



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

***“SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE
AMINOALCOHOLES COORDINADOS CON ESTAÑO”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Ing. José Ángel Rojano Molina

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez

CUERNAVACA, MORELOS

DICIEMBRE 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias



Centro de
Investigación en
Dinámica Celular

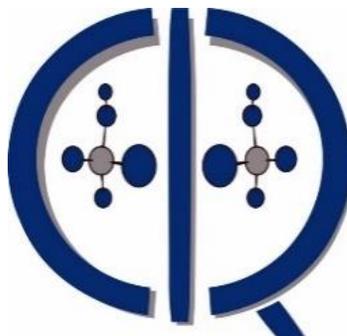


DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "**SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE AMINOALCOHOLES COORDINADOS CON ESTAÑO**" que presenta el alumno José Ángel Rojano Molina (10009563) para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Armando Ariza Castolo CINVESTAV-IPN	Aprobado	
Dra. Elia Marcela López Cardoso CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde UAM-Azcapotzalco	Aprobado	
Dr. Jean Michel Grévy CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ-UAEM	APROBADO	



Esta tesis de maestría se realizó en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez. Este trabajo forma parte del proyecto del Cuerpo Académico de Química Inorgánica y Supramolecular (UAEMOR-CA-32), financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto CB-2010/158098, becario 627787).

Los autores agradecen el apoyo CONACYT y al Laboratorio Nacional de Macromoléculas (LANEM) proyecto 17-0063/00-02-2006 y a la red temática de Química Supramolecular. Finalmente se agradece al CINVESTAV-IPN por las facilidades para la realización de la estancia.

Estancia de Investigación

Estancia de investigación en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidad Zacatenco, Ciudad de México, con el Dr. Armando Ariza Castolo, del 1 de octubre del 2018 al 1 de enero del 2019.

Presentaciones en Congresos Nacionales

José Ángel Rojano Molina, César Santiago Bello Barrios, Ana María Areli Morales Fuentes, Juan Carlos Martínez García, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, *“Ditiocarbamatos de estaño como sistemas reversibles en medio ácido-básico”*, IV Simposio Mexicano de Química Supramolecular, del 15 al 17 de agosto de 2018 en la Universidad de Colima, en la ciudad de Colima, Colima, México.

Juan Carlos Martínez García, **José Ángel Rojano Molina**, Raúl Villamil Ramos, Ana María Areli Morales Fuentes, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “*Estabilidad de dicarboxilatos de estaño por RMN ^{119}Sn* ”, IV Simposio Mexicano de Química Supramolecular, del 15 al 17 de agosto de 2018 en la Universidad de Colima, en la ciudad de Colima, Colima, México.

Ana Ma. Areli Morales Fuentes, Juan Carlos Martínez García, **José Ángel Rojano Molina**, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “*Caracterización de compuestos de coordinación por RMN ^{119}Sn* ”, 4ta. Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental, del 6 al 8 de septiembre del 2018 en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

Ana María Areli Morales Fuentes, **José Ángel Rojano Molina**, Pedro Alanís Rojas, Víctor Barba López, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “*Estabilidad y efecto de disolvente en medio ácido de ditiocarbamatos de estaño por RMN*”, 5ta. Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental, del 4 al 6 de septiembre del 2019 en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, México.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por bendecirme y darme una familia maravillosa que siempre me guía y me dan fortaleza, por haberme rodeado de gente maravillosa la cual me guía y me ayuda a ser mejor persona.

A mi director de tesis el Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez, por darme la oportunidad de haber trabajado en su laboratorio, a su valiosa ayuda y por su acertada orientación, dedicación y tiempo.

Al Dr. Armando Ariza Castolo por su atención, tiempo y disposición, por haberme recibido en su laboratorio en un momento tan complicado.

A mi gran amigo y hermano del alma Juan Carlos Martínez García por todo su cariño y afecto.

A los miembros del cuerpo académico de química inorgánica y supramolecular, por lo orientación y sugerencias brindados en los seminarios.

A los técnicos académicos: el Dr. Raúl Villamil Ramos, a la Mtra. Cristina Margarita Rodríguez Narvaez, a la Dra. Blanca Eda Domínguez Mendoza, a la T.A. María Gregoria Medina Pintor, a la Mtra. Victoria Labastida Galván, a la Dra. Perla Román Bravo y a la Dra. Diana Gabriela Vargas Pineda por los conocimientos brindados, sugerencias y apoyo.

Agradezco a el comité revisor por su valioso tiempo empleado en revisar esta tesis, así como sus comentarios y sugerencias que fueron de suma importancia.

Agradezco a mis amigos de laboratorio Ana María Areli Morales Fuentes, a Juan Carlos Martínez García por brindarme su amistad, consejos y el apoyo.

A mis profesores que han formado parte de mi vida profesional, les agradezco el apoyo brindado a lo largo de la carrera, por su tiempo, amistad y por los conocimientos que me transmitieron.

A todos ellos,

Muchas gracias de todo corazón.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante.

A mi madre Lucina Molina Enríquez, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional.

A mi padre Eleazar Rojano López, por siempre desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante mi vida.

A mi hermana Ma. Guadalupe Rojano Molina, que siempre me da ánimos, por el apoyo incondicional, cariño y sus consejos

A mi abuelita Guadalupe López Candela, gracias por tu cariño, por tus abrazos y por tus oraciones.

A mi abuelito Jesús Molina Bernabé, que ya no está con nosotros, pero siempre nos cuida y siempre estará en nuestros corazones.

A mi Tía Gladys Rojano López, por compartir momentos significativos conmigo y por siempre estar dispuesta a escuchar y ayudar.

INDICE

INDICE.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XII
RESUMEN.....	XIII
SUMMARY.....	XIV
ABREVIATURAS.....	XV
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Los Ditiocarbamatos.....	1
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1. Síntesis de Ditiocarbamatos.....	7
2.1.1. Los aminoalcoholes.....	8
2.1.2. Compuestos de organoestaño.....	11
2.2. Estudios y análisis de en los ditiocarbamatos.....	12
2.2.1. Estabilidad Térmica.....	12
2.3. Estabilidad a los medios ácidos y básicos.....	13
2.4. Estabilidad de ditiocarbamatos de estaño en medió ácido.....	14
2.4.1. Ditiocarbamatos hexacoordinados.....	14
2.4.2. Ditiocarbamatos pentacoordinados.....	16
Hipótesis.....	19
Justificación.....	19
Objetivos.....	19
3. Síntesis de aminoalcoholes.....	20
3.1. Análisis y caracterización de aminoalcoholes.....	21

3.1.1. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por Infrarrojo (IR)	21
3.1.2. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por RMN de ^1H	23
3.1.3. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por RMN de ^{13}C	24
3.2. Resultados del Análisis estructural de los aminoalcoholes	24
4. Síntesis de DTC's de estaño.	26
4.1. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos	27
4.1.1. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por infrarrojo (IR)	27
4.1.2. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^1H	29
4.1.3. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos mediante COSY.	30
4.1.4. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^{13}C	32
4.1.5. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos mediante HSQC.	33
4.1.6. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^{119}Sn	35
4.2. Análisis de estabilidad de los compuestos de diorganoestaño (IV) frente a ácido (HCl) por RMN ^1H y ^{119}Sn	37
5. Conclusiones generales.....	48
Perspectivas en un futuro.....	50
Instrumentación	51
6. Caracterización	52
6.1. Caracterización espectral de aminoalcoholes.....	52
6.2. Caracterización espectral de ditiocarbamatos	54
7. ANEXO	58
Espectros pertenecientes a la amina Be2OH	59
Espectros pertenecientes a la amina Be3OH	60
Espectros pertenecientes a la amina Be4OH	61
Espectros pertenecientes a la amina SaBe	62

Espectros pertenecientes a la amina Sa2OH	63
Espectros pertenecientes a la amina Sa3OH	64
Espectros pertenecientes a la amina Sa4OH	65
Espectros pertenecientes al DTC Be2OH.....	66
Espectros pertenecientes al DTC Be3OH.....	67
Espectros pertenecientes al DTC Be4OH.....	68
Espectros pertenecientes al DTC Sa3OH.....	69
Espectros pertenecientes al DTC Sa4OH.....	70
Espectros pertenecientes al DTC Sa3OH-Ph.....	71
Espectros pertenecientes al DTC Sa4OH.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Impacto en la raíz (Figura A inferior) por parte de la <i>Meloidogyne</i> incógnita (Figura B) en comparación con la raíz sana (superior superior) y grafica la eficacia del dtc, en inhibición de la hemaglutinación (HI) vs la concentración.....	1
Figura 2.- Viabilidades (%) de las líneas celulares HeLa a diferentes concentraciones empleando CH ₃ , C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ , Cl como sustituyente en R e histograma con valores de concentración IC ₅₀ para los complejos.	2
Figura 3.- Estructura simple de un dtc de estaño	2
Figura 4.- Mapas de potencial electrostático y resumen de los resultados del cribado antimicrobiano de los complejos metálicos a partir de la N-fenilnilina (L ¹) y la 4-etilanilina (L ³).....	3
Figura 5 .- Estructura química de complejos ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV).....	4
Figura 6.- Sustitución primera etapa del complejo de diorganoestaño (IV) en presencia del anión acetato.....	5
Figura 7.- Sustitución segunda etapa del complejo de diorganoestaño (IV) en presencia del anión acetato.....	5
Figura 8.- Ditiocarbamato mixto con un oxalato.	5
Figura 9.- Unión de huésped aniónico a un complejo macrocíclico de Zn.....	6
Figura 10.- Molécula del bisditiocarbamato de etileno disódico (nabam).	7
Figura 11.- Síntesis de DTC´s empleando una base como KOH o NaOH para abstraer un protón de la amina.....	7
Figura 12.- Síntesis de DTC´s empleando como base un equivalente de amina. ..	8
Figura 13.- La mayoría de los aminoalcoholes poseen nombres en términos simples, como 1,1-aminoalcohol (1), 1,2-aminoalcohol (2), 1,3-aminoalcohol (3) y 1,4-aminoalcohol (4).....	8

Figura 14.- Cambios morfológicos de células K562 después de 48 h de tratamiento (IC_{50}). Las células se tiñeron con naranja de acridina y yoduro de propidio y se examinaron con un microscopio de fluorescencia.....	9
Figura 15.- Formación de películas de SnS a partir de descomposición térmica controlada, mediante SEM a 50k y 100k, con su análisis de fotoluminiscencia a temperatura ambiente.....	13
Figura 16.- DTC obtenido de una amina alquil, arilo y cíclica secundaria.	14
Figura 17.- Titulación de la DTC´s DiBa Hexacoordinada mediante RMN de ^{119}Sn	15
Figura 18.- Titulación de la DTC´s DiBa Hexacoordinada mediante UV Vis.....	15
Figura 19.- Titulación de la DTC´s DiBa pentacoordinada mediante RMN de ^{119}Sn	16
Figura 20.- Resultados obtenidos de las titulaciones de los dtc´s mediante RMN de 1H y ^{119}Sn	17
Figura 21.- Titulación de DTC-TriBen-Cl-Me mediante RMN de ^{119}Sn	18
Figura 22.- Síntesis de general de Iminoalcoholes.....	20
Figura 23.- Espectro de Infrarrojo de la amina Sa3OH.	21
Figura 24.- Espectro de RMN de 1H de la amina Sa3OH.....	23
Figura 25.- Espectro de RMN de ^{13}C de la amina Sa3OH.	24
Figura 26.- Síntesis general de Ditiocarbamatos.....	26
Figura 27.- Espectro de Infrarrojo de la ditiocarbamato Sa3OH.	27
Figura 28.- Espectro de RMN de 1H del dtc Sa3OH.....	29
Figura 29.- Espectro de RMN de COSY del DTC Sa3OH.....	30
Figura 30.- Diferencias entre los desplazamientos de los protones H1 y H1' (amina vs ditiocarbamato).....	31
Figura 31.- Espectro de RMN de ^{13}C del DTC Sa3OH.....	32
Figura 32.- Espectro de RMN de HSQC del DTC Sa3OH.	33
Figura 33.- Espectro de RMN de ^{119}Sn del DTC Sa3OH.	35
Figura 34.- Serie de estabilidad del DTC Be3OH vs DCl/CD ₃ OH en RMN 1H	38
Figura 35.- Serie de estabilidad del DTC Be3OH vs DCl/CD ₃ OH en RMN ^{119}Sn	39

Figura 36.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/CD ₃ OH en RMN ¹¹⁹ Sn. 41	
Figura 37.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/CD ₃ OH en RMN ¹¹⁹ Sn. 42	
Figura 38.- Serie de RMN de ¹¹⁹ Sn de la titulación del DTC Sa4OH con DCI/CD ₃ OH.	43
Figura 39.- Generación de bando derivado de la adición del ácido en cloroformo (CDCl ₃).....	43
Figura 40.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/D ₂ O en RMN ¹ H.....	44
Figura 41.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/D ₂ O en RMN ¹¹⁹ Sn.	45
Figura 42.- Serie de estabilidad en RMN ¹¹⁹ Sn del DTC Sa4OH con adiciones de metanol (CD ₃ OH)	46
Figura 43.- Conversión de geometría de A) Bipiramide triangular a B) Piramidal cuadrada	47
Figura 44.- Isómeros derivados de la geometría piramidal cuadrada A) Propuesta del sistema de solvatación B) Sistema con problemas de repulsión.....	47
Figura 45.- Puente de hidrogeno del Sa3OH.	48
Figura 46.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/D ₂ O en RMN ¹¹⁹ Sn.	48
Figura 47.- Titulación de DTC´s con HCl en CD ₃ OH de la A) Diba-Me, B)Be3OH, C) Sa3OH y la adición de CD ₃ OH D) Sa3OH.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Análisis de IR de los aminoalcoholes en Wavenumber (cm^{-1}).	22
Tabla 2.- Análisis de IR aminas y aminoalcoholes derivados de benzaldehído y salicilaldehído en Wavenumber (cm^{-1}).	22
Tabla 3.- Tabla de los aminoalcoholes con sus desplazamientos químicos en ppm y constantes de acoplamiento en Hz.....	25
Tabla 4.- Análisis de IR de DTC's derivados de Salicilaldehído en número de onda (cm^{-1}).	28
Tabla 5.- Asignación de los ditiocarbamatos con desplazamientos químicos en ppm y constantes de acoplamiento en Hz.....	36

RESUMEN

En este proyecto de investigación se realizó la síntesis de aminas secundarias asimétricas mediante una reacción de condensación entre: un aminoalcohol (2-aminoetanol, 3-aminopropanol o 4-aminobutanol) y benzaldehído o salicilaldehído, seguido de una reacción de reducción con borohidruro de sodio.

Una vez sintetizada la amina se procedió a la síntesis de los complejos pentacoordinados de estaño, empleando el método de auto-ensamble a partir de disulfuro de carbono, hidróxido de potasio y dicloruro de dimetil estaño.

El análisis estructural de todos los compuestos sintetizados se llevó a cabo empleando: infrarrojo (IR), masas (IQ), resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn y para su asignación inequívoca se emplearon experimentos de correlación H-H y C-H en 2 dimensiones como COSY y HSQC.

Los resultados obtenidos mostraron cambios significativos en derivados de salicilaldehído, presentando un efecto de protección en el estaño, derivado de puentes de hidrogeno intramoleculares.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis de estabilidad con ácido clorhídrico (HCl) empleando RMN ^1H , ^{119}Sn , para los complejos derivados de benzaldehído se obtuvo una señal simple con un ligero desprotección, mientras que los complejos derivados de salicilaldehído, muestran un efecto de protección.

SUMMARY

In this research project, are to make the synthesis of asymmetric secondary amines was carried out by means of a condensation reaction between an aminoalcohol (2-aminoethanol, 3-aminopropanol or 4-aminobutanol) and benzaldehyde or salicylaldehyde, followed by a reduction reaction with sodium borohydride.

Once the amine was synthesized, the pentacoordinated tin complexes were synthesized, using the self-assembly method based on carbon disulfide, potassium hydroxide and dimethyl tin dichloride.

The structural analysis of all the synthesized compounds was carried out using infrared (IR), masses (IQ), nuclear magnetic resonance of ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn and for its unequivocal assignment, experiments correlation in 2 dimensions H-H and C-H were used as COSY and HSQC.

The results obtained showed changes significant in the derivatives of salicylaldehyde, presenting a protective effect on tin, derived from intramolecular hydrogen bonds.

Subsequently, was stability analysis with hydrochloric acid (HCl) was carried out using ^1H and ^{119}Sn NMR, for the benzaldehyde-derived complexes was obtained a simple signal with a slight deprotection, while the salicylaldehyde-derived complexes show a protective effect.

ABREVIATURAS

[M+H]⁺	Ion cuasimolecular
Bu	Butilo
CDCl₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopía de Correlación (C orrelation S pectroscop Y)
CD₃OD	Metanol -d ₄
DEPT	Mejoramiento en la reducción de la distorsión mediante transferencia de polarización (D istortionless E nhancement by P olarization T ransfer)
DTC's	Ditiocarbamatos
HSQC	Coherencia cuántica simple heteronuclear (H eteronuclear S imple Q uantum C oherence)
Hz	Hertz
I	Número cuántico de espín nuclear
IE	Impacto Electrónico
IR	Espectroscopia de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
KOH	Hidróxido de potasio
m/z	Relación masa-carga
M⁺	Ion molecular
Me	Metilo
Ph	Fenilo
pH	Potencial de hidrógeno o potencial de hidrogeniones.
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia U ltra V ioleta-visible

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Los Ditiocarbamatos

Los ditiocarbamatos (dct's) han recibido una gran atención debido su empleo múltiple como agentes: antihelmínticos¹, antifúngicos², antitumorales y antibacterianos³, debido a la inhibición del crecimiento y actividades metabólicas.

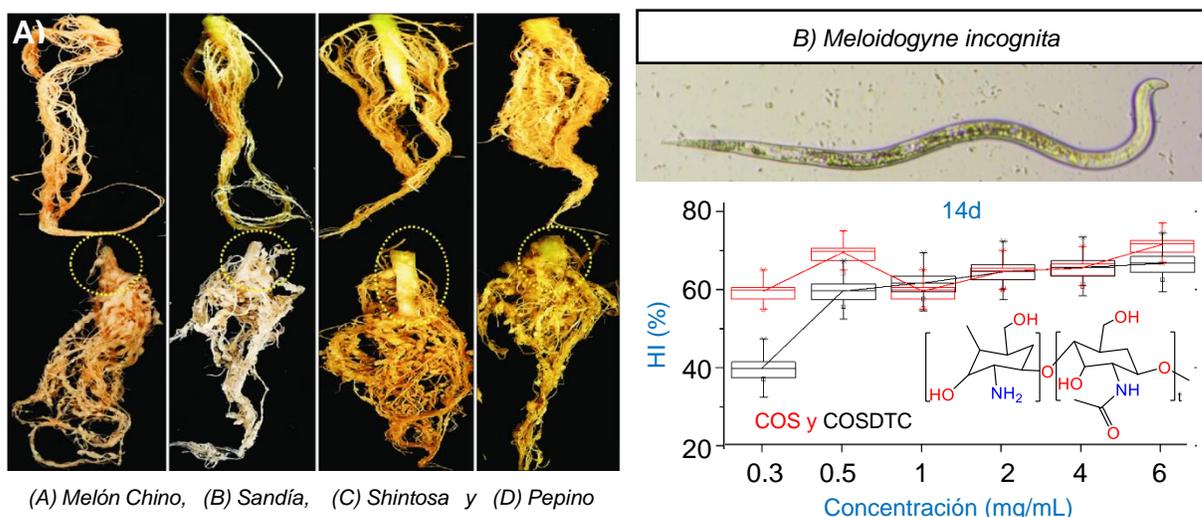


Figura 1.- Impacto en la raíz (Figura A inferior) por parte de la *Meloidogyne incognita* (Figura B) en comparación con la raíz sana (superior superior) y grafica la eficacia del dct, en inhibición de la hemaglutinación (HI) vs la concentración

Algunos de sus derivados tienen usos tan habituales, empleándose en el hogar, para el control de enfermedades del césped (tiram) o en el tratamiento del alcoholismo (disulfiram)⁴. Existe una gran variedad de ditiocarbamatos con zinc (Zn), hierro (Fe), Cu (cobre) entre otros. Sobresaliendo los ditiocarbamatos derivados de estaño, que son compuestos organometálicos con distintas propiedades químicas, con una gran diversidad estructural que permite la posibilidad de intercambiar ligandos y producir una gran variedad de interacciones con propiedades medicinales útiles.

¹ Fan, Z., Qin, Y., Liu, S., Xing, R., Yu, H., Chen, X., ... & Li, P. (2019). *Carbohydrate Polymers*, 115155.

² Veignie, E., Ceballos, C., Len, C., & Rafin, C. (2019). *ACS Omega*, 4(3), 4779-4784.

³ Ayman, M., El-Messery, S. M., Habib, E. E., Al-Rashood, S. T., Almehizia, A. A., Alkahtani, H. M., & Hassan, G. S. (2019). *Bioorganic chemistry*, 85, 282-292.

⁴ Fuller, R. K., Branchey, L., Brightwell, D. R., Derman, R. M., Emrick, C. D., Iber, F. L., ... & Maany, I. (1986). *Jama*, 256(11), 1449-1455.

Entre los diversos estudios de sus propiedades medicinales, se encuentra su empleo en actividades terapéuticas contra células tumorales como MCF7⁵, HCT-15⁶ y Hela (Figura 1)⁷, con un modo acción nuclear.

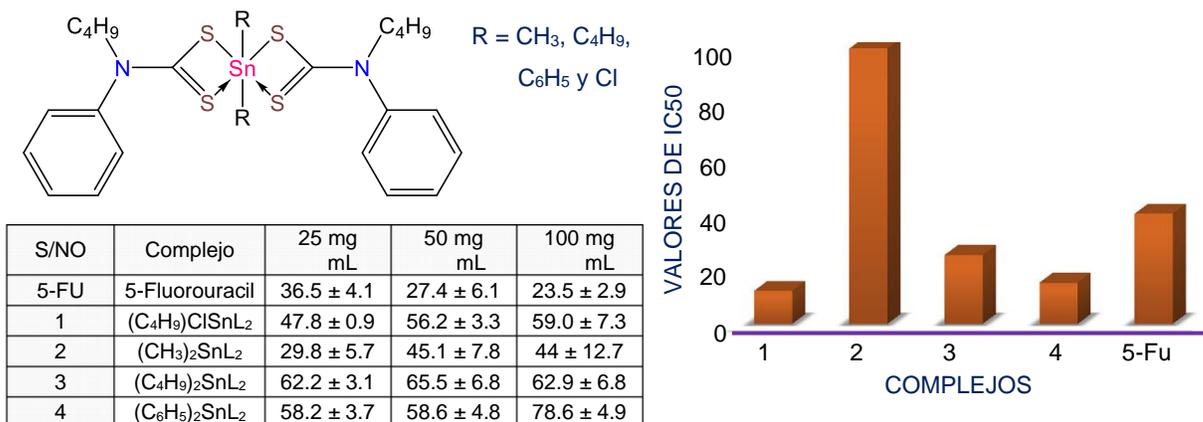


Figura 2.- Viabilidades (%) de las líneas celulares HeLa a diferentes concentraciones empleando CH₃, C₄H₉, C₆H₅, Cl como sustituyente en R e histograma con valores de concentración IC₅₀ para los complejos.

Además, es conocido que muestran buenas actividades biológicas antimicrobianas, antitumorales⁸, antiinflamatorias⁹, antipalúdicas y como biocidas en la agricultura.

Los ditiocarbamatos de estaño como actualmente los conocemos poseen al menos un enlace covalente de carbono-estaño (Figura 3), el cual cuenta con diversos sustituyentes alquilo o arilo (R) que producen cambios en las características y las propiedades de los ditiocarbamatos, como los diversos grupos unidos a la amina (R' o R'' iguales o diferentes).

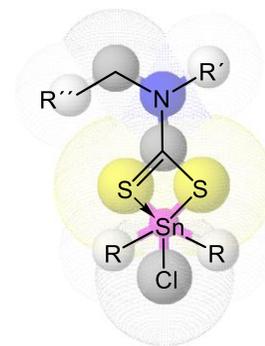


Figura 3.- Estructura simple de un dtc de estaño

⁵ de Vos, D., Ho, S. Y., & Tiekink, E. R. (2004). *Bioinorganic chemistry and applications*, 2(1-2), 141-154.

⁶ Ordóñez-Hernández, J., Arcos-Ramos, R., García-Ortega, H., Munguía-Viveros, E., Romero-Ávila, M., Flores-Alamo, M., ... & Farfán, N. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1180, 462-4

⁷ Adeyemi, J. O., Onwudiwe, D. C., Ekennia, A. C., Okafor, S. N., & Hosten, E. C. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1192, 15-26.

⁸ Shoaib Ahmad Shah, S., Ashfaq, M., Waseem, A., Mehboob Ahmed, M., Najam, T., Shaheen, S., & Rivera, G. (2015). *Mini reviews in medicinal chemistry*, 15(5), 406-426.

⁹ Kumari, R., & Nath, M. (2017). *Applied Organometallic Chemistry*, 31(8), e3661.

Muestra de ello, es la síntesis de ligandos obtenidos a partir de la N-fenilalanina (L^1), la 4-metilalanina (L^2) y la 4-etilalanina (L^3), con los metales níquel, paladio y platino (Figura 4).

Los cuales tienen diversas actividades antimicrobianas, que van desde muy efectiva contra la *E. coli*, hasta moderadas en su empleo contra bacterias Gram positivas (*A. flavus* Staphylococcus, Streptococcus). Sin embargo, los complejos metálicos derivados de la 4-etilalanina (L^3) fueron en su mayoría muy activos contra cepas bacterianas Gram positivas y Gram negativas. Su mayor eficacia se atribuye a un ligero aumento en el valor del potencial electrostático, debido al sustituyente alquilo del anillo aromático.¹⁰

Mapas de potencial electrostático

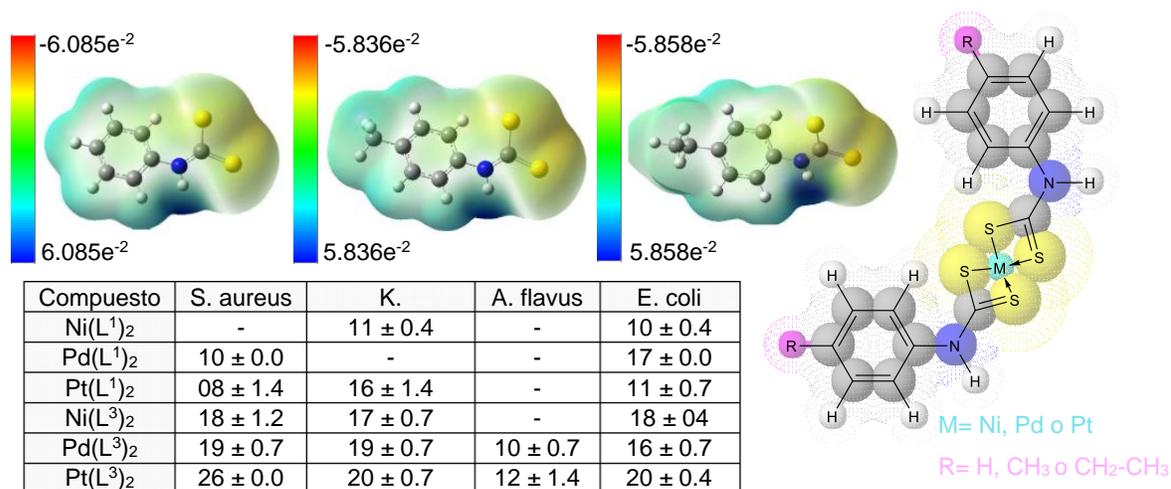


Figura 4.- Mapas de potencial electrostático y resumen de los resultados del cribado antimicrobiano de los complejos metálicos a partir de la N-fenilalanina (L^1) y la 4-etilalanina (L^3).

Los sistemas de ditiocarbamato son ensamblados y presentan lazos de coordinación lábiles, que dan origen a un comportamiento dinámico que en la mayoría de los casos produce un reordenamiento intra o intermolecular.

¹⁰ Bobinihi, F. F., Onwudiwe, D. C., Ekennia, A. C., Okpareke, O. C., Arderne, C., & Lane, J. R. (2019). *Polyhedron*, 158, 296-310.

En el grupo de investigación de química inorgánica y supramolecular, que han presentado estudios sobre los complejos de ditiocarbamato de clorodifenilestaño (IV) como receptores para aniones biológicos relevantes como acetato, dicarboxilatos, dihidrogeno fosfatos, hidrosulfato y haluros en acetonitrilo (Figura 5).¹¹

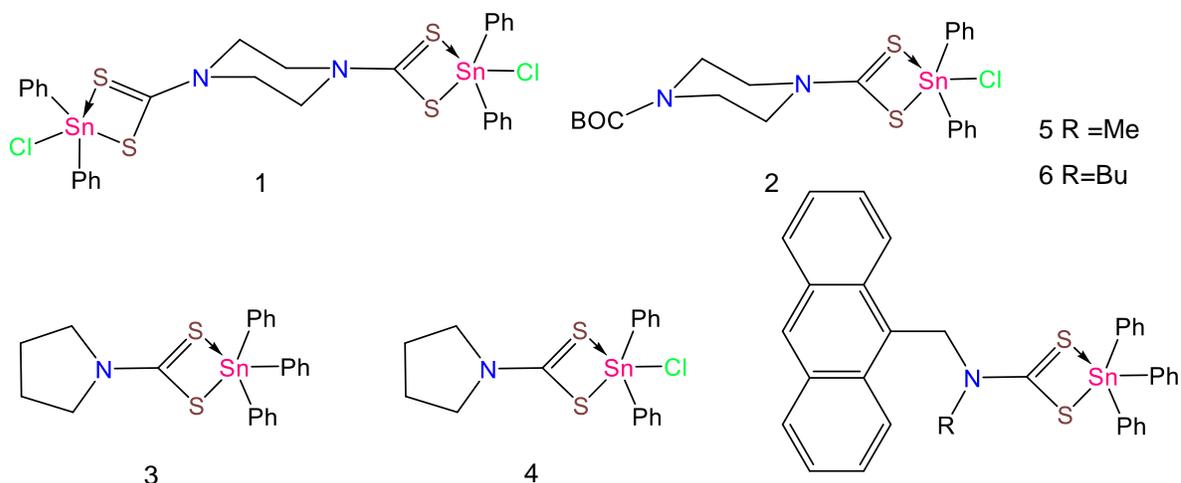


Figura 5.- Estructura química de complejos ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV).

El análisis se realiza, mediante datos espectroscópicos de UV-vis y RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , los cuales indican que en los complejos se produce un desplazamiento del ligante coordinado (cloruro y ditiocarbamato) del resto del fragmento de organoestaño (IV) en presencia de monoaniones.

Como se puede observar, en los datos obtenidos de ^{13}C y ^{119}Sn para el complejo 2. Los principales cambios surgen: en carbono del grupo ditiocarbamato (CSS) y el organoestaño (Sn), los cuales originalmente se ubican en: 195.45 ppm y -321.35 ppm, respectivamente.¹²

¹¹ Fuentes-Martínez, J. P., Toledo-Martínez, I., Román-Bravo, P., y García, P. G., Godoy-Alcántar, C., López-Cardoso, M., & Morales-Rojas, H. *Polyhedron*, 2009, 18, 3953–3966.

¹² (a) Smith, P. J.; Tupciauskas, A. P. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 1978, 8, 291–370. (b) Wrackmeyer, B. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 1985, 16, 73–186

Al inicio de la titulación, en presencia de un equivalente molar de acetato ($8.8 \times 10^{-2} \text{ M}$) se presenta un efecto de protección desplazando el ^{13}C y ^{119}Sn a 199.38 ppm y -374.81^b ppm respectivamente, lo que indica la formación de un complejo intermedio 2^a (Figura 6). En este punto el grupo ditiocarbamato aún está coordinado con el centro del estaño y solo se desplaza el cloruro.

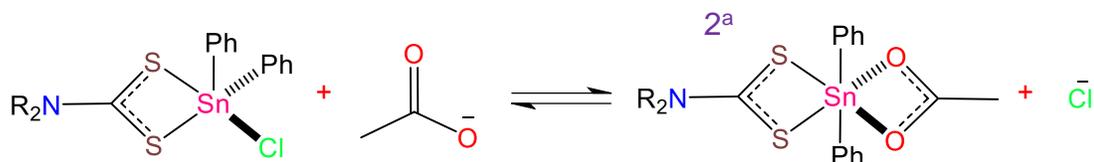


Figura 6.- Sustitución primera etapa del complejo de diorganoestaño (IV) en presencia del anión acetato.

Nota: Es más probable que la especie intermedia 2^a sea un complejo neutro en el que un acetato ha sustituido el cloruro de forma gradual cambiando la geometría de coordinación del estaño (IV) de un complejo pentacoordinado a un complejo hexacoordinado.

Posteriormente al adicionar el segundo equivalente molar, el desplazamiento se ubica en 218 ppm y -489.66 ppm para ^{13}C y ^{119}Sn (Figura 7).

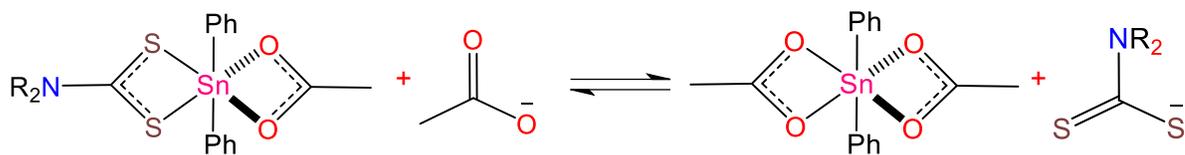


Figura 7.- Sustitución segunda etapa del complejo de diorganoestaño (IV) en presencia del anión acetato.

Esta geometría de coordinación se ha visto previamente con macrociclos derivados de ditiocarbamatos de γ -aminoácidos en centros de diorganoestaño IV (Figura 8).¹³

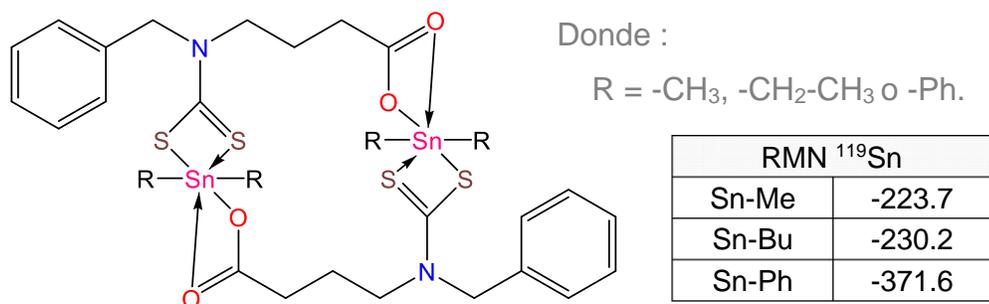


Figura 8.- Ditiocarbamato mixto con un oxalato.

¹³ Cruz-Huerta, J., Carillo-Morales, M., Santacruz-Juárez, E., Hernández-Ahuactzi, I. F., Escalante-García, J., Godoy-Alcantar, C., ... & Sánchez, M. (2008). *Inorganic chemistry*, 47(21), 9874-9885.

De igual modo derivado de su gran versatilidad, se han realizado estudios para emplear a los ditiocarbamatos como receptores y entre los trabajos pioneros, tenemos los de Beer y colaboradores, que han conseguido que los ditiocarbamatos $(R_2NCS_2)^{14}$, con centros metálicos, interactúen como receptores de una variedad de especies catiónicas, aniónicas¹⁵ y neutras¹⁶ (Figura 9).

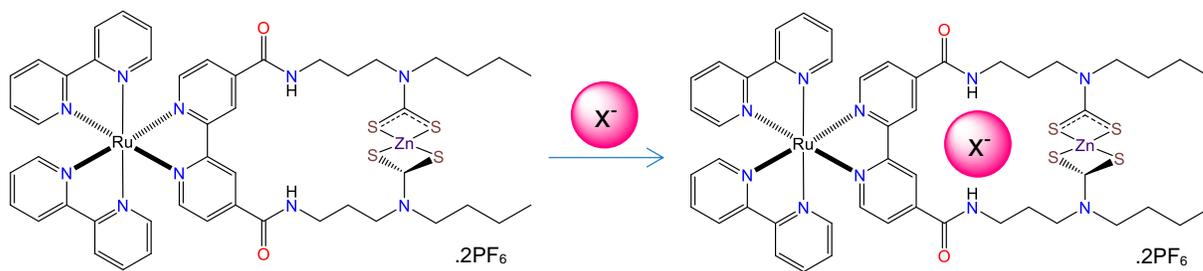


Figura 9.- Unión de huésped aniónico a un complejo macrocíclico de Zn.

Debido a que el metal proporciona un sitio de unión y la selectividad podría estar asociada con las características geométricas y estéricas del ligante, en el que se incorpora el metal.¹⁷

Procedente de lo anterior, el interés en el campo de los ditiocarbamatos, a impulsando la síntesis de miles de productos cada día, de los que se analiza su eficacia y su comportamiento en las distintas rutas metabólicas, para realizar una elección juiciosa, de los ligandos y modular las propiedades.

¹⁴ a) K.D. Karlin, *Prog. Inorg. Chem.*, 2005, 53, 72; b) P.J. Heard, *Prog. Inorg. Chem.*, 2005, 53, 1.

¹⁵ a) V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, F. Sancenón, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 1451; b) K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 671; c) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27 417.

¹⁶ a) S.W. Lai, M.G.B. Drew, P.D. Beer, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 637, 89; b) P.D. Beer, N. Berry, M.G.B. Drew, O.D. Fox, M.E. Padilla-Tosta, S. Patell, *Chem. Commun.*, 2001, 199. c) J. Cookson, P.D. Beer, *Dalton Trans.* 2007, 1459.

¹⁷ a) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, *Supramolecular Chemistry of Anions*, 1997; b) D. Chen, A.E. Martell, *Tetrahedron*, 1991, 47, 6895.

2. ANTECEDENTES

2.1. Síntesis de Ditiocarbamatos

Los reportes de la síntesis de los primeros ditiocarbamatos, indican que estos fueron preparados a partir de monoaminas y disulfuro de carbono en 1934, resultando muy inestables. Provocando la síntesis de ditiocarbamatos a partir de diaminas, en 1940 por W. F. Hester de Rohm and Haas, Inc.

Naciendo así el primer bisditiocarbamato de etileno (Figura 10), otorgándosele una patente sobre el compuesto en 1943.¹⁸

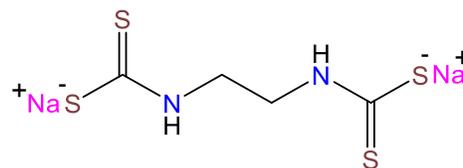


Figura 10.- Molécula del bisditiocarbamato de etileno disódico (nabam).

Es conocido que los ditiocarbamatos tienen el grupo funcional $RR'NCSS$ (dtc) y son resultado de la reacción de disulfuro de carbono con una amina secundaria en presencia de una base (Figura 11), empleando como disolvente agua, metanol o etanol.

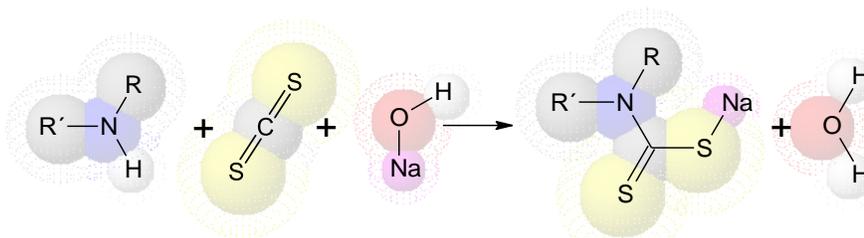


Figura 11.- Síntesis de DTC's empleando una base como KOH o NaOH para abstraer un protón de la amina

Este tipo de reacciones son típicamente rápidas, limpias y con altos rendimientos. Otro método descrito para la síntesis de ditiocarbamatos (Figura 12) que son solubles en disolventes orgánicos implica la reacción de dos equivalentes de una amina secundaria (en ausencia base) con disulfuro de carbono (en la reacción un equivalente de amina actúa como la base y el otro como un nucleófilo).¹⁹

¹⁸ Lal, N. (2014). *Dithiocarbamates: a versatile class of compounds in medicinal chemistry*. *Chem. Biol. Interface*, 4(6), 321-340.

¹⁹ Hogarth, G. (2005). *Progress in inorganic chemistry*, 53, 71-561.

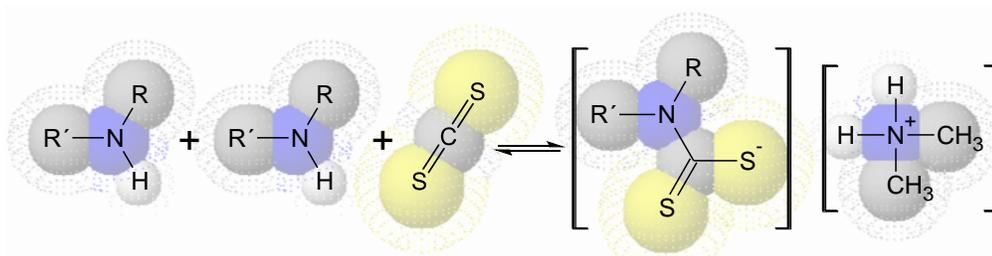


Figura 12.- Síntesis de DTC's empleando como base un equivalente de amina.

Como anteriormente ya se ha mencionado la elección razonable del ligante repercute en sus propiedades y características. Por lo que en este caso para la síntesis de ditiocarbamatos se decidió emplear como ligando los aminoalcoholes y compuestos de organoestaño, los cuales abordaremos en este orden.

2.1.1. Los aminoalcoholes

En general los aminoalcoholes (Figura 13) son compuestos orgánicos que contienen tanto un grupo funcional amino (-N-R) y un grupo funcional alcohol (-OH), su orientación y disposición indica el tipo de aminoalcohol, teniendo aminoalcoholes alifáticos, alicíclicos, cíclicos o divalentes aromáticos²⁰.

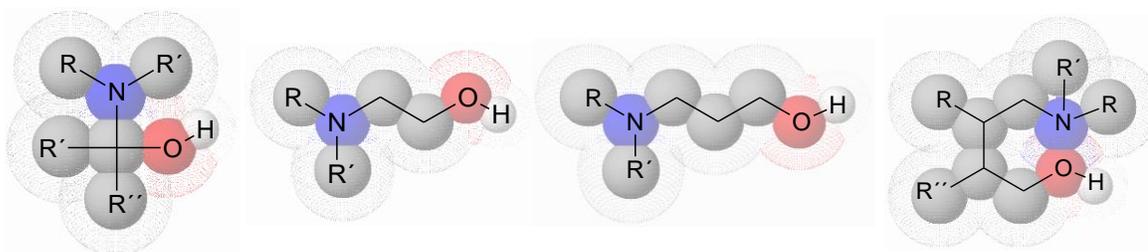


Figura 13.- La mayoría de los aminoalcoholes poseen nombres en términos simples, como 1,1-aminoalcohol (1), 1,2-aminoalcohol (2), 1,3-aminoalcohol (3) y 1,4-aminoalcohol (4).

En ellos se observa una mayor basicidad en los electrones del nitrógeno de la amina, que en los electrones del oxígeno del alcohol debido a su mayor electronegatividad.

²⁰ John McMurry. (2012). *Química orgánica*. Cengage Learning Editores.

La importancia de los aminoalcoholes radica sus características biológicas como inhibidores de la enzima proteasa del VIH, su participación en el bloqueo de los receptores adrenérgicos α y β , por lo cual son excelentes para la fabricación de medicamentos antihipertensivos, antibactericidas, tuberculostáticos²¹, antimaláricos²² y antihidatídicos²³.

En ensayos recientes los aminoalcoholes coordinados con cobre y zinc han demostrado una actividad biológica contra la línea celular de cáncer humano K562, induciendo apoptosis temprana (68%) y apoptosis secundaria (59%).

Con ayuda de los análisis teóricos de acoplamiento se reveló que las actividades anticancerosas pueden estar relacionadas con acoplamientos y puentes de hidrogeno, además de otras interacciones con proteínas.²⁴

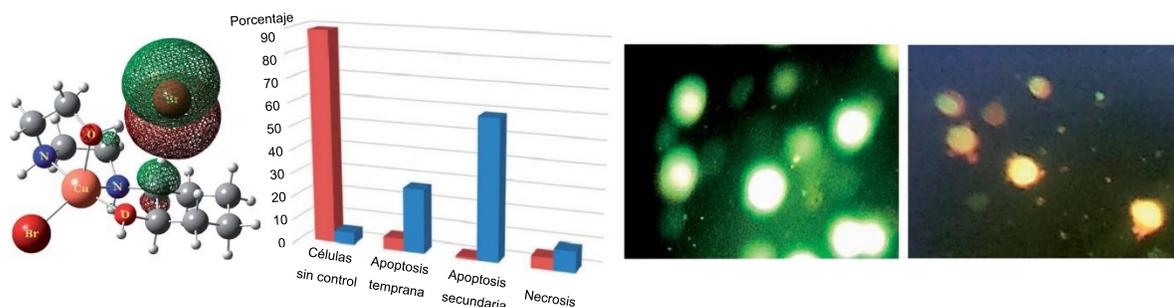


Figura 14.- Cambios morfológicos de células K562 después de 48 h de tratamiento (IC₅₀). Las células se tiñeron con naranja de acridina y yoduro de propidio y se examinaron con un microscopio de fluorescencia.

En la literatura, las metodologías reportadas para la síntesis de aminoalcoholes ocurren a partir de:

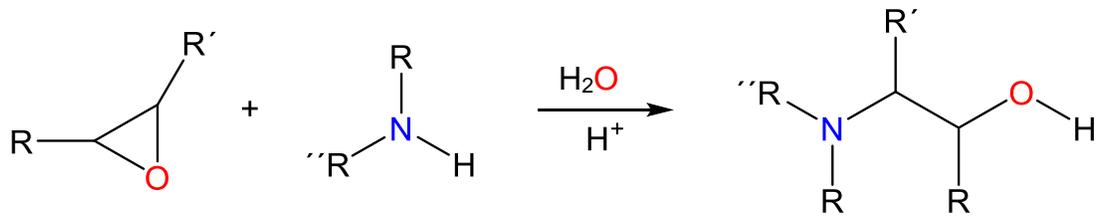
²¹ Yendapally, R., & Lee, R. E. (2008). Design, synthesis, and evaluation of novel ethambutol analogues. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 18(5), 1607-1611.

²² Reis Corrales, R. N., Pinheiro, L. S., Coimbra, E. S., Da Silva, A. D., & Le Hyaric, M. (2010). *The Scientific World Journal*, 10, 1067-1072.

²³ Dang, Z., Xu, S., Zhang, H., Gui, W., Zhao, Y., Duan, L., & Hu, W. (2018). *Acta tropica*, 185, 138-143.

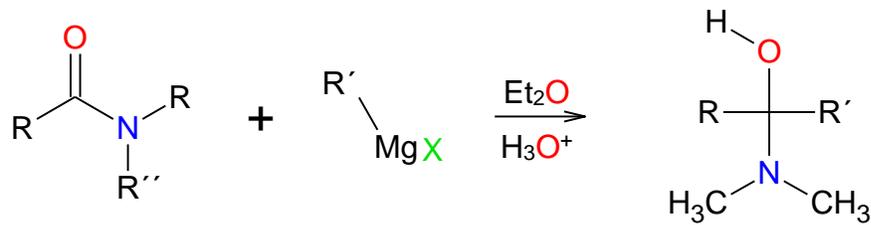
²⁴ Mardani, Z., Kazemshoar-Duzdüzani, R., Moeini, K., Hajabbas-Farshchi, A., Carpenter-Warren, C., Slawin, A. M., & Woollins, J. D. (2018). *RSC Advances*, 8(50), 28810-28824.

- Reacción de epóxidos con aminas



R, R' y R'' = H, alquil o aril.

- Reactivos de Grignard con compuestos amino-carbónicos



R y R' = H, alquil o aril.

- Reducción del grupo carbonilo



R y R'' = H, alquil o aril.

AR = LiAlH₄, BH₃-DMS o NaBH₄

- Reducción de iminas



R = H, alquil o aril.

AR = LiAlH₄, BH₃-DMS o NaBH₄

La reducción de iminas es uno de los mejores métodos para síntesis, debido a altos rendimientos y pureza. En la síntesis es necesario tomar en cuenta que las cetonas reaccionan más lentamente que los aldehídos y a menudo se requieren temperaturas más altas y tiempos más largos de reacción.²⁵

Además, el equilibrio a menudo se debe desplazar, habitualmente mediante la eliminación del agua, ya sea azeotrópicamente mediante destilación, o con un agente de secado (por ejemplo, $TiCl_4$) o mediante la adición de un tamiz molecular.²⁶

2.1.2. Compuestos de organoestaño

Los compuestos de organoestaño como habíamos mencionado cuentan con al menos un enlace covalente carbono-estaño, existiendo como especies de organoestaño (II) con hibridación sp^2 y el organoestaño (IV) con hibridación sp^3 (siendo más estables).

Los compuestos de organoestaño (IV) conocidos se ajustan a la fórmula general $R_xSn(L)_{4-x}$, donde R es un sustituyente alquilo o arilo y L es un ligando orgánico o un ligando inorgánico (un anión, generalmente óxido, hidróxido, cloruro, fluoruro, carboxilato o tiolato).

De acuerdo con las investigaciones el número de sustituyentes provoca una diferencia significativa en el nivel de la toxicidad observada (siendo mayor para los monos> di> tri> en relación con el estaño inorgánico), mientras que el tipo de sustituyente (es decir, fenilo frente a butilo) solo tiene un impacto menor.²⁷

²⁵ Eisch, J. J., & Sanchez, R. (1986). *The Journal of Organic Chemistry*, 51(10), 1848-1852.

²⁶ Roelofsen, D. P., & Van Bekkum, H. (1972). *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 91(5), 605-610.

²⁷ Arias-Ugarte, R. N., & Pannell, K. H. (2018). *Dalton Transactions*, 47(5), 1703-1708.

2.2. Estudios y análisis de en los ditiocarbamatos

Hoy en día, existe un gran interés en explorar todas las características y propiedades de los ditiocarbamatos para conocer sus alcances y limitaciones, con el objetivo de encontrar un correcto manejo y empleo.

Estudiando principalmente algunas de sus limitantes como: la estabilidad térmica y resistencia a distintos medios.

2.2.1. Estabilidad Térmica

La descomposición térmica de los dtc's sigue patrones complejos, con respecto a los mecanismos que gobiernan esta reacción, como a la naturaleza de los productos intermedios y finales formados; ya que la formación de intermedios volátiles representa una complicación adicional en la elucidación de estos procesos.²⁸

En términos generales, la volatilidad aumenta con el estado de oxidación del metal debido al carácter covalente creciente, por lo que a una mayor temperatura se observan derivados con mayor carácter iónico.

Mientras que la estabilidad térmica también se ve influida y disminuye, a medida que aumenta el peso molecular del compuesto debido a la presencia de cadenas orgánicas ramificadas en el material de partida.

Aunque no se ha propuesto ningún patrón de reacción general, la formación de tiocianato se indica en las primeras etapas de descomposición, y se transforma luego en sulfuro y finalmente en óxido, aunque en algunos casos (dependiendo de la naturaleza particular del metal y la temperatura de reacción) se forma también el metal de valencia cero.

²⁸ Sharma, A. K., & Kaushik, N. K. (1985). *Thermochemica acta*, 83(2), 347-376.

La formación de fases y compuestos no estequiométricos (principalmente sulfuros) parece ser la regla general. Si la descomposición se lleva a cabo en el aire, los óxidos, sulfuros y sulfatos predominan como productos intermedios y finales.²⁹

Con el objetivo de aprovechar estas particularidades, distintos grupos de investigación buscan alguna utilidad entre las que destacan: la termólisis controlada (atm de N₂), para la producción de nanopartículas de sulfuro de metálico, que aprovecha la facilidad de ruptura de los enlaces C-S, por lo que se obtienen exclusivamente sulfuros metálicos, sin productos no deseados, como óxidos metálicos.

El empleo de los sulfuros metálicos de estaño se encuentra en función de su morfología, su tamaño y la fase obtenida (SnS, Sn₂S₃, Sn₃S₄ y SnS₂) ya sea para el diseño de celdas solares, semiconductores³⁰, transistores de efecto de campo, diodos emisores de luz (LED) y biosensores.³¹

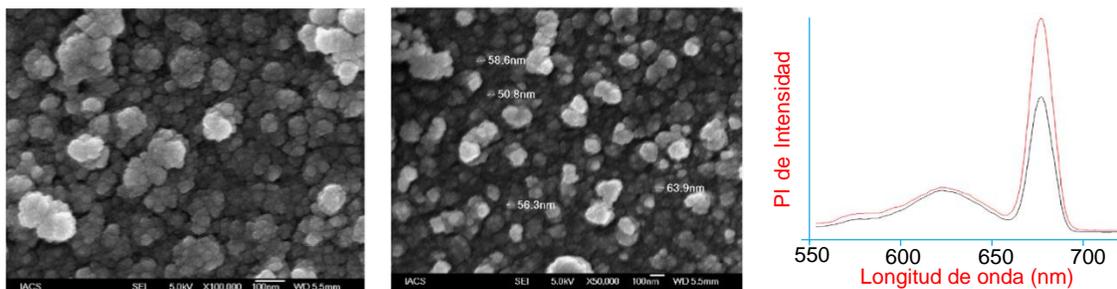


Figura 15.- Formación de películas de SnS a partir de descomposición térmica controlada, mediante SEM a 50k y 100k, con su análisis de fotoluminiscencia a temperatura ambiente.

2.3. Estabilidad a los medios ácidos y básicos

Como anteriormente se ha informado la mayoría de los ditiocarbamatos son inestables³², y su descomposición a pH constante es de primer orden, ya que la velocidad de descomposición es proporcional, a la concentración de iones de hidrógeno.

²⁹ Macias, B., Criado, J. J., Vaquero, M. V., & Villa, M. V. (1993). Thermal stability of dithiocarbamates derived from α -amino acids with different metal ions. *Thermochimica acta*, 223, 213-221.

³⁰ Ghosh, B., Das, M., Banerjee, P., & Das, S. (2008). *Applied surface science*, 254(20), 6436-6440.

³¹ Adeyemi, J. O., Onwudiwe, D. C., & Hosten, E. (2019). *Journal of Molecular Structure*.

³² Ewing, S. P.; Lockshon, D.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3072–3084.

La vida media de un ditiocarbamato, como el dietilditiocarbamato a pH 2 es de 0.3 s, el tiempo de vida tan corto describe la inestabilidad extrema de este compuesto a pH bajo.³³

Mientras que el análisis de otros dts's derivados de aminas alquil, aril o cíclicas muestren relaciones estructurales diferentes (Figura 16).

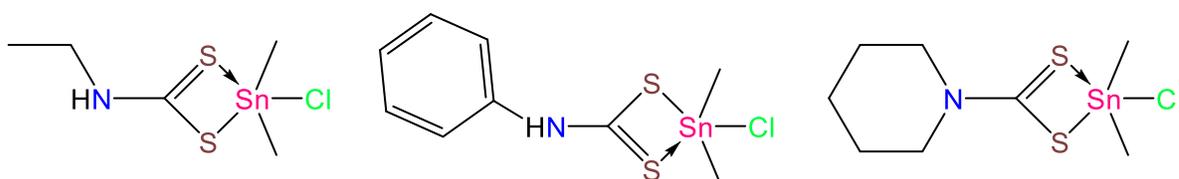


Figura 16.- DTC obtenido de una amina alquil, arilo y cíclica secundaria.

Presentando mayor estabilidad los ditiocarbamatos derivados de aminas secundarias, mientras que los derivados de alquilaminas (aminas primarias) suelen descomponerse para formar isotiocianatos,³⁴ por lo que cada uno de los distintos grupos dtc's se analiza de manera independiente.

2.4. Estabilidad de ditiocarbamatos de estaño en medio ácido

2.4.1. Ditiocarbamatos hexacoordinados

Estudios de RMN de ^{119}Sn en dtc's hexacoordinados (Figura 17), derivados de monoamina, demuestran que al encontrarse en presencia de ácido clorhídrico se descomponen dando origen a dtc's pentacoordinados y libres de estaño, los cuales mediante la adición de una base (KOH) vuelven a formar compuesto hexacoordinado de partida.

³³ Kanchi, S., Singh, P., & Bisetty, K. (2014). *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 11-25.

³⁴ Hadjikostas, C. C., Katsoulos, G. A., & Shakhathreh, S. K. (1987). *Inorganica chimica acta*, 133(1), 129-132.

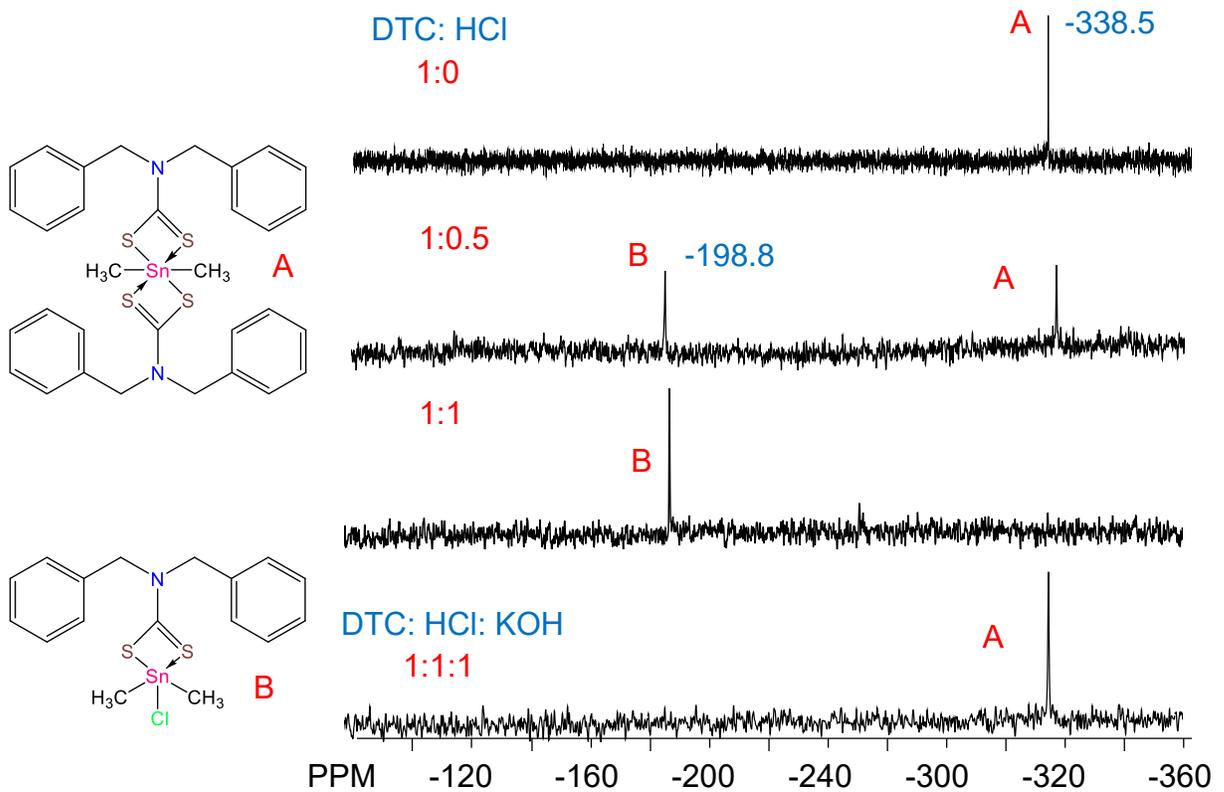


Figura 17.- Titulación de la DTC's DiBa Hexacoordinada mediante RMN de ^{119}Sn

La titulación también se puede seguir por UV-Vis, al inicio del análisis del sistema se observa una banda característica de color azul del dtc hexacoordinado en 270 nm (Figura 18).

La cual al agregarle 1 equivalente de ácido (1:1) se transforma en la banda en color rojo en donde el sistema se descompone en dos especies (un sistema pentacoordinado y un dtc ácido), esta banda disminuye su intensidad y se desplaza hacia 260 nm.

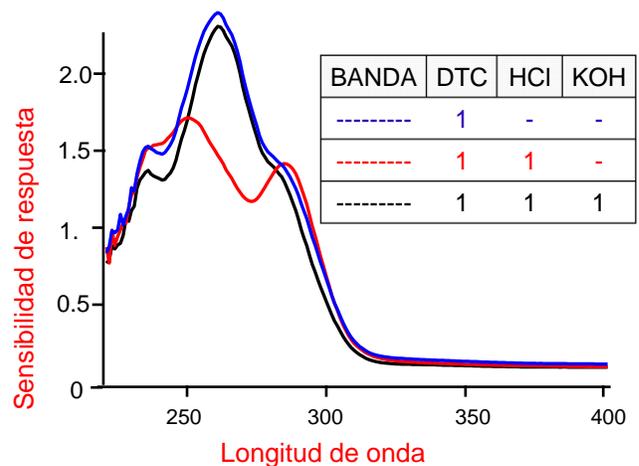


Figura 18.- Titulación de la DTC's DiBa Hexacoordinada mediante UV Vis

Finalmente, al agregar 1 equivalente de KOH, la banda regresa muy cerca en longitud de onda e intensidad respecto al compuesto hexacoordinado inicial (banda negra), por lo que podemos argumentar que el sistema es reversible en medio ácido-base.³⁵

2.4.2. Ditiocarbamatos pentacoordinados

Las titulaciones de dtc's de estaño pentacoordinados, se sigue su análisis mediante las técnicas de RMN de ^1H , ^{119}Sn y UV-Vis. Como se puede observar espectro de ^{119}Sn (Figura 19), existe una ligera protección sobre el ditiocarbamato de estaño al agregar el ácido.

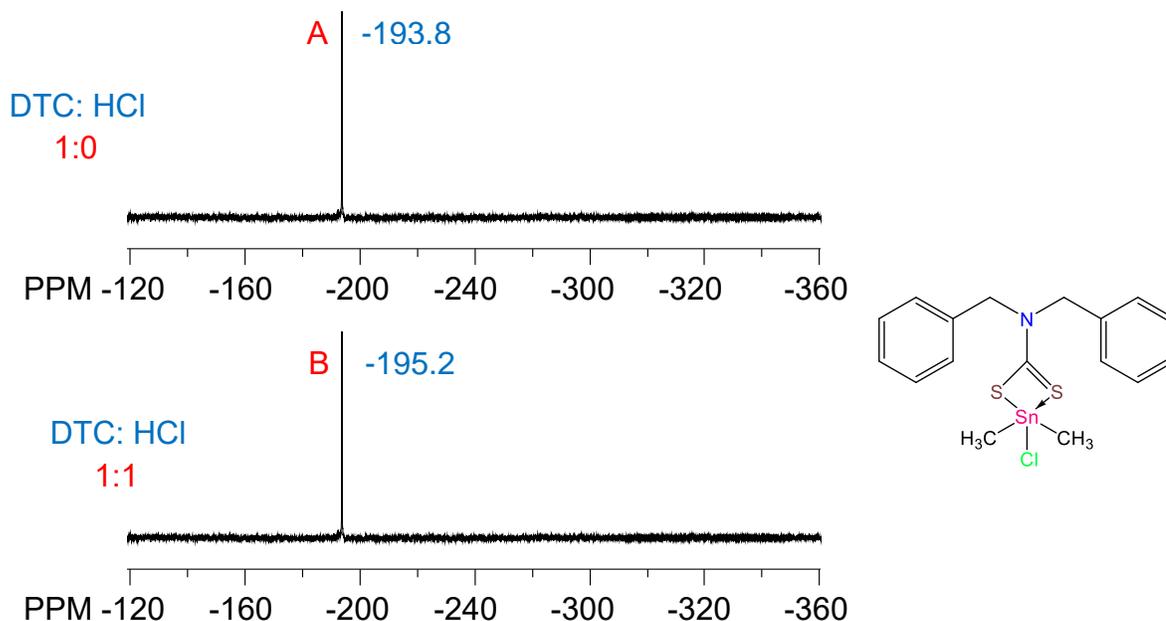


Figura 19.- Titulación de la DTC's DiBa pentacoordinada mediante RMN de ^{119}Sn

El origen de este fenómeno podría ser debido a que al adicionar ácido clorhídrico (HCl), los protones ácidos interaccionan con los azufres del ditiocarbamato y el metanol interacciona con el estaño.³⁶

³⁵ César Santiago Bello Barrios (2018), *Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño derivados de aminas secundarias sustituidas (Tesis de Maestría)*. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos.

³⁶ Tarassoli, A., Asadi, A., & Hitchcock, P. B. (2002). *Journal of organometallic chemistry*, 645(1-2), 105-111.

Esto proceso también se puede corroborar mediante el espectro de RMN de ^1H , en el cual no se observaron cambios significativos en los desplazamientos químicos, solo la presencia de un protón ácido en 7.8 ppm correspondiente a una interacción $\text{S}\cdots\text{H}$, mostrando los mismos resultados para los 3 distintos dtc's sintetizados a partir de diclorodimetil, diclorodibutil y diclorodifenil estaño (Figura 20).

DTC-DiBa-Cl-Me					
Relación Molar	δ Aromático	δ H1	δ H2	S...H	δ ^{119}Sn
1:0	7.3 - 7.2	4.9	1.3	---	-193.8
1:1	7.3 - 7.2	4.9	1.3	---	-195.2
1:3	7.3 - 7.2	4.9	1.3	7.8	-195.4

DTC-DiBa-Cl-Bu					
Relación Molar	δ Aromático	δ H1	δ H2	S...H	δ ^{119}Sn
1:0	7.3 - 7.2	4.9	0.9	---	-195.2
1:1	7.3 - 7.2	4.9	0.9	---	-195.2
1:3	7.3 - 7.2	4.9	0.9	8	-194.7

DTC-DiBa-Cl-Ph					
Relación Molar	δ Aromático	δ H1	δ H2	S...H	δ ^{119}Sn
1:0	7.4 - 7.2	4.9	8.1	---	-320.7
1:1	7.4 - 7.2	4.9	8.1	---	-321.6
1:3	7.4 - 7.2	4.9	8.1	8	-321.1

Figura 20.- Resultados obtenidos de las titulaciones de los dtc's mediante RMN de ^1H y ^{119}Sn .

Por lo que se concluye que los sustituyentes R en el estaño (Me, Bu, y Ph) no influyen en estabilidad de los dtc's, pero si en la velocidad de reacción, debido al impedimento estérico que generan y no permiten la protección del estaño.

Otro tipo de dtc (Figura 21), derivado de la 3,3'-diamino dipropilamina muestran un efecto contrario -196 ppm desprotegiéndose hasta 8 ppm, debido a que cuando se adiciona HCl y no observamos protección del estaño por parte del metanol (1:2).³⁷

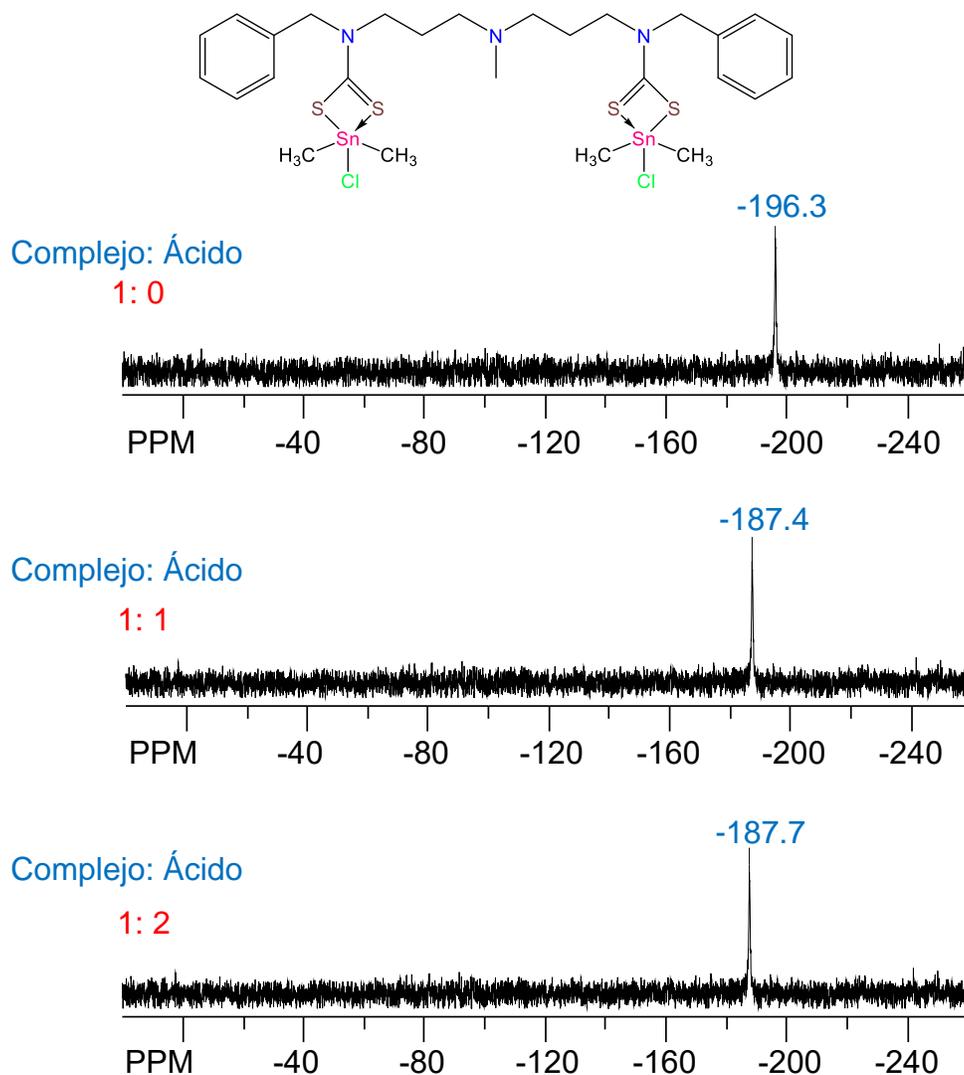


Figura 21.- Titulación de DTC-TriBen-Cl-Me mediante RMN de ^{119}Sn .

³⁷ Morales Fuentes Ana María Areli. (2018), *Síntesis, análisis estructural y reactividad de ditiocarbamatos de estaño pentacoordinados (Tesis de Maestría)*. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos.

Hipótesis

Debido a que los ditiocarbamatos pentacoordinados son estables en medio ácido por no tener sitios suficientemente básicos alrededor del estaño. Se espera que grupos alcoholes (R-OH) puedan formar puentes de hidrogeno intramoleculares con los azufres o en su caso interactuar con el par libre de electrones del oxígeno sobre el estaño y modifiquen la acidez de Lewis.

Justificación

Debido a la importancia que muestran los dtc's es importante conocer y determinar los efectos que pueden modificar su comportamiento estructural en medios ácidos, además del efecto que causan grupos OH en su estabilidad. Debido a que los ditiocarbamatos pentacoordinados son poco solubles en medios acuosos se espera que al tener grupos OH incrementen su solubilidad.

Objetivos

Sintetizar, caracterizar y analizar la estabilidad en medio ácido de dtc's pentacoordinados de estaño obtenidos a partir de aminoalcoholes y dicloruros de diorganoestaño (R_2SnCl_2 , R=Me).

Objetivos Generales

- Sintetizar y caracterizar los aminoalcoholes derivados de salicilaldehido y bencilamina con 2-aminoetanol, 3-aminopropanol y 4-aminobutanol.
- Sintetizar ditiocarbamatos de estaño a partir de aminoalcoholes con disulfuro de carbono (CS_2) y dicloruro de dimetil estaño ($(CH_3)_2SnCl_2$).
- Caracterizar los ditiocarbamatos por métodos espectroscópicos (RMN de 1H , ^{13}C , ^{119}Sn), infrarrojo y espectrometría de masas.
- Determinar la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño derivados de aminoalcoholes.

3. Síntesis de aminoalcoholes

La síntesis de aminoalcoholes se llevará en dos pasos; el primero consiste en una adición nucleofílica y el segundo consiste en una reducción (Figura 22).

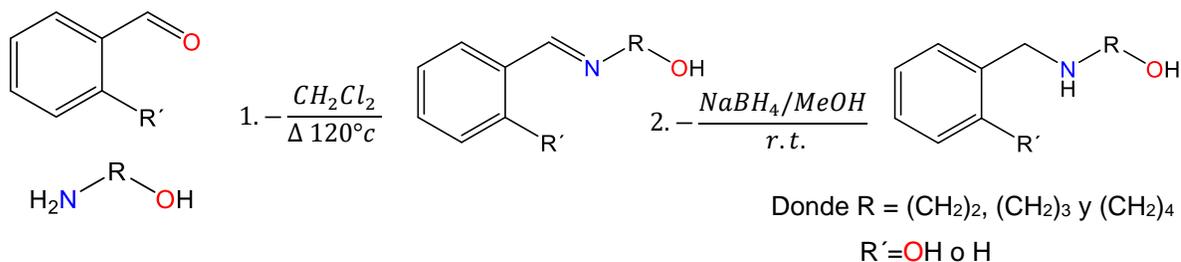


Figura 22.- Síntesis de general de Iminoalcoholes.

- 1) En un matraz de bola se colocó benzaldehído o salicilaldehído, de acuerdo con el aminoalcohol que se desea preparar, se hace reaccionar con 2-aminoetanol, 3-aminopropanol o 4-aminobutanol, respectivamente en una relación estequiométrica 1:1, en presencia de cloruro de metileno (CH₂Cl₂) como disolvente; manteniendo agitación constante en reflujo con una trampa inversa Deán Stark. Finalizado el tiempo de reacción se evapora el disolvente con ayuda del rotaevaporador.
- 2) El producto de la adición nucleofílica se disuelve en metanol (CH₃OH) y se procede a descender la temperatura antes de adicionar el agente reductor (NaBH₄) en relación estequiometría 1:1 y posteriormente se mantiene en agitación constante.

La extracción de la amina se lleva a cabo con 20 mL agua destilada y ácido clorhídrico al 37%, hasta obtener un pH ácido para la formación de clorhidrato de las aminas. Para regenerar la amina se agrega NaOH al 1N hasta llegar a un pH básico. Luego se coloca en un embudo de separación, se lava tres veces agregando cloruro de metileno (CH₂Cl₂) con un volumen de 20 mL, se separa la fase orgánica y se retira el exceso de disolvente con el rotaevaporador.³⁸

³⁸ Xie, Y., Bu, W., Chan, A. S. C., Xu, X., Liu, Q., Zhang, Z., ... & Fan, Y. (2000). *Inorganica Chimica Acta*, 310(2), 257-260.

3.1. Análisis y caracterización de aminoalcoholes

3.1.1. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por Infrarrojo (IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica, de las más aplicables y con grandes ventajas, ya que el analito pueden ser líquido, polvo, solución, pasta, película, fibra o gas. La única particularidad es tener un momento dipolar eléctrico, ya que las interacciones de la radiación infrarroja se deben a los cambios en los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones, que permiten determinar los grupos funcionales.

Estos cambios permiten la obtención de espectros de IR en el rango 400 a 4,000 cm^{-1} , los cuales se dividen en 2 partes, la de los estiramientos de los enlaces (4000 a 1500 cm^{-1}) y la de huella dactilar (1500 a 400 cm^{-1}).

Las bandas características para aminoalcoholes con respecto a la literatura son: de 3413 a 3270 cm^{-1} para el estiramiento $O-H$ pertenecientes a enlaces inter- e intramoleculares³⁹, de 2940 a 2840 cm^{-1} para el estiramiento $C-H$ de grupos alquilo y de 1050 a 1220 cm^{-1} ,⁴⁰ para la banda $C-O$ para alcoholes primarios.⁴¹

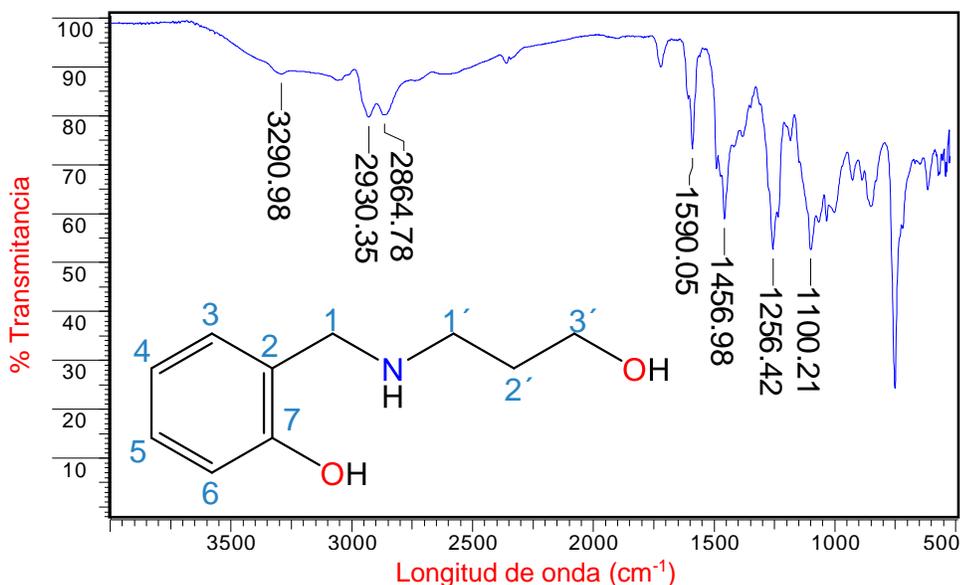


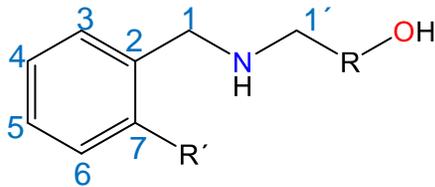
Figura 23.- Espectro de Infrarrojo de la amina Sa3OH.

³⁹ Karoutsos, V., Raptis, P., Bagiokis, E., Lorusso, A., Perrone, A., & Vainos, N. A. (2019). *Applied Physics A*, 125(4), 268.

⁴⁰ Rajabinejad, H., Zoccola, M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Chen, Y., Ferri, A., ...& Tonin, C. (2019). *Polymer Bulletin*, 1-14.

⁴¹ Kartha, V. B., & Patel, N. D. (1967, December). In *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A (Vol. 66, No. 6, pp. 319-324)*. Springer India.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las principales bandas de vibración para los aminoalcoholes derivados de la 2 etanolamina, 3-Amino-1-propanol y 4-Amino-1-propanol con salicilaldehído y benzaldehído.



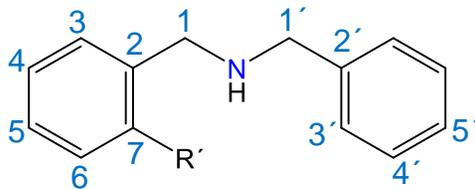
Donde R = (CH₂)₁, (CH₂)₂, (CH₂)₃

R' = OH o H

Tabla 1.- Análisis de IR de los aminoalcoholes en Wavenumber (cm⁻¹).

Nombre de la Amina	$\nu(\text{O-H})$ 3600 a 3500	$\nu(\text{C-H}) \text{ sp}^2$ 3000 a 3100	$\nu(\text{C-H}) \text{ sp}^3$ 2850 a 3000	$\nu(\text{C=O})$ 1670 a 1820	$\nu(\text{CH}_2)$ Deformación	$\nu(\text{C-O})$ 1000 a 1260	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 735 a 770
Be2OH	3299	3027	2818	-	1453	1048	734-697
Be3OH	3289	3026	2932-2839	-	1453	1069	734-697
Be4OH	3339	-	2876-2941	-	1492	1242	826
Sa2OH	3299	3027	2818	1718	1453	1048	734-697
Sa3OH	3289	3026	2932-2839	1721	1453	1069	734-697
Sa4OH	3251	-	2939-2873	1722	1456	1227	783-753

Mientras que en la Tabla 2 se encuentran las bandas de vibración de derivados de salicilaldehído, benzaldehído y bencilamina.



Donde R = -OH o -H

Tabla 2.- Análisis de IR aminas y aminoalcoholes derivados de benzaldehído y salicilaldehído en Wavenumber (cm⁻¹).

Nombre de la Amina	$\nu(\text{O-H})$ 3600 a 3500	$\nu(\text{C-H}) \text{ sp}^2$ 3000 a 3100	$\nu(\text{C-H}) \text{ sp}^3$ 2850 a 3000	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ 1600 a 1480	$\nu(\text{CH}_2)$ Deformación	$\nu(\text{C-O})$ 1000 a 1260	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ 735 a 770
DiBa	3307	3084	2812	1602	1494	-	731-695
SaBe	3296	3027	2847	1588	1490-1453	1254	749-697

3.1.2. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por RMN de ^1H

Los aminoalcoholes fueron caracterizados por experimentos de resonancia magnética nuclear unidimensionales de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de ^1H (Figura 24) se observan 2 grupos de señales:

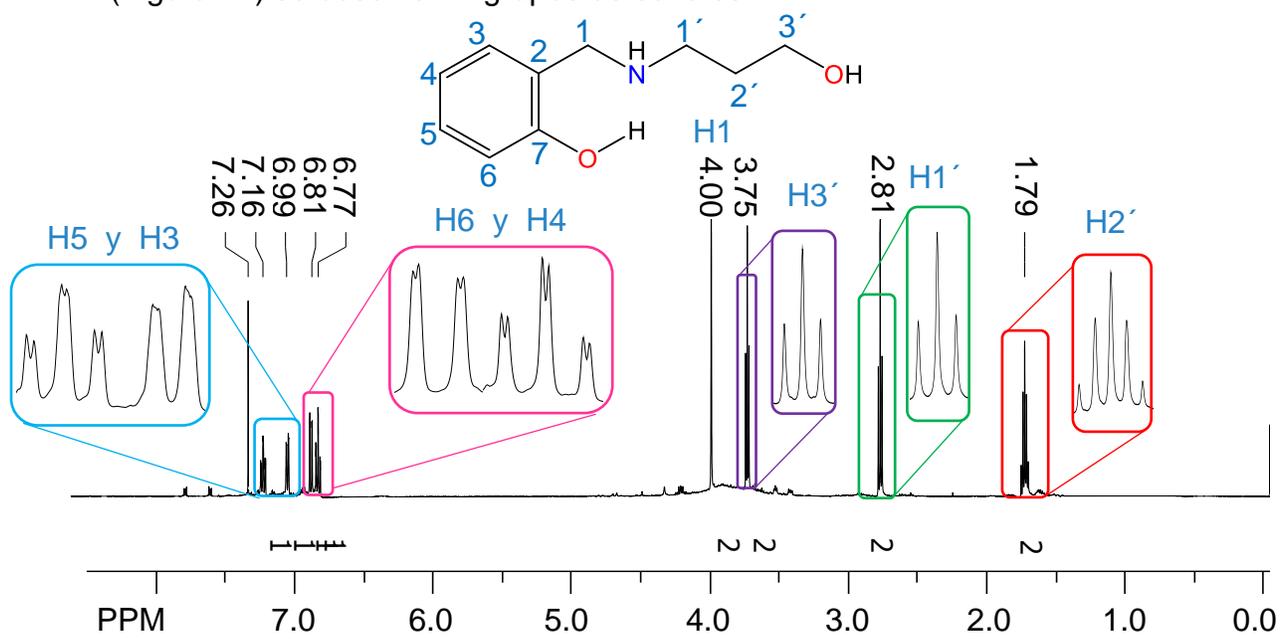


Figura 24.- Espectro de RMN de ^1H de la amina Sa3OH

En la parte alifática la señal con el mayor desplazamiento corresponde a la señal simple de protón H1 (s, 2H) en 4.00 ppm. Posteriormente debido al efecto de polarización oxígeno (-OH) y nitrógeno (-NH), se observan un par de triples (t, 2H) en 3.75 ppm y 2.81 ppm, H3' y en H1', respectivamente. Por último, tenemos una señal cuántuple (q, 2H) en 1.79 ppm, correspondientes a los protones H2'.

En la parte aromática, en 7.16 ppm encontramos, un triple de dobles (td, 1H) del protón H5 y un doble de dobles (dd, 1H) correspondiente al H3 en 6.99 ppm.

Un poco más adelante, con un menor desplazamiento tenemos un doble de dobles (dd, 1H) en 6.81 ppm, correspondiente a los protones H6 y por último tenemos un triple de dobles (td, 1H) para el protón H4 en 6.77 ppm.⁴²

⁴² Beltrán, H. I., Alas, S. J., Santillan, R., & Farfán, N. (2002). *Canadian journal of chemistry*, 80(7), 801-812

3.1.3. Análisis y caracterización de aminoalcoholes por RMN de ^{13}C

Para la misma molécula en espectro de RMN de ^{13}C (Figura 25), encontramos los 10 carbonos característicos.

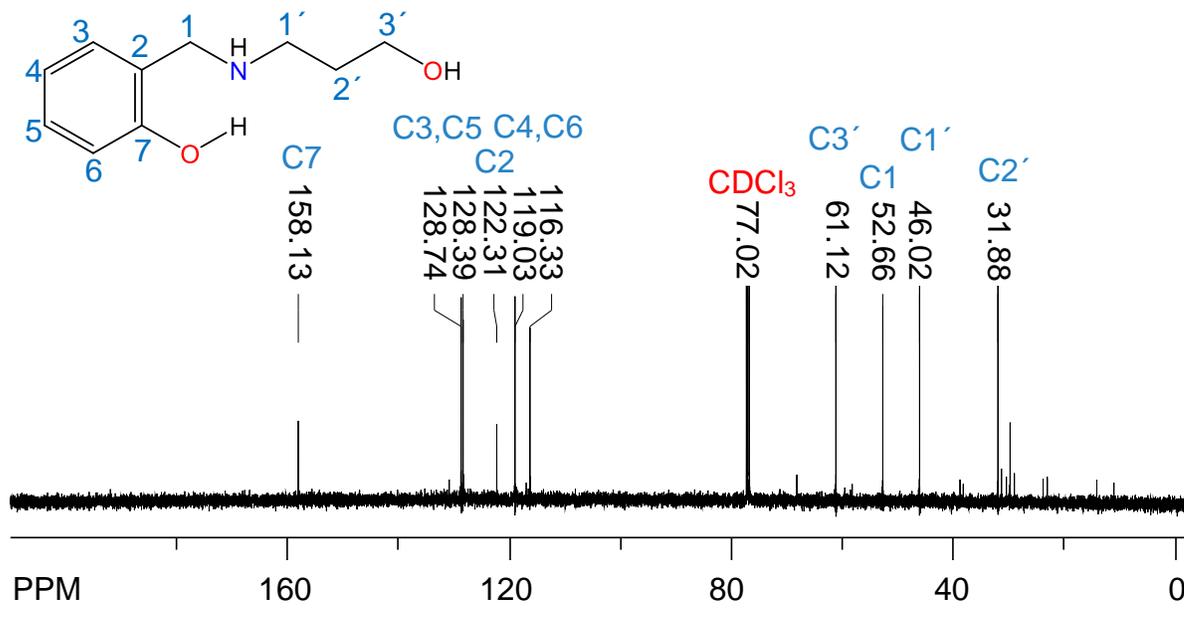


Figura 25.- Espectro de RMN de ^{13}C de la amina Sa3OH.

La primera señal en 32.04 ppm corresponde al carbono metílico C2', seguidas de los carbonos C1' y C3' en 46.02 ppm y 61.16 ppm, debido a la polarización del enlace nitrógeno (N) y oxígeno (O), por último, observamos la señal en 52.79 ppm perteneciente al carbono metilénico C1.

En la parte aromática, se observa principalmente el efecto electroatractor del oxígeno (Ph-OH) desplazando mayormente al carbono C7 a 158.25 ppm, seguido de los carbonos, ubicados en 128.74 ppm y 128.39 ppm para C3 y C5. Mientras que los carbonos C2 y C4 se localizan en 122.31 ppm y 119.03 ppm. Por último, observamos la señal del carbono C6 en 116.33 ppm.

3.2. Resultados del Análisis estructural de los aminoalcoholes

Se realizó la caracterización de todos los compuestos sintetizados y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3 :

Tabla 3.- Tabla de los aminoalcoholes con sus desplazamientos químicos en ppm y constantes de acoplamiento en Hz.

Nombre de la Amina	Anillo Aromático						Cadena Alifática					
	OH-C- C7	-CH- (1H) C2	-CH- (1H) C5	-CH- (1H) C3	-CH- (1H) C4	-CH- (1H) C6	-CH ₂ -N (2H)	-NH y - OH	-CH ₂ -OH (2H)	-N-CH ₂ (2H)	CH ₂ (CH ₂ OH) (2H)	CH ₂ (CH ₂ NH) (2H)
Be2OH	-	7.21 – 6.68 (m)					4.03 (m)	4.75 (2H)	3.78 (t) J= 4.9	2.82 (t) J= 4.9	-	-
	128.39	139.76	127.05	128.39	128.16	128.16	-	-	60.59	50.83	-	-
Be3OH	-	7.30 (m)					3.78 (s)	3.04 (2H)	3.80 (t) J= 5.3	2.89 (t) J= 5.7	1.71 (q) J=5.7 y 5.3	-
	128.18	139.37	127.21	128.18	128.50	128.50	53.92	-	64.18	49.25	30.75	-
Be4OH	-	7.25 – 7.3 (m)					3.77 (s)	3.34 (2H)	3.58 (s)	2.68 (s)	1.64 (s)	
	128.36	139.48	127.28	128.45	128.61	128.79	53.82	-	64.24	50.70	30.75	27.85
Sa2OH	-	-	7.16 (td) J= 7.1, 1.6	6.88 (dd) J= 7.2, 1	6.70 (dd) J= 7.4	7.84 (td) J= 7.4 y 1	4.01 (s)	4.81 (3H)	3.75 (t) J= 5.2	2.81 (t) J= 5.2	-	-
	158.05	122.81	128.96	128.42	118.91	116.62	52.62	-	62.26	47.23	-	-
Sa3OH	-	-	7.16 (t) J= 7.4	6.88 (d) J= 7.4	6.81 (d) J= 7.4, 1	6.76 (d) J= 7.4, 1	4.01 (s)	4.35 (3H)	3.75 (t) J= 6.1	2.81 (t) J= 6.7	1.8 (q) J=6.7, 6.1	-
	157.25	122.49	128.68	128.32	119.01	116.32	52.79	-	61.16	46.02	32.04	-
Sa4OH	-	-	7.16 (td) J=7.2, 1.7	6.88 (dd) J= 7.3, 1.4	6.63 – 6.74 (m)		3.86 (s)	5.10 (3H)	3.52 (t) J= 5.8	2.59 (t) J= 6.3	1.50 (q) J=6.3, 5.8	
	158.45	122.96	128.78	128.57	118.97	116.51	52.60	-	62.43	48.60	30.44	26.26

Nota: las abreviaturas de los protones simple(s), doble (d), triple (t), quintuple (q), doble de dobles (dd) y triple de dobles (td)

4. Síntesis de DTC's de estaño.

La síntesis dtc's se realiza usando moléculas de autoensamble a metales, debido a que es un área muy atractiva en para la investigación, por su fácil metodología para la construcción de complejos bien definidos.

Los cuales debido a su alta reactividad y toxicidad se realiza únicamente en la campana de extracción (Figura 26):

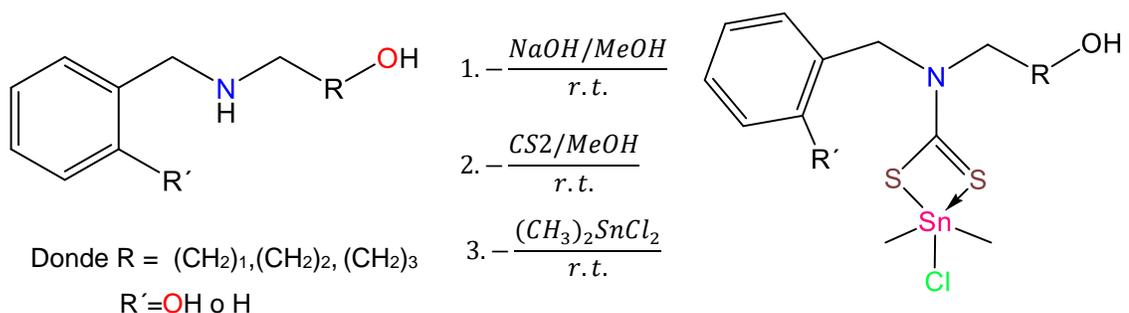


Figura 26.- Síntesis general de Ditiocarbamatos.

- En un matraz bola de 100 mL equipado con un agitador magnético, se adicionó el aminoalcohol y el hidróxido de potasio (en relación 1:1), usando como disolvente 5 mL de metanol.
- Transcurridos 30 minutos se agregaron 0.15 mL de disulfuro de carbono (CS₂) y se dejó en agitación 40 minutos tapado.
- Se procedió a retirar el tapón para que el disulfuro de carbono (CS₂) en exceso se escapara y se adiciono el dicloruro de dimetil estaño (en relación 1:1 para la formación de los aminoalcoholes pentacoordinados), disuelto en 5 mL de metanol.⁴³
- Posteriormente se evaporo el disolvente y se procedió a su análisis.



⁴³ Tlahuext-Aca, A., Höpfl, H., Medrano-Valenzuela, F., Guerrero-Alvarez, J., Tlahuext, H., Ochoa Lara, K., & Tlahuextl, M. (2012). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(11), 1731-1738.

4.1. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos

4.1.1. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo de los ditiocarbamatos exhiben algunas regiones de interés (Figura 27) que nos ayudan a determinar la naturaleza de complejo:

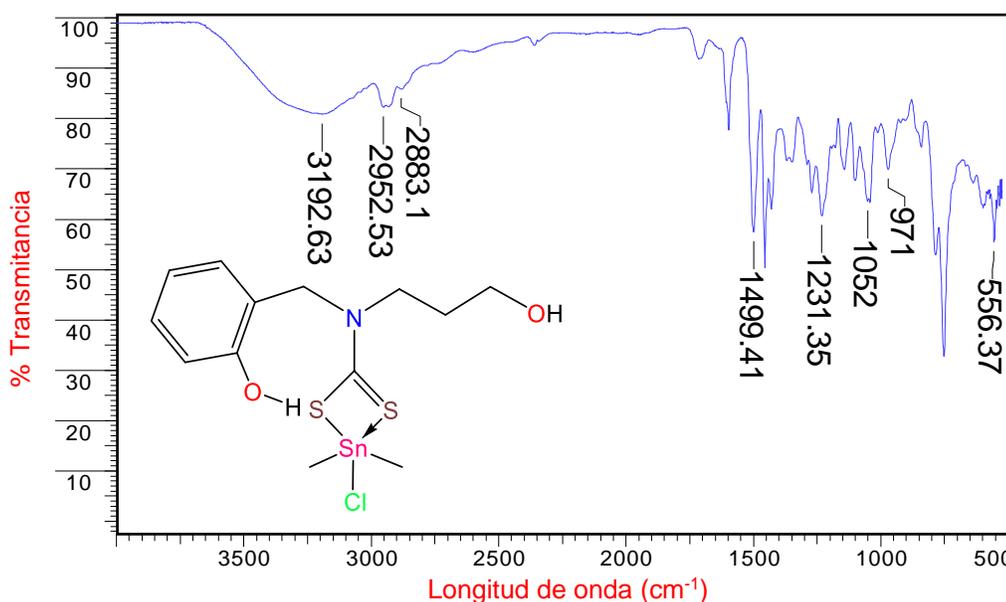


Figura 27.- Espectro de Infrarrojo de la ditiocarbamato Sa3OH.

Las bandas fuertes de 950 a 1050 cm^{-1} son las frecuencias de absorción simétricas $\nu(\text{CS}_2)_s$ y las de 1120 a 1131 cm^{-1} se han otorgado a la absorción asimétrica de $\nu(\text{CS}_2)_{as}$, en donde la presencia de una sola banda indica un carácter bidentado ⁴⁴.

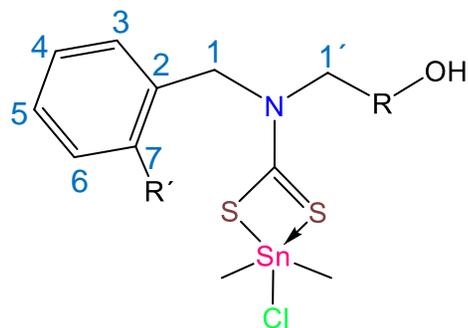
De igual modo, las vibraciones C–N (1250–1360 cm^{-1}) son importantes, debido a que entre ellas se encuentra grupo tioureido, con una banda de absorción de entre 1450 a 1580 cm^{-1} .⁴⁵

Finalmente encontramos tenemos la banda de Sn-C que se puede localizar desde los 500 hasta los 560 cm^{-1}

⁴⁴ Rehman, Z. U., Shah, A., Muhammad, N., Ali, S., Qureshi, R., Meetsma, A., & Butler, I. S. (2009). *European journal of medicinal chemistry*, 44(10), 3986-3993.

⁴⁵ Yin, H. D., & Xue, S. C. (2006). *Applied organometallic chemistry*, 20(4), 283-289.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de las principales bandas de vibración para los ditiocarbamatos derivados de salicilaldehído y benzaldehído:



Donde :

Be2OH R = (CH₂)₁, R' = H.

Be3OH R = (CH₂)₂, R' = H.

Be4OH R = (CH₂)₃, R' = H.

Be3OH R = (CH₂)₂, R' = OH.

Be4OH R = (CH₂)₃, R' = OH.

Be5OH R = (CH₂)₄, R' = OH.

Tabla 4.- Análisis de IR de DTC's derivados de Salicilaldehído en número de onda (cm⁻¹).

Nombre del DTC	$\nu(\text{O-H})$ 3600 a 3500	$\nu(\text{C-H})$ sp ² 3000 a 3100	$\nu(\text{C-H})$ sp ³ 2850 a 3000	$\nu(\text{N-CSS})$ 1462 a 1500	$\nu(\text{C-S})_s$ 900 a 1000	$\nu(\text{C-O})$ 1000 a 1260	$\nu(\text{Sn-C})$ 558 a 342
Be2OH	3408	3005	2936	1495	958	1067	555
Be3OH	3376	2937	2878	1496	867	1052	552
Be4OH	3295	2929	2856	1455	851	1036	571
Sa3OH	3192	2952	2883	1499	971	1052	556
Sa4OH	3231	2939	2885	1498	970	1072	552
Sa5OH	3312	2934	2860	1499	971	1041	556

4.1.2. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 28), se observan nueve diferentes tipos de protones:

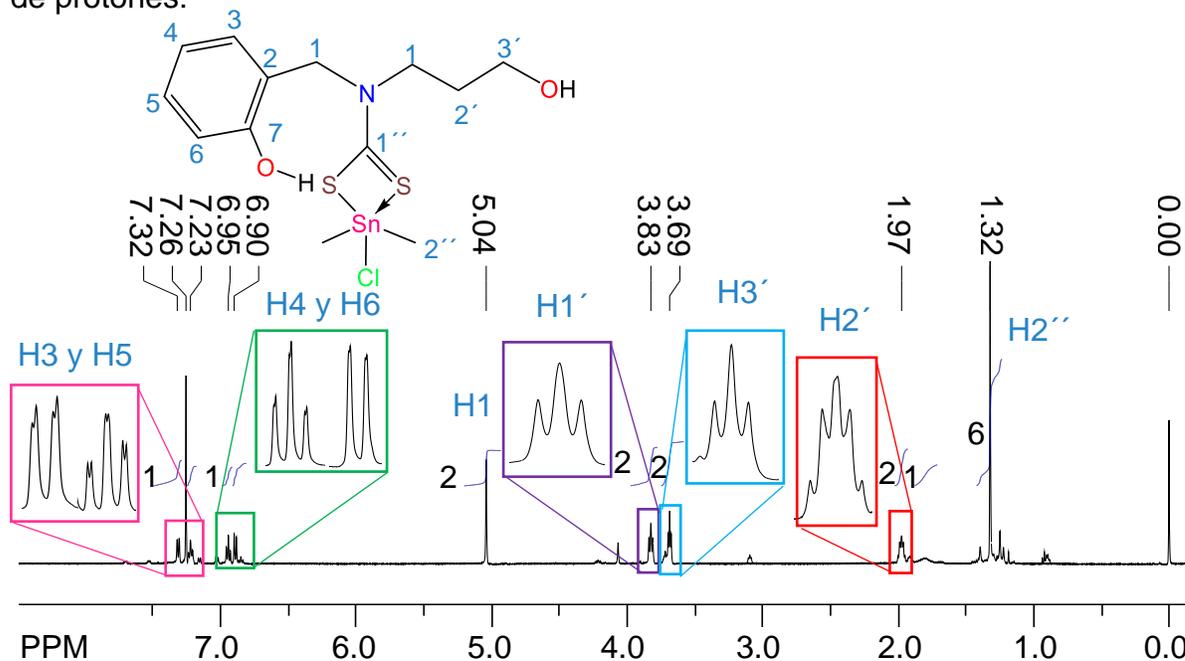


Figura 28.- Espectro de RMN de ^1H del dtc Sa3OH.

En la parte alifática, la señal más desplazada, es la señal simple de H1 (s, 2H) en 5.04 ppm, seguida del triple H1' (t, 2H) en 3.83 ppm, contigua al triple H3' (t, 2H) en 3.69 ppm, perteneciente a los protones cercanos al alcohol (-OH).

Con un menor desplazamiento encontramos el quintuple (q, 2H) en 1.97 ppm, perteneciente a los protones H2' y por último en 1.32 ppm tenemos la señal simple (s, 6H) del metilo H2'' del órgano estaño.

Los desplazamientos del anillo son influenciados con grupos con pares de electrones, incrementan la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*⁴⁶, por lo cual en nuestro sistema la primera señal que observamos es un doble de dobles (dd, 1H) de protón H6 en 6.87 ppm, seguida del triple H4 (t, 1H) en 6.95 ppm. Observándose más desplazados el triple H5 (t, 1H) en 7.23 ppm y el doble de dobles del protón H3 (dd, 1H) en 7.29 ppm.

⁴⁶ March, J. (1992). *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons,.

4.1.3. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos mediante COSY.

Con el objetivo de poder realizar una asignación inequívoca de los protones (^1H), se procedió a realizar un experimento de 2 dimensiones COSY, ya que identifica los espines que están acoplados entre sí. Por lo que, en los espectros se observan dos tipos de picos (Figura 29):

- Los picos diagonales que tienen la misma coordenada de frecuencia en cada eje y que corresponden a los picos de un experimento de 1D-RMN.
- Los picos cruzados tienen diferentes valores para cada coordenada de frecuencia y aparecen fuera de la diagonal, los cuales nos indican acoplamientos entre pares de núcleos (como la división de multipletes que indican los acoplamientos en 1D-RMN).

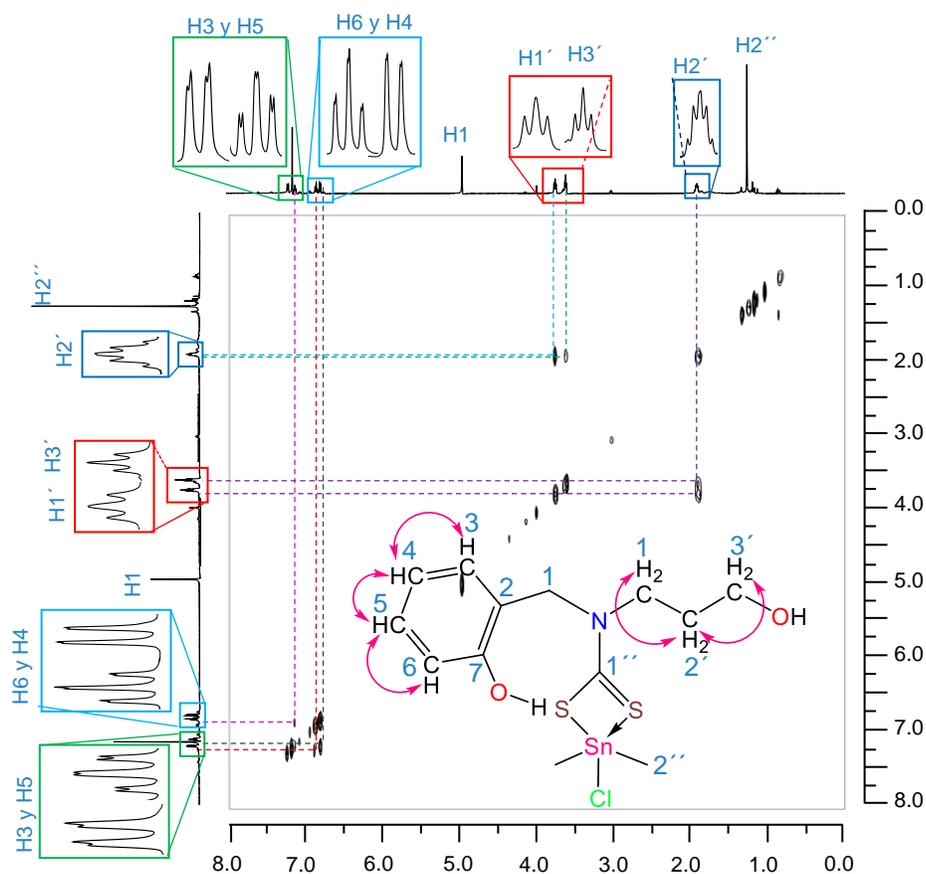


Figura 29.- Espectro de RMN de COSY del DTC Sa3OH

Por lo que claramente podemos ver las correlaciones existentes entre los protones de la parte alifática H1' y H2', H2' con H1' y H3' y los de la parte aromática H4, H5, H6 y H7.

La formación del ditiocarbamato pentacoordinado Sa3OH (Figura 30), se argumenta debido al efecto electroattractor del grupo tioureido (NCS₂), sobre los protones H1 (s, 1H) y H1' (t, 2H) que se localizan en 4.0 y 2.81 ppm en la amina y son desplazados 1 ppm en el ditiocarbamato.

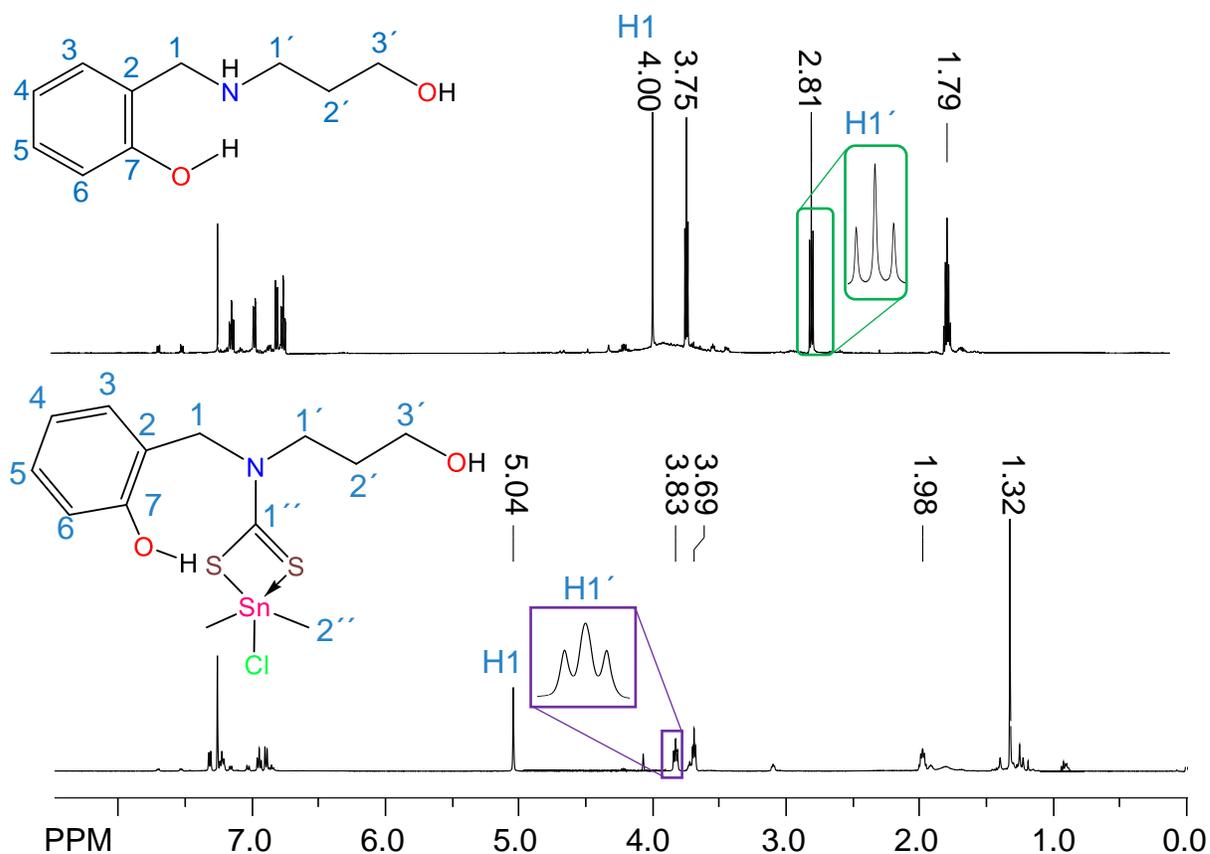


Figura 30.- Diferencias entre los desplazamientos de los protones H1 y H1' (amina vs ditiocarbamato).

4.1.4. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^{13}C .

En el espectro de RMN, la señal con el menor desplazamiento en 10.05 ppm correspondiente al carbono metílico protegido por estaño ($\text{C}2''$), seguida del carbono $\text{C}2'$ en 29.38 ppm.

Un poco más desplazadas encontramos las señales de los carbonos $\text{C}1'$ y $\text{C}1$ unidos de la amina en 51.07 ppm y 53.46 ppm respectivamente, mientras que la más desplazada en 59.67 ppm corresponde al carbono $\text{C}3'$ que es la adjunta al alcohol (-OH) de la cadena alifática.

En la parte aromática encontramos la influencia el alcohol (-OH) por lo que el carbono más protegido es el $\text{C}4$ en 116.43 ppm, seguido del $\text{C}2$ en 120.20 ppm, debido a la influencia del grupo metileno. Un poco más desplazado tenemos la señal del $\text{C}6$ en 121.11 ppm.

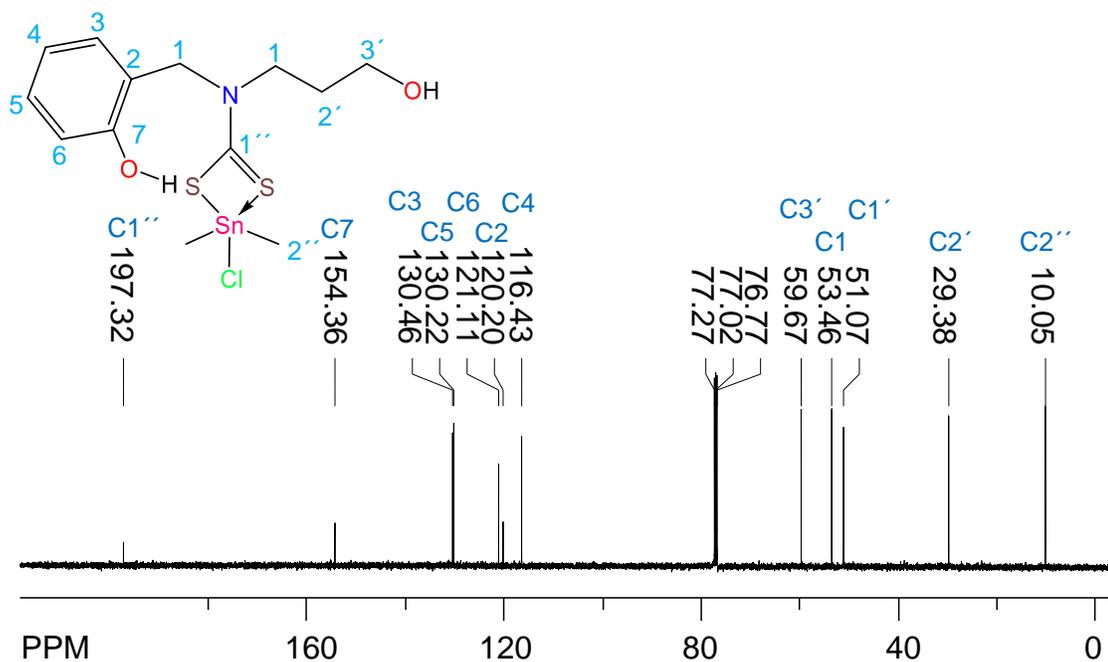


Figura 31.- Espectro de RMN de ^{13}C del DTC Sa3OH

Mientras que los carbonos $\text{C}3$ y $\text{C}5$ menos influenciados se encuentran en 130.46 ppm y 130.22 ppm respectivamente, cercanos al ipso $\text{C}7$ en 154.36 ppm.

Por último, se observa una señal característica para el grupo dtc en 197.32 ppm correspondiente al carbono C1'', que sufre el efecto de desprotección de los átomos de nitrógeno y azufre.

4.1.5. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos mediante HSQC.

El experimento HSQC (**H**eteronuclear **S**imple **Q**uantum **C**oherence) se utiliza para correlacionar el desplazamiento químico de protones (que se muestra en el eje F2) con el desplazamiento químico ^{13}C (en el eje F1 "indirecto") de sus carbonos unidos directamente a través del acoplamiento $^1J_{\text{CH}}$.

Una variante particularmente útil, es llamada *sensible a la fase o editada por multiplicidad*, la cual permite hacer una distinción entre los carbonos que tienen un número par (CH_2) o impar (CH o CH_3) de hidrógenos, codificada en el signo (color) del pico de correlación.

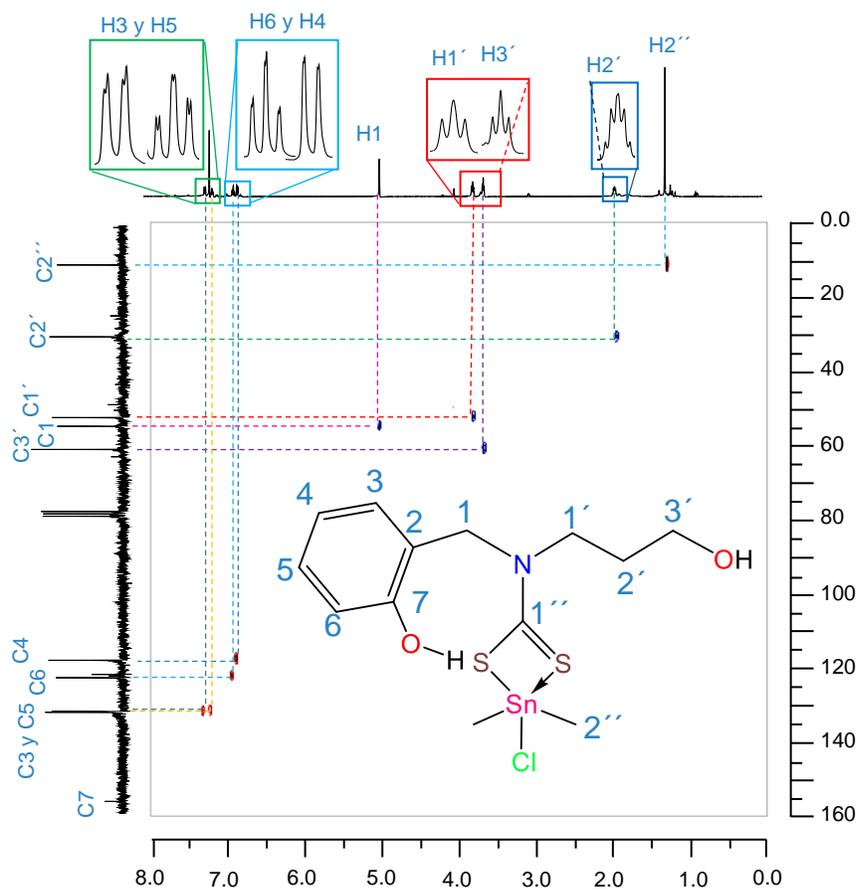
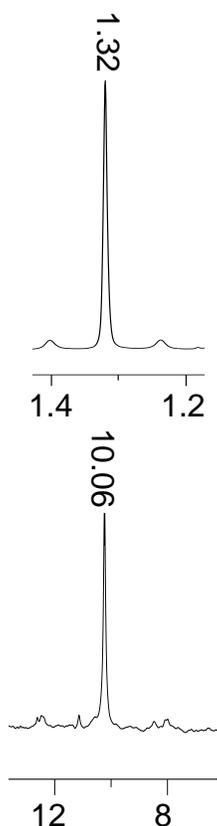


Figura 32.- Espectro de RMN de HSQC del DTC Sa3OH.

Por lo que con ayuda del espectro podemos observar la correlación de los metilenos (señal de correlación azul) H1 , H1' , H3' y H2' con los carbonos C1 , C1' , C3' y C2' respectivamente. De igual modo, encontramos la señal de correlación (roja) del metil (CH₃) y de los metinos (CH).

Otro dato que podemos obtener del espectro de RMN de ¹H, con ayuda de la literatura es la estimación del ángulo C-Sn-C, que está en función de las constantes de acoplamiento de estaño-protón ²J¹⁹Sn-¹H (¹H) o estaño-carbono ¹J¹⁹Sn-¹³C (¹³C) y surge de la ecuación de Lockhart ⁴⁷ :



$$\theta = (0.0161)(|{}^2J|)^2 - (1.32)(|{}^2J|) + 133.4$$

$$\theta = (0.0161)(|72.698|)^2 - (1.32)(|72.698|) + 133.4$$

$$\theta = 122.527^\circ$$

$$|{}^1J| = 11.4(\theta) - 875 \quad \therefore \quad \frac{|{}^1J| + 875}{11.4} = \theta$$

$$\frac{|565.006| + 875}{11.4} = \theta = 126.31^\circ$$

Aplicando la ecuación, se obtienen los valores de 122.53° (¹H) y 126.31° (¹³C) para el ángulo θ (C-Sn-C), el cual se encuentra cercano a los reportados en la literatura⁴⁸.

Esta relación proporciona un método simple para estimar, con una razonable proximidad (± 5°), del ángulo C-Sn-C de estructuras sólidas cristalinas.

⁴⁷ Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Zuckerman, J; *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4546.

⁴⁸ Tlahuext, H., Reyes-Martínez, R., Vargas-Pineda, G., López-Cardoso, M., & Höpfl, H.H., *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696, 693-701.

Con la ayuda del ángulo determinamos que los carbonos en estas moléculas se localizan en posición ecuatorial, como se ha reportado en la literatura con una geometría de coordinación intermedia entre los poliedros piramidal cuadrado y bipirámide trigonal.

4.1.6. Análisis y caracterización de ditiocarbamatos por RMN de ^{119}Sn .

En el análisis del complejo, por medio de RMN de ^{119}Sn (Figura 33), se sabe que el ambiente de coordinación del metal y los valores entre -150 ppm a -250 ppm, pertenecen a compuestos de organoestaño pentacoordinados, por lo que al estar en -191.83 ppm ⁴⁹, nuestro estaño es pentacoordinado (rodeado por 2 grupos metilos, 2 átomos de azufre y un átomo de cloro).⁵⁰

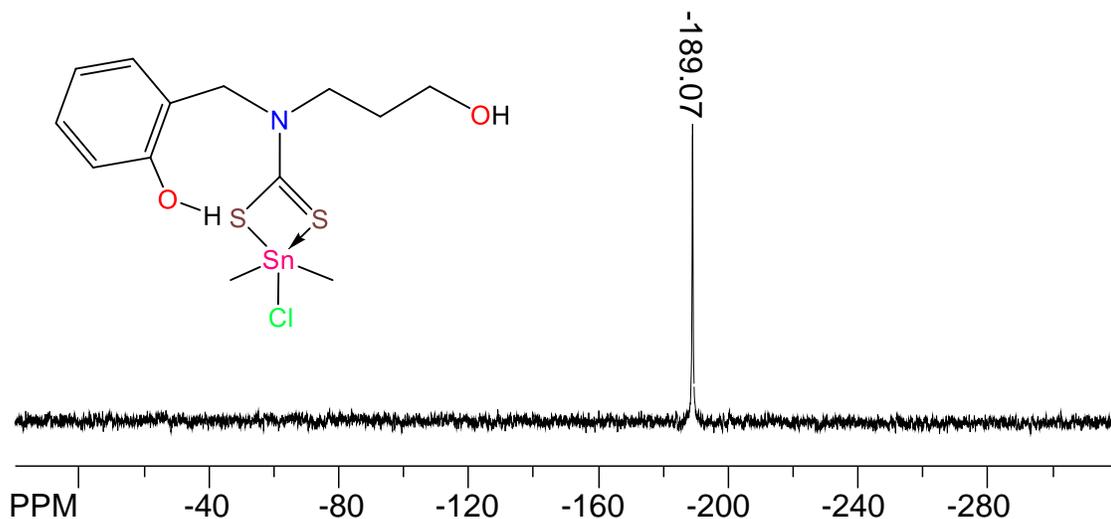


Figura 33.- Espectro de RMN de ^{119}Sn del DTC Sa3OH.

⁴⁹ Tian, L., Zheng, X., Zheng, X., Sun, Y., Yan, D., & Tu, L. (2011).. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(11), 785-790.

⁵⁰ a) A. Tarassoli, T. Sedaghat, B. Neumüller, M. Ghassemzadeh; *Inorg Chim Acta* 2001, 318, 15–22. b) D. Dakternieks, H. Zhu, D. Masi, C. Meall; *Inorg Chem* 1992, 31, 3601–3606

CAPITULO 4 | SÍNTESIS DE DITIOCARBAMATOS

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.- Asignación de los ditiocarbamatos con desplazamientos químicos en ppm y constantes de acoplamiento en Hz.

Nombre del DTC	Anillo Aromático						Cadena Alifática							Organometálico	
	-C-C7	-CH-C2	-CH-C6	-CH-C3	-CH-C5	-CH-C4	-CH ₂ -N (2H)	-CH ₂ -OH (2H)	-N-CH ₂ (2H)	-CH ₂ - (2H)	-CH ₂ - (2H)	-CH ₂ - (2H)	N-CS ₂	-(CH ₃) ₂ (6H)	Sn
Be2OH	7.30 – 7.46 (m)						5.16 (s)	3.99–3.86 (m)	3.86 (t), J= 5.1	-	-	-	-	1.33 (s)	-192.30
	129.12	133.94	128.59	129.12	127.91	128.59	59.97	55.46	59.97	-	-	-	199.08	10.05	
Be3OH	7.32 -7.70 (m)						5.01 (s)	3.81 (t) J= 7.2	3.67 (t) J= 5.8	1.96 (q) J= 5.8, 5.9	-	-	-	1.32 (s)	-193.89
	129.11	133.91	128.64	129.11	127.89	128.64	59.50	58.52	51.43	29.43	-	-	198.97	10.07	
Be4OH	7.30-7.40 (m)						4.99 (s)	3.68 (t) J= 8.0	3.64 (t) J= 6.3	1.82 (q) J= 8.0, 7.8, 7.0	1.53 (q) J= 7.8, 7.3, 6.3	-	-	1.32 (s)	-196.21
	129.20	133.99	128.72	130.12	127.87	128.59	59.80	57.82	51.42	29.17	22.97	-	198.80	10.02	
Sa3OH	-	-	6.90 (dd) J=8.2,1.1	7.32 (dd) J=7.6,1.7	7.23 (td) J= 7.6, 7.7,1.6	6.95 (td) J= 7.6, 7.5, 1.1	5.01 (s)	3.83 (t) J= 7.2	3.69 (t) J= 5.8	1.97 (q) J= 5.8	-	-	-	1.32 (s)	-189.07
	154.36	120.20	121.11	130.46	130.22	116.43	51.50	59.67	51.07	29.38	-	-	197.32	10.05	
Sa4OH	-	-	6.87 (dd) J=7.6, 1.6	7.29 (dd) J=7.4, 7.4, 1.1	7.23 (td) J=7.7, 7.7, 1.6	6.95 (td) J= 8.1, 1.1	1.54 (q) J= 7.4, 6.3, 6.5	3.70 (t) J=6.1, 6.3	3.65 (t) J= 6.9	1.82 (q) J= 7.9, 7.6, 7.8	1.54 (q) J= 7.4, 6.3, 6.5	-	-	1.30 (s)	-191.83
	154.61	120.54	121.20	130.57	130.34	116.46	23.17	62.18	53.38	29.17	23.17	-	197.14	10.23	
Sa5OH	-	-	6.89 (dd) J= 8.0, 0.7	7.29 (dd) J=7.5, 1.4	7.20 (td) J= 7.9, 7.5, 1.5	6.92 (td) J= 7.5, 7.4, 0.8	5.00 (s)	3.66 (t) J= 8.1, 7.4	3.62 (t) J= 6.4, 6.4	1.72 (q) J= 7.8, 7.7, 7.6	1.56 (q) J= 7.4, 6.6, 6.5	1.33 (m)	-	1.31 (s)	-190.80
	154.51	120.77	120.26	130.30	130.05	116.02	54.24	62.37	53.16	31.61	25.95	22.76	196.55	10.02	

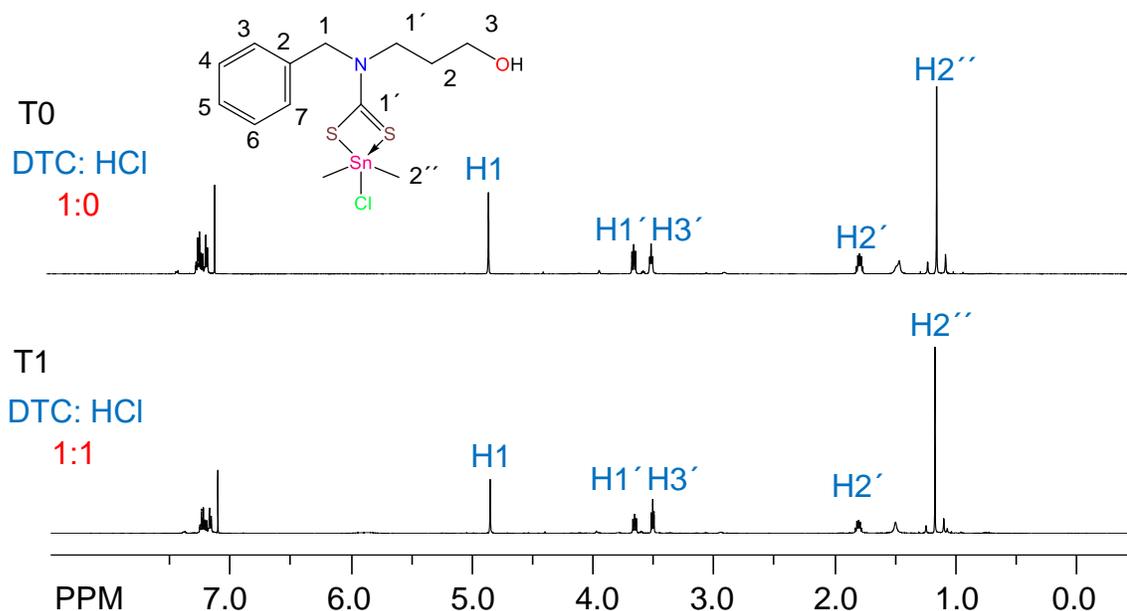
Nota: las abreviaturas de los protones singulete (s), doblete (d), triplete (t), quinteto (q), doble de dobles y td (triple de dobles)

4.2. Análisis de estabilidad de los compuestos de diorganoestaño (IV) frente a ácido (HCl) por RMN ^1H y ^{119}Sn .

En este trabajo se realiza el análisis de la estabilidad de los ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño (IV), con el fin de comparar estos sistemas con los ya reportados en la literatura.

La metodología empleada para la titulación de los ditiocarbamatos es realizar adiciones de ácido clorhídrico deuterado (DCI), en proporciones de un equivalente ($M=2.3381 \times 10^{-5}$). La preparación del ácido se llevó a cabo en un vial, en el cual se agregaron 0.12 gr de DCI/D₂O, el cual se disolvió en 0.5 mL de metanol (CD₃OD), para llegar a la concentración molar. La preparación de la muestra consistió en pesar el compuesto en un tubo de resonancia, el cual se disolvió con CDCl₃ y se adquirieron los espectros de RMN de ^1H y ^{119}Sn (punto inicial T₀).

En la Figura 34 se muestra una serie de espectros de RMN de ^1H para el ditiocarbamato Be3OH, en la cual, tras la adición de ácido, no se observan cambios significativos, en los desplazamientos químicos de los protones del sistema, además se mantienen las integrales de una adición a otra.



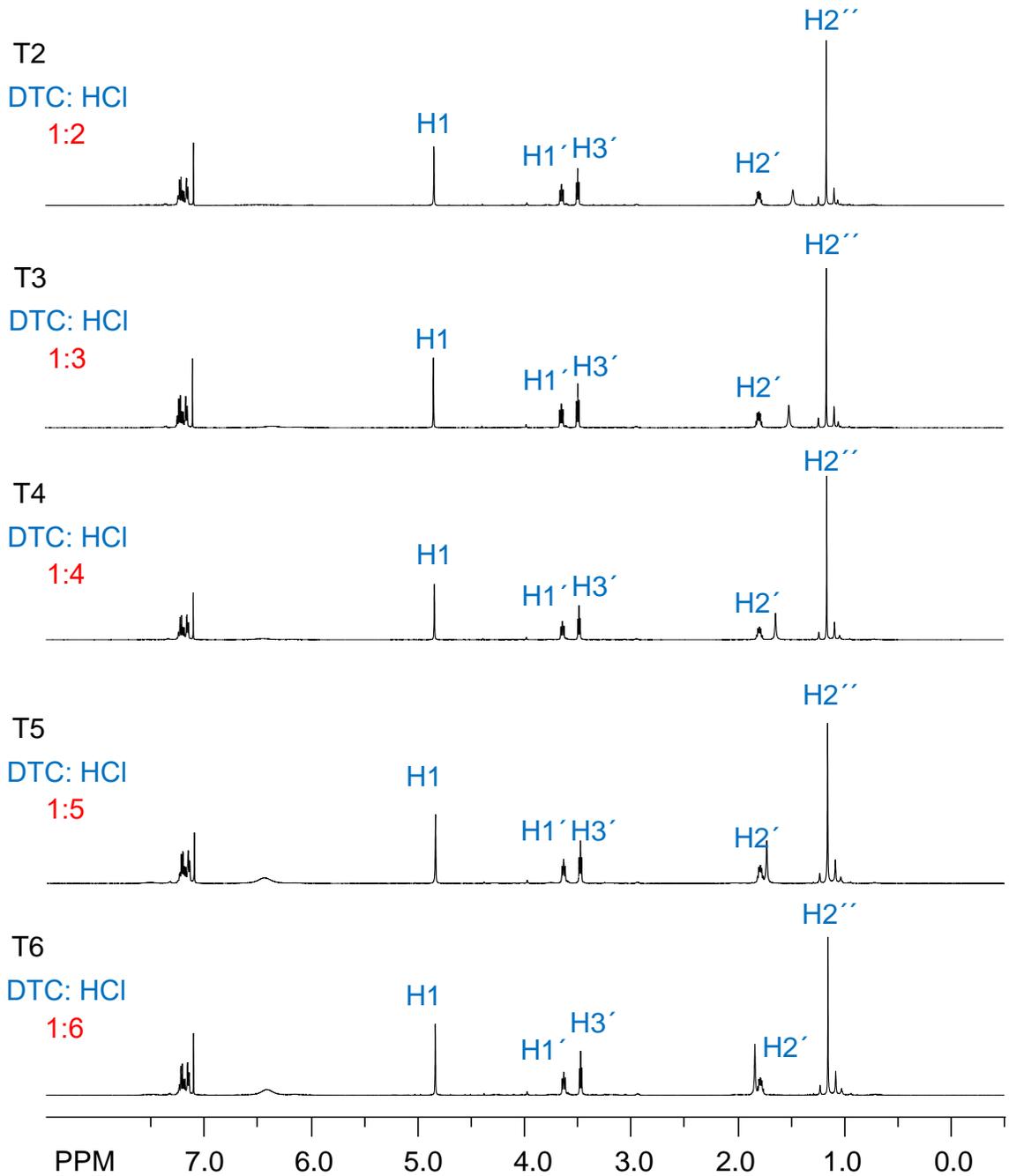


Figura 34.- Serie de estabilidad del DTC Be_3OH vs $\text{DCl}/\text{CD}_3\text{OH}$ en $\text{RMN } ^1\text{H}$.

Mientras que en el espectro de ^{119}Sn (Figura 35), el punto T0 (1:0) se tiene una señal en -192.94 ppm, posteriormente al adicionar un equivalente de ácido en el punto T1 (1:1) el estaño comienza a protegerse aproximadamente 0.3 ppm y continua con esta tendencia hasta T6 (1:6) con un cambio desplazamiento de 2 ppm.

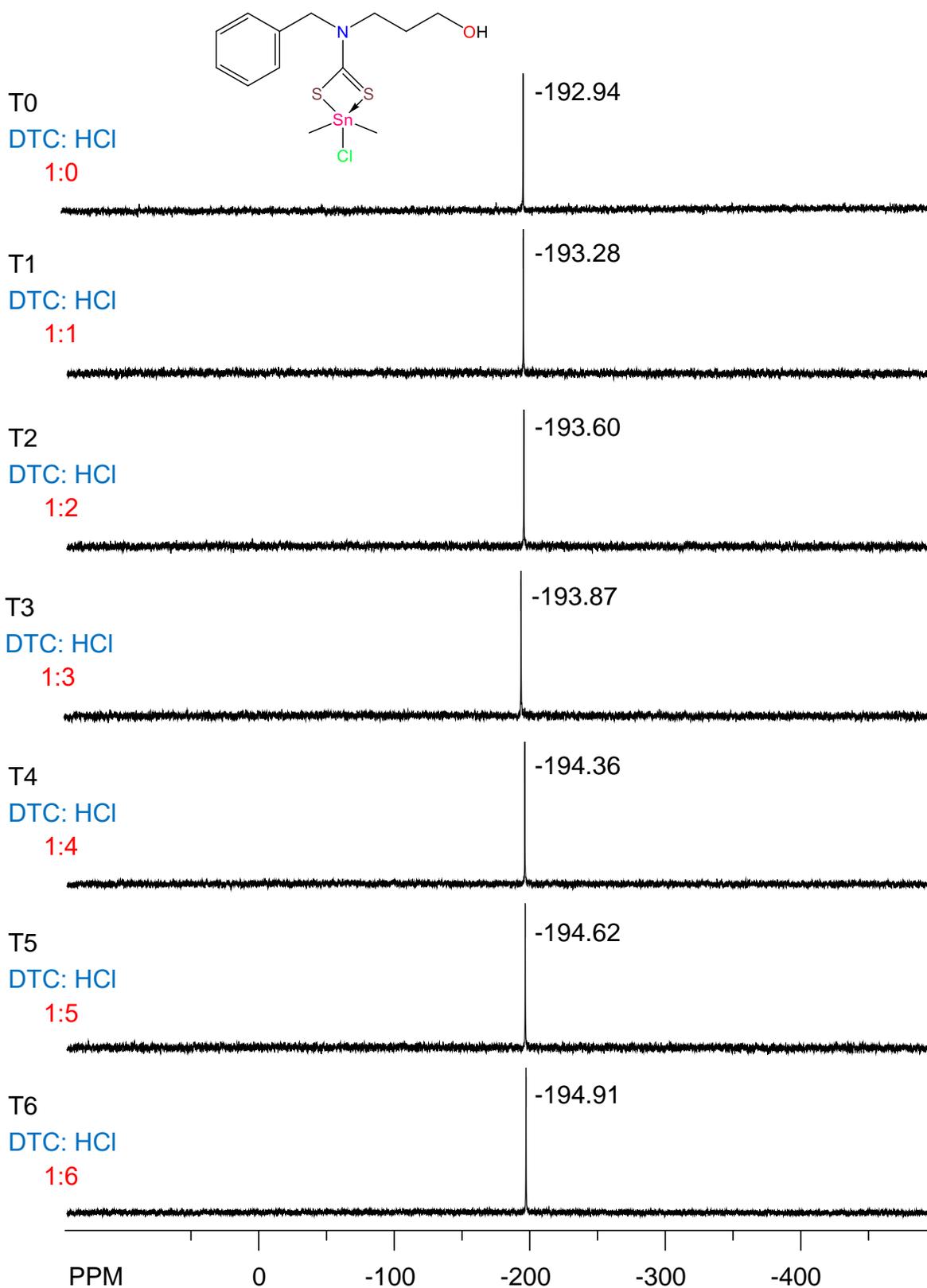
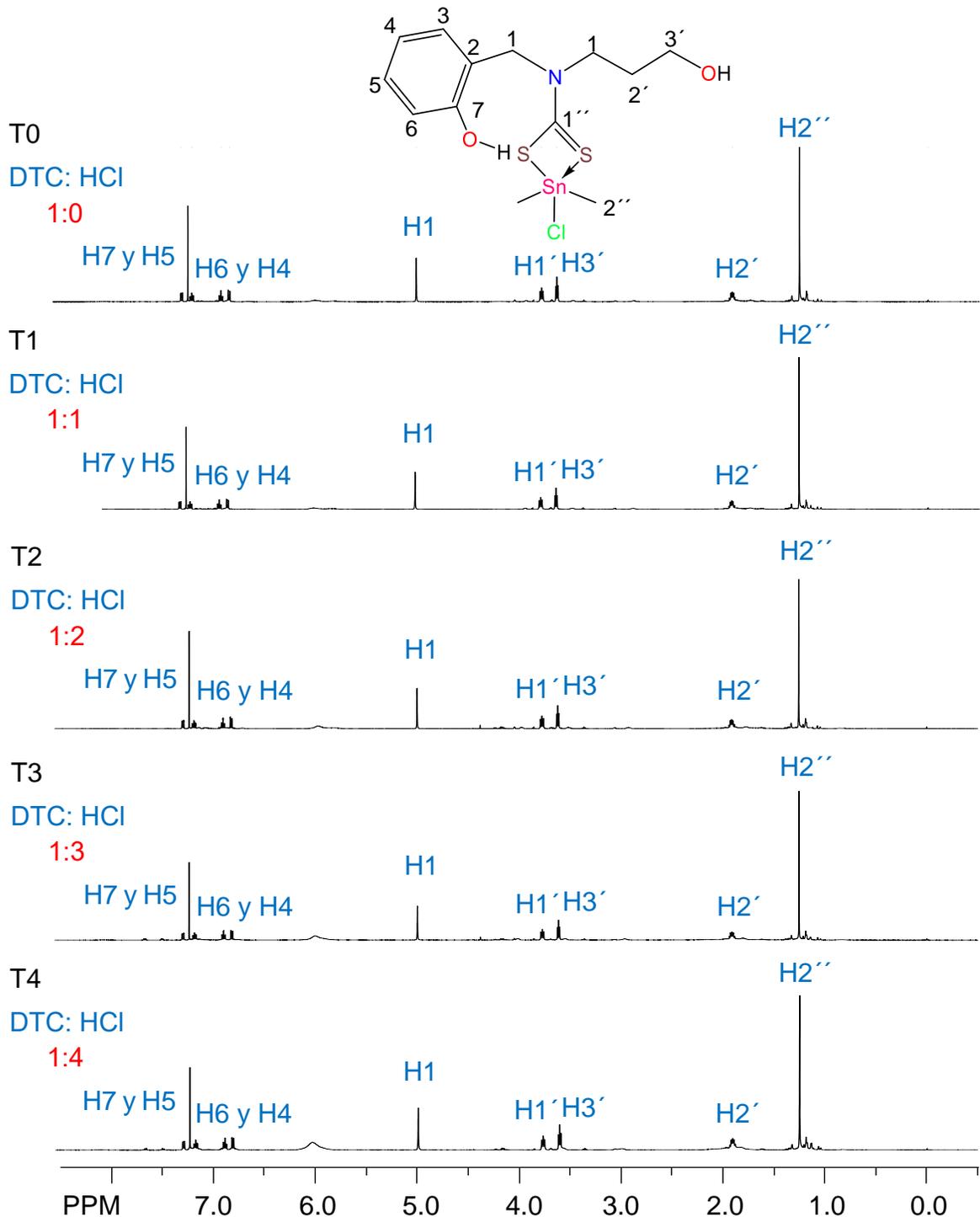


Figura 35.- Serie de estabilidad del DTC Be₃OH vs DCl/CD₃OH en RMN ^{119}Sn

Posteriormente se decidió realizar la titulación del DTC Sa3OH y en la serie de espectros de RMN de ^1H (Figura 36) no se observan cambios significativos en el desplazamiento químico o integral de señales.



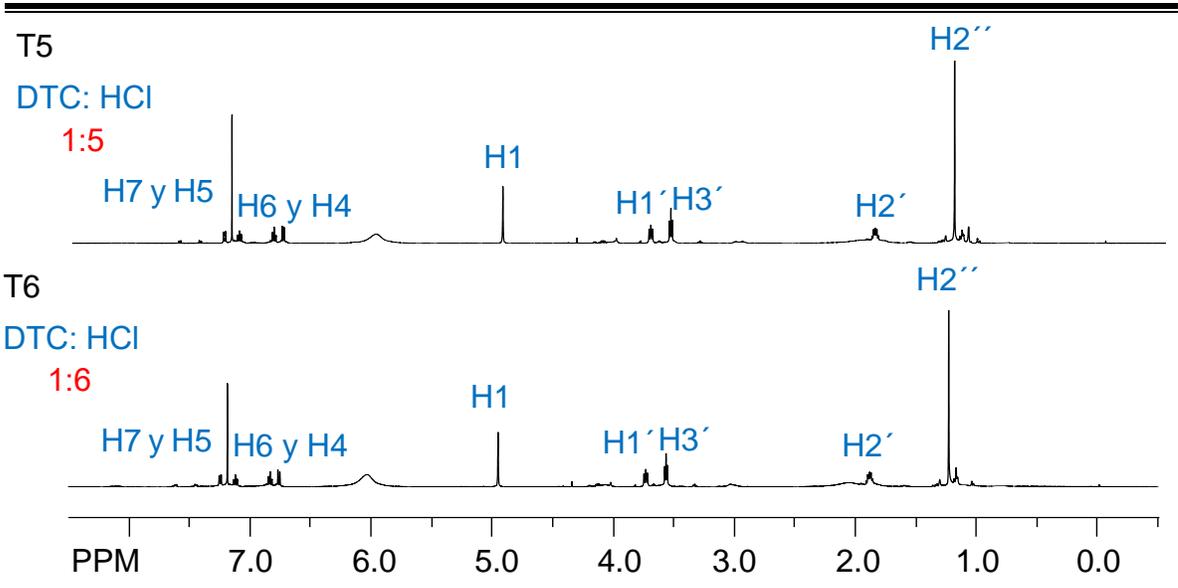
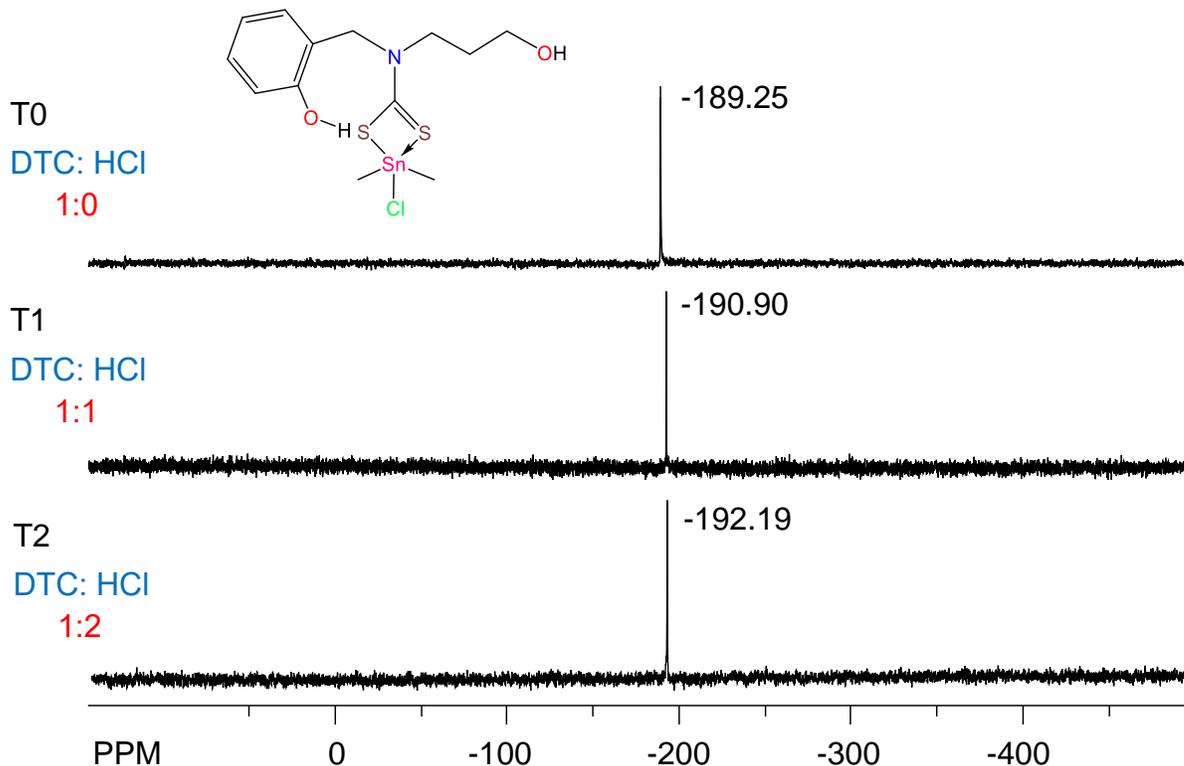


Figura 36.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/CD₃OH en RMN ¹¹⁹Sn.

Mientras que en los espectros de RMN de ¹¹⁹Sn el ditiocarbamato Sa3OH (Figura 37) se observan cambios interesantes ya que en el punto T0 (1:0) el compuesto muestra una señal en -189.25 ppm y al agregar un equivalente de ácido, punto T1 (1:1) comienza a protegerse aproximadamente 2 ppm, continuando con esta tendencia hasta llegar a T6 (1:6) con un desplazamiento de 6 ppm.



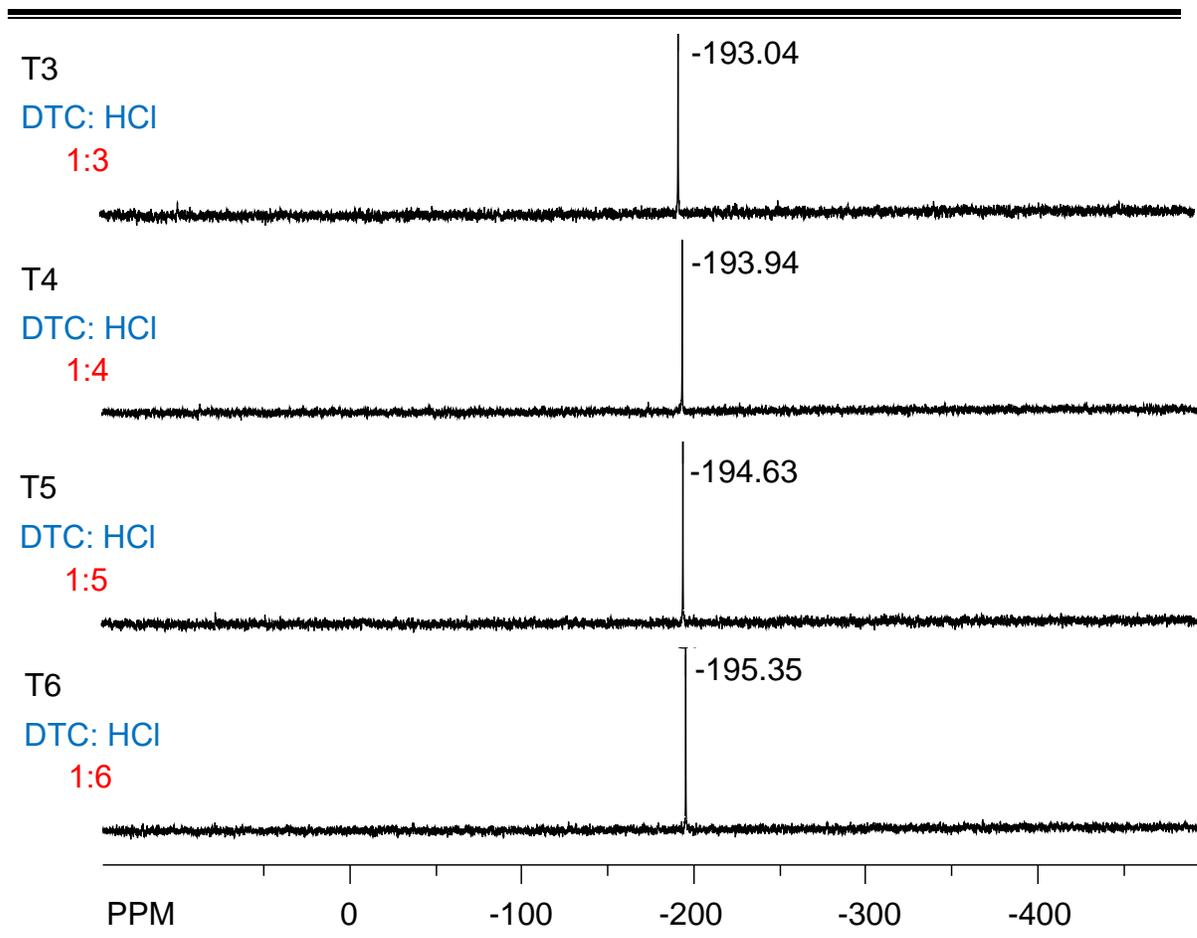
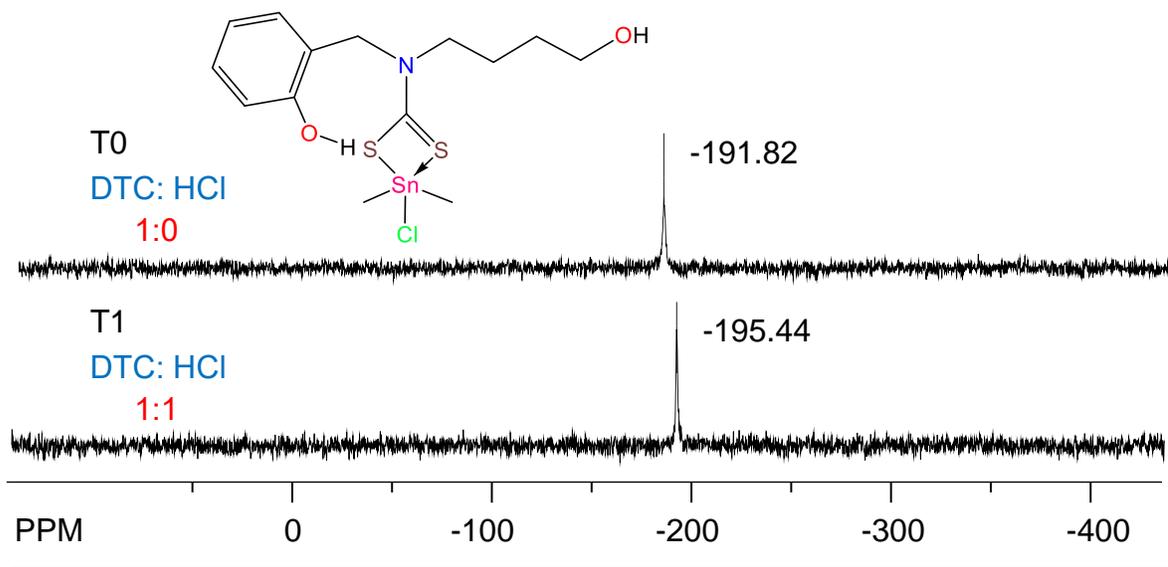


Figura 37.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCl/CD₃OH en RMN ¹¹⁹Sn.

Con el objetivo de verificar esta tendencia se tituló el Sa4OH, el cual no muestra cambios significativos en el espectro de RMN de ¹H, pero sí en el espectro de RMN de ¹¹⁹Sn protegiéndose 8.24 ppm (Figura 38).



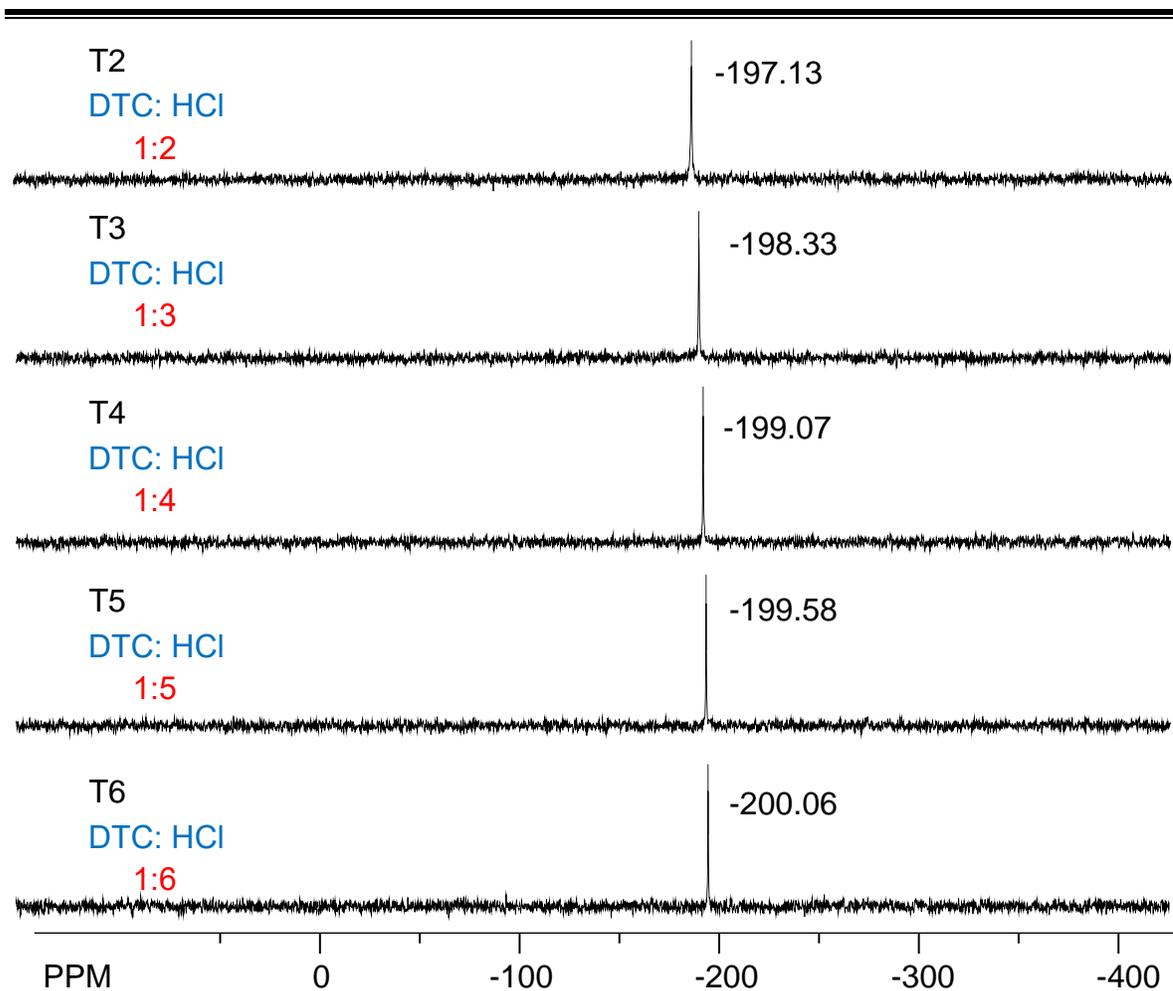


Figura 38.- Serie de RMN de ^{19}Sn de la titulación del DTC Sa4OH con DCl/CD₃OH.

Durante las titulaciones de los ditiocarbamatos, en los espectros de RMN ^1H se observó una señal ancha entre 5.95 y 6.33 ppm, que incrementa tras cada adición y surge debido a la interacción del metanol (CH₃OH) con el ácido (DCl).

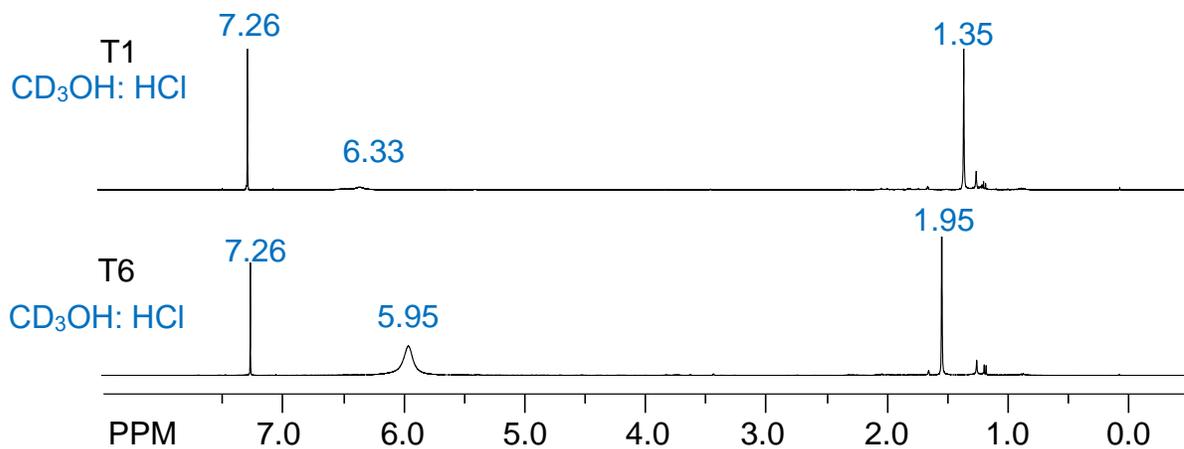


Figura 39.- Generación de blando derivado de la adición del ácido en cloroformo (CDCl₃)

De igual modo con el objetivo de conocer si la disolución del ácido (DCl) en metanol (CD_3OH) tiene algún impacto, se decidió repetir la titulación del dtc Sa3OH, empleando agua (D_2O) en las mismas concentraciones ($M=2.3381 \cdot 10^{-5}$) para formar la disolución del ácido (DCl/ D_2O). Los resultados obtenidos en el espectro de RMN de 1H (Figura 40), no muestran variaciones o cambios significativos en la multiplicidad o cambios en los desplazamientos, salvo la presencia de agua (H_2O)

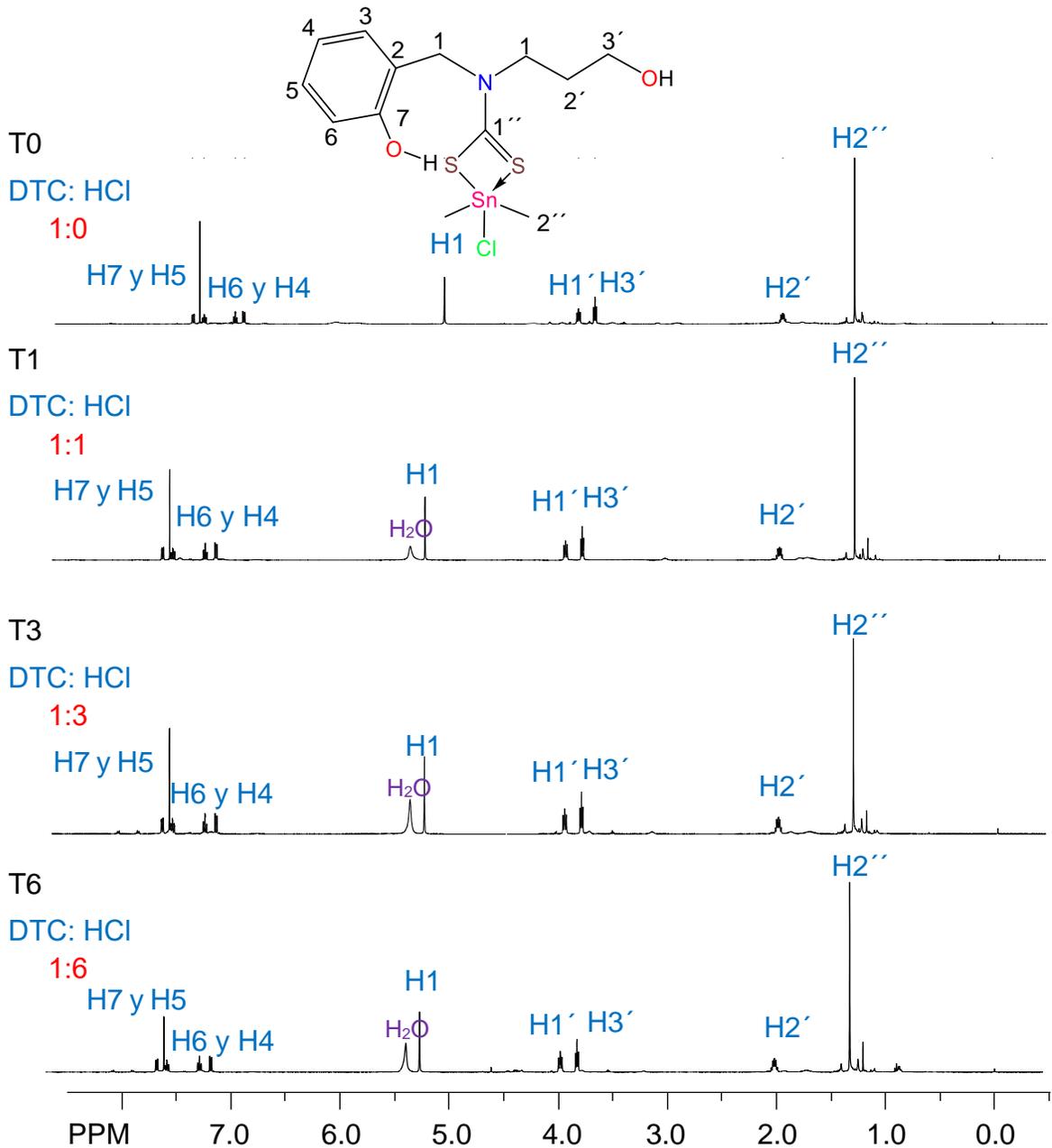


Figura 40.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCl/ D_2O en RMN 1H .

Mientras que los resultados obtenidos por RMN de ^{119}Sn (Figura 41), tampoco muestran un desplazamiento significativo en DCI/D₂O.

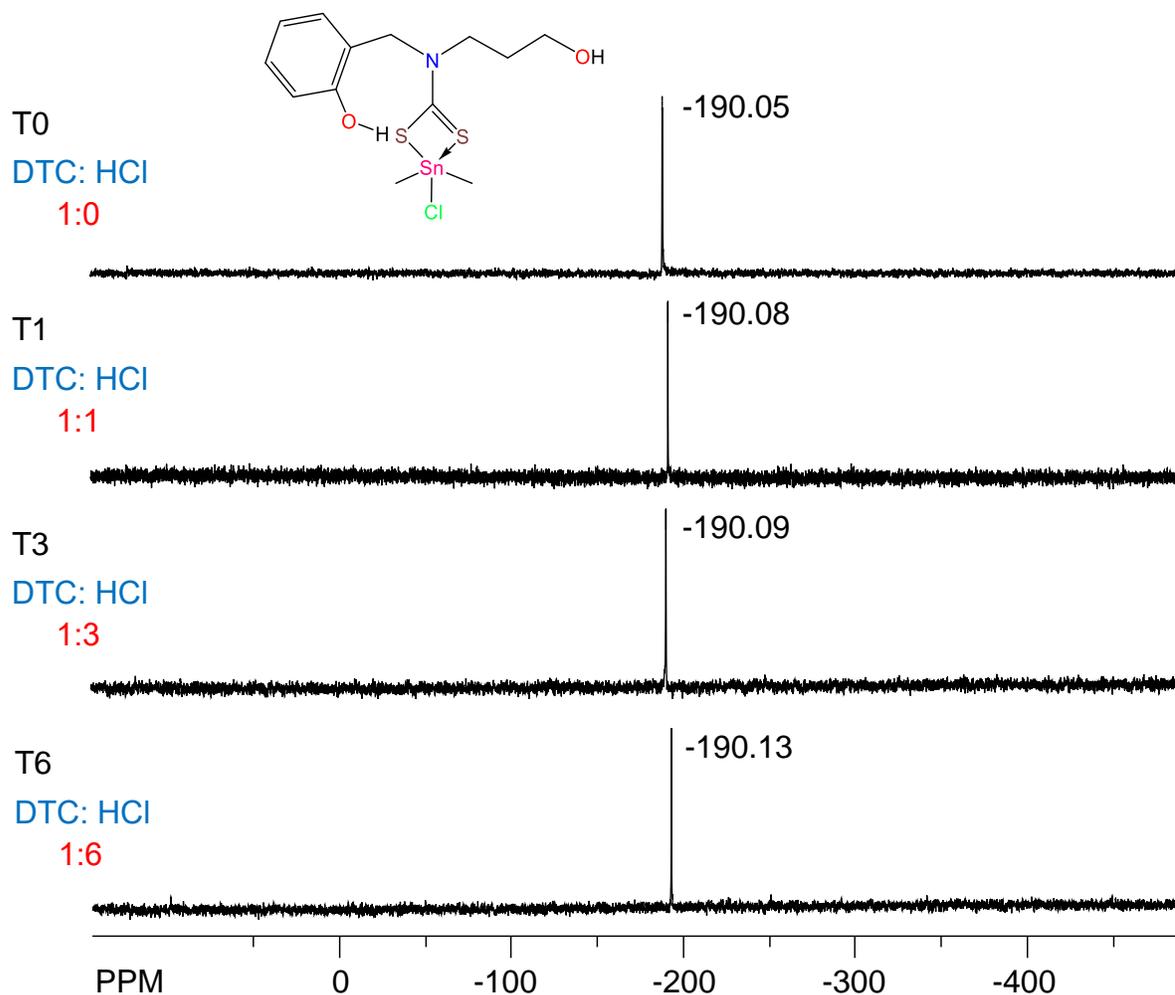


Figura 41.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/D₂O en RMN ^{119}Sn .

Esta diferencia en los cambios de desplazamiento ya se había propuesto por M. Monajjemi et al. que propone que el cambio en el desplazamiento del estaño es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del solvente evaluado.⁵¹

Por lo que al pasar de metanol ($\epsilon_r=33$) a agua ($\epsilon_r=82$)⁵², el cambio en el desplazamiento químico del estaño disminuye, al cambiar la polaridad y la geometría del disolvente

⁵¹ Monajjemi, M., Sobhanmanesh, A., & Mollaamin, F. (2013). *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(1), 47-63.

⁵² Masschelein-Kleiner, L. (2004). *Los solventes*. Santiago, Chile: Centro Nacional de Conservación y Restauración.

Tomando esto en cuenta se decidió adicionar alícuotas de metanol (CD_3OH) a la solución de dtc Sa4OH en CDCl_3 para ver el efecto que tenía y se observó que el estaño se protegía 8.59 ppm aproximadamente, respecto al inicial (Figura 42), este cambio se puede asociar claramente a un proceso de solvatación.

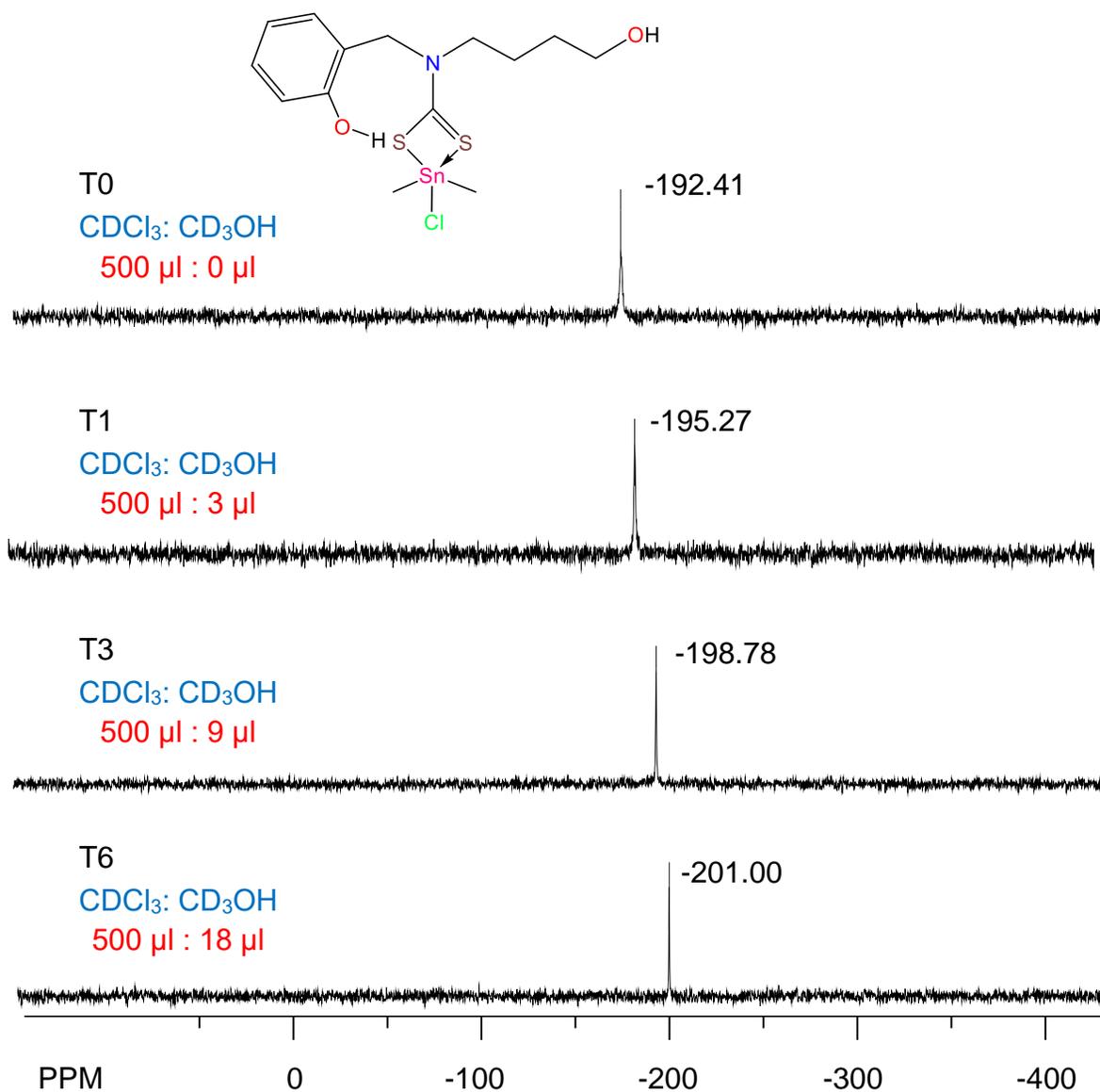


Figura 42.- Serie de estabilidad en RMN ^{119}Sn del DTC Sa4OH con adiciones de metanol (CD_3OH).

El cual surge debido al cambio de geometría, que deriva del intercambio de las posiciones de los átomos de azufre (S) que permiten la interconversión de los metilos (-CH₃), mediante varias pseudorrotaciones sucesivas de Berry o mediante un mecanismo de giro que involucre el cambio a una geometría piramidal cuadrada (Figura 43).^{53,54}

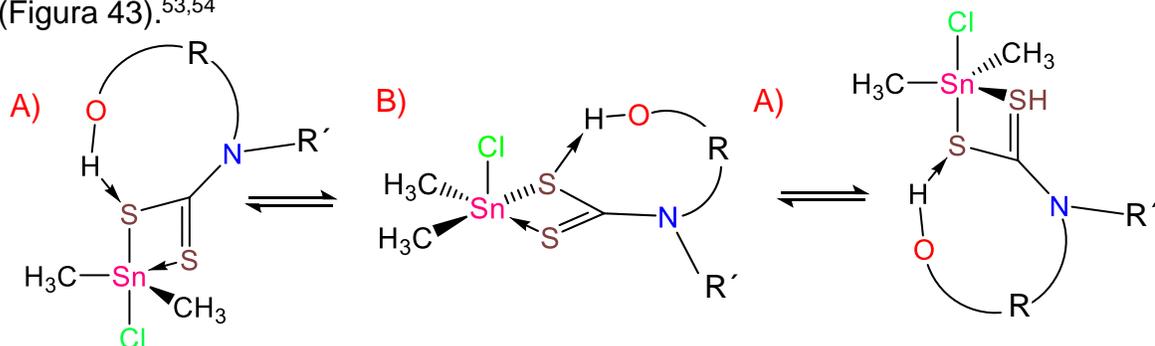


Figura 43.- Conversión de geometría de A) Bipiramide triangular a B) Piramidal cuadrada

Donde la configuración más favorecida es aquella en que los dos grupos metilo (-CH₃) están en posiciones ecuatoriales y el cloruro (-Cl) en la posición apical (Figura 44 A).⁵⁵ Beneficiando la interacción estaño-metanol (CD₃OD) evitando así las repulsiones que pudieran surgir por parte del cloro (-Cl).

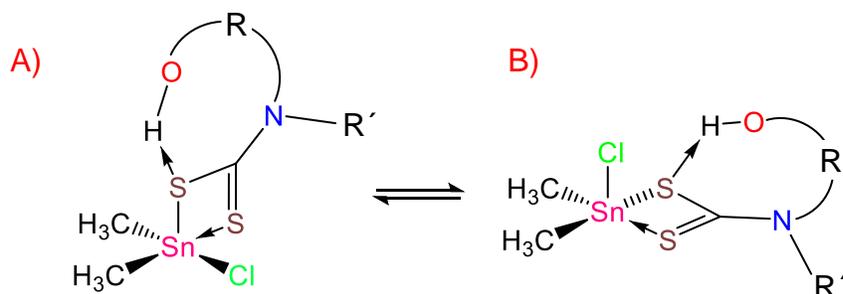


Figura 44.- Isómeros derivados de la geometría piramidal cuadrada A) Propuesta del sistema de solvatación B) Sistema con problemas de repulsión.

Por lo que todo este proceso es debido a la acidez del átomo de estaño (Sn) el cual también se ve influenciado por la presencia de cloro (-Cl) el cual favorece las interacciones hipervalentes S→Sn-X.⁵⁶

⁵³ Dakternieks, D., Zhu, H., Masi, D., & Mealli, C. (1992). *Inorganic Chemistry*, 31(17), 3601-3606.

⁵⁴ Gielen, M., Baekelmans, P., & Nasielski, J. (1972). *Journal of Organometallic Chemistry*, 34(2), 329-339.

⁵⁵ Honda, M., Komura, M., Kawasaki, Y., Tanaka, T., & Okawara, R. (1968). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30(12), 3231-3237.

⁵⁶ Baukov, Y. I., & Tandura, S. N. (2009). Hypervalent Compounds of Organic Germanium, Tin and Lead Derivatives. *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*.

5. Conclusiones generales

Con el análisis de lo anterior llegamos a las siguientes conclusiones, los cambios de desplazamientos de ^{119}Sn en los ditiocarbamatos, derivados de salicilaldehído son debido al puente de hidrogeno O-H...S, los cuales desprotegen ligeramente al estaño (Figura 45)^{57,58}.

Además, se determinó que, al adicionar ácido (HCl/D₂O) el dtc es estable (Figura 46), asimismo se observó solo la protección del estaño de 9 ppm aproximadamente debido a la interacción del estaño con el metanol (Figura 42).

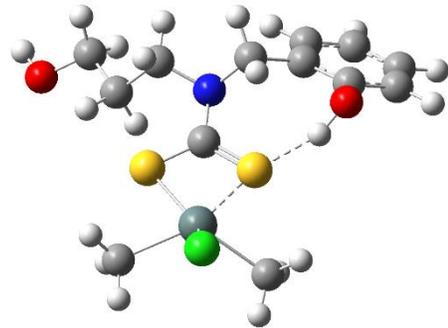


Figura 45.- Puente de hidrogeno del Sa3OH.

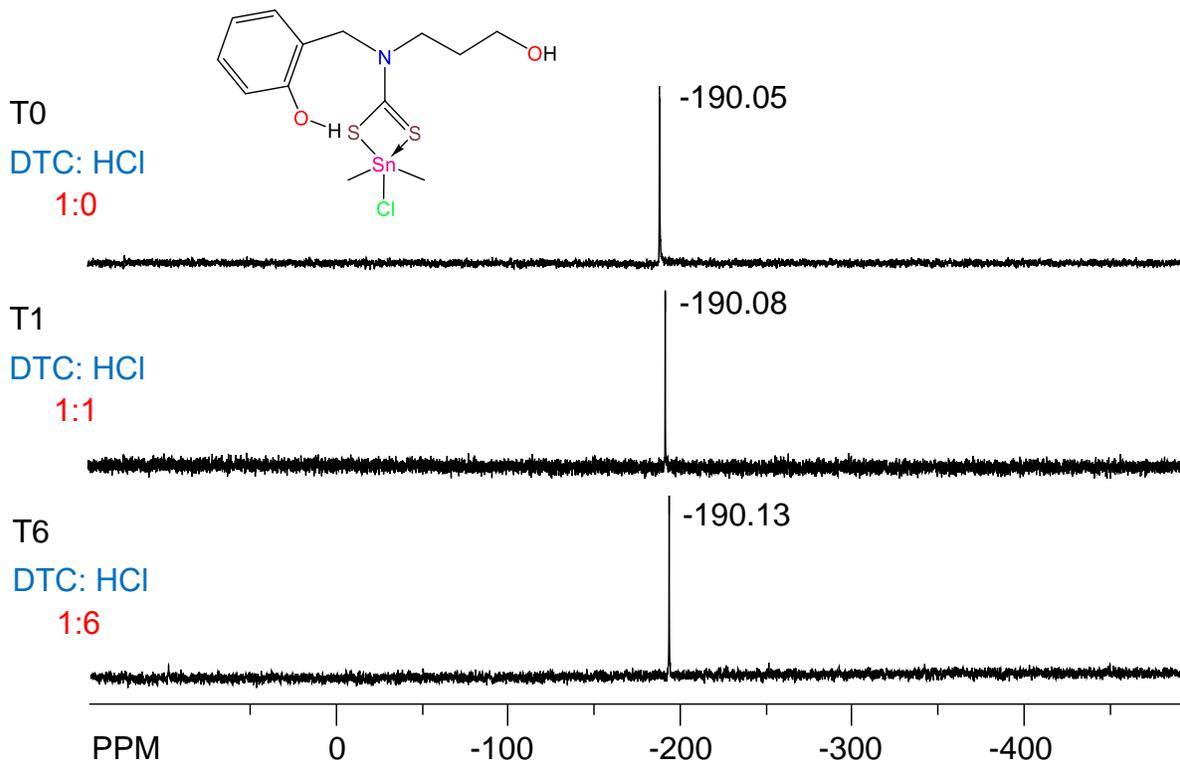


Figura 46.- Serie de estabilidad del DTC Sa3OH vs DCI/D₂O en RMN ^{119}Sn .

⁵⁷ Rospenk, M., Koll, A., & Sobczyk, L. (1996). *Chemical physics letters*, 261(3), 283-288.

⁵⁸ Krueger, P. J. (1970). *Tetrahedron*, 26(20), 4753-4764.

También se concluye con que los ditiocarbamatos con alcoholes aromáticos (-OH) (Figura 47 C), son menos estables que el resto de las ditiocarbamatos de la literatura en las **mismas condiciones**⁵⁹ (Figura 47 A y B), debido a que el estaño (Sn), se solvata con el metanol (Figura 47 D).

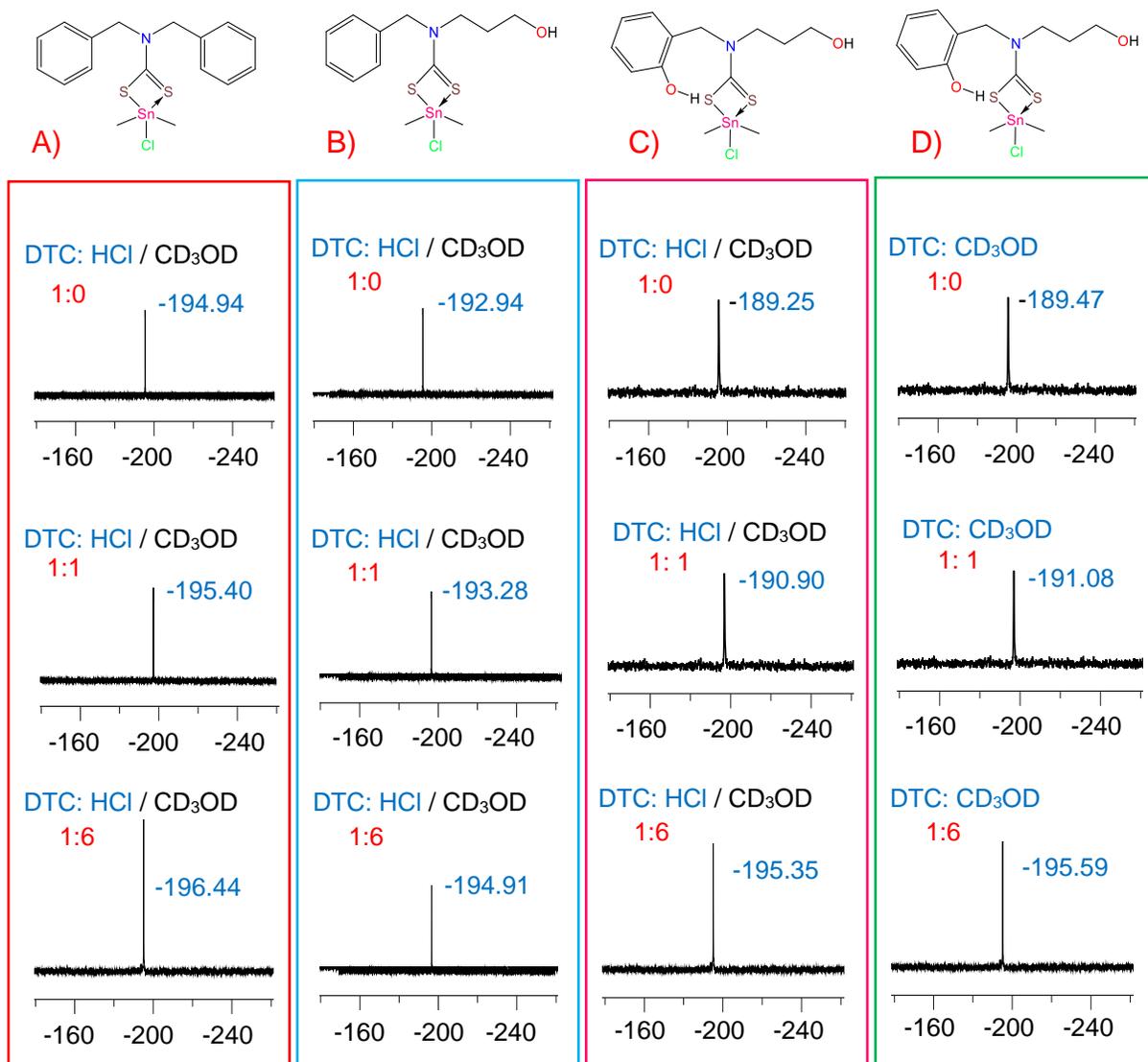


Figura 47.- Titulación de DTC's con HCl en CD₃OH de la A) Diba-Me, B) Be3OH, C) Sa3OH y la adición de CD₃OH D) Sa3OH.

⁵⁹ Morales Fuentes Ana María Areli. (2018), *Síntesis, análisis estructural y reactividad de ditiocarbamatos de estaño pentacoordinados* (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos.

Perspectivas en un futuro

Cambiar el metal para los dtc's sintetizados y realizar estudios más detallados sobre su comportamiento en medio ácido y básico en solución.

Realizar estudios acerca de la eficacia y eficiencia de los ditiocarbamatos, en actividades biológicas como anticancerígeno.

Observando la estabilidad de estos complejos pentacoordinados, poder incluir una molécula capaz de coordinarse al complejo, para posteriormente encapsular o retener con un segundo fragmento ditiocarbamato, con el fin de formar diferentes interacciones.

Instrumentación

Para el análisis de todos los compuestos preparados se utilizaron los siguientes estudios:



➤ RMN (Resonancia Magnética Nuclear) en espectrómetros de RMN Varian Gemini 200 y Bruker 500 MHz La asignación estructural se realizó con experimentos de una y dos dimensiones (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , DEPT).

➤ Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro de Infrarrojo BRUKER Vector 22-FT.



➤ Cromatógrafo de Gases Agilent Technology 6890 acoplado a un detector de masas 5973N, el modo de ionización es por Impacto Electrónico (IE)

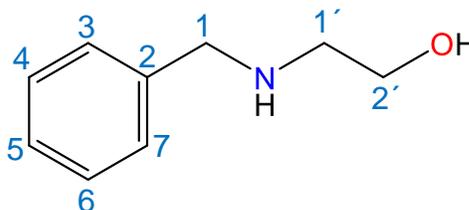
6. Caracterización

6.1. Caracterización espectral de aminoalcoholes

Be2OH (2-(Bencilamino)-etanol)

IR: 3299 $\nu(O-H)$, 3027 $\nu(C-H)$ sp^2 , 2818 $\nu(C=O)$, 1453 $\nu(CH_2)_{Def}$, 1048 $\nu(C-O)$, 734-697 $\nu(C-H)_{ar}$.

EM (IE), m/z (%): $[M^+] = 151$ (6.67%), $[M^+ - CH_2OH] = 120$ (55.56%), $[C_7H_7^+] = 91$ (100%), $[C_5H_5^+] = 65$ (13.34%).



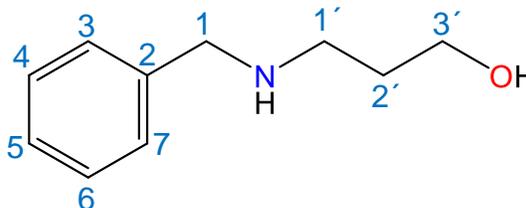
RMN de 1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.21 – 6.68 (m, 5H, C₆H₅), 4.03(s, 2H, H₁), 4.75 (2H, OH y NH), 3.78 (t, 2H, H_{2'}, $J = 4.9$ Hz), 2.82 (t, 2H, H_{1'}, $J = 4.9$ Hz) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 139.76 (C₂), 128.39 (C₇), 128.39 (C₃), 128.16 (C₆), 128.16 (C₄), 127.05 (C₅), 53.59 (C₁), 60.59 (C_{2'}), 50.83 (C_{1'}) ppm.

Be3OH (3-(Bencilamino)propan-1-ol)

IR: 3289 $\nu(O-H)$, 3026 $\nu(C-H)sp^2$, 2932-2839 $\nu(C=O)$, 1453 $\nu(CH_2)_{Def}$, 1069 $\nu(C-O)$, 734-697 $\nu(C-H)_{ar}$.

EM (IE), m/z (%): $[M^+] = 165$ (6.67%), $[M^+ - (CH_2)_2OH] = 120$ (53.34 %), $[C_7H_7^+] = 91$ (100%), $[C_5H_5^+] = 65$ (11.12%).



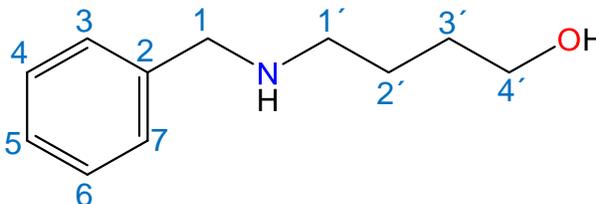
RMN de 1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.30 (m, 5H, C₆H₅), 3.78 (s, 2H, H₁), 3.04 (2H, OH y NH), 3.80 (t, 2H, H_{3'}, $J = 5.3$ Hz), 2.89 (t, 2H, H_{1'}, $J = 5.7$ Hz), 1.71 ppm (t, 2H, H_{2'}, $J = 5.7$ y 5.3 Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 139.37 (C₂), 128.18 (C₇), 128.18 (C₃), 128.50 (C₆), 128.50 (C₄), 127.21 (C₅), 53.92 (C₁), 64.18 (C_{3'}), 49.25 (C_{1'}), 30.75 (C_{2'}) ppm.

Be4OH (4-(Bencilamino)butan-1-ol)

IR: 3339 $\nu(C-H)$ sp^2 , 2876-2941 $\nu(C=O)$, 1492 $\nu(CH_2)_{Def}$, 1242 $\nu(C-O)$, 826 $\nu(C-H)_{ar}$.

EM (IE), m/z (%): $[M^+] = 179$ (2.22%), $[M^+ - (CH_2)_3OH] = 120$ (67 %), $[C_7H_7^+] = 91$ (100%), $[C_5H_5^+] = 65$ (13.34%).

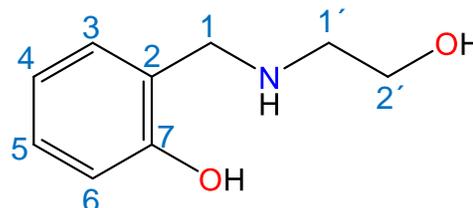


RMN de 1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.25-7.30 (m, 5H, C₆H₅), 3.77 (s, 2H, H₁), 3.34 (2H, OH y NH), 3.58 (t, 2H, H_{4'}), 2.69 (t, 2H, H₁), 1.64 (q, 4H, H_{2'} y H_{3'}) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 139.48 (C₂), 128.36 (C₇), 128.45 (C₃), 127.28 (C₅), 128.79 (C₆), 128.61 (C₄), 53.82 (C₁), 64.24 (C_{4'}), 50.70 (C_{1'}), 30.75 (C_{3'}), 27.85 (C_{2'}) ppm.

Sa2OH (2 - {[2-Hidroxietyl] amino] metil} fenol)

IR: 3299 $\nu(\text{O-H})$, 3027 $\nu(\text{C-H})_{sp^2}$, 2818 $\nu(\text{C-H})_{sp^3}$, 1718 $\nu(\text{C=O})$, 1453 $\nu(\text{CH}_2)_{Def}$, 1048 $\nu(\text{C-O})$, 734-697 $\nu(\text{C-H})_{ar}$.



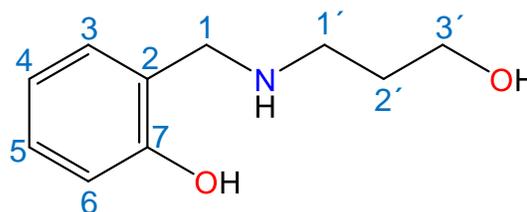
EM (IE), m/z (%): $[\text{M}^+] = 167$ (39%), $[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{OH}] = 149$ (100%).

RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.16 (td, 1H, H5', $J = 7.1$ y 1.6 Hz) 6.88 ppm (dd, 1H, H3', $J = 7.2$ y 1 Hz), 6.70 (dd, 1H, H4', $J = 7.4$ Hz), 7.84 ppm (td, 1H, H6', $J = 7.4$ y 1.1 Hz), 4.01 (s, 2H, H1'), 4.81 (s, 3H, 2-OH y -NH), 3.75 (t, 2H, H2', $J = 5.2$ Hz), 2.81 ppm (t, 2H, H1', $J = 5.2$ Hz) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 122.81 (C2), 158.05 (C7), 128.42 (C3), 128.96 (C5), 116.62 (C6), 118.91 (C4), 52.62 (C1), 62.26 (C1'), 47.23 (C2') ppm.

Sa3OH (2 - {[3-Hidroxiopropil] amino] metil} fenol)

IR: 3289 $\nu(\text{O-H})$, 3026 $\nu(\text{C-H})_{sp^2}$, 2932-2839 $\nu(\text{C-H})_{sp^3}$, 1721 $\nu(\text{C=O})$, 1453 $\nu(\text{CH}_2)_{Def}$, 1069 $\nu(\text{C-O})$, 734-697 $\nu(\text{C-H})_{ar}$.



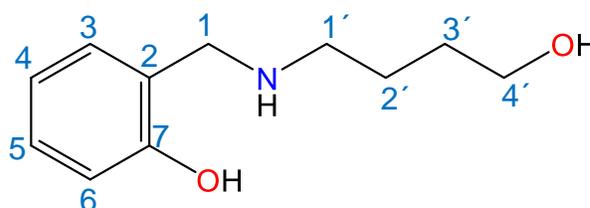
EM (IE), m/z (%): $[\text{M}^+] = 181$ (23.34%), $[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{-OH}] = 136$ (32%), $[\text{M}^+ - \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] = 107$ (100%), $[\text{C}_6\text{H}_5^+] = 77$ (21%).

RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.16 (td, 1H, H5, $J = 7.4$ Hz) 6.88 ppm (dd, 1H, H3, $J = 7.4$ Hz), 6.81 ppm (dd, 1H, H4, $J = 7.4$ y 1.1 Hz), 6.76 ppm (td, 1H, H6, $J = 7.4$ y 1.1 Hz), 4.01 (s, 2H, H1), 4.35 (s, 3H, 2-OH y -NH), 3.75 (t, 2H, H3', $J = 6.1$ Hz), 2.81 ppm (t, 2H, H1', $J = 6.7$ Hz), 1.8 (q, 2H, H2', $J = 6.7$ y 6.1 Hz) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 122.49 (C2), 157.25 (C7), 128.32 (C3), 128.68 (C5), 116.32 (C6), 119.01 (C4), 52.79 (C1), 61.16 (C3'), 46.02 (C1'), 32.04 (C2') ppm.

Sa4OH (2 - {[4-Hidroxiutil] amino] metil} fenol)

IR: 3251 $\nu(\text{C-H})_{sp^2}$, 2939-2873 $\nu(\text{C-H})_{sp^3}$, 1722 $\nu(\text{C=O})$, 1456 $\nu(\text{CH}_2)_{Def}$, 1227 $\nu(\text{C-O})$, 783-753 $\nu(\text{C-H})_{ar}$.



EM (IE), m/z (%): $[\text{M}^+] = 195$ (6%), $[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{-OH}] = 136$ (11%), $[\text{M}^+ - \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] = 107$ (100%), $[\text{C}_6\text{H}_5^+] = 77$ (21%).

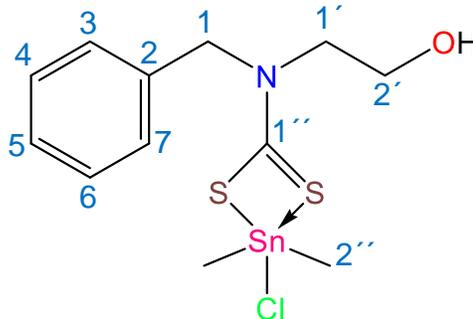
RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.16 (td, 1H, H5, $J = 7.2$ y 1.7 Hz) 6.88 ppm (dd, 1H, H3, $J = 7.3$ y 1.4 Hz), 6.63-6.74 ppm (m, 2H, H4 y H6), 3.86 (s, 2H, H1), 5.10 (s, 3H, 2-OH y -NH), 3.52 (t, 2H, H4', $J = 5.8$ Hz), 2.59 ppm (t, 2H, H1', $J = 6.7$ Hz), 1.5 ppm (q, 4H, H2' y H3', $J = 5.8$ y 6.7 Hz) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 122.96 (C2), 158.45 (C7), 128.57 (C3), 128.78 (C5), 116.51 (C6), 118.97 (C4), 52.60 (C1), 62.43 (C4'), 48.60 (C1'), 30.44 (C3'), 26.26 (C2') ppm.

6.2. Caracterización espectral de ditiocarbamatos

DTC Be2OH (2-[benzyl({[chloro(dimethyl)stannyl]thio)carbonothioyl)amino]etanol)

IR: 3408 ν (O-H), 3005 ν (C-H) sp^2 , 2936 ν (C-H) sp^3 , 1495 ν (N-CSS), 958 ν (C-S), 1067 ν (C-O), 555 ν (Sn-C).



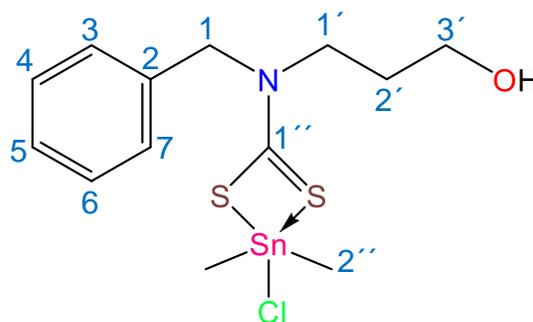
RMN de ^{119}Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ : -192.30 ppm.

RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.30 – 7.46 (m, 5H, C₆H₅), 5.16 (s, 2H, H₁), 3.99 (m, 2H, H₂'), 3.89 (t, 2H, H₁', $J=5.1$ Hz), 1.33 (s, 6H, H₂'') ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 133.94 (C₂), 129.12 (C₇), 129.12 (C₃), 127.91 (C₅), 128.59 (C₆), 128.59 (C₄), 59.97 (C₁), 55.46 (C₂'), 59.97 (C₁'), 199.08 (C₁'') ppm, 10.05 (C₂'') ppm.

DTC Be3OH (3- [bencilo ({[cloro (dimetil) estani] tio) carbonotioil) amino] propan-1-ol)

IR: 3376 ν (O-H), 2937 ν (C-H) sp^2 , 2878 ν (C-H) sp^3 , 1496 ν (N-CSS), 867 ν (C-S), 1052 ν (C-O), 552 ν (Sn-C).



RMN de ^{119}Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ : -193.89 ppm.

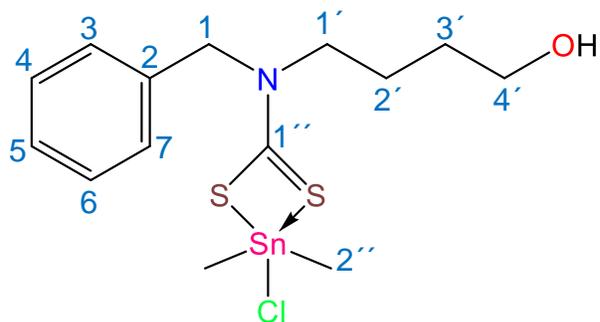
RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.30 – 7.70 (m, 5H, C₆H₅), 5.01 (s, 2H, H₁), 3.81 (t, 2H, H₃', $J=7.2$ Hz), 3.67 (t, 2H, H₁', $J=5.8$ Hz), 1.96 (q, 2H, H₂', $J=5.8$ y 5.9 Hz), 1.32 (s, 6H, H₂'') ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 133.91 (C₂), 129.11 (C₇), 129.11 (C₃), 127.89 (C₅), 128.64 (C₆), 128.64 (C₄), 59.50 (C₁), 58.52 (C₃'), 51.43 (C₁'), 29.43 (C₂'), 198.97 (C₁'') ppm, 10.07 (C₂'') ppm.

DTC Be4OH (4- [bencilo ({[cloro (dimetil) estani] tio} carbonotioil) amino] butan-1-ol)

IR: 3295 $\nu(\text{O-H})$, 2929 $\nu(\text{C-H})$ sp^2 , 2856 $\nu(\text{C-H})$ sp^3 , 1455 $\nu(\text{N-CSS})$, 851 $\nu(\text{C-S})$, 1036 $\nu(\text{C-O})$, 571 $\nu(\text{Sn-C})$.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ :
-196.21 ppm



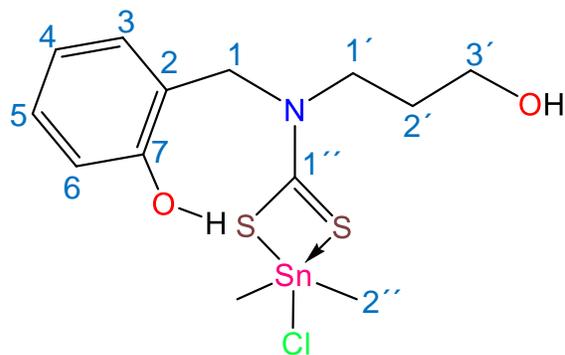
RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 7.30 – 7.40 (m, 5H, C_6H_5), 5.01 (s, 2H, H_1), 3.61 (t, 2H, H_4' , $J=3.68$ Hz), 3.64 (t, 2H, H_1' , $J=3.64$ Hz), 1.82 (q, 2H, H_3' , $J=8$, 7.8 y 7 Hz), 1.53 (q, 2H, H_2' , $J=7.8$, 7.3 y 6.3 Hz), 1.32 (s, 6H, H_2'') ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 133.99 (C2), 129.20 (C7), 130.12 (C3), 127.87 (C5), 128.72 (C6), 128.59 (C4), 59.80 (C1), 57.82 (C4'), 51.42 (C1'), 29.17 (C3'), 22.97 (C2'), 198.80 (C1'') ppm 10.02 (C2'') ppm.

DTC Sa3OH (2 - {{{[cloro (dimetil) estani] tio} carbonotioil} (3-hidroxiopropil) amino] metil} fenol)

IR: 3192 $\nu(\text{O-H})$, 2952 $\nu(\text{C-H})$ sp^2 , 2883 $\nu(\text{C-H})$ sp^3 , 1499 $\nu(\text{N-CSS})$, 971 $\nu(\text{C-S})$, 1052 $\nu(\text{C-O})$, 556 $\nu(\text{Sn-C})$.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ :
-189.07 ppm.



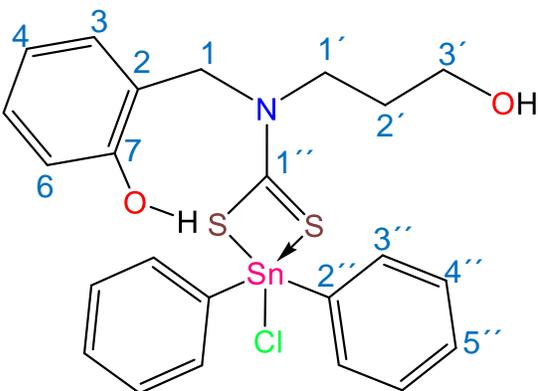
RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 7.23 (td, 1H, H_5 , $J=7.7$ y 1.5 Hz), 7.32 ppm (dd, 1H, H_3 , $J=7.6$ y 1.7 Hz), 6.95 ppm (td, 1H, H_4 , $J=7.5$ y 1.1 Hz), 6.90 ppm (td, 1H, H_6 , $J=8.2$ y 1.1 Hz), 5.04 (s, 2H, H_1), 3.83 (t, 2H, H_3' , $J=7.2$ Hz), 3.69 ppm (t, 2H, H_1' , $J=6.7$ Hz), 1.97 (q, 2H, H_2' , $J=5.8$ Hz), 1.32 (s, 6H, H_2'') ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 197.32 (C1''), 120.20 (C2), 154.36 (C7), 130.46 (C3), 130.22 (C5), 121.11 (C6), 116.43 (C4), 59.67 (C1), 59.67 (C3'), 51.07 (C1'), 29.38 (C2') ppm, 10.05 (C2'') ppm.

DTC Sa3OH-Ph (2 - {{{[cloro (dimetil) estaniil] tio} carbonotioil) (3-hidroxiopropil) amino] metil} fenol)

IR: 3392.23 $\nu(\text{O-H})$, 2927.46 $\nu(\text{C-H})$ sp^2 ,
2878.28 $\nu(\text{C-H})$ sp^3 , 1512 $\nu(\text{N-CSS})$, 956
 $\nu(\text{C-S})$, 1068 $\nu(\text{C-O})$, 605 $\nu(\text{Sn-C})$.

RMN de ^{119}Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ :
-326.11 ppm.



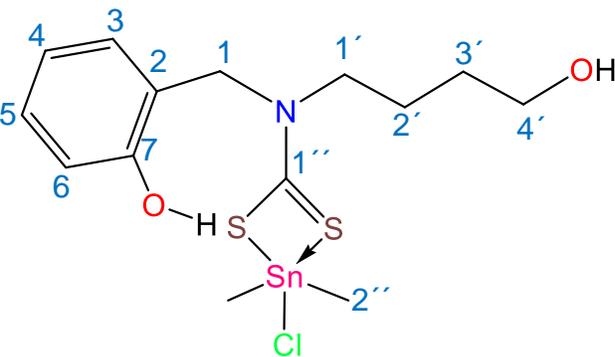
RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : δ 8.03 (dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, 3H), 7.43 (m, 6H), 7.30 (dd, $J=7.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.1 (td, $J=7.9, 7.4$ y 1.6 Hz, 1H), 6.84 (td, $J=7.5, 7.4$ y 1.1 Hz, 1H), 6.80 (dd, $J=8.0$ y 1.1 Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 3.79 (t, $J=7.5$ y 7.6 Hz, 2H), 3.57 (t, $J=5.9$ y 5.9 Hz, 2H), 2.66 (s, 3H), 1.93 (q, $J=6.0, 5.9$ y 5.9 Hz, 2H).

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 154.95 (C7), 130.12 (C3), 129.91 (C5), 129.22 (C2), 120.26 (C6), 115.69 (C4), 53.99 (C1), 59.42 (C3'), 52.26 (C1'), 29.36 (C2') ppm, 199.36 (C1''), 141.96 (C2''), 135.61 (C3''), 135.03 (C5''), 128.76 (C4'').

DTC Sa4OH (2 - {{{[cloro (dimetil) estaniil] tio} carbonotioil) (4-hidroxi-butil) amino] metil} fenol)

IR: 3231 $\nu(\text{O-H})$, 2939 $\nu(\text{C-H})$ sp^2 , 2885 $\nu(\text{C-H})$ sp^3 , 1498 $\nu(\text{N-CSS})$, 970 $\nu(\text{C-S})$, 1072
 $\nu(\text{C-O})$, 552 $\nu(\text{Sn-C})$.

RMN de ^{119}Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ :
-191.83 ppm.



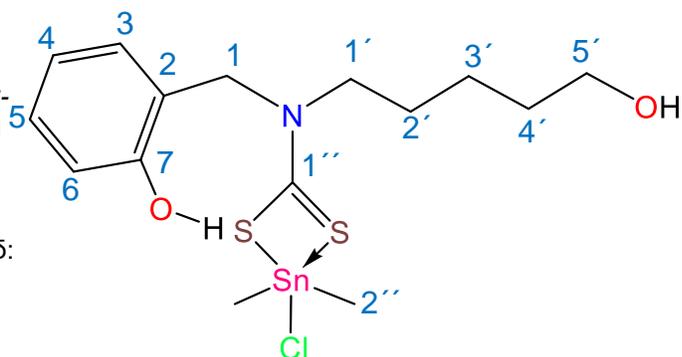
RMN de ^1H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ : 7.23 (td, 1H, H5, $J=7.7, 7.7$ y 1.6 Hz), 7.29 ppm (dd, 1H, H3, $J=7.4, 7.4$ y 1.1 Hz), 6.95 ppm (td, 1H, H4, $J=8.1$ y 1.1 Hz), 6.87 ppm (td, 1H, H6, $J=7.6$ y 1.6 Hz), 5.02 (s, 2H, H1), 3.70 (t, 2H, H4', $J=6.1$ y 6.3 Hz), 3.65 ppm (t, 2H, H1', $J=6.9$ Hz), 1.82 (q, 2H, H3', $J=7.9, 7.6$ y 7.8 Hz), 1.54 (q, 2H, H2', $J=7.4, 6.3$ y 6.5 Hz), 1.30 (s, 6H, H2'') ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ : 122.52 (C2), 157.61 (C7), 128.57 (C3), 130.34 (C5), 121.20 (C6), 116.46 (C4), 54.17 (C1), 62.18 (C4'), 53.38 (C1'), 29.17 (C3'), 23.17 (C2') ppm, 10.30 (C2'') ppm.

DTC Sa4OH (2 - {{{[cloro (dimetil) estani] tio} carbonotioil] (4-hidroxi-butil) amino] metil} fenol)

IR: 3313 $\nu(\text{O-H})$, 2934 $\nu(\text{C-H})$ sp^2 , 2861 $\nu(\text{C-H})$ sp^3 , 1499 $\nu(\text{N-CSS})$, 9710 $\nu(\text{C-S})$, 1041 $\nu(\text{C-O})$, 556 $\nu(\text{Sn-C})$.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ :
-190.80 ppm.

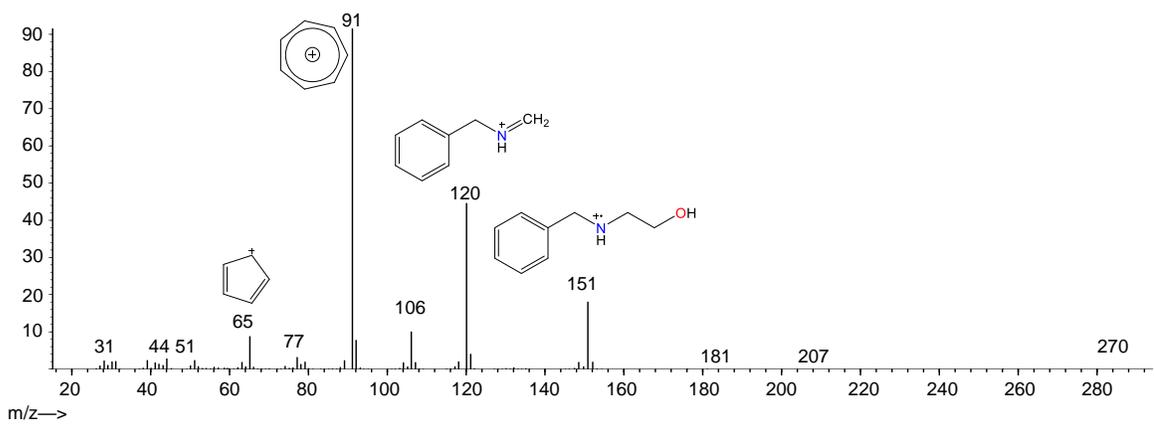
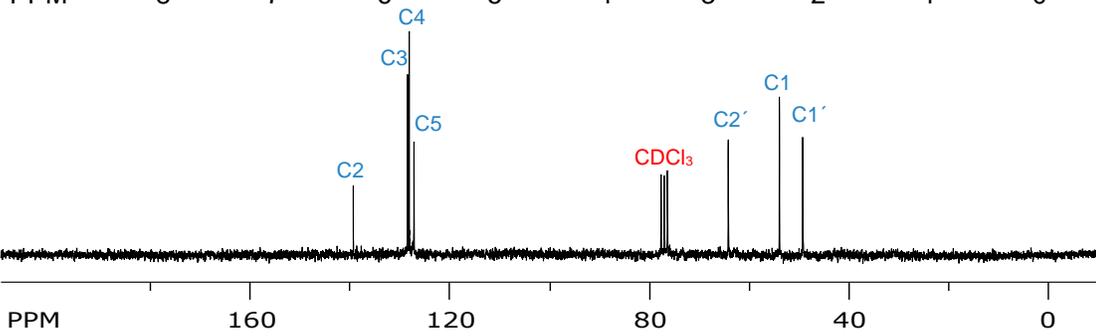
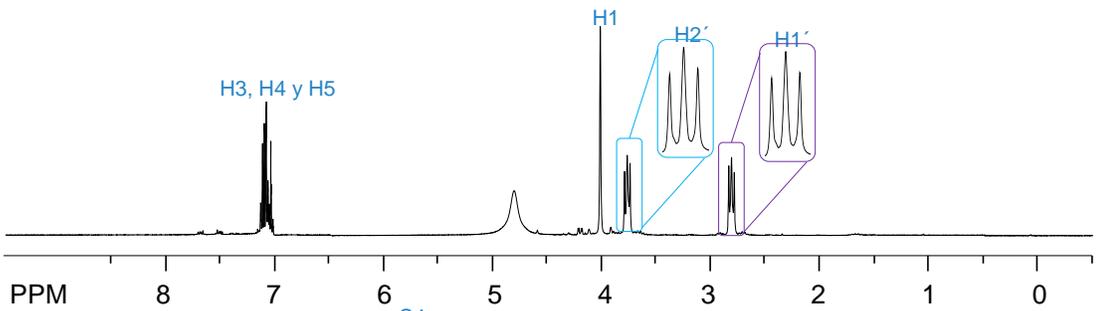
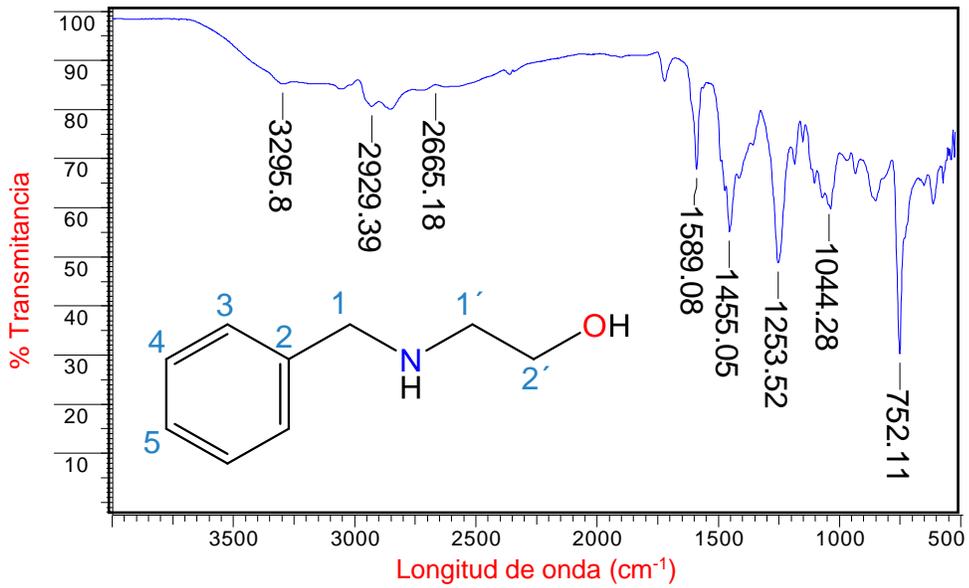


RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 7.29 (dd, $J=7.5$ y 1.4 Hz, 1H), 7.20 (td, $J=7.9$, 7.5 y 1.5 Hz, 1H), 6.92 (td, $J=7.5$, 7.4 y 0.8 Hz, 1H), 6.86 (dd, $J=8.0$ y 0.7 Hz, 1H), 5.00 (s, 2H), 3.66 (t, $J=8.1$ y 7.4 Hz, 2H), 3.62 (t, $J=6.4$ y 6.4 Hz, 2H), 1.72 (q, $J=7.8$, 7.7 y 7.6 Hz, 2H), 1.56 (q, $J=7.4$, 6.6 y 6.5 Hz, 2H), 1.33 (m, 2H), 1.31 (s, 6H).

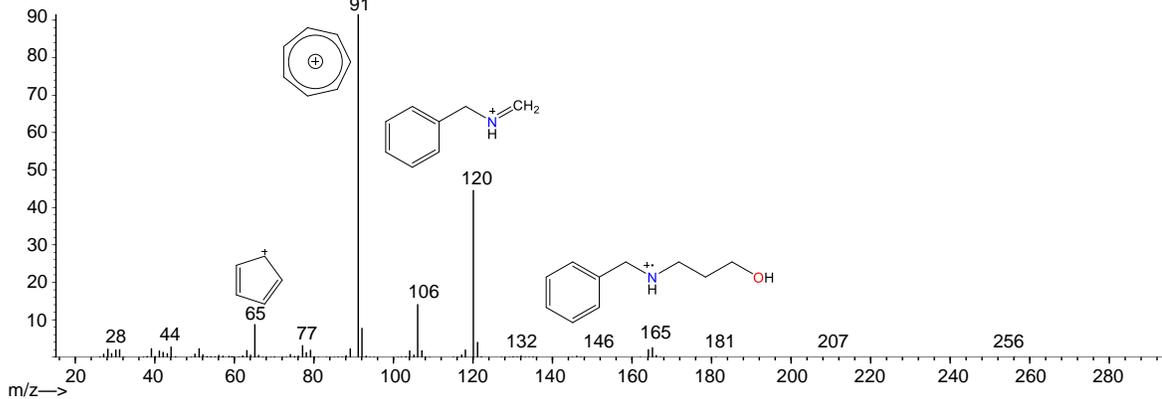
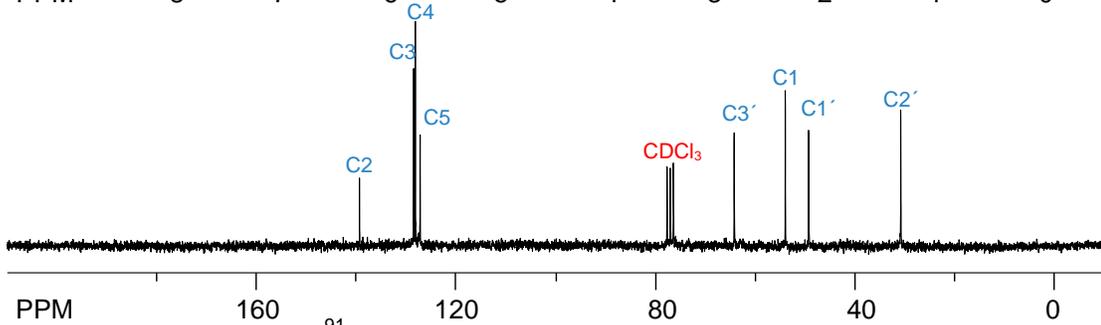
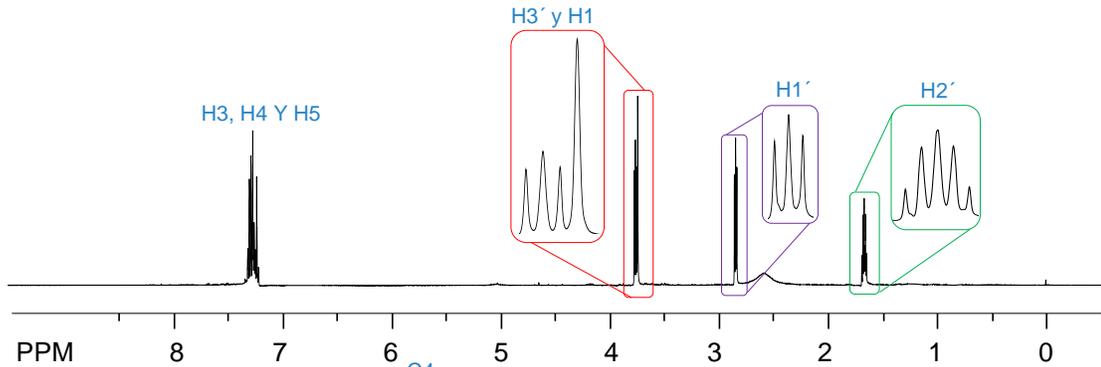
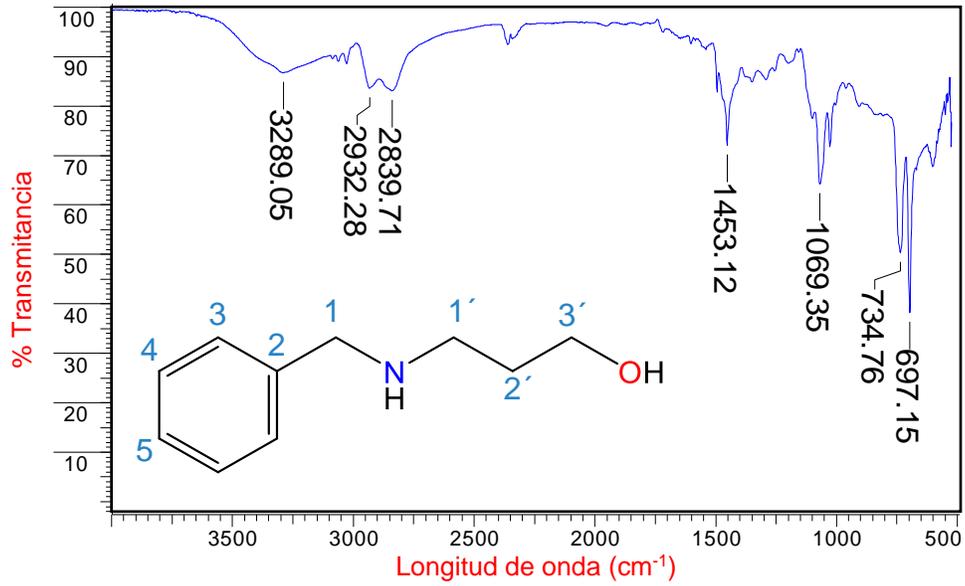
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 196.55 ($\text{C}1''$), 154.51 ($\text{C}7$), 130.30 ($\text{C}3$), 130.05 ($\text{C}5$), 120.77 ($\text{C}2$), 120.26 ($\text{C}6$), 116.02 ($\text{C}4$), 62.37 ($\text{C}5'$), 54.24 ($\text{C}1$), 53.16 ($\text{C}1'$), 31.61 ($\text{C}4'$), 25.95 ($\text{C}2'$), 22.76 ($\text{C}3'$), 10.02 ($\text{C}2''$) ppm.

ANEXO

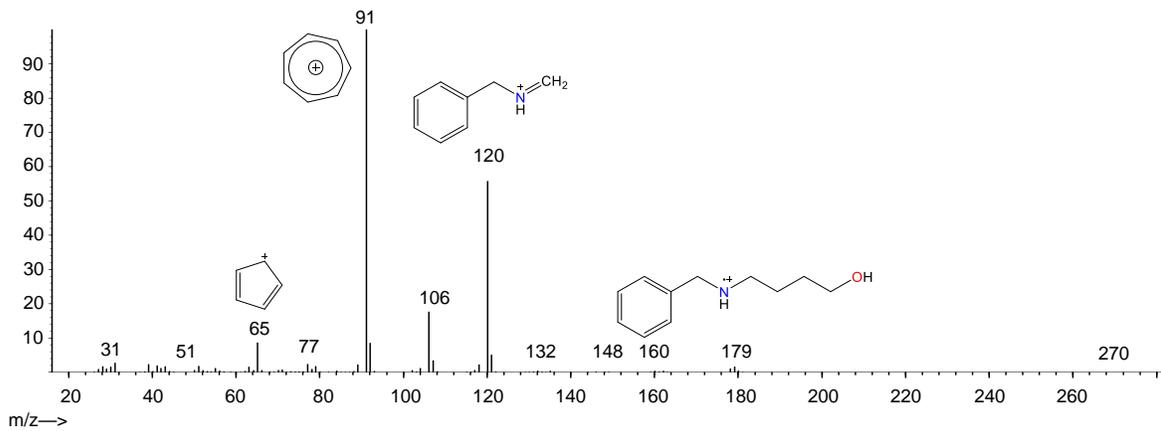
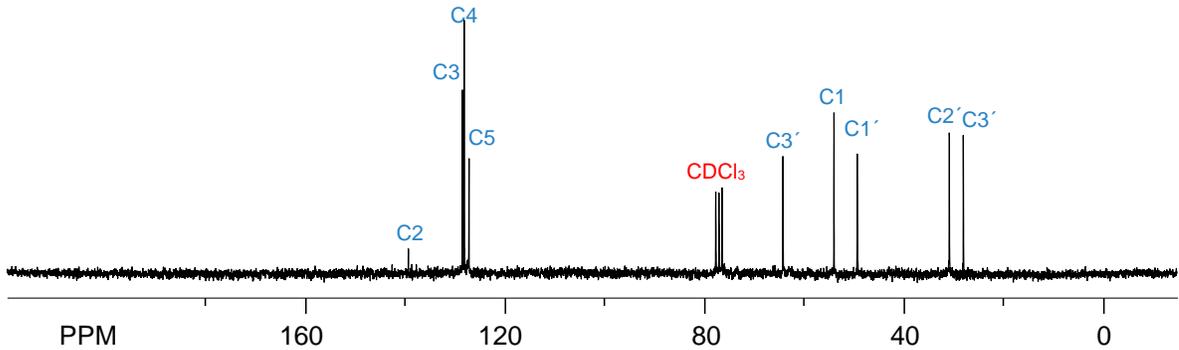
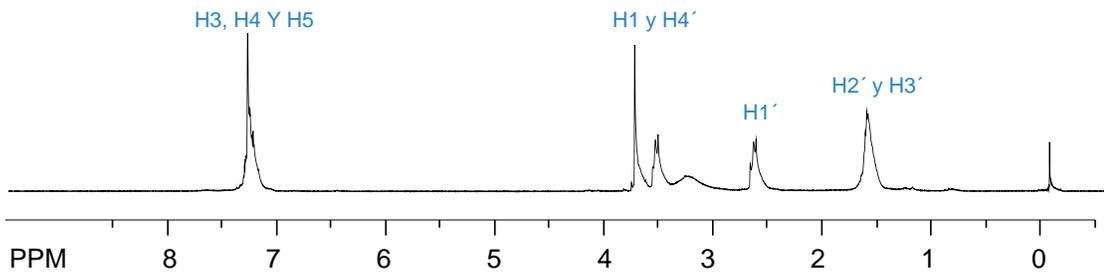
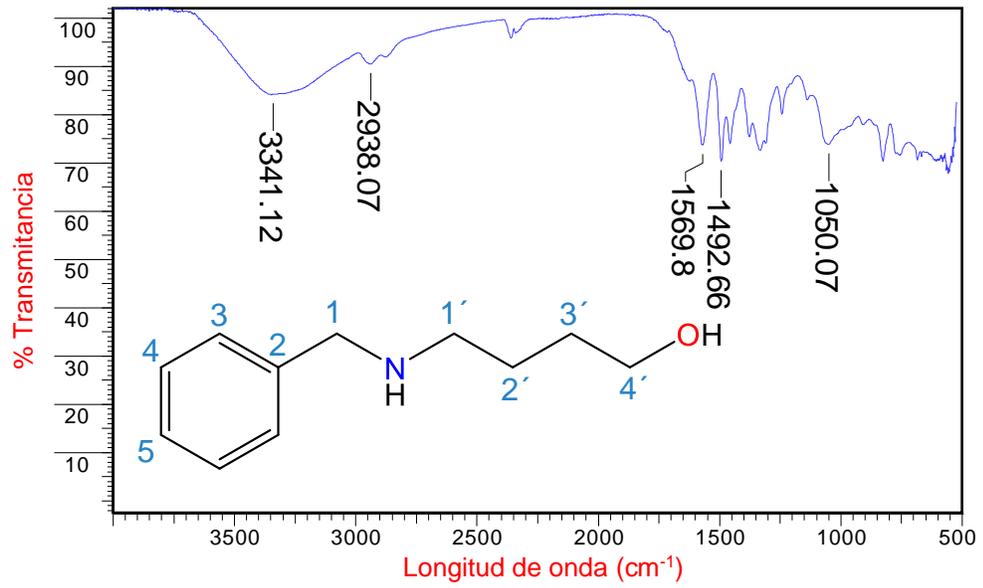
Espectros pertenecientes a la amina Be2OH



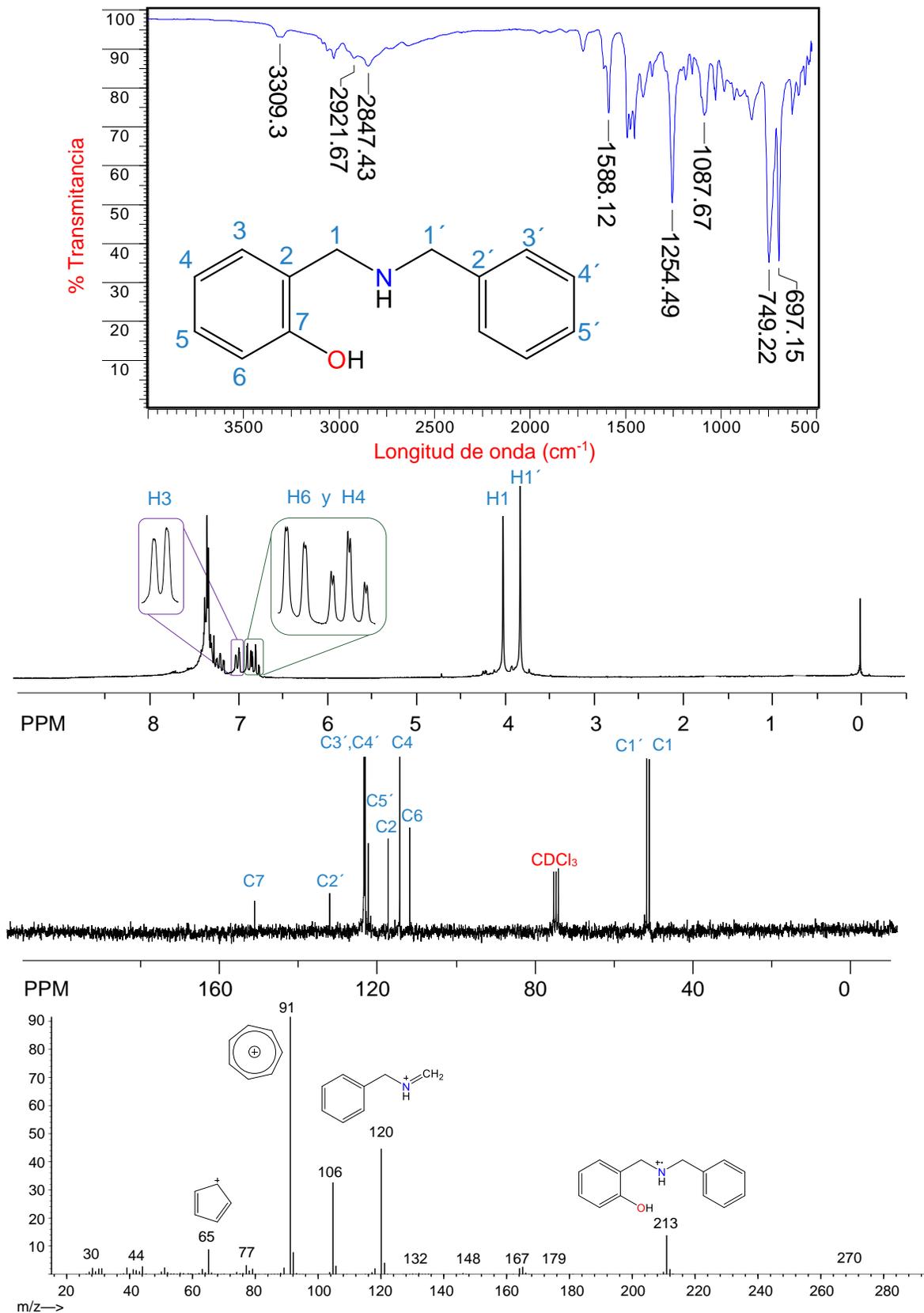
Espectros pertenecientes a la amina Be3OH



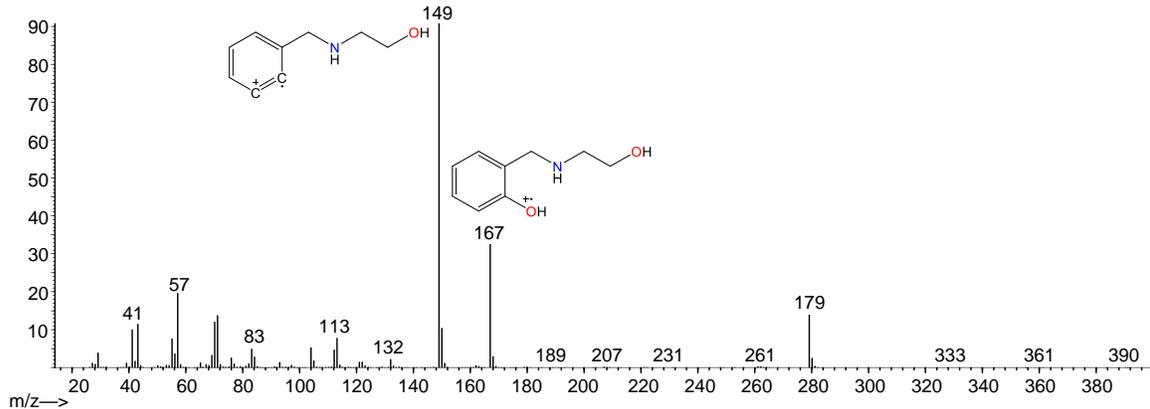
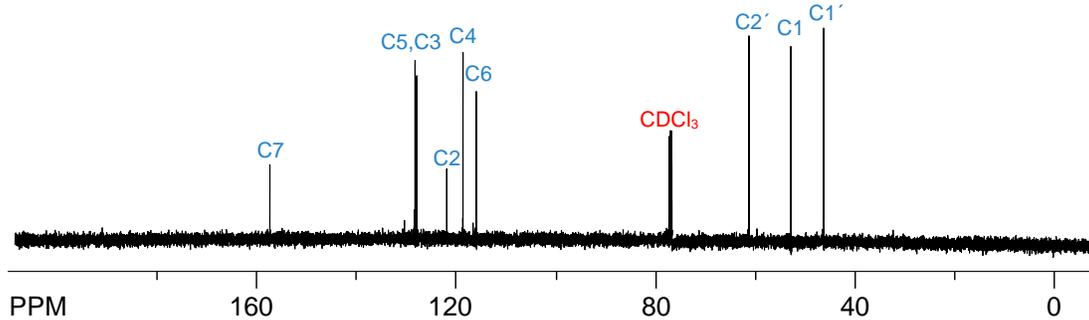
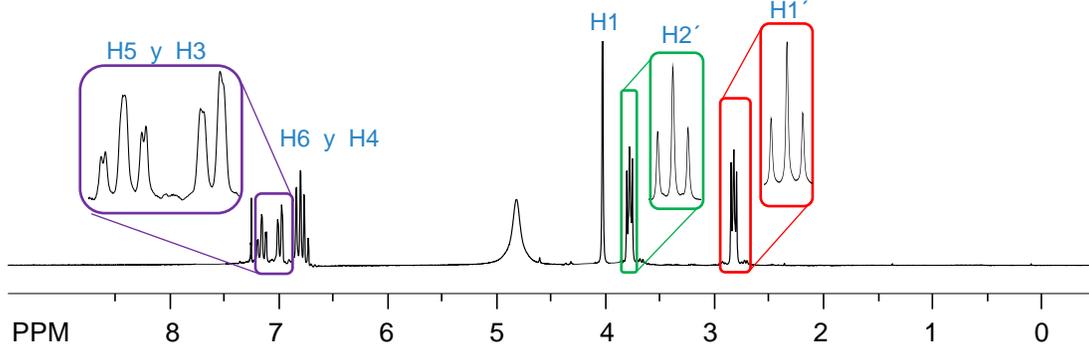
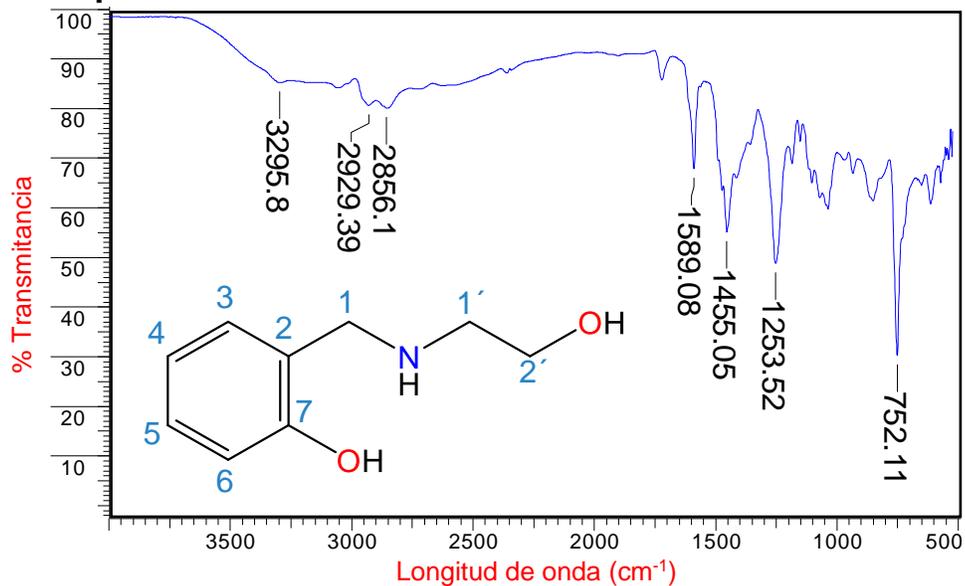
Espectros pertenecientes a la amina Be4OH



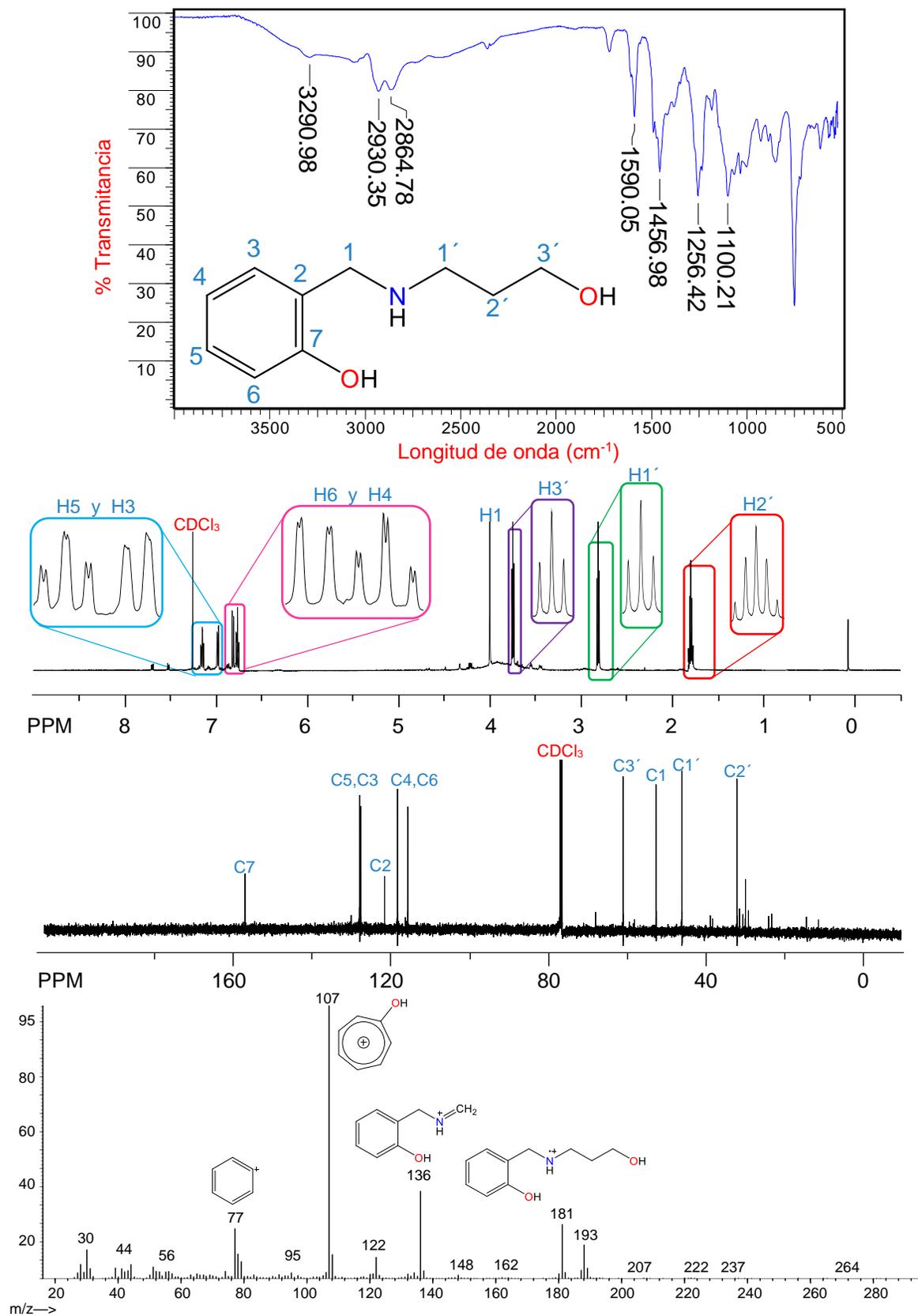
Espectros pertenecientes a la amina SaBe



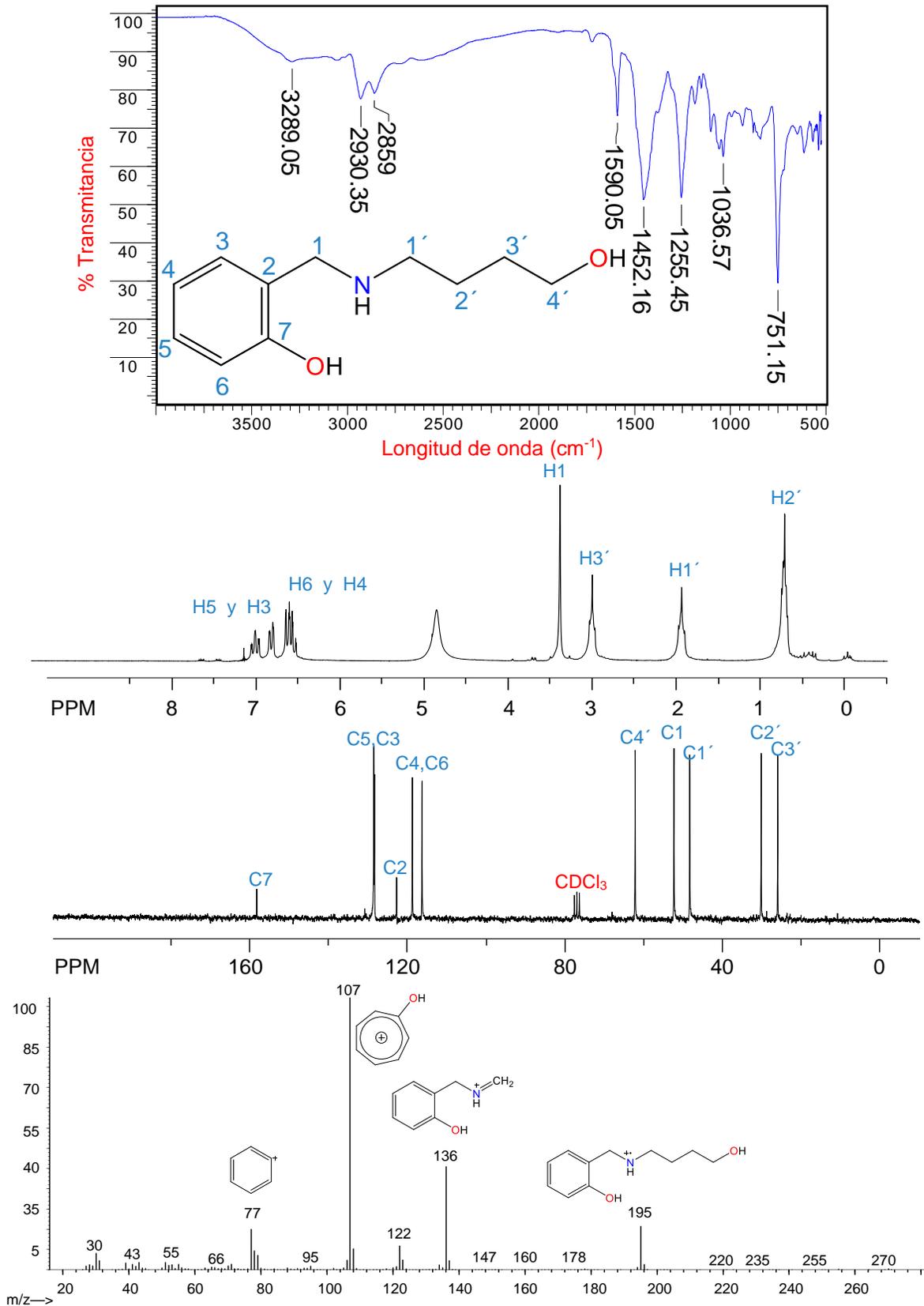
Espectros pertenecientes a la amina Sa2OH



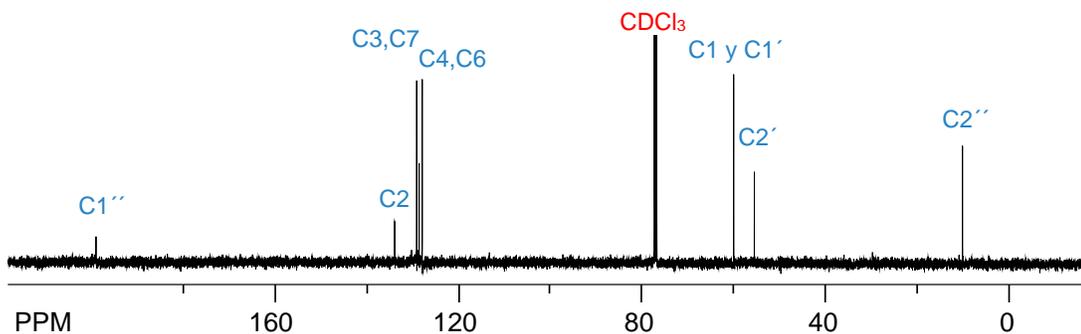
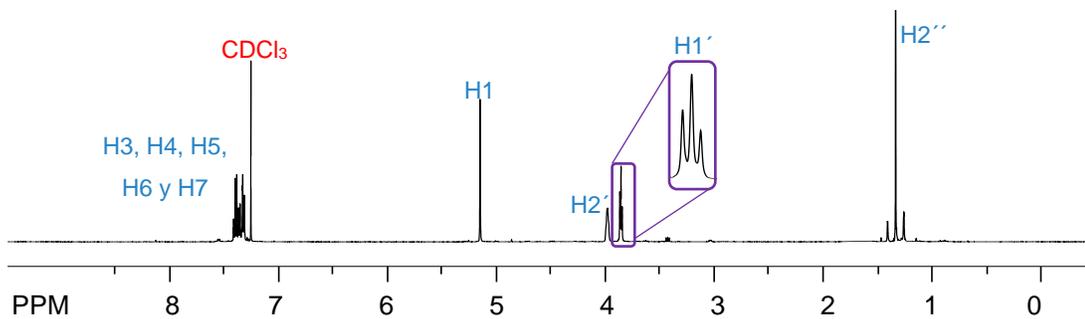
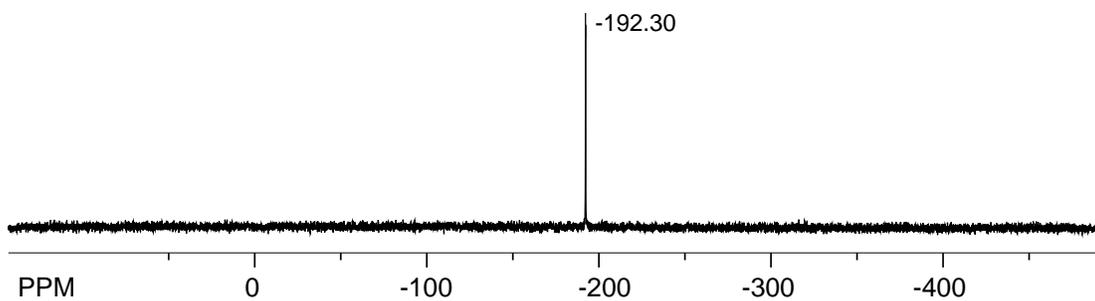
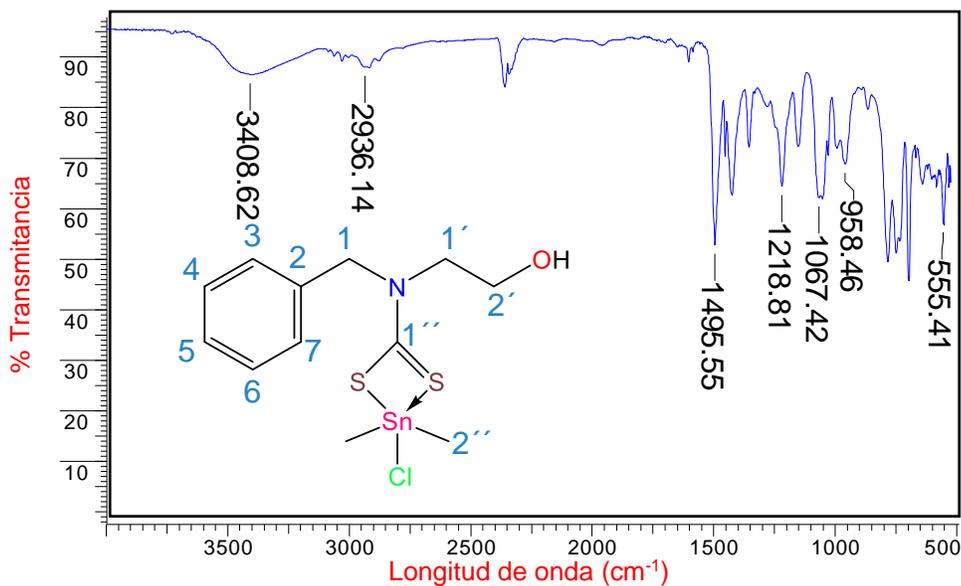
Espectros pertenecientes a la amina Sa3OH



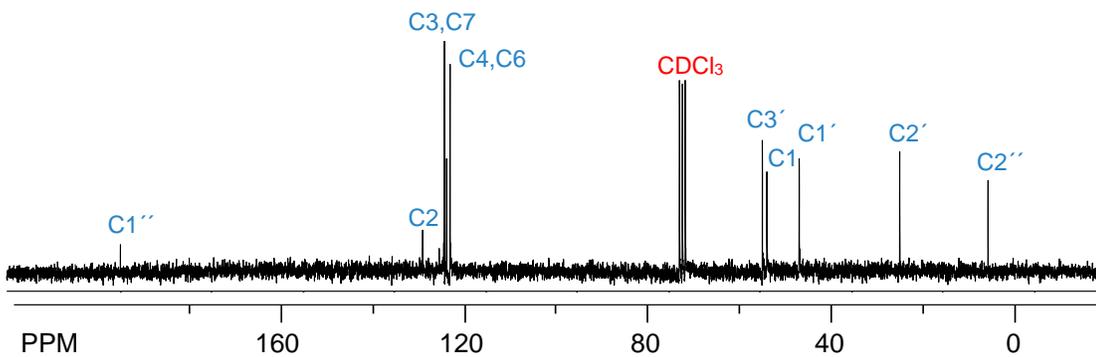
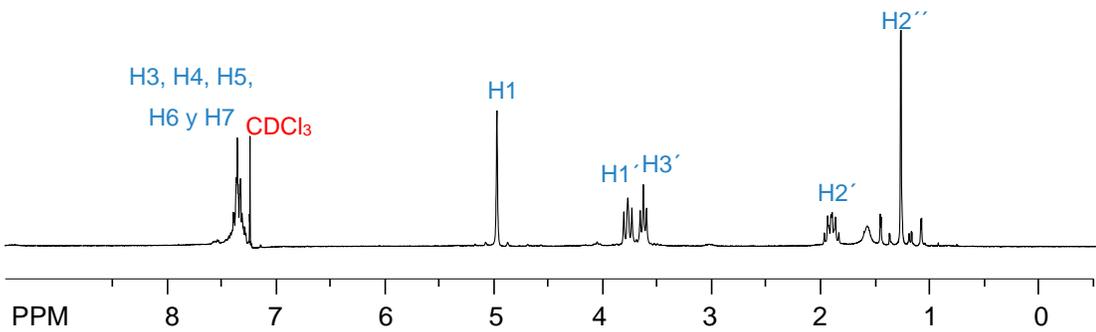
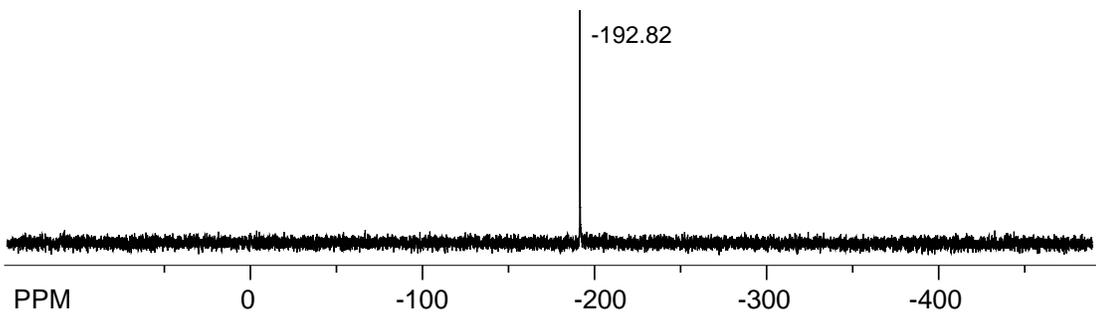
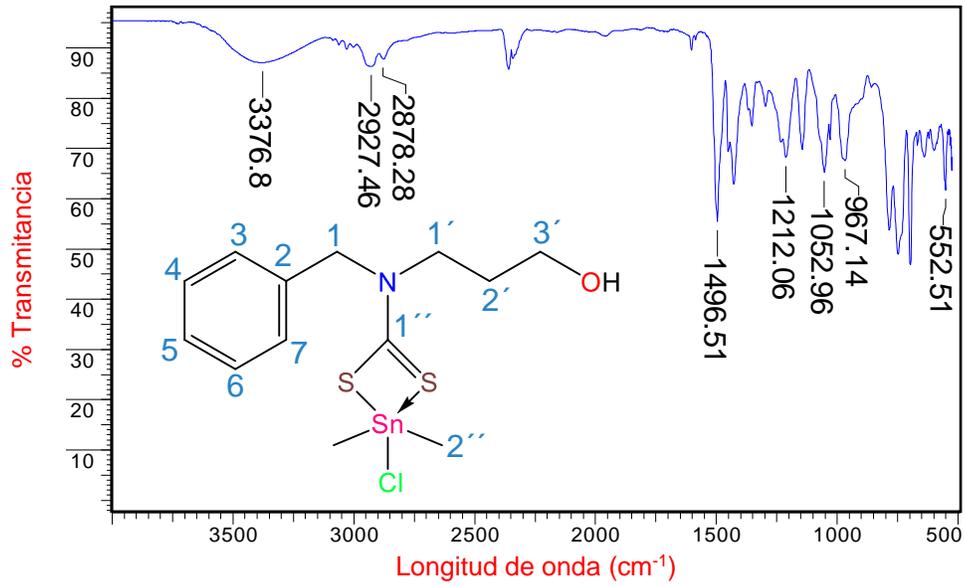
Espectros pertenecientes a la amina Sa4OH



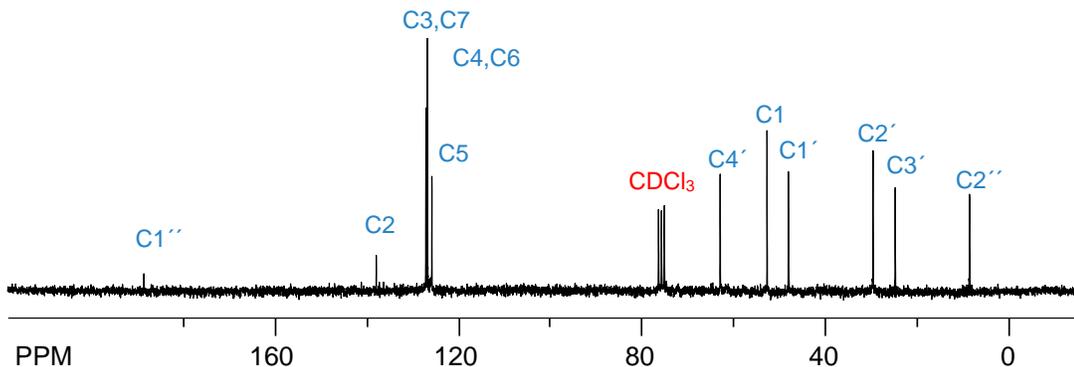
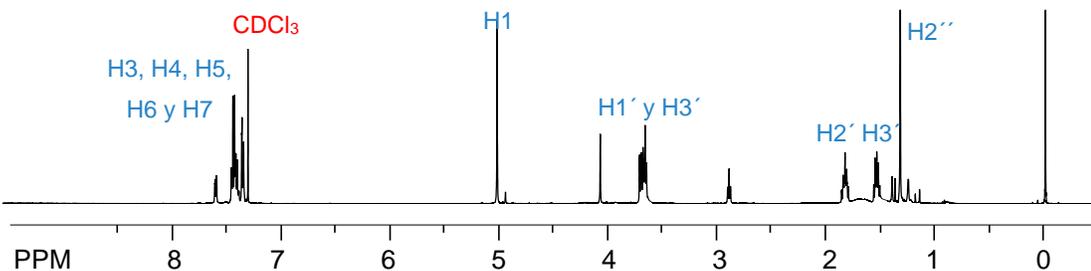
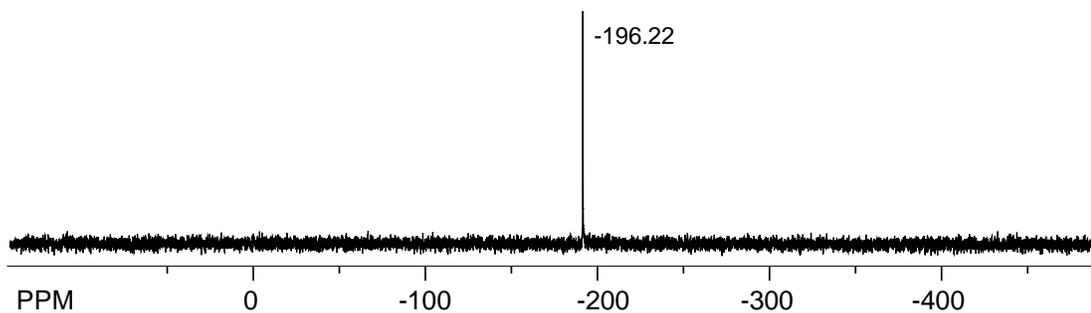
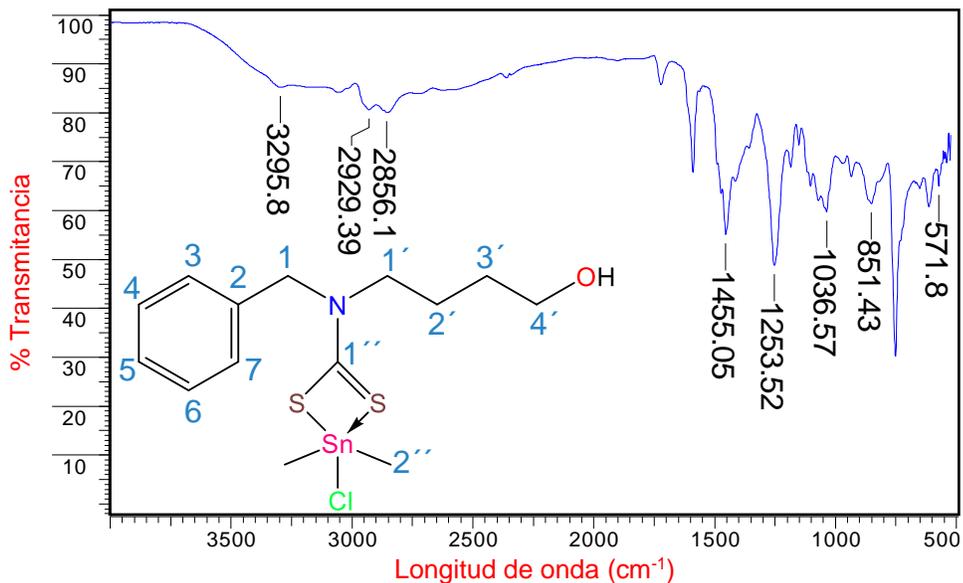
Espectros pertenecientes al DTC Be2OH



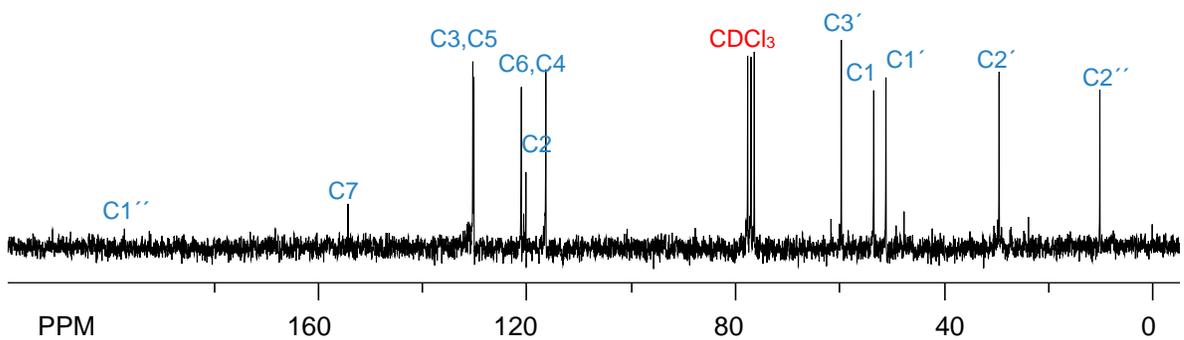
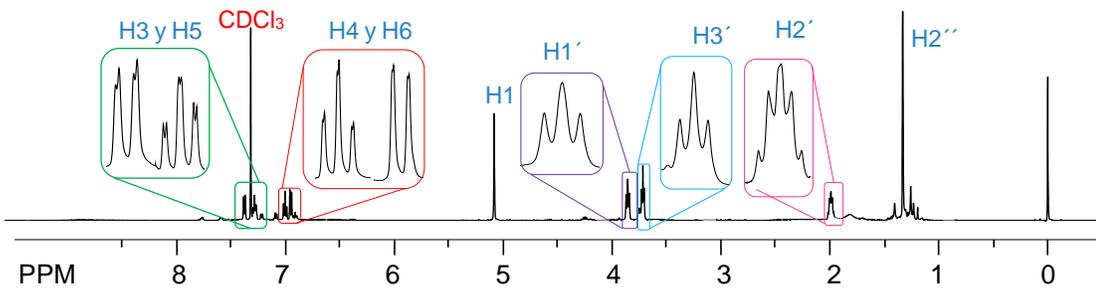
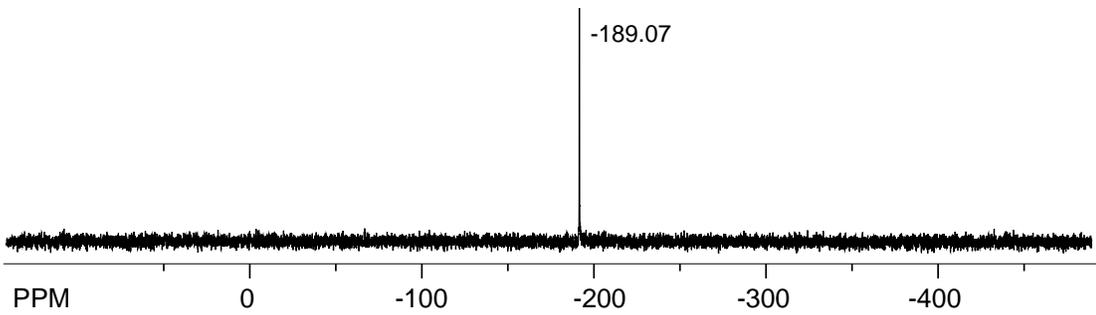
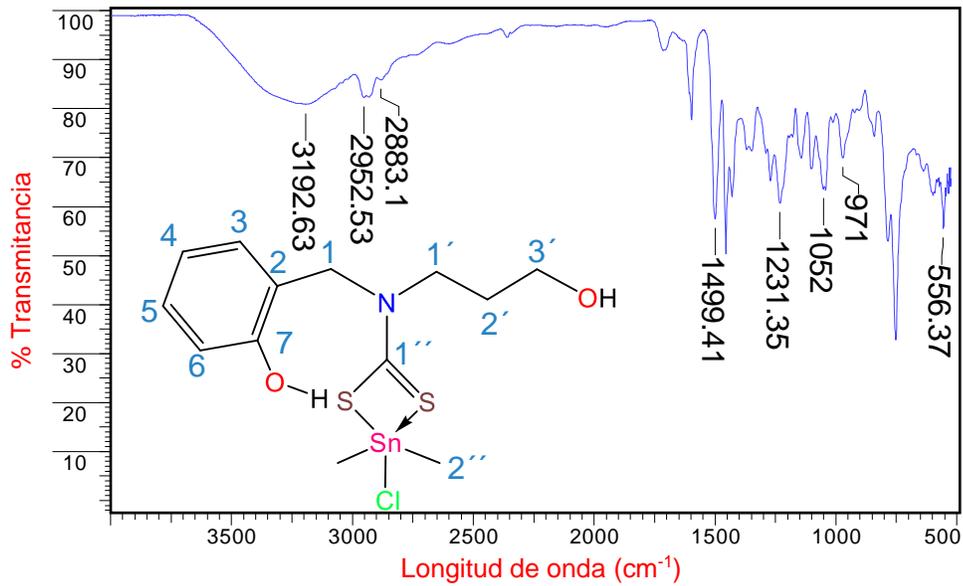
Espectros pertenecientes al DTC Be3OH



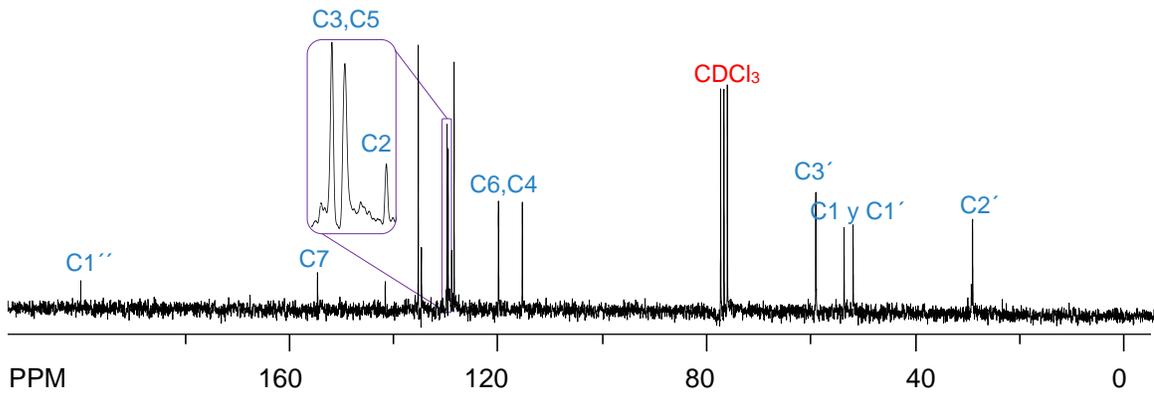
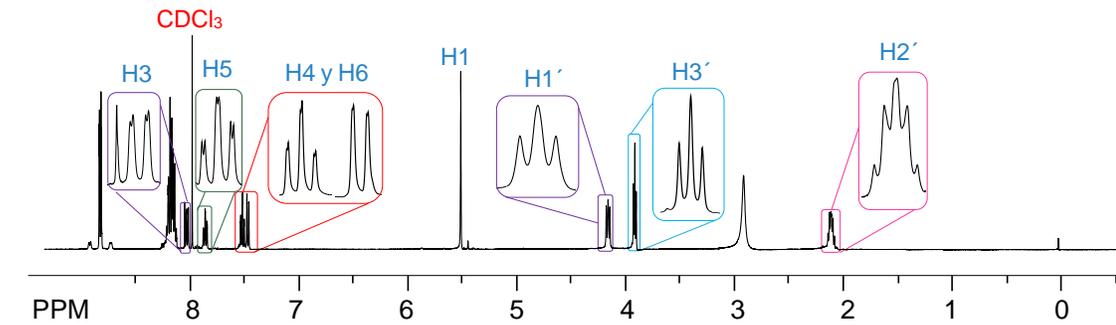
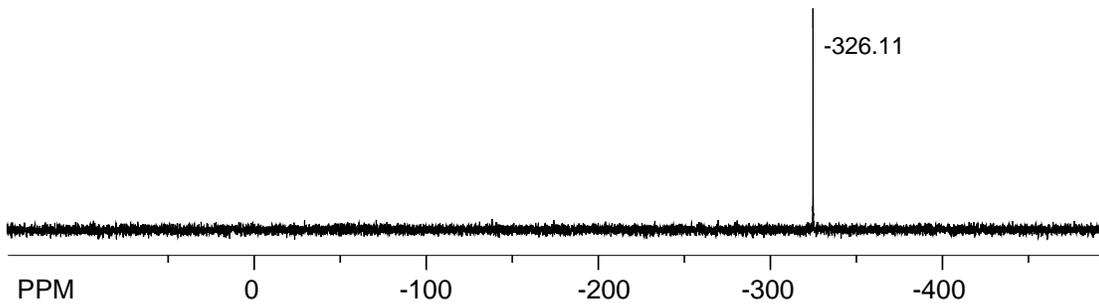
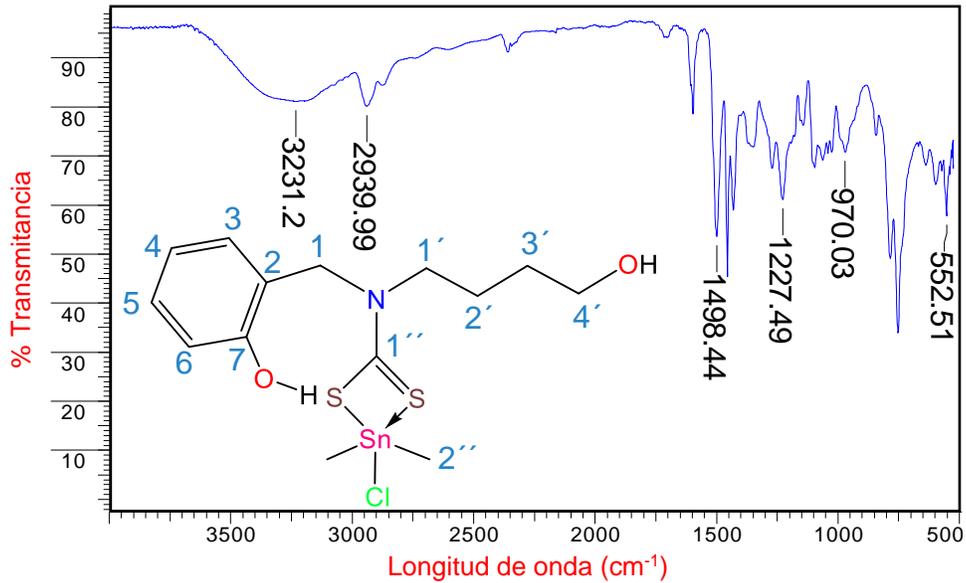
Espectros pertenecientes al DTC Be4OH



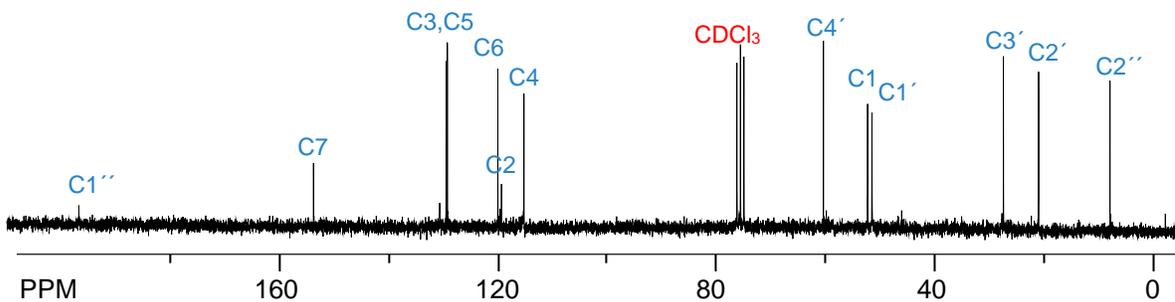
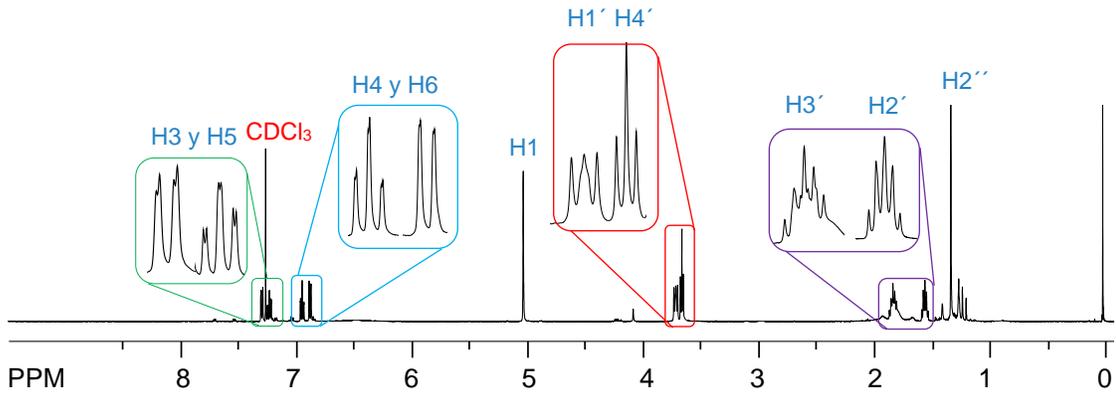
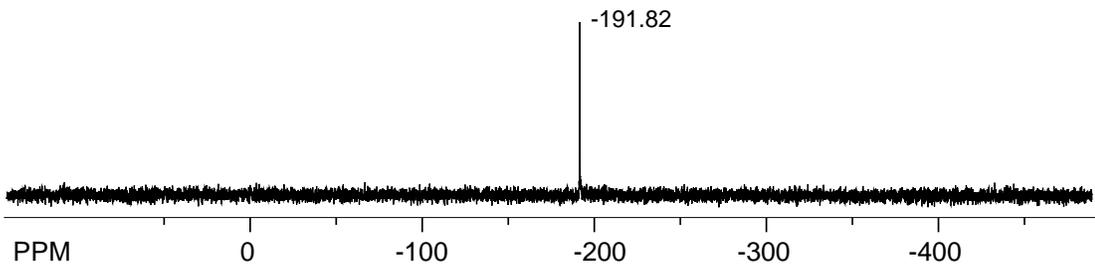
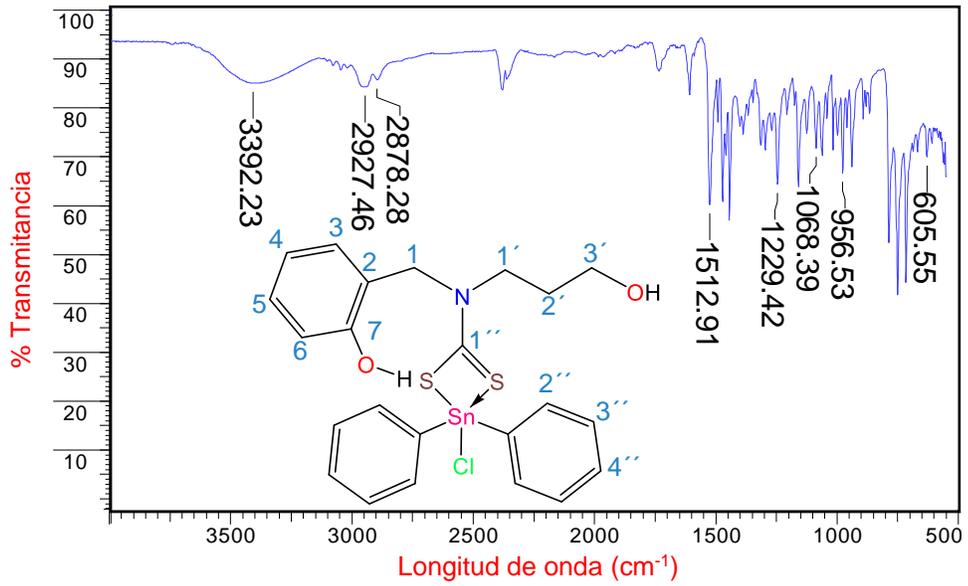
Espectros pertenecientes al DTC Sa3OH



Espectros pertenecientes al DTC Sa4OH



Espectros pertenecientes al DTC Sa3OH-Ph



Espectros pertenecientes al DTC Sa4OH

