



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

“SÍNTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD DE
DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO (IV) CONTENIENDO ÁTOMOS DE
NITRÓGENO Y OXÍGENO EN EL GRUPO ESPACIADOR”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. ANA MARÍA ARELI MORALES FUENTES

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JORGE ANTONIO GUERRERO ÁLVAREZ

CUERNAVACA, MORELOS

15/12/2022

DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **SÍNTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD DE DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO (IV) CONTENIENDO ÁTOMOS DE NITRÓGENO Y OXÍGENO EN EL GRUPO ESPACIADOR**, que presenta la alumna **Ana María Areli Morales Fuentes (10012789)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Armando Ariza Castolo CINVESTAV	APROBADO	
Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde UAM-Cuajimalpa	APROBADO	
Dra. Carolina Godoy Alcántar CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña CIQ-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2022-11-09 08:52:39 | Firmante

ZonPJ8BKEN3rgClepiHchllkxYE1EHZD9C3qz3Dwt2FqsKaTcOUA1RilM4jdvO8JCG332Ts2W7pA8kM+ICngmqOMKYJ79K0/evaGNx+/i8gmvbaiTRHgzYHU+eC9wvxMHvwHdip1RzNg2/dEBmZNyxrTfiwe0rgvdz0n34rJspV6YNzzfyC4Tnf+3XoNq/P2b1cZ3s2BVJSwNwaEnl3/aLFXDG4LQw/7rlh14XOxnzCniQP2UnPo8gZfjxPEFesm+X7/X6Mrmd5DdvxmAn aQ6/iQyUDEiOcvj/qiurHzg+izbX8fHtaMuPs6JtjpmORqSTVC1cMIR6iVo7++rshSQ==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2022-11-09 09:10:56 | Firmante

fbkg3oDNpxwa34dfaDKAaq/c4QapdV50z3yAN7omg1UIEmtoOqZcQ4h2DGCi7xkXr79o5SWEBZuGJHPKUIKBaeYpkjqQ5CHdYggtgdwJ8oXbnFesZrGRxFIm5ID7SAus4z+Fd4rP ut6xGYp3xCHZogjGQQu6zM4IIXasiG73ehYVw4C/66YIk4KgzV6QtmQ5j9GR0ja4O6SBvmwBcO8BgDgdpq/QaTmT0VPsKuGJikD9DeJn3zCEaXGES0iy7B4UOmsXOUcmXXi GGclcCW3l3RHAFt0ROVU2hB9VJbIFUHLRQHRN978jcQEYfc9T21wpaOmFRccyY6rLlf6E5/w==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2022-11-09 10:28:21 | Firmante

a6erMUBQZXislrFa6c+IMrb0zRRpQ2/aD5uOUJPI75w0z4ulryv/U1crXzVUFcnyY7oZxkiW16ssXH2+gOGXWp2VYTsAlsAmX1joT7oCt/RqjDrGAbG1qnhcl7BQE9WJJPY08A uYt1WPbEixPZFJU3iFovos3GnuT8FJ2cskgvvgh3FEf7BveMwzxCcn2Dg+dZNUbdnKkVbDxamTbAyPJ6U5ilzj/mjAhoXD1pNg5TYER2sPITLX3AShgDimRgr9GAPCAprn0dw/pD P0tjxk00OzQDNQ4Yr5JwpGP/C3mxZLXnPzimJzZ7x/uiUNopY873l4zrmkzDgDxlOcTA==

JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2022-11-09 13:51:21 | Firmante

I0W/RSCrxNbhIYNx5XvzVWH6JhP/LX+rb9AYb8iQ6GaeldeOYcurT6iVletLQnah5mEzO3PGZ6rka8hnlVumGrrlWdp+6flVzPSxBLdnevvr1XDeYuPqz/oPYDN/uKgN9SITYVKYR 1ZCvPHbBMJUJAZdBOkQmk0sU0t3KYyopFGQrAVx0MppYcV7cl4U0b5rqnc+SGE4q3AWxTZEPvYndLJDB4SJ8yv6D7jg0lnYRxykkO0Dqh9m+TbdfgauZXINI2OR1dzxdFqRAB kd6UdoJrWE2yVybKkRbAG9cPTaVxXgl95UbHWQZKeHEufiCJN8q5Y29Xv1B48j8p2BkRg==

CAROLINA GODOY ALCANTAR | Fecha:2022-11-09 19:19:14 | Firmante

hvU/StiOEw07EdZbqP7FfUjajJbxsMDSKAFIKS0PiHbes2cVROBQFkxkSIDZKY3d5B1dCVXPQSFgc6qRpy8SZYBl6iOQYytxDAOWxWFM9UgBm7KpDb8KPt5RAKxcxJYDAOtV5 M6NXUv0O5e76lhZjwHog1GnJKABaQX8prwv9XD4ZE9jblfocHIDYmmsDrsTzYqn10zVba6sL3zk0rmm3HODCCAFVikQ7xIA6X18JWV8pijplpsdQkskqdoGuoJXlyCmBd+RZwZ orko7uqvJ+NymkqRITd0d/z0iD3Vp+N9D72bKyVkv+mY72X7AmD4RHku8ecjziry6Yfx1GQyGeg==

ARMANDO ARIZA CASTOLO | Fecha:2022-11-11 17:08:02 | Firmante

CsFgeXkeubBLr76cwQgBsuYd8n5tNdRN1giMUuOjD6fM9RITRmzDMeJDwfnwCx06lcPUQorUTJslXsf9n1nktLipUdMNv2A1EXp68bKivfIPU8Fs2o6jha/PR5atJmwWfivzDAQnTJ N7ulMhmazfO+c4XC2Zcslrsw0LuCwqjXIUeXy2LkzN/AvFlq5G4+k5hYdKdQP7IMC2a+tu6UI5v5H/0uO7iOyRtjzUST25vDbRvMB4NCnVLJUcOLAuqdwVHS2//m/XI3FjJbw05q3T16 8GWemsonAPfdr+1j9b6vvkNik7AQ3B4vp2FaDNRmdGi3PaAbktrK1zj/CmBfueYw==

HIRAM ISAAC BELTRÁN CONDE | Fecha:2022-11-14 08:06:46 | Firmante

nB3CqEU2clonNzN/JltX6T/QkvXMHV3XHYOIPsgFpNAEEJ2OydDJ2SpJ+eaMlhuDiMPOEbQwPk3hGG1552q7/91zHkaVcyAKVJn1g+kBN2WzS5xc2Qc+3GvLM9DzZDbUOL+ MXMVkP7jSygk/DeFulCzXWbmfaf3RCGAzyenfZ34LwTgDG+LlkH2nJ1Pd0ksBjNHLvKpqqXq7wqdpkGyodgBgsv8oigQhm8sZWLndYRQ045qqwS+XkWdZAdRjjsvF8OpHH fvhpl2ZUrtXuRqjsBv8VyXIHJ1qE2J8Njw9A9+FkQ4s5yfv4PWm5PU3foKUJtqQ4X97IiyNY2UiA==

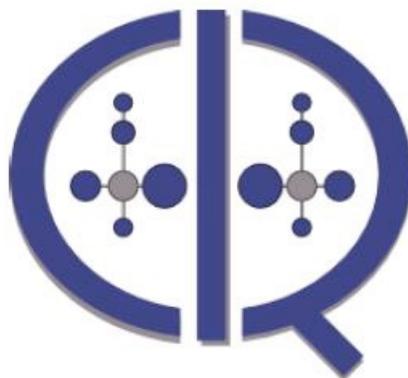
Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



SOhXYAsyU

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/6Haz2dpT6j6yp0vfJrXeIE9a6H8HYGW3





Esta tesis 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.

Producto de Investigación generado

Artículo Indexado

Ana Maria Areli Morales-Fuentes, Victor Barba, Hiram Beltran-Conde, Jorge Guerrero-Álvarez*, Analysis of the stability of chlorodiorganotin (IV) dithiocarbamates in deuteriochloric acid by NMR titrations experiments. *Journal of Molecular Structure*, **2022**, 133931, (Received 28th April 2022, Accepted 11th August 2022 DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133931).

Presentaciones en Congresos Nacionales

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” presentado en la 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.

Ana María Areli Morales Fuentes, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “Análisis de estabilidad y efecto de disolvente en medio ácido en DTC de estaño por RMN” presentado en la 6ta. Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental, del 12 al 13 de noviembre del 2020 en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México.

Ana María Areli Morales Fuentes, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “Efecto de disolvente en medio ácido en DTC de estaño por RMN” presentado en el 25 Aniversario del CIQ-UAEM, del 3 de mayo del 2021 en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, México.

Ana María Areli Morales Fuentes, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, “Análisis de la estabilidad y efecto de disolvente en medio ácido en DTC de estaño por RMN”, “Cuéntame tu tesis en 5 minutos” del evento virtual del Día del Químico el 01 de diciembre del 2022 en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, México.

ÍNDICE

RESUMEN

SUMMARY

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRONIMOS Y FORMULAS

1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- ANTECEDENTES	5
2.1.- Ditiocarbamatos de organoestaño	5
2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn de compuestos de organoestaño	11
2.3.- Acidez de Lewis en compuestos de organoestaño	14
2.4.- Estabilidad	14
2.5.- Estabilidad de DTC's ácidos en medio ácido.	15
2.6.- Estabilidad de DTC's de organoestaño (IV) en diversos disolventes	18
2.7.- Estabilidad de DTC's frente a aniones y aminas	23
2.8.- Estabilidad de compuestos de organoestaño (IV) en medio ácido.	25
3.- JUSTIFICACIÓN	30
4.- HIPÓTESIS	31
5.- OBJETIVO	32
5.1.- Objetivo General	32
5.2.- Objetivos Específicos	32
6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
6.1.- Síntesis y Caracterización de aminoalcoholes	33
6.1.1.- Análisis y discusión por espectrometría de masas	35
6.1.2.- Análisis por espectroscopia de Infrarrojo	36
6.1.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	37
6.2.- Síntesis y caracterización de ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño (IV)	40
6.2.1.- Análisis y discusión por espectrometría de masas	42
6.2.2.- Análisis y discusión por espectroscopia de infrarrojo	45
6.2.3.- Análisis y discusión por UV-vis	47
6.2.4.- Análisis por medio de Resonancia Magnética Nuclear	49
6.3.- Análisis de la estabilidad en medio ácido	57
6.3.1.- Análisis de la estabilidad en medio ácido en CD_3OD	58
6.3.2.- Análisis de la estabilidad en medio ácido en CDCl_3	73
7.- CONCLUSIÓN	84
8.- PERSPECTIVAS	86
9.- PARTE EXPERIMENTAL	87
9.1.- Reactivos & Métodos instrumentales	87
9.2.- Síntesis de aminoalcoholes secundarios	87
9.3.- Formación de los ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño.	89
10.- ANEXOS	94

RESUMEN

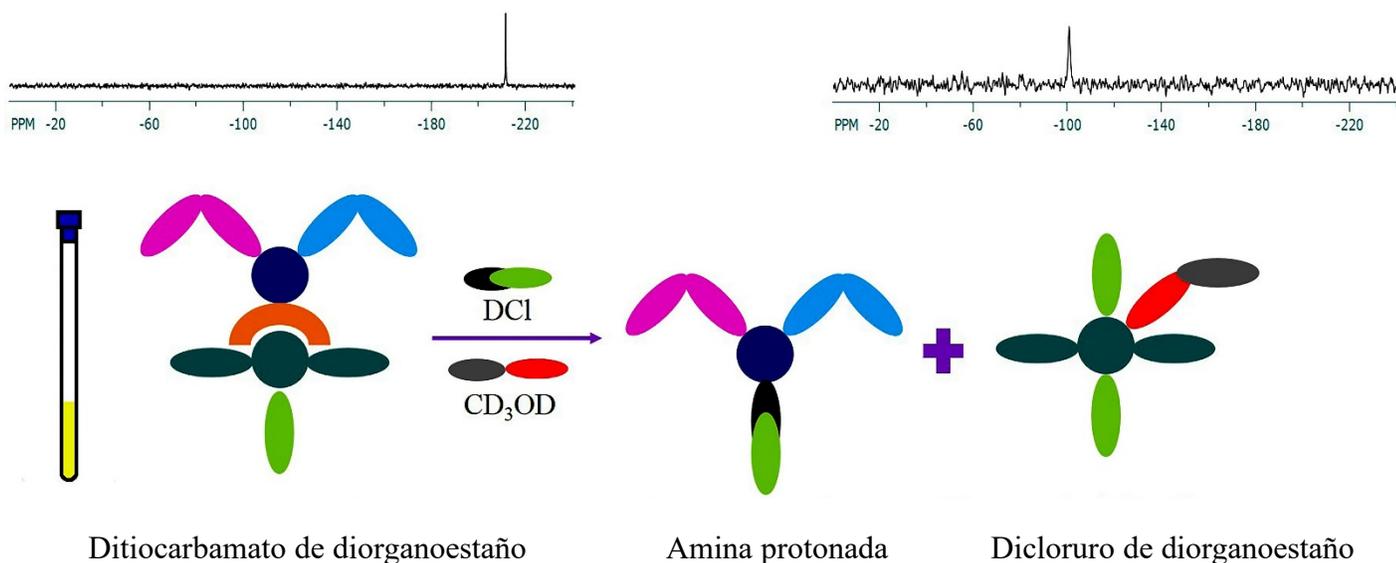
En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos compuestos de diorganoestaño empleando distintos aminoalcoholes, ya que presentan mayor solubilidad en disolventes polares para posteriormente realizar un análisis de estabilidad en medio ácido. Estos compuestos poseen propiedades interesantes tales como: ópticos, lipofílicos y electroquímicos que los han hecho de gran importancia durante las últimas décadas por exhibir diversas aplicaciones, en las áreas de la medicina, agricultura y biología.

El estudio de estabilidad es importante, ya que se han utilizado en la implementación de propiedades farmacéuticas para el tratamiento de enfermedades, teniendo suficiente estabilidad química en el medio biológico. Los disolventes y los ácidos están inmersos en muchos procesos químicos y biológicos, por lo que es de particular importancia conocer estos efectos. En la actualidad existe un interés por explorar todas las características y propiedades de los ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV), para conocer sus alcances y limitaciones, para encontrar una mejor utilidad de estos compuestos.

En este proyecto de investigación se presenta la síntesis de 13 nuevos compuestos de diorganoestaño derivados de la reacción entre cinco sales diferentes de ditiocarbamato de sodio, previamente obtenidas con cuatro aminoalcoholes diferentes (2-(Propilamino)-etanol (AM1), 3-(bencilamino)propan-1-ol (AM2), 5-(bencilamino)pentan-1-ol (AM3), 2-[2-(bencilamino)etoxi]etanol (AM4) y la dibencilamina (AM5) con los dicloruros de diorganoestaño (Me_2SnCl_2 , Bu_2SnCl_2 y Ph_2SnCl_2). Los compuestos presentaron la fórmula general $\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2\text{SnCl}(\text{R}^3)_2$ donde $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{me}$, n-bu y ph, y fueron denominados DTC-AM1-R, DTC-AM2-R, DTC-AM3-R, DTC-AM4-R y DTC-AM5-R (R=Me, Bu, Ph), presentando buena solubilidad en metanol y cloroformo. Los compuestos de diorganoestaño sintetizados nos permiten analizar la acidez de Lewis sobre el átomo de estaño a causa de sus efectos estéricos y electrónicos, variando el sustituyente orgánico enlazado al átomo de estaño (Me, Bu, Ph). Se realizó el análisis estructural empleando: espectrometría de masas (FAB^+), espectroscopia de infrarrojo, UV- visible, RMN en 1D (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn), en los cuales se observó la formación de estructuras pentacoordinadas de diorganoestaño.

Para evaluar su estabilidad a un pH ácido *in situ*, se llevaron a cabo experimentos de titulaciones de RMN usando metanol y cloroformo como disolventes y posteriormente se analizaron las especies obtenidas tras la adición de DCl en ambos disolventes empleando experimentos de RMN de ^{13}C , 2D, DOSY, infrarrojo y masas.

Por medio del análisis de los experimentos de RMN de ^{13}C y DOSY, así como por IR y EM fue posible argumentar que los ditiocarbamatos de estaño se descomponen a sus materiales de partida al utilizar metanol como disolvente en medio ácido ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{DCl}$).



Mientras que utilizando cloroformo como disolvente en medio ácido (CDCl_3/DCl), se demuestra por medio del análisis de IR, EM y por experimentos de RMN DOSY que los DTC no se descoordinan del estaño por completo, solo pierden la interacción del enlace coordinativo. Mientras que por RMN de ^{119}Sn se puede argumentar, al analizar el cambio de desplazamiento químico, que el estaño se encuentra en el intervalo de los tetracoordinados.

SUMMARY

This work presents the synthesis of new diorganotin compounds using different aminoalcohols since they have better solubility in polar solvents to carry out a stability analysis in an acid medium. These compounds have exciting optical, lipophilic, and electrochemical properties, making them of great importance in recent decades for exhibiting various applications in medicine, agriculture, and biology.

The stability study is essential since they have been used in the implementation of pharmaceutical properties for the treatment of diseases, having sufficient chemical stability in the biological medium. Solvents and acids are involved in many chemical and biological processes, so knowing these effects is particularly important. There is an interest in exploring all the characteristics and properties of diorganotin (IV) dithiocarbamates to know their scope and limitations and thus find a better use and handling of these compounds.

This research project presents the synthesis of 13 new diorganotin compounds derived from the reaction between five different sodium dithiocarbamate salts, previously obtained with four different aminoalcohols 2-(Propylamino)-ethanol, 3-(benzylamino)propan-1-ol, 5-(benzylamino)pentan-1-ol, 2-[2-(benzylamino)ethoxy]ethanol and dibenzylamine with diorganotin dichlorides (Me_2SnCl_2 , Bu_2SnCl_2 and Ph_2SnCl_2). The compounds had the general formula $\text{R}_1\text{R}_2\text{NCS}_2\text{SnCl}(\text{R}_3)_2$ where $\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, and were named DTC-AM1-R, DTC-AM2-R, DTC-AM3-R, DTC-AM4-R and DTC-AM5-R ($\text{R}=\text{Me}$, Bu , Ph), presenting good solubility in methanol and chloroform. The synthesized diorganotin compounds allow us to analyse the Lewis acidity on the tin atom due to its steric and electronic effects, varying the organic substituent bonded to the tin atom (Me , Bu , Ph). A structural analysis was performed using mass spectrometry (FAB⁺), infrared spectroscopy, UV-visible, NMR in 1D (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn), in which the formation of pentacoordinate diorganotin structures were observed.

To evaluate its stability at an acidic pH *in situ*, NMR titration experiments were carried out using methanol and chloroform as solvents and subsequently the species obtained after the addition of DCl in both solvents were analyzed using NMR experiments of ^{13}C , 2D, DOSY, infrared and mass experiments.

Through the analysis of ^{13}C and DOSY NMR experiments, as well as by IR and MS it was possible to argue that tin dithiocarbamates decompose to their starting materials when using methanol as solvent in acid medium ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{DCl}$).

While using chloroform as solvent in acidic medium (CDCl_3/DCl), it is shown by IR, MS and NMR DOSY experiments that DTC do not decoordinate from tin completely, they only lose the coordinative bond interaction. While by ^{119}Sn NMR it can be argued, by analyzing the change in the chemical shift that tin it's in the tetracoordinated range.

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRONIMOS Y FORMULAS

Å	Ángstrom
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₃ OD	Metanol deuterado
COSY	Correlation Spectroscopy
DCI	Ácido clorhídrico deuterado
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
DTC	Ditiocarbamato
EM	Espectrometría de Masas
EM-CI	Espectrometría de Masas- Ionización Química
EM-FAB	Espectrometría de masas – Bombardeo por átomos veloces
HMBC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
KOH	Hidróxido de potasio
M	Ión molecular en espectrometría de masas
MeOH	Metanol
MHz	MegaHertz
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
NaOH	Hidróxido de sodio
n-Bu	Butilo
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN de ¹¹⁹ Sn	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño 119
UV-vis	Ultravioleta visible
² <i>J</i> _{Sn,H}	Constante de acoplamiento a dos enlaces (Sn-C-H)
δ	Desplazamiento químico

1.- INTRODUCCIÓN

La estabilidad de los ditiocarbamatos en medios ácidos es un factor importante que está inmerso en diferentes procesos químicos y biológicos que están condicionados a la presencia de un determinado nivel de acidez. Estos ditiocarbamatos generalmente son solubles en agua, sin embargo, al estar coordinado a un centro metálico muestran una mayor solubilidad en disolventes que son de naturaleza orgánica, como cloroformo, tetracloruro de carbono, dimetilsulfóxido y dimetilformamida entre otros, debido a la interacción DTC-M que afecta la solubilidad en disolventes polares. La presencia de los heteroátomos de oxígeno en la periferia, aumentan la solubilidad de los compuestos en disolventes polares proticos, a través de interacciones dipolo-dipolo y por puente de hidrogeno.

Con el fin de determinar la estabilidad en medio ácido de los ditiocarbamatos de estaño pentacoordinados del tipo $LSnR_2Cl$ (L=ligante DTC y R=Me, nBu o Ph), en este proyecto de investigación se llevó a cabo la síntesis de 13 mono-ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV), en donde la amina secundaria de partida fue funcionalizada con grupos alquilo, bencilo, éter e hidroxilo con el fin de aumentar su solubilidad en metanol y cloroformo (Figura 1).

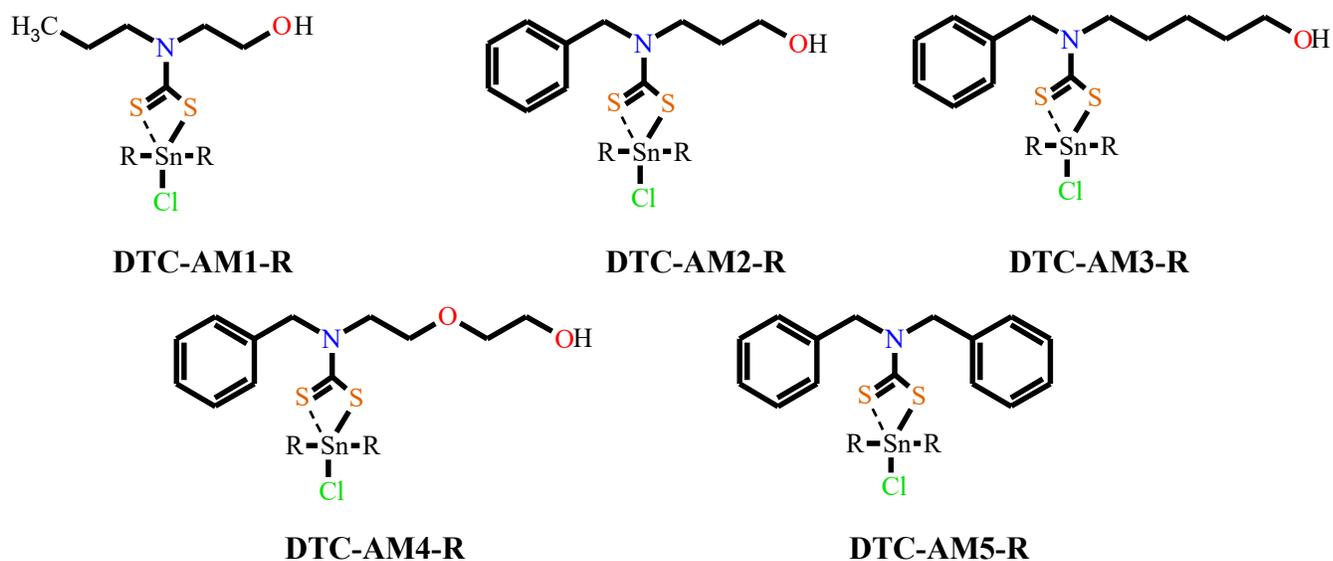


Figura 1.- Ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) sintetizados.

Para este estudio el análisis se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn y 1H , disolviendo el compuesto en CD_3OD o $CDCl_3$, para posteriormente adicionar el ácido clorhídrico deuterado (DCl). Se analizaron las especies obtenidas tras la adición de DCl en ambos

disolventes utilizando experimentos de RMN de ^{13}C , 2D, DOSY, UV-vis, infrarrojo y masas (Figura 2).

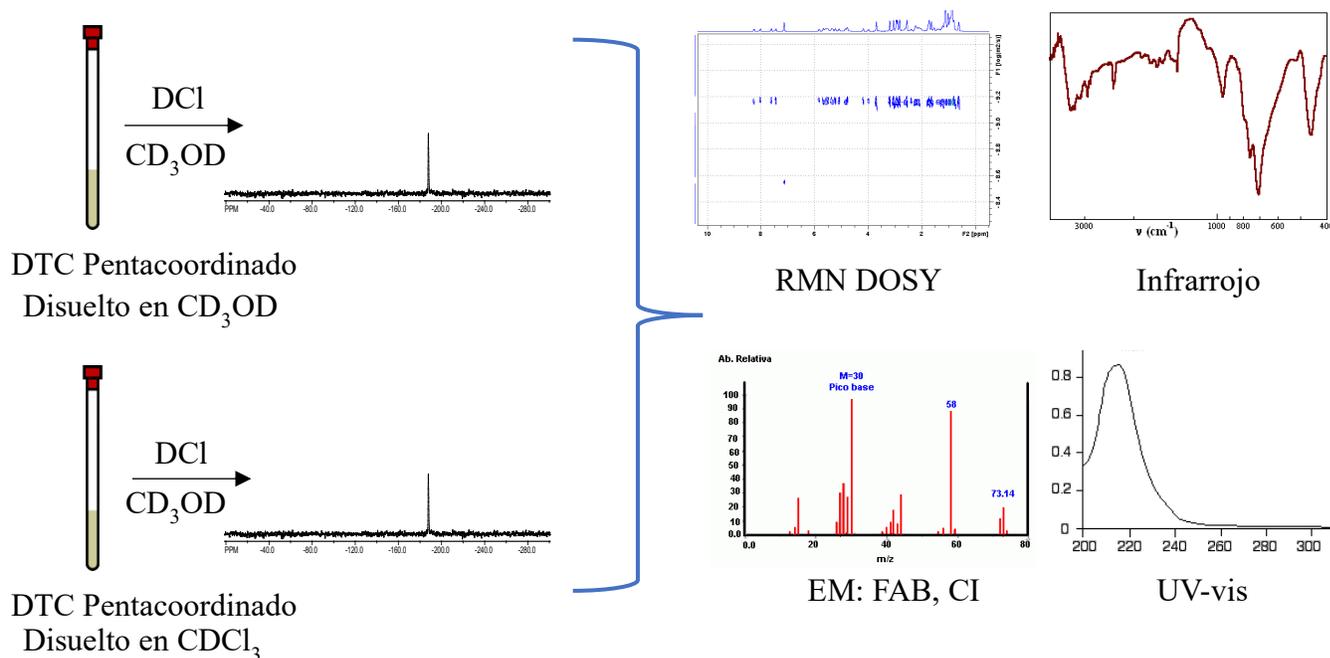


Figura 2.- Determinación de estabilidad por RMN de ^{119}Sn en CD_3OD y CDCl_3 en medio ácido.

El contenido del presente trabajo está estructurado en diez capítulos que se describen de la siguiente manera: El capítulo 1 se menciona brevemente un resumen del trabajo de tesis. En el capítulo 2, se describe una revisión de la literatura referente a la estructura molecular de los ditiocarbamatos de organoestaño. Posteriormente, se analizan los efectos de desplazamiento químico de ^{119}Sn que proporcionan información valiosa sobre la coordinación de estos compuestos. Asimismo, se analiza la estabilidad de los ditiocarbamatos de organoestaño en diferentes condiciones tales como: efecto del disolvente, reacciones con aniones y aminas, así como, en medios ácidos por medio de RMN.

En el capítulo 3 se describe la justificación del trabajo de investigación enfocada en la importancia de conocer la estabilidad en solución acida para los compuestos sintetizados. En el capítulo 4 se aborda el enfoque de la hipótesis respecto a la solubilidad y estabilidad que presentan los sistemas estudiados en cuanto a los grupos funcionales (éter e hidroxilos) que posee en la periferia con el fin de aumentar la solubilidad en disolventes polares. En el capítulo 5 se plantea el objetivo general y 6 objetivos específicos que se desarrollarán en esta tesis de investigación con el

fin de dar respuesta a la hipótesis planteada, **entre los principales objetivos específicos** podemos mencionar: la síntesis y caracterización de compuestos, el efecto del disolvente y respecto al análisis de la estabilidad determinar las especie en medio ácido.

En el capítulo 6 se describe paso a paso, el análisis de los resultados los cuales nos ayudan a cumplir con los objetivos propuestos. Primero se discute la síntesis y caracterización de los compuestos sintetizados por las diferentes técnicas [espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo, UV-vis y RMN (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , COSY, HSQC)]. Posteriormente, se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de estabilidad en medio ácido y el efecto de los disolventes utilizados (CD_3OD y CDCl_3). Finalmente, en este capítulo se proponen las especies formadas por la adición del ácido utilizando las evidencias mostradas por las técnicas analíticas tales como: RMN, espectrometría de masas e infrarrojo.

En el capítulo 7 se presentan las conclusiones derivadas de la investigación, las cuales se hacen en función de los objetivos planteados, entre **las principales conclusiones** podemos mencionar: el efecto de disolvente donde el metanol exhibe un efecto importante sobre la estabilidad en medio ácido ya que se descomponen en dicloruros de diorganoestaño y una amina protonada. Sin embargo, al utilizar CDCl_3 , se observa que estos compuestos son estables, posteriormente pasan a especies tetracoordinadas. Además, con respecto a la estabilidad se puede argumentar que al tener una mayor acidez sufren una descomposición más rápida.

Aunque esta investigación ha arrojado resultados importantes acerca de la estabilidad de estos sistemas en solución ácida, es claramente el punto de partida. El capítulo 8 se proponen las perspectivas, donde se ofrece un panorama de las posibles investigaciones a realizar, entre la cual podemos mencionar la formación de un mayor efecto quelato permitiendo modificar la estabilidad de estos sistemas. Por lo que será **interesante y relevante** para abordar estas líneas de investigación a futuro.

En el capítulo 9 se abordan procesos de obtención para los ditiocarbamatos de organoestaño a partir de reactivos más simples tales como: aminoalcoholes, una base y disulfuro de carbono. Además, se describe los métodos instrumentales que se utilizaron para la caracterización de estos compuestos.

Finalmente, en el capítulo 10 se incluyen los anexos en donde se presenta información complementaria del trabajo considerando los distintos experimentos obtenidos de los compuestos por las diferentes técnicas, los cuales no fueron presentados en la discusión del proyecto. Además, se anexa el artículo publicado y las constancias como evidencias de las presentaciones en distintos congresos nacionales.

2.- ANTECEDENTES

2.1.- Ditiocarbamatos de organoestaño

Actualmente, se ha incrementado el diseño de nuevas y complejas estructuras moleculares, recibiendo interés en las diversas disciplinas de la química, como por ejemplo en la química supramolecular. Esta disciplina estudia tanto el reconocimiento molecular anfitrión-huésped, que se da por interacción selectiva entre iones o moléculas neutras, así como el autoensamble que consiste en la formación de agregados ordenados. Ambos fenómenos resultan del establecimiento de interacciones intermoleculares como el puente de hidrógeno, interacciones de van der Waals, π - π y enlaces de coordinación.

El desarrollo de sistemas supramoleculares utilizando un centro metálico, ha dado lugar a la síntesis de diversas estructuras. Al elegir el ligante adecuado (base de Lewis) y el centro metálico (ácido de Lewis) podemos crear estructuras complejas y poco comunes.¹

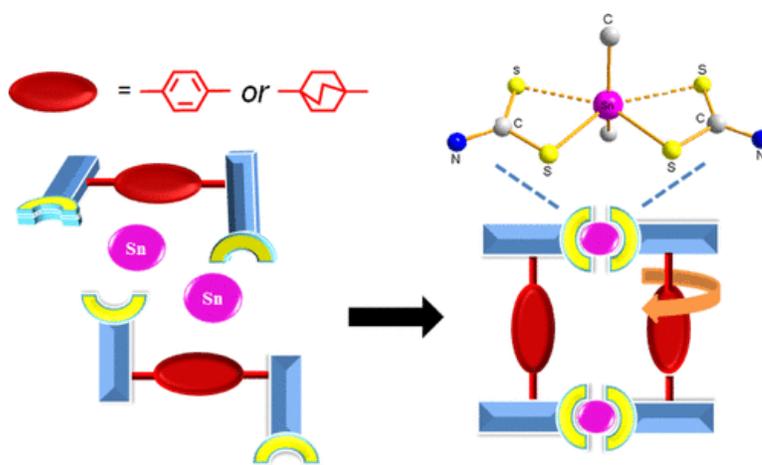


Figura 3.- Auto-ensamble metal-dirigido (M=Sn, Ligante=DTC).²

Los ditiocarbamatos son empleados en las reacciones de auto-ensamble (Figura 3) dirigido por metales. Estos ligantes con fórmula general $R_2NCS_2^-$ se sintetizan mediante la reacción con CS_2 , una amina en la presencia de una base. Son capaces de coordinar o estabilizar al centro metálico presentando interacciones secundarias fuertes tanto intra e intermolecular.³ Muestran una alta afinidad hacia los metales de transición para formar compuestos de coordinación que han

¹ Wong, W. W. H., Curiel, D., Cowley, A. R., Beer, P. D., *Dalton Trans*, **2005**, 359-364.

² Torres-Huerta, A., Rodríguez-Molina, B., Höpfl, H., García-Garibay, M. A., *Organometallics*, **2014**, 33, 354-362.

³ Tiekink, E. R. T., *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5, 101-113.

surgido como materiales interesantes y útiles, debido a sus propiedades de unión fuerte del metal que están directamente relacionadas con la presencia de dos átomos de azufre donadores.⁴

Recientemente, la química de coordinación de estaño con ligantes DTC ha sido muy estudiada, debido a que el átomo de estaño presenta diversas geometrías y diferentes números de coordinación con aplicaciones en diversos campos como en la medicina,⁵ agricultura⁶ y biología.⁷ Hoy en día, existe un interés en explorar todas las características y propiedades de los DTC de organoestaño para conocer sus alcances y limitaciones, con el objetivo de encontrar una mejor utilidad y manejo de estos compuestos. Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por su empleo en la formación de arquitecturas supramoleculares auto-ensambladas⁸ tales como cápsulas,⁹ macrociclos¹⁰ y catenanos.¹¹ (Figura 4).

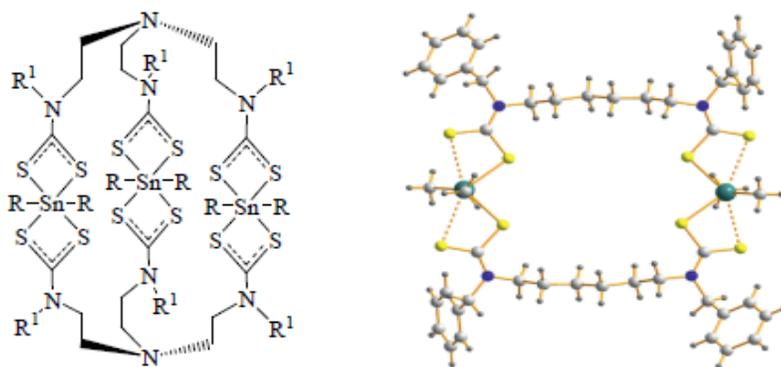


Figura 4.- Formación de arquitecturas de tipo: capsula¹² y macrocíclicas.¹³

Con respecto a estos compuestos de organoestaño (IV) se pueden mencionar características como: *i*) el tamaño de los grupos R unidos al átomo de nitrógeno, *ii*) la presencia de

⁴ a) Hill, J. O., Magee, R.J., *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 141–197; b) Exarchos, G., Robinson, S. D., Steed, J. W., *Polyhedron*, **2001**, 20, 2951–2963.

⁵ a) Sunderman, F. W., *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 1979, 9, 1-10. b) Bodenner, D. L., Dedon, P. C., Keng, P. C., Katz, J. C., Borch, R. F., *Cancer research*, **1986**, 46, 2751-2755.

⁶ Eng, G., Song, X., Duong, Q., Strickman, D., Glass, J., May, L., *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, 17, 218-225.

⁷ Gielen, M., *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, 16, 481-494.

⁸ Husain, A., Nami, S.A.A., Siddiqi, K.S., *J. Mol. Struct.*, **2010**, 970, 117–127.

⁹ Fox, O. D., Drew, M. G. B., Beer, P. D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 136–140.

¹⁰ a) Jung, O.S., Sohn, Y. S., Ibers, J. A. *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2273–2275. b) Lee, W. H., Jung, O.S., Sohn, Y. S. *Bull., Korean Chem. Soc.* **1986**, 7, 421–425.

¹¹ Padilla Tosta, M. E., Fox, O. D., Drew, M. G. B.; Beer, P. D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 4235–4239.

¹² Reyes-Martínez, R., y García, P. G., López-Cardoso, M., Höpfl, H., Tlahuext, H., *Dalton Trans*, **2008**, 46, 6624-6627.

¹³ Reyes-Martínez, R., Mejia-Huicochea, R., Guerrero-Alvarez, J. A., Höpfl, H., Tlahuext, H., *Arkivoc*, **2008**, 5, 19-30.

grupos funcionales, *iii*) los diferentes modos de coordinación hacia el centro metálico y *iv*) si son ligantes con más de una función DTC.

Los DTC son considerados como donadores blandos según la teoría de Pearson,¹⁴ estos muestran una excelente capacidad de coordinación.¹⁵ Forman compuestos estables y exhiben una variedad de estructuras que surgen como consecuencia de los modos de unión hacia el centro metálico, como: monodentada, bidentada o anisobidentada en compuestos homonucleares y heteronucleares, dependiendo del modo de unión del ligante hacia el centro metálico (Figura 5).¹⁶ La coordinación final depende fuertemente del número de sustituyentes unidos al átomo de estaño y de la naturaleza del átomo donador del ligante.¹⁷

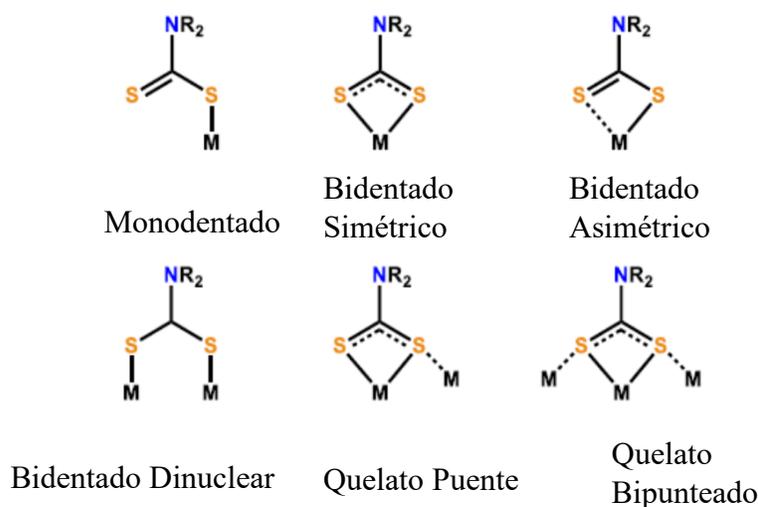


Figura 5.- Modos de coordinación presentes para DTC's de metales de transición.

Para estos derivados de Sn (IV), las geometrías de coordinación más frecuentes son: tetraédrica (tetracoordinados), bipirámide trigonal (pentacoordinados), octaédrica (hexacoordinados) y bipirámide pentagonal poliédrica (heptacoordinados) (Figura 6).¹⁸ Para estos tipos de geometrías, el átomo de estaño puede presentar coordinación intramolecular o asociación

¹⁴ Pearson, Ralph G., *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 561-567.

¹⁵ Sharma J., Singh, Y., Bohra, R., Rai A.K., *Polyhedron*, **1996**, 15, 1097-1102.

¹⁶ Cookson J., Vickers M. S., Rowena, L. P., Cowley, A. R., Beer P. D., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1689-1698.

¹⁷ Willem, R., Verbruggen I, Gielen M., Biesemans M., Mahieu B., Baul T.S.B., Tiekink E.R.T., *Organometallics*, **1998**, 17, 5758-5766.

¹⁸ Holloway, C.E, Melnik M., *Main Group Met. Chem.*, **2000**, 23,1-147.

intermolecular. Diferentes reportes mostraron que los compuestos de organoestaño tienen la capacidad de generar estructuras mononucleares, macrocíclicas o poliméricas.¹⁹

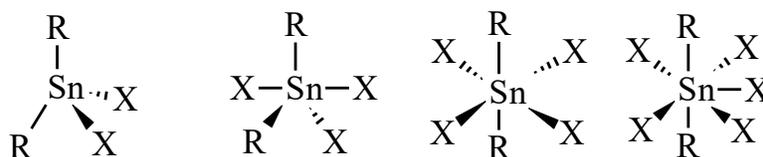


Figura 6.- Geometría más común para compuestos de diorganoestaño.

Se ha reportado la formación de estructuras pentacoordinadas con fórmula $R_2Sn(S_2CNR_2)Cl$, en las cuales el estaño presenta una geometría bipirámide trigonal distorsionada²⁰ con un ángulo de 123° , con los átomos de cloro y azufre en posiciones apicales, mientras que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los grupos orgánicos y un átomo de azufre del DTC (Figura 7). En estos, el DTC está coordinado al estaño de manera anisobidentada con distancias de enlace Sn-S en 2.4 y 2.8 Å. Se ha realizado una investigación de estos compuestos donde se encontró que se disuelven y cristalizan en mezcla de diclorometano - metanol o hexano, encontrando diversas estructuras por difracción de rayos-X.

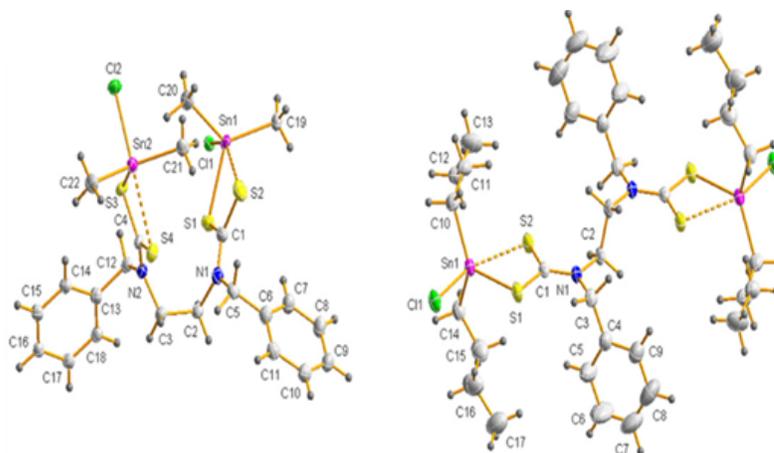


Figura 7.- Estructura molecular del compuesto DTC de organoestaño $R_2Sn(S_2CNR_2)Cl$.²¹

¹⁹ a) García-Zarracino, R., Ramos-Quiñones J., Höpfl H., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3835-3845. b) Linden A., Baul T. S. B., Singh K. S., *Acta Cryst. Sect. E.*, **2005**, E61, m2711-m2713, c) Ma C., Sun J., Shi Y., Zhang R., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1560-1569.

²⁰ Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor G. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1984**, 7, 1349-1356.

²¹ Tlahuext, H., Reyes-Martínez, R., Vargas-Pineda, G., López-Cardoso, M., Höpfl, H., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 693-701.

Incluso estos derivados de DTC forman compuestos tetracoordinados de organoestaño (IV) $R_3Sn(S_2CNR_2)$ en donde el estaño contiene 3 grupos alquilo (triorganoestaño). La geometría del estaño en estos compuestos no es completamente tetraédrica, porque presenta distorsión debido al efecto del segundo átomo de azufre. Muhammad Sirajuddin ha sintetizado compuestos tetracoordinados considerando grupos metilo, bencilo y ciclohexil sobre el átomo de estaño (Figura 8).

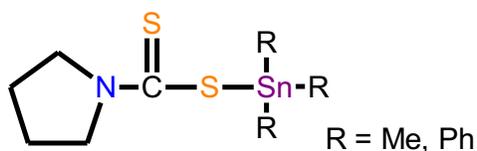


Figura 8.- Representación estructural de los DTC de organoestaño $R_3Sn(S_2CNR_2)$.

La estructura molecular del compuesto se determinó mediante un análisis por difracción de rayos X (Figura 9). En donde se observa que el átomo de estaño adopta una geometría tetraédrica distorsionada con un ángulo C-Sn-C entre 102° a 119° , las distancias de enlace S-C difieren entre 1.7 y 1.6 Å, mientras que en el enlace Sn-S es de 2.4 Å, estos valores son similares a otros compuestos mononucleares de triorganoestaño.

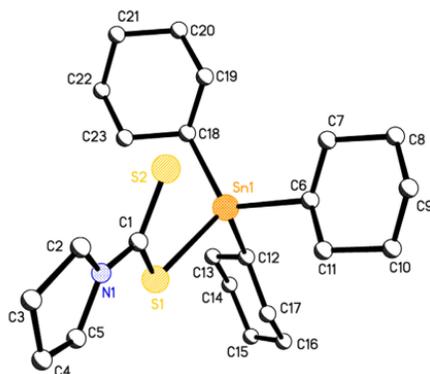


Figura 9.- Estructura molecular del compuesto DTC de triorganoestaño tetracoordinado ($C_{23}H_{41}NCS_2Sn$).²²

²² Sirajuddin, M., Ali, S., Tahir, M. N., *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 439, 145-158.

La mayoría de ditiocarbamatos coordinados a centros metálicos son parcialmente solubles en disolventes que son de naturaleza orgánica, como cloroformo, dimetilsulfóxido²³ y dimetilformamida.^{24,25} La interacción DTC-M puede alterar la solubilidad debido a la deslocalización de los electrones y el intercambio de carga con los grupos donadores.²⁶ Hasta el momento, poco se sabe sobre el efecto que pueden causar sobre la solubilidad en estos sistemas los heteroátomos donadores como O, N o S. Recientemente Kumar,²⁷ Shaheen,²⁸ Awang²⁹ y Kamaludin³⁰ muestran el uso de heteroátomos de oxígeno y nitrógeno que conjuntamente mejoran las interacciones de tipo puente de hidrógeno donador-aceptor O-H---S, C-H---O y O-H---O con moléculas de disolvente (Figura 10).

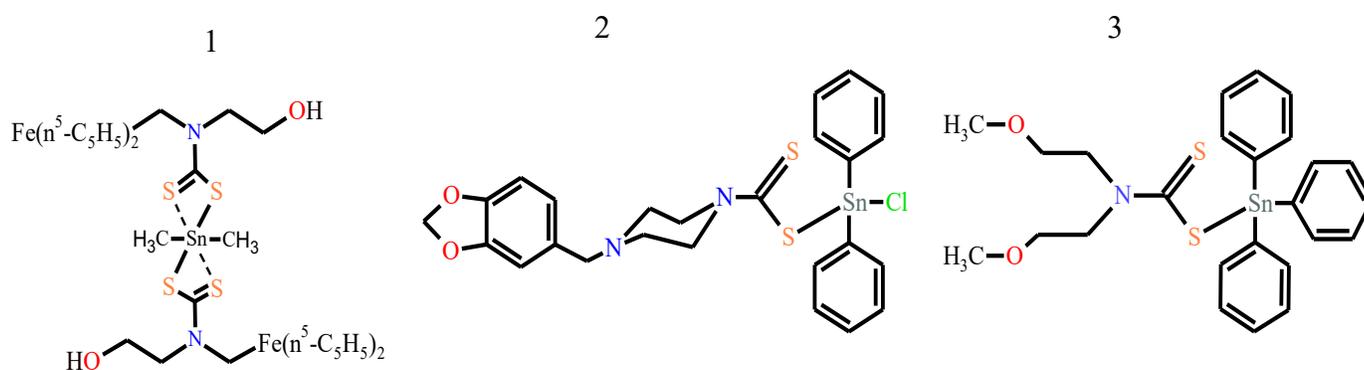


Figura 10.- Compuestos DTC de organoestaño: 1) [(FcCH₂EtOHdtc)SnPh₃],
2) [(C₃H₇O)₂NCS₂SnPh₃], 3) [(C₁₂H₁₆N₂O₂)NCS₂SnCl(Ph)₂].

La estructura 1 de la Figura 10 se confirmó por difracción de rayos X de monocristal, donde las moléculas vecinas están unidas a través de interacciones intermoleculares O-H---O, así como también interacciones débiles C-H-- π, C-H---S con distancias de 2.1, 2.7 y 2.8 Å (Figura 11).

²³ Husain, A., Nami, S. A., Siddiqi, K. S; *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2009**, 73, 89-95.

²⁴ Garg, B. S., Garg, R. K., Reddy, M. J., *Transit. Met. Chem.*, **1995**, 20, 97-99.

²⁵ Hassan, E. A., Zayed, S. E., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2014**, 189, 300-323.

²⁶ Anjaneyulu, Y., Rao, R. P., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1986**, 16, 257-272.

²⁷ Kumar, A., Singh, A., Yadav, R., Singh, S., Kociok-Köhn, G., Trivedi, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 471, 234-243.

²⁸ Shaheen F., Sirajuddin M., Ali S., Dyson P.J., Shah N.A., Tahir M.N., *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 856, 13-22.

²⁹ Awang N., Kamaludin N. F., Baba I., Chan K. M., Rajab N. F., Hamid A., *Orient. J. Chem.*, **2016**, 32, 101-107.

³⁰ Kamaludin, N.F., Ismail, N., Awang N., Mohamad R., *J. Appl. Pharm. Sci.*, **2019**, 9, 10-15.

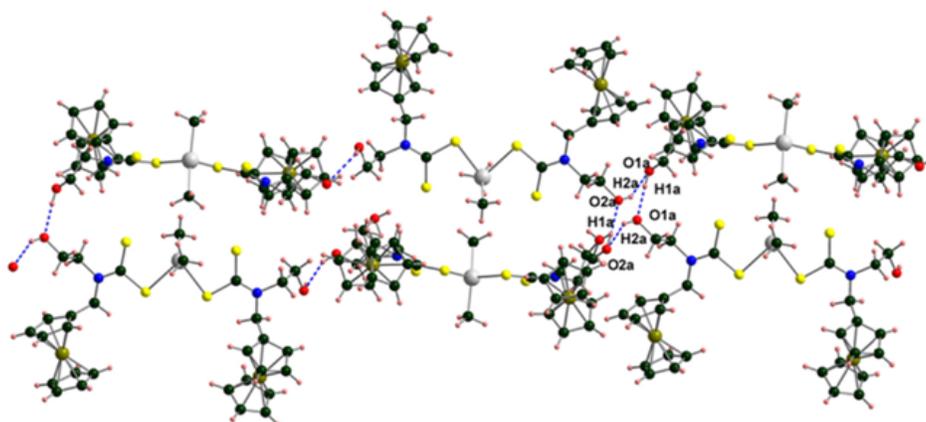


Figura 11.- Estructura de la red cristalina formado interacciones O-H---O, C-H-- π , C-H---S.²⁷

2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn de compuestos de organoestaño

Se han utilizado varios parámetros de RMN para la caracterización de los compuestos de organoestaño, que proporcionan una idea de la geometría del compuesto en solución a partir de parámetros como la constante de acoplamiento $^2J^{119\text{Sn},^1\text{H}}$ y el desplazamientos químico de ^{119}Sn .³¹

El análisis de las satélites RMN ^{119}Sn al observar el protón, en derivados de di- y trimetil estaño, ha reportado valores de $^2J^{119\text{Sn},^1\text{H}} = 59$ Hz para compuestos tetracoordinados, de 65 a 80 Hz para compuestos pentacoordinados, estos valores están asociados a ángulos C-Sn-C en: $\leq 112^\circ$ y $115\text{--}130^\circ$, respectivamente.³²

Por medio del desplazamiento químico se puede estimar el número de coordinación alrededor del estaño, por lo tanto, este parámetro proporciona información valiosa sobre la geometría de estos compuestos. Es conocido que el desplazamiento depende de las propiedades electrónicas y efecto estérico de grupos enlazados directamente (Figura 12), así como, la temperatura, el disolvente, la concentración, el pH, entre otros.³³

Los diferentes valores de desplazamiento en RMN de ^{119}Sn son evidencia de la forma en la que el átomo de Sn se encuentra coordinado, el intervalo asignado para estas frecuencias es: tetra-(+200 a -60 ppm), penta- (-90 a -190 ppm) y hexacoordinado (-210 a -400 ppm).³⁴ Los desplazamientos químicos en el intervalo de -700 a -800 ppm muestran una geometría de

³¹ Holeček, J., Nadvornik, M., Handlír, K., & Lyčka, A., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 241, 177-184.

³² Dakternieks, D., Zhu, H., Masi, D., Mealli, C., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3601-3606.

³³ Sedaghat, T., Goodarzi, K., *Main Gr. Chem.*, **2005**, 4, 121-126.

³⁴ Xue S., Yin, H., Wang Q., Wang D., *Heteroat. Chem.*, **2005**, 16, 271- 277.

coordinación heptacoordinado alrededor del centro de estaño. Esto se ha atribuido a un posible equilibrio químico entre la disposición octaédrica y bipiramidal pentagonal debido al enlace de ligante metálico intramolecular.

Los cambios en el desplazamiento químico son causados por la posible presencia de sustituyentes electronegativos y efectos de enlace $d\pi-\pi p$.³⁵ Con un grupo donante de electrones, el átomo de Sn se protege, lo que lleva a una disminución en el valor de desplazamiento químico. Se ha encontrado en la literatura que la presencia de un grupo que contiene pares de electrones libres o electrones π de enlaces múltiples, la señal de RMN de ^{119}Sn se encuentra más protegida, estos grupos presentan un efecto de retro-donación, debido a la habilidad donante de los electrones π hacia los orbital d vacante del átomo de Sn.

³⁵ Otera, J., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 57–61.

Tetraordinados

Pentacoordinados

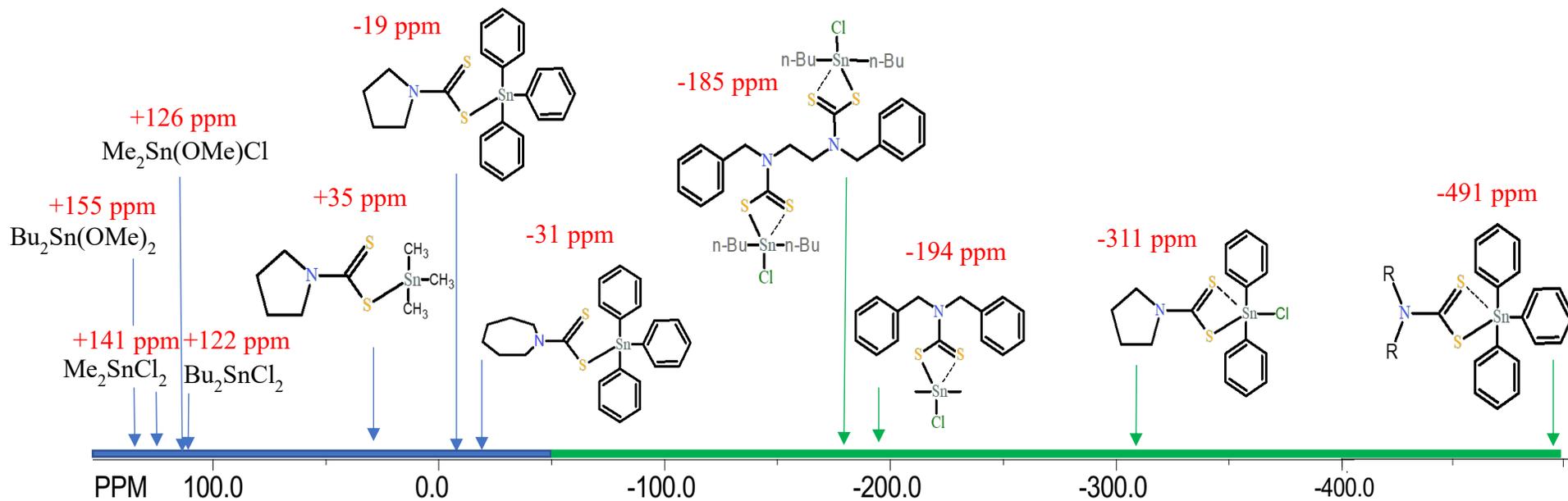


Figura 12.- Desplazamientos químicos de ^{119}Sn (CD_2Cl_2 , CDCl_3).^{21, 22, 32}

2.3.- Acidez de Lewis en compuestos de organoestaño

En los últimos años, se ha logrado cierta selectividad y una mejora en la fuerza de unión entre el ligante DTC y el centro metálico, ajustando la acidez de Lewis y a través de la variación electrónica de los sustituyentes alrededor del metal. En compuestos de organoestaño, el átomo de estaño presenta diferente acidez de Lewis, la cual es dependiente de los grupos enlazados. Algunos experimentos han demostraron, que tanto, el efecto electrónico como el impedimento estérico de los grupos coordinados influyen en la acidez de Lewis. Para estos compuestos, al emplear sustituyentes alquilo sobre el átomo de estaño se ha observado su acidez aumenta debido a la disponibilidad intrínseca de los orbitales que fácilmente actúan como un mejor aceptor para la formación de enlaces coordinativos, presentando una menor densidad electrónica sobre el átomo de estaño.

Adicionalmente, al considerar sustituyentes fenilos presentan varias características que pueden disminuir la acidez de Lewis por efectos estéricos o resonantes. Al considerar los efectos estéricos los orbitales aceptores del estaño están en una zona del espacio que no es accesible por los orbitales de la otra especie para interaccionar. Además, estos grupos presentan un efecto de retrodonación implicando un proceso con la donación de electrones del orbital π del ligante a un orbital d vacío del estaño.

El análisis de la acidez de Lewis en estos compuestos de coordinación ha proporcionado no solo un sistema de clasificación, sino que también ha servido como una herramienta para analizar la reactividad y estabilidad en estos sistemas.

2.4.- Estabilidad

La estabilidad generalmente significa que el compuesto existe en condiciones favorables (temperatura, humedad, pH) sin sufrir descomposición y tiene un período de vida media considerable. Para definir la estabilidad del compuesto en solución, se pueden utilizar dos aspectos diferentes como la estabilidad termodinámica y cinética,³⁶ que determinan su comportamiento en diferentes entornos en el medio de reacción.

³⁶ Irving, H, Williams, RJP., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192-3210.

Desde el punto de vista termodinámico, la estabilidad indica el estado de menor energía de un sistema con su entorno, de manera que permanecerá estable si cambian los factores externos.

La estabilidad cinética se ocupa de las velocidades de las reacciones químicas, los factores que influyen en la velocidad y la explicación de las velocidades en términos de los mecanismos de reacción en los procesos químicos. Se introduce la variable tiempo y se sigue la velocidad de cambio de concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo.

Existen factores importantes que afectan la velocidad de reacción como son: la concentración de los reactivos, temperatura y el uso de un catalizador. La mayoría de las reacciones químicas se aceleran por el aumento de la temperatura, generando que las moléculas de los reactivos adquieran mayor energía cinética, lo que ocasiona que se muevan más rápido y que sus colisiones sean más frecuentes y con mayor energía.

El uso de un catalizador aumenta la velocidad de una reacción sin sufrir ningún cambio químico permanente. El catalizador participa en una reacción química formando enlaces temporales con los reactivos y dan como resultado un intermediario, el cual tiene una existencia transitoria y se descompone para producir nuevos productos y la regeneración del catalizador.³⁷

2.5.- Estabilidad de DTC's en medio ácido

La mayoría de los ditiocarbamatos son inestables en medios ácidos y su descomposición muestra una cinética de primer orden, ya que depende prácticamente de la concentración de iones hidrógeno, esto se ha observado al utilizar agua como disolvente.³⁸

La propiedad más importante del fragmento ditiocarbamato es su protonación en medio ácido, seguido por su subsecuente descomposición en disulfuro de carbono y la amina protonada. La baja estabilidad de estos DTC en medio ácido³⁹ ha sido indicada como una limitación mayor al uso de estos compuestos en el área de la agricultura.

En la literatura se encuentran distintas propuestas para el mecanismo de descomposición del grupo DTC. Inicialmente, Chakrabarti⁴⁰ propone un mecanismo en el cual está relacionado con

³⁷ Eigen M., Wilkins R. G. *Adv. Clin. Chem.*, **1965**, 49, 55-80.

³⁸ Ewing, S. P., Lockshon, D., Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 3072-3084.

³⁹ Zahradnik, R., Zuman P., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **1959**, 24, 1132-1145.

⁴⁰ Aspila, K. I., Chakrabarti, C. L., Sastri, V. S., *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 945-946.

su forma ácida, representado por un intermediario inestable generando una amina y disulfuro de carbono, según la reacción (Figura 13):

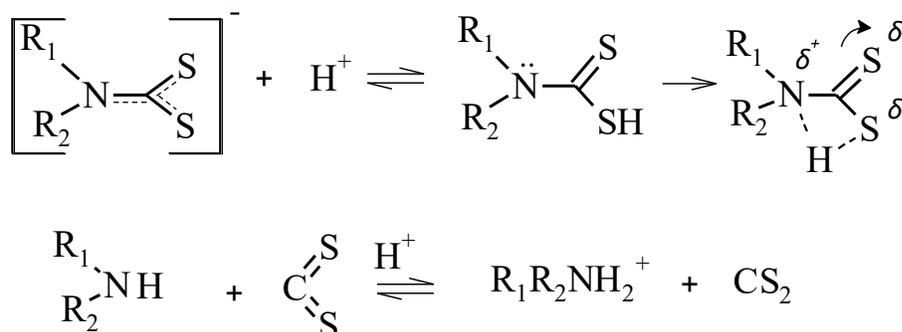


Figura 13.- Mecanismo de descomposición de sales de DTC's en medio ácido.

Posteriormente, Hulanick⁴¹ describe que el proceso de descomposición de los compuestos de DTC en ácido, comienza con la protonación del átomo de nitrógeno (Figura 14), donde el átomo de azufre tiene la carga formal negativa introduce densidad electrónica hacia el enlace C-S formando una carga positiva en el nitrógeno, rompiéndose el enlace C-N y de esta manera se tiene como producto la amina secundaria más disulfuro de carbono, asumiendo que hay más ácido, se protona finalmente la amina. Los autores proponen un intermediario inestable en medio ácido, el cual se da al protonarse el DTC. Posteriormente, debido a la densidad de carga positiva que se genera en el enlace N-C, la molécula se descompone.

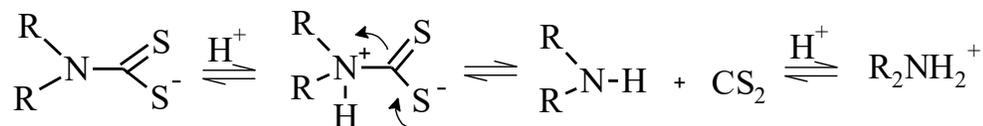


Figura 14.- Descomposición del grupo funcional DTC según Hulanick.

Finalmente, proponen un mecanismo de descomposición en medio ácido para carbamatos,⁴² ditiocarbamatos,⁴³ monotiocarbamatos,³⁸ así como derivados de aminas secundarias cíclicas, que dependen en gran medida de la estructura y el pK_a del ácido. Para los ditiocarbamatos

⁴¹ Hulanick, A., *Talanta*, **1967**, 14,1371- 1392.

⁴² a) Caplow, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6795–6803. b) Johnson, S. L.; Morrison, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1323– 1334.

⁴³ Humeres, E., Debacher, N. A., Sierra, M., Franco, J. D., Schutz, A., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1598–1603.

derivados de alquil y aril aminas en medio ácido, la reacción procede a través de diferentes mecanismos. Si el pK_a del ácido es **bajo**, la velocidad de descomposición es rápida y si el pK_a es **alto**, la velocidad de descomposición es lenta, mostrando diferentes características de estabilidad.

Dependiendo del valor de pK_a se determina la velocidad de protonación del nitrógeno o la ruptura del enlace C-N. Donde se observa que la reacción ocurre a través de un intermediario zwitteriónico así como una transferencia intramolecular del átomo de hidrógeno en el ditiocarbamato ácido, un paso que ocurre de manera concertada con el rompimiento del enlace N-C (Figura 15).

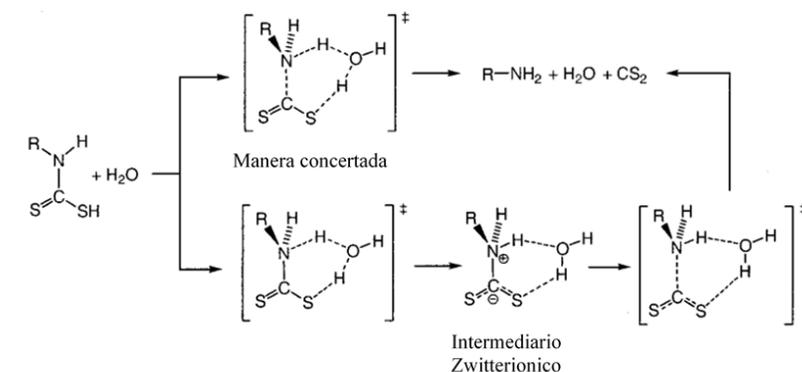


Figura 15.- Formación del intermediario Zwitteriónico S-H.⁴⁵

La descomposición de los ditiocarbamatos en solución ácida se ha estudiado mediante los siguientes métodos: 1) por un estudio computacional,⁴⁴ el cual propone una transferencia intramolecular del hidrógeno, la cual ocurre con una torsión del grupo CS que inhibe la resonancia del grupo tiocarbámico, haciendo al nitrógeno más básico, por lo tanto, favoreciendo la transferencia del protón, 2) polarográfico⁴⁵ midiendo la disminución de la onda anódica, 3) midiendo la absorbancia⁴⁶ del grupo ditiocarbamato (registrando los espectros a diferentes valores de pH, donde los resultados indican que la forma ácida tiene una menor absorptividad que su forma básica).

2.6.- Estabilidad de DTC's de organoestaño (IV) en diversos disolventes

⁴⁴ García, J. I., Humeres, E., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9, 2755-2761.

⁴⁵ Zahrandnik R., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **1956**, 21, 1111.

⁴⁶ Cavalheiro, É. T., Chierice, G. O., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1997**, 8, 53-57.

Algunos compuestos son estables, pero tan pronto se introducen en una solución acuosa se descomponen.⁴⁷ En la formación de un compuesto de coordinación existe la competencia entre la interacción del ligante y el disolvente por los sitios de coordinación del centro metálico.⁴⁸ Una de las suposiciones que se hacen generalmente en la química de coordinación es que algunos aniones o moléculas de disolvente interactúan o pertenecen a la segunda esfera de coordinación del metal, es decir, no están directamente unidos al centro metálico, además, también es frecuente encontrar los supuestos contra aniones o moléculas de disolvente coordinadas directamente con el centro metálico del compuesto.⁴⁹

La naturaleza del disolvente juega un papel crítico en la estabilización del proceso de complejación. Las interacciones disolvente-soluto se dan a partir de interacciones donador-aceptor tipo Lewis.⁴⁷ De hecho, la mayoría de los disolventes habituales son donadores de electrones y, por lo tanto, son muy importantes en los procesos de coordinación. Cuando un aceptor (ion metálico) se disuelve o se solvata, se puede considerar una interacción donador-aceptor, dependiendo de lo duro-blando del disolvente y el metal. Posteriormente, se producirá el intercambio de ligante, en el que el disolvente será reemplazado por el ligante con una capacidad de coordinación más fuerte, lo que dará como resultado un compuesto más estable.⁵⁰ Ejemplos de estos disolventes orgánicos, como metanol (MeOH), etanol (EtOH), benceno, acetonitrilo (MeCN), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA) y piridina (py).

En la literatura han investigado este efecto por distintos métodos analíticos, como por ejemplo espectroscopia de UV-vis, Infrarrojo, RMN, etc., donde la posición de sus bandas o señales espectrales cambian apreciablemente debido al efecto del disolvente.⁵¹ Por RMN sabemos que el desplazamiento químico de un núcleo se ve afectado por los electrones vecinos a través de efectos de protección y desprotección. Estos electrones incluyen no solo aquellos en la misma molécula, sino también con moléculas de disolvente circundantes que interactúan entre sí.

⁴⁷ Singh, J., Nanda Srivastav, A., Singh, N., Singh, A., *intechopen*, **2019**, 90183.

⁴⁸ Ahrlund, S., Björk, N. O., *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, 16, 115-127.

⁴⁹ Ruiz-Martínez A., Casanova D., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 6567-6581.

⁵⁰ a) Funahashi, S., Inada Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 1901–1925. b) Li C. P., Du M., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5958–5972.

⁵¹ Burger, K., **2012**, *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents*, New York, USA, Elsevier.

En disolventes no polares, como los hidrocarburos, solo existen interacciones débiles (van der Waals o fuerzas de London) entre el compuesto y el disolvente, ejerciendo un efecto mínimo en el desplazamiento químico. Sin embargo, si el disolvente es polar (acetona, acetonitrilo, cloroformo, dimetilsulfóxido y metanol), existen interacciones dipolares más fuertes con la molécula y como resultado un mayor cambio en el desplazamiento químico.⁵² Por esta razón, la elección del disolvente en la preparación de muestras para las mediciones de RMN puede afectar el valor del desplazamiento químico del núcleo observado.

Un estudio de la selectividad en distintos medios fue analizado por M. Gielen⁵³ en 1972 para compuestos de organoestaño disueltos en un disolvente polar prótico como metanol y ácido acético.⁵⁴ El disolvente presenta un proceso de solvatación, donde moléculas de disolvente interaccionan con el átomo de estaño, generando un posible efecto sobre el desplazamiento químico de RMN de ^{119}Sn . El resultado final considera un compuesto pentacoordinado con una geometría bipiramidal trigonal, con una molécula de disolvente y un grupo ciclopropilo en posición apical, Figura 16.

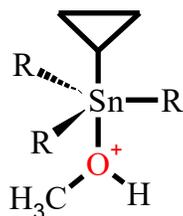


Figura 16.- Proceso de solvatación en metanol.

En ditiocarbamatos del tipo LSnR_2Cl (L=ligante DTC), se ha argumentado que existe un cambio de geometría debido al intercambio de las posiciones de los átomos de azufre, el cual puede ser explicado mediante varias pseudorrotaciones sucesivas de Berry o mediante un mecanismo de giro que involucre el cambio a una geometría piramidal cuadrada (Figura 17).^{38,53}

⁵² Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, 2009, Introduction to spectroscopy, Belmont, CA, USA, Brooks/Cole.

⁵³ Gielen, M., Baekelmans, P., Nasielski, J, *Organomet. Chem.*, **1972**, 34, 329-339.

⁵⁴ a) Whitesides G. M., Boschetto D. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1529-1531. b) Brown, H. C., Lane, C. F., *Chem. Commun.*, **1971**, 521-522.

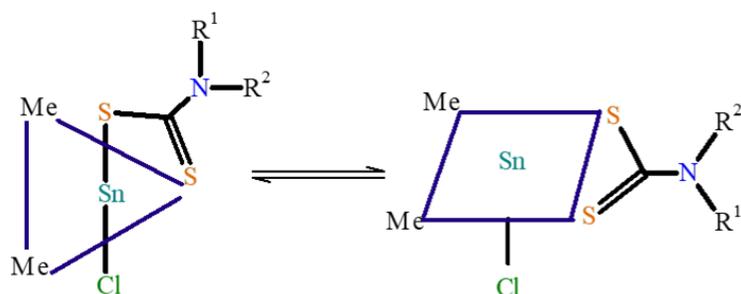


Figura 17.- Conversión de geometría bipirámide trigonal a piramidal cuadrada.

Donde la configuración preferente es aquella en que los dos grupos metilo (CH_3) están en posiciones ecuatoriales y el cloruro (Cl^-) está en posición apical (Figura 18),⁵⁵ favoreciendo la interacción estaño-metanol, evitando así las repulsiones que pudieran surgir por parte del cloro.

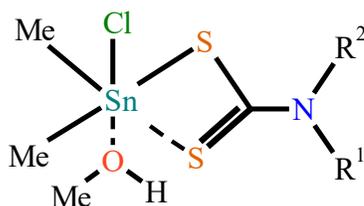


Figura 18.- Solvatación del DTC de organoestaño en metanol.

Dando como resultado un proceso de solvatación por parte del metanol que explicaría el efecto de protección que experimenta el estaño por RMN.

Se ha analizado la estabilidad de carboxilatos de organoestaño por efecto de disolventes coordinantes como $\text{DMSO-}d_6$ y no coordinantes como CDCl_3 . En CDCl_3 el δ de ^{119}Sn se observó a +117 ppm, lo cual es típico de una disposición tetracoordinada (Figura 19 A), pero en DMSO, se observó la señal de RMN ^{119}Sn a -13.4 ppm (Figura 19 B). De acuerdo con lo observado para sistemas similares, este cambio considerable en el desplazamiento químico sugiere una pentacoordinación del estaño en solución, que podría originarse a partir de una interacción con el disolvente (DMSO), como lo observado por difracción de rayos X.

⁵⁵ Honda, M., Komura, M., Kawasaki, Y., Tanaka, T., Okawara, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 3231-3237.

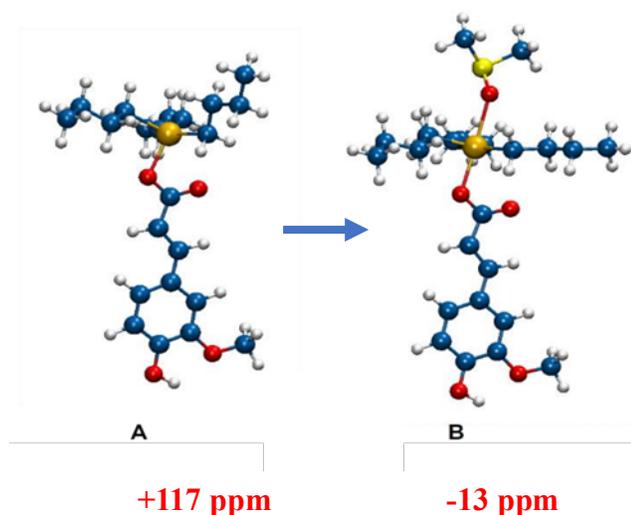


Figura 19.- Compuesto carboxilato de organoestaño en CDCl_3 y DMSO.⁵⁶

De la misma manera (Figura 20), los datos de RMN de ^{119}Sn en CDCl_3 para una serie de compuestos de organoestaño muestran una sola señal en +140, +114 y -108 ppm para los derivados de trimetilestaño, tributilestaño y trifenilestaño, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con una tetracoordinación alrededor del átomo de estaño, sin embargo, el desplazamiento de ^{119}Sn en $\text{DMSO}-d_6$ muestra la interacción del disolvente a través del oxígeno al átomo de Sn, presentando desplazamientos químicos en -123, -68 y -174 ppm para los tres derivados, que igualmente se confirma una pentacoordinación por estudios de difracción de rayos x.

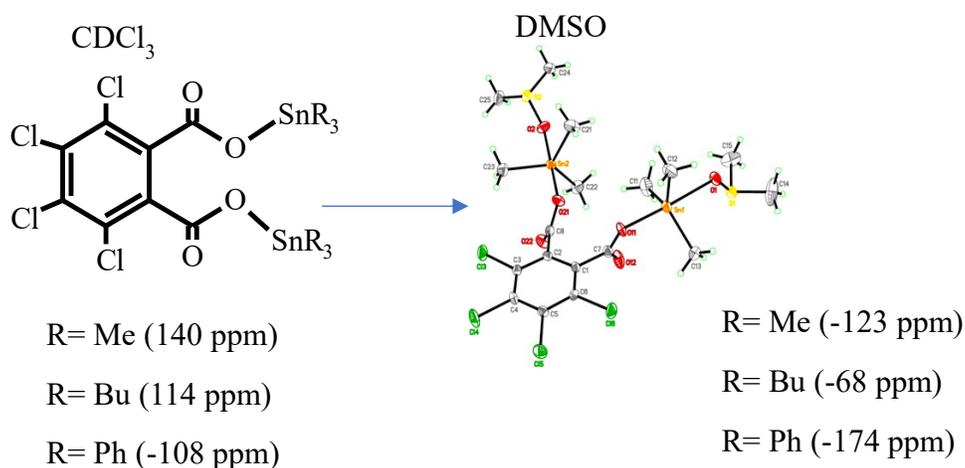


Figura 20.- Dicarboxilato de triorganoestaño $(\text{SnR}_3)_2(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{Cl}_4$ en CDCl_3 y DMSO.⁵⁷

⁵⁶ Pellerito, C., Emanuele, S., Ferrante, F., Celesia, A., Giuliano, M., Fiore, T., *J. Inorg. Biochem.*, **2020**, 205, 110999.

⁵⁷ Rauf, M. K., Saeed, M. A., Bolte, M., Badshah, A., Mirza, B. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3043–3048.

Hunter y Reeves⁵⁸ señalan para los haluros de trimetilestaño en disolventes no polares como benceno y tetracloruro de carbono presentan un efecto mínimo sobre los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn. La falta de grandes cambios en el desplazamiento químico en estos disolventes indica que (a) el compuesto no se descompone con el disolvente, y (b) no existen interacciones entre el compuesto y el disolvente en estos haluros de trimetilestaño. En cambio, para los disolventes coordinantes polares como dimetilsulfóxido puede producir grandes variaciones en el desplazamiento químico de ¹¹⁹Sn. Algunos resultados de los diferentes compuestos de organoestaño utilizando diversos disolventes se muestran en la Tabla 1.⁵⁹

Tabla 1.- Compuestos di- y triorganoestaño (IV) en disolventes polares y no polares.

Compuesto	Disolvente	$\delta^{119}\text{Sn}$	# coordinación
Bu ₂ SnCl ₂	CDCl ₃	+126	4
	hmpa	-222	6
Bu ₂ Sn(OMe) ₂	CDCl ₃	+155	4
	hmpa	-186	5-6
Me ₂ SnCl ₂	C ₆ D ₆	+134	4
	CCl ₄	+141	4
	CD ₂ Cl ₂	+126	4
	Me ₂ CO	+36	4
Me ₃ SnOH	CDCl ₃	+76	4
	MeOH	-51	5
	CD ₂ Cl ₂	+118	4
	DMSO	-67	5
Ph ₂ SnSCH ₂ CH ₂ S	CD ₂ Cl ₂	+78	4
	DMSO	-67	5

hmpa: hexametilfosforamida, PhH: benceno, Me₂CO: acetona, CCl₄: tetracloruro de carbono, DMSO: dimetilsulfóxido

2.7.- Estabilidad de DTC's frente a aniones y aminas

Por otro lado, en el grupo de investigación de química inorgánica y supramolecular realizaron un estudio con ditiocarbamato de clorodifenilestaño (IV) como receptores para aniones y aminas. Inicialmente, se estudió la estabilidad de estos compuestos en presencia de aniones relevantes como acetato, dicarboxilatos, dihidrogenofosfato, hidrosulfato y haluros en acetonitrilo (Figura 21).

⁵⁸ Hunter, B. K., Reeves, L. W., Can., *J. Chem.*, **1968**, 46, 1399-1414.

⁵⁹ a) Holčěk, J., Nadvorník, M., Handlír, K., Lyčka, A., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 315, 299-308. b) Tupčiauskas, A. P., Sergejev, N. M., Ustynyuk, Y. A., *Org. Magn. Reson.*, **1971**, 3, 655-659.

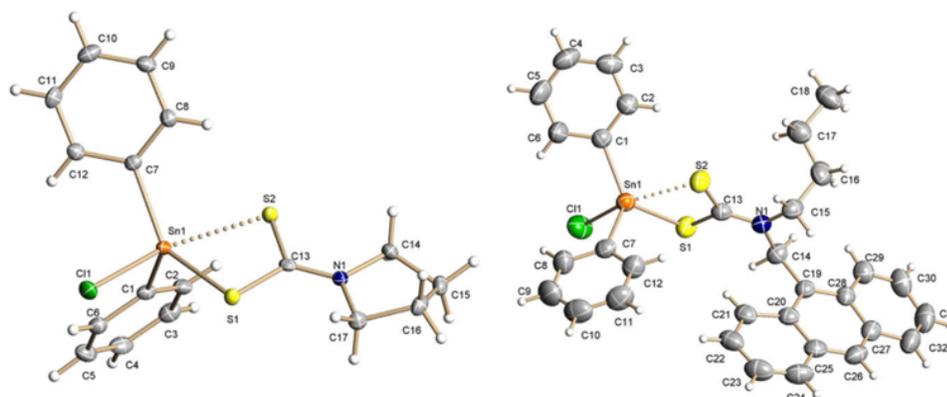


Figura 21.- Estructura molecular de los compuestos analizados en presencia de aniones.⁶⁰

Estos compuestos, en presencia de aniones donadores como acetato, dicarboxilatos, dihidrogenofosfatos y fluoruro, intercambian fácilmente su ligante, desplazando primero el átomo de cloro, seguido por el grupo ditiocarbamato bajo el exceso del anión (Figura 22). También, se observó que el intercambio del grupo ditiocarbamato en estos compuestos depende directamente de la naturaleza del anión, y su afinidad relativa.

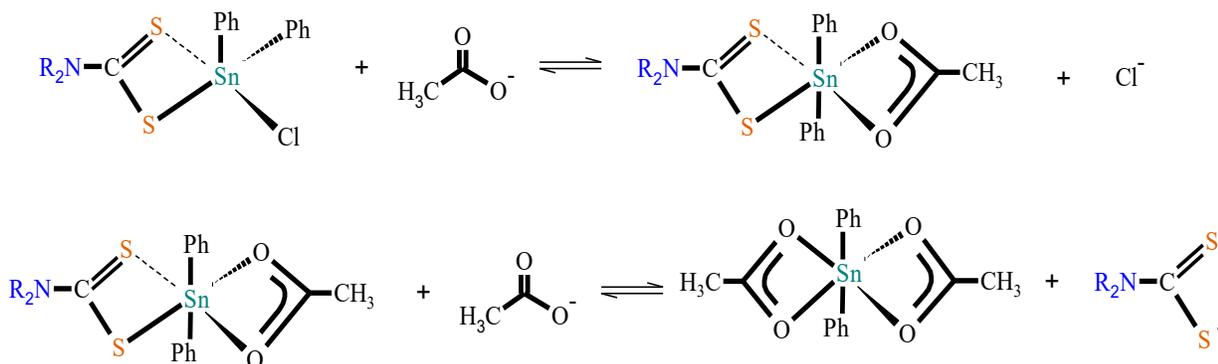


Figura 22.- Sustitución del ligante DTC en presencia del anión.

Incluso se han estudiado los ditiocarbamato de clorodifenilestano (IV) como receptores para aminas neutras en acetonitrilo por medio de espectroscopía UV-vis y RMN de ^1H , ^{119}Sn . Estas moléculas fueron capaces de interactuar con aminas alifáticas y aminas aromáticas actuando como moléculas huésped.⁶¹

⁶⁰ Fuentes Martínez, J. P., Toledo Martínez, I., Román Bravo, P., García, P. G., Godoy-Alcántar, C., López-Cardoso, M., Morales-Rojas, H., *Polyhedron*, **2009**, 18, 3953–3966.

⁶¹ Castrejón-Antúnez, Á. Y., Mendoza-Mendoza, M., Olea-López, D. I., Medrano, F., Tlahuext, H., Guerrero-Álvarez, J., Vargas-Pineda G., Godoy-Alcantar, C., *Polyhedron*, **2016**, 111, 132-142.

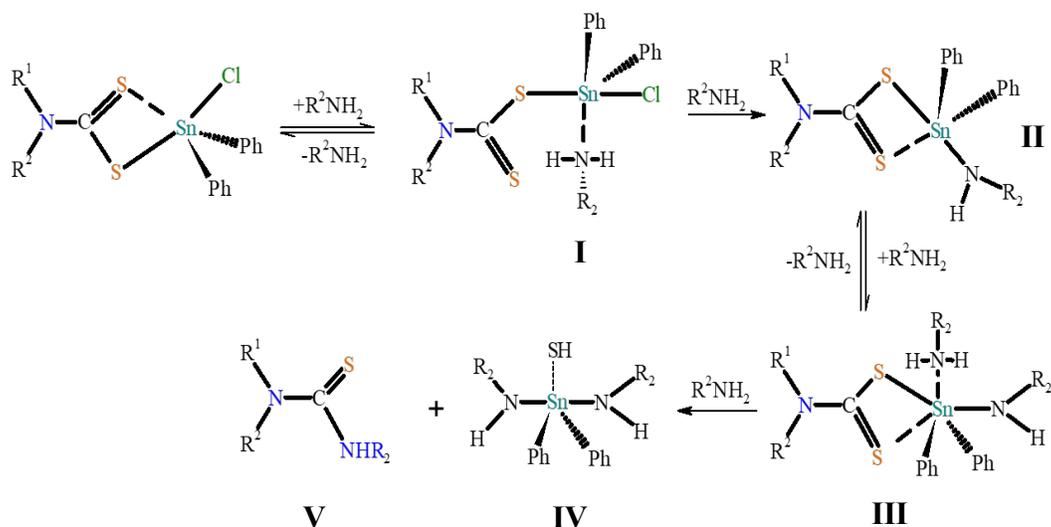


Figura 23.- Sustitución del ligante en presencia de aminas (n-butilamina).

La adición de un equivalente de n-butilamina al ditiocarbamato de estaño (IV) da como resultado la especie I (Figura 23), teniendo la amina coordinada al centro metálico, seguido por el intercambio del átomo del Cl⁻ y una desprotonación de la amina para formar la especie II. Mientras que con la adición de un segundo equivalente cambia la coordinación del estaño de penta a hexacoordinado para formar el compuesto III, el cual opta por un arreglo *cis* para los grupos fenilo, un proceso similar ha sido reportado para la reacción de aminas primarias para los ditiocarbamatos de zinc.⁶²

2.8.- Análisis de compuestos de organoestaño (IV) en medio ácido.

Es conocido en la literatura que las condiciones ácidas presentan una influencia significativa en las estructuras metálicas basadas en compuestos orgánicos e inorgánicos.⁶³ Ajustando el valor del pH no solo conduce a cambios estructurales en arquitecturas inorgánicas,⁶⁴ sino también lleva a cabo la protonación del ligante,⁶⁵ que pueden afectar directamente a la naturaleza química y física de estos compuestos.⁶⁶

⁶² Dirksen, A., Nieuwenhuizen, P.J., Hoogenraad, M., Hassnoot, J.G., Reedijk, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 79, 1074-1083.

⁶³ Fox, O. D., Dalley, N. K., Harrison, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7111-7112.

⁶⁴ a) Liu, T. B., Imber, B., Diemann, E., Liu, G., Cokleski, K., Li, H. L., Chen, Z., Müller, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15914-15920; b) Yang, H. X., Gao, S. Y., Lu, J., Xu, B., Lin, J. X., Cao, R., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 736-744.

⁶⁵ Okamura, T. I., Fujisawa, J., Ishihara, T., *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 1901-1912.

⁶⁶ a) Sun D., Wei Z. H., Yang C. F., Wang D. F., Zhang N., Huang R. B., Zheng L. S., *Cryst Eng Comm.*, **2011**, 13, 1591-1601; b) Liu H. Y., Wu H., Yang J., Liu Y. Y., Liu B., Liu Y. Y., Ma J. F., *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 2920-2927.

Para una serie de dicarboxilatos de organoestaño se analizó la estabilidad en medio ácido por medio de RMN de ^{119}Sn , como se muestra en la Figura 24. Se analizó también la evolución de las especies respecto al tiempo en el mismo medio.

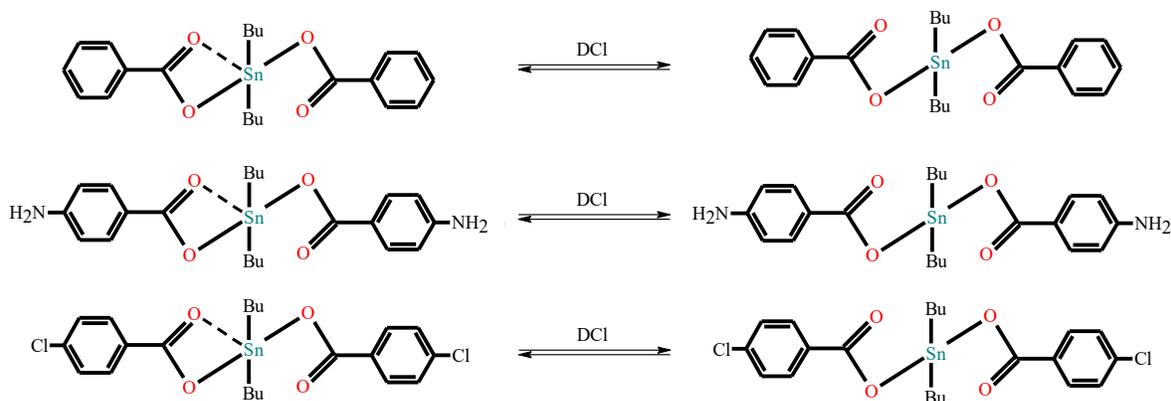


Figura 24.- Análisis de RMN para dicarboxilatos de organoestaño en DCl (CDCl_3).

Inicialmente, para el compuesto sin sustituyente en posición *para* sobre el anillo aromático se observa una señal de ^{119}Sn en -149 ppm que pertenece al compuesto pentacoordinado; al agregar 1.5 equivalentes de ácido se observa una señal adicional en -30 ppm con proporciones 80:20 respectivamente perteneciente a una especie tetraordinada. Posteriormente a las dos horas (T_2) sus proporciones cambian a 50:50 y finalmente cuatro horas (T_4) se observó que las proporciones no cambiaron con respecto a T_2 (50:50). Determinando que se llega a un equilibrio después de dos horas entre las especies tetra y pentacoordinada.

El mismo análisis se realizó para el compuesto con un grupo NH_2 en posición *para* con el fin de determinar la influencia del grupo electrodonador sobre la estabilidad del sistema (a la misma concentración de ácido). Observando proporciones 10:90 favorable al sistema pentacoordinado, llegando al equilibrio posterior a las dos horas.⁶⁷

Ahora bien, cuando se tiene un grupo electroattractor como el cloro, se observa que al agregar 1.5 equivalentes de ácido, las proporciones son 80:20, favorables para la especie tetraordinada, esta proporción no cambia en el transcurso del tiempo.

⁶⁷ Martínez-García, J. C., Montes-Tolentino, P., Hernández-Ahuactzi, I. F., Godoy-Alcantar, C., Ariza-Castolo, A., Guerrero-Álvarez, J. A., *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1209, 127915.

Para los tres compuestos dicarboxilato de estaño se demuestra que con 1.5 eq. de DCl se generan dos productos, donde el control cinético de la reacción prevalece ($T_0=0$ h), y el principal producto de la reacción es el tetracoordinado. En este punto la energía de activación es baja y, por lo tanto, la velocidad de reacción es rápida. Posterior a las 2 horas ($T_2=2$ h), para el derivado con el grupo NH_2 el producto favorecido es la especie pentacoordinada, mientras que para el derivado de cloro después de dos horas, el producto cinético sigue siendo el favorecido (especie tetracoordinada). En el caso del dicarboxilato de estaño sin sustituyente en *para*, se observa que se generan productos termodinámicos y cinéticos posteriores a las 2 horas en la misma proporción. Esto hace que la influencia de la acidez sobre el estaño tenga una diferencia en la estabilidad, presentando un control cinético o termodinámico en la reacción.

Para estos compuestos, la única opción para la protonación en DCl está en los átomos de oxígenos de los grupos carboxilato, pero en presencia de grupos amino o cloruro pueden entrar en competencia. El análisis muestra que la interacción del protón es lábil y que los sistemas están en equilibrio entre especies penta- y tetracoordinada.

Entre los estudios más interesantes en ditiocarbamatos de estaño, sobresale el análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos penta- y hexacoordinados en medio ácido realizado mediante RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn y UV-Vis utilizando CDCl_3 como disolvente.

Se observó que los sistemas hexacoordinados, se descomponen en HCl ($T_1=0.5$, $T_2=1$ equiv. de HCl) dando origen a un compuesto pentacoordinado y DTC ácido (Figura 25). Además, con la adición de una base ($T_3=1$ equiv. de KOH) se determinó que el proceso es reversible.⁶⁸

⁶⁸ 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.

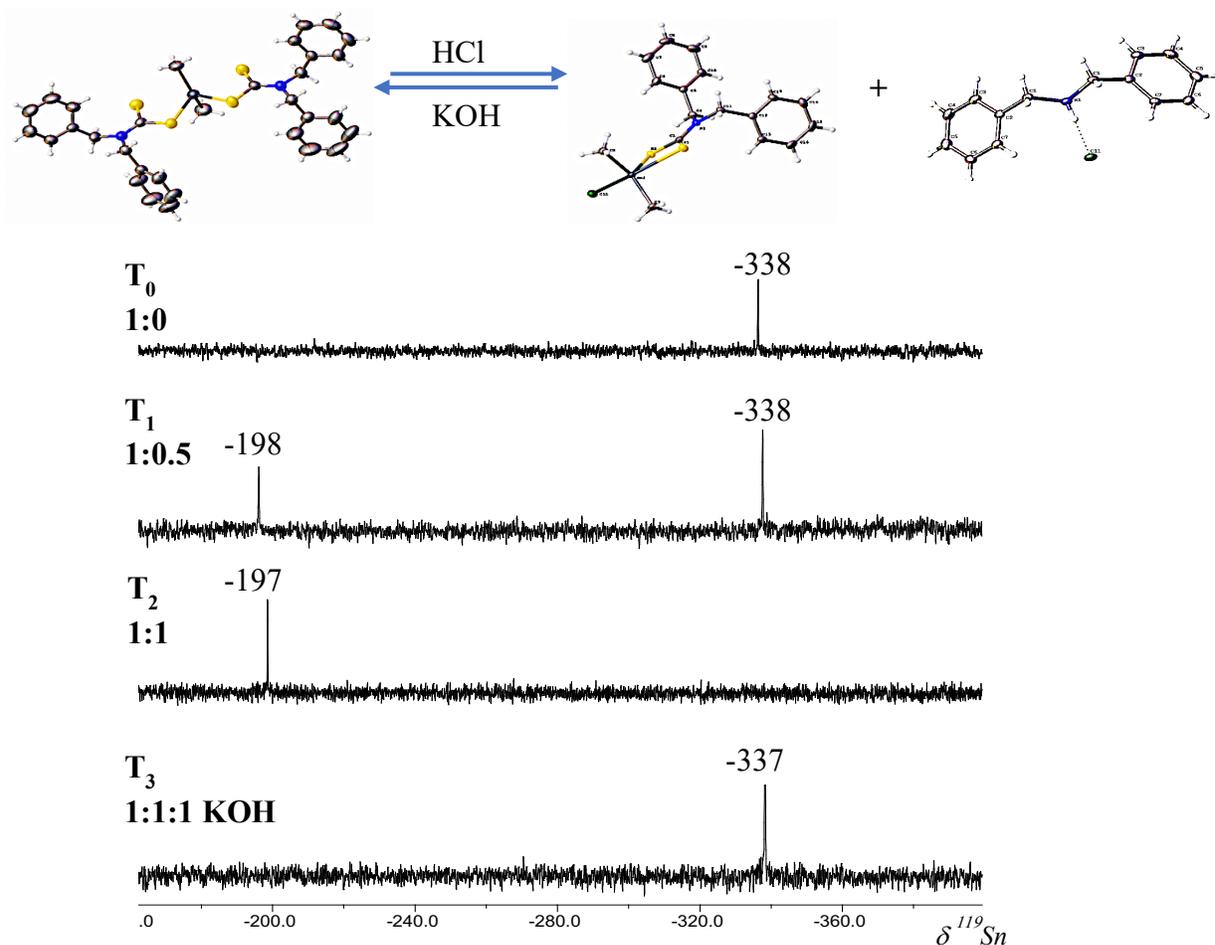


Figura 25.- Análisis de estabilidad por RMN de ^{119}Sn (HCl) para compuestos DTC's hexacoordinados (CDCl_3 , 186 MHz).

En la serie de espectros de RMN de ^{119}Sn (Figura 25) se observó al inicio de la titulación una señal en -338 ppm correspondiente a un estaño hexacoordinado. Tras la adición de medio equivalente de ácido clorhídrico (HCl) aparece una segunda señal en -198 ppm perteneciente a un estaño pentacoordinado. Con la adición de otro medio equivalente de ácido, se observa solamente una señal perteneciente al compuesto pentacoordinado en -197 ppm. Al agregar un equivalente de base (KOH) se observó nuevamente solo la señal en -337 ppm, por lo que se deduce el compuesto hexacoordinado de partida se regenera (reacción reversible).

En nuestro grupo de investigación también se ha analizado la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño pentacoordinados en medio ácido utilizando CDCl_3 como disolvente, mostrando que estos son estables hasta los 10 días (Figura 26).^{69,70}

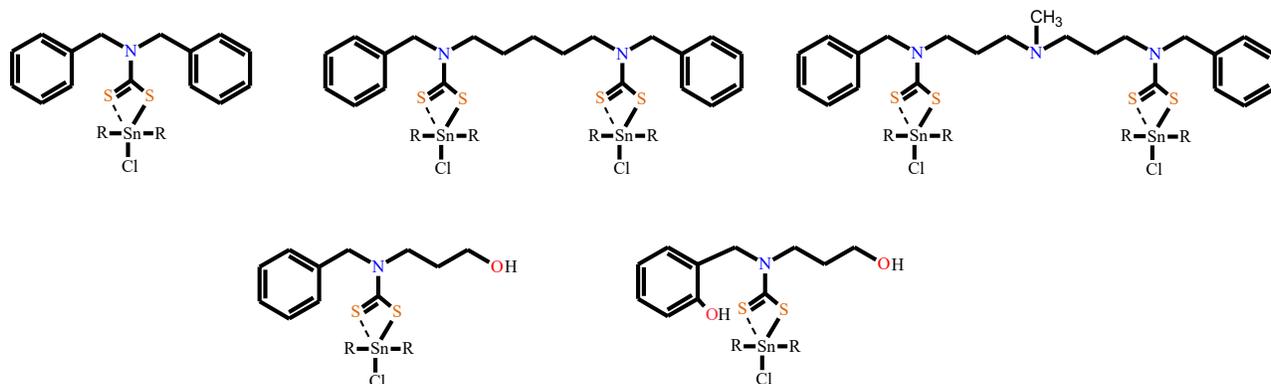


Figura 26.-Serie de compuestos pentacoordinados de estaño analizados en medio ácido en CDCl_3 .

Al analizar el espectro de RMN de ^{119}Sn (Figura 27), solo existe una ligera protección al agregar el ácido, por lo que, el sistema sigue siendo pentacoordinado posterior a 10 días después y estable a estas condiciones.

⁶⁹ 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.

⁷⁰ Rojano Molina José Ángel. (2020), Síntesis y análisis de la estabilidad de aminoalcoholes coordinados con estaño (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos.

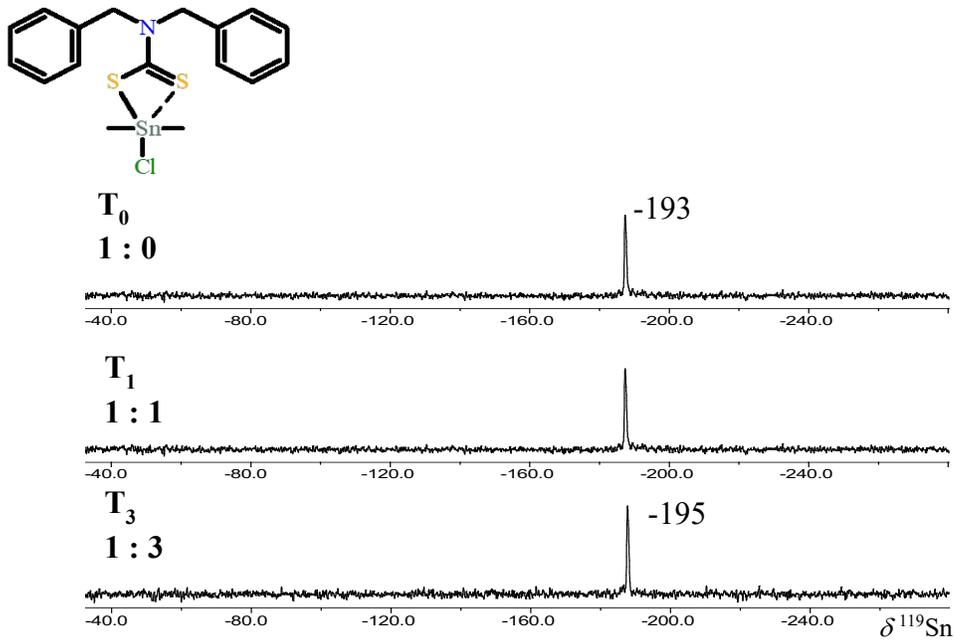


Figura 27.- Espectro de RMN de ^{119}Sn en HCl del compuesto de organoestaño (CDCl_3 , 186 MHz).

3.- JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, existe un interés en explorar todas las características y propiedades de los ditiocarbamatos de organoestaño, con el objetivo de encontrar una mejor utilidad y manejo de estos compuestos. Además, debido a la alta demanda y al extenso uso en las diversas áreas de la química, se considera de gran interés investigar la estabilidad de estos compuestos.

Es importante conocer la estabilidad de los compuestos en la evaluación de sus propiedades farmacéuticas, la actividad y la selectividad durante la síntesis de fármacos. Este análisis es indispensable en el proceso de desarrollo y aprobación de fármacos, ya que determinan la seguridad, su vida útil y condiciones de almacenamiento. Cuando los compuestos están en un medio de reacción inadecuado, se descomponen, por lo tanto, es muy importante comprender las condiciones que modifican la estabilidad de los compuestos para asegurar su funcionalidad, debido a que se puede alterar la eficacia de un medicamento y conducir a reacciones indeseables.

Es conocido que los compuestos de diorganoestaño son comúnmente utilizados en farmacología, agricultura, biología, catálisis entre otros, debido a que generan una amplia gama de estructuras moleculares que poseen interesantes propiedades de coordinación y estabilidad, impulsando una gran variedad de aplicaciones. Estos compuestos deben su utilidad y funcionalidad a los fragmentos de organoestaño (IV) y ligantes DTC presentes dentro de la molécula. Con anterioridad se han reportado pocos DTC de organoestaño utilizando aminoalcoholes con fragmentos éter e hidroxilo lo cuales presentan buena solubilidad en disolventes acuosos, además de que son capaces de formar interacciones por puentes de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo que pueden estabilizar a la molécula en solución. Igualmente, estos fragmentos tienen el propósito de mejorar la estabilidad teniendo más sitios de protonación que impidan o demore su descomposición en medio ácido.

Para determinar la influencia del ácido en DTC de estaño, en este proyecto de investigación se decidió utilizar el DCI, debido a que es un ácido fuerte capaz de protonar una base débil, y el anión cloruro es una base conjugada débil poco capaz de coordinarse al átomo de estaño en estas condiciones.

4.- HIPÓTESIS

Generalmente los compuestos de cloro-ditiocarbamato de diorganoestaño (IV) son poco solubles en disolventes polares, ésta limitante hace difícil su estudio de estabilidad en solución, por lo que sí, se consideran grupos polares como éter e hidroxilo en los sustituyentes de la periferia, estos grupos pudieran permitir que su solubilidad aumente en disolventes polares próticos, debido a que se favorecerán las interacciones por puente de hidrógeno con estos disolventes, y por lo tanto, sería posible estudiar su estabilidad en solución por diversas técnicas. Además de que estos grupos ayuden en un aumento de la solubilidad en solventes polares próticos, también es posible que puedan ayudar en la estabilidad en medio ácido al tener más sitios ligeramente básicos. Asimismo, sí se utiliza un ácido fuerte como HCl sería posible protonar los oxígenos del fragmento éter e hidroxilo a pesar de ser sitios débilmente básicos, existiendo la posibilidad de generar sistemas de diferentes características.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado el comportamiento de ciertos cloro-ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) en medio ácido por RMN en CD_3Cl como disolvente, determinando que estos compuestos son estables en un exceso de ácido hasta por 10 días, tal vez, por la débil ionización del ácido en este disolvente poco polar. Por lo que, sí en los nuevos compuestos ditiocarbamatos considerados logramos aumentar la solubilidad en un disolvente polar prótico como CD_3OD , esto resulte en una mejora en proceso de solvatación por parte del metanol y al mismo tiempo una mejor ionización del ácido, generando un posible aumento entre las interacciones del compuesto, el metanol y el ácido ionizado y, por lo tanto, lograr condiciones adecuadas para el estudio de su estabilidad en solución.

5.- OBJETIVO GENERAL

El principal objetivo de este proyecto es diseñar, sintetizar y analizar diferentes sistemas de DTC con heteroátomos de oxígeno en el grupo espaciador, con el fin de mejorar la solubilidad de estos compuestos en disolventes polares para posteriormente analizar su estabilidad en condiciones ácidas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y caracterizar los aminoalcoholes derivados de bencilamina con 2-(2-aminoetoxi) etanol, 3-aminopropanol y 5-aminopentanol.
- Establecer las condiciones de reacción para la síntesis de los compuestos de organoestaño (IV), empleando como precursores los dicloruros de organoestaño R_2SnCl_2 (R=Me, Bu y Ph).
- Caracterizar los ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) por diferentes métodos analíticos: espectrometría de masas (FAB⁺), espectroscopía de IR, RMN (¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn, así como espectros en 2D COSY, HSQC).
- Determinar la estabilidad de los compuestos en ácido clorhídrico utilizando experimentos de RMN de ¹H, ¹¹⁹Sn y UV-visible empleando un disolvente polar **protico** (CD₃OD) y **aprotico** (CDCl₃).
- Estudiar los efectos de los disolventes en medio ácido.
- Determinar las especies que puedan estar presente posterior a la titulación utilizando experimentos de RMN de ¹H, ¹¹⁹Sn, ¹³C, 2D (HMBC), DOSY, infrarrojo y masas.

6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.- Síntesis y Caracterización de aminoalcoholes

Durante el desarrollo del proyecto se sintetizaron diversos aminoalcoholes y aminas mediante una reacción de condensación utilizando metanol como agente azeótropo,⁷¹ los reactivos de partida fueron: aminoalcoholes primarios (3-aminopropan-1-ol, 5-aminopentan-1-ol, 2-(2-aminoetoxy) etanol) y bencilamina, los cuales reaccionaron con benzaldehído, para generar las aminas secundarias correspondientes. La reacción se deja durante 8 horas a reflujo, eliminando el agua de la reacción mediante una trampa Dean-Stark para posteriormente llevar a cabo la reducción con borohidruro de sodio (Figura 28).⁷² Finalmente, se extrae el compuesto con diclorometano, por último, se evaporó el disolvente para obtener aminoalcoholes secundarios de color amarillo con rendimientos del 90 % (Tabla 2).

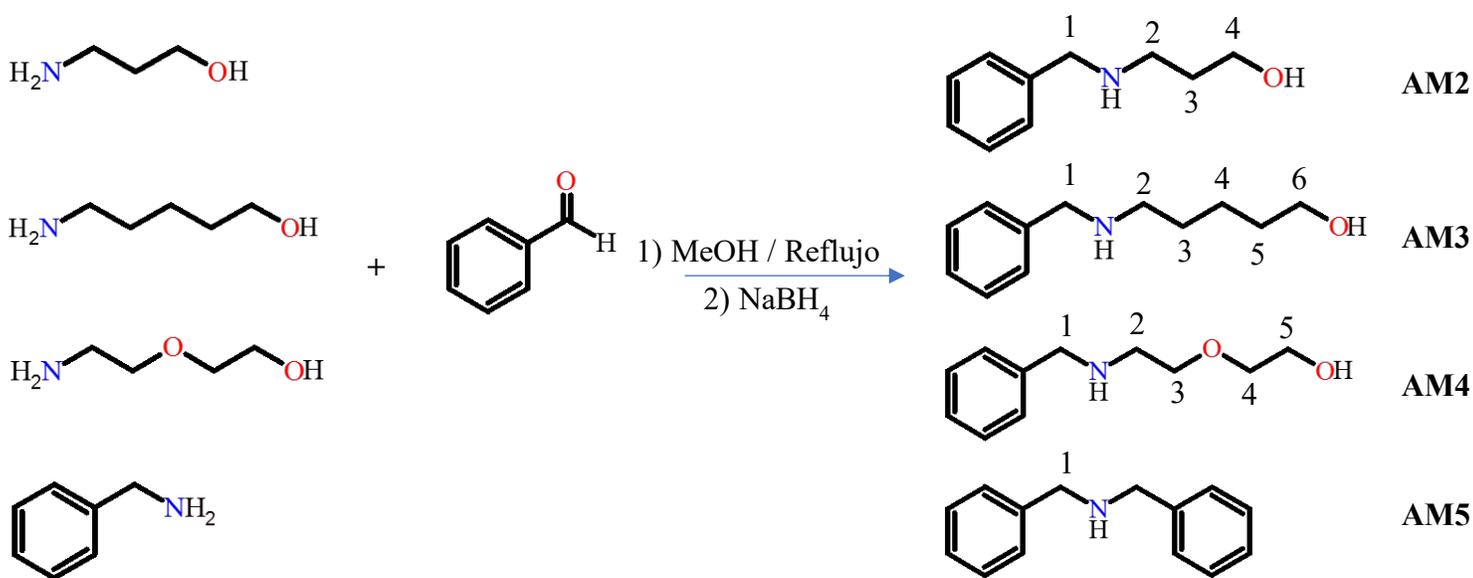


Figura 28.- Síntesis de aminoalcoholes.

Los aminoalcoholes fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear en 1D (¹³C, ¹H) y 2D (COSY, HSQC), así como por espectrometría de masas por modalidad FAB⁺ para posteriormente ser empleados para la síntesis de los compuestos de organoestaño. El aminoalcohol 2-(Propilamino)-etanol (AM1) se obtuvo de manera comercial de

⁷¹ Salvatore, R. N., Yoon, C. H., Jung, K. W., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7785-7811.

⁷² a) Nora de Souza, M. V., Alves Vasconcelos, T. R., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, 20, 798-810. b) Cho, B. T., Kang, S. K., *Synlett*, **2004**, 2004, 1484-1488.

Sigma Aldrich, el cual se utilizó sin purificación adicional. Todas las aminas se obtuvieron con rendimientos mayores al 90%, siendo semisólidos de color.

Tabla 2.- Aminas sustituidas empleadas para la formación de ditiocarbamatos de estaño (IV).

Clave	Nombre	Rendimiento
AM2	3-(bencilamina)propan-1-ol	90 %
AM3	5-(bencilamina)pentan-1-ol	92 %
AM4	2-[2-(bencilamina)etoxi]etanol	91 %
AM5	Dibencilamina	95%

6.1.1.- Análisis y discusión por espectrometría de masas

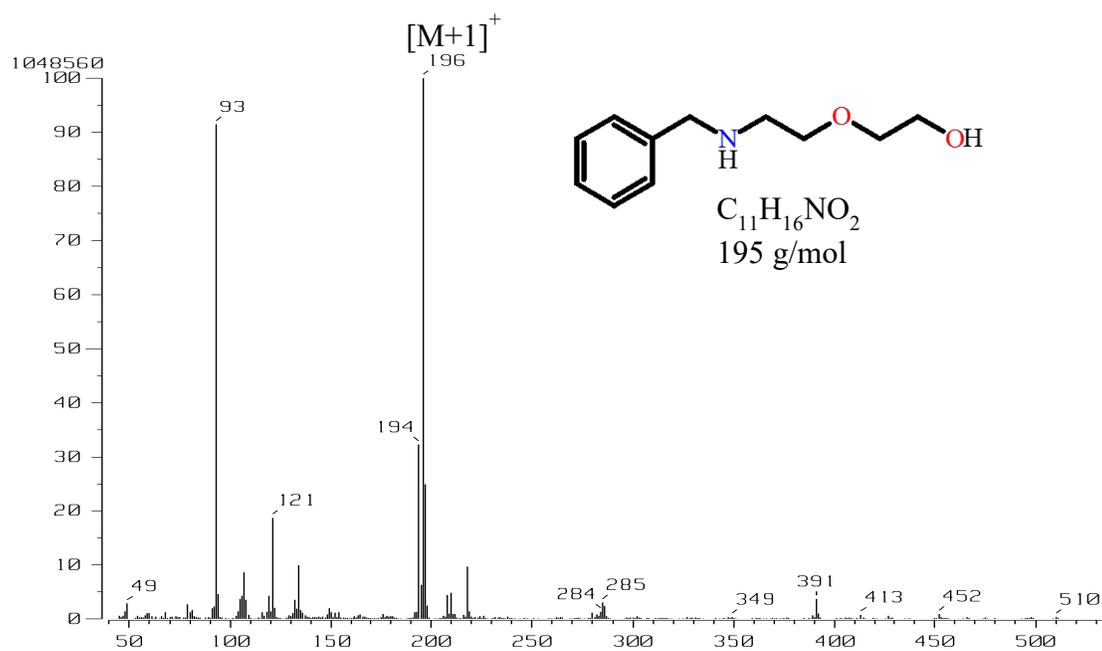


Figura 29.- Espectro de masas FAB⁺ del aminoalcohol AM4.

En el espectro de masas por modalidad FAB⁺ del aminoalcohol AM4 (Figura 29) se observa el ion cuasimolecular [M+1]⁺ en 196 m/z con una intensidad del 100% (pico base) (Tabla 3). Todos los aminoalcoholes sintetizados presentaron el ion cuasimolecular [M+1]⁺ como pico base.

Tabla 3.- Datos masas FAB⁺ de los aminoalcoholes (m/z).

Clave	[M+1] ⁺
AM2	166 (100 %)
AM3	194 (100 %)
AM4	196 (100 %)
AM5	198 (100%)

6.1.2.- Análisis por espectroscopia de Infrarrojo

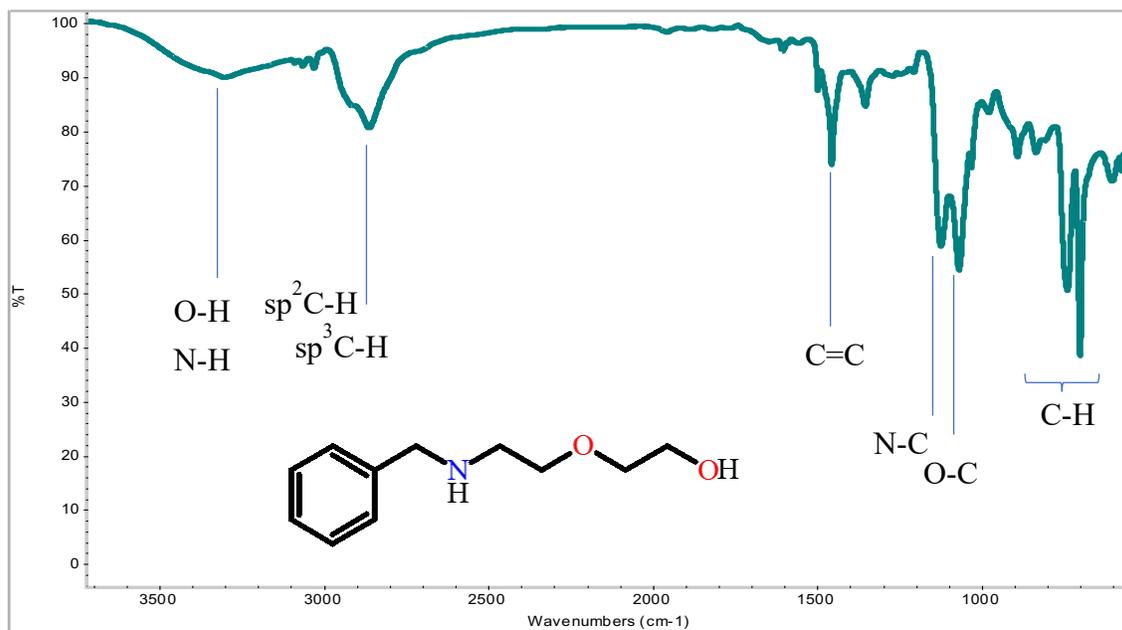


Figura 30.- Espectro de infrarrojo del aminoalcohol AM4.

El espectro de infrarrojo del compuesto AM4 (Figura 30) muestra bandas características:⁷³ en 3338 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace O-H, en 3272 cm^{-1} el alargamiento del grupo N-H, en 1455 cm^{-1} la banda de estiramiento del enlace C=C, en 1121 cm^{-1} la tensión del enlace N-C, y por último dos bandas de flexión del anillo aromático mono-sustituido en 730 y 750 cm^{-1} (Tabla 4). Se observan bandas anchas de vibración entre $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares debido a los grupos OH y NH.⁷⁴

Tabla 4.- Bandas de vibración de los aminoalcoholes (cm^{-1}).

Clave	ν (O-H)	ν (N-H)	ν (C=C)	ν (N-C)	ν (O-C)	ν (C-H _{Arom})
AM2	3383	3272	1455	1071	1024	699
AM3	3373	3241	1455	1047	1047	692
AM4	3391	3298	1450	1121	1063	694
AM5	----	3307	1452	1075	----	731

⁷³ Mc Murry, John. Química Organica. 5° ed. Mexico; Thomson, 2006, 954.

⁷⁴ D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, Introduction to spectroscopy; A guide for students of organic chemistry (3rd Edition), Chapter 2, Infrared Spectroscopy, Brooks/Cole, Thomson Learning (2001).

6.1.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Todos los aminoalcoholes sintetizados fueron caracterizados por RMN en 1D (^{13}C , ^1H). En el espectro de RMN de ^1H del aminoalcohol AM4 (Figura 31), se muestran 6 señales correspondientes a la molécula.

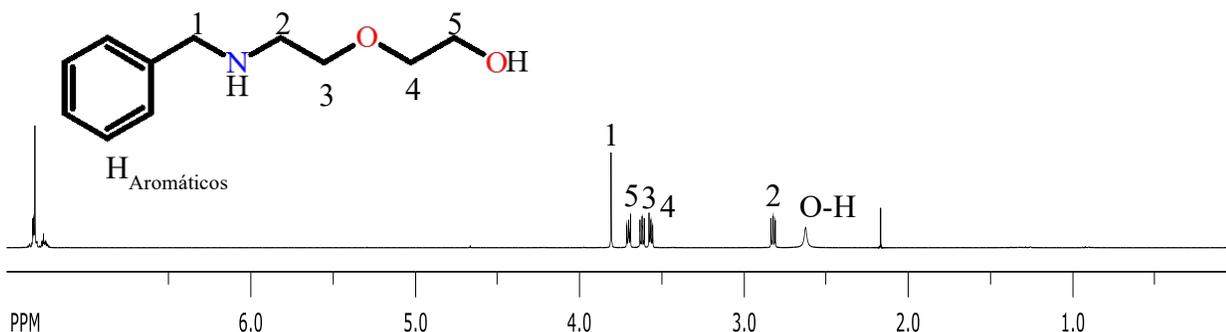


Figura 31.- Espectro de RMN ^1H del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 500 MHz).

En el espectro de RMN ^1H (Figura 31) se observan seis diferentes tipos de protones que tienen la siguiente relación de integrales de izquierda a derecha: 5:2:2:2:2:2. Se muestra una señal simple en 3.8 ppm que corresponde al hidrógeno 1, una señal compleja en 3.7 y 3.6 (los cuales parecen un sistema de **acoplamiento de segundo orden**), que corresponden a los hidrógenos 5 y 3 respectivamente. Para estas señales se desplazan a mayor frecuencia debido a la desprotección del átomo de oxígeno. Observando señales de protones aromáticos (7.4-7.2 ppm), así como el protón del O-H (2.6 ppm) (Tabla 5).

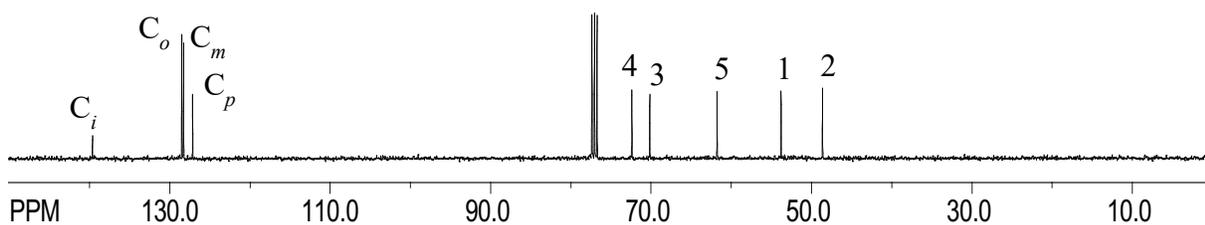


Figura 32.- Espectro de RMN ^{13}C del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 125 MHz).

Asimismo, se tienen señales en 72 y 70 ppm que corresponde a los carbonos 4 y 3, los cuales se encuentran desprotegidos por la presencia del oxígeno (Figura 32). La señal en 61 ppm corresponde al carbono 5, el cual está más desplazada que el carbono 1 (53 ppm) debido a la cercanía con el grupo hidroxilo. Las señales en 134, 129, 128, 128 ppm corresponden a los C_i , C_o , C_m y al C_p respectivamente.

Para llevar a cabo la asignación inequívoca, se realizaron experimentos de RMN en 2D de correlación homonuclear H-H COSY y heteronuclear a un enlace C-H HSQC. En el espectro H-H-COSY (Figura 33), se observan correlaciones de los distintos hidrógenos vecinos a dos y tres enlaces, logrando así determinar la conectividad de los sistemas. Para correlacionar y asignar inequívocamente las señales, se partió de la señal de protón H5 en 3.6 ppm, que correlaciona a tres enlaces con una señal H4 en 3.5 ppm. Se logra observar que la señal en 3.6 ppm pertenece al H3 debido a que interacciona con una señal en 2.8 ppm que pertenece al H2.

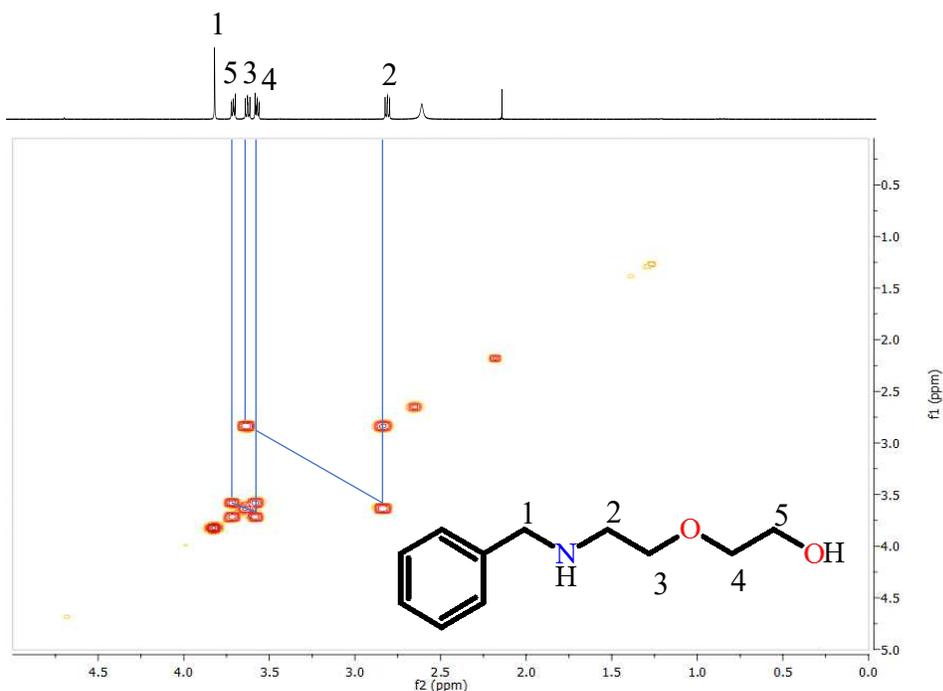


Figura 33.- Espectro de RMN 2D COSY del aminoalcohol AM4 (CDCl₃, 500 MHz).

Por medio del análisis del espectro RMN de 2D HSQC (Figura 34), se determinó que el C4 a 72 ppm correlaciona con un hidrógeno en 3.5 ppm. Los carbonos C3, C5, C1 y C2 correlacionan con un hidrógeno en 3.6, 3.7, 3.8 y 2.8 ppm, respectivamente.

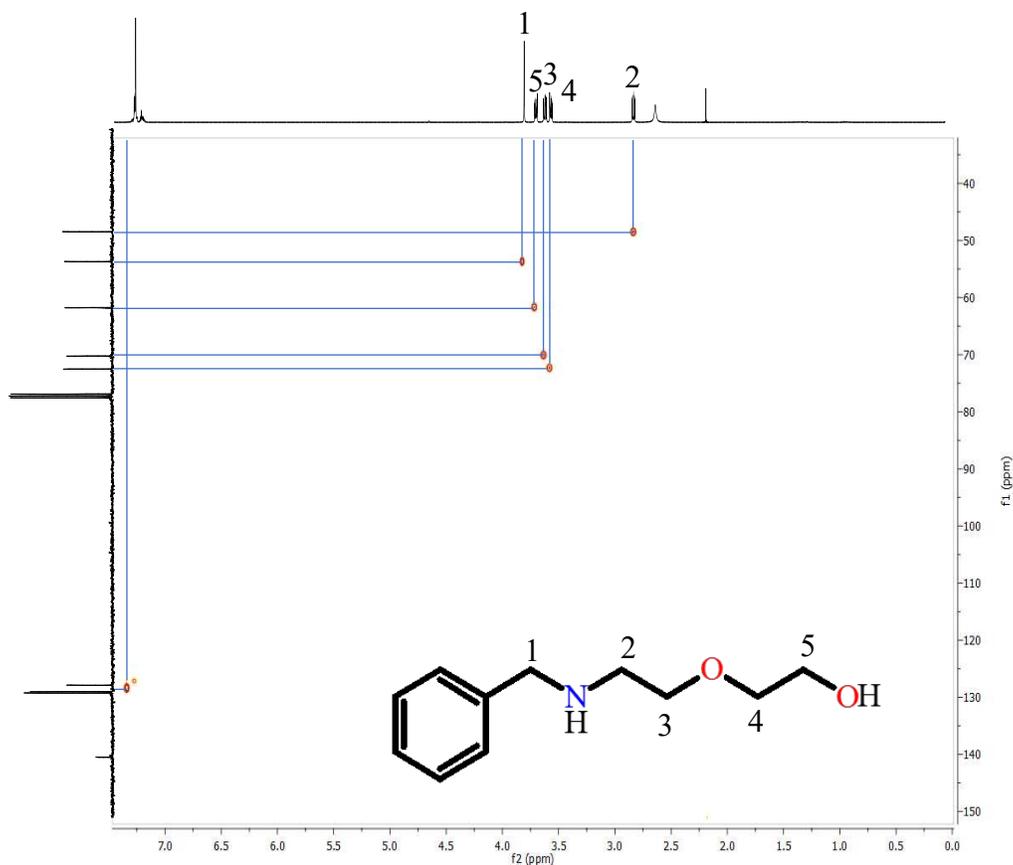


Figura 34.- Espectro de RMN 2D HSQC del aminoalcohol AM4 (CDCl₃, 500 MHz).

Los desplazamientos químicos de ¹³C y ¹H de las diaminas se comparan en la Tabla 5.

Tabla 5.- Asignación de desplazamientos químicos de ¹³C y ¹H (ppm) en CDCl₃.

Aminoalcohol	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ Aromático	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 1	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 2	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 3	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 4	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 5	$\delta, ^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ 6
AM2	7.4-7.2 (m) <i>C_i</i> :139, <i>C_o</i> :128 <i>C_m</i> :128, <i>C_p</i> :127	3.7 (s) 53.9	2.9 (t) 49.8	1.7 (q) 30	3.8 (t) 64.5	----	----
AM3	7.4-7.2 (m) <i>C_i</i> :140, <i>C_o</i> :128 <i>C_m</i> :128, <i>C_p</i> :127	3.7 (s) 54.0	2.6 (t) 49.5	1.5 (q) 23.7	1.4 (q) 23.2	1.5 (q) 29.8	3.6 (t) 62.4
AM4	7.4-7.2 (m) <i>C_i</i> :134, <i>C_o</i> :129 <i>C_m</i> :128, <i>C_p</i> :128	3.8 (s) 53.6	2.6 47.6	3.6 70.4	3.5 72.7	3.7 61.2	----
AM5	7.4-7.2 (m) <i>C_i</i> :140, <i>C_o</i> :128 <i>C_m</i> :128, <i>C_p</i> :126	3.7 (s) 53.1	----	----	----	----	----

6.2.- Síntesis y caracterización de ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño (IV)

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz bola de 25 mL provisto de un agitador, se adicionó el aminoalcohol y el hidróxido de potasio (relación 1:1) disueltos en 5 mL de metanol y se agitó durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se agregó CS₂ en exceso y se dejó en agitación por 2 horas más. Dichos ligantes se hicieron reaccionar estequiométricamente en metanol con los dicloruros de diorganoestaño (Me₂SnCl₂, Bu₂SnCl₂ and Ph₂SnCl₂) y se continuó la agitación hasta 24 horas (Figura 35).⁷⁵ Se evaporó el disolvente y el compuesto se purificó mediante una columna utilizando acetato de etilo/metanol con relación 8:2, obteniendo semi-sólidos de color amarillo con rendimientos del 20-40 %, con fórmula general R₁R₂NCS₂SnCl(R₃)₂. Esta misma reacción se realizó para los compuestos de diorganoestaño (Figura 36).

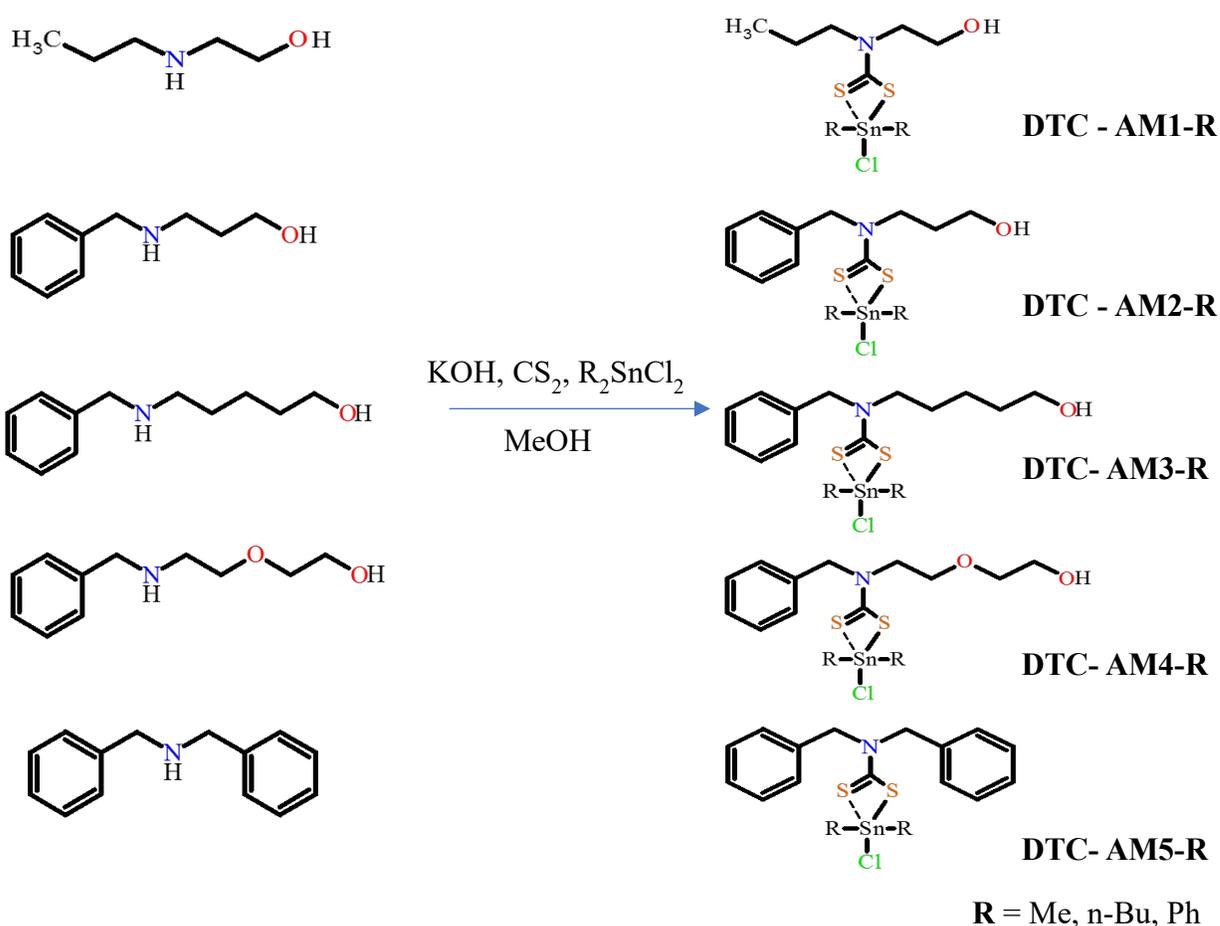


Figura 35.- Síntesis general de los ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño (IV).

⁷⁵ Cookson, J., Beer, P. D., *Dalton Trans.*, **2007**, 1459-1472.

Todos los compuestos fueron analizados por espectrometría de masas en modalidad FAB⁺, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear 1D (¹³C, ¹H y ¹¹⁹Sn), 2D (COSY, HSQC) y UV-vis.

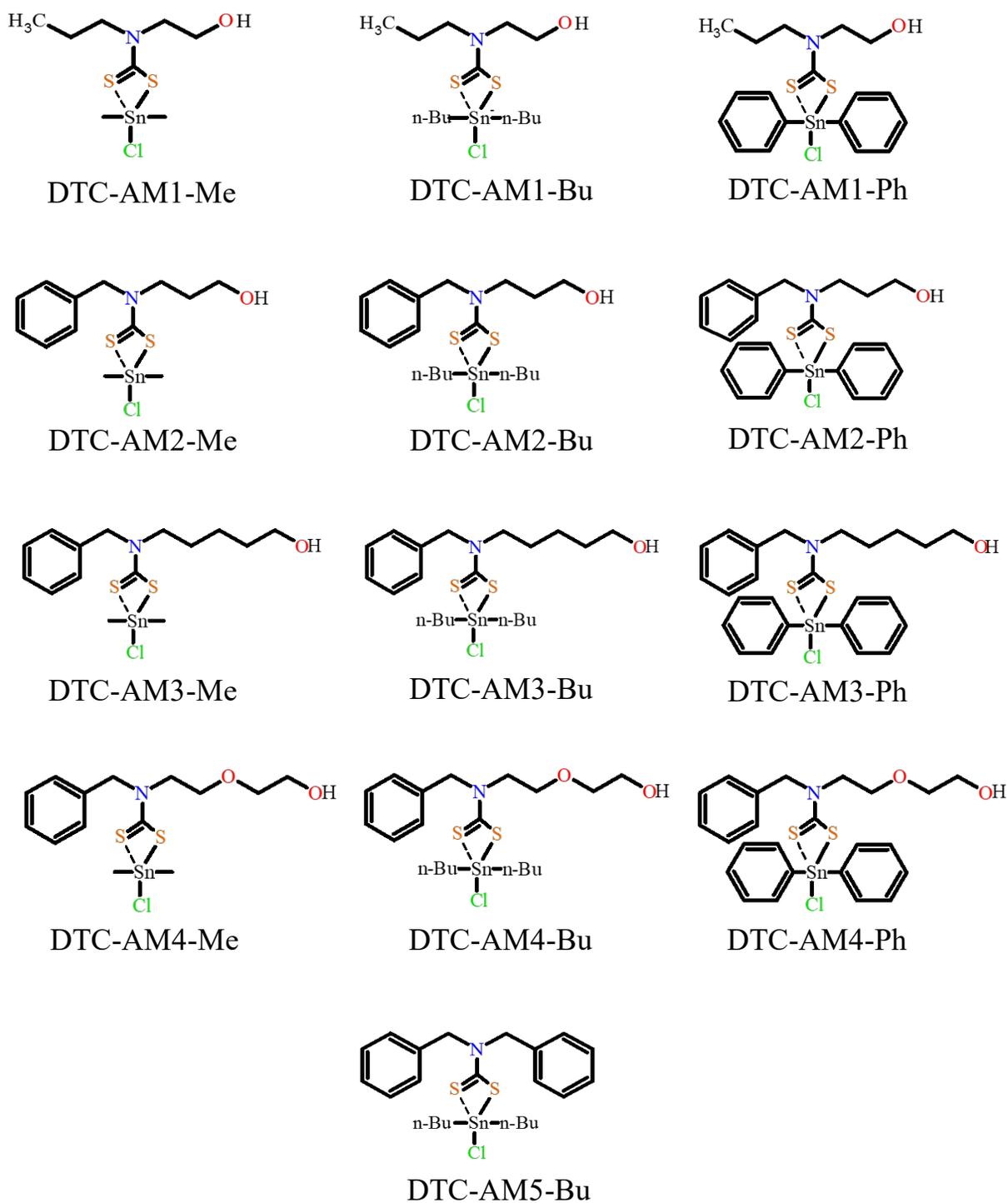


Figura 36.- Compuestos pentacoordinados de diorganoestaño (IV) analizados.

6.2.1.- Análisis y discusión por espectrometría de masas

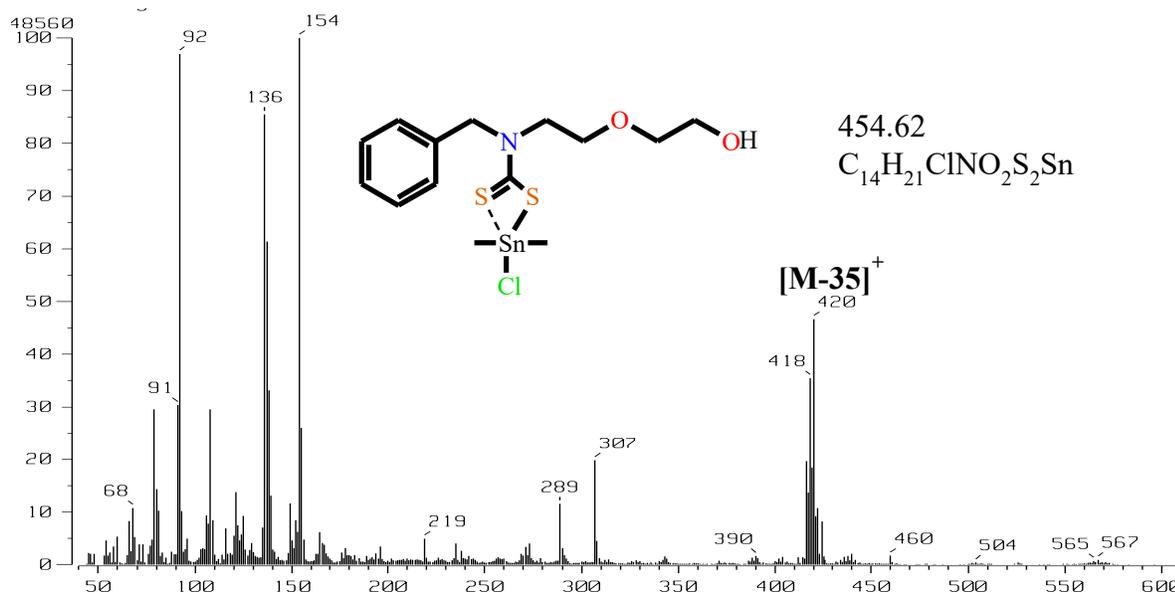


Figura 37.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto DTC-AM4-Me.

Se obtuvieron espectros de masas en modalidad FAB⁺ de los diversos compuestos, para el compuesto DTC-AM4-Me (Figura 37) se observaron fragmentos en 420 *m/z* [M-35]⁺ y 440 *m/z* [M-15]⁺ con una intensidad del 50% y 2%, respectivamente, estos se forman debido a la pérdida característica⁷⁶ del átomo de cloro o un grupo R (metilo), estas rupturas son muy representativas en estos compuestos, de acuerdo con la literatura. El fragmento en 420 *m/z* se obtiene mediante la ruptura heterolítica en el enlace Sn-Cl. Los fragmentos en 154 y 136 *m/z* corresponden a la matriz utilizada (alcohol nitrobenílico).⁷⁷ Asimismo, todos los compuestos exhiben rupturas similares en el enlace Sn-Cl y Sn-R, los datos se muestran en la Tabla 6 con la relación masa/carga y el porcentaje de los fragmentos.

⁷⁶ Shahzadi, S., Ali, S., Bhatti, M. H., Fettouhi, M., Athar, M., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1797-1802.

⁷⁷ Barber, M., Bell, D., Eckersley, M., Morris, M., Tetler, L., Derrick, P. I., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, 2, 18-21.

Tabla 6.- Datos de masas FAB⁺ de los DTC's pentacoordinados (*m/z*).

Clave PM	MS FAB ⁺		
	[M-Cl] ⁺	[M-R] ⁺	Amina
DTC-AM1-Me 363	328 (85%)	348 (14%)	105 (100%)
DTC -AM1-Bu 447	412 (100%)	390 (14%)	104 (20%)
DTC -AM1-Ph 487	452 (100%)	410 (45%)	105 (18%)
DTC -AM2-Me 425	390 (35%)	410 (3%)	166 (100%)
DTC -AM2-Bu 509	474 (100%)	452 (10%)	166 (80%)
DTC -AM2-Ph 549	514 (10%)	472 (8%)	166 (80%)
DTC AM3-Me 452	418 (22%)	N.D.	N.D.
DTC -AM3-Bu 537	502 (75%)	480 (10%)	194 (25%)
DTC-AM3-Ph 577	542 (35%)	500 (5%)	N.D.
DTC-AM4-Me 455	420 (45%)	440 (2%)	N.D.
DTC -AM4-Bu 539	504 (100%)	482 (5%)	N.D.
DTC-AM4-Ph 579	544 (20%)	502(4%)	196 (3%)
DTC-AM5-Bu 540	505 (100%)	484 (20%)	N.D.
M= ¹²⁰ Sn, ³⁵ Cl			
R= metilo, butilo, fenilo			
N.D. = No determinado			

Se llevó a cabo un análisis de la distribución isotópica comparando una serie de sub-picos de un fragmento determinado. Al expandir el pico en 420 *m/z*, observamos sub-picos con una tendencia irregular con diferentes intensidades. Esta tendencia nos indica la distribución isotópica de los átomos involucrados, el cual puede ser comparado utilizando un programa (chemcalc).⁷⁸ En comparación con la distribución isotópica calculada con el programa (Figura 38) se muestra la misma tendencia de picos con las mismas intensidades. La distribución isotópica experimental y calculada del fragmento 420 *m/z* nos indica que se tiene 1 átomo de estaño en la estructura, donde

⁷⁸ <http://www.chemcalc.org/>

la serie de picos y sus intensidades corresponden a la suma de las contribuciones isotópicas del estaño, el cual posee 10 isótopos con abundancias relativas de entre 0.5-36%.

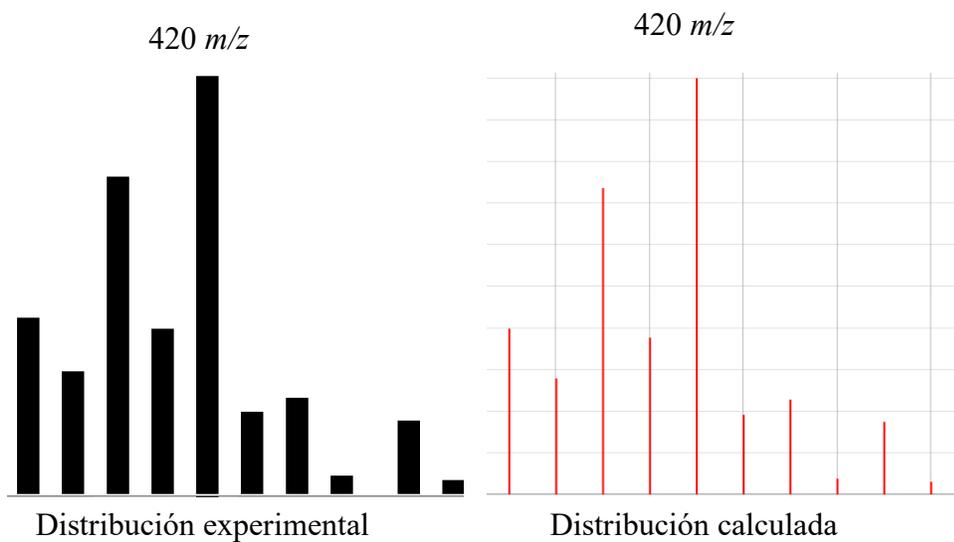


Figura 38.- Comparación de la distribución isotópica del fragmento 420 *m/z*.

6.2.2.- Análisis y discusión por espectroscopia de infrarrojo

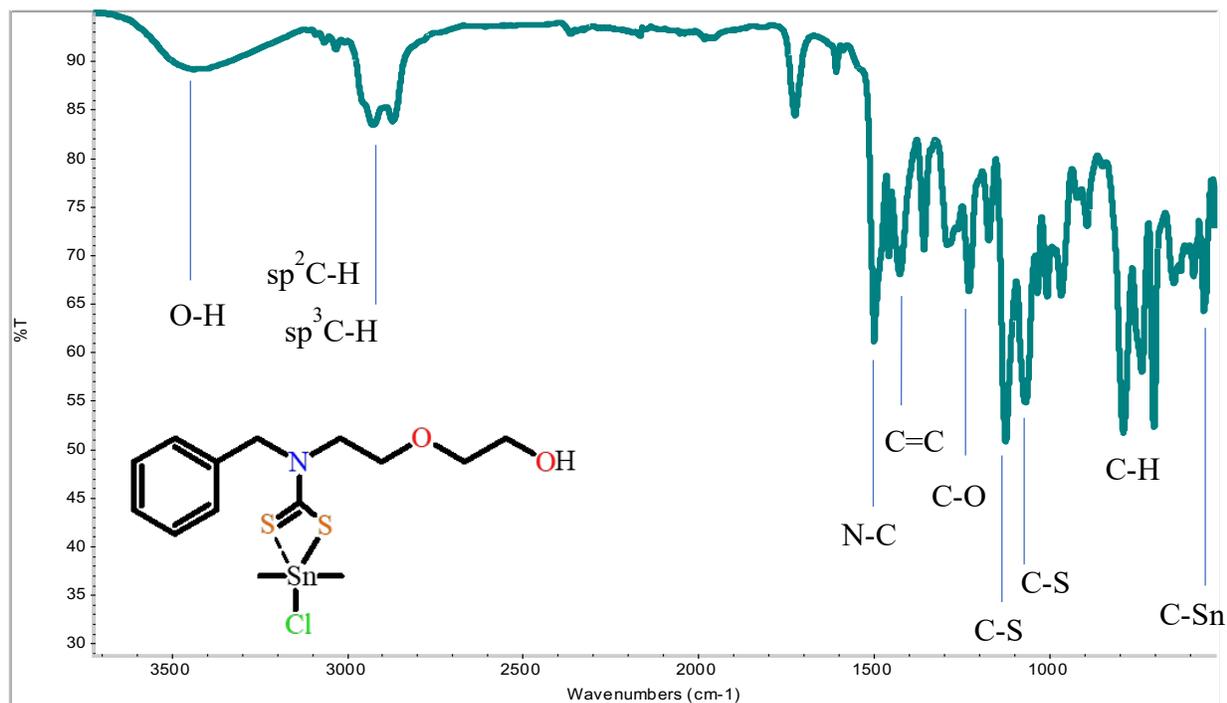


Figura 39.- Espectro de infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me.

Los compuestos analizados por medio de espectroscopia de infrarrojo muestran las bandas de vibración más representativas en el intervalo de 4000-500 cm⁻¹. Para el compuesto DTC-AM4-Me (Figura 39) se observaron bandas características⁷⁹: en 1222 cm⁻¹ y 1119 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace S=C-S y la banda de estiramiento C-Sn en 554 cm⁻¹. Otra característica interesante de estos ditiocarbamatos es la presencia de una banda de tiourea que es simplemente una combinación de $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C=N})$. Debido a la presencia de átomos de azufre ricos en electrones deslocalizados que ocurren en toda la región NCS₂,⁸⁰ da como resultado un carácter de doble enlace, la cual se encuentra en 1499 cm⁻¹. En la Tabla 7 se resumen las principales bandas de vibración de los compuestos sintetizados.

⁷⁹ Tlahuext-Aca, A., Medrano, F., Tlahuext, H., Román-Bravo, P., Godoy-Alcántar, C., *Polyhedron*, **2012**, 33, 223–234.

⁸⁰ Alverdi, V., Givognin, L., Marzano i. C., Seraglia, R., Bettio, F., Sitran, S., Graziani, R., Fergona, D., *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1117-1128.

Tabla 7.- Frecuencias de vibración de DTC pentacoordinados (cm⁻¹).

Clave	v (O-H)	v (N-C)	v (O-C)	v (C-S)_{asim}	v (C-S)_{sim}	v (C-Sn)	v (C=C)
DTC-AM1-Me	3424	1507	1247	1067	984	580	----
DTC-AM1-Bu	3346	1499	1225	1174	1043	578	----
DTC-AM1-Ph	3459	1519	1253	1120	1064	586	1442
DTC-AM2-Me	3396	1500	1212	1147	1050	553	1427
DTC-AM2-Bu	3387	1450	1241	1147	1074	550	1447
DTC-AM2-Ph	3417	1506	1221	1135	1062	553	1474
DTC-AM3-Me	3408	1494	1228	1118	1056	550	1455
DTC-AM3-Bu	3366	1423	1231	1136	1077	586	1468
DTC-AM3-Ph	3375	1432	1269	1136	1068	553	1450
DTC-AM4-Me	3429	1499	1222	1119	1023	554	1430
DTC-AM4-Bu	3393	1464	1270	1157	1077	583	1460
DTC-AM4-Ph	3399	1429	1228	1115	1047	547	1455
DTC-AM5-Me	----	1428	----	1115	1071	609	1446

6.2.3.- Análisis y discusión por UV-vis

Posteriormente, se efectuó un análisis por medio de espectroscopia de UV-vis con el objeto de adquirir información acerca de las transiciones que ocurren en la molécula, mostrando bandas de absorción características de los compuestos empleando CHCl_3 y CH_3OH como disolventes. Inicialmente, se obtuvo la linealidad del compuesto, donde la absorbancia es directamente proporcional a su concentración,⁸¹ la cual presenta 2 bandas en 252 y 280 nm en CHCl_3 y 3 bandas en 203, 256 y 280 nm en CH_3OH (Figura 40).

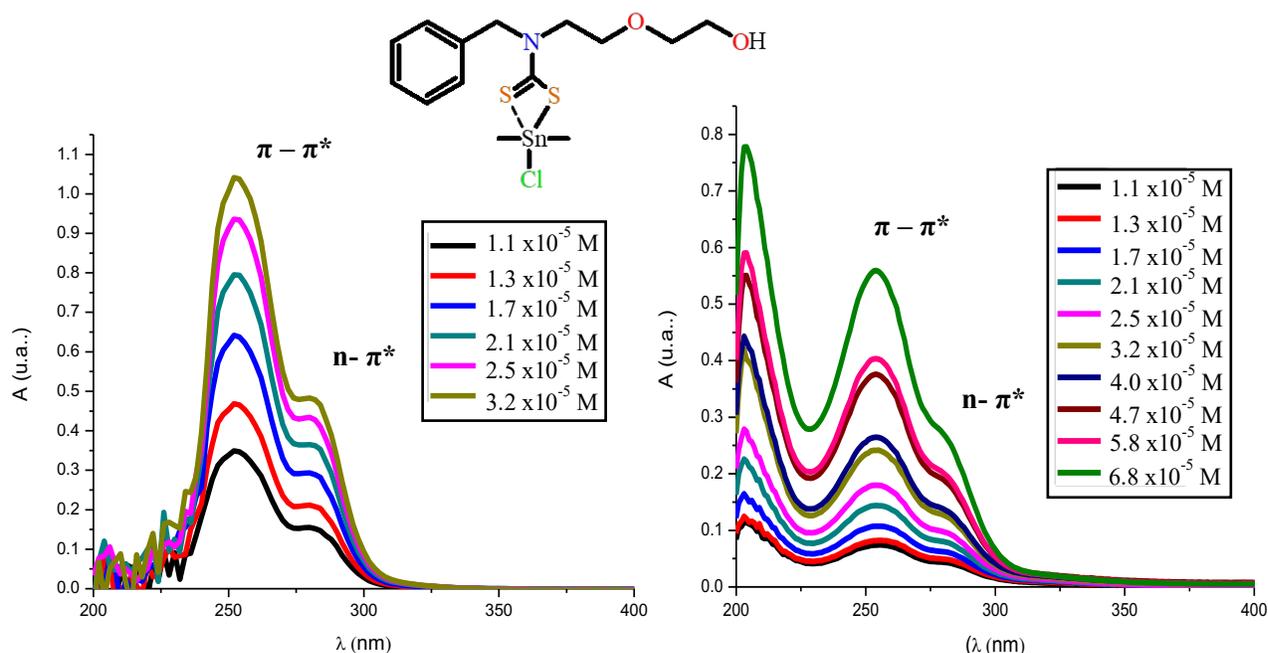


Figura 40. - Linealidad del compuesto DTC-AM4-Me en CHCl_3 y CH_3OH .

Para caracterizar las transiciones de las bandas se prosiguió a determinar el coeficiente de extinción molar. El cual se determina a partir de la pendiente de una curva (absorbancia contra concentración de la longitud de onda deseada). Para las bandas en 252 y 256 nm (en CHCl_3 y CH_3OH) corresponden a una transición $\pi - \pi^*$ con un coeficiente de 30,444 y 28,090 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (perteneciente al anillo aromático) (Tabla 8). Para la banda de 280 nm (en ambos disolventes), corresponden a transiciones $n - \pi^*$ perteneciente al fragmento ditiocarbamato con coeficientes de 14,430 y 10,812 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.⁸² Por último, para la banda en 203 nm pertenece a la región donde

⁸¹ Owen T. (2000). Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna. Conceptos básicos. Agilent technologies.

⁸² a) Barba, V., Arenaza, B., Guerrero, J. Reyes, R., *Heteroatom Chem.*, **2012**, 23(5), 422-428.

absorbe el CH₃OH. Determinando que no hay una influencia marcada en las bandas de transición debido al efecto disolvente.

Tabla 8.- Longitud de onda, coeficiente de extinción molar y tipo de transición del espectro de UV-Visible de los compuestos en CHCl₃ y CH₃OH.

Clave	λ (nm) CHCl ₃	ϵ max (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Transición	λ (nm) CH ₃ OH	ϵ max (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Transición
DTC-AM1-Me	251	25,897	$\pi - \pi^*$	251	21,726	$\pi - \pi^*$
	279	11,633	n- π^*	280	6,007	n- π^*
DTC-AM1-Bu	253	20,687	$\pi - \pi^*$	252	15,797	$\pi - \pi^*$
	279	9,872	n- π^*	278	6,888	n- π^*
DTC-AM2-Ph	249	29,450	$\pi - \pi^*$	247	23,650	$\pi - \pi^*$
	282	8,512	n- π^*	278	6,350	n- π^*
DTC-AM2-Me	252	15,511	$\pi - \pi^*$	252	12,901	$\pi - \pi^*$
	280	6,286	n- π^*	280	5,727	n- π^*
DTC-AM2-Bu	255	14,419	$\pi - \pi^*$	254	37,475	$\pi - \pi^*$
	276	6,819	n- π^*	286	11,239	n- π^*
DTC-AM2-Ph	251	25,183	$\pi - \pi^*$	252	32,370	$\pi - \pi^*$
	285	6,743	n- π^*	286	10,407	n- π^*
DTC-AM3-Me	250	29,812	$\pi - \pi^*$	250	20,052	$\pi - \pi^*$
	280	14,539	n- π^*	280	6,787	n- π^*
DTC-AM3-Bu	254	29,852	$\pi - \pi^*$	250	19,745	$\pi - \pi^*$
	286	13,761	n- π^*	280	7,762	n- π^*
DTC-AM3-Ph	252	22,183	$\pi - \pi^*$	250	33,509	$\pi - \pi^*$
	280	7,743	n- π^*	280	11,189	n- π^*
DTC-AM4-Me	252	30,444	$\pi - \pi^*$	256	28,090	$\pi - \pi^*$
	280	14,430	n- π^*	280	10,812	n- π^*
DTC-AM4-Bu	254	26,475	$\pi - \pi^*$	250	30,163	$\pi - \pi^*$
	286	9,584	n- π^*	280	10,198	n- π^*
DTC-AM4-Ph	252	23,341	$\pi - \pi^*$	252	19,923	$\pi - \pi^*$
	286	7,884	n- π^*	280	9,608	n- π^*

6.2.4.- Análisis por medio de Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro RMN ^1H del compuesto DTC-AM4-Me (Figura 41), se presentan siete diferentes tipos de protones que tienen las siguientes relaciones de integrales de izquierda a derecha: 5:2:2:2:2:6. La señal en 5.0 pertenece al H1, la cual no se acopla con ningún hidrógeno y da una señal simple, las señales en 3.8, 3.7, 3.6 y 3.5 ppm corresponden a los H2, H3, H5 y H4 respectivamente. Los hidrógenos en la posición 1 y 2 presentan un mayor desplazamiento con respecto al aminoalcohol debido a la desprotección por parte del grupo DTC. Además, se observa una señal adicional en 1.2 ppm que corresponde al H1', que posee una constante de acoplamiento $^2J_{^{119}\text{Sn},^1\text{H}}$ de 74 Hz, característica para una especie pentacoordinada.

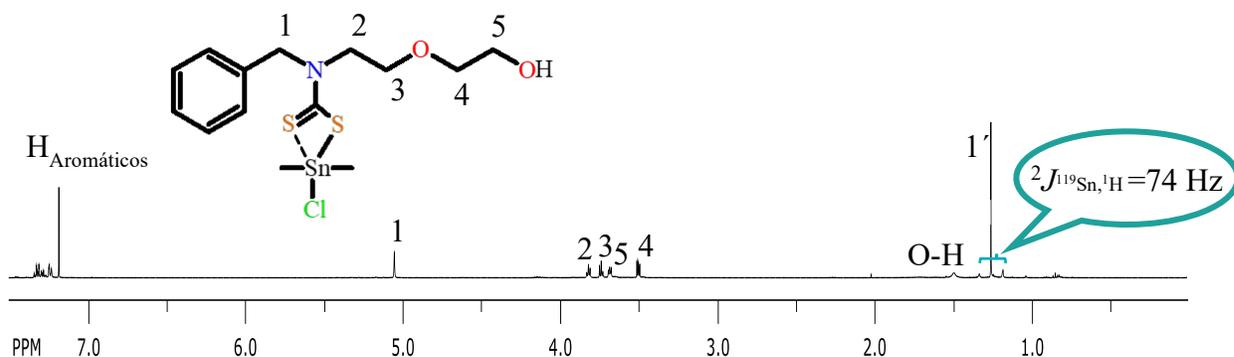


Figura 41.- Espectro de RMN ^1H del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 500 MHz).

El análisis por RMN de ^{13}C es de suma importancia para determinar la presencia de grupos ditiocarbamato en compuestos de organoestaño. Para los compuestos, se observó una señal característica ^{32,34,83} en $\delta = 199$ a 197 ppm que indica la presencia del grupo NCS_2 para especies pentacoordinadas (Figura 42). La señal del C4 y C3 se observan en 72 y 68 ppm, respectivamente, estas se desplazan a mayor frecuencia, respecto a los otros carbonos en la cadena, debido a la desprotección de los átomos de oxígeno.

Las señales en 134, 129, 128, 128 ppm corresponden a los C_i , C_o , C_p y al C_m respectivamente, y por último la señal en 10.2 ppm pertenece al $\text{C}1'$ unido al estaño, la cual es la menos desplazada.

⁸³ Yin, H. D., Xue, S. C., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, 20, 283–289.

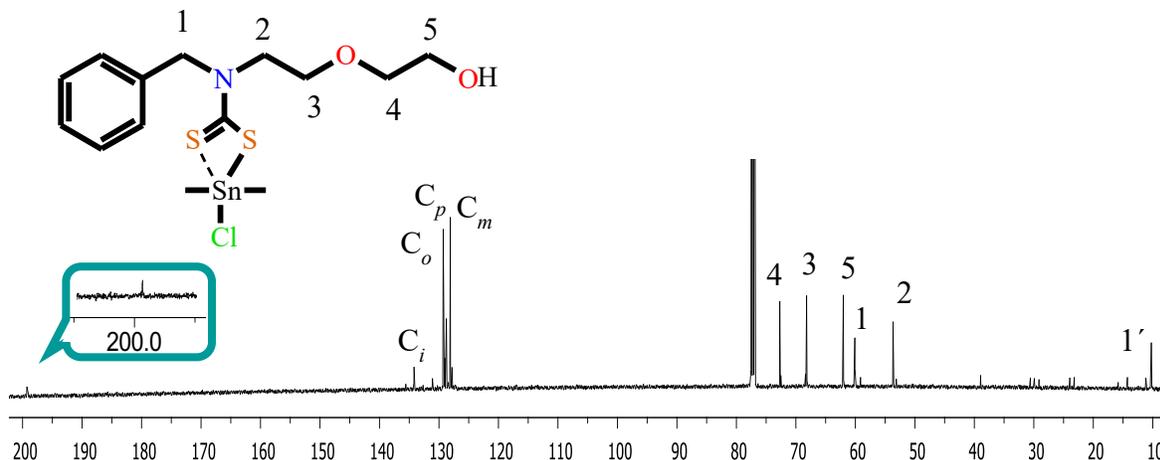


Figura 42.- Espectro de RMN ^{13}C del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 125 MHz).

En la literatura ⁸⁴ reportan la determinación del ángulo C-Sn-C a través de las constantes de estaño – protón $^2J_{^{119}\text{Sn},^1\text{H}}$, siendo una herramienta importante para comparar estructuras moleculares en estado sólido y en solución. La determinación del ángulo de enlace se realiza a través de ecuaciones que relacionan estas constantes (Ecuación 1).

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

Ecuación 1.- Ecuación de Lockhart.

La constante de acoplamiento de RMN $^2J_{^{119}\text{Sn},^1\text{H}}$ del compuesto DTC-AM4-Me es de 74 Hz. Aplicando la ecuación de Lockhart se obtiene un valor de 124° para el ángulo θ C-Sn-C, el cual se encuentra cercano a los reportados en la literatura²¹ (Figura 43). Esta relación proporciona un método simple para estimar, con una razonable proximidad ($\pm 5^\circ$), el ángulo C-Sn-C de estructuras sólidas cristalinas. En la Tabla 9 se pueden observar los distintos ángulos de enlace calculados correspondientes para los compuestos derivados de metilos.

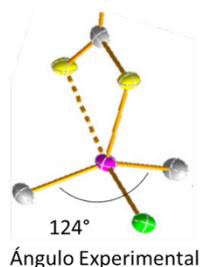


Figura 43.- Ángulo experimental de un compuesto DTC pentacoordinado.

⁸⁴ Lockhart, T. P., Manders, W. F., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 892-895.

Tabla 9.- Ángulos de enlace calculados.

Clave	$^2J^{119\text{Sn},1\text{H}}$ (Hz)	θ (°)
DTC-AM1-Me	71	122
DTC-AM2-Me	73	123
DTC-AM3-Me	70	122
DTC-AM4-Me	74	124

Para la asignación inequívoca de los protones se realizó un análisis de RMN de 2D COSY (Figura 44), la cual nos da una correlación homonuclear H-H a dos y tres enlaces, obteniendo así la conectividad de los átomos del compuesto.

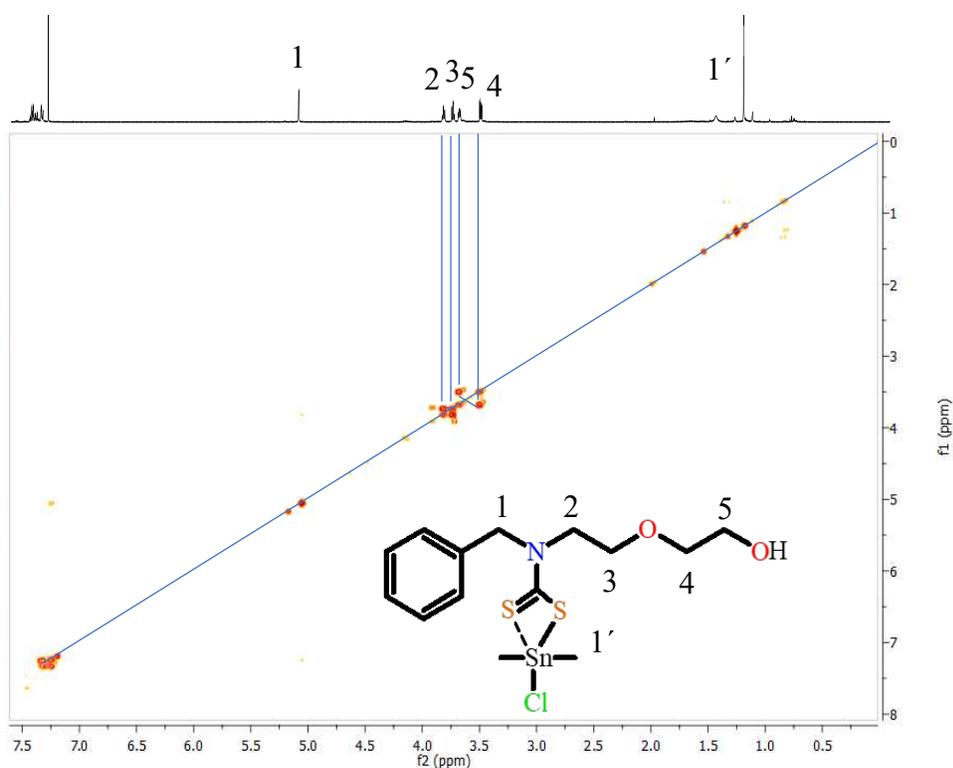


Figura 44.- Espectro de RMN de 2D COSY del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl₃, 500 MHz).

Se observa que la señal en 3.8 ppm correlaciona con la señal H3 en 3.7 ppm. Asimismo, la señal en 3.6 correlacionan a tres enlaces con la señal H4 en 3.4 ppm. La señal en 1.2 ppm (H1') no presenta correlación con ningún hidrógeno, por lo que se tiene una señal simple.

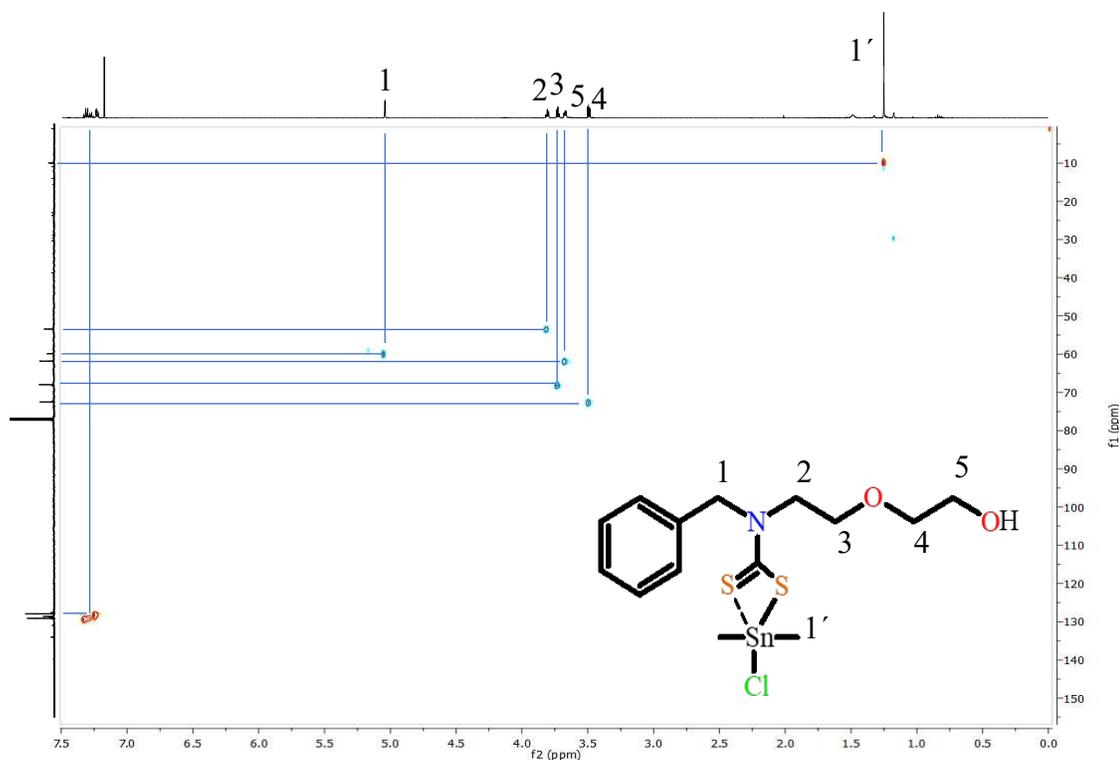


Figura 45.- Espectro de RMN de 2D HSQC del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 500 MHz).

Además, se realizó un análisis de RMN de 2D HSQC (Figura 45), el cual nos da información acerca de la correlación heteronuclear C-H a un enlace. Los carbonos C4 y C3 correlacionan con las señales de los hidrógenos que se encuentran en 3.4 y 3.7 ppm, respectivamente. Los carbonos C1 y C2 presentan una correlación con los hidrógenos en posición en 5.0 y 3.8 ppm, respectivamente.

Por medio del desplazamiento químico de RMN de ^{119}Sn es posible determinar el ambiente químico del núcleo, y como consecuencia el número de coordinación y su geometría dependiendo de los sustituyentes R unidos al estaño. En la literatura se ha determinado que los compuestos pentacoordinados de organoestaño con grupos R alquilo o fenilo sobre el estaño se encuentran en un intervalo de -150 a -250⁸⁵ y -250 a -350⁸³ ppm, respectivamente.

Los espectros de RMN de ^{119}Sn se obtuvieron por experimentos transferencia de polarización (DEPT), con el fin de aumentar la sensibilidad. Los trece compuestos mostraron una señal simple y aislada de estaño, que evidencía la presencia de una sola especie. Para el compuesto

⁸⁵ a) Tarassoli, A., Sedaghat, T., Neumuller, B., Ghassemzadeh M., *Inorg Chim Acta*, **2001**, 318, 15–22.

DTC-AM4-Me en CDCl_3 (Figura 46), la señal de estaño tiene un desplazamiento de -192 ppm, que indica que el estaño se encuentra pentacoordinado con una geometría de bipiramide trigonal distorsionada (rodeado por 2 grupos metilos, 2 átomos de azufre y un átomo de cloro). En la Tabla 10 se muestran los diversos desplazamientos químicos correspondientes para cada compuesto en CDCl_3 .

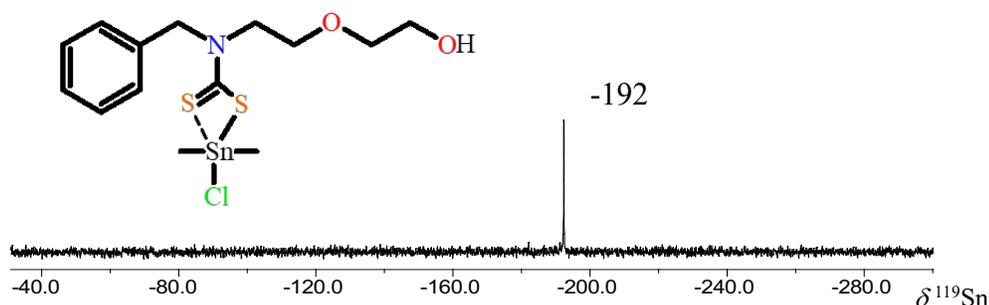


Figura 46.- Espectro de RMN ^{119}Sn del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 186 MHz).

Tabla 10.- Desplazamientos químicos (ppm) de ^{119}Sn en CDCl_3 .

Clave	$\delta^{119}\text{Sn}$
DTC-AM1-Me	-193
DTC-AM1-Bu	-194
DTC-AM1-Ph	-320
DTC-AM2-Me	-191
DTC-AM2-Bu	-191
DTC-AM2-Ph	-321
DTC-AM3-Me	-196
DTC-AM3-Bu	-195
DTC-AM3-Ph	-320
DTC-AM4-Me	-192
DTC-AM4-Bu	-192
DTC-AM4-Ph	-320
DTC-AM5-Bu	-195

Al utilizar CD_3OD como disolvente se tiene una señal más protegida en -220 ppm (Figura 47), debido a un efecto de solvatación.⁵³ Estos cambios de desplazamiento pueden ser atribuidos a la presencia de moléculas de disolvente cerca de la esfera de coordinación del estaño.⁸⁶ La

⁸⁶ Monajjemi, M., Sobhanmanesh, A., & Mollaamin, F., *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures.*, **2013**, 21, 47-63.

diferencia de desplazamiento es menor con respecto a los derivados de fenilos y butilos debido al impedimento estérico de estos grupos que evitan el acercamiento de moléculas de disolvente. En la Tabla 11 se pueden observar los diversos desplazamientos químicos correspondientes para cada compuesto en CD₃OD.

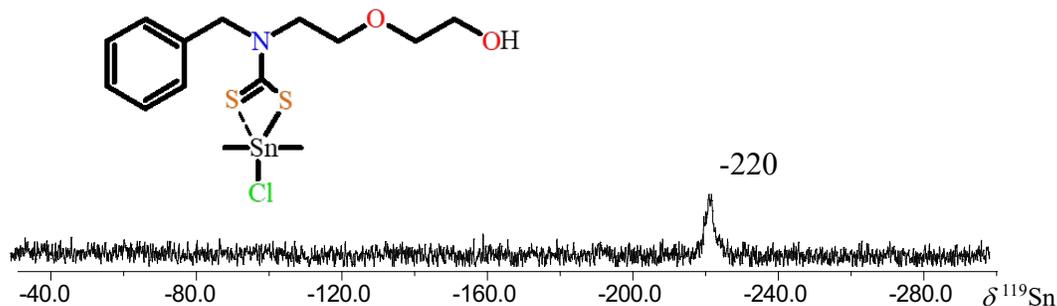


Figura 47.- Espectro de RMN ¹¹⁹Sn del compuesto DTC-AM4-Me (CD₃OD, 186 MHz).

Tabla 11.- Desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn en CD₃OD.

Clave	δ ¹¹⁹ Sn (CD ₃ OD)
DTC-AM1-Me	-220
DTC-AM1-Bu	-209
DTC-AM1-Ph	-329
DTC-AM2-Me	-222
DTC-AM2-Bu	-207
DTC-AM2-Ph	-327
DTC-AM3-Me	-224
DTC-AM3-Bu	-210
DTC-AM3-Ph	-325
DTC-AM4-Me	-220
DTC-AM4-Bu	-206
DTC-AM4-Ph	-328
DTC-AM5-Bu	-207

En la Tabla 12 se muestran la caracterización inequívoca de las señales de todos los compuestos sintetizados utilizando las técnicas de RMN de ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, HSQC y COSY en CDCl₃.

Tabla 12.- Desplazamientos químicos (ppm) de ^{13}C , ^1H y ^{119}Sn de los DTC pentacoordinados de diorganoestaño (IV) en CDCl_3 .

DTC	δ , ^1H , ^{13}C Arom	δ , ^1H , ^{13}C 1	δ , ^1H , ^{13}C 2	δ , ^1H , ^{13}C 3	δ , ^1H , ^{13}C 4	δ , ^1H , ^{13}C 5	δ , ^1H , ^{13}C 6	δ , ^1H , ^{13}C 1'	^{13}C DTC	$^2J_{119\text{Sn}-1\text{H}}$ (Hz)	δ ^{119}Sn
DTC-AM1-Me	----	0.9	1.8	3.9	3.7	3.8	----	1.2	197	71	-193
	----	11	20	58	56	59	----	10			
DTC-AM1-Bu	----	0.9	1.8	3.9	3.7	3.8	----	1.8	198	----	-194
	----	11.1	20	58.7	56.8	60	----	29			
DTC-AM1-Ph	8.0 – 7.2	0.9	1.8	4.0	3.7	3.8	----	----	197	----	-320
	C_i :142, C_o :135 C_p :130, C_m :128	11.0	20	57.6	57.6	59.3	----	142			
DTC-AM2-Me	7.3 – 7.2	4.8	3.6	1.8	3.5	----	----	1.1	198	73	-191
	C_i :133, C_o :129 C_p :128, C_m :127	58.5	51.4	29.5	59.3	----	----	10.7			
DTC-AM2-Bu	7.3 – 7.2	5.0	3.8	1.9	3.6	----	----	1.8	198	----	-191
	C_i :134, C_o :129 C_p :128, C_m :127	58.2	51.4	29.3	59.4	----	----	29			
DTC-AM2-Ph	8.0 – 7.2	4.8	3.6	1.8	3.5	----	----	---	198	----	-321
	C_i :133, C_o :129 C_p :129, C_m :128 C_i :142, C_o :136 C_p :129, C_m :128	59.9	52	29	59.9	----	----	142			
DTC-AM3-Me	7.3 – 7.2	4.9	3.5	1.6	1.3	1.4	3.5	1.2	199	70	-196
	C_i :132, C_o :128 C_p :127, C_m :126	57.2	53.3	30.9	21.9	25.1	61.4	10			
DTC-AM3-Bu	7.3 – 7.2	4.9	3.6	1.7	1.3	1.5	3.5	1.8	198	----	-195
	C_i :134, C_o :129 C_p :128, C_m :127	58.1	54.3	32.0	23.0	26.9	62.5	29			
DTC-AM3-Ph	8.0 - 7.3	4.9	3.6	1.7	1.3	1.5	3.5	---	197	----	-320
	C_i :133, C_o :129 C_p :128, C_m :128 C_i :142, C_o :135 C_p :128, C_m :127	59.3	55.1	32.0	23.0	26.3	62.5	142			
DTC-AM4-Me	7.3 – 7.2	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	---	1.2	199	74	-192
	C_i :134, C_o :129 C_p :128, C_m :128	60.0	53.6	68.2	72.7	62.0	---	10.2			
DTC-AM4-Bu	7.3 – 7.2	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	---	1.4	198	----	-192

	$C_i:134, C_o:129$ $C_p:128, C_m:127$	59.8	53.4	67.9	72.5	61.8	---	29			
DTC-AM4-Ph	8.0 - 7.3 $C_i:134, C_o:129$ $C_p:128, C_m:127$ $C_i:142, C_o:135$ $C_p:129, C_m:128$	5.0 61.0	3.8 54.3	3.7 68.1	3.4 72.7	3.6 62.0	--- ---	--- 142	198	----	-320
DTC-AM5-Bu	7.6 - 7.2 $C_i:133, C_o:129$ $C_p:129, C_m:128$	4.9 56.3	---- ----	---- ----	---- ----	---- ----	---- ----	1.9 29	200	----	-195

6.3.- Análisis de la estabilidad en medio ácido

Una vez caracterizados y analizados los DTC de diorganoestaño, se prosiguió a su análisis en medio ácido. Con el objeto de comparar la estabilidad, en este trabajo de investigación se realizó el análisis considerando ciertos factores: a) utilizando un disolvente polar prótico como CD_3OD y un disolvente poco polar como el CDCl_3 , b) teniendo diversos heteroátomos de oxígeno y grupos hidroxilo, los cuales le pueden proporcionar una mejor estabilidad a la molécula en medio ácido, y c) teniendo diferente grupos R unido al átomo de estaño (Me, n-Bu, Ph).

Al modificar estos factores se podría presentar los siguientes efectos sobre el compuesto i) al utilizar un disolvente polar prótico como CD_3OD que se pueda coordinar al átomo de estaño desplazando al átomo de cloro y al ligante ii) al introducir un grupo éter e hidroxilo estos se pueden protonar al utilizar un ácido fuerte iii) al tener un grupo hidroxilo con cadena suficientemente larga se puede coordinar con el átomo de estaño iv) al tener diferente grupo R enlazado al estaño que modifique su acidez de Lewis, y por ende presente diferencias en su estabilidad.

Para determinar la estabilidad de estos compuestos se llevaron a cabo titulaciones adicionando ácido clorhídrico (DCl) disuelto en CD_3OD (Figura 48). El análisis se llevó a cabo por medio de resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn y ^1H , disolviendo los compuestos en CD_3OD o CDCl_3 , para posteriormente adicionar el ácido (DCl concentración molar de 2.3×10^{-5}) hasta dejar de observar cambios en los espectros de RMN.

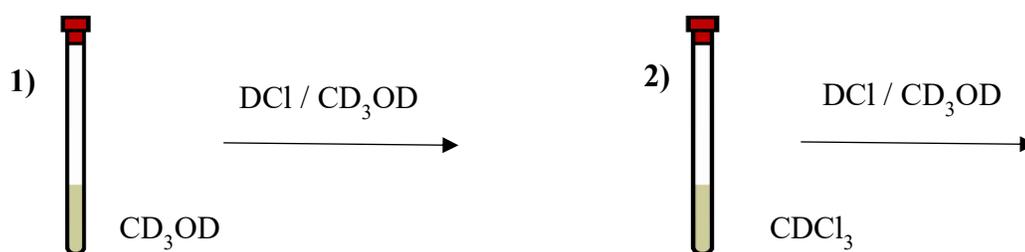


Figura 48.- Titulaciones en medio ácido en CD_3OD y CDCl_3 .

6.3.1.- Análisis de la estabilidad en medio ácido en CD₃OD

Inicialmente, se decidió analizar el compuesto DTC-AM4-Me disuelto en CD₃OD para determinar si el disolvente influye en la descomposición al coordinarse al átomo de estaño, el cual se monitorio con espectros de ¹H y ¹¹⁹Sn por diversos días.

Se monitoreo hasta los 16 días, observando que el compuesto no sufre cambios significativos en los desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹¹⁹Sn (Figura 49), determinado que el metanol no causa la descomposición del compuesto.

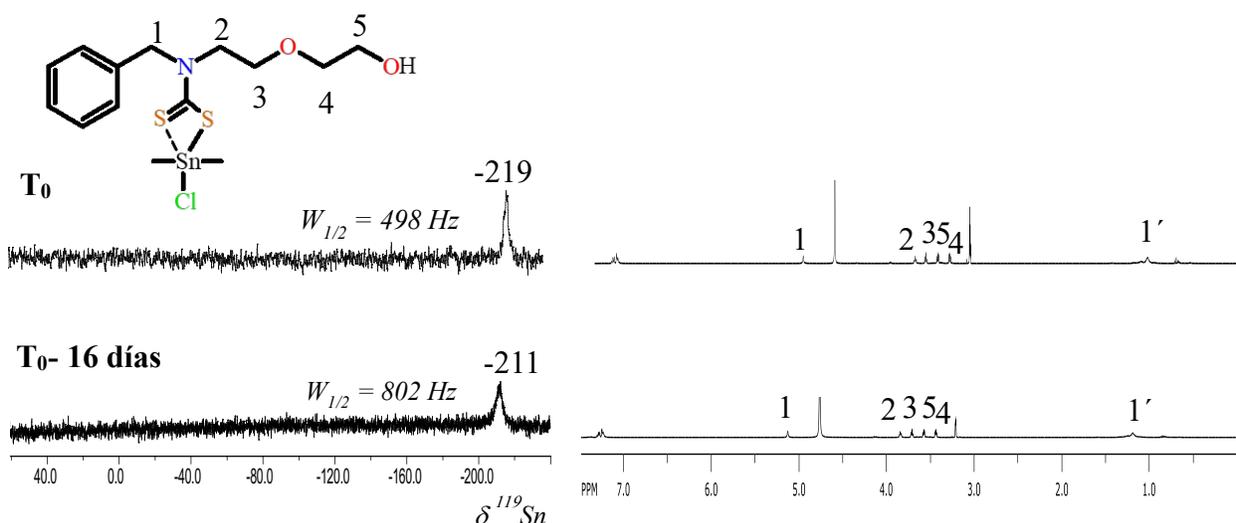


Figura 49.- Serie de espectros de RMN de ¹¹⁹Sn y ¹H del compuesto DTC-AM4-Me (CD₃OD, 186, 500 MHz).

Posteriormente, se prosiguió a realizar el análisis de estabilidad de todos los compuestos en medio ácido. En el análisis del compuesto DTC-AM4-Me disuelto en CD₃OD, su espectro de RMN ¹¹⁹Sn (Figura 50) mostró una señal inicial en -220 ppm, al agregar una relación equimolar de DCl (1:1) se presenta una señal más fina, posiblemente debido a la pérdida de interacciones soluto-disolvente y el δ es de -216. Al agregar 6 eq. de ácido (1:6) aparece una nueva señal de estaño en -103 ppm. Después de 3 horas se observa solo una señal en -103 ppm con un $\Delta\delta=117$ ppm, respecto a la inicial. El compuesto muestra un efecto de desprotección sobre el átomo de estaño, indicando un cambio en el ambiente químico.

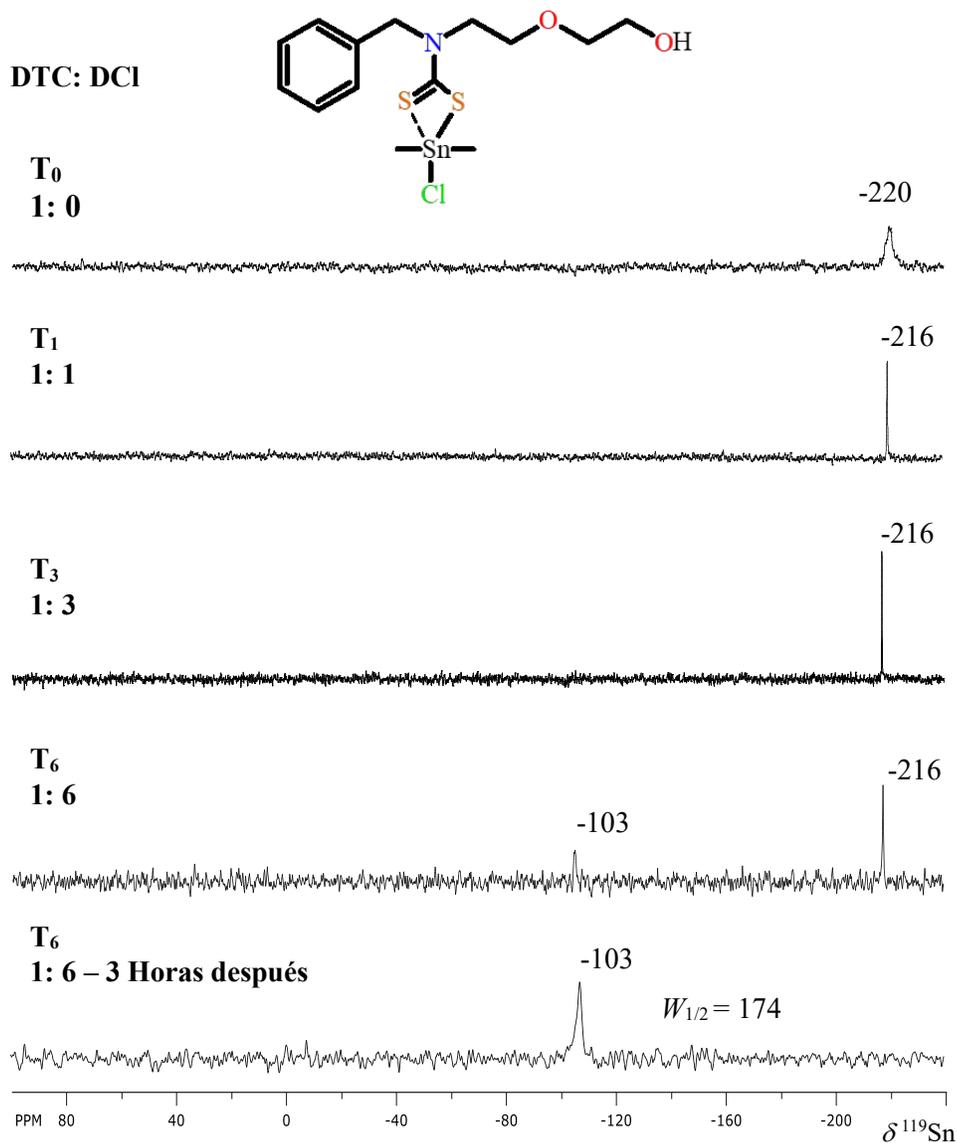


Figura 50.- Serie de espectros de RMN de ^{119}Sn (DCI) del compuesto DTC-AM4-Me (CD_3OD , 186 MHz).

Respecto a RMN de ^1H (Figura 51), con una relación 1:3 de DCI se observan nuevas señales de protón en 4.1, 3.6 a 3.1 y 1.0 ppm, al adicionar el sexto equivalente se observa una relación de intensidades 30:70 aumentando las intensidades de las señales del nuevo compuesto. Posterior a las 3 horas se observan solamente las nuevas señales con integrales de 5:2:2:2:2:6, respectivamente. En el espectro se muestra que los hidrógenos en la posición 1, 2 y 1' se desplazaron a menor frecuencia (efecto de protección), así como un cambio en la constante de acoplamiento $^2J^{119}\text{Sn},^1\text{H}$ (Tabla 13), respecto a las señales iniciales.

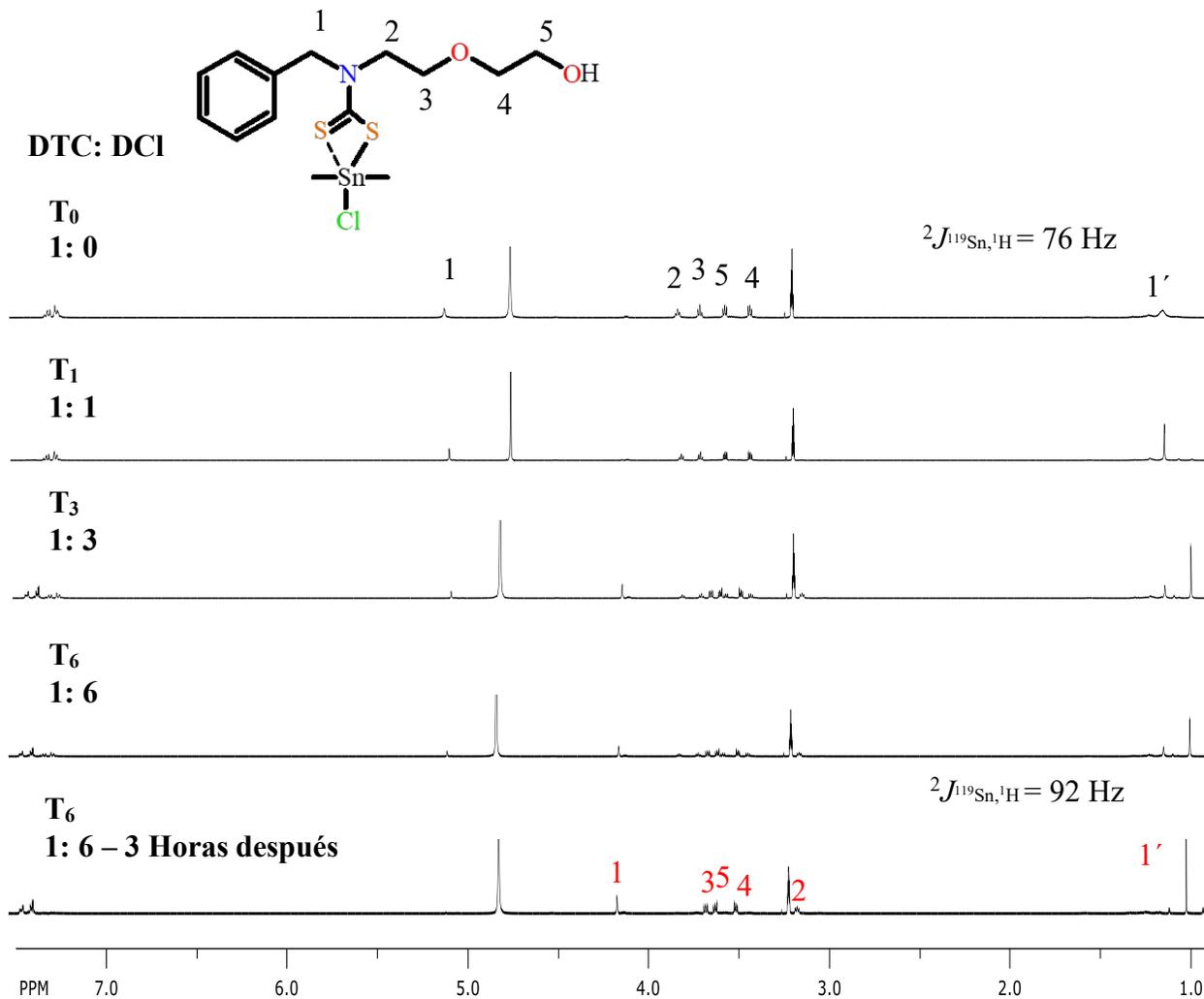


Figura 51.- Serie de espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ (DCI) del compuesto DTC-AM4-Me (CD_3OD , 500 MHz).

Tabla 13.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Me en DCI (CD_3OD).

DTC-AM4-Me Relación molar	H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	${}^2J_{\text{Sn},\text{H}}$	δ ${}^{119}\text{Sn}$
1:0	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	76 Hz	-220
1:1	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	76 Hz	-216
1:3	5.0	3.8	3.7	3.4	3.5	1.1	76 Hz	-216
	4.1	3.1	3.6	3.4	3.6	1.0	92 Hz	
1:6	5.0	3.8	3.7	3.4	3.5	1.1	76 Hz	-216
	4.1	3.1	3.6	3.4	3.6	1.0	92 Hz	-103
1:6- 3 horas después	4.1	3.1	3.6	3.4	3.6	1.0	92 Hz	-103

Para el caso del derivado de butilos sobre el estaño, al agregar un exceso del DCl (1:6) la señal de ^{119}Sn se mantiene en -206 ppm, así como la señal en -64 ppm (Tabla 14). Después de 3 horas, se observa solo la señal de -64 ppm, la diferencia respecto al compuesto con metilos es de 39 ppm, debido al efecto estérico de los grupos butilos unido el estaño. Además, con el tercer equivalente del DCl (1:3) se observa señales adicionales del nuevo compuesto.

Tabla 14.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Bu en DCl (CD_3OD).

DTC-AM4-Bu Relación molar	δ H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	δ ^{119}Sn
1:0	5.0	3.7	3.6	3.3	3.5	1.7	-206
1:1	5.0	3.7	3.6	3.3	3.5	1.7	-206
1:3	5.0	3.7	3.6	3.3	3.5	1.7	-206
	4.0	3.1	3.6	3.4	3.5	1.6	-64
1:6	5.0	3.7	3.6	3.3	3.5	1.7	-206
	4.0	3.1	3.6	3.4	3.5	1.6	-64
1:6 -3 horas después	4.2	3.2	3.7	3.6	3.7	1.7	-65

Ahora bien, para el derivado de fenilos (Tabla 15), se tiene una señal en -327 ppm, al agregar un exceso de DCl (1:6), se muestra una señal adicional en -238 ppm. El cual posteriormente, después de 3 horas, esta señal se observa en -241 ppm, el cambio desplazamiento es de 86 ppm, respecto al punto inicial. Esto indica que la influencia estereo-electrónica del grupo R sobre el estaño no genera diferencia en resultado final. Sin embargo, los derivados de metilos y butilos se descomponen más rápido, indicando así una mayor estabilidad del derivado de fenilos.

Tabla 15.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Ph en DCl (CD_3OD).

DTC-AM4-Ph Relación molar	δ H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	δ ^{119}Sn
1:0	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	7.8	-327
1:1	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	7.8	-326
1:3	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	7.8	-326
1:6	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	7.8	-326
	4.0	3.1	3.6	3.3	3.5	7.7	-238
1:6- 3 horas después	4.2	3.2	3.7	3.5	3.6	7.8	-241

Para todos los compuestos, se observaron cambios en los desplazamientos químicos de ^{119}Sn y ^1H , en donde los compuestos con el mismo grupo R (marcados con el mismo color en la Tabla 16), el desplazamiento químico es muy cercano en el punto final, indicando que tienen una influencia estereo-electrónica similar. Además, se observa que el $\Delta\delta$ entre los compuestos sin y con ácido son muy cercanos entre los compuestos comparando con el mismo grupo R.

Tabla 16.- Desplazamientos químicos (ppm) de ^{119}Sn (CD_3OD) en $\text{DCI}/\text{CD}_3\text{OD}$.

Clave	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{119}\text{Sn DCI}$	$\Delta\delta$
DTC-AM1-Me	-220	-103	117
DTC-AM2-Me	-222	-106	116
DTC-AM3-Me	-224	-105	119
DTC-AM4-Me	-220	-103	117
DTC-AM1-Bu	-209	-60	149
DTC-AM2-Bu	-208	-66	142
DTC-AM3-Bu	-210	-71	139
DTC-AM4-Bu	-206	-65	141
DTC-AM5-Bu	-207	-70	137
DTC-AM1-Ph	-322	-241	81
DTC-AM2-Ph	-327	-239	88
DTC-AM3-Ph	-325	-239	86
DTC-AM4-Ph	-328	-241	87

Para obtener más información, se decidió analizar el compuesto DTC-AM5-Bu que no incluye el grupo OH para determinar si los heteroátomos de oxígeno podrían influir en su descomposición. Este compuesto solamente en CD_3OD presenta una señal de estaño en -207 ppm y una segunda señal de estaño en -68 ppm en menor proporción (ver anexos), posteriormente al adicionar el DCI se observa solo la señal de -70 ppm. La observación anterior determina que los grupos hidroxilo proporcionan una estabilidad molecular adicional en disolventes próticos polares en medio ácido.

Los resultados mostraron que al no tener el fragmento éter (DTC-AM3-R) y al incluir una cadena alifática más corta (DTC-AM2-R, DTC-AM1-R) no influye en la descomposición, ya que se tienen desplazamientos químicos similares, donde posiblemente la protonación sea en menor grado sobre el grupo OH y sea en mayor grado sobre el átomo de azufre, respecto al compuesto DTC-AM4-R (ver anexos).

Una tendencia de estabilidad en medio ácido en CD₃OD se podría dar de la siguiente manera respecto a los grupos sobre el átomo de estaño Ph>Bu>Me, ya que para los compuestos con grupos fenilo en todos los derivados al agregar una relación 1:3 de DCl no se observan señales adicionales de los productos de descomposición, como sí se muestra en los derivados con grupos Bu y Me, posiblemente debido a la influencia estereo-electrónica del grupo fenilo.

Ahora bien, si se analiza la estabilidad de la parte estructural teniendo diferente amina sobre el átomo de nitrógeno, se puede dar de la siguiente manera (Figura 52), donde los compuestos DTC-AM4, DTC-AM3 y DTC-AM2 presentan una mayor estabilidad, debido a que de 1:3 equivalentes no se observan señales adicionales provenientes de su descomposición. Por otro lado, el compuesto DTC-AM5 se observa que solo con disolver el compuesto en CD₃OD comienza a descomponerse (ver anexos).

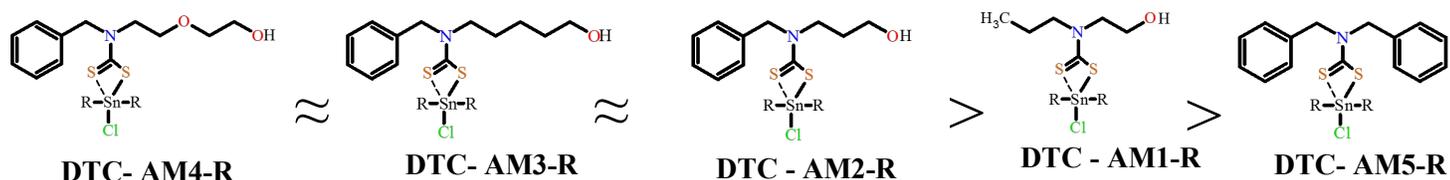


Figura 52.- Estabilidad de los compuestos DTC en medio ácido (CD₃OD).

Uno de los objetivos específicos del proyecto es determinar las especies que puedan estar presentes posterior a la titulación, para esto se utilizaron técnicas como: IR, masas, RMN y UV-visible, con el fin de obtener una mayor información acerca de su descomposición en medio ácido en CD₃OD como disolvente.

Al analizar el compuesto DTC-AM4-Me en solución ácida por RMN DOSY fue posible identificar los componentes de la muestra, de acuerdo, al desplazamiento químico de ¹H y la correlación de las señales de las especies presentes, de acuerdo con su coeficiente de difusión. En el espectro de la Figura 53 se observa que las señales de los protones correspondientes a la amina protonada tienen un coeficiente de $-9.14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que la señal en 1.00 ppm correspondiente al desplazamiento químico de los hidrógenos del metilo unido al estaño presenta un coeficiente de $-9.02 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Estos resultados nos manifiestan que en medio ácido existe el rompimiento entre la interacción amina, el DTC y el diorganoestaño.

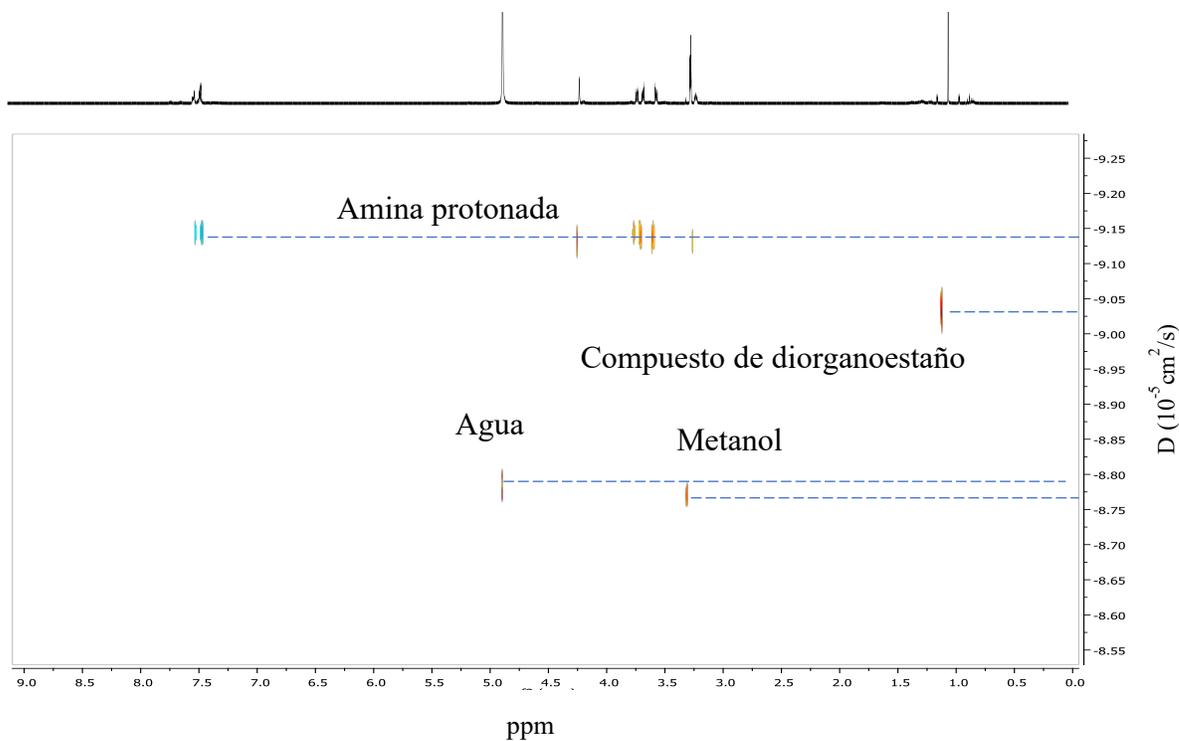


Figura 53.- Espectro DOSY del DTC-AM4-Me en solución ácida (CD_3OD , 500 MHz).

Posteriormente, los productos de descomposición también se analizaron por espectrometría de masas MS-Cl^+ . La técnica de masas por ionización química muestra 4 maneras generales para formar iones en una molécula: intercambio de carga, adición nucleofílica, ruptura de un anión y transferencia de protones. La transferencia de protón es generalmente considerada la más común para formar moléculas cargadas del tipo $(\text{M}+\text{H})^+$. La incidencia a formar estos iones es debido a procesos bimoleculares entre el ion y la molécula que se llama auto-protonación teniendo un sitio ligeramente básico en la molécula, el cual se puede protonar. La formación de iones cuasimoleculares $(\text{M}+\text{H})^+$ se promueve fácilmente, si la muestra es de alta afinidad protónica y volátil.

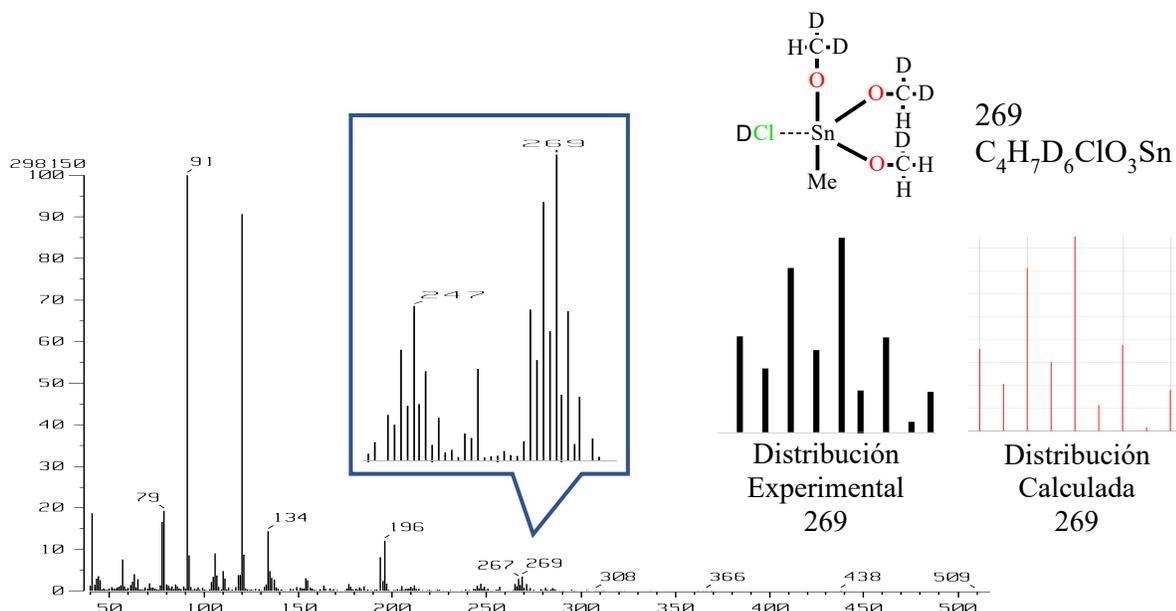


Figura 54.- Espectro de masas Cl^+ del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CD_3OD .

Al analizar el compuesto DTC-AM4-Me en solución ácida por MS- Cl^+ (Figura 54), se observa un fragmento en 269 m/z con una intensidad del 4% (poco estable), donde posiblemente se dé por la adición de tres grupos metoxilo sobre el átomo de estaño durante el proceso de fragmentación. Este mismo fragmento se puede observar para los demás derivados de metilos, como se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17.- Fragmentos de masas Cl^+ de los compuestos en $\text{DCl}/\text{CD}_3\text{OD}$ (m/z).

Compuesto PM	MS Cl^+ ($\text{DCl}/\text{CD}_3\text{OD}$)			Amina
	$[\text{R}_2\text{ClSn}]^+$	$[\text{RCl}_2\text{Sn}]^+$	$[\text{R}_2(\text{CD}_3\text{O})_3\text{ClSn}]^+$	
DTC-AM1-Me 363	185 (10%)	N.D.	N.D.	104 (90%)
DTC-AM1-Bu 447	269 (65%)	247 (15%)	N.D.	104 (95%)
DTC-AM1-Ph 487	309 (7%)	267 (10%)	N.D.	104 (56%)
DTC-AM2-Me 425	N.D.	N.D.	269 (3%)	166 (20%)
DTC-AM2-Bu 509	269 (4%)	N.D.	N.D.	166 (60%)
DTC-AM2-Ph 549	309 (7%)	267 (10%)	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Me 452	N.D.	N.D.	269 (2%)	N.D.

DTC-AM3-Bu 537	269 (4%)	N.D.	N.D.	194 (20%)
DTC-AM3-Ph 577	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Me 455	N.D.	N.D.	269 (5%)	N.D.
DTC-AM4-Bu 539	269 (3%)	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Ph 579	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM5-Bu 541	269 (9%)	N.D.	N.D.	N.D.
M= ^{120}Sn , ^{35}Cl				
R= metilo, butilo, fenilo				
N.D. = No determinado				

Para los derivados de butilos y fenilos en ácido, mostraron los fragmentos $[\text{R}_2\text{ClSn}]^+$ y $[\text{RCl}_2\text{Sn}]^+$, los cuales provienen posiblemente del dicloro de diorganoestaño ($\text{R}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$). La similitud entre la distribución isotópica experimental y calculada nos determina que la fórmula molecular de los fragmentos propuestos son correctos para los compuestos DTC-AM1-Ph y DTC-AM1-Bu (Figura 55). Los fragmentos $[\text{R}_2\text{ClSn}]^+$ y $[\text{RCl}_2\text{Sn}]^+$ fueron observados en varios de los compuestos analizados (Tabla 17).

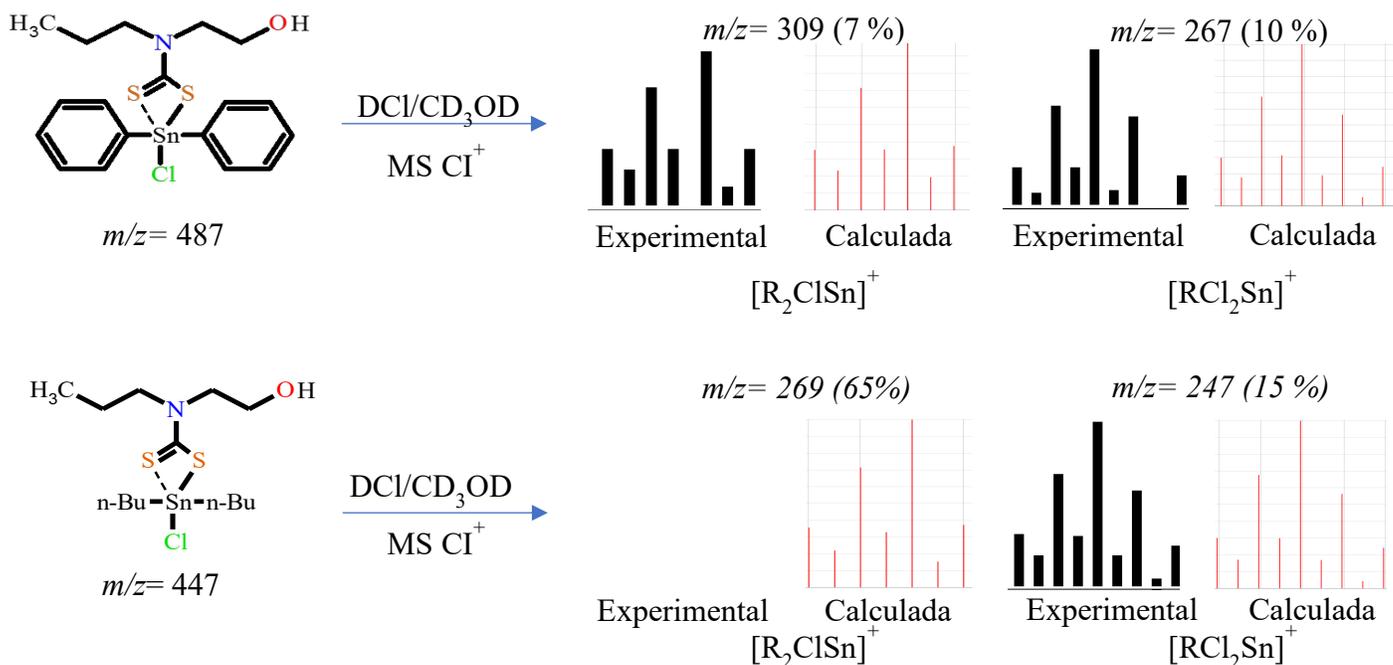


Figura 55.- Fragmentos característicos del compuesto DTC-AM1-Ph y DTC-AM1- Bu en DCI/CD₃OD.

Se realizó el análisis de los productos de descomposición también por infrarrojo. El DTC-AM4-Me (Figura 56), mostró bandas características: en 1499 cm^{-1} de flexión del enlace N-H, y no se observaron las bandas de vibración en 1119 y 1023 cm^{-1} pertenecientes al C-S asimétrico y simétrico, respectivamente. En 1400 cm^{-1} la banda de vibración C=C y en 1100 cm^{-1} la banda de vibración Sn-O-C y por último la banda de estiramiento en 554 cm^{-1} (Tabla 18). Determinando con esta técnica la pérdida del fragmento DTC unido al estaño.

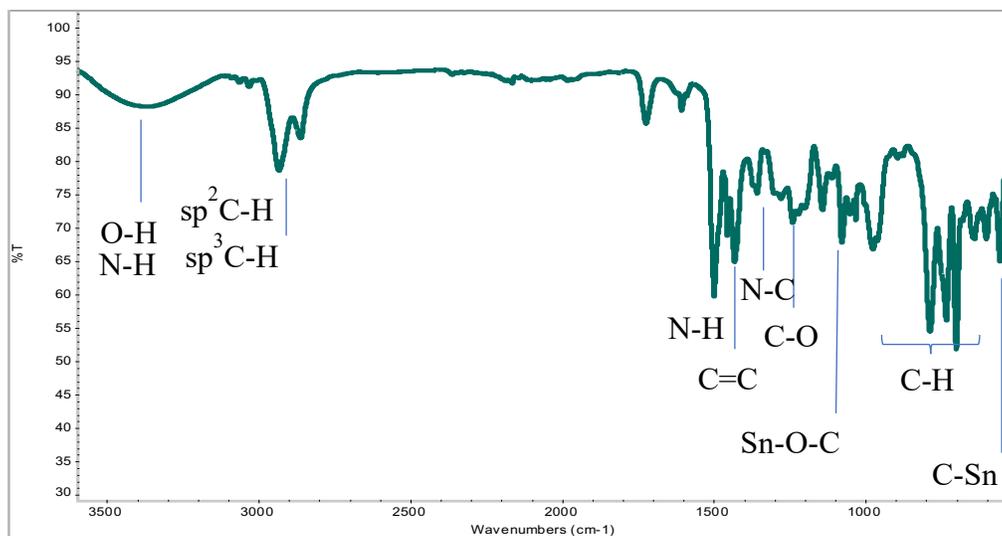


Figura 56.- Espectro de infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CD_3OD .

Tabla 18.- Bandas de vibración de los compuestos en $\text{DCI}/\text{CD}_3\text{OD}$.

Clave	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-Sn})$
DTC-AM1-Me	3424	1501	1250	538
DTC-AM1-Bu	3385	1509	1233	562
DTC-AM1-Ph	3464	1521	1239	584
DTC-AM2-Me	3351	1497	1231	562
DTC-AM2-Bu	3398	1494	1253	538
DTC-AM2-Ph	3360	1510	1214	549
DTC-AM3-Me	3373	1431	1212	562
DTC-AM3-Bu	3395	1497	1236	543
DTC-AM3-Ph	3390	1502	1267	546
DTC-AM4-Me	3380	1496	1284	554
DTC-AM4-Bu	3414	1464	1286	567
DTC-AM4-Ph	3256	1427	1219	524
DTC-AM5-Bu	----	1491	1223	557

Otra técnica utilizada para discutir el análisis de estabilidad fue por RMN de ^{13}C , donde los compuestos DTC-AM4-R (Figura 57) no se determinó el carbono del DTC para los 3 derivados (Me, Bu y Ph). Además, se observaron cambios en los desplazamientos para los carbonos en la posición 1 y 2. Los diferentes desplazamientos se observan en la Tabla 19.

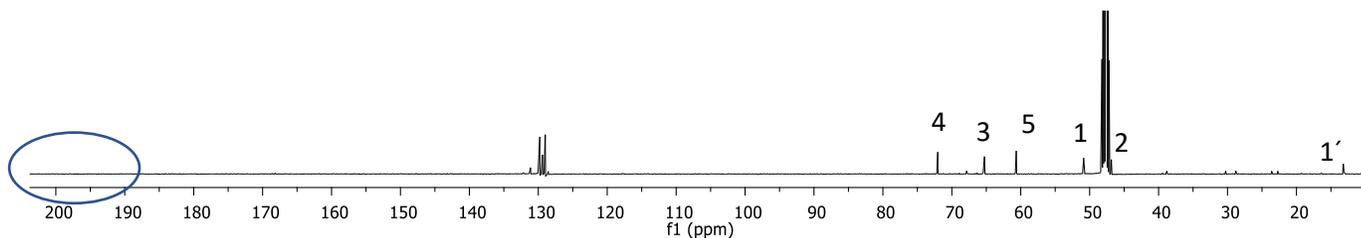


Figura 57.- Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CD_3OD , 125 MHz).

Tabla 19.- Desplazamiento químicos de RMN ^{13}C de los DTC-AM4-R en DCl (CD_3OD).

DTC	$\delta, ^{13}\text{C}1$	$\delta, ^{13}\text{C}2$	$\delta, ^{13}\text{C}3$	$\delta, ^{13}\text{C}4$	$\delta, ^{13}\text{C}5$	$\delta, ^{13}\text{C}1'$
DTC-AM4-Me	50	46	65	72	60	12
DTC-AM4-Bu	50	46	65	72	60	27
DTC-AM4-Ph	50	46	65	72	60	144

Por medio de un espectro de 2D HMBC (Figura 58) se logró determinar la conectividad C-H de la molécula a 2 y 3 enlaces, mostrando una correlación del H1 con los carbonos en 50 y 128 ppm pertenecientes a los C2 y $\text{C}_{\text{aromático}}$. Para el H4 se tiene una correlación con los carbonos C3 y C5, mientras que el H1' no presenta ninguna correlación. Demostrando que el oxígeno intermedio no influye en la descomposición al no protonarse en medio ácido.

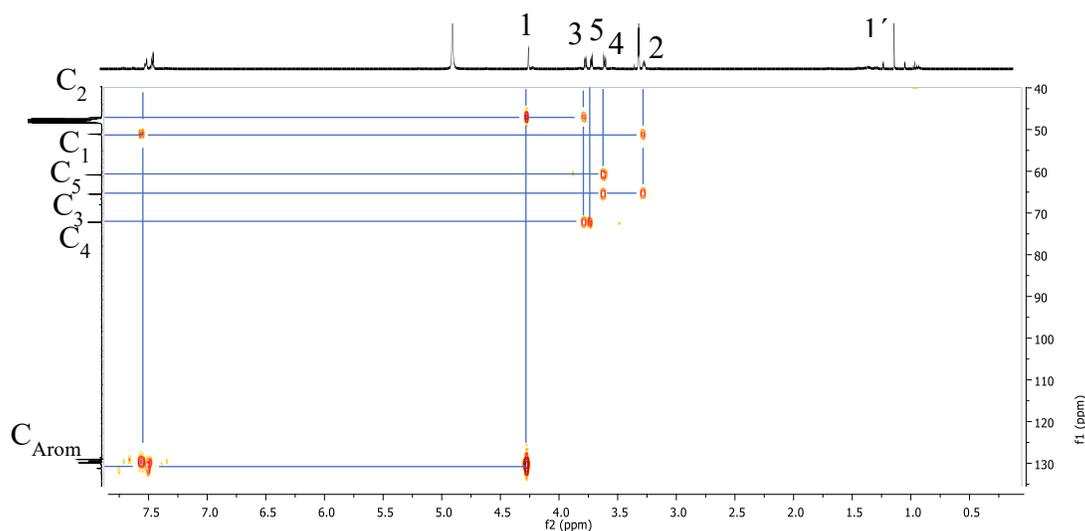


Figura 58.- Espectros de RMN HMBC del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CD_3OD , 500 MHz).

Posteriormente, se prosiguió el análisis de los compuestos por espectros Uv-vis en medio ácido. Tras 1 a 6 equivalentes de HCl para el compuesto DTC-AM4-Me (Figura 59) se mantienen las mismas bandas de absorción con una ligera disminución de intensidad y un insignificante desplazamiento hacia el rojo. Estos desplazamientos se pueden deber a la interacción S-H afectando las bandas $n-\pi^*$ del fragmento ditiocarbamato, en donde los resultados indican que la forma ácida tiene una menor absorptividad que su forma básica. El cambio en el espectro es apreciable después de agregar 6 equivalentes posteriores a 3 horas del HCl. Los cambios o transiciones energéticas son atribuidos a la descomposición del sistema DTC, ya que al protonarse primero los azufres disminuye la resonancia en el sistema DTC.⁴⁶

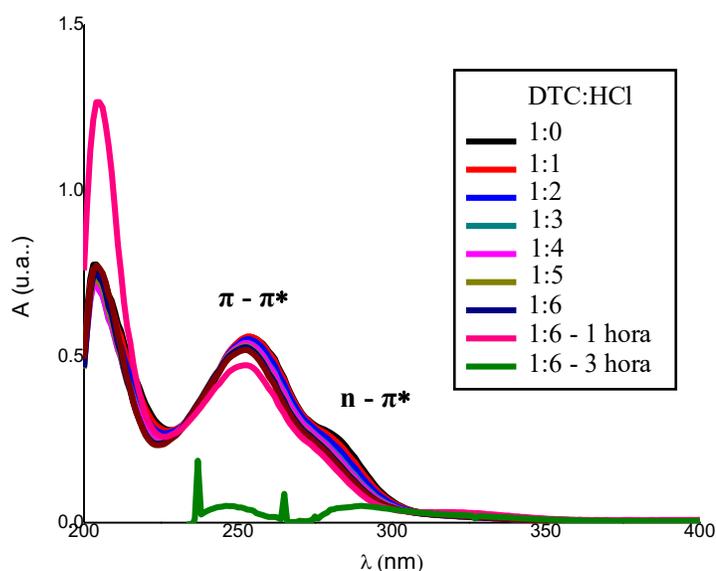


Figura 59.- Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido (CD_3OD).

Por último, se decidió analizar los dicloruros de diorganoestaño (reactivos de partida) por RMN, con el fin de comparar con los productos finales de descomposición. Los dicloruros de diorganoestaño presentaron señales de ^{119}Sn en +141 (Me), +122 (Bu) y -27 (fenilo) ppm en diclorometano como disolvente.³² Sin embargo, en CD_3OD las señales se observaron en -106 (Me), -56 (Bu) y -230 (Fenilo) ppm, para el dicloruro de dimetil se determinó además $^2J^{119}Sn,^1H = 93$ Hz, 154° . La diferencia del cambio en el desplazamiento en CD_2Cl_2 y CD_3OD posiblemente es debido a la coordinación de una molécula de disolvente enlazado al átomo de estaño. Los espectros de RMN ^{119}Sn en CD_3OD son mostrados en las Figuras 60a, 60b y 60c.

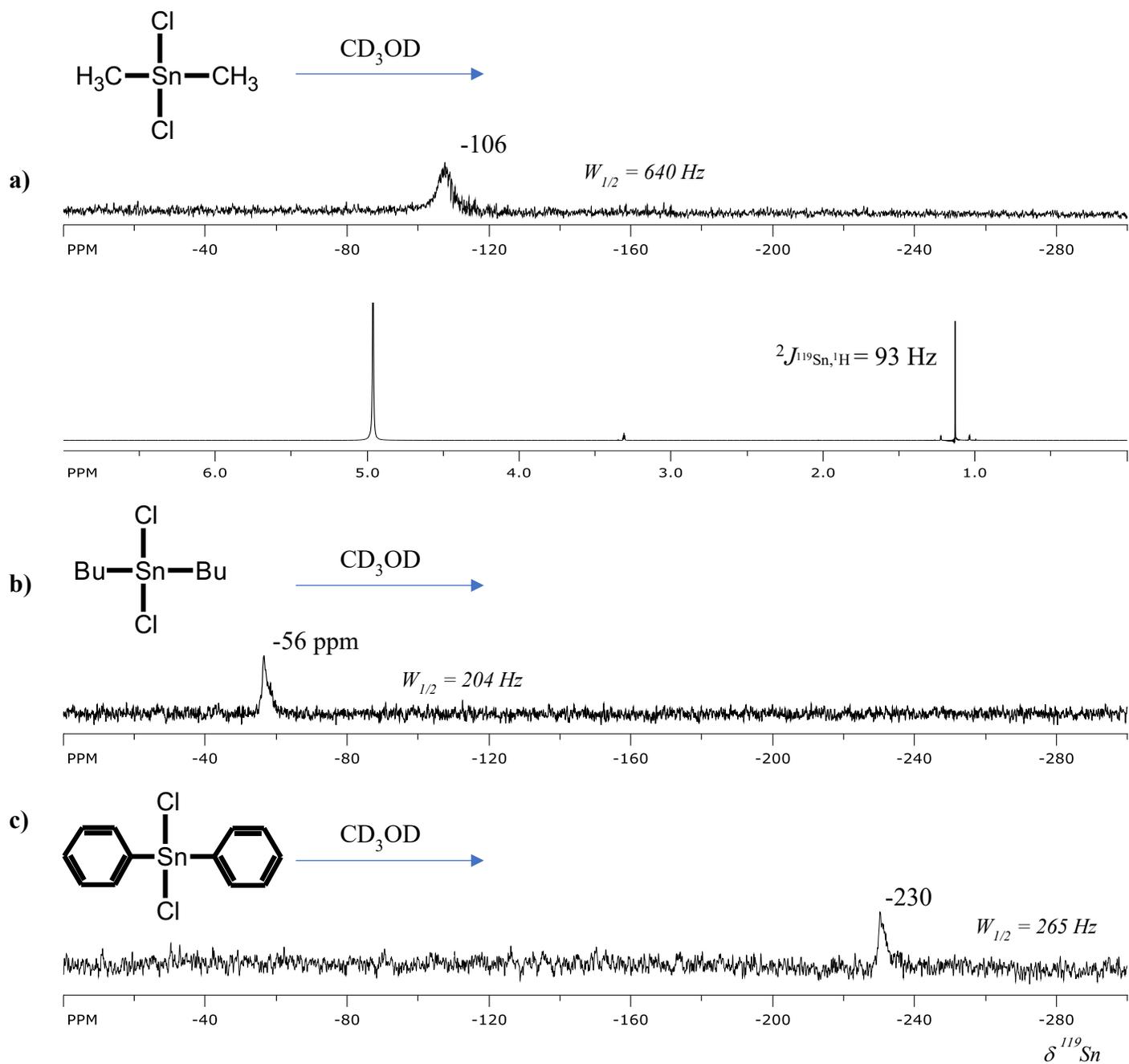


Figura 60.- Espectros de ${}^{119}\text{Sn}$: a) $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, b) $(\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$ y c) $(\text{Ph})_2\text{SnCl}_2$ en DCl (CD_3OD , 186 MHz).

Ahora bien, comparando estos desplazamientos en CD₃OD con los obtenidos posteriores a la adición del DCl, muestran un desplazamiento similar o muy cercano a los productos de descomposición, por lo que los productos de descomposición corresponden a dicloruros de diorganoestaños interaccionando con una molécula de metanol.

Un posible mecanismo en medio ácido utilizando CD₃OD como disolvente se podría proponer para explicar la descomposición de los compuestos de acuerdo con los datos experimentales obtenidos. Gielen^{32,53} describe que podría surgir derivado de un cambio de geometría, intercambiando 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 61).

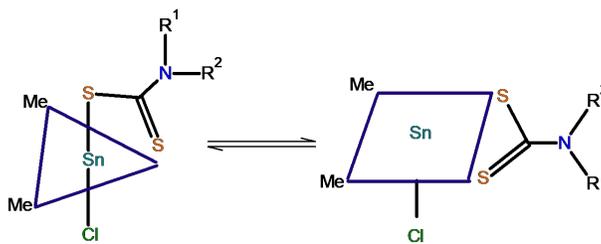


Figura 61.- Conversión de geometría bipirámide trigonal a piramidal cuadrada.

Donde la configuración más favorecida es aquella en que los dos grupos metilo (CH₃) están en posiciones ecuatoriales y el cloruro (Cl) está en posición apical,⁸⁷ favoreciendo la interacción estaño-metanol (CD₃OD).

Hummers⁴³ propone que la especie que protona al azufre es el ion hidronio, favoreciendo la ruptura del enlace Sn-S coordinativo. Posteriormente generando una deficiencia de electrones sobre el carbono, rompiendo el enlace Sn-S, obteniendo un DTC ácido y el compuesto de dicloruro de diorganoestaño (Figura 62).

⁸⁷ Honda, M., Komura, M., Kawasaki, Y., Tanaka, T., Okawara, R., J. Inorg. Nucl. Chem., **1968**, 30, 3231-3237.

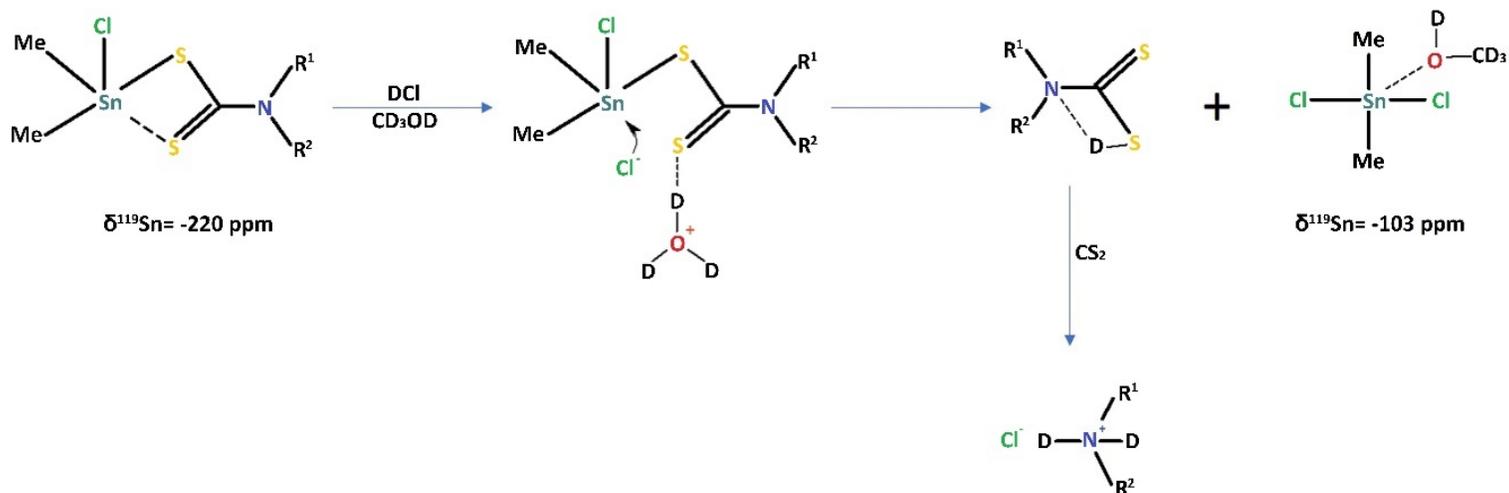


Figura 62.- Mecanismo general de descomposición en medio ácido (CD_3OD).

Se ha comprobado que los DTC ácidos⁸⁸ contienen un enlace de hidrógeno intramolecular entre el nitrógeno y uno de los átomos de azufre de la molécula, generando un DTC inestable debido a las cargas positivas generadas por el puente de hidrógeno intermolecular dando como resultado una amina protonada y el disulfuro de carbono. Mientras que el compuesto de diorganoestaño en presencia de moléculas de disolvente, se coordine al estaño.

⁸⁸ Joris, S. J., Aspila, K. I., Chakrabarti, C. L., *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 860-865.

6.3.2.- Análisis de la estabilidad en medio ácido en CDCl_3

Habiendo determinado que estos compuestos se descomponen en medio ácido utilizando metanol como disolvente, se prosiguió a su análisis de estabilidad utilizando ahora un disolvente poco polar como CDCl_3 .

Inicialmente, se decidió analizar el compuesto DTC-AM4-Me solamente disuelto en CDCl_3 para determinar si el disolvente influye en la descomposición, el cual se monitoreó obteniendo espectros de ^1H y ^{119}Sn 20 días después. Observando que posterior a los 20 días el compuesto no sufre cambios significativos en los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{119}Sn (Figura 63).

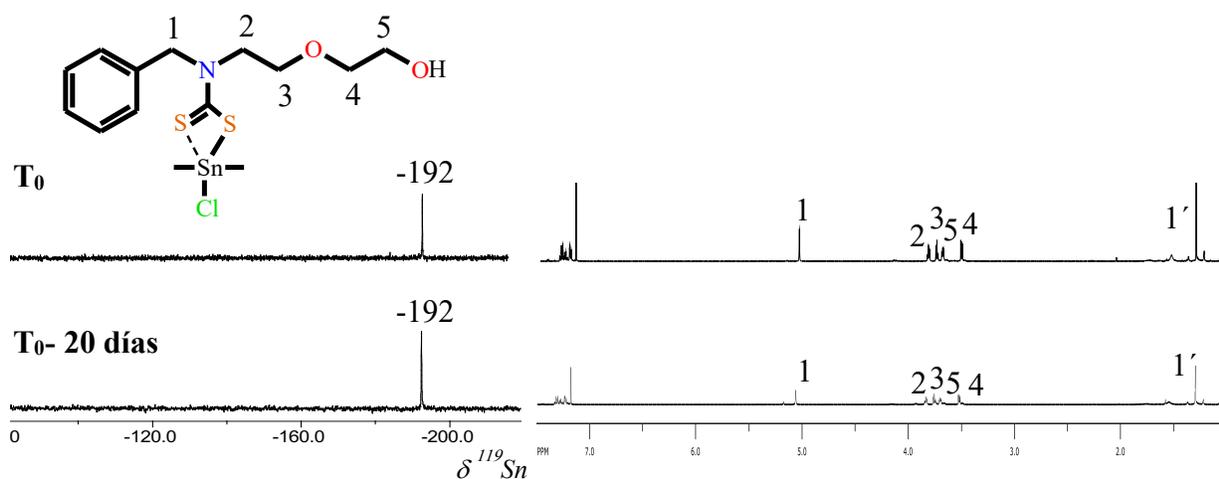


Figura 63.- Serie de espectros de RMN de ^{119}Sn y ^1H (CDCl_3) del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 186, 500 MHz).

Posteriormente, se analizó el compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido. El cual presenta una señal en -192 ppm (Figura 64), al agregar un exceso de hasta 6 eq. de ácido (1:6) no se observa cambios en el desplazamiento químico de ^{119}Sn . Sin embargo, al monitorear su estabilidad a los 23 días se observa una señal más desprotegida en +94 ppm con un $\Delta\delta \cong 284$, respecto a la inicial. Este cambio de desplazamiento químico tan drástico puede obedecer a un cambio de coordinación, conforme a la literatura consultada.³⁴ En ácido, el compuesto muestra un efecto de desprotección unido el átomo de estaño, indicando un mayor cambio en el ambiente químico, respecto a cuando se usa metanol como disolvente.

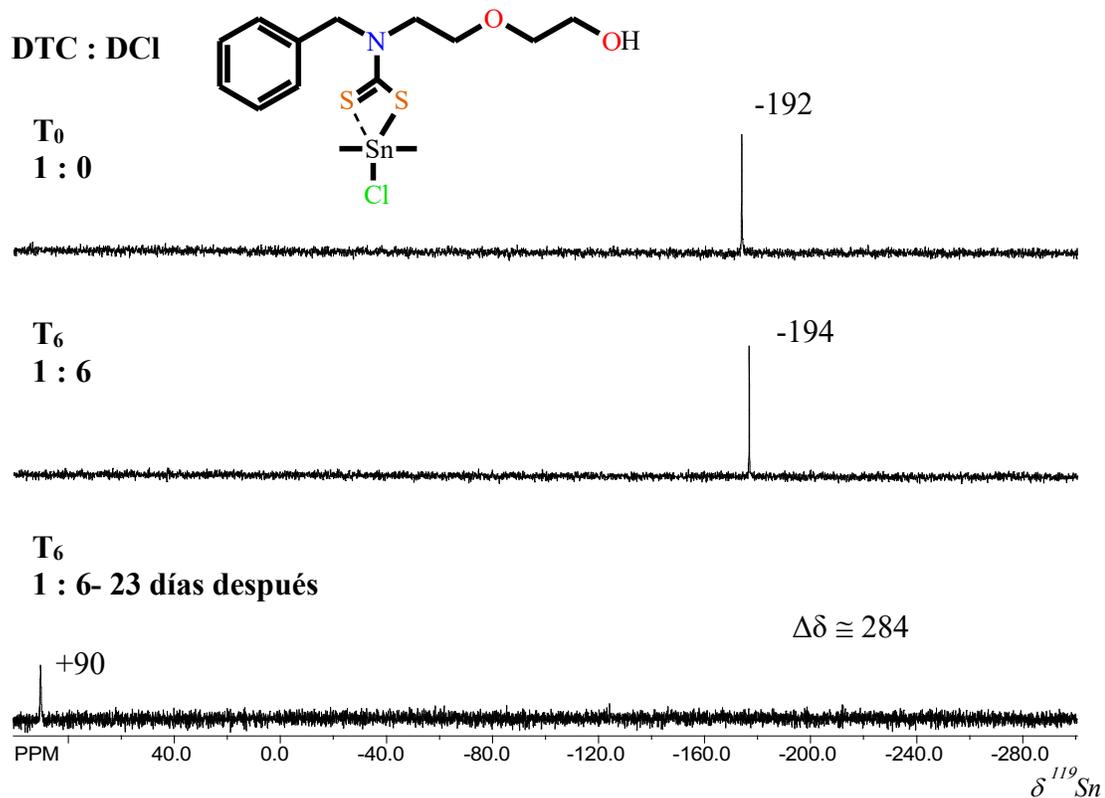


Figura 64.- Serie de espectros de RMN de ^{119}Sn (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me ($CDCl_3$, 186 MHz).

Analizando el espectro de RMN de 1H (Figura 65) con una relación 1:6 de DCl no se observan cambios en los desplazamientos químicos de estas señales. Posterior a los 23 días se presenta pequeños cambios en el desplazamiento químico de los hidrógenos en la posición H1, H2 y H1' con integrales de 2:2:6, respectivamente. Además, se observa un ligero cambio en la constante de acoplamiento de 74 a 70 Hz (Tabla 20).

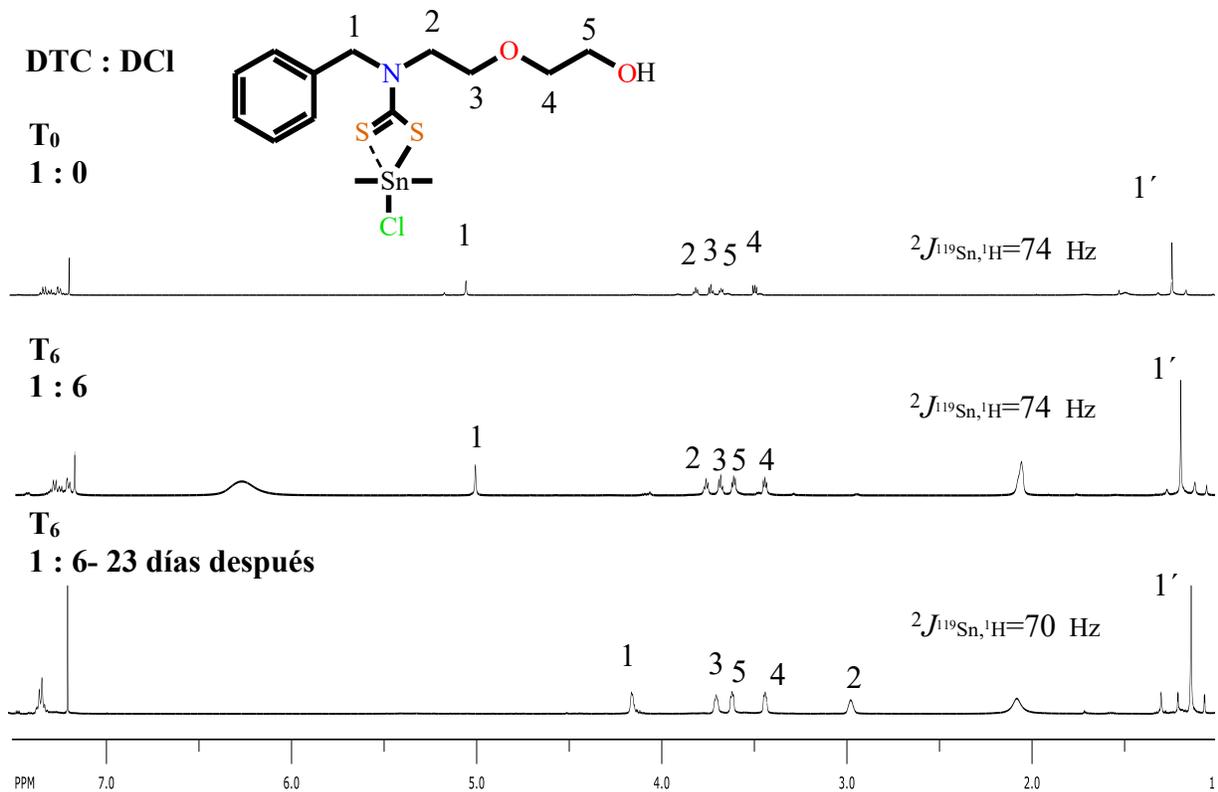


Figura 65.- Serie de espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ en (DCI) del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl_3 , 500 MHz).

Tabla 20.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Me en DCI (CDCl_3).

DTC-AM4-Me Relación molar	δ H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	${}^2J_{^{19}\text{Sn},^1\text{H}}$	δ ${}^{119}\text{Sn}$
1:0	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	74 Hz	-192
1:3	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	74 Hz	-193
1:6	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	74 Hz	-194
1:6 - 23 días después	4.1	3.0	3.7	3.4	3.6	1.0	70 Hz	+90

Para el caso del derivado de butilos (Tabla 21), se tiene una señal inicial de ${}^{119}\text{Sn}$ en -192 ppm, con 6 eq. de ácido (1:6) no se observa cambios y al seguir su estabilidad a los 23 días se muestra una señal más desprotegida en +111 ppm con un $\Delta\delta \cong 305$. Por RMN de ${}^1\text{H}$, se tiene un cambio de desplazamiento químico para los hidrógenos en la posición 1 y 2. Se observa que al tener grupos butilos sobre el estaño, los cuales presentan un mayor efecto estérico respecto a los metilos, sufre también un cambio de coordinación.

Tabla 21.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Bu en DCl (CDCl₃).

DTC-AM4-Bu Relación molar	δ H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	δ ¹¹⁹ Sn
1:0	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.2	-192
1:3	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	1.1	-193
1:6	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	1.1	-194
1:6 -23 días después	4.1	3.0	3.7	3.4	3.6	1.0	+111

Mientras que para el derivado de fenilos se tiene un desplazamiento inicial de ¹¹⁹Sn en -320 ppm (Tabla 22), al agregar DCl (1:6) a los 44 días se observa una señal en -40 ppm con un $\Delta\delta \cong 280$. Con grupos fenilos el átomo de estaño tiene una menor acidez de Lewis, además este grupo causa un mayor efecto estérico y electrónico que los grupos metilos y butilos, sin embargo, de manera similar sufren un cambio de coordinación sobre el estaño, solo que aún tiempo mayor. También por RMN de ¹H se observan cambios en los desplazamientos químicos.

Tabla 22.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Ph en DCl (CDCl₃).

DTC-AM4-Ph Relación molar	δ H1	δ H2	δ H3	δ H4	δ H5	δ H1'	δ ¹¹⁹ Sn
1:0	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	8.0	-320
1:3	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	8.0	-320
1:6	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	8.0	-321
1:6 - 44 días después	4.1	2.9	3.6	3.4	3.6	8.0	-40

Se realizó el análisis de estabilidad en medio ácido para los diversos compuestos de estaño tenido distinto sustituyente sobre el átomo de nitrógeno. Para todos los compuestos, se observaron cambios de desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn (Tabla 23) y ¹H, donde los compuestos con el mismo grupo R son cercanos en desplazamiento químico, indicando una influencia estereo-electrónica similar.

Tabla 23.- Desplazamiento químico de ¹¹⁹Sn (CDCl₃) en DCl/CD₃OD.

Clave	δ ¹¹⁹ Sn	δ ¹¹⁹ Sn DCl	$\Delta\delta$	Días de exposición DCl
DTC-AM1-Me	-193	+119	312	15
DTC-AM2-Me	-191	+69	260	15
DTC-AM3-Me	-196	+113	309	20
DTC-AM4-Me	-192	+90	284	23
DTC-AM1-Bu	-194	+112	306	15
DTC-AM2-Bu	-191	+103	294	15
DTC-AM3-Bu	-195	+96	291	20
DTC-AM4-Bu	-192	+111	305	23
DTC-AM5-Bu	-195	+121	316	15

DTC-AM1-Ph	-320	-33	287	20
DTC-AM2-Ph	-321	-29	292	25
DTC-AM3-Ph	-320	-322	2	30
DTC-AM4-Ph	-320	-40	280	44

A diferencia de cuando se utilizó metanol como disolvente, no se muestran tanta similitud en los desplazamientos químicos de los productos finales respecto a metilos y butilos. Sin embargo, para los compuestos con fenilos los desplazamientos químicos de los productos finales están muy proximos (12 ppm), excepto para el compuesto DTC-AM3-Ph, el cual al parecer a los 30 días no sufrió un cambio significativo.

Una tendencia de estabilidad en medio ácido en CDCl_3 se podría dar de la siguiente manera $\text{Ph} > \text{Bu} > \text{Me}$. En todas las series de compuestos analizados los DTC con grupo fenilo son más resistentes al ácido, mientras que para los DTC con metilos y butilos el tiempo es menor. Además, se observa que la estabilidad en medio ácido esta influenciada fuertemente por los grupos oxígenos de la cadena lateral, ya que los compuestos DTC-AM4 son los que tardan más días en cambiar su desplazamiento químico respecto a las demás series de compuestos. Esto pudiera ser debido a que el protón ácido interacciona primero con los oxígenos debido a su mayor basicidad (mayor disposición de los pares de electrones) respecto a los azufres y posteriormente con los azufres del DTC ya que estos tienen una menor basicidad porque sus pares de electrones están comprometidos por efecto de resonancia. Por lo tanto, la interacción del hidrógeno ácido con un átomo de azufre causa que el azufre retire o pierda la coordinación con el átomo de estaño. Un efecto similar se presenta los dicarboxilatos de estaño, en donde los oxígenos del carboxilato son poco básicos, por lo que se presenta un equilibrio entre las especies tetra y pentacoordinada en las mismas condiciones (DCl en CDCl_3), pero el cambio de desplazamiento químico es mucho menor debido al equilibrio.

El cambio estructural de penta- a tetraordinado en medio ácido utilizando CDCl_3 como disolvente, puede estar justificado por la diferencia en desplazamiento químico de ^{119}Sn , según referencias⁵⁴ de moléculas similares, el cambio de coordinación exhibe un $\Delta\delta$ de 432 en compuestos de triorganoestaños (Figura 66). Además, el cambio de desplazamiento para los H1 de 5 a 4 ppm y H2 de 3.8 a 3 ppm podría estar argumentado por un efecto de protección por parte de la pérdida de coordinación de un átomo de azufre.

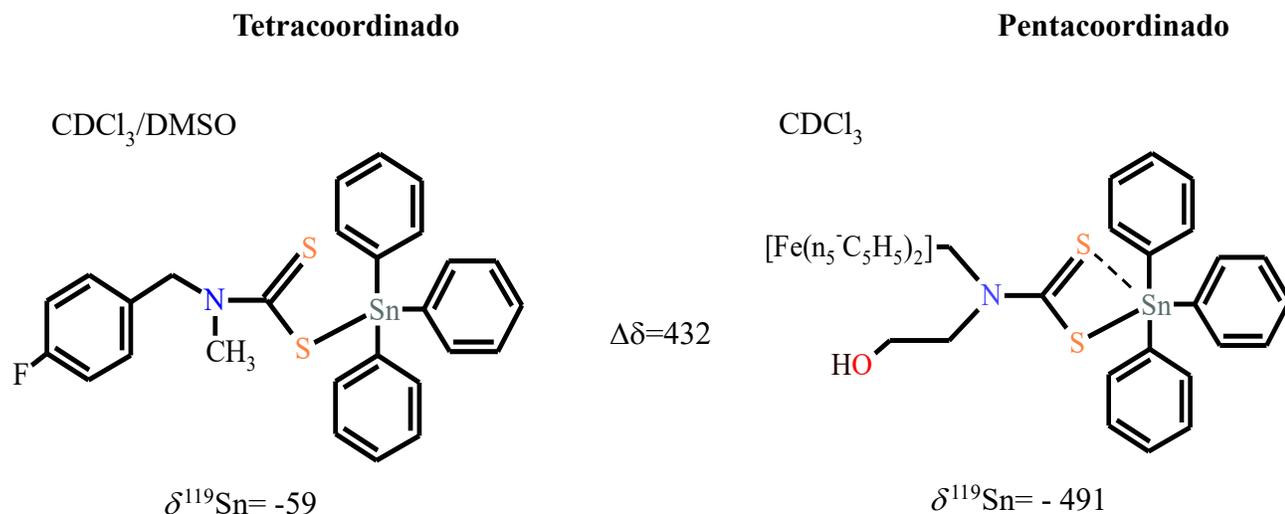


Figura 66.- Cambio de coordinación de tetra a pentacoordinado para compuestos de triorganoestaño.^{27, 89}

Igualmente, se identificaron las especies que puedan estar presentes posteriores a la titulación utilizando experimentos analíticos como: IR, masas, RMN de ^{13}C , 2D, DOSY, Uv-visible con el fin de obtener una mayor información acerca de su comportamiento en medio ácido utilizando CDCl_3 como disolvente.

Por RMN DOSY (Figura 67) del compuesto DTC-AM4-Me en solución ácida (CDCl_3) se observa que las señales del ligante y del compuesto de organoestaño presentan el mismo coeficiente de difusión ($-8.9 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$), mostrando que el estaño sigue interactuando con ligante DTC.

⁸⁹ Khan, N., Farina, Y., Mun, L. K., Rajab, N. F., Awang, N., *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1076, 403-410.

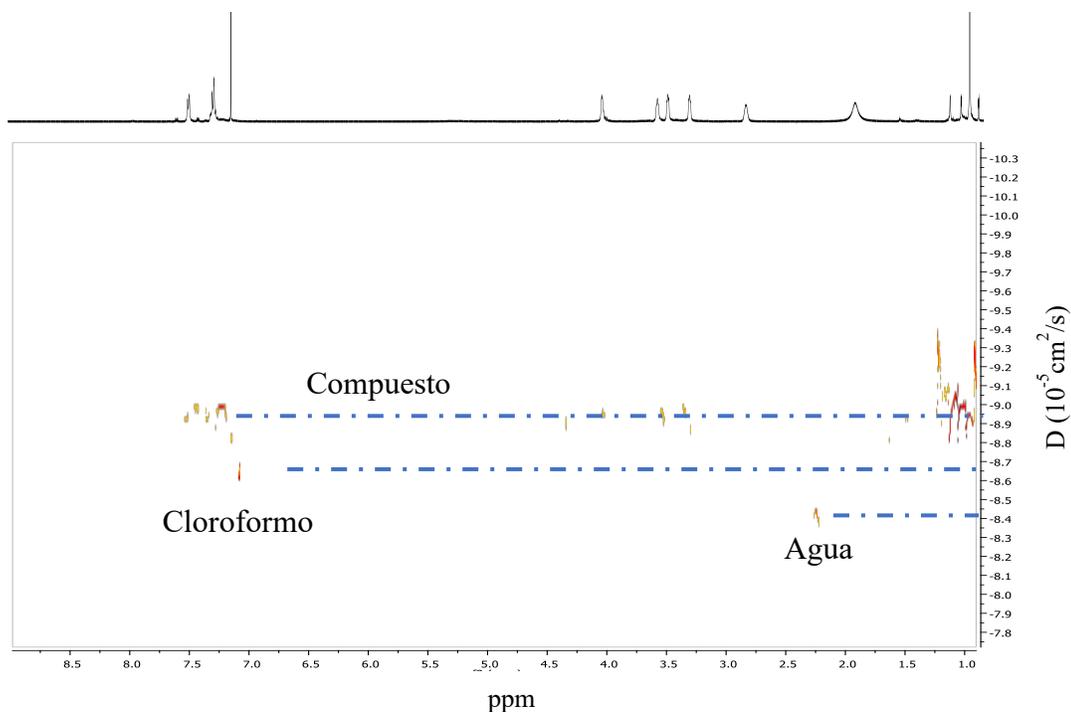


Figura 67.- Espectro DOSY del compuesto DTC-AM4-Me en solución ácida (CDCl_3 , 500 MHz).

Con el propósito de encontrar pruebas que sustenten la caracterización de los productos finales, se decidió utilizar la espectrometría de masas. Una vez observado los cambios drásticos de desplazamiento químico de estaño (posterior a 22-43 días en DCl), los compuestos se analizaron mediante espectros MS-FAB^+ . Los espectros de los compuestos DTC-AM4-Me (Figura 68), DTC-AM1-Ph (Figura 69) y DTC-AM1-Bu (Figura 70) no muestran el ion molecular (M^+), no obstante, se logró observar fragmentos característicos $[\text{M}-35]^+$ debido a la pérdida de un átomo Cl en m/z 420 (10%), 452 (100%) y 412 (100%), respectivamente (Tabla 24). Según referencias,⁷⁸ estos fragmentos provienen de la unidad molecular intacta. Otro fragmento importante que da evidencia del ión molecular es $[\text{M-R}]^+$, para el cual se muestran picos con m/z en 452 (40%) y 412 (45%) para los compuestos DTC-AM1-Ph y DTC-AM1-Bu, respectivamente. Los fragmentos mencionados se lograron observar en la mayoría de los compuestos, determinando que el ligante DTC permanece unido al diorganoestaño, sin embargo, con esta técnica no se puede determinar la forma de unión entre estos.

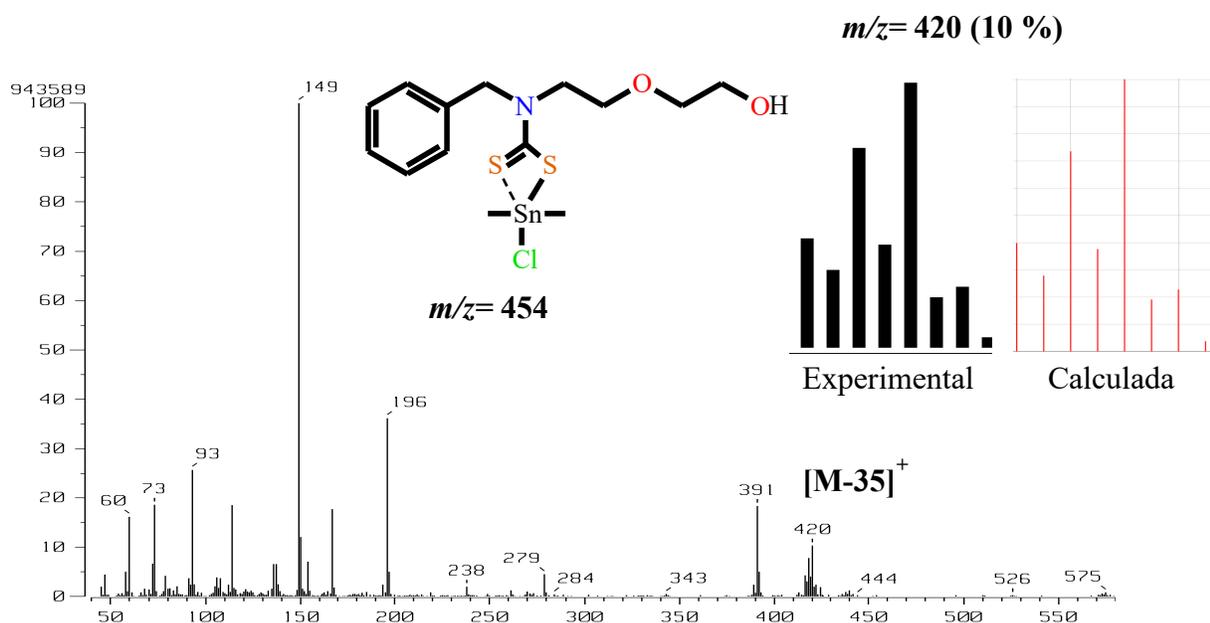


Figura 68.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CDCl₃.

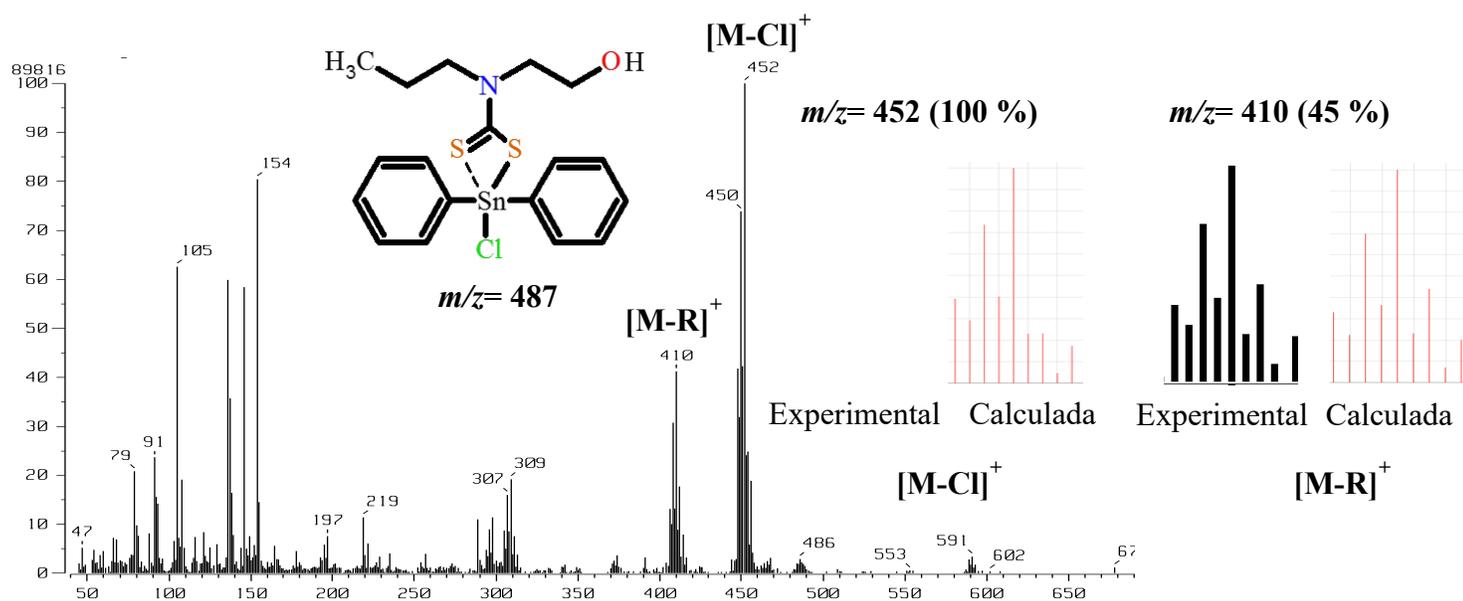


Figura 69.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto DTC-AM1-Ph en medio ácido en CDCl₃.

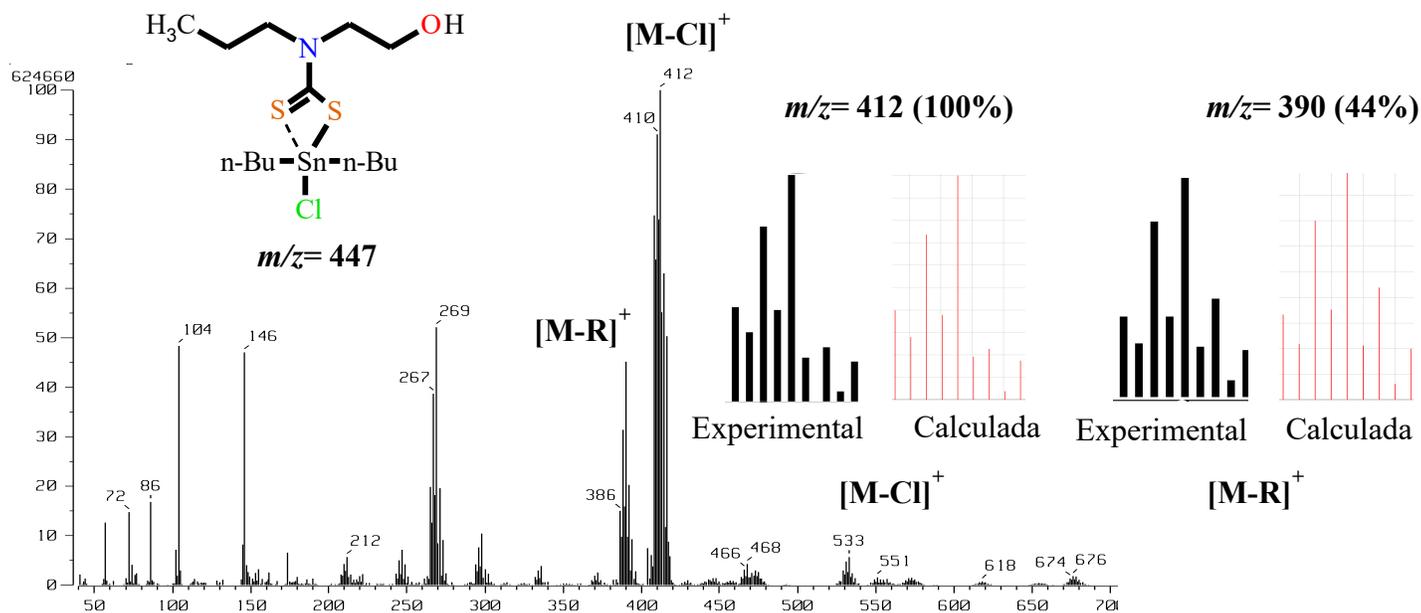


Figura 70.- Espectro de masas FAB⁺ del compuesto DTC-AM1-Bu en medio ácido en CDCl₃.

Tabla 24.- Fragmentos de masas FAB⁺ DTC's pentacoordinados en DCl en CDCl₃ (m/z).

Clave PM	MS FAB ⁺ (DCl/CDCl ₃)				
	$[M-Cl]^+$	$[M-R]^+$	$[R_2ClSn]^+$	$[RCl_2Sn]^+$	Amina
DTC-AM1-Me 363	328 (3%)	348 (4%)	185 (100%)	205 (70%)	104 (44%)
DTC-AM1-Bu 447	412 (100%)	390 (45%)	269 (52%)	247 (7%)	104 (48%)
DTC-AM1-Ph 487	452 (100%)	410 (42%)	309 (18%)	N.D.	105 (100%)
DTC-AM2-Me 425	390 (20%)	410 (5%)	N.D.	N.D.	166 (29%)
DTC-AM2-Bu 509	474 (40%)	452 (6%)	N.D.	N.D.	166 (23%)
DTC-AM2-Ph 549	514 (15%)	472 (7%)	N.D.	N.D.	166 (28%)
DTC-AM3-Me 452	418 (22%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Bu 537	502 (45%)	480 (13%)	269 (5%)	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Ph 577	542 (3%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Me 455	420 (10%)	440 (2%)	N.D.	N.D.	196 (35%)
DTC-AM4-Bu 539	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Clave PM	[M-Cl] ⁺	[M-R] ⁺	[R ₂ ClSn] ⁺	[RC ₂ Sn] ⁺	Amina
DTC-AM4-Ph 579	544 (12%)	502(4%)	309 (2%)	N.D.	196 (2%)
DTC-AM5-Bu 541	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
M= ¹²⁰ Sn, ³⁵ Cl					
R= metilo, butilo, fenilo					
N.D. = No determinado					

Posteriormente, se obtuvieron espectros de infrarrojo, el cual se realizó una comparación del DTC-AM4-Me con y sin ácido en CDCl₃ (Figura 71). Observando para el espectro con ácido, las bandas de vibración en 1128 y 1072 cm⁻¹ pertenecientes al C-S asimétricas y simétricas (Tabla 25), determinando que se mantiene el fragmento DTC.

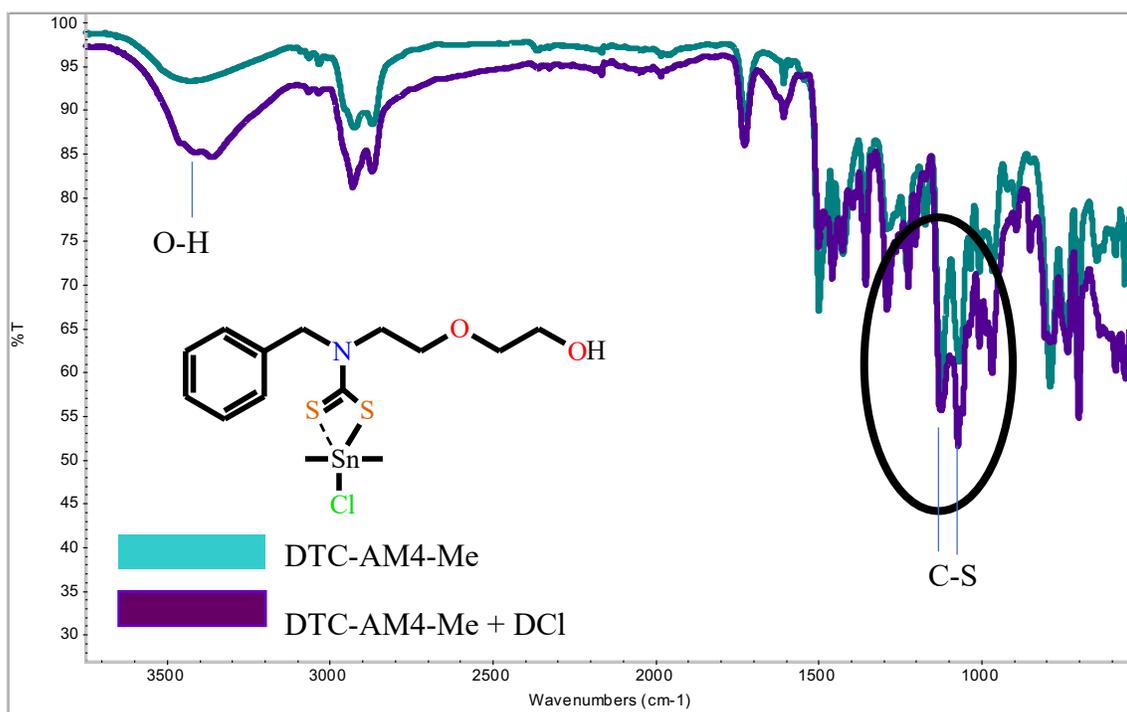


Figura 71.- Espectro de infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CDCl₃).

Tabla 25.- Bandas de vibración de los compuestos en DCl en CDCl₃.

Clave	v(O-H)	v(N-C)	v(C-O)	v(C-S) _{asim}	v(C-S) _{sim}	v(C-Sn)
DTC-AM1-Me	3376	1504	1235	1049	984	547
DTC-AM1-Bu	3427	1492	1247	1043	984	580
DTC-AM1-Ph	3466	1513	1242	1074	983	578
DTC-AM2-Me	3401	1493	1240	1049	969	547

Clave	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-S})_{\text{asim}}$	$\nu(\text{C-S})_{\text{sim}}$	$\nu(\text{C-Sn})$
DTC-AM2-Bu	3398	1502	1242	1051	960	587
DTC-AM2-Ph	3308	1505	1228	1074	972	553
DTC-AM3-Me	3378	1402	1265	1110	1057	587
DTC-AM3-Bu	3386	1502	1265	1126	1069	553
DTC-AM3-Ph	3403	1513	1231	1080	1000	544
DTC-AM4-Me	3380	1448	1292	1128	1072	554
DTC-AM4-Bu	3414	1464	1260	1124	1056	567
DTC-AM4-Ph	3408	1429	1219	1128	1064	544
DTC-AM5-Bu	----	1493	----	1074	1029	558

Finalmente, se prosiguió a realizar un análisis de estabilidad utilizando la técnica de UV-vis para el compuesto DTC-AM4-Me en HCl utilizando CHCl_3 (Figura 72). De 1 a 6 equivalentes de HCl el compuesto se mantiene con la misma intensidad, al pasar de los 6 equivalentes se observó que la banda de 228 y 280 nm aumenta y se desplaza un poco hacia el rojo. Estos desplazamientos se pueden deber a la interacción S-H afectando las bandas $n-\pi^*$ del fragmento ditiocarbamato. Determinando la estabilidad del compuesto pentacoordinado en medio ácido al no observar nuevas bandas que indiquen su descomposición.

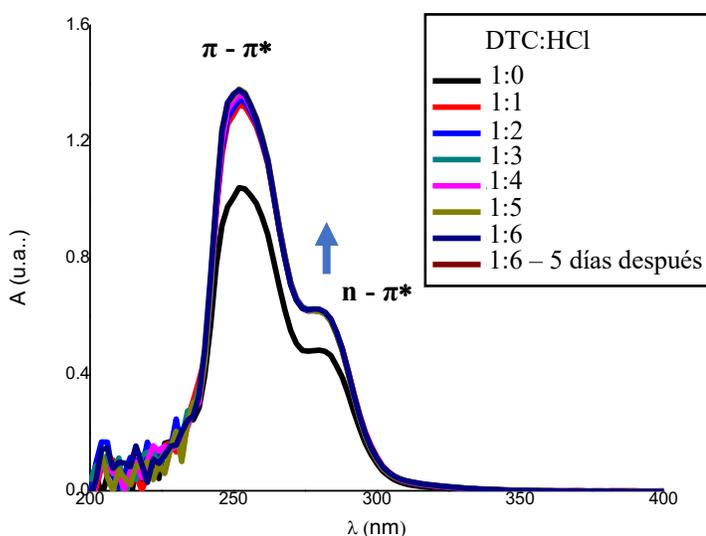


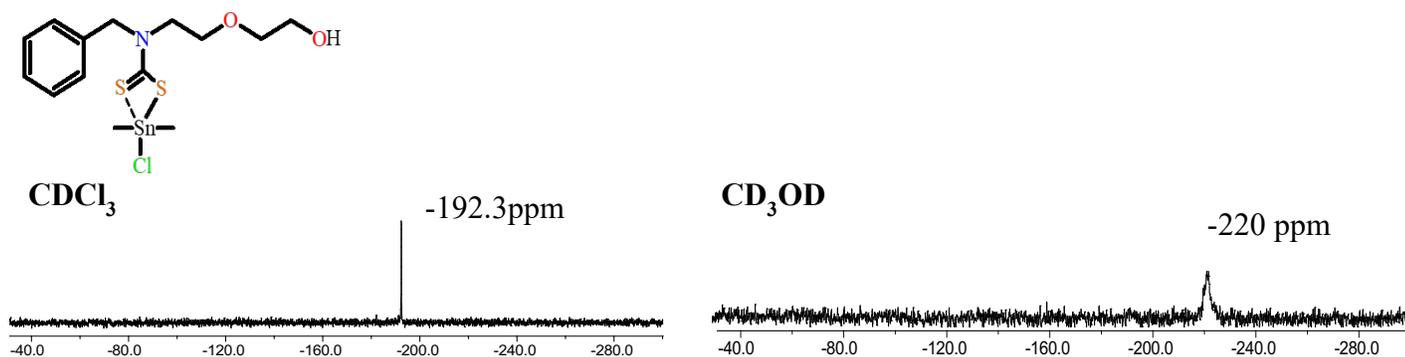
Figura 72.- Espectros de UV-vis del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CDCl_3).

7.- CONCLUSIÓN

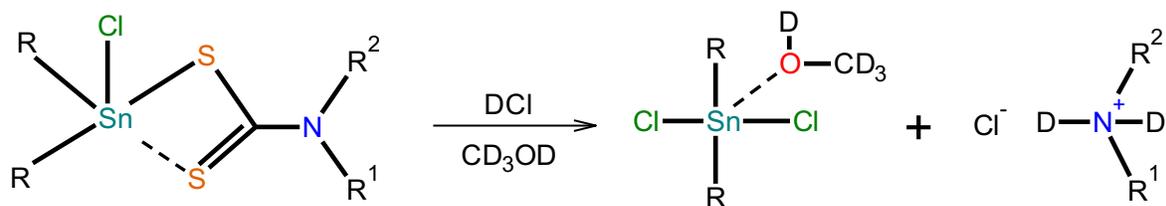
Con la finalidad de evaluar la estabilidad de los compuestos ditiocarbamato de diorganoestaño en medio ácido en un disolvente polar y poco polar, se utilizaron aminoalcoholes que fueran óptimos para su disolución en metanol, así como en cloroformo incorporando diferentes heteroátomos de oxígeno, los cuales han sido propuestos, ya que, tienden a mejorar las interacciones por puente de hidrógeno con los disolventes polares.

El análisis estructural de los compuestos ditiocarbamato de diorganoestaño se realizaron por diversas técnicas de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , COSY, HSQC, IR, UV-vis y MS-FAB+.

Analizando las estructuras moleculares obtenidas disueltas solamente en CD_3OD o CDCl_3 , se puede argumentar que se observa un menor desplazamiento químico de ^{119}Sn utilizando metanol debido a interacciones soluto-disolvente perteneciente a un efecto de solvatación. Además, se determinó que el metanol, por sí solo, no influye en la coordinación de moléculas de disolvente conforme a los desplazamientos químicos de ^{119}Sn mostrados.



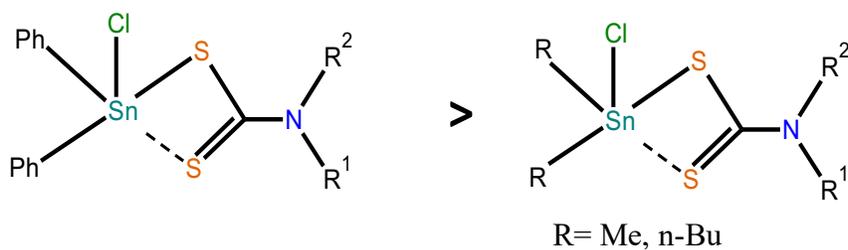
El metanol como disolvente polar exhibe un efecto importante sobre la estabilidad en los ditiocarbamatos de diorganoestaño en ácido clorhídrico, ya que se descomponen en dicloruros de diorganoestaño con una molécula de CD_3OD coordinada al átomo de estaño y una amina protonada conforme a los diferentes experimentos analíticos obtenidos. Cabe mencionar que se presentan diferentes interacciones empleando CD_3OD como disolvente pasando de una interacción por solvatación a una coordinación en medio ácido.



Sin embargo, al emplear ácido clorhídrico en CDCl_3 siendo un disolvente no coordinante, se encuentra menos ionizado y la descomposición no se produce. Se observa que estos compuestos son estables, ya que posteriormente sufren un desplazamiento mayor de acuerdo con la literatura pertenecen a especies tetracoordinadas, el cual se podría asumir a la pérdida de coordinación de un átomo de azufre.

El disolvente influye en la descomposición del DTC. Un disolvente protico como metanol en medio ácido, siendo más reactivo que en un disolvente no polar como cloroformo, ya que a partir de 3 equivalentes de DCl los compuestos comienzan a descomponerse, mientras que en cloroformo los compuestos son estables hasta 6 equivalentes.

En general la estabilidad sobre la acidez en el átomo de estaño, es posible que al tener una mayor acidez sobre el estaño (Me, Bu) sufren una descomposición más rápida, los grupos fenilos le proporciona una mayor estabilidad debido a su mayor influencia estereo-electronica.



8.- PERSPECTIVAS

Con base a lo mostrado anteriormente en el presente trabajo, los compuestos DTC de organoestaño son candidatos a ser investigados mas a detalle, donde se ofrece un panorama de las posibles investigaciones.

- Con respecto a los derivaos de organoestaño, los mejores resultados de estabilidad en medio ácido se obtuvieron con los compuestos que presentan grupos fenilo alrededor del átomo de estaño. Posteriormente, seria utilizar derivados de triorganoestaño permitiendo modificar la estabilidad de estos derivados al tener más grupos estereo-electrónicos que le proporcionen una mayor estabilidad.
- Además, es conveniente explorar modificaciones alrededor del fragmento DTC o del átomo de estaño mediante la incorporación de heteroátomos para formar un mayor efecto quelato sobre el átomo de estaño.
- Para los compuestos de estaño es fundamental realizar estudios acerca de la eficacia o eficiencia en diferentes actividades biológicas tales como anticancerígeno, antimicrobiano y como agente biocida en la agricultura.
- Observando en la literatura se han encontrado distintos compuestos DTC utilizando diversos metales como Ni, Pt, Zn, Cu entre otros. Con esto se podría proponer un análisis más detallado sobre su comportamiento en medio acido o básico en solución, ya que estos compuestos presentas un gran numero de aplicaciones.

9.- PARTE EXPERIMENTAL

9.1.- Reactivos

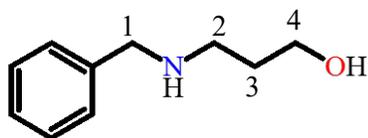
Los aminoalcoholes [2-(Propylamino)etanol, 3-aminopropanol, 5-aminopentanol, 2-(2-aminoetoxi) etanol], las bases [hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH)], los dicloruros de organoestaño [R_2SnCl_2 (R=Me, Bu y Ph)] y borohidruro de sodio ($NaBH_4$) se adquirieron comercialmente (Sigma-Aldrich) y utilizados sin previa purificación. Los disolventes utilizados fueron: metanol (CH_3OH), diclorometano (CH_2Cl_2), acetato de etilo ($C_4H_8O_2$), cloroformo deuterado ($CDCl_3$), metanol deuterado (CD_3OD) y ácido clorhídrico deuterado (DCl).

Métodos instrumentales

La espectroscopia infrarroja (IR) se determinó en un espectrofotómetro de Infrarrojo *BRUKER Vector 22-FT*, las frecuencias de absorción están dadas en cm^{-1} . Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo *JEOL JMS 700*, las técnicas utilizadas fueron FAB^+ (utilizando alcohol nitrobenzilico como matriz) y CI^+ . Las unidades utilizadas para expresar los iones observados en espectrometría de masas son m/z. Los estudios por RMN fueron realizados a temperatura ambiente en espectrómetros de RMN *Varian Mercury 200 MHz*, *Varian Inova 400 MHz* y *Bruker AVANCE III HD 500 MHz*. Los espectros de UV-vis se realizó en el espectrofotómetro *Thermo Scientific GENESYS 10S Series UV-visible*. Los datos obtenidos en UV-vis se expresan en nm.

9.2.- Síntesis de aminoalcoholes secundarios

Se sintetizaron diversos aminolcoholes mediante una reacción de condensación, donde el aminoalcohol (2-(2-aminoetoxi) etanol, 3-aminopropanol y 5-aminopentanol) y el benzaldehído son disueltos en metanol. La reacción se deja durante 8 horas a reflujo, eliminando el agua de la reacción mediante una trampa Dean-Stark para posteriormente adicionar borohidruro de sodio en agitacion por 2 dias. Finalmente se extrae el compuesto con diclorometano, por último, se evaporó el disolvente. Para obtener aminoalcoholes secundarios de color amarillo con rendimientos del 89-95 %.



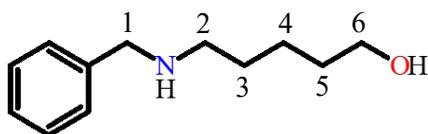
AM2

EM (FAB⁺), *m/z* (%): 166 [M+1]⁺ (100 %).

IR: 3383 (νO-H), 3272 (νN-H), 1455 (νC=C), 1071 (νC-N), 1024 (νO-C), 699 (νC-H).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.4 - 7.2 (H_{Arom}), 3.8 (t, H₄), 3.7 (s, H₁), 2.9 (t, H₂), 1.7 (q, H₃).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 139 (C_i), 128 (C_o), 128 (C_m), 127(C_p), 64 (C₄), 53 (C₁), 49 (C₂), 30 (C₃).



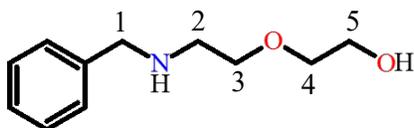
AM3

EM (FAB⁺), *m/z* (%): 194 [M+1]⁺ (100 %).

IR: 3373 (νO-H), 3241 (νN-H), 1455 (νC=C), 1086 (νC-N), 1047 (νO-C), 692 (νC-H).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 3.7 (s, H₁), 3.6 (t, H₆), 2.6 (t, H₂), 1.5 (q, H_{5,3}), 1.4 (q, H₄).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 140 (C_i), 128 (C_o), 128 (C_m), 127(C_p), 62 (C₆), 54 (C₁), 49 (C₂), 29 (C₅), 23 (C₃), 23 (C₄).



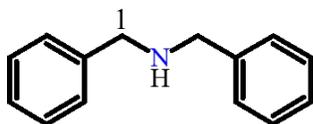
AM4

EM (FAB⁺), *m/z* (%): 196 [M+1]⁺ (100%).

IR: 3391 (νO-H), 3298 (νN-H), 1450 (νC=C), 1121 (νC-N), 1063 (νO-C), 694 (νC-H).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 3.8 (s, H₁), 3.7 (H₅), 3.6 (H₃), 3.5 (H₄), 2.6 (H₂).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 134(C_i), 129(C_o), 128(C_m), 128(C_p), 72 (C₄), 70 (C₃), 61 (C₅), 53 (C₁), 47 (C₂).



AM5

EM (FAB⁺), *m/z* (%): 198 [M+1]⁺ (40 %).

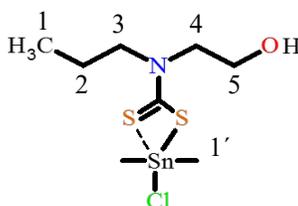
IR: 3307 (νN-H), 1452 (νC=C), 1071 (νC-N), 731 (νC-H).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.4 - 7.2 (H_{Arom}), 3.7 (s, H₁).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 140 (C_i), 128 (C_o), 128 (C_m), 126 (C_p), 53.1 (C₁).

9.3.- Formación de ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño

La reacción se llevó a cabo en un matraz bola de 25 mL provisto de un agitador, se adicionó el aminoalcohol, hidróxido de potasio (relación 1:1 respectivamente) disueltos en 5 mL de metanol en agitación por 1 hora. Transcurrido el tiempo se agregó CS₂ en exceso (0.2 mL) en agitación por 2 horas. Dichos ligantes se hicieron reaccionar estequiométricamente en metanol con dicloruro de diorganoestaño en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente y el compuesto se purificó mediante una columna utilizando una fase acetato de etilo/metanol 8:2, obteniendo semi-sólidos de color amarillo, con rendimientos del 20-40%. Esta misma reacción se llevó a cabo para los diferentes compuestos.



DTC-AM1-Me

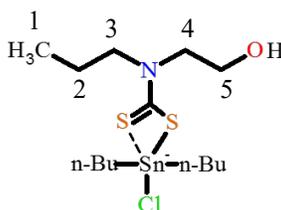
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 328 [M-35]⁺ (85 %), 348 (14%).

IR v *max*: 3424 (*m*, νO-H), 1507 (*m*, νN-C), 1247 (*m*, νO-C), 1067 (*m*, νC-S_{Sim}), 984 (*m*, νC-S_{Asim}), 580 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.9 (t, H₃), 3.8 (t, H₅), 3.7 (t, H₄), 1.8 (H₂), 0.9 (t, H₁), 1.2 (s, H_{1'}).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 197 (CS₂), 59 (C₅), 58 (C₃), 56 (C₄), 20 (C₂), 11 (C₁), 10 (C_{1'}).

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -193.



DTC-AM1-Bu

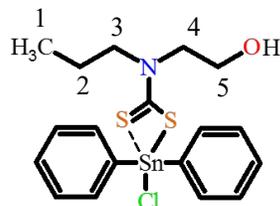
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 412 [M-35]⁺ (100 %), 390 (14%).

IR v *max*: 3446 (*m*, νO-H), 1499 (*m*, νN-C), 1225 (*m*, νO-C), 1174 (*m*, νC-S_{Sim}), 1043 (*m*, νC-S_{Asim}), 578 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.9 (t, H₃), 3.8 (t, H₅), 3.7 (t, H₄), 1.8 (H₂), 0.9 (t, H₁), 1.8 (H_{1'}, H_{2'}), 1.4 (H_{3'}), 0.9 (H_{4'})

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 198 (CS₂), 60 (C₅), 58 (C₃), 56 (C₄), 20 (C₂), 11 (C₁), 29 (H_{1'}) 29 (H_{2'}), 28 (H_{3'}), 14 (H_{4'})

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -194.



DTC-AM1-Ph

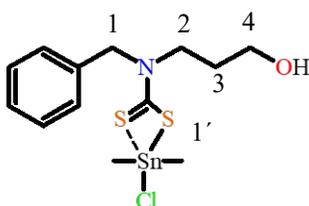
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 452 [M-35]⁺ (100 %), 410 (45%).

IR v max: 3459 (*m*, νO-H), 1519 (*m*, νN-C), 1253 (*m*, νO-C), 1120 (*m*, νC-S_{Sim}), 1064 (*m*, νC-S_{Asim}), 586 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.0- 7.2 (H_{Arom}), 4.0 (t, H3), 3.8 (t, H5), 3.7 (t, H4), 1.8 (H2), 0.9 (t, H1).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 198 (CS₂), 142 (C_i), 135 (C_o), 130 (C_p), 128 (C_m), 59 (C5), 57 (C3), 57 (C4), 20 (C2), 11 (C1).

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -320.



DTC-AM2-Me

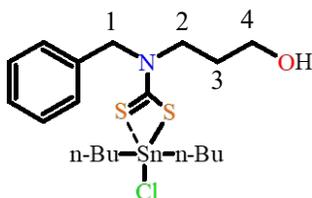
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 390 [M-35]⁺ (35 %), 410 (3%), 166 (100%).

IR v max: 3396 (*m*, νO-H), 1500 (*m*, νN-C), 1212 (*m*, νO-C), 1147 (*m*, νC-S_{Sim}), 1050 (*m*, νC-S_{Asim}), 553 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 4.8 (s, H1), 3.6 (t, H2), 3.5 (t, H4), 1.8 (q, H3), 1.1 (H1').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 198 (CS₂), 133 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_p), 127 (C_m), 59 (C4), 58 (C1), 51 (C2), 29 (C3), 10 (C1').

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -191.



DTC-AM2-Bu

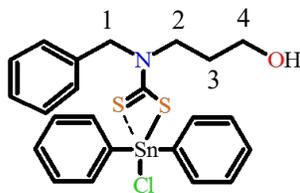
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 474 [M-35]⁺, (100 %), 452 (10%).

IR v max: 3387 (*m*, νO-H), 1450 (*m*, νN-C), 1241 (*m*, νO-C), 1147 (*m*, νC-S_{Sim}), 1074 (*m*, νC-S_{Asim}), 550 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 5.0 (s, H1), 3.8 (t, H2), 3.6 (t, H4), 1.9 (q, H3), 1.8 (H1', H2'), 1.4 (H3'), 0.9 (H4').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 198 (CS₂), 134 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_p), 127 (C_m), 59 (C4), 58 (C1), 51 (C2), 29 (C3), 29 (H1'), 28 (H2'), 27 (H3'), 17 (H4')

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -193.



DTC-AM2-Ph

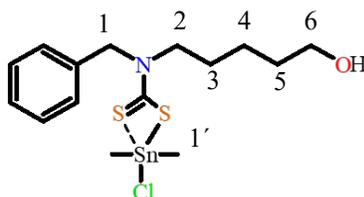
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 514 [M-35]⁺ (10 %), 472 (8%).

IR v max: 3417 (*m*, νO-H), 1506 (*m*, νN-C), 1221 (*m*, νO-C), 1135 (*m*, νC-S_{Sim}), 1062 (*m*, νC-S_{Asim}), 553 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 4.8 (*s*, H1), 3.6 (*t*, H2), 3.5 (*t*, H4), 1.8 (*q*, H3).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 198 (CS₂), 142 (C_{i'}), 136 (C_{o'}), 133 (C_i), 129 (C_{m'}), 129 (C_o), 129 (C_p), 128 (C_m), 128 (C_{p'}), 59 (C4), 59 (C1), 52 (C2), 29 (C3).

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -321.



DTC-AM3-Me

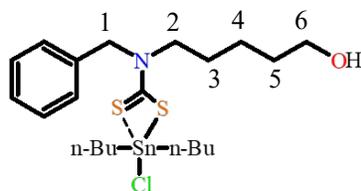
EM (FAB⁺), *m/z* (%): 418 [M-35]⁺ (25 %).

IR v max: 3408 (*m*, νO-H), 1494 (*m*, νN-C), 1228 (*m*, νO-C), 1118 (*m*, νC-S_{Sim}), 1056 (*m*, νC-S_{Asim}), 550 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 4.9 (*s*, H1), 3.5 (*t*, H2), 3.5 (*t*, H6), 1.6 (*q*, H3), 1.4 (*q*, H5), 1.3 (*q*, H4), 1.2 (*s*, H1').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: 199.3 (CS₂), 132 (C_i), 128 (C_o), 127 (C_p), 126 (C_m), 61 (C6), 57 (C1), 53 (C2), 30 (C3), 25 (C5), 21 (C4), 10 (C1').

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -196.



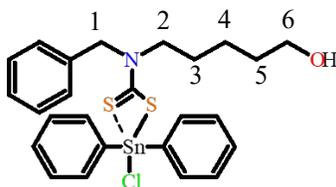
DTC-AM3-Bu

EM (FAB⁺), *m/z* (%): 502 [M-35]⁺ (75 %), 480 (10%).

IR v max: 3366 (*m*, νO-H), 1423 (*m*, νN-C), 1231 (*m*, νO-C), 1136 (*m*, νC-S_{Sim}), 1077 (*m*, νC-S_{Asim}), 586 (*s*, νSn-C).

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 4.9 (*s*, H1), 3.6 (*t*, H2), 3.5 (*t*, H6), 1.7 (*q*, H3), 1.5 (*q*, H5), 1.3 (*q*, H4), 1.9 (H1'), 1.8 (H2'), 1.4 (H3'), 0.9 (H4').

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 198.4 (CS_2), 134 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_p), 127 (C_m), 62 (C_6), 58 (C_1), 54 (C_2), 32 (C_3), 26 (C_5), 23 (C_4), 29 (H_1') 28 (H_2'), 27 (H_3'), 16 (H_4')
RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -195.



DTC-AM3-Ph

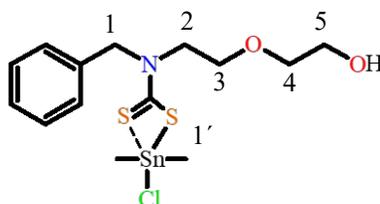
EM (FAB⁺), m/z (%): 542 [$\text{M}-35$]⁺ (35 %), 500 (5%).

IR v max: 3375 (*m*, $\nu\text{O-H}$), 1432 (*m*, $\nu\text{N-C}$), 1269 (*m*, $\nu\text{O-C}$), 1136 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Sim}}$), 1068 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Asim}}$), 553 (*s*, $\nu\text{Sn-C}$).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.0 - 7.3 (H_{Arom}), 4.9 (*s*, H_1), 3.6 (*t*, H_2), 3.5 (*t*, H_6), 1.7 (*q*, H_3), 1.5 (*q*, H_5), 1.3 (*q*, H_4).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 197 (CS_2), 142 (C_i'), 135 (C_o'), 133 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_m'), 128 (C_p), 128 (C_m), 127 (C_p'), 62 (C_6), 59 (C_1), 55 (C_2), 32 (C_3), 26 (C_5), 23 (C_4).

RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -320.



DTC-AM4-Me

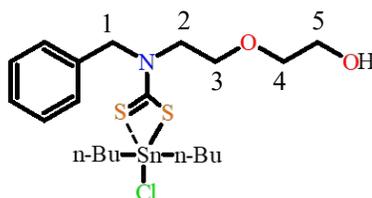
EM (FAB⁺), m/z (%): 420 [$\text{M}-35$]⁺ (45 %), 440 (2%).

IR v max: 3429 (*m*, $\nu\text{O-H}$), 1499 (*m*, $\nu\text{N-C}$), 1222 (*m*, $\nu\text{O-C}$), 1119 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Sim}}$), 1028 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Asim}}$), 554 (*s*, $\nu\text{Sn-C}$).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 5.0 (*s*, H_1), 3.8 (H_2), 3.7 (H_3), 3.6 (H_5), 3.5 (H_4), 1.2 (*s*, H_1').

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 199 (CS_2), 134 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_p), 128 (C_m), 72 (C_4), 68 (C_3), 62 (C_5), 60 (C_1), 53 (C_2), 10 (C_1').

RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -192.



DTC-AM4-Bu

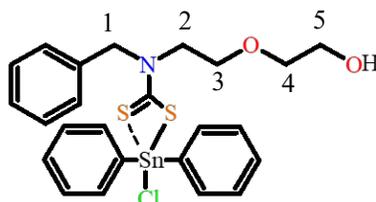
EM (FAB⁺), m/z (%): 504 [$\text{M}-35$]⁺ (100 %), 482 (5%).

IR v max: 3393 (*m*, $\nu\text{O-H}$), 1464 (*m*, $\nu\text{N-C}$), 1270 (*m*, $\nu\text{O-C}$), 1157 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Sim}}$), 1077 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Asim}}$), 583 (*s*, $\nu\text{Sn-C}$).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.3 - 7.2 (H_{Arom}), 5.0 (s, H1), 3.8 (H2), 3.7 (H3), 3.6 (H5), 3.5 (H4), 1.4 (H1', H2'), 1.2 (H3'), 1.1 (H4')

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 198 (CS_2), 134 (C_i), 129 (C_o), 128 (C_p), 127 (C_m), 72 (C_4), 67 (C_3), 61 (C_5), 59 (C_1), 53 (C_2), 29 (H1', 2'), 28 (H3'), 16 (H4').

RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -192.



DTC-AM4-Ph

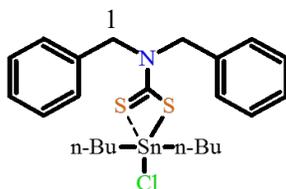
EM (FAB⁺), m/z (%): 544 [$\text{M}-35$]⁺ (20 %), 502 (4%).

IR v max: 3399 (*m*, $\nu\text{O-H}$), 1429 (*m*, $\nu\text{N-C}$), 1228 (*m*, $\nu\text{O-C}$), 1115 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Sim}}$), 1047 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Asim}}$), 547 (*s*, $\nu\text{Sn-C}$).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.0 - 7.3 (H_{Arom}), 5.0 (s, H1), 3.8 (H2), 3.7 (H3), 3.6 (H5), 3.4 (H4).

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 198 (CS_2), 142 (C_i'), 135 (C_o'), 134 (C_i), 129 (C_o), 129 (C_m'), 128 (C_p), 128 (C_p), 127 (C_m), 72 (C_4), 68 (C_3), 62 (C_5), 61 (C_1), 54 (C_2).

RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -320.



DTC-AM5-Bu

EM (FAB⁺), m/z (%): 505 [$\text{M}-35$]⁺ (100 %), 484 (20%).

IR v max: 1428 (*m*, $\nu\text{N-C}$), 1115 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Sim}}$), 1071 (*m*, $\nu\text{C-S}_{\text{Asim}}$), 609 (*s*, $\nu\text{Sn-C}$).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.6 - 7.2 (H_{Arom}), 4.9 (s, H1), 1.9 (H1', H2'), 1.5 (H3'), 0.9 (H4')

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ : 200 (CS_2), 133 (C_i), 129 (C_o), 129 (C_p), 128 (C_m), 56 (C_1), 29 (H1', 2'), 28 (H3'), 16 (H4')

RMN de ^{119}Sn (186 MHz, CDCl_3) δ : -195.

10.- ANEXOS

Indice de Figuras	95
Indice de Tablas	98
1.- Espectros del DTC-AM1-Me.	99
2.- Espectros del DTC-AM1-Bu.	101
3.- Espectros del DTC-AM1-Ph.	103
4.- Espectros del DTC-AM2-Me.	105
5.- Espectros del DTC-AM2- Bu.	107
6.- Espectros del DTC-AM2- Ph.	109
7.- Espectros del DTC-AM3-Me.	111
8.- Espectros del DTC-AM3- Bu.	113
9.- Espectros del DTC-AM3- Ph.	115
10.- Espectros del DTC-AM4-Me.	117
11.- Espectros del DTC-AM4- Bu.	119
12.- Espectros del DTC-AM4- Ph.	121
13.- Espectros del DTC-AM5- Bu.	123
14.- Titulación de los compuestos en CD ₃ OD con DCl/CD ₃ OD.	125
14.1.- Desplazamientos químicos de RMN de ¹¹⁹ Sn y ¹ H en CD ₃ OD (DCl/CD ₃ OD).	125
14.2.- Fragmentos de masas CI ⁺ de los DTC's pentacoordinados en DCl (CD ₃ OD).	126
14.3.- Bandas de vibración de infrarrojo sin y con ácido en CD ₃ OD.	127
15.- Titulación de los compuestos en CDCl ₃ con DCl/CD ₃ OD.	128
15.1.- Desplazamientos químicos de RMN de ¹¹⁹ Sn y ¹ H en CD ₃ OD (DCl/CD ₃ OD).	128
15.2.- Fragmentos de masas FAB ⁺ de los DTC's pentacoordinados en DCl (CDCl ₃).	129
15.3.- Bandas de vibración de infrarrojo sin y con ácido en CDCl ₃ .	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Ditiocarbamatos de diorganoestaño (IV) sintetizados.	1
Figura 2.- Determinación de estabilidad por RMN de ^{119}Sn en CD_3OD y CDCl_3 en medio ácido.	2
Figura 3.- Auto-ensamble metal-dirigido ($\text{M}=\text{Sn}$, Ligante=DTC).	5
Figura 4.- Formación de arquitecturas de tipo: capsula, macrocíclicas.	6
Figura 5.- Modos de coordinación presentes para DTC's de metales de transición.	7
Figura 6.- Geometría más común para compuestos de diorganoestaño.	8
Figura 7.- Estructura molecular del compuesto DTC de organoestaño $\text{R}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}$.	8
Figura 8.- Representación estructural de los DTC de organoestaño $\text{R}_3\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)$.	9
Figura 9.- Estructura molecular del compuesto DTC de triorganoestaño tetracoordinado ($\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{NCS}_2\text{Sn}$).	9
Figura 10.- Compuestos DTC de organoestaño: 1) $[(\text{FcCH}_2\text{EtOHdte})\text{SnPh}_3]$, 2) $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{NCS}_2\text{SnPh}_3]$, 3) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)\text{NCS}_2\text{SnCl}(\text{Ph})_2]$.	10
Figura 11.- Estructura de la red cristalina formado interacciones O-H--O, C-H-- π , C-H--S	11
Figura 12.- Desplazamientos químicos de ^{119}Sn (CD_2Cl_2 , CDCl_3).	13
Figura 13.- Mecanismo de descomposición de sales de DTC's en medio ácido.	16
Figura 14.- Mecanismo de descomposición del grupo funcional DTC según Hulanick.	17
Figura 15.- Formación del intermediario Zwitteriónico S-H.	17
Figura 16.- Proceso de solvatación en metanol.	20
Figura 17.- Conversión de geometría de bipirámide trigonal a piramidal cuadrada.	20
Figura 18.- Solvatación del DTC de organoestaño en metanol.	20
Figura 19.- Compuesto carboxilato de organoestaño en CDCl_3 y DMSO.	21
Figura 20.- Dicarboxilato de triorganoestaño $(\text{SnR}_3)_2(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{Cl}_4$ en CDCl_3 y DMSO.	22
Figura 21.- Estructura molecular de los compuestos analizados en presencia de aniones.	23
Figura 22.- Sustitución del ligante DTC en presencia del anión.	24
Figura 23.- Sustitución del ligante en presencia de aminas (n-butilamina).	24
Figura 24.- Análisis de RMN de ^{119}Sn para dicarboxilatos de organoestaño en DCl.	25
Figura 25.- Análisis de estabilidad por RMN de ^{119}Sn (HCl) para compuestos DTC's hexacoordinados (CDCl_3 , 186 MHz).	27
Figura 26.- Serie de compuestos pentacoordinados de estaño analizados en medio ácido en CDCl_3 .	28
Figura 27.- Espectro de RMN de ^{119}Sn en HCl del compuesto de organoestaño (CDCl_3 , 186 MHz).	29
Figura 28.- Síntesis de aminoalcoholes.	33
Figura 29.- Espectro de masas FAB^+ del aminoalcohol AM4.	35
Figura 30.- Espectro de infrarrojo del aminoalcohol AM4.	36
Figura 31.- Espectro de RMN ^1H del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 500 MHz).	37
Figura 32.- Espectro de RMN ^{13}C del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 125 MHz).	37
Figura 33.- Espectro de RMN 2D COSY del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 500 MHz).	38
Figura 34.- Espectro de RMN 2D HSQC del aminoalcohol AM4 (CDCl_3 , 500 MHz).	39
Figura 35.- Síntesis general de los ditiocarbamatos pentacoordinados de diorganoestaño (IV).	40
Figura 36.- Compuestos pentacoordinados de diorganoestaño (IV) analizados.	41
Figura 37.- Espectro de masas FAB^+ del compuesto DTC-AM4-Me.	42

Figura 38.- Comparación de la distribución isotópica del fragmento 420 m/z.	44
Figura 39.- Espectro de Infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me.	45
Figura 40.- Linealidad del compuesto DTC-AM4-Me en CHCl ₃ y CH ₃ OH.	47
Figura 41.- Espectro de RMN ¹ H del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 500 MHz).	49
Figura 42.- Espectro de RMN ¹³ C del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 125 MHz).	50
Figura 43.- Ángulo experimental de un compuesto DTC pentacoordinado.	51
Figura 44.- Espectro de RMN de 2D COSY del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 500 MHz).	51
Figura 45.- Espectro de RMN de 2D HSQC del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 500 MHz).	52
Figura 46.- Espectro de RMN ¹¹⁹ Sn del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 186 MHz).	53
Figura 47.- Espectro de RMN ¹¹⁹ Sn del compuesto DTC-AM4-Me (CD ₃ OD, 186 MHz).	54
Figura 48.- Titulaciones en medio ácido en CD ₃ OD y CDCl ₃ .	57
Figura 49.- Serie de espectros de RMN de ¹¹⁹ Sn y ¹ H del compuesto DTC-AM4-Me (CD ₃ OD, 186, 500 MHz).	58
Figura 50.- Serie de espectros de RMN de ¹¹⁹ Sn (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me (CD ₃ OD, 186 MHz).	59
Figura 51.- Serie de espectros de RMN de ¹ H (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me (CD ₃ OD, 500 MHz).	60
Figura 52.- Estabilidad de los compuestos DTC en medio ácido (CD ₃ OD).	63
Figura 53.- Espectro DOSY del DTC-AM4-Me en solución ácida (CD ₃ OD, 500 MHz).	64
Figura 54.- Espectro de masas CI ⁺ del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CD ₃ OD.	65
Figura 55.- Fragmentos característicos del compuesto DTC-AM1-Ph y DTC-AM1- Bu en DCl/CD ₃ OD.	67
Figura 56.- Espectro de infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CD ₃ OD.	68
Figura 57.- Espectro de RMN de ¹³ C del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CD ₃ OD, 125 MHz).	68
Figura 58.- Espectros de RMN HMBC del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CD ₃ OD, 500 MHz).	68
Figura 59.- Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CD ₃ OD.	69
Figura 60.- Espectros de ¹¹⁹ Sn: a) (CH ₃) ₂ SnCl ₂ , b) (Bu) ₂ SnCl ₂ y c) (Ph) ₂ SnCl ₂ en DCl (CD ₃ OD, 186 MHz).	70
Figura 61.- Conversión de geometría bipirámide trigonal a piramidal cuadrada.	71
Figura 62.- Mecanismo general de descomposición en medio ácido (CD ₃ OD).	72
Figura 63.- Serie de espectros de RMN de ¹¹⁹ Sn y ¹ H (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 186, 500 MHz).	73
Figura 64.- Serie de espectros de RMN de ¹¹⁹ Sn (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 186 MHz).	74
Figura 65.- Serie de espectros de RMN de ¹ H en (DCl) del compuesto DTC-AM4-Me (CDCl ₃ , 500 MHz).	75
Figura 66.- Cambio de coordinación de tetra a pentacoordinado para compuestos de triorganoestaño.	78
Figura 67.- Espectro DOSY del compuesto DTC-AM4-Me en solución ácida (CDCl ₃ , 500 MHz).	79

Figura 68.- Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto DTC-AM4-Me en medio ácido en CDCl ₃ .	80
Figura 69.- Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto DTC-AM1-Ph en medio ácido en CDCl ₃ .	80
Figura 70.- Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto DTC-AM1-Bu en medio ácido en CDCl ₃ .	81
Figura 71.- Espectro de infrarrojo del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CDCl ₃).	82
Figura 72.- Espectros de UV-vis del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CDCl ₃).	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Compuestos de organoestaño en diversos disolventes polares y no polares.	22
Tabla 2.- Aminas sustituidas empleadas para la formación de ditiocarbamatos de estaño (IV).	34
Tabla 3.- Datos masas FAB ⁺ de los aminoalcoholes (m/z).	35
Tabla 4.- Bandas de vibración de los aminoalcoholes (cm ⁻¹).	36
Tabla 5.- Asignación de desplazamientos químicos de ¹³ C y ¹ H (ppm) en CDCl ₃ .	38
Tabla 6.- Datos de masas FAB ⁺ de los DTC's pentacoordinados (m/z).	43
Tabla 7.- Frecuencias de vibración de DTC pentacoordinados (cm ⁻¹).	46
Tabla 8.- Longitud de onda, coeficiente de extinción molar y tipo de transición del espectro de UV-Visible de los compuestos en CHCl ₃ y CH ₃ OH.	48
Tabla 9.- Ángulos de enlace calculados	51
Tabla 10.- Desplazamientos químicos de ¹¹⁹ Sn en CDCl ₃ .	53
Tabla 11.- Desplazamientos químicos de ¹¹⁹ Sn en CD ₃ OD.	54
Tabla 12.- Desplazamientos químicos de ¹³ C, ¹ H y ¹¹⁹ Sn de los DTC pentacoordinados de diorganoestaño (IV) en CDCl ₃	55
Tabla 13.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CD ₃ OD).	60
Tabla 14.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Bu en DCl (CD ₃ OD).	61
Tabla 15.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Ph en DCl (CD ₃ OD).	61
Tabla 16.- Desplazamiento químico de ¹¹⁹ Sn (CD ₃ OD) en DCl/CD ₃ OD.	62
Tabla 17.- Fragmentos de masas CI ⁺ de los compuestos en DCl/CD ₃ OD (m/z).	65
Tabla 18.- Bandas de vibración de los compuestos en DCl/CD ₃ OD.	67
Tabla 19.- Desplazamiento químicos de RMN ¹³ C de los DTC-AM4-R en DCl (CD ₃ OD).	68
Tabla 20.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Me en DCl (CDCl ₃).	75
Tabla 21.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Bu en DCl (CDCl ₃).	76
Tabla 22.- Desplazamientos químicos del compuesto DTC-AM4-Ph en DCl (CDCl ₃).	76
Tabla 23.- Desplazamiento químico de ¹¹⁹ Sn (CDCl ₃) en DCl/CD ₃ OD.	76
Tabla 24.- Fragmentos de masas FAB ⁺ DTC's pentacoordinados en DCl en CDCl ₃ (m/z).	81
Tabla 25.- Bandas de vibración de los compuestos en DCl en CDCl ₃ .	82

1.- Espectros del DTC-AM1-Me

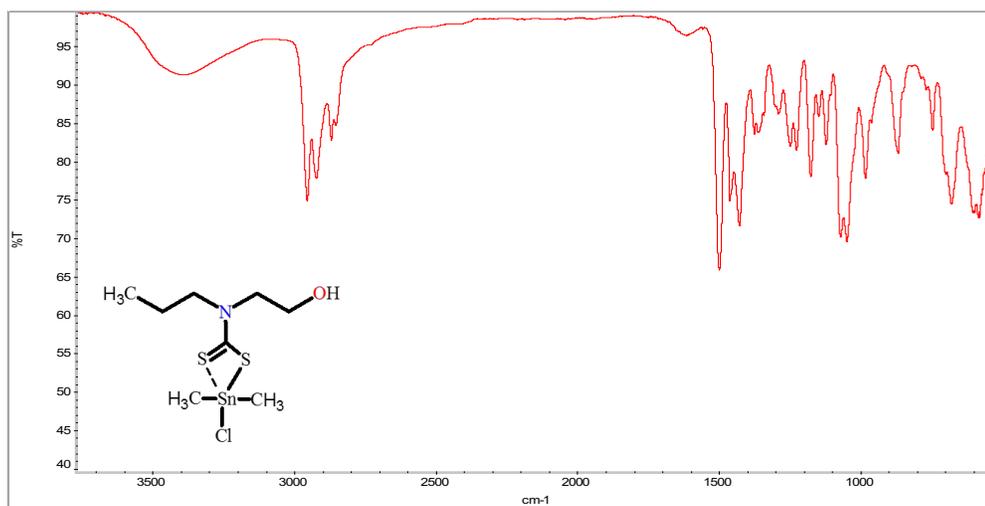


Figura 73.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM1-Me.

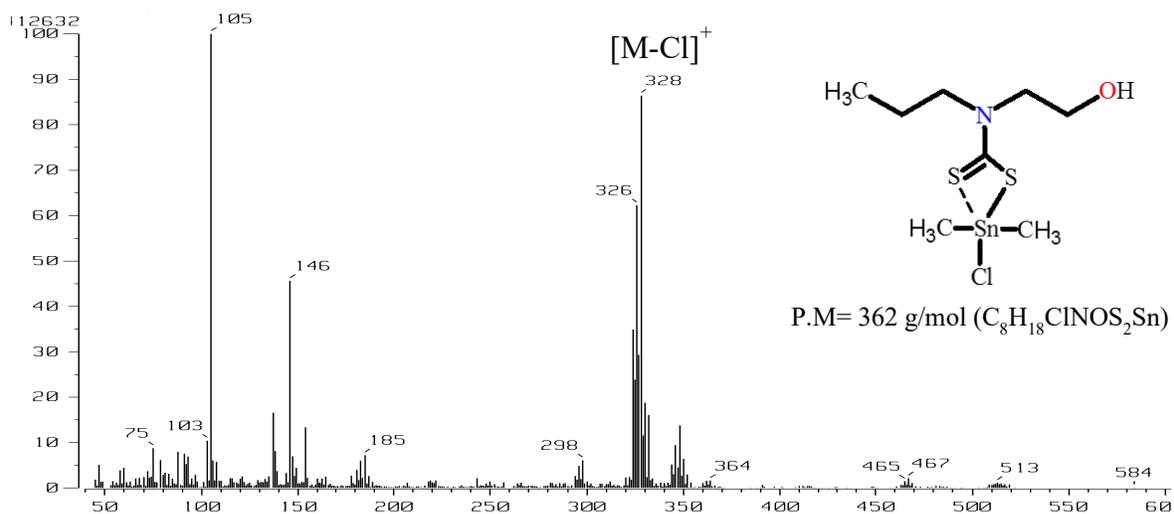


Figura 74.- Espectro de masas del DTC-AM1-Me.

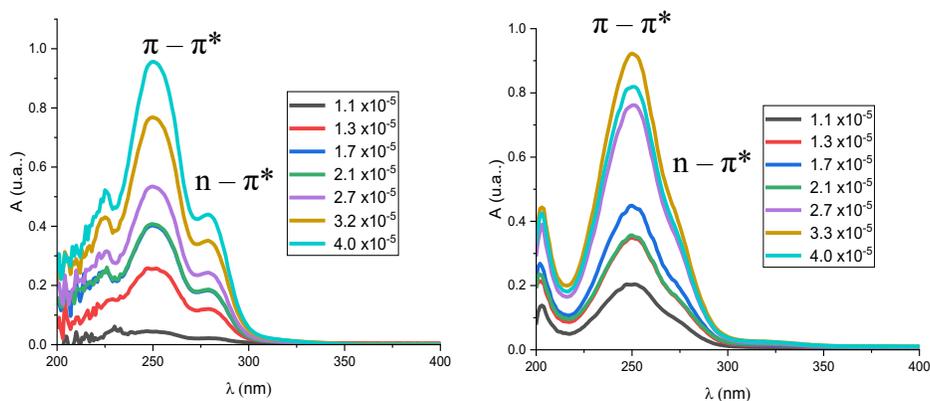


Figura 75.- Espectro de UV-vis del DTC-AM1-Me.

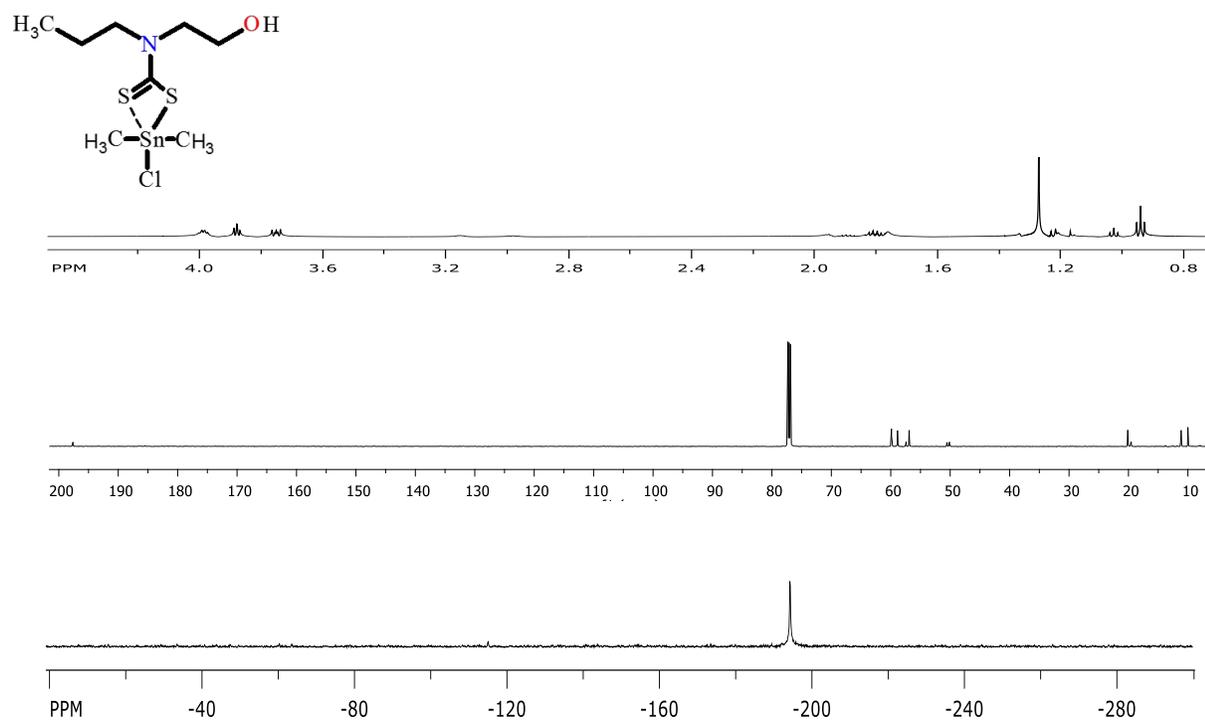


Figura 76.- Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM1-Me.

2.- Espectros del DTC-AM1-Bu

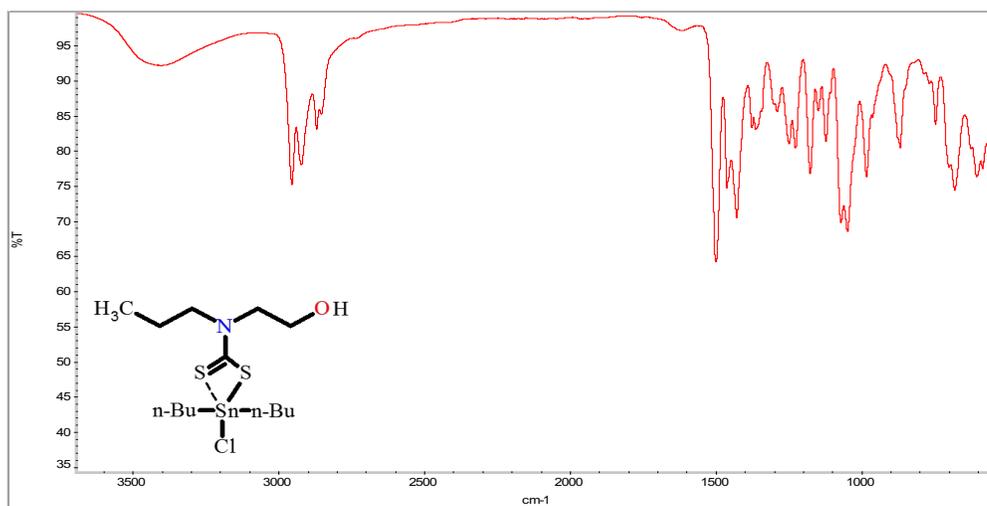


Figura 77.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM1-Bu.

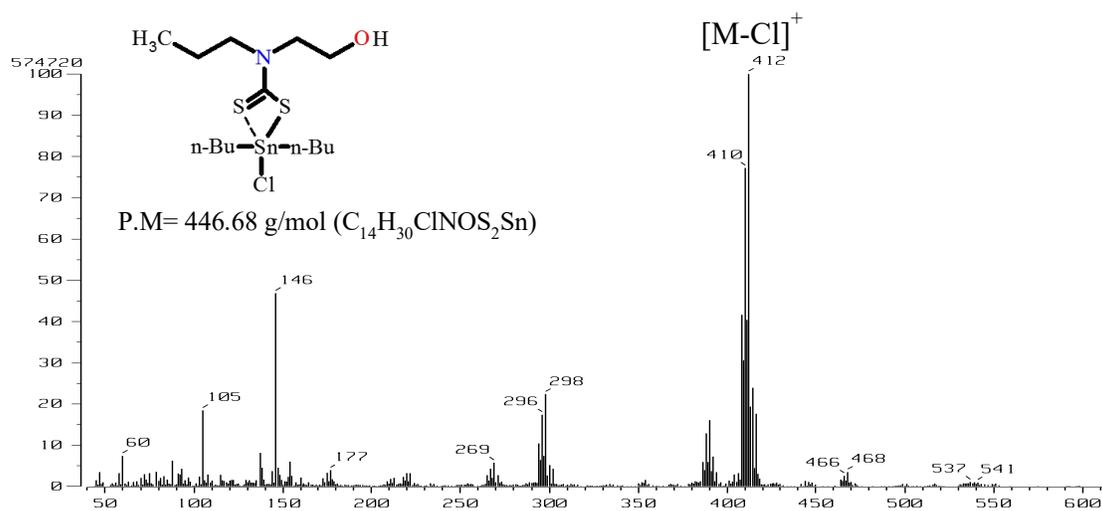


Figura 78.- Espectro de masas del DTC-AM1-Bu.

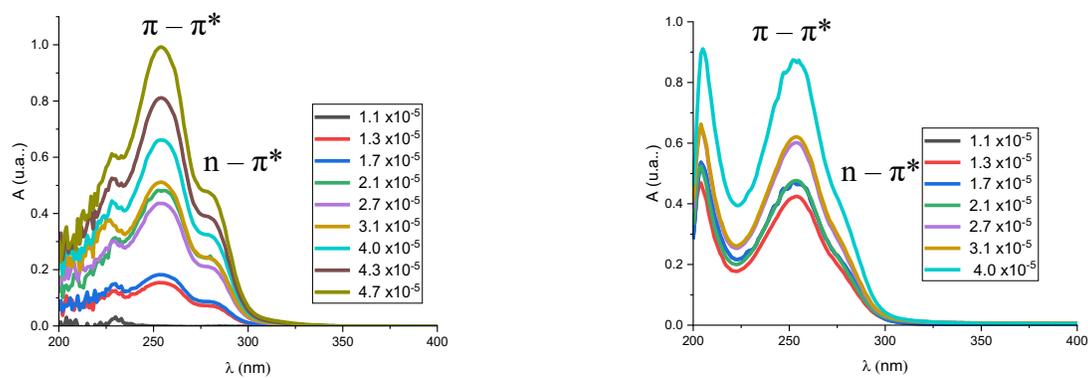


Figura 79.- Espectro de UV-vis del DTC-AM1-Bu.

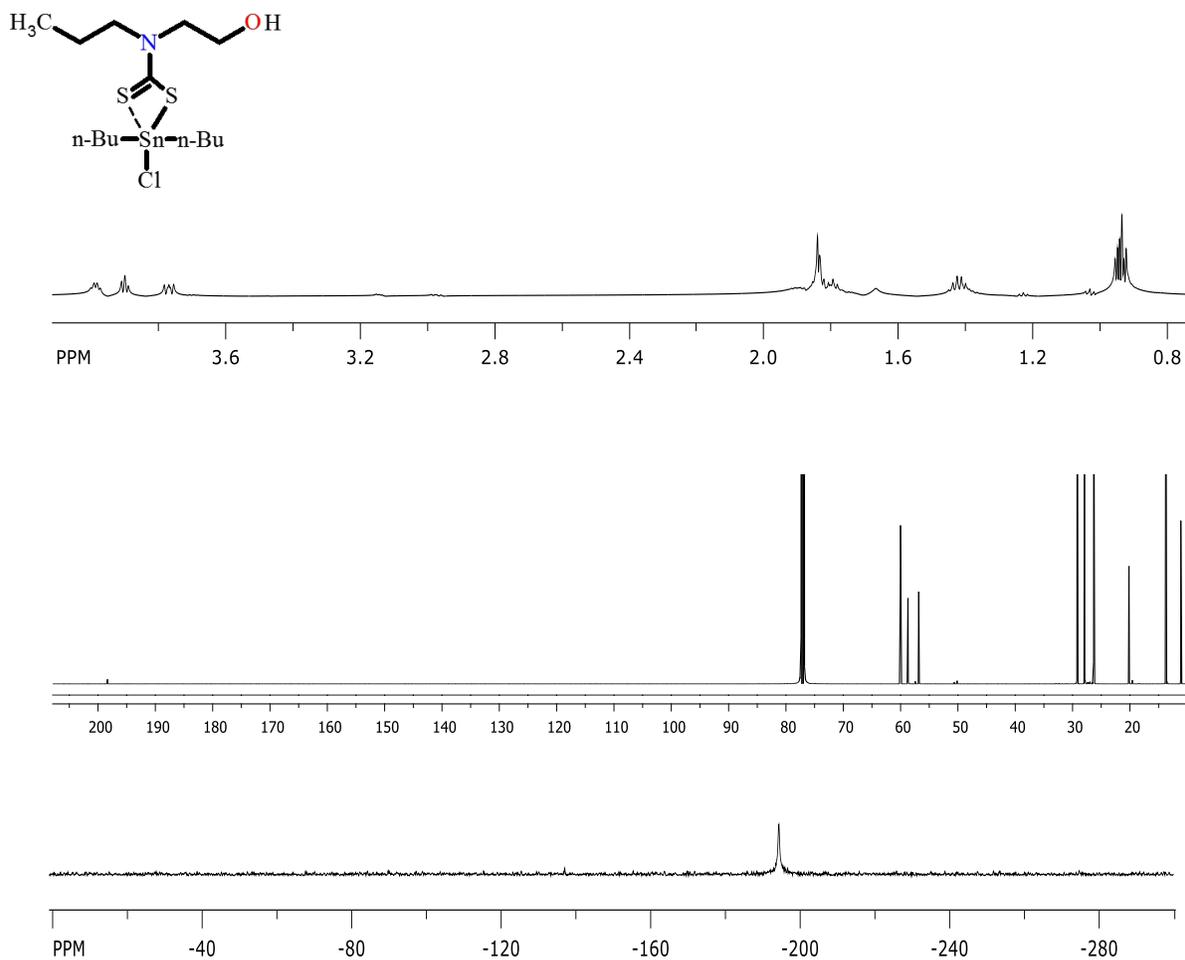


Figura 80.– Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM1-Bu.

3.- Espectros del DTC-AM1-Ph

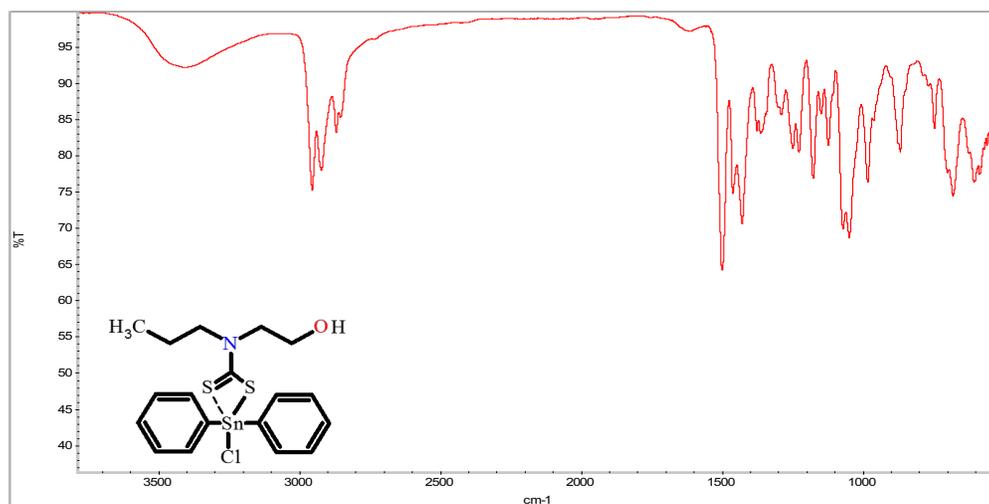


Figura 81.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM1-Ph.

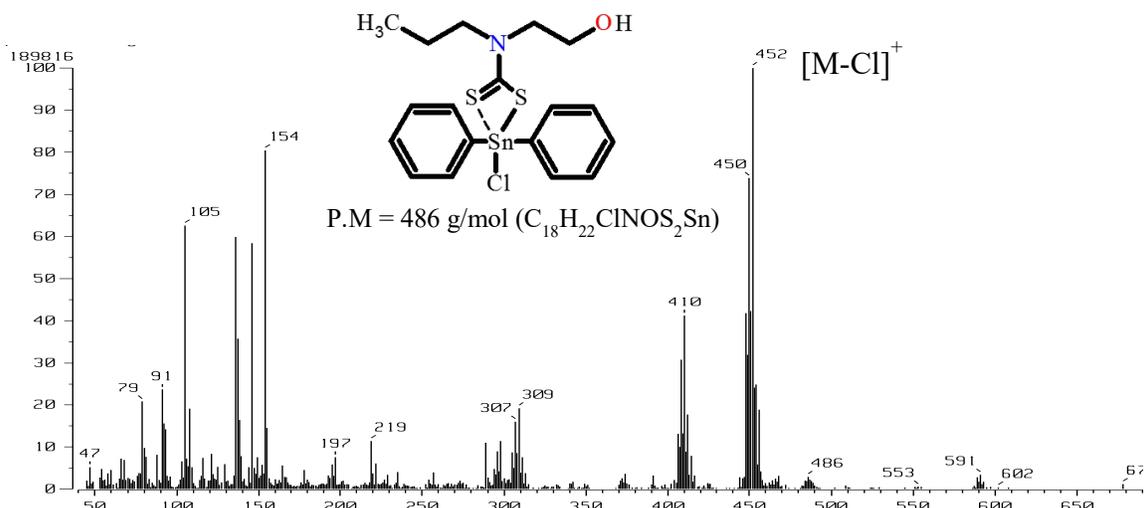


Figura 82.- Espectro de masas del DTC-AM1-Ph.

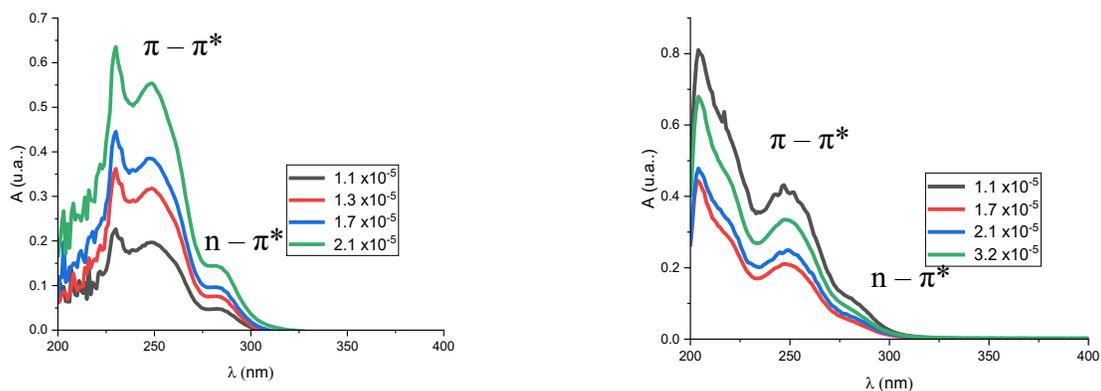


Figura 83.- Espectro de UV-vis del DTC-AM1-Ph.

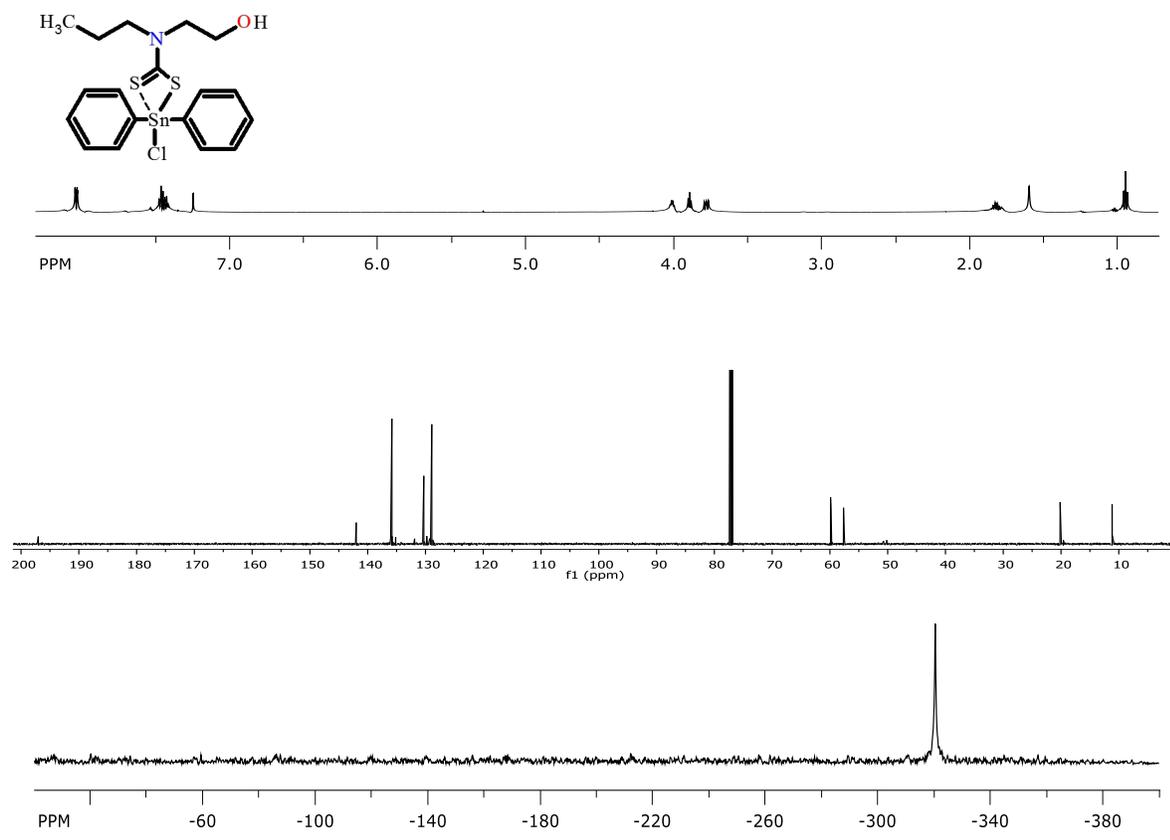


Figura 84.- Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM1-Ph.

4.- Espectros del DTC-AM2-Me

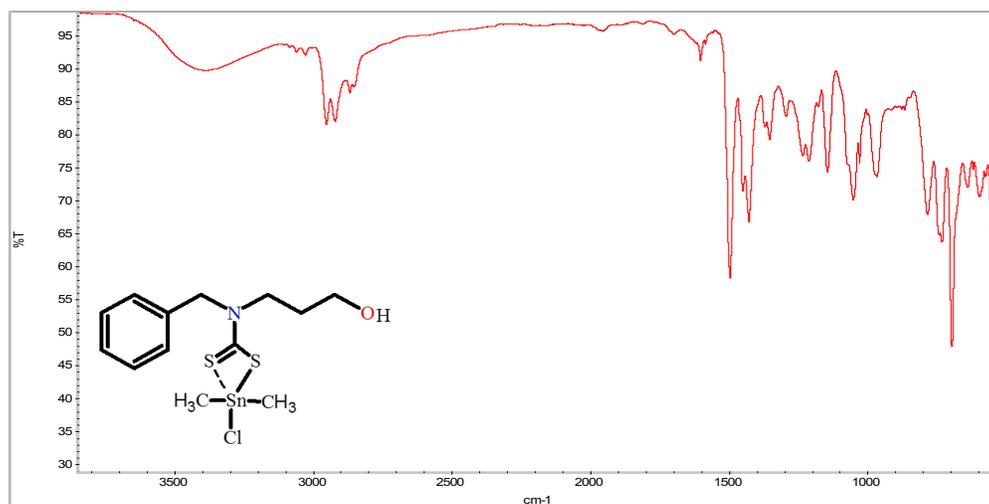


Figura 85.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM2-Me.

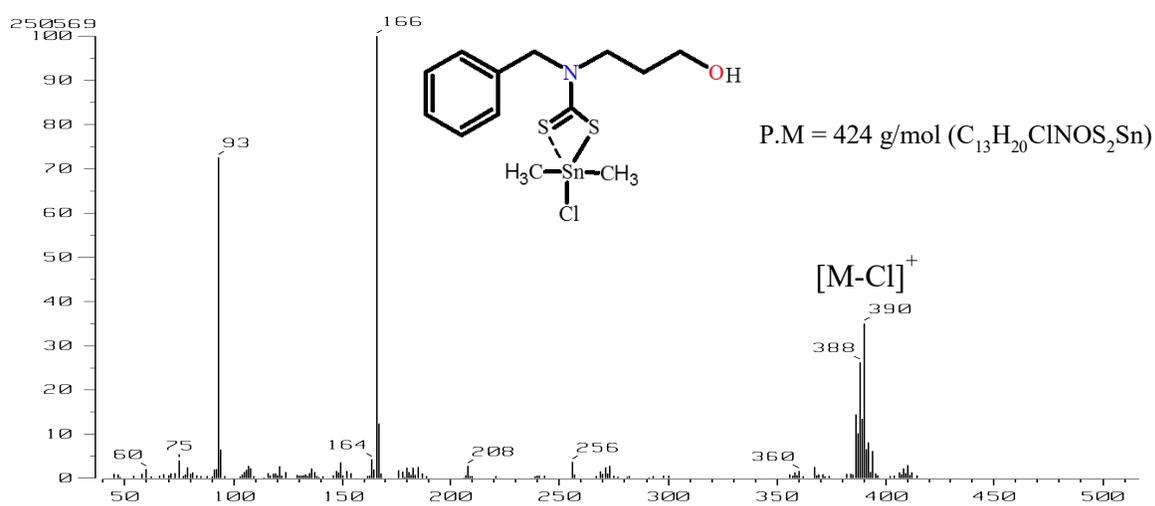


Figura 86.- Espectro de masas del DTC-AM2-Me.

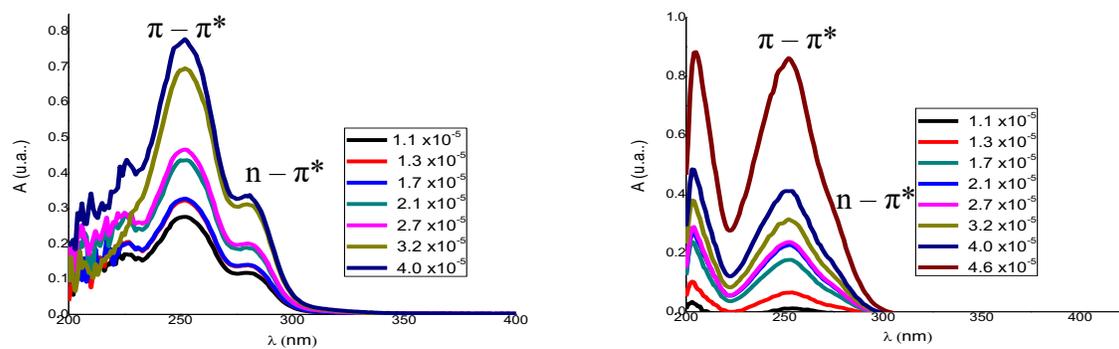


Figura 87.- Espectro de UV-vis del DTC-AM2-Me.

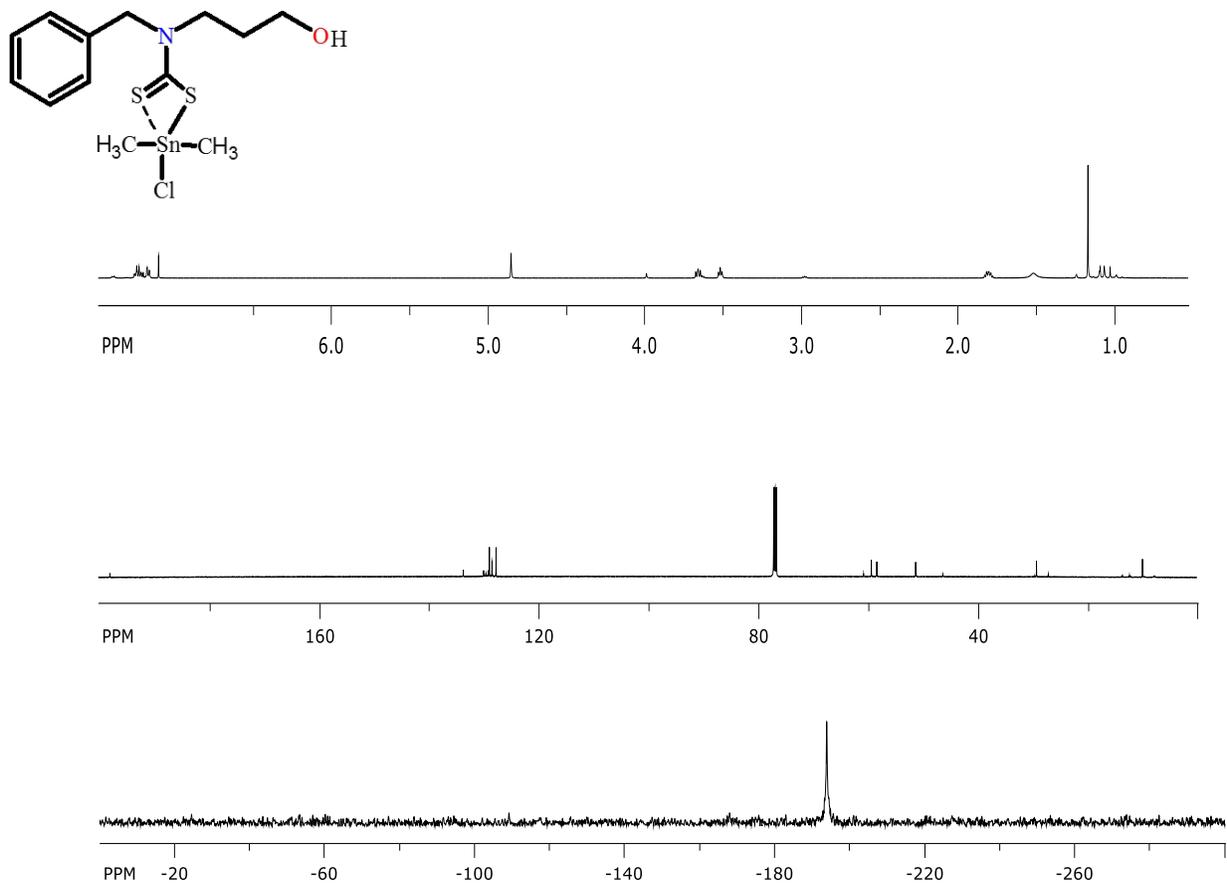


Figura 88.- Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM2-Me.

5.- Espectros del DTC-AM2-Bu

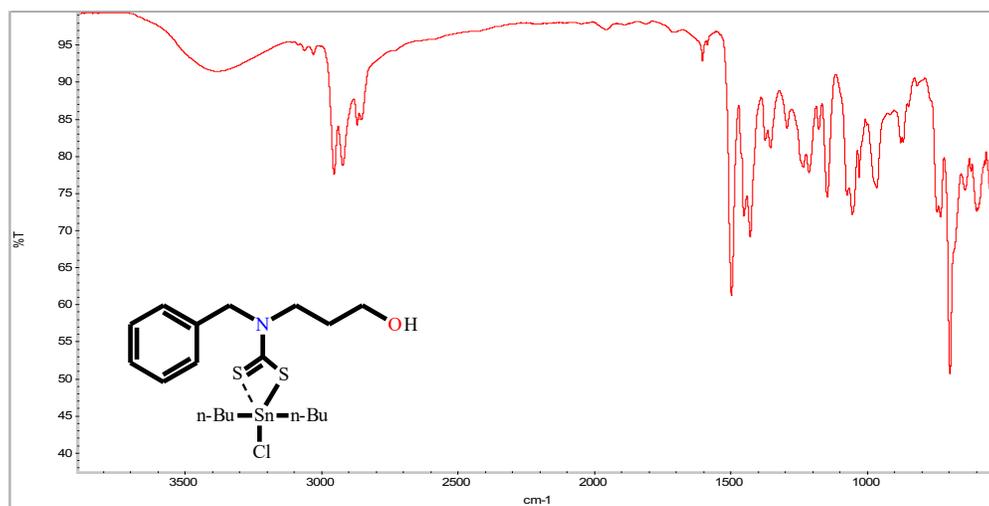


Figura 89.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM2-Bu.

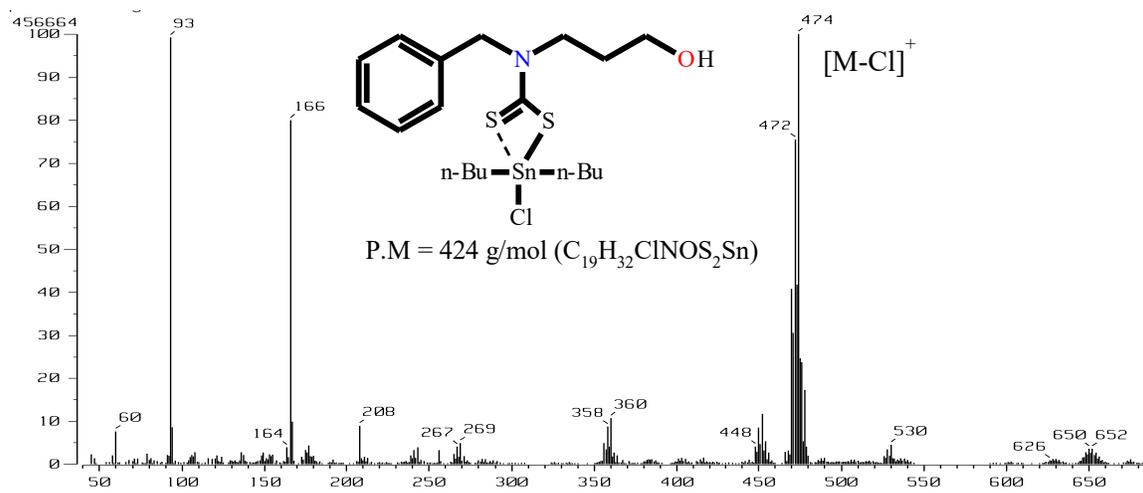


Figura 90.- Espectro de masas del DTC-AM2-Bu.

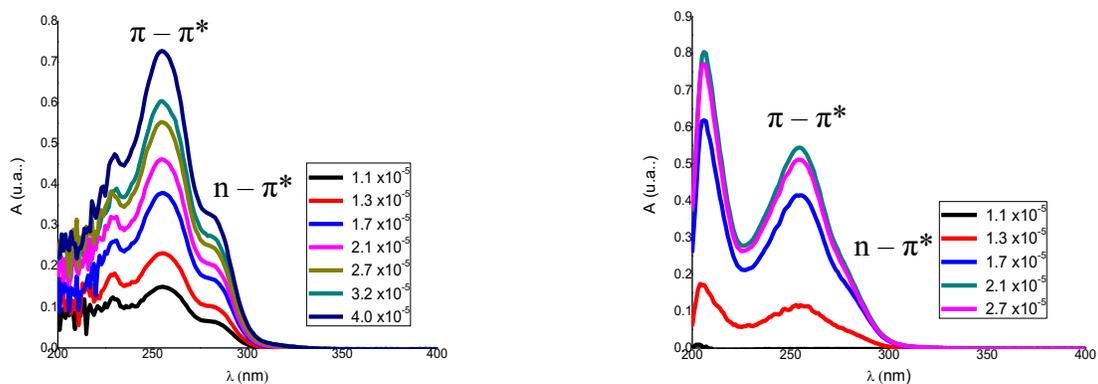


Figura 91.- Espectro de UV-vis del DTC-AM2-Bu.

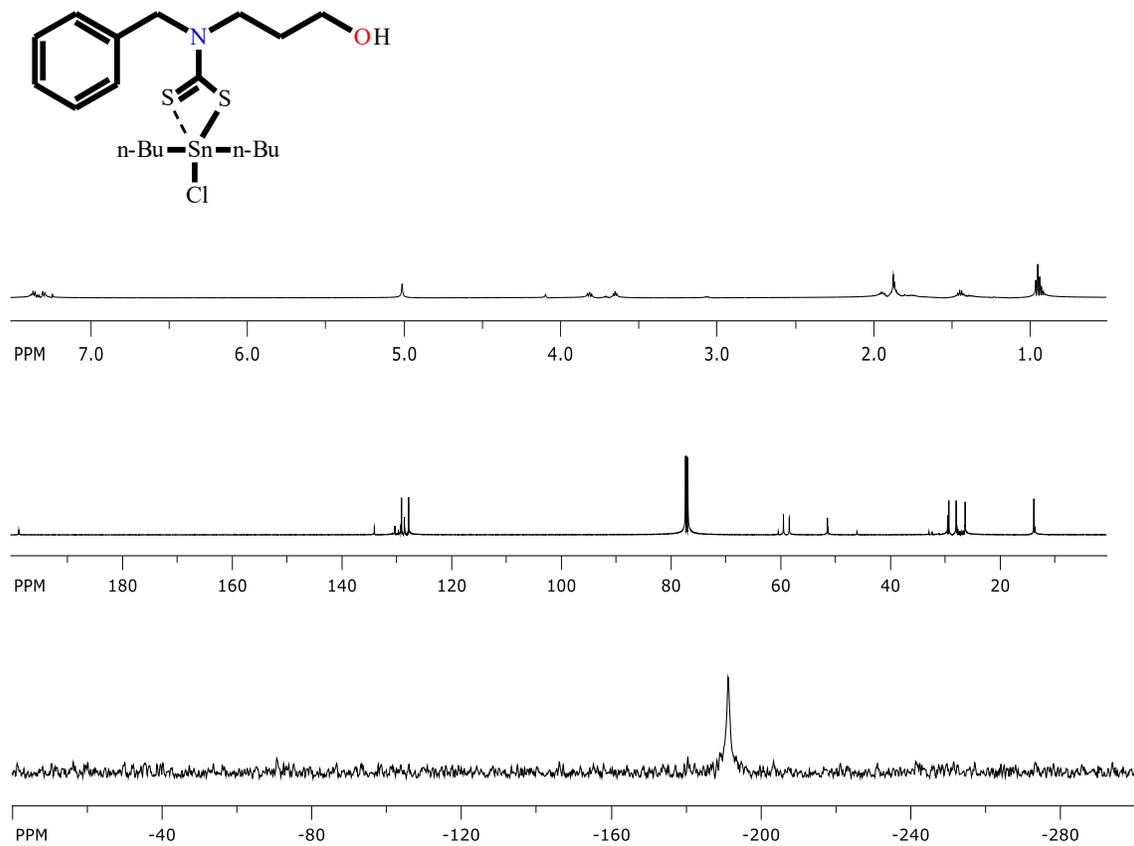


Figura 92.– Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM2-Bu.

6.- Espectros del DTC-AM2-Ph

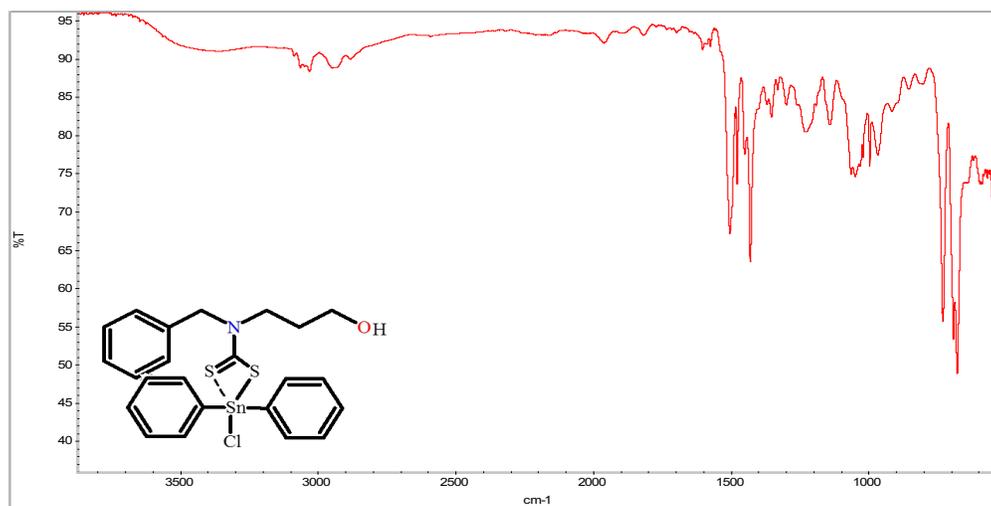


Figura 93.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM2-Ph.

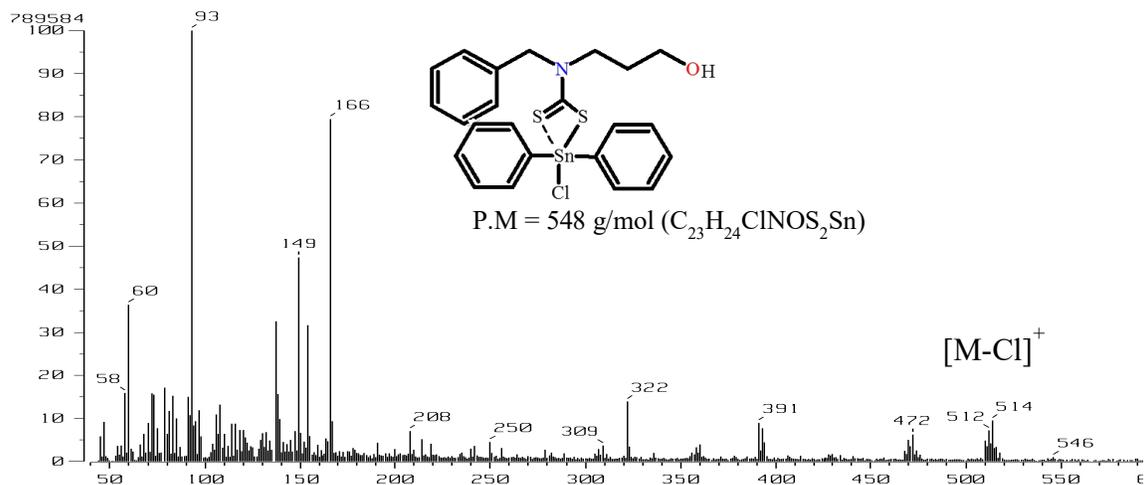


Figura 94.- Espectro de masas del DTC-AM2-Ph.

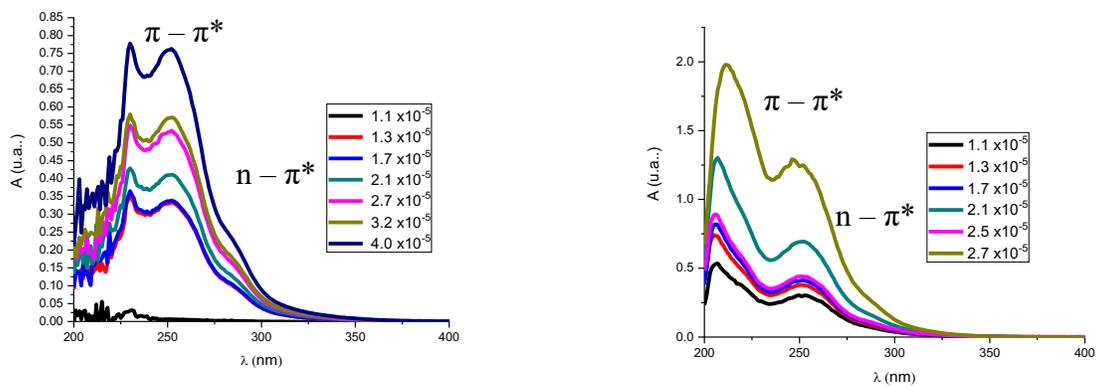


Figura 95.- Espectro de UV-vis del DTC-AM2-Ph.

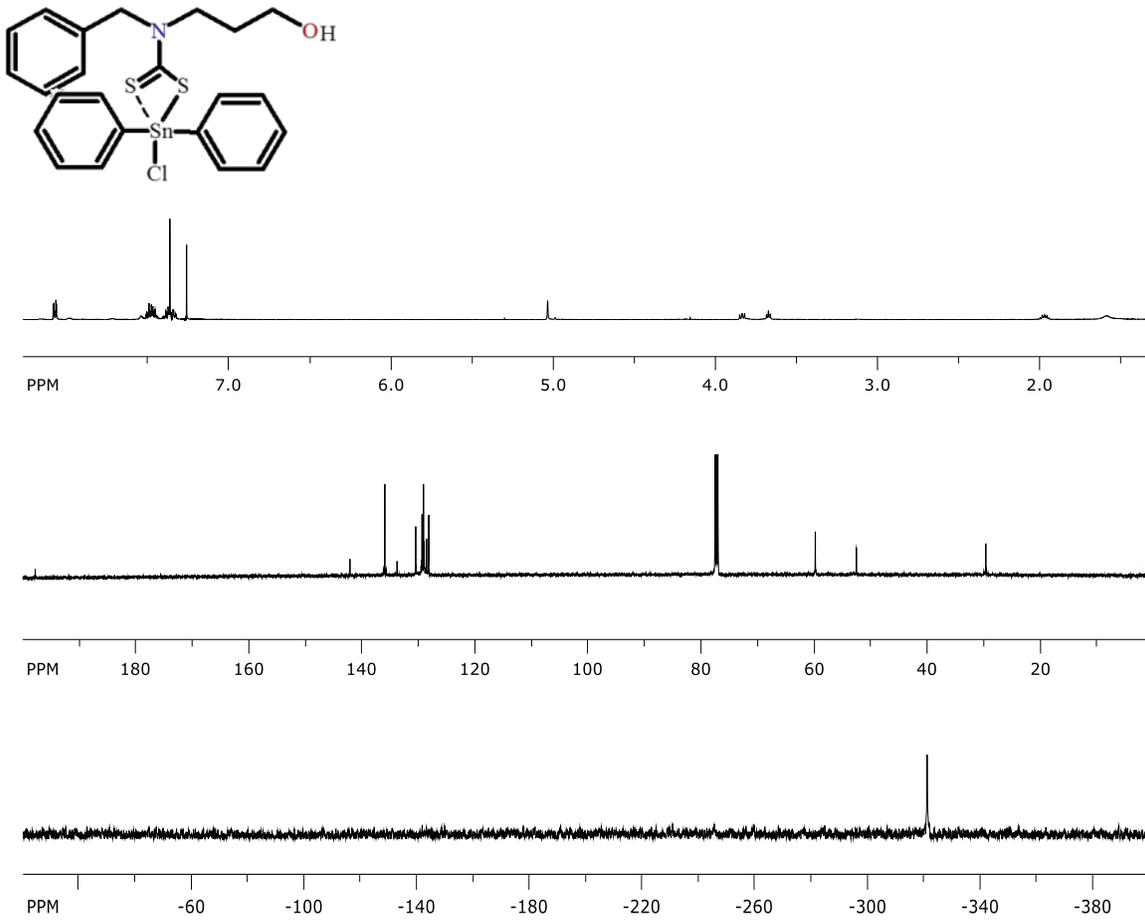


Figura 96.- Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn en CDCl₃ del DTC-AM2-Ph.

7.- Espectros del DTC-AM3-Me

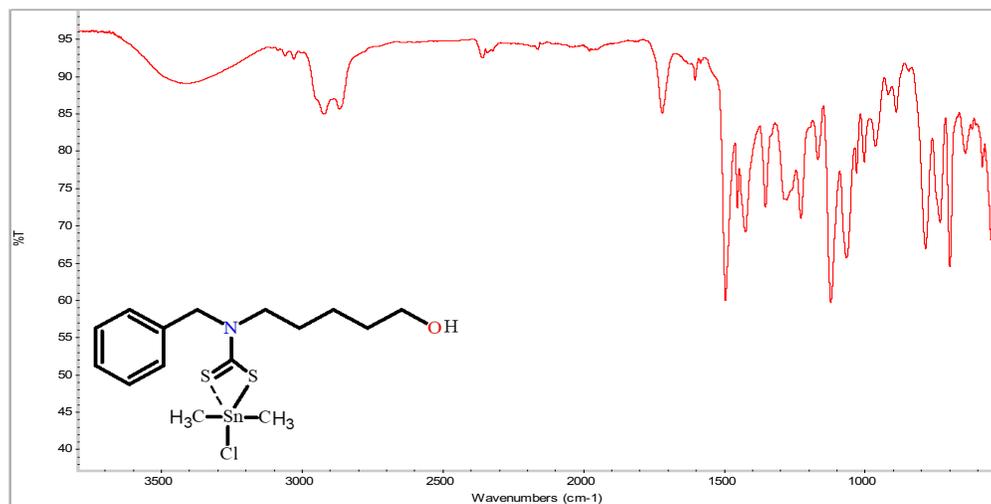


Figura 97.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM3-Me.

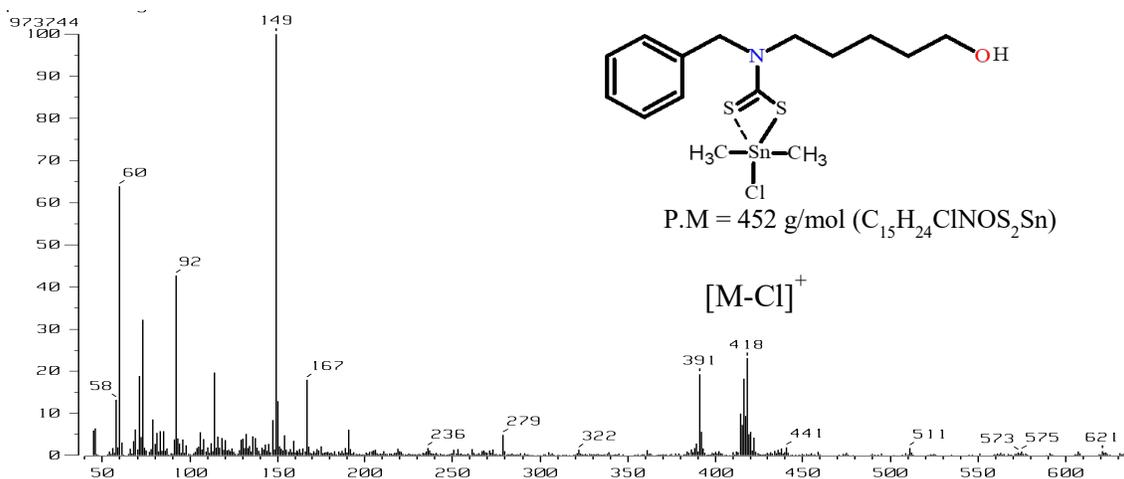


Figura 98.- Espectro de masas del DTC-AM3-Me.

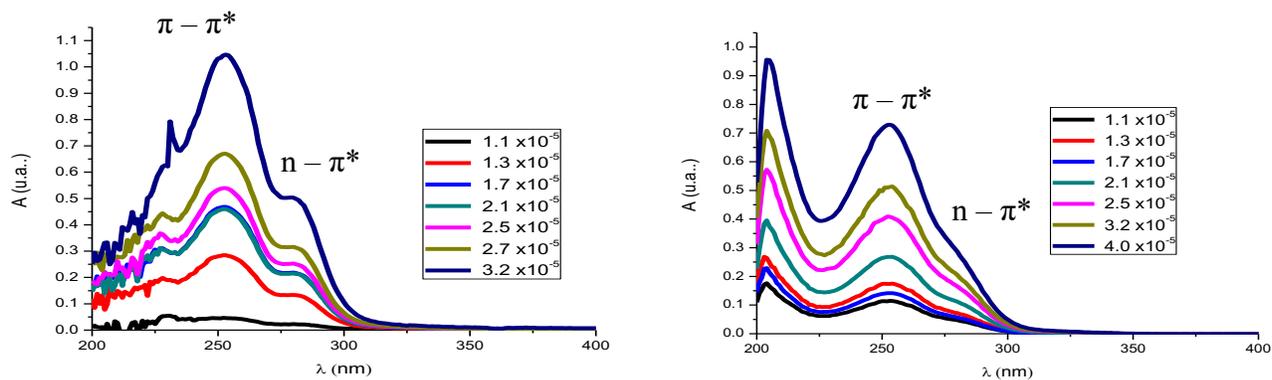


Figura 99.- Espectro de UV-vis del DTC-AM3-Me.

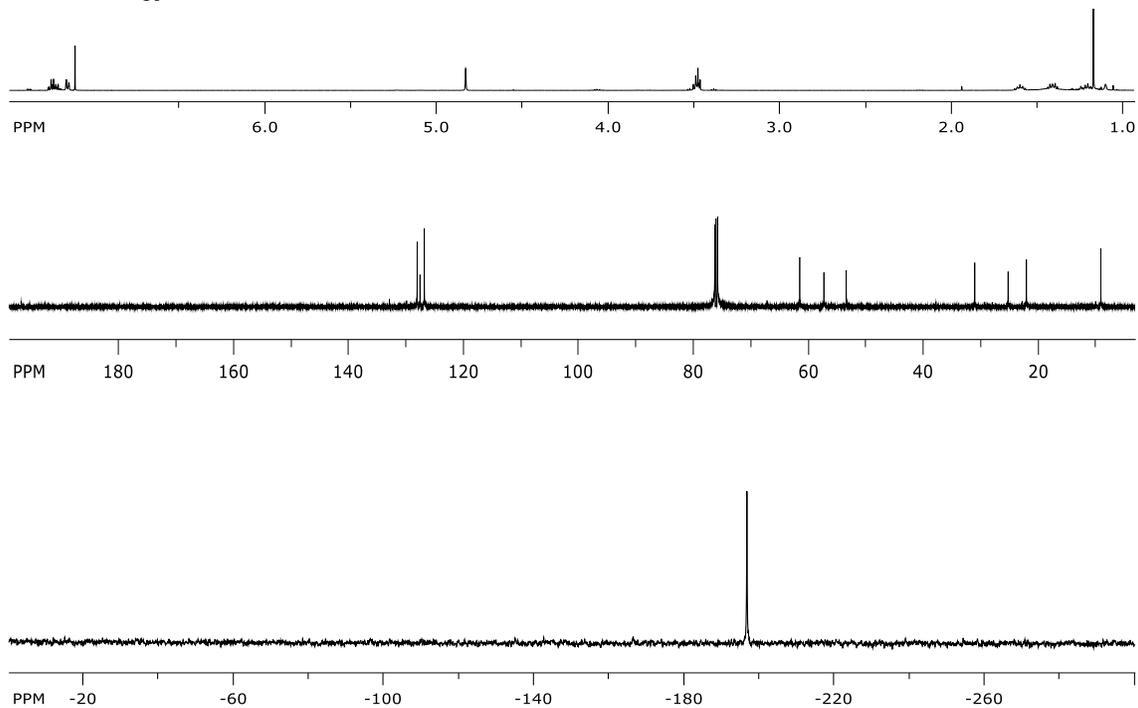
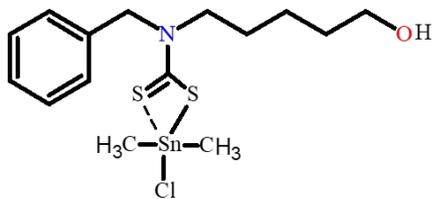


Figura 100.- Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn en CDCl₃ del DTC-AM3-Me.

8.- Espectros del DTC-AM3-Bu

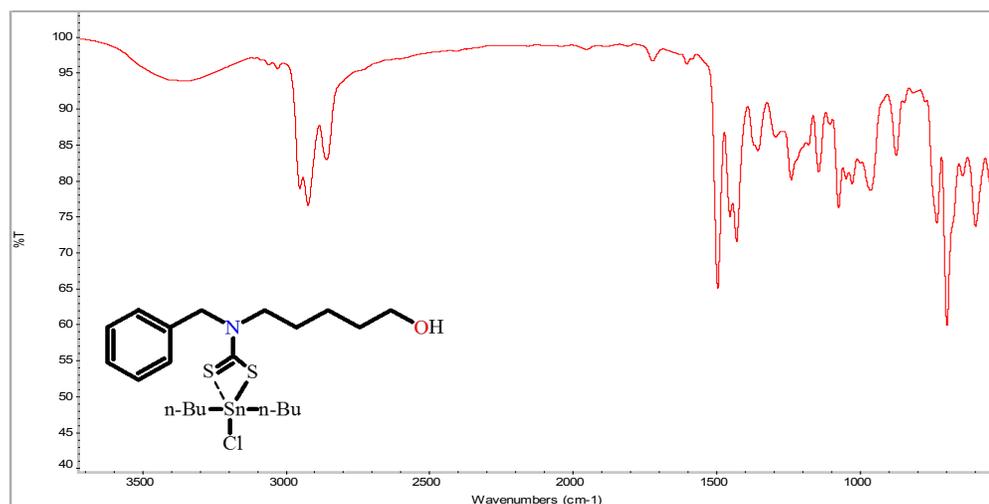


Figura 101.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM3-Bu.

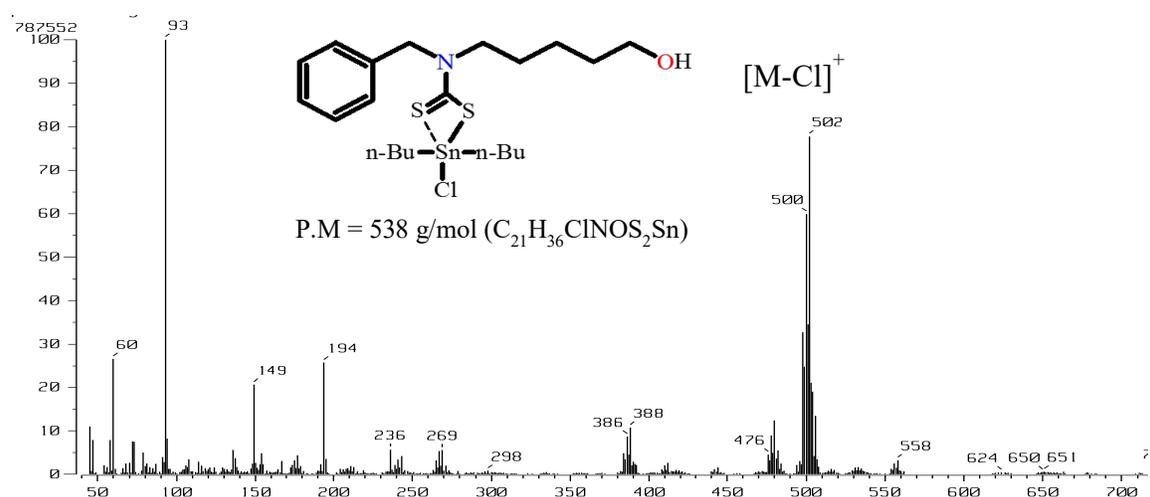


Figura 102.- Espectro de masas del DTC-AM3-Bu.

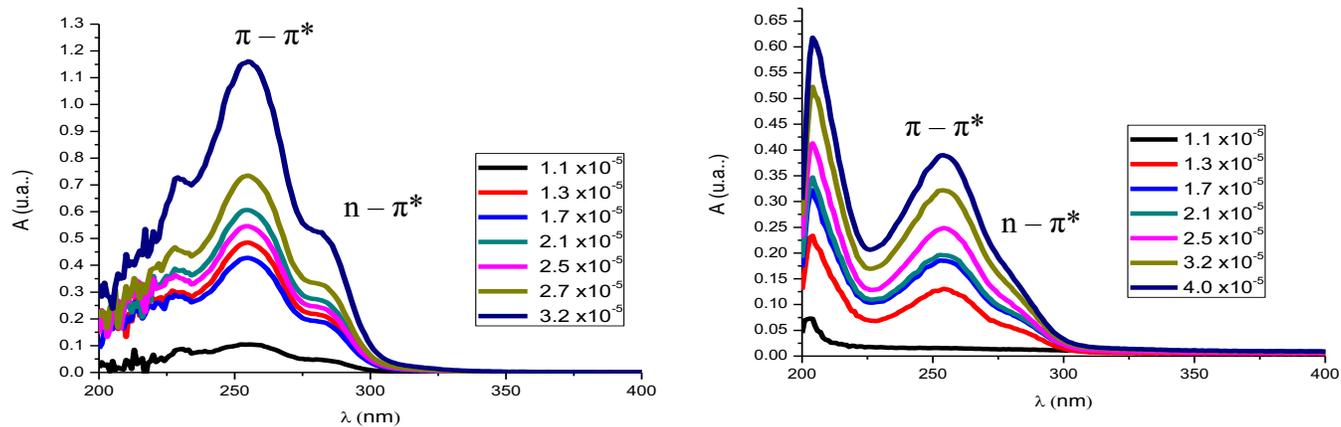


Figura 103.- Espectro de UV-vis del DTC-AM3-Bu.

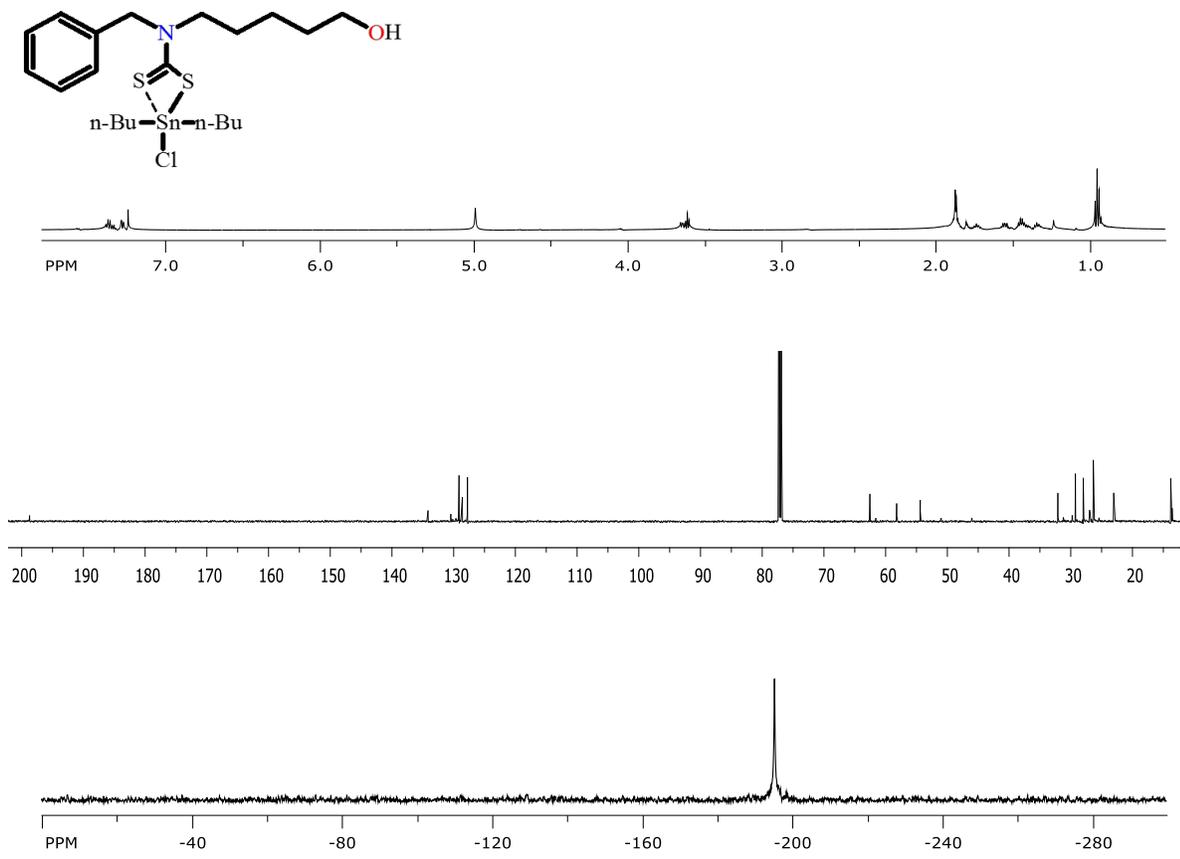


Figura 104.— Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM3-Bu.

9.- Espectros del DTC-AM3-Ph

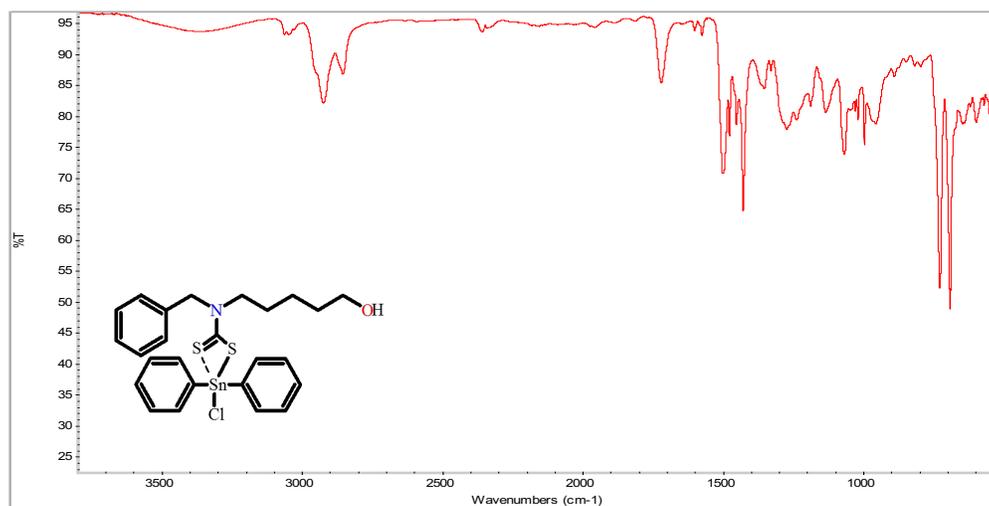


Figura 105.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM3-Ph.

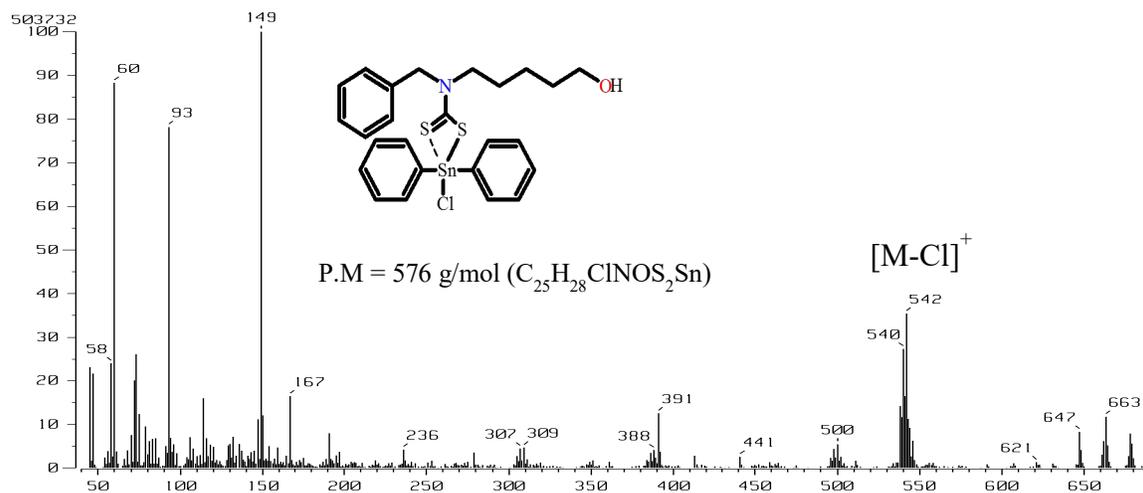


Figura 106.- Espectro de masas del DTC-AM3-Ph.

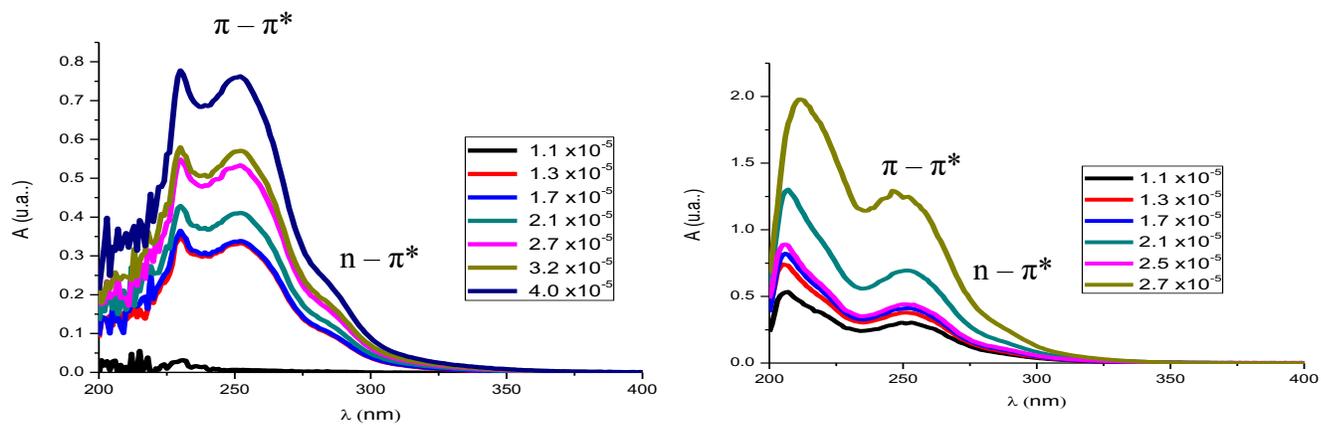


Figura 107.- Espectro de UV-vis del DTC-AM3-Ph.

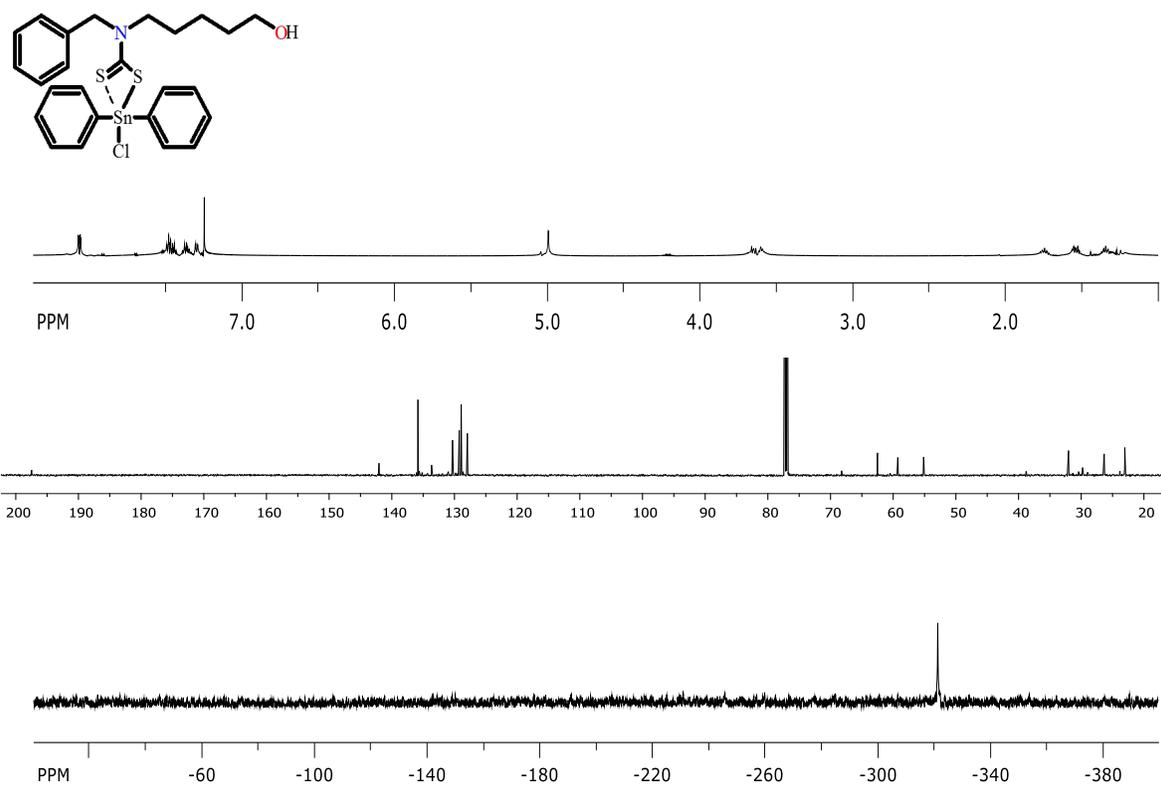


Figura 108.— Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM3-Ph.

10.- Espectros del DTC-AM4-Me

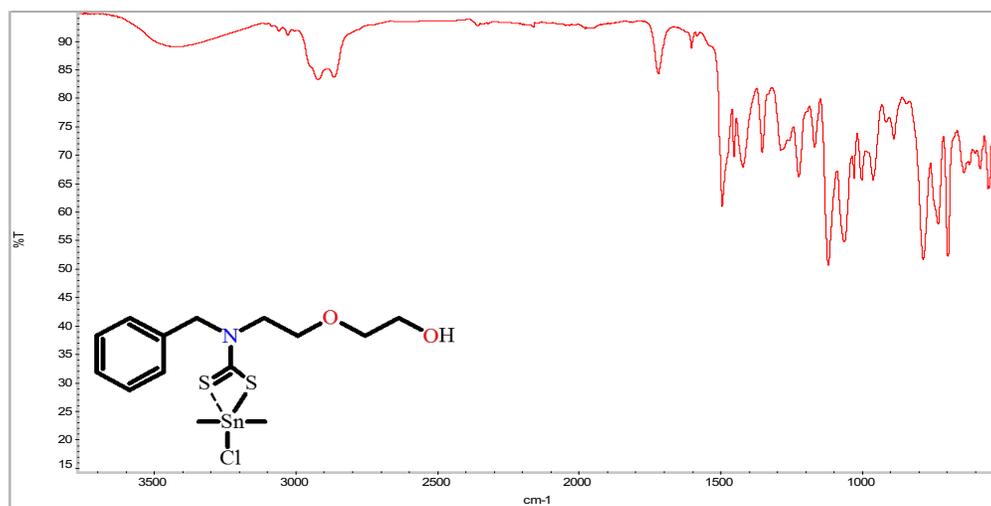
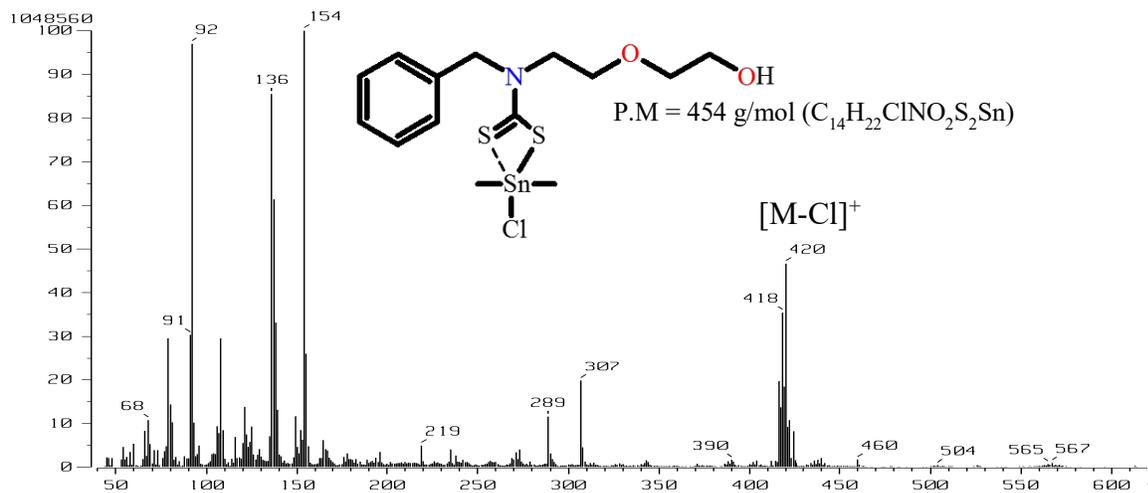


Figura 109.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM4-Me.



110.- Espectro de masas del DTC-AM4-Me.

Figura

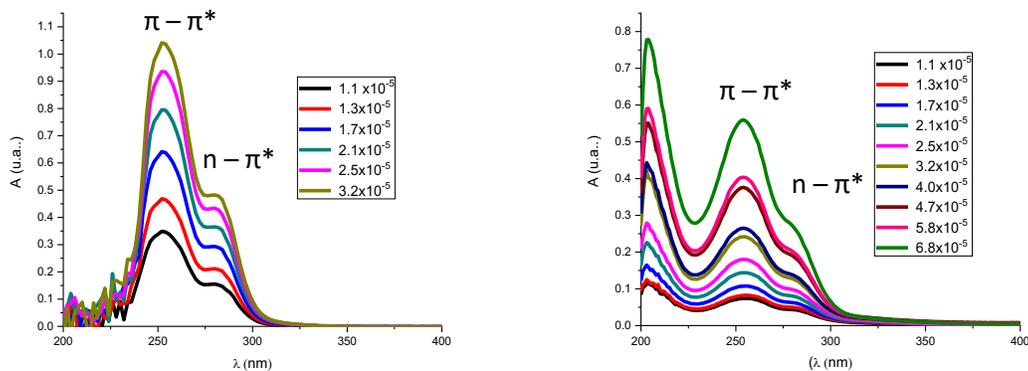


Figura 111.- Espectro de UV-vis del DTC-AM4-Me.

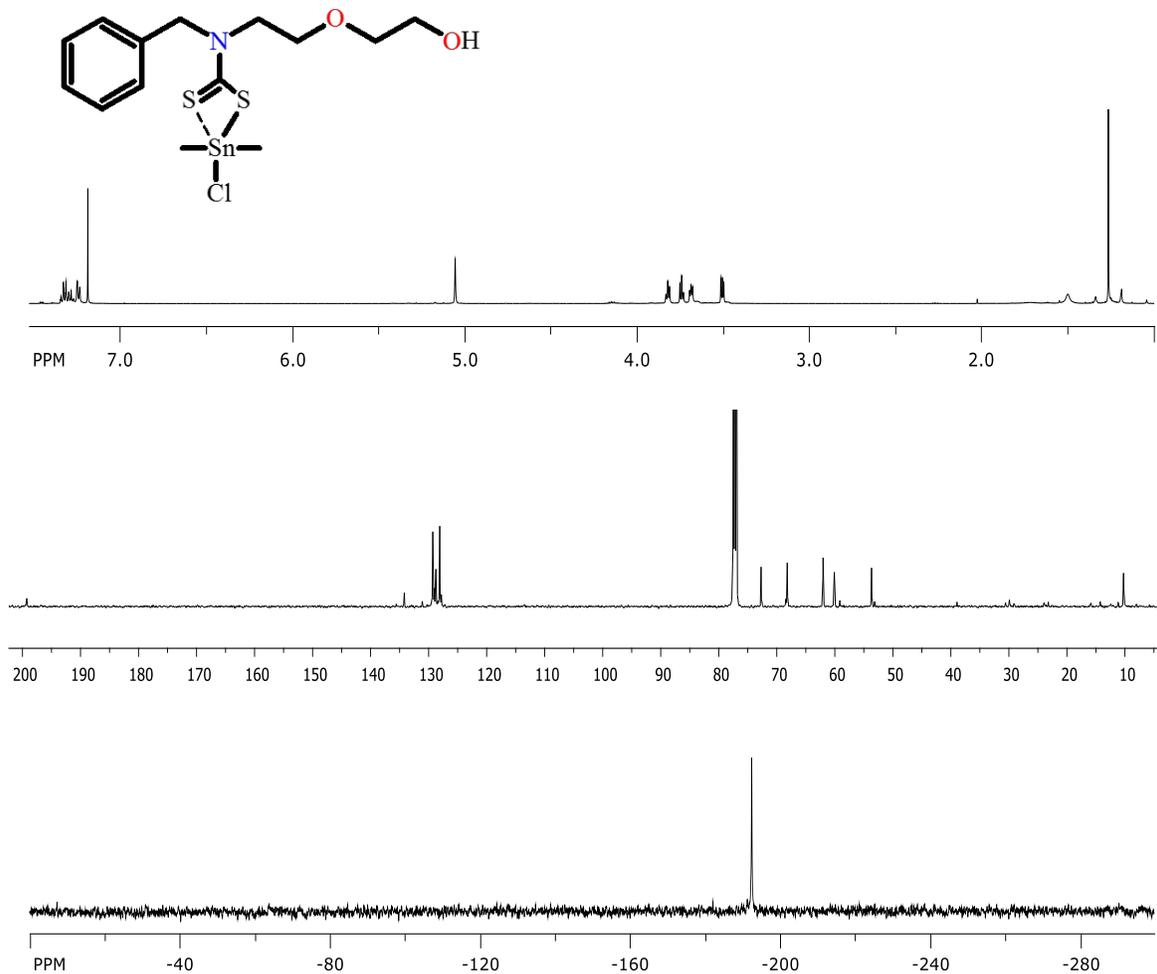


Figura 112.— Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM4-Me.

11.- Espectros del DTC-AM4-Bu

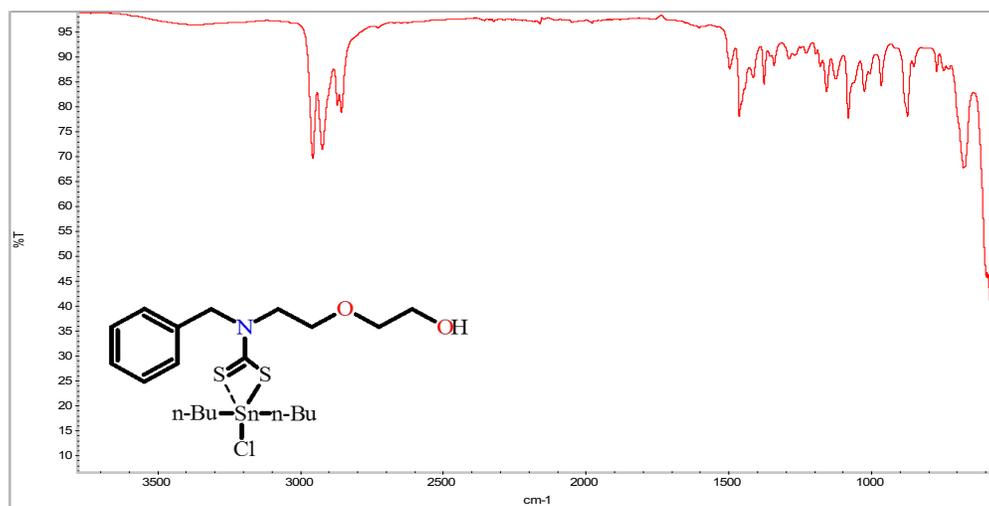
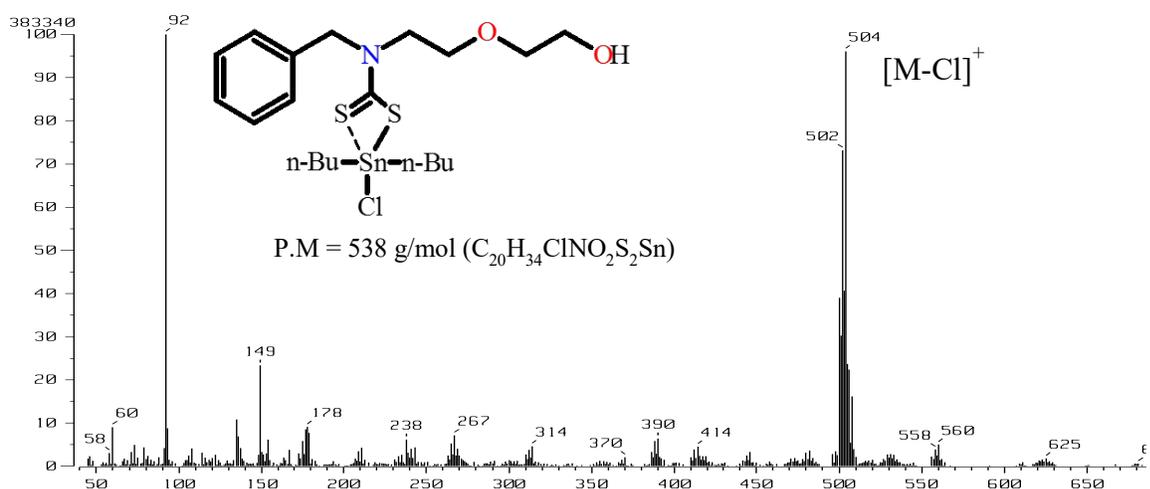


Figura 113.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM4-Bu.



114.- Espectro de masas del DTC-AM4-Bu.

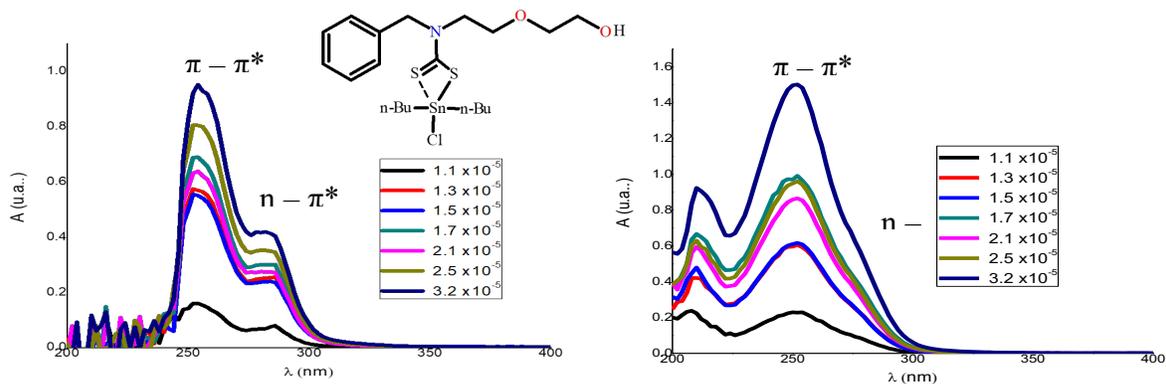


Figura 115.- Espectro de UV-vis del DTC-AM4-Bu.

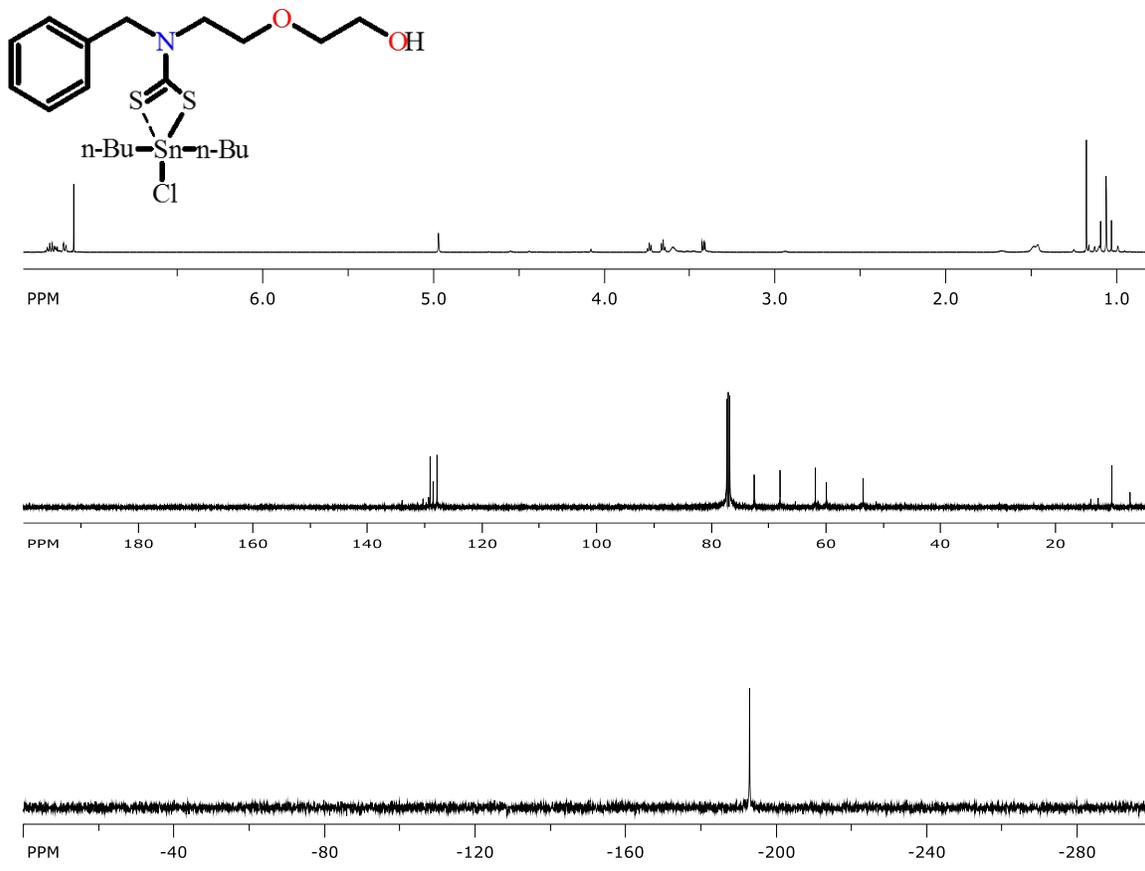


Figura 116.- Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM4-Bu.

12.- Espectros del DTC-AM4-Ph

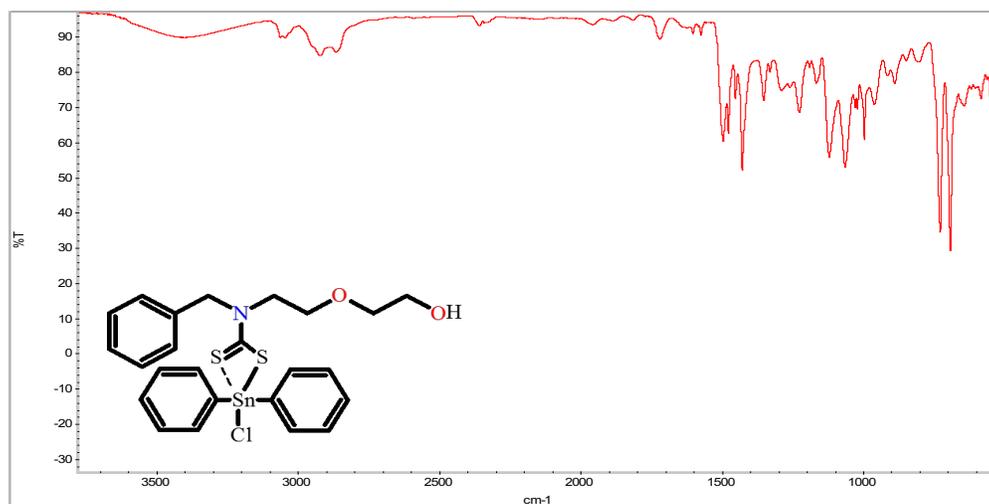
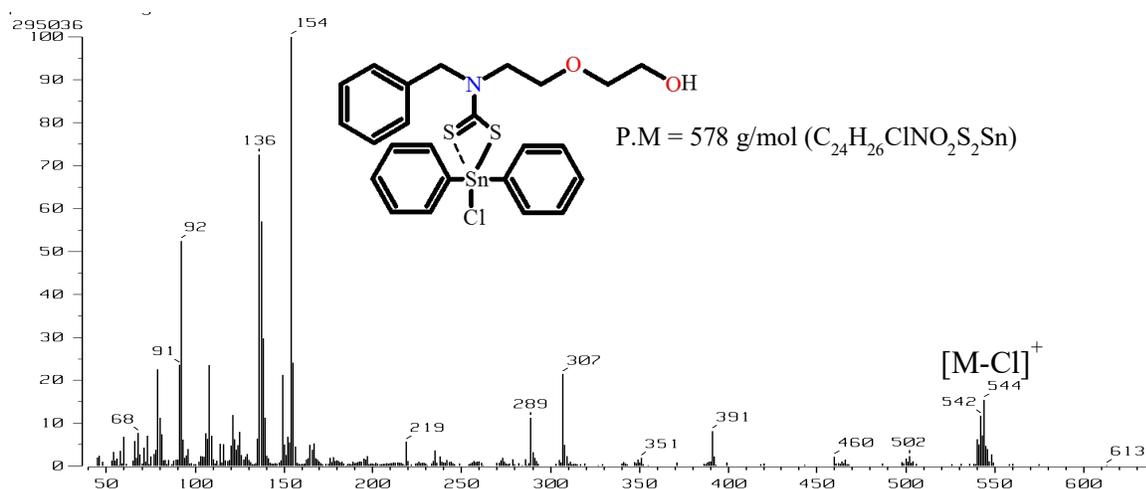


Figura 117.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM4-Ph.



118.- Espectro de masas del DTC-AM4-Ph.

Figura

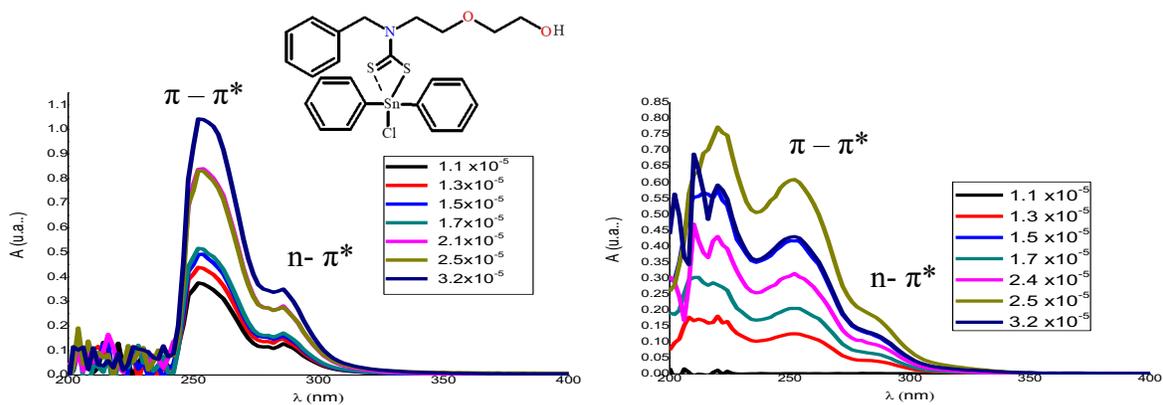


Figura 119.- Espectro de UV-vis del DTC-AM4- Ph.

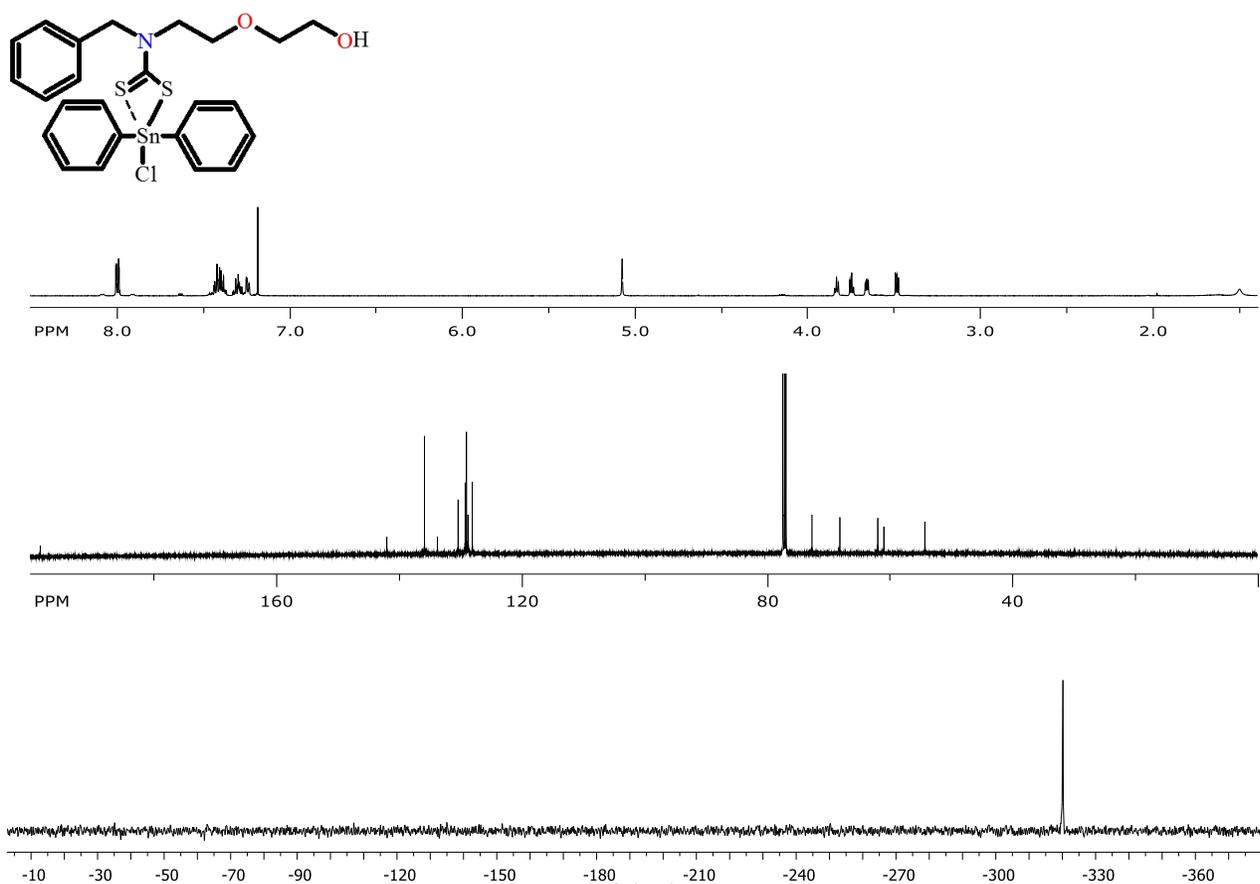


Figura 120.- Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en CDCl_3 del DTC-AM4-Ph.

13.- Espectros del DTC-AM5-Bu

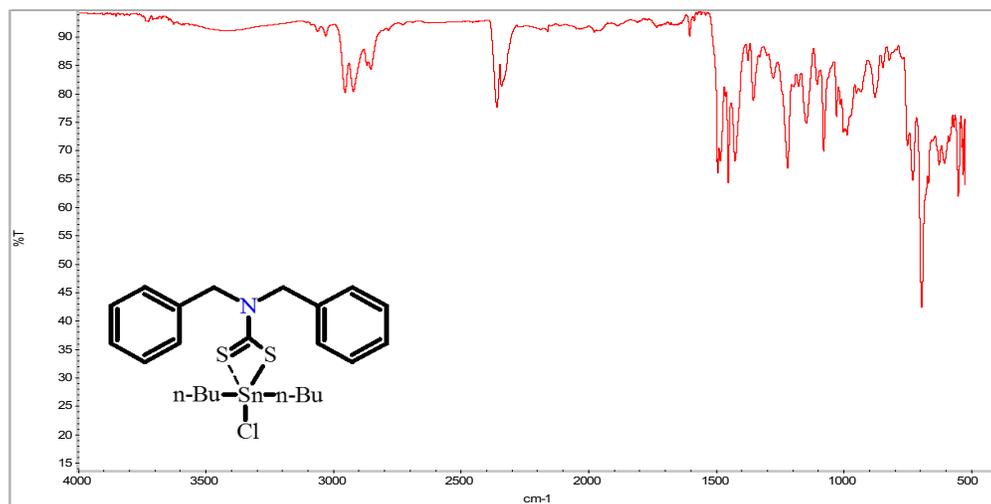


Figura 121.- Espectro de infrarrojo del DTC-AM5-Bu.

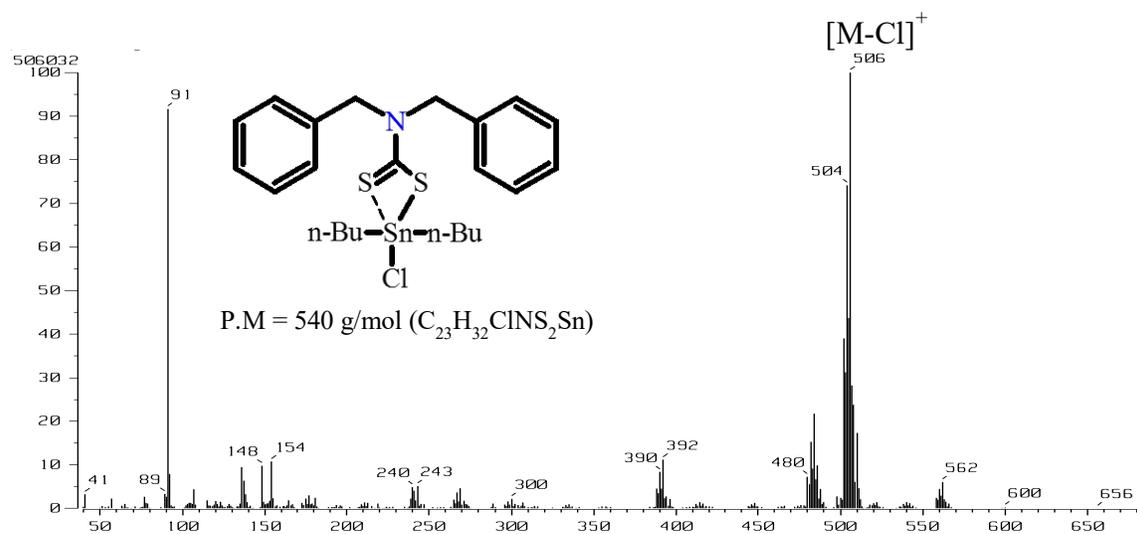


Figura 122.- Espectro de masas del DTC-AM5-Bu.

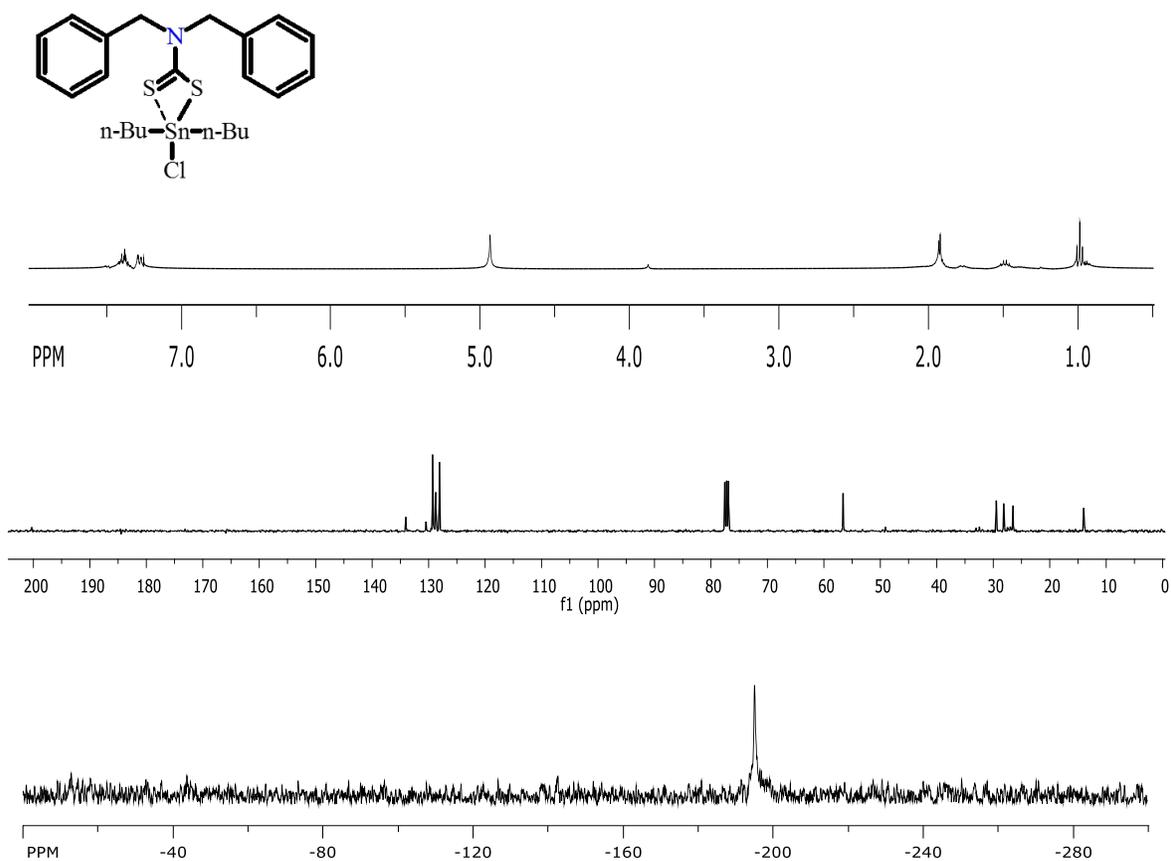


Figura 123.- Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn en CDCl₃ del DTC-AM5-Bu.

14.- Titulación de los compuestos en CD₃OD con DCl/CD₃OD

Tabla 26.- Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ¹¹⁹Sn y ¹H en CD₃OD (DCl/CD₃OD)

Compuestos	δ ¹¹⁹ Sn	δ , ¹ H 1	δ , ¹ H 2	δ , ¹ H 3	δ , ¹ H 4	δ , ¹ H 5	δ , ¹ H 6	δ ¹ H 1'
DTC-AM1-Me	-220	0.9	3.7	3.6	1.8	3.8	----	1.2
	-103	0.8	2.9	3.1	1.5	3.6	----	0.9
DTC-AM1-Bu	-209	0.8	3.6	3.6	1.6	3.7	----	0.8
	-60	0.9	2.9	3.1	1.8	3.9	----	0.9
DTC-AM1-Ph	-322	0.8	3.6	3.5	1.7	3.6	----	7.8
	-241	0.8	2.9	3.1	1.5	3.6	----	7.7
DTC-AM2-Me	-222	5.0	3.5	1.9	3.8	----	----	1.2
	-106	4.2	3.1	1.9	3.6	----	----	1.1
DTC-AM2-Bu	-208	5.1	3.5	1.9	3.8	----	----	0.9
	-66	4.0	3.0	1.9	3.5	----	----	0.7
DTC-AM2-Ph	-327	5.1	3.5	1.9	3.8	----	----	8.0
	-239	4.2	3.1	1.9	3.6	----	----	8.0
DTC-AM3-Me	-224	4.9	3.3	1.5	1.2	1.3	3.5	1.1
	-105	4.1	3.0	1.7	1.4	1.5	3.5	1.0
DTC-AM3-Bu	-210	4.9	3.3	1.7	1.2	1.4	3.5	0.8
	-71	4.1	3.0	1.7	1.4	1.5	3.5	0.9
DTC-AM3-Ph	-325	5.0	3.4	1.7	1.3	1.4	3.6	7.9
	-239	4.1	3.0	1.7	1.4	1.5	3.5	7.8
DTC-AM4-Me	-220	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	----	1.2
	-103	4.1	3.1	3.6	3.4	3.6	----	1.0
DTC-AM4-Bu	-206	5.0	3.7	3.6	3.3	3.5	----	0.8
	-65	4.2	3.2	3.7	3.6	3.7	----	0.9
DTC-AM4-Ph	-328	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	----	7.8
	-241	4.2	3.2	3.7	3.5	3.6	----	7.8
DTC-AM5-Bu	-207	4.8	----	----	----	----	----	0.8
	-70	4.0	----	----	----	----	----	0.7

Tabla 27.- Fragmentos de masas Cl^+ de los DTC's pentacoordinados en $\text{DCl} (\text{CD}_3\text{OD}) (m/z)$.

MS Cl^+ ($\text{DCl}/\text{CD}_3\text{OD}$)				
Compuesto PM	$[\text{R}_2\text{ClSn}]^+$	$[\text{RCl}_2\text{Sn}]^+$	$[\text{R}_2(\text{CD}_3\text{O})_3\text{ClSn}]^+$	Amina
DTC-AM1-Me 363	185 (10%)	N.D.	N.D.	104 (90%)
DTC-AM1-Bu 447	269 (65%)	247 (15%)	N.D.	104 (95%)
DTC-AM1-Ph 487	309 (7%)	267 (10%)	N.D.	104 (56%)
DTC-AM2-Me 425	N.D.	N.D.	269 (3%)	166 (20%)
DTC-AM2-Bu 509	269 (4%)	N.D.	N.D.	166 (60%)
DTC-AM2-Ph 549	309 (7%)	267 (10%)	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Me 452	N.D.	N.D.	269 (2%)	N.D.
DTC-AM3-Bu 537	269 (4%)	N.D.	N.D.	194 (20%)
DTC-AM3-Ph 577	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Me 455	N.D.	N.D.	269 (5%)	N.D.
DTC-AM4-Bu 539	269 (3%)	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Ph 579	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM5-Bu 541	269 (9%)	N.D.	N.D.	N.D.
$\text{M} = {}^{120}\text{Sn}, {}^{35}\text{Cl}$				
R= metilo, butilo, fenilo				
N.D.= No determinado				

Tabla 28.- Bandas de vibración de infrarrojo sin y con ácido en CD₃OD.

Compuestos	v (O-H)	v (N-C)	v (O-C)	v (C-S)_{asim}	v (C-S)_{sim}	v (C-Sn)
DTC-AM1-Me	3424	1507	1247	1067	984	580
	3424	1501	1250	----	----	538
DTC-AM1-Bu	3346	1499	1225	1174	1043	578
	3385	1509	1233	----	----	562
DTC-AM1-Ph	3459	1519	1253	1120	1064	586
	3464	1521	1239	----	----	584
DTC-AM2-Me	3396	1500	1212	1147	1050	553
	3351	1497	1231	----	----	562
DTC-AM2-Bu	3387	1450	1241	1147	1074	550
	3398	1494	1253	----	----	538
DTC-AM2-Ph	3417	1506	1221	1135	1062	553
	3360	1510	1214	----	----	549
DTC-AM3-Me	3408	1494	1228	1118	1056	550
	3373	1431	1212	----	----	562
DTC-AM3-Bu	3366	1423	1231	1136	1077	586
	3395	1497	1236	----	----	543
DTC-AM3-Ph	3375	1432	1269	1136	1068	553
	3390	1502	1267	----	----	546
DTC-AM4-Me	3429	1499	1222	1119	1023	554
	3390	1502	1267	----	----	546
DTC-AM4-Bu	3393	1464	1270	1157	1077	583
	3414	1464	1286	----	----	567
DTC-AM4-Ph	3399	1429	1228	1115	1047	547
	3256	1427	1219	----	----	524
DTC-AM5-Me	----	1428	----	1115	1071	609
	----	1491	1223	----	----	557

15.- Titulación de los compuestos en CDCl₃ con DCl/CD₃OD

Tabla 29.- Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ¹¹⁹Sn y ¹H en CD₃OD (DCl/CD₃OD).

Compuestos	δ ¹¹⁹ Sn	δ , ¹ H 1	δ , ¹ H 2	δ , ¹ H 3	δ , ¹ H 4	δ , ¹ H 5	δ , ¹ H 6	δ ¹ H 1'
DTC-AM1-Me	-193	0.9	1.8	3.9	3.7	3.8	----	1.2
	+119	0.9	1.7	3.0	2.8	3.8	----	1.0
DTC-AM1-Bu	-194	0.9	1.8	3.9	3.7	3.8	----	0.8
	+112	0.9	1.7	3.0	2.8	3.8	----	0.7
DTC-AM1-Ph	-320	0.9	1.8	4.0	3.7	3.8	----	7.8
	-33	0.9	1.8	3.0	2.8	3.8	----	7.7
DTC-AM2-Me	-191	4.8	3.6	1.8	3.5	----	----	1.2
	+69	4.1	3.1	1.8	3.6	----	----	1.2
DTC-AM2-Bu	-191	5.0	3.8	1.9	3.6	----	----	0.9
	+103	4.0	2.9	1.8	3.6	----	----	0.7
DTC-AM2-Ph	-321	4.8	3.6	1.8	3.5	----	----	8.0
	-29	4.0	3.0	1.8	3.5	----	----	8.0
DTC-AM3-Me	-196	4.9	3.5	1.6	1.3	1.4	3.5	1.1
	+113	4.0	2.8	1.6	1.3	1.4	3.6	1.2
DTC-AM3-Bu	-195	4.9	3.6	1.7	1.3	1.5	3.5	0.8
	+96	4.0	2.8	1.7	1.4	1.5	3.5	0.9
DTC-AM3-Ph	-320	4.9	3.6	1.7	1.3	1.5	3.5	7.9
	-322	4.9	3.6	1.7	1.3	1.5	3.5	7.8
DTC-AM4-Me	-192	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	----	1.2
	+90	4.1	3.0	3.7	3.4	3.6	----	1.0
DTC-AM4-Bu	-192	5.0	3.8	3.7	3.5	3.6	----	0.8
	+111	4.2	3.2	3.7	3.6	3.7	----	0.9
DTC-AM4-Ph	-320	5.0	3.8	3.7	3.4	3.6	----	8.0
	-40	4.1	2.9	3.6	3.4	3.6	----	8.0
DTC-AM5-Bu	-195	4.8	----	----	----	----	----	0.8
	+121	3.8	----	----	----	----	----	0.9

Tabla 30.- Fragmentos de masas FAB⁺ de los DTC's pentacoordinados en DCl (CDCl₃) (m/z).

Clave PM	MS FAB ⁺ (DCl/CDCl ₃)				
	[M-Cl] ⁺	[M-R] ⁺	[R ₂ ClSn] ⁺	[RCl ₂ Sn] ⁺	Amina
DTC-AM1-Me 363	328 (3%)	348 (4%)	185 (100%)	205 (70%)	104 (44%)
DTC-AM1-Bu 447	412 (100%)	390 (45%)	269 (52%)	247 (7%)	104 (48%)
DTC-AM1-Ph 487	452 (100%)	410 (42%)	309 (18%)	N.D.	105 (100%)
DTC-AM2-Me 425	390 (20%)	410 (5%)	N.D.	N.D.	166 (29%)
DTC-AM2-Bu 509	474 (40%)	452 (6%)	N.D.	N.D.	166 (23%)
DTC-AM2-Ph 549	514 (15%)	472 (7%)	N.D.	N.D.	166 (28%)
DTC-AM3-Me 452	418 (22%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Bu 537	502 (45%)	480 (13%)	269 (5%)	N.D.	N.D.
DTC-AM3-Ph 577	542 (3%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Me 455	420 (10%)	440 (2%)	N.D.	N.D.	196 (35%)
DTC-AM4-Bu 539	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DTC-AM4-Ph 579	544 (12%)	502(4%)	309 (2%)	N.D.	196 (2%)
DTC-AM5-Bu 541	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
M= ¹²⁰ Sn, ³⁵ Cl					
R= metilo, butilo, fenilo					
N.D.= No determinado					

Tabla 31.- Comparación de las bandas de vibración de los compuestos en DCl en CDCl₃.

Compuestos	v (O-H)	v (N-C)	v (O-C)	v (C-S)_{asim}	v (C-S)_{sim}	v (C-Sn)
DTC-AM1-Me	3424	1507	1247	1067	984	580
	3376	1504	1235	1049	984	547
DTC-AM1-Bu	3346	1499	1225	1174	1043	578
	3427	1492	1247	1043	984	580
DTC-AM1-Ph	3459	1519	1253	1120	1064	586
	3466	1513	1242	1074	983	578
DTC-AM2-Me	3396	1500	1212	1147	1050	553
	3401	1493	1240	1049	969	547
DTC-AM2-Bu	3387	1450	1241	1147	1074	550
	3398	1502	1242	1051	960	587
DTC-AM2-Ph	3417	1506	1221	1135	1062	553
	3308	1505	1228	1074	972	553
DTC-AM3-Me	3408	1494	1228	1118	1056	550
	3378	1402	1265	1110	1057	587
DTC-AM3-Bu	3366	1423	1231	1136	1077	586
	3386	1502	1265	1126	1069	553
DTC-AM3-Ph	3375	1432	1269	1136	1068	553
	3403	1513	1231	1080	1000	544
DTC-AM4-Me	3429	1499	1222	1119	1023	554
	3380	1448	1292	1128	1072	554
DTC-AM4-Bu	3393	1464	1270	1157	1077	583
	3414	1464	1260	1124	1056	567
DTC-AM4-Ph	3399	1429	1228	1115	1047	547
	3408	1429	1219	1128	1064	544
DTC-AM5-Me	----	1428	----	1115	1071	609
	----	1493	----	1074	1029	558