



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas**

**Centro de Investigaciones Químicas**

**“Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño  
derivados de aminas secundarias sustituidas”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

**Q.I. CÉSAR SANTIAGO BELLO BARRIOS**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez**

**CUERNAVACA, MORELOS.**

**Julio, 2018.**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas**

**Centro de Investigaciones Químicas**

**“Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño  
derivados de aminas secundarias sustituidas”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

**Q.I. CÉSAR SANTIAGO BELLO BARRIOS**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez**

JURADO REVISOR

**Dr. Víctor Barba López**

**Dr. Felipe Medrano Valenzuela**

**Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado**

**Dra. Elia Marcela López Cardoso**

**CUERNAVACA, MORELOS.**

**Julio, 2018.**



Esta tesis de investigación se realizó en el laboratorio número 311 del Centro de Investigaciones Químicas, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos bajo la dirección y asesoría del Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez. Este trabajo se efectuó con el apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del proyecto del Cuerpo Académico de Química Inorgánica y Supramolecular CB-2010/158098 y beca del PNPB con número de becario 596216. Además, se agradece a la Red Temática de Química Supramolecular.

Este trabajo de investigación fue presentado en el siguiente congreso nacional:

**César Santiago Bello Barrios**, Ana Ma. Morales Fuentes, Raúl Villamil Ramos, Felipe Medrano Valenzuela, Carolina Godoy Alcántar, Jorge A. Guerrero Álvarez. *“DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO HEXACOORDINADOS: ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD RELATIVA DE MACROCICLOS EN MEDIO ÁCIDO”*. En modalidad cartel. Actividad realizada dentro de los festejos por los 60 años de la facultad de ciencias químicas de la universidad Veracruzana. Octubre de 2016 Orizaba, Veracruz, México

Presentación en colaboración:

**Ana Ma. Morales Fuentes**, César Santiago Bello Barrios, Perla Román Bravo, Raúl Villamil Ramos, Diana G. Vargas Pineda, Jorge a. Guerrero Álvarez. *“ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO PENTACOORDINADOS POR RMN  $^1\text{H}$  Y  $^{119}\text{Sn}$ ”*. Octubre de 2016 en San Carlos, Nuevo Guaymas, Sonora, México.

**El jurado revisor de Tesis quedó conformado de la siguiente manera:**

<b>JURADO</b>	<b>NOMBRE</b>	<b>ADSCRIPCIÓN</b>	<b>LÍNEA DE INVESTIGACIÓN</b>
<b>Presidente</b>	Dr. Víctor Barba López	CIQ-UAEM	Química Inorgánica
<b>Secretario</b>	Dr. Felipe Medrano Valenzuela	CIQ-UAEM	Química Analítica
<b>Vocal</b>	Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado	UAM-Cuajimalpa	Fisicoquímica
<b>Suplente</b>	Dra. Elia Marcela López Cardoso	CIQ-UAEM	Química Inorgánica
<b>Suplente</b>	Dr. Jorge A. Guerrero Álvarez	CIQ-UAEM	RMN



**DR. RAMÓN GONZALEZ GARCÍA-CONDE  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS  
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Análisis de la estabilidad de ditiocarbamatos de estaño derivados de aminas secundarias sustituidas" que presenta el alumno César Santiago Bello Barrios (5620160201) para obtener el título de **Maestría en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Felipe Madrano Valenzuela CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado UAM-Cuajimalpa	Aprobado	
Dra. Elia Marcela López Cardoso CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ-UAEM	Aprobado	

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A Dios:**

Por ser mi guía y por haberme brindado las condiciones necesarias para realizar mi objetivo.

### **A mi madre:**

Por haberme dado sus mejores consejos y ayudado a guardar cordura cuando más la necesitaba, por su apoyo incondicional, educación y aprendizaje personal.

### **A mi padre:**

Quien me ha enseñado cosas inesperadas en mi formación personal y sus bendiciones.

### **A mis hermanos:**

Armando, Yadi, Alma, Vero y Mari quienes me han acompañado en el transcurso de mi vida.

### **A mis sobrinos:**

Axel, Yahel e Iker.

### **A la Chapis:**

A Isis Ventura Salazar por sus consejos, paciencia y motivación, ella es el motor que me permitió concluir un objetivo profesional más en mi vida.

### **A mis compañeros:**

Al laboratorio 311, Anita, Juan Carlos y Ángel.

### **A mi director de tesis:**

Dr. Jorge Antonio Guerreo Álvarez por brindarme las condiciones necesarias para poder desarrollar mi trabajo de investigación.

### **A los técnicos y área administrativa del CIQ.**

## **DEDICATORIAS**

Este trabajo está dedicado especialmente a mi hijo Santiago Yohanán quien es mi adoración y razón de motivación todos y cada uno de los días.

A mi madre y mi familia.

## ÍNDICE

Índice de Figuras .....	I
Índice de Tablas .....	II
Lista de abreviaturas.....	IV
Resumen.....	V
Abstract.....	VII
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Efectos de los DTC's sobre la salud</i> .....	1
1.2. <i>La importancia de los ligantes DTC en la formación de estructuras macrocíclicas</i> .....	3
1.3. <i>Contribución del proyecto de tesis</i> .....	4
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>7</b>
2.1. <i>Química general de los DTC's</i> .....	7
2.2. <i>Los DTC's como moléculas receptoras</i> .....	9
2.3. <i>Variedades de compuestos de DTC</i> .....	10
2.4. <i>Descomposición general de las sales de DTC</i> .....	12
2.4.1. <i>Descomposición en medio ácido de los alquil DTC's</i> .....	13
2.4.2. <i>Descomposición en medio ácido de los DTC's cíclicos</i> .....	14
<b>3. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>15</b>
<b>4. HIPÓTESIS.....</b>	<b>16</b>
<b>5. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
5.1. <i>Objetivo general</i> .....	18
5.2. <i>Objetivos particulares</i> .....	18
<b>6. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL GENERAL DE AMINAS SINTETIZADAS .....</b>	<b>20</b>
6.1. <i>Espectrometría de masas</i> .....	20
6.2. <i>Espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H</i> .....	22
<b>7. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL GENERAL DE LOS MACROCICLOS DE DTC .....</b>	<b>25</b>
7.1. <i>Espectrometría de masas de los DTC</i> .....	25
7.2. <i>Espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H y <sup>119</sup>Sn de los macrocíclicos de DTC</i> .....	30
7.3. <i>Espectroscopía RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn del DTC derivado de la monoamina sustituida</i> .....	34
<b>8. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE DTC EN MEDIO ÁCIDO .....</b>	<b>35</b>
8.1. <i>DTC's derivados de la monoamina sustituida</i> .....	36



8.2.	<i>Macrociclos de DTC con cadena alquílica en el grupo espaciador</i>	44
8.3.	<i>Macrociclos de DTC con un átomo de nitrógeno central en el grupo espaciador</i>	50
8.4.	<i>Análisis por UV-vis</i>	57
8.5.	<i>Difracción de rayos X</i>	61
<b>9.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>10.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
10.1.	<i>Instrumentación</i>	69
10.2.	<i>Reactivos</i>	70
10.3.	<i>Síntesis y preparación de aminas</i>	71
10.3.1.	<i>Síntesis general de aminas</i>	71
10.3.2.	<i>Procedimiento general de síntesis de aminas secundarias</i>	71
10.4.	<i>Extracción de las aminas</i>	72
10.5.	<i>Síntesis general de DTC's de estaño a partir de aminas secundarias</i>	74
10.5.1.	<i>Procedimiento general para el método de síntesis de DTC derivados de estaño.</i>	74
<b>11.</b>	<b>ANEXOS</b>	¡Error! Marcador no definido.
11.1.	<i>N'-biciclo [2.2.1]hept-2-il-N-[3-(biciclo[2.2.1]hept-2-ilamino) propil]-N-metilpropano-1,3-diamina</i>	A
11.2.	<i>N'ciclohexil-N-[3-(ciclohexilamino)propil]-N-metilpropano-1,3-diamina</i>	A
11.3.	<i>N'-bencil-N-[3-(bencilamino)propil]-N-metilpropano-1,3-diamina</i>	B
11.4.	<i>N,N'-dibiciclo[2.2.1]hept-2-ilbutano-1,4-diamina</i>	B
11.5.	<i>N,N'-díciclohexilbutano-1,4-diamina</i>	C
11.6.	<i>N,N'-dibencilbutano-1,4-diamina</i>	C
11.7.	<i>N-bencil-1-fenilmetilamina dibencilamina</i>	D
11.8.	<i>DTC-A1-Me</i>	E
11.9.	<i>DTC-A2-Me</i>	F
11.10.	<i>DTC-A3-Me</i>	G
11.11.	<i>DTC-AM1-Me</i>	H
11.12.	<i>DTC-AM2-Me</i>	I
11.13.	<i>DTC-AM3-Me</i>	J

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Selección análoga de la 1-tio- $\beta$ -D-glucosa, por medio de los DTC's. ....	1
<b>Figura 2.</b> Sistemas de DTC's unidos a sistemas de grupo glicol.....	2
<b>Figura 3.</b> Estructura de un macrociclo derivado de diorganoestaño. ....	4
<b>Figura 4.</b> Esquema general de los macrociclos de DTC's sintetizados con un átomo de nitrógeno central.....	5
<b>Figura 5.</b> Esquema general de DTC's de la mono amina más sencilla. ....	5
<b>Figura 6.</b> Estructura general de un DTC donde el grupo R1 y R2 pueden ser variados.....	7
<b>Figura 7.</b> a) Síntesis de macrociclos de Zinc y b) estructuras macrocíclicas obtenidas. ....	8
<b>Figura 8.</b> Receptores moleculares de complejos hexacíclicos de zinc que muestran selectividad por el tamaño para la inclusión de huéspedes ditópicos neutros. ....	9
<b>Figura 9.</b> Estructura macrocíclicas obtenidas de bis-ditiocarbamatos con diorganoestaños. ....	10
<b>Figura 10.</b> Síntesis de un DTC con un centro metálico de níquel. ....	11
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de descomposición del grupo funcional DTC según Hulanick. ....	12
<b>Figura 12.</b> Esquema propuesto de descomposición del grupo de Joris. ....	12
<b>Figura 13.</b> Esquema de la formación del intermedio zwitteriónico SH <sup>±</sup> .....	13
<b>Figura 14.</b> Mecanismo de la descomposición ácida de la DTC-piperidina. ....	14
<b>Figura 15.</b> Estructura de un DTC donde $\Delta$ se asigna para describir los sustituyentes en la periferia y O describe que el DTC contiene un átomo de nitrógeno central. ....	16
<b>Figura 16.</b> Estructura de un DTC en donde no contiene un átomo de nitrógeno central.....	17
<b>Figura 17.</b> Estructura de un DTC que contiene una monoamina más sencilla. ....	17
<b>Figura 18.</b> Esquema de estructuras de DTC sintetizados en este trabajo. ....	18
<b>Figura 19.</b> Espectro de masas en modalidad FAB <sup>+</sup> del compuesto A3. ....	21
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz del compuesto A3. ....	22
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz, para el compuesto A3. ....	23
<b>Figura 22.</b> Espectro de masas en modalidad ESI <sup>+</sup> de DTC-A2-Me. ....	26
<b>Figura 23.</b> Expansión del espectro de masas en modalidad ESI <sup>+</sup> del compuesto DTC-A2-Me en alta resolución. ....	26
<b>Figura 24.</b> Comparación de distribuciones isotópicas del compuesto DTC-A2-Me.....	27
<b>Figura 25.</b> A) Distribución isotópica de la mitad de una molécula del compuesto DTC-A3-Me calculado por "chemcalc".....	28
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C del compuesto DTC-A3-Me. ....	31
<b>Figura 27.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H, 200 MHz en CDCl <sub>3</sub> del compuesto DTC-A3-Me. ....	32
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN <sup>119</sup> Sn del compuesto DTC-A3-Me.....	33
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del compuesto DTC-DiBa-Me. ....	34
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN <sup>119</sup> Sn del compuesto DTC-DiBA-Me.....	34
<b>Figura 31.</b> Serie de RMN <sup>1</sup> H de estabilidad en medio ácido de DTC-DiBA-Me. ....	37
<b>Figura 32.</b> Estructuras propuestas del compuesto DTC-DiBA-Me en medio ácido y KOH. ....	39
<b>Figura 33.</b> Fragmento cristalográfico de una estructura de un DTC hexacoordinado. ....	40
<b>Figura 34.</b> Serie de RMN <sup>119</sup> Sn de estabilidad en medio ácido de DTC-DiBA-Me.....	43
<b>Figura 35.</b> Esquema del compuesto DTC-AM3-Me en ácido.....	45
<b>Figura 36.</b> Serie de RMN <sup>1</sup> H de estabilidad en medio ácido de DTC-AM3-Me.....	46
<b>Figura 37.</b> Serie de RMN <sup>119</sup> Sn de DTC-1,4-DiBA-Me.....	49
<b>Figura 38.</b> Estructuras en equilibrio del DTC-A1-Me en medio ácido. ....	51
<b>Figura 39.</b> Serie de RMN <sup>1</sup> H de estabilidad en medio ácido de DTC-A1-Me. ....	52
<b>Figura 40.</b> Serie de RMN <sup>119</sup> Sn de estabilidad en medio ácido de DTC-AM3-Me.....	55
<b>Figura 41.</b> Linealidad del complejo DTC-A1-Me en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 42.</b> Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-DiBA-Me.....	59
<b>Figura 43.</b> Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-1,4-Am1-Me.....	60
<b>Figura 44.</b> Espectro de UV-vis del compuesto DTC-BC-Me.....	61

<b>Figura 45.</b> Estructura cristalina del compuesto DTC-DiBA-Me.....	62
<b>Figura 46.</b> Estructuras cristalinas formadas por dímeros de DTC-DiBA-Me. ....	62
<b>Figura 47.</b> Estructura cristalina del compuesto DTC-DiBA-Bu obtenida por difracción de rayos X. ....	64
<b>Figura 48.</b> Síntesis de aminas secundarias con un átomo de nitrógeno central. ....	71
<b>Figura 49.</b> Síntesis de ditiocarbamatos de estaño a partir de aminas secundarias (AM1, AM2 Y AM3). ....	74

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Datos de espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> de las aminas sustituidas sintetizadas. ....	22
<b>Tabla 2.</b> Comparación y resumen de desplazamientos químicos de A1, A2 y A3. (m: multiplete, d: doblete, t: triplete, s: singulete, q: quinteto).....	24
<b>Tabla 3.</b> Isótopos naturales de <sup>119</sup> Sn.....	28
<b>Tabla 4.</b> Fragmentos más característicos de los compuestos de DTC sintetizados por la modalidad FAB <sup>+</sup> . ....	30
<b>Tabla 5.</b> Desplazamientos químicos de RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C y <sup>119</sup> Sn de los compuestos sintetizados.....	33
<b>Tabla 6.</b> Desplazamientos de RMN <sup>119</sup> Sn de los DTC's sintetizados.....	35
<b>Tabla 7.</b> Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Me con HCl.....	41
<b>Tabla 8.</b> Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Bu con HCl. ....	41
<b>Tabla 9.</b> Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Ph con HCl.....	41
<b>Tabla 10.</b> Longitud de onda, coeficiente de extinción molar y tipo de transición del espectro de UV-Vis del complejo DTC-DiBA-Me. ....	58
<b>Tabla 11.</b> Datos obtenidos por difracción de rayos X de la estructura DTC-DiBA-Me.....	63
<b>Tabla 12.</b> Datos obtenidos por difracción de rayos X de la estructura DTC-DiBA-Bu. ....	65
<b>Tabla 13.</b> Tabla de reactivos con códigos comerciales. ....	70
<b>Tabla 14.</b> Resumen general de cálculos estequiométricos usadas en la síntesis de aminas.....	73
<b>Tabla 15.</b> Cálculos estequiométricos para la síntesis de DTC's. ....	77

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
<b>Bu</b>	Butil
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>COSY</b>	Espectroscopía de correlación
<b>DiBA</b>	Dibencil amina
<b>DTC's</b>	Ditiocarbamatos
<b>ESI<sup>+</sup></b>	Ionización por electrospray
<b>FAB<sup>+</sup></b>	Bombardeo de átomos acelerados
<b>g</b>	Gramo
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>HETCOR</b>	Correlación heteronuclear
<b>Hz</b>	Hertz
<b>KCl</b>	Cloruro de potasio
<b>KOH</b>	Hidróxido de potasio
<b>m<sup>3</sup></b>	Metro cúbico
<b>Me</b>	Metil
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>mg</b>	Miligramo
<b>MHz</b>	Mega hertz
<b>mL</b>	Mililitro
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>Ph</b>	Fenil
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>RMN <sup>119</sup>Sn</b>	Resonancia magnética nuclear de estaño
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
<b>RMN <sup>2</sup>D</b>	Resonancia magnética nuclear de dos dimensiones
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta visible

## RESUMEN

Los ditiocarbamatos (DTC's) son uno de los grupos de ligantes más utilizados para la formación de complejos con casi todos los iones metálicos,<sup>1</sup> es por esto por lo que han atraído la atención de muchos científicos debido a las propiedades químicas que estos poseen.

Los ditiocarbamatos se han utilizado como precursores de sulfuros metálicos<sup>2</sup> y tienen un gran uso tanto en la química inorgánica y en la biología. Por la importancia de estos compuestos en diferentes aplicaciones se ha considerado determinar la estabilidad en medio ácido.

Hasta el momento no se han encontrado reportes sobre el estudio de la estabilidad en medio ácido de DTC's hexacoordinados. En el presente trabajo se determinó la estabilidad de compuestos de bis-ditiocarbamatos hexacoordinados en medio ácido (HCl).

En primera instancia se sintetizaron y se caracterizaron las correspondientes aminas secundarias. Una vez determinada la pureza, se procedió a la formación de los DTC's, haciendo reaccionar las aminas secundarias con hidróxido de potasio, disulfuro de carbono y dicloruro dimetil estaño para obtener los correspondientes bis-DTC's. Tanto las aminas y DTC de estaño fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas como: Infrarrojo, espectrometría de masas, RMN, UV-vis y por difracción de rayos X de monocristal en algunos casos.

Los tres sistemas diferentes de DTC's hexacoordinados fueron titulados con ácido clorhídrico, adicionando cantidades equimolares de ácido y exceso, el análisis se llevó a cabo por RMN de <sup>119</sup>Sn y <sup>1</sup>H y UV-vis principalmente.

---

<sup>1</sup> D. Cardell, G. Hogarth, S. Faulkner; *Inorganic Chemistry* (2006) 359, 1321-1324.

<sup>2</sup> Jyotsna C, Subrato B., Nethaji M. *Inorganic Chemistry Communications* (2008) 11, 720-722.

Durante el proceso del estudio de la estabilidad en medio ácido, se demostró que los ditiocarbamatos hexacoordinados sintetizados se descomponen a sistemas pentacoordinados y estos son reversibles al agregarle los mismos equivalentes de un compuesto básico (KOH), respecto al ácido.

## ABSTRACT

The dithiocarbamates (DTC's) are one of the most used groups of binders for the formation of complexes with almost all the metal ions<sup>3</sup>, that is why they have attracted the attention of many scientists because of the high chemical properties that these possess.

Dithiocarbamates have been used as precursors of metal sulphides<sup>4</sup> and have a great use in both inorganic and biological chemistry. Due to the importance of these compounds in different applications it has been considered that it is of great interest to determine the stability variables of these compounds in acid medium.

So far, no reports have been found on the study of the stability in acid medium of DTC's hexacoordinated. In this study, the stability of bis-dithiocarbamates hexacoordinated compounds in acid medium (HCl) was determined.

In the first instance, the corresponding secondary amines were synthesized and characterized. Once the purity was determined, we proceeded to the formation of the DTC's, causing the secondary amines to react with potassium hydroxide, carbon disulfide and dichloride dimethyl stannous to obtain the corresponding bis-DTC's. Both amines and tin DTC were characterized by various analytical techniques such as: infrared, mass spectrometry, NMR, UV-vis and X-ray diffraction of monocrystal in some cases.

The three different hexacoordinated DTC systems were titrated with hydrochloric acid, adding equimolar amounts of acid and excess, the analysis was carried out by <sup>119</sup>Sn NMR, <sup>1</sup>H and UV-vis mainly.

During the process of the study of the stability in acid medium, it was shown that the synthesized hexacoordinated dithiocarbamates decompose to pentacoordinated systems and these are reversible by adding the same equivalents of a basic compound (KOH), regarding acid.

---

<sup>3</sup> D. Cardell, G. Hogarth, S. Faulkner; *Inorganic Chemistry* (2006) 359, 1321-1324.

<sup>4</sup> Jyotsna C, Subrato B., Nethaji M. *Inorganic Chemistry Communications* (2008) 11, 720-722.



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Efectos de los DTC's sobre la salud

La química de los DTC's se conoce desde mediados del siglo XX, los investigadores han desarrollado nuevos métodos para modificar y mejorar las propiedades de estos compuestos, ya que al ser expuestos a diferentes entornos químicos como en un medio ácido este se descompone.<sup>5</sup>

Los DTC's pueden estar unidos a estructuras que son vitales para la mayoría de los seres vivos y estos son de gran utilidad para su crecimiento y fertilidad. Por ejemplo, se han evaluado sistemas glicol-DTC como donadores en oligosacáridos (Figura 1 y 2). Estos compuestos se llevan a cabo por diversos mecanismos químicos dentro del cuerpo humano.<sup>6</sup>

Es por ello que los DTC's se han utilizado en la producción de medicamentos, geles antibacteriales, en el tratamiento de enfermedades tumorales; contra líneas celulares de leucemia<sup>7</sup> debido a sus interacciones no covalentes con los constituyentes celulares, así como en tratamientos para prevenir y tratar el SIDA.

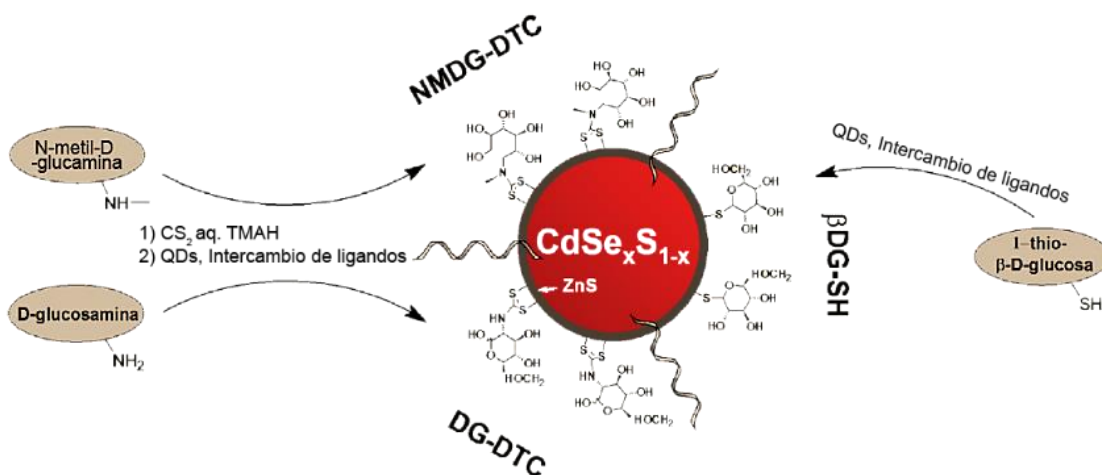


Figura 1. Selección análoga de la 1-tio-  $\beta$ -D-glucosa, por medio de los DTC's.

<sup>5</sup> Courtney M. D., Isabella K. B., Samantha L. P., Thomas R. S., Brian L. S., Polyhedron (2014)75, 110–117.

<sup>6</sup> Panuwat Padungros, Laura Alberch, Alexander Wei. J. Organometallic. Chemistry. (2014), 79, 2611–2624.

<sup>7</sup> Tiekink, E. R. Applied Organometallic Chemistry (2008) 22(9), 533-550.

Los compuestos de DTC's contienen un grupo de disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) que es altamente tóxico. Este grupo unido a otras estructuras biológicas forma una toxina que causa efectos negativos en la salud,<sup>8</sup> sobre todo en el sistema nervioso central, sistema nervioso periférico, sistema cardiovascular, así como sistemas reproductores masculino y femenino.

Los estudios revelan que los efectos ocasionados por el CS<sub>2</sub> son totalmente reversibles, sin embargo, este compuesto requiere de más tiempo para ser eliminado del cuerpo humano. Se reporta que en concentraciones de 31 mg/m<sup>3</sup> en contacto con la piel humana, se tiene una recuperación exitosa después de 15 años. Por otra parte, hasta el momento, no se han reportado eventos de contaminación en el ambiente, ya que el CS<sub>2</sub> en la naturaleza se degrada fácilmente por la biodegradación de la mayoría de las plantas. En los mantos acuíferos se han encontrado concentraciones mínimas ya que este compuesto es sumamente volátil.

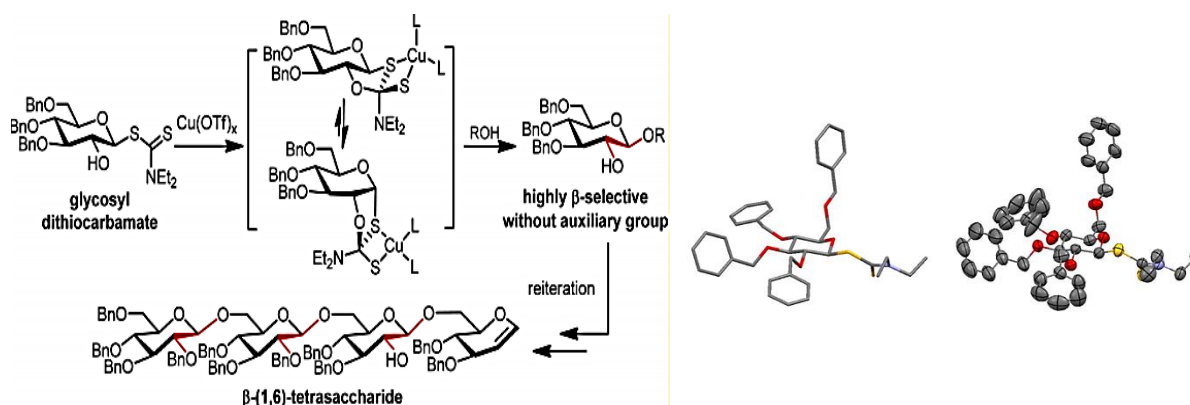


Figura 2. Sistemas de DTC's unidos a sistemas de grupo glicol.

<sup>8</sup> O.H.J. Szolar. *Analytic Chemistry* (2007) 582, 191–200.

### 1.2. La importancia de los ligantes DTC en la formación de estructuras macrocíclicas

En las últimas décadas, se han generado ligantes de DTC's metal-orgánicos que poseen diversas propiedades estéricas y electrónicas, algunas de estas estructuras contienen átomos de nitrógeno y oxígeno que actúan como donadores al estar coordinados a un metal.<sup>9</sup> Estos ligantes han servido para la síntesis de una gran variedad de macrociclos en forma de cajas moleculares.

Por ejemplo, el grupo de Beer y Tiekink han publicado en sus trabajos arreglos basados en DTC's, los cuales contienen átomos de nitrógeno y oxígeno.<sup>10</sup> Los ligantes utilizados están funcionalizados estructuralmente y han dado lugar a una gran cantidad de diversos complejos utilizando estos ligantes.

Los ligantes reportados están conformados por diferentes anillos aromáticos (*Figura 3*), estos proveen rigidez conformacional en el macrociclo y por lo tanto mayor estabilidad. Algunos ejemplos son: m-xileno, naftaleno, m-bifenilo, p-bifenilo e hidroquinona.

El grupo de investigación de Höpfl ha publicado un macrociclo derivado de estaño trinuclear, donde los estaños están sustituidos por grupos butilos.<sup>11</sup>

---

<sup>9</sup> J-M. Lehn; *Angewante Chemie International Edition* (1988), 27, 89-112

<sup>10</sup> P. D. Beer, N. Berry, M. G. B. Drew, O. D. Fox, M. E. Padilla-Tosta, S. Patell; *Chemistry Communication.*, (2001), 199-200

<sup>11</sup> I.H. Ahuactzi, J. C. Huerta, H. Tlahuext, V. Barba, J. G. Álvarez, H. Hopfl. *Crystal Growth Design* (2015) 15, 829-847.

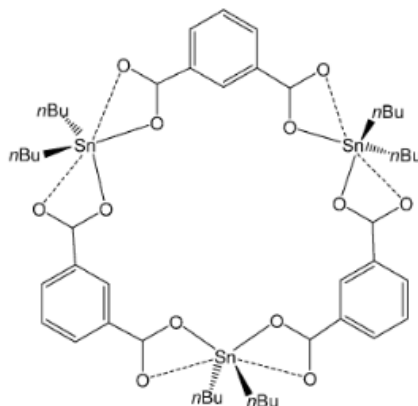


Figura 3. Estructura de un macrociclo derivado de diorganoestaño.

Una característica importante de los ligantes, es que las cadenas espaciadoras se pueden reestructurar con diferentes grupos funcionales. Estas cadenas a su vez controlan las dimensiones de la cavidad de los complejos cíclicos.

Se ha determinado que los grupos espaciadores de los ligantes son la clave importante de los complejos macrocíclicos,<sup>12</sup> ya que de estos dependen muchas propiedades electrónicas y conformacionales.

### 1.3. Contribución del proyecto de tesis

El proceso de descomposición de los DTC's para el uso de estudios biológicos u otros campos es de gran importancia. Los DTC's son inestables frente a un medio ácido especialmente los compuestos hexacoordinados. Esta tesis de investigación contribuye al estudio de la estabilidad en medio ácido de diferentes DTC's hexacoordinados.

Las entidades químicas presentadas en este trabajo son principalmente sistemas macrocíclicos. Estas estructuras presentan un átomo de nitrógeno central en la cadena espaciadora (*Figura 4*). Otras estructuras similares presentan solo una cadena alquílica como grupo espaciador.

<sup>12</sup> P. D. Beer, N. Berry, M. G. B. Drew, O. D. Fox, M. E. Padilla-Tosta, S. Patell; *Chemistry Communication* (2001) 199-200.

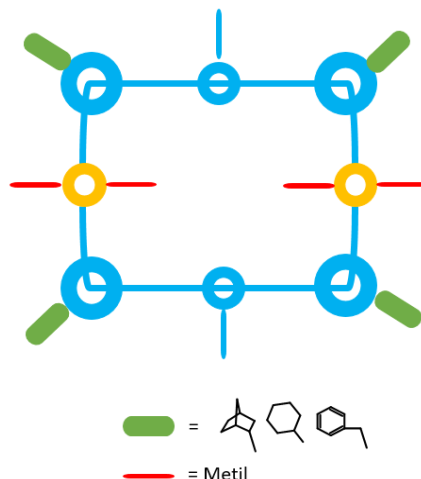


Figura 4. Esquema general de los macrociclos de DTC's sintetizados con un átomo de nitrógeno central.

En las estructuras macrocíclicas se variaron los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno laterales (norcamfor, ciclohexil y bencil) para verificar si estos sustituyentes rígidos aumentan la estabilidad de los compuestos al estar en un medio ácido.

Debido a la complejidad estructural y a las conformaciones estereoquímicas que estos macrociclos optan, se decidió obtener otros DTC's derivados de una monoamina más simple (Figura 5). Estos DTC's ayudaron en gran medida a determinar las especies asociadas a la descomposición en medio ácido de los macrociclos.

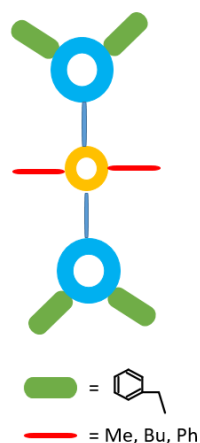


Figura 5. Esquema general de DTC's de la monoamina más sencilla.

Es importante señalar que los derivados de diorganoestaño para estos compuestos de DTC son de gran importancia. Las propiedades químicas y la capacidad de adquirir diversas geometrías, así como su acidez de Lewis permite aumentar su número de coordinación, además, son fáciles de elucidar mediante diversas técnicas espectroscópicas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Química general de los DTC's

En los últimos años se ha reportado el uso de los ditiocarbamatos como reactivos analíticos muy importantes. Como bien se sabe, estos compuestos poseen diversas propiedades que pueden ser capaces de formar complejos con muchos iones metálicos.<sup>13</sup>

Los DTC's pueden presentar diversas propiedades y formas estructurales si están unidos a otros arreglos orgánicos e inorgánicos. Los DTC's se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones, desde la agricultura hasta la medicina.<sup>14</sup> La fórmula general de los DTC's es  $R_1R_2NCS_2$  (Figura 6).

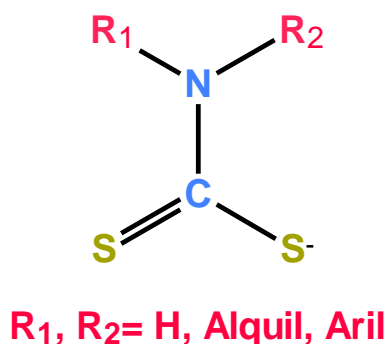


Figura 6. Estructura general de un DTC donde el grupo  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser variados.

El método general para la síntesis de complejos mononucleares o dinucleares de ditiocarbamatos se lleva a cabo utilizando principalmente diaminas secundarias, disulfuro de carbono y una base, posteriormente se le agrega el metal y se obtienen los complejos macrocíclicos.<sup>15</sup>

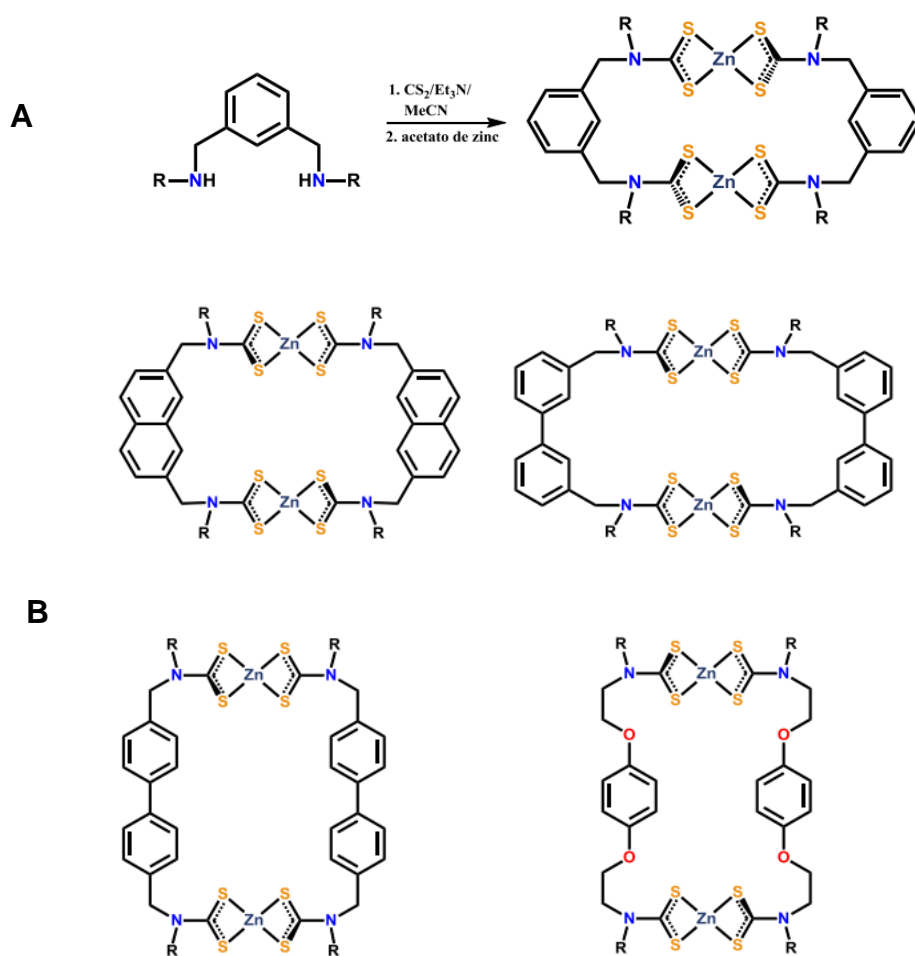
<sup>13</sup> D. J. Halls. *Mikrochimica Acta* (1969) 62-77.

<sup>14</sup> K-H. Yiah, G-H. Lee, S-L. Huang, Y. Wang; *J. Organometallic Chemistry* (2003), 665, 114-121.

<sup>15</sup> K. Müller-Dethlefs, P. Hobza; *Chemical Review* (2000), 100, 143-167.

Muchos grupos de investigación de diversos lugares se han enfocado en hacer gran variedad de complejos de DTC's. Esto ha llevado a que la química general de los DTC's se encamine a un mundo de variedades y propiedades en este tipo de compuestos.

Beer sintetizó ditiocarbamatos a partir de acetato de zinc formando complejos macrocíclicos (*Figura 7a*) para usarlos como receptores de moléculas neutras, variando la longitud de los ligantes para obtener macrociclos con cavidades de tamaños diferentes (*Figura 7b*).



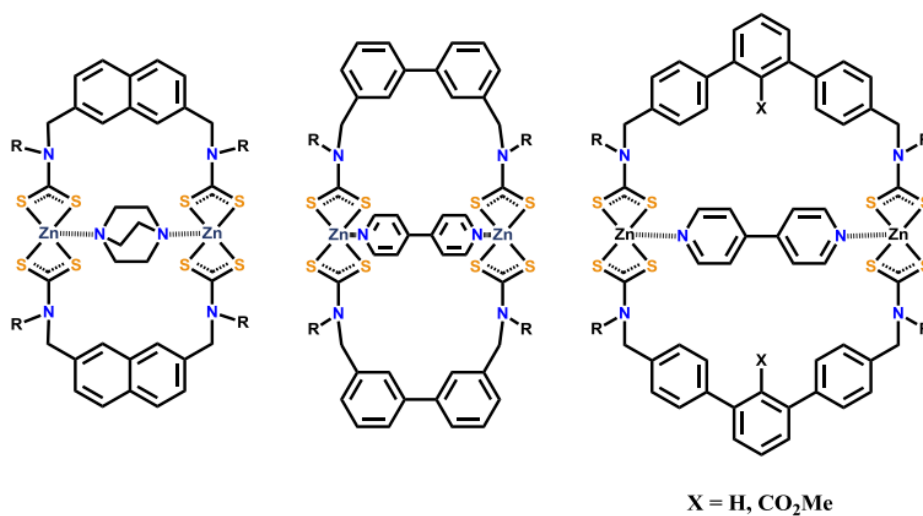
*Figura 7. A) Síntesis de macrociclos de Zinc y B) estructuras macrocíclicas obtenidas.*



## 2.2. Los DTC's como moléculas receptoras

Una de las propiedades más importantes de estos macrociclos, es la habilidad para elegir especies huésped neutras ditópicas (*Figura 8*).<sup>16</sup> Los huéspedes ditópicos interactúan fuertemente dentro de la cavidad del complejo dinuclear. El naftaleno es un ejemplo que se puede coordinar a los dos centros metálicos en el sistema.<sup>17</sup>

Cuando se utiliza el huésped 4,4'-bipiridina, la interacción es por fuera del macrociclo y además es mucho más débil.<sup>18</sup> Cuando se incrementa el tamaño de la cavidad, la selectividad cambia, en estos casos, la 4,4'-bipiridina puede coordinarse con mayor fuerza a los centros metálicos deficientes de electrones en el complejo desde dentro de la cavidad.<sup>19</sup>



*Figura 8. Receptores moleculares de complejos hexacíclicos de zinc que muestran selectividad por el tamaño para la inclusión de huéspedes ditópicos neutros.*

<sup>16</sup> D. K. Kenneth; *Inorganic Chemistry* (2005) 53 458-466.

<sup>17</sup> K. Uemura, Y. Yamasaki, Y. Komagawa, K. Tanaka, H. Kita; *Angewante Chemie International Edition* (2007), 46, 6662-6665.

<sup>18</sup> J. P. Sauvage; *Ac. Chemical Research* (1998) 31, 611-619.

<sup>19</sup> J. Rebek; *Chemical Research* (1999) 32, 278-286.

La arquitectura y propiedades de los compuestos obtenidos con DTC's es modulada por las propiedades del nuevo ion metálico y del ligante. Se puede decir que el estudio sobre las posibles aplicaciones de macrociclos, cápsulas o polímeros se basa en la incorporación de grupos funcionales capaces de interactuar con los sustratos a través de interacciones como puentes de hidrógeno, ión-ión, ión-dipolo, dipolo-dipolo,  $\pi$ - $\pi$  y catión- $\pi$  (Figura 9).

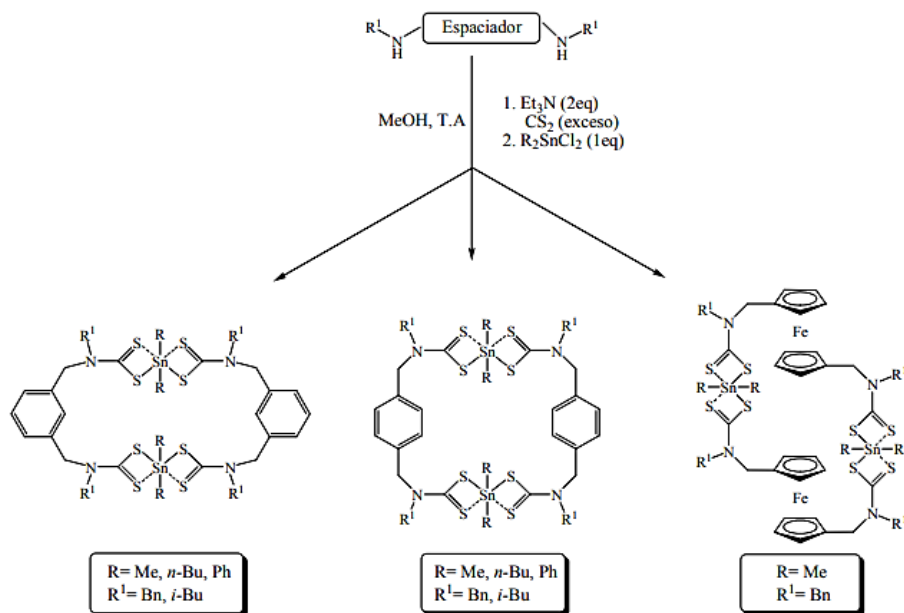


Figura 9. Estructura macrocíclicas obtenidas de bis-ditiocarbamatos con diorganoestaños.

### 2.3. Variedades de compuestos de DTC's

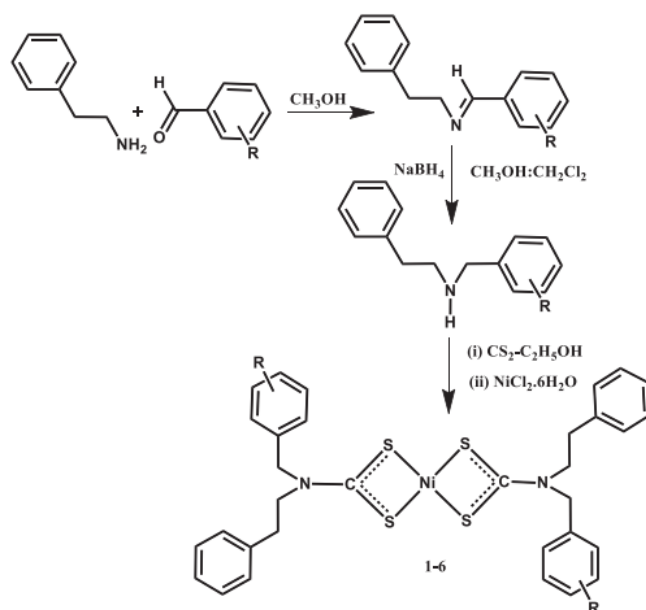
La importancia de la química de coordinación ha llevado a los pioneros de la ciencia a diseñar e innovar nuevos compuestos metal-orgánicos basados en sus principios. Los átomos donadores como el oxígeno, el azufre, el nitrógeno y el fósforo han sido reportados en recientes trabajos para el uso de la síntesis de compuestos como metal-ditiocarbamato.<sup>20</sup>

<sup>20</sup>H. Zhu, D. M. Coleman, C. J. Dehen, I. M. Geisler, D. Zemlyanov, J. Chmielewski, G. J. Simpson, A. Wei. *Langmuir* (2008) 24, 8660-8666.

El uso de estos átomos donadores ha llevado a una infinidad de variantes de ligantes que han servido para la síntesis de complejos metal orgánico.

Las diversas estructuras reportadas en la literatura han sido de gran importancia debido al extenso uso que se les da a los DTC's, sin embargo, cuando se habla de variedad se habla de los cambios estructurales y propiedades que estos sistemas optan. Los complejos de DTC's se pueden variar cambiando el centro metálico por estaño, níquel, paladio, entre otros, dando configuraciones electrónicas diferentes.

Se ha reportado una síntesis para el desarrollo de un nuevo DTC, en donde el compuesto contiene un centro metálico de níquel (*Figura 10*).<sup>21</sup>



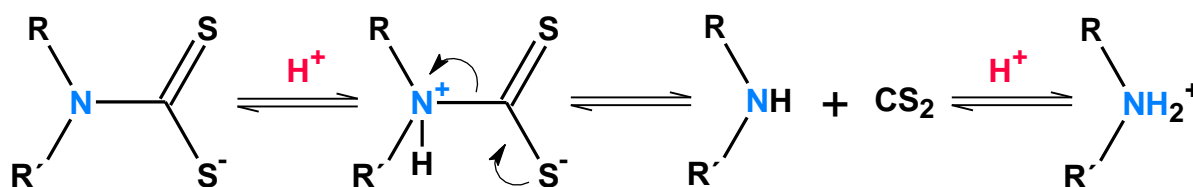
*Figura 10. Síntesis de un DTC con un centro metálico de níquel.*

<sup>21</sup> E. Sathiyaraj, P. Selvaganapathi, S. Thirumaran, S. Ciattini, E. Sathiyaraj. *Journal of Molecular Structure* (2016) 1119, 385-395

## 2.4. Descomposición general de las sales de DTC's

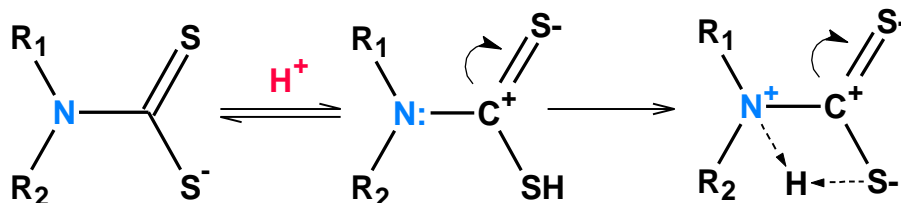
En la literatura hay distintas propuestas que tratan específicamente el proceso de descomposición del compuesto DTC.

Hulanick, por ejemplo describe que el proceso de descomposición de los compuestos de DTC's en medio ácido, comienza con la protonación del átomo de nitrógeno, donde el átomo de azufre que tiene la carga formal negativa comparte su densidad electrónica y se distribuye en el enlace C-S<sup>-</sup> formando una carga positiva en el nitrógeno, rompiéndose el enlace C-N y de esta manera se tiene como producto la amina secundaria más disulfuro de carbono, asumiendo que hay más ácido se protona finalmente la amina (*Figura 11*).<sup>22</sup>



*Figura 11. Mecanismo de descomposición del grupo funcional DTC según Hulanick.*

El grupo de investigación de Joris argumenta que la protonación comienza en un átomo de azufre tomando la densidad electrónica del doble enlace C=S y formando una carga positiva en el átomo de nitrógeno y enlazándose el protón a este átomo según se observa en la *Figura 12*.<sup>23</sup>



*Figura 12. Esquema propuesto de descomposición del DTC.*

<sup>22</sup> Hulanick A. *Talanta*, (1967) 14,1371- 1392

<sup>23</sup> Serge J. Joris, lo Keijo I. Aspila, Chuni L. Chakrabartild. *Journal of Physical Chemistry* (1970). 74(4).

### 2.4.1. Descomposición en medio ácido de los alquil DTC's

La descomposición depende en gran medida de la estructura del compuesto y del pKa del ácido. Si el pKa del ácido es fuerte la velocidad de descomposición es rápida y si el pKa es bajo la velocidad de descomposición es lenta, sin olvidar que el ácido se puede enfrentar con diversos inconvenientes tales como la acidez de Lewis que posee el metal o el impedimento estérico que generan algunos sustituyentes en la estructura.

En los DTC's derivados de alquil aminas la descomposición se produce a través de dos diversos mecanismos (A y B) propuestos en la figura 13.

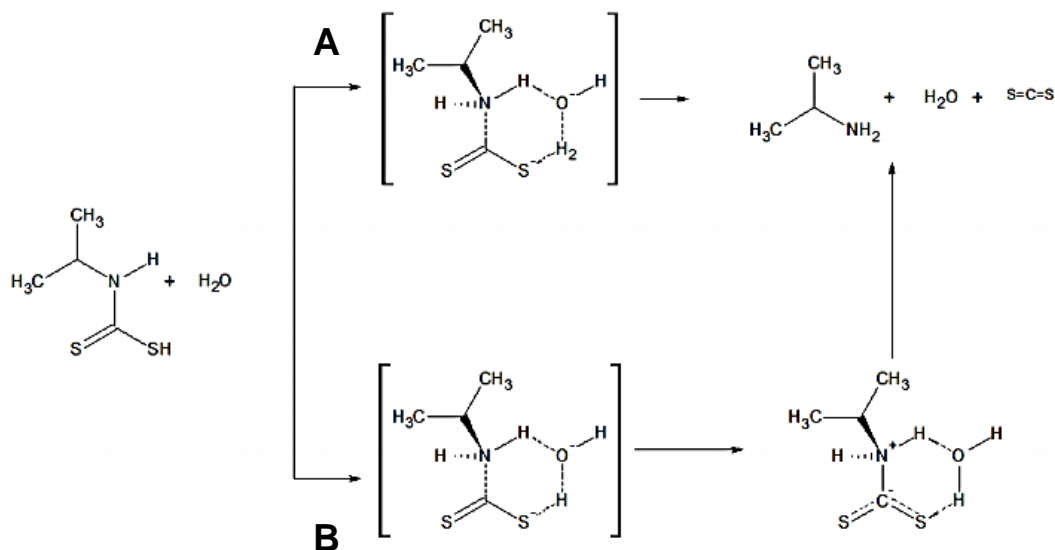


Figura 13. Esquema de la formación del intermedio zwitteriónico  $\text{SH}^\pm$

Humeres propone que cuando el compuesto se encuentra en un pH muy bajo, se descompone a través de un intermedio zwitteriónico<sup>24</sup> cuya protonación es más lenta en el nitrógeno y más rápida en el azufre, dando una ruptura del enlace C-N.

<sup>24</sup> Humeres, E. Sun Lee, B. Debacher, N. A. *The Journal of organic chemistry*. (2008) 73(18), 7189-7196.

La protonación se da lentamente en el átomo de nitrógeno formándose puentes de hidrógeno por parte de la molécula del agua ácida en el intermediario, sin embargo, las dos rutas no llevan a la formación de la amina más el CS<sub>2</sub> y el agua como subproducto.

#### 2.4.2. Descomposición en medio ácido de los DTC's cíclicos

El mecanismo de descomposición de los ditiocarbamatos en sistemas cíclicos es muy similar a la descomposición de los DTC's alquílicos. El posible mecanismo de la descomposición de estos compuestos está relacionado con el pH ácido y, por consiguiente, la descomposición ocurre de la siguiente manera:

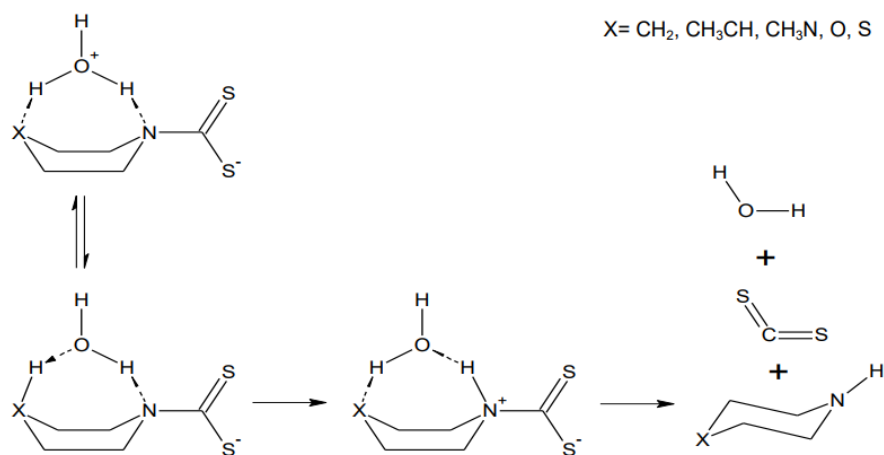


Figura 14. Mecanismo de la descomposición ácida de la DTC-piperidina.

En la Figura 14 se observa que hay un equilibrio entre la carga formal positiva del oxígeno y los hidrógenos adyacentes a este átomo, de esta manera se lleva a cabo la transposición de electrones entre cada uno de los átomos involucrados teniendo el nitrógeno con carga formal positiva (sal de amonio) esto nos lleva a la ruptura de los enlaces C-N<sup>25</sup> teniendo como producto la amina y el CS<sub>2</sub> más agua.

<sup>25</sup> Garcia, J. I. Humeres, E. *Journal of organic chemistry* (2002) 67 3(9), 2755-2761.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Debido a la alta demanda y al extenso uso de los ditiocarbamatos en las diversas áreas de la química, se considera de gran interés investigar la estabilidad de compuestos macrocíclicos de DTC's hexacoordinados en medio ácido. En la literatura, hasta el momento no se ha reportado el estudio de la estabilidad en medio ácido de complejos de DTC's hexacoordinados.

Para los macrociclos de DTC se tiene la posibilidad de protonar los átomos de nitrógeno central y tener cargas positivas, de esta manera podrían servir para incluir alguna molécula aniónica o neutra sirviendo como receptores moleculares o como transporte iónico.

Los complejos cíclicos derivados de diorganoestaño son de fácil preparación y presentan interesantes propiedades del ion metálico como lo es: el estado de oxidación y la geometría que opta.<sup>26,27,28</sup> Además, se tiene la posibilidad de caracterizar y analizar fácilmente los compuestos sintetizados a través de diversas técnicas espectroscópicas tales como RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , UV-vis, IR y espectrometría de masas.

En los compuestos sintetizados se tiene la posibilidad de emplear distintos grupos R sobre el átomo de estaño y sobre los nitrógenos de la periferia con la finalidad de que quizás podrían conferir estabilidad al macrociclo.

Los complejos de DTC's contienen átomos de estaño que son susceptibles a la resonancia magnética nuclear es por eso que el análisis de la estabilidad en medio ácido se puede llevar fácilmente a través de RMN  $^{119}\text{Sn}$  y  $^1\text{H}$ , así como UV-vis. Además, se puede calcular la distribución isotópica por medio de espectrometría de masas.

---

<sup>26</sup> S. E. Gibson, C. Lecci. *Angewante Chemie International Edition* (2006) 45, 1364 – 1377

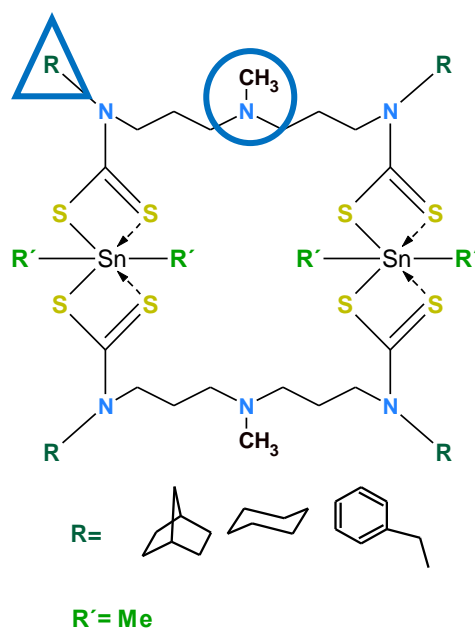
<sup>27</sup> W. W. H. Wong, D. Curiel, A. R. Cowley, P. D. Beer; *Dalton Transaction*. (2005) 359-364.

<sup>28</sup> W. W. H. Wong, D. Curiel, S.-W. Lai, M. G. B. Drew, P. D. Beer; *Dalton Transaction*. (2005) 774-781.

## 4. HIPÓTESIS

En este proyecto de tesis se investiga la estabilidad que tienen los macrociclos de bis-ditiocarbamatos en medio ácido bajo las siguientes hipótesis:

Los compuestos de DTC's sintetizados en este trabajo presentan una cadena alquílica que contienen un átomo de nitrógeno central, se espera que este átomo sea protonado por un ácido (*Figura 15*). Este nitrógeno al ser básico le podría conferir estabilidad al compuesto al estar frente a un ácido. En los nitrógenos de la periferia de la amina, sustituiremos por tres grupos R diferentes (norcamfor, bencil y ciclohexil) que de la misma manera se espera que podrían conferir rigidez al macrociclo evitando una posible ruptura.<sup>29</sup>

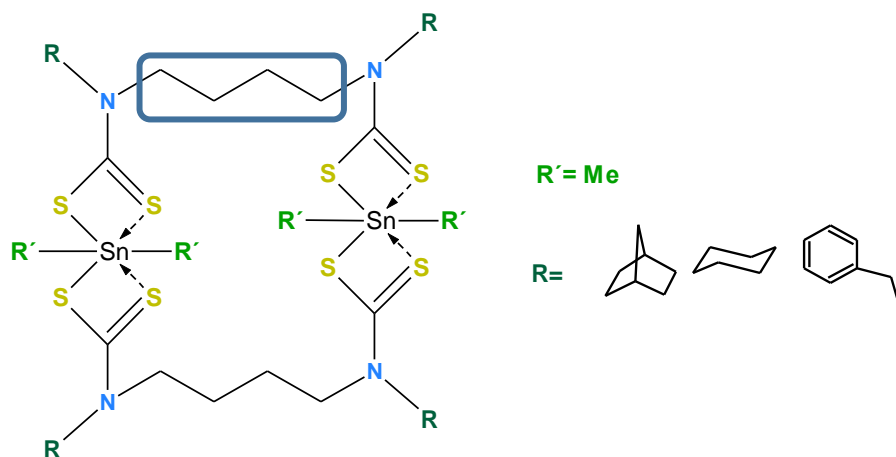


*Figura 15. Estructura de un DTC donde  $\Delta$  se asigna para describir los sustituyentes en la periferia y O describe que el DTC contiene un átomo de nitrógeno central.*

<sup>29</sup> L. Pellerito, L. Nagy, *Coordination Chemical Review* (2002) 224, 111–150.

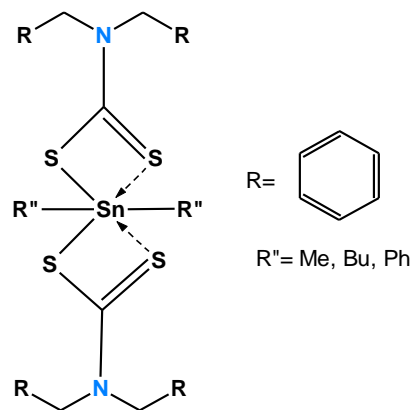


La síntesis de otros compuestos que contienen una cadena alquílica en el grupo espaciador. Estos compuestos podrían determinar el efecto que provoca el ácido al no tener el átomo de nitrógeno central. También los grupos R determinarían si influyen en la estabilidad en el medio ácido (*Figura 16*).



*Figura 16. Estructura de un DTC en donde no contiene un átomo de nitrógeno central.*

El uso de un DTC que contiene una monoamina más sencilla, este DTC podría ayudar a determinar con certeza las estructuras posibles asociadas a la descomposición al estar frente al medio ácido. Se usará como sustituyentes en el estaño metilos, butilos y fenilos para determinar si estos podrían conferir estabilidad (*Figura 17*).

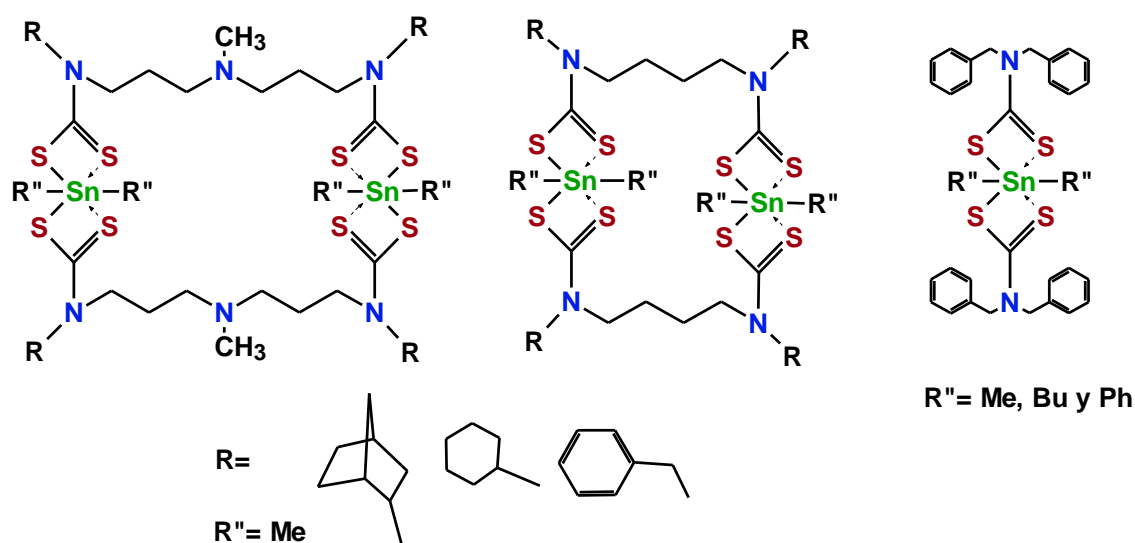


*Figura 17. Estructura de un DTC que contiene una monoamina más sencilla.*

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo general

Determinar la estabilidad en medio ácido de diferentes DTC's hexacoordinados derivados de aminas secundarias sustituidas, así como probar el efecto que provocan los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno en la cadena espaciadora y en el átomo estaño (*Figura 18*).



*Figura 18. Esquema de estructuras de DTC's sintetizados en este trabajo.*

### 5.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar aminas sustituidas a partir de: 3,3-diamino-N-metil-dipropilamina, 1,4-butilamina y N-bencilamina y hacerlas reaccionar con 2-norbornanona, benzaldehído y ciclohexanona respectivamente, así como realizar el análisis estructural de las aminas sintetizadas mediante técnicas espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y 2D (COSY y HETCOR), espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> y ESI<sup>+</sup>.

2. Sintetizar los compuestos de DTC's a partir de las aminas sustituidas sintetizadas anteriormente haciéndolas reaccionar con derivados de dicloruro de diorganoestaño IV ( $\text{Cl}_2\text{SnR}_2$  donde  $\text{R} = n\text{-Bu, Ph, Me}$ ) y caracterizar los compuestos de ditiocarbamato por técnicas espectroscópicas tales como RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$  y  $\text{ESI}^+$ .
3. Analizar los datos cristalográficos de los complejos de DTC's obtenidos y llevar a cabo experimentos en medio ácido con el propósito de determinar la estabilidad de los complejos de DTC hexacoordinados utilizando experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y UV-Vis.

## 6. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL GENERAL DE AMINAS SINTETIZADAS

En este apartado se describirá la elucidación y caracterización de los compuestos sintetizados a través de diversas técnicas espectroscópicas.

Es importante mencionar que las aminas ya han sido caracterizadas y elucidadas en trabajos anteriores<sup>30</sup> por lo que en esta ocasión se mencionaran los picos y señales más importantes. El proceso de síntesis de los compuestos viene descrita a detalle en el apartado de metodología.

La síntesis para las aminas se hace mediante una reacción de condensación,<sup>31</sup> en donde la amina primaria y el benzaldehído (en su caso) son disueltos en diclorometano o metanol. La reacción se dejó durante 8 horas a reflujo, eliminando el agua que sobra como subproducto en una trampa Dean-Stark. Se evaporó el disolvente y la solución restante se disolvió en metanol para llevar a cabo la reducción imínica. Finalmente se extrae el compuesto con diclorometano y se elimina el exceso de disolvente.

Para el mejor entendimiento de la lectura de los espectros, las etiquetas de los compuestos sintetizados se encuentran en el apartado de la parte experimental.

### 6.1. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y carga, finalmente se detectan. El uso de esta técnica en general permite conocer el peso molecular, así como los fragmentos que constituyen a la molécula.

---

<sup>30</sup> Bello Barrios C. S. Tesis de licenciatura. UAEM, (2015)

<sup>31</sup> R. N. Salvatore, C. H. Yoon, K. W. Jung; *Tetrahedron*, (2001) 57, 7785-7811.

A continuación, se presenta un espectro de masas en modalidad FAB<sup>+</sup>. Se analiza el compuesto de la amina A3 (ver parte experimental) que tiene un peso molecular de 325 g/mol, se observa el ion molecular protonado en 326 m/z [M+1] con una intensidad del 100% (Figura 19).

La protonación del compuesto [M+1] es debido a que se utilizó como matriz al alcohol nitrobenílico. También se observaron en menor abundancia los fragmentos: [M-234]=92 m/z (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), [M-206]=120 m/z (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N), [M-135]=191 m/z (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>), [M-109]=217 m/z (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>), con abundancias de 75, 20, 19 y 21%, respectivamente, estos picos representan fragmentos de rupturas muy características de las aminas.<sup>32</sup>

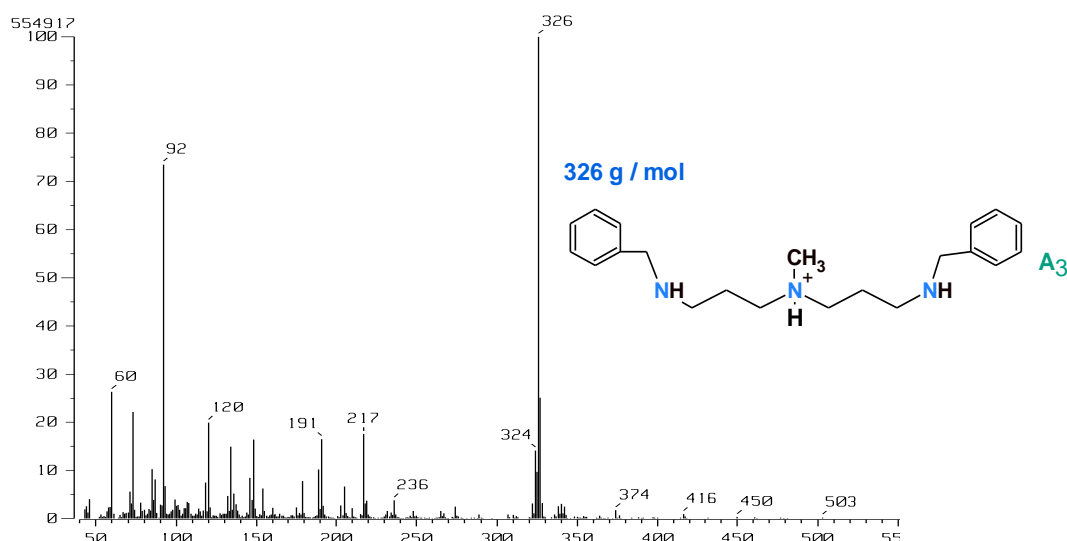


Figura 19. Espectro de masas en modalidad FAB<sup>+</sup> del compuesto A3.

En todos los espectros obtenidos para las aminas se observó el ion molecular correspondiente al 100% viéndose picos que corresponden a [M+1]. Las aminas alifáticas se caracterizan por experimentar una ruptura  $\alpha$ . Se rompe un enlace C-C vecino al átomo de nitrógeno produciéndose un radical alquilo y un catión [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>.<sup>33</sup>

<sup>32</sup>Guzmán Rabadán K. K., *Formación de macrociclos de estaño a partir de la 3,3-diamino-N-metil-dipropilamina sustituida*. Tesis de Licenciatura, UAEM (2012)

<sup>33</sup>Mc Murry. *Química Orgánica*, 5° ed. México; Thompson, (2006), 954-955.

Para el caso de las aminas que contienen una cadena alquílica en el grupo espaciador y la amina sencilla las rupturas son muy similares.

En la siguiente tabla se muestran los picos base y fragmentos más representativos de las aminas sintetizadas (los detalles se encuentran en el apartado experimental).

Tabla 1. Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de las aminas sustituidas sintetizadas.

Clave	[M+1] (m/z)	Pico base (m/z)	Fragmento (m/z)
A1	334	334	96
A2	310	310	60
A3	326	326	92
AM1	277	277	96
AM2	253	253	78
AM3	269	269	91
DiBA	198	198	92

## 6.2. Espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H

En general, los compuestos amínicos sintetizados presentan una serie de señales que corresponden a la mitad de la molécula, debido a que estas son simétricas, sin embargo, es importante hacer uso de otras variantes de RMN para su exacta caracterización.

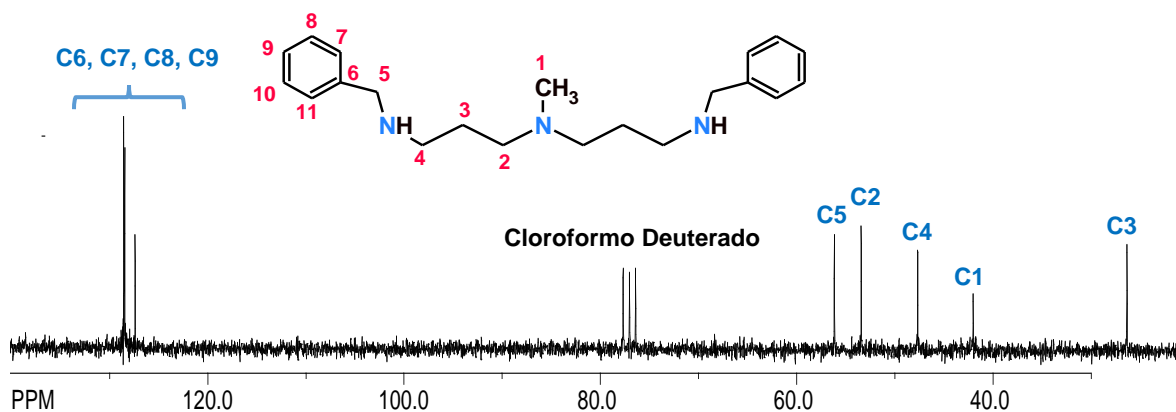
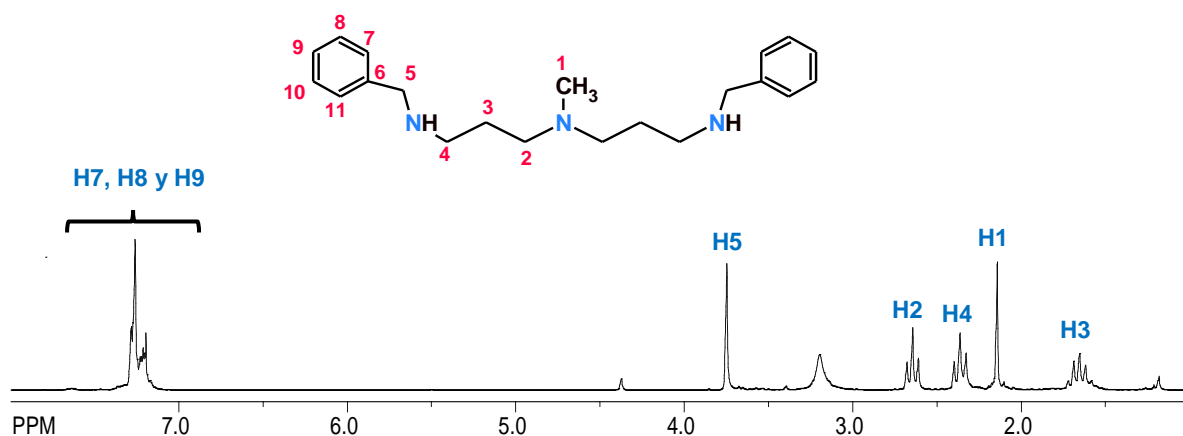


Figura 20. Espectro de RMN <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz del compuesto A3.

En la *Figura 20* se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto A3. Las señales entre 125 y 130 ppm corresponden a las señales del grupo aromático. La señal en 56.3 ppm corresponde al C5 alifático, esta señal es la más desplazada debido a la desprotección que genera el nitrógeno de la periferia.

La señal en 53.3 ppm corresponde al C2 por el efecto de desapantallamiento del átomo de nitrógeno central del grupo espaciador. En 47.6 ppm se asigna al C4 por tener una cadena alifática y el nitrógeno a un costado.

En la *Figura 21* se muestra un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto A3, en donde el protón H5 es el más desplazado por la influencia del átomo de nitrógeno y aparece como señal simple en 3.74 ppm, enseguida aparecen a campo más alto los protones H2 y H4 como señal triple en 2.64 y en 2.39 ppm, respectivamente. El H1 en 2.15 ppm como señal simple. Las señales de la parte aromática (H7, H8 y H9) se encuentran en una región de 7.0 a 7.5 ppm.



*Figura 21. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, para el compuesto A3.*

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  anterior, las diversas multiplicidades que se presentan son debido a los diferentes tipos de acoplamiento químico que existen entre los protones.

Para analizar estas multiplicidades con más exactitud, se pueden utilizar experimentos de correlación en dos dimensiones como HETCOR y COSY.

En la *Tabla 2* se asignan los desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de las señales más representativas de las aminas sintetizadas.

Compuesto	C1 H1 (ppm)	C2 H2 (ppm)	C3 H4 (ppm)	C4 H4 (ppm)	C5 H5 (ppm)	C6 H6 (ppm)	Región Aromática
A1	41.9 2.19 (s)	56.3 2.39 (t)	26.4 1.70 (q)	47.1 2.59 (m)	59.45 2.98 (t)	37.24 1.87 endo 0.68 exo	----
A2	42.06 2.20 (s)	56.24 2.70 (t)	26.72 1.87 (q)	45.40 2.44 (m)	57.00 2.63 (t)	32.66 1.82 endo 0.78 exo	----
A3	42.0 2.15 (s)	53.3 2.64 (t)	26.4 1.66 (q)	47.6 2.39 (t)	56.3 3.74 (s)	128.7 ----	7.1-7.5 127-137
AM1	30.1 1.54	48.3 2.96	59.5 2.78	---	---	---	----
AM2	27.8 1.56	45.7 2.69	57.3 2.42	---	---	---	----
AM3	27.9 1.55	49.1 3.78	54 2.64	---	---	---	7.1-7.4 128-140
DiBA	53.1 3.72	140.2 7.25	---	---	---	---	7.1-7.4 127-130

*Tabla 2. Comparación y resumen de desplazamientos químicos de A1, A2 y A3. (m: multiplete, d: doblete, t: triplete, s: singulete, q: quinteto).*



## 7. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL GENERAL DE LOS MACROCICLOS DE DTC's

Los ditiocarbamatos derivados de diorganoestaño fueron sintetizados según la literatura.<sup>34</sup> Los macrociclos están conformados por tres átomos de nitrógeno en la cadena espaciadora o bien por una cadena alquílica, los cuales en la periferia fueron sustituidos por tres grupos diferentes.

Los productos fueron identificados y caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ; así como por espectrometría de masas en modalidad  $\text{FAB}^+$  y  $\text{ESI}^+$ , además por espectroscopia de IR. Los desplazamientos químicos de los grupos sustituyentes en el átomo de nitrógeno se han caracterizado más a detalle en trabajos previos.

### 7.1. Espectrometría de masas de los DTC's

El análisis por espectrometría de masas en modalidad  $\text{ESI}^+$  es una de las técnicas más utilizadas para analizar moléculas multiprotonables. Esta técnica permite determinar la distribución isotópica de los núcleos involucrados en los sistemas y además nos permite calcular la carga de cada especie protonada mediante una ecuación que se detalla en los párrafos siguientes.<sup>35</sup>

Al analizar el espectro de un macrociclo de DTC que contiene un átomo de nitrógeno central en modalidad  $\text{ESI}^+$  (*Figura 22*) se observan dos picos importantes: uno es el pico base en 694.2 m/z con una intensidad de 100% correspondiente al ión molecular diprotonado (carga +2) y un pico en 1385.4 m/z con 15% intensidad, correspondiente al ión molecular monoprotonado.

Para comprobar la observación de la especie diprotonada y monoprotonada, es necesario llevar a cabo un análisis de la distribución isotópica de la molécula y la determinación de la carga del fragmento ionizado.

---

<sup>34</sup> Wong W. Curiel D., Cowley A., Beer P.; *Dalton Transaction* (2005), 359-364.

<sup>35</sup> Steven A. Hofstadler, Ray Bakhtiar, Richard D. Smith. *Chemical Education* (2006) 73(4) (A82-A88.)

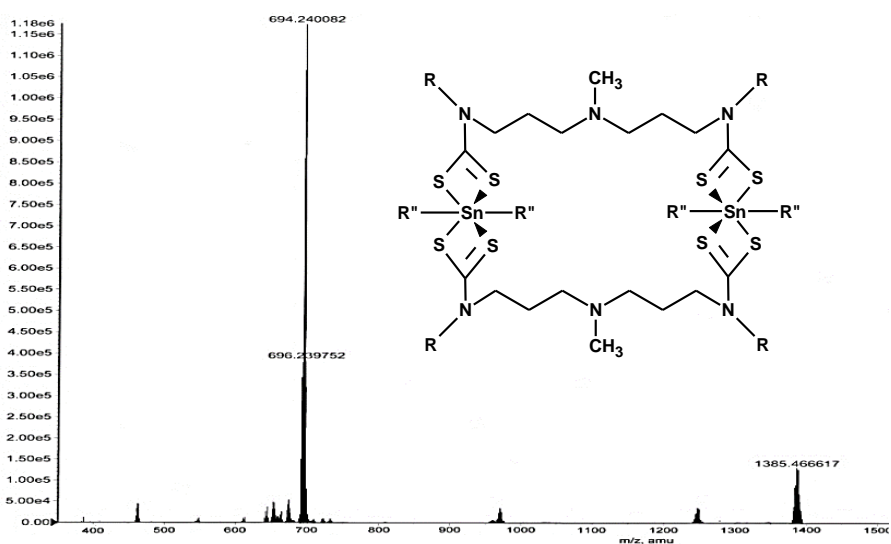
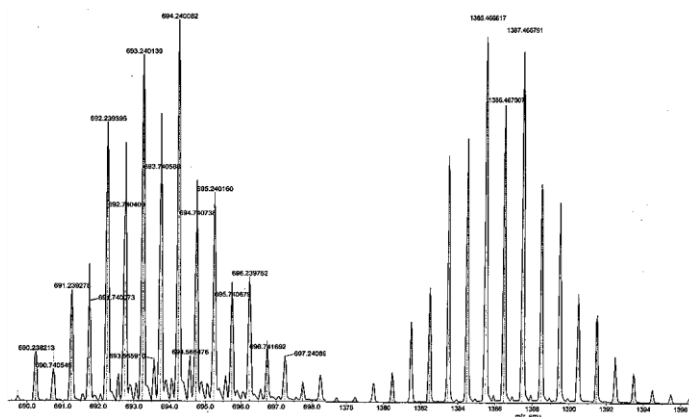
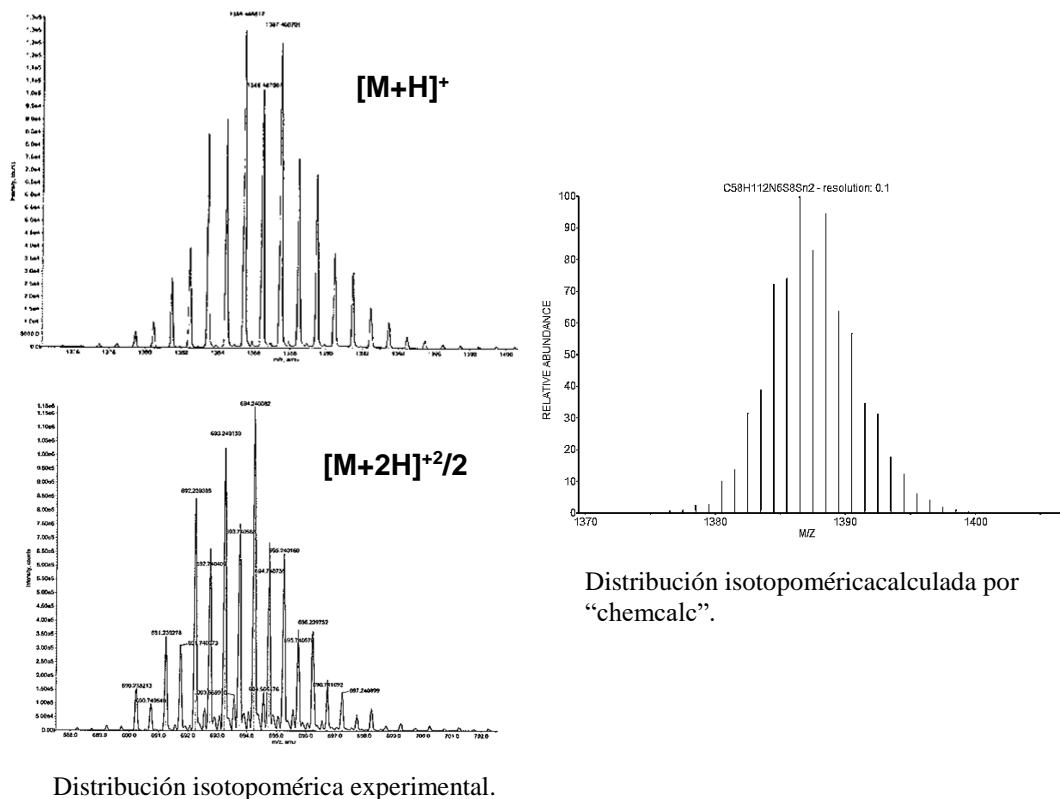


Figura 22. Espectro de masas en modalidad ESI<sup>+</sup> de DTC-A2-Me.

Si expandimos los picos m/z en 694 y 1385 (Figura 23), observamos una serie de subpicos con una tendencia irregular en sus intensidades que son muy similares entre ellas. Esta tendencia irregular nos indica la distribución isotópica de los núcleos involucrados, el cual puede ser comparado utilizando un software de acceso gratuito en internet.<sup>36</sup>



En comparación con la distribución isotópica calculada por el software gratuito en internet, observamos el mismo número de picos para cada señal y casi la misma intensidad, lo que significa que ambos tienen 2 átomos de estaño (*Figura 24*).



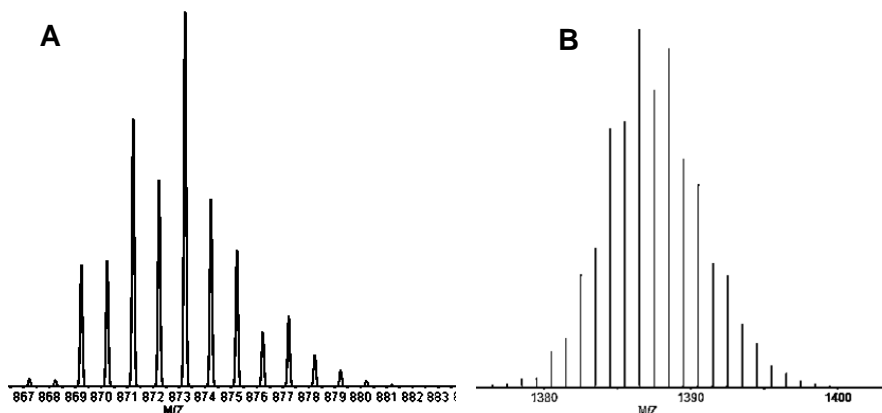


Figura 25. A) Distribución isotópica con la mitad átomos del compuesto. B) Distribución isotópica de del compuesto completo, ambos calculados por “chemical”.

En la *Tabla 3* se enlistan los isótopos naturales más abundantes del  $^{119}\text{Sn}$  con sus respectivos porcentajes de abundancia, para analizar los picos se requiere hacer la suma de la combinación de los isótopos más abundantes.

Isótopo de Sn	Porcentaje
112	1.00
114	0.65
115	0.35
116	14.3
117	7.61
118	24.03
119	8.58
120	32.65
122	4.72
124	5.94

Tabla 3. Isótopos naturales de  $^{119}\text{Sn}$ .

Para determinar si el sistema está diprotonado o monoprotonado, se calcula la carga de cada pico de la distribución isotópica del espectro de ESI<sup>+</sup>, donde la separación de estos sub-picos es simplemente la diferencia entre estos, y la carga del pico está directamente determinada por la siguiente ecuación:

$$z = \frac{1}{\left(\Delta\left(\frac{m}{z}\right)\right)}$$

dónde: Z es la carga y  $\Delta(m/z)$  es la diferencia de m/z entre dos picos vecinos. Por lo tanto, como ejemplo para el cálculo de la carga de un pico  $[M^{+2H}]$  diprotonado es la siguiente:

$$z = \frac{1}{\left(694.24 \frac{m}{z} - 693.74 \frac{m}{z}\right)} = 2$$

En el caso de los picos con carga  $[M^{+H}]$  monoprotonado, se obtiene de la misma manera y con la misma ecuación siguiendo el ejemplo:

$$z = \frac{1}{\left(1386.46 \frac{m}{z} - 1385.46 \frac{m}{z}\right)} = 1$$

De esta manera se muestra la distribución isotópica y el cálculo para obtener la carga puntual de cada pico obteniéndose un mejor análisis de entendimiento en este tipo de espectros ESI+.

La mayoría de los compuestos fueron analizados utilizando masas en modo FAB<sup>+</sup> observando como pico base solo la mitad de la molécula con carga +1, así como fragmentos de  $[M-R]^+$  correspondiente a la pérdida de un grupo R del estaño en la mayoría de los casos.

En la *Tabla 4* se presentan los fragmentos más característicos de los compuestos macrocíclicos sintetizados.

Etiqueta	[M+1] m/z	Fragmento m/z
DTC-A1-Me	1211[M] <sup>+</sup> (10%)	401 [M-810]
DTC-A2-Me	1211[M] <sup>+</sup> (20%)	431 [M-780]
DTC-A3-Me	1259[M] <sup>+</sup> (5%)	229 [M-1030]
DTC-AM1-Me	1141[M] <sup>+</sup> (8%)	137 [M-1008]
DTC-AM2-Me	1092[M] <sup>+</sup> (0%)	103 [M-989]
DTC-AM3-Me	1129[M] <sup>+</sup> (5%)	115 m[M-1014]

*Tabla 4. Fragmentos más característicos de los compuestos de DTC sintetizados por la modalidad FAB+.*

## 7.2. Espectroscopia de RMN de <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H y <sup>119</sup>Sn de los macrocíclicos de DTC

A continuación, se discute la caracterización estructural de los macrociclos que contienen un átomo de nitrógeno central, para el caso de los macrociclos que contienen una cadena alquílica como cadena espaciadores las señales son muy similares.

Debido a la alta simetría que tienen los macrociclos, se observa solo la cuarta parte de señales de las moléculas.

Unos de los indicios importantes de la obtención de los compuestos son: la señal de carbono del grupo DTC que se posiciona entre 200 a 205 ppm y el desplazamiento de RMN de <sup>119</sup>Sn en -330 a -340 ppm para compuestos hexacoordinados sustituidos con metilos.

Al analizar el espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto de DTC-A3-Me (*Figura 26*), se observa la señal de la función de ditiocarbamato en 201.6 ppm que corresponde al C12.

Los desplazamientos a campo bajo de ciertos carbonos y protones (1, 2, 3, 4, 5 y el grupo R del estaño) es debido a la desprotección que generan los átomos de nitrógeno y del grupo funcional ditiocarbamato.<sup>37</sup>

Las señales en 57.9 ppm pertenecen al C5, en 55.0 ppm al C2, enseguida el C4 en 52.4 ppm. El grupo metilo sobre el estaño (C13) aparece a baja frecuencia en 16.1 ppm.

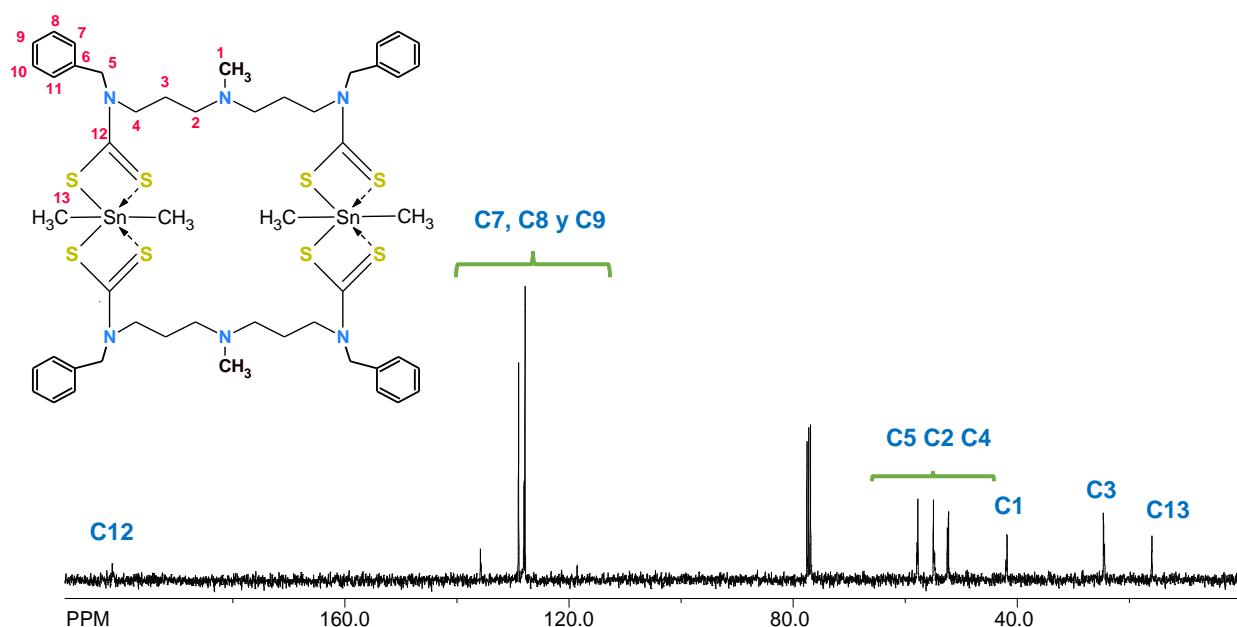


Figura 26. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto DTC-A3-Me.

En la *Figura 27* se muestra un espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Los protones del H5 que aparecen en 5.01 ppm son los más desplazados debido al efecto de desprotección que generan el grupo aromático y el DTC.

Enseguida aparecen las señales de los protones H4 que aparecen en 3.70 ppm y H2 en 2.23 ppm estos se desplazan por el efecto de desapantallamiento que generan los nitrógenos.

<sup>37</sup>Morales Fuentes A. M. A. Tesis de licenciatura, UAEM (2015).

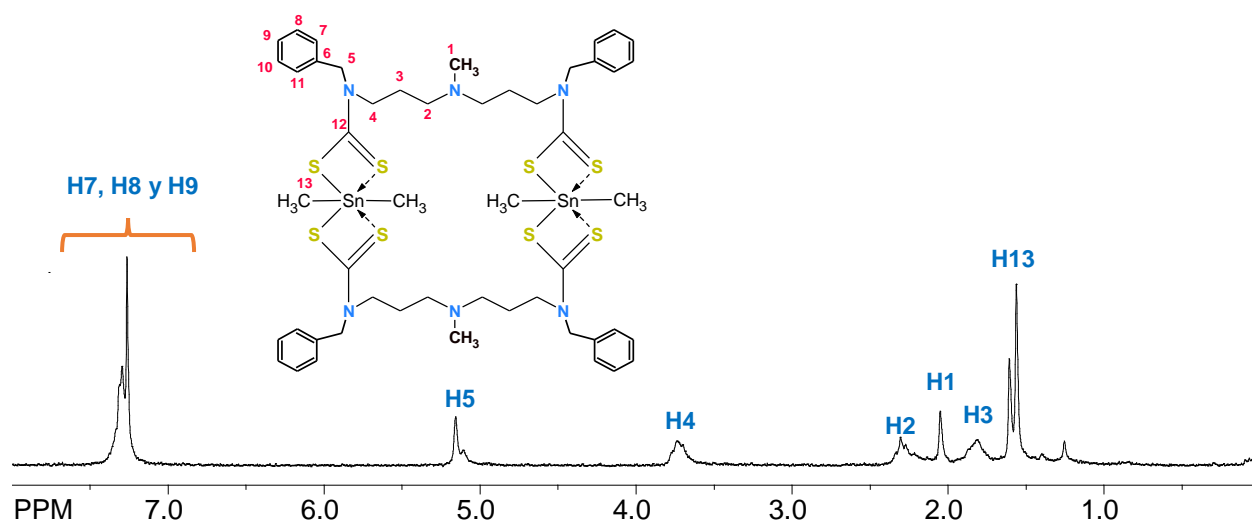


Figura 27. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto DTC-A3-Me.

Otro de los experimentos que nos ofrece análisis estructural contundente es RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . En definitiva, esta técnica nos permite conocer el número de coordinación del núcleo en interés.

En el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto DTC-A3-Me se observa la señal de estaño en -337.87 ppm (Figura 28). En estos compuestos de DTC, se observan señales con desplazamiento entre -330 y -340 ppm. Este intervalo de desplazamientos indica que el átomo de estaño tiene número de coordinación de VI, rodeado por cuatro átomos de azufre y dos grupos R, con una geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada.<sup>38</sup>

Todos los compuestos presentados en este trabajo tienen el mismo comportamiento en solución acuosa y presentan desplazamientos químicos similares en RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  y (Tabla 5).

<sup>38</sup> S. Xue, H. Yin, Q. Wang, D Wang; *Heteroatom Chemistry*. (2005) 4, 271-277.



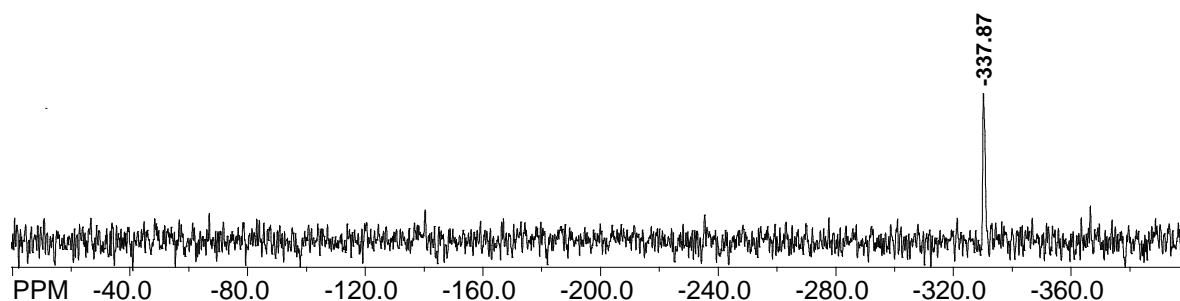


Figura 28. Espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto DTC-A3-Me.

En la *Tabla 5* se incluyen las señales de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  más características de los DTC's sintetizados.

COMPUESTO	C1 H1 ppm	C2 H2 ppm	C3 H3 ppm	C4 H4 ppm	C5 H5 ppm	C-S <sub>2</sub> H6 ppm	CH <sub>3</sub> -Sn H7 ppm	$^{119}\text{Sn}$ ppm
DTC-A1-Me	40.3 2.18 s	55.04 2.46 t	25.11 1.38	50.59 4.30 3.16	65.75 5.01	200.23	15.1 0.86	-332.76
DTC-A2-Me	41.1 2.14 s	55.3 2.26 t	25.5 1.60	50.7 4.34 3.16 t	65.9 4.90	202.0	14.0 0.85	-335.14
DTC-A3-Me	40.5 2.07 s	55.2 2.23 t	25.3 1.80	51.7 3.70 t	67.9 5.15 s	200.5	14.1 1.57	-337.38
DTC-AM1-Me	21.3 1.31	52.3 3.89	58.3 5.21	65.75 5.01	---	199.5 ----	11.3 1.03	-331.0
DTC-AM2-Me	23.2 1.45	53.4 4.01	59.6 4.99	65.9 4.90	---	198.1 ----	10.9 1.78	-329.9
DTC-AM3-Me	22.3 1.29	53.5 3.51	58.6 5.19	132.6 7.28	---	198.6 ----	10.2 1.66	-330.07

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos sintetizados.

### 7.3. Espectroscopía RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{119}\text{Sn}$ del DTC derivado de la monoamina sustituida

En el siguiente espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto DTC-DiBa-Me (Figura 29), se observan señales entre 7.0 a 7.5 que corresponden a los hidrógenos del anillo aromático H3, H4 y H5, la señal en 5.05 ppm corresponde al H1 y la señal en 1.70 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo cercanos al estaño (H7). Para la señal en 1.70 ppm se puede apreciar el acoplamiento  $^2J_{\text{Sn-H}} = 82 \text{ Hz}$  (señales satélites).

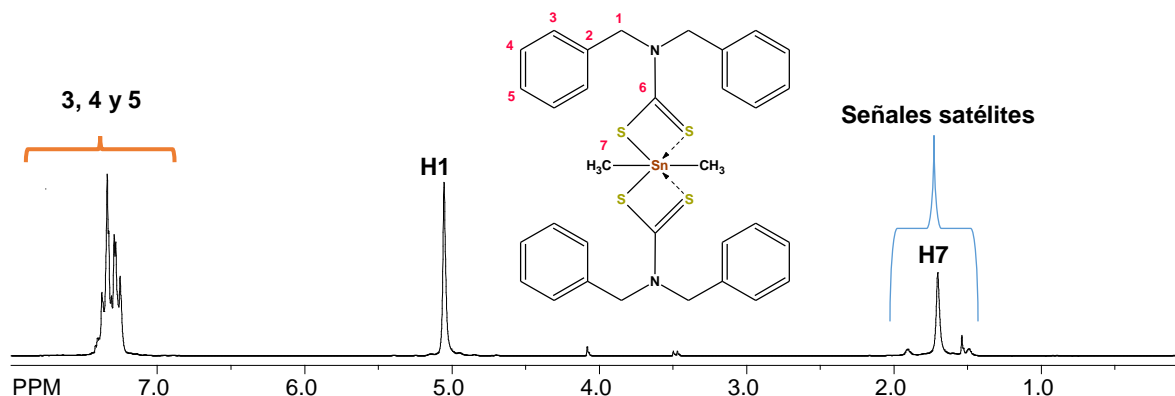


Figura 29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto DTC-DiBa-Me.

La señal de estaño en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se localiza en -338.04 ppm y corresponde a un átomo de estaño hexacoordinado, con geometría alrededor del átomo estaño de bipirámide trapezoidal distorsionada (Figura 30).

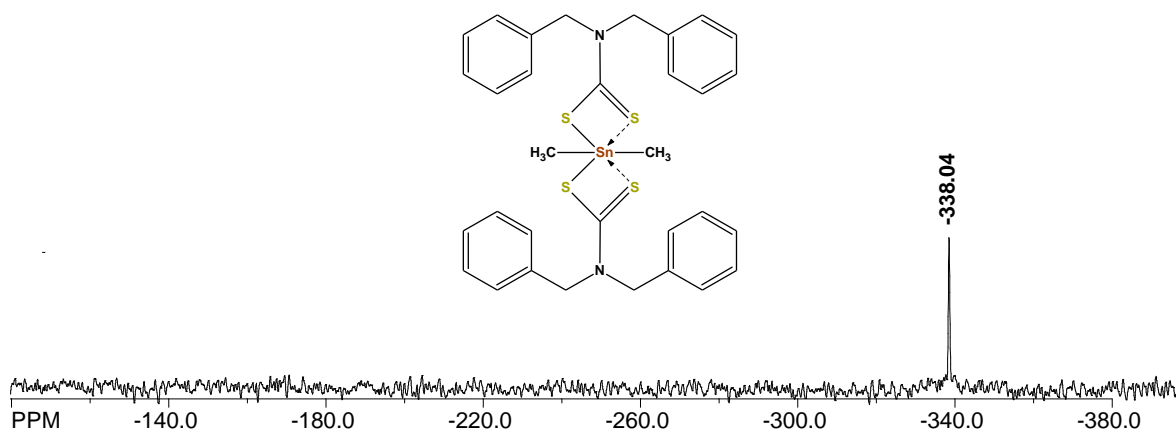


Figura 30. Espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto DTC-DiBa-Me

En la siguiente tabla se muestran las señales de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos DTC-DiBA con metilos, butilos y fenilos como sustituyentes en el estaño.

Clave	RMN de $^{119}\text{Sn}$ (ppm)
DTC-DiBA-Me	-338.04
DTC-DiBA-Bu	-339.56
DTC-DiBA-Ph	-492.11

Tabla 6. Desplazamientos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de los DTC's sintetizados.

### 8. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE DTC EN MEDIO ÁCIDO

Una vez caracterizados los complejos de DTC's de organoestaño hexacoordinados (IV) se decidió explorar la estabilidad de estos sistemas en medio ácido (utilizando HCl) por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y UV-Vis principalmente. Es importante mencionar que para el caso de RMN las pruebas de la estabilidad para la mayoría de compuestos se realizó en un equipo de RMN Varian Mercury de 200 MHz, a pesar de su baja frecuencia se optimizaron los tiempos de uso y se obtuvieron excelentes resultados. En algunos otros casos se utilizó el equipo de RMN Varian Mercury de 400 MHz.

Para las pruebas se utilizó el ácido clorhídrico al 37% en agua, tiene un pH inferior a 1, por lo que se considera un ácido "fuerte", es decir, se disocia completamente en disolución acuosa formándose en su base conjugada  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Cabe señalar que algunos experimentos se realizaron con ácido metansulfónico, el cual es relativamente más débil en comparación con HCl.

Durante las pruebas de la estabilidad, se fueron agregando alícuotas de ácido clorhídrico en cantidades equimolares al tubo de resonancia, estas concentraciones fueron previamente calculadas para determinar las especies que se formaban respecto a diferentes concentraciones molares DTC:HCl.

Se utilizaron  $6.4 \times 10^{-6}$  moles de DTC en 5 mL de cloroformo deuterado, esto fue debido a que si utilizan cantidades mayores los espectros por RMN de  $^1\text{H}$  muestran señales anchas que para nuestro propósito son difíciles de seguir.

### 8.1. DTC's derivados de la monoamina sustituida

En primera instancia se decidió determinar la estabilidad en medio ácido de los DTC's derivados de la monoamina. Estos compuestos presentan un menor número de señales debido su simetría en RMN y, por lo tanto, es más factible argumentar las posibles estructuras asociadas al proceso.

Para estos compuestos de DTC's se cambia el sustituyente R en el estaño (metilos, butilos, fenilos) con la intención de conocer si estos grupos orgánicos en el estaño podrían otorgar estabilidad a los ditiocarbamatos.

Al hacer las pruebas por RMN de  $^1\text{H}$  obtenemos la siguiente serie de espectros y observamos lo siguiente (Figura 31):

DTC: HCl

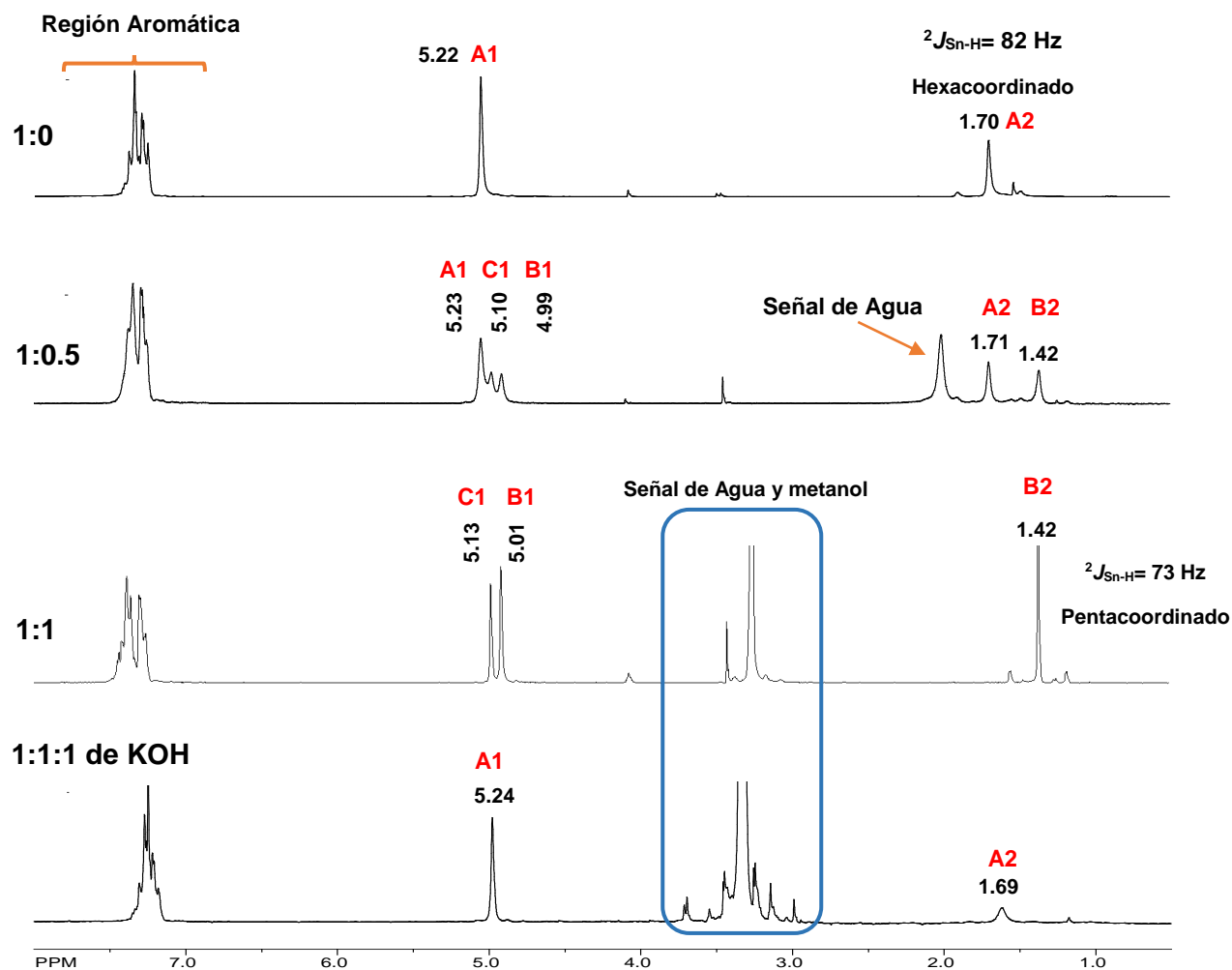


Figura 31. Serie de RMN de  $^1\text{H}$  de estabilidad en medio ácido de DTC-DiBA-Me.

Para un mejor entendimiento, en la figura 32 se proponen las especies asociadas a la descomposición de los DTC derivados de la monoamina. Donde la estructura A corresponde al DTC-DiBA-Me con número de coordinación VI, al adicionar el ácido experimenta una ruptura, descomponiéndose en dos especies: estructura B que

pertenece al DTC con número de coordinación V y la estructura C que corresponde al DTC ácido (libre).

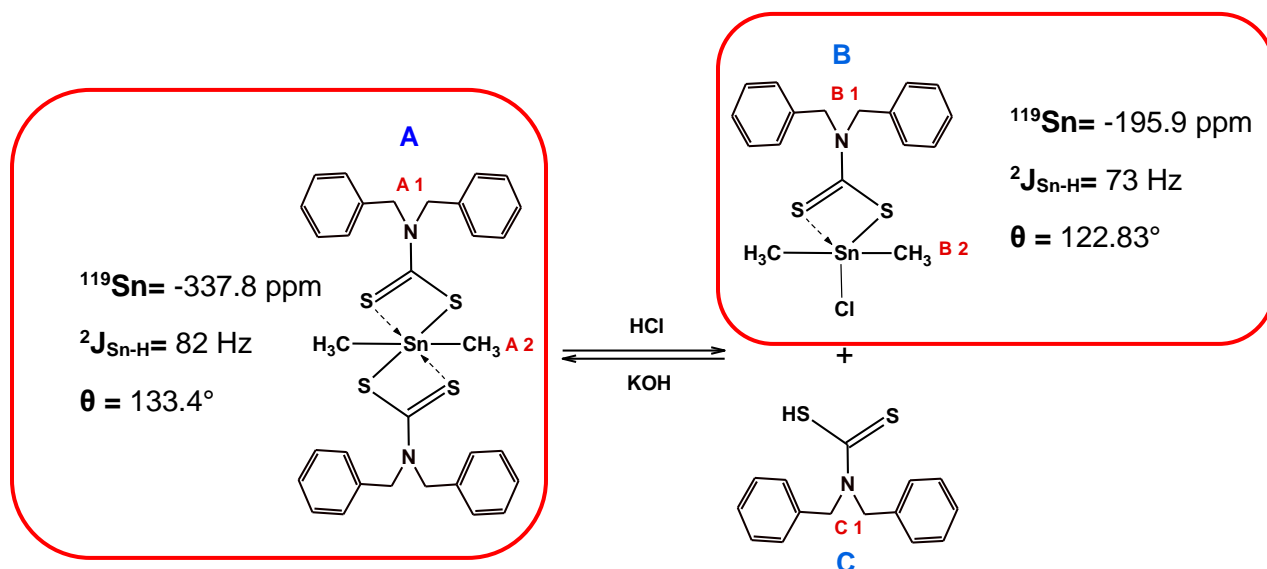
Analizando el proceso del compuesto *DTC-DiBA-Me* (figura 32) en el punto 1:0 (DTC:HCl) observamos dos señales simples pertenecientes al sistema DTC hexacoordinado, una en 5.22 ppm que pertenece al metileno A1 y otra señal en 1.70 ppm que pertenece a los protones del metilo unido al átomo de estaño A2.

Al agregar 0.5 equivalentes de HCl, en el punto 1:0.5 aparecen nuevas señales cercanas a las A1 y A2, una en 4.99 ppm (B1) y otra en 1.42 ppm (B2), las cuales pertenecen a los protones de los metilenos y metilos siendo exclusivamente al sistema pentacoordinado. Así mismo, la señal en 4.99 ppm (C1) corresponde a los metilenos del DTC ácido libre, es decir sin coordinación al estaño. La señal ancha en 2.01 ppm corresponde a la presencia de agua contenida en la disolución del HCl.

Al agregar 1 equivalente de ácido (1:1), las señales para la especie pentacoordinada se observan en 5.01 ppm (B1) y en 1.42 (B2). Mientras que para el DTC ácido el metileno se desplaza en 5.13 ppm (C1). La señal del agua se desplaza hacia 3.44 ppm y aumenta su intensidad debido a las diversas adiciones del medio ácido.

Durante el desarrollo del trabajo se dispuso a probar si estos sistemas son reversibles en medio básico, por lo que de manera continua se agregó 1 equivalente de KOH, observándose en el punto 1:1:1 (DTC:HCl:KOH) una sola señal en 5.24 y 1.69 ppm los cuales son característicos a los metilenos y al metilo del sistema hexacoordinado por lo que estas señales corresponderían a los protones A1 y A2 del espectro inicial (1:0) debido a su cercanía en los desplazamiento químicos.

Respecto a los datos observados proponemos las siguientes especies (*Figura 32*):



*Figura 32. Estructuras propuestas del compuesto DTC-DiBA-Me en medio ácido y KOH.*

Al inicio en el punto 1:0 solo tenemos la especie hexacoordinada debido a que no se ha agregado ácido (especie A), en la primera adición del ácido (1:0.5) observamos las tres especies A, B y C, en la segunda adición de ácido (1:1) se tiene solo las especies B y C, y cuando se agrega un equivalente de la base (1:1:1) KOH se desprotona el azufre de la especie C y este a su vez ataca el estaño de la especie B y se regenera la especie A, generando  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KCl}$  como subproductos.

Es importante señalar que en trabajos previos, se evaluó el compuesto DTC-DiBA-Me con número de coordinación  $V^{39}$  en las mismas condiciones, determinando que las especies pentacoordinadas son estables en medio ácido (HCl).

El análisis de las estructuras se realizó además por medio de las constantes de acoplamiento obtenidas con las señales satélites por RMN de  $^1\text{H}$  de los metilos unidos al estaño, en donde se observa en el caso de la especie hexacoordinada (estructura A)

<sup>39</sup> Morales Fuentes A. A. Tesis de Maestría. UAEM (2018)

presenta una  ${}^2J_{\text{Sn-H}} = 82$  Hz y la especie pentacoordinada (estructura B) es de  ${}^2J_{\text{Sn-H}} = 73$  Hz, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura.

En base a la literatura se reporta la determinación del ángulo C-Sn-C a través de las constantes de acoplamiento estaño-carbono  ${}^1J_{\text{Sn-C}}$  y estaño-protón  ${}^2J_{\text{Sn-H}}$ , sirviendo esto para comparar estructuras moleculares en estado sólido y en solución. La determinación del ángulo de enlace se realiza a través de la ecuación determinada por Lockhart.<sup>40</sup>

$$\theta = (0.0161)({}^2J_{\text{Sn-H}})^2 - (1.32)({}^2J_{\text{Sn-H}}) + 133.4$$

Las constantes de acoplamiento de RMN  ${}^2J_{\text{Sn-H}}$  son observadas en 82 Hz para el caso de los compuestos hexacoordinados y 73 Hz para el caso de los compuestos pentacoordinados. Aplicando la ecuación, para tener el ángulo calculado, se obtiene un valor de  $133.4^\circ$  y  $122.83^\circ$  respectivamente. Estos ángulos característicos se encuentran reportados en la literatura<sup>41</sup> (Figura 33). Esta ecuación nos da una proximidad muy cercana a las estructuras sólidas cristalinas.

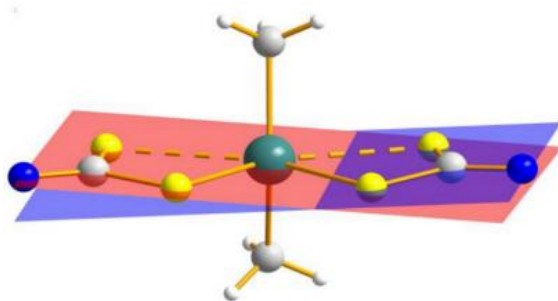


Figura 33. Fragmento cristalográfico de una estructura de un DTC hexacoordinado.

<sup>40</sup> T. P. Lockhart, W. F. Manders, E. M. H. J. American Chemistry society (1986) 108(21).

<sup>41</sup> Tlahuext, H., Reyes-Martinez, R., Vargas-Pineda, G., López-Cardoso, M., Hopfl, H.H., Organometallic Chemistry (2001) 696, 693-701.



En las *Tablas 7, 8 y 9* se observan los desplazamientos químicos de los compuestos sintetizados en presencia de ácido HCl cuando los sustituyentes sobre el estaño son: metilos, butilos o fenilos.

DTC-DiBA-Me Relación Molar	$\delta$ Aromático	$\delta$ A1	$\delta$ A2	$\delta$ B1	$\delta$ B2	$\delta$ C1	$\delta$ <sup>119</sup> Sn	
							Hexa	Penta
1:0	7.3 – 7.2	5.22	1.70	---	---	---	-338.5	N.O.
1:1	7.3 – 7.2	5.23	1.71	4.99	1.42	5.10	-338.3	-198.8
1:2	7.3 – 7.2	---	---	5.01	1.42	5.13	N. O.	-199.9
1:2:2 de KOH	7.3 – 7.2	5.24	1.69	---	---	---	-337.8	N. O.

N.O. = no observado

*Tabla 7. Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Me con HCl.*

DTC-DiBA-Bu Relación Molar	$\delta$ Aromático	$\delta$ A1	$\delta$ A2	$\delta$ B1	$\delta$ B2	$\delta$ C1	$\delta$ <sup>119</sup> Sn	
							Hexa	Penta
1:0	7.3 – 7.2	5.28	1.80	---	---	---	-339.1	N.O.
1:1	7.3 – 7.2	5.27	1.81	5.06	1.52	5.20	-339.1	-198.3
1:2	7.3 – 7.2	---	---	5.01	1.52	5.26	N. O.	-198.4
1:2:2 de KOH	7.3 – 7.2	5.29	1.82	---	---	---	-339.2	N.O.

N.O. = no observado

*Tabla 8. Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Bu con HCl.*

DTC-DiBA-Ph Relación Molar	$\delta$ Aromático	$\delta$ A1	$\delta$ A2	$\delta$ B1	$\delta$ B2	$\delta$ C1	$\delta$ <sup>119</sup> Sn	
							Hexa	Penta
1:0	8.1 – 7.2	5.01	7.9-8.2	---	7.9-8.2	---	-491.6	N.O.
1:1	8.1 – 7.2	---	7.9-8.2	4.91	7.9-8.2	4.99	-491.2	-320.6
1:2	8.1 – 7.2	---	7.9-8.2	4.93	7.9-8.2	4.98	N. O.	-322.4
1:2:2 de KOH	8.1 – 7.2	4.99	7.9-8.2	---	7.9-8.2	---	-490.3	N.O.

N.O. = no observado

*Tabla 9. Desplazamientos químicos del complejo DTC-DiBA-Ph con HCl.*

Los compuestos de estaño con butilos o fenilos también experimentan el mismo proceso de descomposición en medio ácido. Se observa que los desplazamientos químicos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y  $^1\text{H}$  son afectados por el diferente ambiente químico de los átomos involucrados y el impedimento estérico que generan los grupos en el átomo de estaño.

Para el caso con el grupo fenilo sobre el estaño, la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de la especie hexacoordinada se encuentra en -492.6 ppm y la pentacoordinada en -322.4 ppm debido a efectos de protección de anillo aromático.

Para sustentar los resultados anteriores por RMN de  $^1\text{H}$ , se realizaron experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . El estaño es susceptible a la RMN y es uno de los pocos metales que nos proporciona mucha información. Las señales para sistemas hexacoordinados aparecen en una región de desplazamiento químico muy diferente a la de los sistemas pentacoordinados, por lo que es muy fácil diferenciar uno de otro.

En la siguiente serie de espectros de RMN  $^{119}\text{Sn}$  (Figura 34), se observa que hay una ruptura, así como la reversibilidad del sistema DTC-DiBA-Me.

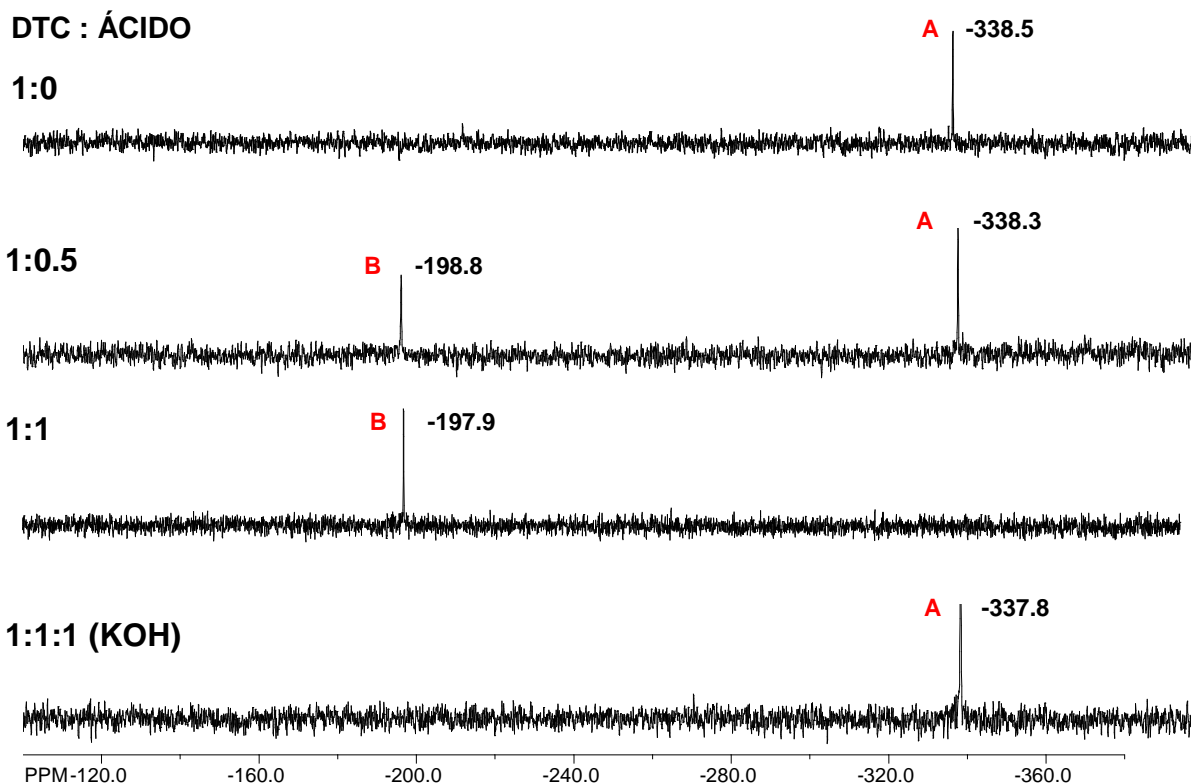


Figura 34. Serie de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de estabilidad en medio ácido de DTC-DiBA-Me.

En el punto 1:0, la señal en -338.5 ppm corresponde al DTC-DiBA-Me con un número de coordinación VI.

En el punto 1:0.5 se observan notoriamente la aparición de dos especies que corresponden al hexacoordinado en -338.8 ppm (estructura A) y al pentacoordinado en -198.8 ppm (estructura B). La señal de la estructura C ya no se observa en el espectro debido a que no contiene un átomo de estaño.

En el punto 1:1 se observa solo la especie pentacoordinada (estructura B) viéndose una señal en -197.9 ppm, esto debido a que se protona el azufre experimentando una ruptura completa la especie hexacoordinada.

En el punto 1:1:1 se adicionó un equivalente de KOH y se observó una sola señal en -339.2 ppm, lo que nos indica que el compuesto DTC-DiBA-Me se encuentra nuevamente hexacoordinado (estructura A), esto comprueba también que por RMN de  $^{119}\text{Sn}$  el sistema es reversible en condiciones ácido-base.

### 8.2. Macrociclos de DTC con cadena alquílica en el grupo espaciador

Teniendo información experimental detallada acerca de la estabilidad de los DTC's hexacoordinados se prosiguió a determinar la estabilidad, pero ahora con sistemas macrocíclicos.

El siguiente análisis se hace con estructuras macrocíclicas que contienen una cadena alquílica de 4 átomos de carbono como grupo espaciador. Todo esto con la finalidad de saber si los macrociclos son más estables frente al ácido. Además, en estos DTC's se cambia el grupo R" unido al átomo de nitrógeno que se encuentra en la periferia del macrociclo con la intención de determinar si estos grupos R" (norcamfor, ciclohexil, bencil) influyen a otorgar estabilidad.

En la *Figura 35* se proponen las especies asociadas a la descomposición de los macrociclos de DTC's con cadena alquílica en el grupo espaciador. Respecto a lo analizado de las estructuras anteriores en medio ácido del DTC hexacoordinado de la monoamina, se propone el siguiente mecanismo de ruptura para los macrociclos; dichas estructuras servirán de apoyo para el entendimiento de la serie de espectros de RMN al adicionar el ácido y la base posteriormente.

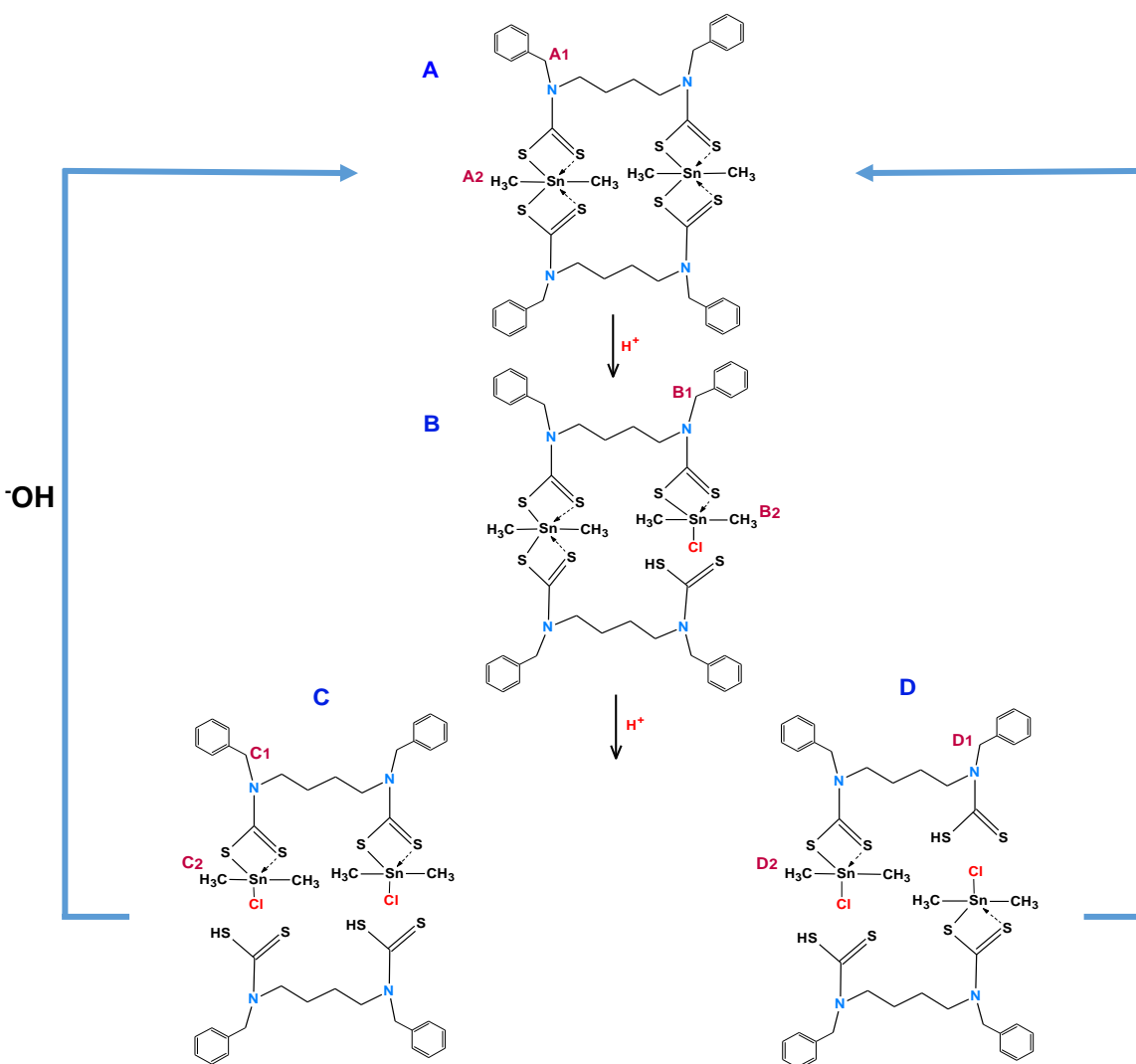


Figura 35. Esquema del compuesto DTC-AM3-Me en medio ácido.

La estructura A corresponde al DTC-AM3-Me con número de coordinación VI. Al adicionar ácido el macrociclo podría experimentar una ruptura, descomponiéndose en tres especies diferentes:

- 1) La estructura B pertenece al macrociclo de DTC donde el sistema tiene un estaño hexacoordinado y otro estaño pentacoordinado.

2) La estructura C corresponde al DTC simétrico donde una de la mitad del macrociclo contiene los dos átomos de estaño pentacoordinados y la otra mitad de la molécula contiene al DTC ácido sin coordinar al estaño.

3) La estructura D sería la forma asimétrica, donde la molécula contiene un átomo de estaño pentacoordinado y el otro extremo solo el DTC ácido sin coordinación al estaño.

A continuación, se presenta la evaluación de la estabilidad en medio ácido de los macrociclos de DTC con cadena alquílica a través de una serie de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 36).

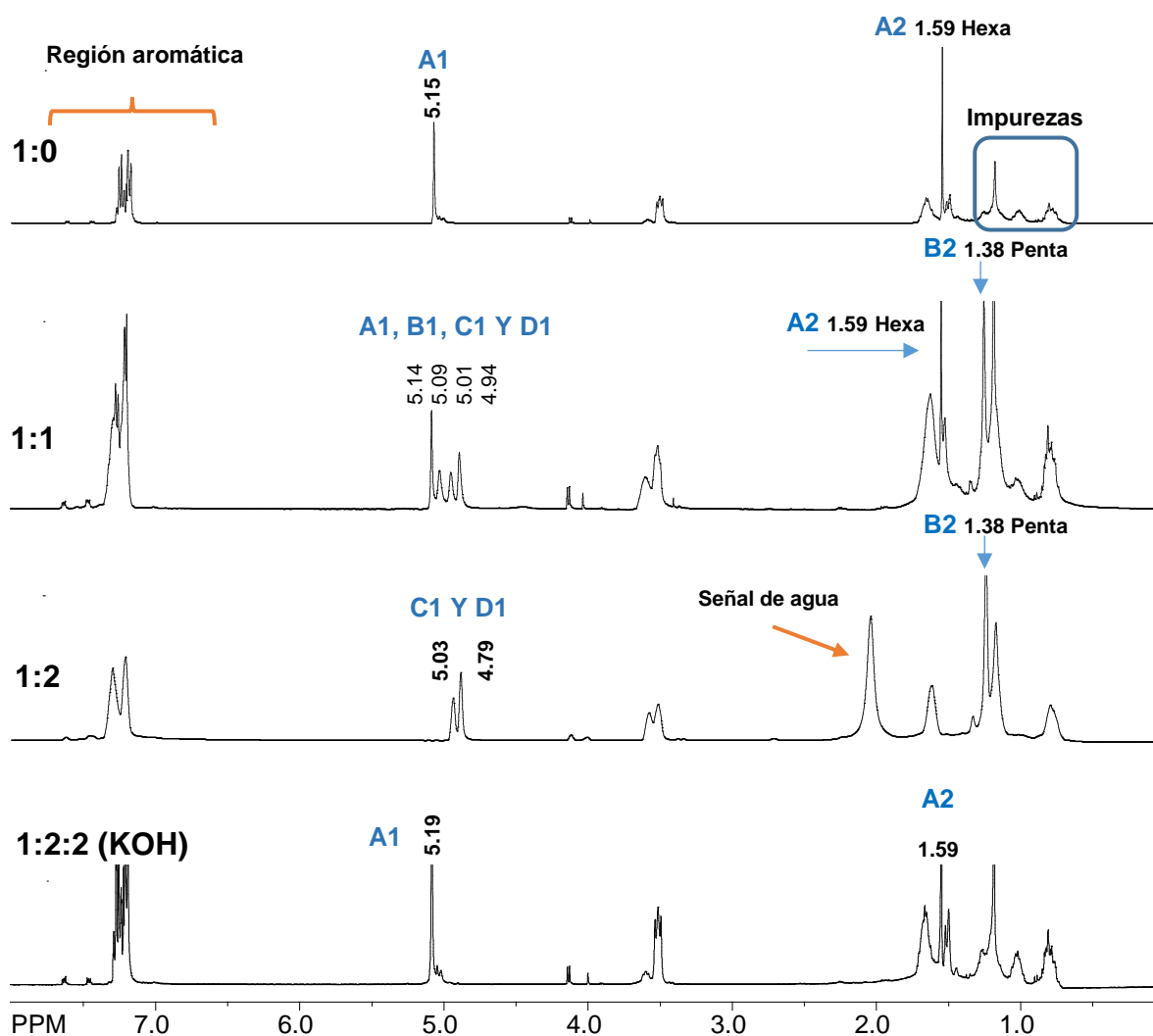


Figura 36. Serie de RMN  $^1\text{H}$  de estabilidad en medio ácido de DTC-AM3-Me.

Al comenzar a analizar la evaluación por RMN de  $^1\text{H}$ , el sistema (1:0) del DTC presenta dos señales simples que marcaran la pauta en la determinación de la estabilidad. Estas señales que dan dichos protones se verán afectados química y magnéticamente cuando el macrociclo este interaccionando con el ácido, llevándose a la formación de diferentes especies.

En el sistema 1:0, la señal simple en 5.15 ppm pertenece al metileno que se encuentra entre el anillo aromático y el átomo de nitrógeno (A1), la señal simple en 1.59 ppm corresponde a los protones del metilo unido al átomo de estaño A2; estas señales pertenecen al sistema macrocíclico hexacoordinado. Las señales entre 0.5 y 1.0 ppm corresponden a la presencia de impurezas que se han agregado durante los lavados y la purificación del compuesto, sin embargo, no afectan al experimento.

Al agregar 1 equivalente de ácido al sistema (1:1), aparecen cuatro nuevas señales, además de las anteriores, tres de ellas muy cercanas a la señal A1. Las señales en 5.09, 5.01 y 4.94 ppm corresponden a los metilenos B1, C1 y D1 respectivamente de la figura 35 propuesta. Es complicado asignar correctamente estos metilenos ya que la diferencia de desplazamiento químico entre ellas es muy pequeña. Las señales en 1.59 y en 1.38 ppm corresponde al metilo unido al estaño hexa y pentacoordinado, respectivamente.

En este punto del experimento se encuentra una mezcla de diferentes especies propuestas en la *Figura 35*, sin embargo, no es posible precisar con exactitud la asignación de señales a cada sistema.

Al agregar un equivalente de ácido más (1:2), aparecen solamente tres señales importantes que dan la evidencia exclusivamente de sistemas pentacoordinados. Estas señales se asignan para la de 5.03 ppm (C1) y otra en 4.79 ppm (D1) y probablemente entre estas se encuentran traslapadas otras señales de metilenos unidos a los grupos aromáticos, cercanas el DTC libre. La señal en 1.38 ppm corresponde al metilo unido al estaño pentacoordinado (C ó D). En este punto del experimento los o él sistema DTC se encuentran totalmente en estado de coordinación V, por lo que nos lleva a dos diferentes

especies. Este análisis se ha comparado con sistemas pentacoordinados previamente estudiados para asignar de mejor manera los sistemas.

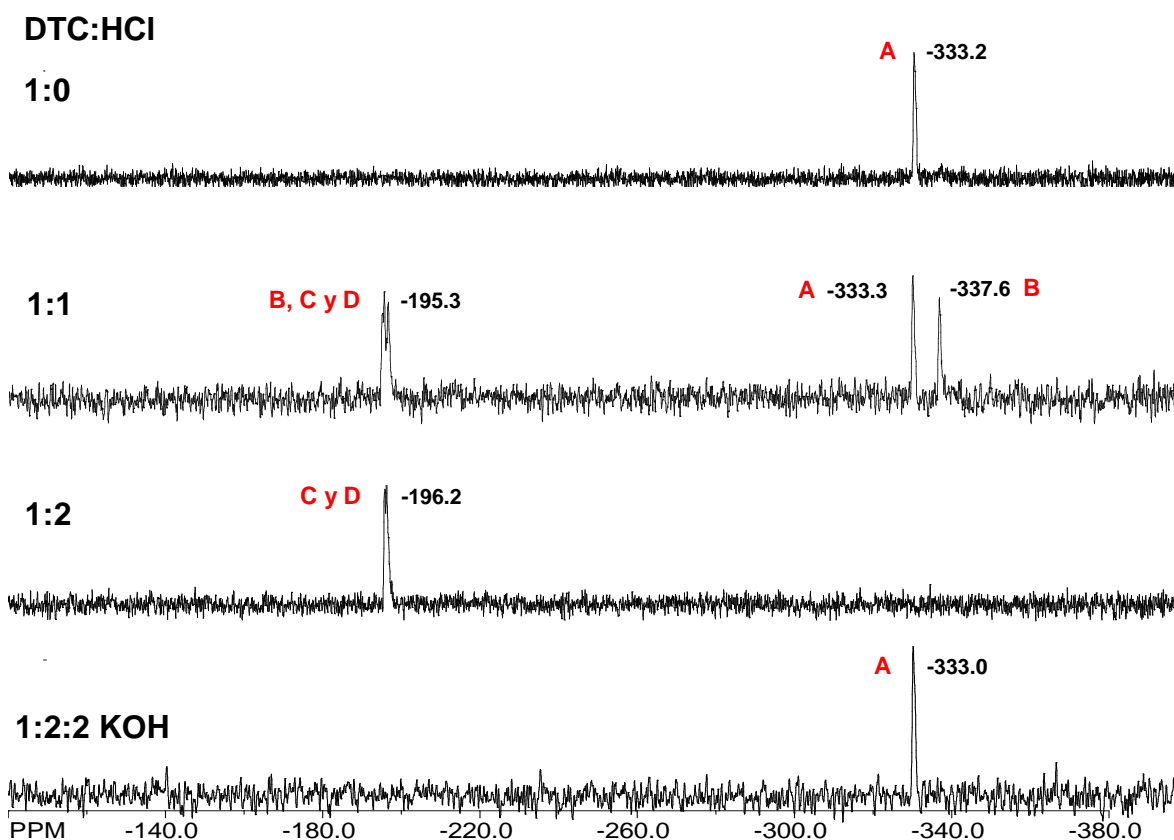
Para determinar si el sistema macrocíclico es reversible, se decidió agregarle 2 equivalentes de KOH como base, punto 1:2:2. Como resultado se obtuvo una señal simple en 5.19 ppm que corresponde al metileno A1 y otra señal simple en 1.59 ppm (A2).

Por lo tanto, la RMN de  $^1\text{H}$  en condiciones ácido-base podemos asumir que estos sistemas se regeneran, es decir, que el proceso penta-hexa coordinado en este sistema macrocíclico también es reversible.

La RMN de  $^{119}\text{Sn}$  es una herramienta muy valiosa ya que nos proporciona el número de coordinación del núcleo de nuestro interés. En la siguiente serie de espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa el proceso de descomposición de las especies hexacoordinadas que pasan a sistemas pentacoordinados y viceversa (Figura 37).



En la *Figura 37* se presenta una serie de espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .



*Figura 37. Serie de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del DTC-1,4-DiBA-Me.*

En el sistema 1:0 aparece una señal en -333.2 ppm del DTC-AM3-Me hexacoordinado. Al agregar un equivalente de ácido 1:1, se observan al menos 3 señales características a especies pentacoordinadas entre -195.0 a 197.0 ppm y dos señales para estaños hexacoordinados en -333.3 y -337.6 ppm, que corresponden a la estructura A y B, respectivamente. Esta observación está en acuerdo con RMN de  $^1\text{H}$  en el mismo punto 1:1. Al adicionarse otro equivalente de ácido (1:2), se observan desplazamientos químicos solo de especies pentacoordinadas en -195.8 y -196.4 ppm, ambas argumentan las estructuras C y D propuestas, sin embargo es difícil asignar inequívocamente.

Una vez que el DTC de estaño se encuentra en coordinación V al agregarle 2 equivalentes de KOH (1:2:2 KOH), se aprecia solo una señal en -333.0 ppm que corresponde al DTC-AM3-Me hexacoordinado, demostrando también por RMN de  $^{119}\text{Sn}$  la reversibilidad del macrociclo en medio ácido-base.

### 8.3. Macrociclos de DTC con un átomo de nitrógeno central en el grupo espaciador

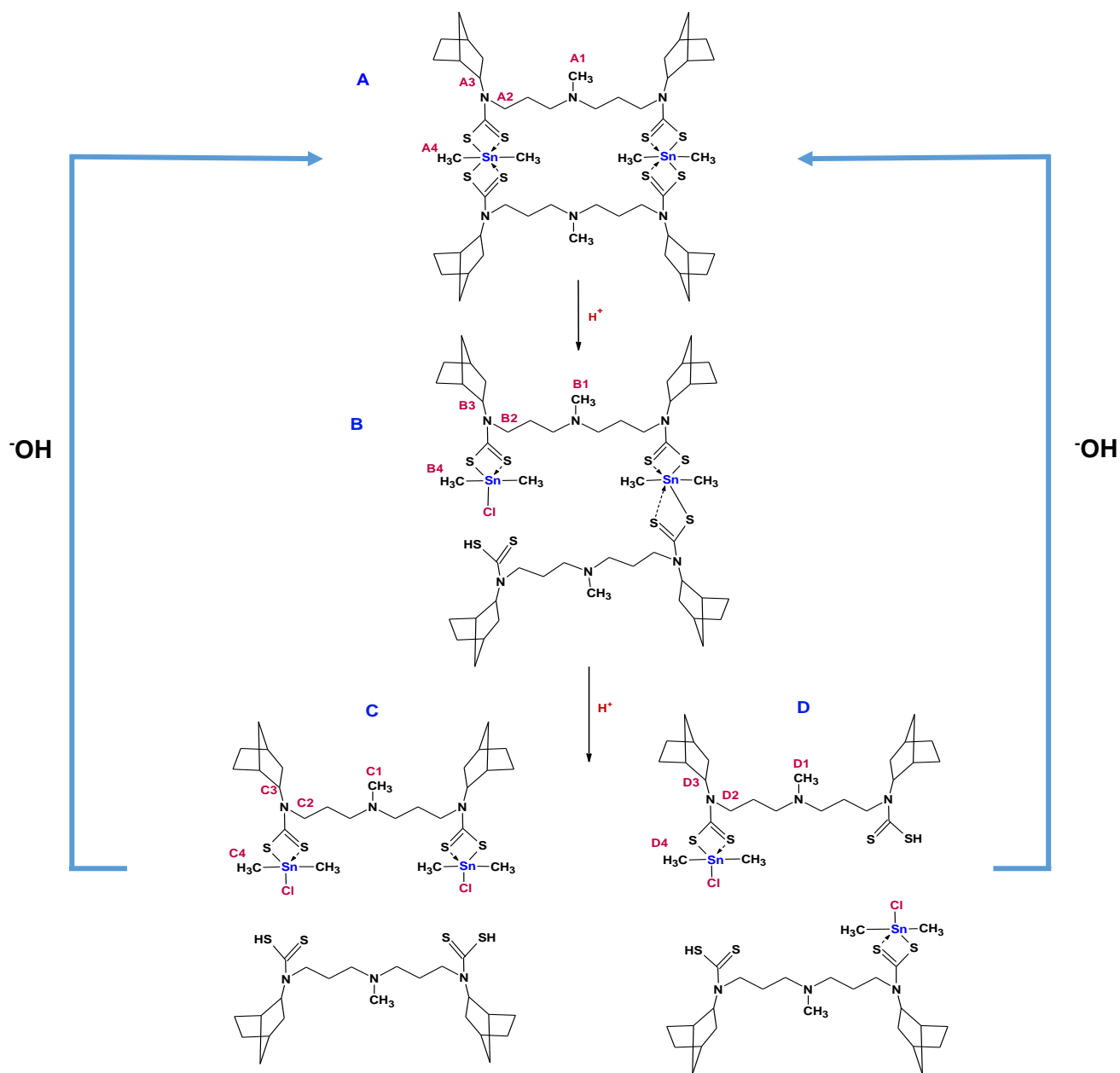
Una vez que se ha determinado la estabilidad de dos diferentes sistemas de DTC se decidió explorar la estabilidad de otros macrociclos que en esta ocasión contienen un átomo de nitrógeno central en la cadena espaciadora. La intención de este átomo de nitrógeno central es determinar si hace estable al DTC macrociclo frente al ácido, este átomo de nitrógeno contiene pares de electrones libres, lo que nos llevaría a la protonación directa del nitrógeno y no a los átomos de azufre.

En referencia a lo observado en el análisis de la estabilidad del macrociclo anterior, en el próximo esquema se proponen las siguientes estructuras del compuesto DTC-A1-Me en medio ácido y sus posibles especies formadas por la descomposición.

Este DTC macrociclo fue caracterizado y elucidada su estructura utilizando experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  y de correlación  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  en 2D, además por espectrometría de masa en modo ESI<sup>+</sup> y FAB<sup>+</sup> en donde para algunos derivados por medio de electro spray se observaron las especies mono y diprotonadas, mientras que por FAB<sup>+</sup> solo se observó como evidencia el ion molecular  $[\text{M-R}]^+$  para todos los casos.

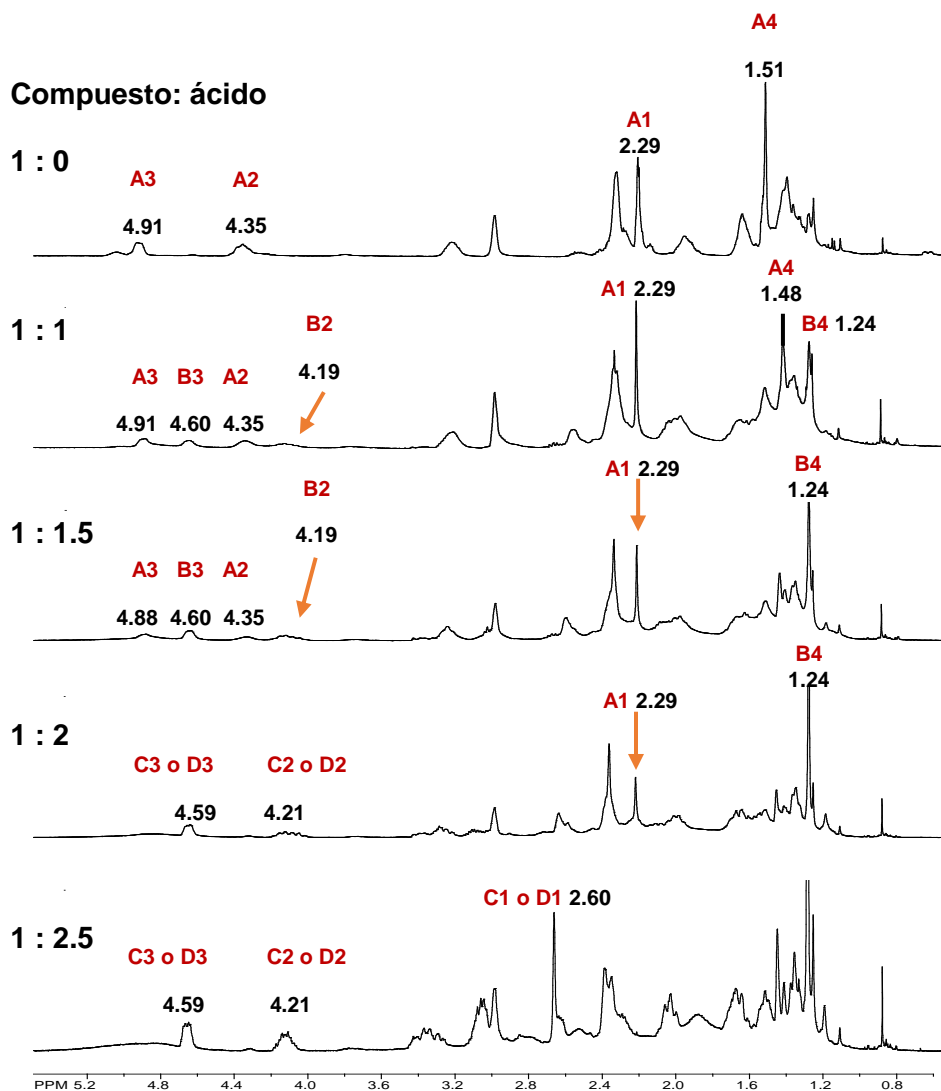
En primera instancia el análisis se determina con RMN de  $^1\text{H}$ , ya que esta técnica nos ayuda dar evidencia de los cambios químicos que experimentan los protones del compuesto al estar interaccionando con el ácido.

En particular los protones a seguir tras la adición del ácido son A1, A2, A3 y A4 y sus respectivas posiciones respecto a las especies formadas (*Figura 38*), debido a que son los que sufren un mayor cambio en el desplazamiento químico, así como el núcleo de estaño.



*Figura 38. Estructuras en equilibrio del DTC-A1-Me en medio ácido.*

En la *Figura 39* se presenta una serie de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y se observa lo siguiente:



*Figura 39. Serie de RMN de  $^1\text{H}$  de estabilidad en medio ácido de DTC-AI-Me.*

Al analizar la serie de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en el punto 1:0 se observan cuatro señales importantes que determinarán a la estabilidad del compuesto. La señal en 2.29 ppm (A1) corresponde a los protones del metilo unido al átomo del nitrógeno central, en 1.51 ppm (A4) corresponde al metilo unido al átomo de estaño con número de coordinación VI, en 4.91 ppm (A3) se observa el hidrógeno del -CH de biciclo y en 4.35 ppm (A2) se observan

los hidrógenos de  $-CH_2$  de la cadena espaciadora, ambos adyacentes al nitrógeno del vértice del macrociclo.

Estas señales cambiarán de ambiente químico y magnético al adicionar ácido, tras la ruptura de macrociclo o por la protonación del nitrógeno central.

Al comenzar a efectuar el estudio de la estabilidad en el punto 1:1 las señales A1, A2, A3 y A4 no cambian su desplazamiento químico, pero sí su intensidad. Además, aparecen tres nuevas señales: en 1.24 ppm (B4) que corresponde a los protones de un metilo unido al átomo de estaño pentacoordinado, en 4.19 ppm (B2) y en 4.60 ppm (B3). En este punto del experimento se encuentra una mezcla de especies en donde existe un traslape de señales de las especies B, C y D. Nota: esto se evidencia en experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  más adelante.

Al agregar 1.5 equivalentes de ácido (1:1.5) se observa que las señales de la especie A disminuyen su intensidad. Las señales en 4.60, 4.19 y 1.24 ppm de la especie B ha incrementado su intensidad debido a que se tiene mayor cantidad. Al igual que el punto anterior, las estructuras C y D es complicado asignarlas correctamente ya que debido la anchura de las señales pueden estar o están traslapadas con la especie B. La señal en 1.48 ppm (A4) del metilo de estaño hexacoordinado ha disminuido en gran medida. Este resultado lo podemos verificar en el punto 1:1.5 de la serie de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

Tras la adición de 0.5 equivalentes más de ácido (1:2), solo aparecen las señales exclusivamente de compuestos pentacoordinados, es decir no se aprecia la especie A. Las señales en 4.59 ppm (C3 y D3) y 4.21 ppm (C2 y D2) corresponden a los metilos de los carbonos adyacentes al nitrógeno de la periferia, (nota: en estos desplazamientos se encuentra el DTC ácido libre de estaño. Así mismo, se aprecia la señal del metilo unido al átomo de estaño pentacoordinado en 1.24 ppm (B4) y la señal del metilo del estaño hexacoordinado ha desaparecido por completo.

Al agregar un exceso de ácido (1:2.5) solo hay un gran incremento en las intensidades de las señales exclusivas a sistemas pentacoordinados, esto puede deberse al equilibrio de los sistemas. Además, claramente se observan las señales del metino y del metileno unido al átomo de nitrógeno lateral en 4.59 (C3 o D3) y 4.21 ppm (C2 o D2) correspondientes a especies pentacoordinadas. Lo interesante es que la señal de los protones del metilo unido al átomo de nitrógeno central se ha desplazado a mayor frecuencia hasta 2.60 ppm (C1 o D1) lo que indica que en ese momento el nitrógeno central ha sido protonado. La señal del metilo unido al estaño pentacoordinado permanece en el mismo desplazamiento químico 1.24 ppm. Esto demuestra que primero se rompe el sistema DTC y después se protona el nitrógeno central, por lo tanto, este no ayuda en la estabilidad del sistema hexacoordinado.

Se dispuso a probar si estos sistemas son reversibles por lo que se le agregaron de 2-3 equivalentes de KOH, sin embargo, no fue posible ajustar el equipo, por lo que la señales se observaron muy anchas, no teniendo evidencia sobre la reversibilidad por RMN de  $^1\text{H}$ , sin embargo, con ayuda de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observó evidencia de la reversibilidad.

Se determinó la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  alternándose con los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ , en la *Figura 40* se presenta una serie de espectros en donde se discute lo observado:

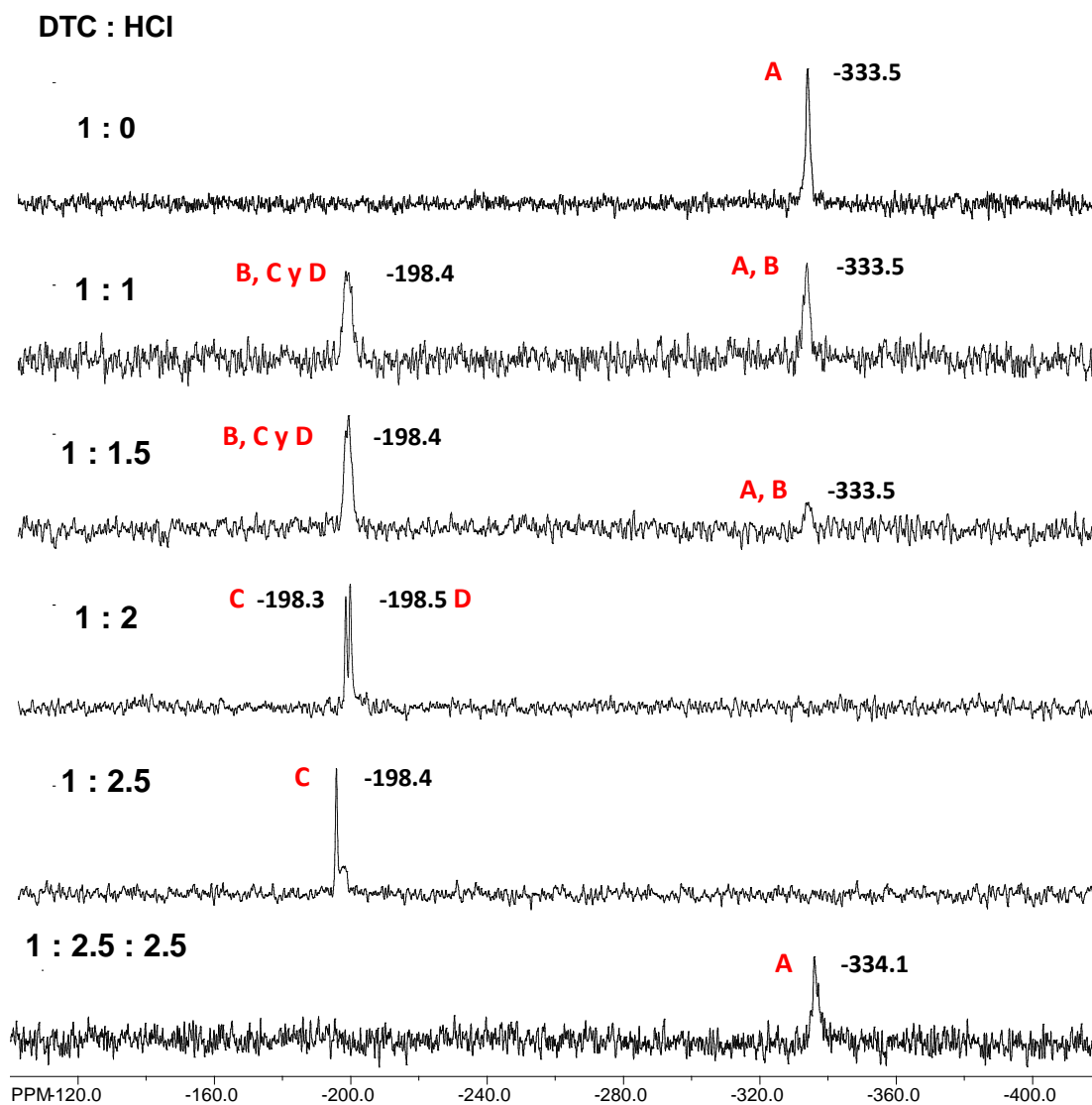


Figura 40. Serie de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de estabilidad en medio ácido de DTC-AM3-Me.

La serie de espectros indican que en el punto 1:0 aparece una señal en -333.5 ppm, esta señal corresponde al estaño del macrociclo hexacoordinado (estructura A).

Cuando se agrega 1 equivalente de ácido (1:1) se observan dos señales con intensidad muy similar. Al menos 3 señales muy cercanas en desplazamiento químico en el rango de -197 a 199 ppm que corresponden a sistemas DTC pentacoordinados, en donde se propone que participan las estructuras propuestas B, C y D. La señal en -333.3 ppm

corresponde al sistema hexacoordinado (estructura A), contribuyendo también la parte hexacoordinada de la estructura B, la cual está casi traslapada con A.

En el punto 1:1.5 se observa claramente que la intensidad de la señal en -333.5 ppm ha disminuido en gran medida y las señales en el rango de -197 a 199 ppm han incrementado su intensidad, esto nos indica que la mayor cantidad de población de compuesto pentacoordinado es el predominante.

Sin embargo, al agregar 2 equivalentes de ácido (1:2) en la región de los átomos de estaño pentacoordinado se observan dos señales en -198.3 y -198.5 ppm que corresponde a las estructuras (C y D). Cabe mencionar que es complicado asignar las señales a las estructuras debido a que el desplazamiento químico es muy pequeño.

Al agregar un exceso de ácido (1:2.5) se observa claramente una sola señal en -198.4 ppm que corresponde a un compuesto totalmente pentacoordinado C, debido a que D es posible que se pueda re-coordinar a sistema hexacoordinado y posteriormente romperse el sistema por la parte contraria a pentacoordinado y generar la estructura C.

Al agregar KOH como base (1:2.5:2.5) aparece una señal ancha en -334.1 ppm que corresponde al sistema hexacoordinado inicial, indicando que los macrociclos son reversibles. La anchura de esta señal manifiesta un equilibrio, el cual se desplaza a la especie hexacoordinada.

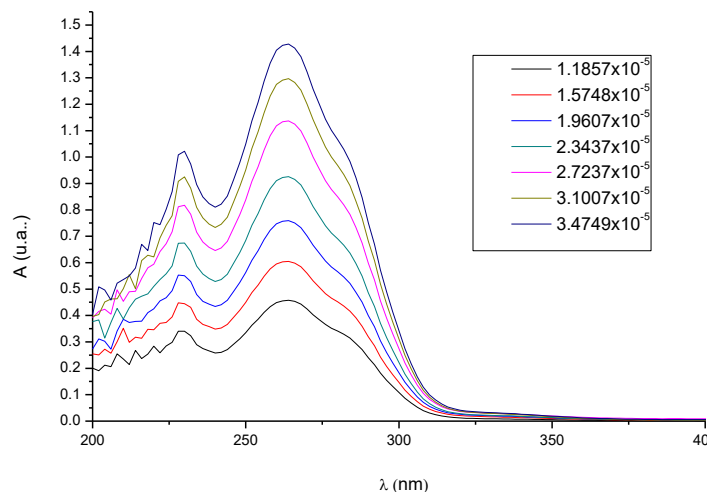


#### 8.4. Análisis por UV-vis

Por último, se realizó un análisis de la estabilidad a través de la técnica UV-vis con el propósito de adquirir información acerca de las interacciones que ocurren entre el compuesto y el ácido clorhídrico. En el estudio se observaron las bandas características de los complejos penta y hexacoordinados que se pueden diferenciar unos de otros.

Antes de comenzar con los experimentos se obtuvo la linealidad de los complejos, observando que la absorbancia es directamente proporcional a su concentración.<sup>42</sup>

Los espectros presentan tres bandas importantes en 230, 268 y 280 nm (*Figura 41*). Estas bandas o transiciones se pueden caracterizar a través del coeficiente de extinción molar. Este cálculo se obtiene a través de la pendiente de la concentración contra la absorbancia de la longitud de onda deseada.



*Figura 41. Linealidad del complejo DTC-AI-Me en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*

<sup>42</sup> Owen T. *Fundamentos de la espectroscopia Uv-visible moderna*. Agilent Technologies (2000).

Calculando el coeficiente para las bandas de 230 y 280 nm es de 12156 y 12856  $M^{-1} cm^{-1}$  que corresponden a las transiciones n- $\pi$  (que pertenece al fragmento DTC)<sup>43</sup>.

Por último, la banda de 268 nm corresponde a una transición  $\pi$ - $\pi$  con un coeficiente de 28,000  $M^{-1} cm^{-1}$  (pertenecientes al anillo aromático) (*Tabla 10*).

$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	Transición
230	12,156	n- $\pi$
268	28,000	$\pi$ - $\pi$
280	12,856	n- $\pi$

*Tabla 10. Longitud de onda, coeficiente de extinción molar y tipo de transición del espectro de UV-Vis del complejo DTC-DiBA-Me.*

Una vez teniendo caracterizadas las transiciones de las bandas, se prosiguió a realizar la titulación con HCl. Daremos inicio con los DTC's derivados de la mono amina (*Figura 42*), ya que por su gran simetría se espera que solo aparezcan las bandas características del grupo funcional DTC y las transiciones del grupo aromático.

Para este estudio se agregó directamente 1 equivalente de ácido diluido con la finalidad de descomponerlo en pentacoordinado y el DTC ácido.

---

<sup>43</sup> M.J Jansen, *Royal Netherlands Chemical Society Pays-Bas*, (1960) 79, 454.

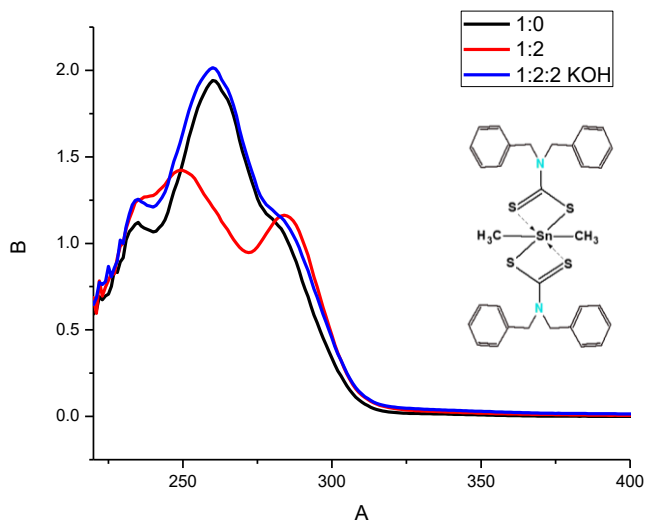


Figura 42. Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-DiBA-Me

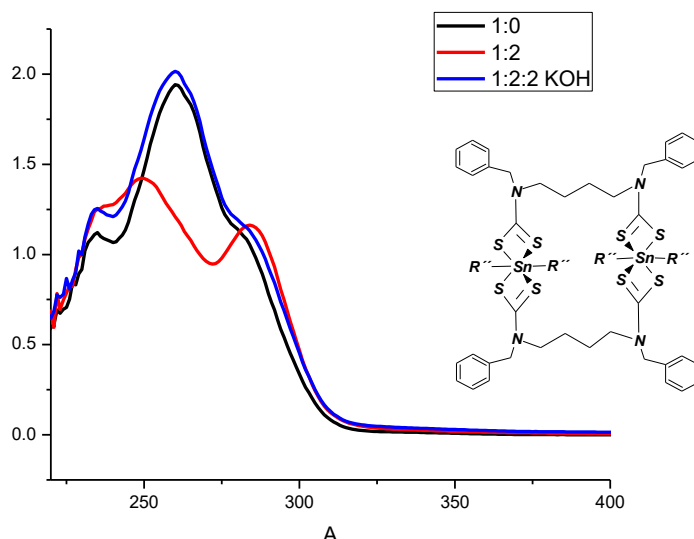
En el espectro anterior de UV-Vis se observa la banda en color negro del compuesto hexacoordinado, es decir, sin ácido (1:0). Al agregar 1 equivalente de ácido (1:1) aparece la banda en color rojo en donde el sistema se descompone en dos especies (sistema pentacoordinado y el DTC ácido), esta banda disminuye su intensidad y se desplaza hacia 260 nm.

Estos compuestos se han comparado con sistemas de DTC pentacoordinados en donde la banda aparece en la misma región dando como resultado inequívoco de que el sistema hexacoordinado pasa a sistema pentacoordinado.

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

Para el caso de los compuestos macrocíclicos que contienen una cadena alquílica como grupo espaciador en el espectro de UV aparece la banda característica del compuesto hexacoordinado en color negro (1:0), de manera contundente se observa que al agregar

1 equivalente de ácido aparece una banda en 250 nm con una intensidad más baja, esta banda está asociada al sistema pentacoordinado según el análisis que anteriormente se realizó, cuando se agrega 1 equivalente de KOH se observa que esta banda se regresa al estado inicial (*Figura 43*).



*Figura 43. Espectro de UV-Vis del compuesto DTC-1,4-Am1-Me.*

Para el caso de los macrociclos que contienen un átomo de nitrógeno central. Al comenzar adicionar ácido, se observa que la intensidad de la banda en 270 nm disminuye y la banda en 290 nm comienza a incrementar, debido a la descomposición del sistema DTC. Cuando se agregan 2 equivalentes de ácido, otras dos bandas en 325 y 360 nm surgen.

Al agregar 2 equivalentes de base 1:2:2 las bandas regresan a su valor inicial de absorción respecto a su longitud de onda, pero con baja intensidad respecto a la absorbancia, esto puede ser debido al equilibrio ácido base que se genera por el nitrógeno central, el cual es muy susceptible a protonarse (*Figura 44*).

Los cambios o transiciones energéticas son atribuidos a la descomposición del sistema DTC, ya que al protonarse primero los átomos de azufre disminuye la resonancia en el

sistema DTC, Cavalheiro y su grupo de investigación, asume que las bandas que dan lugar a menos de 300 nm corresponden al sistema en su forma ácida.<sup>44</sup>

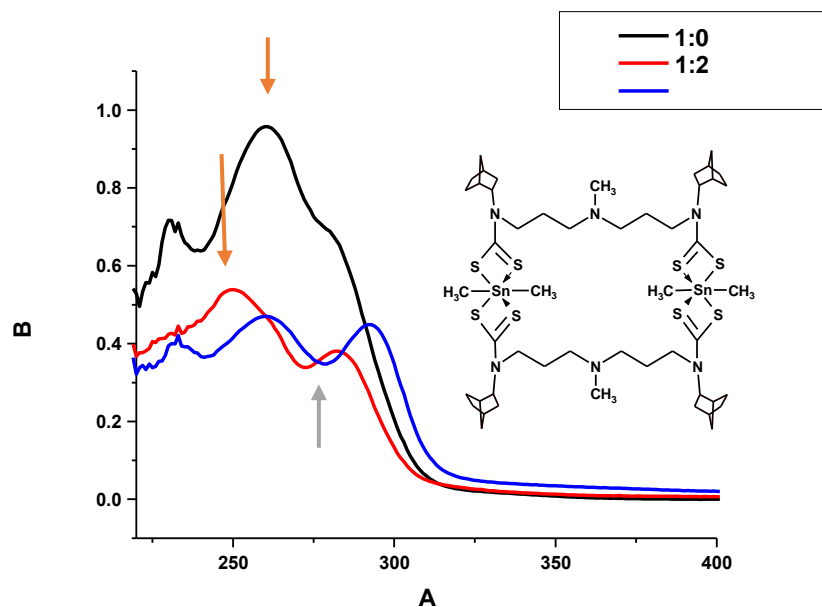


Figura 44. Espectro de UV-vis del compuesto DTC-BC-Me.

Las bandas que posteriormente aparecieron, son atribuidas a la protonación  $N^+H-CS_2$  y a la forma ácida del compuesto, o bien, por el incremento de residuos ácidos que se encuentran en solución.<sup>45</sup>

### 8.5. Difracción de rayos X

Por otro lado, para los compuestos derivados de la monoamina DTC-DiBA-Me (Figura 45 y Tabla 11) y DTC-DiBA-Bu se obtuvieron cristales que fueron los adecuados para su estudio cristalográfico por difracción de rayos X de monocristal. Estos compuestos fueron cristalizados en hexano y cloruro de metileno.

<sup>44</sup> Cavalheiro E. Chierice G, j. *Braz. Chemistry Society* (1997) 8(1) 53-57.

<sup>45</sup> E. Sathiyaraj P. Selvaganapathi, S. Thirumaran, Samuele Ciattini. *Journal of Molecular Structure* (2016) 1119.

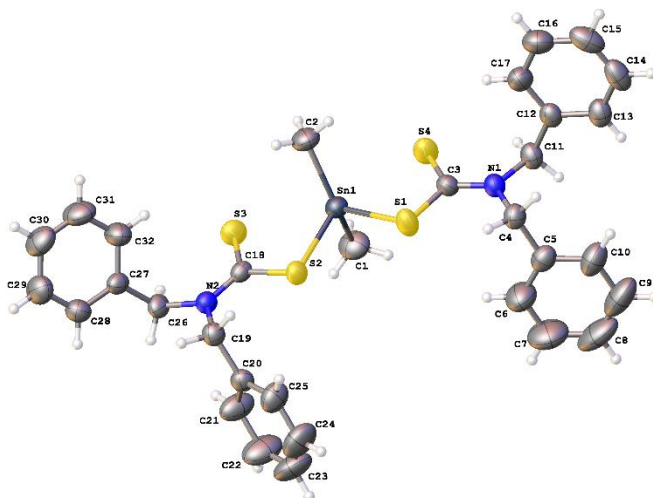


Figura 45. Estructura cristalina del compuesto DTC-DiBA-Me.

La coordinación de los DTC's al estaño es de manera bidentada asimétrica con las distancias del enlace covalente S-Sn en el rango de 2.51 a 2.52 Å y de los enlaces secundarios S...Sn de 2.88 a 3.00 Å. El átomo de estaño presenta un número de coordinación de VI con geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada, con ángulos de: C-S-C (137°), S-Sn-S (85°) y C-Sn-S (105°). La estructura cristalina se forma a partir de dímeros debido a los puentes de hidrógeno S...H-C (3.164 y 3.167 Å), donde los sustituyentes de las aminas se encuentran en *posición cis* (Figura 46).

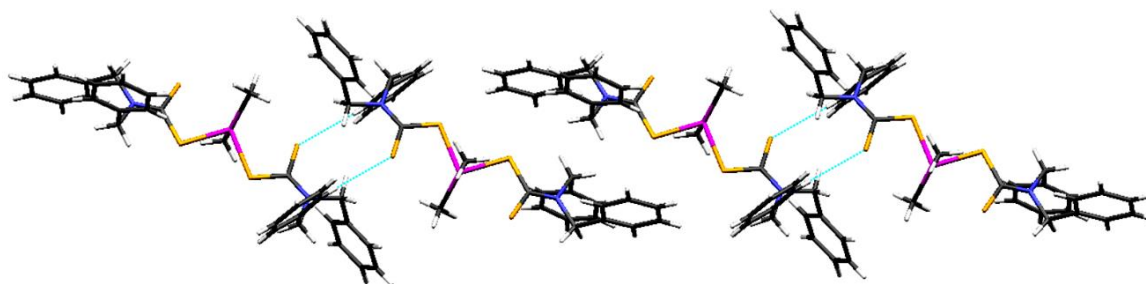


Figura 46. Estructuras cristalinas formadas por dímeros de DTC-DiBA-Me.

Formula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Sn
Peso de la fórmula	693.54
Temperatura / K	293(2)
Sistema de cristal	triclinico
Grupo espacial	P-1
a/Å	10.2913(3)
b/Å	11.7128(4)
c/Å	14.1729(4)
$\alpha$ /°	80.362(2)
$\beta$ /°	77.949(2)
$\gamma$ /°	80.722(3)
Volumen / Å <sup>3</sup>	1632.98(9)
Z	2
Pcalc / cm <sup>3</sup>	1.41
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.061
Tamaño de cristal / mm <sup>3</sup>	0.32 × 0.12 × 0.1
Radiación	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ Rango para la recolección de datos/ °	5.184 a 58.198
Rangos del índice	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones recogidas	25502
Reflexiones independientes	7820 [Rint = 0.0303, Rsigma = 0.0343]
Datos / restricciones / parámetros	7820/0/354

Tabla 11. Datos obtenidos por difracción de rayos X de la estructura DTC-DiBA-Me.

Para el caso del compuesto DTC-DiBA-Bu (tabla 12) la coordinación de los DTC's al estaño es de manera bidentada asimétrica con las distancias del enlace covalente S-Sn de 2.55 Å y de los enlaces secundarios S...Sn de 2.88 Å. Con esta estructura cristalina se comprueba que los DTC's son hexacoordinados, con geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada, con ángulos de: C-S-C (136°), S-Sn-S (88°) y C-Sn-S (104°) (Figura 47).

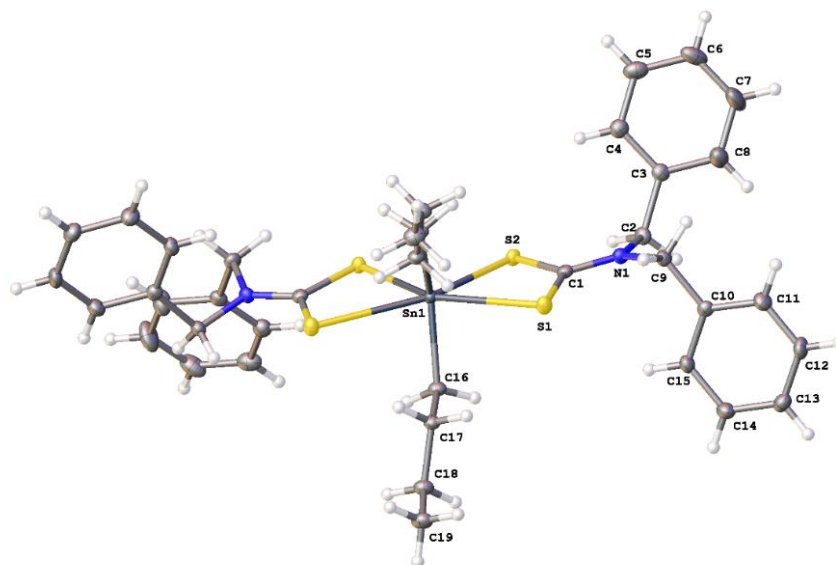


Figura 47. Estructura cristalina del compuesto DTC-DiBA-Bu obtenida por difracción de rayos X.

Para estos DTC's en el empaquetamiento de la red cristalina, no se encuentran interacciones posiblemente por el impedimento estérico que generan los butilos en el estaño. Los datos obtenidos por difracción de rayos X de la estructura DTC-DiBA-Bu se encuentran en la *Tabla 12*.



Formula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Sn
Peso de la fórmula	777.7
Temperatura / K	100.0(3)
Sistema de cristal	monoclinico
Grupo espacial	C2
a/Å	33.9131(9)
b/Å	6.85840(10)
c/Å	15.5490(3)
α/°	90°
β/°	93.193(2)
γ/°	90°
Volumen / Å <sup>3</sup>	3610.92(13)
Z	8
Pcalc / cm <sup>3</sup>	1.431
μ/mm <sup>-1</sup>	0.968
Tamaño de cristal / mm <sup>3</sup>	0.38 × 0.09 × 0.03
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Rango para la recolección de datos/ °	5.65 to 58.326
Rangos del índice	44 ≤ h ≤ 45, 9 ≤ k ≤ 9, 20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones recogidas	26668
Reflexiones independientes	4530 [R <sub>int</sub> = 0.0567, R <sub>sigma</sub> = 0.0429]
Datos / restricciones / parámetros	4530/0/205

Tabla 12. Datos obtenidos por difracción de rayos X de la estructura DTC-DiBA-Bu.

## 9. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

1. A través de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y UV-Vis se obtuvieron los resultados deseados satisfactoriamente como se estipuló en los objetivos.
2. Se ha logrado determinar la estabilidad en medio ácido para los complejos derivados de la monoamina, viéndose que los sistemas hexacoordinados 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). Se consiguió determinar que los grupos R sobre el estaño (Me, Bu, y Ph) no confieren estabilidad a los DTC's, pero si pueden influir en la velocidad de descomposición por el impedimento estérico que generan.

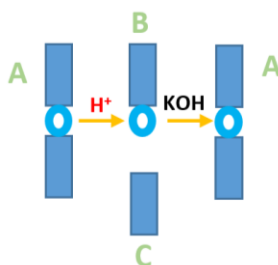


Figura 48.- Esquema representado del comportamiento del DTC-DiBA-Me en medio ácido y básico.

3. Para los DTC's macrocíclicos con cadena alquílica en el grupo espaciador, se ha determinado que de igual manera no son estables frente al medio ácido (HCl), viéndose que pasan de hexacoordinados (A) a pentacoordinados (B, C y D) al adicionar más ácido solo permanecen especies pentacoordinadas (C y D). Además, se determinó que estos macrociclos son reversibles agregando KOH como base (A). Los grupos R sobre los átomos de nitrógeno en la periferia (norcamfor, ciclohexil y bencil) no confieren estabilidad ya que en todos los macrociclos se destruyeron al estar frente al ácido.

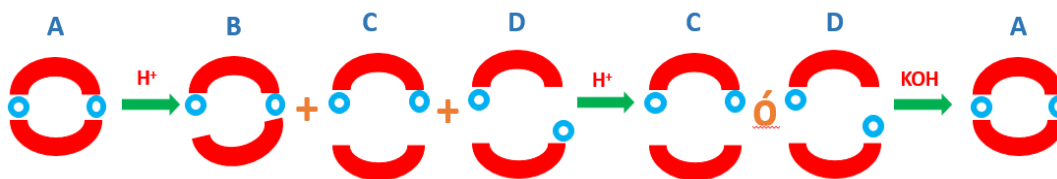


Figura 49.- Esquema representado del comportamiento del DTC-AI-Me

4. Para el caso de los DTC's con un átomo de nitrógeno central a través se ha logrado determinar que al estar en contacto con el ácido los macrociclos experimentan una ruptura (B, C y D). Al agregar más ácido se observan señales características para las estructuras pentacoordinadas (C y D). El átomo de nitrógeno central se protona corroborándose con RMN de  $^1\text{H}$  que la señal del metilo unido al átomo central se desplaza 0.3 ppm con respecto a la señal del compuesto hexacoordinado.
5. Para protonar el átomo de nitrógeno central se necesitaron 2.5 equivalentes de ácido (exceso). Se determinó que estos sistemas son reversibles, aunque por efectos de basicidad entre el átomo de nitrógeno central y el KOH entran en competición viéndose que se encuentra en equilibrio (A).

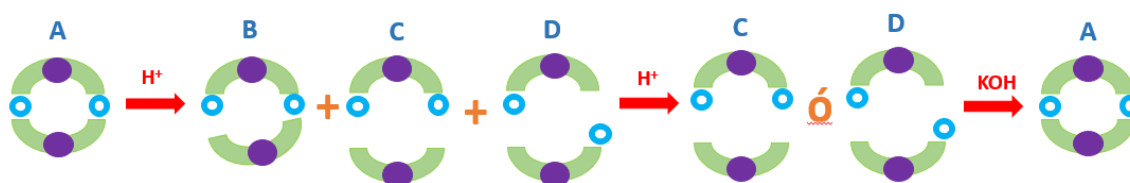


Figura 50.- Esquema representado del comportamiento del DTC-AMI-Me

6. Por último, con la ayuda de UV-Vis se ha logrado comprobar la reversibilidad de los compuestos de DTC, viéndose que la banda correspondiente a las transiciones  $\pi$ - $\pi$  de desplaza hacia el color rojo bajando la intensidad (Las bandas se compararon con estructuras pentacoordinadas específicamente). Al agregar KOH la banda regresa al estado neutro con la misma intensidad a la de la señal inicial.

7. Se ha logrado cristalizar el complejo de DTC-DiBA-Me, DTC-DiBA-Bu, el cual se comprueba la formación de complejos hexacoordinados para las pruebas de la estabilidad en medio ácido. Observándose la geometría alrededor del átomo de estaño que es bipirámide trapezoidal distorsionada con un ángulo de enlace de C-Sn-C en un rango de 136 a 137°.
8. La inestabilidad de los complejos de DTC hexacoordinados en HCl es debido a que el átomo de estaño es menos ácido en sistemas hexacoordinados. Esto origina que los átomos de azufre unidos al estaño en forma coordinativa y covalente sean más básicos.

## 10. PARTE EXPERIMENTAL

### 10.1. Instrumentación

Para el análisis de los compuestos preparados y sintetizados se utilizaron los siguientes equipos analíticos.

Los puntos de fusión de los complejos de ditiocarbamatos fueron determinados en un fusiómetro Büchi B-540 digital utilizando capilares adecuados para el instrumento.



La espectrometría de masas (EM) fue determinada utilizando un espectrómetro JOEL JMS 700.



Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , fueron obtenidos con equipos Varian Inova 400 MHz y Varian Mercury de 200 MHz, utilizando como disolvente cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).



Para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se utilizó como referencia tetrametilsilano (TMS;  $\delta=0.00$  ppm), y para los espectros de RMN  $^{119}\text{Sn}$  se utilizó tetrametilestano como referencia externa ( $\delta=0.00$  ppm). Las escalas para los desplazamientos químicos se describen en partes por millón (ppm).

## 10.2. Reactivos

Para la formación de las aminas sustituidas se utilizaron como materia prima: 3,3-diamino-N-metil-dipropilamina, 1,4-butilamina y bencilamina junto con biciclo [2.2.1] heptan-2-ona, ciclohexanona y benzaldehído.

Para la formación de los respectivos ditiocarbamatos: hidróxido de potasio (KOH) como base, disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y dicloruro de dimetil estaño (Cl<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>), dicloruro de dibutil estaño (Cl<sub>2</sub>SnBu<sub>2</sub>) y dicloruro de difenil estaño (Cl<sub>2</sub>SnPh<sub>2</sub>). Todos los reactivos son comerciales y se obtuvieron del proveedor Aldrich Chemical Co. y fueron utilizados sin purificación previa.

Nombre	Formula	Proveedor	Núm. de Producto	Lote
Bencilamina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	080-5	03515LV
Ciclohexanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Riedel-de Haen	UN1915 24218	61090
Putrecina	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	D22606	-
Norcamphor	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Sigma-Aldrich	1001157015	MKBH8643V
Benzaldehído	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	Sigma-Aldrich	1050905	-
Hidróxido de potasio	KOH	Alta Pureza Maquiladora	H1090 UN1813	09I0496
Borohidruro de sodio	NaBH <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	452882-500G 1000862219	66696H MV
Sulfato de sodio anhidro	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	J.T.Baker	3375-01	8710
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Reasol	9315	6650
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Sigma-Aldrich	UN1230 32213	5ZBA2070
Cloroformo deuterado	CDCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	151823-150G 1001110960	MKBH1325V
Dicloruro dimetil estaño	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	288012-25G 14427PE	EC212039-2
Ácido clorhídrico	HCl	Sigma-Aldrich	320331-2.5L	056550DH

Tabla 13. Tabla de reactivos con códigos comerciales.

### 10.3. Síntesis y preparación de aminas

#### 10.3.1. Síntesis general de aminas

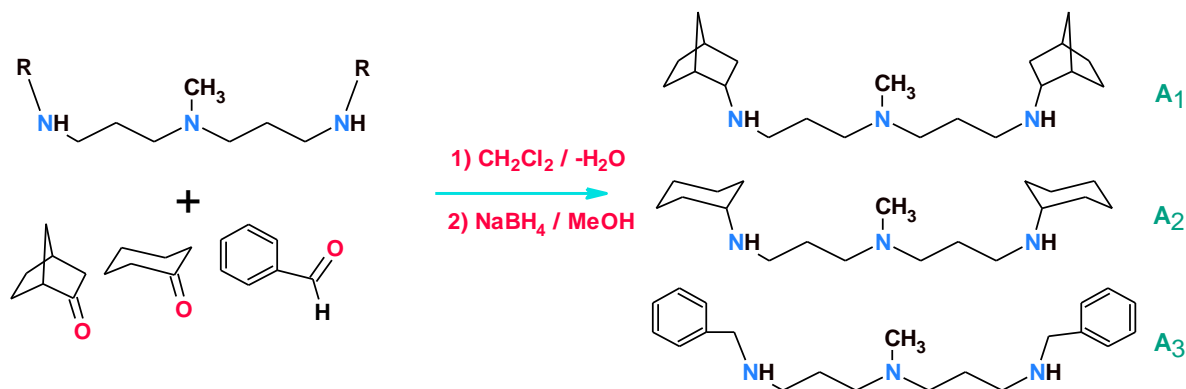


Figura 48. Síntesis de aminas secundarias con un átomo de nitrógeno central.

#### 10.3.2. Procedimiento general de síntesis de aminas secundarias

En un matraz bola de 100 ml provisto de un agitador magnético se colocó la cetona correspondiente o aldehído, se taró la báscula y se colocó la diamina o amina, en una relación estequiométrica de 2:1 respectivamente, se le agregaron 40 mL de cloruro de metileno como disolvente.

Para la reacción se montó el equipo adecuado en posición de destilación junto con una trampa Dean Stark y se colocó agua fría en recirculación para llevarse a cabo la reacción de condensación. La parrilla fue llevada a una temperatura de 65 °C para la ebullición de cloruro de metileno. La reacción se llevó a cabo en agitación durante 8 horas y finalmente se obtuvo un líquido amarillento que es la imina.

Una vez concluido el tiempo de 8 horas en agitación se evapora el cloruro de metileno y se agrega metanol. Posteriormente a la solución se le agregó borohidruro

de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en una relación estequiométrica de 1:3 respectivamente. Se deja en agitación durante 8 días.

### **10.4. Extracción de las aminas**

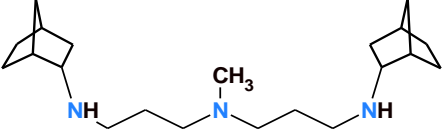
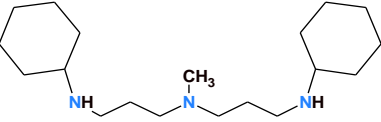
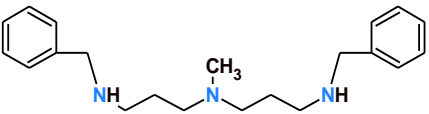
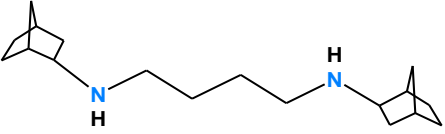
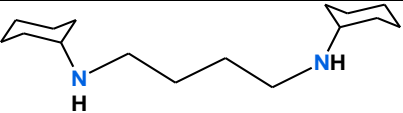
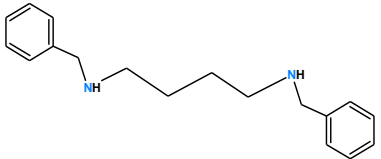
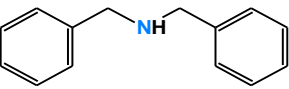
Después de la reducción, la mezcla se pasó a un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se le adicionaron 25 ml de agua destilada y con ácido clorhídrico se lleva a un pH de 2. Enseguida se agregaron 24 ml aproximadamente de una solución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 1N para llevar la solución a un pH de 9 (La cantidad de solución de  $\text{KOH}$  depende de la concentración de moléculas ácidas).

La mezcla se pasa a un embudo de separación y se le agregan 35 mL de cloruro de metileno, se agita el embudo de separación vigorosamente, se despresuriza y se coloca en un anillo metálico hasta que la mezcla se separe en dos fases, la fase orgánica es la parte inferior y la acuosa la parte superior, enseguida se separan las fases recolectando en un matraz. Esto se repite 2 o 3 veces más según lo requiera.

A la fase orgánica recolectada en un matraz Erlenmeyer se le agrega sulfato de sodio anhidro para retirar el exceso de agua, se filtra y finalmente se evapora con el rotaevaporador junto con ayuda de la bomba de vacío para retirar el exceso de solvente, se obtuvo un líquido amarillo espeso con olor característico que es nuestro compuesto.



En la *Tabla 14* se incluyen los cálculos estequiométricos para la preparación de las otras aminas.

Triaminas sustituidas sintetizadas	Clave	Materia prima utilizada en gr.	Cetona utilizada en gr.	Borohidruro de sodio utilizado para la reducción
	A1	3-3 diamino-N-metil-dipropilamina 0.8792 g	[2.2.1] heptan-2-ona 1.3340 g	0.4487 g
	A2	3-3 diamino-N-metil-dipropilamina 0.9567 g	Ciclohexanona 1.2801 g	0.4832 g
	A3	3-3 diamino-N-metil-dipropilamina 0.9145 g	Benzaldehído 1.3372 g	0.4667 g
	AM1	1,4-butilamina 0.6947 g	Norcamphor 1.7339 g	0.5962 g
	AM2	1,4-butilamina 1.0400 g	Ciclohexanona 2.3159 g	0.8926 g
	AM3	1,4-butilamina 1.1150 g	Benzaldehído 2.6848 g	0.9360 g
	DiBA	Bencilamina. 3 g	Benzaldehído 2.9714 g	1.0591 g

*Tabla 14. Resumen general de cálculos estequiométricos usadas en la síntesis de aminas.*

### 10.5. Síntesis general de DTC's de estaño a partir de aminas secundarias

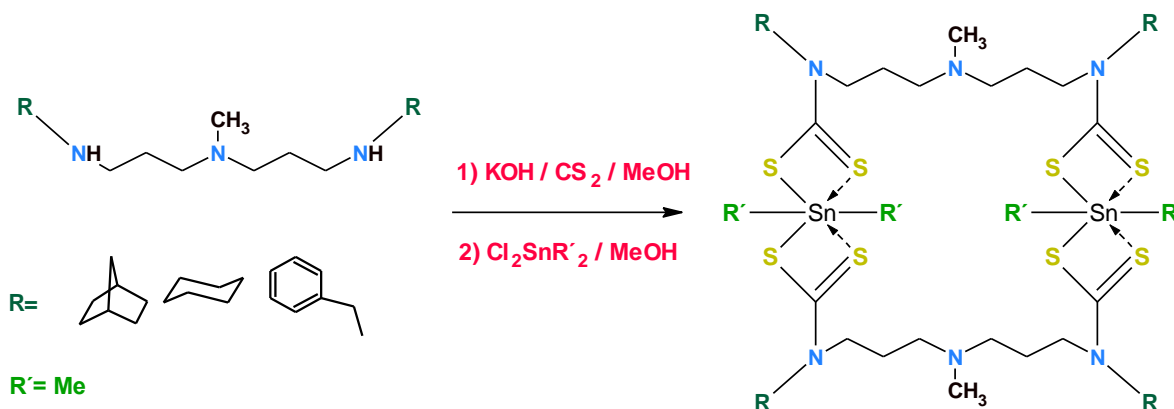


Figura 49. Síntesis de ditiocarbamatos de estaño a partir de aminas secundarias (AM1, AM2 Y AM3).

#### 10.5.1. Procedimiento general para el método de síntesis de DTC derivados de estaño.

El procedimiento para la síntesis de los DTC's que contienen una cadena alquílica es completamente igual al procedimiento para los DTC con nitrógeno central.

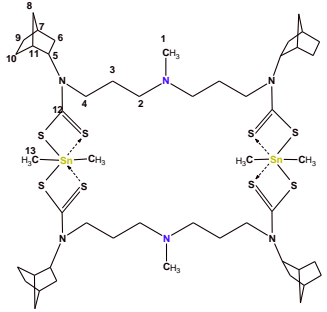
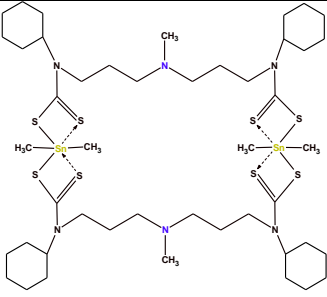
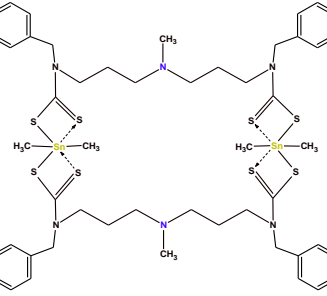
En un matraz bola de 100 mL provisto de un agitador magnético, se colocó la amina sintetizada agregando hidróxido de potasio (NaOH) con una relación estequiométrica de 1:4 respectivamente, disuelto en 6 ml de metanol en agitación a temperatura ambiente.

Después de los ocho minutos de agitación se le adicionó disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) en exceso, se cubrió herméticamente y se dejó en agitación a temperatura ambiente por un período de 2 horas.

Transcurridas las 2 horas se le agregó dicloruro de dimetil estaño (en este caso) disuelto en 3 ml de metanol, las cantidades estequiométricas son de 1:1

respectivamente. Se deja en agitación durante 3 horas y posteriormente se filtra. El filtrado se pone en agitación con agua, se vuelve a filtrar y se seca con hexano. Se obtiene un polvo blanco que corresponde al compuesto.

En la *Tabla 15* se incluyen los cálculos estequiométricos para la preparación de los DTC's.

Compuestos	Cantidad utilizada en gramos (g)			Rendimiento	Color
	Clave	Hidróxido de potasio	Dicloruro de diorganoestaño $R_2SnCl_2$		
	DTC-A1-Me	0.0708	0.0659	72.4%	Blanco
	DTC-A2-Me	0.0897	0.0878	78 %	Blanco
	DTC-A3-Me	0.0343	0.0671	65%	Blanco

	DTC-AM1-Me	0.04696	0.4589	81%	
	DTC-AM2-Me	0.05632	0.06123	78%	
	DTC-AM3-Me	0.0460	0.0886	81%	Blanco
	DTC-DiBA-Me	0.0643	0.1255	94%	Blanco

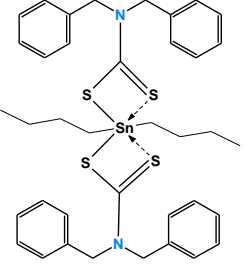
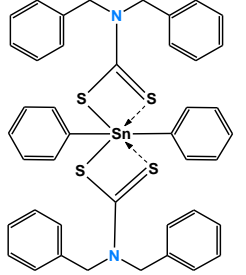
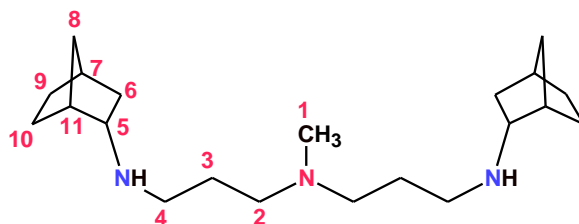
	DTC-DiBA-Bu	0.0356	0.0152	86%	Blanco
	DTC-DiBA-Ph	0.0645	0.1563	89%	Blanco

Tabla 15. Cálculos estequiométricos para la síntesis de DTC's.

## 11. COMPUESTOS OBTENIDOS

## A. N'-biciclo [2.2.1]hept-2-il-N-[3-(biciclo[2.2.1]hept-2-ilamino) propil]-N-metilpropano-1,3-diamina

A1



RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.98 (H5, t), 2.59 (H4, t), 2.39 (H2, t), 2.19 (H1, s), 1.70 (H3 q) ppm.

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 59.4 (C5), 56.3 (C2), 47.1 (C4), 41.9 (C1) 26.4 (C3) ppm.

PM: 333 g/ mol.

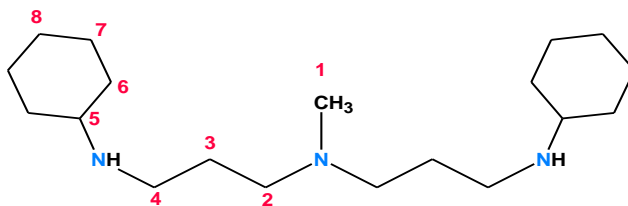
Formula empírica:  $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_3$

EM ( $\text{EI}^+$ ), m/z (%): 334[M] $^+$  (100%), 124 m/z [M-210], 195 m/z [M-139]

P.F: No adquirido (compuesto líquido).

## B. N'-ciclohexil-N-[3-(ciclohexilamino) propil]-N-metilpropano-1,3-diamina

A2



RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.63 (H5), 2.44 (H4 t), 2.20 (H1 s), 2.70 (H2 t) ppm.

RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 57.0 (C5), 45.4 (C4), 56.2 (C2) 42.0 (C1), 26.7 (C3) ppm.

PM: 309.53 g/mol.

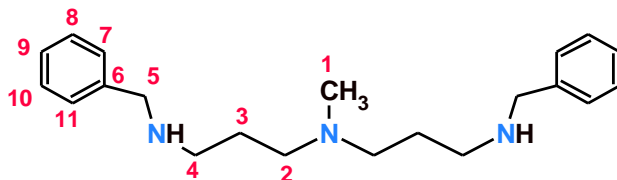
Formula empírica:  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_3$

EM ( $\text{EI}^+$ ), m/z (%): 310 [M] $^+$  (100%), 240 m/z [M-70], 183 m/z [M-127], 140 m/z [M-170], 112 m/z [M-198].

P.F: No adquirido (compuesto líquido).

## C. N'-bencil-N-[3-(bencilamino)propil]-N-metilpropano-1,3-diamina

A3



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 3.74 (H5 s), 2.39 (H4 t), 2.64 (H2 t), 2.125 (H1 s), 1.66 (H3 q) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 56.3 (C5), 53.3 (C2), 47.6 (C4), 42.0 (C1), 26.4 (C3) ppm.

**PM:** 334 g/mol.

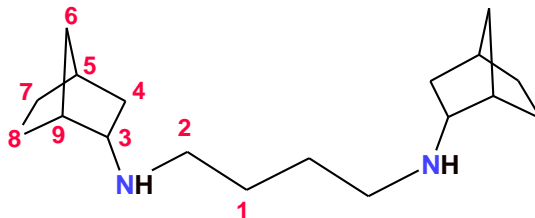
**Formula empírica:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_3$

**EM (EI+), m/z (%):** 334[M]<sup>+</sup> (100%), 242 m/z [M-92], 219 m/z [M-115], 199 m/z [M-135], 129 m/z [M-205] 91 m/z [M-243]

**P.F:** No adquirido (compuesto líquido).

## D. N,N'-dibiciclo [2.2.1]hept-2-ilbutano-1,4-diamina

AM1



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 1.54 (H1 s), 2.96 (H2 t) 2.78 (H3) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 48.3 (C2) 30.1 (C1), 59.5 (C3) ppm.

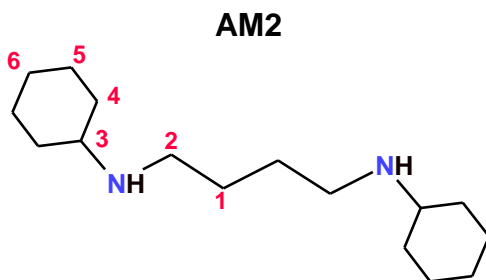
**PM:** 262.4 g/mol.

**Formula empírica:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2$

**EM (EI+), m/z (%):** 263 [M]<sup>+</sup> (100%), 136 m/z [M-127], 93 m/z [M-170], 65 m/z [M-198].

**P.F:** No adquirido (compuesto líquido).

E. N,N'-díciclohexilbutano-1,4-diamina



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 1.56 (H1 s), 2.69 (H2 t) 2.42 (H3) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 45.7 (C2) 27.8 (C1), 57.3 (C3) ppm.

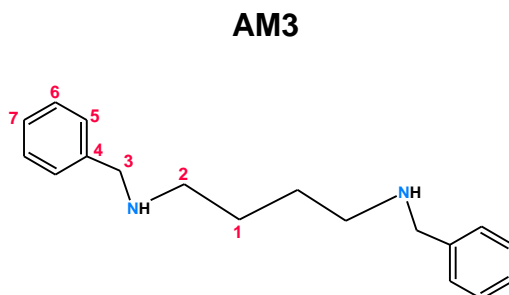
**PM:** 252.53 g/mol.

**Formula empírica:** C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 253 [M]<sup>+</sup> (100%), 183 m/z [M-70], 83 m/z [M-170], 55 m/z [M-198].

**P.F:** No adquirido (compuesto líquido).

F. N,N'-dibencilbutano-1,4-diamina



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 1.55 (H1 s), 3.78 (H2 t) 2.64 (H3) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 49.1 (C2) 27.1 (C1), 54 (C3) ppm.

**PM:** 268.3 g/mol.

**Formula empírica:** C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>

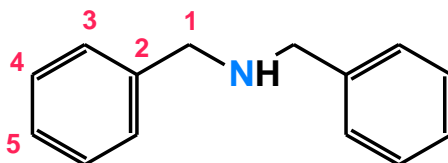
**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 269 [M]<sup>+</sup> (100%), 155 m/z [M-114], 137 m/z [M-132], 113 m/z [M-156], 56 m/z [M-213].

**P.F:** No adquirido (compuesto líquido).



G. N-bencil-1-fenilmetilamina dibencilamina

DiBA



RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.72 (H1), 7.25 (H2 t) ppm.

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.2 (C2) 53.1 (C1) ppm.

PM: 197 g/mol.

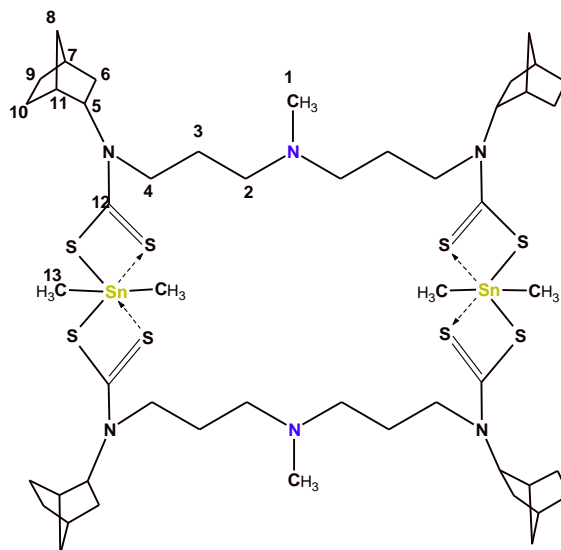
Formula empírica:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$

EM ( $\text{EI}^+$ ), m/z (%): 189  $[\text{M}]^+$  (2%), 45 m/z (100%)

P.F: No adquirido (compuesto líquido).

## 11.2 DITIOCARBAMATOS

## A. DTC-A1-Me



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 5.01 (H5), 4.30, 3.16 (H4), 1.38 (H3), 2.46 (H2, t), 2.18 (H1, s), 0.86 (H7) ppm.

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 65.75 (C5), 50.04 (C2), 50.59 (C4), 40.3 (C1) 25.11 (C3), 200.23 (C-S<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

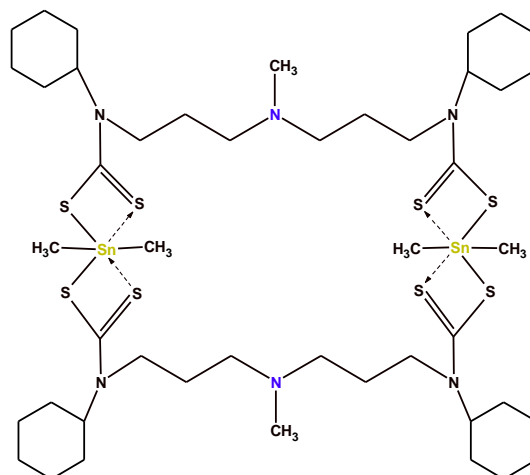
**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** -332.76 ppm.

**PM:** 1258 g/mol.

**Formula empírica:** C<sub>50</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1211[M]<sup>+</sup> (10%), 401 m/z [M-810], 481m/z [M-730], 605 m/z [M-605], 1001m/z [M-210].

## B. DTC-A2-Me



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 4.90 (H5), 4.34, 3.16, t (H4), 1.60 (H3), 2.26 (H2, t), 2.14 (H1, s), 0.85 (H7) ppm.

**RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** 65.9 (C5), 55.3 (C2), 50.7 (C4), 41.1 (C1) 25.5 (C3), 202.0 (C-S<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

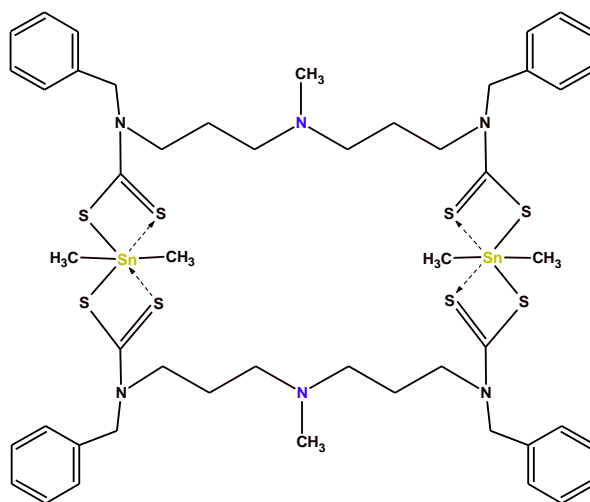
**RMN de <sup>119</sup>Sn (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:** -335.14 ppm.

**PM:** 1210 g/ mol.

**Formula empírica:** C<sub>46</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1211[M]<sup>+</sup> (20%), 431 m/z [M-780], 601m/z [M-610], 911 m/z [M-300], 1109m/z [M-102].

## C. DTC-A3-Me



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 5.15 (H5, s), 3.70 (H4,t), 1.80 (H3), 2.23 (H2, t), 2.07 (H1, s), 1.57 (H7) ppm.

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 67.9 (C5), 55.2 (C2), 51.7 (C4), 40.5 (C1) 25.3 (C3), 200.5 (C-S<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

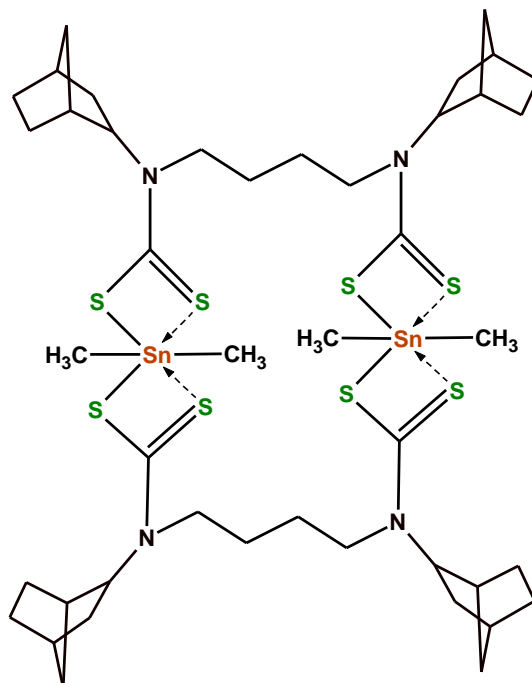
**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** -337.38 ppm.

**PM:** 1210 g/ mol.

**Formula empírica:** C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1259[M]<sup>+</sup> (5%), 229 m/z [M-1030], 429 m/z [M-830], 655 m/z [M-604], 950 m/z [M-309].

## D. DTC-AM1-Me



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 5.01 (H4), 5.21 (H3), 3.89 (H2), 1.31 (H1), 1.03 (H7) ppm.

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 55.3 (C2), 65.75 (C4), 21.3 (C1) 58.3 (C3), 199.5 (C-S<sub>2</sub>), 11.3 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

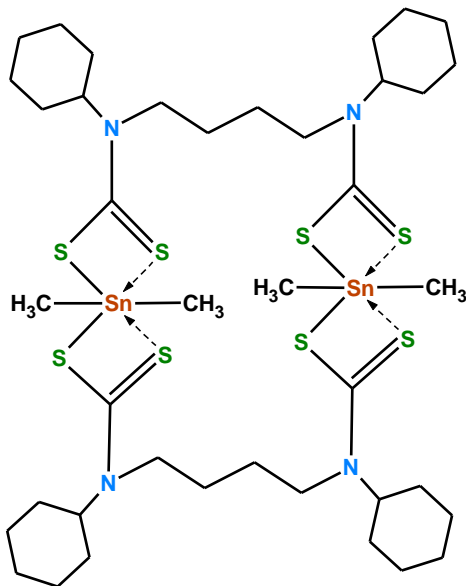
**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** -331.0 ppm.

**PM:** 1144 g/ mol.

**Formula empírica:** C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1141[M]<sup>+</sup> (8%), 137 m/z [M-1008], 432 m/z [M-713], 636 m/z [M-509], 936m/z [M-209].

F. DTC-AM2-Me



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 4.90 (H4), 4.99 (H3), 4.01 (H2), 1.45 (H1), 1.78 (H7) ppm.

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 53.4 (C2), 65.9 (C4), 23.2 (C1) 59.6 (C3), 198.1 (C-S<sub>2</sub>), 10.9 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

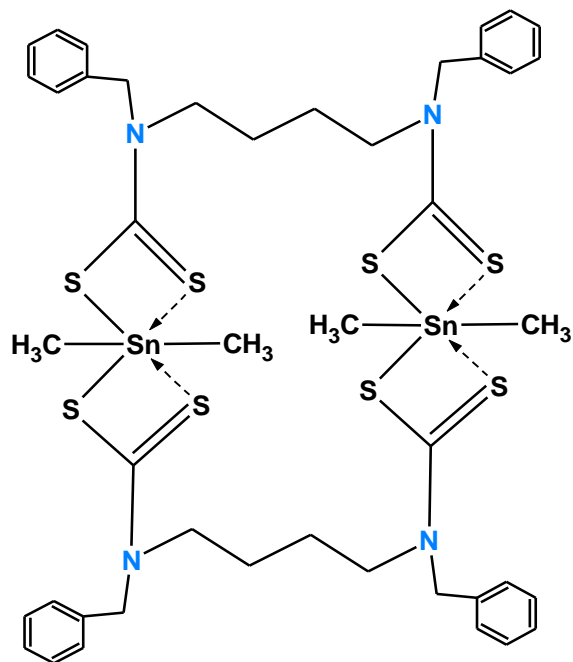
**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** -329.9 ppm.

**PM:** 1092 g/ mol.

**Formula empírica:** C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1092[M]<sup>+</sup> (0%), 103 m/z [M-989], 489/z [M-603], 788 m/z [M-304].

## G. DTC-AM3-Me



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 7.28 (H4), 5.19 (H3), 3.51 (H2), 1.29 (H1), 1.66 (H7) ppm.

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** 53.5 (C2), 132.6 (C4), 22.3 (C1) 58.6 (C3), 198.6 (C-S<sub>2</sub>), 10.9 (CH<sub>3</sub>-Sn) ppm.

**RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :** -330.07 ppm.

**PM:** 1128 g/ mol.

**Formula empírica:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Sn}_2$

**EM (EI<sup>+</sup>), m/z (%):** 1129[M]<sup>+</sup> (5%), 115 m/z [M-1014], 209m/z [M-920], 415 m/z [M-714] (40%), 820m/z [M-309].



La Facultad de Ciencias Químicas-Orizaba  
Universidad Veracruzana otorga el presente



Universidad Veracruzana

# Reconocimiento

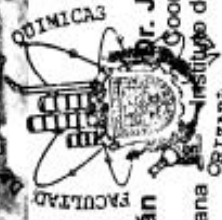
a: **Bello Barrios César Santiago, Morales Fuentes Ana María Areli,  
Villamil Ramos Raúl, Medrano Valenzuela Felipe,  
Godoy Alcántar Carolina, Guerrero Álvarez Jorge Antonio**

Por su participación en el evento "30 años diseñando moléculas y formando investigadores: Dra. Rosa Santillán" en la modalidad de posters, con el trabajo "DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO HEXACOORDINADOS: ANALISIS DE LA ESTABILIDAD RELATIVA DE MACROCIONES EN MEDIO ACIDO". Actividad realizada dentro de los festejos por los 60 años de la Facultad de Ciencias Químicas,

20 y 21 de Octubre de 2016, Orizaba, Veracruz.

**Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera**  
Representante del Comité organizador  
Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

**M.C. Luis Alberto Sánchez Bazán**  
Director de la Facultad de Ciencias  
Químicas-Orizaba Universidad Veracruzana



**Dr. Juan Pablo García Merinos**  
Coordinador de la sesión de posters  
Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas  
UMSNH





# III Simposio Mexicano de Química Supramolecular

## SMQS

Se extiende la presente constancia a:

Ana Ma. Areli Morales Fuentes, César Santiago Bello Barios, Perla Román Bravo, Raúl Villamil Ramos, Diana Gabriela Vargas Pineda, Jorge Antonio Guerrero Álvarez

Por la presentación del cartel titulado:

"ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD EN MEDIO ACIDO DE DITIOCARBAMATOS DE ESTAÑO  
PENTACOORDINADOS POR RMN  $^1\text{H}$  Y  $^{119}\text{Sn}$ "

San Carlos, Nuevo Guaymas, Sonora, México. 27-29 de octubre de 2016

  
Dr. Karen Lillian Ochoa Lara  
UNISON

  
Dr. Adrián Ochoa Terán  
ITT

