



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

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

***“ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE DICARBOXILATOS DE
ESTAÑO EN MEDIO ÁCIDO”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

I.Q. JUAN CARLOS MARTÍNEZ GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ANTONIO GUERRERO ÁLVAREZ



Esta tesis de maestría se realizó en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez. Este trabajo forma parte del proyecto del Cuerpo Académico de Química Inorgánica y Supramolecular (UAEMOR-CA-32), financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto CB-2010/158098, becario 627805).

Presentaciones en poster en congresos Nacionales

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

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

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

Juan Carlos Martínez García, Ma. Teresa Cortéz Picasso, Armando Ariza Castolo, Jorge Antonio Guerrero Álvarez, *“Análisis del efecto Hammett, cinéticas de reacción y estabilidad de carboxilatos de estaño por experimentos de RMN”*, XV Reunión de la Académica Mexicana de Química Orgánica, del 08 al 12 de abril de 2019 en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, México.

Agradecimiento

Primero gracias Dios por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar cualquier obstáculo y dificultad a lo largo de mi vida. Por bendecirme para llegar hasta donde he llegado.

A mi esposa Keren Silva Ramos por haber cambiado mi vida y brindarme en todo momento su apoyo, cariño y comprensión.

A mis padres

A mis padres Irene García Pedroza y Arturo Martínez Rodríguez, por su infinito apoyo, amor y confianza que me han dado en el transcurso de la vida.

A mis hermanas Ericka, Rebeca y Grecia mis primeros amigos, quienes a pesar de todo siempre han estado ahí para darme su apoyo en cualquier momento.

A mi gran amigo y hermano del alma José Ángel Rojano Molina por todo su cariño y afecto.

A mi director de tesis

El Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez porque siempre creyó en mí, por su enorme paciencia y a pesar de mi poca experiencia, siempre estuvo a mi lado brindándome apoyo y confianza en todo momento.

Miembros del cuerpo académico

Gracias a los miembros del Cuerpo Académico de Química Inorgánica y Supramolecular por los conocimientos y sugerencias brindados en los seminarios, así como también en la realización de la tesis.

A mis sinodales

A mis sinodales, gracias por darme la oportunidad y el tiempo que me han dedicado para leer este trabajo, así como también las correcciones y observaciones para mejorar.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Ana Ma. Areli, XXXX que son las personas que han estado conmigo apoyándome en todo momento, así como aprendiendo y disfrutando con ustedes en horas de estudio.

Dedicatoria

A ti señor por permitirme la dicha de terminar una carrera profesional.

A los que son mis motores en la vida, a los que me mueven a seguir adelante y a seguir luchando para darles un mejor futuro y un mejor presente a mis dos hijos, Sophia y Santiago.

A ti amor Keren Silva Ramos, por tu apoyo incondicional, amor y confianza y por haberme dado a mis dos grandes tesoros.

A mi madre Irene García Pedroza quien con su afecto, cariño y comprensión que me ha dado en toda mi vida sobre todo en los momentos difíciles.

A mi padre Arturo Martínez Rodríguez, a mis hermanas: Ericka, Rebeca, Grecia por su compañía, cariño y amor que me han dado para realizar esta meta.

A mi tío Alfredo Martínez Rodríguez por tu apoyo incondicional, amor y confianza.

Ahora puedo decir que todo lo que soy es gracias a todos ustedes.

Gracias.

Contenido

Resumen	I
Summary	II
Índice de figuras.....	I
Índice de tablas.....	IV
Lista de abreviaturas y símbolos.....	V
Tabla de compuestos sintetizados	VI
1 Introducción.....	1
1.1 Carboxilatos	1
1.2 Compuestos de organoestaño con ligantes carboxilatos.....	2
1.3 Tipos de coordinación de compuestos de carboxilatos de estaño (IV)	3
1.4 Aplicaciones.....	8
2 Antecedentes	9
2.1 Ditiocarbamatos y dicarboxilatos de estaño	9
3 Hipótesis.....	13
4 Justificación.....	13
5 Objetivo general	14
5.1 Objetivos específicos	14
6 Síntesis y caracterización de biscalboxilatos de estaño	15
7 Análisis y discusión por espectroscopia de infrarrojo.....	16
8 Análisis y discusión por espectrometría de masas.....	18
9 Análisis y discusión por espectroscopia de RMN.....	21
10 Análisis de estabilidad por efecto Hammett	27
11 Análisis de estabilidad de los complejos de estaño en HCl por RMN ^1H y ^{119}Sn 30	
12 Análisis de la cinética de reacción en medio ácido.....	39
13 Conclusiones.....	46
14 Perspectivas.....	47
15 Parte experimental	48
16 Reactivos	48
17 Instrumentación.....	48
18 Formación de dicarboxilatos de estaño.	64
19 Análisis por medio de espectroscopia de UV-vis¡Error! Marcador no definido.	
20 Análisis elemental	¡Error! Marcador no definido.

- 21 Análisis por difracción de rayos X de la "B-NO₂-NO₂" ¡Error! Marcador no definido.
- 22 Estabilidad de los complejos de estaño en HCl por RMN ¹H y ¹¹⁹Sn ... ¡Error! Marcador no definido.
- 23 cinética de reacción en medio ácido.....¡Error! Marcador no definido.

Resumen

En este trabajo de investigación se sintetizaron un total de 20 biscarboxilatos de estaño el cual se llevó a cabo en un vial con un agitador magnético, el carboxilato y el óxido de dibutil estaño se agregaron en una relación estequiométrica de 2:1, respectivamente. Se agregaron 4 ml de tolueno y se dejó reaccionar durante 90 minutos a una temperatura de 160-180 °C en un reactor (monowave 50 Anton Paar), luego se hicieron tres lavados con CH₂Cl₂, se evaporó el solvente obteniendo sólidos blancos y amarillos. Los rendimientos de la reacción fueron entre 97-99%.

Para el análisis estructural de todos los complejos sintetizados se emplearon las diversas técnicas analíticas como: RMN ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn y experimentos en 2D, espectrometría de masas en modo FAB⁺ y CI⁺, análisis termogravimétrico y elemental, así como UV-Visible e IR. Para su asignación inequívoca se emplearon experimentos de correlación H-H y C-H en dimensionales como COSY, HSQC y HMBC, así como difracción de rayos X de monocristal.

Posteriormente se realizó un análisis completo para determinar la estabilidad de los complejos de carboxilatos de estaño en CDCl₃: en base al efecto de grupos electroattractores y electrodonadores en posición para, analizando la estabilidad que le confieren estos grupos frente a un ácido fuerte (HCl) y evaluando la cinética del proceso. Estas determinaciones se realizaron mediante experimentos de RMN ¹H y ¹¹⁹Sn.

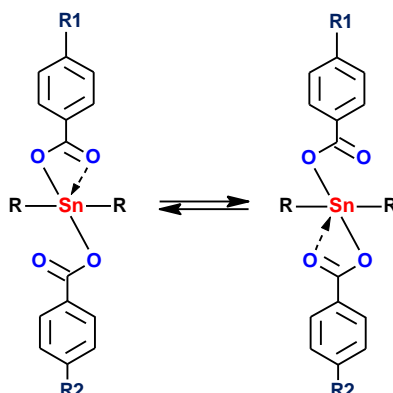


Figura 1.- Estructuras de carboxilatos de organoestaño.

Nota:

Summary

In this research work a total of 20 tin dicarboxylates were synthesized which was carried out in a vial with a magnetic stirrer, the carboxylate and the dibutyl tin oxide were added in a stoichiometric ratio of 2:1, respectively. 4 ml of toluene were added and allowed to react for 90 minutes at a temperature of 160-180 °C in a reactor (monowave 50 Anton Paar), then three washes were made with CH₂Cl₂, the solvent was evaporated obtaining white and yellow solids. The yields of the reaction were between 94-98%.

For the structural analysis, all the synthesized complexes were characterized by various analytical techniques such as: NMR ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn and 2D experiments, mass spectrometry in FAB⁺ and CI⁺ mode, thermogravimetric and elemental analysis, as well as UV-Visible and IR. For its unambiguous assignment, H-H and C-H correlation experiments were used in dimensional models such as COSY, HSQC and HMBC. as well as single-crystal X-ray diffraction.

Subsequently, a complete analysis was carried out to determine the stability of the tin carboxylate complexes: based on the effect of electroaccessing groups and electrons in the para position, analyzing the stability that these groups confer to a strong acid (HCl) and evaluating the Kinetics of the process. These determinations were carried out using ¹H and ¹¹⁹Sn NMR experiments.

Índice de figuras

Figura 1.- Estructuras de carboxilatos de organoestaño.....	1
Figura 2.- Estructuras cristalinas de carboxilatos de organoestaño.	1
Figura 3.- Tipos de coordinación de carboxilatos.	2
Figura 4.- a) ácido cis-cis-1,3,5-ciclohexantricarboxílico, b) ácido trans-1,2-ciclohexandicarboxílico.	3
Figura 5.- Estructuras de compuestos a) estructura tipo tambor y b) estructura tipo escalera.	4
Figura 6.- Ejemplos de compuestos con la fórmula $\{[R_2Sn(O_2CR')]_2O\}_2$	5
Figura 7.- Estructura de complejos con la fórmula $[(R_2Sn(O_2CR'))_2]$	6
Figura 8.- Tipos de coordinación para carboxilatos con grupos triorganoestaño (IV).	6
Figura 9.- Complejos de coordinación de triorganoestaño (IV), a) monodentada, b) anisobidentada.....	7
Figura 10.- Estructuras macrocíclicas generadas por grupos de triorganoestaño y carboxilatos.....	7
Figura 11 .- Diagrama de las diversas aplicaciones de dicarboxilatos.	8
Figura 12.- Estructura molecular de complejo ditiocarbamato de clorofenilestaño (IV).....	9
Figura 13.- Estructuras macrocíclicas de a) DTC's de estaño y b) dicarboxilatos de estaño.	9
Figura 14.- Estructura química de complejos ditiocarbamatos de organoestaño (IV).	10
Figura 15.- Sustitución por etapas del complejo de organoestaño (IV) en presencia del anión acetato.....	10
Figura 16.- Análisis de estabilidad para complejos pentacoordinados.	11
Figura 17.- Análisis de estabilidad para complejos hexacoordinados.	12
Figura 18.- Estructuras de complejos de diorganoestaño (IV) a preparar.	14
Figura 19.- Síntesis de biscarboxilatos pentacoordinados.	15
Figura 20. - Espectro de infrarrojo de la biscarboxilato "H-NH ₂ -NH ₂ ".	16
Figura 21.- Espectro de masas por modalidad FAB ⁺ de "M-NH ₂ -NH ₂ ".	18
Figura 22.- Mecanismo de fragmentación y comparación de la distribución isotópica para biscarboxilato "M-NH ₂ -NH ₂ ".	19
Figura 23.- Espectro RMN de ¹ H para el complejo "M-H-H" en CDCl ₃	21
Figura 24.- Espectro RMN de ¹³ C para el complejo "M-H-H" en CDCl ₃	22
Figura 25.- Espectro RMN de ¹¹⁹ Sn para el complejo "M-H-H" en CDCl ₃	23
Figura 26.- Ecuación de Lockhart.....	23
Figura 27.- Espectro RMN de HSQC para el complejo "M-H-H".	24
Figura 28.- Análisis del efecto Hammett de complejos de estaño por RMN ¹¹⁹ Sn.	29
Figura 29.- Serie de RMN ¹ H de estabilidad en HCl de biscarboxilato "B-H-H"...	31
Figura 30.- Serie de RMN ¹¹⁹ Sn de estabilidad en HCl de biscarboxilato "B-H-H".	32

Figura 31.- Serie de RMN ^1H de estabilidad en HCl de biscoxilato "B-NH ₂ -NH ₂ ".	33
Figura 32.- Serie de RMN ^{119}Sn de estabilidad en HCl de dicarboxilato "B-NH ₂ -NH ₂ ".	34
Figura 33.- Serie de RMN ^1H de estabilidad en HCl de biscoxilato "B-NO ₂ -NO ₂ ".	35
Figura 34.- Serie de RMN ^{119}Sn de estabilidad en HCl de biscoxilato "B-NO ₂ -NO ₂ ".	36
Figura 35.- Espectros de RMN en 2D, sin ácido y en HCl.	38
Figura 36.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-H-H" por RMN ^1H .	40
Figura 37.- Cinética de reacción del biscoxilato "B-H-H" por RMN ^{119}Sn .	41
Figura 38.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-NH ₂ -NH ₂ " por RMN ^1H .	42
Figura 39.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-NH ₂ -NH ₂ " por RMN ^{119}Sn .	43
Figura 40.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-Cl-Cl" por RMN ^1H .	44
Figura 41.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-Cl-Cl" por RMN ^{119}Sn .	45

Índice de tablas

Tabla 1. - Bandas de vibración de los biscarboxilatos de diorganoestaño.	17
Tabla 2. - Datos de masas por la técnica Cl^+ de dicarboxilatos.	20
Tabla 3. - Asignación de desplazamientos químicos de ^{13}C y 1H (ppm) en $CDCl_3$ de complejos de estaño con carboxilato similar.	25
Tabla 4. - Asignación de desplazamientos químicos de ^{119}Sn , ^{13}C y 1H (ppm) en $CDCl_3$ de complejos de estaño mixto con carboxilato diferente.	26
Tabla 5. - Valores de constantes para sustituyentes en para y meta.	27
Tabla 6. - Análisis del efecto Hammett de complejos de estaño por RMN ^{119}Sn	28

Lista de abreviaturas y símbolos

DTC: Ditiocarbamato.

EM: Espectrometría de Masas.

FAB⁺: Bombardeo de átomos acelerados.

CI⁺: Ionización Química.

[M+1]⁺: Ion molecular.

m/z: Relación masa/carga.

IR: Espectroscopía de Infrarrojo.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

RMN de ¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

RMN de ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.

RMN de ¹¹⁹Sn: Resonancia Magnética Nuclear de Estaño 119.

δ: Desplazamiento químico.

ppm: Partes por millón.

Hz: Hertz.

J: Constante de acoplamiento.

COSY: Espectroscopia de correlación protón-protón.

HSQC: Correlación Heteronuclear Única-Cuántica.

HMBC: Conectividad Heteronuclear a enlaces múltiples.

Tabla de compuestos sintetizados

M-H-H	M-NH ₂ -NH ₂	M-NO ₂ -NO ₂	M-Cl-Cl	M-NH ₂ -NO ₂
F.Q.: C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Sn. P.M.: 391.0 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ Sn. PM: 421.0 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₈ Sn PM: 481.0 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ Sn PM: 459.8 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₆ Sn PM: 451.0 g*mol ⁻¹ .
M-H-NO ₂	M-H-NH ₂	M-H-Cl	M-Cl-NH ₂	M-Cl-NO ₂
F.Q.: C ₁₆ H ₁₅ NO ₆ Sn. PM: 436.0 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₇ NO ₄ Sn PM: 406.0 g/mol	F.Q.: C ₁₆ H ₁₅ ClO ₄ Sn PM: 425.4 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₄ Sn PM: 440.4 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ Sn PM: 470.4 g*mol ⁻¹ .
B-H-H	B-NH ₂ -NH ₂	B-NO ₂ -NO ₂	B-Cl-Cl	B-NH ₂ -NO ₂
F.Q.: C ₂₂ H ₂₈ O ₄ Sn PM: 475.1 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₄ Sn. PM: 505.1 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₈ Sn PM: 565.1 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₆ ClNO ₄ Sn PM: 544.0 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₆ Sn PM: 565.1 g*mol ⁻¹ .
M-H-NO ₂	M-H-NH ₂	M-H-Cl	M-Cl-NH ₂	M-Cl-NO ₂
F.Q.: C ₂₂ H ₂₇ NO ₆ Sn. PM: 520.1 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₉ NO ₄ Sn PM: 490.1 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₇ ClO ₄ Sn PM: 509.6 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₈ ClNO ₄ Sn PM: 524.6 g*mol ⁻¹ .	F.Q.: C ₂₂ H ₂₆ ClNO ₄ Sn PM: 544.6 g*mol ⁻¹ .

1 Introducción

Hoy en día, hay un gran interés en el diseño de moléculas capaces de interactuar o reconocer selectivamente iones, cationes o moléculas neutras¹. Los aniones típicamente forman complejos con iones metálicos, cuya estabilidad puede variar dependiendo de las características electrónicas del ligando y del centro metálico. El metal proporciona un sitio de enlace y la selectividad podría estar asociada con las características geométricas y estéricas del ligante².

1.1 Carboxilatos

Los carboxilatos³ son compuestos muy importantes en la síntesis orgánica. Son estables debido a su estructura resonante y a la vez, pueden comportarse como bases o nucleófilos capaces de estabilizar tanto estructuras orgánicas como inorgánicas. Además, su reactividad puede ser modulada en los anillos aromáticos por grupos electroattractores y/o electrodonadores (Figura 2)⁴.

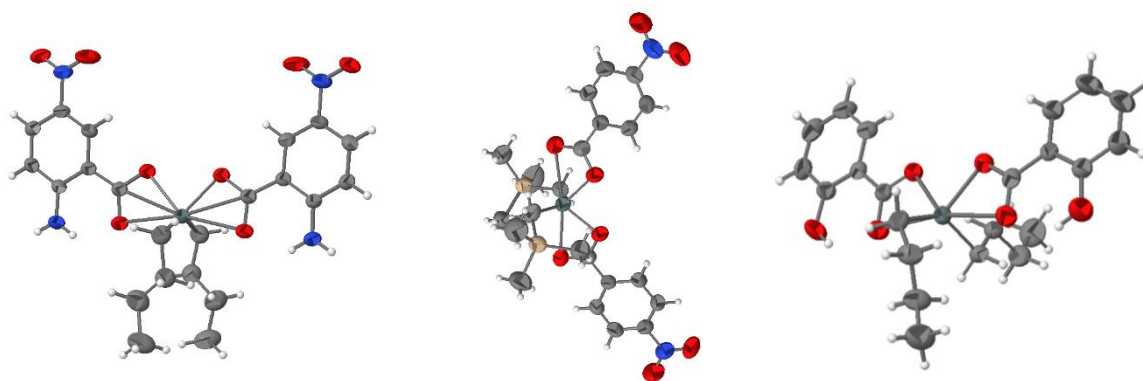


Figura 2.- Estructuras cristalinas de carboxilatos de organoestaño.

¹ B. Chen, S. Xiang, G. Qian, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1115;

² Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España (Eds.), Supramolecular Chemistry of Anions, Wiley-VCH, New York, 1997.

³ Rao, C. N. R., Natarajan, S., & Vaidhyanathan, R. (2004). Chemie International Edition, 43(12), 1466-1496.

⁴ Fitzmaurice, R. J., Kyne, G. M., Douheret, D., & Kilburn, J. D. (2002). Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (7), 841-864.

1.2 Compuestos de organoestaño con ligantes carboxilatos

Los ligantes carboxilatos⁵ son idóneos para la formación de estructuras poliméricas y especies discretas. Los carboxilatos tienen modos de coordinación a metales similares a los ditiocarbamatos, siendo los más comunes; monodentado, isobidentado y anisobidentado (Figura 3)⁶.

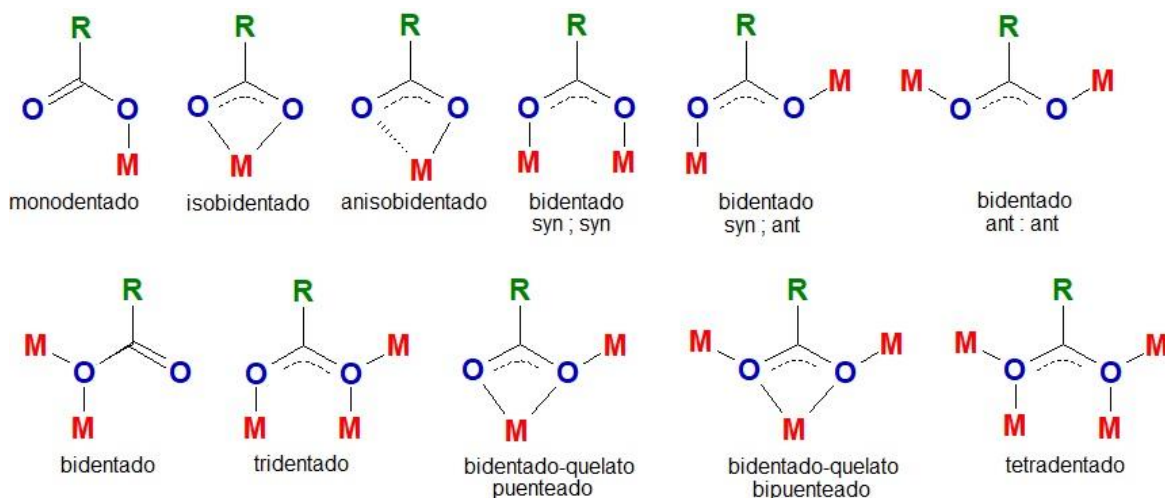


Figura 3.- Tipos de coordinación de carboxilatos.

Existen diferentes complejos con grupos de organoestaño con ácidos carboxílicos tales como el ácido trans-1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido trans-1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico etc., los cuales han reportado la formación de estructuras poliméricas y ciclo-oligoméricas, en las cuales el estaño se encuentra hexacoordinado con geometría de coordinación de bipirámide trapezoidal. Los cuatro átomos de oxígeno se localizan en las posiciones ecuatoriales y los grupos R en las posiciones axiales (Figura 4). El modo de coordinación de los grupos carboxilato es anisobidentado con distancias de enlace Sn-O de 2.14-2.15 Å y de 2.46-2.67 Å, respectivamente.

⁵ a) Williams, J. H., Cockcroft, J. K., & Fitch, A. N. (1992). *Angewandte Chemie*, 104(12), 1666-1669, b) Williams, J. H., Cockcroft, J. K., & Fitch, A. N. (1992). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(12), 1655-1657.

⁶ a) Chen, Z., Ma, Y., Liang, F., & Zhou, Z. (2008). *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(4), 646-654. b) Pantenburg, I., & Ruschewitz, U. (2002). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628(7), 1697-1702, c) Wang, H. Y., Gao, S., Huo, L. H., & Zhao, J. G. (2006). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(11), m3152-m3154.

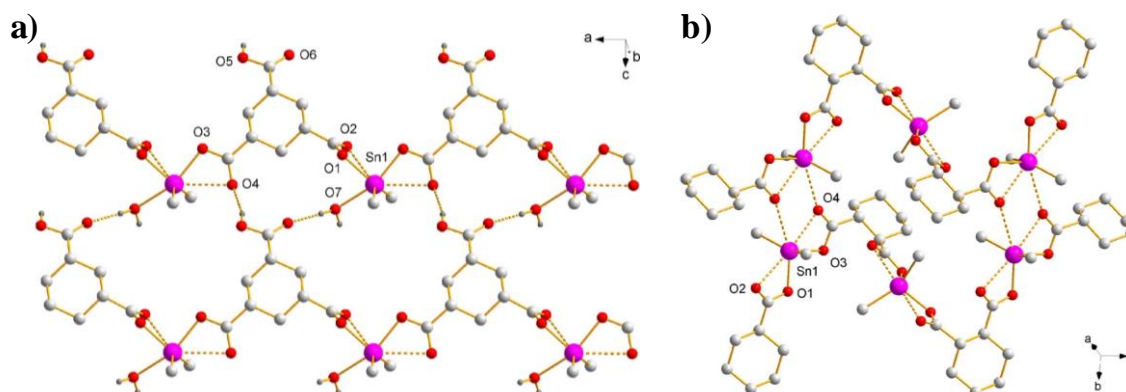


Figura 4.- a) ácido *cis-cis*-1,3,5-ciclohexanetricarboxílico, b) ácido *trans*-1,2-ciclohexandicarboxílico⁷.

1.3 Tipos de coordinación de compuestos de carboxilatos de estaño (IV)

Los carboxilatos que se generan con grupos de mono-organoestaño(IV) tienden a formar dos fórmulas generales: $[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]_6$ y $[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]_2$, las cuales corresponden a estructuras tipo tambor y escalera, respectivamente. La estructura tipo tambor (Figura 5a) se define por dos anillos de seis átomos de la composición Sn_3O_3 . Los átomos de estaño están hexacoordinados con tres enlaces Sn-O-Sn, un enlace R-Sn y dos enlaces con uno de los átomos de oxígeno de un carboxilato, siendo la coordinación del carboxilato del modo bidentado.⁸ Para la fórmula $[\text{RSn}(\text{O})(\text{O}_2\text{CR}')]_2$ por ejemplo R. Holmes ha reportado un compuesto con la estructura tipo escalera, formado por medio de la unión de tres unidades diestanoxano, Sn_2O_2 , que contienen dos tipos de átomos de estaño; uno heptacoordinado y el otro hexacoordinado con geometrías de coordinación de bipirámide pentagonal y octaédrica, respectivamente (Figura 5b)⁹.

⁷ a) Wengrovius, J. H., & Garbauskas, M. F. (1992). *Organometallics*, 11(3), 1334-1342, b) García-Zarracino, R., Ramos-Quiñones, J., & Höpfl, H. (2003). *Inorganic chemistry*, 42(12), 3835-3845. c) Chandrasekhar, V., & Thirumoorthi, R. (2007). *Organometallics*, 26(22), 5415-5422.

⁸ a) Day, R. O., Chandrasekhar, V., Swamy, K. K., Holmes, J. M., Burton, S. D., & Holmes, R. R. (1988) *Inorganic Chemistry*, 27(16), 2887-2893, b) Chandrasekhar, V., Gopal, K., & Thilagar, P. (2007). *Accounts of chemical research*, 40(6), 420-434.

⁹ Holmes, R. R., Schmid, C. G., Chandrasekhar, V., Day, R. O., & Holmes, J. M. (1987). *Journal of the American Chemical Society*, 109(5), 1408-1414.

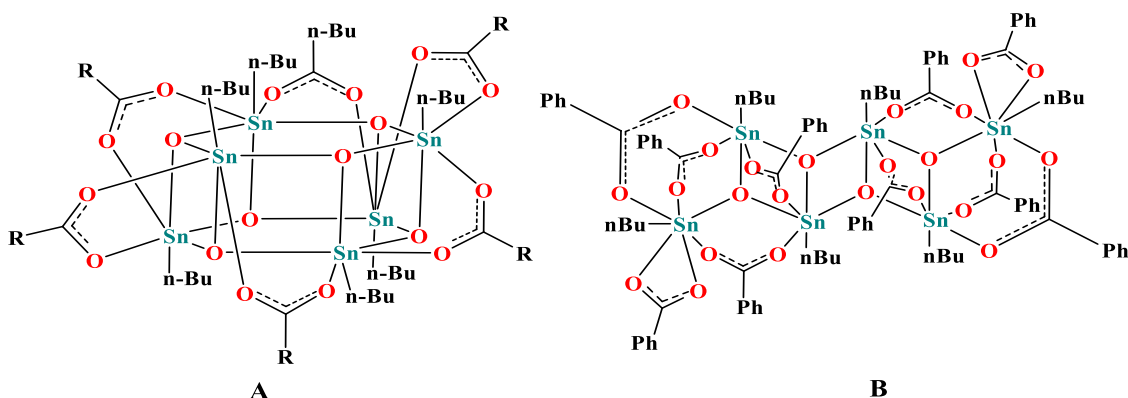


Figura 5.- Estructuras de compuestos a) estructura tipo tambor y b) estructura tipo escalera.

Para los carboxilatos que se forman a través de las sales de diorganoestaño podemos encontrar diversos compuestos con la fórmula $\{[R_2Sn(O_2CR')]_2O\}_2$ los cuales tienen fragmentos de bis(tetraorganoestaño). En el ejemplo de la (Figura 6a) se observan dos carboxilatos coordinados al átomo de estaño de distinto modo. Uno de ellos se encuentra coordinado a dos átomos de estaño de modo bidentado y el otro se coordina solo a un estaño de modo monodentado; no obstante, ambos átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal¹⁰.

El compuesto de la (Figura 6b) presenta la coordinación de los carboxilatos a un solo átomo de estaño de modo anisobidentado, por lo que se observan dos tipos de estaño, siendo pentacoordinados y hexacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal y octaédrica¹¹.

El tercer ejemplo (Figura 6c) es muy similar al primer ejemplo excepto que uno de los átomos de oxígeno genera un puente con otra molécula mientras que los tres carboxilatos restantes puentean cada uno a dos estaños intramoleculares de forma bidentada. De esta manera se tienen geometrías de bipirámide trigonal distorsionada para los átomos de estaño pentacoordinados y de bipirámide trapezoidal para el átomo de estaño hexacoordinado¹².

¹⁰ Alcock, N. W., & Roe, S. M. (1989). *Journal of the chemical society, Dalton transactions*, (8), 1589-1598.

¹¹ Chandrasekhar, V., Day, R. O., Holmes, J. M., & Holmes, R. R. (1988). *Inorganic Chemistry*, 27(5), 958-964.

¹² Lockhart, T. P., Manders, W. F., & Holt, E. M. (1986). *Journal of the American Chemical Society*, 108(21), 6611-6616.

Para la estructura de la (Figura 6d) se observa que los cuatro grupos carboxilato puentean a dos unidades diorganoestaño (exo, endo) de un modo bidentado. Los átomos de estaño hexacoordinados tienen geometría octaédrica, con los átomos de oxígeno en posición del plano ecuatorial y los grupos fenilo en posición axial y los otros dos átomos de estaño se encuentran pentacoordinados con una geometría de bipirámide trigonal¹³.

El último ejemplo (Figura 6e) se forma a partir de un ligante con un átomo donador adicional, en este caso es un átomo de nitrógeno de piridina, que quelata a algunos átomos de estaño, en donde los átomos de estaño pentacoordinados con geometrías de coordinación de bipirámide trigonal y hexacoordinados con geometría octaédrica con un plano ecuatorial NO₃ y los grupos n-butilo en configuración trans en posiciones axiales¹⁴.

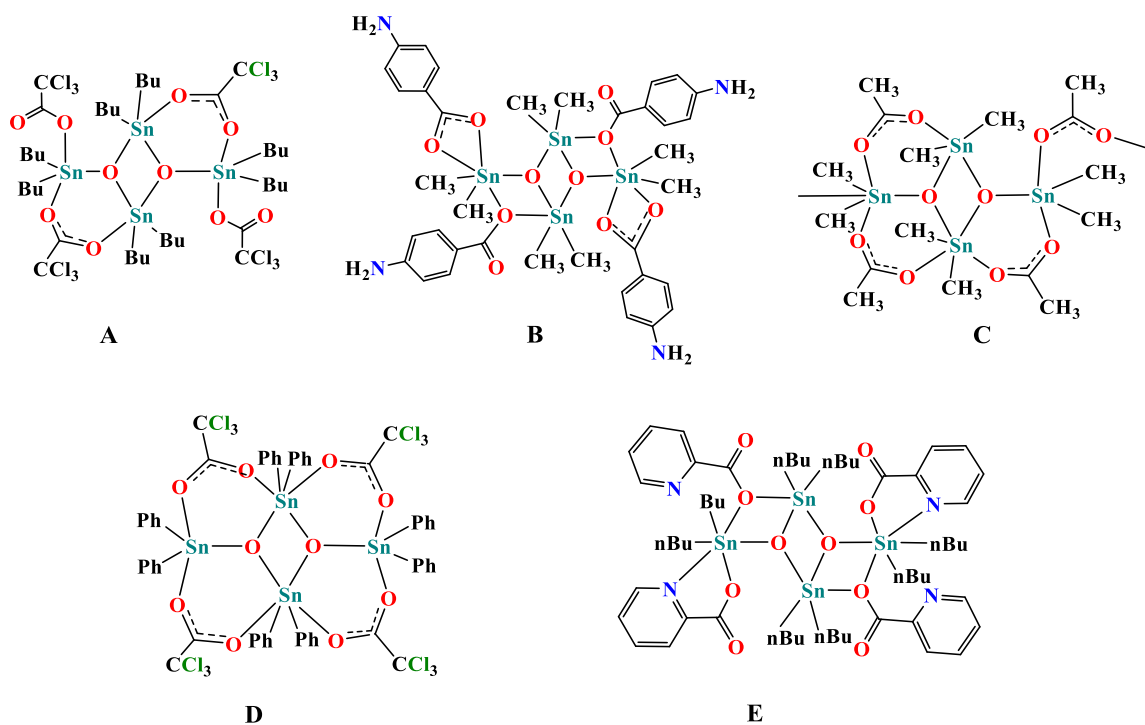


Figura 6.- Ejemplos de compuestos con la fórmula $\{[R_2Sn(O_2CR')]_2O\}_2$.

¹³ Holmes, R. R., Schmid, C. G., Chandrasekhar, V., Day, R. O., & Holmes, J. M. (1987). Journal of the American Chemical Society, 109(5), 1408-1414.

¹⁴ Parulekar, C. S., Jain, V. K., Das, T. K., Gupta, A. R., Hoskins, B. F., & Tieking, E. R. T. (1989). Journal of Organometallic Chemistry, 372(2), 193-199.

Otros derivados de diorganoestaño (IV) con ácidos carboxílicos tienen la fórmula $[(R_2Sn(O_2CR')_2)]$ (Figura 7). El átomo de estaño tiene una geometría de bipirámide trapezoidal, donde el plano ecuatorial está definido por los oxígenos de los ácidos carboxílicos coordinándose de manera anisobidentada¹⁵.

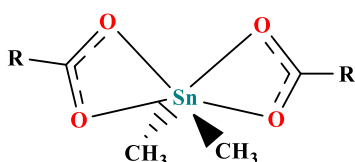


Figura 7.- Estructura de complejos con la fórmula $[(R_2Sn(O_2CR')_2)]$.

Los compuestos más estudiados de organoestaño (IV) son derivados de grupos triorganoestaño (IV), en donde el ligante carboxilato se puede coordinar de modo monodentado o bidentado; en el modo bidentado, la coordinación puede ser isobidentada, anisobidentada o puenteada (Figura 8)¹⁶.

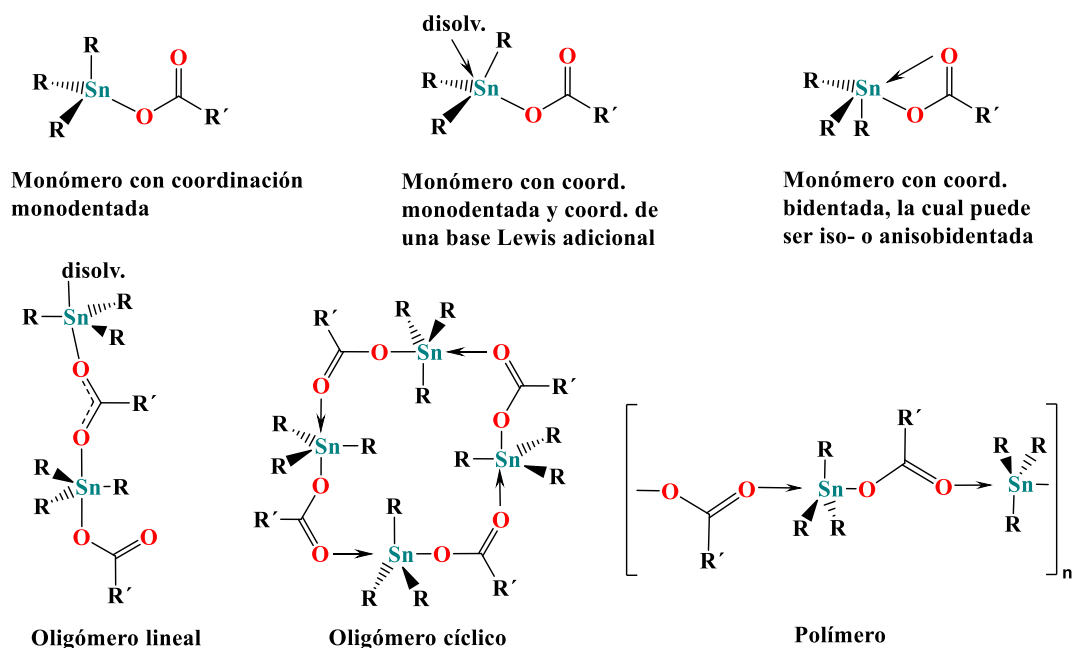


Figura 8.- Tipos de coordinación para carboxilatos con grupos triorganoestaño (IV).

¹⁵ Lockhart, T. P., & Davidson, F. (1987). Organometallics, 6(12), 2471-2478.

¹⁶ a) Chen, Z., Ma, Y., Liang, F., & Zhou, Z. (2008). Journal of Organometallic Chemistry, 693(4), 646-654. b) Pantenburg, I., & Ruschewitz, U. (2002). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 628(7), 1697-1702, c) Wang, H. Y., Gao, S., Huo, L. H., & Zhao, J. G. (2006). Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 62(11), m3152-m3154.

Los compuestos de triorganoestaño se caracterizan frecuentemente por ser tetracoordinados, coordinándose el ligante carboxilato de modo monodentado y con una geometría de coordinación tetraédrica (Figura 9a)¹⁷. Sin embargo, cuando se cambian los grupos R del estaño de fenilos a metilos, el modo de coordinación del carboxilato es anisobidentado, y el estaño ahora se encuentra pentacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal (Figura 9b)¹⁸.

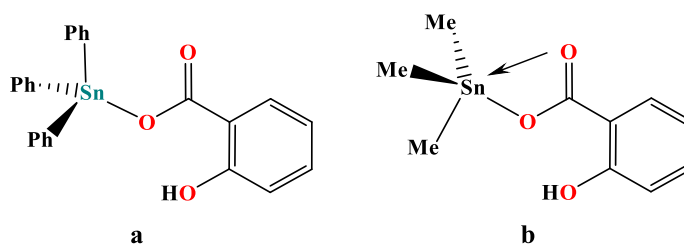


Figura 9.- Complejos de coordinación de triorganoestaño (IV), a) monodentada, b) anisobidentada.

Las sales de triorganoestaño pueden generar estructuras macrocíclicas penta-¹⁹ y hexanucleares²⁰, al coordinarse con ligantes carboxilatos, los cuales se coordinan de manera bidentada al centro metálico, el estaño se encuentra pentacoordinado con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal (Figura 10).

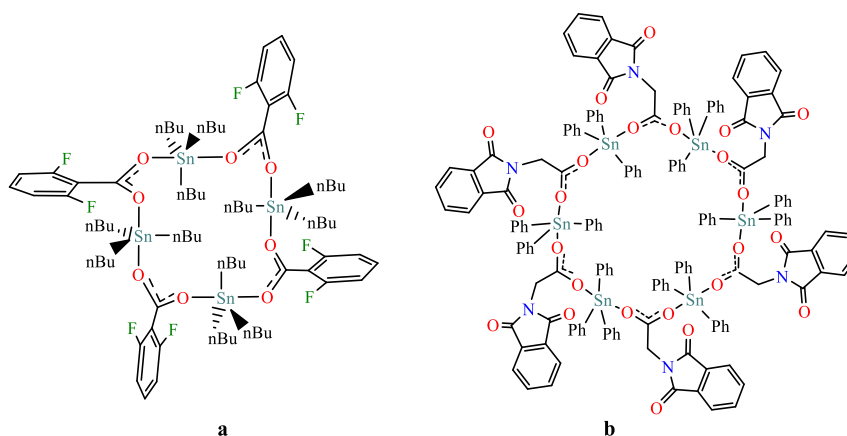


Figura 10.- Estructuras macrocíclicas generadas por grupos de triorganoestaño y carboxilatos.

¹⁷ a) Chandrasekhar, V., Nagendran, S., & Baskar, V. (2002). *Coordination Chemistry Reviews*, 235(1-2), 1-52.

¹⁸ Senn, D. R., Emerson, K., Larsen, R. D., & Gladysz, J. A. (1987). *Inorganic Chemistry*, 26(17), 2737-2739.

¹⁹ Gielen, M., El Khoulfi, A., Biesemans, M., Kayser, F., Willem, R., Mahieu, B., ... & Wyns, L. (1994). *Organometallics*, 13(7), 2849-2854.

²⁰ Ng, S. W., Das, V. K., Pelizzi, G., & Vitali, F. (1990). *Heteroatom Chemistry*, 1(6), 433-438

1.4 Aplicaciones

Recientemente, los carboxilatos²¹ de diorganoestaño (IV) ganaron una inmensa atención debido a sus aplicaciones bioquímicas y comerciales²² ya que el comportamiento bioquímico de los complejos de estaño está influenciado por el número de coordinación y la orientación estructural del ion estaño²³. Este reconocimiento de las relaciones entre la estructura y las propiedades biológicas²⁴ se vuelve más evidente para los complejos de organoestaño (IV) que contienen restos de carboxílicos funcionales (Figura 11)²⁵.



Figura 11.- Diagrama de las diversas aplicaciones de dicarboxilatos.

²¹ Tiekink, E. R. (1991). Applied organometallic chemistry, 5(1), 1-23.

²² Haiduc, I., & Silvestru, C. (1990). Coordination Chemistry Reviews, 99, 253-296.

²³ Adams, H., Bailey, N. A., Collinson, S. R., Fenton, D. E., Harding, C. J., & Kitchen, S. J. (1996). Inorganica chimica acta, 246(1-2), 81-88.

²⁴ Teoh, S. G., Ang, S. H., & Declercq, J. P. (1997). Polyhedron, 16(21), 3729-3733.

²⁵ Gielen, M., Biesemans, M., & Willem, R. (2005). Applied organometallic chemistry, 19(4), 440-450.

2 Antecedentes

2.1 Ditiocarbamatos y dicarboxilatos de estaño

En el cuerpo académico se han obtenido complejos ditiocarbamatos clorados de diorganoestaño (IV) dinucleares y trinuclear organizado con formas como cavidades o capsulas²⁶ (Figura 12), lo cual sugiere su uso potencial como anfitriones de aniones (explicar).

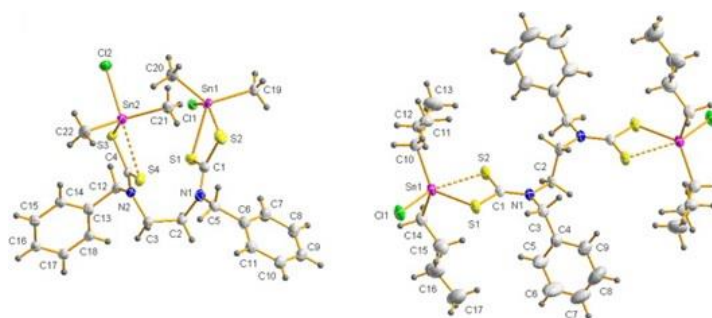


Figura 12.- Estructura molecular de complejo ditiocarbamato de clorofenilestaño (IV).

También se han sintetizados dicarboxilatos de estaño²⁷ los cuales han sido estudiado como formadores de capsulas lo suficientemente grandes para la inclusión de moléculas (tipo) (Figura 13)²⁸.

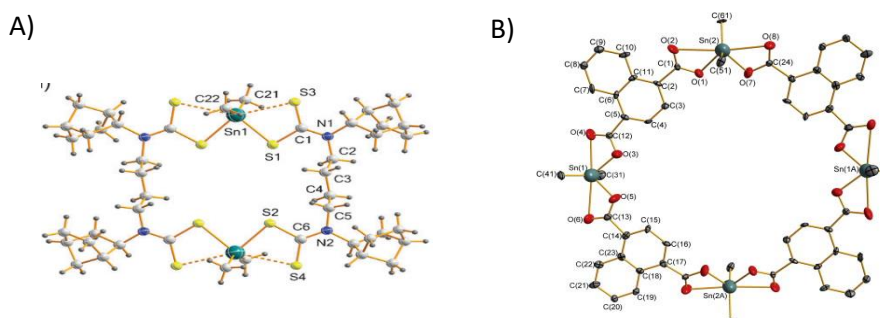


Figura 13.- Estructuras macrocíclicas de a) DTC's de estaño y b) dicarboxilatos de estaño.

²⁶ R. Reyes-Martínez, R. Mejía-Huicochea, J.A. Guerrero-Alvarez, H. Höpfl, H. Tlahuext, Arkivoc, (2008) 19.

²⁷ Li, W., Du, D., Liu, S., Zhu, C., Sakho, A. M., Zhu, D., & Xu, L. (2010).. Journal of Organometallic Chemistry, 695(18), 2153-2159.

²⁸ Cruz-Huerta, J., Carillo-Morales, M., Santacruz-Juárez, E., Hernández-Ahuactzi, I. F., Escalante-García, J., Godoy-Alcantar, C., ... & Sánchez, M. (2008). Inorganic chemistry, 47(21), 9874-9885.

En el grupo de investigación de química inorgánica y supramolecular se presentó un estudio con los complejos ditiocarbamato de clorodifenilestaño (IV) como receptores para aniones, así como aminas neutras. Inicialmente estudian la estabilidad de estos complejos (Figura 14) en presencia de aniones biológicos relevantes como acetato, dicarboxilatos, dihidrógeno fosfato, hidrosulfato y haluros en acetonitrilo²⁹.

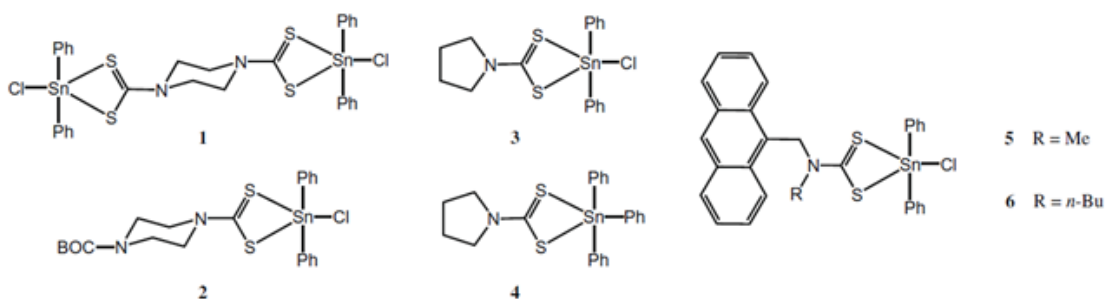


Figura 14.- Estructura química de complejos ditiocarbamatos de organoestaño (IV).

Estos complejos en presencia de aniones donadores de oxígeno como acetato, dicarboxilatos, dihidrogenofosfatos y fluoruro, fueron propensos a intercambiar fácilmente su ligante coordinado, primero desplazando el átomo de cloro, seguido por el grupo ditiocarbamato bajo el exceso del anión (Figura 15).

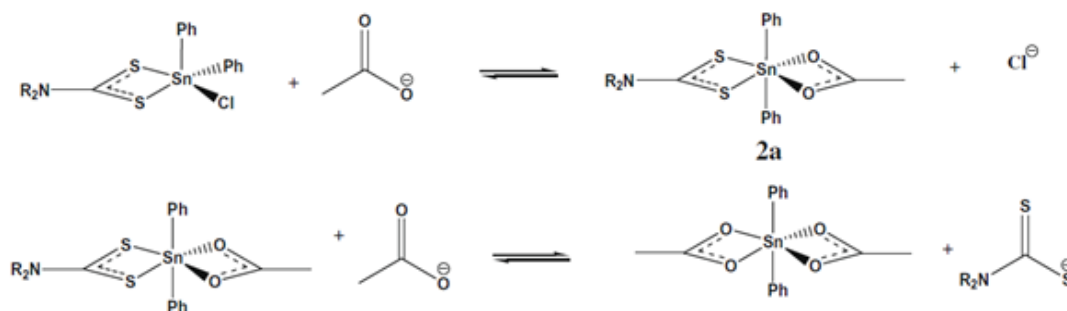


Figura 15.- Sustitución por etapas del complejo de organoestaño (IV) en presencia del anión acetato.

²⁹ Fuentes-Martínez, J. P., Toledo-Martínez, I., Román-Bravo, P., y García, P. G., Godoy-Alcántar, C., López-Cardoso, M., & Morales-Rojas, H. *Polyhedron*. (2009). 18, 3953–3966.

Al agregar 1 equivalente molar del anión (acetato), solo hubo un cambio en el desplazamiento químico de Sn a -374.8 ppm, sin embargo, los protones aromáticos unidos al estaño (IV) fueron desplazados a frecuencias más bajas. Tras la adición de 2 equivalentes molares del acetato, la señal de Sn se desplazó a -489.6 ppm correspondientes al anión ditiocarbamato libre.

En nuestro grupo de investigación se ha llevado el estudio sobre el análisis de ditiocarbamatos penta- y hexacoordinados³⁰. En los cuales los complejos pentacoordinados son estables frente a HCl (Figura 16).

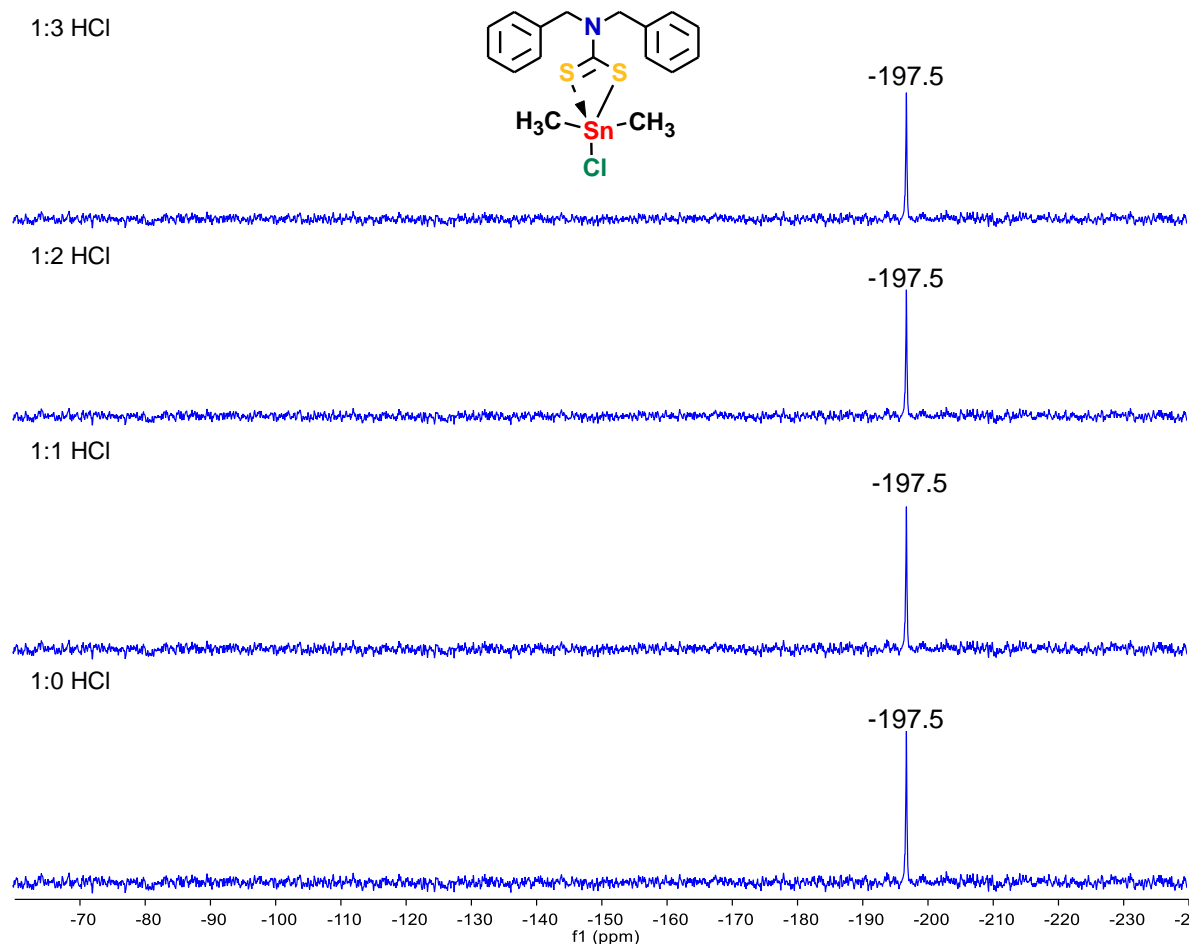


Figura 16.- Análisis de estabilidad para complejos pentacoordinados.

³⁰a) Tesis de maestría síntesis, análisis estructural y reactividad de ditiocarbamatos de estaño pentacoordinados. b) Tesis de maestría Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño derivados de aminas secundarias sustituidas.

Para los sistemas hexacoordinados los complejos se descomponen dando origen a un compuesto pentacoordinado (B) y DTC libres de estaño (C). Además, con la adición de una base (KOH) se determinó que son reversibles (A)³¹ (Figura 17).

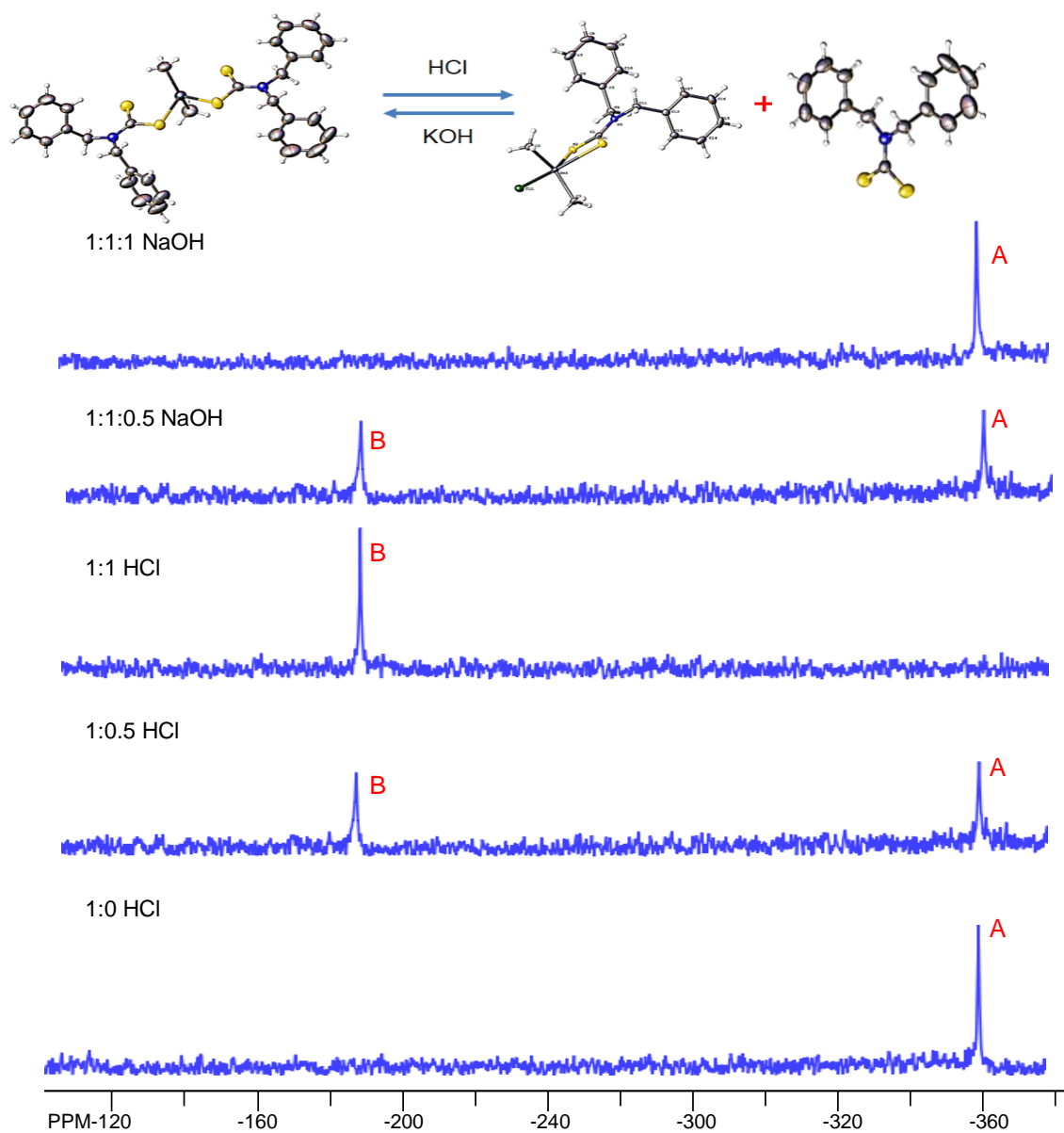


Figura 17.- Análisis de estabilidad para complejos hexacoordinados.

³¹ Tesis de maestría Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño derivados de aminas secundarias sustituidas

3 Hipótesis

Los carboxilatos son especies aniónicas capaces de formar enlaces fuertes con una gran variedad de iones metálicos. Como se mencionó en los antecedentes, se han sintetizado innumerables sistemas de carboxilatos de estaño, mostrando una fuerte interacción Sn-O por medio de enlaces covalentes y de coordinación. Además, es conocido que la fuerza de enlaces Sn-O se puede modular usando grupos electro atractores o electro donadores en sistemas aromáticos. Asimismo, es conocido, que los oxígenos en estos sistemas son sitios débilmente básicos, por lo que sería muy complicado romper la interacción Sn-O con ácidos débiles, pero tal vez, usando un ácido fuerte sea posible protonar los oxígenos y romper el sistema, ó disminuir la fuerza de los enlaces Sn-O del complejo.

4 Justificación

Los complejos de organoestaño son de fácil preparación. Además, se tiene la posibilidad de caracterizar y analizar fácilmente los compuestos sintetizados a través de diversas técnicas espectroscópicas.

Debido a la alta demanda y al extenso uso de dicarboxilatos de organoestaño en las diversas áreas de la química, se considera de gran interés investigar la estabilidad de los complejos de organoestaño en medio ácido. (completar)

En los compuestos sintetizados se tiene la posibilidad de emplear distintos grupos alquilo sobre el átomo de estaño para que sus derivados sean más solubles en disolventes orgánicos, así como grupos R en los ácidos carboxílicos aromáticos con la finalidad de modificar la estabilidad de los complejos.

Los complejos en este trabajo de tesis contienen núcleos de estaño (^{117}Sn y ^{119}Sn), susceptibles a la resonancia magnética nuclear. Por lo tanto, el análisis de la estabilidad en medio ácido (HCl) se puede llevar fácilmente in situ por experimentos de RMN observando protón y estaño.

5 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar diferentes biscarboxilatos de diorganoestaño con la estructura general mostrada en la (Figura 18), con el fin de determinar los efectos de grupos electroattractores y electrodonadores en la estabilidad de los complejos en medio ácido.

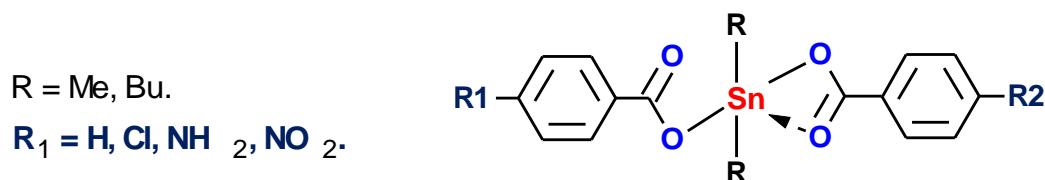


Figura 18.-Estructuras de complejos de diorganoestaño (IV) a preparar.

5.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar biscarboxilatos de organoestaño (IV) Pentacoordinado a partir ácidos carboxílicos con óxidos de diorganoestaño ($R_2\text{SnO}$, $R = \text{Me, Bu}$).
2. Caracterizar los biscarboxilatos de organoestaño (IV) preparados por los diferentes métodos analíticos: espectrometría de masas (FAB^+), espectroscopia de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , así como espectros en 2D (COSY, HSQC y HMBC).
3. Determinar la estabilidad de los complejos en medio ácido (DCI), utilizando experimentos de RMN de ^1H , ^{119}Sn y UV-visible.
4. En el caso de obtener cristales de suficiente calidad llevar a cabo su análisis por rayos X de monocristal.

6 Síntesis y caracterización de biscoxilatos de estaño

La síntesis de los 20 biscoxilatos de estaño pentacoordinados se realizó modificando el método de Szorcsik³², el cual se llevó a cabo en un vial provisto de un agitador magnético colocando las materias primas de dicarboxilato y de estaño estequiométricamente (1:1:1), se colocó en 4 ml de tolueno posteriormente el vial se colocó en un reactor (monowave 50), el cual se programó a una temperatura de 160 -180°C durante 90 minutos, finalizando la reacción se hicieron tres lavados con CH₂Cl₂, se evaporó el disolvente obteniendo sólidos blancos y amarillos, con rendimientos del 97 al 99% (Figura 19).

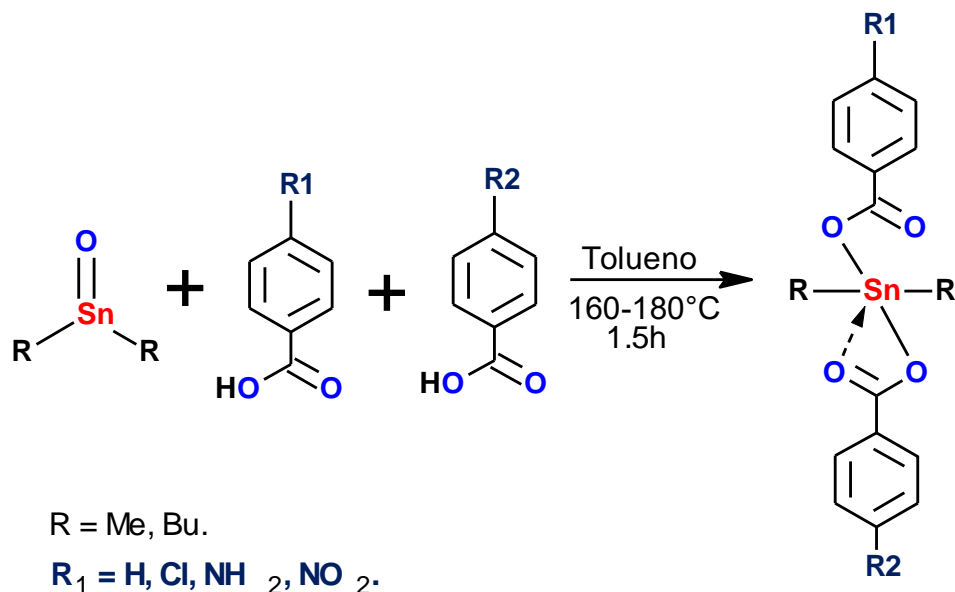


Figura 19.- Síntesis de biscoxilatos pentacoordinados.

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas por modalidad FAB⁺ y CI⁺, resonancia magnética nuclear 1D (¹³C, ¹H, ¹¹⁹Sn), así como de 2D (COSY, HSQC y HMBC).

1.1.1 ³² Deacon, G. B., & Phillips, R. J., Coordination Chemistry Reviews, 1980, 33(3), 227-250.

7 Análisis y discusión por espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica para la caracterización de compuestos químicos, por medio de la vibración de los grupos funcionales, su intervalo de absorción va desde los 4000 a 400 cm^{-1} , el cual se divide en dos regiones: la región de 4000 a 1500 cm^{-1} aproximadamente, se observa la vibración correspondiente a los estiramientos de los enlaces, mientras que entre 1500 a 400 cm^{-1} se encuentran la región denominada huella digital, en donde se observan principalmente la vibraciones correspondientes a los doblamientos de enlace. Las bandas de estiramiento para los biscarboxilatos según la literatura³³ se encuentran: en el intervalo de 800-400 cm^{-1} Sn-O, de 1050-900 cm^{-1} C-O y para CO_2 asimétrico de 1600-1400 cm^{-1} y simétrico de 1700-1550 cm^{-1} .

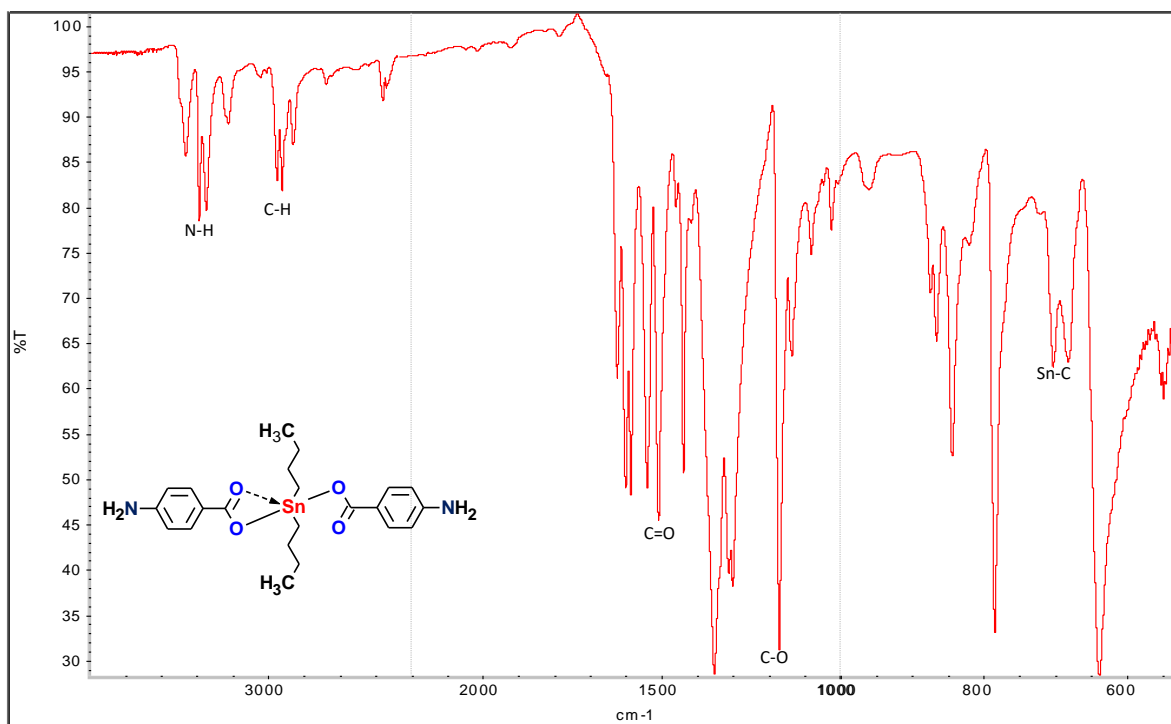


Figura 20. - Espectro de infrarrojo de la biscarboxilato "H-NH₂-NH₂".

Al analizar el espectro de infrarrojo del biscarboxilato "M-NH₂-NH₂", se observaron bandas características del compuesto: en 3350 y 3450 cm^{-1}

³³ Honnick, W. D., & Zuckerman, J. J. (1979). Journal of Organometallic Chemistry, 178(1), 133-155.

CAPÍTULO 5 | DISCUSIÓN DE RESULTADOS

correspondientes a bandas de estiramiento asimétrico y simétrico NH₂, en 1598 y 1492 cm⁻¹ de banda de estiramiento asimétrica y simétrica del enlace CO₂, en 1170 cm⁻¹ la banda de estiramiento para el enlace C-O y por último la banda de estiramiento en 783 y 637 cm⁻¹ para el estiramiento asimétrico y simétrico Sn-C (Figura 20). En la Tabla 1 se resumen las principales bandas de vibración de los biscarboxilatos preparados.

Tabla 1. - Bandas de vibración de los biscarboxilatos de diorganoestaño.

COMPUESTO	Sn-O	Sn-O-C	Sn-C	CO ₂ Asim-Sim		C-H alifático	NH ₂ Asim-Sim	φ-NO ₂ Asim-Sim
				A	B			
Banda de referencias	800-400	1050-900	740-660	1600-1400 1700-1550		2960-2850	3450-3300	1575-1490 1355-1315
M-H-H	715.3	1174.1	687.0	1449.6 Asim 1601.3 Sim		2968.4	—	—
M-NO ₂ -NO ₂	714.4	1179.9	648.6	1522.4 Asim 1687.0 Sim		2964.5	—	1344.6 Asim 1577.4 Sim
M-NH ₂ -NH ₂	711.6	1166.6	686.7	1436.4 Asim 1597.3 Sim		2945.8	3362.6 Asim 3445.8 Sim	—
M-CI-CI	730.7	1167.5	684.8	1556.6 Asim 1601.7 Sim		2948.6	—	—
M-NH ₂ -NO ₂	726.8	1174.4	680.9	1583.6 1625.7	1526.3 1545.7	2895.5	3362.6 Asim 3445.8 Sim	1344.6 Asim 1577.4 Sim
M-H-NH ₂	717.2	1173.2	686.4	1594.8 1622.5	1514.2 1543.4	2952.3	3362.6 Asim 3445.8 Sim	—
M-H-NO ₂	716.6	1137.9	681.4	1584.2 1626.5	1524.7 1605.6	2946.5	—	1344.6 Asim 1577.4 Sim
M-CI-CI	718.5	1161.7	683.6	1598.9 1672.5	1549.3 1567.4	22919.4	—	—
M-CI-NH ₂	704.3	1172.6	675.4	1585.7 1607.2	1555.1 1576.6	2916.7	3357.8 Asim 3487.3 Sim	—
M-CI-NO ₂	713.7	1160.0	680.7	1599.5 1608.9	1526.8 1556.7	2836.4	—	1344.6 Asim 1577.4 Sim
B-H-H	717.5	1174.2	685.4	1492.9 Asim 1598.3 Sim		2962.4	—	—
B-NO ₂ -NO ₂	718.6	1173.3	642.1	1516.5 Asim 1624.8 Sim		2957.5	3350.8 Asim 3450.9 Sim	—
B-NH ₂ -NH ₂	719.7	1162.8	682.2	1579.9 Asim 1623.1 Sim		2960.0	—	1344.6 Asim 1577.9 Sim
B-CI-CI	736.4	1166.8	688.1	1566.1 Asim 1607.3 Sim		2957.7	—	—
B-NH ₂ -NO ₂	720.9	1172.4	682.4	1584.7 1624.1	1522.8 1542.8	2958.0	3357.8 Asim 3487.9 Sim	1344.6 Asim 1577.4 Sim
B-H-NH ₂	718.6	1172.6	685.9	1599.6 1621.8	1511.6 1543.5	2957.0	3357.8 Asim 3487.7 Sim	—
B-H-NO ₂	719.5	1132.8	684.2	1583.2 1623.4	1523.0 1602.3	2960.7	—	1344.6 Asim 1577.4 Sim
B-CI-CI	717.4	1168.7	680.3	1591.7 1678.4	1548.1 1567.1	2957.0	—	—
B-CI-NH ₂	703.5	1171.4	679.1	1589.7 1607.7	1554.9 1570.6	2956.9	3357.8 Asim 3487.2 Sim	—
B-CI-NO ₂	719.8	1166.4	683.7	1591.1 1604.1	1526.1 1547.4	2957.6	—	1344.65 Asim 1577.4 Sim

8 Análisis y discusión por espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica utilizada para determinar el peso molecular de un compuesto ionizado en relación su masa/carga (m/z). Existe una amplia variedad de métodos de ionización, pero ninguno de ellos es universal, los métodos utilizados en este trabajo son ionización química (CI^+) y Bombardeo con átomos acelerados (FAB^+)³⁴. Además, es posible caracterizar y/o elucidar la estructura analizando el patrón de fragmentación del compuesto³⁵.

En el espectro de masas por FAB^+ para el compuesto “M-NH₂-NH₂” (Figura 21) se observa el ion molecular protonado en 423 m/z [$M+1$] con una intensidad del 26%, también se observa un pico en 407 m/z [$M-16$]⁺ con una intensidad de 35% debido a la pérdida característica de un metilo, 286 m/z [$M-135$]⁺ con una intensidad 87% debido a la pérdida del ácido 4-aminobenzoico. El pico base corresponde a un fragmento proveniente de la matriz que se utilizó (alcohol nitro bencílico).

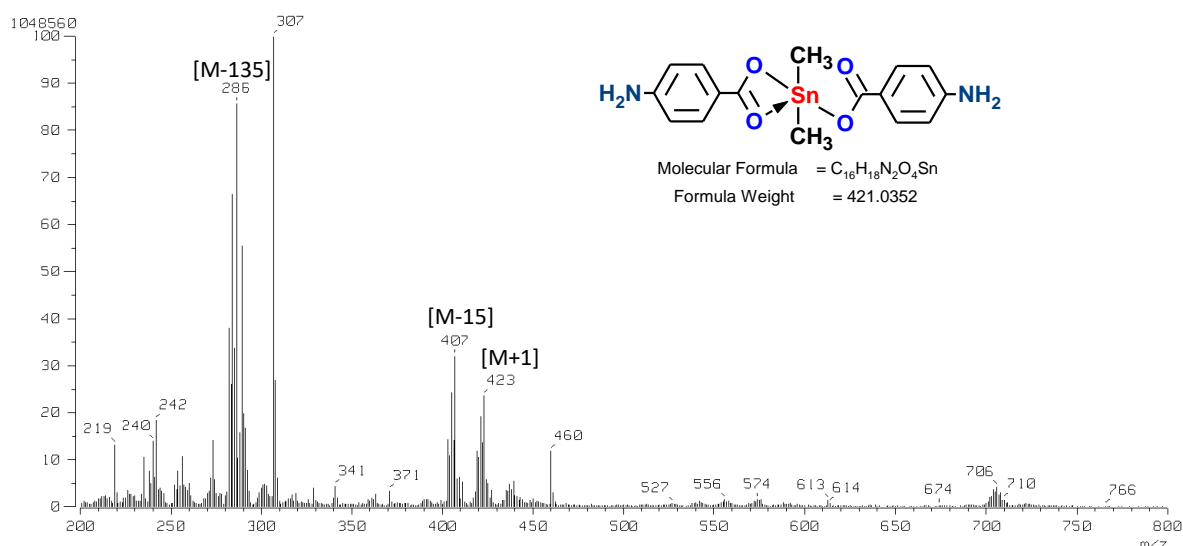


Figura 21.- Espectro de masas por modalidad FAB^+ de “M-NH₂-NH₂”.

³⁴ Kim, Y. H., Yoo, J. S., Lee, C. H., Goo, Y. M., & Kim, M. S. (1996). Journal of mass spectrometry, 31(8), 855-860.

³⁵ A) Kind, T., Tsugawa, H., Cajka, T., Ma, Y., Lai, Z., Mehta, S. S., ... & Fiehn, O. (2018). Mass spectrometry reviews, 37(4), 513-532. B) Demarque, D. P., Crotti, A. E., Vessecchi, R., Lopes, J. L., & Lopes, N. P. (2016). Natural product reports, 33(3), 432-455.

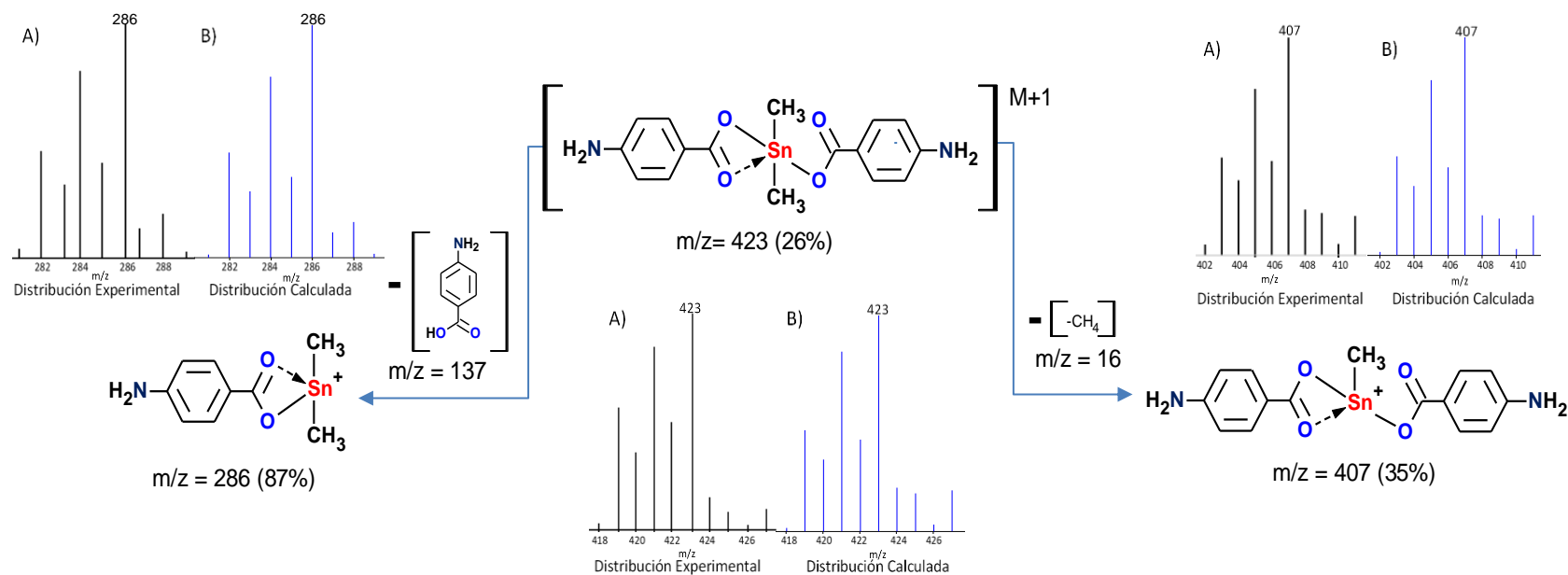


Figura 22.- Mecanismo de fragmentación y comparación de la distribución isotópica para bis-carboxilato "M-NH₂-NH₂".

Los picos M+1, M-15 (M-R) y M-135 (M-Ac) (Figura 22); presentan una distribución isotópica similar, se llevó a cabo un análisis de la distribución isotópica de estos picos comparando respecto a una distribución calculada (chemcalc)³⁶, demostrando que corresponde a los fragmentos que contiene estaño, los cuales son formados debido a pérdidas del grupo R sobre el estaño (M-R) y un fragmento ácido (M-Ac).

De manera generalizada, todos los compuestos presentan rupturas similares M-R y M-Ac, en donde el fragmento M-Ac representó el pico base. En la (Tabla 2) se presentan la relación masa carga y el porcentaje de los fragmentos más representativos de los dicarboxilatos preparados.

Tabla 2.- Datos de masas por la técnica CI⁺ de dicarboxilatos.

Clave	Pico base (m/z)	[M+1] (m/z)	[M-R] (m/z)	[M-Ac] (m/z)	
M-H-H	269 (100%)	391 (3%)	377 (50%)	269 (100%)	
M-NH ₂ -NH ₂	307 (100%)	423 (22%)	407 (35%)	286 (87%)	
M-NO ₂ -NO ₂	316(100%)	481 (8%)	467 (37%)	316 (100%)	
M-NH ₂ -NO ₂	154 (100%)	451 (1%)	436 (5%)	316 (7%)	286 (15%)
M-H-NH ₂	286(100%)	407(46%)	392(55%)	286(100%)	271(84%)
M-H-NO ₂	271(100%)	437(6%)	422(35%)	316(33%)	271(100%)
B-H-H	355 (100%)	475(2%)	419 (40%)	355 (100%)	
B-NH ₂ -NH ₂	370(100%)	507 (28%)	449 (20%)	371 (100%)	
B-NO ₂ -NO ₂	168 (100%)	565 (1%)	509 (20%)	400 (35%)	
B-NH ₂ -NO ₂	120(100%)	535 (5%)	478 (8%)	400 (4%)	371 (68%)
B-H-NH ₂	370(100%)	491(1%)	434(47%)	371(100%)	355(80)
B-H-NO ₂	355(100%)	521(1%)	434(5%)	400(65%)	355(100%)

Respecto a las técnicas de ionización usadas (FAB⁺ y CI⁺), se observa que el ion molecular es más estable en modo FAB⁺ cuando se tiene grupo amino. Además, cuando el estaño tiene grupo metilo se logra apreciar compuestos diméricos³⁷ y triméricos³⁸ en modo CI⁺. Sin embargo, estos no se observaron con grupos butilos, tal vez debido al impedimento estérico.

³⁶ <http://www.chemcalc.org/>

³⁷ Li, W., Du, D., Liu, S., Zhu, C., Sakho, A. M., Zhu, D., & Xu, L. (2010). Journal of Organometallic Chemistry, 695(18), 2153-2159.

³⁸ Lin, S., Wang, G. Y., Fang, X. N., Deng, R. H., & Lu, Z. Q. (2006). Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 62(1), m128-m129.

9 Análisis y discusión por espectroscopia de RMN

Los dicarboxilatos fueron caracterizadas por experimentos de resonancia magnética nuclear unidimensionales de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , para su asignación inequívoca se emplearon experimentos de correlación H-H y C-H en dimensionales como COSY, HSQC y HMBC.

En el espectro RMN ^1H (Figura 23), del compuesto “M-H-H” se observan tres señales en 8.13 (d), 7.58 (t) y 7.45 (t) ppm que pertenecen a los protones aromáticos (H3, H1 y H2) y una señal en 1.14 ppm (s) corresponde a los hidrógenos del metilo (H1’).

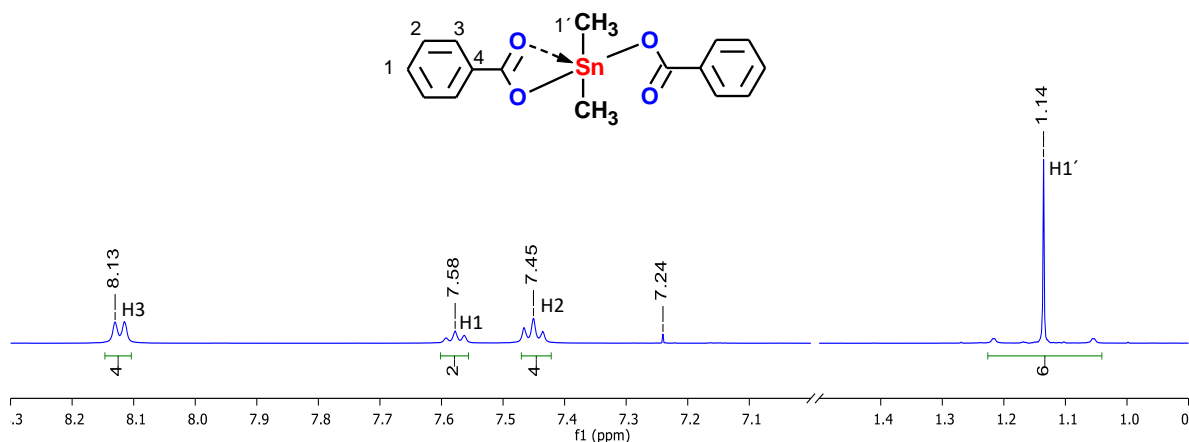


Figura 23.- Espectro RMN de ^1H para el complejo “M-H-H” en CDCl_3 .

Para el mismo compuesto por RMN ^{13}C , se observan solo 6 señales debido a su simétrica, correspondientes a los diferentes carbonos de la molécula, (Figura 24). En la que destaca una señal en 175.8 ppm para el C1’’ del dicarboxilato, para la señal del C1, C2, C3 y C4 en 133.5, 130.6, 128.5 y 129.8 ppm respectivamente para los carbonos aromáticos; C1’ en 4.9 ppm del metilo, los cuales corresponden a las establecidas en la literatura³⁹.

³⁹ Hadi, S., Rilyanti, M., & Suharso, S. (2012). Indonesian Journal of Chemistry, 12(2), 172-177.

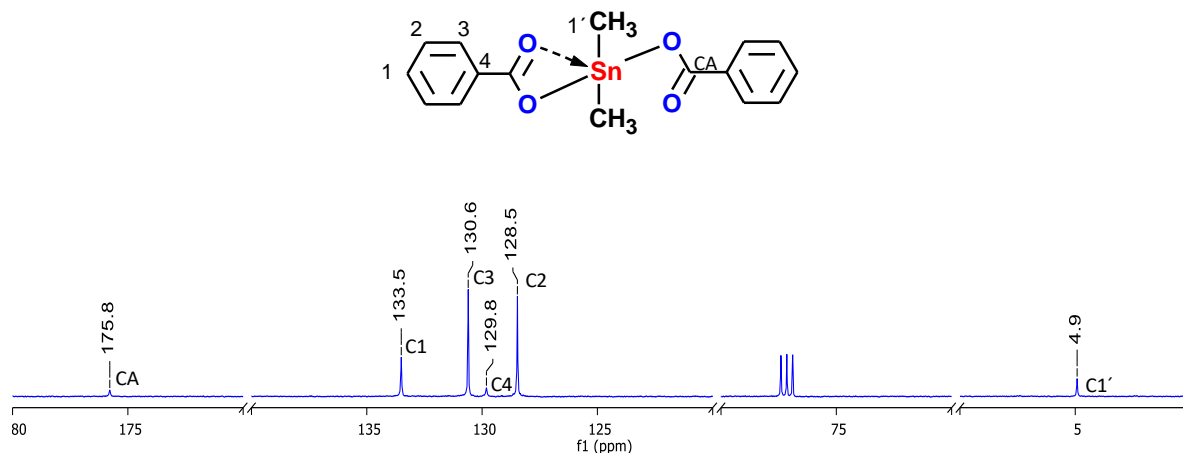


Figura 24.- Espectro RMN de ^{13}C para el complejo "M-H-H" en CDCl_3 .

Una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de sistemas de organoestaño ha sido y sigue siendo Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn . En la literatura es conocido que el desplazamiento químico de estaño da información acerca del número de coordinación, así como de la geometría que puede adoptar.

Se han realizado diferentes estudios para establecer los intervalos de desplazamiento del ^{119}Sn , que ayuden a estimar el número de coordinación presente en diferentes compuestos de organoestaño (IV) además se han hecho estudios para elucidar estequiometrías en disolución en presencia de ligantes donadores⁴⁰. De manera general se han propuesto los siguientes intervalos de desplazamiento de ^{119}Sn en sistemas de organoestaño (IV): tetracoordinados > 200 a -60 ppm, pentacoordinados de -60 a -190 ppm y hexacoordinados de -210 a -400 ppm⁴¹. Es importante señalar que cuando se tiene un grupo aromático sobre el estaño, este grupo protege al estaño, por lo que, lo desplaza a menor frecuencia respecto a grupos alifáticos (p.e. grupos Me o Bu).

⁴⁰ a) J. Holecek; M. Nádvořník; K. Handlír; A. Lycka; J. Organomet.Chem.; (1983), 241, 177; b) R. Hani; R. A. Geanangel; Coord. Chem. Rev.; (1982), 44, 229.

⁴¹ a) J. McManus; D. Cunningham; M. J. Hynes; J. Organomet. Chem.; (1994), 468, 87; b) D. Dakternieks; J. H. Zhu; D. Masi; C. Mealli; Inorg. Chem.; (1992), 31, 3601

En la (Figura 25) observamos una señal que aparece con un desplazamiento de -119.4 ppm, por lo que podemos asumir que el estaño se encuentra pentacoordinado.

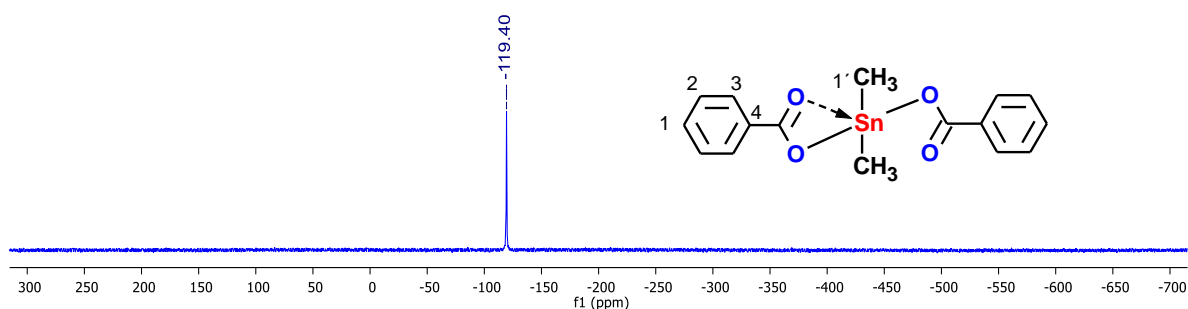


Figura 25.- Espectro RMN de ^{119}Sn para el complejo “M-H-H” en CDCl_3 .

En la literatura ⁴² se reporta la obtención del ángulo C-Sn-C a través de las constantes de acoplamiento estaño-carbono a un enlace $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}}$ y estaño-protón dos enlaces $^2J_{^{119}\text{Sn}-^1\text{H}}$, (determinadas por medio de las señales satélites observando ^1H y ^{13}C), siendo este parámetro muy importante para comparar estructuras moleculares en estado sólido y en solución. La obtención del ángulo de enlace se realiza a través de ecuaciones que relacionan estas constantes (Figura 26).

$$\theta = (875 + ^1J_{\text{Sn-C}}) / 11.4 \quad \theta = (0.0161) (^2J_{\text{Sn-H}})^2 - (1.32) (^2J_{\text{Sn-H}}) + 133.4$$

Figura 26.- Ecuación de Lockhart.

Las constantes de acoplamiento de RMN $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}}$ y $^2J_{^{119}\text{Sn}-^1\text{H}}$ del complejo DHM son observadas en 80.8 y 623 Hz respectivamente, aplicando las ecuaciones, se obtiene un valor de 131° y 130° (Tabla 3) para el ángulo θ (C-Sn-C), el cual se encuentra cercano a los ya reportados en la literatura⁴³ para sistemas penta-coordinados. Esta relación proporciona un método simple para estimar, con una razonable proximidad ($\pm 5^\circ$), el ángulo C-Sn-C de estructuras solidas cristalinas.

⁴² Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Zuckerman, J; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4546.

⁴³ Tlahuext, H., Reyes-Martínez, R., Vargas-Pineda, G., López-Cardoso, M., & Höpfl, H.H., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 693-701.

Para la caracterización inequívoca se realizó un análisis de RMN de correlación C-H a un enlace de 2D HSQC (Figura 27), en el cual se observa que la señal en 4.9 ppm en RMN de ^{13}C asignada a los grupos metilo debido a que acopla con la señal en 1.14 ppm de RMN de ^1H ; las señales en 128.5, 130.6 y 133.5 en RMN de ^{13}C asignadas para el grupo aromático porque correlacionan con las señales en 7.45, 8.13 y 7.58 ppm en el espectro de RMN de ^1H , respectivamente. De manera análoga se asignaron los protones de los otros carbonos para todos los compuestos.

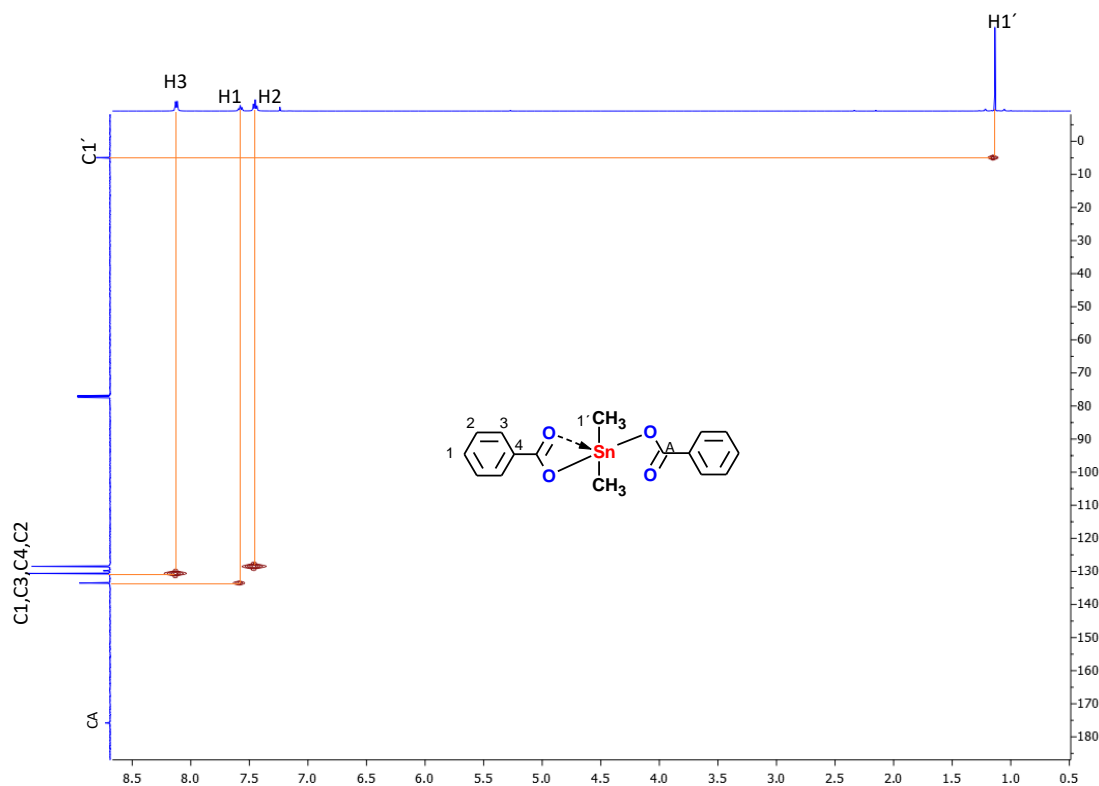


Figura 27.- Espectro RMN de HSQC para el complejo "M-H-H".

Realizando la caracterización de todos los compuestos sintetizados, a continuación, se muestran dos tablas en donde se asignan todos los compuestos inequívocamente. Considerando como complejos "similares" cuando se utilizó el mismo carboxilato y complejo "mixto" cuando se utilizó diferente carboxilato en la coordinación con el estaño (Tablas 3 y 4).

Tabla 3.- Asignación de desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H (ppm) en CDCl_3 de complejos de estaño con carboxilato similar.

Dicarboxilato	aromático δ ^1H , ^{13}C				Carboxilato δ ^{13}C	alifático δ ^1H , ^{13}C				δ ^{119}Sn	δ $^{119}\text{Sn-H}$	P.F. $^{\circ}\text{C}$
	1	2	3	4		1'	2'	3'	4'			
M-H-H	7.58 (d)	7.45 (t)	8.12 (t)	-	175.7	1.14 (s)	-	-	-	-119.0	80.88	153.6
	128.6	128.1	131.0	133.0		4.9	-	-	-			
M-NH ₂ -NH ₂	-	6.6 (d)	7.9 (d)	-	176.0	1.20 (s)	-	-	-	-128.8	79.12	270.8
	119.2	113.8	132.5	151.3		4.6	-	-	-			
M-NO ₂ -NO ₂	-	8.3(AB)		-	174.0	1.20 (s)	-	-	-	-102.3	79.16	276.8
	135.4	130.8	123.8	131.8		5.4	-	-	-			
M-Cl-Cl	-	8.0 (d)	7.4 (d)	-	174.5	1.13 (s)	-	-	-	-114.3	81.21	192.8
	139.7	131.0	129.8	137.8		5.2	-	-	-			
B-H-H	7.57 (d)	7.45(t)	8.14(t)	-	176.2	1.80 (t)	1.72 (q)	1.39 (h)	0.86 (t)	-148.8	-	69.5
	130.1	128.3	130.5	133.2		26.7	26.5	25.5	13.7			
B-NH ₂ -NH ₂	-	6.68(d)	7.97 d)	-	176.8	1.80 (t)	1.72 (q)	1.37 (h)	0.85 (t)	-158.8	-	113.1
	119.4	113.1	132.6	151.1		26.8	26.3	25.3	13.5			
B-NO ₂ -NO ₂	-	8.29 (AB)		-	173.7	1.85 (t)	1.71 (q)	1.40 (h)	0.88 (t)	-135.0	-	340.0
	150.7	123.77	131.0	135.8		26.6	26.2	25.9	13.3			
B-Cl-Cl	-	7.46(d)	8.10(d)	-	174.9	1.83(t)	1.74 (q)	1.43 (h)	0.95 (t)	-144.3	-	129.1
	131.8	128.4	128.6	139.7		26.6	26.3	25.5	13.5			

Nota: las abreviaturas para la multiplicidad de protones singulete(s), doblete (d), triplete (t), quinteto (q), sexteto (h) y sistema AB (AB).

Tabla 4.- Asignación de desplazamientos químicos de ^{119}Sn , ^{13}C y ^1H (ppm) en CDCl_3 de complejos de estaño mixto con carboxilato diferente.

Dicarboxilato	Aromático (a) δ ^1H , ^{13}C				Aromático (b) δ ^1H , ^{13}C				Carboxilato δ ^{13}C		alifático δ ^1H , ^{13}C				δ ^{119}Sn	P.F. $^{\circ}\text{C}$
	1	2	3	4	1''	2''	3''	4''	a	b	1'	2'	3'	4'		
M-NH ₂ -NO ₂	-	6.67 (d)	7.98 (d)	-	-	8.38(AB)		-	176.8	174.8	1.12 (s)	-	-	-	-115.1	198.7
	119.3	113.9	132.8	151.1	135.6	130.6	123.7	131.5			4.91	-	-	-		
M-H-NO ₂	-	8.32(AB)		-	7.59 (d)	7.41 (t)	8.14 (t)	-	172.5	175.0	1.17 (s)	-	-	-	-110.6	136.5
	135.4	130.5	123.7	131.4	128.7	128.2	131.9	133.9			4.9	-	-	-		
M-H-NH ₂	-	6.64 (d)	7.94 (d)	-	7.57 (d)	7.45 (t)	8.18 (t)	-	176.0	175.6	1.11 (s)	-	-	-	-123.1	137.6
	119.4	113.6	132.6	151.6	128.8	128.6	131.8	133.2			4.7	-	-	-		
M-H-Cl	-	8.09 (d)	7.46 (d)	-	7.51 (d)	7.44 (t)	8.14 (t)	-	174.5	175.5	1.17 (s)	-	-	-	-117.7	141.5
	139.5	131.2	129.4	137.4	128.2	128.7	131.6	133.0			4.7	-	-	-		
M-Cl-NH ₂	-	6.65 (d)	7.93 (d)	-	-	8.09 (d)	7.47 (d)	-	175.9	174.5	1.14 (s)	-	-	-	-122.8	142.6
	119.1	113.7	132.3	151.5	139.5	131.9	129.4	137.6			4.7	-	-	-		
M-Cl-NO ₂	-	8.38(AB)		-	-	8.02 (d)	7.46 (d)	-	175.9	173.4	1.20 (s)	-	-	-	-107.9	218.9
	135.8	130.4	123.4	131.7	139.9	131.4	129.5	137.4			4.9	-	-	-		
B-NH ₂ -NO ₂	-	6.66 (d)	7.91 (d)	-	-	8.25(AB)		-	176.0	173.7	1.78 (t)	1.71 (q)	1.38 (h)	0.85(t)	-142.0	155.7
	119.6	113.6	132.5	151.8	150.1	123.6	131.7	135.3			-	-	-	-		
B-H-NO ₂	-	8.29 (AB)		-	7.53 (d)	7.48(t)	8.19(t)	-	173.4	176.2	1.84 (t)	1.73 (q)	1.41 (h)	0.88(t)	-141.5	154.4
	150.4	123.7	131.9	135.2	130.6	128.5	130.3	133.8			-	-	-	-		
B-H-NH ₂	-	6.62 (d)	7.97 (d)	-	7.54 (d)	7.46(t)	8.15(t)	-	174.6	175.4	1.77 (t)	1.72 (q)	1.39 (h)	0.82(t)	-152.3	61.2
	119.1	113.4	132.6	151.4	130.7	128.2	130.6	133.9			-	-	-	-		
B-H-Cl	-	7.41(d)	8.13 (d)	-	7.56 (d)	7.44(t)	8.17(t)	-	175.8	176.2	1.81 (t)	1.72 (q)	1.40 (h)	0.86(t)	-148.1	98.4
	131.4	128.8	128.4	139.6	130.6	128.6	130.4	133.7			-	-	-	-		
B-Cl-NH ₂	-	6.63 (d)	7.96 (d)	-	-	7.49(d)	8.18 (d)	-	176.2	175.2	1.76 (t)	1.70 (q)	1.39 (h)	0.85(t)	-151.4	61.5
	119.8	113.7	132.2	151.8	131.7	128.5	128.7	139.5			-	-	-	-		
B-Cl-NO ₂	-	8.27 (AB)		-	-	7.44(d)	8.17 (d)	-	175.6	173.2	1.84 (t)	1.72 (q)	1.41 (h)	0.88(t)	-138.8	139.8
	150.4	123.4	131.6	131.7	128.6	128.9	139.6	-			-	-	-	-		

Nota: las abreviaturas para la multiplicidad de protones singulete (s), doblete (d), triplete (t), quinteto (q), sexteto (h) y sistema AB (AB).

10 Análisis de estabilidad por efecto Hammett

El efecto de los grupos electrodonadores y electroattractores es claro sobre el desplazamiento químico del estaño principalmente. En la Tabla 5 se observa que los grupos electrodonadores protegen al átomo de estaño, por lo que se desplazan a menor frecuencia, mientras que los grupos electroattractores desprotegen al estaño y lo desplazan a mayor frecuencia.

El efecto Hammett⁴⁴ describe la relación lineal de energía libre relativa a la velocidad de reacción y la constante de equilibrio de varias reacciones que involucran a los derivados del ácido benzoico con sustituyentes *meta*- o *para*- entre sí con dos parámetros: una constante de sustituyente y una constante de reacción. Este efecto ha sido ampliamente analizado en varios sistemas en correlación con el desplazamiento químico de ciertos heteronúcleos. Se analizó este efecto para determinar la influencia de grupos electroattractores y electrodonadores en la estabilidad de sistemas de dicarboxilatos de estaño.

Tabla 5.- Valores de constantes para sustituyentes en *para* y *meta*.

Constantes para sustituyentes		
sustituyente	Efecto en <i>para</i>	Efecto en <i>meta</i>
Amino	- 0.66	- 0.161
Metoxi	-0.268	+ 0.115
Etoxi	- 0.25	+ 0.15
Dimetilamino	- 0.205	- 0.211
Metil	- 0.17	- 0.069
Hidrogeno	0	0
Flúor	+ 0.062	+ 0.337
Choro	+ 0.227	+ 0.373
Bromo	+ 0.232	+ 0.393
Iodo	+ 0.276	+ 0.353
Nitro	+ 0.778	+ 0.710
Ciano	+ 1.000	+ 0.678

⁴⁴ Hammett, L. P., Journal of the American Chemical Society, 1937, 59(1), 96-103

En la Tabla 6 se observa la tendencia del desplazamiento químico RMN ^{119}Sn vs la influencia de los grupos electrodonadores y electroattractores (delta de Hammett). Es importante señalar, que esta correlación presentó una mejor tendencia en los complejos de estaño con grupos butilos.

Además, se observó que cuando se tiene dos grupos R en posición *para* (del anillo aromático) en los carboxilatos que se acomplejan con el estaño el efecto de la *delta* de Hammett: es aditivo sí el grupo es de similar naturaleza (p.e. compuestos 1, 4, 6 y 10); o sustractivo sí los grupos son de naturaleza opuesta (p.e. compuestos 2, 3, 5, 7, 8 y 9). Realizando esta consideración se observó una muy buena correlación respecto al desplazamiento químico de ^{119}Sn vs delta de Hammett para estos sistemas (Figura 28).

Tabla 6.- Análisis del efecto Hammett de complejos de estaño por RMN ^{119}Sn .

Compuesto	Sustituyente		$\delta^{119}\text{Sn}$		efecto en para
	R1	R2	metilos	butilos	
1	NH ₂	NH ₂	-129.8	-158.8	-1.32
2	NH ₂	H	-123.1	-152.3	-0.66
3	NH ₂	Cl	-122.3	-151.4	-0.443
4	H	H	-119.4	-148.8	0
5	H	Cl	-117.7	-146.0	0.227
6	Cl	Cl	-114.3	-144.3	0.454
7	NH ₂	NO ₂	-115.3	-146.5	0.118
8	H	NO ₂	-110.6	-141.5	0.778
9	Cl	NO ₂	-107.9	-138.6	1.005
10	NO ₂	NO ₂	-102.3	-135	1.556

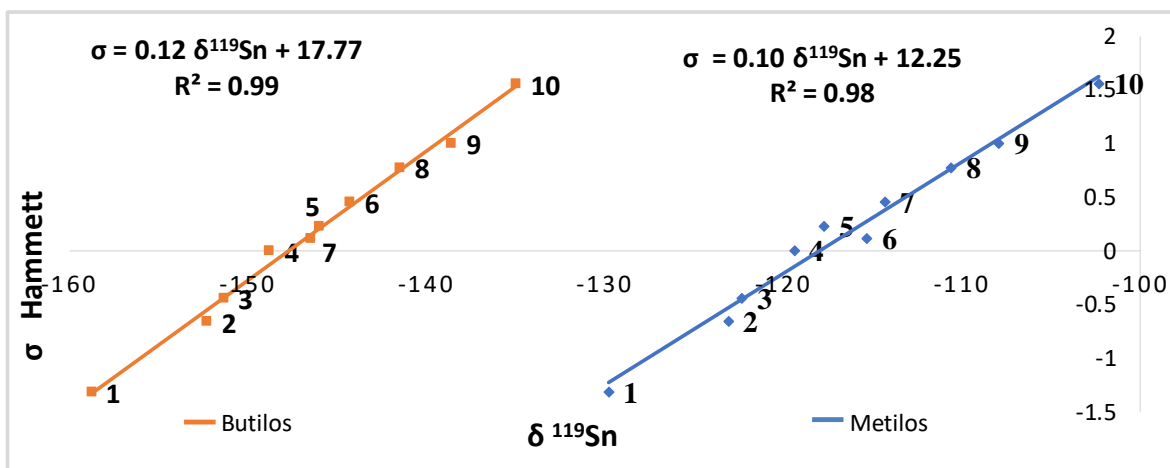


Figura 28.- Análisis del efecto Hammett de complejos de estaño por RMN ^{119}Sn .

Respecto a lo observado en esta gráfica, podemos asumir que los grupos electrodonadores generan una coordinación más fuerte del carboxilato con el estaño y, por lo tanto, una mayor protección sobre el estaño, mientras que los electroattractores desprotegen al estaño.

(ejemplos)

11 Análisis de estabilidad de los complejos de estaño en HCl por RMN ^1H y ^{119}Sn

Respecto a la inestabilidad mostrada en los ditiocarbamatos de estaño frente a un ácido fuerte (DCI) en las páginas 11 y 12 en esta tesis, en este trabajo se realiza el análisis de la estabilidad de complejos dicarboxilatos de estaño con el fin de comparar estos sistemas. Se consideraron grupos electrodonadores y electroattractores sobre el anillo aromático, así como diferentes grupos R en el estaño (R= Me, Bu) con el fin de estimar su efecto en la estabilidad. Para realizar este análisis, se llevaron a cabo titulaciones de todos los compuestos en medio ácido (DCI) en CDCl_3 y consecutivamente se obtuvieron la resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{119}Sn .

Para la preparación del ácido

En la Figura 29 se muestra la serie de espectros de RMN ^1H tras la adición de ácido, en donde prácticamente no se observan cambios en los desplazamientos químicos de los protones del sistema, además se mantiene la relación de las integrales de las señales de una adición a otra. Se observa que las señales de los protones de los grupos butilos se vuelven anchas tras la adición del ácido.

Mientras que en la Figura 30 se muestra una serie de espectros de RMN ^{119}Sn para el complejo "B-H-H", en donde en el punto (1:0) hay una señal en -149.8 ppm. Al agregar 1 equivalente de HCl (1:1) comienza a aparecer una nueva señal en -30.2 ppm, mientras que con 2 equivalentes de ácido se observa solo la señal de -30.2 ppm. Estos nos indica que el sistema pasa de una especie pentacoordinado (-149.8 ppm) a un tetracoordinado (-30.7 ppm), según la literatura⁴⁵.

⁴⁵ Referencia de carboxilatos

compuesto : ácido clorhídrico

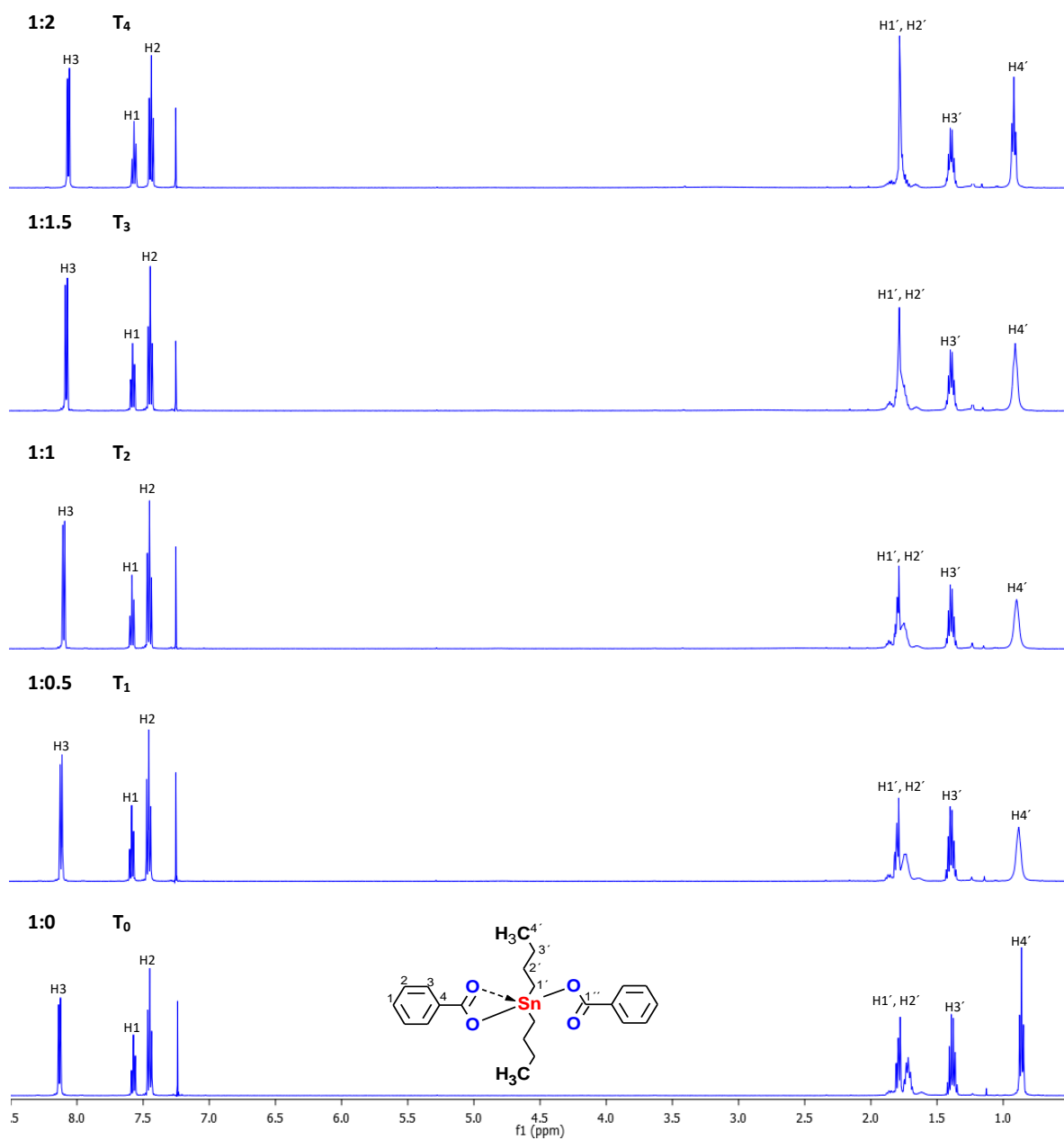
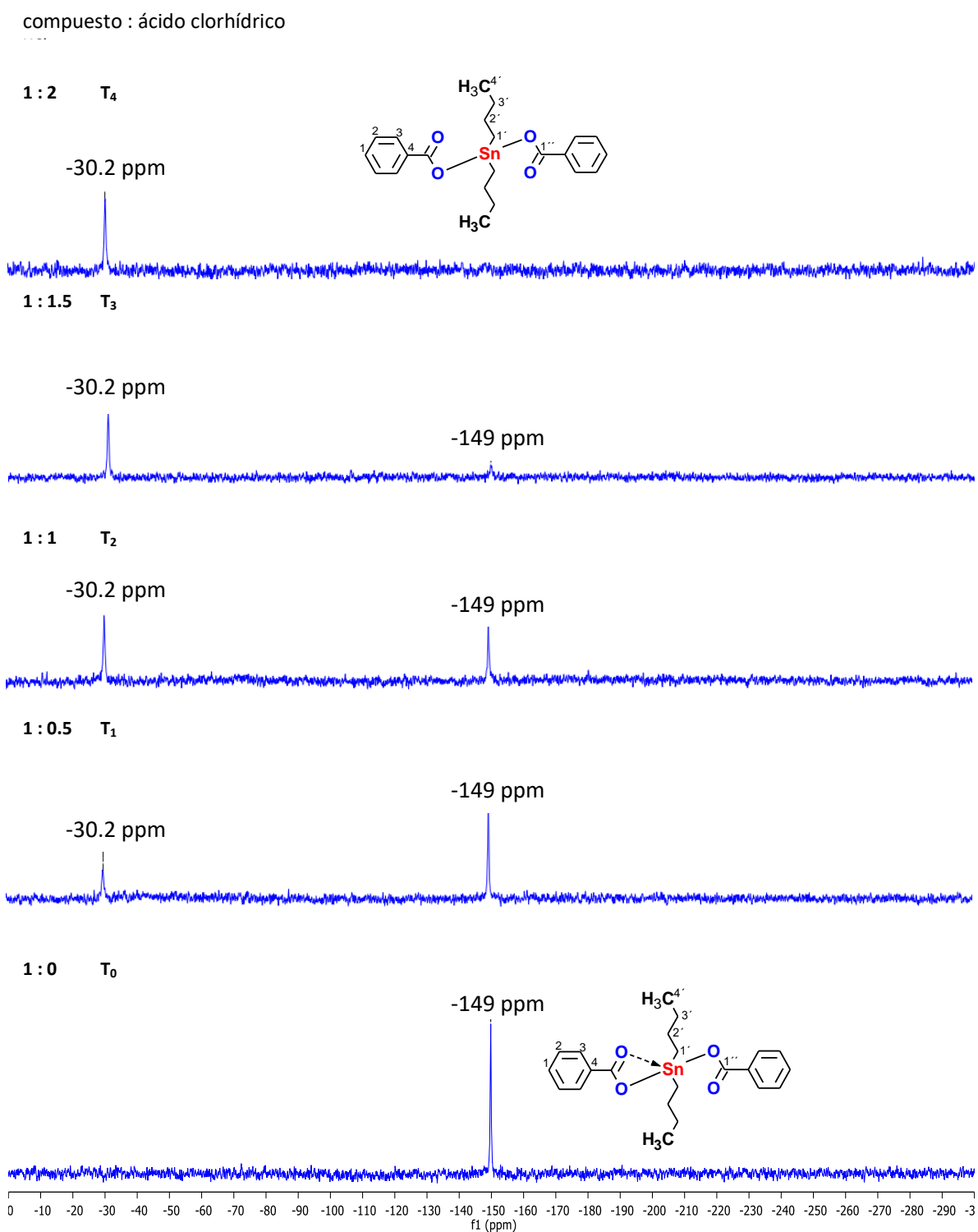


Figura 29.- Serie de RMN ^1H de estabilidad en HCl de bis-carboxilato "B-H-H".



Para el complejo “B-NH₂-NH₂” (Figura 31) se muestra la serie de espectros de RMN ¹H en donde podemos observar que no hay cambios significativos en su desplazamiento químico, multiplicidad e integral de señales, tras la adición de ácido.

compuesto : ácido clorhídrico

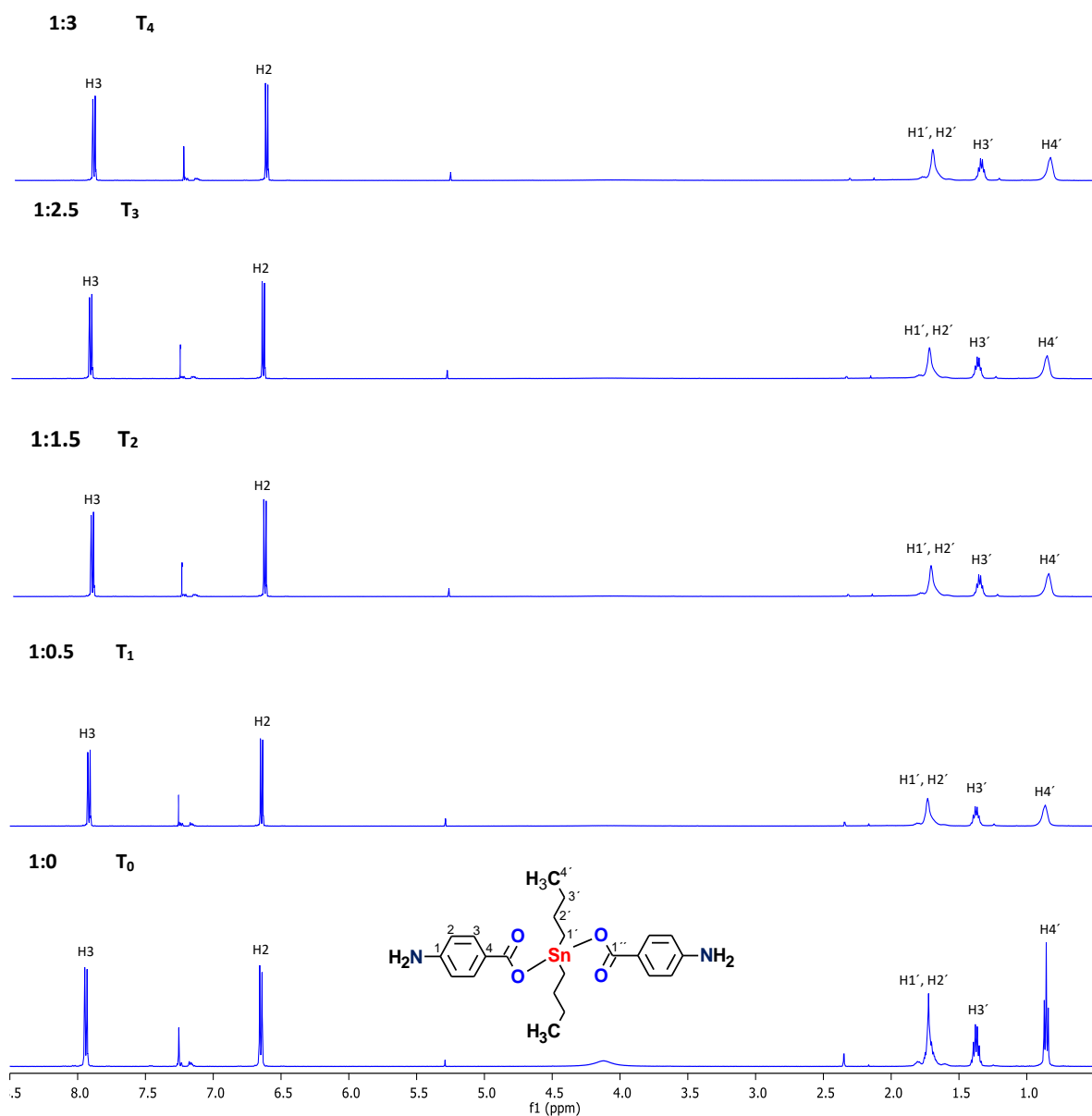


Figura 31.- Serie de RMN ¹H de estabilidad en HCl de bis-carboxilato “B-NH₂-NH₂”.

En la Figura 32 se muestra una serie de espectros de RMN ^{119}Sn para el complejo “B-NH₂-NH₂”, se puede observar que se requieren hasta tres equivalentes de ácido (DCI) para pasar del sistema pentacoordinado al sistema tetracoordinado.

compuesto : ácido clorhídrico

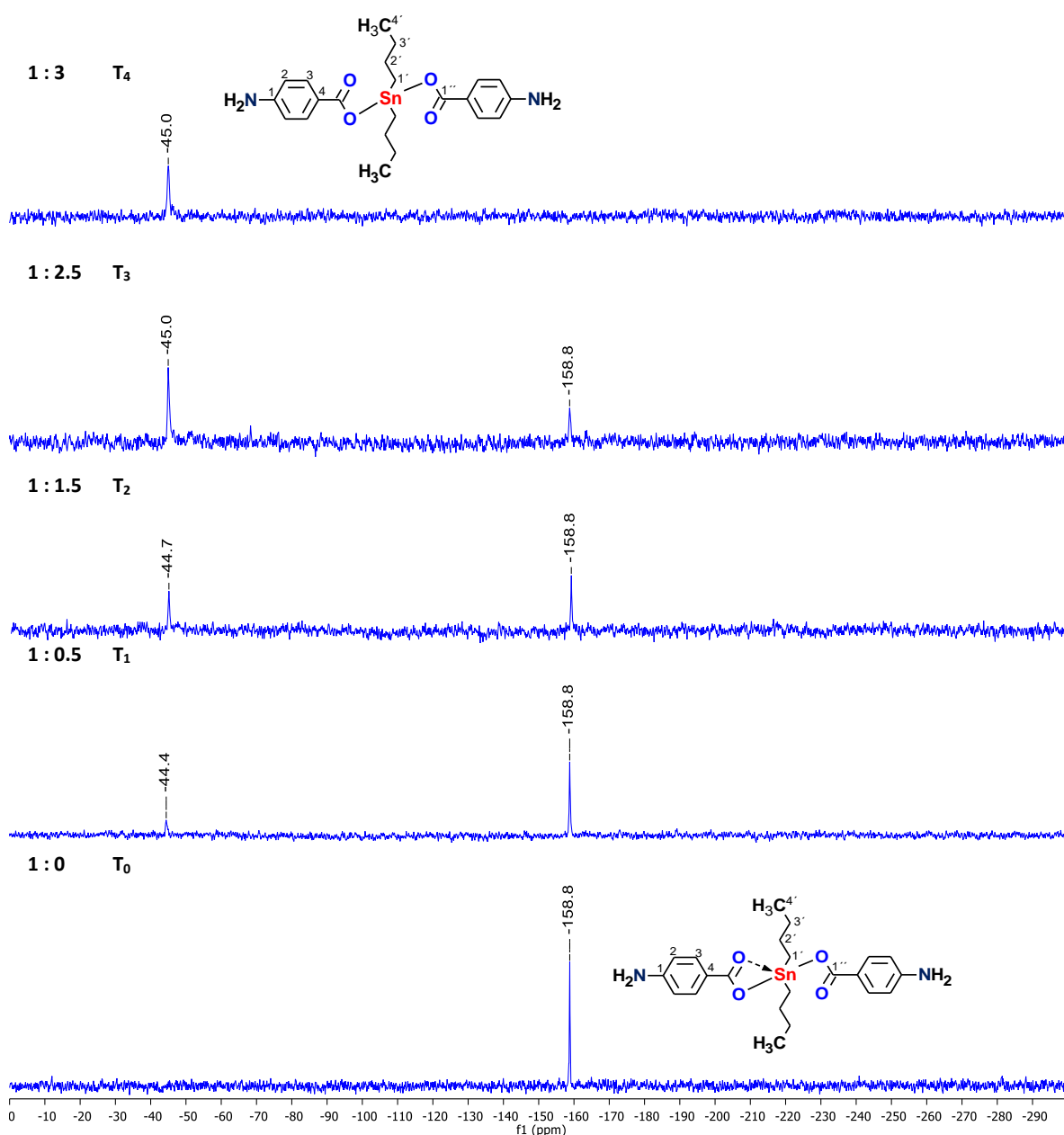


Figura 32.- Serie de RMN ^{119}Sn de estabilidad en HCl de dicarboxilato “B-NH₂-NH₂”.

CAPÍTULO 5 | DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el complejo el cual contiene grupos nitro en para del anillo aromático (Figura 33), en RMN ^1H no hay cambios significativos en su desplazamiento químico, multiplicidad e integral de señales, solo se observa el anchamiento de las señales debido a la adición del ácido.

compuesto : ácido clorhídrico

1:1.5 T_3



1:1 T_2



1:0.5 T_1



1:0 T_0

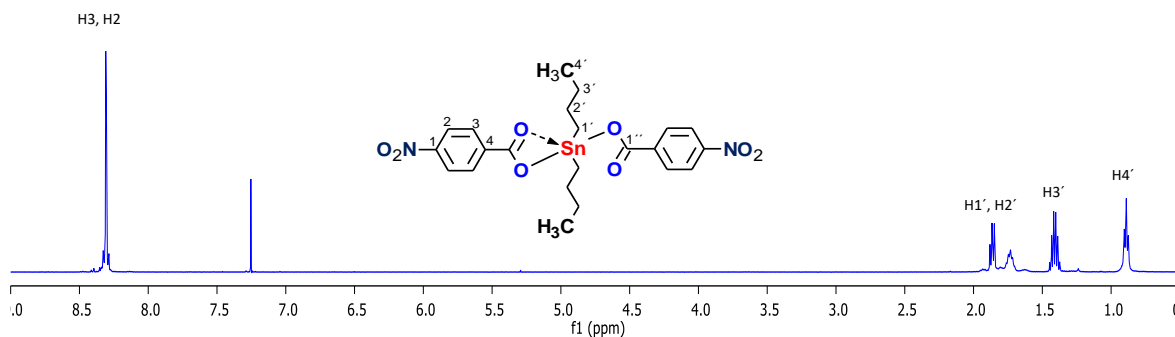


Figura 33.- Serie de RMN ^1H de estabilidad en HCl de bis-carboxilato "B-NO₂-NO₂".

Mientras que en la Figura 34 se muestra una serie de espectros de RMN ^{119}Sn para el complejo “B-NO₂-NO₂”, el cual, al agregar medio equivalente de HCl, aparece la señal tetracoordinada, pero al querer seguir las señales estas se pierden en 1.5 equivalentes de ácido ya que el compuesto precipita.

compuesto : ácido clorhídrico

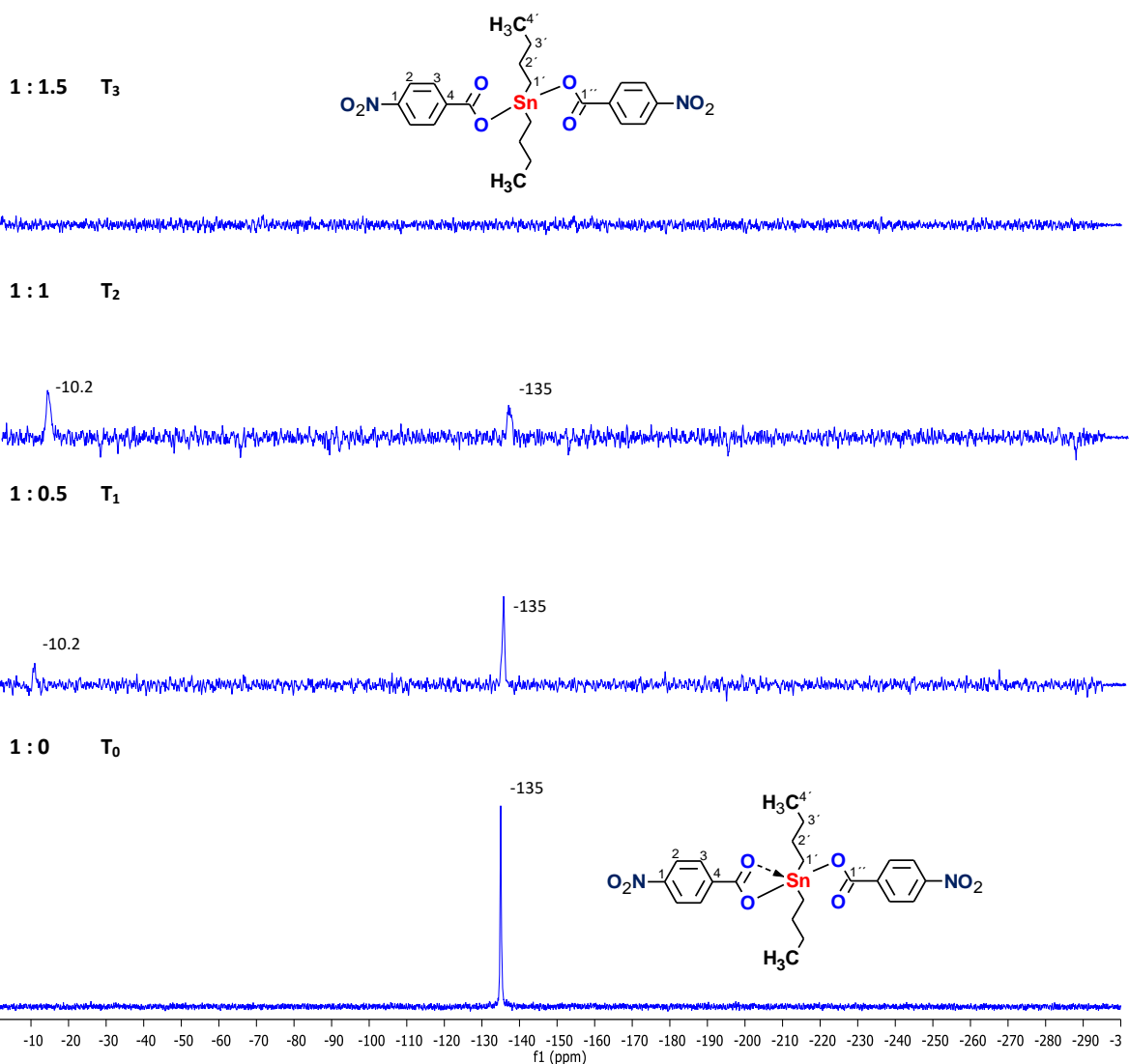
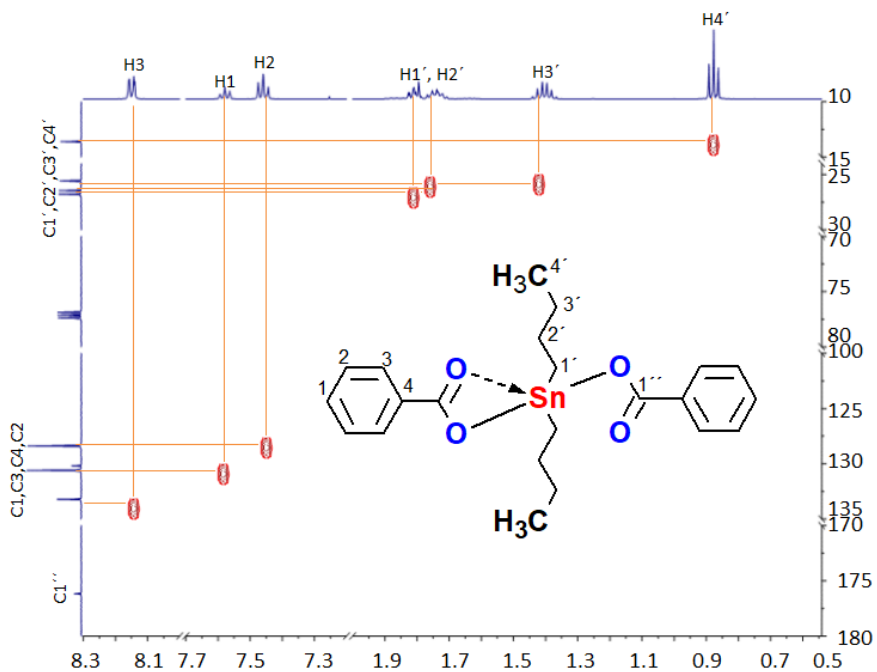


Figura 34.- Serie de RMN ^{119}Sn de estabilidad en HCl de bis-carboxilato “B-NO₂-NO₂”.

(Falta explicación final comparativa que contraste los experimentos anteriores con las cinéticas)

Se obtuvieron espectros 2D (HSQC), en el cual solo se observa un anchamiento en la señal de butilos para el complejo "B-H-H" debido a la interacción de ácido con los átomos de oxígeno (Figura 35).



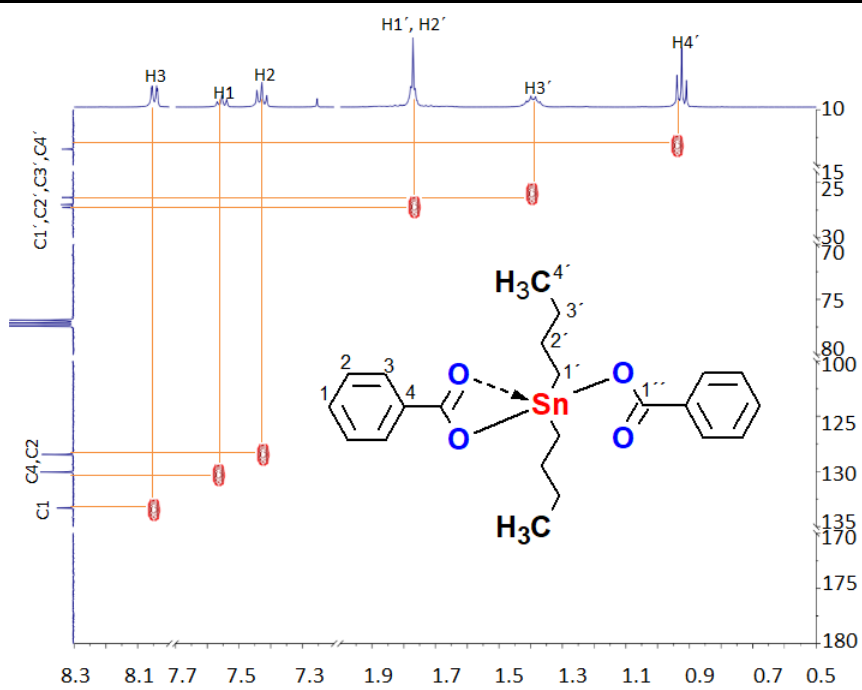


Figura 35.- Espectros de RMN en 2D, sin ácido y en HCl.

12 Análisis de la cinética de reacción en medio ácido

La cinética química se ocupa del estudio de las reacciones químicas, de los factores que influyen en los valores y la explicación en términos de los mecanismos de reacción de los procesos químicos. En los equilibrios químicos, las relaciones de energía entre los reactivos y los productos se rigen por la termodinámica sin importar los estados intermedios o el tiempo. En la cinética química, se introduce la variable de tiempo y se sigue respecto al cambio de concentración de reactivos o productos vs tiempo. Por lo tanto, la cinética química está relacionada con la determinación cuantitativa de la velocidad de las reacciones químicas y de los factores de los que dependen las velocidades.

La dinámica de reacción se ocupa de los movimientos intra e intermoleculares que caracterizan el acto elemental de una reacción química. También se ocupa de los estados cuánticos de los reactivos y el producto. Dado que el estudio dinámico se ocupa del nivel microscópico y el comportamiento dinámico de las moléculas que reaccionan, por lo tanto, se emplea el término dinámica molecular. A partir de un estudio la cinética crea un mecanismo al reunir muchas evidencias directas e indirectas.

En la Figura 36 se observa una serie de espectros de protón el cual se mira el comportamiento molecular de la cinética de reacción del compuesto "B-H-H" con 1.5 equivalentes de ácido clorhídrico deuterado en el cual se desea ver el su comportamiento a través del tiempo.

En el primer espectro se observa una señal en -149.8 ppm que pertenece al compuesto pentacoordinado, al agregar 1.5 equivalentes de ácido (t_0 punto inicial de la cinética se observan dos señales en -30.7 y -149.9 con proporciones 80:20, respectivamente. Una hora (t_1) se adquirió nuevamente el espectro, observando que las señales cambian su proporción a 55:45, se registró a las dos horas nuevamente el espectro (t_2) y sus proporciones cambian a 50:50, se repitió el seguimiento a tres (t_3) y cuatro horas (t_4) observando que las proporciones no cambiaron respecto a t_2 . Determinado que para este compuesto se llega un equilibrio después de dos horas. (Figura 37).

compuesto : ácido clorhídrico

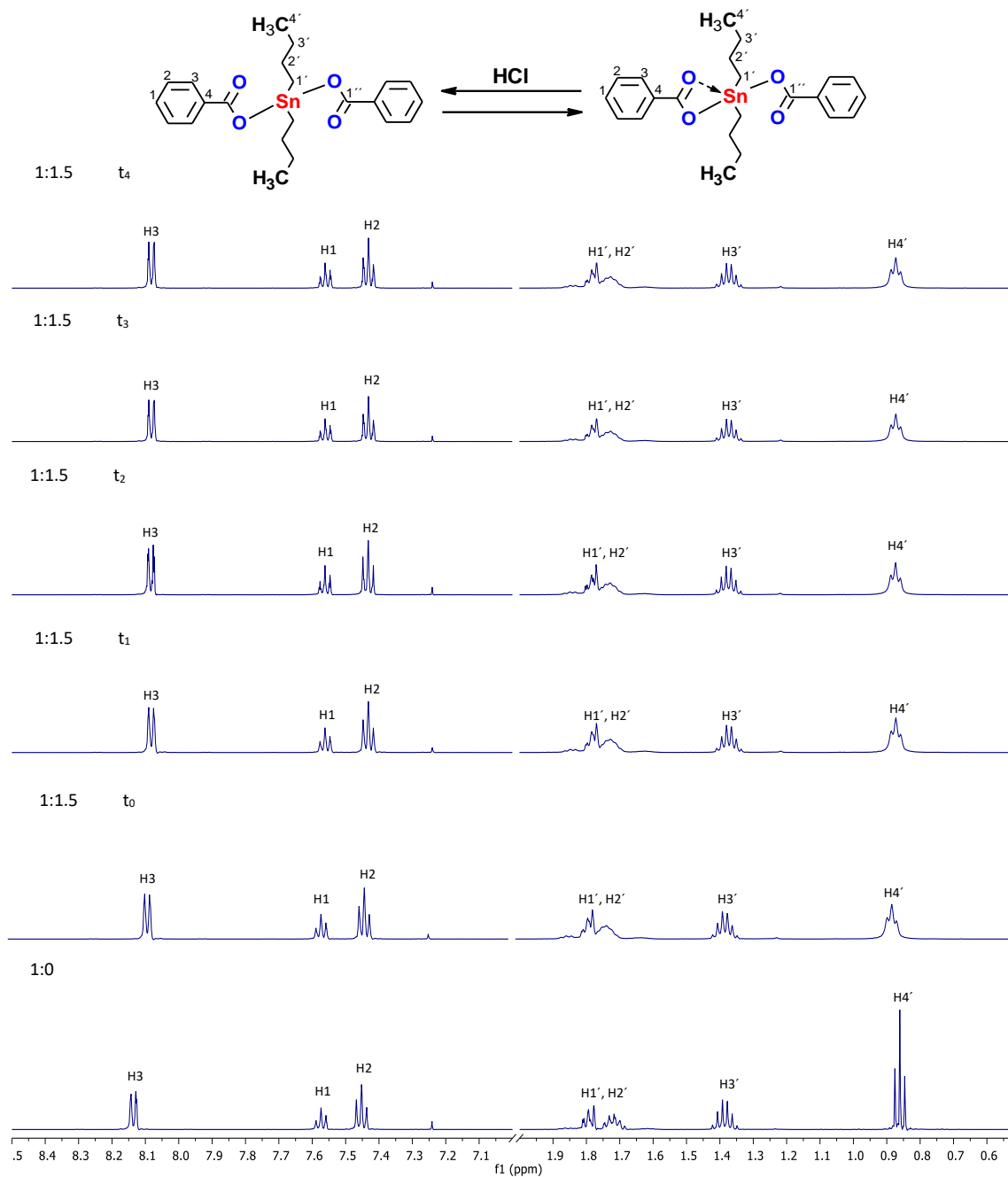


Figura 36.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-H-H" por RMN ¹H.

compuesto : ácido clorhídrico

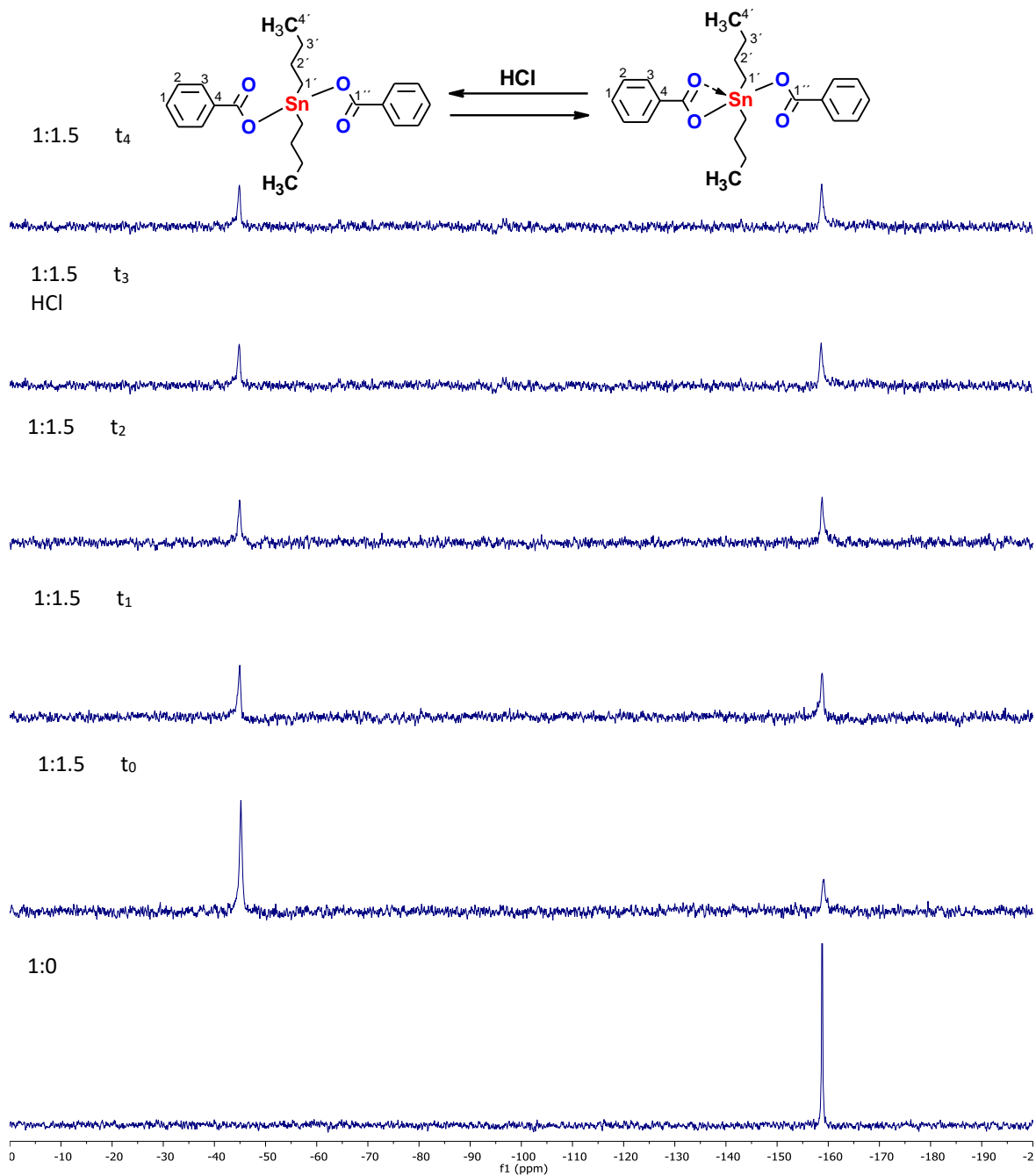


Figura 37.- Cinética de reacción del bis-carboxilato "B-H-H" por RMN ^{119}Sn .

Una vez determinado que el **compuesto es reversible en medio ácido**, se estudió con un grupo electrodonador para determinar si esto ayudaría a estabilizarlo en medio ácido, lo cual se observa que al paso de dos horas se estabiliza prefiriendo estar en un sistema pentacoordinado en una proporción 90:10 (Figura 38)

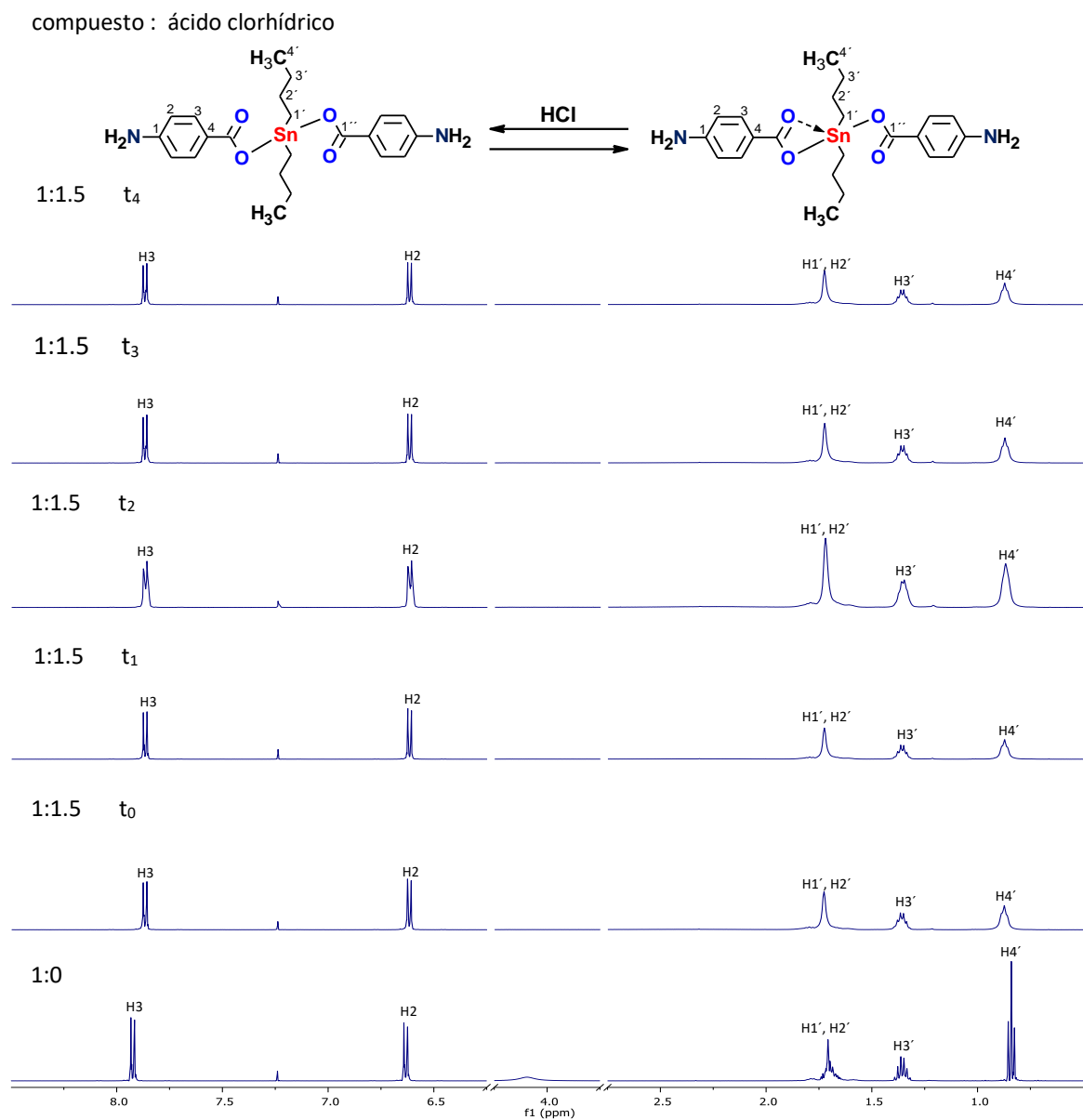


Figura 38.- Cinética de reacción del dicarboxilato “B-NH₂-NH₂” por RMN ¹H.

compuesto : ácido clorhídrico

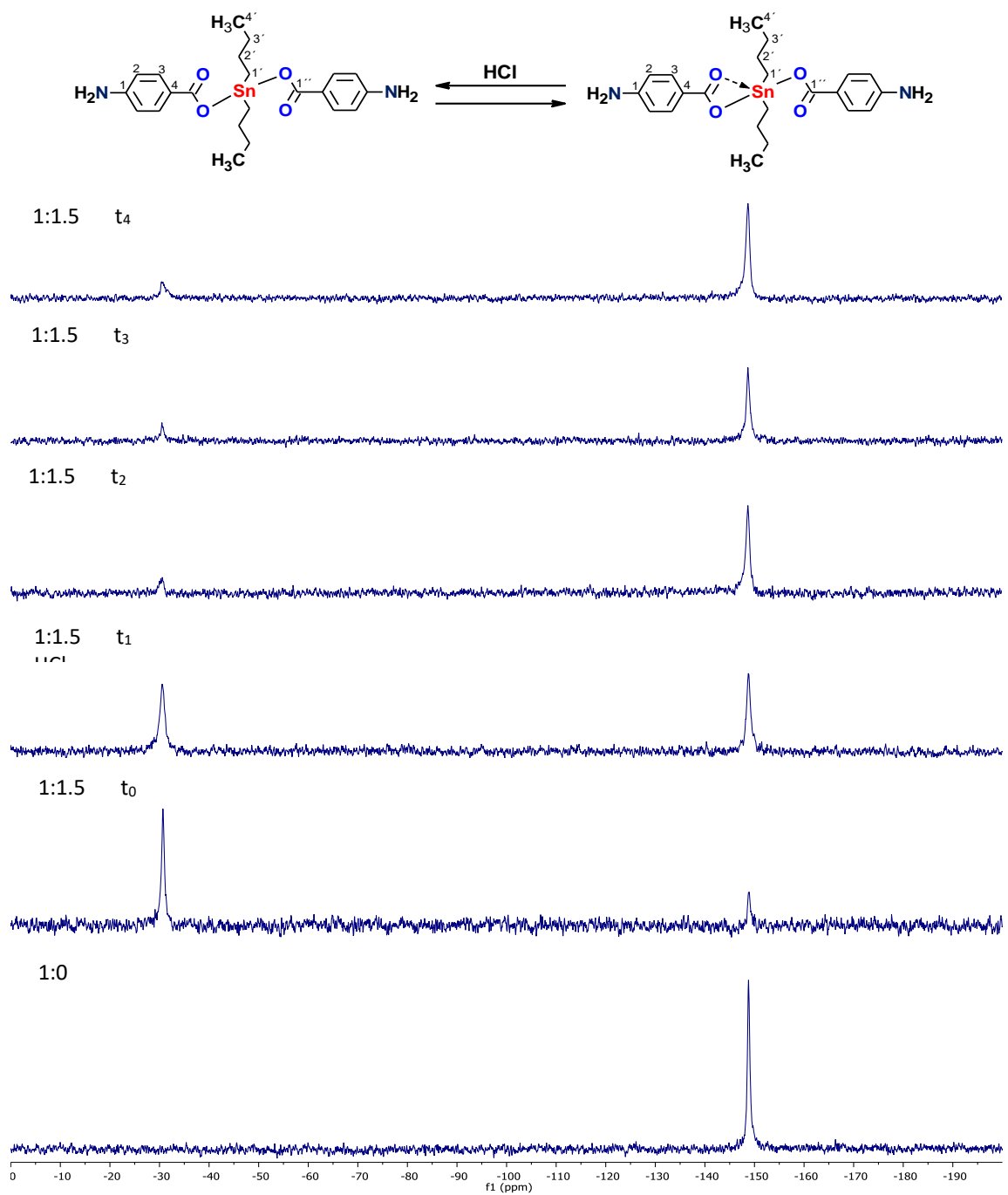


Figura 39.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-NH₂-NH₂" por RMN ¹¹⁹Sn.

CAPÍTULO 5 | DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso del grupo nitro no se pudo llevar ya que al agregar 1.5 equivalentes precipita parte del compuesto; sin embargo, se decidió hacer con un compuesto menos electroatractor como es el cloro observando que para estos el sistema prefiere estar en su forma tetracoordinada.

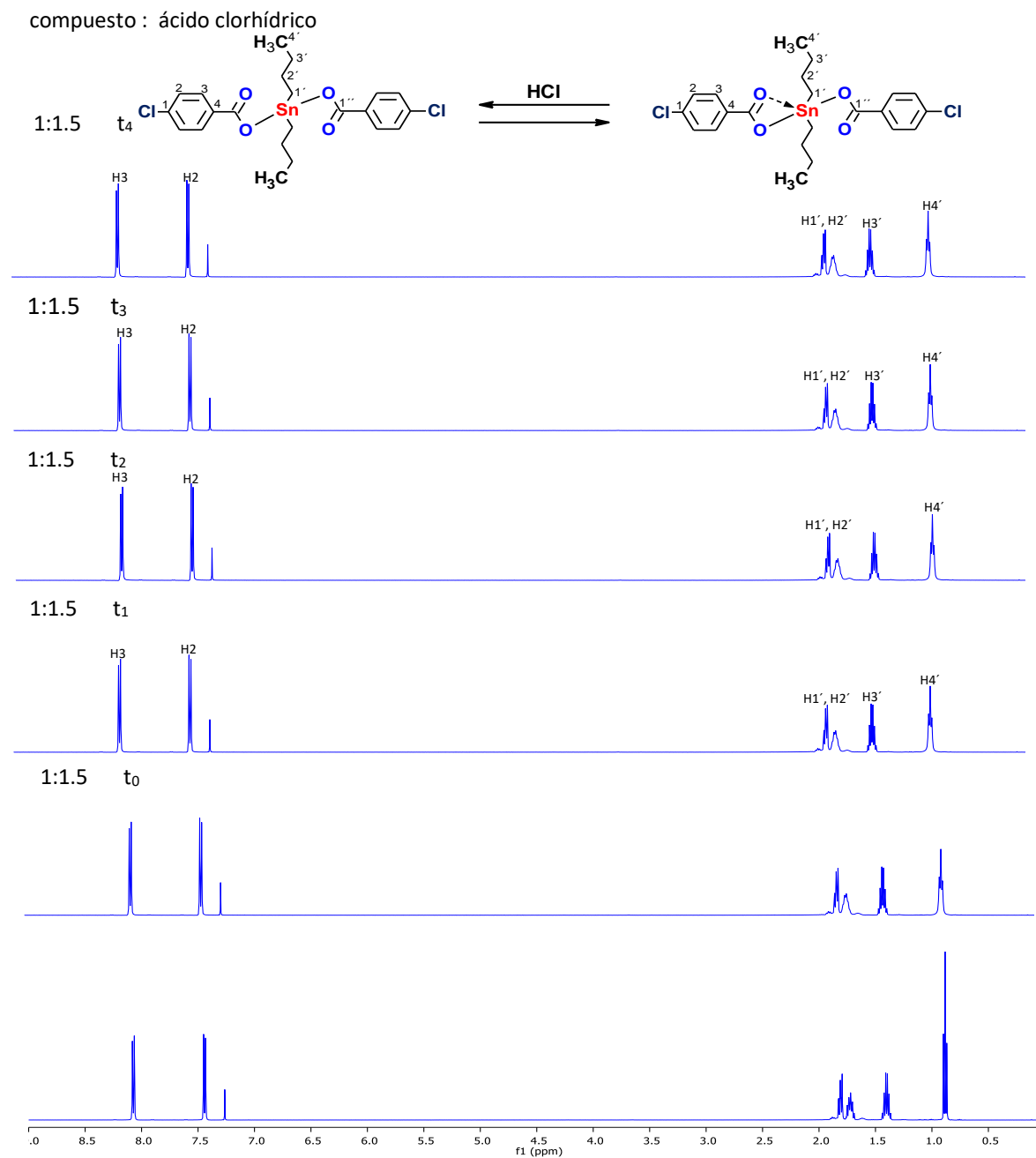


Figura 40.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-Cl-Cl" por RMN ¹H.

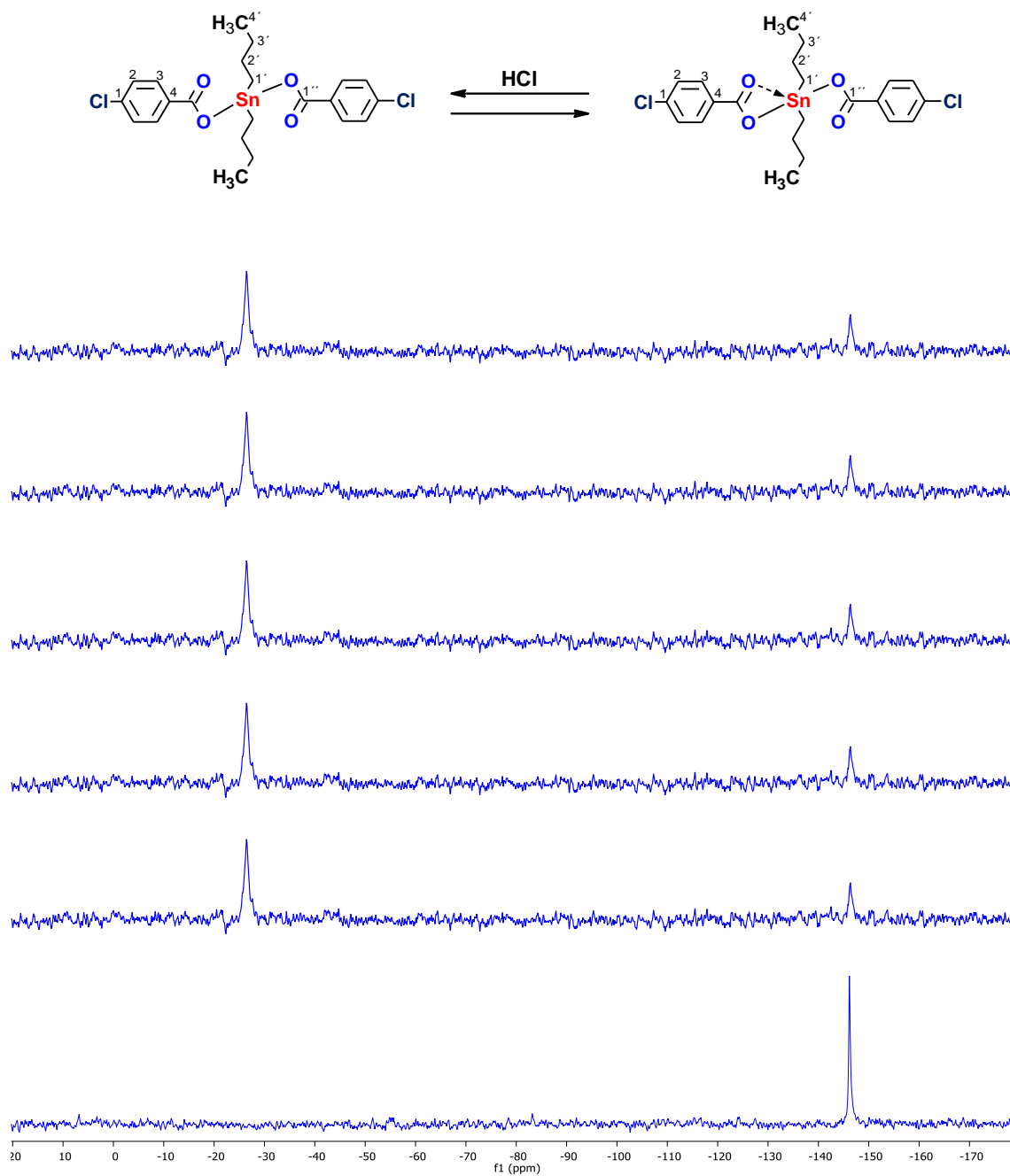


Figura 41.- Cinética de reacción del dicarboxilato "B-Cl-Cl" por RMN ^{119}Sn .

(Falta explicación final comparativa que contraste los experimentos anteriores con las cinéticas)

13 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos podemos llegar a las siguientes conclusiones:

Se logró la caracterización de los biscarboxilatos de estaño preparados por diversas técnicas analíticas de elucidación estructural: RMN 1D (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) y 2D (COSY, HSQC y HMBC), espectrometría de masas (FAB⁺, CI⁺), Rayos X de monocristal, análisis elemental y TGA, así como IR y UV-visible.

Gracias a los diversos experimentos que se han llevado hasta el momento se puede concluir que los dicarboxilatos solo pierden la coordinación de penta- a tetracoordinados sugiriendo que son estables en medio ácido.

Respecto a lo observado en las reacciones de titulación en medio ácido, es posible argumentar que las estructuras cambian de una especie pentacoordinada a una tetracoordinada, según el desplazamiento de estaño. Este hecho puede quedar sustentado ya que por RMN ^1H no observamos cambios en el desplazamiento químico, ni cambios en la relación de integrales. Estas diferencias observadas por RMN de ^{119}Sn y ^1H , nos manifiesta que la frecuencia de observación del protón es más rápida que el proceso en equilibrio, mientras que la frecuencia de observación del estaño es más lenta. Por lo tanto, existe un equilibrio en medio ácido entre las especies pentacoordinadas y tetracoordinadas, y con grupos electrodonadores su proporción con el tiempo aumenta hacia la especie pentacoordinada. (falta la explicación)

14 Perspectivas

- Cambiar el metal para los complejos sintetizados, para realizar estudios más detallados sobre su comportamiento en medio ácido y básico en solución.
- Realizar estudios acerca de la eficacia y eficiencia de los carboxilatos, en actividades biológicas como anticancerígeno.
- Observando la estabilidad de estos complejos pentacoordinados, poder incluir una molécula capaz de coordinarse al complejo, para posteriormente encapsular o retener con un segundo fragmento dicarboxilato, con el fin de formar diferentes interacciones.
- Sintetizar complejos mixtos los cuales contengan dicarboxilato y ditiocarbamato unidos al estaño.

15 Parte experimental

16 Reactivos

Los reactivos utilizados para síntesis de los carboxilatos de estaño fueron: óxidos de diorganoestaño (R_2SnO , $R= Me, n-Bu$). Los disolventes utilizados fueron: diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (CH_3OH), tolueno(C_7H_8) y cloroformo deuterado ($CDCl_3$). Todos los reactivos comerciales son grado reactivo de la marca Sigma-Aldrich y **no se necesitó su purificación**.

17 Instrumentación

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo JOEL JMS 700. La técnica usada fue FAB^+ y CI^+ utilizando una matriz de alcohol nitrobencílico.

Los espectros de Infrarrojo se determinaron en un equipo FTIR Thermo – Nicolet 6700.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se realizaron en un espectrómetro de **RMN Varían Gemini 400 Hz y Varían INOVA** de 500 Hz.

El análisis Termogravimétrico (TGA) se realizó en un instrumento TA SDT Q600.

El análisis elemental se realizó en un instrumento **xxxxx**

Para los espectros UV-Visible se realizó en el espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S Series UV-Visible.

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker-APEX-II con detector de área CCD ($\lambda MoK\alpha=0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito).

Los puntos de fusión fueron determinados con un fusiómetro marca Büchi B-540.

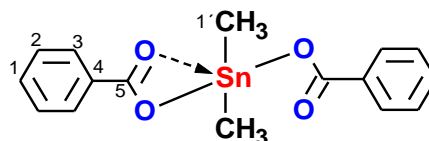
18 Formación de dicarboxilatos de estaño.

La síntesis se llevó a cabo en un vial provisto de un agitador magnético en el cual se adicionó el ácido carboxílico y el óxido de estaño estequiométricamente (2:1), se agregó 4 ml de tolueno posteriormente se colocó en el reactor (monowave 50), el cual se programó a una temperatura de 180°C durante 90 minutos, finalizada la reacción se hicieron tres lavados con CH₂Cl₂, se evaporó el disolvente obteniendo sólidos blancos y amarillos, con rendimientos del 95-98%. Esta misma reacción se llevó a cabo para diferentes complejos.

➤ Dimetilestano (IV) bis(benzoico).

P.F.: 150-155°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 391 (3%).



Análisis elemental: C₁₆H₁₆O₄Sn (391.0 g*^{mol}⁻¹); calculado (%): C 49.15, H 4.12, N 0.0 encontrado (%): C 49.07, H 4.09, N 0.0.

IR: 715.3 (m, Sn-O), 1174.1 (Sn-O-C), 687.0 (Sn-C), 1449.6 asim-1601.3 sim (CO₂), 2968.4 (C-H_{alifático}) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: 7.58 (d,4H,2H), 7.45 (dd,4H,3H), 8.12 (t,2H,4H), 1.14 (s,6H,1'H) ppm.

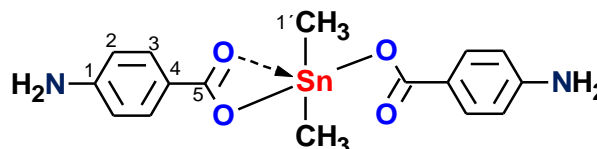
RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 128.6 (C1), 128.1 (C2), 131.0 (C3), 133.0 (C4), 176.6 (COO), 4.9 (C'1) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -119.0 ppm.

➤ Dimetilestano (IV) bis(4-aminobenzoico).

P.F.: 265-270°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 423 (22%).



Análisis elemental: C₁₆H₁₈N₂O₄Sn (421.0 g*^{mol}⁻¹); calculado (%): C 45.64, H 4.31, N 6.65 encontrado (%): C 45.27, H 4.23, N 6.35.

IR: 718.6 (Sn-O), 1173.3 (Sn-O-C), 642.1 (Sn-C), 1516.5 Asim-1624.8 Sim (CO₂), 2957.5 (C-H_{alifático}), 3350.8 Asim-3450.9 Sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 6.68 (d, 4H, 2-H), 7.97 (d, 4H, 3-H), 0.85 (t, 6H, 1'H) ppm.

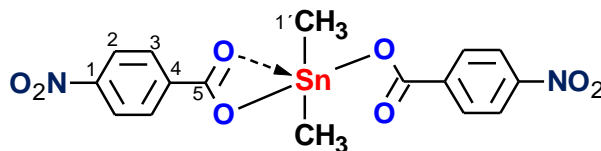
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 119.2 (C1), 113.8 (C2), 132.5 (C3), 151.3 (C4), 176.0 (COO), 4.6 (C'1) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -102.3 ppm.

➤ **Dimetilestano (IV) bis(4-nitrobenzoico).**

P.F.: 273-278°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 481 (8%).



Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}$ (481.0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculado (%): C 39.95, H 2.93, N 5.82; encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 719.7 (Sn-O), 1162.8 (Sn-O-C), 682.2 (Sn-C), 1579.9 Asim-1623.1 Sim (CO_2), 2960.0 (C-H_{alifático}), 1344.6 Asim-1577.9 Sim (NO_2) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 8.30(AB, 8H, 2H and 3H), 1.20 (t, 6H, 1'H) ppm.

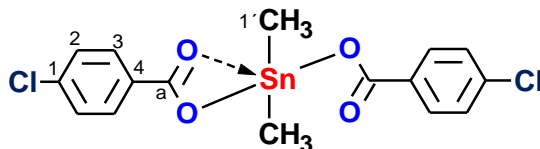
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 119.2 (C1), 113.8 (C2), 132.5 (C3), 151.3 (C4), 174.0 (COO), 5.4 (C'1) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -128.8 ppm.

➤ **Dimetilestano (IV) bis(4-clorobenzoico).**

P.F.: 190-195°C.

EM (FAB⁺), m/z (%):



Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (459.8 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 736.4 (Sn-O), 1166.8 (Sn-O-C), 688.1 (Sn-C), 1566.1 Asim-1607.3 Sim (CO_2), 2957.7 (C-H_{alifático}) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : 7.46 (d, 4H, 2H), 8.01 (d, 4H, 3H), 1.13 (s, 6H, 1'H) ppm.

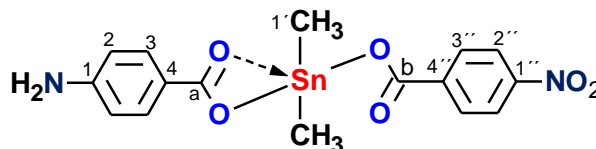
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 139.7 (C1), 131.0 (C2), 129.8 (C3), 137.8(C4), 174.5 (COO), 5.2 (C'1) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -114.3 ppm.

➤ **Dimetilestaño (IV) 4-aminobenzoico, 4-nitrobenzoico.**

P.F.: 196-201°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 451 (1%).



Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sn}$ ($451.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 720.9 (Sn-O), 1172.4 (Sn-O-C), 682.4 (Sn-C), 1584.7 asim-1624.1 sim (CO_2), 1522.8 asim-1542.8 sim (CO_2), 2958.0 (C-H_{alifático}), 3357.8 asim-3487.9 sim (NH_2) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : AC_a 6.67 (d,2H,2_aH), 7.98 (d,2H,3_aH) AC_b 8.38 (AB,4H,2_bH and 3_bH), 1.12 (s,6H,1' H) ppm.

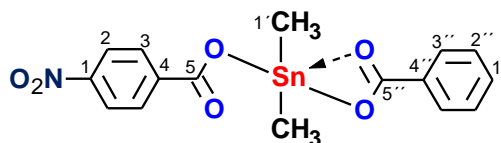
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : AC_a 119.3 (C1_a), 113.9 (C2_a), 132.8 (C3_a), 151.1 (C4_a), 176.8 (COO_a), AC_b 135.6 (C1_b), 130.6 (C2_b), 123.7 (C2_b), 131.5 (C4_b), 174.8 (COO_b), 4.9 (C'1) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -115.1 ppm.

➤ **Dimetilestaño (IV) 4-nitrobenzoico, benzoico.**

P.F.: 134-139°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 437(6%).



Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{Sn}$ ($436.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 719.5 (Sn-O), 1132.8 (Sn-O-C), 684.2 (Sn-C), 1583.2 asim-1623.4 sim (CO_2), 1523.0 asim-1602.3 sim (CO_2), 2960.7 (C-H_{alifático}), 1344.6 asim-1577.4 sim (NO_2) cm^{-1} .

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : AC_a 8.32 (AB,4H,2_aH and 3_aH) AC_b 7.59 (d,2H,2_bH), 7.41 (dd,2H,3_bH), 8.14 (t,1H,4_bH), 1.17 (s,6H,1' H) ppm.}

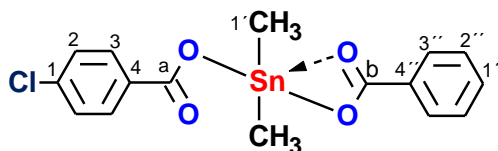
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : AC_a 135.4 (C1_a), 130.5 (C2_a), 123.7 (C3_a), 131.5 (C4_a), 172.5 (COO_a), AC_b 128.7 (C1_b), 128.2 (C2_b), 131.9 (C2_b), 133.9 (C4_b), 175.0 (COO_b), 4.9 (C'1) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -110.6 ppm.

➤ **Dimetilestano (IV) 4-aminobenzoico, benzoico.**

P.F.: 135-140°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 407 (46%).



Análisis elemental: C₁₆H₁₇NO₄Sn (406.0 g·mol⁻¹) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 718.6 (Sn-O), 1172.6 (Sn-O-C), 685.9 (Sn-C), 1599.6 asim-1621.8 sim (CO₂), 1511.6 asim-1543.5 sim (CO₂), 2957.0 (C-Halifatico). 3357.8 Asim-3487.7 Sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ AC_a 6.64 (d,2H,2_aH), 7.94 (d,2H,3_aH) AC_b 7.57 (d,2H,2_bH), 7.45 (dd,2H,3_bH), 8.18 (t,1H,4_bH), 1.17 (s,6H,1' H) ppm.

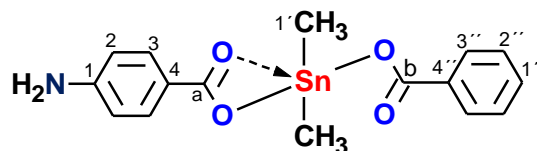
RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: AC_a 119.4 (C1_a), 113.6 (C2_a), 132.6 (C3_a), 151.6 (C4_a), 176.0 (COO_a), AC_b 128.8 (C1_b), 128.6 (C2_b), 131.8 (C3_b), 133.2 (C4_b), 175.6 (COO_b), 4.7 (C'1) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -123.1 ppm.

➤ **Dimetilestano (IV) 4-clorobenzoico, benzoico.**

P.F.: 139-144°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): -



Análisis elemental: C₁₆H₁₅ClO₄Sn (425.45 g·mol⁻¹) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 717.4(Sn-O), 1168.7 (Sn-O-C), 680.3 (Sn-C), 1591.7 asim-1678.4 sim (CO₂), 1548.1 asim-1567.1 sim (CO₂), 2957.0 (C-Halifatico) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 8.09 (d,2H,2H_a), 7.46 (d,2H,3H_a), AC_b 8.14 (d,2H,2H_b), 7.44 (d,2H,3H_b), 7.51 (t,1H,4-H), 1.14 (s,6H,1' H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 139.5 (C1_a), 131.2 (C2_a), 129.4 (C3_a), 137.4 (C4_a), 174.5 (COO_a), AC_b 128.2 (C1_b), 128.7 (C2_b), 131.6 (C3_b), 133.0 (C4_b), 175.5 (COO_b), 4.7 (C'1) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -117.7 ppm.

➤ **Dimetilestano (IV) 4-aminobenzoico,4-clorobenzoico.**

P.F.: 140-145°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): -.

Análisis elemental: C₁₆H₁₆ClNO₄Sn

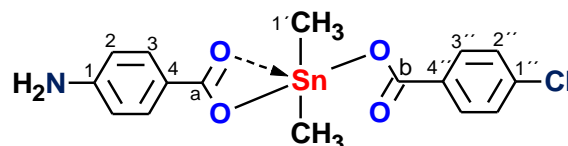
(440.4 g·mol⁻¹) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 703.5(Sn-O), 1171.4(Sn-O-C), 679.1(Sn-C), 1589.7 asim-1607.7 sim (CO₂), 1554.9 asim-1570.6 sim (CO₂), 2956.9(C-H_{alifatico}), 3357.8 asim-3487.2 sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 6.65 (d,2H,2H_a), 7.93 (d,3H,3H_a), AC_b 7.47 (d,2H,2H_b), 8.09 (d,2H,3H_b), 1.14 (s,6H,1'-H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: AC_a 119.1(C1_a), 113.7 (C2_a), 132.3(C3_a), 151.5(C4_a), 175.9(COO_a), AC_b 139.5(C1_b), 131.9.5(C2_b), 129.4(C2_b), 137.6(C4_b), 174.5(COO_b), 4.7(C'1) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -122.8 ppm.



➤ **Dimetilestano (IV) 4-nitrobenzoico,4-clorobenzoico.**

P.F.: 215-220°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): -.

Análisis elemental: C₁₆H₁₄ClNO₆Sn

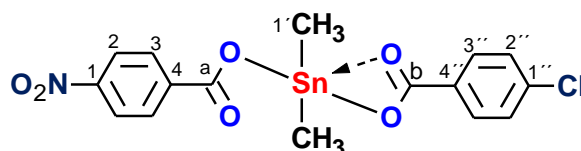
(470.4 g·mol⁻¹) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 719.8 (Sn-O), 1166.4 (Sn-O-C), 683.7 (Sn-C), 1591.1 asim-1604.1 sim (CO₂), 1526.1 asim-1547.4 sim (CO₂), 2957.6 (C-H_{alifatico}), 1344.65 asim-1577.4 sim (NO₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 8.38 (AB,4H,2_aH and 3_aH) AC_b 7.46 (d,2H,2_bH), 8.02 (d,2H,3_bH), 1.20 (s,6H,1'H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: AC_a 135.8 (C1_a), 130.4 (C2_a), 123.4 (C2_a), 131.7 (C4_a), 175.9 (COO_a), AC_b 139.9 (C1_b), 131.4 (C2_b), 129.5 (C3_b), 137.4 (C4_b), 173.4 (COO_b), 4.9(C'1) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -107.9 ppm.

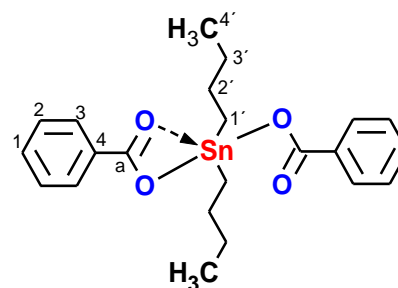


➤ **Dibutilestano (IV) bis(benzoato).**

P.F.: 67-72°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 476.1 (2), [M-Bu] = 418.1 (20), [M-AC] = 454.1 (100).

Análisis elemental: C₂₂H₂₈O₄Sn (475.0 g·mol⁻¹);
calculado (%): C 55.56, H 5.89, N 0.0 encontrado
(%): C 55.07, H 5.49, N 0.0.



IR: 717.5 (Sn-O), 1174.2 (Sn-O-C), 685.4 (Sn-C), 1492.9 asim-1598.3 sim (CO₂), 2962.4 (C-H_{alifático}) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: 7.57 (d,4H,2H), 7.45 (dd,4H,3H), 8.15 (t,2H,4H), 1.80 (t,4H,1'H), 1.72 (q,4H,2'H), 1.39 (h,4H,3'H), 0.86 (t,6H,4'H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 130.1 (C1), 113.7 (C2), 128.3 (C3), 133.2 (C4), 176.6 (COO), 26.7 (C'1), 26.5 (C'2), 25.5 (C'3), 13.7 (C'4) ppm.

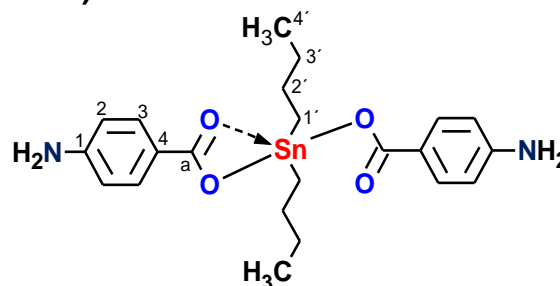
RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -148.8 ppm.

➤ **Dibutilestano (IV) bis(4-aminobenzoico).**

P.F.: 111-116°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 476.1(2), [M-Bu] = 418.1(20), [M-AC] = 454.1(100).

Análisis elemental: C₂₂H₃₀N₂O₄Sn (505 g·mol⁻¹) calculado (%): C 52.22, H 5.94, N 5.54 Encontrado (%): C 51.69, H 5.80, N 5.89.



IR: 718.6 (Sn-O), 1173.3 (Sn-O-C), 642.1 (Sn-C), 1516.5 asim-1624.8 sim (CO₂), 2957.5 (C-H_{alifático}), 3350.8 asim-3450.9 sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: 6.68 (d,4H,2H), 7.97 (d,4H,3H), 1.80 (t,4H,1'H), 1.72 (q,4H,2'H), 1.37 (h,4H,3'H), 0.85 (t,6H,4'H) ppm.

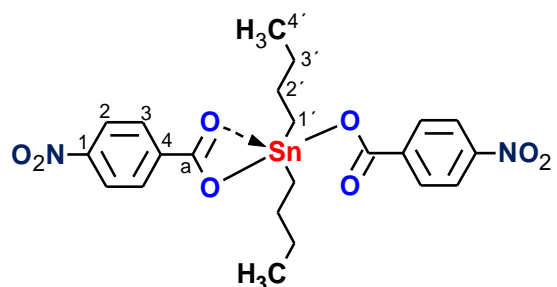
RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 119.4 (C1), 113.1 (C2), 132.6 (C3), 151.1 (C4), 175.0 (COO), 26.8 (C'1), 26.3 (C'2), 25.3 (C'3), 13.5 (C'4) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -158.8 ppm.

➤ **Dibutilestano (IV) bis(4-nitrobenzoico).**

P.F.: +350°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 566.1(<1), [M-Bu] = 507.1(19), [M-AC] = 398.1 (33), [AC+1] = 168 (100).



Análisis elemental: C₂₂H₂₆N₂O₈Sn (565.1 g^{*}mol⁻¹) calculado (%): C 46.71, H 4.95, N 2.57 encontrado (%): C 46.33, H 4.19, N 5.15.

IR: 719.7 (Sn-O), 1162.8 (Sn-O-C), 682.2 (Sn-C), 1579.9 asim-1623.1 sim (CO₂), 2960.0 (C-H_{alifático}), 1344.6 asim-1577.9 sim (NO₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: 8.27 (AB,8H,2H and 3H), 1.85 (t,4H,1'H), 1.71 (q,4H,2'H), 1.40 (h,4H,3'H), 0.88 (t,6H,4'H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 135.8 (C1), 123.7 (C2), 131.0 (C3), 150.1 (C4), 173.7 (COO), 26.6 (C'1), 26.2 (C'2), 25.9 (C'3), 13.5 (C'4) ppm.

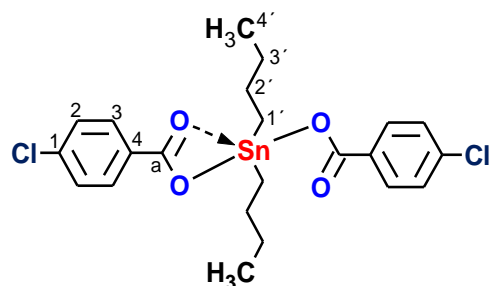
RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -135.0 ppm.

➤ **Dibutilestano (IV) bis(4-clorobenzoico).**

P.F.: 127-132°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 545.0 (2), [M-Bu] = 487.0 (12), [M-AC] = 387.5 (100).

Análisis elemental: C₂₂H₂₆Cl₂O₄Sn (544 g^{*}mol⁻¹) calculado (%): C 48.52, H 4.77, N 0.0 encontrado (%): C 48.82, H 4.53, N 0.0.



IR: 736.4 (Sn-O), 1166.8 (Sn-O-C), 688.1 (Sn-C), 1566.1 asim-1607.3 sim (CO₂), 2957.7 (C-H_{alifático}) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: 7.46 (d,4H,2H), 8.10 (d,4H,3H), 1.83 (t,4H,1'H), 1.74 (q,4H,2'H), 1.43 (h,4H,3'H), 0.95 (t,6H,4'H) ppm.

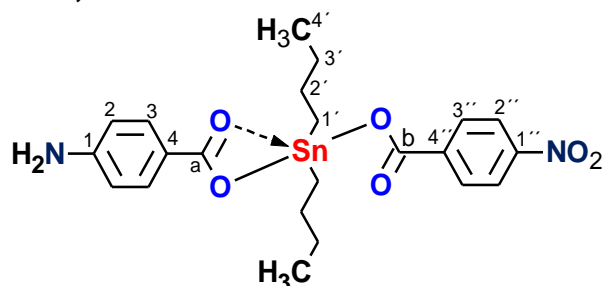
RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: 131.8 (C1), 128.8 (C2), 128.6 (C3), 139.7 (C4), 174.9 (COO), 26.6 (C'1), 26.3 (C'2), 25.5 (C'3), 13.5 (C'4) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (186 MHz, CDCl₃) δ: -144.3 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-aminobenzoico, 4-nitrobenzoico.**

P.F.: 152-157°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 536.17 (2), [M-Bu] = 478.17 (10), [M-AC_a] = 399.17(6), [M-AC_b] = 369.17(100).



Análisis elemental: C₂₂H₂₈N₂O₆Sn (535.1 g*⁻¹mol) calculado (%): C 49.33, H 5.23, N 5.23 encontrado (%): C 48.50, H 5.03, N 5.32.

IR: 720.9 (Sn-O), 1172.4 (Sn-O-C), 682.4 (Sn-C), 1584.7 asim-1624.1 sim (CO₂), 1522.8 asim-1542.8 sim (CO₂), 2958.0(C-H_{alifático}), 3357.8 asim-3487.9 sim (NH₂), 1344.6 asim-1577.4 sim (NO₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 6.66 (d,2H,2_aH), 7.91 (d,2H,3_aH) AC_b 8.25 (AB,4H,2_bH and 3_bH), 1.78 (t,4H,1'H), 1.71 (q,4H,2'H), 1.38 (h,4H,3'H), 0.85 (t,6H,4'H) ppm.

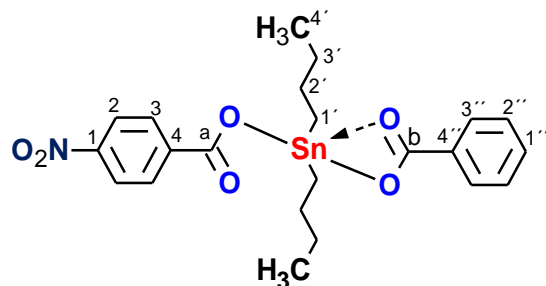
RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: AC_a 119.6 (C1_a), 113.6 (C2_a), 132.5 (C3_a), 151.8 (C4_a), 176.0 (COO_a), AC_b 150.1 (C1_b), 123.6 (C2_b), 131.7 (C2_b), 135.3 (C4_b), 173.7 (COO_b), 26.7 (C'1), 26.4 (C'2), 25.6 (C'3), 13.6 (C'4) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -142.0 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-nitrobenzoico, benzoico.**

P.F.: 152-157°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 521.1 (2), [M-Bu] = 464.1 (5), [M-AC_a] = 399.1 (65), [M-AC_b] = 354 (100).



Análisis elemental: C₂₂H₂₇NO₆Sn (520.1 g*⁻¹mol) cal (%): C 50.76, H 5.19, N 2.69 found (%): C 50.19, H 4.65, N 2.95.

IR: 719.5 (Sn-O), 1132.8 (Sn-O-C), 684.2 (Sn-C), 1583.2 asim-1623.4 sim (CO₂), 1523.0 asim-1602.3 sim (CO₂), 2960.7 (C-H_{alifático}), 1344.6 asim-1577.4 sim (NO₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 8.29 (AB,4H,2_aH and 3_aH) AC_b 7.53 (d,2H,2_bH), 7.48 (dd,2H,3_bH), 8.19 (t,1H,4_bH), 1.84 (t,4H,1'H), 1.73 (q,4H,2'H), 1.41 (h,4H,3'H), 0.88 (t,6H,4'H) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : AC_a 150.4 (C1_a), 123.7(C2_a), 131.9(C3_a), 135.2(C4_a), 173.4(COO_a), AC_b 130.6(C1_b), 128.5(C2_b), 130.3(C2_b), 133.8 (C4_b), 176.2(COO_b), 26.7(C'1), 26.3(C'2), 25.6(C'3), 13.5(C'4) ppm.

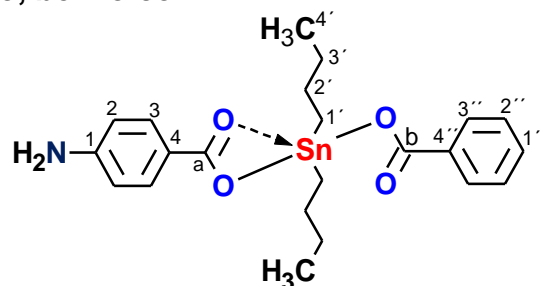
RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -141.5 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-aminobenzoico, benzoico.**

P.F.: 60-65°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): 491 (1%).

Análisis elemental: C₂₂H₂₉NO₄Sn (491.0 g* mol^{-1}) calculado (%): C 53.87, H 5.92, N 2.85 encontrado (%): C 53.16, H 5.44, N 2.70.



IR: 718.6 (Sn-O), 1172.6 (Sn-O-C), 685.9 (Sn-C), 1599.6 asim-1621.8 sim (CO₂), 1511.6 asim-1543.5 sim (CO₂), 2957.0 (C-H_{alifático}). 3357.8 asim-3487.7 sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ AC_a 6.62 (d,2H,2_aH), 7.97 (d,2H,3_aH) AC_b 7.54 (d,2H,2_bH), 7.46 (dd,2H,3_bH), 8.15 (t,1H,4_bH), 1.77 (t,4H,1'H), 1.72 (q,4H,2'H), 1.39 (h,4H,3'H), 0.82 (t,6H,4'H) ppm.

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : AC_a 119.1 (C1_a), 113.4 (C2_a), 132.6(C3_a), 151.4(C4_a), 174.6 (COO_a), AC_b 130.7(C1_b), 128.2(C2_b), 130.6(C2_b), 133.9 (C4_b), 175.4(COO_b), 26.7(C'1), 26.3(C'2), 25.4(C'3), 13.5(C'4) ppm.

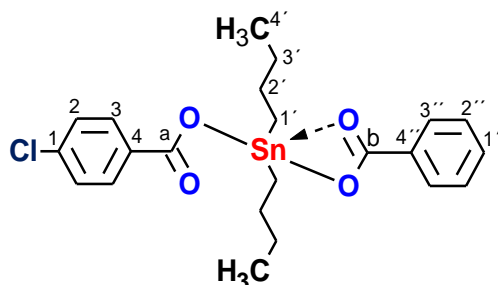
RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -152.3 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-clorobenzoico, benzoico.**

P.F.: 95-100°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 509.6 (2), [M-Bu] = 451.6 (23), [M-AC_a] = 352.1 (100), [M-AC_b] = 387.6 (45).

Análisis elemental: C₂₂H₂₇ClO₄Sn (509.6 g* mol^{-1}) calculado (%): C 51.80, H 5.29, N 0.0 encontrado (%): C 51.26, H 4.96, N 0.0.



IR: 717.4(Sn-O), 1168.7 (Sn-O-C), 680.3 (Sn-C), 1591.7 asim-1678.4 sim (CO₂), 1548.1 asim-1567.1 sim (CO₂), 2957.0 (C-H_{alifático}) cm⁻¹.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : AC_a 8.13 (d,2H,2H_a), 7.41(d,2H,3H_a), AC_b 8.17(d,2H,2H_b), 7.44 (d,2H,3H_b), 7.56(t,1H,4-H), 1.81(t,4H-1'-H), 1.72(q,4H,2'-H), 1.40 (h,4H,3'-H), 0.86 (t,6H,4'-H) ppm.

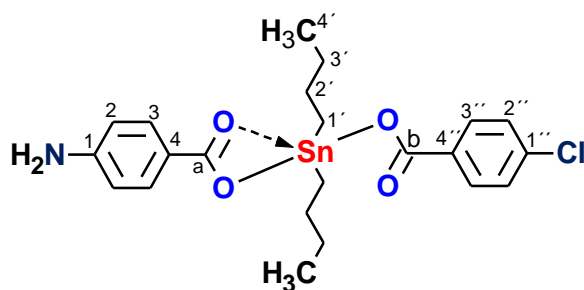
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : 131.4 (C1_a), 128.8 (C2_a), 128.4 (C3_a), 139.6 (C4_a), 175.8 (COO_a), AC_b 130.6 (C1_b), 128.6 (C2_b), 130.7 (C3_b), 133.7 (C4_b), 176.2(COO_b) 26.6(C'1), 26.3(C'2), 25.5(C'3), 13.5(C'4) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -148.1 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-aminobenzoico, 4-clorobenzoico.**

P.F.: 60-65°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1]= 525.6(2), [M-Bu]= 467.6(18), [M-AC_a]= 388.6(65), [M-AC_b]=369.1(100).



Análisis elemental: C₂₂H₂₈ClNO₄Sn (524.6 g·mol⁻¹) calculado (%): C 50.32, H 5.33, N 2.85 encontrado (%): C 49.44, H 4.83, N 2.66.

IR: 703.5(Sn-O), 1171.4(Sn-O-C), 679.1(Sn-C), 1589.7 asim-1607.7 sim (CO₂), 1554.9 asim-1570.6 sim (CO₂), 2956.9(C-H_{alifático}), 3357.8 asim-3487.2 sim (NH₂) cm⁻¹.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298K) δ : AC1 6.63 (d,2H,2H_a), 7.96 (d,3H,3H_a), AC_b 7.49 (d,2H,2H_b), 8.18 (d,2H,3H_b), 1.76 (t,4H,1'H), 1.70 (q,4H,2'H), 1.39 (h,4H,3'H), 0.85 (t,6H,4'H) ppm.

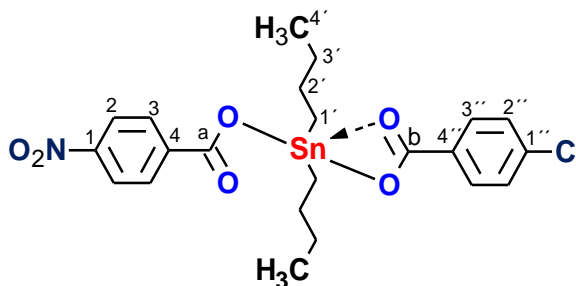
RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz, 298K) δ : AC_a 119.8 (C1_a), 113.7 (C2_a), 132.2(C3_a), 151.8 (C4_a), 176.2 (COO_a), AC_b 131.7 (C1_b), 128.5 (C2_b), 128.7 (C2_b), 139.5 (C4_b), 175.2 (COO_b), 26.6 (C'1), 26.3 (C'2), 25.4 (C'3), 13.5 (C'4) ppm.

RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 186.36 MHz, 298K) δ : -151.4 ppm.

➤ **Dibutilestaño (IV) 4-nitrobenzoico, 4-clorobenzoico.**

P.F.: 137-142°C.

EM (FAB⁺), m/z (%): [M+1] = 545.6(4), [M-Bu] = 487.6(16), [M-AC_a] = 388.1(47), [M-AC_b] = 378.6(100).



Análisis elemental: C₂₂H₂₆ClNO₆Sn (554.6 g·mol⁻¹) calculado (%): C 48.47, H 4.77, N 2.57 encontrado (%): C 47.33, H 4.09, N 2.93.

IR: 719.8(Sn-O), 1166.4(Sn-O-C), 683.7(Sn-C), 1591.1 asim-1604.1 sim (CO₂), 1526.1 asim-1547.4 sim (CO₂), 2957.6 (C-H_{alifático}), 1344.65 asim-1577.4 sim (NO₂) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298K) δ: AC_a 8.27 (AB,4H,2_aH and 3_aH) AC_b 7.44 (d,2H,2_bH), 8.17 (d,2H,3_bH), 1.84 (t,4H,1'H), 1.72 (q,4H,2'H), 1.41 (h,4H,3'H), 0.88 (t,6H,4'H) ppm.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298K) δ: AC_a 131.8 (C1_a), 128.6 (C2_a), 128.9 (C3_a), 139.6 (C4_a), 173.2 (COO_a), AC_b 130.6 (C1_b), 128.5 (C2_b), 130.3 (C2_b), 133 (C4_b), 175.6 (COO_b), 26.6 (C'1), 26.3 (C'2), 25.7 (C'3), 13.5 (C'4) ppm.

RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃, 186.36 MHz, 298K) δ: -135.0 ppm.

IV

SIMPOSIO MEXICANO de QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

COLIMA 15 — 17 ... AGOSTO ... 2018



La RED TEMÁTICA de QUÍMICA SUPRAMOLECULAR
otorga la presente

CONSTANCIA

JUAN CARLOS MARTÍNEZ GARCÍA, JOSÉ ÁNGEL ROJANO MOLINA, RAÚL VILLAMIL


RAMOS, ANA MARÍA ARELI MORALES FUENTES, JORGE ANTONIO GUERRERO ÁLVAREZ


por la presentación del trabajo libre en modalidad CARTEL, titulado:

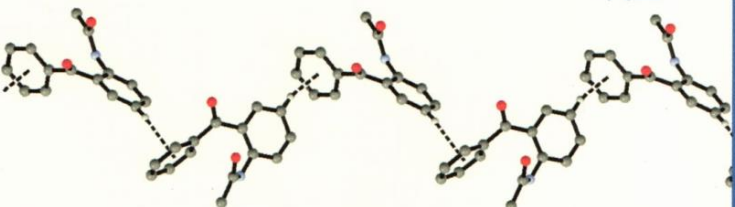
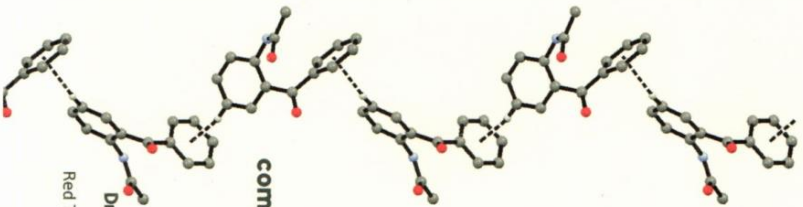
ESTABILIDAD DE DICARBOXILATOS DE ESTAÑO POR RMN 1195Sn

como parte de la actividades del IV SIMPOSIO MEXICANO DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR
realizado del 15 al 17 de agosto de 2018 en la ciudad de Colima, México.


Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin
Responsable técnico
Red Temática de Química Supramolecular


Dr. Francisco Javier Barragán Vázquez
Director
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Colima


Dr. Francisco Javier Martínez Martínez
Coordinador IV-SMOS
Universidad de Colima
CIENCIAS QUÍMICAS I



La Sociedad Mexicana de Resonancia Magnética Nuclear A. C. y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

otorgan la presente

CONSTANCIA



A: Ana Ma. Areli Morales Fuentes, Juan C. Martínez García, José A. Rojano Molina,
Jorge A. Guerrero Álvarez

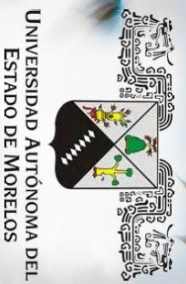
Por la presentación del trabajo “*Caracterización de compuestos de coordinación por RMN 119Sn*”. Lo anterior en el marco de las actividades de la 4ª Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental “*Escuela Internacional de RMN*” celebrado del 6 al 8 de septiembre en el Centro de Negocios Universidad UAEH

Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de septiembre de 2018


Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
Comité Organizador UAEH


Dr. Julia Cassani Hernández
Presidente de la SOMERMN


Dr. Julien Wist
Comité Organizador Internacional



Academia Mexicana de Química Orgánica

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

otorgan la presente

Constancia
a

Juan Carlos Martínez García, Ma. Teresa Cortéz Picasso, Armando Ariza Castolo,
Jorge Antonio Guerrero Álvarez

Por la presentación del cartel

**Análisis del efecto Hammett, cinéticas de reacción y estabilidad en HCl de
carboxilatos de estaño por RMN**

En el marco de la XV Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica
celebrada los días 11 y 12 de abril de 2019 en la ciudad de Cuernavaca, Mor.

Dra. Ma. Guadalupe Hernández Linares
Presidente de la AMQO

Dr. Ivan Omar Romero Estudillo
Comité Organizador Local

