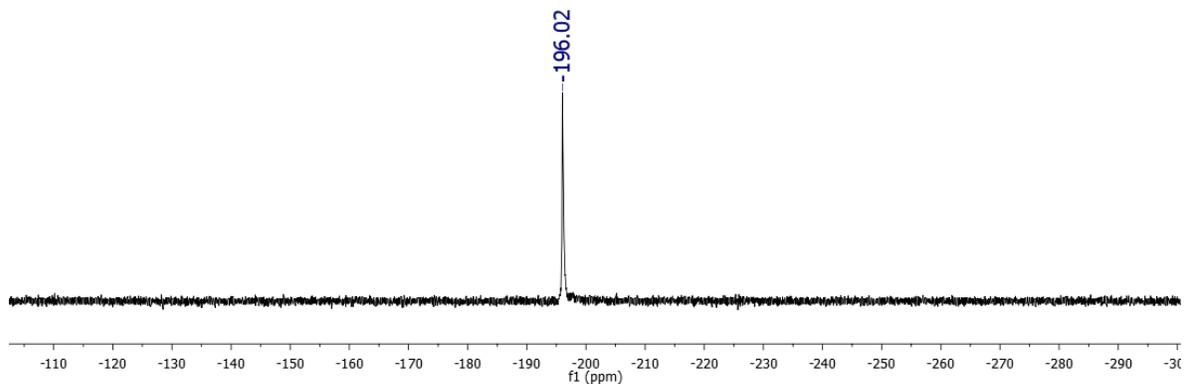
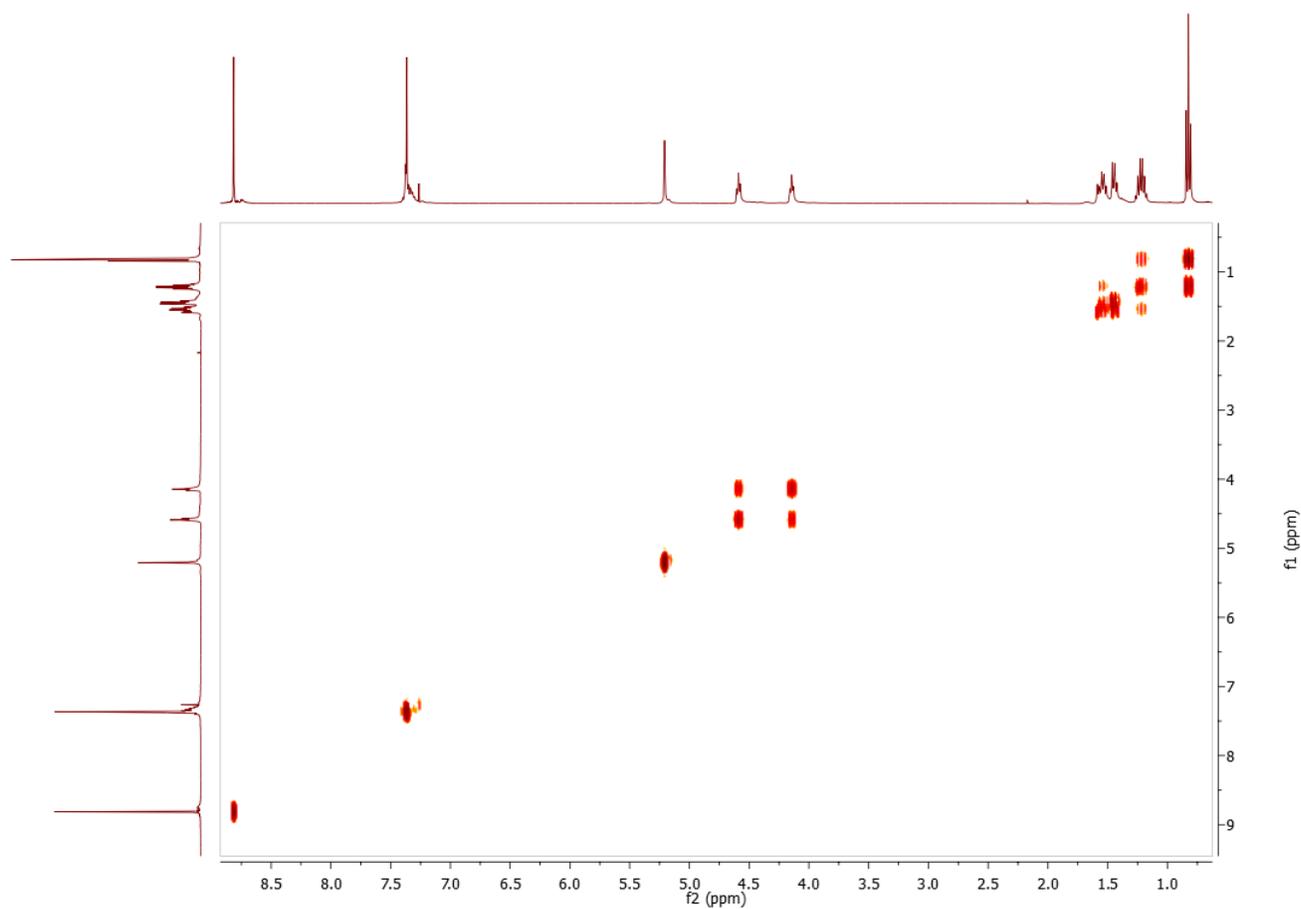


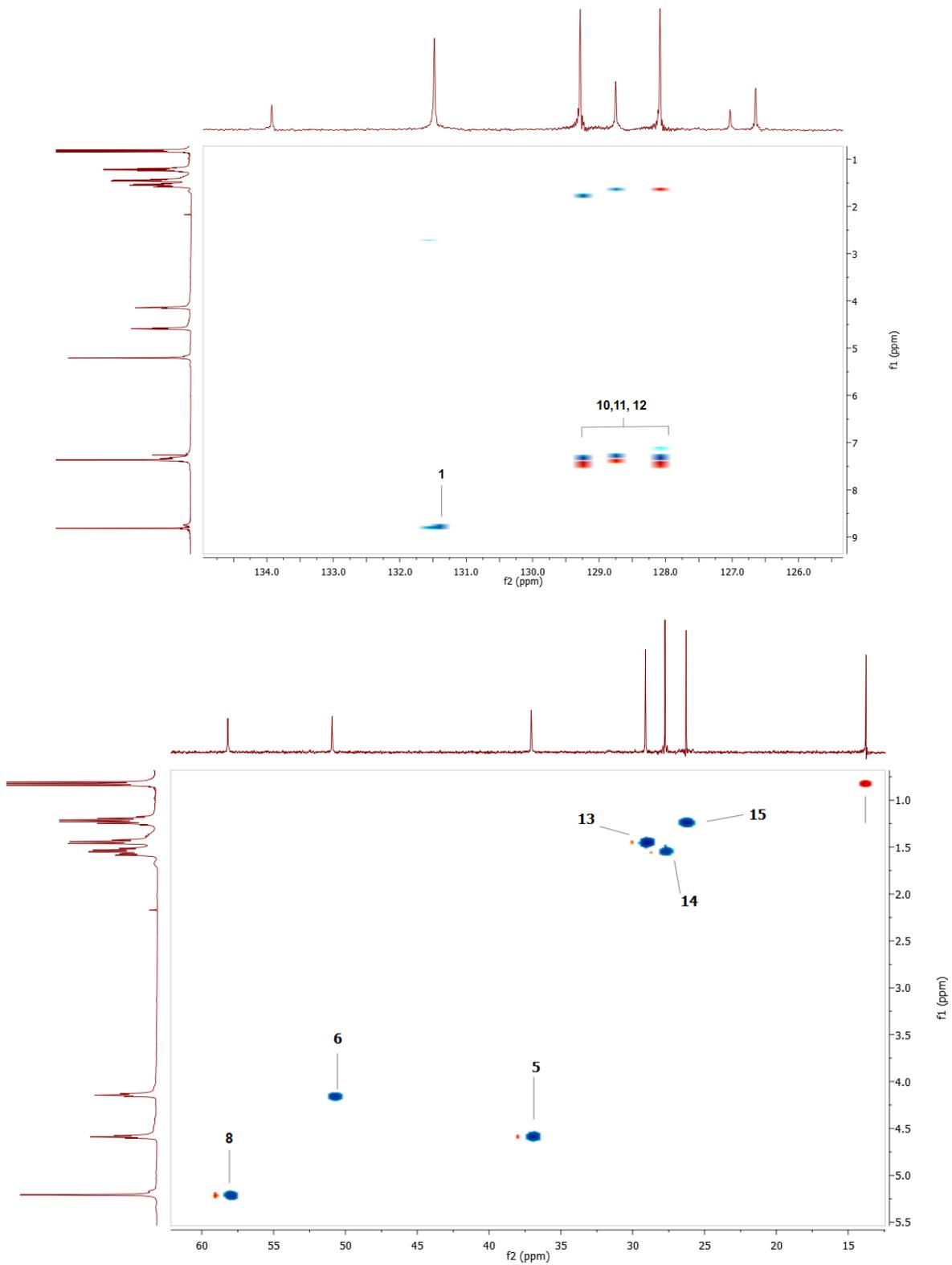
Figura 62. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto 3 y ampliaciones



**Figura 63.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **3**



**Figura 64.** Espectro de RMN 2D COSY (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **3**



**Figura 65.** Expansión de espectro de RMN 2D HeteroCor ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **3**

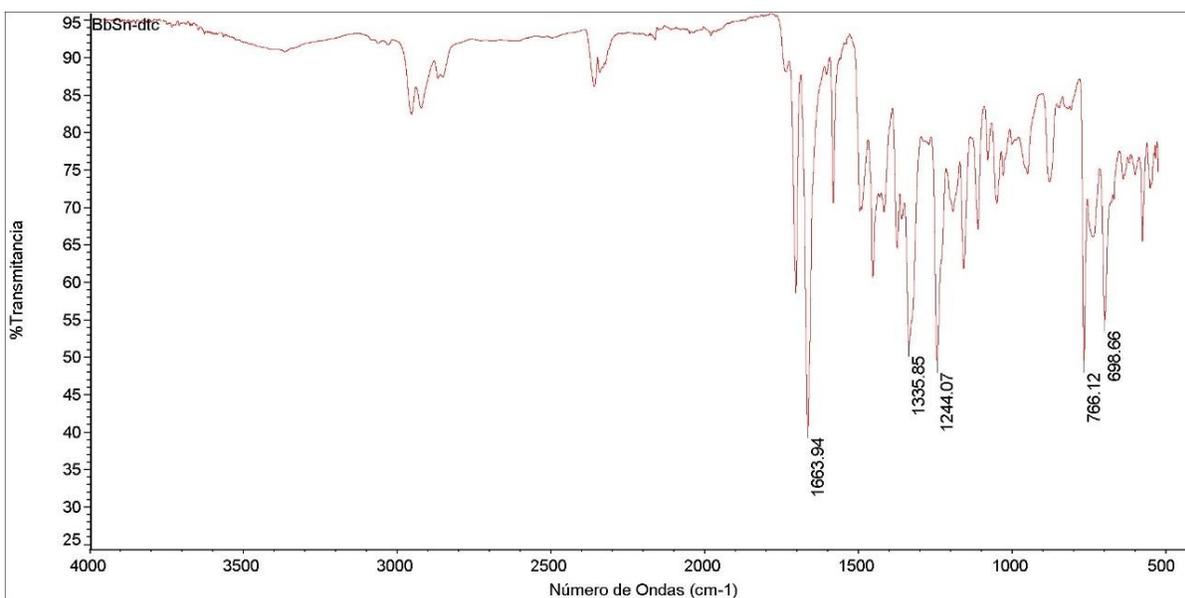


Figura 66. Espectro de IR de compuesto 3

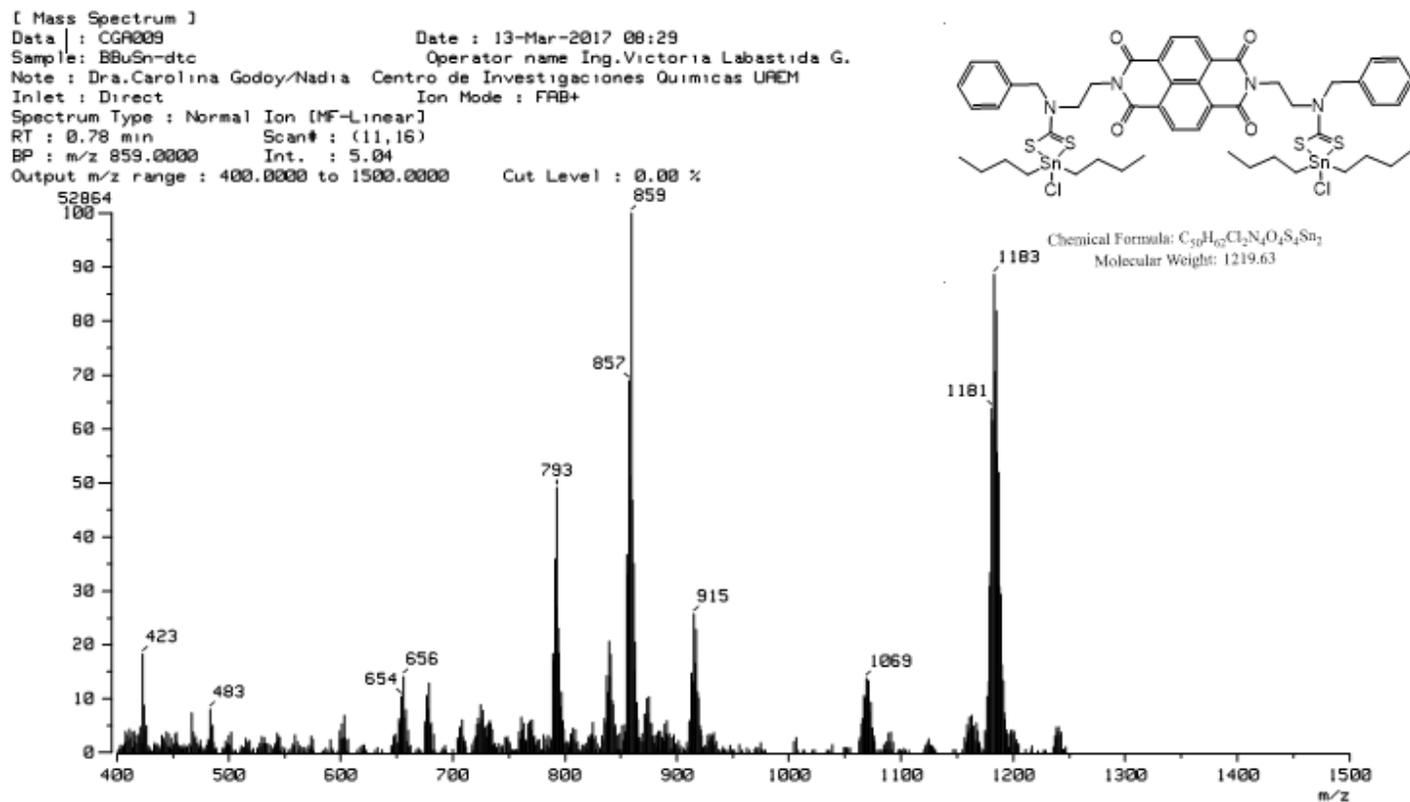
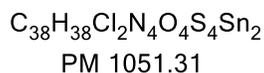
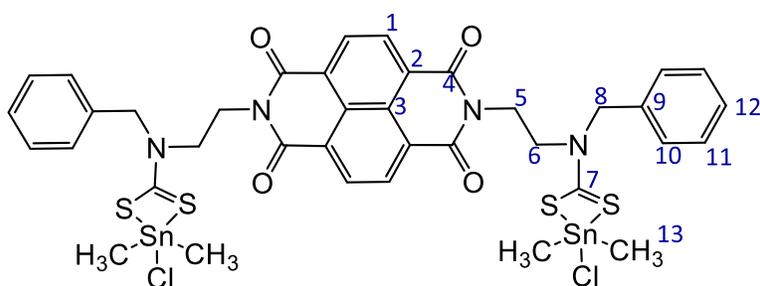


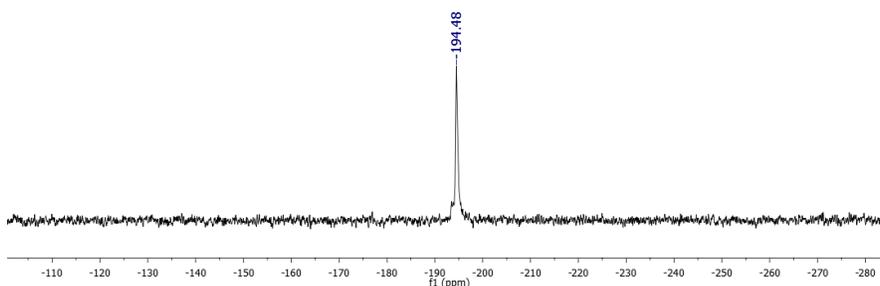
Figura 67. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de compuesto 3

## I.IV Compuesto 4

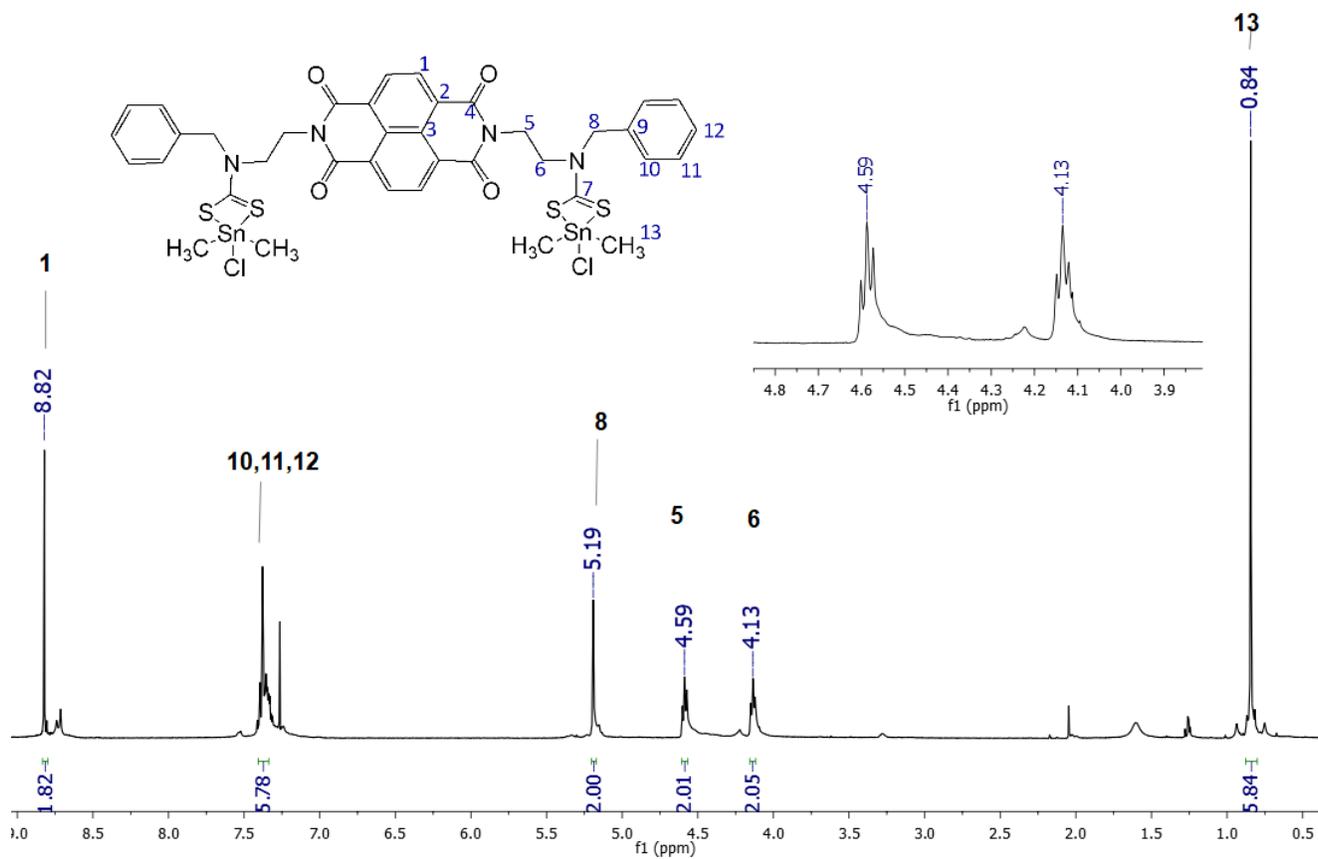
En un matraz bola se colocaron 300 mg del compuesto **2** (1 equivalente, 0.33 mmol) en 20 ml de cloroformo y la solución se dejó agitando por 5 min. Se pesaron 148.5 mg (2 equivalentes, 0.67 mmol) de dicloruro de dimetilestano; y se agregó el sólido al matraz que contenía **2**, observándose que la solución se torna amarilla. La reacción se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente y se lavó varias veces con metanol, se filtró y secó a vacío, obteniendo un sólido amarillo. Rendimientos de 85 %.



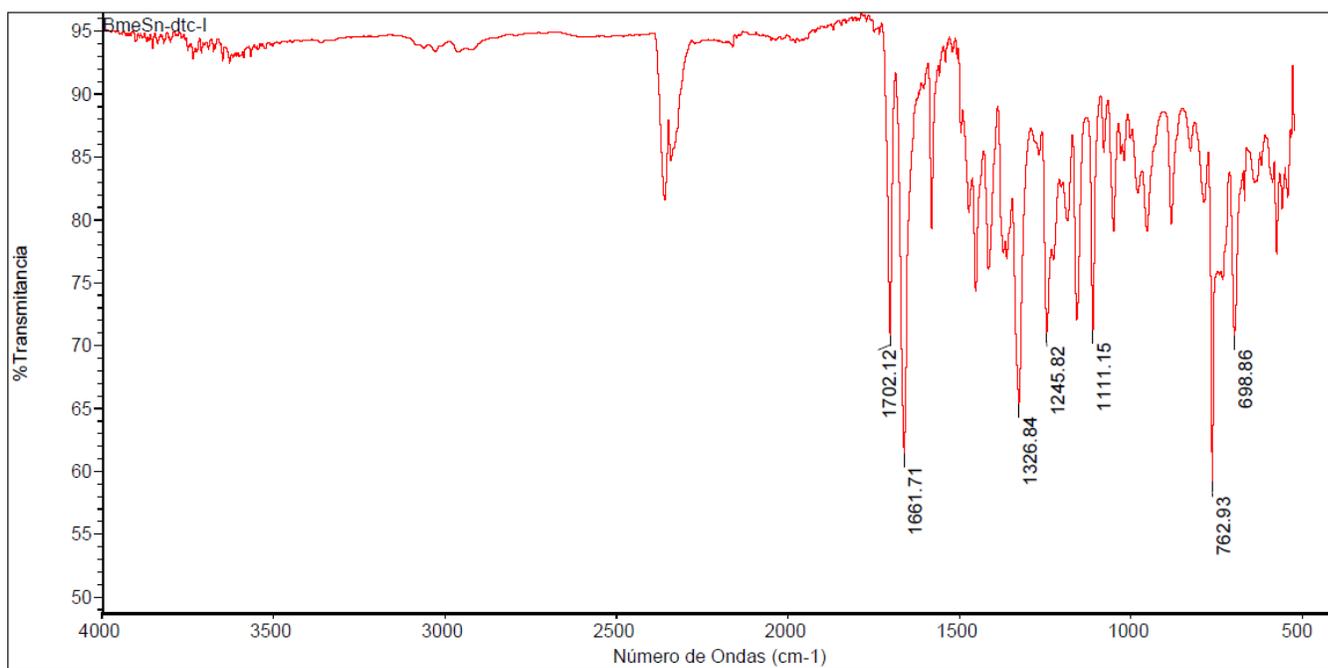
Rendimiento: 85 %. Sólido amarillo. **Pf**= 245.9 – 247.2 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 8.82(s, H1), 4.59(t, H5, J<sup>1</sup>HH=5.47,5.87 Hz), 4.13(t, H6, J<sup>1</sup>HH=5.63,5.56 Hz), 5.19(s, H8), 7.38(H10 – H12), 0.84(H13, J<sup>17</sup>Sn/<sup>1</sup>H= 47.9 Hz, J<sup>19</sup>Sn/<sup>1</sup>H= 74.06 Hz ) ppm. **<sup>119</sup>Sn RMN** (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS) -196.48 (Sn-dtc) ppm.



**Figura 68.** Espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn (129 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de compuesto **4**



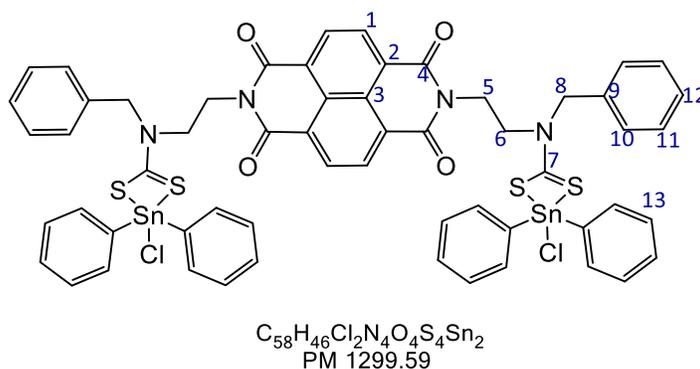
**Figura 69.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto 4



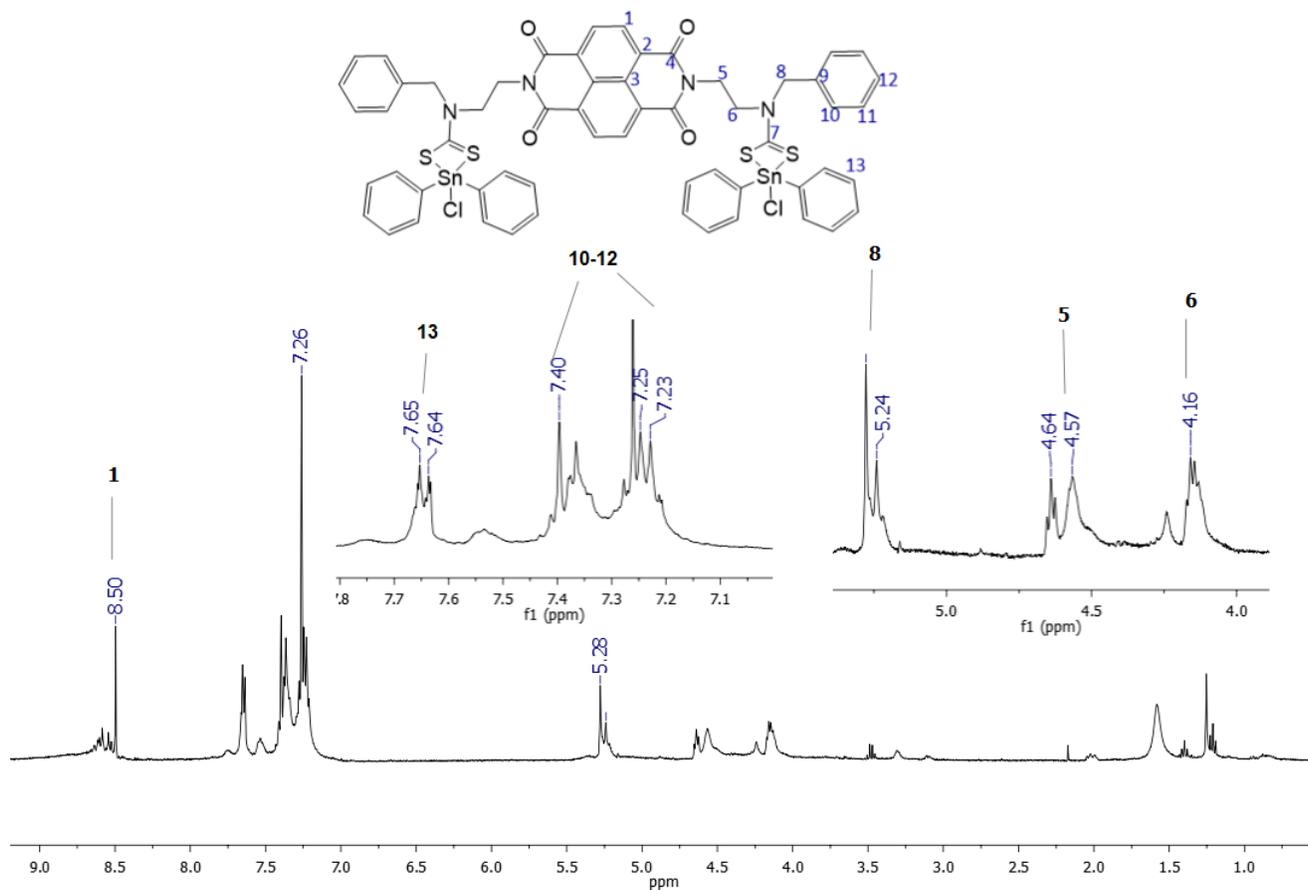
**Figura 70.** Espectro de IR de compuesto 4

## I.V Compuesto 5

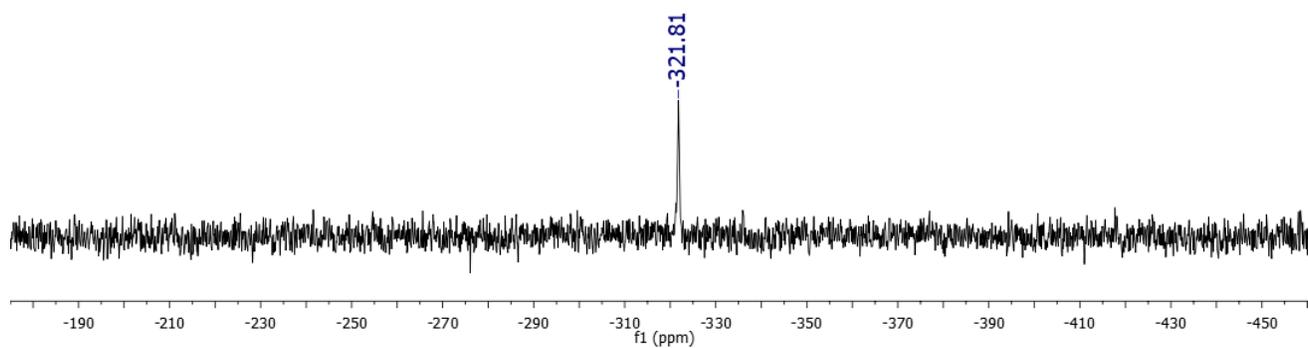
En un matraz bola se agregaron 400 mg de compuesto **2** (1 equivalente, 0.4 mmol) en 15 ml de cloroformo y la mezcla de reacción se dejó agitando por 5 min. Se pesaron 310 mg (2 equivalentes, 0.9 mmol) de dicloruro de difenilestaño; y se agregó al matraz. Inmediatamente la solución se torna amarilla. La reacción se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaporó el disolvente y se lavó varias veces con metanol, se filtró y secó a vacío, obteniendo un sólido amarillo. Rendimientos de 80%.



Rendimiento: 80 %. Sólido amarillo. **Pf**= 224.9 – 226.2 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ= 8.50(s, H1), 4.64(t, H5), 4.13(t, H6), 5.19(s, H8), 7.40 - 7.23(H10 – H12), 7.66 - 7.63(H13) ppm. **<sup>119</sup>Sn RMN** (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS) -321.81 (Sn-dtc) ppm.



**Figura 71.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto 5



**Figura 72.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto 5

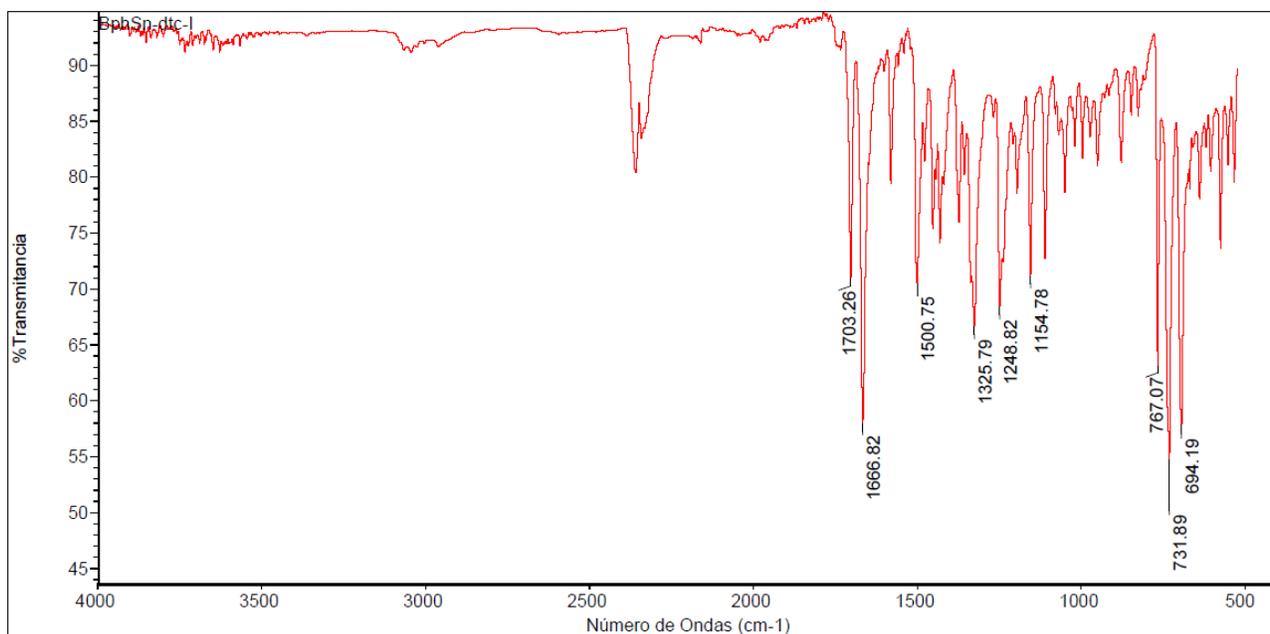


Figura 73. Espectro de IR del compuesto 5

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 13-Mar-2017 09:05  
 Sample: BphSn-dtc Operator name Ing.Victoria Labastida G.  
 Note : Dra.Carolina Godoy/Nadia Centro de Investigaciones Químicas UAEM  
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+  
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
 RT : 0.07 min Scan# : (2,3)  
 BP : m/z 460.0000 Int. : 2.03  
 Output m/z range : 400.0000 to 1500.0000 Cut Level : 0.00 %

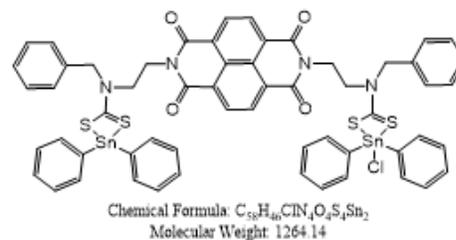
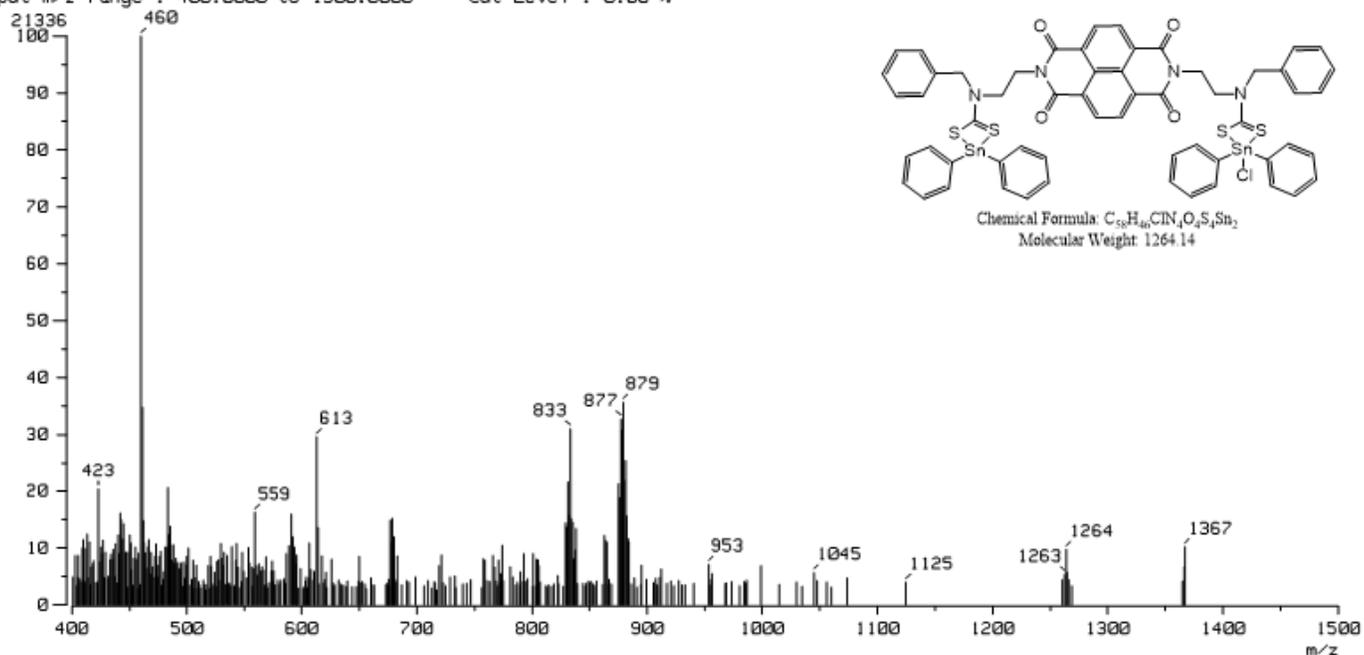
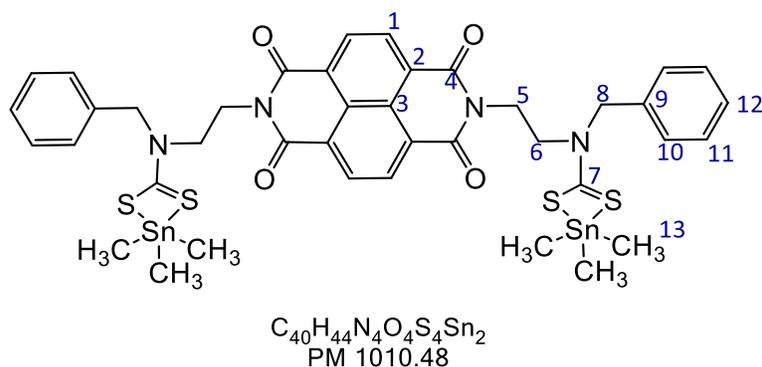


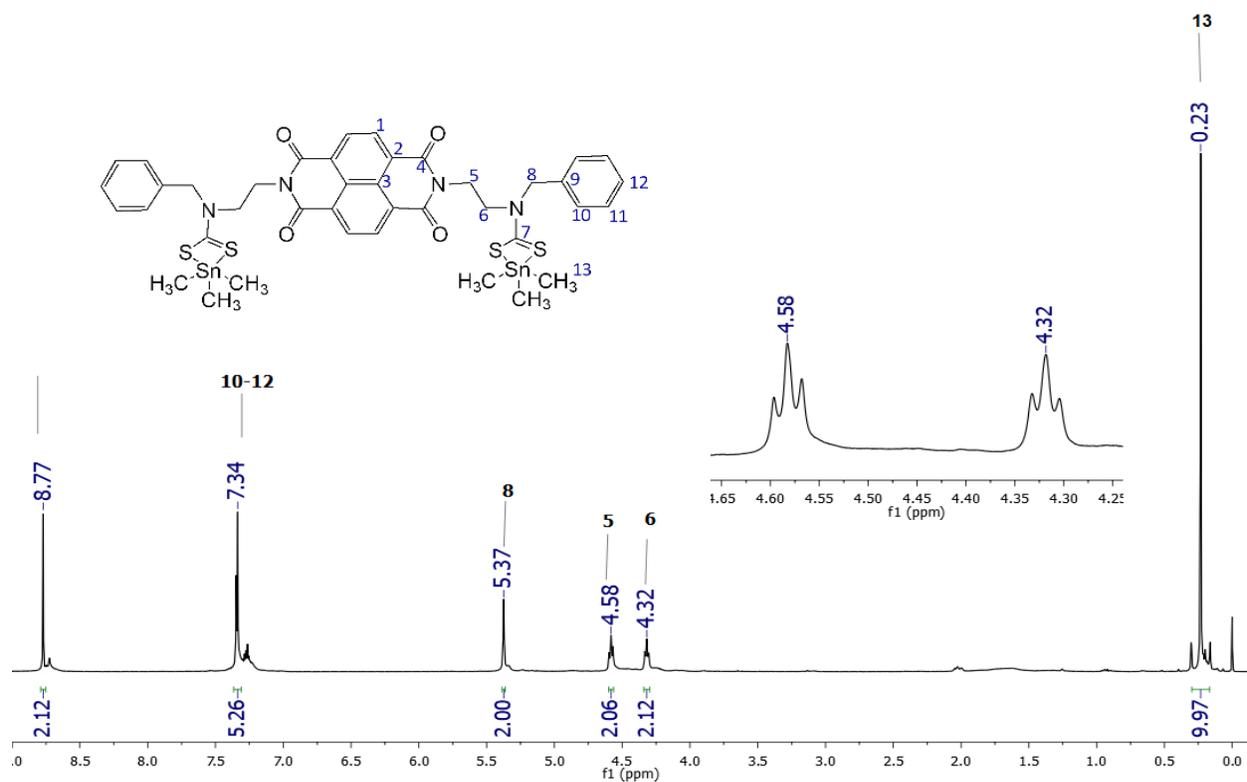
Figura 74. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de compuesto 5

## I.VI Compuesto 6

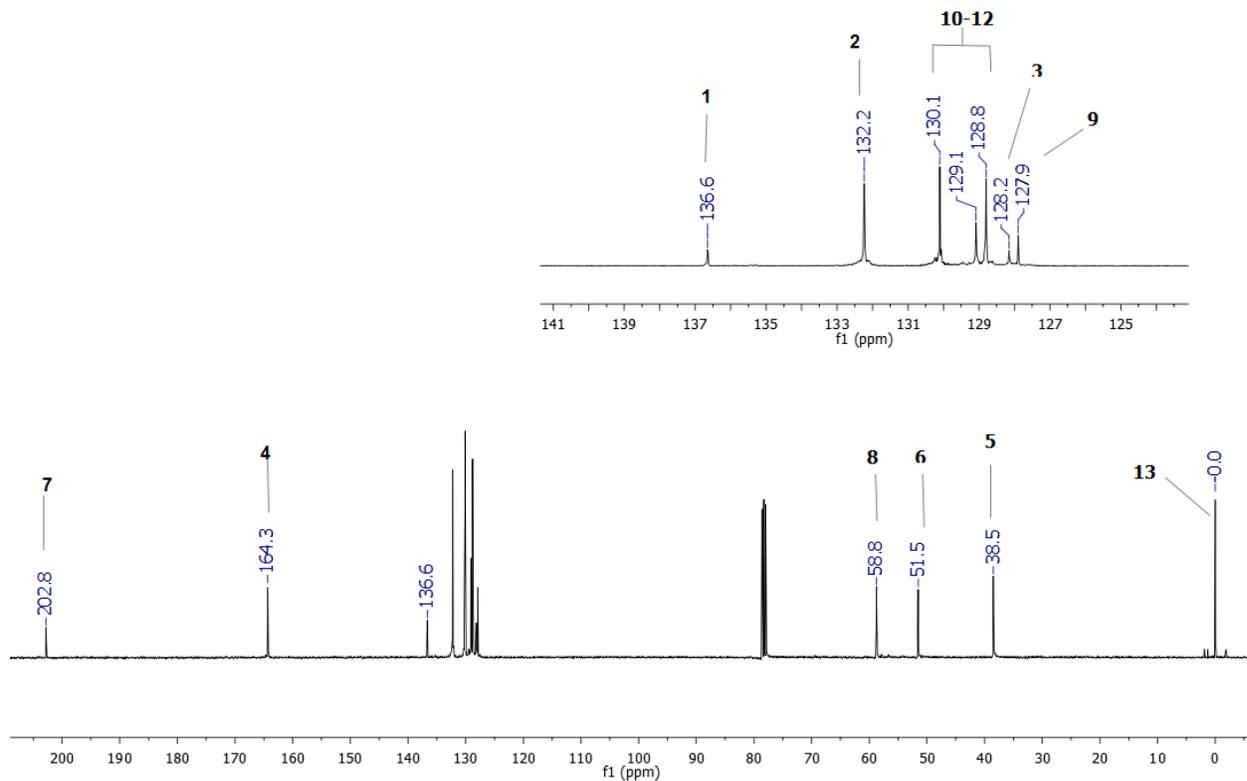
En un matraz bola se agregaron 100 mg de compuesto **2** (1 equivalente, 11 mmol) en 15 ml de cloroformo, y la reacción se dejó agitando por 5 min. Se pesaron 56.14 mg (2 equivalentes, 0.28 mmol) de cloruro de trimetilestaño; se disolvieron en 5 ml de cloroformo y se agregó al matraz. Inmediatamente la solución se torna amarilla. La reacción se mantuvo en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se evaporó el disolvente, se obtuvo el producto como aceite color naranja/amarillo. Para precipitar el producto se agregó 5 ml de éter, que después se evaporó y se secó a vacío. Posteriormente se lavó con metanol para eliminar la trietilamina que pudiera haber y se secó obteniendo un sólido amarillo. Rendimientos de 95 %.



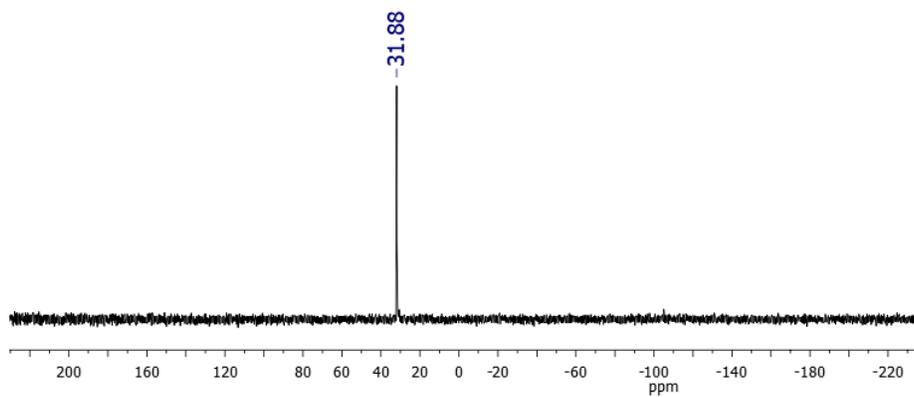
Rendimiento: 95 %. Sólido amarillo.  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$ = 8.77(s, H1), 4.58(t, H5,  $J^1=5.49$  Hz), 4.51(t, H6,  $J^1=5.66$  Hz), 5.37(s, H8), 7.34 - 7.33(H10 – H12), 0.23(H13,  $J^{117/119}Sn/^1H = 56.6$  Hz) ppm.  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$ = 136.6(C1), 132.2(C2), 128.1(C3), 164.3(C4), 38.5(C5), 51.5(C6), 202.8(C7), 58.8(C8), 130.1, 129.1, 128.8, 127.9(C9–C12) ppm.  $^{119}Sn$  RMN (149 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS) 31.88 (Sn-dtc) ppm.



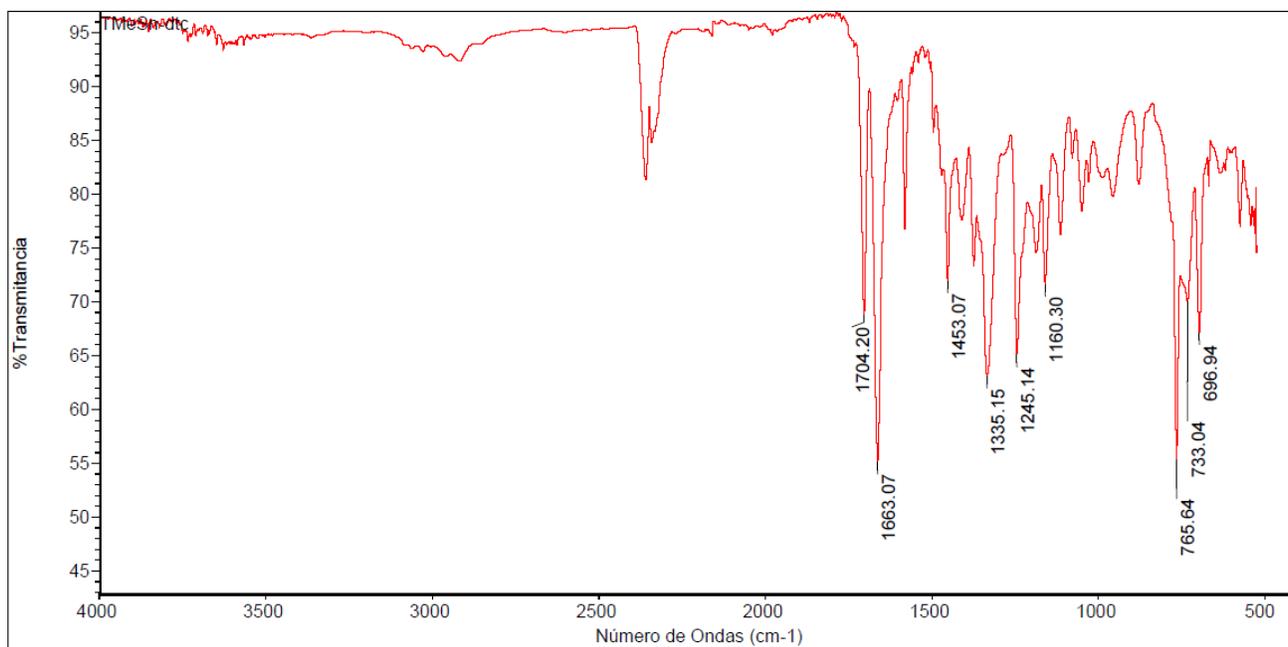
**Figura 75.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de compuesto 6



**Figura 76.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de compuesto 6



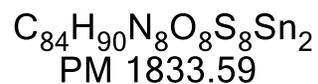
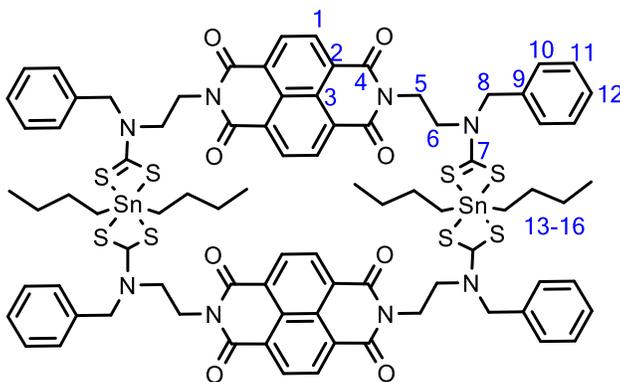
**Figura 77.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de compuesto **6**



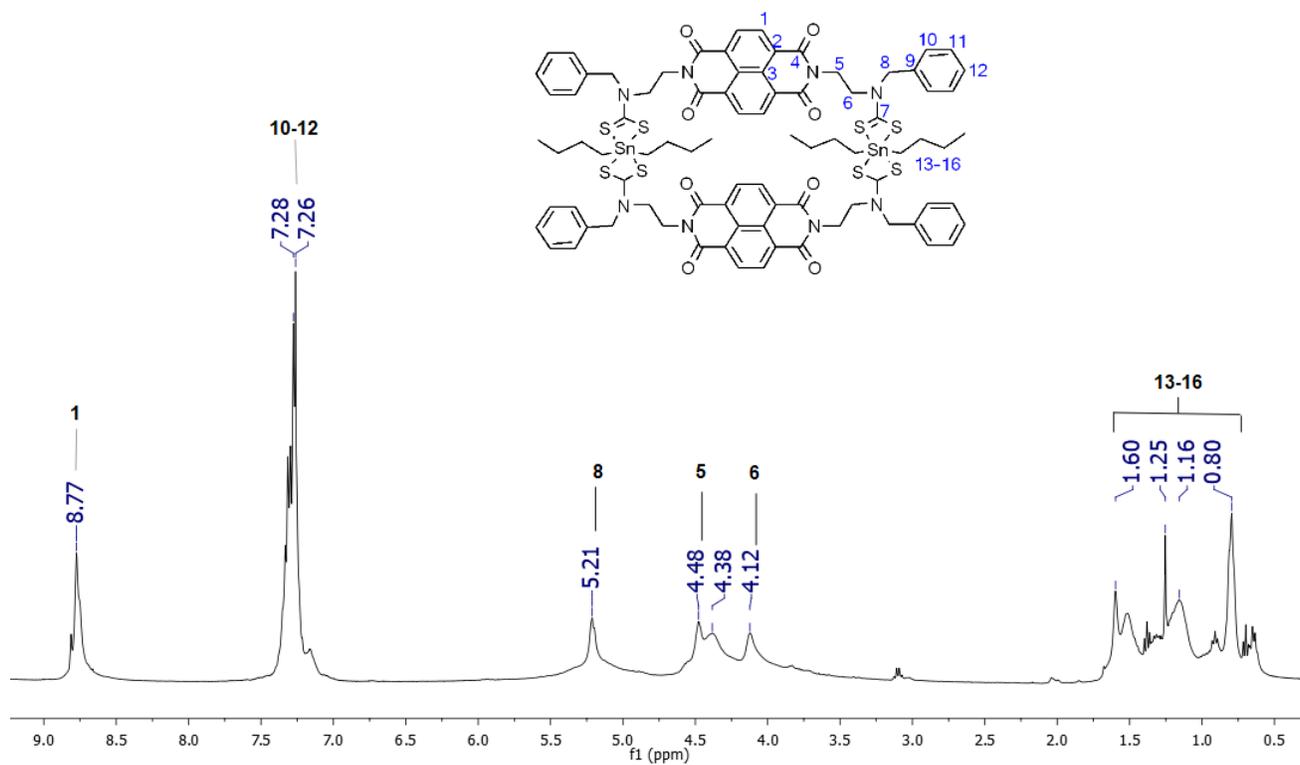
**Figura 78.** Espectro de IR de compuesto **6**

## I.VII Compuesto 7

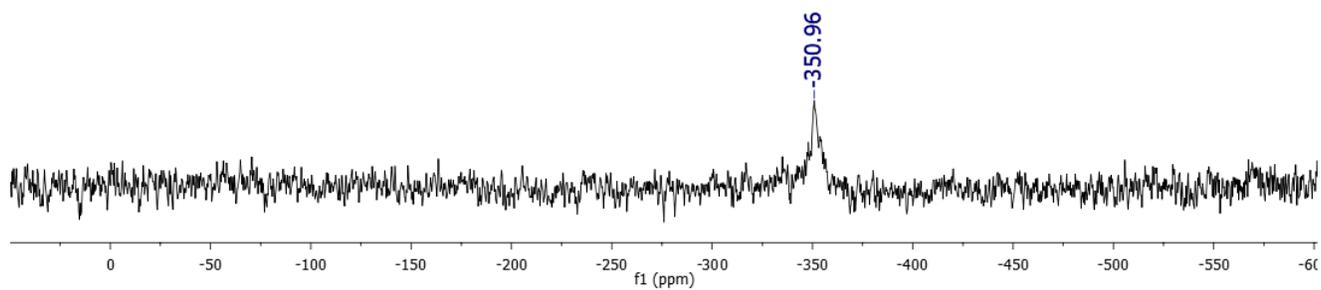
En un matraz bola se agregaron cantidades equimolares [1:1] del compuesto **3** (100 mg, 0.08 mmol) mas 72 mg del compuesto **2** (0.08 mmol), y se disolvieron en 50 ml de cloroformo a 25°C. y se dejó en agitación por 24 h. Posteriormente se lavó con etanol dos veces y se secó a vacío.



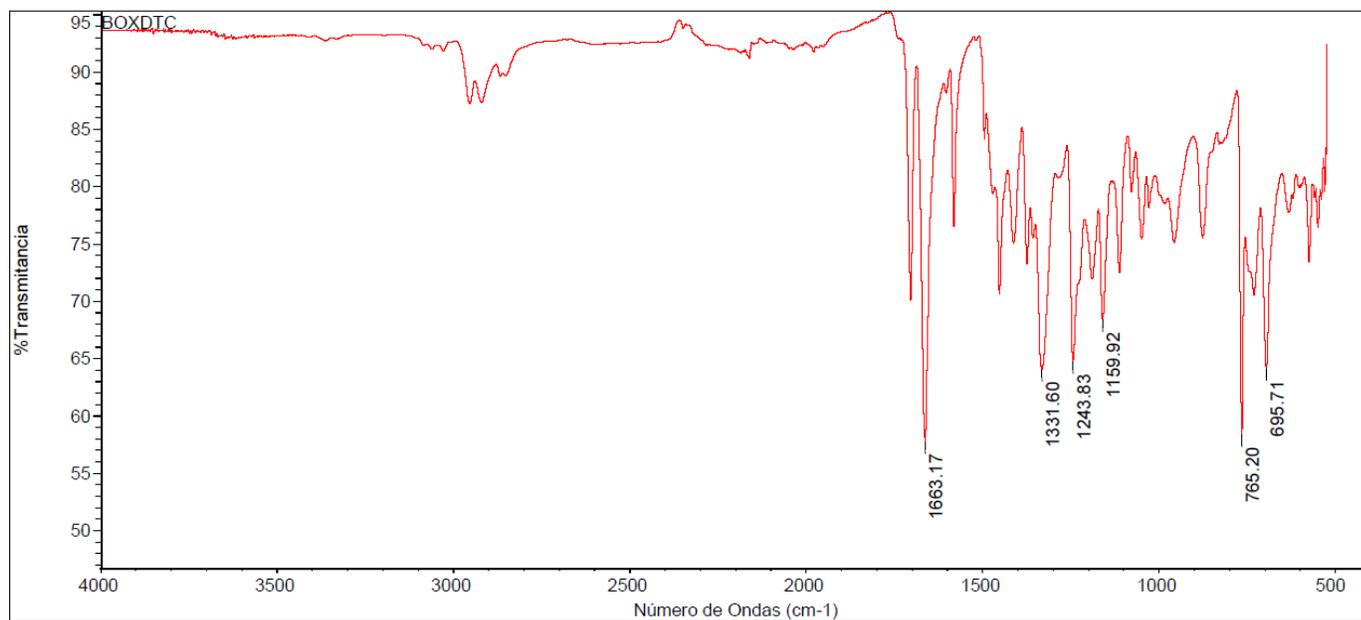
Sólido amarillo oscuro. Punto de fusión 176-177°C.  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 8.77$ ( H1), 4.48( H5), 4.12(H6), 5.21(s, H8), 7.31 – 7.26(H10 – H12), 1.60, 1.25,1.16 y 0.80(H13–H16) ppm.  $^{119}\text{Sn RMN}$  (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS) –350.96 (Sn-dtc) ppm.



**Figura 79.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **7**.

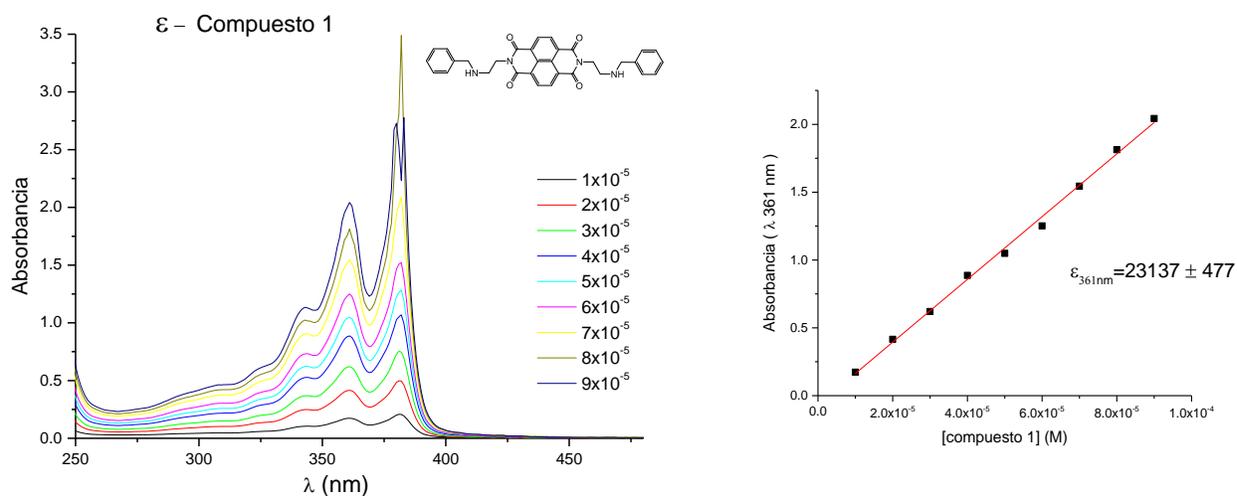


**Figura 80.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (129 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **7**

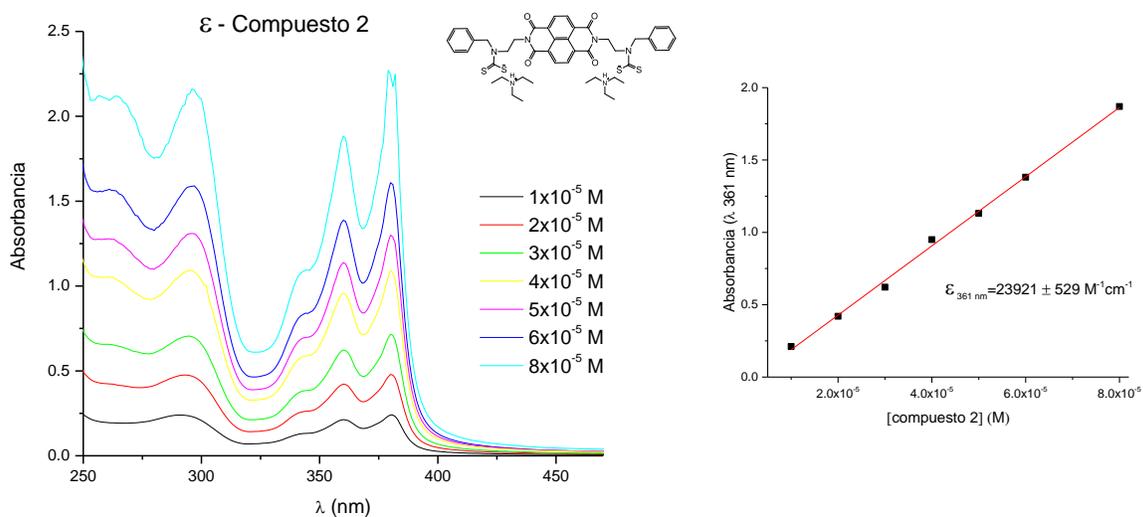


**Figura 81.** Espectro de IR (25 °C.) del compuesto 7.

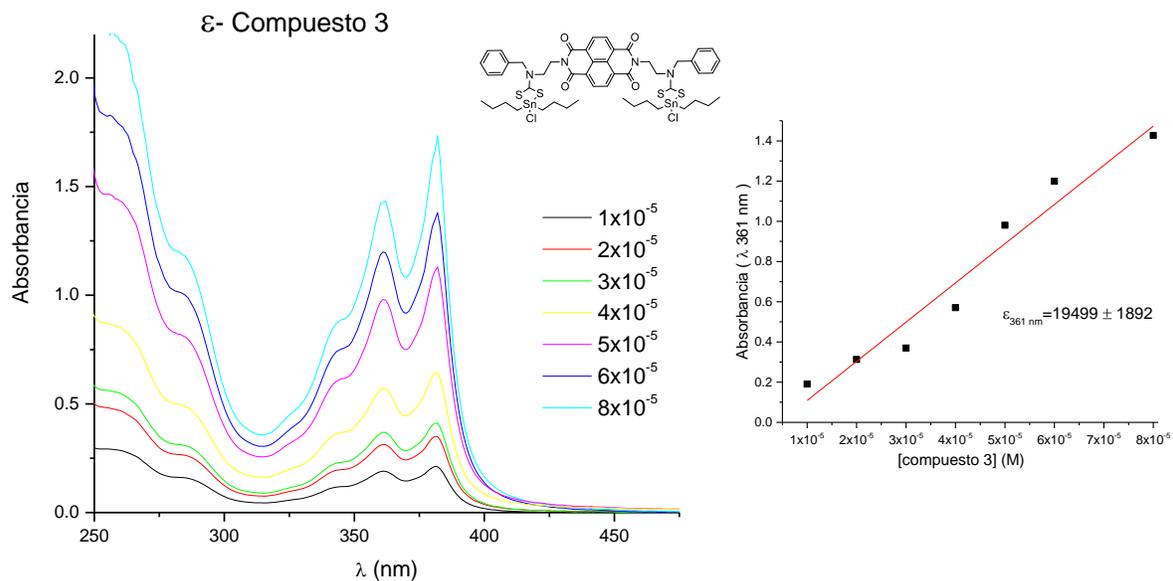
## APENDICE II. Cálculos de coeficiente de absortividad molar $\epsilon$ y espectros de absorbancia



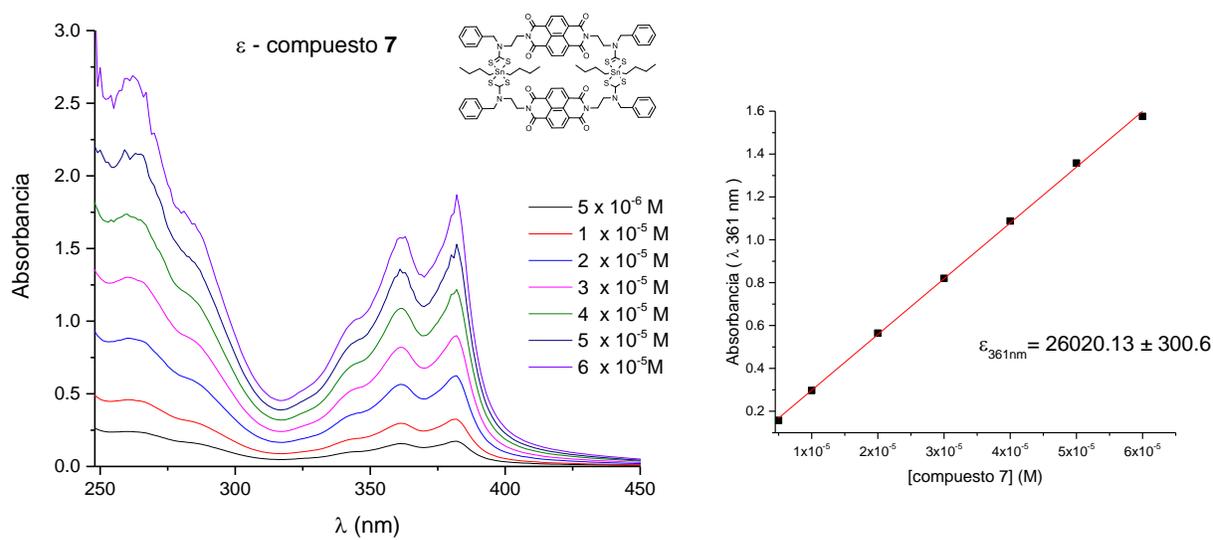
**Figura 82.** Espectro de absorbancia de compuesto 1 a distintas concentraciones y cálculo de  $\epsilon$  con un valor de  $23137 \pm 477 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  a 361 nm.



**Figura 83.** Espectro de absorbancia de compuesto 2 a diferentes concentraciones y cálculo de  $\epsilon$  a 361 nm con un valor de  $23921 \pm 529 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .



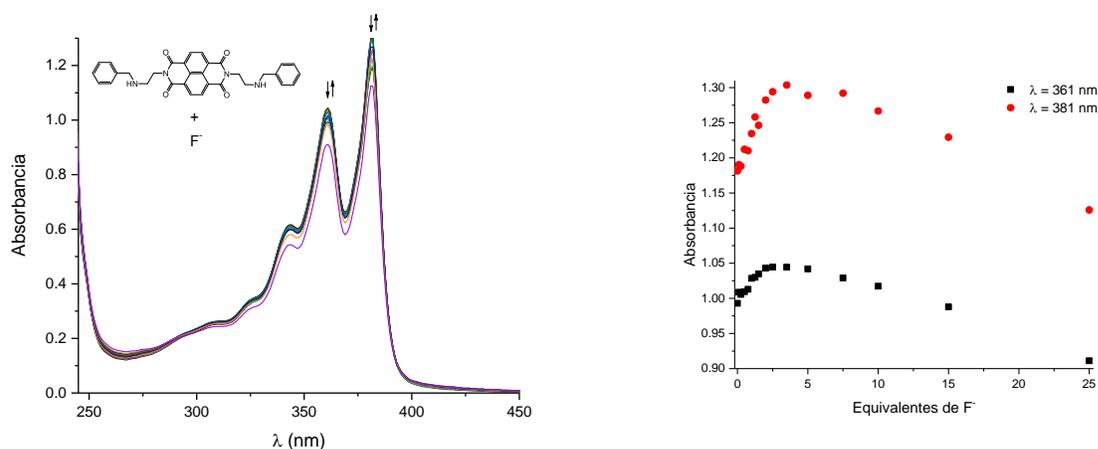




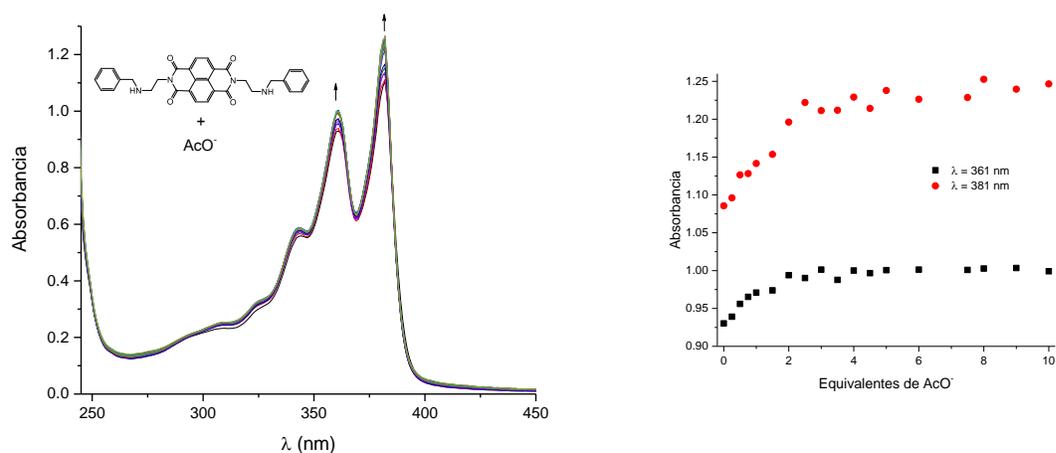
**Figura 88.** Espectro de absorbancia a diferentes concentraciones de compuesto 7 y cálculo de  $\epsilon$  a 361 nm con un valor de  $26020 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .

## APENDICE III. Titulaciones en UV-vis de compuesto 1 y 2 con aniones

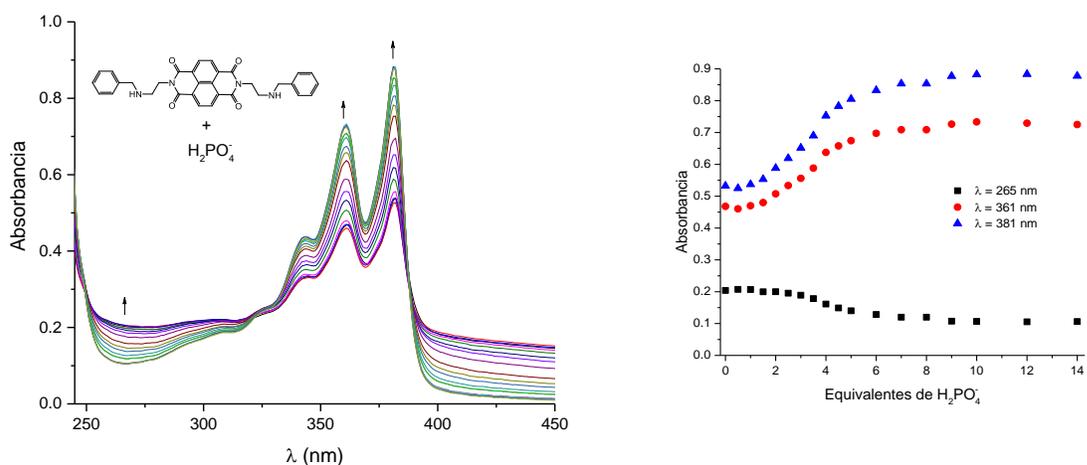
### II.I Compuesto 1



**Figura 89.** Espectro de absorción durante la titulación de 1 con ion fluoruro en  $CHCl_3$  a 25 °C. No se detectó cambio significativo, se observa un máximo a 3.5 equivalentes punto donde se llega a la saturación, y después la absorbancia disminuye.

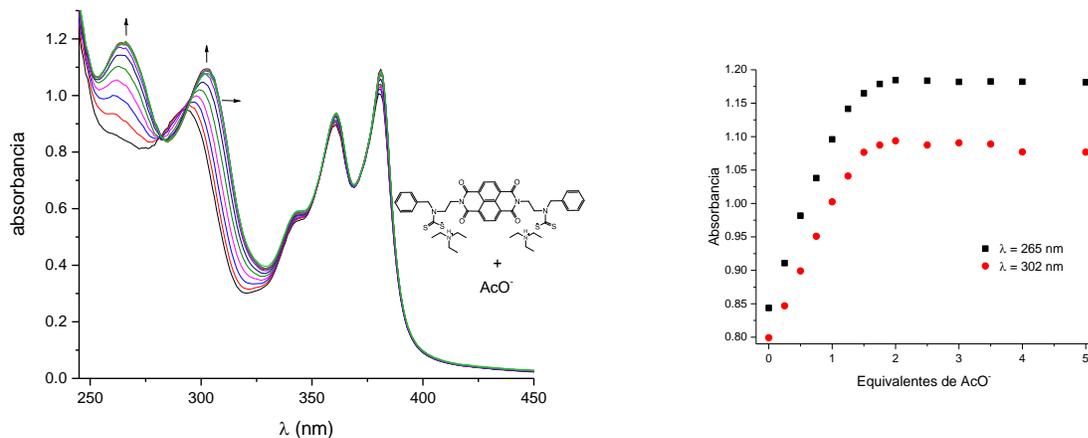


**Figura 90.** Espectro de absorción de la titulación de 1 con acetato en  $CHCl_3$  a 25 °C. tiene un promedio de cambio menor a 0.1 unidades de absorbancia, cambio no significativo.



**Figura 91.** Espectro de absorbancia de la titulación de 1 con dihidrógenofosfato en  $CHCl_3$  a 25 °C. Se observa un cambio promedio de 0.3 unidades, aumenta la absorbancia y llega a saturación a 9 equivalentes.

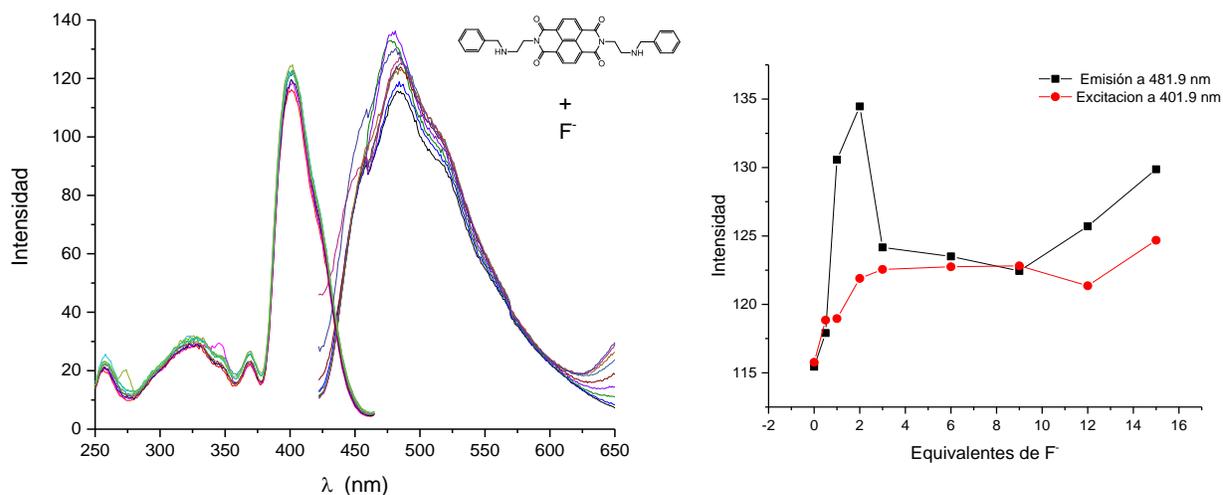
## II.II Compuesto 2



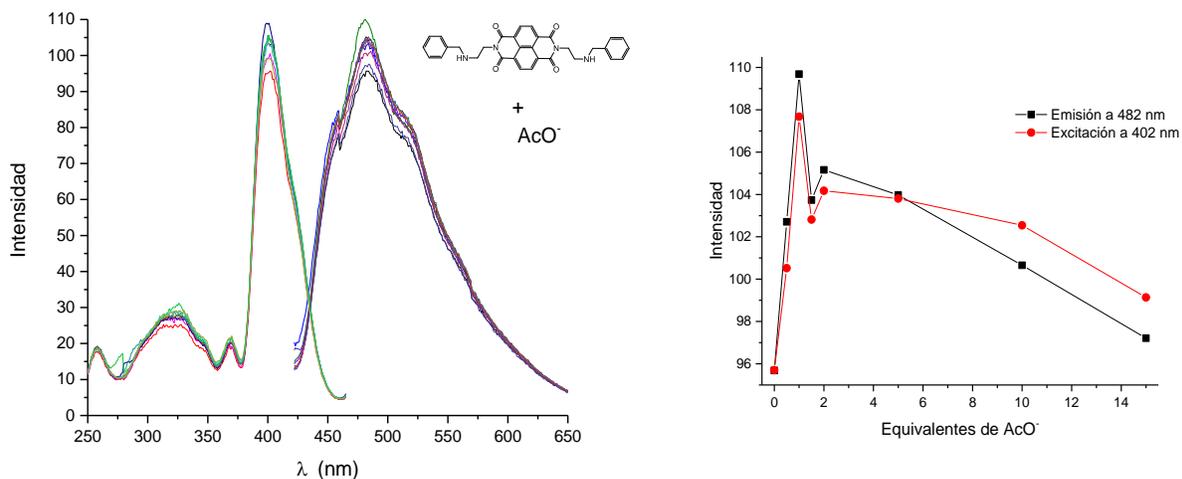
**Figura 92.** Espectro de absorbancia de la titulación de 2 con acetato en  $CHCl_3$  a 25 °C. Se observa un ligero aumento en la absorbancia al aumentar la concentración de acetato a 265 y 302 nm, pero no es significativo, llegando a un máximo a los 2 equivalentes.

### APENDICE III. Titulaciones por fluorescencia de compuesto 1 con aniones

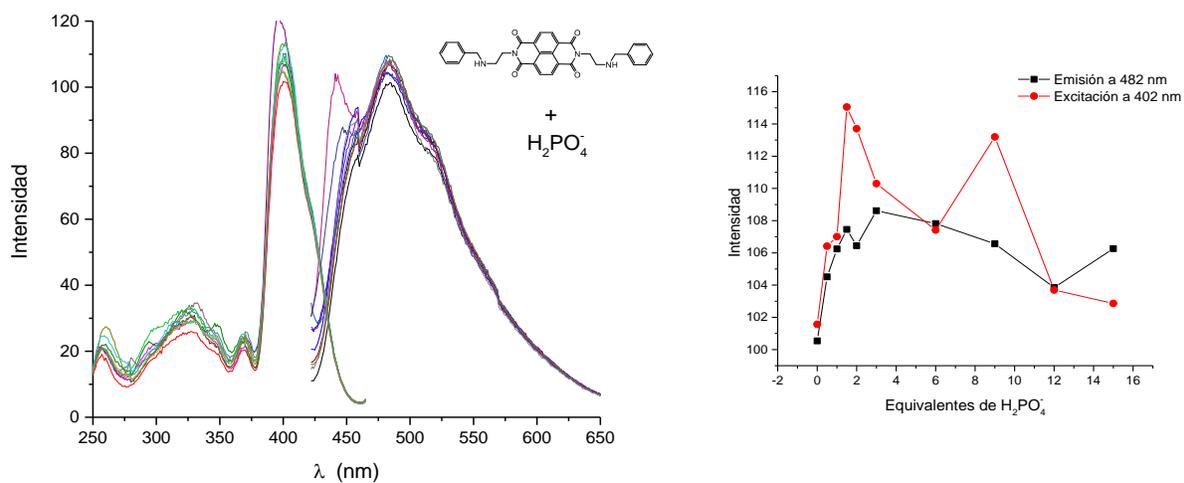
En el caso de la bisamina 1, al realizar las titulaciones con los diferentes aniones no se observa un cambio significativo en la intensidad de fluorescencia.



**Figura 93.** Espectro de emisión y excitación de la titulación de 1 con ion fluoruro (izquierda), y gráfica del cambio en la intensidad en el espectro de emisión a 481.9 nm y excitación a 401.9 nm (derecha).

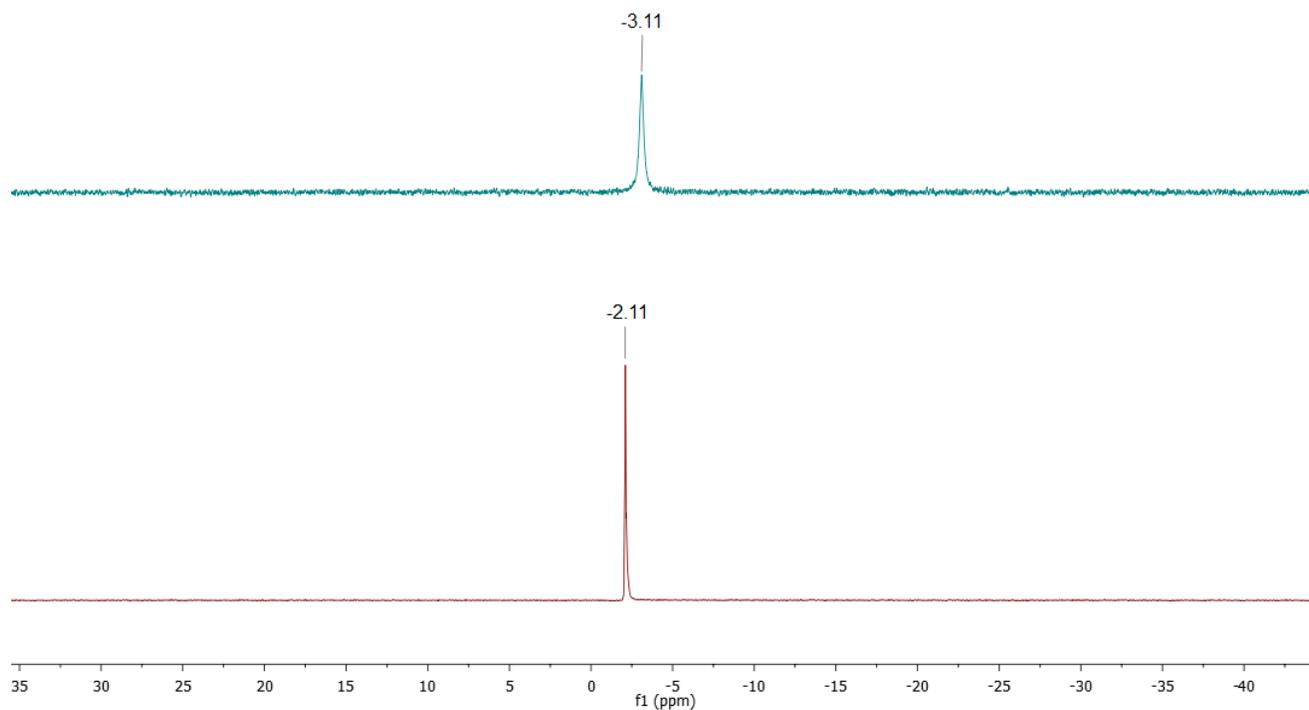


**Figura 94.** Espectro de emisión y excitación de la titulación de 1 con ion acetato (izquierda), y gráfica del cambio en la intensidad en el espectro de emisión a 482 nm y excitación a 401.9 nm (derecha).



**Figura 95.** Espectro de emisión y excitación de la titulación de 1 con ion dihidrogenofosfato (izquierda), y grafica del cambio en la intensidad en el espectro de emisión a 482 nm y excitación a 402 nm (derecha).

**APENDICE IV. Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  de la titulación del compuesto **3** con fluoruro y dihidrogenofosfato**



**Figura 96.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de la comparación del desplazamiento químico  $^{31}\text{P}$  de dihidrogenofosfato de tetrabutilamonio (abajo) y compuesto **3** con 9 equivalentes de anión dihidrogenofosfato (arriba).

## 11. REFERENCIAS

- [1] J. Steed, D. Turner, and K. Wallace, *Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley and Sons, 2007.
- [2] D. Coucouvanis, "The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes," vol. I, pp. 233–371, 1970.
- [3] F. P. Andrew and P. A. Ajibade, "Metal complexes of alkyl-aryl dithiocarbamates: Structural studies, anticancer potentials and applications as precursors for semiconductor nanocrystals," *J. Mol. Struct.*, vol. 1155, pp. 843–855, 2018.
- [4] S. Sung, H. Holmes, L. Wainwright, A. Toscani, G. J. Stasiuk, A. J. P. White, J. D. Bell, and J. D. E. T. Wilton-Ely, "Multimetallc complexes and functionalized gold nanoparticles based on a combination of d- and f-elements," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 4, pp. 1989–2005, 2014.
- [5] H. Zhu, D. M. Coleman, C. J. Dehen, I. M. Geisler, D. Zemlyanov, J. Chmielewski, G. J. Simpson, and A. Wei, "Assembly of Dithiocarbamate-Anchored Monolayers on Gold Surfaces in Aqueous Solutions," *Langmuir*, no. 6, pp. 8660–8666, 2008.
- [6] J. Cookson and P. D. Beer, "Exploiting the dithiocarbamate ligand in metal-directed self-assembly," *Dalt. Trans.*, no. 15, p. 1459, 2007.
- [7] E. J. Mensforth, M. R. Hill, and S. R. Batten, "Coordination polymers of sulphur-donor ligands," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 403, pp. 9–24, 2013.
- [8] P. J. Heard, "Main Group Dithiocarbamate Complexes," in *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 53, 2005, pp. 1–69.
- [9] P. D. Beer, N. Berry, O. D. Fox, M. E. Padilla-Tosta, S. Patell, and M. G. B. Drew, "Self-assembled dithiocarbamate–copper(ii) macrocycles for electrochemical anion recognition," *Chem. Commun.*, pp. 199–200, 2001.
- [10] W. W. H. Wong, D. Curiel, A. R. Cowley, and P. D. Beer, "Dinuclear zinc(II) dithiocarbamate macrocycles: ditopic receptors for a variety of guest molecules," *Dalt. Trans.*, pp. 359–364, 2005.
- [11] M. Hrubaru, D. C. Onwudiwe, S. Shova, C. Draghici, L. Tarko, and E. C. Hosten, "Organomercury complexes bearing (thioxothiazolidin-5-yl)methyl moiety by intramolecular heteromercuriation reaction of diallyldithiocarbamate," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 471, pp. 257–264, 2018.
- [12] R. Kadu, V. Pillai, A. V., and V. K. Singh, "Synthesis and spectral characterization of bimetallic metallomacrocyclic structures  $[M^{II}_2 - \mu^2 - \text{bis}\{-\{\kappa^2 S_2 S_2 CN(R)C_6H_4\}_2 O\}]$  (M = Ni/Zn/Cd): density functi," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 129, pp. 106688–106699, 2015.
- [13] M. Altaf, M. Monim-UI-Mehboob, A.-N. Kawde, G. Corona, R. Larcher, M. Ogasawara, N. Casagrande, M. Celegato, C. Borghese, Z. H. Siddik, D. Aldinucci, and A. A. Isab, "New bipyridine gold(III) dithiocarbamate-containing complexes exerted a potent anticancer activity against cisplatin-resistant cancer cells independent of p53 status," *Oncotarget*, vol. 8, no. 1, pp. 490–505, 2017.

- [14] E. R. T. Tiekink, "Tin dithiocarbamates: Applications and structures," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 22, no. 9, pp. 533–550, 2008.
- [15] K. Ramasamy, V. L. Kuznetsov, K. Gopal, M. A. Malik, J. Raftery, P. P. Edwards, and P. O'Brien, "Organotin dithiocarbamates: Single-source precursors for tin sulfide thin films by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD)," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 266–276, 2013.
- [16] M. G. Vasquez-Ríos, V. Reyes-Márquez, H. Höpfl, A. Torres-Huerta, J. Guerrero-Álvarez, M. Sánchez, I. F. Hernández-Ahuactzi, K. Ochoa-Lara, A. Jiménez-Sánchez, and R. Santillán, "23- and 27-Membered Macrocyclic Diorganotin(IV) Bis-dithiocarbamates: Synthesis, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations, and Physicochemical Analysis as Anion Receptors," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 21, pp. 3429–3440, 2016.
- [17] A. N. Gupta, V. Kumar, V. Singh, A. Rajput, L. B. Prasad, M. G. B. Drew, and N. Singh, "Influence of functionalities on the structure and luminescent properties of organotin(IV) dithiocarbamate complexes," *J. Organomet. Chem.*, vol. 787, pp. 65–72, 2015.
- [18] H. Tlahuext, R. Reyes-Martínez, G. Vargas-Pineda, M. López-Cardoso, and H. Höpfl, "Molecular structures and supramolecular association of chlorodiorganotin(IV) complexes with bis- and tris-dithiocarbamate ligand," *J. Organomet. Chem.*, vol. 696, no. 3, pp. 693–701, 2011.
- [19] J. P. Fuentes-Martínez, I. Toledo-Martínez, P. Román-Bravo, P. G. y. García, C. Godoy-Alcántar, M. López-Cardoso, and H. Morales-Rojas, "Diorganotin(IV) dithiocarbamate complexes as chromogenic sensors of anion binding," *Polyhedron*, vol. 28, no. 18, pp. 3953–3966, 2009.
- [20] Á. Y. Castrejón-Antúnez, M. Mendoza-Mendoza, D. I. Olea-López, F. Medrano, H. Tlahuext, J. Guerrero-Álvarez, G. Vargas-Pineda, and C. Godoy-Alcántar, "Chlorodiphenyltin(IV) dithiocarbamate complexes as chemodosimeters and host for anions and neutral compounds in solution," *Polyhedron*, vol. 111, pp. 132–142, 2016.
- [21] R. Yadav, M. K. Awasthi, A. Singh, G. Kociok-Köhn, M. Trivedi, R. Prasad, M. Shahid, and A. Kumar, "Molecular structure, supramolecular association and anion sensing by chlorodiorganotin(IV) methylferrocenyldithiocarbamates," *J. Mol. Struct.*, vol. 1145, pp. 197–203, 2017.
- [22] M. Á. Claudio-Catalán, F. Medrano, K. I. Rivera-Márquez, N. A. Rodríguez-Urbe, R. Pérez-González, H. Tlahuext, and C. Godoy-Alcántar, "Anion-assisted self-assembly of chlorodiorganotin(IV) dithiocarbamate derived from naphthylimide," *Polyhedron*, vol. 146, pp. 55–64, 2018.
- [23] H. Jaffe and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1962.
- [24] H.-J. Schneider and A. K. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. John Wiley and Sons, 2000.
- [25] E. Santacruz-Juárez, J. Cruz-Huerta, F. I. Hernández-Ahuactzi, R. Reyes-Martínez, H. Tlahuext, H. Morales-Rojas, and H. Höpfl, "24- and 26-Membered Macrocyclic

- Diorganotin(IV) Bis-Dithiocarbamate Complexes with N , N'-Disubstituted 1, 3- and 1, 4-Bis (aminomethyl) benzene and 1, 1'-Bis (aminomethyl) ferrocene as Spacer Groups," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 21, pp. 9804–9812, 2008.
- [26] R. Reyes-martínez, R. Mejia-huicochea, J. A. Guerrero-alvarez, H. Höpfl, and H. Tlahuext, "Synthesis , heteronuclear NMR and X-ray crystallographic studies of two dinuclear diorganotin ( IV ) dithiocarbamate macrocycles," *Arkivoc*, vol. 2008, no. v, pp. 19–30, 2008.
- [27] S. Hue, H. Yin, Q. Wang, and D. Wang, *Heteroat. Chem.*, no. 16, p. 271, 2005.
- [28] D. Daktenieks, H. Zhu, D. Masi, and C. Mealli, *Inorg. Chem.*, no. 31, p. 3601, 1992.