



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE DITIOCARBAMATOS DE TRIFENIL
Y TRIBUTIL ESTAÑO COMO RECEPTORES
IÓNICOS DE ACETATO Y CLORURO.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO.**

**PRESENTA:
PABLO FERNANDO ARGOTT FLORES.**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Alberto Alarcón Díaz.

VOCAL: **Profesora:** Ana Adela Sánchez Mendoza.

SECRETARIO: **Profesora:** Martha Yolanda González Quezada.

1er. SUPLENTE: **Profesora:** Elba Rojas Escudero.

2° SUPLENTE: **Profesor:** Marco Flores Álamo.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 204 del Departamento de Química Orgánica División de Estudios de Posgrado edificio B Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Martha Yolanda González Quezada

SUSTENTANTE:

Pablo Fernando Argott Flores

AGRADECIMIENTOS.

Primeramente doy gracias al **Señor Todopoderoso** por permitirme haber llegado a este punto de mi vida, terminar un ciclo y empezar otro; siendo **Él** en todo momento mi roca y fortaleza, aunque solo en los momentos oscuros nos acordemos de **Él**.

Este trabajo agradece a mi Papa Ingeniero José Pablo Argott González junto con mi Mama Graciela Flores Vivas y hermanos Zian Galaor Argott Flores e Isai Ivanhoe Argott Flores por ser mi familia. Abuelitos Raquel Vivas Fernando Flores, Tíos Rosa A. Flores, Fernando Flores, Javier Flores, Martha G. Flores con sus respectivas familias.

A la M. en C. Martha Yolanda González Quezada por haber guiado mis pasos por el sendero recto de la Química, además por brindarme su apoyo, comprensión, conocimientos y paciencia en los buenos y malos momentos que viví en el Laboratorio 204.

Al Doctor Carlos Rius por brindarme sus valiosos conocimientos y ayuda en los experimentos.

A las maestras Irene, Alejandrina y Marisela por los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn e Infrarrojo por que sin su ayuda no hubiese podido realizar este trabajo.

A la Maestra Cecilia Reyna por estar en aquellos días difíciles y recibir de ella su consejo.

Al Laboratorio 221 de Inorgánica por dejarme realizar las titulaciones UV-Vis; por supuesto al Dr. Anatoli, Maestra Paola, David, Irma, Alejandro.

A los amigos del Grupo 8 de primer semestre: Paola, Paty, Fidel, Zaragoza, Blanca Lilia, David, Mónica, Cecilia, Arturo, Mela, Tere etc.

A los amigos con los que reafirme lazos de amistad: Érica Garnica, Paty Nava, Lucia Flores, Moy Rodriguez

A las excelentes personas que encontré en la carrera y forme un vinculo de amistad fuerte: Selene, Janet, Helivier, Ailed, Biani, Alejandra, José, Lalito, Rodrigo Frausto, Rodrigo Gutierrez, Jonhi, Viri, Alfredo etc.

Quizás me falten algunos por nombrar, pero a los que falten los tendré en mis pensamientos.

Por ultimo dejo este espacio a las personas que estuvieron conmigo y ahora por diversas razones que no comprendo no lo están, pero aun así no dejo de pensar en ellas.

Jehová, roca mía y castillo mío, y mi libertador; Dios mío, fortaleza mía, en el confiare; mi escudo, y la fuerza de mi de salvación, mi alto refugio. Salmo 18:2.

Gracias.

INDICE.

I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	
2.1 Inicio de la Química Supramolecular	4
2.2 Receptores Aniónicos	8
2.3 Síntesis de compuestos para la captura de aniones	9
2.4 Receptores aniónicos con ácidos de Lewis	13
2.5 Ditiocarbamatos como receptores iónicos	16
III. OBJETIVO	19
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Síntesis del ligante	20
4.2 Formación del ditiocarbamato	20
4.3 Caracterización por RMN ^1H del complejo (1) y (2)	21
4.4 Caracterización por RMN ^{13}C del complejo (1) y (2)	24
4.5 Caracterización por espectroscopia infrarroja del complejo (1) y (2)	26
4.6 Caracterización por RMN ^{119}Sn del complejo (1) y (2)	28
4.7 Estudio huésped-anfitrión de los complejos (1) y (2)	29
V. PARTE EXPERIMENTAL	35
VI. CONCLUSIONES	39
VII. REFERENCIAS	40
APÉNDICE 1	42

RESUMEN DE LA TESIS.

En la presente tesis se realiza una investigación básica sobre la síntesis de ditiocarbamatos de estaño que son moléculas con propiedades físicas y químicas aun desconocidas. En la literatura se encuentran descritos una serie de datos que nos revelan las características únicas de moléculas similares y su posible aplicación en la construcción de sensores selectivos de iones, por ejemplo, para la determinación de sodio, potasio, calcio etc. El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de ditiocarbamatos de trifenil y tributilestaño que podrían ser utilizados:

- a) Como moléculas que detecten de manera selectiva iones como acetato y cloruro empleando disolventes con diferentes constantes dieléctricas
- b) Como materiales con posible capacidad para encapsular moléculas inestables que a su vez puedan ser liberadas sin que sus propiedades físicas y químicas sean alteradas de alguna manera
- c) Como catalizadores con actividad semejante a la de las zeolitas, que se utilizan como intercambiadores iónicos, agentes de adsorción y en la separación de gases entre otros.

Los compuestos que se sintetizarán contienen en su estructura átomos de C,H,N,O,S y Sn, de esta forma se pretende contribuir en el desarrollo de una nueva área en la ciencia conocida como química supramolecular que estudia las interacciones moleculares entre compuestos de coordinación, compuestos organometálicos, compuestos orgánicos o una mezcla de ellos, en esta área participan distintas disciplinas de la ciencia como son la química orgánica, química inorgánica, química analítica, etc. que de manera conjunta favorecen la creación de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas únicas y útiles a la sociedad.

I. INTRODUCCIÓN.

Los primeros estudios en el campo de la química supramolecular se centraron en la captura selectiva de cationes de metales alcalinos por parte de ligantes macrocíclicos, como los éteres corona sintetizados por Pedersen en 1967. Un año después C. H. Park y H. E. Simmons informaron la síntesis de ligantes macropolicíclicos capaces de capturar aniones como los katapinatos (Figura 1).⁽¹⁾

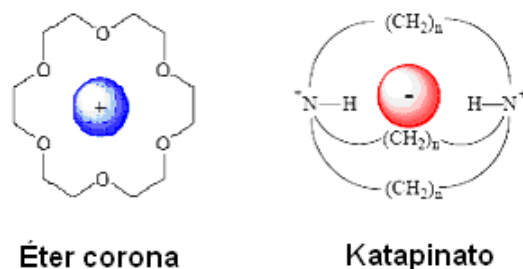


Figura1. Estructuras de moléculas capaces de interactuar con iones: éter 18-corona-6, sintetizado por Pedersen y el katapinato sintetizado por Simmons y Park.⁽¹⁾

Estos hechos condujeron al nacimiento del reconocimiento molecular como un nuevo campo en la investigación química, recibiendo el nombre de Química Supramolecular. Este campo experimentó un rápido crecimiento en el desarrollo de moléculas receptoras sintéticas para la captura selectiva de sustratos iónicos o neutros, a través de interacciones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc.

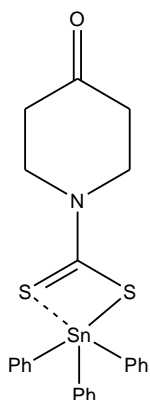
En la actualidad existe un gran interés en la investigación sobre el reconocimiento de aniones debido al importante papel que cumplen en el ámbito biológico. ⁽²⁻⁴⁾

Algunas de las moléculas que se han sintetizado para reconocer aniones son: los cationes poliamonio, grupos amida, grupos poliguanidinio, porfirinas expandidas (safirinas) y una variedad de ácidos de Lewis que contienen receptores de estaño, boro y silicio. ⁽⁵⁾

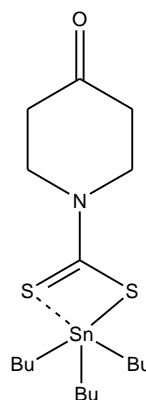
En este trabajo se diseñaron y sintetizaron dos compuestos capaces de reconocer aniones (Figura 2) que contienen en su estructura un grupo ditiocarbamato ($R_2N-CS_2^-$) complejoado con triorganoestaño:

El ditiocarbamato de la piperidona coordinado con trifenilestaño (1)

El ditiocarbamato de la piperidona coordinado con tributilestaño (2)



Complejo de trifenilestaño (1)



Complejo de tributilestaño (2)

Figura 2

Estos nuevos productos se caracterizaron por espectrometría de masas y mediante análisis espectroscópico de IR, UV-Vis, RMN (1H , ^{13}C , ^{119}Sn).

Los complejos de piperidona de trifenilestaño y tributilestaño se sintetizaron al hacer reaccionar el clorhidrato de piperidona con disulfuro de carbono en medio básico formando la sal de potasio del ditiocarbamato de piperidona que al

reaccionar *in situ* con el cloruro de trifenilestaño o con el cloruro de tributilestaño forman los complejos (1) y (2) en 95% y 98% de rendimiento, respectivamente.

Para conocer las propiedades de reconocimiento aniónico que tienen los productos (1) y (2) se realizaron valoraciones con soluciones de concentraciones conocidas de cloruro de tetrabutilamonio y acetato de tetrabutilamonio, observando los cambios en el espectro de absorción de luz (UV-Vis) en el intervalo de 200 a 500 nm.

Las valoraciones se realizaron empleando tres disolventes: acetonitrilo, cloroformo y dimetilsulfóxido. Con acetonitrilo y cloroformo se determinó cualitativamente que existe afinidad del compuesto de trifenilestaño (1) por el anión CH_3COO^- , mientras que para el anión Cl^- en estos mismos disolventes no se detectó afinidad.

El compuesto de tributilestaño (2) muestra afinidad por el anión CH_3COO^- cuando se utiliza acetonitrilo o cloroformo, mientras que en estos mismos disolventes el anión Cl^- no muestra interacción.

Al realizar las titulaciones de los compuestos (1) y (2) con CH_3COO^- y Cl^- de tetrabutilamonio empleando como disolvente dimetilsulfóxido, no se observa interacción alguna entre el huésped y el anfitrión debido a que el disolvente también compite por los sitios de enlace en los anfitriones provocando la descomposición de los mismos.

Con estos experimentos se demuestra que tanto el ditiocarbamato de la piperidona coordinado con trifenilestaño como el ditiocarbamato de la piperidona coordinado con tributilestaño actúan como receptores aniónicos de acetato.

II. ANTECEDENTES.

2.1 INICIO DE LA QUIMICA SUPRAMOLECULAR

En 1961 Charles Pedersen se centraba en la síntesis de compuestos fenólicos acíclicos que pudieran complejar o coordinar varios grupos catiónicos, principalmente al grupo vanadilo. ⁽⁶⁾ Él pensó que sería necesaria la presencia de cargas negativas para estabilizar los cationes, por lo que realizó la síntesis de un derivado del bisfenol, molécula que podría desprotonarse a pH moderado. Al preparar un compuesto difenólico a partir del catecol monoprotegido y del derivado diclorado de dietilenglicol obtuvo dos compuestos 2.1 y 2.2 (Figura 3). El producto minoritario 2.2 despertó la curiosidad de Pedersen que lo caracterizó dándole el nombre trivial de dibenzo-18-corona-6. La obtención de este producto derivaba de la presencia de catecol como contaminante del catecol monoprotegido.

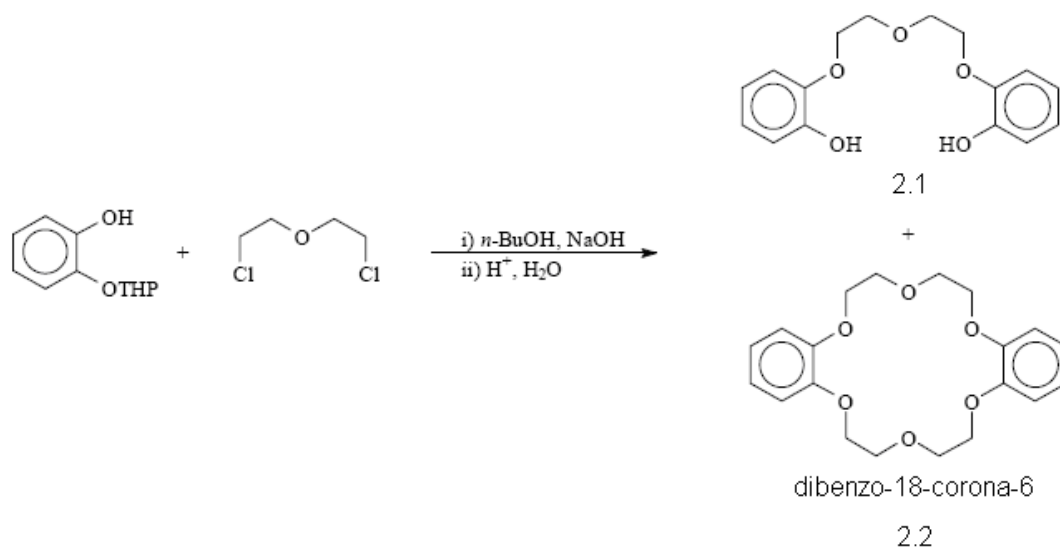


Figura 3. Compuesto minoritario 2.2 dibenzo-18-corona-6. ⁽⁶⁾

Además de la llamativa estructura del producto, Pedersen comprobó que era sorprendentemente insoluble en metanol, pero que se disolvía al añadir al medio sales de sodio, así fue como de manera accidental Pedersen descubrió la formación de los éteres corona. Basándose en estos trabajos, Jean Marie Lehn sintetizó poliéteres diazomacrobicíclicos (Figura 4). Estas moléculas tenían la capacidad de encapsular cationes metálicos en huecos esféricos formando complejos muy estables. ⁽⁷⁾

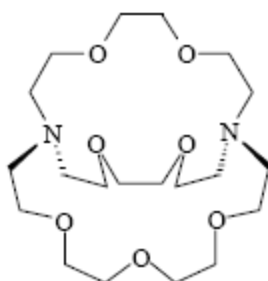


Figura 4. Diazomacrobiciclo sintetizado por Lehn. ⁽⁷⁾

Los descubrimientos de Pedersen y de Lehn fueron el punto de partida hacia el estudio de los enlaces débiles no covalentes tanto en medios biológicos como no biológicos. De esta manera se inició el estudio de la química huésped anfitrión también conocida como Química Supramolecular. ⁽⁸⁾

Las interacciones moleculares no covalentes son la base para que ocurran las reacciones, el reconocimiento específico, el transporte y la regulación de procesos que tienen lugar en los sistemas biológicos; así mismo, éstas interacciones permiten la formación de enlace entre un sustrato y un receptor proteico en las reacciones enzimáticas, en la unión de complejos multiproteínicos, en las asociaciones inmunológicas antígeno-anticuerpo, en la lectura y transcripción del

DNA, entrada de un virus a una célula, en las señales de inducción por neurotransmisores y el reconocimiento celular entre otros.

El diseño de sistemas no biológicos capaces de mostrar un proceso altamente eficiente y selectivo de reconocimiento de iones requiere del dominio de los aspectos energéticos, estereoquímicos y de las fuerzas intermoleculares no covalentes.

La química molecular está basada en el enlace covalente y el campo de la química supramolecular estudia las interacciones intermoleculares no covalentes, es decir, la asociación entre dos o más especies químicas sin que ocurra la formación de enlaces covalentes (Figura 5).⁽⁹⁾

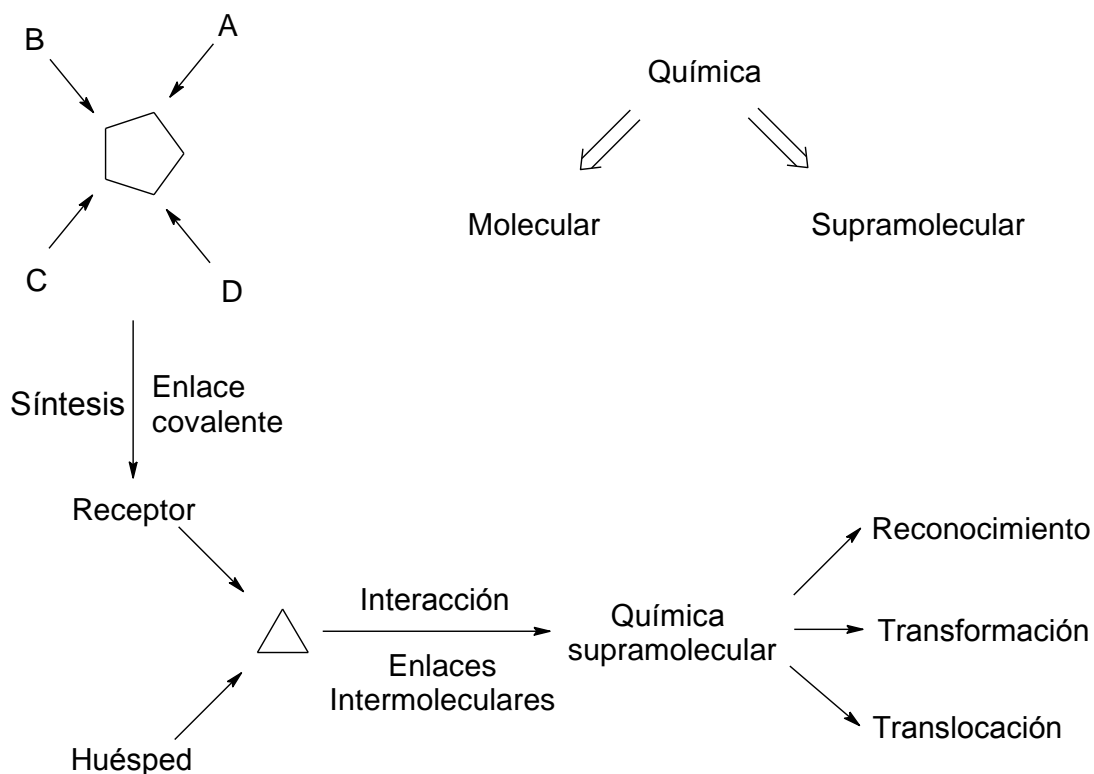


Figura 5. División de la Química molecular y la Química supramolecular.⁽⁹⁾

La química supramolecular se apoya sobre la Química Orgánica y sus procesos sintéticos para la construcción molecular; sobre la Química de Coordinación y complejos ión metálico-ligando; sobre la Físico Química, los estudios experimentales y teóricos de las interacciones y sobre la Bioquímica y los procesos biológicos ya que todos empiezan con un reconocimiento y unión del sustrato a un receptor.

Las especies supramoleculares se caracterizan por tener un arreglo espacial particular de sus componentes y por la naturaleza de los enlaces intermoleculares que mantienen juntos a estos componentes. Las interacciones dependen de la distancia y presentan diferentes grados de fuerza. Las interacciones son: coordinación de iones metálicos, fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, etc. Los enlaces intermoleculares en los puentes de hidrógeno tienen un intervalo de fuerza que va de débil a moderado, y de fuerte a muy fuerte en la coordinación de iones metálicos. La fuerza de los puentes de hidrógeno es comparable con la fuerza que existe en las asociaciones enzima-sustrato, mientras que los enlaces de coordinación de iones metálicos son comparables a la interacción antígeno-anticuerpo. Sin embargo, las fuerzas intermoleculares son más débiles que el enlace covalente, por esta razón las especies supramoleculares son termodinámicamente menos estables, cinéticamente más lábiles y dinámicamente más flexibles comparadas con el enlace covalente.

Los componentes de una supramolécula son el receptor (ρ) y el sustrato (σ). El receptor o anfitrión es una molécula orgánica que contiene sitios de enlace mediante los cuales se une al huésped por las fuerzas intermoleculares antes mencionadas y el sustrato o huésped, puede ser un ión o molécula.

El enlace selectivo de un sustrato específico σ a su receptor ρ forma la supramolécula ρ - σ e involucra un proceso de reconocimiento molecular. La química de los receptores sintéticos incluye a todo tipo de huéspedes: catiónicos, aniónicos y especies neutras. ⁽⁹⁾

2.2 RECEPTORES ANIÓNICOS.

El reconocimiento de aniones es un área de especial interés en química por su importancia en el monitoreo ambiental y diagnóstico médico. ⁽¹⁰⁻¹¹⁾

En la actualidad la determinación de aniones se realiza mediante métodos cromatográficos como la cromatografía de intercambio iónico, y también a través de métodos basados en electroforesis capilar, ambos son alternativas muy utilizadas pues no se precisa de un reconocimiento de cada anión, sólo de su separación basada en diferencias en carga, tamaño, polaridad, forma, presencia de grupos quirales u otras. Otros métodos para la determinación de aniones, utilizan propiedades no selectivas como la conductividad y la absorción UV.

Entre las características que presentan los aniones que dificultan su reconocimiento en comparación con los cationes podemos destacar:

- El tamaño iónico de un anión suele ser mayor que el de los cationes isoelectrónicos, así el cloruro tiene un radio iónico de 0.167 nm, mientras que el potasio es de 0.133 nm, este radio es igual al del ión fluoruro que es

el anión más pequeño. Esto implica que la relación carga/radio es menor en los aniones y que, en consecuencia, las interacciones electrostáticas son más débiles, originando constantes de estabilidad menores.

- Las geometrías que presentan los aniones pueden ser muy diferentes, por ejemplo, para el cloruro es esférica, el cianuro lineal, el sulfato tetraédrica y el nitrato plana trigonal. En consecuencia, habrá que tener en cuenta los requerimientos geométricos de cada anión para diseñar sistemas de reconocimiento que tengan una disposición geométrica adecuada para poder interactuar complementariamente con los grupos funcionales del anión.
- Es frecuente que procedan de ácidos débiles, lo que hace que sean dependientes del pH del medio, pues al disminuir el pH pierden su carga negativa (como en el caso del CN^-), o la disminuyen como ocurre en la neutralización del $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$. Esto implica que en los sistemas de reconocimiento se deben considerar los intervalos de pH en los que se asegure la existencia del anión.
- Los aniones presentan una gran interacción con disolventes polares lo que dificulta el reconocimiento del mismo.⁽¹²⁾

2.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS PARA LA CAPTURA DE ANIONES.

Una supramolécula se forma, básicamente, en dos pasos. El primero consiste en seleccionar y sintetizar los bloques de construcción haciendo uso de los procedimientos de síntesis tradicionales.

En el segundo paso ocurre el proceso de reconocimiento entre los componentes mediante la formación de enlaces no covalentes entre ellos, dando lugar a la formación de la supramolécula.

Para realizar estudios sobre el reconocimiento de aniones se han sintetizado diversos derivados de poliamonio, amidas, iones guanidinio, safirinas y moléculas que contienen ácidos de Lewis en su estructura.⁽¹³⁾

Poliamonio.

El enlace entre el huésped y el anfitrión de los compuestos poliamonio está determinado por interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno entre aminas protonadas y el anión.

La protonación de aminas en los sistemas poliamonio incrementa la densidad de carga y por lo tanto la afinidad por el anión es mayor, puesto que los macrociclos se protonan a un pH=7 (es decir en forma poliamonio), el enlace con los aniones ocurre en condiciones neutras.

La afinidad entre aniones y receptores poliamonio se mide generalmente en soluciones acuosas, pero las condiciones experimentales interfieren en el análisis debido a la fuerte solvatación de estos compuestos en medio acuoso. Otro método que se utiliza para calcular las constantes de enlace es el método potenciométrico que utiliza un intervalo amplio de pH. En los receptores poliamonio este método se complica por una serie de equilibrios múltiples. Además, el uso necesario de electrolitos para mantener la fuerza iónica, complica aún más las determinaciones pues los cationes y aniones interfieren en el enlace huésped-anfitrión.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es otro método para medir la interacción huésped-anfitrión en los receptores poliamonio. En ésta técnica, el ligante se

valora con adiciones de alícuotas sucesivas de una solución de una sal, lo que produce cambios en los desplazamientos de los protones del ligante. Otros métodos comúnmente utilizados son el UV/Vis y la fluorescencia.⁽¹⁴⁾

Los compuestos **2a**, **2b** y **2c** (Figura 6), se han utilizado para el estudio de las interacciones con aniones orgánicos como: nucleótidos, fosfatos orgánicos y carboxilatos.

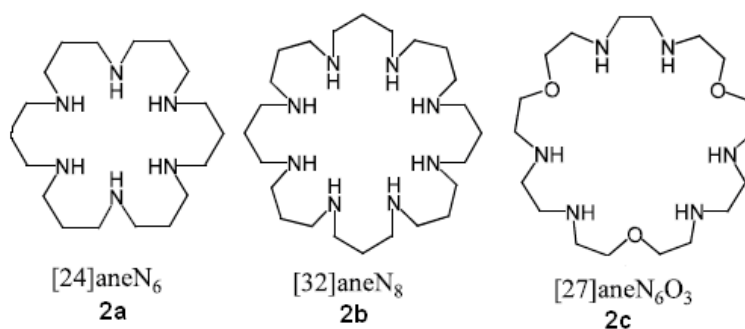


Figura 6. Compuestos de poliaminas (2a y 2b) y polioxaminas (2c) utilizados para la complejación de aniones orgánicos.⁽¹⁴⁾

Amidas.

Los grupos amida han sido empleados para producir una amplia gama de receptores capaces de coordinar aniones debido a la presencia del grupo NH₂ capaz de formar puentes de hidrógeno, un ejemplo de ello es el *Tris*-2-aminoetilamina (*tren*) que contiene receptores amida que han demostrado ser complejantes de aniones.

El compuesto mostrado en la Figura 7 es un derivado de *tren*, que ha sido sintetizado y evaluado a través de valoraciones por la técnica ^1H RMN en distintos disolventes. En todos los casos se observó que el complejo receptor-anión del compuesto es selectivo para el H_2PO_4^- con respecto a otros aniones como Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- y NO_3^- en los diferentes disolventes utilizados. ⁽¹⁵⁾

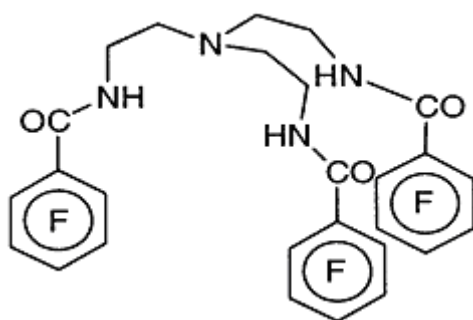


Figura 7. Derivado de *Tris*-2-aminoetilamina (*tren*). ⁽¹⁵⁾

Guanidinio.

Los grupos guanidinio al poseer una alta basicidad ($\text{pK}_a=13.5$) pueden utilizarse como anfitriones en un amplio intervalo de pH al formar puentes de hidrógeno con aniones (Figura 8). Sin embargo, la formación del complejo huésped-anfitrión en agua no es favorable debido a la solvatación y la ionización de este grupo, provocando una menor densidad de carga con respecto a los receptores poliamonio, lo que conduce a interacciones electrostáticas más débiles con el anión. ⁽¹⁶⁾

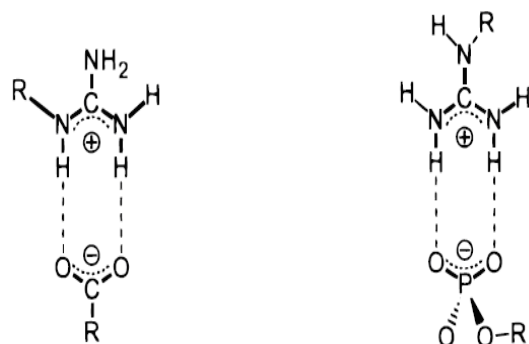


Figura 8. Formación de puentes de hidrogeno del grupo guanidinio con los aniones carboxilato y fosfato. ⁽¹⁶⁾

Safirinas.

Los grupos NH_2 presentes en las safirinas tienen una gran afinidad por el anión fluoruro, la interacción es electrostática y también mediante puentes de hidrógeno. Al protonar doblemente el núcleo de las safirinas se forma un receptor que contiene cinco grupos NH y dos cargas positivas (Figura 9), en esta cavidad ocurre la interacción con el anión; por razones estéricas esta interacción es más fuerte con el ión F^- que con el ión Br^- o Cl^- . El análisis de cristalografía por rayos-X revela que el ión F^- se mantiene en el mismo plano que los cinco enlaces $\text{NH}\cdots\text{F}^-$. ⁽¹⁷⁾

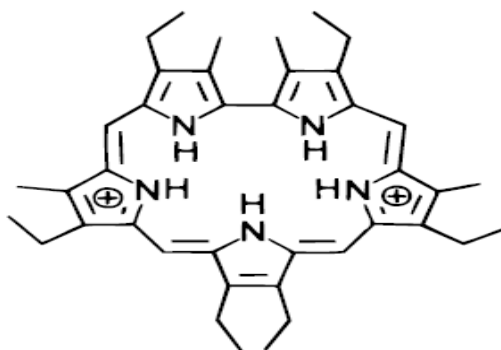


Figura 9. Safirina utilizada para la complejación de iones fluoruro. ⁽¹⁷⁾

2.4 RECEPTORES ANIÓNICOS CON ÁCIDOS DE LEWIS.

Los ácidos de Lewis son capaces de coordinar aniones que actúan como bases de Lewis, ésto ha llevado a la producción de nuevos quelatos y anfitriones macrocíclicos.

Desde los trabajos de Pedersen sobre la síntesis de éteres corona poco se ha descrito en la literatura acerca de los macrociclos que contienen ácidos de Lewis con átomos de boro, silicio y estaño que puedan utilizarse en la captura selectiva de aniones; la mayor ventaja de estos anfitriones es su neutralidad, ya que les permite unirse selectivamente con aniones, asimismo, tienen la característica de no aceptar cationes como huéspedes. Sin embargo, una desventaja importante radica en que tanto los aniones como la mayoría de los disolventes tales como metanol, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, entre otros, son bases de Lewis, por lo que también pueden competir por los sitios de enlace en los anfitriones. ⁽¹⁸⁾

Un ejemplo de síntesis de receptores aniónicos fue descrito en 1985 por Katz donde una naftaleno 1,8-disustituido (Figura 10) coordina aniones hidruro, este anfitrión contiene dos átomos de boro capaces de enlazar al anión hidruro entre ambos átomos formando un complejo termodinámica y cinéticamente estable. De igual manera los aniones fluoruro e hidróxido forman complejos estables con este anfitrión de boro. ⁽¹⁹⁾

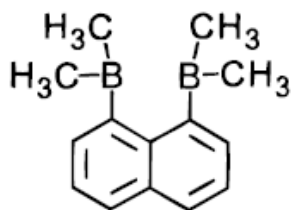


Figura 10. Receptor de boro, sintetizado por Katz. ⁽¹⁹⁾

Para el estudio de coordinación de aniones también se han sintetizado receptores que contienen silicio. El silamacrociclo descrito por Tamao en 1996 (Figura 11) es un ácido de Lewis débil que exhibe selectividad hacia el anión fluoruro en acetona. Al agregar fluoruro de potasio a una solución de acetona conteniendo el compuesto de silicio se observó que la sal se disolvió sin necesidad de adicionar éteres corona. ⁽²⁰⁾

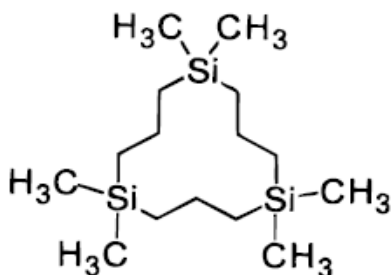


Figura 11. Receptor de silicio, sintetizado por Tamao. ⁽²⁰⁾

Los macrociclos que contienen estaño, descritos por Azuma y Newcomb en 1984 (Figura 12) han demostrado ser buenos agentes complejantes de aniones, lo cual se muestra con la unión del ión cloruro en acetonitrilo, exhibiendo una afinidad muy alta por este anión. ⁽²¹⁾

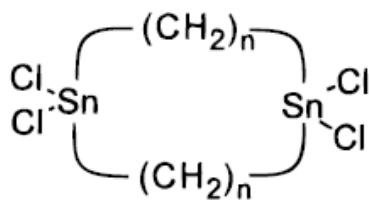


Figura 12. Macrociclo de estaño, capaz de complejar al anión cloruro. ⁽²¹⁾

Se han diseñado biciclo de estaño (Figura 13) capaces de diferenciar al anión cloruro, que ha demostrado una afinidad alta por el anión fluoruro. Los estudios de cristalografía revelan que el anión fluoruro ocupa la cavidad de esta molécula y se ubica a una distancia simétrica de los dos átomos de estaño. ⁽²²⁾

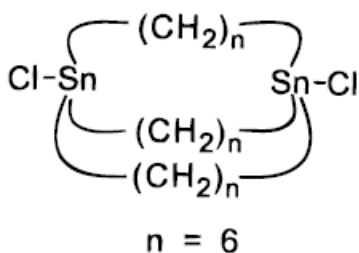


Figura 13. Bicyclo de estaño, capaz de diferenciar al anión cloruro, del anión fluoruro. ⁽²²⁾

Los compuestos de organoestaño (IV) poseen una afinidad intrínseca hacia los aniones fosfato; por esta razón, la síntesis de dichos anfitriones es un campo fértil para la investigación en compuestos de estaño destinados a la detección específica de este anión en el medio ambiente. ⁽²³⁾

2.5 DITIOCARBAMATOS COMO RECEPTORES IÓNICOS.

Los compuestos organometálicos que actúan como ácidos de Lewis se han utilizado para el reconocimiento selectivo de aniones. ⁽²⁴⁾ Uno de los centros metálicos más estudiados como ácido de Lewis es el estaño (IV). ⁽²⁵⁾ Muchos de estos receptores aniónicos se utilizan como acarreadores introduciéndose en membranas poliméricas, exhibiendo una selectividad hacia el anión dependiendo de la concentración, tipo de pared, tamaño y tipo de sustituyente orgánico unido al átomo de estaño. Los compuestos organoestaño del tipo R_3SnX son selectivos para el transporte de aniones en paredes biológicas poliméricas. ⁽²⁶⁾ En particular los acetatos y halogenuros de triorganoestaño han exhibido un incremento a la respuesta potenciométrica del anión cloruro dependiendo de la concentración del acarreador en la membrana y del tipo de sustituyente orgánico en el átomo de estaño. ⁽²⁷⁾ Por el contrario la selectividad no depende de la electronegatividad del sustituyente halogenado. ⁽²⁸⁾

Otro tipo de moléculas receptoras de aniones que contienen en su estructura un ácido de Lewis son los ditiocarbamatos coordinados con un metal. Los ditiocarbamatos son ligantes que contienen azufre ($R-NCSS^-$) capaces de coordinarse con diferentes centros metálicos entre los cuales están el hierro, platino, cadmio, estaño, etc.

Los ditiocarbamatos forman enlaces menos polares metal-azufre que los ligantes convencionales que contienen N u O, por tal razón los ligantes azufrados complejados con un metal son candidatos excelentes para la preparación de moléculas receptoras de aniones debido a que incrementan la solubilidad del complejo metálico en disolventes orgánicos. ⁽²⁹⁾

Los dialquilditiocarbamatos ($R^1R^2N-CS_2^-$) se preparan a partir de la reacción de una amina secundaria con disulfuro de carbono en medio básico. Una de las variables que se pueden controlar en la síntesis es el efecto de la cadena orgánica unida al ditiocarbamato ya que ésta puede modificar las propiedades donadoras del ditiocarbamato. ⁽³⁰⁾

El modo de coordinación aparentemente más favorable en ditiocarbamatos de organoestaño (IV) es el anisobidentado, donde un enlace X-Sn es más fuerte que el otro, por tener más carácter covalente (Figura 14). ⁽³¹⁾

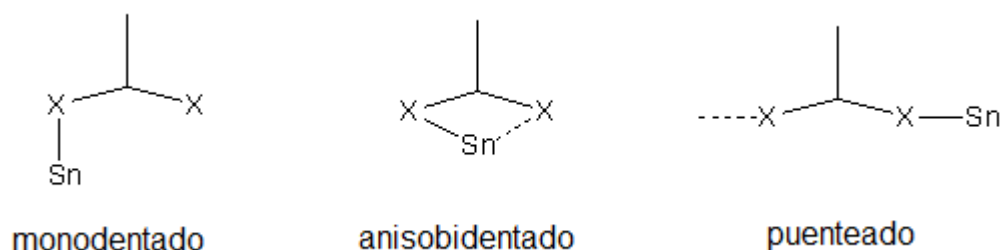


Figura 14. Formas de coordinación de los ditiocarbamatos de estaño (IV). ⁽³¹⁾

Los ditiocarbamatos coordinados con estaño han sido utilizados para realizar estudios sobre nuevos materiales, ⁽³²⁾ arquitectura supramolecular, ⁽³³⁾ para probarlos como antibióticos, ⁽³⁴⁾ y únicamente el grupo de Höpfl y Iatsimirski ha realizado estudios sobre el reconocimiento aniónico. ⁽³⁵⁾

En 2008 Höpfl describió la síntesis de 7 complejos de ditiocarbamato con estaño que fueron caracterizados por análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía IR y RMN (1H , ^{13}C y ^{119}Sn), análisis termogravimétrico y cristalografía por Rayos-X. Además, se realizaron experimentos de reconocimiento aniónico de los complejos 6-7 (Figura 15), por medio de titulaciones en presencia de acetato de tetrabutilamonio y cationes orgánicos, por el método de UV-Vis,

donde se determinó que existe una interacción simultánea con el acetato de tetrabutilamonio y cationes orgánicos. ⁽³⁵⁾

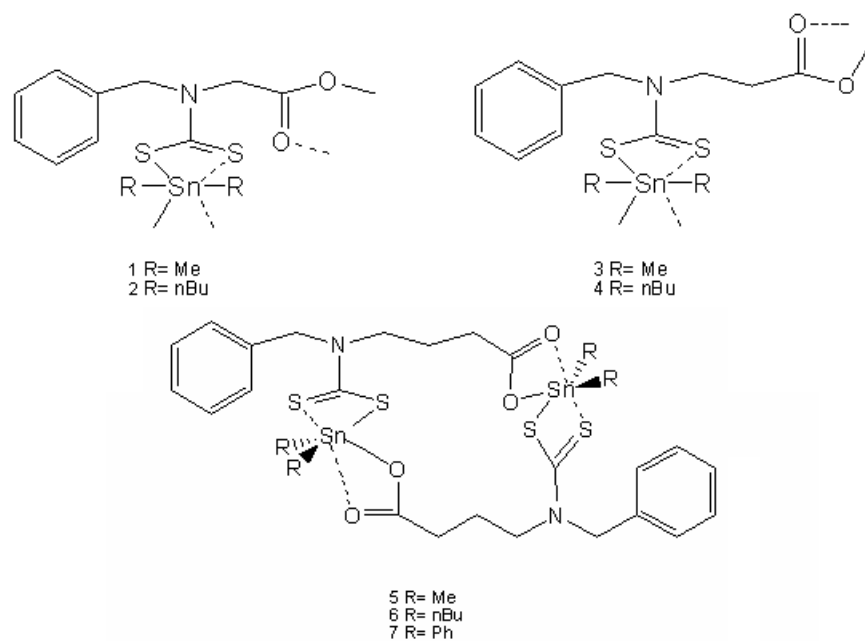


Figura 15. Complejos 6 y 7 utilizados para la coordinación de aniones y cationes orgánicos. ⁽³⁵⁾

III. OBJETIVOS.

1. Establecer una metodología para obtener compuestos derivados de ditiocarbamatos de estaño (IV).
2. Desarrollar un método para la síntesis de dos receptores aniónicos: el ditiocarbamato de trifenilestaño y el ditiocarbamato de tributilestaño.
3. Caracterizar los compuestos obtenidos por espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn e IR, así como por espectrometría de masas.
4. Llevar a cabo la evaluación huésped-anfitrión por espectroscopía de UV-Vis de los ditiocarbamatos sintetizados, empleando concentraciones conocidas de acetato y cloruro de tetrabutilamonio.

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

Todos los reactivos utilizados son productos comerciales de Aldrich Chemical Company® los disolventes empleados fueron destilados previamente. El punto de fusión del sólido fue determinado en un aparato Fischer-Johns FISHER SCIENTIFIC COMPANY y no está corregido.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrómetro VARIAN INOVA 300 de 300 MHz utilizando CDCl_3 como disolvente, empleando como referencia interna tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para los datos de RMN de ^1H las señales se indican como: triplete (t) y multiplete (m)

Los espectros de masas se determinaron en un aparato JEOL-JMS-SX 102Ay Finningam Mat GCQ de trampa de iones.

Los espectros IR se determinaron en un aparato Perkin Elmer de transformada de Fourier (FTIR-1600), empleando para el complejo (1) la técnica de pastilla (KBr) y para el complejo (2) la técnica de película en cloroformo y las absorciones están expresadas en cm^{-1} .

Las titulaciones UV-Vis con los aniones acetato y cloruro de tetrabutilamonio se efectuaron en un aparato HEWLETT PACKARD 8453, usando acetonitrilo, cloroformo y dimetilsulfóxido como disolventes.

A. METODOLOGÍA GENERAL DE LA FORMACIÓN DE DITIOCARBAMATO.

En un matraz bola de 250 ml se colocó 1g de cloruro de piperidona (7.4 mmol) y 74 ml de una mezcla 9:1 de THF/H₂O, se le adicionaron 15 ml de solución acuosa de hidróxido de potasio 1M (14 mmol), transcurridos 10 minutos se adicionaron 0.44 ml de disulfuro de carbono (7.4 mmol), 10 minutos después se agregaron 2.85g o 2.41g de cloruro de trifenilestaño o tributilestaño (7.4 mmol) manteniendo en agitación constante y a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación, la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3x15 ml). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio y se evaporó a sequedad en un Rotavapor.

COMPLEJO (1)

Se empleó la metodología descrita con anterioridad, con las siguientes cantidades: 1.0g de cloruro de piperidona (7.4 mmol), 0.44 ml de disulfuro de carbono (7.4 mmol) y 2.85g cloruro de trifenilestaño (7.4 mmol) obteniendo un sólido ligeramente amarillento. Se cristalizó de tolueno, se obtuvieron 3.69 g (95%) de cristales blancos con pf de 160-162°C.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.52 (t, J= 6.6 Hz, 4H, H-2), 4.24 (t, J= 6.6 Hz, 4H, H-3), 7.34-7.41 y 7.69-7.74 (15H, m, H-6, H-7, H-8); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ: 39.5 (C-2), 50.4 (C-3), 128.5 (C-7), 129.2 (C-8), 136.6 (C-6), 141.5 (C-5), 197.5 (C-4), 204.8 (C-1); ¹¹⁹Sn RMN (112 MHz, CDCl₃) δ: -172.1; IR (KBr) cm⁻¹: 1720 ν(CO), 1429 ν(C-N), 998 ν(C-S), 448 ν(Sn-C); EM (FAB⁺): [m/z] (%) 524.

COMPLEJO (2)

Se empleó la metodología descrita con anterioridad, con las siguientes cantidades: 1.0 g de cloruro de piperidona (7.4 mmol), 0.44 ml de disulfuro de carbono (7.4 mmol) y 2.41 g de cloruro de tributilestaño (7.4 mmol) obteniendo 3.64 g (98%) de un aceite amarillo claro.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.91 (t, 3H,H-8), 1.24-1.41 (m, 4H,H-6,H-7), 1.59-1.69 (m, 2H,H-5), 2.58 (t, $J=6.3$ Hz, 4H,H-2), 4.41 (t, $J=6.3$ Hz, 4H,H-3); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.2 (C-8), 17.1 (C-7), 26.5 (C-6), 28.3 (C-5), 39.4 (C-2), 49.4 (C-3), 199.3 (C-4), 204.7 (C-1); ^{119}Sn RMN (112 MHz, CDCl_3) δ : 34.5; IR (CHCl_3) cm^{-1} : 1724 $\nu(\text{CO})$, 1414 $\nu(\text{C-N})$, 930 $\nu(\text{C-S})$, 594 $\nu(\text{Sn-C})$; EM (FAB $^+$): [m/z] (%) 464.

B. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LOS COMPLEJOS DE DITIOCARBAMATO DE TRIFENILESTAÑO (1) Y (2).

Se prepararon tres soluciones stock con concertación $1 \times 10^{-4}\text{M}$ del ditiocarbamato de piperidona de trifenilestaño (1) empleando como disolvente: a) cloroformo, b) acetonitrilo y c) dimetilsulfóxido. Por separado se prepararon tres soluciones stock del complejo de ditiocarbamato de piperidona de tributilestaño (2) con la misma concentración y empleando los mismos disolventes que para el complejo (1).

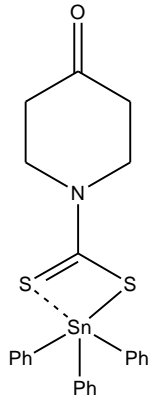
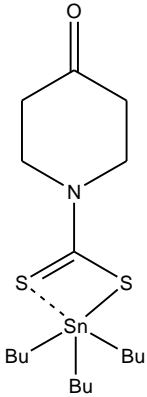
Complejo (1)	Disolvente	Complejo (2)
	a) Cloroformo	
	b) Acetonitrilo	
	c) Dimetilsulfóxido	

Tabla 6. Soluciones del complejo (1) en: a) cloroformo, b) acetonitrilo, c) dimetilsulfóxido con $[] = 1 \times 10^{-4}$ M. Soluciones del complejo (2): a) cloroformo, b) acetonitrilo, c) dimetilsulfóxido con $[] = 1 \times 10^{-4}$ M.

Preparación de soluciones titulantes de acetato de tetrabutilamonio y cloruro de tetrabutilamonio.

Para valorar el complejo (1), se prepararon 6 soluciones de acetato de tetrabutilamonio y 6 soluciones de cloruro de tetrabutilamonio de acuerdo a la información descrita en la tabla 7. Para valorar el complejo (2) se prepararon el mismo número de soluciones, con la misma concentración que las utilizadas en la valoración del complejo (1).

Anión	Disolvente	[] solución titulante (1)	[] solución titulante (2)
$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NBu}_4^+$	Cloroformo	1×10^{-4}	1×10^{-3}
	Acetonitrilo	1×10^{-4}	1×10^{-3}
	Dimetilsulfóxido	1×10^{-4}	1×10^{-3}
$\text{Cl}^- \text{NBu}_4^+$	Cloroformo	1×10^{-4}	1×10^{-3}
	Acetonitrilo	1×10^{-4}	1×10^{-3}
	Dimetilsulfóxido	1×10^{-4}	1×10^{-3}

Tabla 7. Soluciones de acetato y cloruro de tetrabutilamonio a $[] = 1 \times 10^{-4}$ M y $[] = 1 \times 10^{-3}$ M

En una celda de cuarzo con capacidad de 2500 μl se colocó agua destilada, que se utilizó como blanco.

En otra celda se adicionaron 2300 μl de solución 1×10^{-4} M de ditiocarbamato (1) o (2), se fijó un intervalo de longitud de onda en la región UV-Vis entre 200-500 nm. A esta celda se le adicionaron 10 alícuotas sucesivas de 10 μl cada una, de una solución de cloruro o acetato de tetrabutilamonio, con concentración 1×10^{-4} M, posteriormente se adicionaron 10 alícuotas sucesivas de 10 μl de una solución 1×10^{-3} M hasta completar un volumen de 2500 μl . En cada una de las adiciones se adquiere el espectro de absorción.

Por último con los datos obtenidos en la titulación se construye la gráfica que muestra si existe o no interacción huésped-anfitrión.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Síntesis y caracterización de los complejos de ditiocarbamatos de estaño (IV).

4.1. Síntesis del ligante.

El ditiocarbamato de potasio de la piperidona se obtuvo al hacer reaccionar el clorhidrato de piperidona con disulfuro de carbono en presencia de hidróxido de potasio (Figura 16).

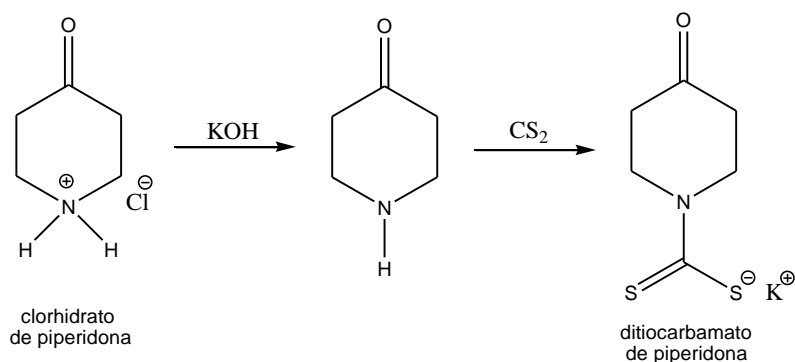


Figura 16. Síntesis general del ligante ditiocarbamato de piperidona.

4.2. Formación de complejos con estaño (IV).

Una vez generado el ligante ditiocarbamato de piperidona se hizo reaccionar *in situ* con dos compuestos por separado; 1) cloruro de trifenilestaño y 2) cloruro de tributilestaño en relación estequiométrica 1:1 obteniendo así los complejos de ditiocarbamato de estaño (IV) (Figura 17):

Complejo de piperidona de trifenilestaño (1)

Complejo de piperidona de tributilestaño (2)

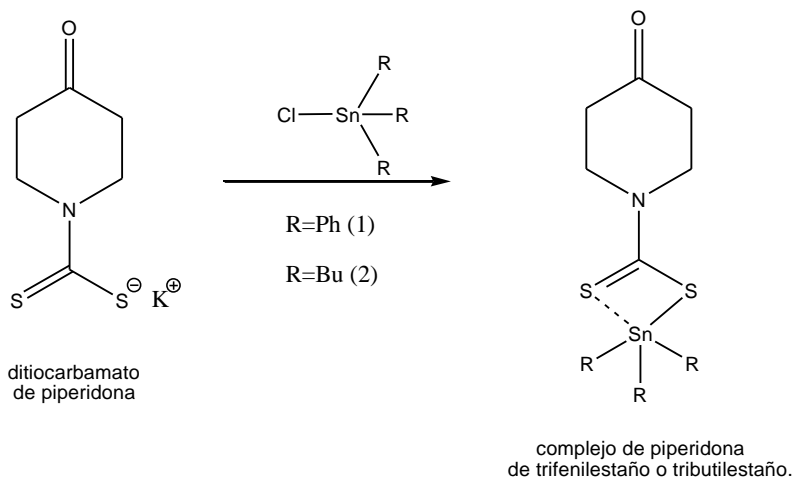


Figura 17. Síntesis de complejos de ditiocarbamato de estaño (IV).

4.3 Caracterización por RMN ¹H del complejo (1).

El espectro de ¹H RMN muestra dos tripletes en δ : 2.52 y δ : 4.24, cada uno integra para cuatro hidrógenos, que corresponden a los hidrógenos de los metilenos unidos al grupo carbonilo y al nitrógeno, respectivamente. En la región aromática se aprecian dos señales múltiples correspondientes a los protones aromáticos del fragmento organometálico en el intervalo de 7.34-7.41 y 7.69-7.74 ppm integrando para 15 hidrógenos (Gráfico 1).

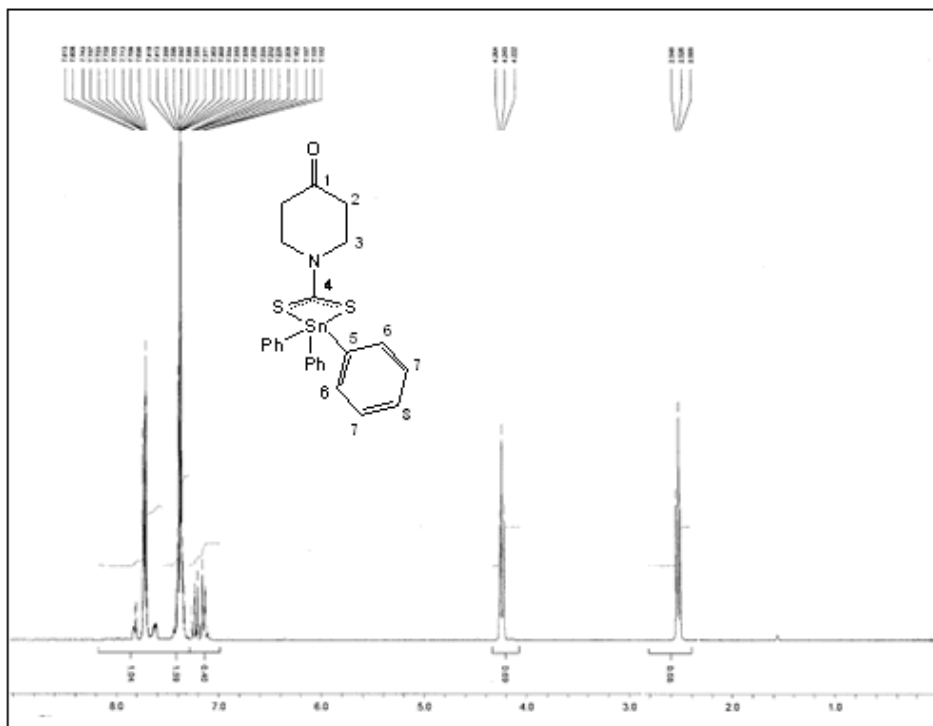


Gráfico 1. Espectro de ¹H RMN del complejo (1).

No. de hidrógeno	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7 y H-8
Desplazamiento (δ)	2.52 (t)	4.24 (t)	-	7.69-7.74 (m)	7.34-7.41 (m)

Tabla 1. Datos de ¹H RMN para el complejo (1).

Caracterización por RMN ¹H del complejo (2).

En el espectro de ¹H RMN los hidrógenos de los metilos de los grupos butilo muestran una señal triple en δ: 0.91 que integra para 9 hidrógenos. Los hidrógenos de los metilenos de los grupos butilo originan dos señales múltiples, una en el intervalo 1.24-1.41 ppm que integra para 12 hidrógenos que

corresponden a los hidrógenos H-6 y H-7 y otra en el intervalo 1.59-1.69 ppm asignada a los hidrógenos de los metilenos unidos al estaño.

Los hidrógenos de los metilenos de la piperidona adyacentes al grupo carbonilo se observan en δ : 2.58 (H-2) mientras que en δ : 4.41 aparece la señal correspondiente a los hidrógenos unidos al metileno vecino al nitrógeno (H-3), donde ambas señales integran para cuatro hidrógenos, respectivamente (Gráfico 2).

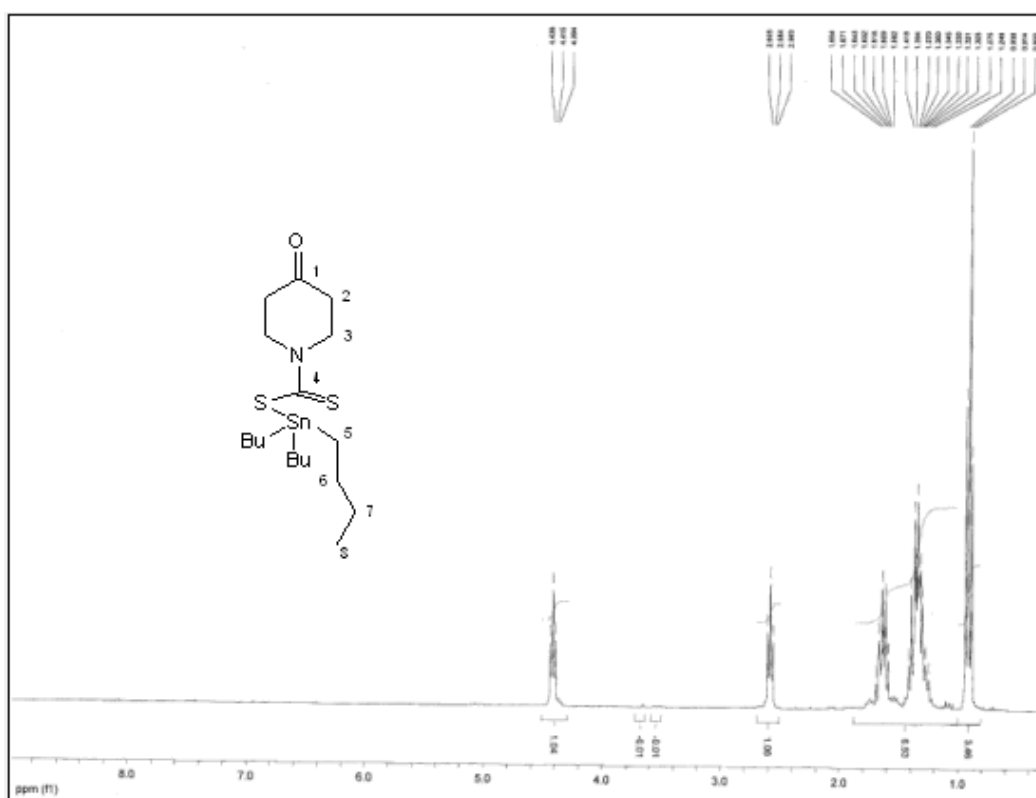


Gráfico 2. Espectro de ¹H RMN del complejo (2)

No. de hidrógeno	H-2	H-3	H-5	H-6 y H7	H-8
Desplazamiento (δ)	2.58 (t)	4.41(t)	1.59-1.69 (m)	1.24-1.41 (m)	0.91 (t)

Tabla 2. Datos de ¹H RMN para el complejo (2).

4.4 Caracterización por RMN ^{13}C del complejo (1).

En el espectro de ^{13}C RMN se observa una señal en 39.5 ppm que corresponde a los carbonos equivalentes ubicados en posición α al grupo carbonilo, en 50.4 ppm aparece la señal de los dos carbonos unidos al nitrógeno, en la región aromática se observan cuatro señales ubicadas en δ : 129.2, 128.5, 136.6 y 141.5.

En tanto que en 197.5 ppm se presenta la señal del carbono tiocarbonílico del grupo ditiocarbamato y en 204.8 ppm aparece la señal del carbonilo de cetona (Gráfico 3). ⁽³⁶⁾ En el experimento DEPT del complejo (1) no se presenta la señal en 141.5 ppm por lo que se asigna esta señal al carbono *ipso* como ocurre en el espectro de ^{13}C .

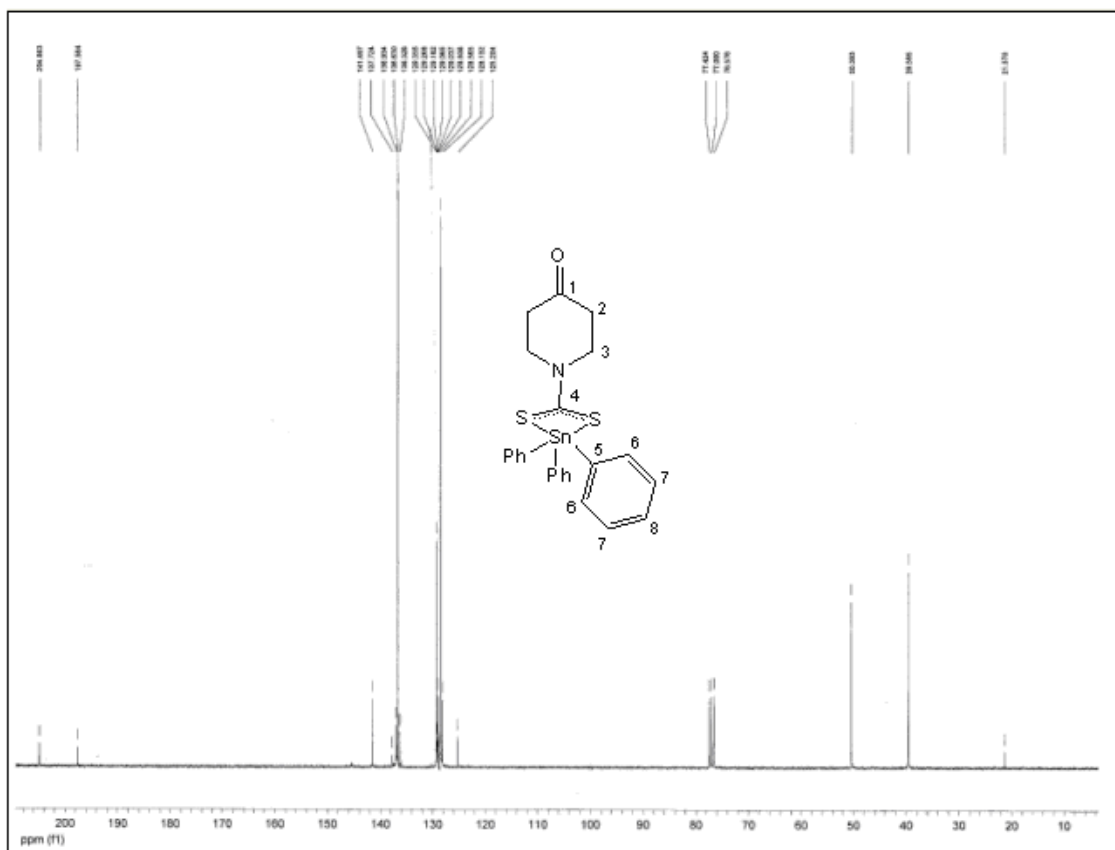


Gráfico 3. Espectro de ^{13}C RMN del complejo (1)

Caracterización por RMN ^{13}C del complejo (2)

El espectro de ^{13}C RMN muestra en δ : 13.2 la señal correspondiente a los carbonos de los metilos C-8, en δ : 17.1 aparece la señal de los carbonos C-7, en 26.5 ppm se presenta la señal de los carbonos C-6 y en 28.3 ppm se encuentra la señal de los carbonos unidos al estaño C-5. En δ : 39.4 aparece la señal para los carbonos adyacentes al grupo carbonilo, y en δ : 49.3 aparece una señal que corresponde a los carbonos unidos al nitrógeno.

Mientras que las señales que aparecen en δ : 199.3 y δ : 204.7 corresponden al carbono del grupo ditiocarbamato y al carbono del carbonilo de la cetona, respectivamente (Gráfico 4).⁽³⁶⁾

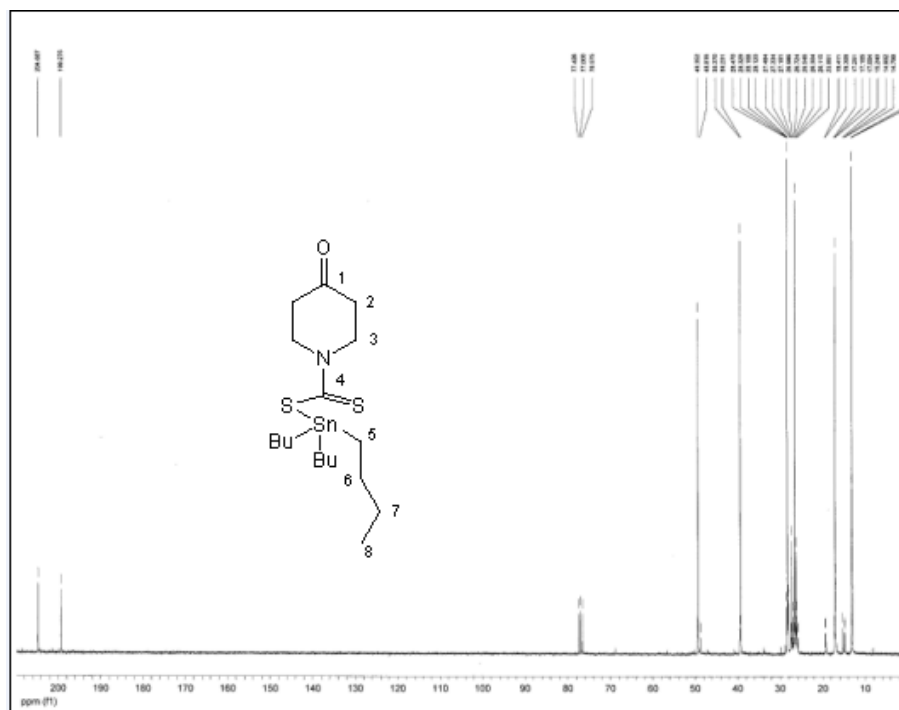


Gráfico 4. Espectro de ^{13}C RMN del complejo (2)

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
Complejo 1	204.8	39.5	50.4	197.5	141.5	136.6	128.5	129.2
Complejo 2	204.7	39.4	49.3	199.3	28.3	26.5	17.1	13.2

Tabla 3. Datos de ^{13}C RMN para los complejos (1) y (2).

4.5 Espectroscopía IR.

En el complejo (1) y (2) se observa una banda intensa en 1720 cm^{-1} y 1724 cm^{-1} respectivamente que corresponde a la vibración del (C=O); en el intervalo $1437\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas correspondientes a la vibración C-N y dos bandas en las regiones $998\text{-}992\text{ cm}^{-1}$ y $977\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración C-S, en tanto que la vibración Sn-C se observa en 448 cm^{-1} como una banda intensa para el complejo (1), (Gráfico 5) mientras que para el complejo (2) se observan dos bandas en 523.2 cm^{-1} y 594.4 cm^{-1} , respectivamente (Gráfico 6).

(37)

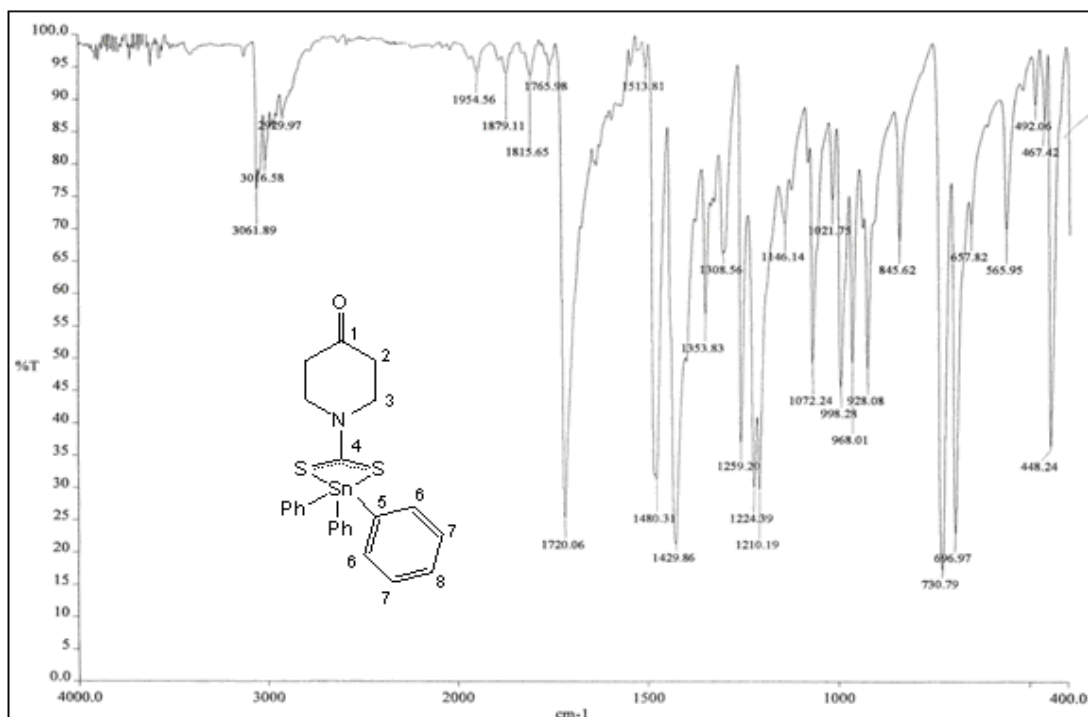


Gráfico 5. Espectro de IR del complejo (1).

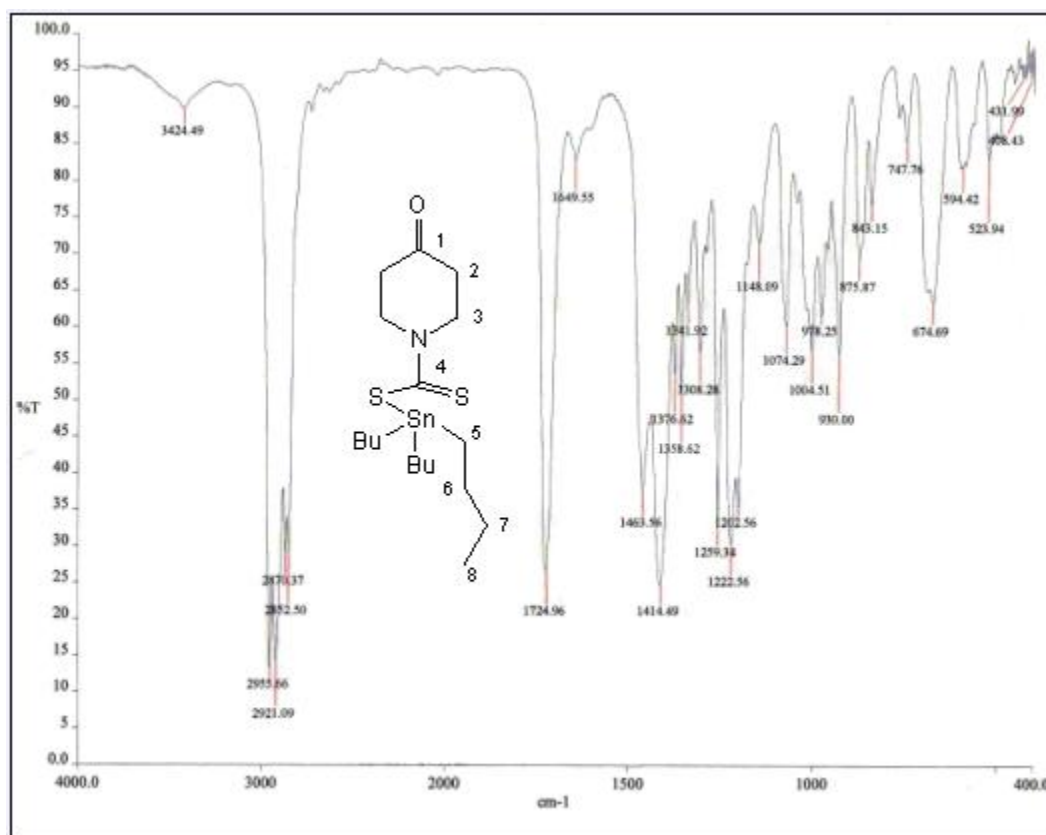


Gráfico 6. Espectro de IR del complejo (2)

Compuesto	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{Sn-C})$
Complejo 1	1720	1429	998	448
Complejo 2	1724	1414	930	594

Tabla 4. Datos de IR para los complejos (1) y (2).

4.6 Caracterización por RMN ^{119}Sn para los complejos (1) y (2).

Los valores del desplazamiento de la señal para el ^{119}Sn en los compuestos de organoestaño dependen del número de coordinación. Aunque los intervalos en el desplazamiento para el ^{119}Sn de los compuestos de organoestaño dependen también de la naturaleza de los sustituyentes unidos al centro metálico, se ha descrito en la literatura que los complejos pentacoordinados de estaño tienen un desplazamiento en el intervalo entre -90 y -330 ppm y para los tetracoordinados el intervalo está entre +200 y -60 ppm. ⁽³⁸⁾

El desplazamiento químico del ^{119}Sn para el complejo (1) es de δ : -172.2 (Gráfico 7) por lo tanto el compuesto exhibe una geometría pentacoordinada en solución, mientras que para el complejo (2) el desplazamiento es de 34.5 ppm (Gráfico 8) lo que sugiere una geometría tetracoordinada para este compuesto.

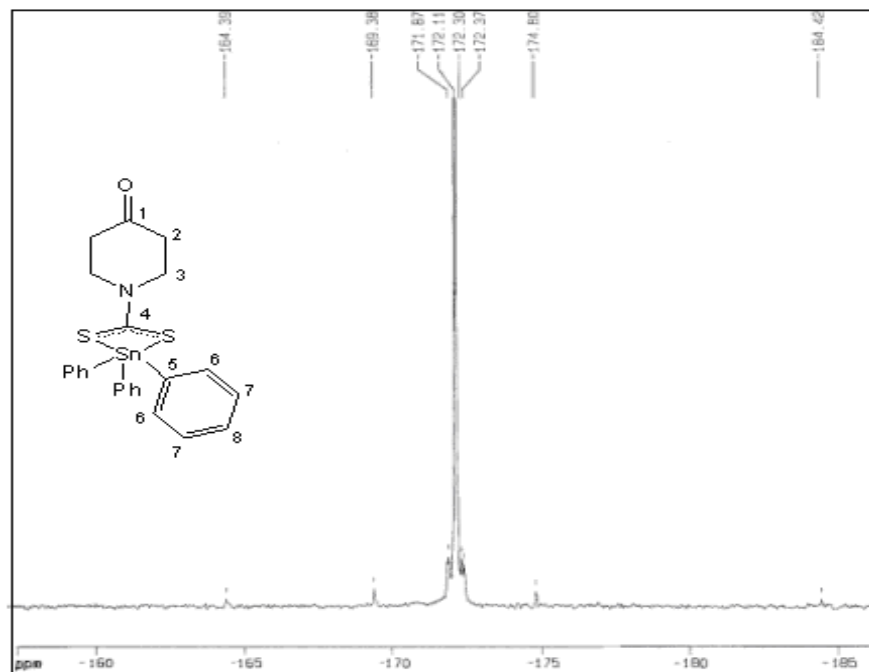


Gráfico 7. Espectro de ^{119}Sn RMN del complejo (1).

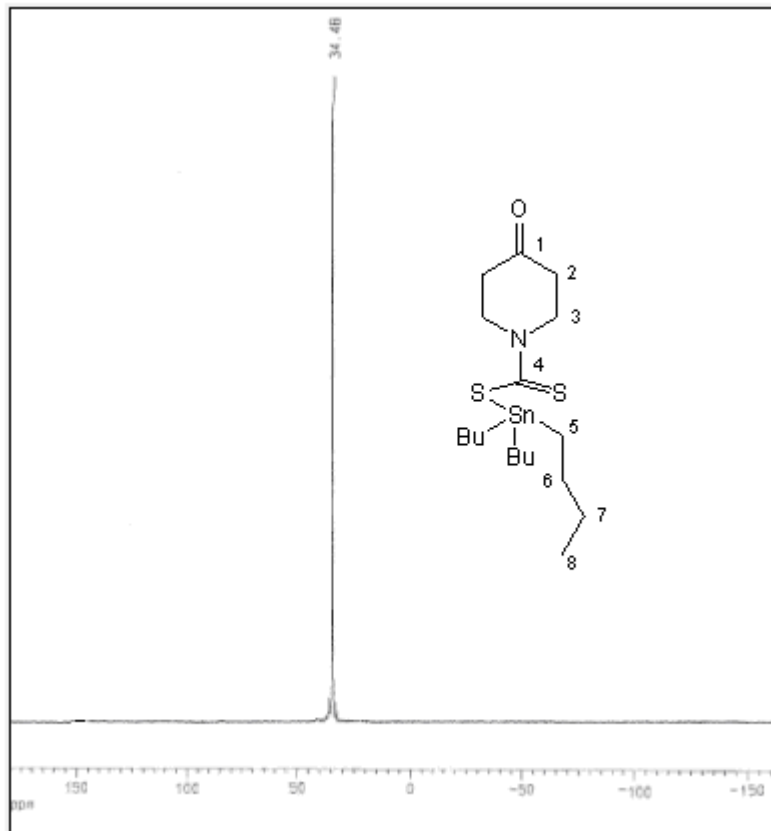


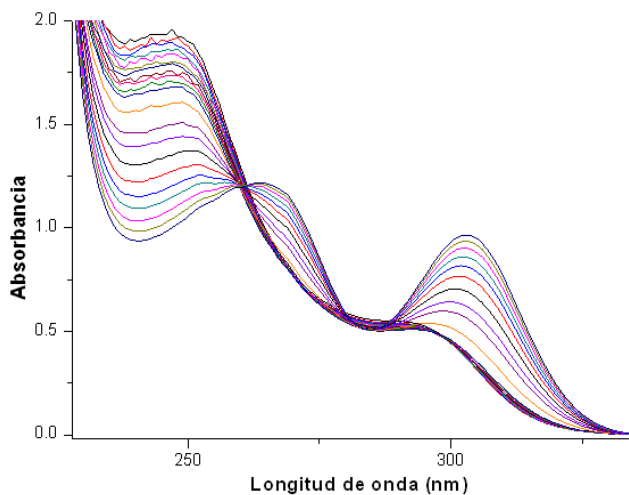
Gráfico 8. Espectro de ^{119}Sn RMN del complejo (2).

4.7 Estudios huésped-anfitrión de los complejos (1) y (2).

Para estudiar el comportamiento de los complejos (1) y (2) como anfitriones, se realizaron para cada uno, experimentos de reconocimiento aniónico mediante titulaciones con acetato de tetrabutilamonio y con cloruro de tetrabutilamonio, utilizando como disolventes: acetonitrilo, cloroformo y dimetilsulfóxido.

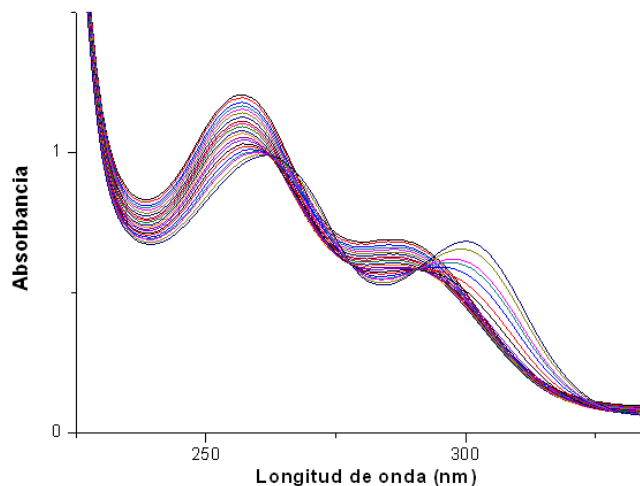
Los espectros de absorción UV-vis de los complejos (1) y (2) en acetonitrilo muestran bandas de absorción en $\lambda=248$ nm y $\lambda=292$ nm para el complejo (1) y en $\lambda=256$ nm y $\lambda=290$ nm para el complejo (2).

Las figuras 18 y 19 muestran los cambios en el espectro de absorción durante la titulación de los complejos (1) y (2) respectivamente, empleando como anión acetato de tetrabutilamonio (AcOTBA) y acetonitrilo como disolvente. En ambos casos la banda de máxima absorción se desplaza a un valor mayor de longitud de onda, aproximadamente a 300 nm.



Cambios del espectro de absorción (UV-Vis) durante la titulación del ditiocarbamato de trifenilestaño ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) con diferentes concentraciones de acetato de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en acetonitrilo.

Figura 18

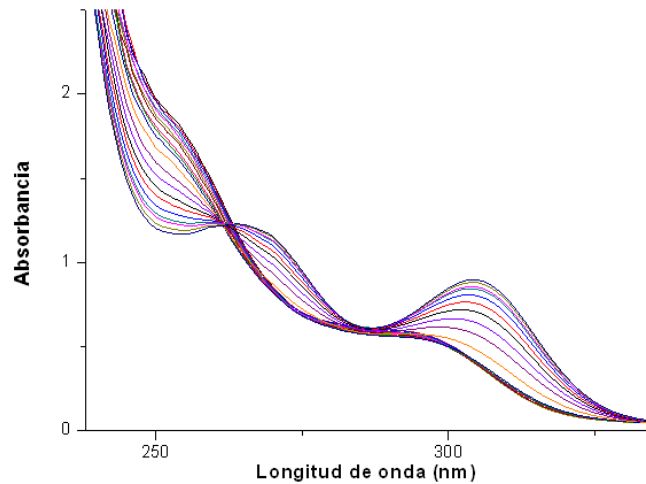


Cambios del espectro de absorción (UV-Vis) durante la titulación del ditiocarbamato de tributilestaño ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) con diferentes concentraciones de acetato de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en acetonitrilo.

Figura 19

Los espectros de absorción UV-vis de los complejos (1) y (2) en cloroformo muestran bandas de absorción en $\lambda=254 \text{ nm}$ y $\lambda=295 \text{ nm}$ para el complejo (1) y en $\lambda=257 \text{ nm}$ y $\lambda=290 \text{ nm}$ para el complejo (2).

Las figuras 20 y 21 muestran los cambios en el espectro de absorción durante la titulación de los complejos (1) y (2) respectivamente, utilizando como anión al acetato de tetrabutilamonio (AcOTBA) y cloroformo como disolvente. En ambos casos la banda de máxima absorción es desplazada a un valor mayor de longitud de onda, aproximadamente a 300 nm, este desplazamiento evidencia la interacción del anión acetato con los complejos (1) y (2).



Cambios del espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de trifenilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de acetato tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en cloroformo.

Figura 20

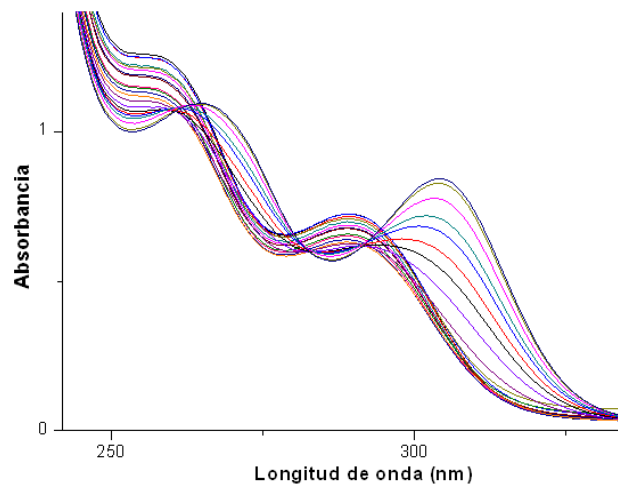
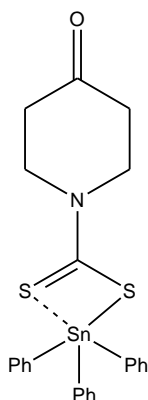


Figura 21. Cambios del espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de tributilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de acetato de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en cloroformo.

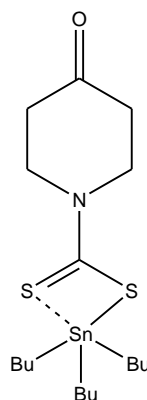
Por otro lado en de la titulación del complejo (1) y (2) utilizando como huésped al cloruro de tetrabutilamonio y como disolvente acetonitrilo o cloroformo, no se detectó afinidad alguna por el receptor aniónico ya que no se observa desplazamiento de las bandas de absorción, sólo se aprecia el incremento en la concentración del anión. Apéndice1 (Figuras 22-25).

Al realizar las titulaciones tanto del complejo (1) como del complejo (2) empleando acetato de tetrabutilamonio o cloruro de tetrabutilamonio en dimetilsulfóxido, se observa que ambos complejos son inestables, ya que este disolvente es fuertemente complejante lo que provoca ruptura del enlace Sn-S. Apéndice1 (Figuras 26 y 27).

Los cambios en los espectros de absorción observados durante las valoraciones del complejo (1) y (2) se resumen en la tabla 5:



Complejo (1)



Complejo (2)

Disolvente	Acetato de tetrabutilamonio	Cloruro de tetrabutilamonio
Acetonitrilo	Interacción	No hay interacción
Cloroformo	Interacción	No hay interacción
Dimetilsulfóxido	Descomposición	Descomposición

Tabla 5. Datos de titulación de UV-Vis

Las interacciones de los complejos (1) y (2) con el anión acetato son similares, sin embargo, para el complejo (1) las bandas en acetonitrilo y cloroformo son más marcadas debido a que los grupos fenilo ejercen un efecto inductivo atractor de electrones, lo que provoca que el estaño incremente su fuerza como ácido de Lewis e interaccione con mayor facilidad en presencia del huésped acetato.

El efecto inductivo atractor de electrones también influye en la forma en que coordina el ditiocarbamato con el estaño ya que este complejo tiene una estructura pentacoordinada como lo muestra el desplazamiento de la señal del estaño en el espectro de RMN de ^{119}Sn , es decir, los dos átomos de azufre se mantienen unidos al estaño.

Para el caso del complejo (2) la molécula posee grupos butilo que donan electrones por efecto inductivo al centro metálico, y sólo se observa una interacción débil con el anión acetato cuando se emplea como disolvente acetonitrilo o cloroformo. Los grupos unidos al estaño influyen en la coordinación al grupo ditiocarbamato como lo muestra el espectro de RMN ^{119}Sn del complejo (2) el desplazamiento de la señal muestra que se trata de un complejo tetracoordinado.

VI. CONCLUSIONES.

1. Se estableció una metodología fácil y eficiente para la preparación del ditiocarbamato de trifenilestaño (1) y del ditiocarbamato de tributilestaño (2) sin necesidad de aislar el ditiocarbamato de piperidona.
2. Los complejos (1) y (2) se caracterizaron por medio de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas.
3. Los desplazamientos químicos de la RMN de ^{119}Sn indican que en solución, el complejo (1) es pentacoordinado y el complejo (2) es tetracoordinado.
4. En un medio como el dimetilsulfóxido los complejos (1) y (2) sufren descomposición espontánea.
5. Los ditiocarbamatos obtenidos no interaccionan con el anión cloruro en los disolventes utilizados.
6. El ditiocarbamato de trifenilestaño se puede utilizar como receptor aniónico del acetato en medios como acetonitrilo y cloroformo.

VII. REFERENCIAS.

1. Rosselló Garau Carolina. 2006. Estudio teórico de las interacciones entre aniones y sistemas π . Tesis de doctorado. Universitat de les Illes Balears.
2. Christianson, D. W. Lipscomb. W. N. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 62.
3. Berg, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28,14.
4. Puglisi, J. D; Chen, L; Frankel, A. D. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 3680.
5. Beer, P; Cadman, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 131-132.
6. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
7. Lehn, J. M. *Science.* **1985**, 227, 849.
8. García, J.M. 2004, Burgos
www2.ubu.es/quim/quimorg/polimeros/divulgacion/compuestos%20corona.pdf
f.pdf.
9. Lenh Jean-Marie, *Supramolecular Chemistry concepts and perspectives*, Wiley –VCH, 1ª edición, 1995.
10. Kubota, M. *Radiochim. Acta.* **1993**, 63, 91.
11. Glidewell, C. *Chem. Br.* **1990**, 26, 137.
12. Guerrero Arroyo Eduardo. 2006. Métodos Rápidos de análisis para la determinación de aniones. Tesis de doctorado. Universidad de Granada.
13. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/fzamora/group/felix/tendencias/Doct_2.pdf.
14. Llinares, M; Powell, D; Bowman, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 57-58.
15. Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000** (199), 181–233.

16. Gleich, A; Schmidtchen, P. et. al. *J. Chem. Soc.* **1990**, 55.
17. Franck, B; Nonn, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795.
18. Schmidtchen, F; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609-1646.
19. Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1420.
20. Tamao, K; Hayashi, T. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 85.
21. Azuma, Y; Newcomb, M. *Organometallics.* **1984**, 3, 9.
22. Newcomb, M; Blanda, M. T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4261.
23. Beer, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 493-494.
24. Bühlmann, P; Pretsch, E; Bakker, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593.
25. Fluri, K; Koudelka, J; Simon, W. *Helv. Chim. Acta.* **1992**, 75 1012.
26. Selwyn, M.J. in *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*; Ed.J.J Zuckermann, ACS Washington, DC, 1976, 204-225.
27. Wuthier, U; Pham, H.V; Rusterholz, B; Simon, W. *Helv.Chim.Acta.* **1986**, 69, 1435.
28. Tsagatakis, J; Chaniotakis, N. *Helv. Chim. Acta.* **1999**, 82, 531-532.
29. Juárez, E; Huerta, J. et. al. *Inorg.Chem.* **2008**, 47,9806-9807.
30. Sedaghat, T; Goodarzi, K. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* **2007**, 2227-2228.
31. Musie,G; Farmer, P. J; Tuntulani, T; et. al. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2176.
32. Kana, A.T; Hibbert, T.G. et. al. *Polyhedron.* **2001**, 20, 2989- 22992.
33. Gómez, A; Cea, R. et. al. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 51-53.
34. Chauhan, H; Nagulu, S. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 538-540.
35. Huerta, J; Morales, M. et. al. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9874- 9875.
36. Holecek, J; Nadvornik, M; Handlir, K.J. *Orgamet. Chem.*1986,315,299

37. Shahzadi, S; Ali, S; Moazzam, H; Mohammad, F; Muhammad, A.
J. Organomet. Chem. **2006**, 691,1797-1798
38. Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 22, 57-58.

APÉNDICE 1.

TITULACION DE DITICARBAMATO DE TRIFENILESTAÑO CON CLORURO DE TETRABUTILAMONIO.

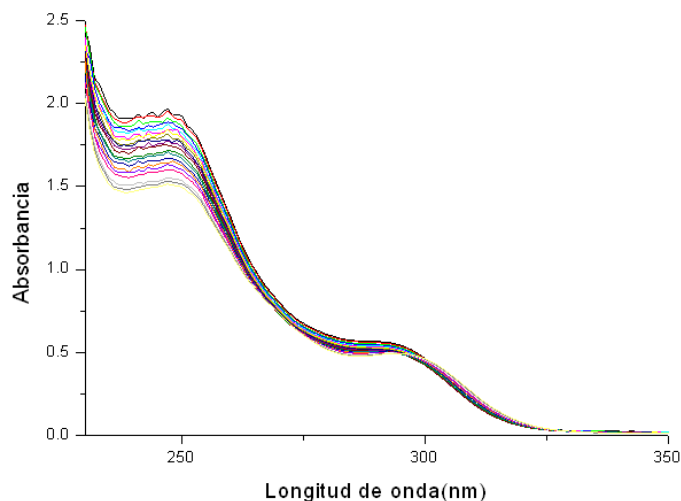


Figura 22. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de trifenilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de cloruro de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en acetonitrilo.

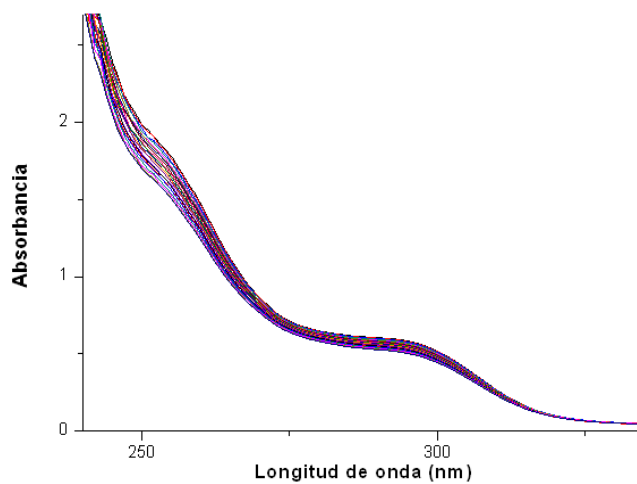


Figura 23. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de trifenilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de cloruro de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en cloroformo.

TITULACION DE DITICARBAMATO DE TRIBUTILESTAÑO CON CLORURO DE TETRABUTILAMONIO.

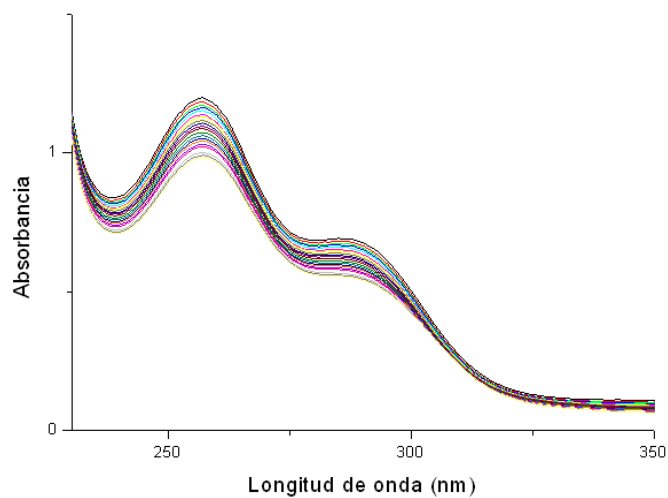


Figura 24. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de tributilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de cloruro de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en acetonitrilo.

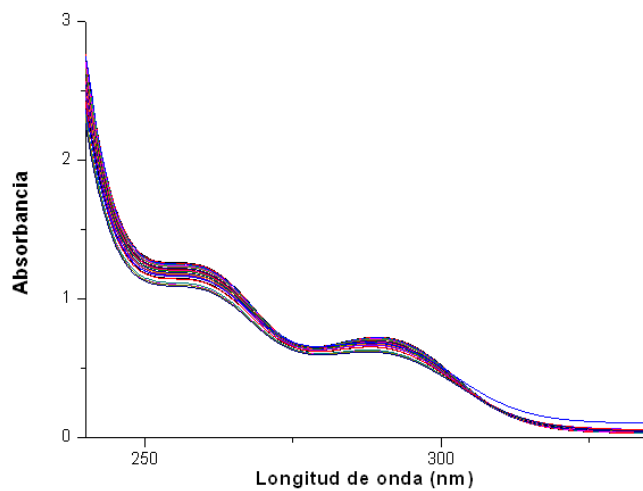


Figura 25. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de tributilestaño (1×10^{-4} M) con diferentes concentraciones de cloruro de tetrabutilamonio (0 a 0.605 M) en cloroformo.

DESCOMPOSICION DE LOS COMPLEJOS DE TRIFENILESTAÑO Y TRIBUTILESTAÑO EN DIMETILSULFOXIDO.

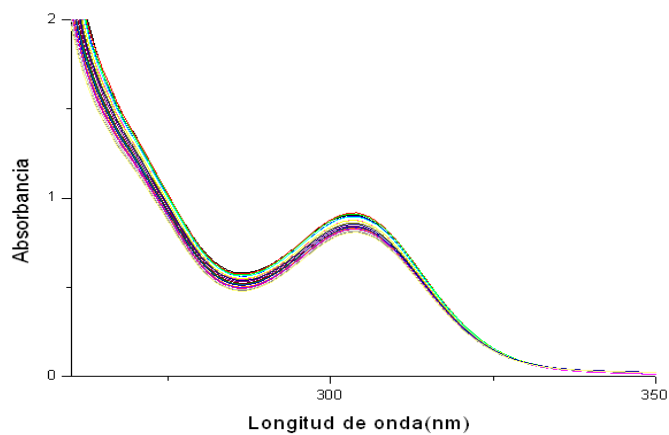


Figura 26. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de trifenilestano ($1 \times 10^{-4} M$) en dimetilsulfóxido.

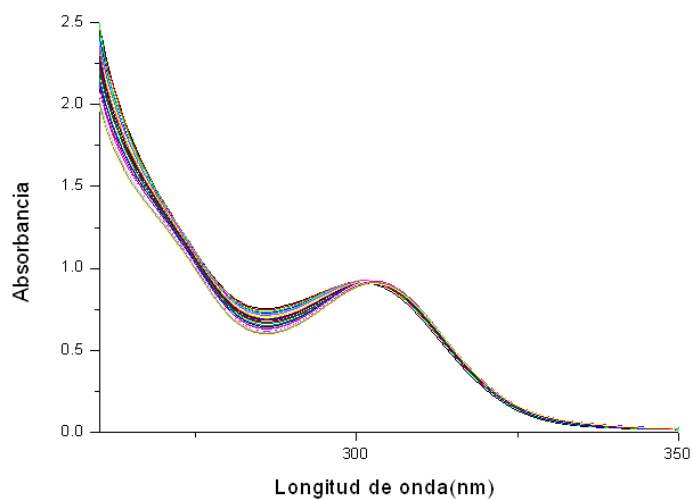


Figura 27. Espectro de absorción (UV-Vis) del ditiocarbamato de tributilestano ($1 \times 10^{-4} M$) en dimetilsulfóxido.