



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SISTEMATICO GENERAL DE LOS COMPUESTOS  
DE ADICION DE  $\text{SnX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Y ALGUNAS  
AMINAS AROMATICAS ( **mono y di aminas** )

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
**FRIDA PATRICIA LAUFER DOROTINSKI**  
MEXICO, D. F. 1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS

185

U.T.



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE : Q. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO.

VOCAL : DRA. MA. DEL CARMEN RIVERA MUÑOZ

SECRETARIO : DRA. CIRA PINA PEREZ .

1ER. SUPLENTE : I.Q. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ.

2º SUPLENTE : Q. ARTURO PEREZ ALONSO .

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES.

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA.

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

SUSTENTANTE :

  
FRIDA PATRICIA LAUPER

DOROTINSKI

ASESOR :

  
DRA. CIRA PINA PEREZ .

EL VERDADERO PODER ESTIMULANTE DEL CONOCIMIENTO  
RADICA EN EL INSTANTE EN QUE SE RECIBE POR  
VEZ PRIMERA, CUANDO NOS LLENA DE ASOMERO Y  
ALEGRIA, ALEGRIA PARA LA CUAL, ES TAN  
NECESARIA LA IGNORANCIA ANTERIOR,  
COMO EL CONOCIMIENTO PRESENTE.

John Ruskin

COME HIJO MIO DE LA MIEL, PORQUE ES BUENA .  
Y EL PANAL ES DULCE A TU PALADAR.  
ASI SERA A TU AIMA EL CONOCIMIENTO DE LA  
SABIDURIA ;  
SI LA HALLARES TENDRAS RECOMPENSA.  
Y AL FIN TU ESPERANZA NO SERA CORTADA.

Proverbios

DEDICO ESTA TESIS :

A LA MEMORIA DE MIS QUERIDOS ABUELOS .

A LA MEMORIA DE MI TIA .

A LA MEMORIA DE MI QUERIDO PADRE:

CON AGRADECIMIENTO A MI QUERIDA MADRE.\*

HE CULMINADO MIS ESTUDIOS EN UNA PROFESION,  
TENIENDO SIEMPRE PRESENTE EL ESFUERZO DE MIS PADRES,  
QUE ME ENCAMINARON POR EL SENDERO DE LA VIDA,  
QUE CON SU CARINO, COMPRESION Y APOYO,  
HICIERON QUE ME REALIZARA, NO SOLO COMO HIJA O MUJER,  
SINO TAMBIEN COMO PROFESIONISTA .

CON AFECTO A MIS HERMANOS .

A QUIENES ALIENTO EN EL LOGRO DE SUS METAS.

CON CARINO A MIS TIOS Y PRIMOS.

A TODOS MIS MAESTROS, COMPAÑEROS Y AMIGOS.

FRIDA.

DE UNA MANERA MUY ESPECIAL, DESEO HACER LLEGAR MI MAS  
SINCERO AGRADECIMIENTO A LA Q. ALICIA BENITEZ, A LA  
DRA. CIRA PÍÑA Y A LA DRA CARMEN RIVERA , POR EL  
INTERES Y AYUDA QUE PRESTARON EN LA REALIZACION  
DEL PRESENTE TRABAJO.

ADEMAS EXPRESO MI ADMIRACION POR SU GRAN CALIDAD  
HUMANA, MANIFESTADA DURANTE EL DESARROLLO DE  
ESTE TRABAJO .

## INDICE

|                                                                                               | Pag. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1. Introducción                                                                               | 1    |
| 2. Antecedentes                                                                               | 3    |
| 2.1. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( X = Cl, Br, I ) con<br>anilinas.                 | 3    |
| 2.2. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( X = Cl, Br, I ) con<br>toluidinas.               | 8    |
| 2.3. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( X = Cl, Br, I ) con<br>diaminas aromáticas.      | 9    |
| 3. Generalidades                                                                              |      |
| 3.1. Definición y naturaleza del equilibrio ácido-base.                                       | 11   |
| 3.2. Propiedades generales de los elementos del grupo<br>(IV).                                | 14   |
| 3.3. El enlace en los compuestos de estaño.                                                   | 20   |
| 3.4. El efecto de la configuración electrónica del metal<br>sobre la acidez de Lewis.         | 23   |
| 3.5. Fuerza aceptora de $\text{MX}$ ( M = Si, Ge, Sn ; X = Cl, Br, I ).                       | 27   |
| 3.6. El efecto de los sustituyentes unidos al átomo<br>metálico y a la base de Lewis.         | 31   |
| 3.7. Efectos estéricos de los sustituyentes unidos al<br>átomo metálico y a la base de Lewis. | 35   |
| 3.8. Los efectos del solvente sobre la acidez de Lewis.                                       | 40   |
| 3.9. El principio de los ácidos y las bases duras y<br>suaves.                                | 44   |
| 3.10. Aspectos cuantitativos de la acidez de Lewis.                                           | 64   |
| 3.11. Métodos de medición de la fuerza ácido-base de Lewis.                                   | 82   |

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.12. Estequiometría de los compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con aminas aromáticas.                         | 87  |
| 3.13. Los compuestos de adición de los haluros organoestánicos con bases de Lewis .                                                    | 89  |
| 3.14. Estereoquímica en los compuestos de adición.                                                                                     | 92  |
| 3.15. El espectro I.R. de los haluros de Sn(IV) en la región de 50-500 cm <sup>-1</sup> .                                              | 97  |
| 3.16. Desplazamientos en las frecuencias de vibración, de los ligandos con átomos de nitrógeno durante la interacción donador-aceptor. | 99  |
| 3.17. Asignación de la estereoquímica por espectroscopia I.R.                                                                          | 105 |
| 3.18. Las frecuencias de estiramiento estado-halógeno y la teoría de los ácidos y bases duras y suaves.                                | 109 |
| 3.19. Difracción de rayos X .                                                                                                          | 112 |
| 4.0. Experimental                                                                                                                      |     |
| 4.1. Síntesis de los haluros de Sn(IV)                                                                                                 | 114 |
| 4.2. Síntesis de los compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X=Cl, Br, I ) con anilinas                                            | 116 |
| 4.3. Síntesis de los compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X=Cl, Br, I ) con toluidinas.                                         | 118 |
| 4.4. Síntesis de los compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.                               | 120 |
| 4.5. Determinaciones analíticas                                                                                                        | 122 |
| 5.0. Resultados                                                                                                                        |     |
| 5.1. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con anilinas.                                                          | 124 |
| 5.2. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con toluidinas.                                                        | 131 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.   | 137 |
| 5.4. Análisis vibracional en I.R.                                                           |     |
| 5.4.1. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con anilinas.            | 147 |
| 5.4.2. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas .         | 149 |
| 5.4.3. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas. | 151 |
| 6.0. Discusion                                                                              |     |
| 6.1. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con anilinas.              | 154 |
| 6.2. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas.            | 157 |
| 6.3. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.   | 158 |
| 7.0. Conclusiones .                                                                         |     |
| 7.1. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con anilinas.              | 163 |
| 7.2. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas.            | 165 |
| 7.3. Compuestos de adición de SnX <sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.   | 166 |
| 8.0. Aplicaciones                                                                           | 169 |
| 9.0. Bibliografía                                                                           | 170 |

## 1. Introducción

En los últimos años ha aumentado de manera considerable, el interés en la química inorgánica, por el estudio de los compuestos de adición, de los tetrahalogenuros del grupo ( IV ).

La formación de compuestos de adición, es debida a que los tetrahalogenuros del grupo ( IV ),  $MX_4$  (  $M = Si, Ge, Sn$   $X = Cl, Br, I$  ) muestran un comportamiento de ácidos de Lewis, los cuales al reaccionar con ligandos donadores de electrones o bases de Lewis como lo son: aminas, amidas, fosfinas, cetonas, aldehidos, ésteres y éteres forman como resultado un compuesto de adición, el cual esta unido por un enlace coordinado ( aceptor-donador ).

Existen en la literatura trabajos reportados sobre: síntesis, constantes físicas, estequiometría, estereoquímica, estabilidad y espectroscopía I.R. de los compuestos de adición, además existen también trabajos sobre: la medición de las constantes de equilibrio para la formación de compuestos de adición, en soluciones no acuosas, estudios del efecto del solvente sobre la acidez de Lewis, estudios comparativos de la acidez de Lewis etc.

Los objetivos principales de la tesis fueron: establecer la síntesis de nuevos compuestos de adición, de los halogenuros de estaño (IV) con aminas aromáticas ( mono y diaminas aromáticas ), determinación de sus constantes físicas, efectuar el análisis químico (  $\% X_2$  y  $\% N_2$  ) con el objeto de determinar una posible estequiometría, determinar el espectro I.R. de los compuestos de adición de la región de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , con el objeto de determinar el sitio de coordinación en el ligande y determinar la difracción de rayos X de los mismos.

Específicamente se trabajo con tres halógenuros estánicos

$SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $SnI_4$  y con 11 aminas aromáticas.

Los puntos tratados fueron:

Síntesis del  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnI}_4$  por métodos establecidos en la literatura.

Síntesis de 33 compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ) con 11 aminas aromáticas, determinación de las constantes físicas, caracterización de los mismos, por análisis químico (  $\% \text{X}$ ,  $\% \text{N}$  ), análisis vibracional por espectroscopía I.R. en el rango de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  e identificación de las principales distancias interplanares e intensidades relativas por difracción de rayos X, así como la consideración de la estereoquímica probable, en base a los resultados obtenidos.

De los 33 compuestos de adición obtenidos con respecto a la síntesis existen reportados en la literatura; la síntesis de 10 de ellos y con respecto al espectro I.R. de los compuestos de adición solo existe en la literatura reportado el espectro de 5 de ellos, siendo los datos restantes una aportación adicional al presente estudio. Además no se ha reportado en la literatura ningún dato de difracción de rayos X de estos compuestos, siendo por lo tanto una aportación nueva al estudio de los compuestos de adición.

Para efectuar el estudio de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ) con aminas aromáticas, se dividió el proyecto en tres partes fundamentales:

- 1.- Compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ) con anilinas ( anilina, N-metil-anilina, NN-dimetil-anilina ).
- 2.- Compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ) con toluidinas orto-toluidina, meta-toluidina, para-toluidina.
- 3.- Compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ) con diaminas aromáticas ( para-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina, bencidina, orto-toluidina, p-p'-diamino-difenil-metano ).

## 2. Antecedentes

### 2.1. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) con anilinas .

En el año de 1898 Werner y Pfeiffer (1), reportan por primera vez la síntesis, p.f. (°C) y estequiometría de los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ) con anilina. Ambos compuestos fueron sintetizados a partir de la interacción de sus componentes, empleando  $\text{CCl}_4$  como solvente. El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , es un sólido de color blanco, cuya temperatura de descomposición es mayor de 200°C. El compuesto de adición  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , es un sólido de color amarillo, cuya temperatura de descomposición es mayor de 150°C. Los compuestos de adición anteriormente mencionados son muy estables, son polvos de naturaleza amorfa, insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos, con excepción del nitrobenzeno.

Cooper y Wardlaw (2), al añadir anilina anhidra a una solución de  $\text{SnI}_4$  en  $\text{CCl}_4$ , obtuvieron el siguiente compuesto de adición:  $\text{SnI}_4 \cdot (\text{anilina})_{2.5}$ . Dicho compuesto es una sustancia cristalina, de color café-rojizo, que al ser expuesta al aire, cambia a un color café-claro y es soluble en ácido nítrico, sulfúrico y clorhídrico diluïdos.

Los calores de formación y de vaporización del compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  también fueron reportados (3), por W. Hieber y E. Reindl.

Los investigadores M. Usanovich y E. Pichugina prepararon los compuestos de adición  $\text{SnX}_4 \cdot (\text{anilina})_3$  (  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ) mezclando los componentes en una solución de benceno fría. Los compuestos de adición anteriormente mencionados, por calentamiento pierden una molécula de anilina y subliman sin fundir en la forma de los siguientes compuestos:



Los investigadores R.J. Shuba y T. Senchalsky preparan el compuesto de adición de  $\text{SnCl}_4$  con anilina, el cual es insoluble en dicloroetano y por análisis químico confirman una estequiometría  $\text{AB}_2$  (5).

Los investigadores Sarju.Prasad., K.N.Chaterjee y M.H. Rao (6), prepararon el compuesto  $\text{SnI}_4$  (anilina), a partir de la interacción de sus componentes, empleando benceno como solvente. El compuesto anteriormente mencionado, es un sólido de color blanco-café, cuyo punto de descomposición es de  $150^\circ\text{C}$ , es un polvo semicristalino, bastante estable en una atmósfera seca, insoluble en benceno, éter, cloroformo y acetona, también es soluble en álcalis diluidos y en ácidos diluidos como nítrico, sulfúrico y clorhídrico.

Los investigadores I.G. Litvyak y T.N. Sumarokova., realizaron un estudio de las reacciones de solvolisis, del compuesto de adición de  $\text{SnCl}_4$  con anilina en ácido acético y nitrometano (7).

Se reporta el espectro I.R. de los complejos moleculares del  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{SnBr}_4$  con anilina, de la región de  $3200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  por los investigadores D.S. Brystov y V.N. Filimonov (8).

M.F. Shostakovskii et al, reportan el compuesto de adición (9),  $\text{SnCl}_4$  (anilina), como un polvo de color blanco, cuyo punto de fusión es de  $155^\circ\text{C}$ , además también es reportado el espectro I.R. del compuesto anteriormente mencionado de la región de  $3500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

Pichugina, E.K., Glibovskaya, V.A. reportan el espectro I.R. de la región de  $3500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , de los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con anilina en las siguientes relaciones estequiométricas  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AB}_4$  (10).

Los investigadores H.Mark y H. Wechsler (11), reportan la síntesis y estequiometría del compuesto de adición de  $\text{SnCl}_4$  (NN-dimetil-anilina), el cual se obtuvo a partir de la interacción de sus componentes empleando  $\text{CCl}_4$  como solvente.

El compuesto anteriormente mencionado<sup>4</sup> es una sustancia cristalina, de color blanco, la cual se transforma en un sólido de color verde al estar en contacto con el aire y posee un punto de fusión de 165° C.

Con referencia al compuesto de adición de SnCl<sub>4</sub> ( NN-dimetil-anilina ) los investigadores Ram.Chand.Paul., et al, ( 12 )<sup>4</sup> efectuaron una titulación conductométrica del SnCl<sub>4</sub> con la amina mencionada, empleando cloruro de benzoilo como solvente, dando origen a la formación de un compuesto de adición A<sup>4</sup>B de la forma señalada.

Los investigadores Ram.Chand.Paul. y S.S.Sandhu ( 13 ) realizaron una titulación ácido-base del SnCl<sub>4</sub> con la mencionada amina, empleando como solvente cloruro de acetilo y como indicadores violeta de metilo ( 13 ) y cristal violeta ( 14 ). Dichos investigadores mencionan que el color del indicador, en el punto final, depende del par ácido-base y que probablemente este relacionado con la fuerza relativa, del ácido y de la base ( 14 ), en el solvente mencionado ( cloruro de acetilo ).

Los investigadores Ram.Chand.Paul. y Vashist, J.L. ( 15 ), emplearon métodos potenciométricos y conductométricos para estudiar las reacciones de neutralización ácido-base entre el cloruro de estaño ( 1V ) y la dietil-anilina, empleando formato de etilo como solvente.

Los investigadores Satchell y J.L. Wardell realizaron un estudio acerca de la medición espectrofotométrica de las constantes de equilibrio, para la interacción en solución de orto-dicloro-benceno , entre los tetrahalogenuros estánicos SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) y varias nitroanilinas. Se analizó también el comportamiento espectrofotométrico de los compuestos de adición obtenidos ( 16 ).

Con el objeto de determinar el efecto del solvente sobre la acidéz de Lewis , los investigadores Ali. Mohammad y D.P.N. Satchell ( 17 ), reportán las constantes de equilibrio para la formación de aductos 1:1 entre los haluros estánicos SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) y varias nitroanilinas ,

en tres solventes distintos ( orto-dicloro-benceno, 1-2-dicloro-etano, éter ) llegando a algunas generalizaciones acerca del efecto del solvente sobre la acidez de Lewis ( 17 ) .

Los investigadores D.P.N. Satchell y J.L. Wardell realizaron las mediciones espectrofotométricas de las constantes de equilibrio para la formación de los aductos 1:1 del bromuro estánico y nitroanilinas en solución, de éter y se estableció una comparación general del comportamiento de la acidez de Lewis del  $\text{SnBr}_4$ , en éter y diclorobenceno ( 18 ).

Se realizó una determinación de los valores de pK para la interacción del cloruro estánico con nitroanilinas en solución de orto-dicloro-benceno. Se da un análisis de los espectros U.V. de los compuestos de adición obtenidos, ( 19 ).

Los investigadores Ali.Mohammad y D.P.N. Satchell, analizan los datos de equilibrio para la interacción de los ácidos de Lewis :  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ , con dos nitroanilinas en tres solventes distintos ( éter , orto-dicloro-benceno, 1-2 dicloroetano ) con el objeto de examinar el efecto del solvente sobre la acidez de Lewis más completamente ( 20 ).

Los investigadores J.L. Wardell y D.P.N. Satchell realizaron un estudio sobre la formación de complejos del  $\text{SnBr}_4$  y  $\text{SnI}_4$  con anilinas sustituidas en orto-diclorobenceno. Se analizaron los espectros U.V. de los compuestos obtenidos ( 21 ).

Los investigadores M.I.Usanovich., E.K.Pichugina ( 22 ) reportan la síntesis, punto de descomposición , análisis químico y estequiometría de los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con haloanilinas ( o-m-p-bromoanilina ) ( o-m-cloroanilina ) y ( p-yodoanilina ). En todos los compuestos anteriormente mencionados, la estequiometría encontrada fue 1:2 o sea  $\text{AB}_2$ . El espectro I.R. de la región de 3600-400  $\text{cm}^{-1}$ , de los compuestos de adición también fue reportado.

Zaidi. S.A.A. y Siddiqi . K.S. reportan la síntesis y estequiometría de los compuestos de adición de:

$\text{SnCl}_4$  con la ( o-m-p- Xilidinas ). Estos compuestos fueron sintetizados a partir de la interacción de sus componentes, empleando  $\text{CHCl}_3$  como solvente. Todos los compuestos de adición anteriormente mencionados, son sólidos de color café, cuyas temperaturas de descomposición son mayores de  $200^\circ\text{C}$ . Dichos compuestos de adición fueron caracterizados por análisis elemental confirmandose una relación estequiométrica 1:1 o sea A:B, además se les determinó su espectro I.R. considerando solamente las  $\nu\text{N--H}$  y  $\delta\text{N--H}$  de deformación, o mejor dicho solo las bandas del grupo  $\text{N--H}$  (23), (24).

Los investigadores Krishna, Bukka y Rosemary Satchell, realizaron un estudio comparativo de la acidéz de Lewis del  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  y del  $\text{TeCl}_4$  con nitroanilinas sustituidas en dioxano. Las fuerzas de los ácidos anteriormente mencionados fueron juzgadas por los valores de la constante de equilibrio para la formación de los aductos 1:1 o por la concentración del ácido, requerida para convertir la base en el aducto. Se obtiene la siguiente secuencia de acidéz de Lewis:  $\text{ZrCl}_4 \gg \text{TeCl}_4 \gg \text{SnCl}_4$  (25).

Los investigadores Shternberg. I. Ya. Freimanis. Ya. F. realizaron un estudio acerca de la estabilidad de los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con p-haloanilinas, poniendo un énfasis especial en la estabilidad del enlace  $\text{Sn--N}$  bajo condiciones de reacciones de sustitución electrofílica (26).

## 2.2. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( X=Cl, Br, I ) con toluidinas .

Los investigadores Sarju, Prasad., K.N. Chatterjee. y M.H.Rao. reportan; la síntesis, p.f.(°C ), color y estequiometría, de los compuestos de adición de  $\text{SnI}$  con ( o-m-p-toluidinas ). Dichos compuestos de adición, fueron sintetizados a partir de la interacción de sus componentes, empleando benceno como solvente. El compuesto de adición de  $\text{SnI}$  con o-toluidina, es un sólido de color café, cuyo punto de descomposición es de 214°C. El compuesto de adición de  $\text{SnI}$  con m-toluidina, es un sólido de color amarillo, cuyo punto de descomposición es de 175°C . El compuesto de adición de  $\text{SnI}$  con p-toluidina, es un sólido de color amarillo, cuyo punto de descomposición es de 180°C. Todos los compuestos de adición anteriormente mencionados, se formaron en una relación estequiométrica AB, dando origen al siguiente tipo de compuesto de adición:  $\text{SnI} \cdot (\text{o-m-p-toluidina})$ . Se confirmó la estequiometría anteriormente mencionada, por análisis elemental, Estos compuestos de adición, son polvos semicristalinos, bastante estables en atmósferas secas, insolubles en: benceno, cloroformo y acetona(6 ).

Los investigadores N.B.Kupletskaya., N.N.Delyagin., et al, ( 27), reportan el espectro I.R. del compuesto de adición  $\text{SnCl} \cdot (\text{p-toluidina})$  reportando solamente las bandas de absorción de la frecuencia  $\nu \text{N-H}$  .

2.3. Compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

Los investigadores W. Hieber y R. Wagner ( 28 ), reportan: la síntesis, p.f. (°C) y estequiometría, de los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con para-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina, bencidina y del compuesto de adición de  $\text{SnBr}_4$  con para-fenilen-diamina. Existen reportadas las estequiometrías 1:1 y 1:2 de los compuestos de adición anteriormente mencionados.

El compuesto de adición:  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{meta-fenilen-diamina})_1$ , es un sólido de color rosa palido y el compuesto de adición:  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{meta-fenilen-diamina})_2$ , es un sólido de color amarillo, cuya temperatura de descomposición es de 180 °C.

El compuesto de adición:  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{para-fenilen-diamina})_1$ , es un sólido de color violeta, que a la temperatura de 200°C, empieza a descomponer. El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{para-fenilen-diamina})_2$ , es un sólido de color blanco-grisáceo, que descompone lentamente, a la temperatura de 220°C.

El compuesto de adición.  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{para-fenilen-diamina})_1$ , es un sólido de color café y en el caso del compuesto de adición:  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{para-fenilen-diamina})_2$ , es un sólido de color violeta. Dichos compuestos de adición, poseen puntos de descomposición mayores de 180°C.

Todos los compuestos de adición anteriormente mencionados, fueron sintetizados mezclando los componentes, en una solución de  $\text{CCl}_4$  o  $\text{CHCl}_3$ . Dichos compuestos de adición, son insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos ordinarios, pero son hidrólizados por agua fría y presentan carácter higroscópico.

El compuesto de adición,  $\text{SnCl}_4$  ( bencidina )<sup>1</sup>, es un polvo blanco-violeta, que posee una temperatura de descomposición de 200°C.

El compuesto de adición:  $\text{SnCl}_4$  ( bencidina )<sup>2</sup>, es un polvo de naturaleza amorfa, de un color blanco-grisáceo y presenta una temperatura de descomposición de 220°C.

Los compuestos de adición anteriormente mencionados, fueron sintetizados, mezclando los componentes en una solución de  $\text{CCl}_4$ <sup>3</sup>, además dichos compuestos de adición, son indiferentes en la mayoría de los solventes orgánicos.

Los investigadores Sarju,Prasad., K.N.Chaterjee. y M.H.Rao., reportan: la síntesis, estequiometría, color y punto de fusión ( °C ), de los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con para-fenilen-diamina, bencidina y orto-tolidina. El compuesto de adición,  $\text{SnI}_4$  ( para-fenilen-diamina )<sup>2</sup>, es un sólido de color rosa, con un punto de descomposición de 240°C. El compuesto de adición  $\text{SnI}_4$  ( bencidina )<sup>2</sup>, es un sólido de color café, con un punto de descomposición de 182°C. El compuesto de adición:  $\text{SnI}_4$  ( orto-tolidina )<sup>2</sup>, es un sólido de color blanco, con un punto de descomposición de 198°C.

Todos los compuestos anteriores, fueron sintetizados empleando: benceno como solvente, son polvos semicristalinos, estables en atmósferas secas, insolubles en: benceno, éter, cloroformo, acetona y solubles en: los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico diluïdos, ( 6 ).

Por último, los investigadores Pichugina.E.K. y Glibovskaya.V.A., reportan: el espectro I.R. de la región de 3500-1200  $\text{cm}^{-1}$ , de los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con la para-fenilen-diamina y meta-fenilen-diamina, en las relaciones estequiométricas  $\text{AB}_1$ ,  $\text{AB}_2$  y  $\text{AB}_3$  (10).

### 3. Generalidades .

#### 3.1. Definición y naturaleza del equilibrio ácido-base .

En 1938, Lewis definió a una base como : un átomo, molécula o ión, que tuviera por lo menos un par de electrones de valencia libre, para la formación de un enlace covalente y a un ácido como: un átomo, molécula o ión ,que tuviera un orbital vacante, en el cual dicho par de electrones pudiera ser acomodado.

En otras palabras: la sustancia básica suministra un par de electrones para la formación de un enlace covalente y la sustancia ácida acepta dicho par de electrones ( 29 ).

Una reacción ácido-base típica es la siguiente :



Donde A, es un ácido de Lewis o un aceptor de electrones y B, es una base o un donador de electrones. En términos de velocidades de reacción, generalmente a A se le denomina electrófilo y a B se le denomina nucleófilo.

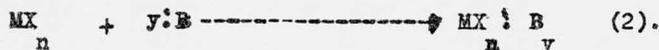
Todos los iones o átomos metálicos son ácidos de Lewis, ( estos generalmente se encuentran coordinados a distintos tipos de bases simultáneamente debido a que son polivalentes ). Cuando A es un átomo o ión metálico, la base con que coordina se le denomina ligando (29).

El ácido y la base como resultado forman lo que generalmente, se le denomina: aducto, compuesto de ~~coordinación~~, complejo, complejo de transferencia de carga ,etc de hecho, existe una amplia variedad de complejos ácido-base bajo distintos nombres ( 29). Los complejos ácido-base, están unidos por un enlace covalente coordinado o dativo. ( La polaridad del enlace del complejo ácido-base, variará de caso a caso, pero algún compartimiento de electrones debe estar implicado por definición ) , ( 30).

Los ácidos de Lewis pueden ser clasificados de la siguiente manera :  
 ácidos de orbitales vacantes (  $H$  ,  $M^{n+}$  ,  $MX_n$  ) , ácidos de tipo pi  
 ( trinitrobenzeno, tetracianoetileno ) y ácidos de tipo sigma (  $I_2$  ,  $HCl$  ,  
 $PhOH$  ). Los distintos tipos de nombres sugieren el destino del par  
 electrónico donado por la base ( 30).

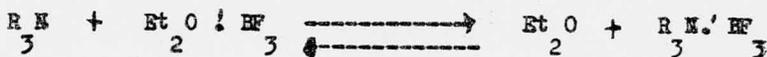
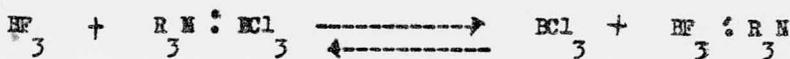
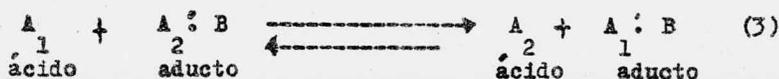
Los haluros covalentes de algunos metales, pueden actuar como  
 ácidos de Lewis. Estos compuestos generalmente se escriben como  $MX_n$  ,  
 donde X es un átomo halógeno, M es un metal y n, su valencia usual ( 31 ).

Los ácidos  $MX_n$  exhiben propiedades ácidas en un equilibrio  
 parecido o relacionado con la ecuación ( 2) en el cual B representa a  
 cualquier base.



Finalmente, siempre debe de ser recordado que los equilibrios  
 ácido-base, son más complicados que las ecuaciones ( 1) y ( 2). Los  
 equilibrios simples, parecidos a las ecuaciones ( 1) y ( 2), están  
 restringidos a estudios en fase gaseosa o en solución, usando solventes  
 inertes como:  $CCl_4$  o hexano, los cuales no coordinan de una manera  
 significativa con el ácido o la base. Además cuando se realizan  
 estudios en solución, en algunos casos se debe de trabajar en condiciones  
 estrictamente anhidras, debido a que las trazas de agua, no  
 solamente neutralizan a los ácidos de Lewis, sino que a menudo los  
 descomponen. Siendo este tipo de técnicas difíciles de llevar a cabo,  
 razón por la cual, los datos cuantitativos para los sistemas ácido-base,  
 distintos a aquellos que implican donadores protónicos, o iones metálicos  
 en agua, han aparecido escasamente en la literatura, siendo lo  
 anterior especialmente cierto para algunos haluros covalentes metálicos,  
 (30)( 31).

Los equilibrios ácido-base más comunes e importantes, son como las ecuaciones (3) y (4).



Para realizar una comparación significativa de la acidéz de Lewis, se debe mantener constante el medio y se debe definir la naturaleza del equilibrio (31).

Las fuerzas relativas, exhibidas por una serie de ácidos e bases, en un equilibrio parecido a la ecuación (4), no necesariamente deben ser las mismas como aquellas que se muestran en un equilibrio como la ecuación (2), (30), (31).

### 3.2. Propiedades generales de los elementos del grupo (IV).

( C, Si, Ge, Sn, Pb ).

Tabla 1.

Algunas propiedades de los elementos del grupo IV ( 33).

| Elemento | Potencial de ionización en ( eV) |       |       |       | Electronegatividad | Radio covalente ( Å ) |
|----------|----------------------------------|-------|-------|-------|--------------------|-----------------------|
|          | 1                                | 2     | 3     | 4     |                    |                       |
| C        | 11.264                           | 24.38 | 47.9  | 66.48 | 2.5-2.6            | 0.77                  |
| Si       | 8.149                            | 16.34 | 33.46 | 45.13 | 1.8-1.9            | 1.17                  |
| Ge       | 7.809                            | 15.86 | 34.07 | 45.5  | 1.8-1.9            | 1.22                  |
| Sn       | 7.332                            | 14.63 | 30.6  | 39.6  | 1.8-1.9            | 1.40                  |
| Pb       | 7.415                            | 15.03 | 32.0  | 42.6  | 1.8                | 1.44                  |

#### 3.2.1. Carácter no metálico y metálico .

El cambio de no metal a metal, con un aumento en el número atómico, esta bien ilustrado en este grupo, donde el C y el Si , son no metales, el Ge es un semi-metal, el Sn y Pb son metales ( 32).

#### 3.2.2. Radio covalente .

El radio covalente ( tetrahédrico ), muestra relativamente un gran aumento del Ge al Sn ( 1.22-1.40 Å ), mientras que los cambios del Si al Ge y del Sn al Pb son pequeños.

Dicho comportamiento puede ser atribuido, al ineficiente apantallamiento, del núcleo de Ge ( en relación con el Si ), debido a la capa 3d llena y para el Pb ( en relación con el Sn ), debido a la capa 4f llena . Al recorrer el primer periodo de la serie de transición, hay una disminución total en el radio ( 34).

### 3.2.3 Electronegatividad .

La electronegatividad de los elementos del grupo (IV ), no disminuye de una manera completamente regular del Si---Pb. El carbono es el elemento más electronegativo del grupo y para los elementos restantes los valores de electronegatividad son bajos ( 32 ).

Tabla 2.

Un promedio aproximado de las energías de enlace ( 33 ).

| Elemento del grupo (IV ) | Elemento consigo mismo | Energías de enlace en KJ mol <sup>-1</sup> con: |         |     |     |     |     |     |
|--------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                          |                        | H                                               | C       | F   | Cl  | Br  | I   | O   |
| C                        | 356                    | 416                                             |         | 485 | 327 | 285 | 213 | 336 |
| Si                       | 210-250                | 323                                             | 330-335 | 582 | 391 | 310 | 234 | 368 |
| Ge                       | 190-210                | 290                                             | 295     | 465 | 356 | 276 | 213 |     |
| Sn                       | 105-145                | 252                                             | 193     |     | 344 | 272 | 187 |     |

### 3.2.4 Fuerza de enlace .

La fuerza de un solo enlace covalente entre los átomos del grupo ( IV ) y otros átomos, ( tabla 2. ) generalmente disminuye, al aumentar el número atómico ( 33 ) .

### 3.2.5. Diferencias entre el C, Si y los elementos restantes del grupo (IV).

En general el primer elemento de un grupo, difiere del resto de los elementos del mismo: en su tamaño más pequeño, una electronegatividad más alta y la no disponibilidad de orbitales d ( 32 ).

El carbono difiere del resto de los elementos de este grupo en: su limitación a un número de coordinación de 4 ( debido a que no dispone de electrones d ), mientras que en el Si ( IV ), Ge ( IV ), Sn ( IV ) y Pb ( IV ), su covalencia común es de seis, en el subgrupo Ti, Zr y Hf , una covalencia de ocho es muy común ( 34 ).

No existe un ejemplo, bien auténtico del enlace  $p\pi$  -----  $p\pi$ , múltiple en el grupo ( IV ), para elementos distintos al carbono. De este modo los alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos, no tienen analogos en este grupo ( 33 ) (34). En el subgrupo, Ti, Zr y Hf, el enlace múltiple es muy raro.

Excluyendo a los iones carbonio, existe poca evidencia para la formación de cationes estables del siguiente tipo:  $R M^+$  ( R = alquilo, M = Si, Ge, Sn y Pb ) ( 34 ).

### 3.2.6. Catenación ( 33 ) .

Mientras que esta no es tan extensa para el Si, Ge, Sn y Pb , como lo es para el carbono, la catenación es un rasgo importante en la química del grupo ( IV ).

Existe la catenación en los hidruros de silicio y germanio, ( superiores de Si H<sub>16</sub> y Ge H<sub>14</sub> ), en los haluros de silicio y germanio y en los compuestos orgánicos de estaño y plomo (33).

En el grupo ( IV ) existe una disminución en la tendencia de la catenación en el siguiente orden: C  $\gg$  Si  $\gg$  Ge  $\gg$  Sn  $\gg$  Pb . Dicha disminución es atribuída, a que la fuerza de enlace va disminuyendo en este grupo en el siguiente orden: C--C, Si--Si, Ge--Ge, Sn--Sn, y Pb--Pb.

### 3.2.7. Fuerza aceptora de M<sup>4+</sup> ( 34 ) .

Es difícil dar una medida física cuantitativa, de la fuerza aceptora de un ión , sin referencia a los ligandos en específico.

El cuarto potencial de ionización para los elementos del grupo (IV) y una medida de la separación s-p-d de los iones M<sup>3+</sup> relacionados, se menciona en la tabla 3.

Tabla 3.

Cuarto potencial de ionización en ( eV ) ( equivalente a las afinidades electrónicas de  $M^{4+}$  de los elementos del grupo ( IV ) y las energías de promoción para  $M^{3+}$  ).

| Elemento o ión ( 3+ )          | Si   | Ge   | Sn   | Pb   | Ti   | Zr   |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Cuarto potencial de ionización | 45.1 | 45.5 | 39.4 | 42.1 | 43.2 | 33.8 |
| 2S → 2D ( s → d )              | 19.9 | 23.6 | 20.5 | 22.9 |      |      |
| 2D → 2P ( d → p )              |      |      |      |      | 15.8 | 10.2 |

Para los iones  $M^{4+}$  la afinidad electrónica, podría esperarse que siguiera una secuencia regular para la serie Si, Ti, Zr y Hf , debido a que dichos iones presentan una configuración de gas inerte ( 34 ) .

Los estados basales para los iones  $M^{3+}$  , de los elementos del grupo ( IV ) son:  $D_{3/2}^2$  y de los elementos del grupo ( IV ) son:  $S_{1/2}^2$  ( 34 ) .

El pobre apantallamiento del Ge esta reflejado en el valor del cuarto potencial de ionización, el cual es mayor que para el Si ( 34 ) .

Una inspección de las separaciones apropiadas s-p-d en  $M^{3+}$  indica que la energía de promoción  $4s \rightarrow 4d$  ( cubriendo el 4p ) para el Ge , es mucho mayor que la energía de promoción  $3d \rightarrow 4p$  ( cubriendo el 4s ), para el Ti ( 34 ) . Este es un modo de expresar el hecho aceptado, de que la hibridación  $(n-1)d^2 ns^2 np^3$  es efectuada más fácilmente que: la hibridación  $ns^2 np^2 nd^1$  , por lo tanto el grupo ( IV ) ( Ti, Zr y Hf ) , tiene mayores propiedadesceptoras , que el grupo ( IV ) ( Si, Ge, Sn y Pb ) ( 34 ) .

### 3.2.8. El efecto del par inerte ( 32 ).

El efecto del par inerte aumenta con los elementos más pesados de este grupo. Existe una disminución de la estabilidad en el estado (  $4+$  ) y un aumento de la estabilidad en el estado (  $2+$  ), al ir descendiendo en el grupo ( 32 ).

De este modo el Ge (  $2+$  ) existe como un agente reductor fuerte y el Ge (  $4+$  ) es estable , el Sn (  $2+$  ) es fuertemente reductor , existe como iones simples y el Sn (  $4+$  ) es covalente, el Pb (  $2+$  ) es iónico, estable y el Pb (  $4+$  ) es oxidante ( 32 ).

Las valencias más bajas, son más iónicas debido a que el radio  $M^{2+}$  , es mayor que el radio  $M^{4+}$  y de acuerdo con las reglas de Fajans: entre más pequeño sea el ión, mayor será la tendencia a la covalencia.

### 3.2.9. Estereoquímica ( 33 )

La estereoquímica de los elementos del grupo IV; se muestra en la tabla # 4 .

Tabla 4.-

Estereoquímica de los elementos del grupo IV y sus principales compuestos

| Elemento                                     | Número de Coordinación | Geometría               | Ejemplos                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IV    IV<br>Si    Ge<br>IV    IV<br>Sn    Pb | 4                      | tetraédrica             | $\text{SnBr}_4, \text{SnCl}_4, \text{SnI}_4,$<br>$\text{PbMe}_4, \text{GeH}_4, \text{SiO}_4,$<br>$\text{SiS}_2$                                                                                                             |
|                                              | 5                      | trigonal<br>bipiramidal | $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{py}, \text{SnCl}_5^-,$<br>$\text{SnCl}_4 \cdot \text{R}_3\text{C-CH}_3$<br>grupo alquilo<br>$\text{SiF}_5^-, \text{SnCl}_4 \cdot \text{L}$<br>L: Ligando monodentado                    |
|                                              | 6                      | Octaédrica              | $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$ L = ligando monodentado<br>$\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ L = ligando bidentado<br>$\text{SnF}_4 \cdot \text{GeCl}_4 \cdot 2\text{py}$<br>$(\text{M}(\text{CO})_6)_2$<br>M = Si, Ge, o Sn |
|                                              | 8                      | dodecaédrica            | $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$<br>$\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$ ( X Cl, Br, I ) L = ligando bidentado                                                                                                                          |

### 3.3. El enlace en los compuestos de Sn ( 35 ).

Es importante considerar las propiedades de los compuestos de Sn ( IV ), debido a la simplicidad de la configuración electrónica del Sn, en este estado de oxidación.

El Sn ( IV ) puede formar derivados de la siguiente manera:

1. Por pérdida de todos los cuatro electrones de valencia, para formar un ión estánico Sn ( 4+ ).
2. Por hibridación de los orbitales disponibles en un medio ambiente adecuado para la formación de cuatro enlaces covalentes, basado en la hibridación  $sp^3$  del elemento.
3. Por formación de complejos, haciendo uso de los orbitales vacíos 5d , los cuales son de energía similar a los orbitales 5s y 5p. Lo cual es representado formalmente como : un traslapamiento de los orbitales vacíos sobre el metal, con orbitales ocupados por un ligando apropiado.

Los puntos de vista rigurosos del enlace en compuestos de Sn ( IV ) sugiere: para enlace iónico , un ión esférico ( radio aprox. de 0.074 Å ); en enlace covalente una coordinación tetrahédrica del átomo de Sn y en la mayoría de los iones complejos y aductos de los haluros de Sn ( IV ), una coordinación octahédrica o trigonal bipyramidal.

El enlace en los compuestos de Sn se resume en la tabla # 5.

Numerosas características, por ejemplo, que el SnCl<sub>4</sub> , es líquido a 25 °C , sugiere que el enlace en la mayoría de los compuestos de Sn (IV) , generalmente es covalente y que las propiedades de estos compuestos pueden ser explicadas más satisfactoriamente por argumentos covalentes.

Esta aproximación, con referencia al carácter parcialmente iónico de los enlaces, en caso necesario, explica el ambiente tetrahédrico del átomo de Sn, en varias moléculas incluyendo varios compuestos organoestánicos.

Los haluros de Sn (IV), son compuestos covalentes con hibridación  $sp^3$ , pueden formar complejos, debido a la disponibilidad de orbitales d de la energía apropiada por consiguiente aumentando su número de coordinación de cuatro a seis, formándose cuatro enlaces covalentes y dos coordinados. El aumento en la coordinación del Sn, de cuatro a seis, en los iones complejos como  $SnCl_6^-$  y en los compuestos de adición  $SnCl_4 \cdot (ligando)_2$ , se toma en cuenta por la facilidad de incluir a los orbitales 5d en el enlace.

Siempre debe ser recordado que la habilidad de formar complejos, esta favorecida por una carga alta, tamaño pequeño y la disponibilidad de orbitales d de la energía apropiada (32).

Por último, para ciertos sólidos cristalinos el argumento iónico, da una imagen más conveniente del enlace, pero aún en algunos de estos compuestos, existe una distorsión de la coordinación octahédrica regular del Sn esperada para un enlace iónico, hacia un ambiente tetrahédrico.

Tabla 5.-

El enlace en los compuestos de Estaño (IV) (35)

| tipo de enlace                       | Configuración electrónica | forma del ión híbrido  | iones típicos o compuestos                                                                                 |
|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| átomo de estaño en estado basal      |                           |                        |                                                                                                            |
| ión estánico                         |                           | radio esférico (0.74Å) | SnO <sub>2</sub> , <del>SnO</del> SnO <sub>3</sub>                                                         |
| covalente<br>3<br>sp                 |                           | tetraédrico            | SnX <sub>4</sub> (X=Cl, Br, I) y la mayoría de los compuestos <b>organostánicos</b>                        |
| complejo de<br>Sn (IV)<br>3<br>sp d  |                           | trigonal bipyramidal   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl.py<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl.L<br>L=ligando monodentado |
| Complejo de<br>Sn(IV)<br>3 2<br>sp d |                           | octahédrica            | SnCl <sub>6</sub> SnF <sub>6</sub><br>SnCl <sub>4</sub> ·2L<br>L=ligando monodentado                       |

donde; ↓ = electrones provenientes de los halogenos ( X = Cl, Br, I )

XX = electrones provenientes de la base de Lewis .

### 3.4. El efecto de la configuración electrónica del metal sobre la acidez de Lewis ( 30 ) (31).

Asumiendo un solo enlace entre cualquier base en particular y  $\text{MX}_n$  ( haluro metálico covalente ), de este modo excluyendo temporalmente, tanto efectos de quelatación y de doble enlace, tres principios amplios pueden ser formulados:

A. La acidez de las especies  $\text{MX}_n$  se puede originar cuando  $n < 4$ , a partir de que el átomo central desea completar un octeto externo de electrones, aceptando uno o más pares electrónicos de la base.

A'. Cuando dos pares de electrones son requeridos para completar el octeto, probablemente la acidez resultante es menor, debido a:

i. Cuando el primer par de electrones es recibido, hay una ganancia de energía relativamente pequeña, debido a que dicho par de electrones no completa el octeto.

ii. A la acumulación de carga negativa en M, si dos pares de electrones son recibidos.

El comportamiento ácido también será observado cuando: aunque  $\text{MX}_n$  ( haluro metálico covalente ), representa todavía un arreglo electrónico razonablemente estable, M ( átomo metálico ) es un elemento que puede expandir su capa electrónica externa ( por el uso de orbitales d ), a una configuración estable con 10, 12 o 14 electrones d.

La formación de configuraciones grandes y estables , energéticamente es más favorable, que cuando un par de electrones es necesario para completar el octeto.

B. La acidéz de M ( átomo metálico ) se esperará que disminuya dentro de cualquier grupo con un aumento en el volumen atómico, ( efectivamente con un aumento en el número atómico ), debido a la atracción relativamente débil, entre la carga nuclear y los pares de electrones que entran.

C. Como en general, las energías de los distintos orbitales atómicos estan aproximadamente cercanas, con un aumento en el número atómico, ( de este modo facilitando la hibridación ) y debido a la contracción de orbital que se origina de la electronegatividad del núcleo y que tiende a disminuir con un aumento en el número atómico, ( permitiendo así a los orbitales híbridos un traslapamiento más efectivo ), el uso de orbitales d, especialmente orbitales de tipo externo, en los cuales, entre más pesado sea el elemento M, se lleva a cabo una hibridación, de una manera más fácil y efectiva. En aquellos grupos que deben usar tales orbitales d, de tipo externo, se esperaría que este efecto fuera en algún grado contrario a los efectos del principio B.

Es evidente que dichos principios se veran de una manera más clara en sistemas donde  $MX_n$  y la base implican la donación de un solo par electrónico, de este modo correspondiendo formalmente a la formación de un solo enlace de tipo sigma.

Con ciertos pares ácido-base existe la posibilidad de que más de un par electrónico, sea compartido entre ellos. ( No me refiero a los casos obvios de ácidos y bases bifuncionales, que conducen a estructuras quelato ), sino aquellos ejemplos donde ya sea:

1. El centro donador de la base tiene un par electrónico adicional, que esta disponible y al mismo tiempo, el ácido, tiene un orbital vacante adecuado, para recibir dicho par electrónico, dando como resultado la formación de un enlace de tipo pi, obteniendose un doble enlace dativo ( sigma más pi ) de la base al ácido.

ii. El ácido y la base pueden formar un enlace de tipo pi dativo, al invertir sus papeles, un par electrónico es recibido por la " base " proveniente del ácido; a lo anterior se le denomina retroenlace.

Se puede emplear cualquier orbital p o d adecuado para la formación de dichos enlaces. El enlace pi será más débil que el enlace sigma, pero la existencia de dicho enlace estabilizará al aducto y así mejorará el comportamiento ácido-base.

Los ácidos y las bases, apropiadamente combinados, para la formación de un doble enlace, van a reaccionar más fácilmente unos con otros.

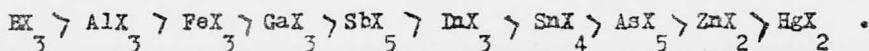
Los elementos del grupo IV en sus compuestos covalentes normales MX<sub>4</sub>, tienen éxito en completar el octeto.

Un átomo de carbono saturado no va a poseer propiedades ácidas bajo ninguna circunstancia, ( debido a que los elementos del primer periodo no poseen orbitales d disponibles), de una manera similar, las propiedades ácidas de los compuestos de SiX<sub>4</sub>, se esperarán que sean débiles y este grupo nos da un buen ejemplo del principio C. anteriormente mencionado. Los efectos opuestos de los principios B. y C. nos hacen concluir, que se llega a un máximo de acidez en los derivados de estaño.

En el grupo: Ti, Zr y Hf, la acidez sería un resultado de la expansión del octeto, por el uso de orbitales de tipo d interno, ( los cuales normalmente están más cercanos en energía, a los orbitales de valencia s-p, que a los orbitales de tipo d, externo ) sin embargo, la secuencia de acidez Ti < Zr < Hf, es adecuada, debido a que; el Zr y Hf son de tamaño similar.

El uso de orbitales d internos, para el subgrupo, significa que los ordenes de acidez de Lewis son los siguientes: Ti > Ge y Zr > Sn.

Este modelo cualitativo de la acidez de Lewis, de una especie  $MX_n$ , conduce a conclusiones y usandolo podemos predecir la secuencia de acidez relativa de las 10 principales estructuras ácidas.



La llamada serie de Irwing-Williams, que comprende la secuencia de acidez, mostrada por ciertos metales de transición en el estado  $M^{2+}$  en agua, puede ser racionalizada cualitativamente en base al principio B por si solo.

Por el mismo principio B, se podría esperar que la siguiente secuencia de acidez fuera correcta  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sn^{2+} > Ba^{2+}$ .

Existen propiedades que se miden como lo son: el radio iónico, los potenciales de ionización, las electronegatividades que en su mayoría, reflejan íntimamente los principios cualitativos que se han mencionado.

Existen diversos tipos de ácidos de Lewis, ya sea que no tienen un solo átomo aceptor ( trinitrobenceno ) o presentan un hidrógeno, que desempeña el papel de ácido (  $H^+$  o  $HX$  ).

Para estos ácidos, la estructura del átomo central se fija y el nivel de acidez, esta controlado principalmente, por los sustituyentes unidos al centro aceptor.

Los sustituyentes X, que están unidos a  $MX_n$ , también afectan la acidez mostrada por las especies  $MX_n$  y un aumento de la acidez resultante, de los cambios en M, o sea el átomo metálico central, puede también ser compensado por los cambios en X y viceversa.

3.5. Fuerza aceptora de MX ( M= Si, Ge, Sn, X= Cl, Br, I )

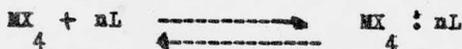
Enlaces de tipo sigma que involucran orbitales de tipo d

Existe poca información acerca de la fuerza aceptora relativa , de los haluros del grupo IV ( M= Si, Ge, Sn ) (34).

Es difícil dar una medición física cuantitativa de la fuerza aceptora de un ión, sin tener como referencia a los ligandos en específico.

Los compuestos de coordinación de MX<sub>4</sub>, con ligandos donadores de electrones, son casi completamente disociados en fase gaseosa. En ausencia de técnicas capaces de medir, la pequeña cantidad de aducto presente en fase gaseosa, una medición del equilibrio presente en solución, empleando un solvente inerte es lo mejor que se puede realizar ( 34).

Para el siguiente tipo de reacción en solución :



es posible realizar un estudio del equilibrio presente en solución, ya que los compuestos de adición formados por el SnCl<sub>4</sub> y SnBr<sub>4</sub>, con ligandos donadores de electrones débiles, son solubles en solventes inertes ( 34).

La espectroscopia Ultra-violeta, medirá cuantitativamente la baja cantidad de aducto ( MX<sub>4</sub> · nL ) formado en solución y para cierto tipos de ligandos puede ser empleada como una técnica general siempre y cuando se tomen en cuenta cierto tipo de precauciones ( 34).

Las mediciones de tipo calorimétrico, para obtener los calores de formación, de los compuestos moleculares de adición, nos ofrece uno de los métodos más adecuados para investigar las propiedadesceptoras relativas de un ácido de Lewis y las propiedades donadoras relativas de una base de Lewis ( 36) .

Sin embargo hasta recientemente, los únicos datos calorimétricos para los complejos del tipo  $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$  ( donde  $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$  ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$  ;  $\text{L} =$  ligando monodentado ), son concernientes a las fuerzas donadoras relativas de varios ligandos, con respecto a un solo haluro de estaño ( IV ) ( 3 ) ( 36 ).

El calor de reacción de un ácido de Lewis con una base de Lewis , esta relacionado pero no es una medida directa, de la fuerza de enlace donador-aceptor, debido a que el cambio de entalpía medido, implica una energía de reorganización o de rehibridación y los calores de vaporización, sublimación y solución, dependiendo del estado físico de los reactivos ( 36 ).

Idealmente las energías de disociación de un enlace donador-aceptor son necesarias para comparar las fuerzasceptoras. Lo anterior requiere entalpías de formación de complejos, en fase gaseosa, calores de sublimación, si los complejos son cristalinos y la energía de reorganización de los aceptores ( 36 ).

El valor de  $\Delta H$  , está íntimamente relacionado, con el poder aceptor relativo de los ácidos de Lewis  $\text{MX}_4$  , a valores altos de dicho calor de formación, implica un poder aceptor fuerte y a valores pequeños de dicho calor de formación, implica un poder aceptor débil ( 36 ).

Los desplazamientos en la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo, en el espectro I.R. , debido a la formación de complejos entre el acetato de etilo y los siguientes haluros del grupo ( IV ) :  $\text{SnCl}_4$  ,  $\text{SnBr}_4$  ,  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{GeCl}_4$  , ha sido interpretado en términos de las estabilidades de los aductos de la siguiente manera :



Estudios espectroscópicos del equilibrio, en solución de ortodichlorobenceno, de la interacción de los haluros de Sn ( IV ) y diversas aminas aromáticas, muestran que el orden de fuerza aceptora de los mismos es el siguiente:  $\text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$  ( 16 ).

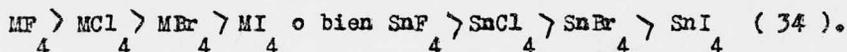
De una manera general, para los haluros del grupo ( IV ) y para una serie de aductos estructuralmente similares, el orden de la fuerza aceptora es el siguiente:  $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ . El orden anterior también es evidente, a partir de la estabilidad de ciertos complejos y de la formación positiva o negativa de aductos empleando bases de Lewis débiles ( 36 ).

Para una serie de aductos estructuralmente similares, el orden de la fuerza aceptora de los tetrahalogenuros del grupo ( IV ) (  $M = \text{Si, Ge, Sn}$  ) hacia un ligando que contiene como átomo donador <sup>B</sup> nitrógeno, es el siguiente.  $\text{MF}_4 > \text{MCl}_4 > \text{MBr}_4 > \text{MI}_4$ , donde (  $M = \text{Si, Ge, Sn}$  ), dicho orden está en concordancia, con las electronegatividades y requerimientos estéricos de los halógenos ( 36 ). Los átomos de flúor, altamente electronegativos, deben promover una mayor transferencia de carga en el aducto y por lo tanto un enlace, metal-ligando más fuerte. El tamaño mayor de los halógenos más pesados, deben alargar el enlace, metal-ligando por impedimento estérico, por lo tanto lo vuelven más débil ( 36 ).

La exactitud de la determinación de la fuerza aceptora de los haluros de estaño ( IV ) frente a ligandos donadores de electrones, usando espectroscopía I.R. o de R.M.N., es más baja, pero dichas técnicas, son útiles debido a que nos proveen de una información semicuantitativa ( 34 ).

Con respecto a la espectroscopía I.R. de los compuestos de adición, la magnitud de los desplazamientos de las frecuencias de vibración de dichos compuestos, en comparación con las frecuencias de vibración de los ligandos libres, el desplazamiento será bastante apreciable si el aceptor involucrado es fuerte y será pequeño si el aceptor involucrado es débil ( 34 ).

A partir de consideraciones simples de electronegatividad , de cálculos de la contracción de orbital d , o del tamaño del átomo central, se presenta el siguiente orden de fuerza aceptoras:



### 3.6. El efecto de los sustituyentes unidos al átomo metálico y a la base de Lewis (30)(31).

#### 3.6.1. Efectos polares de los sustituyentes unidos al átomo metálico.

Como la función principal de M ( átomo metálico ), es la de recibir pares electrónicos, cualquier sustituyente unido a M, que repele los electrones, en relación con el hidrógeno, dará como origen que la acidez resultante de M, disminuya abajo del valor, del correspondiente compuesto M--H. Inversamente, los sustituyentes que atraen electrones, aumentan la acidez de M ( átomo metálico ).

Los efectos polares son muy importantes para considerar la acidez de un ácido de Lewis y son por lo tanto, lo que los químicos orgánicos denominan, efectos polares inductivos de los sustituyentes.

En el caso de los sustituyentes que tanto repelen como extraen electrones, un balance de los efectos inductivos debe de ser considerado ( 30 )(31).

#### 3.6.2. El efecto de la estructura de la base ( 30 )(31).

Generalmente solo los compuestos que contienen pares de electrones disponibles, para la donación a los ácidos de Lewis, actúan como bases de Lewis. Las bases de Lewis más comunes, tienen átomos donadores de nitrógeno y oxígeno, aunque los compuestos insaturados de carbono, pueden funcionar como bases vía sus electrones de tipo pi. Por lo tanto las bases de Lewis pueden ser clasificadas como: bases de tipo n y bases de tipo pi.

En general el comportamiento de un ácido dado, MX hacia una serie de bases estructuralmente similares, se esperará ser paralelo, al mostrado por el ácido de Lewis más simple, el protón, tomando en cuenta que existen ciertos factores que complican la situación, tales como: la presencia de un doble enlace, interferencia de tipo estérico y quelatación, por lo tanto dichos efectos deben estar ausentes, para realizar la consideración anterior.

3.6.3. El estado electrónico del átomo donador .

La disponibilidad de los pares electrónicos de una base, será afectada por los sustituyentes unidos al centro donador ( 30)(31).

Tomemos como ejemplo a la molécula de  $\text{NH}_3$ , en dicha molécula el átomo de nitrógeno, está cargado parcialmente negativo, debido a los efectos inductivos de donación de electrones, de los sustituyentes hidrógeno, pero en el caso de la molécula de  $\text{NF}_3$ , el átomo de nitrógeno está cargado, parcialmente positivo, debido a los efectos inductivos de extracción de electrones, de los sustituyentes flúor . Si se reemplaza un átomo de hidrógeno en el amoníaco, por un grupo extractor de electrones como  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$ , disminuye la basicidad del mismo. Si se reemplaza un átomo de hidrógeno, en el amoníaco por un grupo alquilo, que es donador de electrones con los elementos electronegativos, se puede esperar que se origine un aumento en la basicidad del nitrógeno ( 39) .

Tabla 6.

Datos de basicidad de algunas aminas alifáticas en relación con el amoníaco ( 39).

| <u>pK<sub>b</sub></u>                       |                                 |                                           |                          |                               |
|---------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| $\text{NH}_3 = 4.74$                        |                                 |                                           |                          |                               |
| <u>Sustitución extractora de electrones</u> |                                 | <u>Sustitución donadora de electrones</u> |                          |                               |
| $\text{NH}_2\text{OH} = 7.97$               | $\text{NH}_2\text{NH}_2 = 5.77$ | $\text{MeNH}_2 = 3.36$                    | $\text{MeNH}_2 = 3.29$   | $\text{Me}_3\text{N} = 4.28$  |
|                                             |                                 | $\text{EtNH}_2 = 3.25$                    | $\text{EtNH}_2 = 2.90$   | $\text{Et}_3\text{N} = 3.25$  |
|                                             |                                 | $i\text{-PrNH}_2 = 3.28$                  | $i\text{-PrNH}_2 = 1.95$ |                               |
|                                             |                                 | $i\text{-BuNH}_2 = 3.51$                  | $i\text{-BuNH}_2 = 3.32$ | $i\text{-Bu}_3\text{N} = 3.6$ |

A partir de los datos de la tabla anterior, como es de esperarse la sustitución de un hidrógeno, por un grupo alquilo en el amoniaco, da como resultado un aumento en la densidad electrónica del átomo de nitrógeno y por consiguiente un aumento en la basicidad del amoniaco. La sustitución de otro hidrógeno del amoniaco por un segundo grupo alquilo, también origina un aumento en la basicidad del amoniaco aunque, un poco menor del que se podía esperar de la sustitución anterior. Las trialkuilaminas no continúan con esta tendencia y son más débiles que las monoalkuilaminas, esta anomalía no es debida a la densidad electrónica de átomo de nitrógeno ( 39).

Es importante dar un estado electrónico detallado del átomo donador, en el sentido de que, si el mismo posee uno o más pares electrónicos disponibles para la donación al ácido y además si el ácido posee orbitales vacantes adecuados, para la recepción del par electrónico o de los pares electrónicos provenientes de la base, dando como resultado un enlace de tipo sigma o de tipo pi, según el caso de que se trate ( 30)(31).

i. El átomo donador de la base, tiene un par de electrones libre, disponible para la donación al ácido y el ácido también posee, orbitales vacantes adecuados para la recepción de dicho par electrónico proveniente de la base, formandose como resultado un enlace de tipo sigma.

ii. El centro donador de la base, posee un par de electrones adicional, el cual esta disponible para la donación al ácido y además, el ácido posee un orbital vacante adecuado, para recibir dicho par de electrones adicional, de tal modo que se forma un enlace pi y un doble enlace dativo ( sigma más pi ) es obtenido de la base al ácido.

iii. El ácido y la base pueden formar un enlace de tipo pi dativo, al invertir sus papeles, un par de electrones es recibido por la base proveniente del ácido, a lo anterior se le denomina retroenlace ( 30 ) ( 31).

### 3.6.4 Coordinación sucesiva (30)(31).

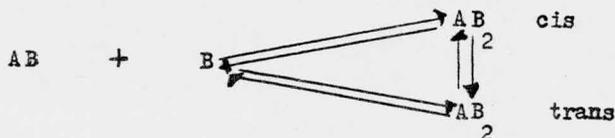
Si un ácido de Lewis es capaz de formar más de un compuesto de adición, por ejemplo, los ácidos de Lewis del tipo  $MX_4$ , pueden conducir tanto a compuestos de adición 1:1  $MX_4 \cdot B$  como a compuestos de adición 1:2  $MX_4 \cdot 2B$ . El efecto de la primera base al coordinar con el ácido de Lewis del tipo  $MX_4$ , es realmente producir un nuevo ácido de Lewis  $MX_4 \cdot B$ , en lo concerniente a la segunda base de Lewis.

El ácido de Lewis  $MX_4 \cdot B$ , será más débil que  $MX_4$ , debido a los efectos estéricos y electrónicos que la adición de B produce.

Si el metal M y la base de Lewis B, están unidos por un solo enlace, generalmente se esperará que el ácido  $MX_4 \cdot B$ , sea más débil que  $MX_4$ , debido a que siempre se verá involucrado algo de transferencia de carga negativa, hacia el átomo metálico M y si se consideran los efectos estéricos, probablemente estos serán más severos en  $MX_4 \cdot B$  que en  $MX_4$ .

En ciertos aductos del tipo  $AB_2$ , existe la posibilidad de una isomería cis-trans. Los factores que controlan la estequímica de los aductos, hasta ahora se están entendiendo.

Normalmente es probable que en el equilibrio sea dominante una forma cualquiera cis o trans.



### 3.6.5. Bases polifuncionales (30)(31).

Los ácidos y las bases de Lewis polifuncionales, pueden formar compuestos de adición quelato. Este efecto probablemente, es el que conduce a una mayor estabilidad de los compuestos de adición, en relación estequiométrica 1:1, comparados con la estabilidad de los compuestos

de adición, del mismo ácido de Lewis con bases similares, que tienen solo un centro donador. Este efecto se encuentra, tanto para ácidos de Lewis del tipo  $\text{MX}_n$  como para los iones metálicos. Para los iones metálicos en agua, el efecto quelato, conduce a una mayor estabilidad del aducto comparada con aquella encontrada, para la estructura no quelato analoga.

### 3.7. Efectos estéricos de los sustituyentes unidos al átomo metálico y la base de Lewis .

#### 3.7.1. Los efectos estéricos de los sustituyentes orgánicos unidos al ácido de Lewis y a la base de Lewis. El efecto estérico de los sustituyentes orgánicos en la posición orto de la base de Lewis ( 38).

Al estudiar los compuestos moleculares de adición, nosotros tenemos la posibilidad de introducir amplias variaciones , en las estructuras de ambos componentes, por lo tanto estamos en la posición de estudiar en detalle, el efecto de la estructura y de los sustituyentes sobre la estabilidad de los compuestos moleculares de adición. De este modo, es posible evaluar, la importancia de los efectos inductivos, de resonancia, así como las necesidades estéricas del ácido de Lewis y de la base de Lewis. La capacidad de que, los efectos estéricos, ya sea del ácido o de la base de referencia, varíen de un modo independiente uno del otro, nos permite realizar un estudio sistemático, de la importancia de los efectos estéricos en las interacciones ácido-base.

Las interacciones estéricas aumentan marcadamente, con un aumento de las necesidades estéricas de la base  $\text{PhNH} \langle \text{PhNHMe} \langle \text{PhN}(\text{Me})_2$  y con un aumento de las necesidades estéricas del ácido  $\text{H} \langle \text{SnH} \langle \text{SnCl}_4 \langle \text{Me}_3\text{SnCl}$ .

Las necesidades estéricas de los sustituyentes H, Me, Et, i-Pr, t-Bu, se espera que aumenten regularmente conforme al orden anteriormente mencionado.

En los ácidos de Lewis con necesidades estéricas significativas, se observa un aumento marcado del efecto estérico, con la introducción de un sustituyente metilo en la posición 2, pero el efecto estérico es aún mayor cuando el grupo metilo se varía por un radical etilo e isopropilo, siendo dicho efecto mucho mayor, en el caso de un radical t-butilo.

Esta gran diferencia en las exigencias estéricas de los grupos alquilo, es atribuída a la capacidad de los grupos etilo e isopropilo de rotar de tal modo que minimizan las interacciones estéricas con el ácido de Lewis, por lo tanto los efectos estéricos de los sustituyentes etilo e isopropilo, son un poco mayores que los efectos estéricos del sustituyente metilo, por otro lado el grupo t-butilo posee una simetría de tipo esférica y no puede minimizar por rotación sus exigencias estéricas.

Los grupos metilo en la posición meta y para de la anilina, originan un aumento de la fuerza básica de la misma, lo anterior es consistente, con los efectos inductivos de donación de electrones de los grupos alquilo. Sin embargo en la posición orto, tales grupos alquilo, originan una disminución considerable en la fuerza básica de la anilina. Además si se tienen sustituyentes voluminosos en la posición orto de una amina de tipo aromática, como el radical t-butilo, en la orto-t-butil-anilina y la 2-6-di-t-butil-anilina, se origina una disminución mucho más marcada de la fuerza básica de la anilina.

Los calores de combustión de los isómeros de los t-butil-toluenos, han sido medidos recientemente. Los resultados muestran que el isómero orto es el menos estable de todos los isómeros, siendo el más estable de todos ellos, el isómero para.

Estos efectos usuales de los orto sustituyentes, han sido atribuidos al aumento en las exigencias estéricas del grupo  $\text{NH}_2$ , en su conversión al grupo  $\text{NH}_3$ . Los impedimentos que surgen de las necesidades estéricas del grupo  $\text{NH}_3$  y de los grupos alquilo en la posición orto, nos dan una fuerza motriz para la pérdida de un protón en el ión anilino.

### 3.7.2. Efectos estéricos de las interacciones ácido-base (39).

En las reacciones entre los ácidos de Lewis como los haluros de Sn (IV) y las bases de Lewis como las aminas aromáticas, si el centro del aceptor o del donador es pequeño y si los sustituyentes que están unidos al centro aceptor o al centro donador son voluminosos, lo anterior puede afectar la estabilidad del compuesto de adición formado.

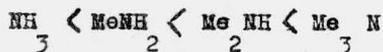
Si los sustituyentes unidos al centro aceptor son voluminosos y especialmente si el centro aceptor es pequeño, estos sustituyentes pueden impedir la aproximación cercana de la base o la rotación del aducto.

Probablemente el tipo de efecto más directo, es el impedimento estérico, entre los sustituyentes voluminosos del átomo de nitrógeno de la amina y los sustituyentes voluminosos del ácido de Lewis. Este fenómeno es conocido como deformación de frente o " F Strain " y puede tener una influencia considerable en la estabilidad del aducto, debido a que los grupos alquilo tienden a ocupar grandes volúmenes cuando rotan al azar.

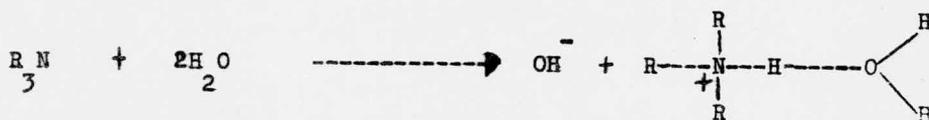
Un segundo efecto es conocido como deformación hacia atrás o " B Strain ". Dicho efecto resulta de la necesidad estructural para el nitrógeno en las aminas, de ser aproximadamente tetrahédrico ( $\text{sp}^3$ ), con el objeto de formar un enlace, de una manera efectiva a través de su par de electrones solitarios .



Cuando se mide la fuerza básica de las metilaminas en fase gaseosa, se encuentra que la basicidad aumenta en el siguiente orden :



Por lo tanto la anomalía de la basicidad de la trimetilamina, reside en un efecto de solvación. La solvatación a través de un enlace de hidrógeno, tenderá a aumentar la fuerza básica de todas las aminas, debido a que los iones amonio cargados positivamente, serán solvatados más extensivamente que la amina por sí sola, sin estar cargada, por consiguiente la basicidad de las aminas aumenta.



En proporción al grado de solvatación del ión amonio conjugado y las energías de solvatación se presenta el siguiente orden de basicidad; de las metilaminas :  $\text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$ , como se puede notar, este orden es inverso al aumento de basicidad de las metilaminas, considerando solamente los efectos inductivos y electrónicos.

En resumen la fuerza básica de una base, depende de la densidad electrónica del sitio básico, pero como siempre se debe tener en consideración los efectos estéricos, los efectos de solvatación y fenómenos similares.

### 3.8. Los efectos del solvente sobre la acidéz de Lewis ( 30) ( 31).

Todos los aductos  $\text{MX} \cdot \underset{4}{\text{B}}$ , tienden a ser dipolares, además dichos aductos son relativamente no volátiles, por lo tanto esto a menudo restringe su estudio en fase gaseosa, debido a que solamente se obtienen presiones muy bajas. La mayoría de los equilibrios ácido-base, son estudiados empleando un solvente. Los efectos del solvente, son de importancia extrema, para el estudio de los equilibrios, ácido-base, pero dichos efectos han sido estudiados relativamente poco.

Existe una gran restricción para el estudio de los aductos  $\text{MX} \cdot \underset{4}{\text{B}}$ , en solventes no coordinantes o bien pobremente coordinantes, ( los cuales son de una constante dieléctrica baja, como lo es, el hexano y el benceno ), debido a que los aductos tienden a ser muy insolubles en dicho medio. Por lo tanto es necesario, trabajar a concentraciones de soluto muy bajas y aunque, se pudieran realizar mediciones muy exactas, el significado de ellas, es dañado por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas básicas en el solvente, ( las cuales son muy difíciles de eliminar ) y que compiten por el ácido.

Por lo tanto la mayoría de los datos existentes, para el estudio de los equilibrios ácido-base, se refieren a solventes de una constante dieléctrica apreciable y solvente dipolares coordinantes. Tales solventes aumentan la solubilidad de los aductos  $\text{MX} \cdot \underset{4}{\text{B}}$  debido a los siguientes efectos:

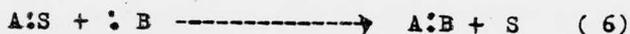
1. Entre más alta sea la constante dieléctrica de un solvente, más fácil para las entidades dipolares ( en este caso los aductos  $\text{MX} \cdot \underset{4}{\text{B}}$  ), de existir juntas en solución, sin agregación y por lo tanto sin precipitación.

2. La solvatación electrostática de las especies polares, por los dipolos débiles de un solvente coordinante, aún cuando el solvente, es de una constante dieléctrica baja ( éter ), tiende a esparcir la carga, sobre un gran volumen y esto de nuevo, reduce la agregación y precipitación.

La acetona es un solvente que combina los principios anteriores.

Sin embargo no solo los aductos requieren de un medio ambiente adecuado, sino que algunos ácidos como el  $ZnCl_2$  y el  $SnF_4$ , solamente son solubles en solventes, con los cuales coordinan de un modo ácido-base.

Cuando se presenta el caso de la coordinación del solvente al ácido, la reacción estudiada, ya no es un proceso simple como la reacción ácido-base ( 1 ), sino más bien es un proceso como la reacción ( 6 ).



S = solvente

Con respecto a las constantes de equilibrio, si la coordinación del solvente no esta involucrada de un modo significativo, un aumento de la constante dieléctrica del mismo, favorecerá el lado más polar del equilibrio, esto significa favorecer la formación del aducto  $A:B$ , ( aumenta  $K$  ), debido a que generalmente  $A:B$ , será más polar que el ácido y la base por si solos, sin coordinar.

Si el solvente coordina con el ácido, en competencia con la base como la ecuación ( 6 ), un aumento en la potencia coordinadora del solvente o un aumento de la basicidad del mismo, a una constante dieléctrica constante, se esperará que no favorezca la formación del aducto ( el cual solamente se estabiliza electrostáticamente por el solvente ) y por lo tanto disminuye  $K$ , debido a que el nuevo solvente con más éxito competirá con la base, mientras que la

estabilización del aducto variará muy poco. En resumen se puede decir, que en un equilibrio ácido-base como la ecuación ( 6 ), un aumento en la basicidad del solvente, conduce a una disminución de  $K$  .

Aunque la magnitud absoluta de  $K$  , será alterada al variar la fuerza de coordinación del solvente al ácido, los valores relativos de  $K$  , para una serie de bases  $: B$  , en cualquier combinación ácido - solvente dada ; no es probable que sean afectadas mucho, por la naturaleza del solvente, debido a que en un caso como el del equilibrio ácido-base, que se representa en la ecuación ( 6 ) , el solvente en general, no coordina con las bases de Lewis, de tal modo que sus potencias coordinadoras relativas, con el ácido, en diferentes solventes de la misma constante dieléctrica, serán muy similares. En otras palabras, puede ser considerado que para una serie de bases de Lewis, similares estructuralmente, que se unen a un ácido de Lewis, los valores relativos de  $K$  , serán similares cualquiera que sea la naturaleza de  $S \rightarrow A$  , ( el solvente que coordina con el ácido ) .

Sin embargo cuando el comportamiento de dos ácidos de Lewis, esta siendo comparado, tomando como referencia una base de Lewis  $: B$  , cualquier cambio en la potencia coordinadora del solvente, es muy importante , al evaluar los valores de  $K$  obtenidos. En resumen se puede decir, que para una serie de ácidos, que son comparados con una base en común, la acidéz relativa de dichos ácidos de Lewis, dependerá mucho en la naturaleza del solvente. Lo anterior puede ser explicado cualitativamente de la siguiente manera: en un solvente no coordin el comportamiento de la acidéz de Lewis, en su mayor parte reflejara a aquel encontrado en fase gaseosa , encontrandose que el ácido de Lewis más fuerte, coordina con la mayor parte de la base en solución y por lo tanto es considerado como el ácido más fuerte en solución .

Cuando la potencia coordinadora del solvente aumenta, el ácido de Lewis más fuerte, llega a unirse más y más firmemente con el solvente, de tal modo que si la base de referencia  $\dot{B}$ , de un modo significativo es más débil de lo que es el solvente, la base tenderá a formar más aducto con el ácido más débil, debido a que dicho ácido está unido menos firmemente al solvente. De este modo la acidez encontrada en fase gaseosa aparece invertida.

A partir de los efectos del solvente sobre la acidez de Lewis se llegan a dos posibles conclusiones :

1. La secuencia de acidez encontrada en fase gaseosa , ( la cual refleja, el comportamiento de un equilibrio ácido-base, parecido a la ecuación ( 1 ) ) , normalmente será observado en solución, cuando el solvente es una base más débil que la base de referencia  $\dot{B}$  .

2. Dos solventes, los cuales conducen a un nivel de acidez general más bajo, ( a valores de  $K$  más pequeños, para un par ácido-base dado ), también conducirán a diferencias más pequeñas en la acidez de Lewis, entre cualquiera de dos ácidos de Lewis dados. Por lo tanto, a menudo los solventes altamente coordinantes , producen un efecto de nivelación.

La interpretación de la determinación de la acidez relativa de Lewis, en estudios en solución requiere de mucho cuidado. Virtualmente, cualquier dato disponible, referente a un equilibrio ácido-base en solución, fácilmente satisface la condición ( 1 ) anterior, de tal modo que la secuencia de acidez, encontrada al trabajar en solución, normalmente se esperará, que esté de acuerdo cualitativo con la secuencia de acidez encontrada en fase gaseosa. La ubicación de los efectos de nivelación del solvente también pueden ser juzgados como los datos desarrollados.

### 3.9. El principio de los ácidos y las bases duros y suaves.

#### 3.9.1 Clasificación de los ácidos y las bases como duros y suaves

( 29 ), ( 39 ), (41 ), (42), (43 ), (45) .

Durante algún tiempo, los químicos de coordinación han tenido conocimiento de ciertas tendencias en la estabilidad de los complejos metálicos. Observaron que cierto tipo de ligandos formaban sus complejos más estables con iones metálicos tales como:  $Ag^{+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pt^{2+}$ , pero otros ligandos preferían a los iones metálicos tales como:  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  y  $Fe^{3+}$ , para formar sus complejos más estables. Los átomos metálicos y las bases se clasificaron como:

( a ) duros o ( b ) suaves, de acuerdo con el tipo de enlace que preferían. Entre los ácidos de la clase ( a ), podemos mencionar a: los metales alcalinos, alcalino-térreos y los metales de transición con un estado de oxidación alto, tales como:  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Co^{3+}$ .

Entre los iones metálicos de la clase ( b ), se incluyen los metales de transición con un estado de oxidación bajo tales como:  $Cu^{+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Hg^{+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ . De acuerdo con su preferencia hacia los ácidos de la clase ( a ) o ( b ), las bases también se clasificaron como ( a ) o ( b ).

En la tabla 7. se muestra la clasificación de los ácidos de Lewis como duros y suaves, o sea de la clase ( a ) o ( b ).

En la tabla 8. se muestra una clasificación de las bases como duras y suaves, o sea de la clase ( a ) o ( b ).

Con el objeto de clasificar a los iones metálicos como de la clase ( a ) o ( b ), el criterio de Arhland, Chatt y Davies fue usado, mientras fue posible.

El fracaso de obtener una inversión de dicho orden, es debido a que como se mencionó anteriormente, algunas bases suaves, son todavía aceptores fuertes del protón.

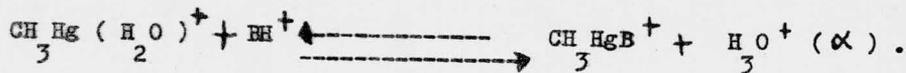
Cuando no están disponibles los datos de equilibrio necesarios, otro tipo de criterios pueden ser usados, para clasificar a un ácido de Lewis, como de la clase (a) o (b). Los ácidos de la clase (b), forman complejos estables, con bases suaves que son de una basicidad protónica despreciable, tales como: CO, olefinas y hidrocarburos aromáticos.

Con el objeto de caracterizar mejor el comportamiento de una base de Lewis de la clase (a) o (b), Pearson definió como:

Base suave . Aquella base, cuyo átomo donador, es de una alta polarizabilidad, una electronegatividad baja, fácilmente oxidable, asociado con orbitales vacíos de baja energía. Estos términos describen de un modo distinto, a una base en la cual los electrones que dona no están unidos firmemente, sino mas bien, son fácilmente removibles.

Base dura . Aquella base cuyo átomo donador, es de una baja polarizabilidad, una electronegatividad alta, difícil de oxidar, asociado con orbitales vacíos de alta energía y por consiguiente inaccesibles.

Las bases también pueden ser clasificadas como duras o suaves, en base al siguiente equilibrio:

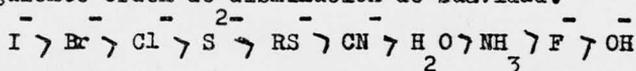


Si la constante de equilibrio para esta reacción, es mucho más grande que la unidad, la base es suave, si es cercana a la unidad o menor que la unidad, se trata de una base dura.

El protón es el ácido duro más simple y el catión metilmercurio es un ácido suave.

Una base puede ser clasificada como dura o suave, basandose en el criterio de que si la base prefiere unirse al protón, se trata de una base dura y si la base prefiere unirse al catión metilmercurio, se trata de una base suave. Un aspecto importante que nosotros notamos, es que las bases cuyo átomo donador es N, O o F, prefieren coordinar con el protón y las bases cuyo átomo donador es P, S, I, Cl, Br o C, prefieren coordinar con el catión metilmercurio.

Al ser usadas las constantes de equilibrio de la ecuación ( $\alpha$ ), para clasificar a las bases como duras o suaves, se obtiene el siguiente orden de disminución de suavidad:



En el caso de las bases intermedias se toman en cuenta ciertos factores, tales como: la presencia de alguna insaturación, en algunos donadores de nitrógeno, reconoce que el  $Br^-$  es menos suave que el  $I^-$ .

La tabla 8. se puede construir de dos modos diferentes: considerando las propiedades del átomo donador ( fácilmente oxidable y polarizable ), o evaluando las constantes de equilibrio para la reacción ( $\alpha$ ).

La tabla 7. se construye a partir de los datos de equilibrio y solamente en pocos casos, son observaciones de la facilidad con que ocurren ciertas reacciones o por medios comparativos ( ciertos compuestos son más estables, que otros compuestos ). En la tabla 7. los miembros del lado derecho son los ácidos de la clase ( a ) o duros y los miembros del lado izquierdo son los ácidos de la clase ( b ) o suaves .

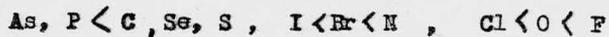
Al examinar los ácidos duros o de la clase ( a ), encontramos que el átomo aceptor es de un tamaño pequeño, de una carga positiva alta y no poseen electrones fácilmente excitables, es decir, no

poseen electrones sin compartir en su capa de valencia, ( no todas estas propiedades debe poseer un ácido ) . Todas las propiedades anteriormente mencionadas, conducen a una electronegatividad alta y baja polarizabilidad, a dichos ácidos se les denomina duros.

Los ácidos de Lewis de la clase ( b ), poseen un átomo aceptor de gran tamaño, carga positiva baja y presentan pares de electrones no compartidos en su capa de valencia, ya sea electrones de tipo d o p. Dichas propiedades conducen a una electronegatividad baja y alta polarizabilidad, siendo este tipo de ácidos suaves. Los ácidos suaves forman complejos estables con bases que son altamente polarizables, que son buenos agentes reductores y no son buenas bases hacia el protón.

Los ácidos duros en los cuales el protón es el ácido duro más típico, forman complejos estables, con bases que son buenas bases hacia el protón.

Al ordenar a los átomos donadores de las bases más comunes , conforme a un orden de aumento de electronegatividad, se obtiene la siguiente secuencia.



Los ácidos de Lewis suaves, formaran complejos estables, con los miembros del lado izquierdo de esta serie de ligandos y los ácidos de Lewis duros, formarán complejos estables con los miembros del lado derecho de esta serie de ligandos.

Entre los iones metálicos de la clase ( a ), tenemos a los elementos representativos, los cuales no poseen electrones d de tipo externo. Los iones metálicos de la clase ( b ), tienen de 8-10 electrones d de tipo externo, entre ellos podemos mencionar a los elementos que están al final de la serie de transición.

Para los iones metálicos de la clase ( a ), la estabilidad de los complejos aumenta con un aumento en la carga positiva  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ . Para los iones metálicos de la clase ( b ), la estabilidad de los complejos, aumenta con una disminución en la carga positiva  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ . La dureza de un ácido, es función del estado de oxidación del átomo aceptor, generalmente aumenta a medida de que este número se vuelve más positivo. La suavidad de un átomo aceptor **aumenta**, con un aumento en el peso atómico del elemento. La dureza de un átomo aceptor, aumenta al ir a lo largo de la tabla periódica, debido al estado de oxidación del grupo en la tabla periódica.

La dureza de un átomo aceptor es función del número de sustituyentes electronegativos unidos al centro aceptor.

La clase de ácido de un elemento dado, también es afectada por los otros grupos que se unen a él, sin tomar en cuenta la base con la que coordina. Los grupos que transfieren carga negativa al átomo central, aumentaran el carácter de la clase ( b ) de dicho átomo, debido a que tal transferencia de carga, es equivalente a una reducción en el estado de oxidación. Los grupos que más fácilmente transfieren carga negativa serán bases suaves, particularmente si están cargados negativamente. Los iones hidruro alquilo y sulfuro son altamente polarizables.

Para un ácido de Lewis las propiedades importantes que determinan la suavidad son : tamaño, carga o estado de oxidación, configuración electrónica y los otros grupos unidos al centro aceptor.

Para los elementos de una valencia variable, hay un ligero aumento en la dureza, con un aumento en el estado de oxidación, de este modo: el Ni ( 0 ), en el Ni(CO)<sub>4</sub> es suave, el Ni ( II ) es intermedio, y el Ni( IV ) es duro.

Existen algunas excepciones al final de la serie de transición en Tl ( III ) es más suave que el Tl( I ) y el Pb( IV ) es más suave que el Pb( II ) . Todos estos casos implican el par de electrones inertes de los orbitales 5s y 6s. La presencia de los electrones en estos orbitales, disminuye la suavidad, por un efecto pantalla en los electrones d externos.

La importancia de los electrones d, que poseen los iones metálicos, es muy grande. Entre los metales de transición, no existe un buen aceptor de la clase ( b ), que no tenga al menos una capa d externa semillena. Se encuentra una anomalía al ir a través de la serie de transición por ejemplo del Ca al Zn. Los potenciales de ionización de los átomos aumentan debido a un aumento en la carga nuclear. Uno interpreta esto como un significado de que los elementos se vuelven más electronegativos, es decir, más duros al ir del Ca al Zn en la tabla periódica. Químicamente no sucede esto sino más bien dichos elementos se vuelven más suaves. Esto es una consecuencia de un aumento del número de electrones d, siendo este un factor que pesa más, sobre un aumento de electronegatividad.

En la siguiente serie de átomos donadores de oxígeno, resulta difícil distinguir cual de las tres bases es más suave:  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ , puesto que dichas bases son muy duras por cualquier criterio, la polarizabilidad aumenta en el siguiente orden  $H_2O < OH^- < O^{2-}$ , por lo tanto aumenta la suavidad en el mismo orden.

Puede ser definida una regla muy simple, con respecto a la estabilidad de los complejos ácido-base. Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras y los ácidos suaves prefieren unirse a las bases suaves.

Tabla 7. Clasificación de los ácidos de Lewis como duros y suaves (29).

| <u>Acidos duros</u>                                                                                                                                                  | <u>Acidos suaves</u>                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sup>+</sup> Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>                                                                                                        | Cu <sup>+</sup> Ag <sup>+</sup> Au <sup>+</sup> Tl <sup>+</sup> Hg <sup>+</sup>           |
| 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup>                                                                                           | 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> |
| Be Mg Ca Sr Mn                                                                                                                                                       | Pd Cd Pt Hg CH <sub>3</sub> Hg Pt Te                                                      |
| 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup>                                                                                           | 3 <sup>+</sup>                                                                            |
| Al Sc Ga In La                                                                                                                                                       | Tl Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>    |
| 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup>                                                                                                          | GaCl GaI InCl                                                                             |
| N Cl Ga Lu                                                                                                                                                           | RS <sup>+</sup> RSe <sup>+</sup> RTe <sup>+</sup>                                         |
| 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup>                                                                                                          |                                                                                           |
| Cr Co Fe As                                                                                                                                                          |                                                                                           |
| 3 <sup>+</sup>                                                                                                                                                       |                                                                                           |
| CH <sub>3</sub> Sn                                                                                                                                                   |                                                                                           |
| 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup>                                                                                           | I <sup>+</sup> Br <sup>+</sup> HO <sup>+</sup> RO <sup>+</sup>                            |
| Si Ti Zr Th U                                                                                                                                                        |                                                                                           |
| 4 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup> 4 <sup>+</sup>                                                                                                          |                                                                                           |
| Pu Ce Hf W                                                                                                                                                           |                                                                                           |
| 4 <sup>+</sup>                                                                                                                                                       |                                                                                           |
| Sn                                                                                                                                                                   |                                                                                           |
| 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 2 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup>                                                                                                          | I <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ICl <sub>3</sub> etc                                       |
| UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub>                                                                    | trinitro-benceno, cloroanil,                                                              |
| BeMe EF B(OR) <sub>3</sub>                                                                                                                                           | quinonas, tetracianoetileno                                                               |
| Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> AlH <sub>3</sub>                                                                                                 | Cl, Br, I, N                                                                              |
| RPO <sup>+</sup> ROPO <sup>+</sup>                                                                                                                                   | M <sup>0</sup> (átomos metálicos)                                                         |
| RSO <sup>+</sup> ROSO <sup>+</sup> SO                                                                                                                                | CH <sub>2</sub>                                                                           |
| I <sub>7</sub> I <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Cr <sub>6</sub>                                                                                                        |                                                                                           |
| RCO <sup>+</sup> CO <sub>2</sub> CM <sup>+</sup>                                                                                                                     |                                                                                           |
| H X (moleculas que forman enlace de hidrógeno)                                                                                                                       |                                                                                           |
| Acidos intermedios                                                                                                                                                   |                                                                                           |
| 2 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> 3 <sup>+</sup> |                                                                                           |
| Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sn, Sb, Bi, Rh, Ir, B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>                                                                       |                                                                                           |
| NO Ru <sup>2+</sup> Os <sup>2+</sup> R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> GaH <sub>3</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                     |                                                                                           |

Tabla 8. Clasificación de las bases de Lewis como duras o suaves (29).

| <u>Bases duras</u>                                 |                               |                               |                 | <u>Bases suaves</u> |                               |                               |                |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> |                               |                               |                 | RS                  | RSH                           | RS <sup>-</sup>               |                |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>       | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                 | I <sup>-</sup>      | SCN <sup>-</sup>              | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |                |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | CIO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                 | RP                  | RAs                           | (RO) <sub>3</sub> P           |                |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| ROH                                                | RO <sup>-</sup>               | RO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |                 | CN <sup>-</sup>     | RNC                           | CO                            |                |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| NH <sub>3</sub>                                    | RNH <sub>2</sub>              | NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |                 | CH <sub>2</sub>     | CH <sub>6</sub> <sup>-</sup>  | H <sup>-</sup>                | R <sup>-</sup> |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| <u>Bases intermedias</u>                           |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |
| CH <sub>6</sub> NH <sub>5</sub>                    | CH <sub>5</sub> N             | N <sup>-</sup>                | Br <sup>-</sup> | NO <sup>-</sup>     | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | N <sub>2</sub>                |                |
|                                                    |                               |                               |                 |                     |                               |                               |                |

---

R = es equivalente a un grupo alquilo y arilo .

### 3.9.2. Teorías fundamentales del principio de los ácidos y bases duros y suaves ( 40 ) ( 41 ) (43) .

Debe ser enfatizado de nuevo, que el principio de los ácidos y bases duros y suaves es fenomenológico por naturaleza. Esto significa que deben existir razones fundamentales que expliquen los hechos químicos que dicho principio resume. Con el objeto de explicar la estabilidad de los complejos ácido-base, se requerirá hacer una consideración, de todos los factores que determinan las fuerzas de los enlaces químicos. Cualquier explicación debe residir en la interacción que ocurre en el complejo ácido-base. Considerando al enlace formado en el complejo ácido-base, se han desarrollado diversas teorías pertinentes que explican el comportamiento de los ácidos y las bases duros y suaves.

#### A. Teoría iónico-covalente .

Es la teoría más antigua y la más obvia. Parte de las ideas de Grimm y Sommerfeld para explicar las diferencias de propiedades del AgI y del NaCl.

Los ácidos de la clase ( a ) o duros, se unen a las bases principalmente por enlaces iónicos y los ácidos de la clase ( b ), se unen a las bases ,principalmente por enlaces covalentes.

Una carga positiva alta y un tamaño pequeño, favorecerán un enlace iónico fuerte, las bases con una carga negativa grande y de tamaño pequeño , se unirán más fuertemente por un enlace de tipo iónico (  $F^-$  y  $OH^-$  ). Los ácidos suaves se unen a las bases por enlaces de tipo covalente , para que un buen enlace covalente sea formado, los dos átomos que se unen deben de ser de un tamaño y una electronegatividad similar. Además el enlace covalente será fuerte, si la afinidad electrónica del ácido es grande y el potencial de ionización de la base es bajo.

Las bases suaves se uniran a los ácidos duros en busca de una buena covalencia y por consiguiente el enlace iónico será débil debido a la carga pequeña y gran tamaño de la base.

#### B. La teoría del enlace pi .

El investigador **Chatt, J.**, realizó una contribución importante a la teoría de los ácidos de Lewis aplicada a los complejos metálicos. De acuerdo con **Chatt, J.**, el rasgo importante de los ácidos de la clase ( b ), se debe a la presencia de electrones d, de tipo externo, los cuales pueden formar un enlace de tipo pi, por donación a los ligandos adecuados. Tales ligandos seran aquellos, en los cuales los orbitales d vacíos , están disponibles en el átomo básico, tales como . **fósforo , arsénico , azufre , yodo** y además ligandos como **CO, isonitrilos**, los cuales seran capaces de aceptar electrones del metal, por medio de orbitales moleculares vacíos.

Los ácidos de la clase ( a ) seran aquellos que tengan electrones externos firmemente unidos y que el ión metálico posea orbitales vacíos disponibles, que no sean de una energía muy alta. Los átomos básicos como el **oxígeno y flúor**, en particular, pueden formar enlaces de tipo pi por retrodonación. Con los ácidos de la clase ( b ), habría una interacción repulsiva entre los dos arreglos de orbitales llenos en el metal y **los ligandos**.

La importancia de los electrones d para determinar el comportamiento de un ácido de la clase ( a ) o ( b ) es muy marcada. De hecho no existe un ión metálico de la clase ( b ) que contenga menos de 5 electrones de tipo d . Un átomo neutro como el **potasio o el calcio** , mientras que son suaves en algunos aspectos, todavía no muestran algunas de las reacciones típicas de los metales de la clase ( b ), tales como la formación de complejos carbonílicos y olefínicos.

Una disminución en el efecto pantalla de la capa d, por el removimiento de los electrones **externos**, a menudo mejora el carácter de la clase ( b ). De este modo el Tl (III) es más suave que el Tl ( I ) , a pesar de su carga positiva mayor. También el Sn(IV ) y el As ( V ), parecen mostrar un comportamiento más de la clase ( b ) que el Sn ( II ) y el As(III). A veces los iones metálicos muestran un comportamiento suave aún cuando son de carga positiva alta Pt ( IV ). Es característico de todos los casos donde un estado de oxidación alto conduce a un comportamiento suave, que todos los ligandos que rodean al metal sean suaves. El enlace covalente originaría una gran transferencia de carga de los ligandos al metal.

Los ácidos suaves son donadores potenciales de electrones p o d vía un enlace de tipo pi. Los ácidos duros son aceptores potenciales de tipo pi.

#### C. Efectos de correlación electrónica .

El investigador Pitzer, K.S., sugirió que las fuerzas de dispersión de London o de Van der Waals, entre átomos o grupos de la misma molécula puede conducir a una estabilización apreciable de la **molécula**. Tales fuerzas de London dependen del producto de las polarizabilidades de los grupos que interaccionan y varía inversamente con la sexta potencia de la distancia entre ellos. Parece razonable considerar , que la estabilidad adicional debido a las fuerzas de London , siempre existirá en un complejo entre un ácido y una base polarizable. De este modo puede ser tomada en cuenta la afinidad de los ácidos suaves por las bases suaves. Estos tipos de fuerzas son grandes, cuando ambos grupos son altamente polarizables .

Debido a que varios fenómenos influyen en las fuerzas de unión, no es probable que exista una escala de dureza o de suavidad como una medida muy exacta,

### 3.9.3. Aplicaciones del principio de los ácidos y bases duros y suaves . (40)(41)(43)(44).

La regla simple de que los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras y que los ácidos suaves prefieren unirse a las bases suaves, es de una naturaleza semicuantitativa. Sin embargo dicho principio, nos permite realizar una **systematización** útil de una gran cantidad de información química; además dicho principio posee un **gran poder** predictivo.

A continuación se mencionaran, algunas aplicaciones de esta regla,

#### 3.9.3.1. La estabilidad de varios compuestos y complejos.

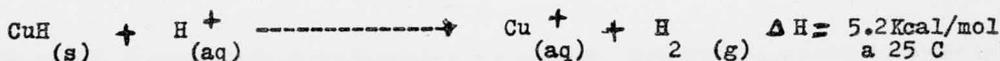
La regla de los ácidos y bases duros y suaves, nos permite predecir, de un modo comparativo, la estabilidad de un compuesto, es decir, un compuesto es **más estable** que otro compuesto.

De acuerdo con las tablas de los ácidos y bases duros y suaves, ( tablas 7. y 8. ), el ión acilo  $\text{RCO}^+$ , es un ácido duro, esto significa que el compuesto  $\text{CH}_3\text{COF}$ , es **más estable** que el compuesto  $\text{CH}_3\text{COI}$ . El ácido de Lewis  $\text{RS}^+$ , es un ácido suave, debido a que posee una carga positiva pequeña y el átomo aceptor de azufre, posee dos pares de electrones de valencia, los cuales no están firmemente unidos. El hecho de que el compuesto  $\text{RSI}$  es estable y el compuesto  $\text{RSF}$  es inestable, puede ser comprendido debido a que el yodo es una base suave y el flúor es una base dura. El compuesto  $\text{RSSR}$ , el cual está formado por el ácido suave  $\text{RS}^+$  y la base suave  $\text{RS}^-$ , es estable debido a que tanto el ácido como la base son suaves. El compuesto  $\text{RSOR}$ , el cual está formado por el ácido suave  $\text{RS}^+$  y la base dura  $\text{RO}^-$ , es inestable y desconocido.

Si se consideran las reacciones de hidrólisis de los siguientes compuestos:



$$\Delta H = -43.6 \text{ kcal / mol a } 25 \text{ C}$$



Los calores de formación de las reacciones anteriores muestran que el Na coordina muy fácilmente con el agua, en comparación que con el H<sub>2</sub> y que el Cu prefiere coordinar con el H<sub>2</sub>, en lugar que con el H<sub>2</sub>O.

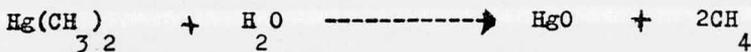
Si se consideran las reacciones de hidrólisis de los siguientes compuestos organometálicos  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$   $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$   $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ :



$$H/6 = -38 \text{ Kcal/mol a } 25 \text{ C}$$



$$H/2 = -22.5 \text{ Kcal/ mol a } 25\text{C}$$



$$H/2 = 14 \text{ Kcal/mol a } 25\text{C}$$

El comportamiento hidrolítico es consistente con un aumento de la suavidad de los siguientes ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$

### 3.9.3.2. Los compuestos que forman enlace hidrógeno .

Si se considera la interacción del enlace hidrógeno como de una naturaleza ácido - base:



entonces los ácidos HX muestran el comportamiento esperado de los ácidos de la clase (a) por lo tanto la interacción es fuerte cuando

$$\text{Y} = \text{F} \text{ y no es fuerte, cuando } \text{Y} = \text{I} ;$$

es fuerte cuando  $Y=O$ ,  $Y=N$  y no es fuerte cuando  $Y=S$ ,  $Y=P$ .

Tomando como referencia al **fenol**, en un estudio reciente se encontró, que el enlace hidrógeno de bases neutras, disminuye con respecto a su fuerza en el siguiente orden:



El enlace hidrógeno es electrostático por naturaleza, por lo tanto los ácidos de la clase (a) forman este tipo de enlace.

### 3.9.3.3. Complejos de transferencia de carga .

El complejo de transferencia de carga, es formado como un resultado de una reacción ácido-base. Los aceptores que forman dicho tipo de complejos, pertenecen a la clase ( b), por ejemplo I, Br, ICN tetraciano-etileno, trinitro-benceno etc . Se reportan en la literatura muchos datos de equilibrio, para los ácidos de la clase (b). Los yoduros de alquilo y los hidrocarburos aromáticos forman complejos muy estables con este tipo de aceptores.

### 3.9.3.4. La formación de compuestos que contienen enlace metal-metal.

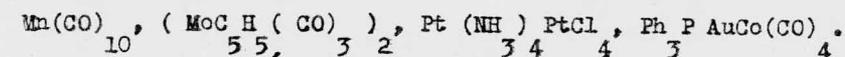
Un átomo metálico puede actuar como un ácido de Lewis, o como una base de Lewis, porque también puede actuar como un donador de electrones. Se puede considerar por lo tanto, un enlace metal-metal, como un complejo ácido-base, donde L son todos los ligandos unidos al átomo metálico.



El átomo metálico debe estar en un estado de oxidación bajo, para ser un buen donador de electrones, por lo tanto  $M'$ , debe ser un átomo metálico suave para que actúe como un ácido suave. Por consiguiente,  $M$  y  $M'$ , deben estar en un estado de oxidación cero o bajo y L, los ligandos deben ser bases suaves .

Esto tiene un efecto dual, de estabilizar a cada átomo metálico en un estado de oxidación bajo y aumentar la suavidad del metal, por el aumento de la densidad electrónica en los átomos del metal.

La mayoría de los enlaces metal-metal, satisfacen esta condición.



### 3.9.3.5. Átomos metálicos y superficies metálicas.

La idea de que un átomo metálico en un estado de oxidación cero, es tanto un ácido suave como una base suave, puede ser usada para explicar las reacciones de superficie de los metales. Las bases suaves tales como CO y olefinas, son fuertemente adsorbidas en la superficie de los metales de transición.

Las bases que contienen átomos donadores de P, As, Sb, Se y Te, en un estado de oxidación bajo, son venenos típicos en la catálisis heterogénea por metales. Las bases suaves se adsorben fuertemente y por lo tanto bloquean los sitios activos. Las bases fuertes que contienen oxígeno y nitrógeno, no son venenos en este tipo de catálisis.

La fuerte adsorción de las moléculas básicas, en la superficie metálica, generalmente es considerada, como un proceso de donación de electrones de la base al metal, en una reacción ácido-base.

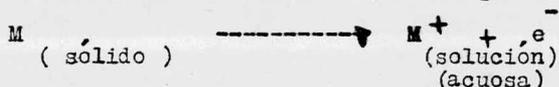
3.9.3.6. Una interpretación de la solubilidad en términos del principio de los ácidos y bases duros y suaves .

La solubilidad a menudo puede ser discutida en términos de las interacciones ácido-base, entre el solvente y las moléculas de soluto. Cada solvente puede ser clasificado como duro o suave.

Una regla útil es que los solutos duros se disuelven bien en solventes duros y que los solutos suaves se disuelven bien en solventes suaves. El agua es un solvente duro tanto en su función ácida como básica, por lo tanto solvatará fuertemente aquellas bases como  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ .

Los solventes apróticos dipolares como ; dimetil sulfóxido, la dimetil formamida, las nitroparafinas y la acetona serán solventes suaves.

El solvente ideal para los ácidos y bases duros es el agua. Los sustituyentes alquilo en los alcoholes, reducen la dureza en dicho solvente, en proporción al tamaño del grupo alquilo, los solutos suaves serán entonces solubles. El proceso que se verifica es el siguiente:



Si el enlace en el estado metálico, es débil en comparación con la energía de solvatación, la reacción anterior se desplaza a la derecha y el metal posee un potencial de oxidación alto y es reactivo.

Si el ión metálico, es suave, será débilmente solvatado en agua , en relación con su unión en el estado sólido, por lo tanto, estos metales poseen un potencial de oxidación bajo y serán inertes ( Au, Hg, Ag y Pt ). La solvatación de los cationes por el agua, es de gran importancia al determinar la serie electromotriz de los metales.

Al examinar la serie electromotriz de los metales, uno encuentra que al final de la lista en reactividad los metales Pt, Hg, Au, Os, Ir, Rh y Pd, todos son iones metálicos suaves, en sus estados normales de oxidación. La suavidad de dichos iones metálicos, es la responsable de la falta de reactividad de los mismos en un medio acuoso.

### 3.9.3.7. La predicción de la posición de coordinación de un ligando bidentado.

Un ligando bidentado presenta dos posibles átomos donadores. Generalmente un átomo donador de dicho ligando es suave y el otro átomo donador es duro. En el caso del ligando  $\text{NCS}^-$ , el átomo donador de nitrógeno es duro y el átomo donador de azufre es suave. En estos casos, la dureza o suavidad del electrófilo, determina el punto de coordinación del ligando.

Un centro metálico duro como el  $\text{Fe(III)}$ , en  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ , coordina con el átomo donador de nitrógeno del ligando, para formar el siguiente compuesto:  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS})^{2+}$ , mientras que el centro metálico suave de  $\text{Co(III)}$  en el compuesto  $(\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$  forma el siguiente compuesto  $(\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCH})^{3-}$ .

### 3.9.3.8. Estabilización de un elemento en cierto estado de oxidación

#### (Simbiosis) .

Es bien conocido en la química de coordinación que los ligandos de un gran tamaño, baja electronegatividad y de carga baja, son buenos para estabilizar a los iones metálicos en un estado de oxidación bajo. Por lo tanto, si deseamos estabilizar a un metal en un estado de oxidación bajo o cero hay que rodearlo de bases suaves tales como monóxido de carbono, fosfinas, isocianuros, olefinas, etc.

La dureza de un elemento aumenta con un aumento en el estado de oxidación. Para estabilizar a un metal y un no metal en un estado de oxidación alto debe estar rodeado de bases duras como  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$ .

De manera similar, si se desea preparar un compuesto orgánico de un metal de transición, debemos tener en cuenta que el metal debe de estar en un estado de oxidación bajo o cero, ya que los grupos R son ligandos suaves y los demás ligandos en la molécula deben de ser suaves. Dichos ligandos mantienen al metal de transición en la clase (b), necesaria para combinarse con el grupo altamente polarizable  $\text{R}^-$  alquilo.

Como fué señalado por Jorgensen existe un tipo de simbiosis. La simbiosis es un fenómeno común que existe en la química de coordinación y dicho fenómeno consiste en que los ligandos suaves, tienden a agruparse juntos en un átomo metálico central y también los ligandos duros, tienden a agruparse juntos en un átomo metálico central. A este efecto estabilizante mutuo se le denomina Simbiosis.

El  $\text{BF}_3$ , es un ácido duro típico y el  $\text{BH}_3$  es un ácido suave típico, en ambos casos, el B tiene un estado de oxidación de  $3+$ .

Sin embargo los iones hidruro suaves, que son fácilmente polarizables, transfieren carga negativa al átomo de Boro, por lo tanto el átomo de Boro, tiene un carga mucho menor a  $3+$ . El átomo de Flúor, el cual no es polarizable, tiene firmemente unidos sus electrones y por lo

tanto la carga efectiva del B es  $3+$ .

El  $\text{BH} \overset{3}{\text{CO}}$ , es un compuesto estable y el compuesto  $\text{HF} \overset{3}{\text{CO}}$  no es conocido. Debido a los grupos  $\text{H}^-$  del  $\text{BH}$  fue posible que se uniera el grupo  $\text{CO}$ , ya que los ligandos  $\text{H}^-$  y el  $\overset{3}{\text{CO}}$  son compatibles, puesto que ambos son ligandos suaves.

Con el objeto de sintetizar compuestos organometálicos de los metales de transición, tales como : Cr, Ni, Mn y Fe, es necesario que estos metales estén en un estado de oxidación cero o bajo. Los otros ligandos unidos al metal deben ser suaves, con el objeto de preservar al metal en el estado de oxidación bajo y mejorar el efecto simbiótico. El efecto anterior ha permitido la síntesis de cientos de compuestos con ligandos orgánicos, tales como.  $\text{CH}^-$ ,  $\text{C} \overset{5}{\text{H}}^-$ ,  $\text{C} \overset{2}{\text{H}} \overset{4}{\text{H}}$ ,  $\text{C} \overset{6}{\text{H}} \overset{6}{\text{H}}$ ,  $\text{CO}, \text{H}$ , unidos al metal de transición.

El principio de los ácidos duros y suaves, tiene un amplio rango de aplicaciones. Es un principio muy útil que puede ser usado como un medio de predicción de ciertas reacciones y es demasiado útil para relacionar una amplia cantidad de información química que tenemos en la mano.

### 3.10.- Aspectos cuantitativos de la acidez de Lewis.-

Un estudio espectroscópico del equilibrio en solución entre los tetrahalogenuros de Estaño  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br ) y aminas aromáticas.

Muy pocas veces han sido medidas las constantes de equilibrio para las reacciones de los ácidos de Lewis del tipo haluro metálico covalente, con ligandos donadores de Oxígeno y Nitrógeno, la mayoría de los datos existentes acerca de la medición de la constante de equilibrio son referentes a los ácidos de Lewis derivados del Boro (16).

Con respecto a los haluros metálicos covalentes del grupo (IV) y su interacción con ligandos donadores de nitrógeno y de oxígeno en solución, la mayoría de los datos existentes, son referentes a los ácidos derivados del estaño. Dichos estudios han sido realizados bajo condiciones de concentración donde el ácido esta en un exceso considerable en comparación con la base (30)(31).

Han sido reportados estudios de equilibrio para la interacción de  $\text{SnX}_4$  ( principalmente el  $\text{SnCl}_4$ , pero también el  $\text{SnBr}_4$  ) con bases orgánicas en solventes no acuosos.

Las fuerzas aceptoras relativas cuantitativas de dichos haluros metálicos covalentes, han sido obtenidas, a partir de una serie de estudios de las constantes de equilibrio para su interacción con bases orgánicas (anilinas sustituidas ) en solución de orto - diclorobenceno y éter (46)

3.10.1. Equilibrio entre los haluros estánicos y anilinas  
sustituídas en solución de orto-dicloro-benceno (16)(19)(31).

Los valores de la constante de equilibrio  $pK$  ( $K = \frac{(A)}{(B)(SnX_4)}$ ), para la formación de aductos entre el  $SnBr_4$  y el  $SnCl_4$  con aminas aromáticas en solución de orto-dicloro-benceno, se muestran en la tabla A. junto con los valores correspondientes de  $pK$  ( $K = \frac{(B)(H_3O^+)}{(BH^+)}$ ), para las nitroanilinas en solución acuosa (16).

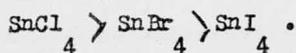
Las nitroanilinas en orto-dicloro-benceno, reaccionan reversiblemente con el cloruro estánico para dar complejos 1:1. Un rango amplio de basicidad puede ser cubierto (19).

Existe un paralelismo general entre la basicidad hacia el protón y hacia el cloruro estánico. En solución acuosa, el protón se une al grupo amino en lugar de unirse a otro sustituyente cloro o nitro de la misma base. Este paralelismo es suficiente para justificar la hipótesis, de que el cloruro estánico se une al grupo amino en lugar de unirse a otro grupo funcional de la molécula. A pesar de la existencia de dicho paralelismo, algunas de las basicidades relativas en agua, ( $pK$ ), varían notablemente para el sistema dicloro-benceno cloruro estánico ( $pK$ ).

No fue posible identificar un efecto estérico que se origina del hecho, de que, el cloruro estánico es más voluminoso que el protón. De hecho, varias de las comparaciones de la tabla A. están libres de efectos estéricos (16).

Los valores de  $K$ , pueden ser calculados a partir de la estequiometría y de los cambios de absorción ya sea de la base o del complejo.  $K$  puede ser determinada para una serie de bases sucesivas directamente (19).

A partir de la medición de las constantes de equilibrio, para la formación de un aducto en solución, el orden de acidez de los haluros de estaño (IV), con una base dada es el siguiente :



Desde el punto de vista estructural y espectroscópico los aductos formados con el  $\text{SnCl}_4$  y el  $\text{SnBr}_4$  y nitroanilinas se dividen en:

i. Las especies de tipo anilino, las cuales poseen un comportamiento espectral, similar a la formación de un ión anilino. Los aductos de tipo anilino, son el resultado de un par formado por un ácido y una base fuerte.

ii. Las especies de transferencia de carga, las cuales poseen una nueva absorción, a una longitud de onda más larga. El debilitamiento de la fuerza ácida del ácido de Lewis o de la fuerza básica de la base de Lewis, favorece la interacción de transferencia de carga.

Un aspecto bastante importante, es que, las bases 2-metil-4-nitro-anilina y 6-metil-2-nitro-anilina, son las primeras bases que dan una absorción estable, a una longitud de onda más larga al formar el aducto. Ambas bases son inesperadamente débiles con el cloruro estánico, en comparación con sus vecinos más cercanos, que no dan tal absorción ( 16 ).

#### Bromuro estánico.

La absorción de  $3900 \text{ \AA}^0$ , del bromuro estánico y la debilidad relativa de dicho ácido, permitió el estudio de un rango de basicidad muy limitado. La absorción de la base : 3-nitro-anilina, esta oscurecida y el compuesto de adición formado con la amina aromática anteriormente mencionada, no da una nueva banda a una longitud de onda mayor, que pueda ser detectada, más allá de los  $3900 \text{ \AA}^0$ .

La mayoría de las 2-nitro-anilinas, en las cuales la banda de la base se extiende más allá de la absorción del bromuro estánico,

desafortunadamente son poco básicas para dar una formación significativa de aducto, a concentraciones accesibles de ácido. A pesar de estas condiciones desfavorables, se obtuvieron algunos valores de pK .

La comparación de los datos obtenidos en el cloruro estánico y en el bromuro estánico nos demuestra que:

- i. Los aductos de transferencia de carga, se forman con las bases más fuertes del bromuro estánico.
- ii. A partir de los datos de equilibrio, para la formación de aductos 1:1 , en orto-dicloro-benceno, se observa que el cloruro estánico es un ácido de Lewis más fuerte que el bromuro estánico.
- iii. Si se comparan las basicidades de las siguientes bases :  
4-nitro-anilina , 3-metil-4-nitro-anilina, 2-metil-4-nitro-anilina y 4-metil-2-nitro-anilina , para el cloruro y el bromuro estánicos , se observa la influencia de la basicidad relativa de las bases anteriormente mencionadas en la molécula aceptora.

3.10.2. El comportamiento del  $\text{SnBr}_4$  y el  $\text{SnCl}_4$  en diclorobenceno y éter ( 17 )(18) (21)(31 ).

No existe una gran diferencia en la formación de un aducto con una base dada en estos dos solventes. Debido a su mayor basicidad y su constante dieléctrica baja, se esperará que en un medio de éter , se reduzca grandemente la acidéz del  $\text{SnBr}_4$  , en comparación con un medio de orto-dicloro-benceno . La mayor potencia de solvatación del éter, nos da una estabilización compensante del aducto polar.

El bromuro de estaño en orto-dicloro-benceno, posee un número de coordinación de 4 y al formar un aducto 1:1, se ve implicado un cambio en hibridación, por lo tanto, el aducto resultante posee un número de coordinación de 5. En éter el bromuro estánico, posee un número de coordinación de 6 y el solvente ocupa dos sitios de

coordinación. Al formar el aducto, una molécula de solvente, es desplazada por una molécula de base, por lo tanto no es necesaria una rehibridación.

Debido a la baja solubilidad de los aductos de  $\text{SnCl}_4$  en éter, no fue posible preparar soluciones concentradas de  $\text{SnCl}_4$  en dicho solvente: sin embargo, conservando la concentración estequiométrica del  $\text{SnCl}_4$  abajo de  $0.035M$ , es posible obtener los datos de equilibrio, empleando bases más básicas que la orto-nitro-anilina.

De los datos de la determinación de la constante de equilibrio, para la formación de aductos 1:1, entre el  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  y nitroanilinas, en éter y diclorobenceno, se llegan a las siguientes conclusiones:

- i. La naturaleza del solvente tiene un efecto definitivo sobre la constante de equilibrio, o sea sobre  $K$ .
- ii. La magnitud de dicho efecto, es dependiente en la fuerza del ácido.
- iii. Dos solventes que conducen a un nivel de acidéz más bajo, ( a un valor de  $K$  más pequeño, para un par ácido-base dado ) también conducen a una diferencia de acidéz más pequeña entre dos ácidos de Lewis dados.

De este modo, el cambio de  $K$ , al pasar de orto-diclorobenceno a éter, es más pequeño para el bromuro estánico, pero grande, para el cloruro estánico y la diferencia en acidéz del cloruro estánico y bromuro estánico en éter, es mucho menor que en orto-dicloro- benceno.

### 3.10.3. Efectos del solvente sobre la acidez de Lewis ( 17)(20)( 31).

En las tablas C. D. y E. se muestra el efecto del solvente sobre la acidez de Lewis. Se han realizado pocos estudios acerca del efecto del solvente sobre la acidéz de Lewis.

Las tendencias de los valores de  $pK$  en solventes aromáticos ( tabla C. ) son comprensibles ( con excepción de las soluciones de meta-dicloro-benceno , que se comportan de una manera anormal ).

Una constante dieléctrica baja y un aumento en la potencia coordinadora de un solvente, conduce a una reducción de  $K$ . La tabla C. nos muestra como la basicidad relativa de dos bases hacia un ácido dado, pueden depender del solvente.

En mezclas de éter-hidrocarburos aromáticos, tomando en cuenta que el éter esta en gran proporción, dicho componente debido a su gran potencia coordinadora, es probable que domine el comportamiento del solvente, por lo tanto es razonable la pequeña variación de los valores de  $pK$  .

Los datos de la tabla D. nos muestran que para los haluros estánicos:

a. La naturaleza del solvente tiene un efecto definitivo sobre la constante de equilibrio ( $K$ ), pero la magnitud de dicho efecto depende de la fuerza del ácido de Lewis.

b. Una disminución en la constante dieléctrica de un solvente y un aumento de las propiedades coordinadoras del mismo, reduce la acidez de un ácido de Lewis dado. Este efecto es muy grande para los ácidos de Lewis más fuertes.

c. De dos solventes que conducen a un nivel de acidez bajo ( a un valor de  $K$  pequeño para cualquier par ácido-base ), también conducen a una diferencia pequeña de acidez entre dos ácidos. Este fenómeno puede ser descrito, como un tipo de efecto de nivelación.

d. Los solventes fuertemente coordinantes conducen a un efecto de nivelación .

Tabla A. Los valores de  $pK$  de la interacción entre los haluros estánicos  $SnX$  ( $X=Cl, Br$ ) y nitroanilinas en solución de orto-diclorobenceno (31).<sup>4</sup>

| Derivado de anilina | $pK_a$ | $pK$              |       |                   |                    |
|---------------------|--------|-------------------|-------|-------------------|--------------------|
|                     |        | SnCl <sub>4</sub> |       | SnBr <sub>4</sub> |                    |
|                     |        | 20°               | 25°   | 20°               | 25°                |
| 4-metil-3-nitro     | 2,90   | -3.60             | -3.71 |                   |                    |
| 3-nitro             | 2.50   | -3.60             | -3.68 |                   |                    |
| 6-metil-3-nitro     | 2.32   | -3.35             |       |                   |                    |
| 3-metil-4-nitro     | 1.45   |                   | -3.54 |                   | -0.84 <sup>b</sup> |
| 4-nitro             | 0.99   | -3.18             |       |                   | -0.55 <sup>b</sup> |
| 2-metil-4-nitro     | 0.94   | -2.38             |       |                   | -0.25 <sup>b</sup> |
| 4-metil-2-nitro     | 0.45   | -2.50             |       | 0.60 <sup>b</sup> |                    |
| 3,5- dinitro        | 0.22   |                   | -2.37 |                   |                    |
| 2-nitro             | -0.29  | -2.30             |       |                   |                    |
| 6-metil-2-nitro     | -0.71  | -0.80             |       |                   |                    |
| 2-cloro-4-nitro     | -0.94  | -0.70             |       |                   |                    |
| 4-cloro-2-nitro     | -1.03  | -0.70             |       |                   |                    |
| 5-cloro-2-nitro     | -1.54  | -0.34             |       |                   |                    |
| 2,5-dicloro-4-nitro | -1.78  | 0.15              |       |                   |                    |
| 6-cloro-2-nitro     | -2.43  | -0.06             |       |                   |                    |
| N-fenil-4-nitro     | -2.48  | -0.96             |       |                   |                    |
| N-fenil-2-nitro     | -2.96  | 0.26              |       |                   |                    |
| 2,6-dicloro-4-nitro | -3.20  | 0.53              |       |                   |                    |

Notas:  $K$  se refiere al equilibrio  $B + Sn(X)_4 \rightleftharpoons B'Sn(X)_4$ ;  
 $pK = -\log \left( \frac{C_A}{C_B \cdot C_{Sn(X)_4}} \right)$ ;  $C$ =concentración;  $A$ =aducto  
 $B$ =derivado de anilina; las unidades de  $k$  son  $(l \cdot mole^{-1})$ ;  $K$  se determina por espectroscopía U.V.;  $b$ =dichos aductos muestran una absorción de transferencia de carga; Temperatura 20° y 25°;

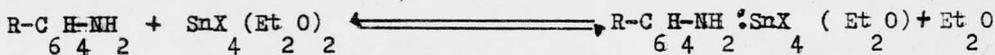
Tabla B.- Los valores de  $pK$  de la interacción entre los haluros estánicos  $SnX_4$  (  $X = Cl, Br$  ) y nitroanilinas en solución de éter dietílico ( 31 )<sup>a</sup>.

| Derivado de anilina | $pK$              | $pK$       |            |            |
|---------------------|-------------------|------------|------------|------------|
|                     |                   | $SnCl_4$   |            | $SnBr_4$   |
|                     |                   | $25^\circ$ | $20^\circ$ | $25^\circ$ |
| 4-metil-3-nitro     | 2.90 <sup>a</sup> | -2.70      | -2.27      |            |
| 3-nitro             | 2.50              | -2.38      | -1.53      |            |
| 6-metil-3-nitro     | 2.32              | -2.10      | -0.91      |            |
| 3-metil-4-nitro     | 1.45              | -1.78      |            | -0.24      |
| 4-nitro             | 0.99              | -1.60      | 0.08       | -0.02      |
| 2-metil-4-nitro     | 0.94              | -1.44      | 0.38       | 0.28       |
| 4-metil-2-nitro     | 0.45              | -1.04      | 0.50       |            |
| 3-cloro-4-nitro     | 0.27              |            | 0.62       |            |
| 3,5-dinitro         | 0.22              | 0.90       |            |            |

Notas En las tablas A. y B.

$pK_a$  ; se refiere a :  $K = (B) ( \frac{H_2O}{3} )^+ / (BH^+)$  para las nitroanilinas en solución acuosa

En el caso de la tabla B. ,  $K$  se refiere al equilibrio :



$pK = -\log ( \frac{C_A}{C_B C_{Sn(X)_4}} )$  A=aducto ; B=derivado de anilina ;

C = concentración ; las unidades de K són (  $l \cdot mol^{-1}$  ) ; temperatura  $20^\circ$  y  $25^\circ$

K se determina por espectroscopía U.V.

Tabla C. Los valores de  $pK$  de la interacción entre el cloruro estánico y nitroanilinas sustituidas en varios solventes aromáticos (31).

| Derivado de Anilina | Solvente                  | $\epsilon$ | $pK$  |
|---------------------|---------------------------|------------|-------|
| N-Fenil-4-nitro     | m-DCB                     | 5.04       | -0.46 |
| N-Fenil-4-nitro     | Clorobenceno              | 5.62       | -0.72 |
| N-Fenil-4-nitro     | o-DCB                     | 9.93       | -0.96 |
| N-Fenil-4-nitro     | o-DCB + 25% (v/v) Tolueno | 8.04       | -0.95 |
| N-Fenil-4-nitro     | o-DCB + 50% (v/v) Tolueno | 6.16       | -0.91 |
| N-Fenil-4-nitro     | o-DCB + 75% (v/v) Tolueno | 4.27       | -0.72 |
| N-Fenil-4-nitro     | o-DCB + 90% (v/v) Tolueno | 3.13       | -0.61 |
| N-Fenil-4-nitro     | Tolueno                   | 2.38       | -0.54 |
| 6-Metil-2-nitro     | o-DCB                     | 9.93       | -0.80 |
| 6-Metil-2-nitro     | Tolueno                   | 2.38       | -0.62 |

Notas de la tabla C.

$K$  se refiere al equilibrio  $B + Sn(X)_4 \rightleftharpoons B \cdot Sn(X)_4$   
 $pK = -\log \left( \frac{C_A}{C_B C_{Sn(X)_4}} \right)$ ;  $C$  = Concentración,  $A$  = aducto,  
 $B$  = derivado de anilina, las unidades de  $K$  són  $(l.mol^{-1})$ ,  
 temperatura  $20^\circ$ ,  $\epsilon$  = constante dieléctica del solvente,  
 DCB = diclorobenceno,  $K$  se determinó por espectroscopía U.V.

Notas de la tabla D.

Temperatura  $25^\circ$ , DCB = o-diclorobenceno, DCE = 1,2 dicloroetano,  
 $K$  y  $pK$  tienen la misma definición que en la tabla C,  
 las unidades de  $K$  són  $(l.mole^{-1})$ ;  $K$  se determinó por espectroscopía  
 U.V.

Tabla D. Los valores de  $pK$  de la interacción entre los haluros estánicos  $SnX_4$  ( $X = Cl, Br$ ) y nitroanilinas sustituidas en diversos solventes (31) .

| Derivado de anilina | Solvente                          | $pK$     |          |
|---------------------|-----------------------------------|----------|----------|
|                     |                                   | $SnCl_4$ | $SnBr_4$ |
| 3-nitro             | DCB                               | -3.68    |          |
| 3-nitro             | DCB + 5% (v/v) Et <sub>2</sub> O  | -3.24    |          |
| 3-nitro             | DCB + 10% (v/v) Et <sub>2</sub> O | -2.89    |          |
| 3-nitro             | DCB + 30% (v/v) Et <sub>2</sub> O | -2.87    |          |
| 3-nitro             | DCB + 70% (v/v) Et <sub>2</sub> O | -2.60    |          |
| 3-nitro             | Et <sub>2</sub> O                 | -2.38    |          |
| 3-metil-4-nitro     | DCB                               | -3.54    | -0.84    |
| 3-metil-4-nitro     | DCB + 30% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | -0.78    |
| 3-metil-4-nitro     | DCB + 70% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | -0.46    |
| 3-metil-4-nitro     | Et <sub>2</sub> O                 | -1.78    | -0.24    |
| 3-metil-4-nitro     | DCE                               | -2.83    | -0.55    |
| 4-nitro             | DCB                               | -3.18    | -0.55    |
| 4-nitro             | DCB + 30% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | -0.41    |
| 4-nitro             | DCB + 70% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | -0.20    |
| 4-nitro             | Et <sub>2</sub> O                 | -1.60    | -0.02    |
| 4-nitro             | DCE                               | -2.74    | -0.29    |
| 2-metil-4-nitro     | DCB                               | -2.38    | -0.25    |
| 2-metil-4-nitro     | DCB + 30% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | -0.17    |
| 2-metil-4-nitro     | DCB + 70% (v/v) Et <sub>2</sub> O |          | 0.16     |
| 2-metil-4-nitro     | Et <sub>2</sub> O                 | -1.44    | 0.28     |

Tabla E. Una comparación de los valores de  $pK$  de la interacción entre el  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$  y algunas nitroanilinas ( 3-metil-4-nitroanilina, 4-nitroanilina ) en diversos solventes (20 ).

---

(a). 3-metil-4-nitroanilina

| Acido       | o-diclorobenceno | 1,2 dicloroetano | éter  |
|-------------|------------------|------------------|-------|
| $SnCl_4$    | -3.54            | -2.83            | -1.78 |
| $SnBr_4$    | -0.84            | -0.55            | -0.24 |
| $\Delta pK$ | 2.70             | 2.28             | 1.54  |

(b). 4-nitroanilina

|             |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|
| $SnCl_4$    | -3.18 | -2.74 | -1.60 |
| $SnBr_4$    | -0.55 | -0.29 | -0.02 |
| $\Delta pK$ | 2.63  | 2.45  | 1.58  |

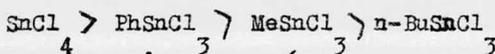
---

### 3.10.4. Comparaciones de base standart-ácido variable (31)(46)(47).

Las tablas A. y B., nos muestran que hacia un ligando donador de nitrógeno, el cloruro estánico, es un ácido más fuerte que el bromuro estánico.

El efecto de la monocalquil y monoaril sustitución en el cloruro estánico, se muestra en las tablas F. G. y H.. A partir de los datos de las tablas anteriores, se observa que se origina un efecto de disminución de la acidez de Lewis, cuando se reemplaza un halógeno del  $\text{SnCl}_4$  por un grupo orgánico como Me, Et, n-Bu y Ph. La sustitución de otro halógeno del  $\text{SnCl}_4$  por otro grupo funcional orgánico, tiene un mayor efecto reductor de la acidez de Lewis.

Se puede predecir que la fuerza aceptora relativa de los siguientes tricloruros organoestánicos y el cloruro estánico hacia anilinas sustituidas en éter, presenta el siguiente orden de disminución de acidez ;



El orden de disminución de acidez es consistente con un aumento en el orden de liberación de electrones de los sustituyentes orgánicos, lo que origina que la densidad electrónica en el átomo de estaño sea alta y por lo tanto se vuelve un aceptor más débil.

El átomo donador, como también el tipo y número de sustituyentes orgánicos, pueden tener alguna influencia, en la acidez relativa del cloruro estánico y los cloruros organoestánicos, como lo reflejan los valores de pK.

El efecto de la coordinación del éter, en la acidez del cloruro estánico esta claramente **visible**, a partir de los valores correspondientes de pK, en éter y en orto-diclorobenceno, como se muestra en la tabla G. .

( El orto-dicloro-benceno es un solvente no coordinante )

desafortunadamente, los aductos de los tricloruros organoestánicos con las nitro-anilinas, son insolubles en dicho medio, aún a concentraciones de  $10^{-4}$  M y por lo tanto, no pudo ser realizada una comparación directa de la acidez de Lewis del SnCl<sub>4</sub>, en dicho solvente. Sin embargo, fue posible usar un sistema de mezclas de solventes, para el estudio del equilibrio entre la 4-metil-3-nitro-anilina y el tricloruro de fenil estaño. Se emplearon dos mezclas de solventes 20.80 ( v/v ) y 40.60 ( v/v ) de orto-dicloro-benceno - éter. Los valores de pK obtenidos fueron los siguientes :

|               |                         |                          |
|---------------|-------------------------|--------------------------|
| solvente Et O | ODB/ Et O 20.80 ( v/v ) | ODB / Et O 40.60 ( v/v ) |
| 2             | 2                       | 2                        |
| pK -0.93      | -0.95                   | -0.96                    |

Los resultados muestran que el cambio del solvente, tiene un significado muy pequeño, en la acidez del tricloruro de fenil estaño .

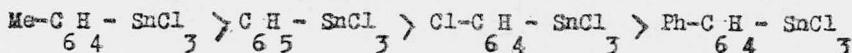
Los valores pequeños de pK , para el PhSnCl<sub>3</sub> son consistentes, con su fuerza aceptora débil, debido a que entre más fuerte sea un aceptor, mayor será el valor de pK entre dos solventes.

En éter el cloruro estánico, es un aceptor muy potente, que permite una buena comparación, con los aceptores organoestánicos.

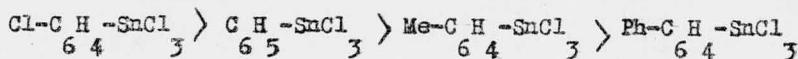
Al efectuar un estudio sobre la fuerza aceptora relativa de los siguientes ácidos de Lewis:

Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SnCl<sub>3</sub> , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SnCl<sub>3</sub> , Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SnCl<sub>3</sub> , Ph-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-SnCl<sub>3</sub> .  
 con aminas aromáticas ( mono y diaminas ) , las cuales estructuralmente son similares. A pesar de la similitud existente, entre este tipo de ligandos, se encuentran dos secuencias de fuerzasceptoras, para las monoaminas por un lado y para las diaminas por el otro lado.

La secuencia de la fuerza aceptora con las monoaminas es la siguiente :



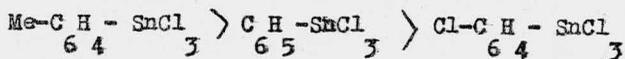
la secuencia de la fuerza aceptora con las diaminas es la siguiente :



Existe un aspecto adicional , muy importante en el enlace de los compuestos de aril-estaño y este es la posibilidad de la formación de un enlace ( p-d ) $\pi$ , resultante del traslapamiento de los orbitales de los electrones pi del anillo aromático con el orbital d del estaño.

Se demostró que este tipo de enlace es muy importante, para una serie de compuestos de fenil-trimetil-estaño, para-sustituídos , en el siguiente orden Me > H > Cl, el cual es consistente con un aumento de liberación de electrones de los sustituyentes.

De este modo tanto el enlace ( p-d ) $\pi$  y el efecto inductivo de los sustituyentes, aumenta la densidad electrónica en el átomo de estaño, en los tricloruros organoestánicos en el siguiente orden :



En ausencia de otros factores se esperaría un orden inverso de dicha secuencia. Uno de estos factores es la solvatación por el éter y también la coordinación del éter a los aceptores. Las interacciones aceptor-solvente, se consideran ser mucho más importantes que la solvatación de los aductos. Como la solvatación de un aceptor disminuye, con un aumento en la densidad electrónica en el átomo de estaño, las pérdidas de la energía de solvatación al formar un aducto, deben disminuir en la secuencia inversa.

Un segundo factor, son los cambios de hibridación y de reorganización del enlace interno, incluyendo algunos cambios del enlace ( p-d ) $\pi$  aril-estaño, que ocurren al formar un aducto. Es necesaria energía para efectuar estos cambios.

Al tomar en cuenta la secuencia obtenida para las monoaminas aromáticas, se debe asumir que las pérdidas de la energía de solvatación, son lo suficientemente grandes, que dominan sobre los otros factores. Mientras que con los donadores de diamina, los ordenes de la fuerza aceptora observados, pueden originarse a partir de que la pérdida de la energía de solvatación, no es un factor tan dominante, debido a que existen interacciones donador-aceptor más fuertes o mayores reorganizaciones de enlace dentro de los aceptores, ambos en relación con el estudio de las monoaminas .

El compuesto 4-bifenilo, es el más débil de los compuestos organoestánicos. El grupo 4-bifenilo, puede liberar electrones, dependiendo de la demanda electrónica. Como esta presente algo de resonancia, en los anillos aromáticos, se desarrolla el enlace ( p-d ) $\pi$ . Los factores anteriormente mencionados vuelven al átomo de estaño, en el 4-bifenil-tricloruro de estaño, con una densidad electrónica mayor que en el PhSnCl<sub>3</sub> .

Tabla F. Los valores de  $pK$  de la interacción entre los tricloruros organoestánicos y nitroanilinas sustituidas en solución de éter dietílico a 25° (31), (46) (47)..

| Derivado de anilina | $pK^a$ | $pK$         |            |            |
|---------------------|--------|--------------|------------|------------|
|                     |        | $n-BuSnCl_3$ | $MeSnCl_3$ | $PhSnCl_3$ |
| 4-metil-3-nitro     | 2.90   | 0.10         | -0.35      | -0.93      |
| 3-nitro             | 2.50   | 0.47         | -0.03      | -0.62      |
| 6-metil-3-nitro     | 2.32   |              | 0.40       | -0.21      |
| 4-cloro-3-nitro     | 1.93   |              |            | -0.05      |
| 2,5-dimetil-4-nitro | 1.52   |              |            | 0.33       |
| 3-metil-4-nitro     | 1.45   |              |            | 0.22       |
| 4-nitro             | 0.99   |              |            | 0.44       |
| 2-metil-4-nitro     | 0.94   |              |            | 0.62       |
| 4-amino-3-nitro     | 4      | -1.62        | -1.90      | -2.30      |
| 2-amino-4-nitro     | 2.70   | -1.66        | -1.95      | -2.70      |
| 3-amino-4-nitro     | 1.01   | -0.66        | -0.75      | -0.66      |



$K_a = \frac{(B)(H_3O^+)}{(BH_3^+)}$  para las bases en solución acuosa ;  
 $K$  se refiere a el equilibrio:  $RSnCl_3 + B \rightleftharpoons RSnCl_3 \cdot B$   
 $K = \frac{(B \cdot RSnCl_3)}{(B)(RSnCl_3)}$   $B$  = derivado de anilina ;  
 $RSnCl_3$  = tricloruro organoestánico;  $pK = -\log \left( \frac{C_A}{C_B \cdot C_{RSnCl_3}} \right)$  ,  
 $A$  = aducto;  $B$  = derivado de anilina;  $C$  = concentración; temperatura 25°C;  
 las unidades de  $K$  són  $(l \cdot mole^{-1})$ ;  $K$  se determinó por espectroscopía U.V.

Tabla G. Los valores de  $pK$  de la interacción entre los tricloruros organoestánicos y nitroanilinas sustituidas en solución de éter dietílico a 25° (31)(46).-

| Derivado de anilina  | $pK_a$ | $pK$ para R de $RSnCl_3$            |                                     |                                     |
|----------------------|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                      |        | p-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - | p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - | p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - |
| 4-metil-3-nitro      | 2.90   | 0.06                                | -1.10                               | -0.70                               |
| 3-nitro              | 2.50   |                                     | -0.78                               | -0.39                               |
| 6-metil-3-nitro      | 2.32   |                                     | -0.36                               | -0.01                               |
| 4-cloro-3-nitro      | 1.93   |                                     |                                     |                                     |
| 2,5- dimetil-4-nitro | 1.52   |                                     |                                     |                                     |
| 3-metil-4-nitro      | 1.45   |                                     |                                     |                                     |
| 4-nitro              | 0.99   |                                     |                                     |                                     |
| 2-metil-4-nitro      | 0.94   |                                     |                                     |                                     |
| 4-amino-3-nitro      | 4      | -1.80                               | -1.98                               | -2.71                               |
| 2-amino-4-nitro      | 2.70   | -1.95                               |                                     | -3.30                               |
| 3-amino-4-nitro      | 1.01   |                                     | -0.21                               | -1.36                               |

NOTAS:  $K = \frac{(B)(H_3O^+)}{a_3(BH^+)}$ , para las bases en solución acuosa

K se refiere al equilibrio  $RSnCl_3 + B \rightleftharpoons B:RSnCl_3$ ,

$K = \frac{(B:RSnCl_3)}{(B)(RSnCl_3)}$ , B = derivado de anilina; A = aducto = B:RSnCl<sub>3</sub>; RSnCl<sub>3</sub> = tricloruro organoestánico, temperatura 25°C;

$pK = -\log \left( \frac{C_A}{C_B C_{RSnCl_3}} \right)$  C = concentración, las unidades de K són

(l.mole<sup>-1</sup>) K se determinó por espectroscopía U.V.

Tabla H.

Una comparación de los valores de  $pK$  de la interacción entre el tetracloruro de estaño, los tricloruros organoestánicos y algunas nitroanilinas en solventes no acuosos (46).

| Derivado de anilina | Valores de $pK$ en Et O a 25° |                       |                     |                   |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|
|                     | MeSnCl <sub>3</sub>           | n-BuSnCl <sub>3</sub> | PhSnCl <sub>3</sub> | SnCl <sub>4</sub> |
| 4-metil-3-nitro     | -0.35                         | 0.10                  | -0.93               | -2.70             |
| 3-nitro             | -0.03                         | 0.47                  | -0.62               | -2.38             |

### 3.11.1. Métodos de medición de la fuerza ácido-base de Lewis (31)(39).

Ha sido de gran interés el poder evaluar y relacionar la fuerza de un ácido y una base de Lewis.

Algunas de estas mediciones se han realizado en fase gaseosa y otras mediciones se han realizado en solventes apróticos no polares, en los cuales los efectos del solvente son mínimos.

Desafortunadamente para los ácidos de Lewis del tipo haluro metálico covalente ( $MX_n$ ), la determinación exacta de la constante de equilibrio, a menudo experimentalmente es difícil. Generalmente dichos ácidos de Lewis, reaccionan con el agua o con las sustancias hidroxílicas, dando origen a nuevos ácidos de Lewis, muy diferentes al ácido de Lewis que se desea estudiar. Por tal razón es necesario trabajar con solventes escrupulosamente anhidros, cuando se desean realizar trabajos en solución.

#### a. Técnicas en fase gaseosa.

Las técnicas en fase gaseosa implican la medición de las presiones de equilibrio. Cuando el aducto es ligeramente volátil, estas presiones son bajas y el valor de  $K$  no es exacto. Debido a que varios aductos son relativamente no volátiles, la medición de las presiones de equilibrio, no puede ser empleada para dichos aductos. En sistemas adecuados se obtienen datos muy precisos, con el empleo de esta técnica.

#### b. Estudios en solución.

En los estudios en solución, existen técnicas útiles para determinar las concentraciones de soluto. Entre las principales podemos mencionar las siguientes: espectroscopía I.R., espectroscopía de resonancia magnética nuclear, crioscopia y especialmente: ultra-violeta y visible.

La espectroscopía I.R. , la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y la crioscopia , están limitadas por el estrecho rango de concentración de soluto que puede ser empleado y también en algún grado crioscopia, por el rango de temperaturas que esta fácilmente disponible.

Los datos obtenidos por los métodos anteriormente mencionados, normalmente no son tan exactos como aquellos que se obtienen , por las mejores mediciones en fase gaseosa o espectroscopia U.V. . Este último método de medición, es el mejor método disponible actualmente. Dicho método posee la ventaja, de que se pueden emplear, concentraciones muy bajas de reactivo.

Es común igualar el grado de interacción de un ácido y de una base, con la entalpía de una reacción. La entalpía de una reacción puede ser obtenida, al medir la constante de equilibrio de una reacción ácido-base, en un rango de temperaturas. Si el  $\ln K$  se grafica en contra de  $1/T$  , la pendiente será igual a  $\Delta H / R$  .

Han sido diseñados diversos métodos experimentales, para medir la constante de equilibrio por métodos espectrofotométricos.

Cualquier absorción que difiera de uno de los reactivos ( ya sea del ácido o de la base ) y del complejo ácido-base, es una fuente de información potencial de la magnitud de la constante de equilibrio debido a que se obtiene, la concentración de dos de las tres especies presentes directamente en el equilibrio y de la tercera indirectamente a partir del conocimiento de la estequiometría de la reacción.

Aunque la mayoría de las reacciones ácido-base de interés, presentan una estequiometría ( 1:1 ) , no se puede asumir a priori, esta estequiometría. Sin embargo esto es fácil de resolver debido a la presencia de un punto isosbástico o de absorbancia constante , el cual es un criterio apropiado, de que solamente dos especies que absorben están presentes en el equilibrio ( el ácido libre o la base libre y el aducto.

La separación entre el máximo de absorción del aducto y aquel del ácido o de la base libre frecuentemente es pequeña y por lo tanto existe un traslapamiento considerable de bandas. Si se conocieran las absorbancias de cada una de las especies a una frecuencia determinada, sería un asunto simple, asignar una porción de la absorbancia total, a una frecuencia dada a cada una de las especies. Generalmente la absorbancia del ácido o de la base libre, es medida en un rango de trabajo entero. Es muy difícil preparar un aducto puro ( en ausencia de concentraciones de equilibrio del ácido libre y la base) y por lo tanto su absorbancia no puede ser medida.

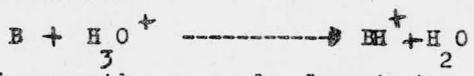
### 3.11.2. Otras aproximaciones cuantitativas a la acidez de Lewis ( 31 )

Existen otras aproximaciones cuantitativas a la acidez de Lewis, su ventaja principal es la facilidad con que pueden ser realizadas.

- i. El uso de los desplazamientos del espectro I.R .
- ii. Los parámetros derivados del espectro de resonancia magnética nuclear.
- iii. Las constantes de velocidad de reacción catalizadas por los haluros metálicos covalentes.

i. Al comparar los desplazamientos en el espectro I.R. con las constantes de equilibrio ha sido establecido que un cambio en la frecuencia de estiramiento:  $\nu_{\text{O-D}}$  (  $\nu_{\text{O-D}} \text{ cm}^{-1}$  ) del  $\text{CH}_3\text{OD}$  ,

al formar enlace de hidrógeno con diferentes bases, sirve como una medición aproximada de la basicidad termodinámica de estas bases en agua. Se encontró que  $\nu_{C-D}$ , está linealmente relacionado con el log de  $K_b$  donde  $K_b = 1/K_a$  y es la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



Ha sido sugerido que un desplazamiento en la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo ( $\nu_{C=O}$ ), de un compuesto carbonílico, al formar un compuesto de adición, con un haluro metálico en particular, es una medida semicuantitativa de la acidez del mismo. La masa del átomo metálico de las especies ácidas, como también su fuerza ácida, es un factor determinante en el desplazamiento de la frecuencia del grupo carbonilo y dicha masa varía mucho en los haluros metálicos estudiados.

Por otro lado las comparaciones de los desplazamientos de la frecuencia del grupo carbonilo, para una serie de bases carbonílicas sustituidas con un solo ácido de Lewis, pueden servir para relacionar tanto el log  $K_b$  como el log  $K_a$ . La liberación de electrones del sustituyente, es un factor muy importante.

De este modo, los desplazamientos al I.R. del grupo carbonilo, pueden proveer una medición semicuantitativa rápida de la basicidad de los grupos ceto y compuestos relacionados, con un ácido en particular, en el sentido de que la determinación de varias constantes de equilibrio, junto con los desplazamientos al I.R. asociados, permiten el cálculo aproximado de la constante de equilibrio de otros compuestos, simplemente observando el desplazamiento al I.R. y usando una interpolación de una línea recta que se gráfica.

Aún así, la utilidad de los métodos de desplazamiento al I.R. de este tipo, probablemente es baja, debido a que tales desplazamientos,

dependen del tipo de compuesto y en particular en ésteres, amidas, cetonas y otras bases, se necesitan diferentes ecuaciones de correlación .

ii. Cuando un haluro metálico covalente, se añade a la dimetil-formamida, en nitropropano o diclorometano, se presenta la coordinación del grupo carbonilo al metal y por lo tanto, las posiciones de las resonancias del protón del aldehído y del protón del grupo N-Metilo varían, es decir, hay un desplazamiento en el desplazamiento químico.

Con bases de referencia libres de efectos estéricos, la resonancia magnética nuclear, puede probar ser una aproximación útil a la acidez de Lewis.

iii. Las diversas reacciones de Friedl y Kraft, son catalizadas por los haluros metálicos covalentes. Las velocidades de reacción bajo las condiciones dadas, a menudo han sido usadas en vista de mejores datos para evaluar la acidez de Lewis.

Este tipo de aproximación no es muy satisfactoria, debido a que al menos en el pasado, no ha sido seguro que los diferentes ácidos de Lewis, exhiban el mismo orden de reacción y que operen con el mismo mecanismo de reacción, en los diversos casos bajo comparación.

Actualmente el significado y lo apropiado de los datos de todas las aproximaciones anteriores es inseguro. Es necesario realizar más comparaciones con los valores de  $K$ , antes de que sea aceptada cualquiera de las mediciones anteriores y que conduzca a relaciones apropiadas.

Todos los métodos anteriores, son una medición semicuantitativa, de la acidez de Lewis de un haluro metálico .

3.12. Estequiometría de los compuestos de adición de SnX ( X = Cl, Br, I )  
con aminas aromáticas ( 34)(6)(16).

Es necesario considerar las relaciones estequiométricas aceptor-donador, las cuales generalmente son : (1:1), (1:2), ocasionalmente (1:4) y en muy pocos casos relaciones estequiométricas muy diferentes a éstas.

En la tabla 9. se muestra la estequiometría de algunos compuestos de adición de SnX ( X = Cl, Br, I ) con aminas aromáticas.

Tabla 9. Estequiometría de los compuestos de adición de SnX  
 ( X = Cl, Br, I ) con aminas aromáticas .

| Aceptor (A)       | Donador (D)             | Relación estequiométrica (A:D) | Referencias |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------|
| SnCl <sub>4</sub> | anilina                 | ( 1:2 )                        | 1           |
| SnCl <sub>4</sub> | 2-nitro-anilina         | ( 1:2 )                        | 16          |
| SnCl <sub>4</sub> | 4-nitro-anilina         | ( 1:2 )                        | 16          |
| SnBr <sub>4</sub> | Anilina                 | ( 1:2 )                        | 1           |
| SnBr <sub>4</sub> | 4-metil-3-nitro-anilina | ( 1:2 )                        | 16          |
| SnBr <sub>4</sub> | N-fenil-anilina         | ( 1:1 )                        | 16          |
| SnI <sub>4</sub>  | anilina                 | ( 1:2 )                        | 2           |
| SnI <sub>4</sub>  | o-toluidina             | ( 1:4 )                        | 6           |
| SnI <sub>4</sub>  | m-toluidina             | ( 1:4 )                        | 6           |

A partir de los datos de la tabla anterior se puede observar que con ligandos monodentados, la relación estequiométrica más común es 1:2. Los ligandos quelatantes como la 1-10 fenantrolina, no han sido estudiados extensivamente con los tetrahalogenuros de estaño, pero generalmente se encuentra la estequiometría 1:1 para éste tipo de ligandos. En ambos casos, el estaño posee un número de coordinación de 6, con una estructura octahédrica.

Los compuestos de adición en relación estequiométrica 1:1 con ligandos monodentados, el átomo central de estaño posee un número de coordinación de 5 y generalmente este tipo de compuestos de adición son formados con aminas secundarias y terciarias. Parece ser, sin embargo, que los arreglos octahédricos que implican dos átomos de nitrógeno con sustituyentes voluminosos están estéricamente impedidos.

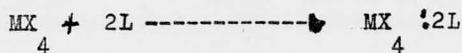
En compuestos de adición 1:1, con ligandos monodentados, puede también existir la posibilidad de la formación de puentes de halógeno dando origen a estructuras octahédricas.

Cuando 4 moléculas de monoamina, se unen a una molécula de un tetrahalogenuro de estaño, se obtiene la máxima covalencia del estaño que es 8, dando origen a una estructura dodecahédrica con 4 átomos equivalentes de halógeno y 4 átomos equivalentes de nitrógeno.

Se estableció que el orden de fuerza aceptora de los elementos del grupo IV, ante ligandos donadores de electrones es el siguiente: Sn > Ge > Si y con respecto a los halogenuros  $F > Cl > Br > I$ .

A partir de consideraciones simples de electronegatividad y cálculos de contracción del orbital d, se espera que los fluoruros sean los aceptores más fuertes.

En el caso de la siguiente reacción:



Aunque es probable de que exista un enlace  $(p-d)\pi$  apreciable, en el tetrahalogenuro libre, la formación de un enlace  $\pi$  es realizada fácilmente en el aducto  $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$ , particularmente para una configuración cis. Tomando en cuenta el efecto del átomo central ( $\text{Sn} \gg \text{Ge} \gg \text{Si}$ ), hay claramente un efecto operativo de tamaño.

Cuando un ligando es adicionado al aceptor, el resultado es de preferencia una reacción, que la simple formación de un aducto, o el aducto ya formado, sufre reacciones subsecuentes, si un exceso de ligando es empleado. Lo anterior no es prevalente en el caso de los flúoruros. En el caso de los otros haluros, la facilidad de reacción (opuesta a la formación de aductos) parece disminuir del Si al Sn.

### 3.13. Los compuestos de adición de los haluros organoestánicos con bases de Lewis (34)(48)(49).

Los tetrahalogenuros de estaño, forman compuestos de adición con un enorme rango de ligandos monodentados, los cuales dan origen a los siguientes tipos de compuestos de adición  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$  y  $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ .

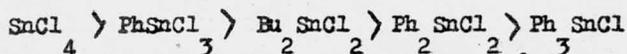
Los haluros organoestánicos, al igual que los tetrahalogenuros de estaño, reaccionan con ciertos donadores de pares electrónicos para formar compuestos de adición.

La mayoría de los compuestos de adición de los haluros organoestánicos, son del tipo,  $\text{R SnX}_4 \cdot 2\text{L}$  (donde R es un radical orgánico, X halógeno, y L un donador de electrones).

Al reemplazar parte o todos los halógenos de los tetrahalogenuros de estaño, por otros grupos electronegativos, mantiene al átomo central de estaño como un buen aceptor. Cuando los átomos de Cl del  $\text{SnCl}_4$ , son sucesivamente reemplazados por grupos orgánicos menos electronegativos, la fuerza aceptora del átomo de estaño disminuye.

El rango de estabilidad de los compuestos de adición formados, parece decrecer, a medida de que el número de grupos orgánicos aumenta y para los compuestos  $\text{SnR}_4$ , no existe un comportamiento de acidez de Lewis.

Usando la diferencia en momentos dipolo en dioxano y hexano, como una medida de la capacidad de formación de complejos, se obtuvo la siguiente secuencia:



En general, los compuestos  $\text{RSnX}_3$ , fácilmente forman complejos. La disminución en la fuerza aceptora del estaño es sorprendente, cuando forma compuestos de adición con donadores débiles, por ejemplo, los sulfuros de alquilo, los cuales forman aductos con el  $\text{SnCl}_4$  pero no con el  $\text{PhSnCl}_3$ .

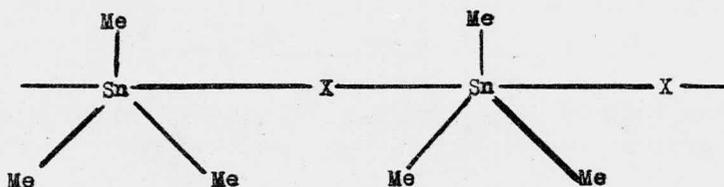
El dicloruro de dimetil estaño, forma compuestos de adición (1:1), con ligandos quelatantes como la 1-10 fenantrolina. Reacciones de un tipo semejante se presentan con el tricloruro de metil estaño y el  $\text{SnCl}_4$ . En contraste, el cloruro de trimetil estaño, forma aductos (1:1) con la piridina, mientras que en condiciones similares, con la 1-10 fenantrolina, no se obtiene un compuesto de adición.

Ha sido demostrado recientemente, que el espectro I.R. del compuesto de adición  $\text{py} \cdot \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ , es consistente con una molécula octahédrica, con los grupos metilo en una posición trans.

El compuesto de adición  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{py}$ , posee un átomo central con un número de coordinación de 5. La distribución estereoquímica más probable, es aquella de una bipiramide trigonal, con los átomos de Cloro y de la piridina en una posición axial y los grupos metilo en una posición ecuatorial.

Un estudio de difracción de Rayos X, de la estructura cristalina del compuesto  $\text{Me}_3\text{SnF}$ , demostró que la estructura que se

obtuvo mostro una asociación a través de átomos de flúor,  
 con una estereoquímica compleja. Los dos extremos de la molécula,  
 están representados por especies tetrahédricas  $\text{Me SnF}$  y un arreglo  
 lineal trigonal bipiramidal ( $X = F$ ).



Hasta la fecha, no se han reportado compuestos de adición con  
 los compuestos tetraorganocestánicos y los momento dipolo del  
 tetraetil y tetrafenil estaño son cero. Lo cual comprueba lo que se  
 mencionó anteriormente, de que las propiedades aceptoras y la disminución  
 de estabilidad de los compuestos de adición formados decrece en el  
 siguiente orden:  $\text{SnCl}_4 > \text{R}_3\text{SnCl} > \text{R}_2\text{SnCl}_2 > \text{R}_3\text{SnCl}$ .



En el caso de los aductos de  $\text{SnF}_4$ , existe la formación de puentes de halógeno. La única evidencia de Rayos X, para la formación de puentes de halógeno en el grupo IV B es aquella que se encuentra en los tetrafluoruros de estaño y plomo y en la determinación reciente de la estructura del fluoruro de trimetilestaño.

El  $\text{SnF}_4$ , forma complejos (1:1), con aminas terciarias y dichos complejos generalmente son poliméricos. La coordinación octaédrica puede ser preservada a través de puentes de flúor (50).

3.14.2. Relación molar aceptor-donador (1:2) ligando mododentado, (1:1) ligando bidentado (34).

El modelo que se espera en este tipo de compuestos de adición, esta basado en un estructura octaédrica; el estaño posee un número de coordinación de 6 y existe la posibilidad de una isomería cis y trans para ligandos no quelatantes.

Considerando al aducto  $\text{MX}_2 \cdot \text{L}_2$  y representando a L por una sola molécula se debe decidir entre los isómeros cis y trans. Cuando X es mucho más grande que L, las principales repulsiones serán entre X y X, L por lo tanto se acomodará de la mejor manera posible. Inicialmente, puede suceder que un aducto trans, es favorecido solamente si las repulsiones X--X son consideradas.

Sin embargo si el aducto cis es distorcionado tanto, que el residuo  $\text{MX}_2$  llega a ser como el tetrahalogenuro original, entonces considerando únicamente las repulsiones X--X, un aducto cis llega a ser estereoquímicamente probable.

Si el ligando donador es voluminoso (un ligando estéricamente impedido), se puede predecir un cambio hacia un aducto trans, debido a que las repulsiones L--X, ahora serán de gran importancia.

Al introducir el enlace ( d-p ) $\pi$ , el aducto cis es aparentemente favorecido, si nosotros asumimos que el enlace pi de X hacia M, es más importante que el enlace pi involucrando a L.

Un examen de la estereoquímica de  $\text{MX}_4\text{L}_2$ , en equilibrio y en solución, es más convenientemente llevada a cabo, usando espectroscopía I.R. y Raman. La simetría del residuo  $\text{MX}_4$  en  $\text{MX}_4\text{L}_2$  es menor para un aducto de tipo cis (  $C_{2v}$  ), que para un aducto de tipo trans (  $D_{4h}$  ), conduciendo a la predicción de que el espectro I.R. de un aducto cis debe ser más complejo ( 3 bandas fundamentales ), que aquel de un aducto trans ( 1 banda fundamental ), en la región de las bandas de estiramiento M-X ( metal-halógeno ).

El espectro I.R. de los aductos que contienen ligandos quelatantes tales como: 1-10 fenantrolina y 2-2' bipyridina apoyan las conclusiones anteriores y se puede asignar la estereoquímica en ausencia de factores complicantes, como efectos de campo cristalino.

Generalmente, los ligandos pequeños tienden a dar aductos de tipo cis, mientras que los ligandos estéricamente impedidos tienden a dar aductos de tipo trans.

Un ligando de coordinación fuerte, puede tener el efecto de reducir el enlace ( d-p ) $\pi$ , entre el halógeno y el metal ( M ), favoreciendo la configuración trans.

La asignación de la estereoquímica es difícil, aún bajo condiciones ideales. El acoplamiento de las moléculas de ligando vía el átomo central del aducto, dependerá sobre la constante de fuerza del enlace M-L ( metal-ligando ) y sobre la masa del átomo central. Si el acoplamiento es débil, el desplazamiento para un aducto cis puede no ser observado.

3.14.3. Relación molar aceptor-donador ( 1:4 ) ligando monodentado,  
( 1:2 ) ligando bidentado ( 39 )(51) .

Han sido reportados compuestos en los cuales el número de coordinación de 8 es obtenido, para diversos metales de post-transición, los cuales poseen una configuración  $(n-1)d^{10}$ , entre ellos podemos mencionar a: In(III), Pb(IV) y Sn(IV) .

Una propiedad importante del átomo metálico, que esta relacionada con su habilidad de formar compuestos, con número de coordinación de 8, es su tamaño. Dicho átomo metálico, debe ser lo suficientemente grande para poder acomodar 8 ligandos y minimizar las repulsiones existentes en los últimos.

Los ligandos deben ser pequeños y entre los átomos ligandos más comunes podemos mencionar a: C, N, O y F.

Los compuestos quelatantes, especialmente aquellos, que tienen átomos donadores de N y O, sirven como ligandos en un gran número de compuestos con número de coordinación de 8. Un factor importante, para la estabilización de un compuesto con número de coordinación de 8, es el efecto quelato.

En este tipo de compuestos, el átomo metálico central, debe tener un estado de oxidación alto, generalmente  $3+$ ,  $4+$ ,  $5+$  o  $6+$ , lo anterior es necesario, con el objeto de prevenir que se acumule una excesiva cantidad de carga negativa en el átomo metálico central, como un resultado su asociación con 8 ligandos donadores de electrones. La formación de 8 enlaces sigma, en un metal con un estado de oxidación bajo, daría como resultado un exceso de densidad electrónica en el átomo metálico.

Se reportan en la literatura varios compuestos con un número de coordinación de 8, en los cuales el átomo metálico central, es el Sn(IV), empleando como ligandos, ligandos donadores de N y O, entre ellos podemos mencionar a los siguientes compuestos:

$(\text{Sn}(\text{C O})_{244})^{-4}$ ,  $(\text{Sn}(\text{NO})_{34})$ ,  $(\text{SnCl}_4(\text{LL})_2)$  LL = base de Shiff  
 LL = quinolinol.

Los investigadores Sarju, Chatterjee y Rao, reportan los compuestos de adición de SnI<sub>4</sub> con anilina, o-toluidina, m-toluidina y p-toluidina en una relación estequiométrica ( 1:4 ) y los compuestos de adición de SnI<sub>4</sub> con para-fenilen-diamina y orto-toluidina en una relación estequiométrica ( 1:2 ), ( 6). Cuando cuatro moléculas de monoamina o dos moléculas de diamina se unen a una molécula de SnX<sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ), la máxima covalencia de 8, del estaño es obtenida, ( 6).

Aunque las estequiometrías y propiedades físicas de los compuestos anteriormente mencionados, nos sugieren un número de coordinación de 8, aún no se han realizado trabajos estructurales para dichos compuestos.

En el caso del compuesto de tetraacetato de plomo Pb ( O CCH )<sub>234</sub> se estableció su estructura cristalina por difracción de rayos X, obteniéndose una simetría del tipo D<sub>2d</sub>, o sea una estructura dodecahédrica ( 51) .

La estructura cristalina del compuesto de adición TiCl<sub>4</sub>(diarsina)<sub>2</sub> fue estudiada por difracción de rayos X, obteniéndose una estructura dodecahédrica, con 8 vértices consistentes en 4 átomos equivalentes de cloro y 4 átomos equivalentes de nitrógeno ( 52)(53).

Realizando por analogía una comparación de los casos anteriores, se podría pensar que los compuestos de adición de SnI<sub>4</sub> con 4 moléculas de ligando monodentado o con 2 moléculas de ligando bidentado ; se tenga una estructura dodecahédrica con 8 vértices, consistentes en cuatro átomos equivalentes de yodo y cuatro átomos equivalentes de nitrógeno. Aunque todavía faltará, realizar estudios estructurales con este tipo de compuestos, para confirmar lo anterior, con una mayor seguridad.

3.15. El espectro I.R. de los haluros de Sn(IV) en la región de 50-500 cm<sup>-1</sup> (54)(55)(56).

Aunque la espectroscopía Raman de los haluros de Sn(IV), ha sido estudiada ampliamente, poco ha sido publicado sobre la espectroscopía I.R., así como también existen limitaciones instrumentales, las cuales han originado que se observe con dificultad, la región de baja frecuencia.

Los haluros de Sn(IV). SnX<sub>4</sub> ( X Cl, Br, I ), poseen una simetría de tipo T<sub>d</sub> y por lo tanto existen dos bandas I.R. activas, denotadas como  $\nu_3$  y  $\nu_4$ , las cuales ahora han sido observadas en el espectro I.R. de los haluros de Sn(IV), dichos espectros fueron registrados en solución de ciclohexano.

Haluros de Sn(IV)

SnCl<sub>4</sub>

Las dos bandas del cloruro estánico son encontradas a  $407 (\nu_3)$  y  $127 (\nu_4) \text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia  $\nu_3$  es ligeramente más alta que la reportada a partir del espectro Raman ( $403 \text{ cm}^{-1}$ ) y la recientemente reportada por espectroscopía I.R. en solución de benceno.

La frecuencia  $\nu_4$  registrada, en el presente trabajo, es más baja que la obtenida en Raman ( $134 \text{ cm}^{-1}$ ), no existen mediciones previas en dicha región.

SnBr<sub>4</sub>

Las frecuencias fundamentales  $\nu_3$  y  $\nu_4$  ocurren a  $280$  y  $86 \text{ cm}^{-1}$ ; ambas frecuencias están en concordancia cercana con las observadas en Raman. Existen además 3 bandas débiles, que probablemente son bandas de combinación.

SnI  
4

Ha sido reportado el espectro I.R. del SnI<sub>4</sub>, en el estado sólido, las frecuencias  $\nu_3$  y  $\nu_4$  que se encontraron en dicho trabajo, son ligeramente más altas 219 y 71 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, las correspondientes líneas Raman se encuentran en 216 y 63 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

En las siguientes tablas, se resumen las principales frecuencias de los haluros estánicos al I.R.

Tabla 10. Frecuencias vibracionales ( I.R. ) de SnX<sub>4</sub> ( X=Cl, Br, I ) en cm<sup>-1</sup>.

| SnX <sub>4</sub>  | $\nu_3$ |     | $\nu_4$ | referencias |
|-------------------|---------|-----|---------|-------------|
| SnCl <sub>4</sub> | *403    | 407 | 127     | 54 55       |
| SnBr <sub>4</sub> | 280     |     | 86      | 54 55       |
| SnI <sub>4</sub>  | * 216   | 219 | *60 71  | 54 55       |

Tabla 11. Frecuencias vibracionales ( I.R. )  $\nu$  ( Sn--X ) en cm<sup>-1</sup> ( 56 ).

| Espectro I.R. | $\nu$ ( Sn--Cl )   | $\nu$ ( Sn--Br ) |
|---------------|--------------------|------------------|
|               | 306, 290, 267, 252 | 205 184          |

3.16 . Desplazamientos en las frecuencias de vibración de los ligandos con átomos de Nitrógeno ,por la interacción donador aceptor( 57).

En los compuestos que contienen N, se ha examinado el efecto del cambio de hibridación de los orbitales de valencia del átomo de Nitrógeno durante la interacción donador - aceptor, originando desplazamientos en las frecuencias de vibración.

Se demostró, que dependiendo del orbital en el cual se localiza el par de electrones no compartido en la molécula libre, un cambio en la hibridación puede conducir a debilitar o fortalecer los enlaces de valencia formados por el nitrógeno. Lo anterior nos permite explicar la elevación de la frecuencia, C--N de los nitrilos y de las frecuencias del anillo de la piridina, así como la marcada disminución de las frecuencias, N--H de las amidas y de las aminas aromáticas debido a la interacción intermolecular.

En el caso de las amidas y las aminas aromáticas, donde la hibridación de los orbitales de N, que participan en el enlace N--H, es cercana a  $sp^2$ , las frecuencias de estiramiento N--H, son más altas que el amoniaco y las aminas alifáticas, donde la hibridación  $sp^3$  se lleva a cabo.

En una molécula libre, de un compuesto que contiene N, existirá la hibridación de los orbitales de nitrógeno, la cual nos asegura un mínimo en la energía total de los electrones del enlace sigma y el par de electrones no compartido.

Cuando un compuesto que contiene N, forma un enlace donador - aceptor a expensas del par de electrones no compartido del átomo de nitrógeno y también, cuando un enlace de hidrógeno del tipo N--H es formado, la hibridación del orbital ocupado por el par de electrones no compartido y consecuentemente, también, la hibridación de los orbitales de Nitrógeno que participán en los enlaces sigma puede cambiar.

Dando origen a un cambio en la fuerza de los enlaces de valencia formados por el nitrógeno. Un cambio en la hibridación que es capaz de originar un fortalecimiento o debilitamiento de los enlaces de valencia, dependiendo del orbital en el cual dicho par de electrones no compartido se localiza en la molécula libre.

Si el par de electrones no compartido del nitrógeno no interacciona con los electrones pi, de un anillo aromático o de un doble enlace adyacente, la hibridación de sus orbitales de valencia, está determinada por dos factores competitivos :

1. La tendencia de usar en los enlaces sigma, orbitales con un máximo posible de carácter "s" para la formación de enlaces más fuertes con los átomos adyacentes, mientras que el par de electrones libre, debe ser desplazado a un orbital p, si el nitrógeno forma tres enlaces de tipo sigma.

2. La tendencia de mantener el par de electrones no compartido, en un orbital con el carácter "s" mayor posible, debido a que energéticamente, un orbital "s" es más favorable que un híbrido o un orbital "p". Esto conduce al resultado de que el par de electrones no compartido y los electrones del enlace sigma, en los átomos de nitrógeno forman 3 enlaces sigma ( $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{}$ ), dos enlaces sigma y un enlace de tipo pi  $\pi$  ( $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\text{}$ ), o un enlace sigma y dos enlaces de tipo pi  $\pi$  ( $\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ ), los cuales son localizados en los orbitales  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ , respectivamente.

De acuerdo con estudios de datos estructurales, el ángulo entre los enlaces sigma equivalentes para  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{}$  y  $\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ , es menor que  $109^\circ$  y  $120^\circ$  respectivamente, lo cual testifica el carácter "s" menor de los orbitales que participan en el enlace valencia, en comparación con el orbital del par de electrones no compartido.

Después de la unión de una molécula aceptora al átomo de nitrógeno, el orbital más favorable para el par de electrones

no compartido evidentemente no será un orbital " s " sino un orbital híbrido.

Al unirse un aceptor de electrones a un átomo de nitrógeno, cuyo par electrónico no compartido no está implicado en conjugación, se podría esperar un aumento en el carácter " s ", de los orbitales de nitrógeno que forman los enlaces sigma y por lo tanto, un aumento en la fuerza de los mismos.

Si en la molécula libre, el par de electrones no compartido del átomo de nitrógeno, puede estar implicado en una conjugación, tiene una tendencia definitiva de ser localizado en un orbital " p ", esto conduce a un aumento en el carácter " s ", de los orbitales que participan en los enlaces de valencia, en comparación del caso cuando no existe una conjugación. En las aminas aromáticas y amidas, el carácter " s " de los orbitales de valencia, tiene un valor intermedio entre el carácter " s " de los orbitales  $sp^3$  y  $sp^2$ .

Al unirse una molécula aceptora de electrones, a un compuesto que contiene N, el par de electrones no compartido, es desplazado de la conjugación y forma un nuevo enlace donador-aceptor. La tendencia del par de electrones no compartido, de localizarse en un orbital " p " es entonces reemplazada, por la tendencia de ocupar un orbital híbrido, lo cual asegura un enlace donador-aceptor de máxima estabilidad.

En el caso de la unión de un aceptor electrónico a un átomo donador, conduce a un aumento en el carácter " s " del orbital del par de electrones no compartidos y consecuentemente una disminución en el carácter " s " de los orbitales de valencia del nitrógeno y por consiguiente una disminución en la fuerza de dichos enlaces.

En una interacción donador-aceptor, las frecuencias de estiramiento de los enlaces N--H, de las amidas y de las aminas aromáticas, que se encuentran en una región de una frecuencia más alta, en las moléculas libres de estos compuestos, en comparación con las aminas alifáticas, debe ser fuertemente disminuida aproximándose a las frecuencias de las aminas alifáticas y del amoniaco que han formado un enlace donador-aceptor.

En la tabla 12. se muestra el cambio en las frecuencias de vibración N--H, de una serie de moléculas en las cuales el nitrógeno forma tres enlaces de tipo sigma cuando un aceptor de electrones se une a ellas. Con el objeto de excluir la influencia de los enlaces hidrógeno del tipo NH.....N, sobre el desplazamiento de las frecuencias de los complejos de aminas en el estado sólido, fueron comparadas con las frecuencias de las correspondientes aminas gaseosas. Puesto que en los complejos el par de electrones no compartido del nitrógeno toma parte en el enlace donador-aceptor, los enlaces de hidrógeno del tipo NH....N deben estar ausentes.

Como se observa en la tabla 12. las frecuencias de todos los compuestos que se mencionan en la lista disminuyen, aunque para el amoniaco y las aminas alifáticas, el cambio en hibridación debe conducir a un fortalecimiento de los enlaces de valencia del nitrógeno.

Las frecuencias N--H, de la anilina y de la urea son marcadamente disminuídas, en una interacción donador-aceptor, en comparación con las aminas alifáticas y el amoniaco. Lo anteriormente mencionado concuerda con el hecho de que el cambio en hibridación de las amidas y de las aminas aromáticas, esta dirigido hacia un debilitamiento en los enlaces N--H. En base a las consideraciones anteriores, las frecuencias de la anilina y de las aminas alifáticas, en los complejos con los mismos aceptores, difieren unas de otras significativamente menos, que las correspondientes a las bases libres.

Al formar los nitrilos un enlace donador-aceptor, con las moléculas de los haluros metálicos, las frecuencias de estiramiento C--N, también aumentan.

El desplazamiento de las frecuencias C--N, aumenta con un fortalecimiento de la potencia aceptora de electrones del aceptor y esta asociado con un fortalecimiento del enlace C--N.

Tabla 12. Variaciones en las frecuencias de vibración de estiramiento N--H, por la formación de un enlace donador-aceptor ( 57).

| Donador      | Aceptor   | Base libre |        | Compuesto de adición |        |
|--------------|-----------|------------|--------|----------------------|--------|
|              |           | v asim.    | v sim. | v asim.              | v sim. |
| CH NH<br>3 2 | SnCl<br>4 | 3260       | 3222   | 165                  | 145    |
| *Pr-NH<br>2  | SnCl<br>4 | 3253       | 3208   | 157                  | 134    |
| Anilina      | AlCl<br>3 | 3245       | 3208   | 252                  | 208    |
| Urea         | SnBr<br>4 | 3130       | 3030   | ~ 275                | ~ 350  |

Pr-NH<sub>2</sub> = propil amina, asim = asimétrico, sim = simétrico.

### 3.17. Asignación de la estereoquímica por espectroscopía I.R.

(58)(59)(60)(61) .

Aunque las vibraciones fundamentales de varias especies inorgánicas, ocurren en el rango de  $400-250 \text{ cm}^{-1}$  ( entre los límites del prisma de bromuro de potasio y de bromuro de Cesio ), dicha región fue ignorada por los químicos inorgánicos durante mucho tiempo. Al estudiar el espectro I.R. en dicho rango, una gran cantidad de información puede ser obtenida, acerca de la estabilidad y estereoquímica de los compuestos de coordinación, en solución **no acuosa** .

Un gran número de aductos 1:2 de los haluros de estaño (IV),  $\text{SnX}_4$  ( X=Cl, Br, I ), con ligandos monodentados  $\text{SnX}_4 \text{L}_2$  donde L es un ligando monodentado, representan una serie; en la cual han sido estudiadas las interacciones ( metal-ligando )  $\text{Sn}-\text{L}$  , el isomerismo cis-trans y su relación a la estabilidad termodinámica .

Resulta bien conocido a partir de estudios de difracción de rayos X, que los aductos  $\text{SnX}_4(\text{py})_2$  ( X=Cl, Br ), son trans octaédricos. Sin embargo, la estereoquímica de un gran número de aductos todavía no ha sido bien establecida.

La espectroscopía vibracional, ha sido usada extensivamente para estudiar los aductos de los haluros de estaño (IV). Teóricamente, cuatro vibraciones de estiramiento. (  $2A_1 + B_1 + B_2$  )  $\text{Sn}-\text{X}$  , son activas al I.R. para una molécula de tipo cis ( C<sub>2v</sub> ); mientras que solamente una banda de estiramiento  $\text{Sn}-\text{X}$  ( E<sub>g</sub> ), es esperada para una estructura de tipo trans ( D<sub>4h</sub> ).

Se ha demostrado, que el número de bandas de estiramiento  $\text{Sn}-\text{Cl}$ , activas en el I.R. son útiles al determinar la estereoquímica de estos complejos. Sin embargo, este método provee un panorama corto de diagnóstico, solo cuando la región de estiramiento  $\text{Sn}-\text{Cl}$ , no es confusa debido a la presencia de otras vibraciones .

Entre las principales vibraciones que pueden interferir en dicha región, podemos mencionar las vibraciones metal -ligando y las bandas de vibración del ligando. Como fue señalado anteriormente, ciertas bandas de estiramiento Sn--Cl, de un aducto cis, pueden ser de una intensidad baja, lo que conduce a una conclusión errónea. Por otro lado, la banda de estiramiento Sn--Cl, puede ser dividida en dos picos, debido al efecto del estado sólido. De este modo, la asignación de la estereoquímica por espectroscopía I.R., no siempre es simple.

La asignación de la estereoquímica de los correspondientes derivados de SnBr<sub>4</sub> y SnI<sub>4</sub>, es más difícil de determinar a partir de espectroscopía I.R. lejana, debido a que las bandas de estiramiento Sn--Br y Sn--I, están localizadas cerca de las bandas de estiramiento Sn--L ( metal-ligando ). De hecho, existen asignaciones de la estereoquímica por espectroscopía I.R. lejana, con este tipo de aceptores pero aún no son definitivas .

En trabajos previos con otros compuestos de adición, se ha demostrado que la técnica del isótopo metálico, es muy útil en la asignación de las vibraciones Sn--L ( metal-ligando ). Se prepararon una serie de compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ), del tipo SnX<sub>4</sub>L, en los cuales el átomo central está isotópicamente sustituido por <sup>116</sup>Sn y <sup>124</sup>Sn y se determinó el espectro I.R. lejano, con el objeto de estudiar la posible estereoquímica. Uno de los ligandos estudiados fue la piridina.

En el caso de los complejos del tipo cis SnX<sub>4</sub> ( L-L ), donde (L--L) es un ligando bidentado quelatante, los cuales poseen una simetría (C<sub>2v</sub>), cuatro frecuencias de estiramiento : Sn--X y dos bandas Sn--L son activas en I.R. y Raman. Como ejemplo consideraremos los compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con fenantrolina.

tabla 13. Espectroscopía I.R. (410- 33 cm<sup>-1</sup>) de los aductos del tipo  
trans - SnX L<sub>4</sub> L<sub>2</sub> piridina ( D ) ( 59 ).  
4h

| Especies de simetría | Asignación            | SnCl <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> v (cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| E <sub>u</sub>       | v(Sn--Cl)             | 323                                                       |
| A <sub>2u</sub>      | v(Sn--N)              | 228                                                       |
| E <sub>u</sub>       | v(N--Sn--Cl)          | 187                                                       |
| E <sub>u</sub>       | v(Cl--Sn--Cl)         | 170                                                       |
| A <sub>2u</sub>      | ( SnCl ) <sub>4</sub> | 145                                                       |

tabla 14. Espectroscopía I.R. ( 410-33 cm<sup>-1</sup>) de SnX<sub>4</sub> ( X=Br, I )  
con piridina (59)

| Especies de simetría | Asignación | SnBr <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup> | SnI <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup> |
|----------------------|------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| B <sub>1u</sub>      | v(SN-N)    | 218                                                  | 219                                                 |
| B <sub>3u</sub>      | v(Sn-X)    | 247                                                  | 195                                                 |
| B <sub>2u</sub>      | v(Sn-X)    | 230                                                  | 185                                                 |
| B <sub>3u</sub>      | ( N-Sn-X ) | 203                                                  | 163                                                 |
| B <sub>2u</sub>      | (N-Sn-X)   | 177                                                  | 153                                                 |
| B <sub>1u</sub>      | (N-Sn-X)   | 126                                                  | 104                                                 |

Tabla 15. Frecuencias I.R lejanas de los aductos cis SnX (phen) cm<sup>-1</sup>  
 ( X Cl, Br, I) (59).

| $\nu$ phen | $\nu$ -SnCl <sub>4</sub> (phen) | $\nu$ -SnBr <sub>4</sub> (phen) | $\nu$ SnI <sub>4</sub> (phen) | Asignación                             |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|
| 432        | 446                             | 447                             | 446                           | ligando                                |
| 411        | 430                             | 429                             | 428                           | ligando                                |
|            | 341                             | 244                             | 195                           | $\nu$ ( Sn--X)                         |
|            | 332                             | 231                             | 191                           |                                        |
|            | 326                             | 226                             |                               |                                        |
|            | 279                             |                                 |                               |                                        |
| 259        | 310                             | 308                             | 302                           | ligando                                |
| 242        | 245                             | *---                            | 235                           | ligando                                |
|            | 210                             | 197                             | 176                           | ligando                                |
|            | 183                             | 180                             | 173                           | $\nu$ ( Sn-N)                          |
|            | 160                             | 158                             | 158                           | bandas de<br>deformación del<br>anillo |
|            | 149                             | 148                             | 145                           |                                        |
|            | 144                             | 112                             | 134                           |                                        |
|            | 127                             | 107                             | 113                           |                                        |
|            | 94                              | 82                              | 85                            |                                        |

(phen) = fenantrolina

\* no se pudo observar esta frecuencia debido a que existe traslapamiento de bandas .

3.18. Las frecuencias de estiramiento estaño-halógeno y la teoría de los ácidos y bases duros y suaves ( 62) .

La frecuencia de estiramiento  $\text{Sn--X}$ , es sensitiva a la naturaleza de los ligandos donadores, en los compuestos de adición del tipo  $\text{SnX}_4$  y  $\text{SnX}_4\text{L--L}$ , donde L es un ligando monodentado y L--L es un ligando bidentado. Estudios previos establecieron que el enlace  $\text{Sn--X}$ , llega a ser más fuerte a medida de que el enlace  $\text{Sn--L}$  sea más débil .

Al examinar las frecuencias de estiramiento  $\nu$  ( $\text{Sn--X}$ ), con respecto a la fuerza básica de los ligandos donadores, se observa un resultado consistente con la teoría HSAB .

Examinando el rango de absorción de  $\nu$  ( $\text{Sn--X}$ ), se observa que para los complejos de  $\text{SnCl}_4$ , las frecuencias  $\text{Sn--Cl}$ , son las más altas, cuando los ligandos que coordinan son duros, intermedias con los ligandos intermedios y las más bajas cuando los ligandos suaves coordinan. Lo anterior es cierto tanto para complejos cis como trans. En los complejos de  $\text{SnBr}_4$ , el centro ácido de estaño (IV) es algo más suave que en el  $\text{SnCl}_4$ . La tendencia general es que el enlace más fuerte  $\text{Sn--Br}$ , ocurre en presencia de bases duras o intermedias . En los complejos de  $\text{SnI}_4$ , donde el centro ácido de estaño (IV), es aún más suave que en los anteriores muestra una absorción  $\text{Sn--I}$  más alta, cuando los ligandos con los que coordina son suaves o intermedios.

Concluyendo para los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$ , las frecuencias de estiramiento  $\text{Sn--Cl}$ , decrecen en el orden del ligando coordinado: fuerte > intermedio > débil . Para los correspondientes compuestos de adición de bromuro estánico el orden es: duro > intermedio > suave .

Mientras que existe poca información con respecto a los complejos de yoduro estánico con bases fuertes, la tendencia esperada para dichos complejos, es opuesta a aquella de los complejos de cloruro estánico; duro < intermedio < suave .

Las observaciones realizadas por Ohkaku y Nakamoto (59) , de que el enlace Sn---X, llega a ser más débil, es válida ( para propósitos de predicción y de asignación de bandas ) es decir, las frecuencias Sn--X , serán las más altas, cuando el ligando que coordina con él, es más parecido al haluro metálico en términos de dureza o de suavidad.

Tabla 16. Rango de las frecuencias de estiramiento ( Sn-X) en compuestos de adición del tipo SnX<sub>4</sub>.2L y SnX<sub>4</sub>.L (62).

| SnX <sub>4</sub>        | Ligando                            | Clasificación | Rango de absorción<br>ν ( Sn-X ) cm <sup>-1</sup> |
|-------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------|
| cis-SnCl <sub>4</sub>   | bipy                               | intermedio    | 333-284                                           |
| cis-SnCl <sub>4</sub>   | phen                               | intermedio    | 341-278                                           |
| trans-SnCl <sub>4</sub> | 2 THF                              | duro          | 342                                               |
| trans-SnCl <sub>4</sub> | 2 py                               | intermedio    | 323                                               |
| cis-SnBr <sub>4</sub>   | bipy                               | intermedio    | 258-218                                           |
| cis-SnBr <sub>4</sub>   | phen                               | intermedio    | 244-226                                           |
| trans-SnBr <sub>4</sub> | 2 py                               | intermedio    | 247,231                                           |
| cis-SnI <sub>4</sub>    | <b>bipy</b>                        | intermedio    | 196-173                                           |
| cis-SnI <sub>4</sub>    | phen                               | intermedio    | 195-191                                           |
| trans-SnI <sub>4</sub>  | 2 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | duro          | 158-142                                           |
| trans-SnI <sub>4</sub>  | 2 py                               | intermedio    | 195-185                                           |

bipy = biperidina    py=piridina    THF = tetrahidrofurano  
 phen = fenantrolina    ,    N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = trimetil- amina

### 3.19. Difracción de rayos X ( 63 ) .

Los rayos X , constituyen la parte del espectro electromagnético que tiene longitudes de onda menores que la radiación ultra-violeta , pero mayores que los rayos  $\gamma$  .

Estas ondas muy energéticas son invisibles al ojo, pero pueden ser detectadas con película fotográfica o con detectores especiales tales como contadores Geiger.

Cuando un haz de rayos X, incide sobre un sólido cristalino, se produce un patrón de interferencia. Este patrón se genera por la difracción de los rayos X , por los planos de átomos en el cristal, de la misma manera que una rejilla de difracción, produce un patrón de interferencia con un haz de luz .

Ya que el patrón de interferencia ( difracción ), es totalmente diferente para cada sustancia cristalina, la difracción de rayos X, se ha convertido en un método común para la identificación de compuestos.

Cada compuesto cristalino contiene muchas familias diferentes de planos cristalinos paralelos. La distancia de separación interplanar, entre los planos individuales en una sola familia es uniforme y es característica de la estructura del material.

Si se incide sobre un cristal, un haz de rayos X y se gira lentamente, de tal manera que cada una de las familias de los planos atómicos, roten a través del haz, los rayos X serán absorbidos la mayor parte del tiempo, pero ocasionalmente se difractará un rayo hacia afuera del cristal.

Las condiciones especiales que deben encontrarse antes de que se pueda llevar a cabo esta difracción están dadas por la ecuación de Bragg  $d = n \lambda / 2 \sin \theta$  donde  $\lambda$ , es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$ , es el ángulo entre el haz entrante o el haz difractado

y los planos de los cristales difractantes.

El valor de la distancia interplanar ( $d$ ), que se calcula a partir de la ecuación de Bragg, es el espaciamiento interplanar para el conjunto particular de planos, responsables de la difracción del haz.

Los rayos X, usados en la difracción, son monocromáticos, haciendo la ecuación de Bragg de una fácil aplicación.

El compuesto generalmente esta en la forma de un polvo fino, sobre un soporte rotador sobre el cual inciden los rayos X.

Los ángulos en los cuales ocurre la difracción se determinan ya sea por un contador Geiger móvil o una película sensible que rodea a la muestra .

#### 4. Experimental .

##### 4.1. Síntesis de los haluros de estaño ( IV ) , SnX ( X=Cl, Br, I )

Para la síntesis de los haluros de estaño ( IV ), fueron utilizados los siguientes reactivos analíticos . estaño metálico ( Sn ) ( May y Baker ), ácido clorosulfónico ( HSO<sub>3</sub>Cl ), bromo ( Br ) ( E. Merck ), yodo ( I<sub>2</sub> ) ( E. Merck ), tetracloruro de carbono ( CCl<sub>4</sub> ) ( E. Merck ).

##### 4.1.1. Síntesis del SnCl<sub>4</sub>

La preparación del SnCl<sub>4</sub>, fué llevada a cabo, siguiendo la técnica de Schlessinger, G.G. (64). Fueron utilizados: un aparato de destilación, 60 ml HSO<sub>3</sub>Cl y 20 g de Sn metálico. El ácido se adiciona al metal e inmediatamente se inicia la reacción, el producto es destilado y recolectado.

El producto es fraccionado, separando la porción que destila entre 105-115°C. Se obtiene un líquido amarillento, que se redestila varias veces, resultando un líquido incoloro, que se guarda en ampollas cerradas, debido a su alta naturaleza higroscópica.

El punto de ebullición observado fué 113-114°C, siendo un líquido fumante y caústico.

##### 4.1.2. Síntesis del SnBr<sub>4</sub>

La síntesis del SnBr<sub>4</sub>, fué llevada a cabo de acuerdo con la técnica de Schlessinger, G.G. ( 64 ). Fueron utilizados 20 g de Sn metálico, depositados en un matraz, en el cual se le adicionó 54 ml de bromo. Al termino de la adición, se reflujo la mezcla de reacción, con el objeto de eliminar el exceso de bromo. El producto residual casi incoloro, es destilado y recolectado a 200-205°C.

El resultado de esta reacción es un sólido blanco cristalino, con un punto de fusión de  $53^{\circ}\text{C}$  y con un punto de ebullición de  $202^{\circ}\text{C}$  se depositó en ampollitas cerradas, dada su naturaleza higroscópica. El punto de fusión del  $\text{SnBr}_4$ , se determinó en un aparato Fisher-Jones.

#### 4.1.3. Síntesis del $\text{SnI}_4$

El  $\text{SnI}_4$ , fué preparado utilizando la técnica de Moeller y Edwards (65). A 12 g de Sn metálico y 40 g de yodo, se colocan en un matraz de reacción, al cual se le adiciona 75 ml de  $\text{CCl}_4$  anhidro como disolvente. Dicha mezcla de reacción fué refluída hasta la total desaparición del color del yodo y la aparición de un color naranja-rojizo. Dicha solución caliente es filtrada, con el objeto de eliminar el exceso de estaño que no reaccionó. El residuo del filtrado es lavado con  $\text{CCl}_4$  caliente y el producto final es obtenido, en un baño de hielo, posteriormente es recristalizado en el solvente mencionado.

El yoduro estánico es un sólido de color naranja rojizo, cristalino, con un punto de fusión de  $143^{\circ}\text{C}$ , determinado en un aparato Fisher-Jones. Sublima a aproximadamente  $180^{\circ}\text{C}$ . Es un compuesto estable al medio ambiente.

El yoduro estánico fué caracterizado por difracción de rayos X. Los resultados establecieron que los datos experimentales, concuerdan con el patrón original.

El difractograma se registró en un aparato Phillips P.W. 1360.

#### 4.2. Síntesis de los compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

4

##### con anilinas .

Para la síntesis de los 9 compuestos de adición, se utilizaron los siguientes reactivos analíticos : anilina ( E.Merck ), N-metil-anilina ( E.Merck ), N,N-dimetil-anilina ( E.Merck ),  $\text{CCl}_4$  ( E.Merck ) reactivo analítico, éter ( E.Merck ) .

##### 4.2.1. Síntesis de los aductos de $\text{SnCl}_4$ con anilinas .

4

Los tres aductos fueron sintetizados mezclando cantidades estequiométricas cuidadosamente medidas de las aminas aromáticas y del  $\text{SnCl}_4$  en  $\text{CCl}_4$  . Al ser adicionado el  $\text{SnCl}_4$  a la amina aromática , se obtiene un precipitado el cual es filtrado al vacío y se lava con el solvente empleado en su síntesis. Posteriormente, dichos compuestos de adición son secados en un desecador al vacío conteniendo  $\text{CaCl}_2$  . Todas las síntesis de los compuestos de adición se desarrollarán en caja de atmósfera inerte con corriente de  $\text{N}_2$  seco.

##### 4.2.2. Síntesis de los compuestos de adición de $\text{SnBr}_4$ con anilinas.

4

Los tres aductos fueron sintetizados mezclando cantidades estequiométricas cuidadosamente medidas de la amina aromática y del  $\text{SnBr}_4$  en  $\text{CCl}_4$  . Se obtuvieron precipitados que se filtraron al vacío y se lavaron con el solvente empleado en su síntesis . Posteriormente, se guardaron en un desecador al vacío conteniendo  $\text{CaCl}_2$  . Las síntesis de los compuestos de adición se verificaron en una caja de atmósfera inerte con corriente de  $\text{N}_2$  seco y en condiciones anhidras .

4.2.3. Síntesis de los compuestos de adición de SnI<sub>4</sub> con anilinas.

Los compuestos de adición se obtuvieron mezclando en cantidades estequiométricas el ácido y la base de Lewis en CCl<sub>4</sub> anhidro con calentamiento y agitación ( en el caso de los compuestos de adición de SnI<sub>4</sub> con N-metil-anilina , NN-dimetil-anilina el SnI<sub>4</sub> se disolvió en CCl<sub>4</sub> y la N-metil-anilina y la NN-dimetil-anilina se disolvieron en éter ) los precipitados resultantes se filtraron se lavaron con CCl<sub>4</sub> y posteriormente fueron secados en un desecador al vacío.

En las síntesis de dichos compuestos de adición se trabajó en condiciones ambientales.

4.3. Síntesis de los compuestos de adición de SnX ( X Cl, Br, I ) con  
toluidinas.

Para la síntesis de los 9 compuestos de adición, se utilizaron los siguientes reactivos analíticos orto-toluidina ( E.Merck ), meta-toluidina ( E.Merck ), para-toluidina ( Eastman Organic Chemicals). CCl<sub>4</sub> ( E.Merck ).

4.3.1. Síntesis de los aductos de SnCl<sub>4</sub> con toluidinas .

Los tres aductos fueron sintetizados mezclando cantidades estequiométricas cuidadosamente pesadas y medidas de las aminas aromáticas y del SnCl<sub>4</sub> en CCl<sub>4</sub>. Al ser adicionado el SnCl<sub>4</sub> a la amina aromática, se obtiene un precipitado el cual es filtrado al vacío y se lava con el solvente empleado en su síntesis. Posteriormente, dichos compuestos de adición son secados en un desecador al vacío conteniendo CaCl<sub>2</sub>. Todas las síntesis de los compuestos de adición se desarrollaron en caja de atmósfera inerte con corriente de N<sub>2</sub> seco.

4.3.2. Síntesis de los compuestos de adición de SnBr<sub>4</sub> con toluidinas .

Los tres aductos fueron sintetizados mezclando cantidades estequiométricas cuidadosamente medidas y pesadas de la amina aromática y del SnBr<sub>4</sub> en CCl<sub>4</sub>. Se obtuvieron precipitados que se filtraron al vacío y se lavaron con el solvente empleado en su síntesis. Posteriormente, se guardaron en un desecador al vacío conteniendo CaCl<sub>2</sub>. Las síntesis de los compuestos de adición, se verificaron en una caja de atmósfera inerte con corriente de nitrógeno seco y en condiciones anhidras.

#### 4.3.3. Síntesis de los aductos de SNI<sub>4</sub> con toluidinas.

---

Los compuestos de adición se obtuvieron mezclando en cantidades estequiométricas el ácido y las bases de Lewis, empleando como solventes benceno y CCl<sub>4</sub> anhidros, con calentamiento y agitación.

Los precipitados<sup>4</sup> resultantes se filtraron y lavaron con el solvente empleado en su síntesis y posteriormente se guardaron en un desecador al vacío.

En las tres reacciones se trabajó en condiciones ambientales.

4.4. Síntesis de los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( X Cl, Br, I )  
----- 4 -----  
con diaminas aromáticas .  
-----

Los reactivos empleados en la síntesis de los 15 compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( X Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas son los siguientes. para-fenilén-diamina<sup>4</sup> , grado práctico ( Eastman Organic Chemicals), meta-fenilén-diamina, grado práctico ( Matheson Coleman and Bell), bencidina, reactivo analítico ( E.Merck), 3-3'-dimetil-bencidina , reactivo analítico ( Fluka A.G. Buchs.S.G. ), p-p'-diamino-difenil-metano, reactivo analítico (Fluka A.G. Buchs.S.G. ),  $\text{CCl}_4$  reactivo analítico ( E.Merck), benceno<sup>4</sup> reactivo analítico ( Baker ) .

4.4.1. Síntesis de los aductos de  $\text{SnCl}_4$  con diaminas aromáticas.  
----- 4 -----

Los 5 aductos fueron sintetizados mezclando cantidades estequiométricas cuidadosamente pesadas de la diamina aromática y  $\text{SnCl}_4$  empleando  $\text{CCl}_4$  o benceno , como solventes con calentamiento y agitación<sup>4</sup> . Los precipitados obtenidos, son filtrados y lavados, con el solvente<sup>4</sup> empleado en su síntesis. Posteriormente, dichos compuestos de adición son secados en un desecador al vacío .

Las síntesis de los compuestos de adición se verificaron en caja de atmósfera inerte con corriente de  $\text{N}_2$  seco y en condiciones anhidras .

4.4.2. Síntesis de los aductos de  $\text{SnBr}_2$  con diaminas aromáticas .  
----- 4 -----

Los compuestos de adición fueron sintetizados, por el mismo procedimiento indicado para los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con diaminas aromáticas, empleando como solventes  $\text{CCl}_4$  y benceno<sup>4</sup> . Todas las síntesis de los compuestos de adición se verificaron en una caja de atmósfera inerte con corriente de  $\text{N}_2$  seco.  
----- 2 -----

#### 4.4.3. Síntesis de los aductos de SnI<sub>4</sub> con diaminas aromáticas

Los compuestos de adición se obtuvieron mezclando en cantidades estequiométricas el ácido y las bases de Lewis empleando como solventes benceno y CCl<sub>4</sub> anhidros con calentamiento y agitación.

Los precipitados resultantes se filtraron y lavaron con el solvente empleado en su síntesis y posteriormente se guardaron en un desecador al vacío.

En las 5 reacciones se trabajó en condiciones ambientales.

#### 4.5.- Determinaciones analíticas .-

( 1 ) Puntos de fusión .- pf ( $^{\circ}$ C ) Fuerón registrados en un aparato Fisher-Jones.

( 2 ) Pruebas de solubilidad.- Se realizaron en solventes no polares tales como isooctano, ciclohexano , tetracloruro de carbono, bisulfuro de carbono, benceno y en solventes polares tales como éter , acetona, acetato de etilo, isopropanol, etanol y agua.

( 3 ) Cromatografía en capa fina.- Todos los compuestos de adición fueron analizados por cromatografía en capa fina, con el objeto de determinar su pureza usando como eluyentes  $\%$  benceno -acetato de etilo ( 7:3 ) y benceno-etanol ( 7:3)

( 4 ) Análisis elemental .- Para establecer la composición estequiométrica de cada compuesto de adición obtenido fuerón analizados sus contenidos  $\%$  de nitrógeno y  $\%$  de halógenos ( Cl, Br, I ).

El nitrógeno fue cuantificado por el método de micro-Kjeldhal ( 66 ) y los halógenos se determinaron volumétricamente por el método de Volhard. ( 66 ).

#### ( 5 ) Espectroscopía I.R. .-

Los espectros infrarojo se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 337 , de doble haz, en celdas de KBr y en el rango de 4000- 400  $\text{cm}^{-1}$  en celdas de CsI y suspensión de nujol, usando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 521.

#### ( 6 ) Difracción de Rayos X .-

Los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X, para los 33 compuestos de adición , fueron registrados en un aparato Phillips P.W. 1360.

5.- RESULTADOS .-

5.1. Compuestos de adición de SnX ( X=Cl, Br, I ) con anilinas

4

5.1.1. Constantes físicas.- El color, punto de fusión, solubilidad de los compuestos de adición de SnX ( X=Cl, Br, I ) se reportan en la tabla 1.

4

5.1.2. Espectroscopía I.R. ( 4000-400 cm<sup>-1</sup> ) .- La asignación de las principales bandas de los ligandos donadores ( anilina , N-metil-anilina NN-dimetil-anilina ) ( 67 ) ( 68 ) así como las observadas en los compuestos de adición correspondientes , son señaladas en las tablas 2 y 2 A .

5.1.3.- Difracción de Rayos X .- Las 4 principales distancias interplanares  $d$  ( Å<sup>o</sup> ) así como las intensidades relativas ( I / I' ) de los 9 compuestos de adición se reportan en la tabla 3.

5.1.4. Análisis químico.- El análisis elemental % N<sub>2</sub> , % halógeno ( Cl, Br, I ) ( 66 ) y las relaciones estequiométricas aceptor- donador se reportan en la tabla 4 .

Tabla 1.- Color, punto de fusión, relación estequiométrica y solubilidad de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con anilinas.

| Aducto<br>(A:D)                       | (R:E)<br>(A:D) | Color              | Punto de fusión |
|---------------------------------------|----------------|--------------------|-----------------|
| $\text{SnCl}_4 : (\text{A})_2$        | (1:2)          | sólido blanco      | (d) 204-205 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{A})_2$        | (1:2)          | sólido crema       | (s) 170-171 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{A})_2$         | (1:2)          | sólido café rojizo | (s) 150-151 °C  |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{N-Me-A})$     | (1:1)          | sólido crema       | (s) 193-194 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{N-Me-A})$     | (1:1)          | sólido verde claro | (d) 174-175 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{N-Me-A})$      | (1:1)          | sólido café oscuro | (d) 88-89 °C    |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{NN-di-Me-A})$ | (1:1)          | sólido verde claro | (f) 150-151 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{NN-di-Me-A})$ | (1:1)          | sólido verde claro | (d) 109-110 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{NN-di-Me-A})$  | (1:1)          | sólido café rojizo | (d) 73-74 °C    |

Notas: ( A ) = anilina; ( N-Me-A ) = N- metil-anilina ; ( NN-di-Me-A ) =NN-dimetil-anilina;  
 pf= punto de fusión; d= descompone; f= funde; s= sublima; (R:E)= relación estequiométrica;  
 (A:D)= aceptor: donador.

Solubilidad: todos los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$  ) con anilinas son insolubles en: isooctano, ciclohexano, cloroformo, benceno y disulfuro de carbono. Los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X}=\text{Br},\text{I}$  ) con anilinas son solubles en: acetona, acetato de etilo, etanol, isopropanol y parcialmente solubles en agua. Los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con anilinas son parcialmente solubles en: acetona, acetato de etilo, etanol, isopropanol y agua.

Tabla 2.- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con anilinas.

| Aducto<br>(A:D)                   | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--Me stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Anilina                           | 3430(asim.) 3350(sim.)              | 1620                              | 1280                                |                                      |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{A})_2$    | 3380                                | 1580                              | 1321                                |                                      |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{A})_2$    | 3370                                | 1570                              | 1315                                |                                      |
| $\text{SnI}_4 : (\text{A})_2$     | 3360                                | 1590                              | 1290                                |                                      |
| N-metil-anilina                   | 3410 (sim.)                         | 1530                              | 1320 ,1270                          | 2810                                 |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{N-Me-A})$ | 3150                                | 1500                              | 1375, 1290                          | 2675                                 |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{N-Me-A})$ | 3125                                | 1500                              | 1380, 1350                          | 2730                                 |
| $\text{SnI}_4 : (\text{N-Me-A})$  | 3380                                | 1480                              | 1380,1290                           | 2650                                 |

Notas : N--H stret. = vibración N--H de estiramiento ; ( asim ) = asimétrico ;  
 N--H def = vibración N---H de deformación; ( sim ) = simétrico ;  
 C--N stret. = vibración C --N de estiramiento ;  
 N--Me stret. = vibración N--Me de estiramiento ;

Tabla 2 A.- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con anilinas.

| Aducto<br>(A:D)                  | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--Me stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| NN-dimetil-anilina               |                                     |                                   | 1340 , 1225                         | 2800                                 |
| $\text{SnCl}_4$ : ( NN-di-Me-A ) |                                     |                                   | 1360                                | 2600 -2625                           |
| $\text{SnBr}_4$ : ( NN-di-Me-A ) |                                     |                                   | 1390                                | 2650-2680                            |
| $\text{SnI}_4$ : ( NN-di-Me-A )  |                                     |                                   | 1400                                | 2615                                 |

Notas : N--H stret. = vibración N--H de estiramiento ;  
 N--H def = vibración N--H de deformación ;  
 C--N stret. = vibración C--N de estiramiento ;  
 N--Me stret. = vibración N--Me de estiramiento.

Tabla 3 .- Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br, I ) con anilinas.

| Aducto<br>( A:D)                        | d(A°) | I/I° | d( A°) | I/I°  | d(A°) | I/I°  | d(A°) | I/I° |
|-----------------------------------------|-------|------|--------|-------|-------|-------|-------|------|
| $\text{SnCl}_4 : ( \text{A} )_2$        | 11.05 | 100  | 5.79   | 90.72 | 5.13  | 82.5  | 4.70  | 70.1 |
| $\text{SnBr}_4 : ( \text{A} )_2$        | 3.40  | 100  | 3.62   | 91.6  | 3.29  | 90.1  | 3.99  | 87.3 |
| $\text{SnI}_4 : ( \text{A} )_2$         | 3.54  | 100  | 4.13   | 79.3  | 8.67  | 37.1  | 3.2   | 35.0 |
| $\text{SnCl}_4 : ( \text{N-Me-A} )$     | 5.57  | 100  | 10.3   | 78.5  | 6.11  | 64.0  | 5.16  | 55.6 |
| $\text{SnBr}_4 : ( \text{N-Me-A} )$     | 10.65 | 100  | 5.75   | 100.0 | 3.30  | 100.0 | 6.03  | 92.0 |
| $\text{SnI}_4 : ( \text{N-Me-A} )$      | 8.93  | 100  | 3.54   | 78.3  | 2.17  | 54.8  | 3.05  | 52.2 |
| $\text{SnCl}_4 : ( \text{NN-di-Me-A} )$ | 5.91  | 100  | 5.51   | 72.7  | 7.26  | 57.0  | 10.21 | 51.2 |
| $\text{SnBr}_4 : ( \text{NN-di-Me-A} )$ | 3.87  | 100  | 3.22   | 44.6  | 3.45  | 38.1  | 3.34  | 32.6 |
| $\text{SnI}_4 : ( \text{NN-di-Me-A} )$  | 3.54  | 100  | 7.26   | 89.0  | 7.83  | 78.1  | 11.48 | 76.7 |

Notas : d ( A° ) = distancias interplanares ; I / I ° = intensidades relativas ;  
 ( A ) = anilina ; ( N-Me-A ) = N-metil-anilina ; ( NN-di-Me-A ) = NN-dimetil-anilina .

Tabla 4.- Análisis químico ( % N<sub>2</sub> , % X ) y relación estequiométrica de los compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con anilinas.

| Aducto<br>( A:D )                      | (R:E)<br>(A:D) | Teórico          |       | Experimental     |      |
|----------------------------------------|----------------|------------------|-------|------------------|------|
|                                        |                | % N <sub>2</sub> | % X   | % N <sub>2</sub> | % X  |
| SnCl <sub>4</sub> : ( A ) <sub>2</sub> | (1:2)          | 6.27             | 31.74 | 5.64             | 30.7 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( A ) <sub>2</sub> | (1:2)          | 4.49             | 51.18 | 4.1              | 50.3 |
| SnI <sub>4</sub> : ( A ) <sub>2</sub>  | (1:2)          | 3.45             | 62.5  | 3.1              | 61.1 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( N-Me-A )         | (1:1)          | 3.81             | 38.6  | 3.7              | 37.2 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( N-Me-A )         | (1:1)          | 2.57             | 58.6  | 2.96             | 59.0 |
| SnI <sub>4</sub> : ( N-Me-A )          | (1:1)          | 1.91             | 69.2  | 2.27             | 67.2 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( NN-di-Me-A )     | (1:1)          | 3.67             | 37.15 | 3.57             | 36.5 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( NN-di-Me-A )     | (1:1)          | 2.50             | 57.12 | 2.18             | 56.4 |
| SnI <sub>4</sub> : ( NN-di-Me-A )      | (1:1)          | 1.87             | 67.9  | 1.67             | 66.8 |

Notas : % N<sub>2</sub> = se determinó por el método de micro- Kjeldhal

% X = % halógeno ; se determinó volumétricamente por el método de Volhard

( A ) = anilina; ( N-Me-A ) = N - metil-anilina ; ( NN-di-Me- A ) = NN-dimetil-anilina;

5.2.- Compuestos de adición de  $S_nX$  (  $X = Cl, Br, I$  ) con toluidinas.-  
4

5.2.1.- Constantes físicas .- El color, punto de fusión, solubilidad de los compuestos de adición de  $S_nX$  (  $X = Cl, Br, I$  ) con toluidinas se reportan en la tabla 5.  
4

5.2.2.- Espectroscopía I.R. ( 400-4000  $cm^{-1}$  ) .- La asignación de las principales bandas de los ligandos donadores ( orto-toluidina, meta-toluidina, para-toluidina ) ( 67 ) ( 68 ) así como las observadas en los compuestos de adición correspondientes son señaladas en las tablas 6 y 6 A .

5.2.3 .- Difracción de Rayos X .\* Las 4 principales distancias interplanares  $d$  (  $\text{Å}^{\circ}$  ) así como las intensidades relativas (  $I / I^{\circ}$  ) de los 9 compuestos de adición se resumen en la tabla 7

5.2.4.- Análisis químico .- El análisis elemental %  $N_2$ , % halógeno (  $Cl, Br, I$  ) y las relaciones estequiométricas aceptor-donador se reportan en la tabla 8 .

Tabla 5.- Color, punto de fusión, relación estequiométrica y solubilidad de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas.

| Aducto<br>(A:D)                  | (R:E)<br>(A:D) | Color                   | Punto de fusión |
|----------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|
| $\text{SnCl}_4 : (\text{o-T})_2$ | (1:2)          | sólido gris claro       | (d) 204-206 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{o-T})_2$ | (1:2)          | sólido amarillo claro   | (d) 176-178 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{o-T})_2$  | (1:2)          | sólido amarillo mostaza | (s) 152 °C      |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{m-T})_2$ | (1:2)          | sólido beige            | (d) 201-202 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{m-T})_2$ | (1:2)          | sólido amarillo claro   | (d) 197-198 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{m-T})_2$  | (1:2)          | sólido café oscuro      | (s) 148-149 °C  |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{p-T})_2$ | (1:2)          | sólido crema            | (d) 232-233 °C  |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{p-T})_2$ | (1:2)          | sólido amarillo claro   | (d) 192-193 °C  |
| $\text{SnI}_4 : (\text{p-T})_2$  | (1:2)          | sólido café rojizo      | (s) 146-147 °C  |

Notas: s= sublima ; f= funde ; d= descompone ; (R:E) = relación estequiométrica ;  
 (A:D) = aceptor : donador ; ( o-T ) = orto- toluidina ; ( m-T ) = meta- toluidina ;  
 (p-T) = para- toluidina ,

Solubilidad: todos los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas són insolubles en: isoocetano, ciclohexano, benceno, cloroformo, disulfuro de carbono y solubles en: acetona, acetato de etilo, etanol e isopropanol.

Tabla 6.- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas.

| Aducto<br>(A:D)                        | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |             | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| orto-toluidina                         | 3470 (asim.)                        | 3380 (sim.) | 1630                              | 1300 , 1270                         |
| $\text{SnCl}_4$ : ( o-T ) <sub>2</sub> | 3378                                |             | 1570                              | 1320 , 1290                         |
| $\text{SnBr}_4$ : ( o-T ) <sub>2</sub> | 3367                                |             | 1580                              | 1300 , 1290                         |
| $\text{SnI}_4$ : ( o-T ) <sub>2</sub>  | 3367                                |             | 1621                              | 1310                                |
| meta-toluidina                         | 3440 (asim.)                        | 3360 (sim.) | 1640                              | 1290                                |
| $\text{SnCl}_4$ : ( m-T ) <sub>2</sub> | 3390                                |             | 1580                              | 1300                                |
| $\text{SnBr}_4$ : ( m-T ) <sub>2</sub> | 3350                                |             | 1550                              | 1350                                |
| $\text{SnI}_4$ : ( m-T ) <sub>2</sub>  | 3413                                |             | 1580                              | 1300                                |

Notas : stret. = vibración de estiramiento ; def = vibración de deformación ;  
asim= asimétrica; sim= simétrica.

Tabla 6 A .- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br, I ) con toluidinas.

| Aducto<br>(A:D)                  | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| para-toluidina                   | 3430 (asim) 3360 (sim)              | 1630                              | 1270                                |
| $\text{SnCl}_4 : (\text{p-T})_2$ | 3370                                | 1580                              | 1300                                |
| $\text{SnBr}_4 : (\text{p-T})_2$ | 3370                                | 1615                              | 1325                                |
| $\text{SnI}_4 : (\text{p-T})_2$  | 3380                                | 1610                              | 1300                                |

Notas : stret = vibración de estiramiento ; def= vibración de deformación  
asim= asimétrica ; sim= simétrica.

Tabla 7.- Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con toluidinas.

| Aducto<br>(A:D)           | d(A°) | I/I° | d( A°) | I/I° | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I°  |
|---------------------------|-------|------|--------|------|-------|------|-------|-------|
| $\text{SnCl}_4 : (o-T)_2$ | 11.48 | 100  | 5.72   | 70.1 | 5.10  | 56.2 | 5.15  | 49.00 |
| $\text{SnBr}_4 : (o-T)_2$ | 10.3  | 100  | 3.90   | 92.1 | 3.18  | 90.5 | 9.61  | 79.4  |
| $\text{SnI}_4 : (o-T)_2$  | 3.79  | 100  | 5.19   | 64.5 | 3.59  | 61.2 | 4.42  | 56.0  |
| $\text{SnCl}_4 : (m-T)_2$ | 5.21  | 100  | 6.07   | 93.7 | 10.4  | 84.7 | 5.07  | 78.4  |
| $\text{SnBr}_4 : (m-T)_2$ | 10.92 | 100  | 3.2    | 88.3 | 3.33  | 81.0 | 2.90  | 80.0  |
| $\text{SnI}_4 : (m-T)_2$  | 10.65 | 100  | 3.4    | 74.3 | 5.96  | 67.3 | 4.27  | 64.6  |
| $\text{SnCl}_4 : (p-T)_2$ | 11.95 | 100  | 5.99   | 74.9 | 5.47  | 58.9 | 4.82  | 56.6  |
| $\text{SnBr}_4 : (p-T)_2$ | 6.51  | 100  | 6.71   | 93.2 | 9.51  | 79.7 | 3.26  | 68.9  |
| $\text{SnI}_4 : (p-T)_2$  | 3.52  | 100  | 4.27   | 97.0 | 3.38  | 90.8 | 3.43  | 65.7  |

Notas : d(A°) = distancias interplanares ; I/I° = intensidades relativas;  
(o-T) = orto-toluidina; (m-T) =meta-toluidina; (p-T) = para toluidina.

5.3.- Compuestos de adición de SnX ( X = Cl, Br, aromáticas ).

5.3.1.- Constantes físicas .- El color , punto de de los compuestos de adición de SnX ( X = Cl, Br, aromáticas ) se reportan en la tabla 9 .

5.3.2.- Espectroscopia I.R. ( 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  ) .- Las principales bandas de los ligandos donadores ( p meta-fenilén-diamina , bencidina, orto-tolidina , metano ) (67) (68) ( 69 ) así como las observadas de adición correspondientes son señaladas en las 10 B .

5.3.3.- Difracción de Rayos X .-

Las 4 principales distancias interplanares d ( A intensidades relativas ( I / I<sup>o</sup> ) de los 15 compues se resumen en las tablas 11 y 11 A .

5.3.4.- Análisis químico .- El análisis elemental % halógenos ( Cl, Br, I ) ( 66 ) y las relaciones aceptor-donador obtenidas se reportan en las tabl

Tabla 8.- Analisis químico ( % N<sub>2</sub> , % X ) y relación estequiométrica de los compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X = Cl, Br, I ) con toluidinas.

| Adueto<br>( A:D)                         | (R:E)<br>( A:D) | Teórico          |       | Experimental     |       |
|------------------------------------------|-----------------|------------------|-------|------------------|-------|
|                                          |                 | % N <sub>2</sub> | % X   | % N <sub>2</sub> | % X   |
| SnCl <sub>4</sub> : ( o-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 5.89             | 29.87 | 4.79             | 30.57 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( o-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 4.3              | 49.0  | 3.65             | 48.32 |
| SnI <sub>4</sub> : ( o-T ) <sub>2</sub>  | (1:2)           | 3.33             | 60.39 | 2.78             | 59.24 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( m-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 5.89             | 29.87 | 5.32             | 29.15 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( m-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 4.3              | 49.0  | 3.83             | 49.70 |
| SnI <sub>4</sub> : ( m-T ) <sub>2</sub>  | (1:2)           | 3.33             | 60.39 | 2.56             | 59.77 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( p-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 5.89             | 29.87 | 5.49             | 29.0  |
| SnBr <sub>4</sub> : ( p-T ) <sub>2</sub> | (1:2)           | 4.3              | 49.0  | 3.5              | 48.5  |
| SnI <sub>4</sub> : ( p-T ) <sub>2</sub>  | (1:2)           | 3.33             | 60.39 | 2.33             | 59.6  |

Notas : % N<sub>2</sub> = se determinó por el método de micro-Kjeldhal;

% X = se determinó volumétricamente por el método de Volhard ;

% X = % halógeno .

( o-T ) = orto- toluidina ; ( m-T ) = meta-toluidina ; ( p-T ) = para-toluidina.

Tabla 9 .- Color, punto de fusión, relación estequiométrica y solubilidad de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                                | (R:E)<br>(A:D) | Color                 | Punto de fusión |
|------------------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{SnCl}_4$ : (p-fen-di-a)                 | (1:1)          | sólido verde olivo    | (d) 203-204 °C  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( p-fen-di-a) <sub>2</sub>   | (1:2)          | sólido beige claro    | (d) 179-180 °C  |
| $\text{SnI}_4$ : (p-fen-di-a) <sub>2</sub>     | (1:2)          | sólido blanco         | (d) 240-241 °C  |
| $\text{SnCl}_4$ : (m-fen-di-a)                 | (1:1)          | sólido beige          | (d) 192-193 °C  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | (1:2)          | sólido beige claro    | (d) 169-170 °C  |
| $\text{SnI}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub>   | (1:2)          | sólido amarillo claro | (d) 149- 150 °C |
| $\text{SnCl}_4$ : ( Ben )                      | (1:1)          | sólido amarillo claro | (d) 225-226 °C  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( Ben )                      | (1:1)          | sólido amarillo       | (d) 190-191 °C  |
| $\text{SnI}_4$ : ( Ben) <sub>2</sub>           | (1:2)          | sólido gris oscuro    | (d) 182-183 °C  |
| $\text{SnCl}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben )           | (1:1)          | sólido verde          | (d) 161-163 °C  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 3-3'-di- Me-Ben)           | (1:1)          | sólido naranja claro  | (d) 183-184 °C  |
| $\text{SnI}_4$ : (3-3'-di-Me-Ben) <sub>2</sub> | (1:2)          | sólido gris claro     | (d) 197-198 °C  |

| Aducto<br>(A:D)                               | (R:E)<br>(A:D) | Color                 | Punto de fusión |
|-----------------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{SnCl}_4$ : ( 4-4'-di-A-M )             | (1:1)          | sólido amarillo       | (f) 170-172 °C  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 4-4'-di- A-M )            | (1:1)          | sólido amarillo claro | (d) 152-153 °C  |
| $\text{SnI}_4$ : ( 4-4'-di-A-M ) <sub>2</sub> | (1:2)          | sólido amarillo       | (d) 174-175 °C  |

Notas: d= descompone ; f= funde; (A:D) = aceptor- donador; ( R:E)=relación estequiométrica;  
 (p-fen-di-a) = para- fenilén- diamina ; ( m-fen-di-a) = meta- fenilén-diamina;  
 (Ben) = bencidina; ( 3-3'- di-Me-Ben ) = 3-3'-dimetil- bencidina = orto -tolidina;  
 ( 4-4'-di-A-M ) = 4-4'-dianilino -metano= p-p'-diamino-difenil- metano.

Solubilidad: todos los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con diaminas aromáticas son insolubles en: isooctano, ciclohexano, cloroformo, benceno, disulfuro de carbono y son parcialmente solubles en: acetona, acetato de etilo, etanol e isopropanol, con excepción de los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con para-fenilén - diamina y meta-fenilén-diamina que son solubles en: etanol, isopropanol y agua.

Tabla 10.- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                               | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| para-fenilén - diamina                        | 3420 (asim)                         | 3300 (sim)                        | 1640                                |
| $\text{SnCl}_4$ : ( p-fen-di-a )              | 3390                                |                                   | 1575                                |
| $\text{SnBr}_4$ : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub> | 3367                                | 3315                              | 1621                                |
| $\text{SnI}_4$ : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | 3400                                | 3322                              | 1625                                |
| meta-fenilén -diamina                         | 3400 (asim)                         | 3330(sim)                         | 1610                                |
| $\text{SnCl}_4$ : ( m-fen-di-a )              | 3367                                |                                   | 1540                                |
| $\text{SnBr}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub> | 3370                                | 3250                              | 1527                                |
| $\text{SnI}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | 3380                                | 3350                              | 1590                                |

Notas : stret. = vibración de estiramiento ; def.= vibración de deformación ;  
asim= asimétrica; sim= simétrica.

Tabla 10 A.- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                                  | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |            | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Bencidina                                        | 3420 (asim)                         | 3340 (sim) | 1620                              | 1260                                |
| $\text{SnCl}_4$ : ( Ben )                        | 3380                                | 3310       | 1610                              | 1300                                |
| $\text{SnBr}_4$ : ( Ben )                        | 3380                                | 3300       | 1610                              | 1325                                |
| $\text{SnI}_4$ : ( Ben ) <sub>2</sub>            | 3400                                | 3310       | 1610                              | 1280                                |
| 3-3'-dimetil-bencidina                           | 3480 (asim)                         | 3380 (sim) | 1630                              | 1270                                |
| $\text{SnCl}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | 3300                                |            | 1600                              | 1360                                |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | 3360                                | 3300       | 1610                              | 1350                                |
| $\text{SnI}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben ) <sub>2</sub> | 3300                                |            | 1610                              | 1290                                |

Notas : sim= simétrica ; asim= asimétrica ; stret.= vibración de estiramiento  
def= vibración de deformación.

Tabla 10 B .- Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl,Br,I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                               | N--H stret.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | N--H def.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | C--N stret<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 4-4'-dianilino-metano                         | 3446,3415 (asim)                    | 3378 (sim)                        | 1630                               |
| $\text{SnCl}_4$ : ( 4-4'-di-A-M )             | 3350                                |                                   | 1290 ,1280                         |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 4-4'-di-A-M )             | 3400 3375                           |                                   | 1610 1315                          |
| $\text{SnI}_4$ : ( 4-4'-di-A-M ) <sub>2</sub> | 3400 3375                           |                                   | 1600 1350                          |
|                                               |                                     |                                   | 1610 1320                          |

Notas : stret = vibración de estiramiento ; def= vibración de deformación;  
sim= simétrica ; asim= asimétrica .

Tabla 11.- Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                               | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I° |
|-----------------------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| $\text{SnCl}_4$ : ( p-fen-di-a )              | 3.45  | 100  | 3.26  | 77.0 | 3.16  | 70.5 | 2.87  | 66.7 |
| $\text{SnBr}_4$ : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub> | 3.51  | 100  | 3.90  | 96.0 | 2.99  | 94.5 | 4.11  | 92.5 |
| $\text{SnI}_4$ : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | 4.15  | 100  | 3.97  | 63.2 | 3.31  | 51.6 | 3.44  | 46.2 |
| $\text{SnCl}_4$ : ( m-fen-di-a )              | 5.41  | 100  | 3.44  | 82.4 | 3.40  | 79.4 | 6.81  | 78.0 |
| $\text{SnBr}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub> | 3.56  | 100  | 3.99  | 91.0 | 2.87  | 89.0 | 4.13  | 71.0 |
| $\text{SnI}_4$ : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | 4.11  | 100  | 3.80  | 89.0 | 3.04  | 84.4 | 4.23  | 72.5 |
| $\text{SnCl}_4$ : ( Ben )                     | ---   | ---  | ---   | ---  | ---   | ---  | ---   | ---  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( Ben )                     | 3.40  | 100  | 3.63  | 92.7 | 4.27  | 82.9 | 3.30  | 80.5 |
| $\text{SnI}_4$ : ( Ben ) <sub>2</sub>         | 4.40  | 100  | 3.52  | 85.4 | 3.84  | 76.7 | 4.08  | 47.4 |

Notas: d(A°) = distancias interplanares ; I/I° = intensidades relativas;

Es un compuesto amorfo ; (p-fen-di-a) = para-fenilén-diamina; (m-fen-di-a) = meta-fenilén-diamina; (Ben) = bencidina.

Tabla 11 A.- Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                                  | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I° | d(A°) | I/I°  | d(A°) | I/I°  |
|--------------------------------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{SnCl}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | 5.95  | 100  | 3.69  | 47.0 | 4.77  | 41.02 | 5.07  | 37.60 |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | 3.44  | 100  | 3.82  | 94.2 | 3.30  | 88.5  | 3.23  | 79.3  |
| $\text{SnI}_4$ : ( 3-3'-di-Me-Ben ) <sub>2</sub> | 3.51  | 100  | 3.99  | 97.8 | 3.95  | 96.7  | 3.58  | 71.7  |
| $\text{SnCl}_4$ : ( 4-4'-di-A-M )                | ----  | ---  | ----  | ---- | ----  | ----  | ----  | ----  |
| $\text{SnBr}_4$ : ( 4-4'-di-A-M )                | 4.02  | 100  | 3.08  | 96.6 | 3.30  | 95.0  | 3.93  | 91.5  |
| $\text{SnI}_4$ : ( 4-4'-di-A-M ) <sub>2</sub>    | 3.51  | 100  | 3.14  | 99.0 | 2.15  | 85.1  | 2.17  | 82.2  |

Notas:

d (A°) = distancias interplanares ; I / I° = intensidades relativas;

Es un compuesto amorfo ; ( 3-3'- di-Me-Ben ) = 3-3'-dimetil-bencidina= orto- tolidina;

( 4-4'-di-A-M ) = 4-4'-dianilino-metano = p-p'-diamino-difenil-metano

Tabla 12.- Análisis químico ( % N<sub>2</sub> , % X ) y relación estequiométrica de los compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl,Br,I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>(A:D)                                 | (R:E)<br>(A:D) | Teórico          |       | Experimental     |       |
|-------------------------------------------------|----------------|------------------|-------|------------------|-------|
|                                                 |                | % N <sub>2</sub> | % X   | % N <sub>2</sub> | % X   |
| SnCl <sub>4</sub> : ( p-fen-di-a )              | (1:1)          | 7.6              | 38.47 | 7.85             | 37.24 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub> | (1:2)          | 8.56             | 48.83 | 7.70             | 46.14 |
| SnI <sub>4</sub> : ( p-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | (1:2)          | 6.65             | 60.24 | 7.10             | 58.17 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( m-fen-di-a )              | (1:1)          | 7.6              | 38.47 | 7.0              | 37.9  |
| SnBr <sub>4</sub> : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub> | (1:2)          | 8.56             | 48.83 | 7.5              | 47.5  |
| SnI <sub>4</sub> : ( m-fen-di-a ) <sub>2</sub>  | (1:2)          | 6.65             | 60.24 | 6.12             | 58.0  |
| SnCl <sub>4</sub> : ( Ben )                     | (1:1)          | 6.30             | 31.9  | 6.86             | 30.9  |
| SnBr <sub>4</sub> : ( Ben )                     | (1:1)          | 4.5              | 51.3  | 5.12             | 50.84 |
| SnI <sub>4</sub> : ( Ben ) <sub>2</sub>         | (1:2)          | 5.6              | 51.0  | 6.33             | 48.57 |

Notas : % N<sub>2</sub> = se determinó por el método de micro-Kjeldhal ;  
 %X = % halógeno ; se determinó por el método de Volhard ; ( X= Cl,Br,I )  
 ( p-fen-di-a ) = para-fenilén-diamina ; ( m-fen-di-a ) = meta-fenilén-diamina ;  
 ( Ben ) = bencidina .

Tabla 12 A.- Análisis químico ( % N<sub>2</sub> , % X ) y relación estequiométrica de los compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

| Aducto<br>( A:D)                                   | (R:E)<br>(A:D) | Teorico          |      | Experimental     |      |
|----------------------------------------------------|----------------|------------------|------|------------------|------|
|                                                    |                | % N <sub>2</sub> | % X  | % N <sub>2</sub> | % X  |
| SnCl <sub>4</sub> : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | (1:1)          | 5.92             | 30.0 | 6.92             | 28.5 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( 3-3'-di-Me-Ben )             | (1:1)          | 4.30             | 49.1 | 5.0              | 47.7 |
| SnI <sub>4</sub> : ( 3-3'-di-Me-Ben ) <sub>2</sub> | (1:2)          | 5.33             | 48.1 | 4.93             | 47.1 |
| SnCl <sub>4</sub> : ( 4-4'-di-A-M )                | (1:1)          | 6.1              | 31.0 | 6.48             | 29.8 |
| SnBr <sub>4</sub> : ( 4-4'-di-A-M )                | (1:1)          | 4.4              | 50.2 | 4.90             | 49.0 |
| SnI <sub>4</sub> : ( 4-4'-di-A-M ) <sub>2</sub>    | (1:2)          | 5.47             | 49.6 | 4.63             | 47.3 |

Notas : % N<sub>2</sub> = se determinó por el método de micro- Kjeldhal;  
 % X = % halógeno ; se determinó volumétricamente por el método de Volhard.

( 3-3'-di-Me-Ben ) = 3-3'-dimetil- bencidina = orto- tolidina ;

( 4-4'-di-A-M ) = 4-4'-dianilino-metano = p-p'-diamino-difenil-metano.

5.4.- Análisis vibracional en I.R. -

5.4.1.- Compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X=Cl, Br, I ) con anilinas .-

Se determinó el espectro I.R. de los ligandos ( anilina , N-metil-anilina , NN-dimetil-anilina ) en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup> .

La espectroscopía de los 9 compuestos de adición también fue analizada en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup> .

Puesto que las frecuencias asociadas a los enlaces Sn-N y Sn-X se localizan en la región de CsBr (abajo de 400 cm<sup>-1</sup>) solamente fueron analizados los cambios en las frecuencias N-H de estiramiento, N-H de deformación , C-N de estiramiento, N-Me estiramiento

No existe variación alguna en las frecuencias de vibración del anillo bencénico de las aminas aromáticas, en los compuestos de adición formados.

Analizando las principales frecuencias vibracionales del espectro I.R. del ligando libre y del espectro I.R. de los compuestos de adición se obtienen los siguientes desplazamientos en las frecuencias de vibración.

Vibración N-H de estiramiento .-

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 50 cm<sup>-1</sup> , 60 cm<sup>-1</sup> , 70 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición SnCl<sub>4</sub> ( anilina ) , SnBr<sub>2</sub> ( anilina ) , SnI<sub>4</sub> ( anilina ) .

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 260 cm<sup>-1</sup> , 285 cm<sup>-1</sup> , 30 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición SnCl<sub>4</sub> ( N-metil-anilina ) , SnBr<sub>4</sub> ( N-metil-anilina ) , SnI<sub>4</sub> ( N-metil-anilina ) .

Vibración N-H de deformación .-

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 50 cm<sup>-1</sup> , 60 cm<sup>-1</sup> , 70 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición SnCl<sub>4</sub> ( anilina ) , SnBr<sub>2</sub> ( anilina ) , SnI<sub>4</sub> ( anilina ) .

Muestra un decrecimiento de frecuencia de  $30\text{ cm}^{-1}$ ,  $30\text{ cm}^{-1}$ ,  $50\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición,  $\text{SnCl}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( N-metil-anilina ).

Vibración N--Me de estiramiento .-

Muestra un decrecimiento de frecuencia de  $135\text{ cm}^{-1}$ ,  $80\text{ cm}^{-1}$ ,  $160\text{ cm}^{-1}$ , en los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( N-metil-anilina )

Muestra un decrecimiento de frecuencia de  $200\text{--}175\text{ cm}^{-1}$ ,  $150\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ ,  $185\text{ cm}^{-1}$ , en los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4$  ( NN-dimetil-anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( NN-dimetil-anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( NN-dimetil-anilina ).

Vibración C--N de estiramiento.-

Muestra un incremento de frecuencia de  $41\text{ cm}^{-1}$ ,  $35\text{ cm}^{-1}$ ,  $10\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4$  ( anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( anilina ).

Muestra un incremento de frecuencia de  $55\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ ,  $60\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ ,  $60\text{--}20\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( N-metil-anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( N-metil-anilina ).

Muestra un incremento de frecuencia de  $20\text{ cm}^{-1}$ ,  $50\text{ cm}^{-1}$ ,  $60\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  ( NN-dimetil-anilina ),  $\text{SnBr}_4$  ( NN-dimetil-anilina ),  $\text{SnI}_4$  ( NN-dimetil-anilina ).

5.4.2.- Compuestos de adición de SnX ( X Cl, Br, I ) con toluidinas .-

Se determinó el espectro I.R. de los ligandos ( orto- toluidina , meta- toluidina , para- toluidina ) en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup>

La espectroscopía de los 9 compuestos de adición también fue analizada en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup> .

Puesto que las frecuencias asociadas a los enlaces Sn--H y Sn--X se localizan en la región de CsBr ( abajo de 400 cm<sup>-1</sup> ) solamente fueron analizados los cambios en las frecuencias N--H de estiramiento , N--H de deformación y C--N de estiramiento .

No existe variación alguna en las frecuencias de vibración del anillo bencénico de las aminas aromáticas , en los compuestos de adición

Analizando las principales frecuencias vibracionales del espectro I.R. del ligando libre y del espectro I.R de los compuestos de adición formados se obtienen los siguientes desplazamientos en las frecuencias de vibración.

Vibración N--H de estiramiento.-

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 92 cm<sup>-1</sup> , 103 cm<sup>-1</sup> , 103 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición de SnCl<sub>4</sub> ( orto- toluidina ) , SnBr<sub>2</sub> ( orto- toluidina ) , SnI<sub>2</sub> ( orto- toluidina ) .

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 50 cm<sup>-1</sup> , 90 cm<sup>-1</sup> , 27 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición de SnCl<sub>4</sub> ( meta- toluidina ) , SnBr<sub>2</sub> ( meta- toluidina ) , SnI<sub>2</sub> ( meta- toluidina )

Muestra un decrecimiento de frecuencia de 60 cm<sup>-1</sup> , 60 cm<sup>-1</sup> , 50 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición de SnCl<sub>4</sub> ( para- toluidina ) , SnBr<sub>2</sub> ( para- toluidina ) , SnI<sub>2</sub> ( para- toluidina ) .

Vibración N--H de deformación .-

Muestra un decrecimiento de frecuencia de :  $60 \text{ cm}^{-1}$  ,  $50 \text{ cm}^{-1}$  ,  $9 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  ( orto-toluidina ) ,  
 $\text{SnBr}_4$  ( orto-toluidina ) ,  $\text{SnI}_4$  ( orto-toluidina ) .  
Muestra un decrecimiento de frecuencia de :  $60 \text{ cm}^{-1}$  ,  $90 \text{ cm}^{-1}$  ,  $60 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición  $\text{SnCl}_4$  ( meta-toluidina ) ,  
 $\text{SnBr}_4$  ( meta-toluidina ) ,  $\text{SnI}_4$  ( meta-toluidina ) .  
Muestra un decrecimiento de frecuencia de :  $50 \text{ cm}^{-1}$  ,  $15 \text{ cm}^{-1}$  ,  $10 \text{ cm}^{-1}$   
en los aductos  $\text{SnCl}_4$  ( p-toluidina ) ,  $\text{SnBr}_4$  ( p-toluidina ) ,  
 $\text{SnI}_4$  ( p-toluidina ) .

Vibración C --N de estiramiento .-

Muestra un incremento de frecuencia de :  $20 \text{ cm}^{-1}$  ,  $20 \text{ cm}^{-1}$  ,  $20 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición  $\text{SnCl}_4$  ( orto-toluidina ) ,  
 $\text{SnBr}_4$  ( orto-toluidina ) ,  $\text{SnI}_4$  ( orto-toluidina ) .  
Muestra un incremento de frecuencia de  $10 \text{ cm}^{-1}$  ,  $60 \text{ cm}^{-1}$  ,  $10 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  ( meta-toluidina ) ,  
 $\text{SnBr}_4$  ( meta-toluidina ) ,  $\text{SnI}_4$  ( meta-toluidina ) .  
Muestra un incremento de frecuencia de :  $30 \text{ cm}^{-1}$  ,  $55 \text{ cm}^{-1}$  ,  $30 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  ( para-toluidina ) ,  
 $\text{SnBr}_4$  ( para-toluidina ) ,  $\text{SnI}_4$  ( para-toluidina ) .

5.4.3.- Compuestos de adición de SnX<sub>4</sub> ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.-

Se determinó el espectro I.R. de los ligandos ( para-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina, bencidina, orto-tolidina, p-p'-diamino-difenilmetano ) en la región de 4000 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>.

La espectroscopía de los 15 compuestos de adición también fue analizada en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

Puesto que las frecuencias asociadas a los enlaces Sn--N y Sn--X se localizan abajo de 400 cm<sup>-1</sup> solamente fueron analizados los cambios en las frecuencias N--H de estiramiento, N--H de deformación y C--H de estiramiento.

No existe variación alguna en las frecuencias de vibración del anillo bencénico de las diaminas aromáticas, en los compuestos de adición formados.

Analizando las principales frecuencias vibracionales del espectro I.R. del ligando libre y del espectro I.R. de los compuestos de adición formados se obtienen los siguientes desplazamientos en las frecuencias de vibración.

Vibración N --H de estiramiento.-

Se observa un decrecimiento en la frecuencia de: 30 cm<sup>-1</sup>, 53-15 cm<sup>-1</sup>, 20 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición: SnCl<sub>4</sub> ( p-fenilen-diamina ), SnBr<sub>4</sub> ( p-fenilen-diamina ), SnI<sub>4</sub> ( p-fenilen-diamina ).  
Se observa un decrecimiento en la frecuencia de: 33 cm<sup>-1</sup>, 30 cm<sup>-1</sup>, 20 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición de: SnCl<sub>4</sub> ( m-fenilen-diamina ), SnBr<sub>4</sub> ( m-fenilen-diamina ), SnI<sub>4</sub> ( m-fenilen-diamina ).  
Se observa un decrecimiento en la frecuencia de: 40-30 cm<sup>-1</sup>, 40 cm<sup>-1</sup>, 30-20 cm<sup>-1</sup> en los compuestos de adición de: SnCl<sub>4</sub> ( bencidina ), SnBr<sub>4</sub> ( bencidina ), SnI<sub>4</sub> ( bencidina ).

Se observa un decrecimiento en la frecuencia de  $80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $120-80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $80 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4$  (3-3'-dimetil bencidina),

$\text{SnBr}_4$  (3-3'-dimetil-bencidina),  $\text{SnI}_4$  (3-3'-dimetil-bencidina).

Se observa un decrecimiento de la frecuencia de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $46 \text{ cm}^{-1}$ ,  $46 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnCl}_4$  (p-p'-diamino-difenil-metano),

$\text{SnBr}_4$  (p-p'-diamino-difenil-metano),  $\text{SnI}_4$  (p-p'-diamino-difenil-metano).

Vibración N--H de deformación.-

Existe una disminución en la frecuencia de  $65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $15 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con para-fenilén-diamina.

Existe una disminución en la frecuencia de  $70 \text{ cm}^{-1}$ ,  $83 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con meta-fenilén-diamina.

Existe una disminución en la frecuencia de  $16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con bencidina.

Existe una disminución en la frecuencia de  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con 3-3'-dimetil-bencidina.

Existe una disminución en la frecuencia de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con p-p'-diamino-difenil-metano.

Vibración C--N de estiramiento.-

Se observa un incremento en la frecuencia de  $41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $30 \text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br, I) con para-fenilén-diamina.

Se observa un incremento en la frecuencia de:  $60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  ( X=Cl, Br, I ) con meta-fenilén-  
diamina .

Se observa un incremento en la frecuencia de:  $40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  ( X=Cl, Br, I ) con bencidina.  
Se observa un incremento de frecuencia de:  $90 \text{ cm}^{-1}$ ,  $80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  ( X=Cl, Br, I ) con 3-3'-dimetil-  
bencidina.

Se observa un incremento de frecuencia de:  $25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $30 \text{ cm}^{-1}$   
en los compuestos de adición de:  $\text{SnX}_4$  ( X=Cl, Br, I ) con p-p'-diamino-  
difenil- metano.

## 6. Discusion

### 6.1. Compuestos de adición de $\text{SnX}$ ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) con anilinas.

#### Síntesis, constantes físicas, análisis elemental y estequiometría.

Los investigadores Werner y Pfeiffer (1), reportan la síntesis, p.f. ( $^{\circ}\text{C}$ ) y estequiometría de los compuestos de adición  $\text{SnCl}_4$  (anilina) y  $\text{SnBr}_4$  (anilina). El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  (anilina), es un sólido de color blanco con una temperatura de descomposición mayor de  $200^{\circ}\text{C}$ . El compuesto de adición  $\text{SnBr}_4$  (anilina), es un sólido de color amarillo, con una temperatura de descomposición mayor de  $150^{\circ}\text{C}$ . Los compuestos de adición anteriormente mencionados, son muy estables, son polvos amorfos, insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos ordinarios.

Cooper y Wardlaw (2), obtuvieron el compuesto  $\text{SnI}_4$  (anilina), dicho compuesto es una sustancia cristalina, de color café-rojizo.

Mark, H y Wechsler (11), reportan la síntesis y estequiometría, del compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  (NN-dimetil-anilina), como una sustancia cristalina de color verde, con un punto de fusión de  $165^{\circ}\text{C}$ .

Shuba R.J. y Senchelski, S.T. por análisis químico, confirman una estequiometría AB (5), para el compuesto  $\text{SnCl}_4$  (anilina).

Al efectuar estudios de titulaciones ácido-base y conductométricas sobre el compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  (NN-dimetil-anilina), los investigadores Ram.Chand. Paul y Sandhu, Sarjit, Singh (12)(13)(14), confirman una estequiometría 1:1, para dicho compuesto.

Los resultados experimentales, obtenidos en el presente trabajo son los siguientes:

El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  (anilina), es un sólido de color blanco, con una temperatura de descomposición de  $204-205^{\circ}\text{C}$ . El compuesto de adición  $\text{SnBr}_4$  (anilina) es un sólido crema, con una temperatura de sublimación de  $170-171^{\circ}\text{C}$ .

$\text{SnI}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , es un sólido de color café-rojizo, con una temperatura de sublimación de 150-151 °C.

$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{N,N-dimetil-anilina})_1$ , sólido de color verde claro, que funde a 150-151 °C.

Realizando una comparación de los datos reportados por Werner y Pfeiffer, acerca de los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  y  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , con los obtenidos experimentalmente, Existe una concordancia con el color, p.f. (°C) y estequiometría del compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ . Con respecto al compuesto de adición  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , el color del compuesto obtenido experimentalmente, es crema con una temperatura de sublimación 170-171 °C. Tal como lo mencionan, los investigadores Werner y Pfeiffer (1), estos compuestos de adición son altamente estables. Los compuestos de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  y  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , son de naturaleza semicristalina y no de una naturaleza amorfa, como lo mencionan los investigadores Werner y Pfeiffer (1). Los compuestos de adición anteriormente mencionados, son parcialmente solubles en solventes polares y no indiferentes en la mayoría de los solventes orgánicos como lo mencionan los investigadores Werner y Pfeiffer (1).

El color y la estequiometría del compuesto de adición  $\text{SnI}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ , obtenido experimentalmente concuerdan con los datos reportados por Cooper y Wardlaw (2).

Con respecto al compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{N,N-dimetil-anilina})_1$ , reportado por H. Mark y H. Wechsler (11), existe discrepancia, con el punto de fusión del compuesto obtenido experimentalmente, ya que dicho punto de fusión (151 °C) es inferior al reportado. Lo anterior es debido, a su naturaleza altamente higroscópica, de dicho compuesto de adición.

El análisis elemental ( $\%N$  y  $\%X$ ), de los 3 compuestos de adición de  $SnX_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) con anilina, nos confirman una estequiometría **aceptor-donador (1:2)**, dando origen a compuestos de adición del siguiente tipo  $SnX_4 \cdot L_2$ , con una geometría octahédrica y con la posibilidad de isomería **cis-trans**.

Los compuestos de adición de  $SnX_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) con N-metil-anilina y N,N-dimetil-anilina, poseen una estequiometría **aceptor-donador (1:1)**, lo cual esta en concordancia con lo reportado por Ram.Chand. Paul y S.S. Sandhu.

Un átomo de nitrógeno estéricamente impedido, favorece más un número de coordinación de 5 o sea una estructura trigonal bipiramidal.

#### Espectroscopía I.R.

Con el objeto de establecer un sitio de coordinación en el ligando se procedio a determinar el espectro I.R. de los compuestos de adición, en la región de  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro I.R. de la anilina, N-metil-anilina y N,N-dimetil-anilina se determinó en la misma región. Un desplazamiento de las frecuencias N-H de estiramiento, N-H de deformación, N-Me de estiramiento y C-N de estiramiento, con respecto al ligando libre, nos indican que el sitio de coordinación del estaño, fué a través del nitrógeno del grupo amino originando un debilitamiento de los enlaces N-H y N-Me. Hay una disminución en las frecuencias N-H y N-Me de los compuestos de adición formados. Se observa un aumento en las frecuencias C-N, de los compuestos de adición formados.

## Espectroscopía I.R.

Se determinó el espectro I.R. de la orto-toluidina, meta-toluidina y para-toluidina, en la región de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . La espectroscopía de los 9 compuestos de adición se analizó en el mismo rango.

Se determinó el espectro I.R. de los 9 compuestos de adición obtenidos experimentalmente con el objeto de establecer un sitio de coordinación en el ligando.

Un desplazamiento de las frecuencias N--H de estiramiento, N--H de deformación con respecto al ligando libre, nos indica que el sitio de coordinación del estaño, fue a través del nitrógeno del grupo amino. Debido a la coordinación del estaño a través del nitrógeno del grupo amino, el enlace N--H se debilita y hay una disminución en las frecuencias de estiramiento N--H y de deformación N--H. Sin embargo, existe un aumento en la frecuencia C--N, en los compuestos de adición formados.

6.3. Compuestos de adición de SnX<sup>4</sup> ( X = Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas . Síntesis , punto de fusión, color, constantes físicas y relación estequiométrica .

Los investigadores W.Hieber y R.Wagner (28), reportan la síntesis, estequiometría y punto de fusión de los compuestos de adición de SnCl<sub>4</sub> con p-fenilen-diamina , m-fenilen-diamina y del compuesto de adición de SnBr<sub>4</sub> con p-fenilen-diamina.

El compuesto de adición SnCl<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido de color violeta, que descompone a 200°C . El compuesto de adición SnBr<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido violeta que descompone a temperaturas mayores de 180°C . El compuesto de adición SnCl<sub>4</sub> . ( m-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido de color rosa pálido.

Todos los compuestos de adición anteriormente mencionados, son insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos y son hidrolizados por agua fría.

Los investigadores Sarju, Chatterjee y Rao ( 6 ) , reportán la síntesis, color y punto de fusión del compuesto de adición de SnI<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>2</sub>, dicho compuesto de adición es un sólido de color rosa, con un punto de descomposición de 240-241°C.

Con respecto a los compuestos de adición obtenidos experimentalmente: El compuesto de adición SnCl<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido de color verde olivo, que descompone a una temperatura de 203-204 C. El compuesto de adición SnCl<sub>4</sub> . ( m-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido de color beige, que descompone a una temperatura 192-193°C. El compuesto de adición SnBr<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>1</sub>, es un sólido de color beige, que descompone a una temperatura de 179-180°C. El compuesto de adición SnI<sub>4</sub> . ( p-fenilen-diamina )<sub>2</sub>, es un sólido blanco que descompone a una temperatura de 240-241°C .

En el caso del compuesto de adición de  $\text{SnCl}_4$  ( p-fenilen-diamina )<sup>1</sup>, el punto de fusión obtenido experimentalmente, es ligeramente más alto, además el color de dicho compuesto de adición, es diferente al reportado en la literatura. En el caso del compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  ( m-fenilen-diamina )<sup>1</sup>, obtenido experimentalmente, presenta un color diferente al reportado en la literatura. Con respecto al compuesto de adición  $\text{SnBr}_4$  ( p-fenilen-diamina )<sup>2</sup>, obtenido experimentalmente existe divergencia con respecto al color y p.f. reportado en la literatura. El compuesto de adición  $\text{SnI}_4$  ( p-fenilen-diamina )<sup>2</sup> tiene un color diferente al reportado en la literatura, pero su punto de fusión concuerda perfectamente con el reportado.

Los investigadores Hieber y Wagner, reportan la síntesis, p.f. y estequiometría del compuesto de adición  $\text{SnCl}_4$  ( bencidina )<sup>1</sup>. Dicho compuesto de adición, es un sólido de color blanco-violáceo, con una temperatura de descomposición de 200°C.

Existe discrepancia con respecto al color y punto de descomposición del mismo, ya que el compuesto de adición, obtenido experimentalmente, es de un color amarillo claro, con un punto de descomposición de 225-226°C.

Los investigadores Sarju, Chatterjee y Rao (6), reportan el color, punto de fusión y relación estequiométrica, de los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con bencidina y orto-tolidina.

El compuesto de adición  $\text{SnI}_4$  ( bencidina )<sup>2</sup>, es un sólido de color café, con un punto de descomposición de 182°C y el compuesto de adición  $\text{SnI}_4$  ( orto-tolidina )<sup>2</sup>, es un sólido de color blanco, con un punto de descomposición de 198°C.

Con respecto a los compuestos de adición obtenidos experimentalmente.

El compuesto de adición  $\text{SnI}_4 \cdot (\text{bencidina})_2$ , es un sólido de color gris oscuro, con una temperatura de descomposición de  $184^\circ\text{C}$ .

El compuesto de adición  $\text{SnI}_4 \cdot (\text{orto-tolidina})_2$ , es un sólido de color gris claro, con una temperatura de descomposición de  $197-198^\circ\text{C}$ .

Existe discrepancia con respecto al color de los compuestos de adición obtenidos experimentalmente y los reportados en la literatura, sin embargo los puntos de fusión obtenidos experimentalmente concuerdan con los reportados.

En el caso de los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) con diaminas aromáticas, en una relación estequiométrica ( $1:1$ ), el átomo de estaño posee un número de coordinación de 6 y dichos compuestos poseen una geometría octahédrica.

En el caso de los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) con diaminas aromáticas en una relación estequiométrica ( $1:2$ ), el estaño alcanza su máxima covalencia de 8 y se podría pensar en una geometría dodecahédrica, con 8 vértices consistentes en 4 átomos equivalentes de halógeno y 4 átomos equivalentes de nitrógeno.

Con respecto a los datos de solubilidad de los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) con p-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina y bencidina, son parcialmente solubles en: acetona, acetato de etilo, etanol e isopropanol. Los investigadores Hieber y Wagner (28), mencionan, que los compuestos de adición anteriormente mencionados son indiferentes en la mayoría de los solventes orgánicos. Sin embargo existe concordancia con lo reportado en la literatura del carácter higroscópico de los mismos.

El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{bencidina})_1$ , es de naturaleza amorfa, lo cual esta en concordancia, con lo reportado por Hieber y Wagner sobre el mismo compuesto de adición.

## Espectroscopía I.R.

Se determinó el espectro I.R. de la para-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina, bencidina, orto-tolidina y p-p'-diaminodifenil-metano en la región de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopía de los 15 compuestos de adición fue analizada en el mismo rango.

Un desplazamiento de las frecuencias N--H de estiramiento, N--H de deformación y C--N de estiramiento con respecto al ligando libre, en los compuestos de adición, nos indica que el sitio de coordinación del estaño, fue a través del nitrógeno del grupo amino. Debido a la coordinación del estaño, a través del nitrógeno del grupo amino, el enlace N--H se debilita y por consiguiente, hay una disminución marcada en las frecuencias N--H de estiramiento N--H de deformación y un aumento en la frecuencia de estiramiento C--N, en los compuestos de adición formados.

## 7. Conclusiones .

### 7.1. Compuestos de adición de SnX ( X Cl, Br, I ) con anilinas.

Fueron sintetizados 9 compuestos de adición por las reacciones de los tres haluros de Sn (IV), con anilina, N-metil-anilina y NN-dimetil-anilina, de los cuales, existen 4 de ellos reportados en la literatura, siendo los restantes una nueva aportación al presente estudio. Los compuestos reportados en la literatura son los siguientes:

$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ ,  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$ ,  $\text{SnI}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  y  
 $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{NN-dimetil-anilina})_1$ .

Estos compuestos de adición, presentan las siguientes características generales:

Los aductos de  $\text{SnCl}_4$  con anilinas, son sólidos de color blanco y verde claro, subliman, funden y descomponen en un rango de temperaturas 150-205°C.

Los aductos de  $\text{SnBr}_4$  con anilinas son sólidos de color crema y verde claro, descomponen y subliman en un rango de temperaturas de 109-175°C.

Los aductos de  $\text{SnI}_4$  con anilinas son sólidos de color café, descomponen o subliman en un rango de temperaturas de 73-151°C.

Todos los compuestos de  $\text{SnX}_4$  ( X Cl, Br, I ) con anilinas son insolubles en solventes no polares y parcialmente solubles, en solventes polares indicando el carácter parcialmente polar de los mismos.

Los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X Cl, Br, I ) con anilinas son altamente estables.

El compuesto de adición  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{NN-dimetil-anilina})_1$ , es altamente higroscópico, al cabo de cierto tiempo de estar en contacto con el medio ambiente se descompone.

Los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con la NN-dimetil-anilina y la N-metil-anilina, son altamente inestables, al cabo de cierto tiempo se descomponen. Lo anterior, es explicado por la reducida fuerza básica, de las aminas anteriormente mencionadas y la débil fuerza aceptora del  $\text{SnI}_4$ . Estos compuestos difícilmente se forman y una vez formados son altamente inestables.

Por otro lado, en el caso del  $\text{SnI}_4$ , el átomo de estaño está rodeado por cuatro átomos voluminosos de yodo y en el caso de la NN-dimetil-anilina, el átomo de nitrógeno está sustituido por dos grupos metilo voluminosos. Por consiguiente existirá un impedimento estérico entre los sustituyentes voluminosos del átomo de nitrógeno y los sustituyentes voluminosos del haluro metálico, afectando considerablemente, la estabilidad del compuesto de adición.

Los datos analíticos obtenidos ( % N y % X ), nos indican una estequiometría 1:2, en el caso de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con anilina, o sea compuestos del tipo  $\text{SnX}_4 \cdot 2L$  y una estructura octahédrica.

Se obtuvo una estequiometría 1:1, en el caso de los compuestos de adición de  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl, Br, I ) con N-metil-anilina y NN-dimetil-anilina, o sea compuestos de adición del tipo  $\text{SnX}_4 \cdot L$ , con una estructura trigonal bipyramidal.

### 7.3. Compuestos de adición de $\text{SnX}_4$ ( X=Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas.

En total fueron sintetizados 15 compuestos de adición por la reacción de los tres haluros de estaño (IV), con la p-fenilen-diamina, m-fenilen-diamina, bencidina, orto-tolidina y p-p'-diamino-difenilmetano, de los cuales, 7 de ellos, existen reportados en la literatura, siendo los restantes una nueva aportación al presente estudio de los compuestos de adición.

Estos compuestos de adición presentan las siguientes características generales:

Los compuestos de adición de  $\text{SnCl}_4$  con diaminas aromáticas, son sólidos de color: amarillo claro, beige y verde con temperaturas de descomposición en un rango de 226-161°C.

Los compuestos de adición de  $\text{SnBr}_4$  con diaminas aromáticas, son sólidos de color: naranja, beige claro y amarillo, con temperaturas de descomposición en un rango de 191-151°C.

Los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con diaminas aromáticas, son sólidos de color: gris, amarillo y blanco con temperaturas de descomposición en un rango de 241-149°C.

La mayoría de los compuestos de adición, fueron parcialmente solubles en solventes polares, indicando el carácter parcialmente polar de los mismos, con excepción de los compuestos de adición de  $\text{SnI}_4$  con p-fenilen-diamina y meta-fenilen-diamina, los cuales son solubles en agua, indicando el carácter polar de los mismos.

Todos los compuestos de adición, son altamente estables en atmósferas secas, pero cuando están en contacto con la humedad, absorben la humedad y se descomponen, razón por la cual, se deben mantener en condiciones anhidras después de su síntesis.

En los compuestos de adición de  $\text{SnX}$  ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas en una relación estequiométrica 1:1 se forma un compuesto de adición del siguiente tipo  $\text{SnX}(\text{L}---\text{L})$ , donde L--L es un ligando bidentado. En este caso, el estaño posee un número de coordinación de 6 con una geometría octahédrica.

En el caso de los compuestos de adición  $\text{SnX}_2(\text{L}---\text{L})_2$  donde L--L es un ligando bidentado, el estaño alcanza su máxima covalencia de 8 y se podría pensar en una geometría dodecahédrica, con 8 vértices consistentes, en 4 átomos equivalentes de halógeno y 4 átomos equivalentes de nitrógeno. No puede ser excluida la posibilidad, de que en el caso de una relación estequiométrica 1:2, para un ligando bidentado, que dicho ligando emplee solamente un grupo amino al coordinar con el estaño, dando origen a una estructura octahédrica.

Los compuestos de adición  $\text{SnCl}_4$  ( bencidina ) y  $\text{SnCl}_4$  ( p-p'-diamino difenil-metano ) son compuestos amorfos.

En resumen los nuevos compuestos de adición sintetizados y caracterizados en el presente trabajo fueron los siguientes :

1<sup>o</sup> parte . Aduetos de SnX ( X= Cl, Br, I ) con anilinas :

SnBr<sub>4</sub> . ( NN-dimetil-anilina )<sub>4</sub> , SnI<sub>4</sub> . ( NN-dimetil-anilina )<sub>1</sub> ,  
 SnX<sub>4</sub> . ( N-metil-anilina )<sub>1</sub> ( X= Cl, Br, I ) .

2<sup>o</sup> parte . Aduetos de SnX ( X= Cl, Br, I ) con toluidinas :

SnBr<sub>4</sub> . ( p-toluidina )<sub>2</sub> , SnI<sub>4</sub> . ( p-toluidina )<sub>2</sub> ,  
 SnX<sub>4</sub> . ( m-toluidina )<sub>2</sub> ( X= Cl, Br, I ) , SnX<sub>4</sub> . ( o-toluidina )<sub>2</sub>  
 ( X= Cl, Br, I ) .

3<sup>o</sup> parte . Aduetos de SnX ( X= Cl, Br, I ) con diaminas aromáticas :

SnX<sub>4</sub> . ( m-fenilen-diamina )<sub>2</sub> ( X= Br, I ) , SnBr<sub>4</sub> . ( bencidina )<sub>1</sub> ,  
 SnI<sub>4</sub> . ( o-tolidina )<sub>2</sub> , SnBr<sub>4</sub> . ( o-tolidina )<sub>1</sub> , SnI<sub>4</sub> . ( p-p'-diamino-  
 difenil-metano )<sub>2</sub> SnX<sub>4</sub> ( p-p'-diamino-difenil-metano )<sub>1</sub> ( X= Cl, Br ) .

### 8. Aplicaciones

Ha sido demostrado que diversas aminas alifáticas y aromáticas, retardan la polimerización del estireno al igual que el cloruro de Sn(IV). Se determinó que en el caso de los compuestos de adición:  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{dibutil amina})_2$  y  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{NN-dimetil-anilina})_2$ , inhiben la polimerización de Friedl---Kraft y la del estireno, así como las aminas libres y el  $\text{SnCl}_4$  poseen tal propiedad (11).

Se ha estudiado el efecto de los compuestos complejos de Sn con aminas en la combustión de una resina epoxy. Una investigación de la efectividad de varios complejos (70) de estaño con aminas, como retardantes de la flama para la resina E.D.-6, indicó que los complejos de  $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{piridina})_2$  fueron los más efectivos. Una influencia en la inhibición de la combustión, es incrementada con un aumento en el contenido de piridina.

Fue investigado el mecanismo de degradación térmica oxidativa, de la resina ED-6, en la presencia del complejo  $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{piridina})_2$  (71).

El efecto de los complejos estaño-amina, sobre la combustión de polimeros condensados. La efectividad de una serie de complejos de los haluros de estaño con aminas como inhibidores en la combustión de polimeros ha sido estudiada. El inhibidor más efectivo, fue el compuesto de adición  $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{piridina})_2$ , tambien fueron efectivos como inhibidores en la combustion los siguientes compuestos de adición :  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  y  $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{anilina})_2$  (71).

### 9. Bibliografía

1. Pfeiffer, P. et al. Z. Anorg. Chem. 17, 108 (1898).
2. Cooper, A. J. and Wardlaw, W. J. Chem. Soc. 1141-1145 (1930).
3. Hieber, W. and Reindl, E. Z. electrochem. 46, 559-570 (1940).
4. Usanovich, M. I. and Pichugina, E. Zh. Obshch. Khim. 31 (5), 1648-1649 (1961).
5. Shuba, R. G. and Senchalski, S. T. J. Am. Chem. Soc. 86, 4136-4140 (1960).
6. Sarju, Prasad; Chatterjee, K. N. and Rao, M. H. J. Indian. Chem. Soc. 35 (11), 811-813 (1958).
7. Litvyak, I. G. and Sumarokova, T. N. Z. Obshch. Khim. 34 (11), 3677-3682 (1964).
8. Bystrov, D. S. and Filimonov, V. N. Fiz. Probl. Spektroskopii. Akad. Nauk. SSSR. Materialy. 13-go. (Trinadtsatogo) Soveshch. Leningrad. 2, 49-51 (1963).
9. Shostakovskii, M. F.; Skvonstova, G. G.; Zapunaya, K. V.; et al.; Dokady. Akad. Nauk. SSSR. 149 (4), 862-864 (1963).
10. Pichugina, E. K. and Gilybovskaya, V. A. Spektrosk. Metody. Primen. 169-171 (1973). Zh. Khim. Abstr. N°12b178 (1973).
11. Mark, H.; George, J.; and Wechsler, H. J. Am. Chem. Soc. 72, 3896-3901 (1950).
12. Ram, Chand, Paul. and Gurdev, Singh, Sandhu. J. Indian. Chemical. Society. 37, 195-205 (1960).
13. Ram, Chand, Paul. and Sarjit, Singh, Sandhu. J. Chem. Soc. 845-847 (1959).
14. Ram, Chand, Paul, and Sarjit, Singh, Sandhu. Chemistry and industry. 622-623 (1958).
15. Ram, Chand, Paul, and Sarjit, Singh, Sandhu. Indian. Journal of Chemistry. 7 (12), 1246-1248 (1969).
16. Satchell, D. P. N. and Wardell, J. L. J. Chem. Soc. 4134-4142 (1964).
17. Mohammad, Ali. and Satchell, D. P. N. J. Chem. Soc. (B), Phys. Org. (6), 527-528 (1966).

18. Satchell, D.P.N. and Wardell, J.L. J.Chem.Soc. 4300-4302 (1964).
19. Satchell, D.P.N. and Wardell, J.L. Proc.Chem.Soc. 86 (1963).
20. Mohammad, Ali. and Satchell, D.P.N. Chemistry and industry ( 51), 2069 (1965).
21. Wardell, J.L. and Satchell, D.P.N. Chemistry and Industry ( 52), 2011 (1963).
22. Usanovich, M.I. Pichugina, E.K. et al. Zh.Obshch.Khim. 42 ( 4), 847-849 (1972).
23. Zaidi, S.A.A. and Siddiqi, K.S. Indian Journal of Chemistry 12 (4), 429-430 (1974).
24. Zaidi, S.A.A. and Siddiqi, K.S. Proc.Chem.Symp. 2.43-48 (1972).
25. Bukka, K, and Satchell, R . J.Chem.Soc.Perkin.Transactions,2(10), 1110-1112 (1975).
26. Shternberg, I.Ya; Freimanis, Ya.F. Zh.Obshch.Khim. 45 (4), 895-898 (1975).
27. Kupletskaya, N.B. and Delyagin, N.N. et al. Zh.Org.Khim. 3 (9), 1537-1539 (1967).
28. Hieber, W. and Wagner, R. Ann 444 # 256-265 (1925).
29. Pearson, R.G. J.Chem.Ed. 45 (9), 581-587 (1968).
30. Satchell, D.P.N. and Satchell, R.S. Quarter.Review. 25, 171 ( 1971).
31. Satchell, D.P.N. and Satchell, R.S. Chemical.Review. 69, 251 (1969).
32. Lee, J.L.  
 Concise of Inorganic Chemistry.  
 Chapter 5. p-block elements  
 pag. 74-94  
 Ed. D. Van. Nostrand. Company. Ltd.  
 London ( 1964 ).

33. Cotton, F.A. and Wilkinson, G.F.  
Química Inorgánica Avanzada .  
Cap.19. Los elementos del grupo IV.  
pag. 483-512.  
Ed.Limusa.Wiley.  
México ( 1973).
34. Beattie, I.R. Quarter.Review. 17, 382-405 (1963).
35. Donaldson, J.D. Progress.Inorganic.Chem. 8, 287-291 (1967).
36. Miller, J.M. and Onyszchuck, M . J.Chem.Soc.(A), 1132-1135 ( 1967 ).
37. Iappert, M.F. J.Chem.Soc. 542-545 ( 1962).
38. Brown, H.C. J.Chem.Ed. 36 (9), 424-431 (1959).
- 39 . Huheey, J.E.  
Inorganic Chemistry.  
Principles of structure and reactivity.  
Chapter 6. Acid and Base chemistry.  
pag. 207-236.  
Ed.Harper and Row, Publishers.  
N.Y. ( 1972).
40. Pearson, R.G. J.Chem.Ed. 45 (10), 643-648 (1968).
- 41.Pearson, R.G. Science 151 , 172-177 (1966).
42. Pearson, R.G. Chemistry in Britain. 3, 103-107 (1967).
- 43.Pearson, R.G. J.Am.Chem.Soc. 85 (22), 3533-3539 (1963).
44. Pearson, R.G. and Songstad, J. J.Am.Chem.Soc 89 (8), 1827-1836 (1967).
45. Ahrland, S; Chatt, J. and Davies, N.R. Quarter.Review 12, 265-276 ( 1958).
46. Wardell, J.L. J.Organometallic Chemistry. 9, 89-98 ( 1967).
47. Wardell, J.L.. J.Organometallic Chemistry. 10, 53-58 (1967).
48. Beattie, I.R. and Mc Quillan, G.P. J.Chem.Soc. 1519-1523 (1963).
49. Poller, R.C. J. Organometallic.Chemistry. 3, 321-329 (1965).
50. Muetterties, L.E. J.Am.Chem.Soc. 82, 1082-1087 (1960).

51. Lippard, J.S. *Progress. Inorganic. Chemistry.* 8, 109-117, 171-173 (1968).
52. Clark, J.H. and Lewis, J. *Nature* 192, 222-223 (1961).
53. Clark, J.H.; Lewis, J.; and Nyholm, R.S. *J. Chem. Soc.* 2460-2465 (1962).
54. Butcher, F.K.; Gerard, W.; et al. *J. Organometallic Chemistry.* 1, 431-434 (1964).
55. Thomas, T.E. and Thomas-Orville, J. *J. Inorganic, Nuclear. Chemistry.* 34, 839-845 (1972).
56. Nakamoto, K.  
 Infra-Red spectra of inorganic and coordination compounds.  
 pag . 154  
 Ed. Wiley  
 N.Y. (1963).
57. Filimonov, V.N. and Rystrov, D.S. *Optics and spectroscopis .*  
12, 31-35 (1962).
58. Beattie, I.R. and Mc Quillan, G.P. *J. Chem. Soc.* 1514-1518 (1963).
59. Ohkaku, N. and Nakamoto, K. *Inorg. Chem.* 12 (10), 2440-2449 (1975).
60. Beattie, I.R. and Webster, M.; *J. Chem. Soc.* 6172-6180 (1964).
61. Beattie, I.R. and Rule, L. *J. Chem. Soc.* 73 3267-3273 (1964).
62. Farona, M.F. *Inorg. Chemistry.* 14 (8), 2020-2021 (1975).
63. Cullity, B.D.  
 X Ray Diffraction.  
 Addison Wesley Publishing, Co, Inc.  
 Massachusetts (1967).
64. Schlessinger, G.G.  
 Preparación de compuestos inorgánicos de laboratorio.  
 pag. 157-161.  
 Ed. C.E.C.S.A.  
 México (1975).

65. Moeller, T. and Edwards, D.C. *Inorganic Synthesis* . 4, 119-121 (1970).
66. Vogel, A.I.  
 A text book of quantitative inorganic analysis.  
 pag. 258-262, 264-268, 252-257.  
 Ed. Longmans. Green and Co. Ltd.  
 London (1964).
67. Silverstein, R.M., Bassler, C.G., et al.  
 Spectrometric Identification of Organic Compounds.  
 pag 73-158.  
 Ed. Wiley.  
 U.S.A. (1974).
68. Dyer, J.R.  
 Aplicaciones de la espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos.  
 pag. 22-56.  
 Ed. Prentice-Hall (1973).
69. Constantin, G.H. Macarovici and Derutiu. *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem.* 135-140 (1966).
70. Ksandopulo, G.I.; Chuvashova, S.P.; and Gibov, K.M. *Matter. Soveshch. Mekh. Inzh. irovaniya. Tsepnykh, Gasov, Reakts. Ist.* 229-235 (1970) publ. 1971.
71. Ksandopulo, G.I.; Smarokova, T.N. et al. *Probl. Goreniya. Tusheniya. Marter. Vses. Nauchno-Tekh. Konf; 2nd 2*, 83-88 (1972). Publ. 1974.  
 Russ.