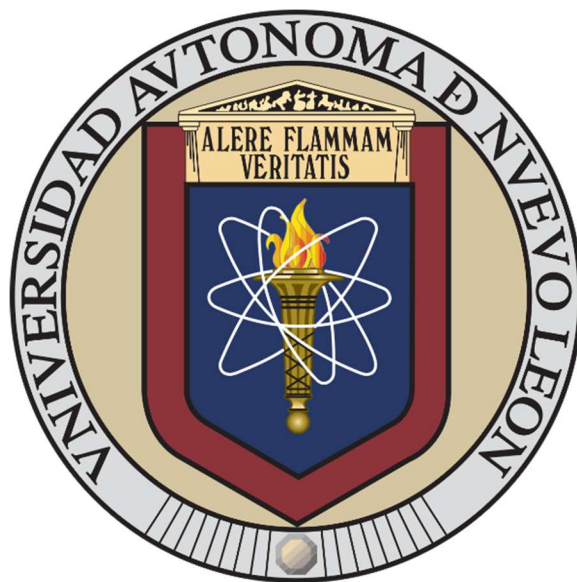


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS PENTACOORDINADOS DE
ORGANOESTAÑO(IV) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN
FLUORESCENTE DE METALES PESADOS**

POR:

ABRAHAM SAMAEL LÓPEZ MEDELLÍN

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN QUÍMICA
INDUSTRIAL

Junio 2025

Síntesis de nuevos compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV) con potencial aplicación en la detección fluorescente de metales pesados

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Abraham Samael López Medellín, con matrícula 1946544, como opción al grado de Licenciatura en Química Industrial.



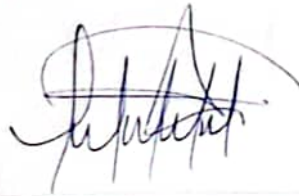
Presidente
Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro



Secretario
Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga



Vocal
Dr. Eugenio Hernández Fernández



Suplente
Dra. Zuleyma Martínez Campos



Subdirector Académico de Química Industrial
Dr. Israel Alejandro López Hernández

**Síntesis de nuevos compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV) con
potencial aplicación en la detección fluorescente de metales pesados**



Director

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro



Codirectora

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

Dedicatoria

*A mi madre, Elisa;
por entregarse completamente a mí, por amarme por sobre todas las cosas, por
cada sacrificio hecho en nombre de mis sueños, por ser mi guía en los días
oscuros y mi impulso en los de luz. Gracias por enseñarme, con tu ejemplo, que
más allá de lo académico, hay dos valores muy importantes en la vida: amor y
gratitud.*

*A mi hermano, Azael;
por crecer a mi lado y, al mismo tiempo, asumir, junto a mamá, el reto de ser mi
guía, apoyo y ejemplo. Priorizar mis sueños por encima de los tuyos, es un
verdadero acto de amor.*

*A mi abuela, Petra;
por amarme siempre como un retoño. Dondequiera que estés, espero estés
orgullosa de lo lejos que he llegado, pues siempre supiste cuánto amaba
aprender.*

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, de alguna manera, formaron parte de esta etapa tan significativa en mi vida. Cada uno, directa o indirectamente, aportó para que la culminación de esta tesis fuera un camino más llevadero y lleno de aprendizaje. Gracias a familiares y amigos formados durante este periodo en mi vida, por acompañarme en este recorrido.

En primer lugar, me gustaría agradecer profundamente a quienes, con su planeación, dirección y asesoría, hicieron posible que este proyecto avanzara a pesar de las dificultades que surgieron en el camino: al Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro y a la Dra. María Concepción García López. Su experiencia y trayectoria fueron clave para superar cada obstáculo. También agradezco al Dr. Eugenio y a la Dra. Susana, cuyos comentarios y correcciones enriquecieron tanto mi presentación como el escrito final. Y a todos los doctores que me guiaron durante la carrera, muchas gracias; todos ustedes fueron parte fundamental de mi trayectoria académica y formación como químico hoy en día.

Asimismo, agradezco a todo el grupo de investigación en el laboratorio, especialmente a los chicos de maestría, Iván, Coral, Nereida y Luis, quienes siempre estuvieron dispuestos a resolver mis dudas y acompañarme en los procedimientos y en la redacción de esta tesis. También agradezco a mis amigos y compañeros de tesis, incluyendo a Aurora, Felipe, Pedro y a todos los estudiantes del Laboratorio de Química Industrial. Sin duda, juntos crecimos, enfrentamos retos, practicamos y aprendimos; fuimos un apoyo constante unos para otros en cada paso.

A mis amigos de la carrera, Estibaliz, Veronika, Eugenio, Victor y Abdeel, les agradezco de corazón. Durante estos cinco años compartimos momentos buenos y difíciles, y siempre me motivaron a buscar la excelencia. Gracias a ustedes aprendí a valorar los pequeños instantes de felicidad que se colaban entre tanto estrés académico. No pude pedir mejores compañeros; los llevo conmigo en corazón y memoria para siempre.

A mi novio, César, que llegó en el momento más importante de mi vida universitaria, le agradezco su presencia constante. A pesar de las limitaciones de tiempo y espacio inherentes al desarrollo de este proyecto, siempre estuvo pendiente de mi salud, bienestar y estabilidad. Su admiración por mi trabajo, su paciencia y comprensión me demostraron un amor genuino e incondicional. Sin duda, haces que mi alma se funda en ti.

Finalmente, un infinito agradecimiento a toda mi familia, especialmente a mi mamá Elisa y a mi hermano Azael. Ellos nunca dudaron de mí y siempre me impulsaron a ser mejor persona y estudiante. Mi madre, siempre atenta a mis preocupaciones, supo apoyarme de mil formas, desde lo más simple como los almuerzos, hasta el consuelo después de las largas jornadas en el laboratorio. Gracias por su paciencia, comprensión y ánimo en los momentos más difíciles. Aunque fui yo quien estudió, ellos estuvieron conmigo en cada desvelo, en cada logro y hoy celebran conmigo el fruto de este esfuerzo constante. De igual forma, agradezco a mis gatitos por su amor y compañía en las noches largas dedicadas a esta tesis.

Por último, agradezco a la vida y a la divinidad por permitirme llegar hasta aquí, para ver reflejado en este trabajo todo el sudor, las lágrimas y la dedicación que me trajeron hasta el final. Gracias, gracias, gracias...

Resumen

Abraham Samael López Medellín

Fecha de Graduación: Junio de 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **Síntesis de nuevos compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV) con potencial aplicación en la detección fluorescente de metales pesados**

Número de páginas: 59

Candidato para el grado de Licenciado en
Química Industrial

Área de Estudio: Síntesis de compuestos orgánicos fluorescentes

Propósito y Método del Estudio: La presencia de metales pesados en fuentes de agua representa un riesgo grave para la salud humana y el medio ambiente. Su detección eficiente es fundamental, pero los métodos analíticos tradicionales suelen ser costosos y no siempre son aplicables *in situ*. En este trabajo se sintetizaron dos nuevos compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV), **1a** y **1b**, mediante una reacción multicomponente en una sola etapa. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante RMN (^1H , ^{13}C y ^{119}Sn) y FT-IR. Finalmente, se evaluaron sus propiedades fotofísicas por espectroscopía UV-Vis y MFS, así como su interacción con catorce iones metálicos, incluyendo metales pesados, en solución acuosa, con el fin de explorar su utilidad como sensores fluorescentes para contaminantes metálicos.

Contribuciones y Conclusiones: Dos nuevos compuestos de diorganoestaño(IV), **1a** y **1b**, fueron sintetizados mediante una reacción multicomponente en una sola etapa, con altos rendimientos (73% y 87%, respectivamente). Las señales singuletes del protón de la imina a 8.83 ppm (**1a**) y 8.44 ppm (**1b**), junto con las constantes de acoplamiento al estaño de 44 Hz y 32 Hz, respectivamente, confirmaron la pentacoordinación de los compuestos. Los compuestos mostraron una absorción eficiente y desplazamientos de emisión mayores de 100 nm, favorables para sensado fluorescente. El compuesto **1a** destacó por su alta selectividad, con un aumento de la emisión ante K^+ y un apagado total con Cu^{2+} , evidenciando su potencial utilidad como sensor óptico de metales pesados. En contraste, **1b**, aunque presentó mayor emisión que **1a**, mostró menor respuesta en el sensado de iones metálicos bajo las mismas condiciones.



Director

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Análisis crítico	6
1.3. Aportación científica	6
1.4. Hipótesis	6
1.5. Objetivos	6
1.5.1. <i>Objetivo general</i>	6
1.5.2. <i>Objetivos específicos</i>	6
CAPÍTULO 2	8
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1. Química organometálica	8
2.2. Química del estaño	8
2.2.1. <i>Compuestos de organoestaño(IV)</i>	8
2.3. Bases de Schiff	9
2.3.1. <i>Síntesis de compuestos de organoestaño(IV) derivados de bases de Schiff</i>	9
2.3.2. <i>Síntesis por condensación</i>	10
2.4. Caracterización estructural	10
2.4.1. <i>Espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)</i>	10
2.4.2. <i>Resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	10
2.5. Caracterización fotofísica	11
2.5.1. <i>Espectroscopía de absorción molecular en la región ultravioleta-visible (UV-Vis)</i>	11
2.5.2. <i>Espectroscopía molecular de fluorescencia (MFS)</i>	12
2.6. Sensor molecular fluorescente	13
2.6.1. <i>Transferencia de energía</i>	13
2.6.2. <i>Transferencia de carga</i>	14
2.6.3. <i>Transferencia de electrones fotoinducida (PET)</i>	14
2.6.4. <i>Emisión Inducida por Agregación (AIE) y Extinción Causada por Agregación (ACQ)</i>	15
CAPÍTULO 3	16

3. MATERIALES Y MÉTODOS	16
3.1. Reactivos	16
3.2. Material y equipo	16
3.4. Síntesis de los compuestos 1a y 1b	17
3.4.1. <i>Síntesis del compuesto de organoestaño(IV) 1a</i>	17
3.4.2. <i>Síntesis del compuesto de organoestaño(IV) 1b</i>	18
3.5. Estudio de reconocimiento molecular de 14 iones metálicos	19
3.6. Disposición de residuos	19
CAPÍTULO 4	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1. Síntesis de los compuestos de organoestaño(IV) 1a y 1b	21
4.2. Caracterización estructural	22
4.2.1. <i>FT-IR</i>	22
4.2.2. <i>RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn</i>	23
4.3. Caracterización fotofísica	29
4.3.1. <i>UV-Vis</i>	29
4.3.2. <i>MFS</i>	30
4.4. Estudio de reconocimiento molecular de metales pesados	34
CAPÍTULO 5	37
5. CONCLUSIONES	37
APÉNDICES	39
REFERENCIAS	41

Lista de Tablas

Tabla 1. Disposición de residuos	20
Tabla 2. Parámetros de la caracterización estructural de los compuestos de organoestaño(IV) 1a y 1b	28
Tabla 3. Propiedades fotofísicas de los compuestos de organoestaño(IV) 1a y 1b	33

Lista de Esquemas

Esquema 1. Síntesis de los compuestos 4a y 4b de González-Hernández A <i>et al.</i> (2021).....	3
Esquema 2. Síntesis de los compuestos 6a y 6b de Sánchez Vergara ME <i>et al.</i> (2023).....	3
Esquema 3. Síntesis del compuesto 8 de Vinayak y Nayek (2019).....	4
Esquema 4. Síntesis del compuesto 12 de Singh N <i>et al.</i> (2018).....	4
Esquema 5. Síntesis del compuesto 14 de Kaur <i>et al.</i> (2022).	5
Esquema 6. Síntesis de los compuestos de organoestaño(IV) 1a y 1b	21

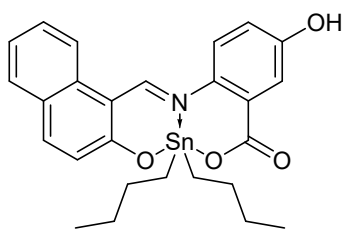
Lista de Figuras

Figura 1. Dos nuevos compuestos pentacoordinados 1a y 1b de organoestaño(IV).	2
Figura 2. Espectros de MFS de soluciones del compuesto 8 al añadir 1-5 equivalentes de iones Cu^{2+} (a) y Fe^{3+} (b).	4
Figura 3. Espectros de MFS de: a) compuesto 12 0.07 mM, al añadir gradualmente equivalentes de Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} 10 mM, y b) compuesto 12 0.14 mM, al añadir gradualmente equivalentes de Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} 10 mM.	5
Figura 4. Gráfico en 3D de la intensidad de fluorescencia del compuesto 14 0.1 mM a diferentes concentraciones de Pb^{2+}	6
Figura 5. Mecanismo de reacción general para la obtención de iminas (Bases de Schiff). 9	
Figura 6. Transiciones electrónicas más comunes en la región UV-Vis.....	12
Figura 7. Diagrama de Jablonski para los niveles energéticos de un sistema fotoluminiscente.	13
Figura 8. Mecanismo FRET y Dexter en MFS.	14
Figura 9. Estructura del compuesto de organoestaño(IV) 1a	17
Figura 10. Estructura del compuesto de organoestaño(IV) 1b	18
Figura 11. Espectro FT-IR del compuesto 1a	23
Figura 12. Espectro FT-IR del compuesto 1b	23
Figura 13. Espectro ^1H -RMN del compuesto 1a	25
Figura 14. Espectro ^1H -RMN del compuesto 1b	26
Figura 15. Espectro ^{13}C -RMN del compuesto 1a	27
Figura 16. Espectro ^{13}C -RMN del compuesto 1b	27
Figura 17. Espectro ^{119}Sn -RMN del compuesto 1a	28
Figura 18. Espectro ^{119}Sn -RMN del compuesto 1b	28
Figura 19. Espectros UV-Vis de los compuestos 1a y 1b	30
Figura 20. Espectros MFS de los compuestos 1a y 1b en MeOH.	31
Figura 21. Espectros MFS del compuesto 1a en MeOH y HEPES.	32
Figura 22. Espectros MFS del compuesto 1b en MeOH y HEPES.	32
Figura 23. Comparativa de los espectros UV-Vis y MFS del compuesto 1a en MeOH.	33
Figura 24. Comparativa de los espectros UV-Vis y MFS del compuesto 1b en MeOH.	33
Figura 25. Espectros MFS del sensado de iones metálicos con 1a	35
Figura 26. Espectros MFS del sensado de iones metálicos de 1b	36

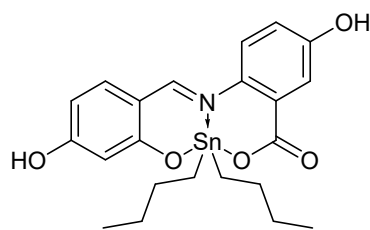
Lista de Apéndices

Apéndice A.	Mecanismo de reacción para la formación del compuesto 1a	39
Apéndice B.	Comparativa de la intensidad de emisión en el sensado de iones metálicos con 1a	40
Apéndice C.	Comparativa de la intensidad de emisión en el sensado de iones metálicos con 1b	40

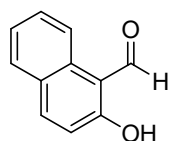
Lista de Estructuras



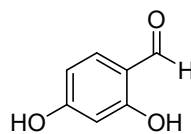
1a



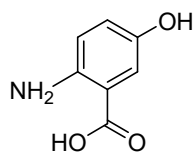
1b



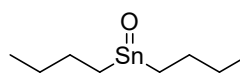
2



15



16



17

Abreviaturas y nomenclatura

Abreviatura	Nomenclatura	Abreviatura	Nomenclatura	Abreviatura	Nomenclatura
ppm	Partes por millón	Δ	Reflujo	M+2	Isótopo M más dos
nM	Nanomolar (10^{-9})	ACQ	Extinción de emisión causada por agregación	<i>m</i>	Multiplete (RMN)
$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Unidades del coeficiente de absortividad molar	AIE	Emisión inducida por agregación	<i>s</i>	Singlete (RMN)
%	Porcentaje	ICT	Transferencia de carga intramolecular	<i>t</i>	Triplete (RMN)
mmol	Milimoles	PET	Transferencia de electrón fotoinducida	<i>dd</i>	Doble doblete (RMN)
h	Horas	FRET	Transferencia de energía por resonancia de fluorescencia	<i>td</i>	Triplete de dobletes (RMN)
v/v	Relación volumen sobre volumen	PCT	Transferencia de Carga Fotoinducida	DMSO	Dimetilsulfóxido
mL	Mililitros	Pb^{2+}	Plomo(II)	DMSO- d_6	DMSO deuterado
M	Molaridad (mol/L)	Sn^{4+}	Estaño(IV)	MeOH	Metanol
μL	Microlitros (10^{-6} L)	Sn	Estaño	EtOH	Etanol
g/mol	Gramos por mol	F^{-}	Ion fluoruro	AcOEt	Acetato de etilo
cm	Centímetros	MnO_4^{-}	Ion permanganato	ACN	Acetonitrilo
cm^{-1}	Número de onda	Cu^{2+}	Cobre(II)	$CHCl_3$	Cloroformo
Å	Ångstrom (10^{-10} m)	Fe^{3+}	Hierro(III)	CH_2Cl_2	Diclorometano
μm	Micrómetros	Fe^{2+}	Hierro(II)	Me_2CO	Acetona
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible	Cd^{2+}	Cadmio(II)	Et_2O	Éter dietílico
MFS	Espectroscopía molecular de fluorescencia	Ni^{2+}	Níquel(II)	Hex	Hexano
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	Co^{2+}	Cobalto(II)	$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
1H -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón	Cr^{3+}	Cromo(III)	H_2O	Agua
^{13}C -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono	Mn^{2+}	Manganeso(II)	Tol	Tolueno
^{119}Sn -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de estaño	Zn^{2+}	Cinc(II)	HEPES	Buffer biológico
DART-HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución con análisis directo en tiempo real	Hg^{2+}	Mercurio(II)	C=O	Carbonilo
COSY	Espectroscopía de correlación	K^{+}	Potasio(I)	C=N	Imina/ grupo azometino
HSQC	Coherencia de Cuántico Sencillo Heteronuclear	Ca^{2+}	Calcio(II)	C-O	Enlace carbono-oxígeno
HMBC	Correlación Heteronuclear de Múltiples Enlaces	NaCl	Cloruro de sodio	C-N	Enlace carbono-nitrógeno

TLC	Cromatografía en capa fina	Ce ³⁺	Cerio(III)	C-C	Enlace carbono-carbono
ATR	Reflectancia total atenuada	Al ³⁺	Aluminio(III)	C-H	Enlace carbono-hidrógeno
FID	Detector de ionización de llama	Pb(NO ₃) ₂	Nitrato de plomo(II)	OH	Hidroxilo
EI	Impacto electrónico	±	Más/menos (error estándar o incertidumbre)	Sn-O	Enlace estaño-oxígeno
CI	Ionización química	(IV)	Estado de oxidación 4+	<i>orto</i>	Posición 1,2 en anillos aromáticos
TOF	Tiempo de vuelo	δ	Desplazamiento químico, posición delta	<i>meta</i>	Posición 1,3 en anillos aromáticos
APCI	Ionización química a presión atmosférica	γ	Posición Gamma	S ₀	Estado base singlete
π→π*	Transición de orbital π (pi) a orbital π* (pi antienlace)	α	Posición Alfa	S ₁	Primer estado excitado singlete
n→π*	Transición de orbital no enlazante a orbital π*	β	Posición Beta	T ₁	Primer estado excitado triplete
n→σ*	Transición de orbital no enlazante a orbital σ* (sigma antienlace)	TMS	Tetrametilsilano	<i>et al.</i>	y colaboradores
σ→σ*	Transición de orbital σ a orbital σ*	J	Constante de acoplamiento	push-pull	Sistemas con donador y aceptor de electrones
λ _{abs}	Longitud de onda de absorción	Hz	Hertz	μM	Micromolar (10 ⁻⁶ M)
λ _{em}	Longitud de onda de emisión	MHz	Megahertz	(I)	Estado de oxidación 1+
λ _{ex}	Longitud de onda de excitación	m/z	Relación masa/carga	(II)	Estado de oxidación 2+
SS	Desplazamiento Stokes	M+1	Isótopo M más uno	(III)	Estado de oxidación 3+

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados representan una amenaza para la salud y el medio ambiente, los cuales provienen de fuentes naturales y antropogénicas, como la minería, la industria, la erosión y las erupciones volcánicas (1). Al ingresar en los ciclos biogeoquímicos, contaminan cuerpos de agua consumidos por seres vivos, incluidos los humanos (2). En un estudio realizado en Cerritos, San Luis Potosí, México, cerca de la mina Guaxcamá, se encontró que el arsénico en el agua subterránea alcanzó niveles de 40.9 ± 1.4 a 576.0 ± 1.0 ppm, superando el límite permitido para agua potable, de 10 ppm (3). La exposición a estos elementos puede generar graves efectos en la salud: por ejemplo, el plomo induce estrés oxidativo y afecta las enzimas (4), el mercurio impacta el sistema nervioso y se bioacumula como metilmercurio (5), mientras que el cadmio, presente en fertilizantes y emisiones industriales, causa disfunción renal y osteoporosis (6). Por ello, es esencial contar con métodos eficaces para su identificación, especialmente en fuentes de agua potable.

Tradicionalmente, se ha recurrido a técnicas analíticas de laboratorio que, además de su detección, ofrecen alta precisión en la medición de la concentración de iones de metales pesados. Las técnicas electroquímicas y espectrofotométricas, como la voltamperometría cíclica, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, la absorción atómica (7), así como el uso de electrodos funcionales (8), son ampliamente utilizadas; sin embargo, estas técnicas enfrentan dificultades, como el empleo de calibraciones en los métodos, el efecto matriz de las muestras, el uso de personal altamente calificado, e incluso las aplicaciones *in situ*. En este contexto, las técnicas ópticas modernas, especialmente aquellas basadas en espectroscopía molecular de fluorescencia (MFS), se presentan como una alternativa innovadora por su capacidad para realizar detecciones de iones *in situ* con alta sensibilidad (9). Como evidencia, un estudio reciente realizó la síntesis de un nuevo material fluorescente basado en silicio funcionalizado con un derivado de borodipirrometano, cuyas nanopartículas alcanzaron un límite de detección de iones Pb^{2+} de hasta 155 nM en una muestra de agua del servicio público (10).

La fluorescencia, como técnica analítica, depende intrínsecamente de las propiedades estructurales de las moléculas emisoras. Factores como las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en ligandos aromáticos, el modelo "*push-pull*" entre grupos funcionales, la presencia de grupos donantes de electrones y la capacidad de transferencia de carga dentro de la molécula, son cruciales para determinar la eficiencia y las características de la emisión de luz (11). Para que una molécula exhiba fluorescencia detectable en presencia de analitos, es fundamental que presente un alto coeficiente de absorción molar (ϵ), típicamente superior a $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (12). Además, las longitudes de onda de absorción (λ_{abs}) y emisión (λ_{em}) deben estar dentro de rangos específicos, preferiblemente entre 300 y 500 nm para la absorción y entre 400 y 600 nm para la emisión, con un desplazamiento de Stokes (SS) de al menos 100 nm para evitar la superposición de señales en los espectros (13).

Dentro del vasto campo de los materiales moleculares que cuentan con las mencionadas propiedades fluorescentes, los compuestos de organoestaño(IV) destacan por sus propiedades únicas, los cuales se sintetizan mediante la reacción de condensación entre bases de Schiff y sales de estaño(IV), mismas que constituyen en la mayoría de los casos estructuras aromáticas, lo que permite la obtención de estructuras con sustituyentes que favorecen la formación de sistemas conjugados (14). Las síntesis se caracterizan por su eficiencia, llevándose a cabo en una sola etapa por multicomponentes con rendimientos superiores al 80%, generando únicamente agua como subproducto (15). Estos compuestos

presentan una notable estabilidad térmica y química en medios acuosos (16), así como propiedades emisivas tanto en estado sólido como en solución (17), lo que ha impulsado su aplicación en diodos emisores de luz orgánicos (18), tinción de fibras de seda para fines biomédicos (19), imágenes celulares (20), así como agentes antitumorales (21), antimicrobianos (22) y catalizadores (23).

Se ha establecido que el átomo de estaño en estos complejos actúa como un ácido de Lewis, cuya selectividad y afinidad hacia aniones, tanto individuales como simultáneos (como F^- y MnO_4^-), puede ser controlada y cuantificada. No obstante, su interacción con iones metálicos sigue siendo un área de investigación en desarrollo (24). En el ámbito de la quimiodetección, la unión del analito (anión) al receptor (complejo organometálico) ocurre a través de interacciones electrostáticas, dipolares o enlaces de hidrógeno, lo que puede activar o desactivar la fluorescencia del sensor molecular, en este caso, del compuesto de organoestaño(IV) (25). Aunque el uso de compuestos hipercoordinados de Sn como quimiosensores de iones metálicos aún se encuentra en una fase temprana de estudio, sus propiedades ópticas han demostrado un gran potencial para la detección de metales pesados de importancia clínica y ambiental (26).

Con base en lo expuesto previamente, y considerando que los complejos de organoestaño(IV) poseen propiedades fluorescentes, sitios de reconocimiento para interacciones con aniones y cationes, métodos de síntesis efectivos, así como estabilidad en el agua, la presente propuesta de investigación se enfocó en la síntesis, caracterización estructural y determinación de las propiedades fotofísicas de dos nuevos compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV), como se muestran en la **Figura 1**, que se perfilan como una solución innovadora para el sensado fluorescente de metales pesados en medio acuoso.

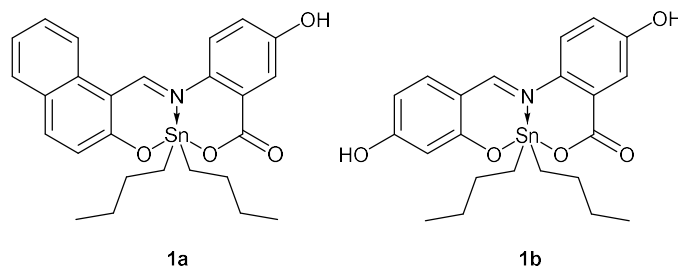
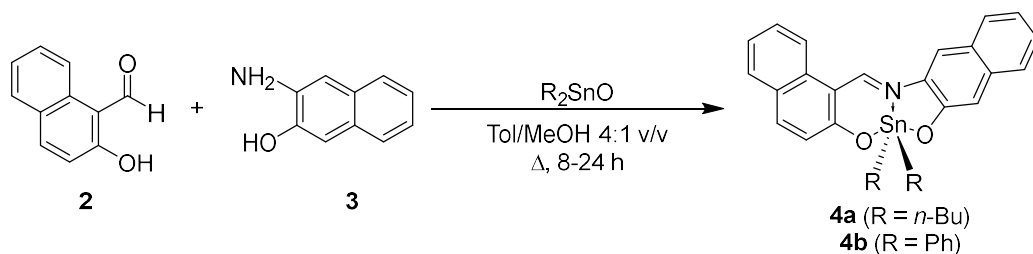


Figura 1. Dos nuevos compuestos pentacoordinados **1a** y **1b** de organoestaño(IV).

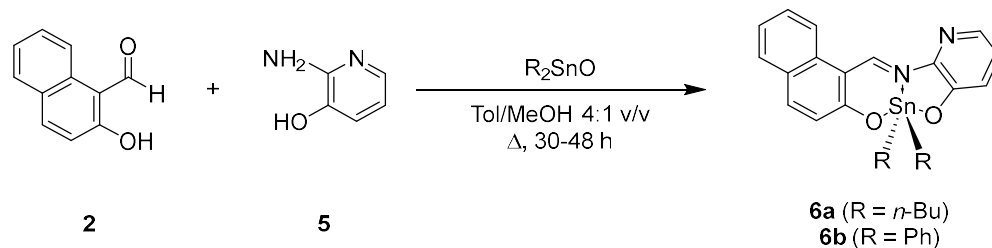
1.1. Antecedentes

En 2021, González-Hernández *et al.* (27) sintetizaron seis nuevos complejos pentacoordinados de organoestaño(IV) en un solo paso por reacción de condensación, equimolar y por multicomponente. Entre los derivados se obtuvieron los compuestos **4a** y **4b** (**Esquema 1**), a partir de 0.31 mmol de 2-hidroxi-1-naftaldehído (**2**), 3-amino-2-naftol (**3**), así como óxido de dibutilestaño(IV) y difenilestaño(IV), respectivamente, como sólidos rojos con un rendimiento del 72 y 73%, respectivamente. Ambos presentaron tres bandas de absorción en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) en el rango de 200-460 nm, teniendo a 227 nm el ϵ más alto de $5.668 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ para el producto **4a**, mientras que el producto **4b** tuvo el ϵ más alto de $7.137 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Entre las condiciones de reacción se encuentra el uso del sistema tolueno/metanol 4:1 v/v y el tiempo de reacción en reflujo de 8 y 24 h para los compuestos **4a** y **4b**, respectivamente.



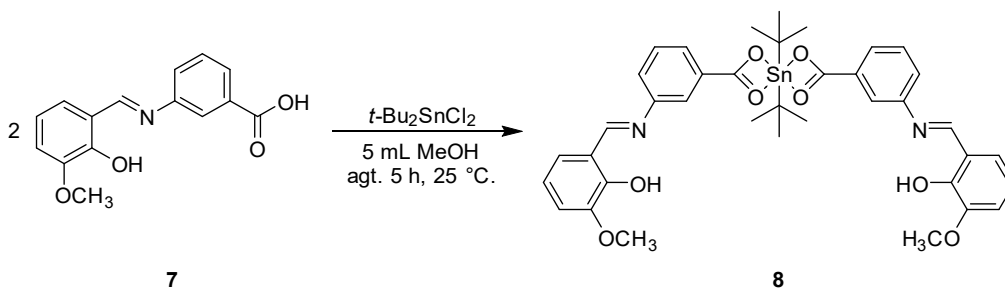
Esquema 1. Síntesis de los compuestos **4a** y **4b** de González-Hernández A *et al.* (2021).

En 2023, Sánchez-Vergara *et al.* (28) sintetizaron cuatro nuevos complejos de organoestaño(IV) y se exploró su uso en películas híbridas de grafeno. Para la formación en reacciones de un solo paso y por multicomponentes de los productos **6a** y **6b** (**Esquema 2**), se utilizaron cantidades estequiométricas en la relación 1:1:1 molar de 2-hidroxi-1-naftaldehído (**2**), 2-amino-3-hidroxipiridina (**5**), así como óxido de dibutilestaño(IV) para el compuesto **6a** y difenilestaño(IV) para **6b**, obteniéndose un sólido café en ambos casos. En el espectro de absorción UV-Vis del compuesto **6b**, se obtuvieron cuatro bandas de absorción, de las cuales a 219 nm el ϵ fue de $7.723 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y a 481 nm fue de $2.149 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Se obtuvo el rendimiento químico más alto de 57% para el compuesto **6b**, mientras que los tiempos de reacción fueron de 30 h para el compuesto **6a** y 48 h para **6b** en reflujo, utilizando en ambos un sistema tolueno/metanol 4:1 v/v.



Esquema 2. Síntesis de los compuestos **6a** y **6b** de Sánchez Vergara ME *et al.* (2023).

En 2019, Vinayak y Nayek realizaron la síntesis de cuatro nuevos compuestos carboxilatos de organoestaño con reconocimiento selectivo hacia iones metálicos en solución (24). El compuesto **8** (**Esquema 3**) se obtuvo como un sólido naranja a partir del ligando **7** y dicloruro de terbutilestaño(IV) en la relación molar 2:1, usando 5 mL de metanol como solvente, bajo agitación por 5 h y con un rendimiento químico del 90%. Al añadir de 1 a 5 equivalentes de iones Cu^{2+} a una solución $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ del compuesto **8** (**Figura 2**) en el sistema diclorometano/metanol (1:9), se observó una nueva banda de absorción a 406 nm; además, al agregar iones Fe^{3+} , se desarrollaron dos nuevas bandas alrededor de 354 nm y 619 nm. Los estudios de RMN- ^1H en DMSO- d_6 confirmaron la interacción del compuesto **8** con los iones metálicos, observándose que la señal del protón fenólico a 13.01 ppm desaparecía en presencia de Cu^{2+} y Fe^{3+} , lo que indica una interacción significativa a través de los sitios donadores de oxígeno del grupo fenólico. En contraste, la adición de otros iones como Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , entre otros, no provocó cambios en el espectro de RMN, sugiriendo una menor afinidad de estos metales hacia el complejo.



Esquema 3. Síntesis del compuesto **8** de Vinayak y Nayek (2019).

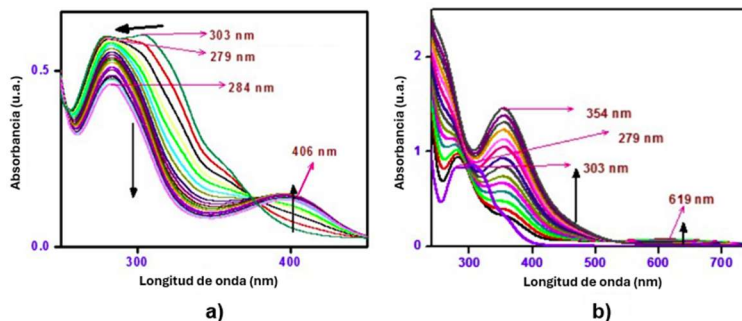
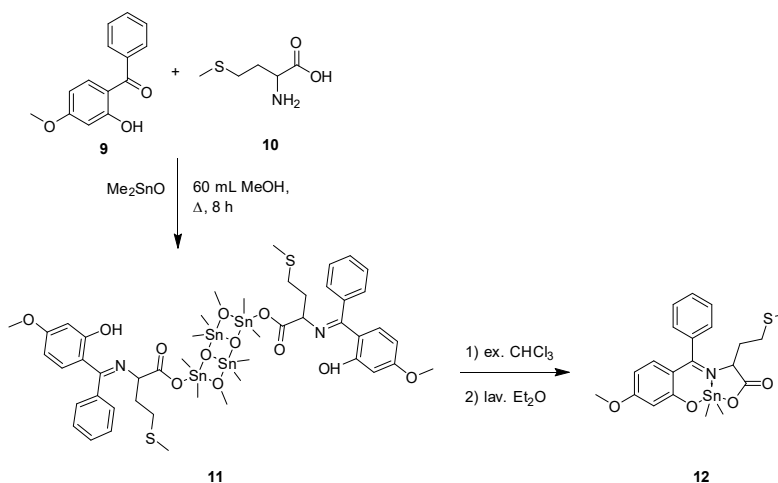


Figura 2. Espectros de MFS de soluciones del compuesto **8** al añadir 1-5 equivalentes de iones Cu^{2+} (a) y Fe^{3+} (b).

En 2019, Singh *et al.* (29) sintetizaron tres compuestos a partir de una condensación en un paso. De ellos, el compuesto **12** (**Esquema 4**) se sintetizó a partir de la cantidad 1.21 equimolar de óxido de dimetilestaño, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (**9**) y L-metionina (**10**). La síntesis se logró en reflujo de 8 h, empleando cloroformo para extracción, así como éter para los lavados del producto intermedio **11**, con un rendimiento final del 39%. Se reportó que el compuesto **12** tuvo una λ_{abs} a 365 nm y una λ_{em} a 475 nm. Para evaluar la interacción del compuesto **12** en solución frente a iones metálicos, se añadieron gradualmente 10 μL de soluciones de las sales metálicas 10 mM y se registraron los espectros de fluorescencia (**Figura 3**), donde se observó una desactivación de fluorescencia parcial con los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} a 475 nm, caso contrario a otros metales como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , los cuales presentaron el fenómeno de desactivación completa de fluorescencia.



Esquema 4. Síntesis del compuesto **12** de Singh N *et al.* (2018).

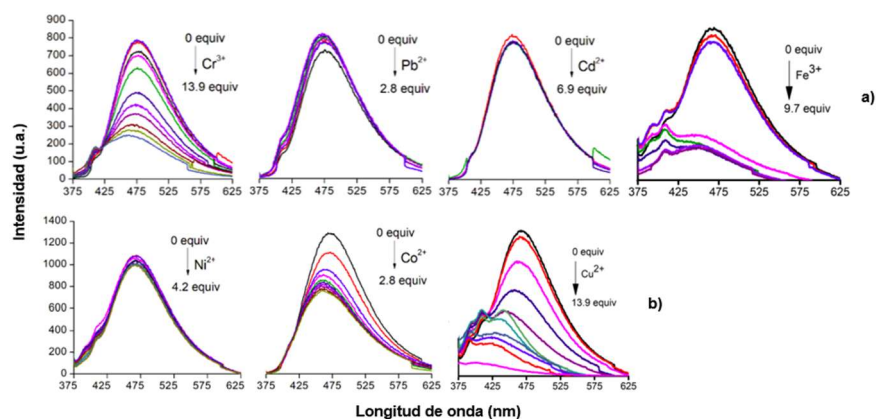
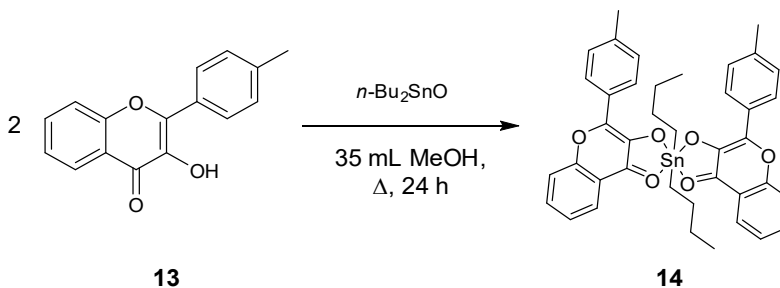


Figura 3. Espectros de MFS de: a) compuesto **12** 0.07 mM, al añadir gradualmente equivalentes de Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} 10 mM, y b) compuesto **12** 0.14 mM, al añadir gradualmente equivalentes de Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} 10 mM.

En 2022, Kaur *et al.* (30) describieron la síntesis y caracterización de seis compuestos de organoestaño(IV) derivados de 3-hidroxicromen-4-ona y oxisales de estaño(IV). El compuesto **14** (**Esquema 5**) se obtuvo mediante la reacción en relación 2:1 molar del ligando **13** con el óxido de dibutilestaño(IV), bajo reflujo durante 24 h con un rendimiento del 82%. Para la reacción se emplearon 35 mL de metanol como solvente y hexano para los lavados. El compuesto **14** mostró una detección eficaz de iones Pb^{2+} en un medio acuoso al exhibir un desplazamiento de 28 nm en la λ_{em} , originalmente a 455 nm, al añadir 50 μL de Pb^{2+} 10 mM a una solución de **14** 0.2 mM, mostrando además una intensidad mayor comparada a la generada por los otros metales.

Además, al agregar gradualmente 10 μL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 mM a una solución del compuesto **14** 0.1 mM, se observó un aumento en la intensidad de emisión de los espectros, lo que evidenció un efecto de activación de fluorescencia en el sensor (**Figura 4**). Esto permitió medir la detección de Pb^{2+} hasta 22.66 μM , mostrando buena linealidad con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.97. Los autores mencionan que el Pb^{2+} interactúa con la región rica en electrones en el núcleo del complejo, lo que favorece la formación de pseudo-micelas, provocando un efecto de agregación inducida por emisión (AIE) que restringe las vibraciones y rotaciones moleculares, reduciendo así los procesos de decaimiento no radiativo y aumentando la eficiencia de la emisión fluorescente.



Esquema 5. Síntesis del compuesto **14** de Kaur *et al.* (2022).

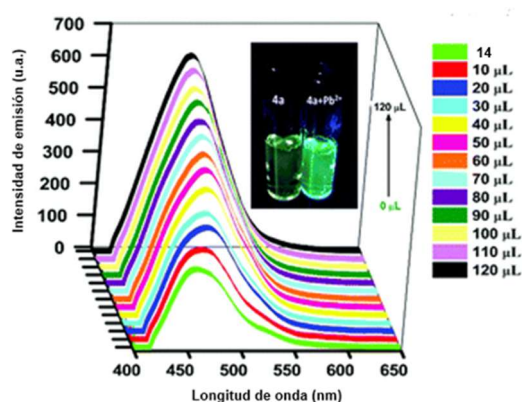


Figura 4. Gráfico en 3D de la intensidad de fluorescencia del compuesto **14** 0.1 mM a diferentes concentraciones de Pb^{2+} .

1.2. Análisis crítico

Los métodos actuales para sintetizar compuestos de organoestaño(IV) presentan tiempos de reacción prolongados, con bajos rendimientos en algunos casos. Por ende, se propone reducir el tiempo de reacción, y al mismo tiempo, mejorar el rendimiento. En cuanto a reactivos, los derivados de cloruro de estaño, sales altamente solubles y tóxicas para organismos acuáticos, se sustituye por oxisal de estaño que es insoluble en medio acuoso; la misma situación ocurre con tolueno, el cual se sustituye por acetonitrilo como solvente. Asimismo, hasta la fecha, no hay existencia de algún compuesto de diorganoestaño(IV) obtenido a partir de un derivado de ácido antranílico, por lo que se emplea el grupo hidroxilo como sustituyente que beneficie las propiedades de fluorescencia. Finalmente, dadas las propiedades fluorescentes de los compuestos de organoestaño(IV) y su afinidad estudiada en algunos metales como Cu^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} , sugiere que estos compuestos pueden actuar como sensores fluorescentes para otros metales pesados en solución acuosa, reflejándose en cambios de fluorescencia por activación o desactivación, según la interacción que presenten con los cationes.

1.3. Aportación científica

Dos nuevos complejos pentacoordinados de organoestaño(IV) con potencial aplicación en la detección fluorescente de iones de metales pesados.

1.4. Hipótesis

Al menos un compuesto pentacoordinado de organoestaño(IV), obtenido por medio de una síntesis por multicomponentes en un solo paso, presenta un rendimiento igual o superior al 80%, con potencial aplicación como sensor de encendido de fluorescencia en presencia de metales pesados.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Sintetizar dos nuevos materiales moleculares pentacoordinados de organoestaño(IV) para el sensado fluorescente de iones de metales pesados.

1.5.2. Objetivos específicos

- Sintetizar, mediante una reacción de condensación por multicomponentes en una sola etapa, dos nuevos materiales moleculares pentacoordinados de organoestaño(IV).

- Caracterizar los dos nuevos materiales moleculares pentacoordinados de organoestaño(IV) mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn y espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).
- Determinar las propiedades fotofísicas de los compuestos pentacoordinados de organoestaño(IV) resultantes mediante espectroscopía de absorción molecular UV-Vis y MFS en solución.
- Realizar el reconocimiento molecular de catorce iones metálicos mediante MFS, utilizando soluciones diluidas de los complejos pentacoordinados de organoestaño(IV).
- Analizar la utilidad de los compuestos de organoestaño(IV) como sensores moleculares después de la incorporación de iones metálicos en solución acuosa.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Química organometálica

Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen al menos un enlace covalente entre un átomo de metal y un átomo de carbono de un grupo orgánico. Estos compuestos combinan características de la química orgánica e inorgánica, lo que les confiere propiedades únicas en catálisis, síntesis de materiales y aplicaciones industriales (22). Los organometálicos pueden involucrar metales de transición (como Fe, Pt, Ti) o metales principales (como Sn, Al). Dependiendo del tipo de enlace y la estructura, pueden clasificarse en complejos de metales de transición, compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos, o sistemas hipercoordinados, como en el caso de algunos compuestos de organoestaño(IV) (23).

2.2. Química del estaño

El estaño, un elemento del grupo 14 de la tabla periódica, posee la configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^2$. Su estado de oxidación más común es en la forma tetravalente Sn^{4+} , ya que los compuestos divalentes Sn^{2+} frecuentemente se oxidan y tienden a adaptar la valencia del primero. El estaño metálico existe en dos alótropos: el β -estaño (blanco) es un metal plateado, conductor eléctrico, con estructura cúbica distorsionada; en contraste, el α -estaño (gris), estable por debajo de 10 °C, es un semiconductor con estructura tipo diamante. El estaño exhibe una reactividad moderada, siendo resistente al ataque de agua y ácidos diluidos (31).

En términos estructurales, el Sn^{2+} emplea principalmente los orbitales 5p para la formación de enlaces, dejando un par de electrones no compartidos en el orbital 5s, lo que le confiere una geometría angular en compuestos del tipo SnX , donde X es un ligando altamente electronegativo (como F o Cl), que limita la oxidación a Sn^{4+} . Por otro lado, el Sn^{4+} adopta una hibridación sp^3 , formando estructuras tetraédricas como SnX_4 . Sin embargo, su coordinación puede expandirse mediante el uso de orbitales d vacíos, particularmente los orbitales 5d, permitiendo la formación de complejos con geometrías más altas. La interacción con un quinto ligando induce la formación de una hibridación sp^3d , generando una geometría bipiramidal trigonal del tipo SnX_5 . Con seis ligandos, la hibridación se extiende a sp^3d^2 , formando estructuras octaédricas del tipo SnX_6^{2-} (32).

2.2.1. Compuestos de organoestaño(IV)

De este grupo de compuestos organometálicos, los compuestos de organoestaño son aquellos en los que al menos un sustituyente orgánico está unido a un átomo de estaño. Estos compuestos se clasifican principalmente en dos tipos según el estado de oxidación del estaño: organoestaño(II) y organoestaño(IV), siendo estos últimos los más comunes. Dependiendo del número de sustituyentes orgánicos, los compuestos de organoestaño(IV) se dividen en mono-, di-, tri- y tetra-organostaño, con la fórmula general $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ($n=1-4$), donde R representa un grupo orgánico (como un alquilo o arilo) y X un anión (como un halógeno, óxido, carboxilato, etc.) (33).

El tipo y número de sustituyentes orgánicos en los compuestos de organoestaño afectan significativamente sus propiedades. Por ejemplo, los grupos alquilo suelen incrementar la solubilidad en disolventes orgánicos y mejorar la estabilidad térmica y química, mientras que los grupos arilo pueden modificar la reactividad, las propiedades fluorescentes y la resistencia de los enlaces Sn-C (34). Hay diferentes medios de obtención de los complejos

de organoestaño(IV), los cuales dependen de los reactivos usados, la síntesis empleada y la generación de subproductos.

2.3. Bases de Schiff

Las bases de Schiff son compuestos formados por la condensación de aminas primarias con aldehídos o cetonas (**Figura 5**), en los que el grupo carbonilo (C=O) es reemplazado por un grupo imina o azometina (C=N). Estas bases pueden ser utilizadas como intermediarios en muchas rutas biológicas y como ligandos en síntesis orgánica para coordinar con metales a través del nitrógeno de la imina y grupos donadores presentes en el aldehído o cetona de partida, como oxígeno o azufre (35). Cuando se unen a los metales, pueden formar complejos en los que actúan como ligandos bidentados, tridentados o incluso tetradentados, dependiendo de la cantidad de átomos de coordinación disponibles en la estructura de la base de Schiff. Las bases de Schiff con sustituyentes arilos son más estables y fáciles de sintetizar, mientras que las que contienen sustituyentes alquilo son menos estables. La formación de estas bases es una reacción reversible que generalmente ocurre bajo catálisis ácida o básica, o mediante calentamiento, y puede ser impulsada por la eliminación de agua (15).

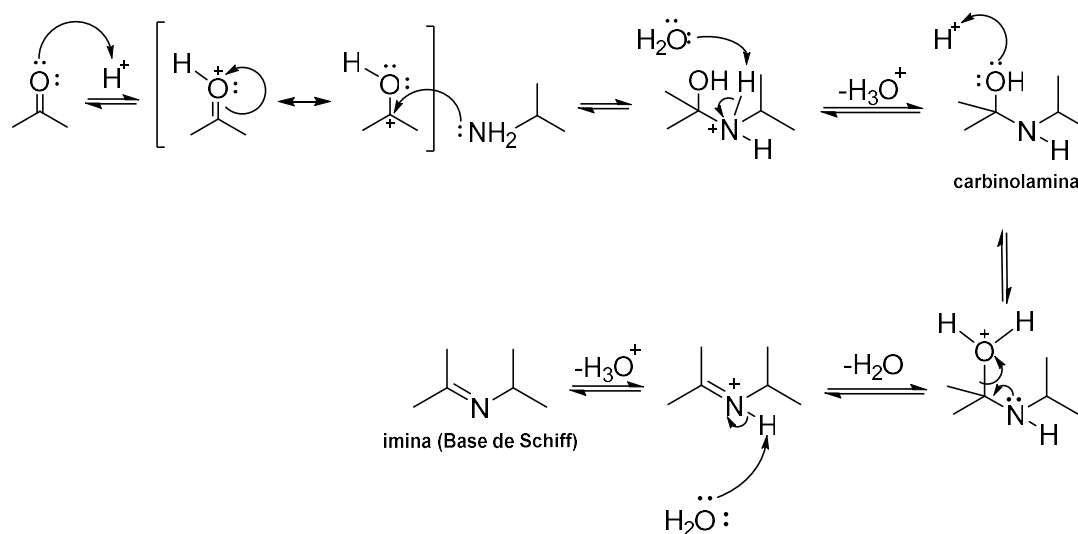


Figura 5. Mecanismo de reacción general para la obtención de iminas (Bases de Schiff).

2.3.1. Síntesis de compuestos de organoestaño(IV) derivados de bases de Schiff

Hay diferentes rutas para la síntesis de compuestos hipercoordinados de organoestaño(IV), los cuales se han obtenido principalmente de dos formas: como aductos, donde la unidad de organoestaño(IV) se une como puente a la base de Schiff, o mediante una reacción de sustitución entre sales de organoestaño(IV) y las bases de Schiff (15). Entre las reacciones de sustitución se tienen los siguientes procesos:

- Adición de soluciones metanólicas de haluros de organoestaño(IV) en soluciones de sales de sodio o potasio, de bases de Schiff, preparadas *in situ* (36).
- Por desprotonación con trietilamina, cuando el cloruro de organoestaño(IV) reacciona con bases de Schiff y el HCl generado en la reacción se elimina como clorhidrato de trietilamina (37).
- Mediante la reacción por condensación de óxidos de diorganoestaño(IV) o triorganoestaño(IV) con bases de Schiff, eliminando el agua por destilación (38).

2.3.2. Síntesis por condensación

La síntesis por condensación se logra al obtener agua como el único subproducto de una reacción. Se ha demostrado que las síntesis por el modelo C pueden lograrse a partir de una síntesis por plantilla, también conocida como síntesis en un paso, donde los complejos se sintetizan sin aislar las bases de Schiff mediante la interacción de aldehídos, aminas y compuestos metálicos en una reacción de un solo paso, conocido como reacción por multicomponentes (39). De este modo, el átomo de estaño actúa como plantilla catalizando la reacción y, al mismo tiempo, participando como centro del complejo. Se ha reportado que el rendimiento mejora significativamente (75-94%) al agregar secuencialmente los reactivos en solventes mixtos y bajo reflujo, con diferentes grados de coordinación (desde cinco hasta siete), donde la adición de metanol puede favorecer a la estructura final del complejo (35).

2.4. Caracterización estructural

2.4.1. Espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético, que se expresa en longitud de onda (micras) o más comúnmente en número de onda (cm^{-1}), siendo la región más útil para los químicos orgánicos de 2.5 a 15 μm , o bien, de 4,000 a 667 cm^{-1} . Para que ocurra la absorción, el momento dipolar de la molécula debe ser diferente a cero; de modo que las vibraciones generadas puedan ser de estiramiento entre longitudes de enlace (simétrico o asimétrico) o de flexión entre ángulos de enlace (como tijeras, balanceo, oscilación y torsión). Las bandas de absorción en un espectro infrarrojo permiten identificar grupos funcionales y enlaces presentes en la molécula, como grupos hidroxilo, amino, aldehídos y cetonas, o grupos aromáticos, por mencionar algunos ejemplos. Asimismo, la región de huella digital en un espectro IR, que se encuentra por debajo de 1,500 cm^{-1} , es única para cada compuesto y contiene bandas de absorción causadas por vibraciones de flexión en los enlaces C-C, C-O y C-N (40, 41).

2.4.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se utiliza para determinar la estructura molecular de los compuestos, identificando los átomos presentes y su disposición. Este proceso se basa en la absorción de radiofrecuencias cuando los núcleos atómicos interactúan con un campo magnético externo. Para ello, se emplean isótopos de número impar, como ^1H , ^{13}C o ^{119}Sn , que cuenten con un espín nuclear no nulo ($1/2$) y puedan generar señales detectables. Al exponer los núcleos a pulsos de radiofrecuencia, sus espines se excitan, generando una señal de decaimiento libre de inducción (FID), que luego se digitaliza y convierte en un espectro mediante la transformada de Fourier (40).

El espectro obtenido en ^1H -RMN, el cual estudia al isótopo ^1H , refleja dos efectos principales: el desplazamiento químico (δ) y el desdoblamiento espín-espín. El desplazamiento químico, se observa como una variación en la posición de los picos a lo largo del eje horizontal del espectro, de 0 a 12 ppm, debido a que los protones en diferentes entornos químicos experimentan diferentes desplazamientos. Para cuantificar con precisión, se utiliza un patrón interno, como el tetrametilsilano (TMS), a 0 ppm. El desdoblamiento espín-espín, producto de la interacción entre los espines de los núcleos vecinos, genera múltiples picos en el espectro y permite inferir la cantidad y proximidad de los protones adyacentes a cierto núcleo. Finalmente, la constante de acoplamiento (J) es la distancia entre estos picos en hertzios (Hz) y depende de la cantidad de protones acoplados (40, 42).

La ^{13}C -RMN, que se centra en el estudio del isótopo ^{13}C , tiene la ventaja de proporcionar información detallada sobre la conectividad de los átomos de carbono, a pesar de que la señal es más débil que la de la RMN- ^1H . La resonancia de los núcleos de carbono no muestra acoplamiento espín-espín, lo que facilita la interpretación del espectro, aunque es necesario utilizar el desacoplamiento para mejorar la resolución. En la técnica ^{13}C -RMN, los desplazamientos químicos de los átomos de carbono van de 0 a 220 ppm, con los picos más elevados en carbonos adyacentes a grupos electronegativos, como carbonilos, halógenos o nitrógenos. Los valores más bajos se encuentran en carbonos en entornos menos electronegativos, como los metilos o los grupos metileno (40, 43).

Hay tres isótopos de estaño con espín $\frac{1}{2}$: ^{115}Sn , ^{117}Sn y ^{119}Sn . La ^{119}Sn -RMN estudia al isótopo ^{119}Sn , con espín $\frac{1}{2}$, el cual es el más sensible y útil para estudiar la química del estaño. Su desplazamiento químico, el cual es altamente dependiente de la temperatura, varía entre 3,000 ppm y -2,500 ppm, usando como referencia tetrametilestaño. En general, un aumento en el número de coordinación del estaño resulta en un mayor apantallamiento y, por lo tanto, en desplazamientos químicos más bajos. Los acoplamientos de ^{119}Sn son grandes y negativos, con acoplamientos de un enlace con protones en el rango de -1,500 Hz a -2,000 Hz, y con carbono entre -300 Hz a -500 Hz (44, 45, 46).

2.5. Caracterización fotofísica

2.5.1. Espectroscopía de absorción molecular en la región ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta y visible (UV-Vis) analiza la absorción de radiación en las regiones ultravioleta (200-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético. Esta técnica se emplea principalmente para la caracterización de sistemas conjugados de enlaces múltiples y anillos aromáticos, proporcionando información sobre su estructura electrónica y propiedades ópticas, así como su cambio energético frente a diferentes analitos o solventes. El análisis de espectros UV-Vis se fundamenta en la ley de Lambert-Beer (**Ec. 1**):

$$A = \epsilon c l \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde A es la absorbancia, en unidades arbitrarias, a una longitud de onda específica; ϵ representa el coeficiente de absorptividad molar ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), una medida de la capacidad de una sustancia para absorber luz a una determinada longitud de onda; c es la concentración de la muestra (M); y l , la longitud del camino óptico de la celda, generalmente de 1 cm (40).

La absorción en el UV-Vis está directamente relacionada con la estructura molecular de los compuestos, ya que la excitación de los electrones ocurre desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) hasta el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). En las moléculas orgánicas, esta promoción hace que los electrones se trasladen desde un orbital molecular de enlace (σ , sigma; π , pi) o pares de electrones no enlazantes (n), hacia un orbital de anti-enlace (σ^* o π^*) (48, 49).

Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocurren en enlaces simples y requieren altas energías, mientras que las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ son características de haluros de alquilo, alcoholes y cetonas. Por otro lado, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se presentan en compuestos insaturados y aromáticos, y las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ son comunes en cetonas y aldehídos (**Figura 6**). En cuanto a las longitudes de onda, las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ generalmente requieren energías muy altas, lo que resulta en longitudes de onda más cortas (en el rango ultravioleta lejano). Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ suelen ocurrir a longitudes de onda más largas en el rango ultravioleta,

mientras que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ tienden a ocurrir a longitudes de onda aún mayores, entrando en el rango visible o cercano al ultravioleta (48, 50).

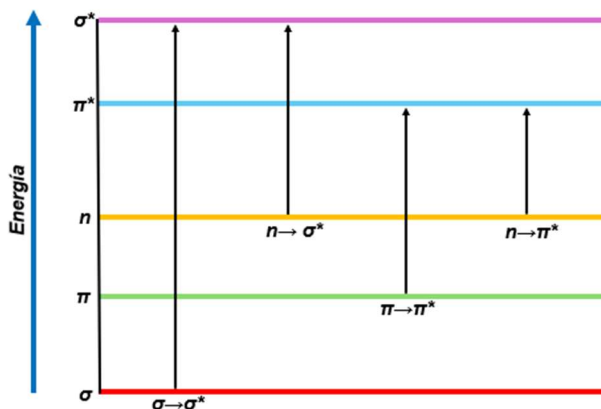


Figura 6. Transiciones electrónicas más comunes en la región UV-Vis.

2.5.2. Espectroscopía molecular de fluorescencia (MFS)

Existen dos tipos fundamentales de métodos ópticos de luminiscencia: la quimioluminiscencia y la fotoluminiscencia. La quimioluminiscencia ocurre cuando una especie excitada se forma como resultado de una reacción química; en este proceso, la energía liberada por la reacción química excita a las moléculas, lo que provoca la emisión de luz sin la necesidad de irradiación externa. En contraste, la fotoluminiscencia involucra la absorción de fotones por las moléculas debido a una radiación externa, lo que genera la excitación de los electrones. Este fenómeno se divide en dos tipos: fluorescencia y fosforescencia (40).

La fluorescencia es un tipo de fotoluminiscencia en la cual la absorción de fotones provoca una excitación electrónica sin que se produzca un cambio en el espín del electrón, cuyo proceso resulta en tiempos de vida extremadamente cortos (alrededor de 10^{-5} segundos) antes de que la molécula regrese a su estado fundamental, emitiendo luz. Por otro lado, la fosforescencia ocurre cuando la excitación lleva a un cambio en el espín del electrón, lo que genera tiempos de vida mucho más largos, que pueden durar desde segundos hasta minutos (51).

El Diagrama de Jablonski es una representación útil para ilustrar los niveles de energía de los estados fundamentales y excitados de las moléculas (**Figura 7**). En este diagrama, los estados excitados pueden ser de dos tipos: sencillos y triples. Las transiciones de absorción ocurren desde el estado fundamental hacia estos estados excitados, siendo las transiciones hacia el estado triple menos comunes. Después de la excitación, la molécula pierde energía de manera radiativa, lo que genera el desplazamiento Stokes (**Ec. 2**);

$$SS = \lambda_{em} - \lambda_{abs} \quad (\text{Ec. 2})$$

Este desplazamiento ocurre porque la luz emitida tiene una mayor longitud de onda que la luz absorbida (52). En el caso de la fluorescencia, la emisión de fotones ocurre de forma relativamente rápida, mientras que la fosforescencia es más lenta debido a la complejidad de las transiciones entre estados. La desactivación de la molécula excitada puede ser

generada por procesos de energía no radiativa, como en la relajación vibracional, la conversión interna o el cruce entre sistemas (53).

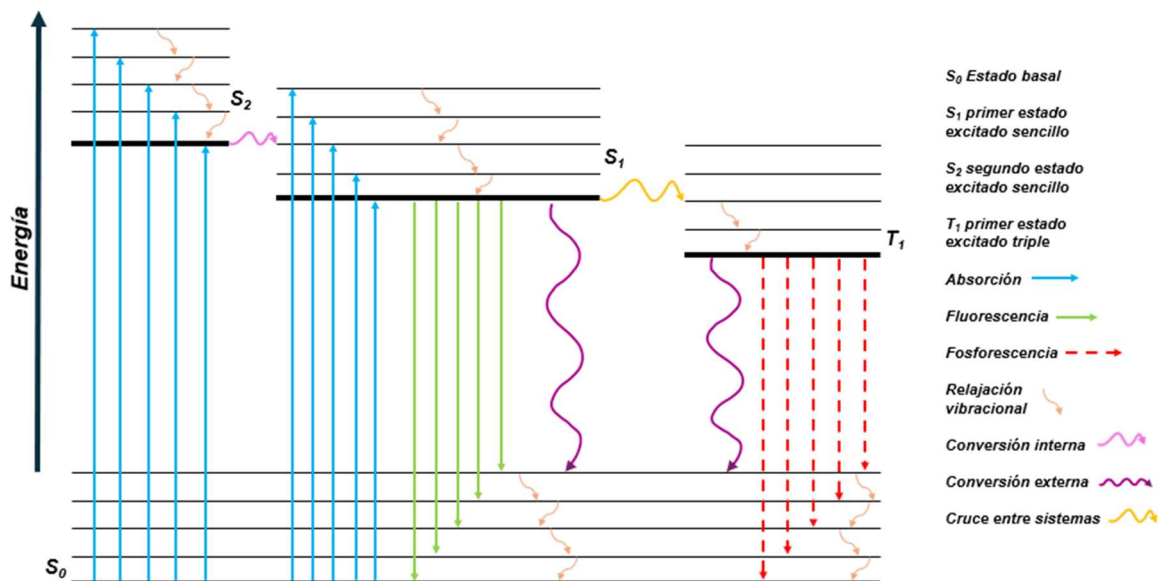


Figura 7. Diagrama de Jablonski para los niveles energéticos de un sistema fotoluminiscente.

2.6. Sensor molecular fluorescente

Los sensores moleculares fluorescentes, también conocidos como fluoroionóforos, están formados por dos partes: una parte encargada de reconocer el ion (ionóforo) y una parte que emite una señal óptica (fluoróforo). La mayoría de los sensores fluorescentes reportados están basados en colorantes orgánicos, cúmulos metálicos, puntos cuánticos, estructuras metalorgánicas y, recientemente, compuestos organometálicos (54). Para que un sensor fluorescente pueda detectar iones metálicos, es indispensable que la interacción con el metal genere modificaciones en su estructura, ya sea de forma electrónica o molecular, lo que a su vez provoca cambios en sus propiedades de fluorescencia, las cuales pueden inducir respuestas de fluorescencia del tipo "turn-off", que es la disminución, apagado o desactivación de la intensidad de emisión, o "turn-on", igual a la activación, encendido o incremento de la intensidad de emisión (55). Esta respuesta, por ende, surge mediante diferentes mecanismos de fluorescencia.

2.6.1. Transferencia de energía

Los mecanismos de transferencia de energía de Dexter y por resonancia de Förster (FRET) son procesos no radiativos que desactivan la fluorescencia (Figura 8). La transferencia Dexter implica un intercambio de electrones entre el donador y el aceptor de manera intramolecular o a distancias intermoleculares muy cortas (de 10 Å), lo que generalmente lleva a la extinción de fluorescencia, especialmente en la transferencia de estados triple-triple. Por otro lado, FRET opera mediante una interacción dipolo-dipolo sin transferencia electrónica, donde sólo la energía del donador excita directamente al aceptor si existe una cercanía de máximo 10 nm. En esencia, el mecanismo Dexter se basa en intercambio de electrones, mientras que FRET se basa en acoplamiento electromagnético (56).

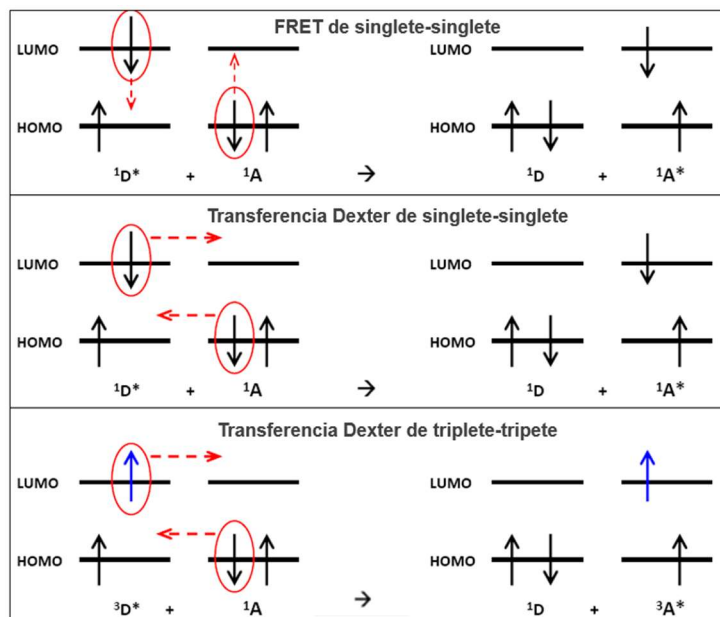


Figura 8. Mecanismo FRET y Dexter en MFS.

2.6.2. Transferencia de carga

La Transferencia de Carga Fotoinducida (PCT) y la Transferencia de Carga Intramolecular (ICT) son mecanismos electrónicos que influyen en las propiedades ópticas de los fluoróforos mediante la redistribución de carga entre un grupo donador y un aceptor de electrones. En la PCT, la transferencia de carga se da a través de un efecto *push-pull*, donde un donador y un aceptor están conectados por un puente conjugado π , permitiendo el flujo de electrones cuando el sistema es excitado. La presencia de cationes puede estabilizar el estado excitado a través del grupo aceptor, desplazando la emisión hacia el rojo, mientras que la interacción con el grupo donador puede desestabilizarlo, generando un desplazamiento hacia el azul (57). Por otro lado, la ICT ocurre sin la necesidad de un puente conjugado, donde la presencia del ion metálico modula directamente la transferencia de carga en el fluoróforo-quelante. En ciertos casos, este mecanismo da lugar a sensores ratiométricos, que permiten medir la concentración de un analito mediante la comparación de intensidades de fluorescencia en distintas longitudes de onda (58).

2.6.3. Transferencia de electrones fotoinducida (PET)

Este proceso puede tanto activar como desactivar la fluorescencia de un sensor, dependiendo de la interacción con los cationes o aceptores. En el caso de la desactivación, cuando el fluoróforo se encuentra excitado, un electrón de su estado excitado puede ser transferido al aceptor, que generalmente es un catión o una especie electrofílica, con orbitales d de baja energía, ya sea que estén vacíos o parcialmente llenos. Este flujo de electrones impide que el fluoróforo libere energía en forma de luz, ya que el electrón excitado es "capturado" por el aceptor en lugar de relajarse y emitir fluorescencia. En cambio, en la activación de la fluorescencia la unión del catión al sitio receptor, generalmente como una estructura quelante, altera la estructura electrónica del sensor y cambia su distribución, lo que inhibe la PET, de manera que el electrón excitado regresa a su estado fundamental emitiendo luz (59).

2.6.4. *Emisión Inducida por Agregación (AIE) y Extinción Causada por Agregación (ACQ)*

La Emisión Inducida por Agregación, es un fenómeno en el que ciertos compuestos orgánicos muestran fluorescencia intensa cuando están en estado agregado o sólido, pero que en disolución son prácticamente no emisivos. Este comportamiento surge debido a la restricción de los movimientos intramoleculares en el estado agregado, como lo son las rotaciones y vibraciones internas de una molécula, lo cual inhibe la disipación no radiativa de la energía excitada y favorece la emisión radiativa. Por otra parte, este comportamiento es contrario a lo que ocurre en el típico fenómeno de Extinción Causada por Agregación, donde la fluorescencia se reduce en estado sólido (60). En el ACQ, las moléculas fluorescentes en solución, sin rotaciones y con movimiento restringido, al agregarse forman apilamientos π - π entre los anillos aromáticos de diferentes moléculas que favorecen procesos no radiativos, lo cual causa una fuerte disminución de la fluorescencia en estado sólido.

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Reactivos

El proyecto se desarrolló en el Laboratorio de Química Industrial dentro del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Todos los reactivos fueron conseguidos del proveedor *Sigma Aldrich Chemical Company*, del cual se manipularon el 2,4-dihidroxibenzaldehído al 98%, 2-hidroxi-1-naftaldehído al 98%, ácido 2-amino-5-hidroxibenzoico al 98%, óxido de dibutilestaño(IV) al 98%, HEPES (ácido 2-[4-(2-hidroxi-etil)piperazina-1-il]etanosulfónico) al 99.5%, hidróxido de sodio (NaOH) al 99%, así como los nitratos de manganeso(II) tetrahidratado al 97%, de cromo(III) nonahidratado al 99%, de níquel(II) hexahidratado al 97%, de zinc(II) hexahidratado al 98%, de bismuto(III) pentahidratado al 98%, de plomo(II) al 99%, de cadmio(II) tetrahidratado al 98%, de cerio(III) hexahidratado al 99%, de aluminio nonahidratado al 98%, de potasio al 98%, de calcio tetrahidratado al 99% y de plata(I) al 99%. También, se emplearon los cloruros de mercurio(II) monohidratado al 99% y de hierro(II) nonahidratado al 98%. Todos los solventes fueron conseguidos del mismo proveedor al 98%, e incluye al agua bidestilada (H₂O), metanol (MeOH), etanol (EtOH), hexano (Hex), acetato de etilo (AcOEt), acetonitrilo (ACN), cloroformo (CHCl₃), acetona (Me₂CO), dimetilsulfóxido (DMSO), diclorometano (CH₂Cl₂), tetrahidrofurano (THF) y éter dietílico (Et₂O). Tanto los reactivos como los solventes se usaron sin realizar tratamiento de purificación previo.

3.2. Material y equipo

El material y equipo empleado en la síntesis de los compuestos incluyó la balanza analítica *AND HR-200*, la plancha de calentamiento *Thermo Fisher Cimarec 18x18 cm* y el baño de ultrasonido *Branson 5510*. Los puntos de fusión se registraron utilizando un aparato electrotermal *Barnstead Mel-Temp 1101D* (0-400 °C) y no fueron corregidos. La cromatografía de capa fina (TLC) se realizó con láminas de gel de sílice comercial *Merck 60 F254* y cuba TLC *Merck*; asimismo, los compuestos se revelaron utilizando la lámpara *UV Spectroline*, a las longitudes de onda 254 nm y 365 nm. Para los diferentes procedimientos, se empleó material de vidrio marca *Kimax* y *Pyrex*, incluyendo pipetas volumétricas y Pasteur, vasos de precipitados, capilares y matraces de aforación y fondo plano, así como material plástico marca *Eppendorf*, como propipetas, micropipetas y viales. El ajuste de pH al buffer HEPES preparado se realizó con el potenciómetro *Hanna Instruments 2020-02* (230V). Asimismo, se empleó un baño de agua con agitación recíproca *Thermo Scientific 2872 120 V & 50/60 Hz*, para llevar a cabo la secuencia de agitación alternada de las soluciones de los iones metálicos.

Para la espectroscopía IR, se utilizó el espectrofotómetro *FT-IR 1600 Perkin Elmer* con reflectancia total atenuada (ATR), ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Esta técnica permitió determinar los grupos funcionales presentes en la estructura química de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**, a partir de las vibraciones de los enlaces (ν_{max}). De este modo, se colocaron 10 mg de cada compuesto en polvo sobre el cristal con ATR y se aplicó presión para permitir el paso de luz infrarroja.

Además, se utilizó el espectrómetro *Multinuclear Bruker Advance DPX 400*, ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila, para la técnica de RMN. Esta técnica permitió elucidar la estructura química de los compuestos. Las muestras se

corrieron disolviendo 10 mg de los respectivos polvos, **1a** en CHCl₃ deuterado y **1b** en DMSO deuterado, a 400, 100 y 186 MHz para ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn, respectivamente. Los desplazamientos químicos (δ) se expresaron en ppm (partes por millón) y fueron relativos al tetrametilsilano (CH₃)₄Si para ¹H y ¹³C, y tetrametilestaño (CH₃)₄Sn para ¹¹⁹Sn. Las señales se describieron con las siguientes abreviaturas: *s* (singulete), *d* (doblete), *t* (triplete), *dd* (doble de dobletes), *td* (triple de dobletes), *h* (sextuplete) y *m* (multiplete). Las constantes de acoplamiento (*J*) se indicaron en hertz (*Hz*).

En cuanto a la espectroscopía UV-Vis, se utilizó el espectrofotómetro *UV-VIS Genesys 150 Thermo Scientific*, ubicado en el Laboratorio de Química Industrial, en el Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Con la técnica se determinó la λ_{abs} , la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y el ϵ de los compuestos a través de la Ley de Lambert-Beer (**Ec. 1**), así como los espectros de absorción molecular. Se usó MeOH como blanco, y se trabajó en el rango de trabajo de 190 a 600 nm. Se pesaron 0.5 mg del compuesto **1a** y se transfirió a un matraz aforado de 25 mL, usando MeOH grado espectroscópico como solvente. El mismo procedimiento se llevó a cabo para el compuesto **1b**, siendo en total dos soluciones, 37.16 μ M para **1a** y 39.67 μ M para **1b**. Posteriormente, se preparó una solución diluida de cada compuesto, de 5.05 μ M para **1a** y 3.17 μ M para **1b**, cuyas absorbancias fueron menor a 0.09 y fueron útiles para los estudios de MFS.

Finalmente, para la caracterización por MFS, se usó el espectrofotómetro *Perkin Elmer LS 50B* ubicado en el Laboratorio de Biología Molecular en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Esta técnica sirvió para determinar la λ_{em} , el SS (**Ec. 2**) y el espectro de excitación y emisión molecular para las soluciones diluidas con absorbancia menor a 0.09 de los compuestos **1a** y **1b**, antes y después de la adición de metales en el estudio de reconocimiento molecular. Las muestras preparadas en la espectroscopía UV-Vis y en las pruebas de sensado molecular fluorescente se fotoexcitaron a la λ_{ex} , que se estableció a 10 nm por debajo de la λ_{abs} con respecto al compuesto **1a** y **1b**.

3.4. Síntesis de los compuestos **1a** y **1b**

3.4.1. Síntesis del compuesto de organoestaño(IV) **1a**

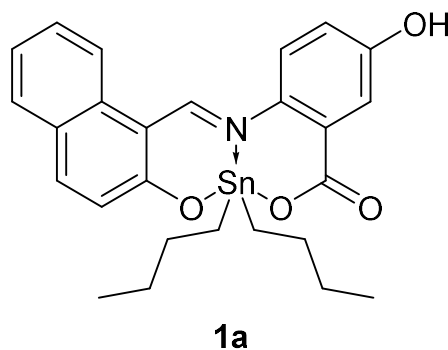


Figura 9. Estructura del compuesto de organoestaño(IV) **1a**.

La síntesis del compuesto de organoestaño(IV) **1a** (MM = 538.2310 g/mol) (**Figura 9**) se realizó mediante una reacción de condensación, por multicomponentes, en relación equimolar y en una sola etapa, entre 2-hidroxi-1-naftaldehído (**2**) (100.0 mg, 0.58 mmol), ácido 2-amino-5-hidroxibenzoico (**16**) (144.6 mg, 0.58 mmol), y óxido de dibutilestaño(IV) (**17**) (88.9 mg, 0.58 mmol). Los reactivos se colocaron en un matraz bola de 50 mL y se añadió 20 mL de ACN como solvente de reacción. El matraz se llevó a sonicación en baño

de ultrasonido hasta obtener una disolución homogénea; posteriormente, se colocó en sistema de reflujo constante a 82 °C durante 30 minutos. El avance de la reacción se verificó cada cinco minutos durante los 30 minutos de reacción mediante cromatografía de capa fina (TLC) en el sistema Hex/AcOEt 3:7 v/v bajo radiación UV a las longitudes de onda de 245 y 365 nm, siendo determinado el fin de la reacción la nula presencia de manchas secundarias en la placa.

Posteriormente, el matraz se colocó en baño de hielo por 5 minutos, para permitir la precipitación completa por enfriamiento del producto de interés. Después, la mezcla de reacción del producto se filtró por gravedad y el producto sólido se colocó en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente para su sequedad. Finalmente, se pesó el producto seco, se calculó el rendimiento por diferencia de masas y se determinó el punto de fusión. Para determinar la solubilidad y posible efecto de solvatocromismo, se pesó 0.5 mg del producto final y se disolvió en 1 mL de distintos solventes de interés común en síntesis orgánica: H₂O, MeOH, EtOH, Hex, AcOEt, ACN, CHCl₃, Me₂CO, DMSO, CH₂Cl₂, THF y Et₂O.

Tras la obtención del compuesto, se procedió a su caracterización estructural y fotofísica. El compuesto **1a** se obtuvo como un sólido verde oscuro (227.3 mg, 0.42 mmol, rendimiento: 73%). Punto de fusión: 230 °C. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹): 3,058 (C-H_{Ar}), 2,922 (C-H_{n-But}), 1,568 (C=N), 1,354 (C-O), 1,244 (C-O), 1,158 (C-O), 813 (Sn-O). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, 298 K), δ (ppm): 8.83 (s, 1H, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 44.0 Hz, H-11), 8.62 (s, OH), 8.22 (d, 1H, J = 3.0 Hz, H-16), 7.92 (d, 1H, J = 8.0, H-3), 7.88 (d, 1H, J = 8.0, H-8), 7.77 (dd, 1H, J = 1.4, 7.9 Hz, H-5), 7.59 (td, 1H, J = 1.4, 7.7 Hz, H-7); 7.42 (td, 1H, J = 1.1, 7.4 Hz, H-6), 7.11 (dd, 1H, J = 3.0, 8.6 Hz, H-14), 7.01 (d, 1H, J = 9.0 Hz, H-13), 6.92 (d, 1H, J = 8.6 Hz, H-2), 1.59 (m, 8H, H- α , H- β), 1.31 (h, 4H, J = 7.3 Hz, H- γ), 0.82 (t, 6H, J = 7.3 Hz, H- δ); ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz, 298 K), δ (ppm): 172.51 (C-1), 169.42 (C-18), 162.55 (C-15), 157.60 (C-11), 139.88 (C-3), 138.79 (C-12), 134.08 (C-9), 129.46 (C-5), 129.18 (C-14), 128.05 (C-7), 127.19 (C-4), 125.03 (C-13), 124.51 (C-2), 124.28 (C-6), 120.49 (C-17), 120.16 (C-16), 119.54 (C-8), 112.34 (C-10), 26.97 (C- β), 26.56 (C- γ), 21.29 (C- α), 13.49 (C- δ); ¹¹⁹Sn-RMN (CDCl₃, 186 MHz, 298 K), δ (ppm): -252.18. UV/Vis (MeOH, 37.16 μ M), λ_{abs} (nm): 343 (ϵ = 1.19 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹), 434 (ϵ = 1.74 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹). MFS (MeOH, 5.05 μ M), λ_{em} (nm): 452 (λ_{ex} = 333 nm).

3.4.2. Síntesis del compuesto de organoestaño(IV) **1b**

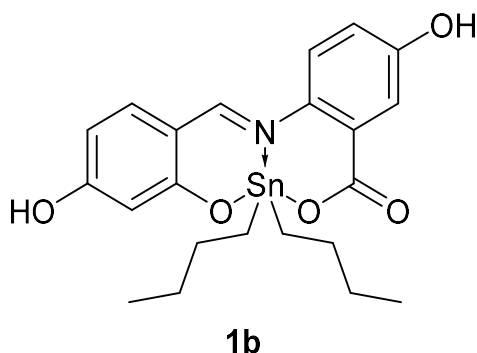


Figura 10. Estructura del compuesto de organoestaño(IV) **1b**.

La síntesis del compuesto de organoestaño(IV) **1b** (MM = 504.1635 g/mol) (**Figura 10**) se realizó mediante una reacción de condensación, por multicomponentes, en relación equimolar y en una sola etapa, entre 2,4-dihidroxi-benzaldehído (**15**) (100.0 mg, 0.72 mmol), ácido 2-amino-5-hidroxi-benzoico (**16**) (110.9 mg, 0.72 mmol) y óxido de dibutilestaño(IV)

(17) (180.2 mg, 0.72 mmol). Para su síntesis, se siguió el mismo procedimiento experimental realizado para la obtención del compuesto **1a**. La caracterización estructural y fotofísica se realizó posterior a la síntesis del compuesto. Se obtuvo como un sólido amarillo ocre (317.6 mg, 0.63 mmol, rendimiento: 87%). Punto de fusión: 246 °C. IR (ATR) $\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹): 2,956 (C-H_n-But), 1,605 (C=N), 1,363 (C-O), 1,240 (C-O), 1,125 (C-O), 818 (Sn-O). ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 400 MHz, 298 K), δ (ppm): 8.44 (s, 1H, ³*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 32 Hz, H-7), 7.39 (*d*, 1H, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.38 (*m*, 1H, *J* = 3.0 Hz, H-12), 7.06 (*d*, 1H, *J* = 8.8 Hz, H-9), 6.94 (*dd*, 1H, *J* = 3.0, 8.4 Hz, H-10), 6.29 (*dd*, 1H, *J* = 2.0, 8.8 Hz, H-4), 6.08 (*d*, 1H, *J* = 1.6 Hz, H-2), 1.43 (*m*, 4H, H- β), 1.29 (*m*, 4H, H- α), 1.17 (*h*, 4H, *J* = 7.2 Hz, H- γ), 0.71 (*t*, 6H, *J* = 7.2 Hz, H- δ); ¹³C-RMN (DMSO-*d*₆, 100 MHz, 298 K), δ (ppm): 171.60 (C-14), 168.41 (C-7), 167.29 (C-3), 166.92 (C-1), 156.97 (C-11), 138.99 (C-5), 138.69 (C-8), 129.23 (C-10), 126.07 (C-9), 119.61 (C-13), 117.89 (C-12), 114.79 (C-6), 108.65 (C-4), 106.34 (C-2), 27.29 (C- β), 26.23 (C- γ), 23.77 (C- α), 13.87 (C- δ); ¹¹⁹Sn-RMN (DMSO-*d*₆, 186 MHz, 298 K), δ (ppm): -303.60. UV/Vis (MeOH, 39.67 μ M), λ_{abs} (nm): 340 (ϵ = 2.14 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹), 400 (ϵ = 2.82 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹). MFS (MeOH, 3.17 μ M), λ_{em} (nm): 446 (λ_{ex} = 330 nm).

3.5. Estudio de reconocimiento molecular de 14 iones metálicos

Se preparó 500 mL de una solución buffer de HEPES 10 mM a 32 °C y pH 6.89, completada con agua bidestilada y ajustada con potenciómetro, usando una solución NaOH 1 M, con el fin de simular las condiciones naturales de los cuerpos de agua superficial. Después se prepararon, empleando el buffer HEPES y el baño de agua con agitación, catorce soluciones enriquecidas con nitratos y cloruros de iones metálicos, incluyendo metales pesados, a 1 mM, correspondientes a Al³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, K⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ce³⁺ y Fe²⁺, en matraces de aforación de 25 mL. Estas soluciones intermedias se consideraron para posteriormente preparar otras catorce soluciones metálicas de 10 mL a las concentraciones de los sensores 5.05 y 3.17 μ M, empleando nuevamente el buffer HEPES como solvente.

Luego, se fotoexcitó el compuesto **1a** de la solución diluida 5.05 μ M a 10 nm por debajo de su λ_{abs} para obtener el espectro de máxima emisión antes del estudio de reconocimiento molecular de metales pesados. Después, se preparó la referencia para las mediciones, preparando 5 mL de una mezcla de la solución diluida 5.05 μ M con solución HEPES en la relación 1:1 v/v. Posteriormente, se mezclaron en la misma relación 1:1 v/v las soluciones 5.05 μ M del compuesto **1a** y 5.05 μ M de cada una de las soluciones metálicas en la celda de cuarzo para obtener los catorce espectros de emisión, y así evaluar los cambios en la intensidad máxima de emisión, antes y después de la interacción de los metales pesados con el compuesto **1a**.

Todo el estudio se realizó nuevamente para el compuesto de organoestaño(IV) **1b**, desde la fotoexcitación de la solución diluida 3.17 μ M, la mezcla en la relación 1:2 v/v de la misma solución con HEPES y las catorce soluciones metálicas 3.17 μ M, hasta la medición de las propiedades fotofísicas de los espectros de emisión obtenidos. Tales proporciones equivalieron a la relación compuesto **1a**-metal 1:1 molar y compuesto **1b**-metal 1:2 molar, dada la existencia de un grupo electrodonador OH en el compuesto **1a** y dos en el compuesto **1b**, los cuales sirvieron como posibles sitios de interacción intermolecular.

3.6. Disposición de residuos

Los residuos generados en el laboratorio fueron dispuestos de acuerdo con la gestión de residuos declarada por el Departamento de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, como se muestra en la **Tabla 1**.

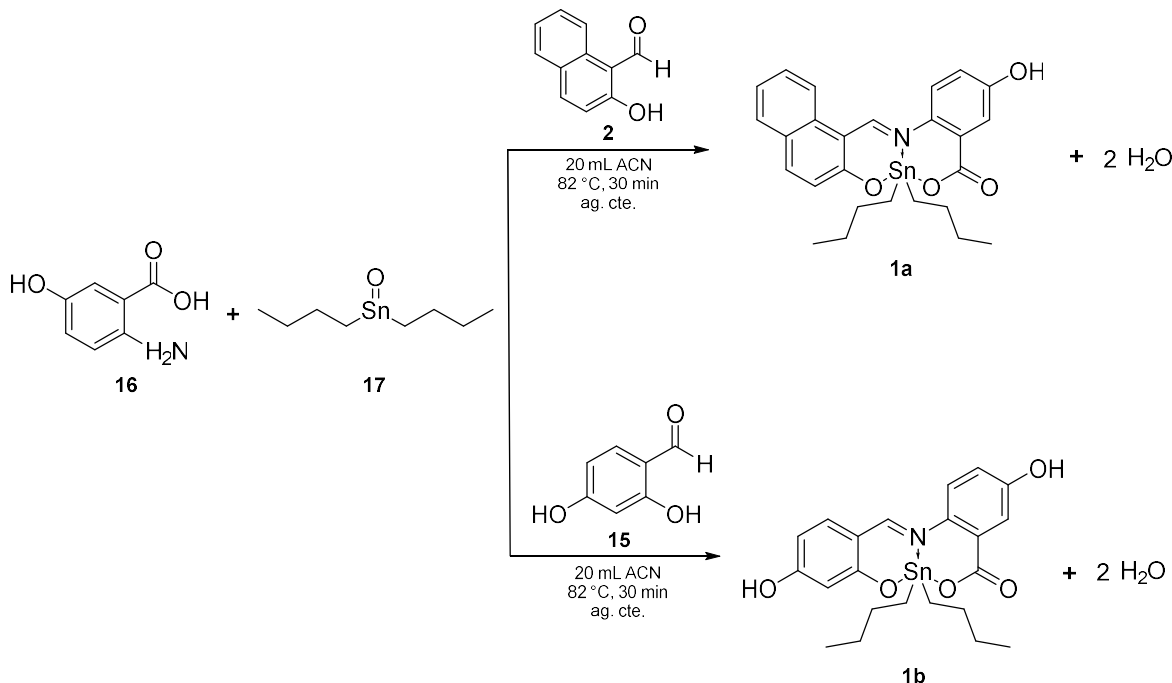
Tabla 1. Disposición de residuos

Residuo generado	Clasificación	Contenedor
Solución buffer HEPES y soluciones acuosas con Al^{3+} , K^+ y Ca^{2+}	Soluciones salinas de pH 6-8	A
Pruebas de solubilidad y fase móvil que contienen MeOH, EtOH, Hex, AcOEt, ACN, Me_2CO , DMSO, Et_2O	Solventes orgánicos no halogenados	C
Pruebas de solubilidad que contienen CH_2Cl_2 , CHCl_3	Solventes orgánicos halogenados	D
Pruebas fotofísicas y de solubilidad que contienen THF	Sustancias orgánicas tóxicas	E orgánico
Soluciones acuosas con Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ce^{3+} y Fe^{3+}	Sustancias inorgánicas tóxicas	E inorgánico
Guantes, placas TLC, algodón, papel absorbente	Objetos de uso industrial	Basura industrial
Capilares	Material de vidrio	Vidrio impregnado

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**



Esquema 6. Síntesis de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**.

Los nuevos compuestos de diorganoestaño(IV) **1a** y **1b** se sintetizaron en un solo paso por multicomponentes, en cantidades equimolares (**Esquema 6**). La cromatografía de capa fina (Hex/AcOEt 3:7 v/v) monitoreada bajo radiación UV a 245 y 365 nm mostró en la última aplicación una única mancha principal sin señales de impurezas, lo que indicó el progreso de la reacción y la obtención de compuestos puros. Al finalizar, se logró la precipitación de los productos **1a** y **1b** mediante enfriamiento en baño de hielo, seguido de una filtración por gravedad para aislar los sólidos.

El producto final **1a** se obtuvo como un sólido polvo de color verde oscuro, con una masa de 227.3 mg correspondiente a un rendimiento del 73%, con un punto de fusión en el rango de 228-232 °C. Por otra parte, el compuesto **1b** se obtuvo como un sólido polvo amarillado ocre, con una masa de 317.6 mg correspondiente a un rendimiento del 87%, con un punto de fusión en el rango de 244-248 °C. Los rendimientos obtenidos demuestran que las reacciones procedieron de forma eficiente bajo la síntesis propuesta, cuyos valores concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se menciona rendimientos en promedio mayores del 80% (15, 17, 20, 21, 30, 35, 38). Asimismo, se propuso el mecanismo de reacción del compuesto **1a**, como se muestra en el **Apéndice A**.

La evaluación de solubilidad en diversos disolventes reveló que el compuesto **1a** presentó solubilidad completa en casi todos los solventes de prueba, mencionando MeOH, EtOH, AcOEt, THF, Et₂O, DMSO, Me₂CO, CH₂Cl₂ y CHCl₃, mientras que fue insoluble en Hex, ACN y H₂O; asimismo, el compuesto **1b** tuvo una solubilidad total en MeOH, EtOH, AcOEt, THF, Et₂O, DMSO y Me₂CO; una solubilidad parcial en CH₂Cl₂ y CHCl₃; así como nula solubilidad en Hex, ACN y H₂O, siendo evidencia de la estabilidad de los compuestos frente

al agua (16). Por otra parte, el análisis de fotoluminiscencia en solución a 365 nm indicó que **1a** presentó emisión en MeOH y Et₂O, mientras que el producto **1b** emitió en solución de MeOH, AcOEt y THF por lo que se seleccionó MeOH como el solvente para la caracterización fotofísica de ambos compuestos.

Asimismo, para ambos productos **1a** y **1b** no se presentó evidencia de solvatocromismo, ya que no se observaron cambios de color en las soluciones preparadas de los distintos disolventes evaluados, al ser expuestas a la misma longitud de onda de radiación UV, lo cual sugiere que la interacción soluto-solvente no afecta significativamente la diferencia de energía entre los estados electrónico fundamental y excitado, deducción que se fundamenta gracias a la rigidez estructural del sistema conjugado que presentan las moléculas (29).

4.2. Caracterización estructural

4.2.1. FT-IR

Se presenta en la **Tabla 2** el resumen de las señales más importantes de la caracterización estructural de los compuestos pentacoordinados de diorganoestaño(IV) **1a** y **1b**. Para el compuesto **1a** (**Figura 11**) y **1b** (**Figura 12**) se observaron las bandas de absorción características que respaldan la estructura propuesta. De este modo, destacan las señales en 2,922 y 2,956 cm⁻¹ para **1a** y **1b**, respectivamente, correspondientes a la vibración C-H de los sustituyentes butilo, y la banda en 3,058 cm⁻¹ en **1a**, atribuida a los enlaces C-H aromáticos, principalmente del anillo naftalénico (40, 41). Si bien se esperaba una banda ancha entre 3,200 y 3,600 cm⁻¹ asociada al grupo OH del 2,4-dihidroxibenzaldehído en **1b** y al grupo OH libre del ácido 2-amino-5-hidroxibenzoico, tanto en **1a** como en **1b**, esta no se observó claramente en los espectros FT-IR. Esta ausencia se debe a la formación de enlaces por puente de hidrógeno intra- o intermoleculares, los cuales pueden desplazar y ensanchar la banda, atenuando su intensidad, o incluso desapareciéndola. Además, dicha señal podría encontrarse solapada con las vibraciones C-H alifáticas y aromáticas de la misma región (40, 48).

Por otro lado, la banda en 1,568 y 1,605 cm⁻¹ en **1a** y **1b**, respectivamente, corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=N; algunos estudios reportan que la banda de absorción aparece en el rango de 1,576 a 1,618 cm⁻¹ (18, 27, 28, 63, 64), lo que confirma la formación del grupo imino y, con ello, la obtención de la base de Schiff en ambos compuestos. Por otra parte, se identificaron tres bandas asociadas a enlaces C-O, cada una correspondiente a un entorno químico distinto: la señal a 1,354 cm⁻¹ y 1,363 cm⁻¹ en **1a** y **1b**, respectivamente, se atribuye al estiramiento del C-O carboxilato, mientras que la de 1,244 y 1,240 cm⁻¹ en **1a** y **1b**, respectivamente, corresponde al C-O fenólico; ambas en su forma desprotonada, lo cual favorece su coordinación al centro metálico (41). Finalmente, las bandas en 1,158 y 1,125 cm⁻¹ en **1a** y **1b**, respectivamente, corresponden a las vibraciones C-O con Sn en su entorno, así como las señales a 813 y 818 cm⁻¹ en **1a** y **1b**, respectivamente, correspondientes a las vibraciones Sn-O, respaldan la coordinación del estaño a los oxígenos del grupo carboxilato y del fenol en el anillo naftalénico (62).

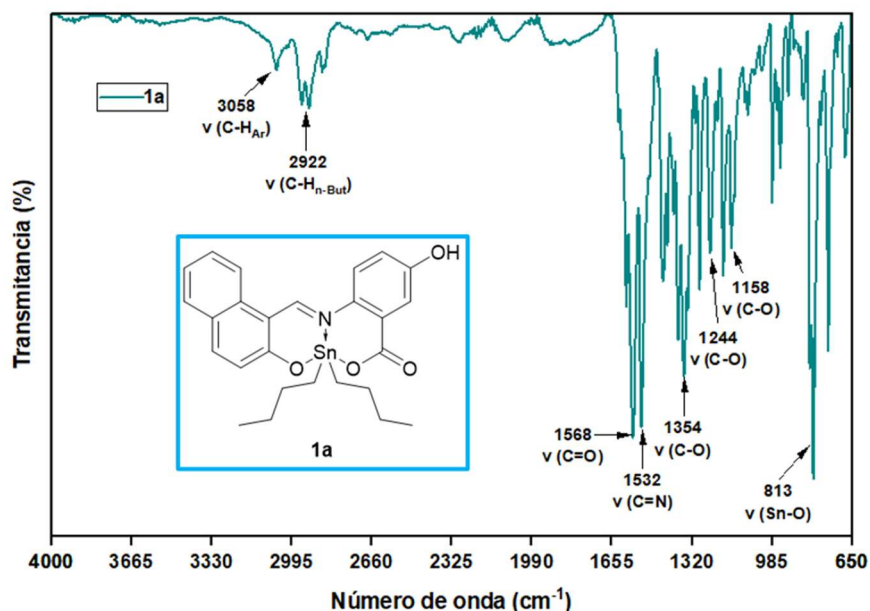


Figura 11. Espectro FT-IR del compuesto **1a**.

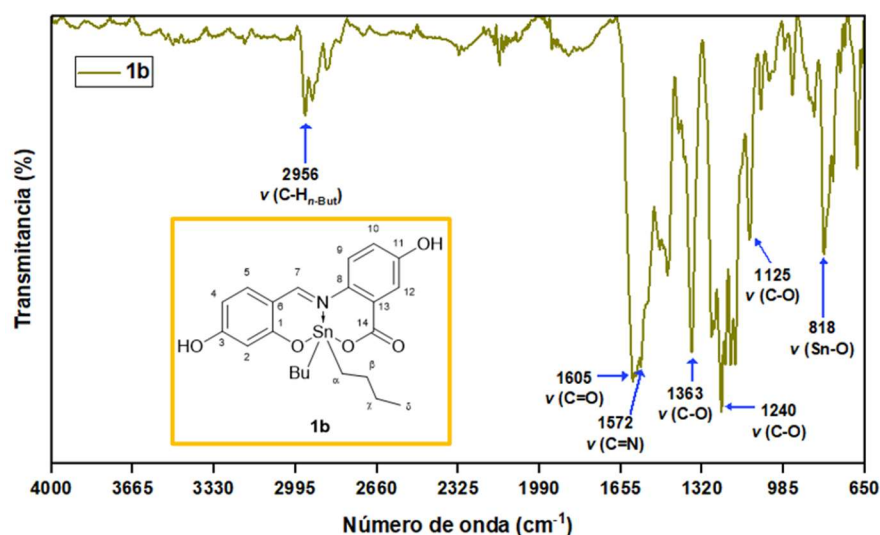


Figura 12. Espectro FT-IR del compuesto **1b**.

4.2.2. RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn

En los espectros ^1H -RMN de los compuestos **1a** (Figura 13) y **1b** (Figura 14), se identificaron las señales que permitieron elucidar la estructura final en cada uno. Una de las señales más destacadas corresponde al protón imínico, que aparece a 8.83 ppm como un singulete con señales satélite a 8.89 y 8.78 ppm en **1a**, y a 8.44 ppm como un singulete con señales satélite a 8.48 y 8.40 ppm en **1b**. En el compuesto **1a**, el protón de la imina H-11 presentó una constante de acoplamiento de 44 Hz, mientras que en el compuesto **1b** el protón H-7 presentó una constante de acoplamiento de 32 Hz; este acoplamiento indica que el nitrógeno del grupo imino, formado con éxito en la base de Schiff, está enlazado directamente al átomo de Sn(IV) por medio de un enlace dativo (45).

La presencia de los satélites alrededor del singulete imínico confirma la interacción entre el nitrógeno de la base de Schiff y el núcleo de estaño. En ausencia de dicha coordinación, se esperaría una señal imínica aislada, sin desdoblamiento asociado. Los valores experimentales concuerdan con lo reportado en la literatura: desplazamientos de 8.47 a 9.71 ppm y acoplamiento de 43 a 62 Hz para derivados con un grupo naftilo, como en **1a** (18), y valores de 8.23 a 9.23 ppm con acoplamiento de 31 a 38 Hz cuando el aldehído precursor posee un grupo hidroxilo como sustituyente, como en el caso del compuesto **1b** (64).

Por otro lado, el desplazamiento de los protones aromáticos adyacentes al centro metálico también apoya la coordinación de los grupos funcionales oxigenados al estaño. En el compuesto **1a**, los protones H-2, H-3 y H-16, y en el compuesto **1b**, los protones H-2 y H-12, presentan valores de δ más altos, reflejando una desactivación electrónica del anillo. Esto indica una pérdida del efecto de resonancia que normalmente ejerce el grupo carboxilo del ácido 2-amino-5-hidroxibenzoico o el grupo hidroxilo del benzaldehído, debido a su participación en la coordinación con el estaño que, al coordinarse, dichos grupos retiran su densidad electrónica del sistema aromático, reduciendo el apantallamiento de los protones cercanos y provocando así sus desplazamientos hacia campo bajo (43, 45).

Ampliando el estudio de las señales, la región alifática de las moléculas, correspondiente a los sustituyentes butilo en cada una, presentó valores típicos y esperados en el campo alto del espectro, en la región entre 0.82 y 1.59 ppm para el compuesto **1a**, y entre 0.71 y 1.29 ppm para el compuesto **1b**, siendo los valores reportados en el rango de 0.74 a 1.55 (18, 27, 28, 63, 64). De igual forma, la multiplicidad y constantes J para H- γ y H- δ concuerdan con la literatura y la asignación teórica, obteniéndose un sextuplete y triplete, respectivamente, con una J alrededor de 7 Hz, que concuerda con los valores típicos para hidrógenos alifáticos 6-8 Hz (42); no obstante, para H- α y H- β , tanto su multiplicidad como cálculo de J era difícil de determinar debido a la agrupación de los picos entre sí. Esto concuerda con reportes donde se menciona que H- β se presenta generalmente como multiplete (18, 27, 28, 63, 64), mientras que H- α puede estar en un triplete aislado, o bien, presentarse como un multiplete, incluso solapado a H- β (63, 64).

El resto de las asignaciones concordó con lo reportado para la región aromática en campo bajo, razón por la cual los protones de los compuestos **1a** y **1b** se observan en el intervalo de 6.0 a 8.5 ppm (40, 42). En el caso del compuesto **1a**, los protones H-2, H-3, H-8, H-13 y H-16 presentaron señales de tipo doblete. Según los valores J entre 7 y 9 Hz, puede confirmarse que H-2, H-3, H-8 y H-13 están acoplados con protones en posición *orto* en los anillos aromáticos, mientras que el acoplamiento de H-16 con un valor de J menor a 3 Hz indica una interacción en posición *meta*. Por otro lado, los protones H-5 y H-14 exhibieron dobles de dobletes, resultado de acoplamiento simultáneos en posiciones *orto* y *meta* con hidrógenos vecinos, presentando constantes de acoplamiento características de 6-10 Hz (*orto*) y 1-3 Hz (*meta*) (40, 42-44).

No obstante, la señal de H-5 se asemejó más a un doblete, señal que era de esperarse dado que su acoplamiento *meta* tiene un valor muy cercano a 0 Hz. Por último, los protones H-6 y H-7 aparecieron como triples de dobletes; sin embargo, a simple vista se observaron como tripletes. Esta apariencia se debe a la presencia de dos protones vecinos en posición *orto* con valores de J cercanos entre sí a 8 Hz, y un protón adicional en posición *meta* con una constante de acoplamiento menor a 1.5 Hz, cuya influencia sobre el patrón de señales fue mínima. Tanto la multiplicidad observada como los valores de acoplamiento se encontraron en concordancia con lo reportado en la literatura (18, 27, 28, 63).

Para el compuesto **1b**, las señales correspondientes a los protones H-2 y H-12 se registraron como dobletes, con valores de J de 1.6 y 3 Hz, respectivamente. Estos valores son indicativos de interacciones débiles con protones en posición *meta*, lo que explica la pérdida del singlete esperado en ausencia de acoplamiento *orto* (40). Por su parte, los protones H-5 y H-9 mostraron dobletes con valores de J menores a 9 Hz, atribuibles al acoplamiento con un único protón en posición *orto*. Además, las señales de H-4 y H-10 se registraron como dobles de dobletes, resultado del acoplamiento simultáneo con un protón en posición *orto* ($J = 8$ Hz) y otro en posición *meta* ($J = 3$ Hz) (42). Tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento observadas fueron validadas mediante comparación con datos previamente reportados en la literatura (64).

Finalmente, en el espectro del compuesto **1a** se observó una señal a 8.62 ppm correspondiente al protón del grupo hidroxilo del ácido 2-amino-5-hidroxi-benzoico, mientras que en el espectro del compuesto **1b** dicha señal no se detectó. Esta diferencia no puede atribuirse a coordinación directa con el centro metálico ya que, por su posición estructural, dicho grupo OH no presenta una orientación adecuada para interactuar con el átomo de estaño (11). En cambio, la desaparición de la señal en **1b** puede explicarse por la formación de enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares o intermoleculares, lo cual genera un ensanchamiento o desplazamiento de la señal fuera del rango observable. Esta hipótesis se ve reforzada por los espectros FT-IR, donde no se observaron con claridad las bandas características del grupo OH, sugiriendo que estas interacciones afectan tanto la respuesta vibracional como la señal protónica en ^1H -RMN (40, 48). Salvo los protones de los grupos OH mencionados previamente, la cantidad de protones asignados en las integrales y sus respectivas señales en el espectro, coincidieron con la cantidad de hidrógenos presentes en cada molécula.

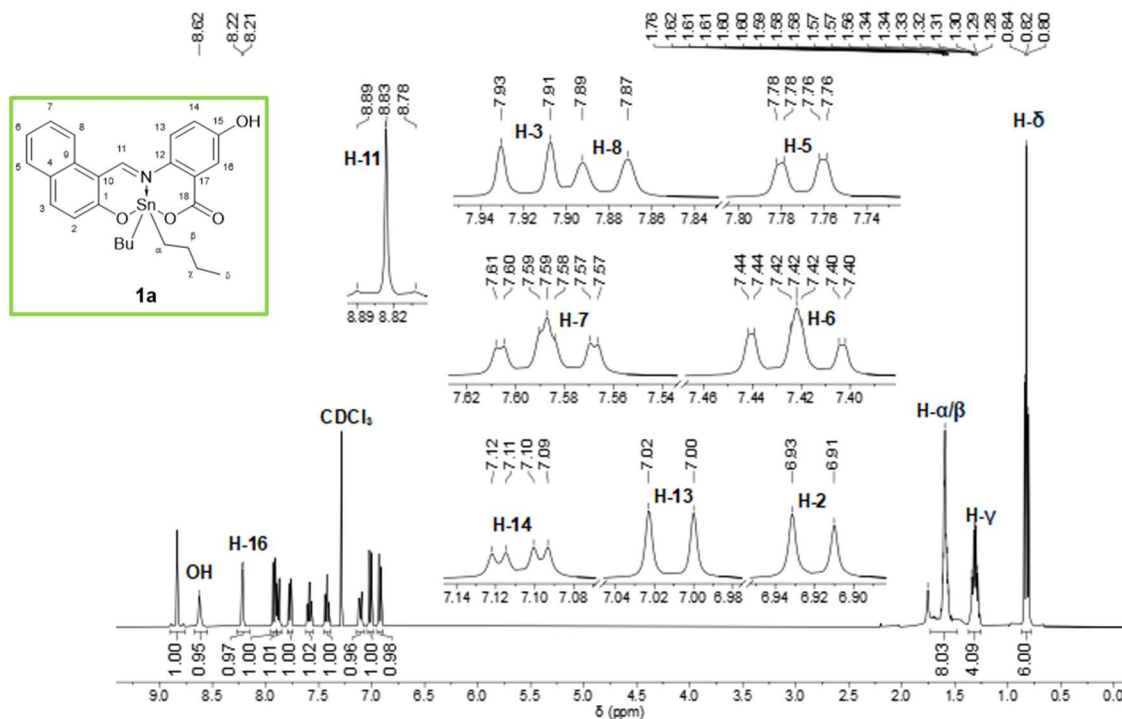


Figura 13. Espectro ^1H -RMN del compuesto **1a**.

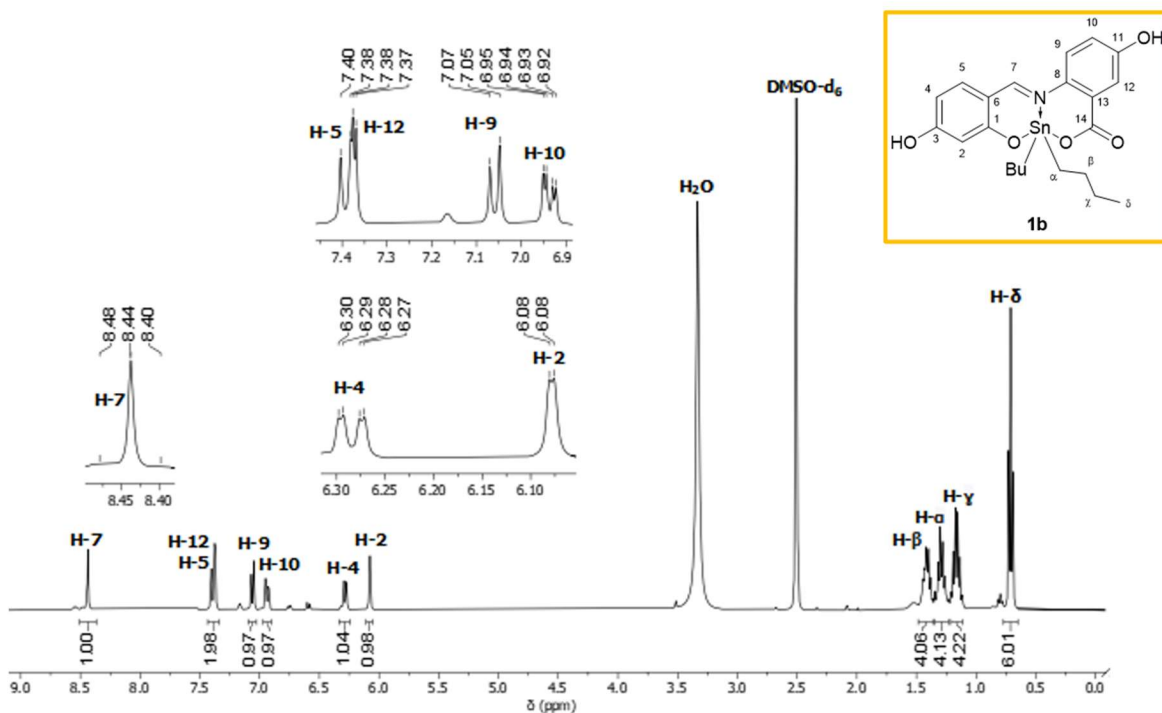


Figura 14. Espectro ^1H -RMN del compuesto **1b**.

Además, se llevó a cabo la caracterización por espectroscopía ^{13}C -RMN para ambos compuestos, **1a** (Figura 15) y **1b** (Figura 16). En términos generales, las señales correspondientes a los carbonos de los anillos bencénicos se localizaron en la región de campo bajo, entre 100 y 173 ppm, en concordancia con la zona aromática típica, que abarca de 100 a 160 ppm (43, 48). Para el compuesto **1a**, la señal asignada al carbono imínico (C-11) apareció a 157.60 ppm, mientras que en el compuesto **1b**, la señal análoga (C-7) se desplazó a 168.41 ppm. Ambos valores se encuentran dentro del intervalo esperado para carbonos de grupos imina, reportado entre 156.77 y 168.12 ppm en compuestos de organoestaño(IV) (38, 39, 63, 64). Dicho esto, los desplazamientos de la señal mostraron que la imina formada se coordinó con el estaño de forma exitosa para ambos compuestos.

Asimismo, los valores de los carbonos de los sustituyentes butilo C- α , C- β , C- γ y C- δ , se presentaron en los desplazamientos de 13 a 28 ppm, valores que concuerdan con los desplazamientos esperados entre 8 y 55 ppm para compuestos orgánicos y, específicamente, entre 12.5 y 27.2 ppm para compuestos de organoestaño(IV), confirmando que los sustituyentes se unieron al centro metálico mediante el enlace Sn- δ (18, 27, 28, 63, 64). Por otro lado, los carbonos directamente enlazados a átomos de oxígeno, como C-1, C-15 y C-18 en el compuesto **1a**, así como C-1, C-3, C-11 y C-14 en **1b**, mostraron desplazamientos químicos elevados, en el rango de 150 a 175 ppm. Este comportamiento puede atribuirse a la deslocalización electrónica inducida por el oxígeno, que incrementa la desblindación del carbono adyacente, desplazando su señal hacia campo bajo (45). La aparición de estas señales en campo bajo respalda la formación de enlaces en el centro metálico del tipo Sn-O, lo cual es consistente con la propuesta estructural de los complejos hipercoordinados de organoestaño(IV).

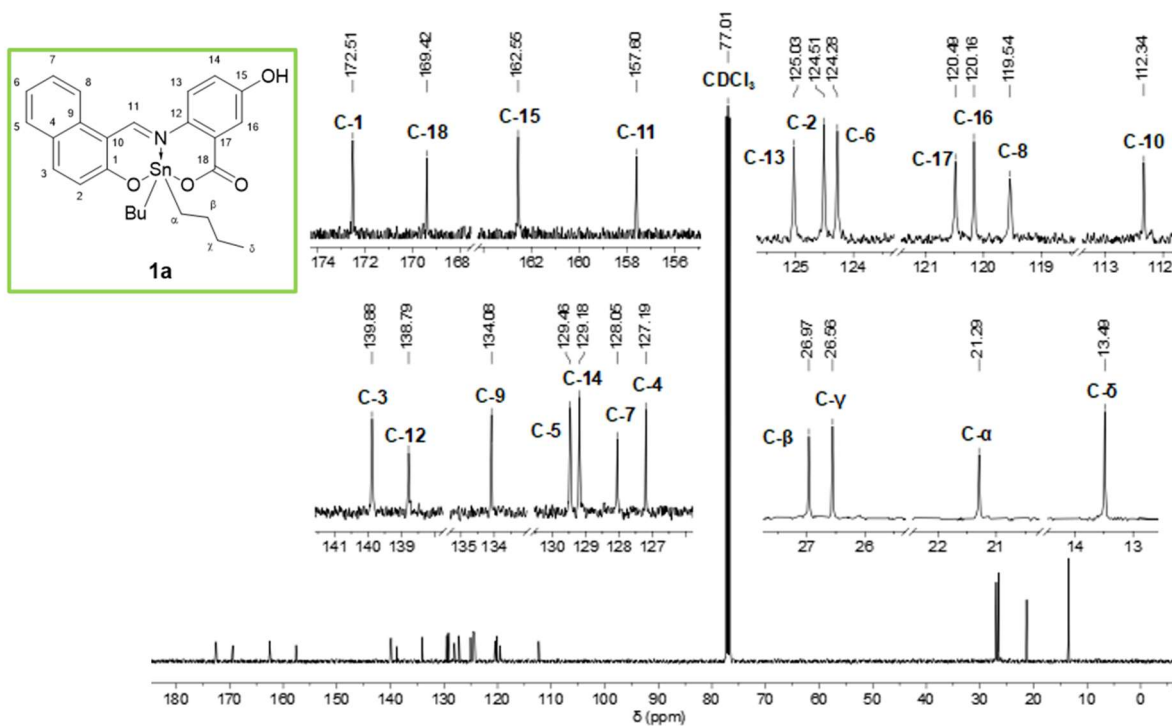


Figura 15. Espectro ^{13}C -RMN del compuesto **1a**.

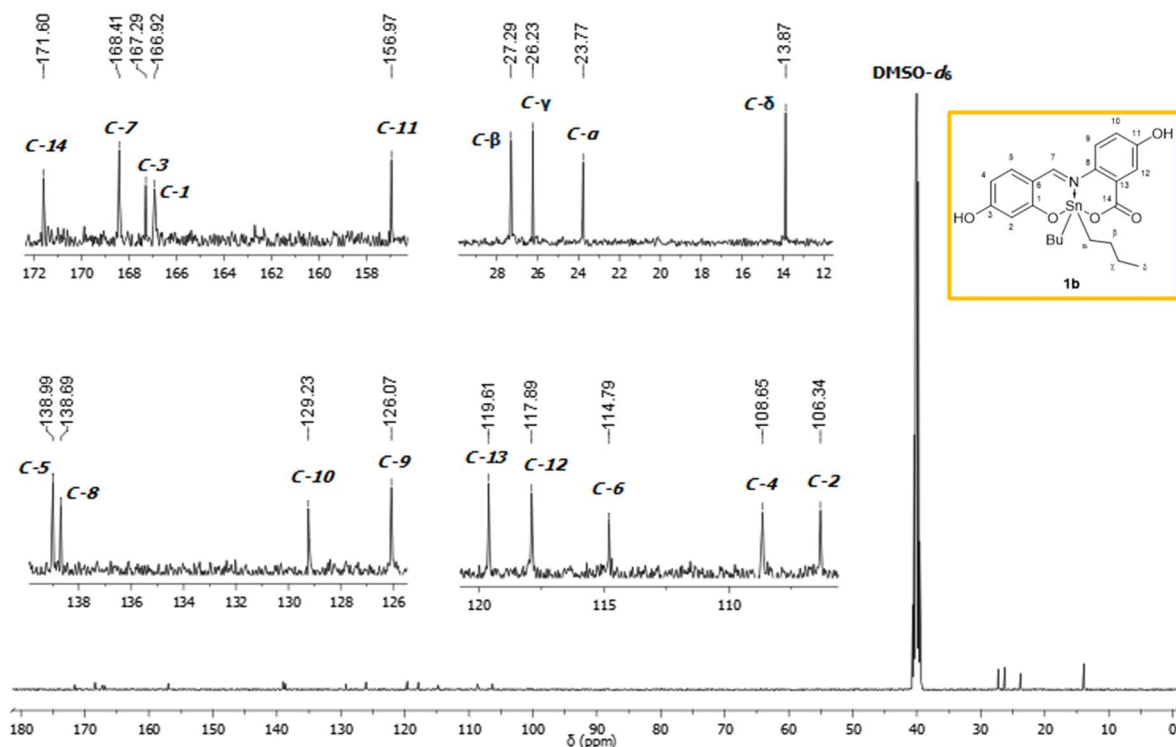


Figura 16. Espectro ^{13}C -RMN del compuesto **1b**.

Continuando con la elucidación estructural de los compuestos **1a** (Figura 17) y **1b** (Figura 18), se analizaron los espectros de ^{119}Sn -RMN. Para el compuesto **1a**, se observó una señal de resonancia simple a -252.18 ppm, mientras que en el compuesto **1b** se detectó un

singulete a -303.60 ppm. La presencia de una señal única en ambos casos indica la formación de una especie definida con coordinación estable del centro de estaño(IV) a los ligandos (44-46). En general, los compuestos coordinados de diorganoestaño(IV) muestran señales en un rango amplio de -110 a -407 ppm. Sin embargo, cuando los sustituyentes son grupos butilo, este rango tiende a restringirse entre -143 y -275 ppm (18, 27, 28, 63).

En este contexto, el desplazamiento del estaño en **1a** concuerda con una estructura pentacoordinada, probablemente con una geometría bipiramidal trigonal, como es común para este tipo de compuestos (11, 44-46). Por otro lado, el valor más bajo observado en **1b** (-303.60 ppm), fuera del intervalo típico para compuestos con sustituyentes butilo, sugiere una posible interacción adicional con el disolvente DMSO-d₆, capaz de actuar como ligante débil a través de su oxígeno (64). Esta interacción intermolecular podría alterar el entorno electrónico del estaño, desplazando su señal hacia campo alto, sin necesariamente implicar un cambio de coordinación.

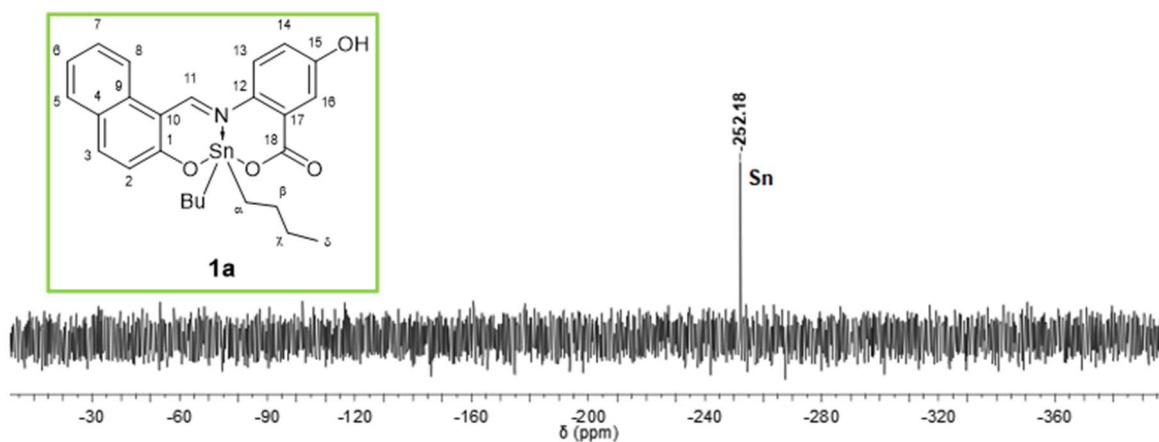


Figura 17. Espectro ¹¹⁹Sn-RMN del compuesto **1a**.

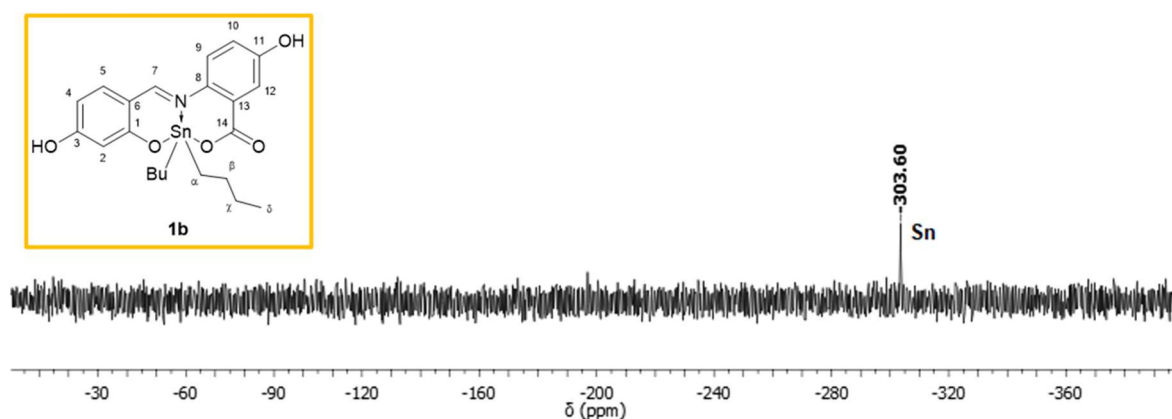


Figura 18. Espectro ¹¹⁹Sn-RMN del compuesto **1b**.

Tabla 2. Parámetros de la caracterización estructural de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**

Compuesto	¹ H		¹³ C		¹¹⁹ Sn	IR
	δ (ppm)	³ J (Hz)	δ (ppm)			$\nu_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹)
	H-11/H-7	¹ H- ¹¹⁹ Sn	C-11/C-7	C- α	Sn	C=N
1a	8.83 (s)	44.0	157.60	21.29	-252.18	1,568
1b	8.44 (s)	32.0	168.41	23.77	-303.60	1,605

4.3. Caracterización fotofísica

4.3.1. UV-Vis

Se muestra en la **Tabla 3** los valores más relevantes de las propiedades fotofísicas de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**. Comenzando con la caracterización de las propiedades fotofísicas de interés, se muestran los espectros de absorción electrónica molecular en la región UV-Vis de los compuestos **1a** y **1b** (**Figura 19**), ambos en MeOH, a concentraciones de 37.16 μM y 39.67 μM , respectivamente. En ambos casos se observan dos bandas λ_{abs} principales: para **1a**, a 340 y 400 nm; y para **1b**, a 343 y 434 nm, localizadas en las regiones UV y visible, respectivamente. Los coeficientes de absorptividad molar (ϵ) calculados a partir de la **Ec. 1** fueron de 1.19 y 1.74 $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para **1a**, y de 2.14 y 2.82 $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para **1b**. Estos valores, junto con la presencia de sistemas π -conjugados extendidos, indican que las bandas se atribuyen a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, específicamente asociadas a una transición HOMO-LUMO (12, 13, 50, 51). Los valores experimentales se asemejan a lo que se ha reportado previamente, donde compuestos con estructuras similares presentan λ_{abs} en el rango de 219 a 481 nm, así como valores ϵ entre 2.15 y 7.72 $\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (11, 27-29).

Como se observa en la **Figura 19**, el espectro de absorción de **1b** exhibe tres señales en 300, 340 y 400 nm, en orden creciente de absorción, que pueden atribuirse a una transición excitónica con réplicas vibrónicas. La banda en 300 nm aparece como un hombro débil, lo que sugiere que la transición electrónica (0,0) es poco favorecida, mas no prohibida. Esto se debe a un cambio estructural entre el estado basal y el excitado, lo cual incrementa la probabilidad de transición hacia niveles vibracionales superiores (50, 51). Las bandas en 340 y 400 nm corresponderían así a las transiciones (0,1) y (0,2), reflejando un acoplamiento electrón-vibración significativo. Un comportamiento similar se observa en el compuesto **1a**, cuya absorción presenta dos señales en 343 y 434 nm, siendo esta última la longitud de mayor absorción, que corresponde a la transición electrónica (0,1).

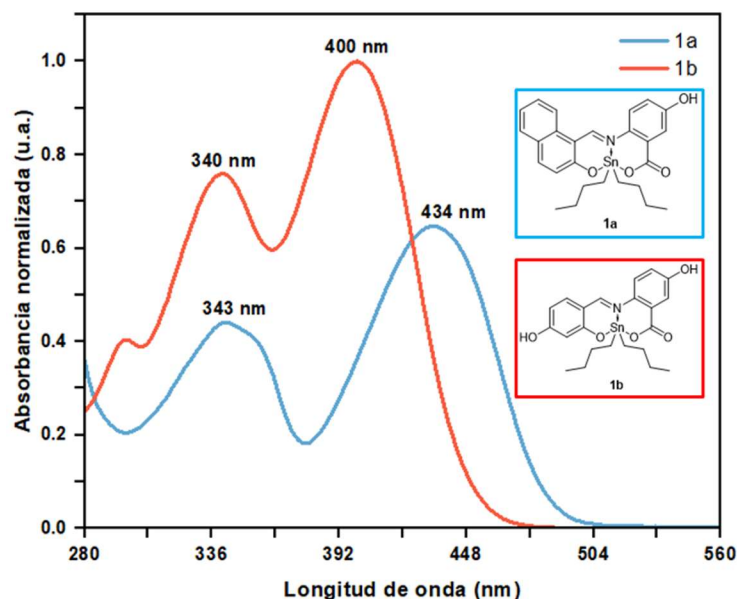


Figura 19. Espectros UV-Vis de los compuestos **1a** y **1b**.

4.3.2. MFS

Además de la caracterización por absorción molecular, se estudiaron las propiedades de fotoluminiscencia y emisión molecular para los compuestos **1a** y **1b**, en las soluciones diluidas en MeOH 5.05 y 3.17 μM , respectivamente (**Figura 20**). Una vez que se determinó la λ_{abs} máxima en ambos compuestos, se fotoexcitó cada muestra por debajo de 10 nm, siendo la λ_{ex} de 333 y 330 nm para **1a** y **1b**, respectivamente. Si bien la λ_{abs} máxima corresponde a 434 para **1a**, y 400 nm para **1b**, se utilizaron como referencia las λ_{abs} de 343 y 340 nm, respectivamente, debido a que se obtuvo un espectro de emisión más definido al fotoexcitar a 10 nm por debajo de cada caso, lo que confirma que dicha excitación corresponde a una transición electrónica permitida para los respectivos compuestos (51). Esta elección también evitó posibles efectos de autoabsorción o reabsorción que pudieron ocurrir al excitar directamente en la λ_{abs} máxima, lo cual podía distorsionar el espectro de emisión (57). De este modo, se obtuvo una λ_{em} de 452 nm para el compuesto **1a**, mientras que el compuesto **1b** registró una longitud de emisión máxima a 446 nm. Además, tal como se muestra en la **Figura 20**, el espectro de emisión del compuesto **1a** presentó una intensidad inferior que es considerable con respecto al espectro de emisión del compuesto **1b**.

La notable diferencia en la intensidad de emisión observada entre los compuestos **1a** (19.1 a 452 nm) y **1b** (120.14 a 446 nm), ambos en MeOH, puede atribuirse a distintos factores estructurales y electrónicos. En el caso del compuesto **1b**, la presencia de grupos hidroxilo en posiciones conjugadas del anillo aromático (uno proveniente del derivado de benzaldehído y otro del derivado ácido aminobenzoico) favorece la rigidez estructural y permite interacciones electrónicas más eficientes, como enlaces de hidrógeno intramoleculares o con el disolvente, estabilizando el estado excitado y reduciendo el decaimiento no radiativo. Por otro lado, el sistema naftilo en el compuesto **1a**, aunque presenta una conjugación extendida, presenta mayor número de anillos aromáticos, lo que puede facilitar procesos de relajación no radiativa por empaquetamiento bajo el mecanismo (51, 52, 55, 57).

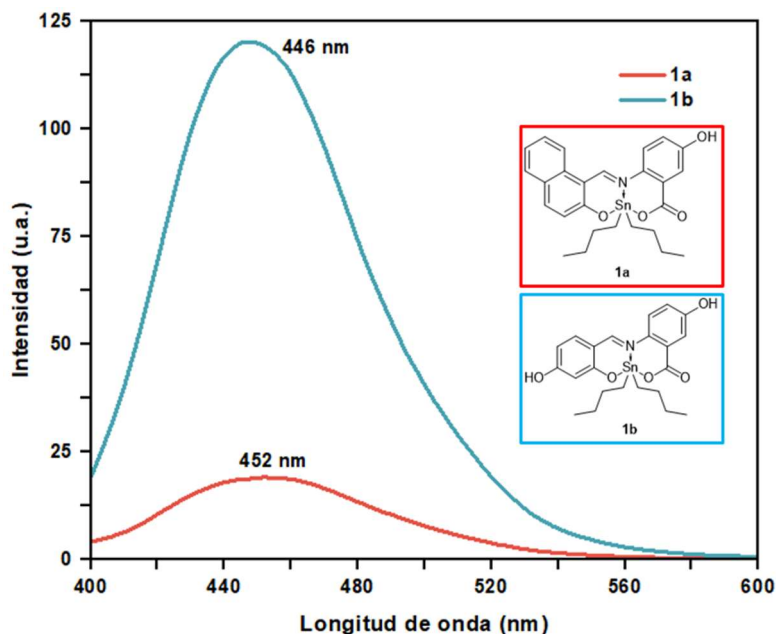


Figura 20. Espectros MFS de los compuestos **1a** y **1b** en MeOH.

Para tener una referencia y realizar una comparación eficiente entre las diferentes intensidades de emisión de las soluciones metálicas con el sensor **1a** o **1b**, se preparó una solución referencia sensor-HEPES en la relación 1:1 v/v para el compuesto **1a**, y en la relación 1:2 v/v para el compuesto **1b**, utilizando como partida las soluciones diluidas de 5.05 y 3.17 μM , respectivamente. Se registró el espectro de emisión de cada solución referencia en HEPES a la misma λ_{ex} de 333 y 330 nm para **1a** y **1b**, respectivamente. Así, se obtuvo una λ_{em} de 427 nm (**Figura 21**) para **1a**, mientras que para **1b** fue de 430 nm (**Figura 22**). Dado que se redujo la concentración final a la mitad de las soluciones originales en MeOH, se presentó una disminución en la intensidad de cada sensor; en el caso del compuesto **1a**, la disminución de la intensidad fue de 10 unidades, mientras que con el compuesto **1b** fue cercano a 20 unidades.

Asimismo, al observar los espectros de la **Figura 21** y **Figura 22**, se aprecia en ambos casos que hubo un efecto hipsocrómico, es decir, un desplazamiento en λ_{em} hacia la región UV, por parte de la solución HEPES con respecto a las soluciones originales en MeOH. En el compuesto **1a**, el desplazamiento de la λ_{em} correspondió a 25 nm, mientras que en el compuesto **1b** el desplazamiento fue de 16 nm. En MeOH, el estado excitado de los compuestos puede estabilizarse de mejor forma debido a su menor polaridad en comparación con el agua. Al utilizar HEPES, cuya base es un medio acuoso de mayor constante dieléctrica, se produce una estabilización diferencial donde el estado base es más favorecido que el excitado. Por ende, esto incrementa la diferencia de energía entre ambos estados, lo que da lugar a una emisión a mayor energía, es decir, a una longitud de onda más corta. Este comportamiento *quenching* de fluorescencia es característico de sensores moleculares en soluciones acuosas, como se ha reportado previamente (30, 65).

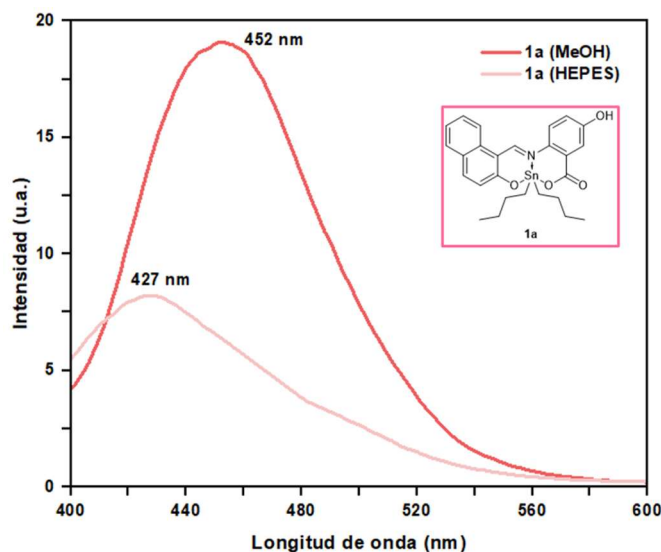


Figura 21. Espectros MFS del compuesto **1a** en MeOH y HEPES.

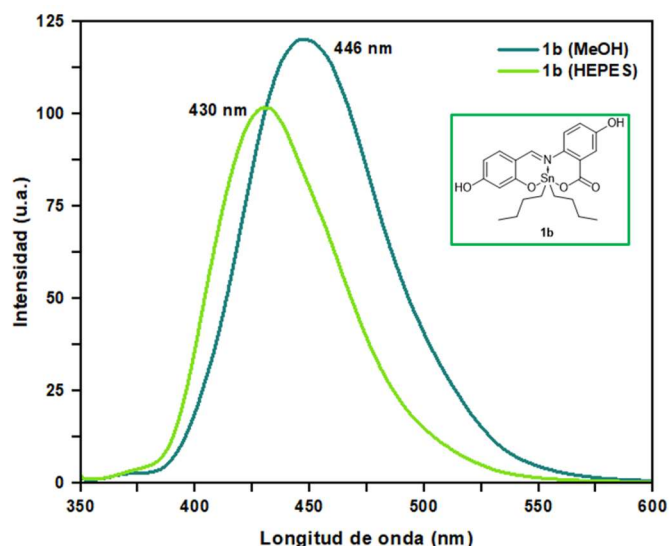


Figura 22. Espectros MFS del compuesto **1b** en MeOH y HEPES.

Además, se compararon los espectros normalizados de absorción y emisión molecular para ambos compuestos, tanto **1a** (Figura 23), como **1b** (Figura 24), como se muestra en la Figura 20. En ambos casos se puede observar que la λ_{em} se desplaza hacia longitudes de onda mayor con respecto a la primera λ_{abs} . Por medio de la Ec. 2, se calculó el desplazamiento Stokes (SS) como la diferencia entre la λ_{em} y la primera λ_{abs} , obteniendo un SS de 109 nm para el compuesto **1a**, así como 106 nm para el compuesto **1b**. En ambos casos, el desplazamiento concuerda con el criterio mínimo de 100 nm para su utilidad como sensores moleculares (13). Este desplazamiento notable se atribuye a la presencia del centro metálico de diorganoestaño(IV), así como a la conjugación extendida proporcionada por los derivados del ácido benzoico y el aldehído, los cuales contribuyen a una baja superposición espectral entre absorción y emisión, optimizando la eficiencia del sentido fluorescente en estos complejos (29).

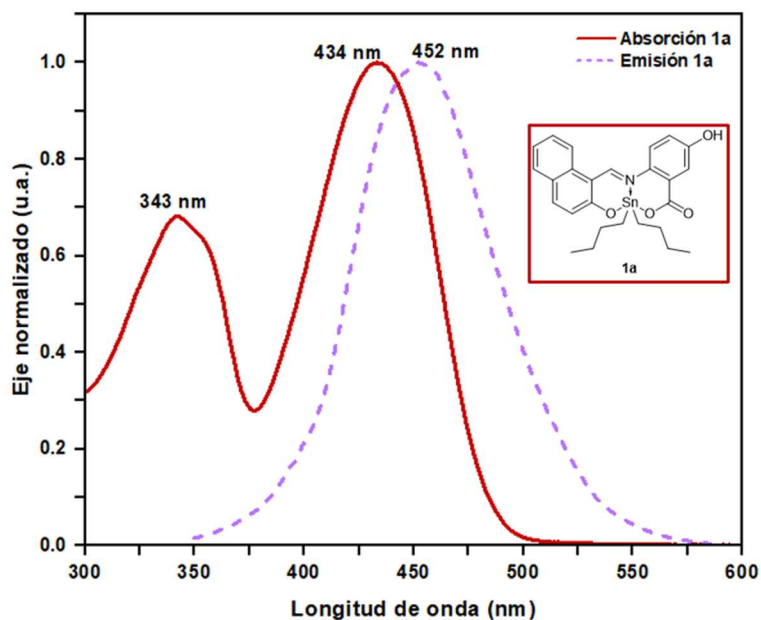


Figura 23. Comparativa de los espectros UV-Vis y MFS del compuesto **1a** en MeOH.

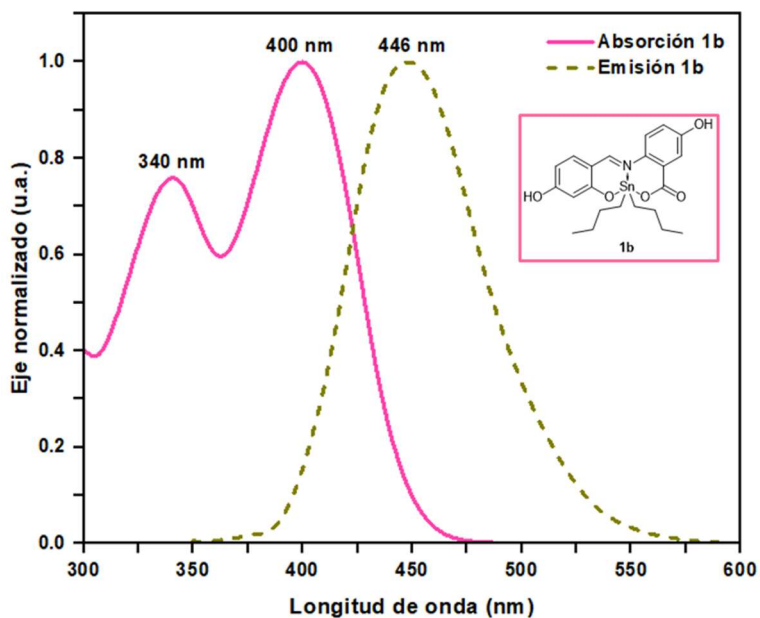


Figura 24. Comparativa de los espectros UV-Vis y MFS del compuesto **1b** en MeOH.

Tabla 3. Propiedades fotofísicas de los compuestos de organoestaño(IV) **1a** y **1b**

Compuesto	λ_{abs} (abs) (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	SS (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1a	343 (0.441)	333	452	109	1.19×10^4
	434 (0.647)			18	1.74×10^4
1b	340 (0.847)	330	446	106	2.14×10^4
	400 (1.117)			46	2.82×10^4

4.4. Estudio de reconocimiento molecular de metales pesados

Una vez mezcladas en una proporción 1:1 v/v las soluciones del compuesto **1a** (5.05 μM) y de cada una de las soluciones metálicas (5.05 μM), se procedió a registrar los catorce espectros de emisión correspondientes (**Figura 25**), con el objetivo de evaluar las variaciones en la intensidad máxima de emisión antes y después de la interacción entre los iones metálicos pesados y el compuesto **1a**. Como se observa, bajo mismas condiciones de trabajo en los catorce iones metálicos, el sensor **1a** presenta un aumento en la intensidad de fluorescencia, en general, con la mayoría de los metales pesados estudiados, evidencia del efecto de fluorescencia aumentada por quelación (*CHEF*, *Chelation Enhanced Fluorescence Effect*, por sus siglas en inglés), que ocurre cuando los metales en interacción con el centro metálico restringen los movimientos no radiativos, como torsiones o vibraciones, y se favorece la emisión molecular (29).

Entre los iones metálicos estudiados, el que presentó una intensidad de emisión de mayor magnitud con respecto al espectro de emisión del sensor **1a**-HEPES fue K^+ . No obstante, quien generó un decremento en la intensidad de emisión del sensor **1a**-HEPES fue Cu^{2+} , el cual hizo que el sensor **1a** actuara como sensor de apagado de fluorescencia, al disminuir la intensidad de emisión a valores cercanos a 0. En realidad, el compuesto **1a** tiene potencial como sensor de encendido de fluorescencia al interactuar con iones K^+ , dado que la señal en el espectro de emisión de K aumentó más de 50 unidades de intensidad con respecto a la señal de referencia **1a**-HEPES. No obstante, se requiere un aumento mayor de 100 unidades para considerar un encendido significativo de la intensidad de emisión (29, 53).

Un factor clave para entender la relación entre la naturaleza de los iones metálicos y la respuesta emisiva es su carácter magnético. Se ha documentado que los iones paramagnéticos, aquellos con configuraciones parcialmente llenas, como Cu^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+} ($[\text{Ar}] 3d^{8-9}$), tienden a inducir el proceso *quenching* de la fluorescencia pues se favorece la conversión entre sistemas del estado S_1 al estado T_1 en el sensor, debido a su acoplamiento espín-órbita, explicando así la disminución drástica de la emisión en el sensor **1a** al añadir iones Cu^{2+} . Por otro lado, los iones diamagnéticos, aquellos que tienen los orbitales completos, como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} y K^+ , no interfieren con los procesos radiativos del sistema fluorescente dado que no inducen acoplamiento espín-órbita e incluso pueden contribuir a estabilizar su estructura excitada haciendo que la emisión desde S_1 a S_0 sea más eficiente, favoreciendo un incremento en la señal y, en este caso, al encendido de la fluorescencia en el sensor **1a** en presencia de iones K^+ . (29, 53, 58, 65).

Otra posible explicación a estas diferencias radica en el radio o peso iónico. Los iones de menor radio, como Cu^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+} , tienen mayor densidad de carga y llegan más fácil al centro metálico, de modo que se facilita una interacción más fuerte con los sitios donadores del sensor, posiblemente de tipo oxígeno o nitrógeno. Esta interacción puede inducir distorsiones estructurales o generar procesos de transferencia electrónica que afectan negativamente la fluorescencia (30). Por el contrario, iones de mayor tamaño o peso, como K^+ o Zn^{2+} , tienden a tener una interacción más débil o menos específica, ya que es más difícil que lleguen al centro metálico, lo que podría preservar o incluso favorecer el estado emisivo del sensor (24, 54, 59, 65).

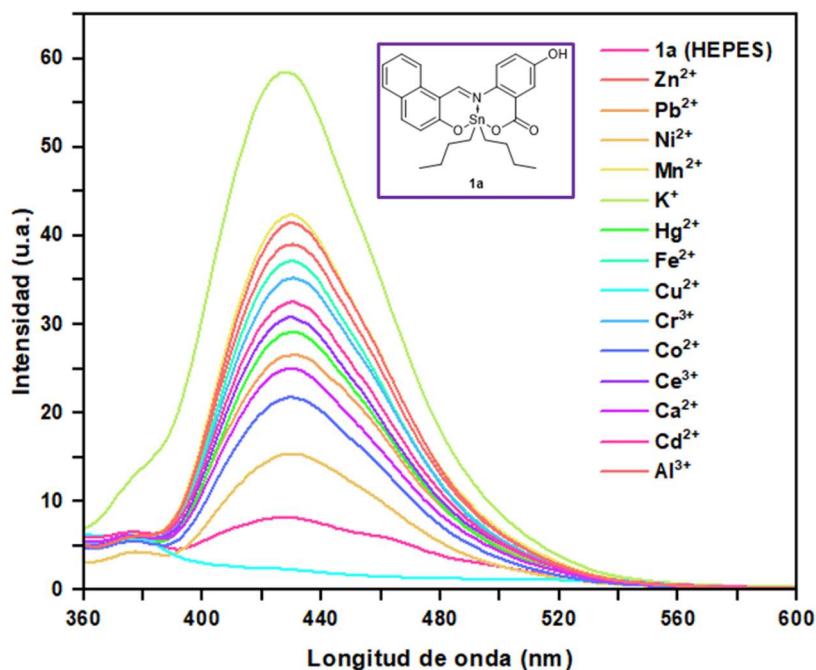


Figura 25. Espectros MFS del sensado de iones metálicos con **1a**.

Para el sensado molecular con **1b**, se prepararon en una proporción 1:2 v/v las soluciones del compuesto **1b** (3.17 μM) y de cada una de las soluciones metálicas (3.17 μM), conservando la relación 1:2 molar, y se procedió a registrar los catorce espectros de emisión correspondientes (**Figura 26**). Por un lado, el sensor **1b** no tuvo influencia significativa una vez que, bajo las mismas condiciones, se añadieron a las soluciones los iones metálicos. Salvo Al^{3+} y Ce^{3+} , el resto de los iones metálicos desactivaron parcialmente al sensor, siendo Zn^{2+} el metal que generó mayor apagado en la intensidad de emisión con respecto a la solución **1b**-HEPES.

Por otra parte, en cuanto la relación de la intensidad de emisión registrada con respecto a la naturaleza magnética, peso o radio iónico de las soluciones preparadas, como se ha explicado con el sensor **1a**, el sensor **1b** siguió la tendencia de apagarse drásticamente con iones metálicos paramagnéticos y de radio iónico menor, como los iones Ni^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} , y este apagado disminuía conforme aumentaba el radio iónico con preferencia en iones diamagnéticos, como Pb^{2+} , Hg^{2+} y Ca^{2+} . No obstante, esta tendencia no fue restrictiva, ya que la intensidad de emisión disminuyó drásticamente con Zn^{2+} , el cual, si bien es un ion de tamaño medio, presenta diamagnetismo, mientras que Al^{3+} y Ce^{3+} mostraron una mayor emisión, pero con naturaleza contradictoria, ya que Al^{3+} es el metal de menor radio iónico de la lista, siendo diamagnético, mientras que Ce^{3+} tiene de los mayores radios iónicos de la lista y es paramagnético.

Por ende, a diferencia del compuesto **1a**, quien actuó como un sensor de apagado con la presencia de iones Cu^{2+} , el compuesto **1b** no presentó una respuesta clara de activación o extinción de la emisión en fluorescencia frente a diversos iones metálicos. Finalmente, para una mejor comprensión del incremento de la intensidad de emisión en ambos sensores, en el **Apéndice B** se muestra en orden numérico la variación en la intensidad de emisión de

las soluciones **1a**-metal con respecto a la solución **1a**-HEPES, mientras que el **Apéndice C** muestra tal orden para el compuesto **1b**.

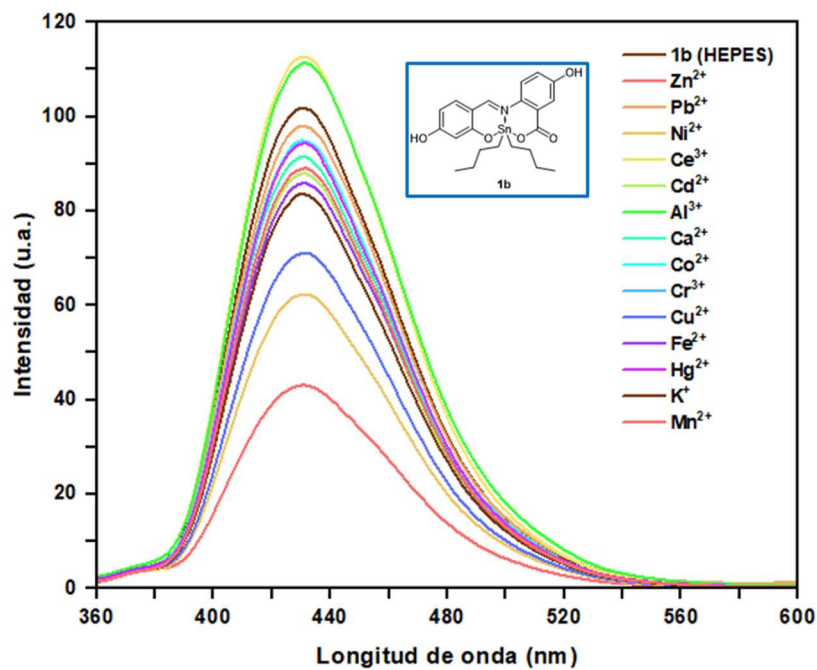


Figura 26. Espectros MFS del sensado de iones metálicos de **1b**.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados obtenidos en el presente proyecto, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ✓ Se sintetizaron dos nuevos compuestos de diorganoestaño(IV), **1a** y **1b**, mediante una reacción multicomponente en una sola etapa, con altos rendimientos (73% y 87%, respectivamente), así como alta pureza confirmada por TLC y los espectros en RMN.
- ✓ Tanto **1a** como **1b** mostraron una buena solubilidad en solventes orgánicos polares y estabilidad en solución acuosa, sin evidenciar solvatocromismo, lo que indica que ambos presentan rigidez estructural que mantiene constante la emisión, independientemente del solvente utilizado.
- ✓ La formación de la base de Schiff se confirmó por las bandas de vibración C=N en FT-IR (1568–1605 cm^{-1}), las señales singuletes del protón de la imina en ^1H -RMN con desplazamientos a 8.83 ppm (**1a**) y 8.44 ppm (**1b**), y desplazamientos de los carbonos de la imina en ^{13}C -RMN a 157.60 ppm (**1a**) y 168.41 ppm (**1b**), consistentes con su coordinación al estaño(IV).
- ✓ Los desplazamientos en ^{13}C -RMN entre 13-28 ppm (carbonos de los sustituyentes butilo) y 150-175 ppm (carbonos enlazados a oxígeno) confirman los enlaces Sn-C y Sn-O, y respaldan la estructura hipercoordinada de los complejos.
- ✓ Los desplazamientos en ^{119}Sn -RMN de -252.18 ppm (**1a**) y -303.60 ppm (**1b**), así como el acoplamiento ^3J H-Sn de 44 Hz (**1a**) y 32 Hz (**1b**) confirma la unión pentacoordinada del nitrógeno de la imina con el estaño. Dado el desplazamiento en ^{119}Sn -RMN de **1b**, se sugiere una interacción adicional con el solvente DMSO- d_6 que no modifica la geometría central.
- ✓ Ambos compuestos mostraron absorción eficiente en UV-visible, con **1a** presentando máximos a 340 y 400 nm ($\epsilon = 1.19$ y $1.74 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y **1b** a 343 y 434 nm ($\epsilon = 2.14$ y $2.82 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). El espectro de **1b**, con las transiciones vibrónicas a 300, 340 y 400 nm, sugiere que tenga mayor rigidez molecular y acoplamiento electrón-vibrónico, favoreciendo su aplicación en sistemas ópticos y sensores.
- ✓ En fotoluminiscencia, ambos compuestos emitieron en la región visible con SS superiores a 100 nm (109 nm para **1a** y 106 nm para **1b**), aptos para aplicaciones como sensores fluorescentes; además, **1b** mostró una intensidad de emisión significativamente mayor, atribuida a la estabilización del estado excitado mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares en los grupos OH presentes en la estructura.
- ✓ El compuesto **1a** actuó como un sensor fluorescente eficiente, presentando un claro efecto de encendido (*CHEF*) en presencia de iones diamagnéticos como K^+ , aumentando su intensidad de emisión, mientras que los iones paramagnéticos como Cu^{2+} indujeron un apagado drástico de la señal, evidenciando una relación basada en la naturaleza magnética y tamaño iónico de los metales.
- ✓ Por contraste, el compuesto **1b** mostró una respuesta inconsistente frente a los iones metálicos, con la mayoría de ellos causando un apagado parcial de fluorescencia, salvo Al^{3+} y Ce^{3+} , los cuales generaron un aumento moderado de señal, lo que indica que **1b** no actúa como un sensor molecular efectivo bajo las mismas condiciones que **1a**.

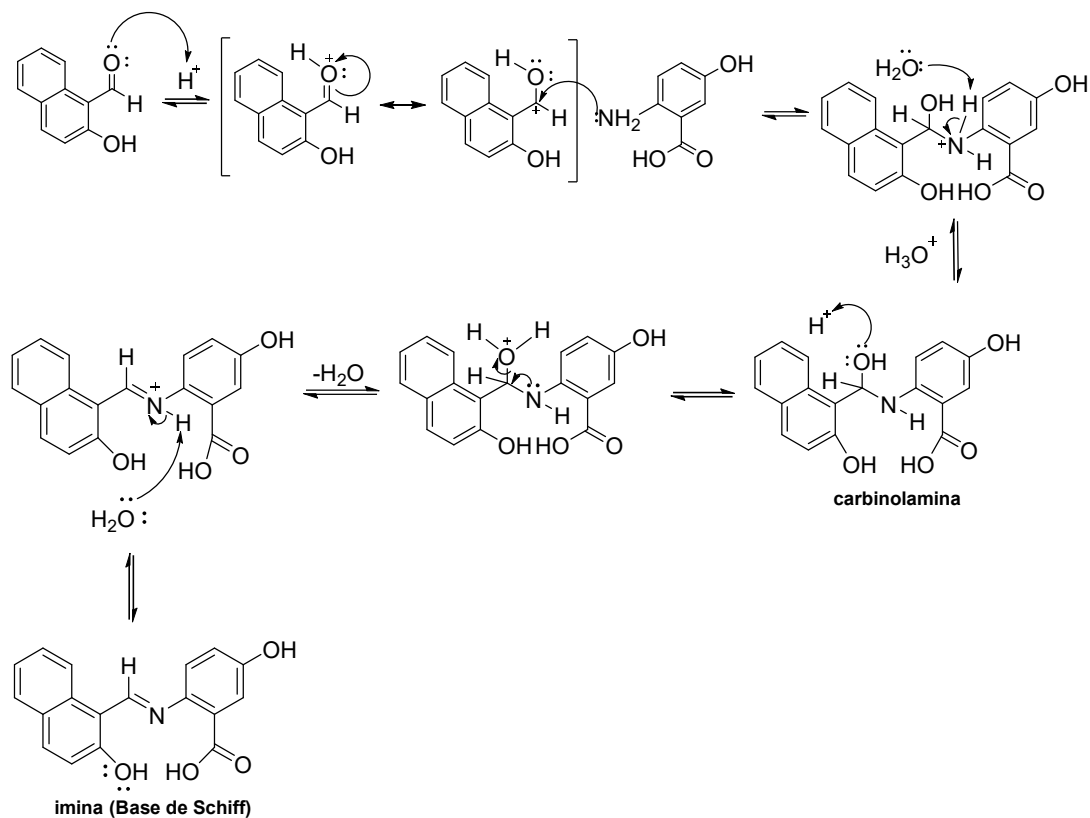
- ✓ La hipótesis se rechaza; si bien ambos compuestos **1a** y **1b** fueron obtenidos por medio de una síntesis por multicomponentes en un solo paso, donde al menos uno (**1b**) se obtuvo con un rendimiento superior al 80%, ninguno actuó eficientemente como un sensor de encendido de fluorescencia en presencia de iones de metales pesados. No obstante, **1a** se presentó como un sensor de apagado en presencia de iones Cu^{2+} .

Con base en las conclusiones anteriores, se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

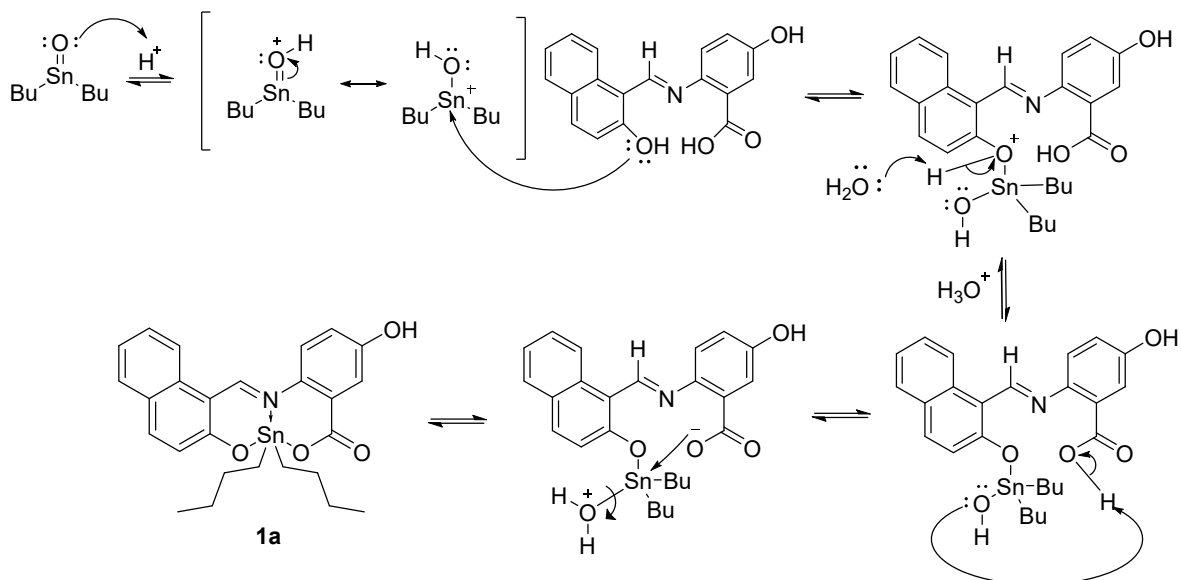
- Mejorar la respuesta en el sensado fluorescence de **1a** y **1b** mediante modificaciones estructurales (como la introducción de grupos donadores o quelantes) para lograr un comportamiento similar al sensor **1a** frente a K^+ o Cu^{2+} .
- Determinar límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) con cada ion metálico para evaluar el rango de trabajo al que los sensores pueden medir.
- Evaluar la fotoestabilidad de ambos compuestos bajo irradiación continua (365 nm, 2 h) y medir la pérdida de intensidad relativa para garantizar su viabilidad en sensores ópticos.
- Aplicar técnicas de RMN bidimensional (COSY, HSQC, HMBC) para confirmar las conexiones estructurales y explorar posibles interacciones intramoleculares, especialmente en **1b**.
- Estudiar la influencia de pH y fuerza iónica sobre la emisión (rango pH 2-12, NaCl 0-1 M) para validar la estabilidad en el sensado en ambos compuestos en condiciones variables.

APÉNDICES

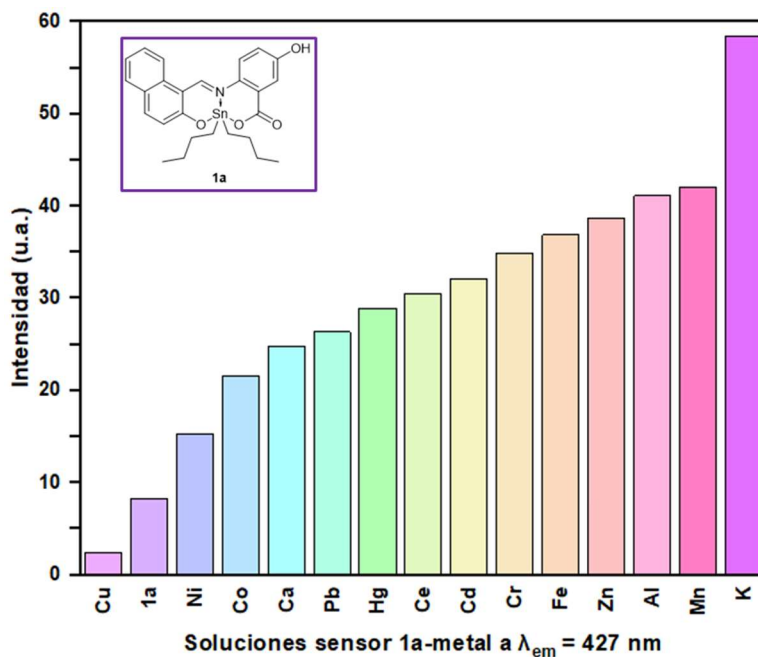
1) Formación de la base de Schiff



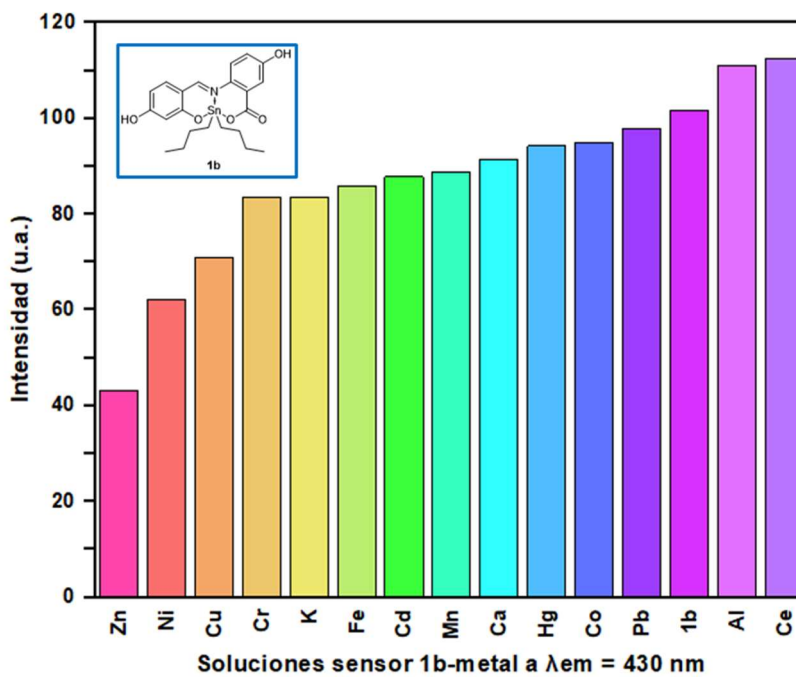
2) Formación del compuesto de organoestaño(IV) 1a



Apéndice A. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto 1a.



Apéndice B. Comparativa de la intensidad de emisión en el sensado de iones metálicos con **1a**.



Apéndice C. Comparativa de la intensidad de emisión en el sensado de iones metálicos con **1b**.

REFERENCIAS

1. Jyothi NR. Heavy metal sources and their effects on human health. En: Nazal M, Zhao H, (eds). *Heavy metals-their environmental impacts and mitigation*. Londres: IntechOpen; 2021. p.1-12. doi:10.5772/intechopen.91574.
2. Aguilera A, Bautista F, Gutiérrez-Ruiz M, Cenicerós-Gómez AE, Cejudo R, Goguitchaichvili A. Heavy metal pollution of street dust in the largest city of Mexico, sources and health risk assessment. *Environ Monit Assess*. 2021;193. doi:10.1007/s10661-021-08993-4.
3. Silva-Gigante M, Hinojosa-Reyes L, Bazzan-Dessuy M, Rosas-Castor JM, Torres-Gaytán DE, Quero-Jiménez PC, et al. Traces of the past: assessing the impact of potentially toxic elements from an abandoned mine on groundwater and agricultural soil in San Luis Potosí, México. *Environ Monit Assess*. 2024;196(1015). doi:10.1007/s10661-024-10215-x.
4. Collin MS, Venkatraman SK, Vijayakumar N, Kanimozhi V, Arbaaz SM, Stacey RS et al. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *J Hazard Mater Adv*. 2022;7:100094. doi:/10.1016/j.hazadv.2022.100094.
5. Al-Sulaiti MM, Soubra L, Al-Ghouti MA. The causes and effects of mercury and methylmercury contamination in the marine environment: A review. *Curr Pollut Rep*. 2022;8(3):249-272. doi:10.1007/s40726-022-00213-7.
6. Ma Y, Ran D, Zhao H, Song R, Zou H, Gu J, et al. Cadmium exposure triggers osteoporosis in duck via P2X7/PI3K/AKT-mediated osteoblast and osteoclast differentiation. *Sci Total Environ*. 2021;750:141638. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141638.
7. Wu D, Hu Y, Cheng H, Ye X. Detection techniques for lead ions in water: a review. *Molecules*. 2023;28(8):3601. doi:10.3390/molecules28083601.
8. Wang N, Zhao W, Shen Z, Sun S, Dai H, Ma H, Lin M. Sensitive and selective detection of Pb(II) and Cu(II) using a metal-organic framework/polypyrrole nanocomposite functionalized electrode. *Sens Actuators B Chem*. 2019;304:127286. doi:10.1016/j.snb.2019.127286.
9. Singh H, Bamrah A, Bhardwaj SK, Deep A, Khatri M, Kim KH, Bhardwaj N. Nanomaterial-based fluorescent sensors for the detection of lead ions. *J Hazard Mater*. 2021;407:124379. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124379.
10. Abdullah A, Kursunlu AN, Guler E. A high-performance fluorescent hybrid material for fluorometric detection and removal of toxic Pb(II) ions from aqueous media: performance and challenges. *RSC Adv*. 2023;13(4):2683-91. doi:10.1039/D2RA07651A.
11. Blunden SJ. *Degradation spectrofluorescence and NMR studies of organotin compounds* [disertación doctoral]. Londres: University of London, Royal Holloway College; 1981.
12. Jiménez-Pérez VM, García-López MC, Muñoz-Flores BM, Chan-Navarro R, Berrones-Reyes JC, Dias HVR, et al. New application of fluorescent organotin compounds derived from Schiff bases: synthesis, X-ray structures, photophysical properties, cytotoxicity and fluorescent bioimaging. *J Mater Chem B*. 2015;3(28):5731-45. doi:10.1039/c5tb00717h.
13. García-López MC, Muñoz-Flores BM, Jiménez-Pérez VM, Moggio I, Arias E, Chan-Navarro R, Santillan R. Synthesis and photophysical characterization of organotin compounds derived from Schiff bases for organic light emitting diodes. *Dyes Pigments*. 2014;106:188-96. doi:10.1016/j.dyepig.2014.02.021.
14. Muhammad N, Ahmad M, Sirajuddin M, Ali Z, Tumanov N, Wouters J, et al. Synthesis, characterization, biological activity and molecular docking studies of novel organotin(IV) carboxylates. *Front Pharmacol*. 2022;13:864336. doi:10.3389/fphar.2022.864336.
15. Nath M, Saini PK. Chemistry and applications of organotin(IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Trans*. 2011;40(27):7077. doi:10.1039/c0dt01426e.

16. George N, Singh G, Singh R, Singh G, Singh H, Kaur G, *et al.* Click modified bis-appended Schiff base 1,2,3-triazole chemosensor for detection of Pb(II) ion and computational studies. *J Mol Struct.* 2023;1288:135666. doi:10.1016/j.molstruc.2023.135666.
17. Joshi R, Tomar N, Pokharia S, Joshi I. Recent advancements in organotin (IV) complexes of drugs: synthesis, characterization, and application. *Results Chem.* 2023;5:100955. doi:10.1016/j.rechem.2023.100955.
18. Najafi E, Amini MM, Masoomi L, Davarani SSH, Janghour M, Mohajerani E, *et al.* Synthesis and characterization of a new tin (IV) complex for fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) and photoluminescence properties of the tin oxide core. *J Coord Chem.* 2013;66(15):2712-25. doi:10.1080/00958972.2013.813940.
19. Lara-Cerón JA, Jiménez-Pérez VM, Molina-Paredes AA, Ochoa ME, Sábio RM, Amaral AC, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis of organotin compounds and their application as luminescent dye in silk fibroin scaffolds. *Inorgan Chim Acta.* 2020;505:119490. doi:10.1016/j.ica.2020.119490.
20. Sahu G, Patra SA, Pattanayak PD, Dinda R. Recent advancements of fluorescent tin(IV) complexes in biomedical molecular imaging. *Chem Commun.* 2023;59(68):10188-204. doi:10.1039/d3cc01953e.
21. Devi J, Kumar B, Taxak B. Recent advancements of organotin(IV) complexes derived from hydrazone and thiosemicarbazone ligands as potential anticancer agents. *Inorg Chem Commun.* 2022;139:109208.
22. Vinayak R, Basu D, Bhowmick A, Ghosh A, Nayek HP. Imine-functionalized organotin(IV) carboxylates: Syntheses, structures and antibacterial activities. *Inorg Chim Acta.* 2024;568:122093.
23. Kumar M, Nayek HP. Syntheses and exploration of the catalytic activities of organotin(IV) compounds. *Dalton Trans.* 2024;53(23):9827-9837.
24. Vinayak R, Nayek HP. Organotin metalloligands for selective sensing of metal ions. *New J Chem.* 2019;43(19):7259-7268. doi:10.1039/c9nj00944b.
25. Sekar A, Yadav R, Basavaraj N. Fluorescence quenching mechanism and the application of green carbon nanodots in the detection of heavy metal ions: a review. *New J Chem.* 2021;45(5):2326-60. doi:10.1039/D0NJ04878J.
26. Kumar K, Datta A, Rohilla J, Thakur S, Singh R, Kaur V. Engineered organotin (IV) and vanadium (V) derivatives with distinct coordination modes and luminescent properties for the efficient detection and quantification of permanganate ions. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2023;294:122521. doi:10.1016/j.saa.2023.122521.
27. González-Hernández A, León-Negrete A, Galván-Hidalgo JM, Gómez E, Villamil-Ramos R, Barba V. Fused hexacyclic organotin (IV) compounds derived from 3-[[2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene]amino]naphthalen-2-ol. *J Mol Struct.* 2021;1242:130807. doi:10.1016/j.molstruc.2021.130807.
28. Sánchez-Vergara ME, Gómez E, Toledo-Dircio E, Álvarez-Bada JR, Cuenca-Pérez S, Galván-Hidalgo JM, *et al.* Pentacoordinated organotin (IV) complexes as an alternative in the design of highly efficient optoelectronic and photovoltaic devices: synthesis and photophysical characterization. *Int J Mol Sci.* 2023;24(6):5255. doi:10.3390/ijms24065255.
29. Singh N, Srivastav N, Singh R, Kaur V, Brendler E, Wagler J, *et al.* Fluorescent biogenic Schiff base compounds of dimethyltin. *New J Chem.* 2019;42(3):1655-1664. doi:10.1039/c7nj03731g.
30. Kaur K, Singh R, Kaur V, Capalash N. Water stable fluorescent organotin(IV) compounds: aggregation induced emission enhancement and recognition of lead ions in an aqueous system. *New J Chem.* 2022;46(1):148-61. doi:10.1039/d1nj04612h.

31. Smith PJ, ed. *Chemistry of Tin*. Dordrecht: Springer; 1998. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4938-9>.
32. Gielen M, ed. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons; 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470758090>.
33. Ordóñez-Hernández J, Arcos-Ramos R, García-Ortega H, Munguía-Viveros E, Romero-Ávila M, Flores-Alamo M, et al. Synthesis and structural analysis of bioactive Schiff-base pentacoordinated diorganotin(IV) complexes. *J Mol Struct*. 2019;1180:462-71. doi:10.1016/j.molstruc.2018.12.080.
34. Olushola SA, Abdullahi BA, Godwin O. Toxicity and speciation analysis of organotin compounds. *Chem Spec Bioavailab*. 2012;24(4):216-26. doi:10.3184/095422912X13491962881734.
35. Dalia SA, Afsan F, Hossain MS, Khan MN, Zakaria C, Zahan ME, et al. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application. *Int J Chem Stud*. 2018;6(3):2859-67.
36. Pettinari C, Marchetti F, Pettinari R, Martini D, Drozdov A, Troyanov S. Synthesis and characterisation of tin(IV) and organotin(IV) derivatives 2-[[2-(2-hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol. *Inorganica Chimica Acta*. 2001;325(1-2):103-114. doi:10.1016/S0020-1693(01)00654-5.
37. Jimaa RB, Al-Zinke JM. A review on organotin (IV) thiosemicarbazone complexes, synthesis, characterization and biological activity. *J Anbar Pure Sci*. 2021;15(2):66-73. doi:10.37652/JUAPS.2021.15.2.10
38. Hong M, Yin HD, Chen SW, Wang DQ. Synthesis and structural characterization of organotin (IV) compounds derived from the self-assembly of hydrazone Schiff base series and various alkyltin salts. *J Organometallic Chem*. 2010;695(5):653-662. doi:10.1016/j.jorganchem.2009.11.035
39. Ramírez-Jiménez A, Gómez E, Hernández S. Penta- and heptacoordinated tin (IV) compounds derived from pyridine Schiff bases and 2-pyridine carboxylate: Synthesis and structural characterization. *J Organometallic Chem*. 2009;694(18):2965-2975. doi:10.1016/j.jorganchem.2009.04.035.
40. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Principles of instrumental analysis*. 7th ed. Boston: Cengage Learning; 2017.
41. Coleman PB (ed.). *Practical sampling techniques for infrared analysis*. CRC Press; 2020.
42. Hoye TR, Hanson PR, Vyvyan JR. A practical guide to first-order multiplet analysis in ¹H NMR spectroscopy. *J Org Chem*. 1994;59(15):4096-4103. doi:10.1021/jo00094a018.
43. Gunawan R, Nandiyanto ABD. How to read and interpret ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrums. *Indones J Sci Technol*. 2021;6(2):267-298. <https://ejournal.kjpupi.id/index.php/ijost/article/view/68>.
44. McGregor M. Solution Nuclear Magnetic Resonance: Spin-1/2 Nuclei Other than Carbon and Proton. En: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006. doi:10.1002/9780470027318.a6117.
45. Wrackmeyer B. Germanium, Tin, and Lead NMR. En: *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. 2011. doi:10.1002/9780470034590.emrstm0190.pub2.
46. Wrackmeyer B. ¹¹⁹Sn-NMR parameters. En: *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Vol. 16. Academic Press; 1985. p. 73-186.
47. Gross JH. Direct analysis in real time - a critical review on DART-MS. *Anal Bioanal Chem*. 2014;406(1):63-80. doi:10.1007/s00216-013-7316-0.
48. Yadav LDS. *Organic Spectroscopy*. 1st ed. Dordrecht: Springer; 2004. doi:10.1007/978-1-4020-2575-4.

49. Vogt C, Wondergem CS, Weckhuysen BM. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. In: Wachs IE, Bañares MA, editors. *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. Springer Handbooks. Cham: Springer; 2023. doi:10.1007/978-3-031-07125-6_11.
50. Akash MSH, Rehman K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In: *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Singapore: Springer; 2020. doi:10.1007/978-981-15-1547-7_3.
51. Zacharioudaki DE, Fitis I, Kotti M. Review of fluorescence spectroscopy in environmental quality applications. *Molecules*. 2022;27(15):4801. doi:10.3390/molecules27154801.
52. Lincoln J. Phosphorescence as an exponential decay. *The Physics Teacher*. 2021;59(3):220-221. doi:10.1119/10.0003675.
53. Avouris P, Persson BN. Excited states at metal surfaces and their non-radiative relaxation. *The Journal of Physical Chemistry*. 1984;88(5):837-848. doi:10.1021/j150649a004.
54. Carter KP, Young AM, Palmer AE. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems. *Chemical Reviews*. 2014;114(8):4564-4601. doi:10.1021/cr400546e.
55. Xu H, Chen R, Sun Q, Lai W, Su Q, Huang W, et al. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. *Chem. Soc. Rev.* 2014;43(10):3259-3302. doi:10.1039/c3cs60449g.
56. Murphy CB, Zhang Y, Troxler T, Ferry V, Martin JJ, Jones WE. Probing Förster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors. *J Phys Chem B*. 2004;108(5):1537-1543. doi:10.1021/jp0301406.
57. Valeur B, Leray I. PCT (Photoinduced Charge Transfer) Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. In: Valeur B, Brochon JC, eds. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*. Springer Series on Fluorescence, vol 1. Springer; 2001. doi:10.1007/978-3-642-56853-4_10.
58. Ma Y, Chen H, Wang F, Kambam S, Wang Y, Mao C, et al. A highly sensitive and selective ratiometric fluorescent sensor for Zn²⁺ ion based on ICT and FRET. *Dyes Pigments*. 2014;102:301-307. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.11.011>.
59. De Silva AP, Moody TS, Wright GD. Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools. *Analyst*. 2009;134(12):2385-2393. doi:10.1039/B912527M.
60. Würthner F. Aggregation-induced emission (AIE): a historical perspective. *Angew Chem Int Ed*. 2020;59(34):14192-14196. doi:10.1002/anie.202007525.
61. Kobakhidze N, Farfán N, Romero M, Méndez-Stivalet JM, Ballinas-López MG, García-Ortega H, et al. New pentacoordinated Schiff-base diorganotin (IV) complexes derived from nonpolar side chain α -amino acids. *J Organomet Chem*. 2010;695(8):1189-1199.
62. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 1^{ra} ed. Hoboken: John Wiley & Sons; 2004.
63. Cantón-Díaz AM, Muñoz-Flores BM, Moggio I, Arias E, De León A, García-López MC, et al. One-pot microwave-assisted synthesis of organotin Schiff bases: an optical and electrochemical study towards their effects in organic solar cells. *New J Chem*. 2018;42(17):14586-96. doi:10.1039/C8NJ02998A.
64. López-Espejel M, Gómez-Treviño A, Muñoz-Flores BM, Treto-Suarez MA, Schott E, Páez-Hernández D, et al. Organotin Schiff bases as halofluorochromic dyes: green synthesis, chemio-photophysical characterization, DFT, and their fluorescent bioimaging in vitro. *J Mater Chem B*. 2021;9(37):7698-712. doi:10.1039/D1TB01022G.
65. Maillard J, Klehs K, Rumble C, Vauthey E, Heilemann M, Fürstenberg A. Universal quenching of common fluorescent probes by water and alcohols. *Chem Sci*. 2021;12(4):1352-62. doi:10.1039/D0SC05431C.
66. Soni PL, Soni V. *The chemistry of coordination complexes and transition metals*. Boca Raton: CRC Press; 2021.