



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SISTEMATICO GENERAL DE LOS COMPUES-
TOS DE ADICION DE S_nX_4 (X-C1, Br, I) Y ALGUNAS
PIRIDINAS, QUINOLINAS Y PIPERAZINAS SUSTITUIDAS.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

JORGE BARRERA REYES

México, D. F.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A LA DRA. CIRA PIÑA PEREZ:
POR SU AYUDA, CONSEJOS Y OBSERVACIONES
EN EL PRESENTE TRABAJO.

A MIS AMIGOS.

A MIS PADRES:

CON CARINO, RESPETO Y AGRADECIMIENTO
POR SU GRAN CONFIANZA Y APOYO PARA
LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.

A MI HERMANO: JUAN MARCELO.
CON CARINO Y AGRADECIMIENTO POR
SU CONFIANZA Y APOYO TOTAL.

A MIS HERMANOS:
EDUARDO, LOURDES Y PABLO.
CON MUCHO CARINO.


JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE : Q. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO.
VOCAL : DRA. MA. DEL CARMEN RIVERA MUÑOZ.
SECRETARIO : DRA. CIRA PIÑA PEREZ.
1ER. SUPLENTE : I. Q. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ.
2DO. SUPLENTE : Q. ARTURO PEREZ ALONSO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES.
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA.
FACULTAD DE QUIMICA. U.N.A.M.

SUSTENTANTE :


JORGE BARRERA REYES.

ASESOR :


DRA. CIRA PIÑA PEREZ.

* I N D I C E *

	Pag.
1.-INTRODUCCION.	1
2.-ANTECEDENTES.	3
2.1.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piridina y Piridinas monosustituidas.	3
2.2.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Quinolina e Isoquinolina.	7
2.3.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piperazina	8
3.-GENERALIDADES.	
3.1.-Fundamentos Teóricos del Estaño(Sn).	9
3.2.-Enlace en Compuestos de Sn(IV).	12
3.3.-Compuestos de Adición.	14
3.4.-Estequiometría en los Compuestos de Adición.	16
3.5.-Estereoquímica en los Compuestos de Adición.	19
3.6.-Fuerza Aceptora de los Tetrahalogenuros del Grupo IV-A. MX_4 (M=Si, Ge, Sn; X=F, Cl, Br, I).	24
3.7.-Espectroscopía en IR. (cercana y lejana)	26
3.8.-Difracción de Rayos "X".	32
4.-EXPERIMENTAL.	
4.1.-Síntesis de los Halogenuros de Sn(IV): SnX_4 (X=Cl, Br, I).	33
4.2.-Síntesis de los Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piridinas Monosustituidas: 2-Metil-, 3-metil-, 4-Metil-Piridinas.	35
4.3.-Síntesis de los Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Isoquinolina y Quinolinas Monosustituidas: 6-Metil-Quinolina, 8-Metil-Quinolina y Benzo (h) Quinolina.	37
4.4.-Síntesis de los Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piperazinas: Piperazina, N-Metil-Piperazina y N,N'-Dimetil-Piperazina.	39
4.5.-Determinaciones Analíticas: (1) Puntos de Fusión, (2) Pruebas de Solubilidad, (3) Análisis Elemental, (4) Espectroscopía IR., (5) Difracción de Rayos "X".	41

5.-RESULTADOS.

5.1.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piridinas Monosustituídas:	42
5.1.1.-Constantes Físicas y Análisis Elemental.	43
5.1.2.-Espectroscopía IR. (4000-400 cm^{-1}).	44
5.1.3.-Difracción de Rayos "X".	47
5.2.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Isoquinolina y Quinolinas Monosustituídas:	48
5.2.1.-Constantes Físicas y Análisis Elemental.	49
5.2.2.-Espectroscopía IR. (4000-400 cm^{-1}).	50
5.2.3.-Difracción de Rayos "X".	54
5.3.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piperazinas:	55
5.3.1.-Constantes Físicas y Análisis Elemental.	56
5.3.2.-Espectroscopía IR. (4000-400 cm^{-1}).	57
5.3.3.-Difracción de Rayos "X".	60
5.4.-Análisis Vibracional en IR.	61
5.4.1.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piridinas monosustituídas.	61
5.4.2.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Isoquinolina y Quinolinas monosustituídas.	63
5.4.3.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piperazinas.	64
6.-DISCUSION.	66
7.-CONCLUSIONES.	77
8.-APLICACIONES.	80
9.-BIBLIOGRAFIA.	81

1.-INTRODUCCION.

En los últimos 15 años, se ha desarrollado un gran interés en la química inorgánica, con respecto al estudio de tetrahalogenuros del grupo IV, elementos pertenecientes al bloque "p" y sus compuestos de adición.

Los compuestos de adición son originados, por la reacción de los halogenuros MX_4 ($M=Si, Ge, Sn; X=F, Cl, Br, I$), los cuales poseen la propiedad química de actuar como ácidos de Lewis con; aminas, amidas, acetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y fosfinas; éstas sustancias poseen átomos donadores de electrones: N, O y P; o sea actúan como bases de Lewis, cediendo los pares de electrones libres al estaño, dando lugar a la formación del enlace coordinado $Sn \leftarrow N$ (aceptor-donador).

Se han efectuado investigaciones sobre: síntesis, constantes físicas, análisis elemental, estequiometría, estereoquímica y análisis por espectroscopía en IR., principalmente.

Los objetivos esenciales de la presente investigación, fueron el de establecer la síntesis de nuevos compuestos de adición sobre haluros de estaño (IV); análisis elemental y vibracional en IR., - además de difracción de rayos "X".

Específicamente, se trabajó con 3 halogenuros estánicos: $SnCl_4$, $SnBr_4$ y SnI_4 , al igual que 10 aminas con átomos de nitrógeno donadores de electrones: aminas heterocíclicas terciarias. - piridinas monosustituidas; isoquinolina y quinolinas monosustituidas y diaminas alifáticas cíclicas: piperazinas.

Los puntos primordiales tratados fueron: síntesis de 30 compuestos de adición, determinación de sus constantes físicas, caracterización de los mismos por análisis elemental, estequiometría, análisis vibracional por espectroscopía IR. (rango de $4000-400\text{cm}^{-1}$), e identificación de las principales distancias interplanares e intensidades relativas por difracción de rayos "X"; así como, consideración de las estructuras geométricas y estereoquímica probables, en base a los resultados obtenidos.

De los 30 compuestos de adición, obtenidos en el presente trabajo, únicamente 8 de ellos, existen reportados en la literatura, siendo los restantes una aportación adicional al estudio de este tipo de complejos.

Para efectuar la investigación de los mismos, se dividió el proyecto en 3 secciones fundamentales: 1a.- Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridinas monosustituidas: 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-piridinas (picolinas); 2a.- Compuestos de adición de los anteriores haluros estánicos con isoquinolina y quinolinas monosustituidas: 6-metil-quinolina, 8-metil-quinolina y benzo(h)quinolina; 3a.- Compuestos de adición de los 3 halogenuros de Sn(IV) con piperazinas: piperazina, N-metil piperazina y N,N'-dimetil piperazina.

Previamente a la síntesis y caracterización de los compuestos de adición, se llevó a efecto la preparación de los haluros de Sn(IV) , por métodos existentes en la literatura.

-0-

2.-ANTECEDENTES.

2.1.-Compuestos de Adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con Piridina y Piridinas Monosustituidas.

Cuando el tetracloruro de Sn(IV) es adicionado a la piridina, el complejo $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{piridina})_2$ es obtenido⁴ y el $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{piridina})_2$ es formado de manera similar; ambos son sólidos blancos, insolubles en solventes ordinarios y se descomponen por calentamiento¹.

Adicionalmente, con respecto al aducto de SnI_4 , Dimitriou lo reporta como un sólido naranja rojizo, el cual es sintetizado por la interacción de ambos en éter de petróleo anhidro como solvente².

Cooper y Wardlaw, estudiaron la reacción del SnI_4 en CCl_4 con la mencionada amina terciaria. Se encontró que el producto estable obtenido fué del tipo: $\text{SnI}_4 \cdot 2.5(\text{piridina})$ ⁽³⁾. El ioduro de Sn(IV) colocado en una atmósfera de piridina, origina un compuesto diferente: $\text{SnI}_4 \cdot 5(\text{piridina})$ ¹. Resultados de titulaciones termométricas confirmaron el hecho de que el SnCl_4 forma el compuesto de adición con la piridina en benceno, del tipo AB_2 ⁽⁵⁾. Calores de formación de este aducto en sol. diluida del mencionado solvente, fueron medidos calorimétricamente a 25°C.⁽²⁵⁾

Posteriormente fueron reproducidos por vandrish y onyszchuck, usando un calorímetro más sensitivo²⁶. Otras propiedades termodinámicas fueron estimadas para la reacción de SnCl_4 con la amina heterocíclica: piridina.⁵

Beattie, I.R. et al. estudiaron la espectroscopía IR en la región de $\text{CsBr}(44-250\text{cm}^{-1})$ para los compuestos de adición de SnCl_4 con las bases aromáticas: piridina y 2,2'-bipiridina, la cual es dada y discutida⁸.

Información sobre la estereoquímica y estabilidad de ambos es lograda en este rango de absorción del IR; con respecto a la estereoquímica - ésta fué determinada a partir del número de vibraciones fundamentales Sn-Cl de cada aducto en dicha región(26-40 μ).

Con referencia a la estabilidad, fué analizada a partir de los desplazamientos en las frecuencias que sufre la base al ser coordinada con el átomo de estaño; conjuntamente se reporta la síntesis y análisis químico de los dos complejos⁸. Ampliando esta información, los mismos autores reportan la espectroscopía IR del primer aducto señalado, en el rango de 14-30 μ (715-335 cm^{-1})(9). Se determinó que las vibraciones Sn-Cl de estiramiento ocurren alrededor de 320 y 280 cm^{-1} ; tales resultados establecieron una estereoquímica trans para este compuesto de adición⁹.

Son dadas asignaciones para la espectroscopia IR de los compuestos: $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{piridina}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) en la región de $1610-30\text{cm}^{-1}$. Estos 3 complejos mostraron la banda Sn-N de estiramiento cerca de 200cm^{-1} . La mayoría de las vibraciones de la piridina fueron desplazadas a frecuencias mayores o menores, debido a la formación del aducto; entre las cuales la vibración ν_{10} del anillo en el plano, fue la más sensitiva a la coordinación del par de electrones libres del átomo de nitrógeno sobre el estaño¹². Se estableció que la frecuencia es una medida cualitativa de la fuerza del enlace de coordinación Sn-N; una estereoquímica cis es asignada a estos complejos, determinada por dicho análisis vibracional¹².

Estudios de espectroscopia IR de los compuestos de adición: SnCl_4 y SnBr_4 con piridina y 2-metil-piridina son señalados en la región infrarroja media ($4000-650\text{cm}^{-1}$). Son dadas asignaciones para las bandas más importantes en los 4 aductos¹⁶. Se observó que los desplazamientos en las frecuencias de ciertos modos de vibración en los 2 aductos de 2-metil-piridina comparados con las de los complejos de piridina y 4-metil-piridina, son indicativos de las mayores propiedades donadoras de electrones de la base: 2-metil-piridina¹⁶.

El uso de espectroscopia vibracional para asignar la estereoquímica de complejos hexacoordinados, no ha sido completo con respecto a los aductos de ioduros metálicos como el SnI_4 , debido a la carencia de instrumentos capaces de detectar las vibraciones M-I; al respecto, Huggins, K.G. et al. reportan la espectroscopia IR lejana de dos aductos de dicho haluro con piridina y 2,2'-bipiridina, respectivamente, usando un instrumento interferométrico (IR lejano), en base a las frecuencias Sn-I de estiramiento, concluyeron que el primer aducto es "trans" y el segundo "cis"¹⁷.

Ohkaku y Nakamoto prepararon una serie de 12 aductos de tetrahaluros de Sn(IV) del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot 2L_2$, en los cuales el átomo central es isotópicamente substituído por ^{116}Sn y ^{124}Sn y ha sido examinada su espectroscopia IR para deducir la estereoquímica²⁰.

Dichos aductos de tetrahaluros de Sn(IV) con varios ligandos monodentados han sido sintetizados, entre los que se encuentran: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{piridina})$, $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{piridina})$, $\text{SnI}_4 \cdot 2(\text{piridina})$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2(4\text{-metil-piridina})$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 2(4\text{-tercetil-piridina})$; así mismo su espectroscopia IR lejana asignada, basada sobre los desplazamientos isotópicos: ^{116}Sn y ^{124}Sn .

Estructuras cis y trans han sido distinguidas a partir del número de modos Sn-X y Sn-N de estiramiento observados. Una estereoquímica "trans"

fué asignada a los 3 aductos señalados²⁰.

El complejo de 4-metil-piridina(4-picolina)con el ácido de Lewis: SnCl_4 ha sido preparado y su espectroscopía IR de $4000-650\text{cm}^{-1}$ registrada²². Son señaladas tendencias regulares en ciertas bandas de absorción en la molécula aromática, particularmente aquellas debidas a los enlaces: $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$, las cuales son similares a las de los complejos de piridina; dichas bandas sufren un mayor desplazamiento a mayor frecuencia, debido a la formación del complejo y coordinación del átomo de nitrógeno hacia el estano; además son reportadas sus constantes físicas²².

Principales énfasis sobre estequiometría, estereoquímica y estabilidad de los compuestos de adición formados entre MX_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y moléculas donadoras de electrones, se investigaron; específicamente Beattie, I.R. reporta los aductos de SnCl_4 , SnBr_4 y SnI_4 con piridina, en base a las 3 características mencionadas; al igual que sus constantes físicas¹⁰. La síntesis de los 3 aductos es señalada por Philip. et al¹³. Así mismo, Petrosyan, V.S. et al¹⁸ reportan la obtención de los dos últimos compuestos de adición, además del análisis químico.

Beattie, I.R, et al.¹⁵ informan la estructura de los aductos de SnCl_4 y SnBr_4 mencionados, en base a un análisis por rayos "X" de cristales únicos; se concluyó que el primer aducto es una especie molecular - "trans" octaédricamente coordinada. Estudios de rayos "X" adicionales, mostraron que el aducto $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{piridina})$ es isomorfo. Cunningham¹⁹, reporta que ambas moléculas son trans-octaédricas.

Investigaciones sobre cinética de solvatación y reacciones de sustitución de los complejos de SnCl_4 con piridinas: ¹⁴Sandhu, S.S. y Bathia, J.C. informan la cinética de solvatación del complejo $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{piridina})_2$ en nitrobenzono, al igual que la velocidad y mecanismo del reemplazamiento sucesivo de piridina por el ión cloruro, producido por diferentes reactivos, tales como por ejemplo: HCl y SOCl_2 ; también son señaladas la síntesis y análisis de este aducto¹⁴.

Se estudiaron conductimétricamente, cinética de solvatación y reacciones de sustitución, en los complejos de SnCl_4 con 3-metil-piridina y 4-metil-piridina; así como el análisis químico de ambos y del compuesto de SnCl_4 con 2-metil-piridina, son señalados conjuntamente²³.

Pease y Luder, informan la conductancia del SnCl_4 en cloruro de titionio, con la adición de la base: piridina; una titulación conductimétrica fué llevada a efecto, los resultados obtenidos, sugirieron que una mol del ácido es neutralizada por 2 moles de la base, obteniéndose el aducto correspondiente, el cual es un sólido blanco²⁴.

Fueron sintetizados compuestos de adición de 2-amino-piridina con SnCl_4 y SnBr_4 . Fué establecida la composición estequiométrica de ambos complejos²⁹. La espectroscopía IR es notificada en la región de $4000-650\text{cm}^{-1}$; señaladas las asignaciones de las bandas; así como sus constantes físicas²⁹. Síntesis de los compuestos de adición de SnI_4 y de los haluros estánicos mencionados, con las piridinas sustituidas: 2-amino-piridina y 2-amino,5-cloro-piridina; SnCl_4 y SnBr_4 con 3-amino,2-cloro-piridina y 4-ciano-piridina y finalmente SnBr_4 con 3-ciano-piridina³⁰. La espectroscopía IR se analizó en las regiones de $4000-2000\text{cm}^{-1}$ y $2000-700\text{cm}^{-1}$, respectivamente; donde se analizaron principalmente las bandas de absorción: $\sqrt{\text{C}\equiv\text{N}}$, $\sqrt{\text{C}=\text{C}}$, $\sqrt{\text{C}-\text{N}}$ y $\sqrt{\text{N}-\text{H}}$, las que sufren el mayor desplazamiento en frecuencia, a consecuencia de la formación del compuesto de adición³⁰. Como una continuación al trabajo anterior, Zaidi y Siddiqi, sintetizaron los aductos mencionados, los que resultaron ser del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$, con los ligandos L en posición trans. La espectroscopía IR analizada en esta ocasión en la región de $650-200\text{cm}^{-1}$; enfocando principalmente el análisis vibracional sobre frecuencias: $\sqrt{\text{Sn}-\text{X}}$ y $\sqrt{\text{Sn}-\text{N}}$ de estiramiento, respectivamente; así mismo son informados las constantes físicas y análisis químico elemental de estos aductos³¹.

Es reportada la síntesis de los aductos: SnCl_4 .bipiridina y SnBr_4 .bipiridina; así mismo la espectroscopía IR ($4000-650\text{cm}^{-1}$), la cual es discutida para comprender el cambio en el espectro vibracional, que la base: 2,2'-bipiridina sufre por la formación compleja³⁴. Además fué investigada la espectroscopía, en el rango de $500-140\text{cm}^{-1}$, en ambos casos³³.

Con respecto al compuesto de adición del ioduro estánico con bipiridina, éste fué investigado en la región de $500-140\text{cm}^{-1}$ (33).

Son notificados datos analíticos elementales y su estequiometría, con referencia a los aductos de SnCl_4 y SnBr_4 con la mencionada amina³⁴.

Las frecuencias Sn-N de estiramiento, son observadas abajo de 250cm^{-1} ; las frecuencias Sn-Cl fueron detectadas en el rango de $370-275\text{cm}^{-1}$; sin embargo las frecuencias Sn-Br están localizadas en un rango de menor frecuencia de $250-195\text{cm}^{-1}$ (33). Ohkaku y Nakamoto³⁵, investigaron la espectroscopía IR de los aductos de bimiridina con los 3 haluros de Sn (IV), basada sobre los desplazamientos de los isótopos ^{116}Sn y ^{124}Sn , ya que el átomo central fué sustituido isotópicamente. Son también informados, la síntesis y la estereoquímica de los mismos³⁵. En especial, con respecto al aducto SnCl_4 .bimiridina; el espectro de las soluciones de amina con cantidades variables del halogenuro, fué estudiado en acetónitrilo y la constante de estabilidad del complejo formado, medida espectroscópicamente³²; siendo determinada la configuración del mismo, a partir de la máxima banda de absorción en ultravioleta(UV)³².

Particularmente, Farona, M.F.²¹, reporta una investigación relativa a la teoría ácido-base: duro-blando y a las frecuencias Sn-X(X=Cl, Br, I) de estiramiento, de los compuestos de adición con piridina y 2,2'-bimiridina; tales frecuencias son investigadas con respecto a la naturaleza de los ligandos involucrados. Los resultados obtenidos, son consistentes con la teoría HSAB observada²¹.

2.2.-Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con quinolina e Isoquinolina.

Dimitriou⁶, sintetizó los compuestos de adición de SnCl_4 y SnBr_4 con la amina heterocíclica: quinolina; siendo ambos obtenidos en relación estequiométrica 1:2(aceptor:donador); o sea: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{quinolina})$ y $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{quinolina})$.

Es reportada la preparación y la espectroscopía IR en la región infrarroja media($4000-650\text{cm}^{-1}$) de los aductos señalados³⁶. También es notificado un diagrama esquemático que representa la correlación de las frecuencias de la base, debido a la formación del aducto³⁶.

Adicionalmente, Cooper, A.J; et al.³, reportan el aducto de SnI_4 con quinolina, pero en una relación estequiométrica diferente: $\text{SnI}_4 \cdot 2.5$ (quinolina); más sin embargo, el análisis elemental indicó que el aducto no fué puro.

Con referencia al aducto $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{quinolina})$, Pease y Luder efectuaron la titulación conductimétrica del cloruro de Sn(IV) con la señalada amina, en cloruro de tionilo, dando origen a la formación del complejo respectivo de la forma: AB_2 ya señalada²⁴.

Han sido discutidos, los mecanismos de reacciones del ácido de Lewis y las bases: quinolina e isoquinolina en cloruro de acetilo como disolvente, para explicar la formación de los compuestos de adición; siendo obtenidos: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{quinolina})$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{isoquinolina})$, respectivamente; los cuales fueron aislados y caracterizados por medio de sus constantes físicas y análisis elemental⁷. El SnCl_4 forma complejos octaédricos con estas 2 bases de Lewis y a los que se les ha asignado una configuración trans, en base a los resultados de espectroscopía IR⁸; dichos aductos fueron también sintetizados y analizados por Sandhu, S.S; et al.¹⁴

Los calores de formación para los complejos: $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L}=\text{ligando monodentado})$ están relacionados a las fuerzas donadoras relativas de varios ligandos con respecto al tetrahalogenuro simple; al respecto, el calor de formación del complejo $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{isoquinolina})$ es determinado por Miller y Onyszchuck²⁵; posteriormente vandrish y coautor, reiteraron la entalpía de formación del mencionado aducto, pero usando un calorímetro más sensitivo y con técnicas improvisadas para excluir posibles impurezas como el agua²⁶.

Además, han sido estudiadas conductimétricamente³⁷ la cinética de solvatación y las reacciones de sustitución en el anterior compuesto de adición.

2.3.-Compuestos de Adición de $\text{SnX}_4 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ con Piperazina.

Ha sido descrita, la preparación y espectroscopía IR del compuesto de adición del cloruro de Sn(IV) con piperazina y asignada su estructura³⁸. Debido a que las frecuencias asociadas: $\sqrt{\text{Sn-N}}$ y $\sqrt{\text{Sn-Cl}}$ se localizan -- abajo de la región de 400cm^{-1} ; únicamente los cambios en las frecuencias $\sqrt{\text{N-H}}$ y $\sqrt{\text{C-N}}$ han sido discutidos³⁸.

Similarmente, complejos del tipo: aceptor-donador de SnBr_4 y SnI_4 con piperazina, fueron preparados y caracterizados sobre las bases y datos de conductancia y espectroscopía IR ($4000-400\text{cm}^{-1}$); ambos aductos formados son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L} (\text{X}=\text{Br}, \text{I}; \text{L}=\text{ligando bidentado})$ ³⁹.

3.-GENERALIDADES.

3.1.-Fundamentos Teóricos del Estaño Sn.

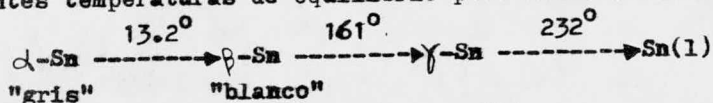
3.1.1.-Estado natural, preparación y propiedades.

En la composición en peso de la corteza terrestre, el estaño es un elemento relativamente escaso (aprox. $10^{-3}\%$ en peso). Sin embargo, es bien conocido por su importancia técnica y la relativa facilidad con que puede obtenerse de sus fuentes naturales.

El estaño fué múltiplemente usado en la antigüedad y sólo muy rara vez se presenta en estado nativo. El mineral de estaño más importante y casi único es la casiterita: SnO_2 . Dicho elemento puede obtenerse a partir de sus minerales de diversas maneras, siendo la más común la reducción de los óxidos mediante carbón. La purificación ulterior se realiza generalmente disolviendo el metal en ácido y depositándolo puro por métodos electrolíticos. Es un elemento muy reactivo. Se disuelve en diversos ácidos, es fácilmente atacado por los halógenos y lentamente atacado por soluciones alcalinas en frío, pero rápidamente en caliente, formando estannatos⁴¹.

3.1.2.-Formas alotrópicas.

El estaño se presenta en tres modificaciones cristalinas, con las siguientes temperaturas de equilibrio para las transiciones:



El $\alpha\text{-Sn}$ ó estaño gris (densidad=5.75 a 20°C) cristaliza en el sistema cúbico. Por encima de 13.2° , esta forma es inestable y se transforma en el $\beta\text{-Sn}$ ó estaño blanco (densidad=7.31 a 20°), que es de naturaleza metálica y cristaliza en el sistema cuadrático. Se ha supuesto, la presencia de una tercera forma alotrópica: $\gamma\text{-Sn}$ que cristaliza en el sistema ortorrómbico. Es inestable a temperaturas mayores de 232° y se transforma en Sn líquido.

3.1.3.-Propiedades Generales del Estaño.

El estaño (Sn) es un elemento metálico integrante del grupo IV B - familia del carbono y del bloque "p", posee una configuración electrónica externa de $5s^2 5p^2$ y aunque este elemento forma compuestos utilizando los 4 electrones de valencia ($s^2 p^2$), sin embargo también posee una marcada tendencia para formar compuestos en los cuales únicamente 2 electrones de valencia (p^2) son usados.

Los compuestos conteniendo al Sn con un estado de oxidación (II) son llamados compuestos estanosos y aquellos con su estado de oxidación (IV) son estánicos, en donde los enlaces son completamente covalentes.

Ejemplo: SnX_4 (X=Cl, Br, I)^{40, 41}.

En la tabla I se presentan algunas propiedades del Sn⁽⁴¹⁾.

TABLA I.

Elemento.	Estructura Electrónica.	Potenciales de Ionización (ev)				Electro-negatividad ^a	Radio (A ^o) Covalente ^b .
		1o.	2o.	3o.	4o.		
50 Sn	[Kr] _{4d} ¹⁰ 5s ² 5p ²	10.	20.	30.	40.	1.72	1.40 ^c
		7.3	14.6	30.6	39.6		

^ade acuerdo con Alfred y Rochow.

^bradios tetraédricos, sp³.

^cradio covalente del Sn^{II}: 1.63

No se conocen hidruros y halogenuros de Sn con cadenas, pero existe una serie de compuestos de fórmula (R₂Sn)_n, tanto cíclicos como lineales (en cuyo caso no se conoce como termina la cadena), la energía de esta unión Sn-Sn es de 37 kcal/mol.

La fuerza de las uniones covalentes simples entre átomos de estaño y otros átomos disminuye en general al aumentar el número atómico, como puede observarse en la tabla II⁽⁴¹⁾.

TABLA II.

Valores medios de algunas energías de unión.						
Elemento ^a	Energía de unión (kcal/mol)					
	H	C	F	Cl	Br	I
Sn	71	68	-	62	65	47

^aDatos deducidos principalmente de compuestos del tipo MX₄

En la tabla III se muestran los estados de oxidación del estaño, - algunos ejemplos, así como su estereoquímica⁴¹.

TABLA III.

Estado de Oxidación.	Número de Coordinación.	Geometría.	Ejemplos.
Sn^{II}	2	Ψ -Trigonal. (angular)	$\text{SnCl}_2(\text{g})$
Sn^{II}	3	Ψ -Tetraédrica. (piramidal)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SnCl_3^- , $\text{SnCl}_2(\text{s})$
Sn^{II}	5	Ψ -Octaédrica.	SnO (forma azul-negra).
Sn^{IV}	4	Tetraédrica.	SnX_4 (X=Cl, Br, I).
Sn^{IV}	5	Trigonal Bipiramidal.	Me_3SnCl . piridina; SnX_4 . biny (X=Cl, Br, I).
Sn^{IV}	6	Octaédrica.	SnCl_6^{2-} ; SnF_6 ; SnO_2 (rutilo, etc.); $\text{cis-SnCl}_4 \cdot (\text{OPCl}_2)_2$; Complejos $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$ (X=Cl, Br, I; L=ligando monodentado).

En el caso del $\text{Sn}(\text{II})$, se sabe que el par solitario, que no es empleado en formar enlaces, tiene una influencia importante sobre la estereoquímica. En la forma azul negra del SnO , cada átomo de estaño está rodeado por 5 átomos de oxígeno, que ocupan aproximadamente los vértices de un octaedro, el sexto vértice está ocupado probablemente por el par solitario. Esta distribución se denomina Ψ -octaédrica.

Se encuentran distribuciones Ψ -tetraédricas, en las cuales existen 4 átomos en 3 de los vértices y un par solitario de electrones en el cuarto vértice, en los compuestos: SnCl_2 , SnS , SnSe (forma ortorrómbica), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y SnSO_4 ⁽⁴¹⁾.

3.2.-Enlace en Compuestos de Sn(IV).

A continuación son consideradas las propiedades de los compuestos de Sn(IV) debido a la simplicidad relativa de la configuración electrónica del estaño en este estado de oxidación. Dicho elemento en el estado de oxidación(IV) puede formar derivados por medio de las 3 - formas siguientes⁴³:

- (1) Por la pérdida de sus 4 electrones de valencia, para dar origen al ión estánico Sn^{4+} .
 - (2) Por hibridación de los orbitales disponibles en un medio ambiente adecuado para formar 4 enlaces covalentes. Este estado tetravalente está basado sobre un híbrido sp^3 del elemento.
 - (3) Por formación compleja.-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 anteriores puntos de vista rigurosos de el enlace en compuestos de Sn(IV) sugiere: para enlace iónico, un ión esférico (radio aprox. de 0.74 \AA); en enlace covalente una coordinación tetraédrica del átomo de Sn y en la mayoría de los iones complejos y aductos de haluros de Sn(IV) con ligandos monodentados, una coordinación octaédrica; aunque también en otros casos, para aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con ligandos bidentados, una coordinación trigonal bipyramidal sp^3d .

El enlace en los diferentes compuestos de Sn(IV), se encuentra resumido en la tabla IV⁽⁴³⁾.

Numerosas características, por ejemplo que el SnCl_4 (cloruro estánico) sea un líquido a 25°C , sugiere que el enlace en la mayoría de los compuestos de Sn(IV) es en gran parte covalente y que las propiedades de estos materiales pueden ser explicados más satisfactoriamente por - argumentos covalentes. Esta aproximación, con referencia al carácter parcialmente iónico de los enlaces, en caso necesario explica el - ambiente tetraédrico del átomo de Sn en muchas moléculas, incluyendo la mayoría de los compuestos organo-estánicos.

El incremento en la coordinación del Sn de 4 a 6, en complejos iónicos tales como SnCl_6^{2-} y en compuestos de adición del tipo $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ligando}$ 10, 20, 30, 35, es explicado por la facilidad de inclusión de los orbitales 5d en el enlace⁴³.

Para ciertos sólidos cristalinos el argumento iónico da un panorama más conveniente del enlace, pero aún en algunos de estos compuestos existe una distorsión de la coordinación octaédrica regular del Sn, esperada para un enlace iónico, hacia un ambiente tetraédrico⁴³. Resumiendo, se puede concluir que el estaño en su edo. de oxidación IV, se comporta de la manera esperada como un elemento metaloide con la configuración: $5s^2 5p^2$ (43).

Tabla IV.
Enlace en compuestos de Sn(IV).

Tipo de Enlace.	Configuración Electrónica.			Modelo del Ión o Híbrido.	Iones o Compuestos.
	5s	5p	5d		
Átomo de Sn (Edo. Basal)	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \square	\square \square \square \square		
Ión Estánico Sn ⁴⁺	\square	\square \square \square	\square \square \square \square	Esférica. (radio 0.74 Å ⁰)	SnO ₂ ; BaSnO ₃
Covalente.	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\square \square \square \square	Tetraédrica. (radio 1.40 Å ⁰)	SnX ₄ (X=Cl, Br, I); Compuestos Organo-estánicos.
Complejo Sn(IV)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\times\times$ \square \square \square	Trigonal Bipiramidal.	(CH ₃) ₃ SnCl SnX ₄ .bipy. (X=Cl, Br, I).
		a) Hibridación sp ³ d			
Complejo Sn(IV)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\times\times$ $\times\times$ \square \square	Octaédrica.	SnCl ₆ ²⁻ ; Numerosos aductos de Haluros de Sn(IV) con Ligandos Monodentados.
		b) Hibridación sp ³ d ²			

Donde:

\downarrow = electrones provenientes de los halógenos (Cl, Br, I).

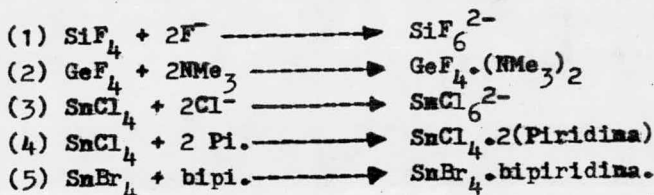
$\times\times$ = par de electrones del ligando donador (monodentado y bidentado).

3.3.-Compuestos de Adición.

La capacidad para formar complejos es favorecida por una carga alta, tamaño pequeño y utilización de orbitales de energía adecuada⁴². Una gran parte de los complejos de los elementos del Grupo IV y del bloque "sp", pueden considerarse formados debido a que los tetrahalogenuros MX_4 ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$) se comportan como ácidos de Lewis (aceptores de electrones) frente a iones halogenuro (X^-) y a ligandos con carácter donador (bases de Lewis) y a la disponibilidad de los orbitales "d"; con lo cual incrementan su número de coordinación de 4 a 6 (complejo hexacoordinado) ó de 4 a 5 (complejo pentacoordinado).^{41,42}

Los 4 elementos forman halogenuros simples, como por ejemplo: SiF_6^{2-} , GeCl_6^{2-} , SnBr_6^{2-} y PbCl_6^{2-} , que existen en solución y como sales cristalinas. Al ser tratados los tetrahalogenuros MX_4 con los ligandos donadores de átomos: N, O, P ó S, producen aductos.⁴⁽⁴¹⁾

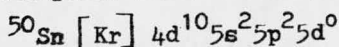
Ejemplos:



En las 4 primeras reacciones, cuatro enlaces covalentes y dos coordinados son formados y una hibridación sp^3d^2 , originando una estructura octaédrica; con respecto a la 5a. reacción, cuatro enlaces covalentes y un enlace coordinado son originados, hibridación sp^3d y una estructura trigonal bipyramidal⁴².

Ejemplo: $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{piridina})_2$

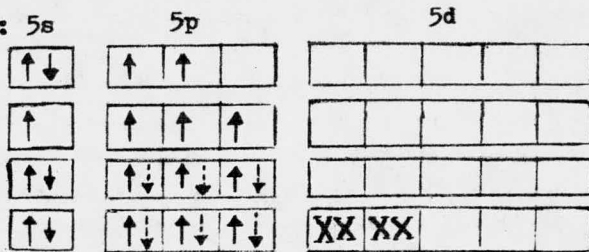
Configuraciones electrónicas: 5s



Sn. Estado excitado.

Molécula de SnCl_4

$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{piridina})_2$



Hibridación sp^3d^2
Estructura octaédrica

Ejemplo: SnBr_4 ·bipiridina

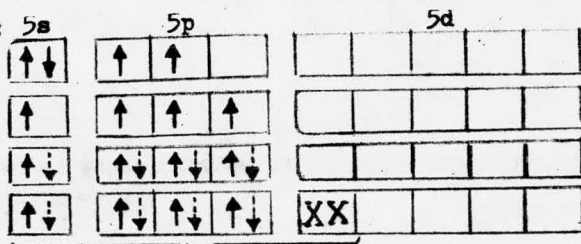
Configuraciones electrónicas:

$^{50}\text{Sn} [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2 5d^0$

Sn. Estado excitado.

Molécula de SnBr_4 .

SnBr_4 ·bipiridina



Hibridación sp^3d

Estructura trigonal bipyramidal.

↑↓ = electrones provenientes del halógeno (Cl, Br).

(4 enlaces covalentes en ambos casos).

XX = par de electrones de los ligandos: piridina y 2,2'·bipiridina.

(1 enlace coordinado y 2 enlaces coordinados, respectivamente).

-Q-

3.4.-Estequiometría en los Compuestos de Adición.

3.4.1.-Aductos de Tetrahalogenuros Simples. ^{10,12,20,35}

Es necesario considerar las relaciones estequiométricas aceptor: donador observadas, generalmente son 1:2 ó 1:1; ocasionalmente 1:4 y en algunos casos otras relaciones diferentes a éstas.

En la tabla V, se muestra la estequiometría de algunos compuestos de adición de SnX_4 (X=F, Cl, Br, I) con 3 ligandos donadores representativos: piridina, trimetil-amina y 2,2'-bipiridina.

Tabla V.-Estequiometría en los compuestos de adición.

Aceptor(A)	Donador(D)	Rel.Molar (A:D)	Referencias.
SnF_4	piridina	1:2	27
SnCl_4	piridina	1:2	1,4-5,11-12,14 20-21,28
SnBr_4	piridina	1:2	1,12-13,18,20-21
SnI_4	piridina	1:2	2,12,17-18,20-21
SnF_4	trimetil-amina	1:1	28
SnCl_4	trimetil-amina	1:1;1:2	4,10,44
SnBr_4	trimetil-amina	1:2	19
SnI_4	trimetil-amina	1:2	19,21
SnF_4	2,2'-bipiridina	1:1	28
SnCl_4	2,2'-bipiridina	1:1	8,13,21,33,35
SnBr_4	2,2'-bipiridina	1:1	13,21,33,35
SnI_4	2,2'-bipiridina	1:1	17,21,33,35

De los resultados, se puede resumir que la relación estequiométrica que más frecuentemente ocurre con ligandos monodentados es 1:2 (aceptor:donador), para dar un átomo central de Sn octaédricamente coordinado y 1:1 cuando son involucrados ligandos bidentados.

Además se estableció que el orden en fuerza aceptora de los elementos del grupo V ante ligandos donadores de electrones es: $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$; y con respecto a los halogenuros: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

A partir de simples consideraciones de electronegatividad y cálculos de contracción del orbital "d", se espera que los fluoruros sean los aceptores más fuertes. En el caso de la reacción:



Aunque hay probabilidad de que exista un enlace apreciable $d\pi-p\pi$ en el tetrahalogenuro libre, la formación del enlace π es fácilmente realizado en el aducto $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$, particularmente para una configuración "cis". Con estimación para el efecto del átomo central ($\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$) hay claramente un efecto operativo de tamaño¹⁰.

Cuando un ligando es adicionado al aceptor, el resultado es una reacción, preferentemente que la simple formación del aducto; ó el aducto sufre subsecuente reacción, si es usado un exceso del ligando.

Esto no es prevalente en los fluoruros. En el caso de los otros haluros, la facilidad de reacción (opuesta a la formación del aducto) parece disminuir del Si hacia el estaño.

3.4.2.- Aductos de Haluros Organoestánicos. 9, 10, 18

Los haluros organoestánicos al igual que los tetrahaluros de Sn(IV), reaccionan con ciertos donadores de electrones, para formar los compuestos de adición. La mayoría de los aductos son del tipo: $\text{R}_x\text{SnX}_{4-x} \cdot 2\text{L}$ (donde R=radical orgánico, X=halógeno y L=ligando donador)⁹. Reemplazando parte o todos los halógenos en los tetrahalogenuros por otros grupos electronegativos (incluyendo otro halógeno) impide o limita al átomo central, actuar como un buen aceptor.¹⁰

La substitución de un halógeno en un tetrahalogenuro por un grupo alquilo ó arilo, altera considerablemente el poder aceptor del Sn. Finalmente la estequiometría de estos compuestos, puede ser interpretada en términos de un número de coordinación de 6 y ha sido apuntado que la estabilidad de los aniones hexacoordinados del Sn, disminuye conforme decrece el número de sustituyentes electronegativos.^{9, 10}

Los haluros de trialquil-estaño, como por ejemplo: cloruro de trimetil-estaño, tienden a dar compuestos de adición en relación molar 1:1, con bases tales como piridina¹²; al igual que el bromuro de trimetil-estaño¹⁸, pero no reaccionan con los donadores quelato: 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, bajo condiciones comparables. Esto está en contraste con los otros haluros de alquil-estaño, - ejemplo: tricloruro de metil-estaño, los cuales al igual que los tetrahalogenuros simples tienden a dar compuestos de adición en relación molar 1:1 con ligandos bidentados⁹.

En resumen: la formación de compuestos de adición para los tetrahaluros de Si, Ge y Sn parece seguir la secuencia en fuerza aceptora, conforme aumenta el carácter metálico de los mismos; y con respecto a los halógenos con el aumento en electronegatividad. La mayoría de los resultados se refieren a compuestos de adición en relación molar aceptor:donador (1:2) con ligandos monodentados, originando una coordinación de seis. Cuando un aducto presenta dicha estequiometría, con este tipo de ligandos, puede ser comprendido a través de puentes de halógenos (generalmente aductos de SnF_4); ó un número de coordinación de 5, ejemplo: $\text{SnF}_4 \cdot \text{NMe}_3$ (28). Además de que un complejo en relación estequiométrica 1:1, es originado si el ligando es bidentado o quelatante, siendo en este caso una molécula trigonal bipyramidal⁸, en la mayoría de los casos y en excepciones octaédrica⁸.

Sin embargo, el tipo de compuesto molecular de adición: (a) $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ y (b) $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$, serán formados, cuando un ligando donador "L" interacciona con dicho aceptor, pero dependiendo principalmente sobre el tamaño y propiedades donadoras del mismo³⁸. Es decir, los ligandos más pequeños son más ideales para formar el tipo de complejo (a); mientras que los más grandes o voluminosos, pueden formar (a) ó (b) dependiendo de la estequiometría⁴⁴.

*

3.5.-Estereoquímica en los Compuestos de Adición.

3.5.1.-Relación Molar, Aceptor:donador 1:1(ligando monodentado). ^{10,27,28}

Existe por ejemplo, un compuesto de este tipo, para el cual la estereoquímica es conocida: Me_3SnCl , es un ejemplo de Sn pentacoordinado, los 3 grupos metilo situados en un plano ecuatorial con la piridina y el cloro axialmente. ¹⁰

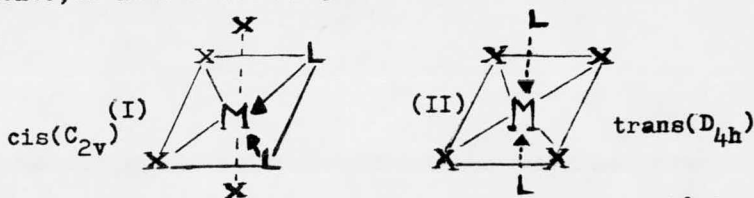
Una posible explicación de la estequiometría 1:1, sería la formación de sales, por ejemplo: los compuestos cuaternarios de amonio. Este tipo de reacción es aparentemente un poco más rara para los elementos del grupo IV, exceptuando al carbono, posiblemente debido a un efecto cinético ¹⁰. La formación de compuestos tales como: $[\text{R}_3\text{ML}]^+\text{X}^-$, donde L=donador de pares electrónicos, está relacionado a la facilidad de formación del ión R_3M^+ en solventes solvatantes. Ejemplos: aductos de trimetil-amina ó aductos de los aceptores fluoruros, -tienden a dar estequiometría 1:1; en el caso de compuestos de dicho ligando donador, donde los requerimientos estéricos son probablemente importantes, la estereoquímica del ligando es tal que fomenta un no. de coordinación de 5 más que de 6. Por contraste, en el caso de aductos con MF_4 ⁽²⁷⁾, se ha encontrado puente de halógeno en el grupo IV A. La única evidencia por rayos "X" para puentes halogenados en el grupo IV-A, es encontrada en los tetrafluoruros de Sn y plomo ²⁷, y en la estructura recientemente determinada del fluoruro de trimetil-estaño ^{27,28}.

3.5.2.-Relación Molar, Aceptor:Donador 1:2(ligando monodentado) y 1:1(ligando bidentado).

El modelo esperado aquí, está basado sobre una distribución octaédrica sobre el átomo de Sn, con la posibilidad adicional de isomería: cis-trans, para ligandos no quelatantes. Considerando el aducto del tipo $\text{MX}_4 \cdot \text{L}_2$ y representando L por un átomo simple, se debe decidir entre isómeros "cis"(I) y "trans"(II) ^{8,10}. Donde X es mucho más grande que L, las principales repulsiones serán entre X y X; L habrá de colocarse en la mejor manera que pueda hacerlo. Inicialmente, puede suceder que un aducto trans, es favorecido si únicamente las repulsiones X-X son consideradas (todos los ángulos de enlace son de 90° , como lo indican las figuras I y II). Sin embargo, si el aducto "cis" es distorsionado, tanto que el residuo MX_4 llega a ser como el tetra-

halogenuro original, entonces, sobre las bases de repulsiones X-X, únicamente, un aducto "cis" llega a ser estereoquímicamente probable.^{10,44}

Fig. I.



Si el ligando donador usado es voluminoso (ligando estéricamente impedido) se puede predecir un cambio hacia un aducto trans, ya que las repulsiones L-X serían entonces de mayor importancia.^{10,44}

Introduciendo el enlace $d_{\pi}-p_{\pi}$, el aducto cis, es aparentemente favorecido si se asume que el enlace π de X hacia M es más importante que el enlace π involucrando a L.

Un examen de la estereoquímica de $MX_4 \cdot L_2$ en equilibrio y en solución, es más convenientemente llevada a cabo, usando espectroscopía IR y Raman. La simetría del residuo MX_4 en $MX_4 \cdot L_2$ es más baja para un aducto cis (C_{2v}) que para un aducto trans (D_{4h}), permitiendo la predicción de que el espectro IR del aducto "cis" es más complejo (3 fundamentales) y para el aducto trans (1 fundamental) en la región de vibraciones M-X de estiramiento.^{8,10,44}

El espectro de aductos, conteniendo ligandos bidentados o quelatos, tales como: 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, apoyan las conclusiones dadas, y hacen capaz la asignación de la estereoquímica, en la ausencia de factores complicantes como los efectos del campo cristalino. Generalmente, ligandos pequeños, tienden a dar aductos cis, mientras que ligandos estéricamente impedidos, tienden a dar aductos "trans".^{10,44}

Un ligando de coordinación fuerte, podría tener el efecto de reducir el enlace $d_{\pi}-p_{\pi}$ entre el halógeno (X) y el metal (M), por lo que un factor que favorece la configuración cis es anulado.

Sin embargo, la asignación es difícil, aún bajo condiciones ideales. El acoplamiento entre las 2 moléculas del ligando vía el átomo central del aducto, dependerá sobre la constante de fuerza del enlace M-L y sobre la masa del átomo central. Si el acoplamiento ó unión es débil, el desplazamiento para un aducto cis, puede no ser observado. Además el cambio en el estado sólido no debe ser considerada como una evidencia concluyente de una estereoquímica cis.¹⁰

3.5.3.-Asignación de Estereoquímica por Espectroscopía IR.

a) Aductos del tipo $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$

Un sistema de aductos 1:2 de tetrahalogenuros de estaño con ligandos monodentados: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$, donde X=halógeno y L=ligando monodentado, representan una serie; en la cual han sido estudiadas, las interacciones metal-ligando, isomerismo cis-trans y su relación a la estabilidad termodinámica¹⁰.

Sin embargo, la estereoquímica de muchos otros aductos no ha sido, todavía bien establecida. Es conocido a partir de estudios por difracción de rayos "X", que los aductos: $\text{SnX}_4(\text{piridina})_2$ (X=Cl, Br) son trans-octaédricos¹⁵.

La espectroscopía vibracional ha sido utilizada extensivamente para estudiar los aductos de halogenuros de Sn(IV). Teóricamente, 4 vibraciones Sn-X de estiramiento, son IR activas para la estructura "cis" (C_{2v}), sin embargo únicamente una banda Sn-X de estiramiento infrarroja activa, se espera para la estructura "trans" (D_{4h}).

Beattie, et al.^{8,44} han mostrado que el número de bandas IR activas-- Sn-Cl, es útil en la determinación de la estereoquímica de estos aductos. Más sin embargo, este método da un panorama corto de diagnóstico, sólo cuando la región Sn-Cl de estiramiento (usualmente de $350-300\text{cm}^{-1}$) no es confusa debido a otras vibraciones tales como las bandas Sn-ligando de estiramiento y del ligando. Como fué establecido por dichos autores^{8,44}, ciertas bandas Sn-Cl de estiramiento de los aductos "cis", pueden ser de baja intensidad, que entonces dirige a una conclusión errónea. Por otra parte, la banda Sn-Cl de estiramiento de un aducto "trans" puede dividirse en 2 bandas, debido al efecto del estado sólido. Entonces, la asignación de la estereoquímica por espectroscopía IR no siempre es sencilla.

La estereoquímica de los correspondientes derivados de SnBr_4 y SnI_4 , es más difícil de determinar a partir de la espectroscopía IR lejana, debido a que las bandas Sn-Br y Sn-I de estiramiento están localizadas cerca de las bandas Sn-ligando de estiramiento y otras vibraciones de deformación del anillo. Existen reportadas las asignaciones probables, referentes a complejos de SnBr_4 y SnI_4 (20).

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-N; o sea para aductos del tipo $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$, en los que, el Sn es isotópicamente sustituido y su espectroscopía IR analizada

en los rangos de absorción de: $4000-100\text{cm}^{-1}$, $4000-200\text{cm}^{-1}$ y $410-33\text{cm}^{-1}$; para determinar la esteoquímica²⁰.

Entonces, el método del isótopo metálico, se ha empleado fundamentalmente, para asignar los modos Sn-ligando de estiramiento. En el presente caso, únicamente son IR activas, 2 vibraciones de estiramiento: Sn-X(Eu) y Sn-L(A_{2u})^{20,45}.

Ejemplos: ver tablas VI y VII.

Tabla VI.

Espectroscopía IR ($410-33\text{cm}^{-1}$) de aductos tipo: $\text{trans-SnX}_4 \cdot \text{L}_2 (\text{D}_{4h})^{20}$.

Especies de simetría.	Asignación.	$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{Pi})_2$ $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnCl}_4 (4\text{-M.P})_2$ $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnCl}_4 (4\text{-tB.P})_2$ $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$
Eu	$\int (\text{Sn-Cl})$	323	325	325
A _{2u}	$\int (\text{Sn-N})$	228	213	189
Eu	$\int (\text{N-Sn-Cl})$	187	177	140
Eu	$\int (\text{Cl-Sn-Cl})$	170	159	156
A _{2u}	$\pi (\text{SnCl}_4)$	145	137	126

Nota: pi.=piridina; 4-M.P.=4-metil-piridina; 4-tB.P.=4-terbutil-piridina.

Tabla VII.

Espectroscopía IR ($410-33\text{cm}^{-1}$) de $\text{SnX}_4 \cdot (\text{pi})_2 (\text{X-Br, I})^{20}$.

Especies de simetría.	Asignación	$\text{SnBr}_4 \cdot (\text{pi})_2$ $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnI}_4 \cdot (\text{pi})_2$ $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$
B _{1u}	$\int (\text{Sn-N})$	218	219
B _{3u}	$\int (\text{Sn-X})$	247	195
B _{2u}	$\int (\text{Sn-X})$	230	185
B _{3u}	$\int (\text{N-Sn-X})$	203	163
B _{2u}	$\int (\text{N-Sn-X})$	177	153
B _{1u}	$\int (\text{N-Sn-X})$	126	104

b) Aductos del tipo $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$

Es informada la espectroscopía IR lejana de complejos tipo: *cis*- $\text{SnX}_4 \cdot (\text{L-L})$, donde L-L=ligando quelato bidentado^{17,33-35}. Los ligandos estudiados son 2,2'-bimiridina (bipi) y 1,10-fenantrolina. Es esperado un espectro mucho más complicado, sin embargo, para un complejo *cis*- $\text{SnX}_4 \cdot (\text{L-L})$ de simetría C_{2v} ; son IR activos, 4 modos Sn-X de estiramiento y 2 modos Sn-L de estiramiento³⁵.

Ejemplos: ver tabla VIII.

Tabla VIII.

Frecuencias IR lejanas de aductos "cis"- $\text{SnX}_4 \cdot \text{bipi}$ (X=Cl, Br, I)³⁵.

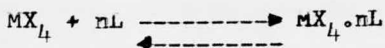
Asignación.	bipi $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipi}$. $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnBr}_4 \cdot \text{bipi}$. $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	$\text{SnI}_4 \cdot \text{bipi}$. $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$
$\sqrt{\text{ligando}}$.	423	446	444	440
$\sqrt{\text{ligando}}$.	404	420	418	416
$\sqrt{(\text{Sn-X})}$	---	333 328 322 284	258 235 231 218	198 191 188 ---
$\sqrt{(\text{Sn-N})}$	---	251	258	251
$\sqrt{(\text{Sn-N})}$	---	204	194	176
$\sqrt{\text{ligando}}$.	168	158	156	157
$\sqrt{\text{anillo}}$.	---	147	110	136

3.6.-Fuerza Aceptora de MX_4 (M=Si, Ge, Sn; X=Cl, Br, I).

3.6.1.-Enlaces σ involucrando orbitales π .

Existe poca información disponible, sobre las fuerzas aceptoras relativas de los haluros del grupo IV-A (Si, Ge, Sn)¹⁰.

Existe una carencia de datos termoquímicos formales, para reacciones del tipo:



en solución. Esto es debido, en gran parte a la insolubilidad de numerosos compuestos de adición; así, el SnF_4 es insoluble en disolventes no coordinantes. Sin embargo, para los otros 3 haluros de Sn(IV), esta dificultad no ocurre y muchos de los complejos de coordinación menos estables, son solubles en solventes inertes¹⁰.

Al respecto, las mediciones de los calores de formación, ofrecen uno de los métodos más convenientes, para la investigación de las propiedades aceptoras relativas, de los ácidos de Lewis y propiedades donadoras de las bases de Lewis^{5,25,26}.

El calor de reacción de un ácido frente a una base de Lewis, está relacionado, pero no de manera directa, a la fuerza del enlace: aceptor-donador, puesto que el cambio de entalpía medido, involucra energías de reorganización (o rehibridación) y los calores de vaporización, sublimación (si son cristales) y de solución, dependiendo sobre los estados físicos de los reactantes y productos²⁵.

Idealmente, son necesarias las energías de disociación del enlace aceptor-donador, para comparar las fuerzas aceptoras. Estas requieren entalpías (ΔH s) en fase gaseosa de la formación compleja y energías de vaporización de los aceptores. El poder aceptor relativo de los ácidos de Lewis MX_4 , está en relación directa con el valor de su entalpía (ΔH) de reacción: a valores altos de dicho calor de formación se implica un poder aceptor fuerte y si son pequeños, resultará un aceptor débil. Entonces en general, para los tetrahalogenuros del grupo IV-A que forman compuestos de adición, entre ellos el $SnCl_4$ con piridina e isoquinolina, de la misma estructura, el orden en fuerza aceptor es: $Sn > Ge > Si$ y $SnX_4 > GeX_4 > SiX_4$; para series de aductos estructuralmente similares a los de piridina e isoquinolina, el orden de fuerza aceptor de SnX_4 (X=F, Cl, Br, I), será: $SnF_4 > SnCl_4 > SnBr_4 > SnI_4$; dicha secuencia está además en concordancia con las electronegatividades y requerimientos estéricos de los halógenos²⁵. Los átomos de F altamente electronegativos, deben

promover la mayor transferencia de carga en un aducto y por lo tanto, producir el enlace (metal-ligando) Sn-N más fuerte. Por otra parte, el mayor tamaño de los halógenos más pesados, como es el caso del yodo (I), deberían alargar o prolongar dicho enlace y entonces debilitar los enlaces M-L por impedimento estérico²⁵.

Aunque todavía no han sido reportados cálculos teóricos para el enlace $d\pi - p\pi$ en tetrahalogenuros del grupo IV y sus complejos octaédricos; se ha sugerido que tales enlaces no deben depender en gran parte de los tamaños relativos de los orbitales de traslapamiento²⁵.

La exactitud en la determinación, usando espectroscopía IR o RMN es baja; pero éstas técnicas son capaces de proveer información semicuantitativa sobre la fuerza aceptora de los tetrahalogenuros frente a ligandos donadores de electrones.

Con respecto a la espectroscopía IR de los compuestos de adición, la magnitud de los desplazamientos en las frecuencias de vibración de los mismos, comparada con la espectroscopía de las bases libres o no coordinadas; ha sido ser bastante apreciable, cuando el aceptor involucrado es muy fuerte y será pequeña, si dicho aceptor es muy débil; los desplazamientos serán a mayores o menores frecuencias, dependiendo del tipo de vibración que se trate.

La secuencia en fuerza aceptora, establecida a partir de estos estudios vibracionales es: $\text{SnF}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$ ²⁶. En donde se aprecia que el fluoruro estánico, es un agente aceptor muy fuerte, formará el enlace Sn-N más fuerte y será su aducto bastante estable; a diferencia de los 3 haluros restantes; así mismo el SnI_4 es un aceptor débil, forma un enlace coordinado Sn N menos estable³⁶. Esto también es apoyado, a partir de consideraciones sobre cálculos de contracción del orbital "d" y con respecto al efecto del tamaño, sobre el átomo central¹⁰.

3.7.-Espectroscopía en IR.

3.7.1.-Espectroscopía IR(500-50cm⁻¹) de Halogenuros de Sn(IV)^{9,17,61}.

Aunque la espectroscopía Raman de los haluros de Sn(IV)⁴⁹, ha sido estudiada ampliamente, poco ha sido publicado sobre la espectroscopía en IR; así como limitaciones instrumentales, han originado, que se observe con dificultad la espectroscopía en la región de baja frecuencia. Los haluros SnX₄ (X=Cl, Br, I) poseen simetría Td y por lo tanto, existen únicamente 2 bandas IR activas, denotadas: $\sqrt{3}$ y $\sqrt{4}$, las cuales fueron posibles de observar por la espectroscopía en IR en los 3 casos; dichos espectros fueron registrados en solución de ciclohexano⁶¹.

Halogenuros de Sn(IV).

a) Cloruro estánico SnCl₄.-Las 2 bandas IR activas son encontradas a 407($\sqrt{3}$) y 127($\sqrt{4}$)cm⁻¹. La frecuencia para $\sqrt{3}$ es parcialmente más alta que la reportada a partir de espectroscopía Raman(403cm⁻¹) y la recientemente reportada por espectroscopía IR en solución de benceno: $\sqrt{3}$ (403cm⁻¹)⁹.

La frecuencia $\sqrt{4}$ registrada, es más baja que la obtenida en Raman⁴⁹ (134cm⁻¹); mediciones IR no previas, son aceptadas en esta región.

b) Bromuro estánico SnBr₄.-Las frecuencias fundamentales $\sqrt{3}$ y $\sqrt{4}$ ocurren a 280 y 86cm⁻¹; ambas frecuencias están en concordancia cercana con las observadas en Raman. Existen adicionalmente 3 bandas débiles, estas probablemente sean de combinación⁶¹.

c) Ioduro estánico SnI₄.-El espectro IR del SnI₄ en el estado sólido¹⁷, registró las frecuencias $\sqrt{3}$ y $\sqrt{4}$ a: 219 y 71cm⁻¹, respectivamente, las cuales son parcialmente más altas que las frecuencias Raman: 216 y 63 cm⁻¹.

En las tablas IX y X, son resumidas las principales bandas.

Tabla IX,-Frecuencias vibracionales(IR) de SnX₄ (X=Cl, Br, I)cm⁻¹.

SnX ₄	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	Referencias.
SnCl ₄	403* ; 407	127	9* ; 61
SnBr ₄	280	86	61
SnI ₄	216* ; 219	60* ; 71	17* ; 61

Tabla X.-Frecuencias vibracionales(IR.) $\nu(\text{Sn-X}) \text{ cm}^{-1}$ (49)

Espectro IR.	$\nu(\text{Sn-Cl})$	$\nu(\text{Sn-Br})$
	306; 290; 267; 252	205; 184.

3.7.2.-Desplazamientos en las frecuencias de vibración de los ligandos con átomos de N por la interacción Aceptor-Donador.

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 aceptor-donador; originando desplazamientos de las frecuencias de vibración.⁴⁶ Se demostró, que dependiendo del orbital en el cual, el par de electrones no compartidos se localiza en la molécula libre, un cambio en hibridación puede conducir, tanto a fortalecer ó a debilitar los enlaces de valencia, formados por el nitrógeno. Esto nos permite, a nosotros explicar la elevación de las frecuencias C=N de nitrilos y las frecuencias del anillo de piridina, por la interacción intermolecular; como también la marcada disminución de las frecuencias $\nu\text{N-H}$ de amidas y aminas aromáticas.⁴⁶

En aminas aromáticas, donde la hibridación de los orbitales de N que participan en los enlaces N-H, es cercana a "sp²", las frecuencias de vibración N-H (stretching) de estiramiento, son más altas que las del amoníaco y aminas alifáticas donde la hibridación es "sp³".⁽⁴⁶⁾

En la tabla XI, se presentan los cambios en frecuencias de vibración N-H de 3 moléculas en las cuales el nitrógeno forma 3 enlaces σ , cuando las moléculas aceptoras de electrones son unidas a ellas. Con el objeto de excluir la influencia de los enlaces puente de hidrógeno del tipo NH...H, 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 toma parte en el enlace aceptor-donador (M \leftarrow N), enlaces puente de hidrógeno del tipo NH...H, deben ser ausentes.⁴⁶

Tabla XI.-Variaciones en frecuencia de vibración N-H(stretching) de estiramiento por el enlace aceptor-donador.⁴⁶

Donador	Aceptor	Edo.	Base libre.		Comp.de adición.	
			∫asim.	∫sim.	-Δ∫as.	-Δ∫sim.
CH ₃ NH ₂	SnCl ₄	sol.	3260	3215	165	145
Pr-NH ₂ *	SnCl ₄	sol.	3253	3208	157	134
Anilina	AlCl ₃	sol.	3130	3030	~275	~350

* Pr-NH₂=propil-amina; asim.=asimétrica; sim.=simétrica.

En los tres casos indicados en la tabla XI, se observa que las frecuencias ∫NH son disminuidas, al formarse el enlace aceptor-donador y debilitamiento del enlace N-H de la base libre, al ser coordinada.

Las frecuencias NH de anilina son disminuidas más notablemente, por la interacción ácido-base, que frecuencias de amoníaco y aminas alifáticas. Esto concuerda con el hecho de que el cambio de hibridación de aminas aromáticas está dirigido hacia el debilitamiento de los enlaces N-H; así como además, es esperado que las frecuencias de anilina y aminas alifáticas en complejos similares, difieran unas de otras significativamente menos que las correspondientes a las bases libres. La piridina, es un ejemplo de molécula en la cual el N forma 2 enlaces σ y uno π, cuando dicha base forma enlaces: aceptor-donador en sus aductos, existe un incremento de las frecuencias de vibración del anillo, en las que las longitudes de enlaces C-N-C cambian⁴⁶.

Así en la tabla XII, se presentan los valores de frecuencias para la vibración ∫₁ del anillo de piridina a 992cm⁻¹, como esta amina interacciona con varias moléculas aceptoras de electrones, se dispone un incremento en el desplazamiento, producido por dicha interacción, en la formación del enlace coordinado: Metal-N. Existe correlación, entre el cambio de frecuencia y la masa del aceptor. Al mismo tiempo, la elevación de esta frecuencia se incrementa con un fortalecimiento de las propiedades aceptoras de electrones del ácido de Lewis. Entonces, se puede concluir que la elevación observada en las frecuencias de vibración del anillo, está asociada con el mecanismo de interacción aceptor-donador y es un resultado del fortalecimiento de los enlaces dentro del anillo, el cual es explicado por el cambio de hibridación de los orbitales de N por la interacción intermolecular.⁴⁶

El fortalecimiento de los enlaces del anillo de piridina, está asociado aparentemente no sólo por el incremento del carácter "s" de los orbitales, en cada uno de los enlaces σ del N; sino también por el alargamiento del ángulo de enlace C-N-C. Como el carácter s de los orbitales es incrementado, éste ángulo alcanza 120° , lo que permite un mayor traslapamiento de los orbitales de enlace σ del anillo, en la molécula perturbada; que en la piridina libre, donde $\angle \text{CNC} = 116.7^\circ$ y $\angle \text{s CCC}$, son también diferentes a 120° . (46)

En la siguiente tabla XII, es señalado el aumento de la frecuencia ν_1 del anillo de piridina, al formar el enlace coordinado $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$:

*Tabla XII.-Incremento de la frecuencia ν_1 (anillo) por el enlace A-D

Aceptor.	Donador.	ν_1 (cm^{-1})	$+\Delta \nu_1$
SnCl_4	piridina	1018	26
SnBr_4	piridina	1016	24
SnI_4	piridina	1011	19

*Referencias: 12, 16 y 46.

3.7.3.-Frecuencias Sn-X (X=Cl, Br, I).

La frecuencia Sn-X de estiramiento es sensitiva a la naturaleza de los ligandos donadores en compuestos de fórmula: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$ ó $\text{SnX}_4 \cdot \text{L-L}$.^{20,21,35} Estudios previos establecieron que el enlace Sn-X llega a ser más fuerte conforme el enlace Sn-L sea más débil.

Examinando las frecuencias Sn-X de estiramiento con respecto a la fuerza básica de los ligandos donadores, son obtenidos resultados consistentes con la teoría ácido-base: duro-blando (HASB). (Ver tabla XIII)²¹.

Tabla XIII.

Rango de frecuencias Sn-X de estiramiento en compuestos de adición:

$\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ y $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$

SnX_4	Ligando.	Clasificación.	Rango de absorción. $\nu(\text{Sn-X}) \text{ cm}^{-1}$.	Ref.
SnCl_4	TMEN	Duro.	325-300	21
SnCl_4	bipi.	Borderline.*	333-284	35
SnCl_4	2 pi.	Borderline.*	323	20
SnBr_4	TMEN*	Duro.	230-209	21
SnBr_4	bipi.	Borderline.*	258-218	35
SnBr_4	2 pi.	Borderline.*	247-231	20
SnI_4	2 H.Q.*	Duro.	178-140	21
SnI_4	bipi.	Borderline.*	196-173	35
SnI_4	$2\text{N}(\text{CH}_3)_3^*$	Duro.	158-142	17
SnI_4	2 pi.	Borderline.*	195-185	20

*TMEN=N,N,N',N'-tetrametilendiamina; H.Q.=8-hidroxi-quinolina; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ =trimetil-amina.

*Borderline.-Molécula que contiene un ácido duro(fuerte) y un donador suave(débil).

Examinando el rango de absorción de $\nu(\text{Sn-X})$ de los resultados señalados, se observa que para los complejos de SnCl_4 , las frecuencias Sn-Cl son las más altas donde los ligandos coordinados son duros(fuertes); intermedias con ligandos borderline y las más bajas cuando donadores suaves(débiles)son coordinados. Esto sucede para complejos "cis" y "trans". En los complejos de SnBr_4 , el centro ácido de Sn(IV) es algo más suave que en el SnCl_4 . Para los complejos de SnBr_4 , la tendencia general es que el enlace más fuerte Sn-Br ocurre en la presencia de

bases duras e intermedias. Los complejos de SnI_4 , donde el centro ácido es aún más débil que los dos anteriores, muestra la absorción Sn-I más alta, cuando los ligandos coordinados son intermedios o suaves. Concluyendo: para los compuestos de adición de SnCl_4 , las frecuencias Sn-Cl decrecen en el orden del ligando coordinado: fuerte > intermedio > débil. Para los correspondientes compuestos de adición de SnBr_4 , el orden es: duro > intermedio > suave. Sin embargo, con respecto a los complejos del SnI_4 , con bases fuertes, la secuencia es opuesta a la del SnCl_4 , o sea: fuerte < intermedio < suave²¹.

Además la observación hecha por Ohkaku y Nakamoto²⁰, de que el enlace Sn-X llega a ser fuerte conforme el enlace Sn-L sea más débil, es válida (para propósitos de predicción y asignación de bandas); es decir, las frecuencias Sn-X serán las más altas, cuando el ligando coordinado es el más fuerte en términos de dureza o suavidad que el propio haluro estánico²¹.

3.7.4.- Estabilidad de los Compuestos de Adición.

Un método superficialmente atractivo para estudiar la estabilidad de los compuestos de adición, depende sobre los desplazamientos en las frecuencias de vibraciones IR activas del ligando por la formación del aducto. Dichas mediciones pueden ser hechas rápidamente y esto es aplicable al estado sólido¹⁰. La estabilidad del enlace coordinado resultante en los compuestos de adición de elementos del bloque "p", como lo es el Sn en forma de compuestos tetravalentes: SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con ligandos donadores de electrones, en un medio ambiente particular, es determinado en gran parte por la disponibilidad de electrones a partir del ligando donador (si la molécula no es estéricamente impedida, ya que en caso contrario será inestable dicho compuesto de adición)²⁸.

Así por ejemplo, la posición de la vibración Sn-Cl de estiramiento totalmente simétrica, de los aductos: $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (simetría D_{4h}) ha sido interpretada en términos de la fuerza del enlace metal-ligando⁸.

*

3.8.-Difracción de Rayos "X".

La difracción de rayos "X", es un método analítico que posee 2 aplicaciones fundamentales: (1) La difracción de rayos "X" es - adaptable para aplicaciones cuantitativas, ya que las intensidades (I) de los picos de difracción de un compuesto dado en la muestra analizada, son proporcionales a la fracción del material en la - mezcla y (2) Aplicaciones estructurales.- Proporciona un método exacto y rápido para la identificación de fases cristalinas - presentes en un material.

El isomerismo "cis-trans" en aductos del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot 2(\text{piridina})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), ha sido estudiado por métodos de difracción por rayos X, siendo ambos de isomería "trans". Estudios de rayos X adicionales, determinaron que el aducto: $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{piridina})$, es isomorfo con el aducto: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{piridina})$.¹⁵

El análisis por difracción de rayos "X" para los compuestos de adición: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{piridina})$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{trimetil-amina})$, fué reportado por Laubengayer y Smith⁴; Las principales distancias interplanares obtenidas son señaladas en la tabla XIV.⁴

Tabla XIV.

Principales distancias interplanares.

Aducto	d(A°)		
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{piridina})$	(1) 6.31s	(4) 3.80s	(7) 2.32w
	(2) 5.20m	(5) 3.16s	(8) 1.99w
	(3) 4.15w	(6) 2.56m	(9) 1.85w
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{N}$	(1) 7.00s	(4) 4.34m	(7) 2.16w
	(2) 5.71m	(5) 2.82w	(8) 1.93w
	(3) 4.89s	(6) 2.34w	

Nota: Intensidades de las bandas: s=fuerte, m=media y w=débil.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ =trimetil-amina.

4.-EXPERIMENTAL.

4.1.-Síntesis de los Halogenuros de Estaño(IV):SnX₄(X=C,Br,I).

Para la síntesis de los halogenuros de Sn(IV) fueron utilizados los siguientes reactivos analíticos: estaño metálico(Sn⁰)(May & Baker), ácido clorosulfónico(HSO₃Cl), bromo(Br₂)(E.Merck), iodo(I₂)(E.Merck) y tetracloruro de carbono(CCl₄)(E.Merck) sin purificación adicional.

4.1.1.-Síntesis del Cloruro de Sn(IV):SnCl₄.

La preparación del cloruro estánico fué llevada a cabo, siguiendo la técnica de Schlessinger, G.G.⁶²(la cual se realizó bajo una campana, debido a la gran cantidad de dióxido de azufre(SO₂) gaseoso que se desprende).

Fueron utilizados: un aparato de destilación, 60 ml de HSO₃Cl y 20 g de Sn metálico. El ácido se adiciona al metal e inmediatamente se inicia la reacción y el producto es destilado y recolectado.

El producto sin refinar es fraccionado, separando la porción que destila de 105-115⁰C; se obtiene un líquido amarillento, éste es redestilado varias veces, resultando por consecuencia un líquido incoloro, que es rápidamente guardado en ampollitas cerradas, debido a su alta naturaleza higroscópica al reaccionar con la humedad del aire.

El p.eb. observado fué de 113-114⁰C; siendo un líquido fumante y caústico, soluble en agua fría con descomposición y en los solventes orgánicos: benceno, tetracloruro de carbono, bisulfuro de carbono y acetona.

4.1.2.-Síntesis del Bromuro de Sn(IV):SnBr₄.

La síntesis del bromuro estánico fué llevada a cabo, de acuerdo con la técnica de Schlessinger, G.G.⁶²(usando un aparato equipado con un condensador de enfriamiento por aire, para evitar la menor humedad posible). Fueron empleados 20g de estaño metálico depositados en un matraz, al cual se adicionó 54 ml de Br₂. Al término de la adición, se reflujo la mezcla de reacción, eliminando el exceso de bromo. El producto residual casi incoloro al finalizar el reflujo, es destilado, siendo éste recolectado de 200-205⁰C; además de ser redestilado.

El resultado de esta reacción es un sólido blanco cristalino, de p.f. 33°C ; p.eb. 202°C ; depositado en ampolletas cerradas, dada su naturaleza higroscópica. Se descompone en agua, es soluble en los disolventes orgánicos: etanol, benceno, tetracloruro de carbono y acetona. El p.f. fué determinado en un aparato Fisher-Jones.

4.1.3. Síntesis del Ioduro de Sn(IV): SnI_4 .

El ioduro estánico fué preparado, utilizando la técnica original de Moeller y Edwards⁶³.

A 12g de estaño metálico y 40 g de I_2 se colocan en un matraz de reacción, se les adiciona 75 ml de CCl_4 anhidro como disolvente; dicha mezcla fué reflujaada, hasta la total desaparición de la coloración del iodo en el seno de la reacción y la aparición de un color naranja-rojizo, originado por el producto final. Dicha solución caliente es filtrada para eliminar el exceso de estaño que no reaccionó. El residuo del filtrado es lavado con CCl_4 caliente y el producto final es obtenido en un baño de hielo. Posteriormente es recristalizado en el mencionado disolvente.

El compuesto: ioduro estánico SnI_4 es un sólido naranja-rojizo, cristalino, con p.f. = 143°C (experimental) determinado en un aparato Fisher-Jones y p.f. = 143.5°C (teórico); sublima a aproximadamente 180°C ; estable al medio ambiente y soluble en los disolventes: etanol, benceno, CS_2 y CCl_4 .

Además fué caracterizado por análisis de difracción de rayos "X", sus principales distancias interplanares obtenidas $d(\text{Å}^{\circ})$ al igual que las intensidades relativas (I/I_0) se compararon con las reportadas; los resultados establecieron que los datos experimentales concuerdan correctamente con los del patrón original.

El difractograma de rayos X, fué registrado en un aparato Phillips PW-1360.

*

4.2.-Síntesis de los Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con Piridinas Monosustituídas: 2-Metil-, 3-Metil-, 4-Metil-Piridinas.

Para la síntesis de los 9 aductos, se utilizaron los siguientes reactivos analíticos. 2-, 3-, 4-metil-piridinas (Fluka, A.G); CCl_4 anhidro (E. Merck); benceno anhidro (Baker), sin purificación adicional; cloruro, bromuro e ioduro estánicos, sintetizados previamente.

4.2.1.-Síntesis de los Aductos de SnCl_4 con Piridinas Monosubs.

A 2 moles de la piridina monosustituída disueltos en CCl_4 anhidro, se le adicionó 1 mol del cloruro de Sn(IV) disuelto también en el mencionado disolvente, con calentamiento y agitación; resultando en todos los casos precipitados; éstos son filtrados al vacío y lavados con CCl_4 . Los 3 sólidos obtenidos, son posteriormente secados en un desecador al vacío conteniendo CaCl_2 .

Todas las operaciones se verificaron en una caja de atmósfera inerte con corriente de N_2 seco (condiciones anhidras); por ser susceptibles a la humedad, tanto el cloruro estánico como los compuestos de adición sintetizados.

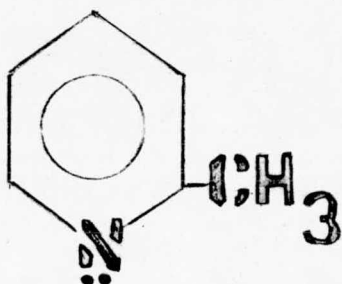
4.2.2.-Síntesis de los Aductos de SnBr_4 con Piridinas Monosubs.

Los 3 complejos fueron sintetizados por la reacción de SnBr_4 en benceno anhidro (1 mol.) con una solución de la piridina monosustituída (2 moles) en el mismo disolvente. Los precipitados obtenidos a partir de esta reacción, se filtraron y lavaron con el disolvente mencionado y secados más tarde en un desecador al vacío. Todas las operaciones fueron desarrolladas en una caja de atmósfera inerte con corriente de N_2 seco.

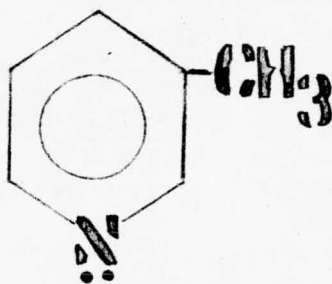
4.2.3.-Síntesis de los Aductos de SnI_4 con Piridinas Monosubs.

Los aductos, son preparados mezclando en cantidades estequiométricas: ioduro estánico (1 mol) y piridina monosustituída (2 moles) en benceno anhidro como disolvente; con calentamiento y agitación; los 3 precipitados resultantes, son filtrados y lavados con dicho disolvente y secados en un desecador al vacío; obteniéndose finalmente 3 sólidos cafés. Las 3 síntesis se llevaron a efecto en condiciones ambientales.

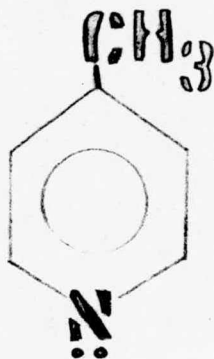
PIRIDINAS MONOSUBSTITUIDAS



2-METIL PIRIDINA
(2-Picolina)



3-METIL PIRIDINA.
(3-Picolina*)



4-METIL PIRIDINA
(4-Picolina)

4.3.-Síntesis de los Compuestos de Adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con Isoquinolina y Quinolinas monosustituídas: 6-Metil-, 8-Metil-Quinolinas y Benzo(h)Quinolina.

Los reactivos analíticos utilizados en la síntesis de los 12 aductos, son los siguientes: isoquinolina (Eastman); 6-metil- y 8-metil-quinolinas (BDH); benzo(h)quinolina y tetracloruro de carbono anhidro CCl_4 (E. merck), sin purificación subsecuente. Cloruro, bromuro y yoduro estánicos, anteriormente sintetizados.

4.3.1.-Síntesis de los Aductos de SnCl_4 con Isoquinolina y Quinolinas Monosustituídas.

Los 4 aductos fueron sintetizados mezclando en cantidades estequiométricas, cuidadosamente pesadas y medidas de isoquinolina, quinolinas monosustituídas y cloruro de $\text{Sn}(\text{IV})$ en CCl_4 como disolvente, con calentamiento y agitación. Los precipitados obtenidos son filtrados y lavados con el disolvente en que fueron preparados; posteriormente son secados en un desecador al vacío, conteniendo CaCl_2 . Las síntesis se verificaron en caja de atmósfera inerte con corriente de N_2 seco.

4.3.2.-Síntesis de los Aductos de SnBr_4 con Isoquinolina y Quinolinas Monosustituídas.

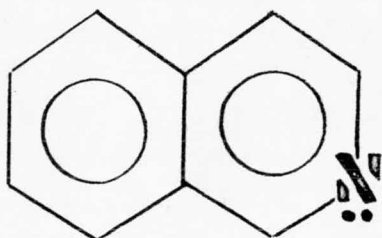
Los compuestos de adición, fueron sintetizados por el mismo procedimiento indicado para el SnCl_4 , y sus 4 compuestos de adición; excepto que el disolvente empleado en esta ocasión fué benceno anhidro.

4.3.3.-Síntesis de los Aductos de SnI_4 con Isoquinolina y Quinolinas Monosustituídas.

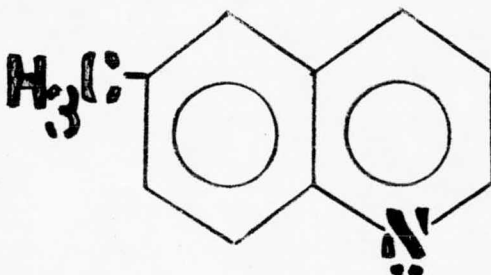
Los compuestos de adición, se obtuvieron mezclando en cantidades estequiométricas el ácido y las bases de Lewis, en benceno anhidro; con calentamiento y agitación; los precipitados resultantes, se filtraron y lavaron con el mencionado disolvente y posteriormente secados en un desecador al vacío. En las 4 reacciones, se trabajó en condiciones ambientales.

ISOQUINOLINA Y QUINOLINAS MONOSUBSTITUIDAS

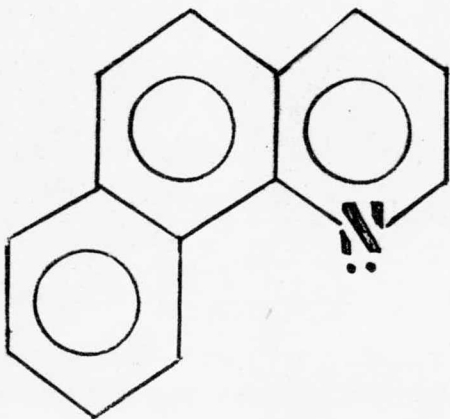
ISOQUINOLINA.



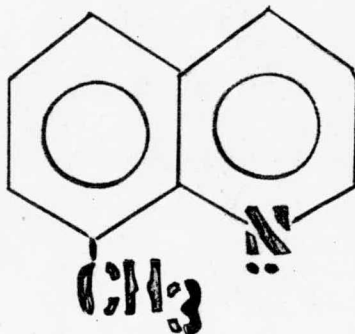
6-METIL QUINOLINA.



BENZO(h)QUINOLINA.



8-METIL QUINOLINA.



4.4.-Síntesis de los Compuestos de Adición de SnX₄ (X=Cl, Br, I) con Piperazinas: Piperazina, N-Metil-Piperazina y N,N'-Dimetil-Piperazina.

En la síntesis de los compuestos de adición, se emplearon los reactivos analíticos: piperazina y N-metil piperazina (Fluka, A.G.); N,N'-dimetil piperazina (Aldrich); CCl₄ anhidro (E. Merck); benceno anhidro (Baker), sin purificación adicional; haluros de Sn(IV) - sintetizados.

4.4.1.-Síntesis de los Aductos de SnCl₄ con Piperazinas:

Cantidades equimoleculares de SnCl₄ y piperazinas en CCl₄ anhidro como disolvente, con calentamiento y agitación; los precipitados resultantes de la reacción, se filtraron y lavaron con el disolvente mencionado; posteriormente secados en un desecador al vacío. Las síntesis de los 3 aductos, se verificaron en una caja de - atmósfera inerte, con corriente de N₂ seco.

4.4.2.-Síntesis de los Aductos de SnBr₄ con Piperazinas:

Técnica experimental similar a la anterior; exceptuando el disolvente, ya que se trabajó con benceno anhidro.

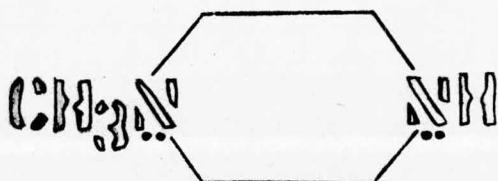
4.4.3.-Síntesis de los Aductos de SnI₄ con Piperazinas:

Los 3 compuestos de adición, se obtuvieron de la misma manera que los del bromuro de Sn(IV); excepto que, en este caso no se emplearon condiciones anhidras. En virtud de la estabilidad de los aductos resultantes, al contacto con la humedad del aire.

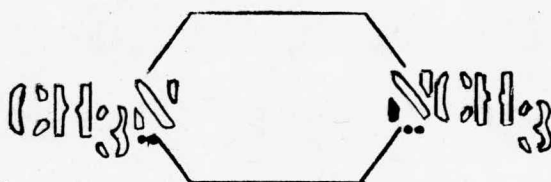
PIPERAZINAS SUSTITUIDAS



PIPERAZINA.



N-METIL PIPERAZINA.



N,N'-DIMETIL PIPERAZINA.

4.5.-Determinaciones Analíticas.

(1) Puntos de Fusión.-p.f.(°C).-Fueron registrados en un aparato Fisher-Jones.

(2) Pruebas de Solubilidad.-Se efectuaron en los disolventes no polares: cloroformo, hexano, CCl_4 , CS_2 y benceno; en disolventes polares: éter, acetona, etanol, acetato de etilo y agua; en ácidos diluidos: HNO_3 , H_2SO_4 y HCl .

Nota.-Todos los compuestos de adición, fueron analizados por cromatografía en capa fina, para determinar su pureza; usando como eluyentes: benceno-acetato de etilo (7:3) y etanol-benceno (7:3).

(3) Análisis Elemental.-Para establecer la composición estequiométrica de cada compuesto de adición obtenido, fueron analizados por sus contenidos (%) de nitrógeno y halógenos (Cl, Br, I). El nitrógeno fué cuantificado por el método de micro-Kjeldhal⁶⁴ y los halógenos determinados volumétricamente por los métodos de Mohr (Cloruro) y Voldhard's. (bromuro y ioduro)⁶⁴.

(4) Espectroscopía IR.

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 en suspensión de nujol, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 521.

(5) Difracción de Rayos "X".

Los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X, para los 30 compuestos de adición, fueron registrados en un aparato - Phillips PW-1360.

5.1.-Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con Piridinas Monosustituidas.

5.1.1.-Constantes físicas.-color, punto de fusión($^{\circ}\text{C}$), solubilidades, análisis elemental: % de nitrógeno(N_2)⁽⁶⁴⁾ y halógenos($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁶⁴ y probables relaciones estequiométricas en base a los resultados. Los resultados obtenidos de estas determinaciones, son informados en la tabla # I.

5.1.2.-Espectroscopia IR(4000-400 cm^{-1}).-La asignación de las principales bandas de los ligandos donadores: 2-metil-piridina, 3-metil-piridina y 4-metil-piridinas⁴⁸; así como las observadas en los correspondientes compuestos de adición, son señaladas en las tablas # II, III y IV.

5.1.3.-Difracción de rayos "X".-Las 4 principales distancias interplanares $d(\text{A}^{\circ})$ e intensidades relativas I/I_0 de los 9 - compuestos de adición sintetizados, son resumidas en la tabla # V.

5.-RESULTADOS.

Tabla # I.-Ctes.físicas,datos analíticos y relación estequiométrica de los aductos de SnX_4 (X=Cl,Br,I) con piridinas monosustituidas.

Aducto. (A:D)	color.	p.f.(°C)	R.E. (A:D)	A N A L I		S I S %	
				TEORICO. N ₂	Halógeno	EXPERIMENTAL. N ₂	Halógeno.
$\text{SnCl}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	sólido blanco.	276-277°(d)	1;2	6.26	31.78	5.88	31.20
$\text{SnBr}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	sólido amarillo claro.	167-168°(d)	1:2	4.48	51.17	4.26	51.14
$\text{SnI}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	sólido café-rojizo.	123-125°	1:2	3.44	62.47	2.43	61.28
$\text{SnCl}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	sólido blanco.	292-293°(d)	1:2	6.26	31.78	5.87	30.85
$\text{SnBr}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	sólido crema.	173-174°(d)	1:2	4.48	51.17	4.17	52.10
$\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	sólido café-oscuro.	140-141°	---	---	---	---	---
$\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	sólido blanco.	296-297°(d)	1:2	6.26	31.78	5.88	31.67
$\text{SnBr}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	sólido crema.	177-178°(d)	1:2	4.48	51.17	4.22	50.60
$\text{SnI}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	sólido café-rojizo.	95-97°	1:2	3.44	62.47	2.39	61.55

*Solubilidades: Los aductos son parcialmente solubles en H₂O y la mayoría lo son también en los solventes polares: acetona y etanol (excepto los aductos de SnI_4 los cuales son solubles en dichos solventes.)

*Nota:

2-M.Py.=2-metil-piridina(2-picolina); 3-M.Py.=3-metil-piridina(3-picolina)

4-M.Py.=4-metil-piridina(4-picolina); d=descompone.; R.E.=relación estequiométrica.

A.=aceptor; D.=donador.

5.1.2.
Espectroscopia IR.

Tabla II.-Principales frecuencias vibracionales en los compuestos de adición de SnX_4
(X=Cl, Br, I) con 2-metil-piridina(α -picolina) cm^{-1} .

Mode	$\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	2-Me.Py	$\text{SnCl}_4 \cdot (2\text{-Me.Py})_2$	$\text{SnBr}_4 \cdot (2\text{-Me.Py})_2$	$\text{SnI}_4 \cdot (2\text{-Me.Py})_2$
7b	$\sqrt{(\text{CH})}$	3046(ms)	3070(ms)	3065(ms)	3054(ms)
8a	$\sqrt{(\text{CC})}$	1590(vs)	1630(ms), 1620(vs)	1640(ms), 1620(vs)	1640(ms), 1625(ms)
8b	$\sqrt{(\text{CC})}$	1565(vs)	-----	-----	-----
19a	$\sqrt{(\text{CC}, \text{CN})}$	1475(vs)	1530(s)	1540(s)	1540(s)
19b	$\sqrt{(\text{CC}, \text{CN})}$	1440(vs)	1465(s)	1475(s)	1480(m)
14	$\sqrt{(\text{CC}, \text{CN})}$	1376(m)	1425(m), 1385(s) 1280(s), 1235(s)	1430(m), 1395(s) 1280(m), 1238(m)	1400(m), 1310(w) 1270(m)
9a	$\beta(\text{CH})$	1143(s)	1162(ms)	1168(m)	1158(s)
18a	$\beta(\text{CH})$	1047(s)	1035(s)	1038(m)	1032(s)
1	Anillo.	994(s)	1015(s), 985(m) 905(w), 838(s)	1015(m), 1022(w) 988(m), 906(m), 840(s)	975(w), 898(m) 838(s)
10b	$\gamma(\text{CH})$	751(vs)	745(vs)	752(vs)	740(vs)
4	$\phi(\text{CC})$	729(s)	700(vw)	704(vw)	695(vw)
11	$\phi(\text{CC})$	470(s)	465(m)	470(s)	460(w)

Notas: $\sqrt{4}$ y $\sqrt{11}$ =vibraciones de deformación del anillo.
Intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; ms=media fuerte; s=fuerte; m=media; w=débil; vw=muy débil.

5.1.2.
ESPECTROSCOPIA INFRAROJO.

Tabla # III.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX₄
(X=Cl, Br, I) con 3-metil piridina (p-picolina).

Mode	ν (cm ⁻¹)	3-Me.Py	SnCl ₄ .(3-Me.Py) ₂	SnBr ₄ .(3-Me.Py) ₂	SnI ₄ .(3-Me.Py) ₂
7b	ν (CH)	3030(s)	3035(ms)	3030(ms)	-----
8a	ν (CC)	1594(s)	1625(m); 1610(s)	1630(m); 1615(s)	1625(m); 1600(w)
8b	ν (CC)	1575(ms)	1580(m); 1545(m)	1580(m); 1555(m)	1540(s)
19a	ν (CC, CN)	1477(vs)	1485(vs)	1490(vs)	1465(s)
19b	ν (CC, CN)	1414(vs)	1425(m)	1430(m)	-----
14	ν (CC, CN)	1340(m)	1390(s), 1300(vw) 1250(m)	1398(s), 1305(vw) 1250(m)	1385(vw), 1335(w) 1310(w), 1245(m)
9a	β (CH)	1190(s)	1185(vs), 1165(vw) 1124(vs)	1188(vs), 1164(vw) 1125(vs)	1178(vw)
18a	β (CH)	1041(s)	1098(s), 1065(vs)	1096(s), 1062(vs)	1110(w)
1	Anillo.	1025(s)	1045(w), 992(w) 904(m)	1045(w), 990(vw) 940(vw), 904(w)	1044(vw), 1028(vw) 925(vw)
10b	γ (CH)	788(vs)	792(vs)	792(vs)	775(vs)
4	ϕ (CC)	708(vs)	710(vw), 688(vs) 658(vs)	710(vw), 690(vs) 665(s)	670(s)
11	ϕ (CC)	457(m)	460(w)	460(w)	465(vw)

*Nota:

Intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; s=fuerte; m=media; w=débil; vw=muy débil.

Tabla # IV.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4
(X=Cl, Br, I) con 4-metil-piridina(γ -picolina) cm^{-1} .

mode	$\int(\text{cm}^{-1})$	4-Me.Py	$\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-Me.Py})_2$	$\text{SnBr}_4 \cdot (4\text{-Me.Py})_2$	$\text{SnI}_4 \cdot (4\text{-Me.Py})_2$
7b	$\int(\text{CH})$	3010(s)	3050(ms)	3045(ms)	3040(ms)
8a	$\int(\text{CC})$	1604(vs)	1625(vs)	1625(vs)	1640(s), 1600(m)
8b	$\int(\text{CC})$	1566(s)	-----	-----	-----
19a	$\int(\text{CC}, \text{CN})$	1495(s)	1500(m)	1505(s)	1510(s)
19b	$\int(\text{CC}, \text{CN})$	1417(vs)	1435(s)	1435(vs)	1430(w)
14	$\int(\text{CC}, \text{CN})$	1365(m)	1380(m), 1330(sh, w) 1310(m), 1230(m).	1380(m), 1306(w) 1230(m)	1360(m), 1310(w) 1240(m)
9a	$\beta(\text{CH})$	1220(s)	1212(s)	1212(vs)	1195(m)
18a	$\beta(\text{CH})$	1070(m)	1062(s)	1062(s)	-----
1	Amillo.	994(s)	1030(s), 985(w), 862(vw)	1025(s), 984(vw) 862(w)	1035(m), 865(w)
10b	$\gamma(\text{CH})$	799(vs)	815(vs), 795(vw)	814(vs), 795(vw)	785(ms)
4	$\phi(\text{CC})$	728(s)	711(m), 690(vw) 664(vw)	712(s), 685(m), 665(vw)	700(w)
11	$\phi(\text{CC})$	490(s)	518(w), 492(vs), 485(w)	520(m), 492(vs), 485(w)	520(w), 475(m)

Nota.-Intensidades de las bandas:vs=muy fuerte;s=fuerte;ms=media fuerte;m=media;w=débil;
vw=muy débil;sh=corta o breve.

5.1.3
Difracción de rayos "X"

Tabla V.-Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridinas monosustituidas.

Aducto (A:D)	d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀
$\text{SnCl}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	6.37	100	6.19	73.41	7.76	65.82	7.49	63.29
$\text{SnBr}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	7.75	100	3.01	74.45	5.46	70.65	8.33	68.47
$\text{SnI}_4 \cdot (2\text{-M.Py})_2$	8.58	100	2.89	71.98	4.32	53.87	7.89	42.67
$\text{SnCl}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	6.75	100	6.55	76.74	6.15	39.53	3.91	37.98
$\text{SnBr}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	6.91	100	2.83	71.53	6.02	71.53	8.49	62.04
$\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$	4.22	100	3.67	41.12	3.19	40.32	3.58	36.06
$\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	5.03	100	6.46	89.50	8.04	80.54	5.27	69.75
$\text{SnBr}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	8.41	100	5.21	91.52	5.33	74.01	4.03	70.05
$\text{SnI}_4 \cdot (4\text{-M.Py})_2$	4.22	100	7.24	29.33	3.65	28.00	3.20	25.33

Nota: 2-M.Py=2-metil-piridina(2-picolina); 3-M.Py=3-metil-piridina(3-picolina);
4-M.Py=4-metil-piridina(4-picolina).

5.2.-Compuestos de adición de SnX₄ (X=Cl, Br, I) con isoquinolina y quinolinas monosustituídas.

5.2.1.-Constantes físicas y análisis elemental.

Las constantes físicas determinadas: color, punto de fusión y solubilidad; así mismo el análisis químico de nitrógeno y halógenos y la probable relación estequiométrica (aceptor: donador) para cada uno de los compuestos de adición, se encuentran reportados en la tabla # VI.

5.2.2.-Espectroscopía IR. (4000-400cm⁻¹).

Principales bandas de absorción de las bases heterocíclicas: isoquinolina^{36,51}, 6-metil-quinolina^{51,52,53}, 8-metil-quinolina^{51,52,53}; y benzo(h)quinolina^{52,53,55} y de sus correspondientes-compuestos de adición; son informadas en las tablas #: VII, VIII, IX y X.

5.2.3.-Difracción de rayos "X".

La notificación de las 4 principales distancias interplanares e intensidades relativas de los 12 aductos analizados, es señalada en la tabla # XI.

Tabla VI.-Ctes. físicas, datos analíticos y relación estequiométrica de los aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas.

Aducto. (A:D)	color.	p.f. (°C).	R.E. (A:D)	ANÁLISIS %			
				TEORICO.		EXPERIMENTAL.	
				N ₂	Halógeno.	N ₂	halógeno.
$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$	sólido crema.	224-225°(d)	1:2	5.39	27.36	5.06	26.94
$\text{SnBr}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$	sólido amarillo.	190-191°(d)	1:2	4.01	45.88	3.94	45.80
$\text{SnI}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$	sólido café-oscuro.	155-156°(d)	1:2	3.16	57.38	2.80	56.58
$\text{SnCl}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	sólido crema.	238-239°(d)	1:2	5.11	25.96	4.81	25.53
$\text{SnBr}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	sólido amarillo.	184-185°(d)	1:2	3.86	44.10	3.56	44.21
$\text{SnI}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	sólido negro.	166-167°(d)	1:2	3.06	55.62	2.65	54.40
$\text{SnCl}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	sólido beige.	235-236°(d)	1:2	5.11	25.96	4.65	25.05
$\text{SnBr}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	sólido amarillo.	179-180°(d)	1:2	3.86	44.10	3.42	43.66
$\text{SnI}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	sólido negro.	169-170°(d)	1:2	3.06	55.62	2.99	54.88
$\text{SnCl}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	sólido amarillo seco	245-246°(d)	1:2	4.52	22.94	3.73	21.67
$\text{SnBr}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	sólido amarillo.	208-209°(d)	1:2	2.26	40.11	2.91	39.42
$\text{SnI}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	sólido café-oscuro.	171-172°(d)	1:2	2.84	51.55	1.61	50.56

*Nota:

IsoQ.=isoquinolina; 6-M.Q.=6-metil-quinolina; 8-M.Q.=8-metil-quinolina; B(h)Q.=benzo(h)quinolina
 Solubilidad.-La mayoría de los aductos son parcialmente solubles en agua, etanol y acetona.
 d=descompone; R.E.=relación estequiométrica; A=aceptor y D=donador.

Tabla VII.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con isoquinolina (IsoQ). cm^{-1} .

Mode	ν (cm^{-1})	IsoQ.	$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$	$\text{SnBr}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$	$\text{SnI}_4 \cdot (\text{IsoQ})_2$
	ν (CH)st.	3050(s)	3040(ms)	3040(s)	3040(s)
8b	ν anillo.	1635(vs)	-----	-----	-----
8b	ν anillo.	1605(s)	1640(ms)	1645(vs)	1640(vs)
8a	ν anillo.	1595(ms)	1625(vs)	1615(vs)	1610(s)
19a	ν anillo.	1510(s)	1595(ms); 1545(m)	1590(m); 1550(s)	1580(m); 1540(m)
19b	ν anillo.	1470(s); 1440(s) *1387(vs)	1490(ms); 1450(w) *1435(m), *1375(s)	1495(s); 1465(vw) *1410(m), 1400(vs)* *1380(vs), 1370(vw)*	1485(m); 1450(vw); *1395(vs), 1375(s).
3	ν CH bend,	1275(s); 1255(ms) *1220(ms)	1280(s); 1252(w); *1232(vw), 1220(m)*	1285(m) y 1270(ms); 1248(m); *1215(w).	1266(ms); ----- *1230(vw)
9b	ν CH as.	1180(w); 1145(ms)	1178(m); *1155(mw), *1138(w) y 1110(w)*	1196(m); *1160(vw), *1147(m), *1132(w)	1204(m); *1162(mw) *1150(m), *1135(vw)
1	Anillo.	1036(m)	1047(vs)	1040(s)	1028(m)
5	ν CH as.	975(w); *945(s)	990(vw) y 970(vw); *962(s) y *940(w).	990(vw) y 972(m); *955(w) y 940(m)*.	-----; *965(mw) y *946(vw).
10a	δ CH(Q _c)	865(s, br); 830(s)	874(ms); 825(vs)	864(s); 834(vs)	885(m); 848(w)
11	δ CH(Q _c)	805(s)	802(w)	812(vs)	-----
11	δ CH(Q _H)	780(m)	770(vw)	798(s), 762(m)	794(vs); 762(ms)
10b	δ CH(Q _H)	746(vs)	755(vs)	752(vs)	722(m)

Notas: 8b, 8a, 19a y 19b=vibraciones de estiramiento del anillo.; 3, 9b, 5, 10a, 11 y 10b=vibraciones CH de deformación, en el plano y fuera del plano; Q_c=anillo carbocíclico; Q_H=anillo heterocíclico. bend.=doblamiento; Intensidades de las bandas: ms=muy fuerte; s=fuerte; m=media; mw=media débil; vw=muy débil; br=ancha.

Tabla VIII.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4
(X=Cl, Br, I) con 6-metil-quinolina(6-Me.Q) cm^{-1} .

Mode	$\int(\text{cm}^{-1})$	6-Me.Q.	$\text{SnCl}_4 \cdot (6\text{-Me.Q})_2$	$\text{SnBr}_4 \cdot (6\text{-Me.Q})_2$	$\text{SnI}_4 \cdot (6\text{-Me.Q})_2$
	$\int(\text{CH})\text{st.}$	2910(m)	2890(ms)	2890(ms)	-----
8b	\int anillo	1625(m); 1600(ms)	1640(m); 1615(ms)	1640(s); 1615(s)	1640(m); 1610(m)
8a	\sqrt anillo	1575(ms)	1595(vs)	1590(vs)	1590(vs)
19a	\int anillo	1502(s)	1550(s)	1555(vs)	1555(vs)
19b	\int anillo	1460(m, br); 1425(m); *1370(ms)	1490(s); 1435(m); *1380(vs)	1490(s); 1430(m) *1400(w) y 1380(vs)*	1490(ms); 1435(m); *1400(m) y *1380(vs)
3	\int CH ben.	1325(m)	1305(ms)	1308(s)	1300(s)
9b	\int CH ben.	1140(w); 1175(w)	1152(m); 1175(mw)	1155(ms); 1176(mw)	1154(w); 1170(w)
15	\sqrt CH ben.	1120(ms)	1127(w)	1129(w)	1125(w)
1	δ anillo	1035(m)	1050(m)	1052(m)	1045(w); 1035(mw)
5	δ CH as.	980(w)	985(mw)	985(w)	978(m)
10a	δ CH sim.	890(ms)	887(s)	888(s)	885(w)
10a	δ CH(u C)	874(ms)	862(mw)	860(w)	856(m)
11	δ CH(Qc)	830(vs, br)	836(s), 824(vs)	837(s), 824(vs)	822(vs)
11	δ CH(QH)	794(s, br)	798(m)	806(m), 800(s)	784(m)
10b	δ CH(QH)	765(ms, br)	768(w), 748(ms)	770(ms), 750(ms)	745(m)

Notas: 8b, 8a, 19a y 19b = vibraciones de estiramiento del anillo; \int : 3, 9b, 15, 5, 10a, 11, 10b = vibraciones CH de deformación en el plano y fuera del plano; \sqrt : vibración de deformación del anillo.
bend. = doblamiento.

Intensidades de las bandas: vs = muy fuerte; s = fuerte; ms = media fuerte; m = media; mw = media débil; w = débil; br. = ancha; Qc = anillo carbocíclico; QH = anillo heterocíclico.

Tabla IX.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4
(X=Cl, Br, I) con 8-metil-quinolina(8-Me.Q) cm^{-1} .

Mode.	(cm^{-1})	8-Me.Q.	$\text{SnCl}_4 \cdot (8\text{-Me.Q})_2$	$\text{SnBr}_4 \cdot (8\text{-Me.Q})_2$	$\text{SnI}_4 \cdot (8\text{-Me.Q})_2$
	(CH)st.	3010(s)	3050(vs)	3050(s)	3100(s)
8b	anillo	1620(m); *1596(s)	-----; 1635(vs)*	-----; 1630(vs)*	-----; 1630(s)*
8a	anillo	1580(ms)	1600(vs)	1590(vs)	1590(s)
19a	anillo	1500(vs)	1565(vs)	1560(vs)	1560(vs)
19b	anillo	1470(ms); 1430(ms); 1380(s); *1362(s)	1475(w); 1445(m); 1425(ms); 1400(ms)* 1380(vs)*	1470(m); 1435(s); 1415(vs); 1375(ms)* y 1380(vs)*	1475(w); 1435(m); 1415(s); *1380(ms) y 1350(vw)*
3	CH ben.	1308(s); 1235(w)	1290(vs); 1264(m)	1285(s); 1258(ms)	1286(m); 1260(m)
9b	CH ben.	1155(m)	1172(ms)	1168(m)	1166(mw)
15	CH ben.	1127(m)	1144(ms)	1142(s)	1145(w)
1	Anillo.	1025(m)	1040(m)	1035(m)	-----
5	CH ben.	975(m)	980(w)	980(mw); 970(mw)	978(w)
10a	CH sim.	865(ms)	862(m)	865(w), 848(ms)	855(w)
11	CH(Qc)	815(vs)	828(vs)	830(m)	815(vs)
11	CH(QH)	788(vs)	798(m)	794(vs)	-----
10b	CH(QH)	755(s)	768(vs)	765(vs)	764(s)

Notas: st.-vibración de estiramiento; ben.-vibración de doblamiento (deformación en el plano)
Intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; ms=media fuerte; s=fuerte; m=media; mw=media débil; w=débil.

Tabla X.-Principales frecuencias vibracionales(cm^{-1}) de los compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con benzo(h)quinolina(B.h.Q).

Mode	$\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$	B.(h)Q.	$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{B.h.Q})$	$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{B.h.Q})$	$\text{SnI}_4 \cdot 2(\text{B.h.Q})$
	$\sqrt{(\text{CH}) \text{ str.}}$	3000(m)	3075(s)	3025(s)	3025(s)
8b	$\sqrt{\text{anillo}}$	1613(m)	1630(s)	1630(s)	1632(m)
8a	$\sqrt{\text{anillo}}$	*1585(s); 1562(m)	*1618(vs); 1570(m)	*1610(vs); 1550(s)	*1610(s); *1600(vs); 1555(s)
19a	$\sqrt{\text{anillo}}$	1489(ms); 1505(s)*	1486(m); 1520(s)*	1470(s); 1510(vs)*	1470(ms); 1510(s)*
19b	$\sqrt{\text{anillo}}$	1442(s); 1395(s)*	1452(s); 1425(w)* 1390(s)*	1440(s); 1410(w)* 1380(s)*	1440(s); 1380(ms)*
3	$\sqrt{\text{CH ben.}}$	1325(ms)	1328(m), 1308(w)	1330(m), 1316(mw) 1300(m)	1340(mw), 1330(m), 1320(mw), 1298(ms)
3	$\sqrt{\text{CH ben.}}$	1216(mw); 1200(mw)	1215(m)	1225(mw); 1210(m)	1227(m); 1208(ms)
9b	$\delta \text{ CH ben.}$	1150(m)	1175(vw); 1150(m)	1170(w), 1145(m)	1160(w), 1140(mw)
15	$\delta \text{ CH ben.}$	1125(m), 1090(ms)	1095(w), 1065(w)	1095(w), 1065(w)	1092(w), 1064(w)
5	$\sqrt{\text{CH ben.}}$	964(m)	-----	975(w)	963(w)
10a	$\delta \text{ CH(Qc)}$	878(ms); 830(vs)*	875(m); 842(vs)* *828(vs)	876(m); *842(vs), *833(vs)	876(m); *837(m), *823(vs)
11	$\delta \text{ CH(Qc)}$	805(vs)	-----	-----	-----
11	$\delta \text{ CH(QH)}$	785(m)	-----	-----	-----
10b	$\delta \text{ CH(QH)}$	743(vs); 716(vs) 703(m)	745(vs); 715(w) 705(vs)	750(vs); 708(vs); 685(w)	744(vs); 715(w); 704(vs)

Notas: str.= vibración de estiramiento; ben.= vibración de doblamiento; qc=anillo carbocíclico.
 QH=anillo heterocíclico; 8b, 8a, 19a y 19b= vibraciones de estiramiento del anillo.
 $\sqrt{3}, \sqrt{9b}, \sqrt{5}, \sqrt{5}, \sqrt{10a}, \sqrt{11}$ y $\sqrt{10b}$ =vibraciones CH de deformación dentro y fuera del plano.

5.2.3.

Difracción de rayos "X".

Tabla XI.--Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de SnX_4 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas.

Aducto (A:D)	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀
$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{Isoq})_2$	6.51	100	7.31	49.10	6.75	47.30	4.62	46.70
$\text{SnBr}_4 \cdot (\text{Isoq})_2$	3.39	100	3.20	98.07	6.70	89.42	3.46	76.92
$\text{SnI}_4 \cdot (\text{Isoq})_2$	3.28	100	9.30	88.66	4.52	60.66	3.51	60.00
$\text{SnCl}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	15.50	100	6.60	74.35	5.24	59.82	6.28	58.11
$\text{SnBr}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	6.50	100	8.18	77.47	3.13	73.62	2.85	70.87
$\text{SnI}_4 \cdot (6\text{-M.Q})_2$	9.01	100	3.54	81.72	8.26	67.20	6.70	52.15
$\text{SnCl}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	6.06	100	6.37	81.81	6.55	81.81	8.84	77.27
$\text{SnBr}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	6.36	100	8.33	69.47	9.81	65.26	3.06	63.68
$\text{SnI}_4 \cdot (8\text{-M.Q})_2$	9.30	100	3.41	73.09	6.70	71.92	7.30	43.85
$\text{SnCl}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	6.10	100	7.25	93.75	6.91	64.58	3.69	56.25
$\text{SnBr}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	3.18	100	6.18	92.39	7.36	91.30	3.24	82.60
$\text{SnI}_4 \cdot [\text{B(h)Q}]_2$	3.06	100	12.26	76.47	9.11	75.00	6.23	65.68

Nota: Isoq.=isoquinolina; 6-M.Q.=6-metil-quinolina; 8-M.Q.=8-metil-quinolina; B.(h).Q.=benzo(h)-quinolina.
A=aceptor; D=donador.

5.3.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazinas.

5.3.1.-Constantes físicas y análisis elemental.

La información obtenida del análisis sobre las constantes físicas (color, punto de fusión y solubilidad) y del análisis elemental (% de nitrógeno y halógenos) se encuentra publicada en la - tabla XII.

5.3.2.-Espectroscopia IR.-fue registrada para los 9 aductos en la región de $4000-400\text{cm}^{-1}$; en la cual se analizaron las bandas esenciales de las bases: piperazina^{51,56,57}, N-metil-piperazina^{50,56,58} y N,N'-dimetil-piperazina^{50,59,60} y sus correspondientes aductos. Dichas asignaciones son notificadas por medio de las tablas XIII, XIV y XV.

5.3.3.-Las más importantes distancias interlamares e intensidades relativas de los 9 aductos analizados; observadas en los difractogramas por medio de difracción de rayos "X", son informadas en la tabla XVI.

5.3.1.

Tabla XII.-Ctes. físicas, datos analíticos y relación estequiométrica de aductos: SnX_4
(X=Cl, Br, I) con piperazinas sustituidas.

Aducto. (A:D)	Color.	P.F. (°C)	R.E. (A:D)	ANÁLISIS %			
				TEORICO.		EXPERIMENTAL.	
				N ₂	Halógeno.	N ₂	Halógeno
SnCl_4 .(Pip.)	sólido. blanco.	260-261°(d)	1:1	8.07	40.96	9.03	39.71
SnBr_4 .(Pip.)	sólido blanco.	281-282°(d)	1:1	5.33	60.94	5.05	61.79
SnI_4 .(Pip.)	sólido café-amarillo.	256-257°(d)	1.1	3.92	71.25	3.66	70.55
SnCl_4 .(M.Pip)	sólido amarillo claro.	246-247°(d)	1.1	7.76	39.32	8.11	39.78
SnBr_4 .(M.Pip)	sólido amarillo.	225-226°(d)	1.1	5.19	59.36	6.11	59.13
SnI_4 .(M.Pip.)	sólido café-rojizo.	215-216°(d)	1:1	3.85	69.87	3.92	69.51
SnCl_4 .(d-M.P)	sólido crema.	250-251°(d)	1:1	7.47	37.85	6.63	37.20
SnBr_4 .(d-M.P)	sólido amarillo claro.	230-231°(d)	1:1	5.06	57.85	4.46	58.58
SnI_4 .(d-M.P.)	sólido café-negro.	204-205°(d)	1:1	3.78	68.55	3.72	69.55

Notas: Solubilidad.-Los aductos de SnCl_4 son parcialmente solubles en agua; los de SnBr_4 además en acetona y etanol; los aductos de SnI_4 son solubles en agua y parcialmente en los dos antes mencionados.

Pip.=piperazina; M.Pip.=N-metil piperazina; d-M.P.=N,N'-dimetil piperazina; d=descompone.
R.E.=relación estequiométrica; A=aceptor; D=donador.

5.3.2.

Tabla XIII.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4
(X=Cl, Br, I) con piperazina (Pip.) cm^{-1} .

$\int (\text{cm}^{-1})$	Piperazina.	SnCl_4 . (Pip)	SnBr_4 . (Pip)	SnI_4 . (Pip)
\int NH stret.	3325(s)	3175(ms)	3200(s), 3150(ms)	3200(s)
\int CH st.asim.	2944(vs)	3000(vs)	2980(vs)	2980(vs)
\int CH st.sim.	2850(s)	2800(ms)	2780(ms)	2750(ms)
\int CN stret.	1444(s)	1460(s)	1450(s)	1460(s)
\int CH_2 twist.	*1320(s); 1365(mw)	*1308(m), *1328(m) 1375(s)	1300(m)*; 1374(s)	*1308(m); 1378(s)
\int skel.	1185(m)	1198(w)	1216(m)	1192(mw)
δ NH def.	1138(vs)	1082(m)	1105(m), 1075(ms)	1080(m)
\int C-N-C st.	1080(s)	1060(ms)	1050(ms)	1050(ms)
\int skel.	995(s)	950(s)	928(ms), 900(w)	935(s)
\int NH wagg.	835(vs, br)	735(ms, br)	725-720(ms, br)	690-710(s, br)

Notas:
 stret.=vibración de estiramiento.; asim.=asimétrica; sim.=simétrica; twist=vibración de torsión;
 skel.=vibración del esqueleto de la diamina cíclica; def.= vibración de deformación.;
 wagg.=vibración fuerte de deformación NH.
 Intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; s=fuerte; ms-media fuerte; m=media; mw=media débil;
 w=débil.; br.=ancha o de fuerte absorción.; st.banda de estiramiento.

Tabla XIV.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX₄
(X=Cl,Br,I) con N-metil piperazina(M-Pip) cm⁻¹.

ν (cm ⁻¹)	M-Pip.	SnCl ₄ .(M-Pip)	SnBr ₄ .(M-Pip)	SnI ₄ .(M-Pip)
ν NH str.	3220(ms)	3140(ms)	3145(m)	3150(ms)
ν CH st.as.	2940(vs)	2900(vs)	2910(vs)	2900(vs)
ν CH st.sim.	2780(vs)	2700(vs)	2725(vs)	2680(ms)
ν CN stret.	1445(vs)	1468(s)	1452(s)	1450(ms); 1425(w)
ν CH ₂ def.s.	1370(m)	1375(m)	1380(ms)	1375(m)
ν -CH ₂ twist.	1320(ms) 1280(ms)	1310(mw) 1240(w)	1310(m) 1250(m)	1310(w) 1225(w)
δ NH def.	1160(ms)	1105(ms), 1114(m)	1114(ms)	1110(m)
ν CN stret.	1095(m); 1060(ms); 1032(mw) *1015(mw) y *1005(m).	1080(m) y 1054(m); 1035(m); 1005(m); *970(s) y *985(s).	1080(w) y 1058(mw); 1035(m); 1016(mw); *995(s) y *972(s).	1065(m); 1040(mw); 1025(m); *1000(m) y *990(m)
ν skel.	908(ms)	858(ms)	848(mw)	890(m)
δ NH wagg.	830-770(vs, br)	700(s, br), 600(m)	740(s, br); 575(vs, br)	625(mw); 575(s, br)

Notas: str.=vibración de estiramiento; as.=asimétrica; sim., s.=simétrica; def.=vibración de - deformación; twist=vibración de torsión; skel.=vibración del esqueleto de la diamina cíclica; wagg.=vibración intensa NH de deformación.

Intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; s=fuerte; ms=media fuerte; m=media; mw=media débil; w=débil; br.=ancha o de absorción intensa.

*relaciona la banda de la diamina con sus bandas desplazadas en los aductos.

5.3.2.

Tabla XV.-Principales frecuencias vibracionales de los compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con N,N'-dimetil piperazina(d-M.P) cm^{-1} .

\int (cm^{-1})	d-M.P.	SnCl_4 .(d-M.P)	SnBr_4 .(d-M.P)	SnI_4 .(d-M.P)
\int CH str.as.	2927(s)	2990(vs, br)	2950(s, br)	D:2980(m) y 2950(m) ; 2850(s)
\int CH str.sim.	2800(s)	2575(vs)	2625(vs)	2650(s, br)
\int CN stret.	1455(s)	1465(s)	1460(s)	1450(s); 1420(m)
\int CH ₃ def.s.	1374(s)	1368(w)	1375(w)	1380(m); 1310(m)
\int CH ₂ twist.	1295(s) 1284(s)	1320(m) 1288(m)	1312(m) 1275(m)	1310(m) 1280(m)
\int skel.	1171(s)	1142(m)	1136(m)	1138(m)
\int CN stret.	1121(s); 1093(s) 1059(mw); 1017(s)	1065(m); 1020(m) 985(vw); 965(s)	1065(m); 1020(vw) 1004(m); 960(m).	1065(s); 1012(s); 997(vw); 956(vs)

Notas: str.=vibración de estiramiento; as.=asimétrica; s.=simétrica; sim.=simétrica; def.=vibración de deformación.; skel.=vibración del esqueleto de la diamina; twist.=vibración de torsión; intensidades de las bandas: vs=muy fuerte; s=fuerte; m=media; mw=media débil; w=débil; vw=muy débil; D=doblete(doble señal).
d-M.P.=N,N'-dimetil piperazina.

5.3.3.
Difracción de rayos "X".

Tabla XVI.-Principales distancias interplanares e intensidades relativas de los compuestos de adición de SmX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazinas.

Aducto (A:D)	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀
$\text{SmCl}_4 \cdot (\text{Pip})$	5.71	100	5.60	70.90	7.31	67.27	6.06	50.90
$\text{SmBr}_4 \cdot (\text{Pip})$	4.97	100	3.72	88.58	3.42	58.69	2.89	58.69
$\text{SmI}_4 \cdot (\text{Pip.})$	4.07	100	3.60	92.77	4.00	90.36	3.91	65.06
$\text{SmCl}_4 \cdot (\text{M.Pip})$	3.15	100	3.52	51.72	4.43	44.54	3.27	43.44
$\text{SmBr}_4 \cdot (\text{M.Pip})$	3.29	100	6.23	94.16	2.89	68.33	2.69	66.66
$\text{SmI}_4 \cdot (\text{M.Pip.})$	3.98	100	3.83	68.67	3.67	68.67	3.43	63.85
$\text{SmCl}_4 \cdot (\text{d-M.Pip})$	6.06	100	6.32	99.21	6.51	57.03	4.11	42.96
$\text{SmBr}_4 \cdot (\text{d-M.Pip})$	4.41	100	3.41	81.52	2.89	80.43	2.96	67.39
$\text{SmI}_4 \cdot (\text{d-M.Pip.})$	3.52	100	3.63	95.00	3.75	67.00	5.50	64.00

Notas: Pip.=piperazina; M.Pip.=N-metil-piperazina; d-M.Pip.=N,N'-dimetil-piperazina.
 $d(\text{Å})$ =distancias interplanares; I/I₀=intensidades relativas.

5.4.-Análisis vibracional en IR.

5.4.1.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piridinas monosustituidas.

Analizando las asignaciones en los diferentes desplazamientos de las bandas individuales (piridinas monosustituidas no coordinadas) comparadas con las de sus respectivos aductos, se tendran a continuación dichas observaciones:

Vibraciones CC y CN:

Vibración $\sqrt{8a}$.-Muestra un incremento regular de: $40-50\text{cm}^{-1}$; $31-36\text{cm}^{-1}$ y $21-36\text{cm}^{-1}$; en las series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con: 2-metil-piridina; 3-metil-piridina y 4-metil-piridina, respectivamente, debido a la formación del enlace coordinado Sn-N.

Vibración $\sqrt{8b}$.-Las asignaciones para esta vibración, son estimadas con precaución, ya que dicha banda es un poco débil y por consecuencia muy difícil para ser analizada en los 9 complejos; ya que en algunos casos no fué observada; ésto último ocurre en las series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 2-metil-piridina y 4-metil-piridina. Con respecto a los 3 aductos de 3-metil-piridina, si fué posible detectarla, la cual presentó sólo un incremento de $+5\text{cm}^{-1}$ (complejos de SnCl_4 y SnBr_4), el 3er. aducto: $\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-metil-piridina})_2$ no presentó banda alguna.

Vibración $\sqrt{19a}$.-Las bandas a: 1475cm^{-1} (2-picolina), 1477cm^{-1} (3-picolina) y 1495cm^{-1} (4-picolina) asignadas para esta vibración no mostraron una tendencia regular en todos los casos; por ejemplo: en las series de aductos con 3-picolina (incremento de $+8$ a $+13\text{cm}^{-1}$) y con 4-picolina (incremento de $+5$ a $+15\text{cm}^{-1}$), sólo se observaron pequeños desplazamientos. Lo contrario ocurre con los 3 aductos de 2-picolina (incremento de $+55$ a $+65\text{cm}^{-1}$).

Vibración $\sqrt{19b}$.-Las bandas asignadas a esta vibración son desplazadas a frecuencias mayores, al igual que la vibración $\sqrt{19a}$; en las 3 series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con las 3 bases señaladas; siendo éstos mayores en los 3 aductos de 2-M.Py. ($25-35\text{cm}^{-1}$) y los menores desplazamientos en aductos de 3-M.Py. ($11-16\text{cm}^{-1}$) y aductos de 4-M.Py. ($13-18\text{cm}^{-1}$). Excepción: en el aducto $\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-M.Py})_2$ donde no es observada.

Vibración $\sqrt{14}$.—Con respecto a esta vibración, existe una variación no sistemática en los desplazamientos de las bandas asignadas a la presente vibración; ya que por un lado, los mayores cambios -- ocurren en la serie de los 3 aductos con 3-picolina (incrementos de: +45 a +58 cm^{-1}) y aductos con 2-picolina (24-58 cm^{-1}) y los menores en los 3 aductos de 4-picolina (+15 cm^{-1}).

Vibración $\sqrt{1}$.—El modo totalmente simétrico del anillo, dá origen a una banda de absorción fuerte en las 3 bases libres. Dicha banda se desplaza progresivamente a mayor frecuencia en las series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con: 2-picolina (+21 cm^{-1} ; exceptuando el aducto de SnI_4 , donde disminuye), 3-picolina (19-20 cm^{-1}) y 4-picolina (31-41 cm^{-1}).

Vibraciones de deformación del anillo.

Vibración $\sqrt{4}$.—Se encontraron desplazamientos a menor frecuencia en las 3 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 2-M.Py. (de -25 a -34 cm^{-1}) SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 3-M.Py. (de -18 a -38 cm^{-1}) y SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 4-M.Py. (de -16 a -28 cm^{-1}); siendo mayores en los 3 aductos de SnI_4 .

Vibración $\sqrt{11}$.—Presentó variaciones tanto a mayores frecuencias: aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 3M.Py. (3-8 cm^{-1}) y 4M.Py. (28-30 cm^{-1}); como a menores frecuencias: aductos de los 3 haluros de Sn(IV) y 2-M.Py. (de -5 a -10 cm^{-1}); según se puede observar en las tablas.

Vibraciones CH.

Vibración $\sqrt{18a}$.—La banda se desplaza a menor frecuencia en los complejos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 2-picolina (de -9 a -15 cm^{-1}) y 4-picolina (-8 cm^{-1}); lo contrario ocurre en los 3 aductos de 3-picolina (de +19 a +57 cm^{-1}).

Vibración $\sqrt{9a}$.—La banda asignada a esta vibración sufre desplazamientos a mayor frecuencia (los 3 aductos de 2-picolina) y a menor frecuencia (aductos de 3-, 4-metil-piridinas).

Vibración $\sqrt{7b}$.—Cambia a mayor frecuencia en las 2 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 2-picolina y 4-picolina; los 3 aductos de β -picolina, no presentaron variación alguna, aprox. constantes.

Vibración $\sqrt{10b}$.—Esta vibración de deformación fuera del plano, es detectada a menor frecuencia en la serie de 3 aductos de 2-metil-piridina; el caso inverso ocurre en las series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 3-metil- y 4-metil-piridinas; por la formación del enlace coordinado Sn-N (enlace aceptor-donador).

Finalmente, la vibración CH de estiramiento, experimentó en los 9 compuestos de adición un incremento en frecuencia: aductos de 2-picolina ($8-24\text{cm}^{-1}$); de 3-picolina (5cm^{-1}), y en los 3 aductos de 4-picolina ($30-40\text{cm}^{-1}$) respectivamente.

5.4.2.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas:

Por el análisis de las asignaciones en los diversos desplazamientos de bandas individuales (isoquinolina y quinolinas monosustituidas no coordinadas) comparadas con las de sus correspondientes aductos, se exponen las siguientes observaciones:

Vibraciones de estiramiento del anillo.

Vibración $\sqrt{8b}$.-La banda asignada a esta vibración, es incrementada en frecuencia con respecto a las 3 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 6-metil-quinolina ($10-15\text{cm}^{-1}$), 8-metil-quinolina ($34-39\text{cm}^{-1}$) y benzo(h)quinolina ($17-19\text{cm}^{-1}$); exceptuando los 3 aductos de isoquinolina; en los cuales no fué detectada, una de las bandas; con respecto a la 2a. banda experimentó también como las 3 series anteriores un desplazamiento a mayor frecuencia ($35-40\text{cm}^{-1}$).

Vibración $\sqrt{8a}$.-Las bandas asignadas a esta vibración, exhibieron incrementos en las 4 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina ($10-30\text{cm}^{-1}$), 6-metil-quinolina ($15-20\text{cm}^{-1}$), 8-metil-quinolina ($10-20\text{cm}^{-1}$) y benzo(h)quinolina ($25-33\text{cm}^{-1}$).

Vibración $\sqrt{19a}$.-Manifestó al igual que las 2 vibraciones anteriores, un incremento en frecuencia, en las 4 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina ($70-85\text{cm}^{-1}$), 6-metil-quinolina ($48-53\text{cm}^{-1}$), 8-M.Q. ($60-65\text{cm}^{-1}$) y el menor con benzo(h)quinolina ($5-15\text{cm}^{-1}$).

Vibración $\sqrt{19b}$.-Las 3 bandas fueron incrementadas, en las 4 series de los compuestos de adición; así tendremos los siguientes desplazamientos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoq. ($8-25\text{cm}^{-1}$), 6-M.Q. ($5-30\text{cm}^{-1}$), 8-M.Q. ($5-45\text{cm}^{-1}$) y benzo(h)quinolina ($10-30\text{cm}^{-1}$).

Vibraciones de deformación del anillo.

Vibración $\sqrt{1}$.-Los desplazamientos de esta vibración han sido relacionados a la fuerza del enlace aceptor: donador³⁶, por varios investigadores; ésta mostró una variación sistemática en las 3 series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina ($4-11\text{cm}^{-1}$), 6-M.Q. ($10-17\text{cm}^{-1}$); 8-M.Q. ($10-15\text{cm}^{-1}$). La magnitud de los cambios es sin embargo pequeña.

Vibraciones CH.

Vibración √9b.—Esta banda, debido a la coordinación de las 4 bases heterocíclicas, se desplaza a frecuencias más altas; la magnitud de dichos cambios es menor comparada con las vibraciones del anillo; los incrementos fueron presentados en las 4 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina; 6-Me.Q.; 8-Me.Q. y benzo(h)quinolina.

Vibración √15.—Las bandas asignadas a la presente vibración; son detectadas a mayores frecuencias en las series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 6-Me.Q. ($5-9\text{cm}^{-1}$) y 8-Me.Q. ($15-18\text{cm}^{-1}$); exceptuando la serie de benzo(h)quinolina, donde las bandas asignadas a la vibración √15 son detectadas a menores frecuencias (de -25 a -33cm^{-1}).

Todas las vibraciones C-H fuera del plano, mostraron un comportamiento altamente irregular y no satisfactorio por la coordinación del Sn por el par de electrones libres del nitrógeno de las 4 bases; así la vibración √5 es incrementada en frecuencia en las series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina, 6-metil-quinolina y 8-metil-quinolina. Con respecto a la vibración √10, en la mayoría de los 12 aductos, experimenta un incremento en frecuencia; siendo la magnitud del mismo muy pequeña, según puede observarse en las tablas VII, VIII, IX y X.

Vibración √11.—Las 2 bandas asignadas a esta vibración, presentaron una variación sistemática regular en las series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con 6-metil-quinolina ($Q_c: 6-7\text{cm}^{-1}$; $Q_h: 4-12\text{cm}^{-1}$); 8-metil-quinolina ($Q_c: 13-15\text{cm}^{-1}$; $Q_h: 6-10\text{cm}^{-1}$) e isoquinolina ($Q_h: 14-18\text{cm}^{-1}$); exceptuando la serie de los 3 aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con benzo(h)quinolina, en la cual no se observaron ninguna de las 2 bandas referidas.

5.4.3.—Compuestos de Adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con Piperazinas.

La espectroscopía de los 9 complejos fué analizada en la región de $4000-400\text{cm}^{-1}$. Puesto que las frecuencias asociadas a los enlaces: Sn-N y Sn-halógeno, se localizan en la región de CsBr; únicamente los cambios en las frecuencias: NH de estiramiento, NH de deformación, NH de agitación, CN de estiramiento y del esqueleto de las 3 diaminas, esencialmente; así como algunas otras auxiliares fueron analizadas. Los resultados del análisis vibracional son los siguientes:

Vibración NH de estiramiento.—Muestra un decrecimiento regular en frecuencia de: -150cm^{-1} , -175cm^{-1} y -125cm^{-1} ; en los aductos: SnCl_4 . (piperazina), SnBr_4 . (piperazina) y SnI_4 . (piperazina), respectivamente. Las mismas variaciones sistemáticas se observan en la serie de

aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con N-metil-piperazina (-80cm^{-1} , -75cm^{-1} y -70cm^{-1}) respectivamente.

vibración NH de deformación. -La banda asignada a esta vibración, sufre un decrecimiento regular en las dos series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina (-56cm^{-1} , -63cm^{-1} y -58cm^{-1}) y N-metil-piperazina (-55cm^{-1} , -46cm^{-1} y -50cm^{-1}), a consecuencia de la formación compleja.

Vibración NH de agitación. -La banda de fuerte absorción, asociada a la presente vibración, experimentó desplazamientos similares a las dos vibraciones antes mencionadas; los decrecimientos en frecuencia de las 2 series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con las 2 diaminas alifáticas: piperazina (-100cm^{-1} , -110cm^{-1} y -145cm^{-1}) y N-metil-piperazina (-60cm^{-1} , -90cm^{-1} y -205cm^{-1}), fueron detectadas.

Vibración CN de estiramiento. -Las bandas asignadas a esta vibración, mostraron desplazamientos a menor frecuencia en las 3 series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina (-20cm^{-1} , -30cm^{-1} y -30cm^{-1}), N-metil-piperazina (-15 a -45cm^{-1} ; -16 a -25cm^{-1} y de -7 a -30cm^{-1}) y N,N'-dimetil-piperazina (-52 a -74cm^{-1} ; -55 a -73cm^{-1} y de -56 a -81cm^{-1}), respectivamente. Pero la banda individual (piperazinas no coordinadas) situada a mayor frecuencia, comparada con la del aducto, fué incrementada en las 9 compuestos de adición: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina ($+16$, $+6$ y $+16\text{cm}^{-1}$), N-metil-piperazina ($+23$, $+7$ y $+5\text{cm}^{-1}$) y N,N'-dimetil-piperazina ($+10$ y $+5\text{cm}^{-1}$); excepto en el aducto de SnI_4 (d-M.Pip.), donde decrece.

Vibraciones del esqueleto. -Con respecto a la banda situada a menor frecuencia, ésta exhibe decrecimientos en frecuencia en las 3 series de aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con: piperazina (-45cm^{-1} , -67cm^{-1} y -60cm^{-1}), N-metil-piperazina (-50cm^{-1} , -60cm^{-1} y -18cm^{-1}) y N,N'-dimetil-piperazina (-29cm^{-1} , -35cm^{-1} y -33cm^{-1}) fueron detectados en sus correspondientes espectros.

Vibración CH de estiramiento. -Las dos bandas CH de estiramiento: asimétrica y simétrica, asignadas a esta vibración, son desplazadas a frecuencias menores; con respecto a la vibración $\sqrt{\text{CH}}$ simétrica: aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina (rango de -50 a -100cm^{-1}), N-metil-piperazina (de -55 a -100cm^{-1}) y N,N'-dimetil-piperazina (-150 a -225cm^{-1}) y $\sqrt{\text{CH}}$ asimétrica: aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con N-metil-piperazina (-30 a -40cm^{-1}) y N,N'-dimetil-piperazina (-150 a -225cm^{-1}); excepto los 3 aductos de piperazina, en los cuales dicha banda fué incrementada.

6.-DISCUSION.

6.1.-Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridinas monosustituidas.

Síntesis, constantes físicas, análisis elemental y estequiometría.

Sandhu, S.S; y Bathia, J.C.²³ reportan la síntesis¹⁴ de los compuestos de adición del cloruro de Sn(IV) con las 3 piridinas monosustituidas: 2-metil-piridina(α -picolina), 3-metil-piridina(β -picolina) y 4-metil-piridina(γ -picolina); en una relación estequiométrica 1:2 (aceptor:donador): $\text{SnCl}_4 \cdot (2\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot (3\text{-metil-piridina})_2$ y $\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$; además del análisis elemental (% de Sn y % de Cl). Con referencia al tercer aducto de los mencionados, Cook, D.²², informa la síntesis, color y punto de fusión (p.f.) $>295^\circ\text{C}$; el cual debido a su naturaleza muy higroscópica, fué mantenido en una caja seca con atmósfera inerte, después de su preparación. Por la misma razón, no fueron obtenidos datos analíticos. Adicionalmente Ohkaku y Nakamoto²⁰, señalan la síntesis, estequiometría 1:2 y estereoquímica "trans", distinguida a partir del número de modos observados Sn-X y Sn-E de estiramiento, del aducto: $\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$.

Relacionando los datos reportados previamente por los otros autores, con respecto a los resultados logrados en la presente investigación, se tendrán las siguientes observaciones:

Los 9 compuestos de adición sintetizados entre SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con las 3 piridinas monosustituidas; resultaron ser del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$; entre los cuales están incluidos los 3 aductos de cloruro de Sn(IV), que por lo tanto concuerdan con los trabajos de Sandhu, S.S y Bathia, J.C; ya que fué obtenida una estequiometría 1:2 en todos los casos. Excepto el aducto $\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-M. Py})_2$, que en virtud de su inestabilidad al cabo de un cierto tiempo de ser sintetizado, sólo fué posible determinar su p.f.; pero en base a los resultados experimentales de los demás aductos, es posible que presente también dicha estequiometría.

Específicamente: el aducto $\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$, resultó ser un sólido blanco, que descompone a $296\text{-}297^\circ\text{C}$; datos de los cuales, sólo el segundo concuerda con el trabajo de Cook, D y divergencia, respecto al color del referido aducto.

Los 9 compuestos sintetizados, son de naturaleza higroscópica, por lo que son preservados de la humedad del medio ambiente durante su síntesis (en caja de atmósfera inerte ocupada con N_2 seco y $CaCl_2$ anhidro) y después de la misma (en desecadores al vacío); precauciones semejantes a las verificadas por Cook, D. en la síntesis del aducto de $SnCl_4$ con 4-metil-piridina.

Espectroscopía IR.

Tanaka, T; Matsumara, I; et al.¹², establecieron las asignaciones para la espectroscopía IR de los compuestos de adición: $SnX_4 \cdot 2(\text{piridina})$ ($X = Cl, Br, I$) en la región de $1610-80cm^{-1}$.

Adicionalmente, Singh, Shambhoo y Sengar, C.B.S.¹⁶, reportan la espectroscopía IR media ($4000-650cm^{-1}$) de los compuestos de adición de piridina con $SnCl_4$ y $SnBr_4$; además de los aductos $SnCl_4 \cdot (2\text{-picolina})_2$ y $SnBr_4 \cdot (2\text{-picolina})_2$. Son señaladas las asignaciones para las bandas más importantes. Los mayores desplazamientos en las frecuencias de ciertos modos de vibración en los aductos de 2-metil-piridina, comparados con los de complejos de piridina y 4-metil-piridina, son indicativos, de las mayores propiedades donadoras de electrones de 2-metil-piridina¹⁶.

La espectroscopía IR de $4000-650cm^{-1}$ del complejo $SnCl_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$ fué registrada y analizada por Cook, D.²². Tendencias regulares en ciertas bandas de absorción en la molécula aromática, particularmente a aquellas debidas a los enlaces CC y CN, son similares a las de los complejos de piridina²².

Onkaku y Nakamoto²⁰, reportan la síntesis de 12 aductos de halogenuros de Sn(IV) con varios ligandos monodentados, del tipo: $SnX_4 \cdot L_2$, entre los cuales se encuentra $SnCl_4 \cdot (4\text{-Me.Py})_2$ y asignada su espectroscopía IR lejana, sobre los desplazamientos de isótopos: ^{116}Sn y ^{124}Sn . Estructuras trans fueron establecidas para todos los aductos²⁰.

Las asignaciones de las frecuencias vibracionales en IR de las bases: 2-metil-, 3-metil- y 4-metil-piridinas han sido establecidas por Green, J.H.S; et al.⁴⁸. Usando estos resultados de las bandas de absorción en IR relacionadas a las vibraciones de sus correspondientes aductos, éstas últimas pudieron ser fácilmente asignadas.

Como puede ser visto en las tablas II, III y IV, la mayoría de las vibraciones de las 3-piridinas, se desplazaron a frecuencias mayores o menores, debido a la formación de los aductos.

Aparte de las bandas debidas a la porción ácida en los complejos, los espectros de todos estos son un tanto similares. Las diferencias entre la espectroscopia de los 9 complejos y de las 3 bases libres son más notables, que en la serie de aductos de la piridina¹² y semejantes a la serie de aductos de 4-picolina²².

Los resultados obtenidos sobre los desplazamientos a mayores frecuencias, que experimentaron las bandas asignadas a vibraciones de enlaces CC y CN, son también señalados en las series de aductos de: SnCl_4 . (4-metil-piridina)₂⁽²²⁾, SnX_4 (X=Cl, Br) con piridina y 2-metil-piridina.⁽¹⁶⁾ y SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piridina¹².

Con respecto a la vibración ν_{14} , los resultados obtenidos son similares a los reportados por Cook, D.²²; pero esta situación no puede ser comparada con la piridina y sus complejos¹². La vibración ν_4 experimenta incrementos en frecuencia en los espectros de los 9 aductos sintetizados, al igual que los reportados por Cook, D.²²; Singh, Shambhoo, et al.¹⁶; Tanaka, T, et al.¹².

Vibraciones de deformación del anillo. - Las apreciaciones establecidas en los 9 aductos sintetizados, coinciden con las establecidas en los aductos reportados por los autores anteriormente mencionados; originadas por la formación del enlace coordinado Sn-N.

En general: variaciones sistemáticas son encontradas únicamente en - bandas originadas por vibraciones que involucran enlaces CC y CN y - no en bandas cualesquiera causadas por vibraciones CH (existen variaciones no sistemáticas en vibraciones de deformación del hidrógeno, ν_{CH} , fuera del plano). Lo mencionado, se considera razonable, puesto-- que el efecto 1o. de la formación del aducto es sobre el par de electrones libres del átomo de nitrógeno. Estos electrones en el complejo, se encuentran en la forma modificada de un enlace coordinado Sn-N, el cual es de esperarse, que tenga una influencia sobre los otros enlaces del anillo.²². No sería congruente limitar las modificaciones, únicamente para enlaces C, ya que algún grado de interacción puede - ocurrir, entre el nitrógeno sp^2 y la distribución de electrones: p^4 . Tales efectos son pequeños y tampoco son transmitidos a los enlaces CH o son débilmente transmitidos, que los métodos de espectroscopia vibracional son insensitivos para detectarlos²².

Se ha pensado que los desplazamientos sistemáticos son debidos primeramente por la deficiencia electrónica del aceptor⁴⁶, para los cuales han sido propuestos ordenes relativos a partir de evidencia espectroscópica²².

Una variación no sistemática en la vibración de deformación \sqrt{CH} fuera del plano; probablemente pueda ser causada por perturbaciones originadas de fuerzas externas, más que cambios internos en la estructura electrónica de la base²².

Considerando los cambios involucrados por la formación compleja y las tendencias que la acompañan, debido a las diferencias en propiedadesceptoras, se encontró la conveniencia de considerar que: $SnCl_4$ es un -aceptor fuerte, $SnBr_4$ aceptor intermedio y el SnI_4 es un típico aceptor débil.²²

Algunas generalizaciones que surgen de los estudios vibracionales en IR en la región de $4000-400cm^{-1}$, sobre complejos del tipo: $SnX_4 \cdot L_2$, - donde L=ligando monodentado, son:

Todas las vibraciones de deformación en el plano, debido a la coordinación del Sn por el par de electrones libres del átomo de nitrógeno, son incrementadas en frecuencia; sin embargo las vibraciones fuera del plano mostraron un comportamiento irregular y decrecen en frecuencia, en la mayoría de los casos.

Variaciones sistemáticas y los mayores incrementos en frecuencia, son encontrados en las vibraciones del anillo involucrando los modos CC y CN de estiramiento. Esto es lógico que ocurra, puesto que la formación del aducto involucra el par de electrones libres del nitrógeno. En el complejo estos electrones forman enlaces coordinados del tipo $Sn \leftarrow N$; los cuales son esperados que tengan una influencia sobre los otros -enlaces del anillo; esto quedó plenamente demostrado, por los resultados que surgieron del análisis vibracional en IR., efectuado para los 9 -compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con α , β y γ -picolinas.

6.2.-Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas (6-metil-, 8-metil-quinolinas y benzo (h)quinolina.).

Existe reportado únicamente un compuesto de adición. Sandhu, S, S.^{7, 14} y Bathia, J. C.¹⁴, informan la síntesis del aducto de $SnCl_4$ con isoquinolina en una relación estequiométrica 1:2 (aceptor:donador): $SnCl_4 \cdot (isoquinolina)_2$, como un sólido blanco con punto de descomposición de $225^\circ C$. La composición del mismo, determinada por análisis elemental (% Sn, -%Cl y %N). Miller y Onyszchuk²⁵, también informan la síntesis de dicho aducto, en similar estequiometría.

Con respecto a los datos reportados sobre el aducto antes señalado; el sintetizado en el presente trabajo, resultó ser un sólido crema que descompone de 224-225°C y con una estequiometría 1:2; por lo tanto, existe una correspondencia con los resultados notificados por Sandhu, S.S.⁷; excepto el color del complejo.

Existen además reportados otros 2 compuestos de adición, de este tipo de aminas heterocíclicas. Dimitriou⁶; Singh, S.S.³⁶ y Sandhu, S.S.⁷ establecieron la síntesis y estequiometría (1:2) de los aductos: SnX_4 (X=Cl, Br) con quinolina; además Sandhu, S.S. y Bathia, J.C.¹⁴, notifican también la síntesis del aducto de SnCl_4 con dicha base.

El esquema que surge de tales estudios, es que los compuestos de adición sintetizados con las 2 bases: isoquinolina y quinolina, son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$ (L=ligando monodentado), siendo la geometría de los mismos: octaédrica. Estimando las propiedades donadoras de las bases heterocíclicas y el tamaño del ligando involucrado^{8,10,44} y espectroscopía IR^{8,20}, se ha considerado que dichos complejos octaédricos formados entre el cloruro de Sn(IV) y bromuro de Sn(IV); con las bases de Lewis: quinolina e isoquinolina, poseen una configuración trans.^{37,8}

Los 12 compuestos sintetizados en la presente investigación, resultaron existir en una relación estequiométrica 1:2 (aceptor-donador), determinada a partir del análisis elemental (contenido en % de N₂ y halógenos), datos que están en concordancia a estudios previos, sobre este tipo de compuestos.

Otras características que presentaron los 11 nuevos compuestos de adición (incluyendo el reportado) son las siguientes:

Los 4 compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl) con: isoquinolina, 6-metilquinolina, 8-metilquinolina y benzo(h)quinolina, se descomponen a temperaturas mayores que los aductos de SnBr_4 y SnI_4 ; son inestables al medio ambiente, por lo que fueron preservados del mismo en desecadores al vacío. Los 4 compuestos de SnBr_4 descomponen a menores temperaturas y también son higroscópicos. Los de SnI_4 se descomponen a las más bajas temperaturas; además de ser higroscópicos.

Espectroscopía IR.

Las diferentes bandas de desplazamiento en frecuencia, por la coordinación de las 4 quinolinas son resumidas en las tablas VII, VIII,

IX y A. Las espectroscopías IR de: quinolina³⁶, isoquinolina^{36,51}, 6-metil-quinolina^{51,52,53}, 8-metil-quinolina^{51,52,53} y benzo(h)quinolina^{52,53,55} han sido analizadas previamente, pero únicamente es aceptable parte del espectro, de $4000-700\text{cm}^{-1}$ y una discusión no detallada.

Con la disponibilidad de asignaciones para las frecuencias vibracionales de las moléculas de estas quinolinas, fué más sencillo seguir estas bandas, en los 12 aductos analizados.

Existen 7 bandas de estiramiento del anillo, de mediana y fuerte intensidad para las 4 bases, en la región de $1650-1350\text{cm}^{-1}$. Las bandas en esta región del espectro infrarrojo, han sido designadas también para vibraciones del anillo en compuestos aromáticos y piridinas³⁶.

Las 4 vibraciones del anillo en el plano ($\sqrt{8a}$, $\sqrt{8b}$, $\sqrt{19a}$ y $\sqrt{19b}$) han sido bien identificadas en el anillo de piridina. Las bandas adicionales en los espectros de las quinolinas, pueden ser asociadas con el anillo carbocíclico³⁶. De las bandas de estiramiento del anillo asignadas a la vibración $\sqrt{8b}$, la de mayor frecuencia, ha sido asociada con dicho anillo carbocíclico y la otra banda al anillo heterocíclico.

Existen 3 bandas de mediana intensidad en las bases: isoquinolina y quinolina; de las cuales las situadas a más baja frecuencia, posiblemente son originadas del anillo carbocíclico³⁶.

El efecto de la coordinación probablemente no es transmitido ampliamente, puesto que poco o ningún cambio en todas las posiciones de las bandas por el anillo carbocíclico ha sido observado; aunque en algunos casos se manifestaron incrementos bastante notables con respecto a las bandas de menor frecuencia asignadas a la vibración $\sqrt{19b}$. No existe una variación sistemática en estas bandas, lo cual quedó constatado por los resultados obtenidos.

La vibración $\sqrt{8b}$ se comporta de manera similar a las anteriores, ya que es incrementada. Las vibraciones $\sqrt{19a}$ y $\sqrt{8a}$, exhibieron también incrementos a mayor frecuencia.

Vibración $\sqrt{1}$. - Mostró una variación sistemática a mayor frecuencia, en las 4 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con las 4 aminas indicadas. Si una regla es establecida, que relacione los cambios en esta frecuencia a la fuerza del enlace aceptor-donador, la siguiente-

secuencia emerge: $\text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$. Dicho orden está parcialmente en concordancia con lo observado en los aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridina¹⁶ y 4-picolina²²; donde el SnCl_4 forma los enlaces -aceptor-donador más fuertes que el SnBr_4 y éste que el SnI_4 ; siendo el ioduro estánico, el que forma los enlaces más débiles. Lo cual es esperado, a partir de consideraciones teóricas.

En función de estimaciones simples de electronegatividad y cálculos de contracción del orbital "d"¹⁰, se ha establecido que el SnCl_4 , sea uno de los mejores aceptores al igual que el fluoruro, siendo considerada la secuencia $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, con respecto a el efecto del átomo-central³⁶.

Vibraciones CH.—Las 2 bandas asignadas a esta vibración, debido a la coordinación de las 4 bases, se desplazan a mayores frecuencias, pero la magnitud de dichos cambios es menor, comparada con las vibraciones CC y CN del anillo. Menores desplazamientos, indican que únicamente un pequeño efecto de la coordinación, responsable de los mayores desplazamientos en las frecuencias del anillo involucrando enlaces CC y CN; es transmitido a enlaces C-H.

Las vibraciones C-H fuera del plano, muestran un comportamiento altamente irregular; ya que en algunos espectros, son incrementadas a mayor frecuencia y en otros, disminuyen.

Vibración ν_{11} .—Experimenta incrementos y decrecimientos en frecuencia en los 12 compuestos de adición, comparada con las bases libres. En resumen: el esquema general que emerge del análisis vibracional en IR en el rango de $4000-400\text{cm}^{-1}$, es el siguiente:

Los mayores cambios en las bandas de vibración, presentes en las 4 bases heterocíclicas, han sido observados en las del anillo, involucrando los modos CC y CN de estiramiento; pero fué observada en algunos casos una pequeña variación sistemática. Lo cual sucede, considerando que el efecto primario o principal de la coordinación es sobre el par de electrones libres del átomo de nitrógeno que posee la base, el que es transmitido a través del anillo resultante y hacia el interior de la redistribución electrónica³⁶.

Una nota apreciable en los espectros de los diversos aductos de isoquinolina y quinolinas monosubs., es la referente a la división

de la banda asignada a la vibración ν_{9b} (CH asimétrica de estiramiento) en 2 ó más bandas, se pudo apreciar en algunos espectros. Lo anterior también ha ocurrido en aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piridina¹² y SnX_4 (X=Cl, Br) con quinolina³⁶. La división de las bandas en dichos aductos, han sido relacionados a la configuración principal, que sugiere -- una estructura asimétrica, con la molécula del ligando en posición - cis en el complejo octaédrico. Aunque la disminución de simetría, puede ser uno de los factores responsables de la división de las bandas vibracionales; esto difiere más que una simple generalización, puesto que algunos otros factores, tales como: la interacción de las moléculas en la celda unitaria, bajo sitio de simetría del aducto, rotación parcial o ligera sobre el ligando coordinado vía el enlace Sn-N; ésta última es necesaria para librar las tensiones estéricas en algunos complejos; son los factores que probablemente causan la división de una banda en dos (doblete) ó más.³⁶

Las anteriores discusiones, fueron establecidas por Singh, S.S, mediante: análisis vibracional por espectroscopía IR. (4000-650 cm^{-1}) de los aductos: SnX_4 (X=Cl, Br,) con quinolina.

6.3.- Compuestos de adición de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazinas. Síntesis, constantes físicas, análisis elemental y estequiometría.

Zaidi, S.A.A y Siddiqi, K.S.^{38,39}, reportan la síntesis, análisis elemental, estequiometría y estructura de los aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con - piperazina; los cuales fueron caracterizados por datos de conductancia y espectroscopía IR. (4000-400 cm^{-1}).

Los 3 aductos obtenidos por dichos autores, presentaron las siguientes constantes físicas:

SnCl_4 .(piperazina).--sólido blanco, con punto de descomposición: 260°C; e insoluble en muchos de los solventes probados.

SnBr_4 .(piperazina).--sólido que descompone a 283°C. y

SnI_4 .(piperazina).--sólido, con punto de descomposición: 350°C.

Zaidi y Siddiqi, propusieron en base a los resultados de análisis elemental (% C, H, N y Cl) con respecto al 1er. aducto, (% N y halógeno) en los otros dos aductos, y espectroscopía IR. que los 3 aductos son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ y poseen una estructura trigonal bipyramidal.

Los resultados experimentales de los 9 compuestos de adición, sintetizados en la presente investigación, son:

SnCl_4 .(piperazina).--sólido blanco, descompone a: 260-261°C.

SnBr_4 .(piperazina).-sólido blanco, que descompone a $281-282^\circ\text{C}$.

SnI_4 .(piperazina).-sólido café-amarillo, con punto de descomposición: $256-257^\circ\text{C}$.

El análisis elemental de los 9 compuestos de adición, incluyendo los 3 reportados (los 6 restantes son nuevos compuestos de adición); o sea: aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piperazina, N-metil-piperazina y N-N'-dimetil-piperazina; estableció que todos poseen una estequiometría 1:1, que probablemente sean moléculas trigonales bipyramidales pentacoordinadas, lo cual está en concordancia con los resultados establecidos por Zaidi y Siddiqi^{38, 39}.

Existe sin embargo una discrepancia, con respecto al punto de descomposición del aducto SnI_4 .(piperazina), ya que el obtenido en el presente trabajo es inferior al reportado por los investigadores mencionados. Además dichos compuestos de adición son parcialmente solubles en solventes polares.

Espectroscopía IR.

La piperazina, ha sido examinada por espectroscopía IR⁵⁶, en el rango de $4000-400\text{cm}^{-1}$; las bandas vibracionales reportadas fueron asignadas a los modos vibracionales del esqueleto o anillo. El espectro infrarojo de ésta misma base al estado sólido y en solución de CCl_4 es reportado por Hendra, P. et al⁵⁶; así como Krueger. et al⁵⁷, pero específicamente analizó las vibraciones fundamentales N-H y C-H de estiramiento en solución diluida de CCl_4 .

Con respecto a las otras 2 diaminas: las bandas C-H de estiramiento asimétrica y simétricas de N-metil-piperazina, fueron analizadas por Wright. W.B.⁵⁸ y la espectroscopía IR de N,N'-dimetil-piperazina⁶⁰, determinada en la región de $4000-700\text{cm}^{-1}$. Adicionalmente Brauholtz, investigó la banda de absorción del grupo N- CH_2 - en la región de 2800cm^{-1} .

Las anteriores asignaciones por espectroscopía IR facilitaron el poder estudiar con mayor precisión los desplazamientos que sufren las bandas de las 3 diaminas libres, al ser coordinadas, formando el enlace Sn N.

Zaidi y Siddiqi, registraron la espectroscopía IR en el rango de $4000-400\text{cm}^{-1}$; los desplazamientos de las vibraciones $\sqrt{\text{NH}}$ de estiramiento y $\sqrt{\text{C-N}}$ de estiramiento en los 3 aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piperazina, son: $\sqrt{\text{NH}}$ de estiramiento ($-178\text{cm}^{-1}, -248\text{cm}^{-1}, -28\text{cm}^{-1}$), y $\sqrt{\text{CN}}$ de estiramiento, $+6\text{cm}^{-1}, +36\text{cm}^{-1}$ y $+6\text{cm}^{-1}$).

Se observaron variaciones sistemáticas semejantes por espectroscopía

IR(4000-400 cm^{-1}) de los aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina, sintetizados en la presente investigación; o sea: las bandas asignadas a las vibraciones N-H de estiramiento, debido a la coordinación del Sn a través del par de electrones libres del nitrógeno, el enlace N-H es debilitado y por consecuencia, las bandas son desplazadas a menor frecuencia. Un incremento en la frecuencia C-N de estiramiento es observado en los 3 aductos de piperazina; pero la magnitud de éstos cambios es pequeña (ver tablas XIII, XIV, XV).

Con respecto a los aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con N-metil-piperazina, existen similares variaciones: las bandas asociadas a la vibración NH de estiramiento son disminuidas en frecuencia y de la vibración CN de estiramiento, incrementadas.

Con respecto a las otras bandas: La banda asignada a la vibración NH de deformación, también fué desplazada a menor frecuencia en las 2 series de aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina, N-metil-piperazina. En aductos: SnX_4 (X=Cl, Br, I) con N, N'-dimetil-piperazina, las bandas asignadas a las vibraciones CN de estiramiento, son desplazadas a menor frecuencia, a consecuencia del debilitamiento de enlace C-N, excepto la banda localizada a mayor frecuencia (1455 cm^{-1}) la cual, fué incrementada en frecuencia (caso similar a los aductos de piperazina y N-metil-piperazina).

Finalmente la vibración NH wagg. fué desplazada a menor frecuencia en los 6 aductos de SnX_4 (X=Cl, Br, I) con piperazina y N-metil-piperazina.

En resumen: los resultados de análisis elemental y espectroscopía IR establecieron que los 9 compuestos de adición formados entre los haluros de Sn(IV): SnCl_4 , SnBr_4 y SnI_4 con las piperazinas: piperazina, N-metil-piperazina y N, N'-dimetil-piperazina, son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ (L=ligando bidentado), produciendo moléculas trigonales bipiramadales pentacoordinadas; más sin embargo la posibilidad de una estructura octaédrica (acción de las 3 piperazinas como agentes quelatantes) puede no ser excluida. Es decir: Cuando el complejo es formado con ligando bidentado (como las 3 bases presentes) podrían ser moléculas trigonal bipiramidal⁸, o bien poseer una geometría octaédrica³⁸.

Sin embargo dichas probabilidades dependen más que nada del tamaño del ligando y de las propiedades donadoras de la base.

La espectroscopía IR de los 9 aductos fué registrada en el rango de $4000-400\text{cm}^{-1}$. Puesto que las frecuencias asociadas con los enlaces Sn-N y S-X (X=Cl, Br, I) se localizan abajo de 400cm^{-1} ; por lo tanto, únicamente los cambios en las frecuencias de enlaces: N-H, CN y CH fueron discutidos.

El esquema general del análisis vibracional es: debido a la coordinación del Sn por medio del par de electrones libres del nitrógeno, los enlaces N-H son debilitados y por consecuencia las frecuencias NH decrecen en el complejo; los enlaces C-N son también debilitados, ya que las frecuencias C-N de estiramiento son desplazadas a menor frecuencia en los aductos; excepto la banda asignada a la vibración C-N de estiramiento y de mayor frecuencia (1444cm^{-1} , 1445cm^{-1} y 1455cm^{-1}) correspondiendo a las diaminas: piperazina, N-metil-piperazina y N,N'-dimetil-piperazina, respectivamente, en donde se observaron incrementos en frecuencia.

---0---

7.-CONCLUSIONES.

7.1.-Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridinas monosustituidas.

Fueron sintetizados 9 compuestos de adición, por las reacciones de los 3 haluros de $\text{Sn}(\text{IV})$ con las piridinas monosustituidas: 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-piridinas; de los cuales sólo 4 existen reportados en la literatura: $\text{SnCl}_4 \cdot (2\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (2\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot (3\text{-metil-piridina})_2$ y $\text{SnCl}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$; siendo los restantes una nueva aportación al estudio sobre compuestos del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$; dichos compuestos de adición, presentaron las siguientes características generales:

Los aductos de SnCl_4 son sólidos blancos, cuyos puntos de descomposición están comprendidos en el rango de $276\text{-}297^\circ\text{C}$; los 3 aductos de SnBr_4 , son sólidos cremas y amarillos, se descomponen entre $167\text{-}178^\circ\text{C}$ y finalmente los de SnI_4 son sólidos cafés, que funden a menores temperaturas de $95\text{-}141^\circ\text{C}$.

Todos los compuestos de adición fueron parcialmente solubles en: agua, acetona y etanol; indicando un carácter parcialmente polar de los mismos.

Los datos analíticos obtenidos mostraron que los 9 compuestos de adición poseen una estequiometría 1;2 (aceptor:donador) y por consecuencia compuestos del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; L =ligando monodentado: 2-, 3-, 4-metil-piridinas), lo cual indica probablemente una geometría octaédrica, con los 3 ligandos monodentados "L" en posición trans.

7.2.-Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas.

Las características generales que presentaron los 12 compuestos de adición sintetizados, de los que, únicamente existe reportado en la literatura uno de ellos: $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{isoquinolina})_2$; los restantes son una aportación al estudio sobre compuestos del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$; son las siguientes:

Los 3 compuestos de adición de SnCl_4 con las 4 bases heterocíclicas, son sólidos amarillos y cremas, con rango en descomposición de $224\text{-}246^\circ\text{C}$; los de SnBr_4 sólidos amarillos que se descomponen de $179\text{-}209^\circ\text{C}$ y los 3 aductos de SnI_4 sólidos cafés, los cuales sufren descomposición a temperaturas inferiores de $155\text{-}172^\circ\text{C}$.

Los aductos de SnCl_4 y SnBr_4 son higroscópicos al cabo de un cierto tiempo de estar expuestos al medio ambiente, razón por la cual, son preservados en condiciones anhidras después de su síntesis.

Los resultados analíticos establecieron que los 12 compuestos de adición sintetizados, entre los 3 haluros de Sn(IV) y las 4 aminas heterocíclicas: isoquinolina, 6-metil-quinolina, 8-metil-quinolina y benzo(h)quinolina, son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}_2$; o sea una estequiometría 1:2 (aceptor:donador) con probabilidad de una geometría octaédrica y sobre las bases de sus propiedades donadoras y tamaño de los ligandos involucrados y espectroscopía IR.; los ácidos de Lewis: SnCl_4 , SnBr_4 y SnI_4 forman complejos octaédricos con las 4 bases de Lewis señaladas y a los que se les ha asignado una configuración trans.

7.3.-Compuestos de adición de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piperazinas.

En total se sintetizaron 9 compuestos de adición del tipo: aceptor-donador, de los 3 haluros de Sn(IV) con las diaminas alifáticas: piperazina, N-metil-piperazina y N,N'-dimetil-piperazina; de los que sólo 3 de los mismos se encuentran en la literatura: SnCl_4 .(piperazina), SnBr_4 .(piperazina) y SnI_4 .(piperazina); siendo los demás, compuestos nuevos.

Las características principales que presentan son las siguientes: Los aductos de SnCl_4 , son sólidos blancos, se descomponen de $246-261^\circ\text{C}$; los de SnBr_4 , blancos y amarillos, con rango en descomposición de $230-282^\circ\text{C}$ y los 3 aductos restantes de SnI_4 , sólidos cafés, que descomponen en el rango de $204-256^\circ\text{C}$.

Con respecto a la solubilidad: los aductos de SnCl_4 son parcialmente solubles en agua; los de SnBr_4 en agua, acetona y etanol y los aductos de SnI_4 solubles en agua y parcialmente en los 2 disolventes antes mencionados.

Al igual que los compuestos de adición con las piridinas monosustituidas, isoquinolina y quinolinas monosustituidas; los aductos de SnCl_4 y SnBr_4 con las 3 piperazinas, son también higroscópicos al contacto con la humedad del aire ambiental, por lo que son preservados en condiciones anhidras, después de que fueron sintetizados.

Los resultados de análisis elemental de N_2 y halógenos, así como por espectroscopía IR. mostraron que los 9 compuestos de adición formados entre SnCl_4 , SnBr_4 y SnI_4 con las 3 piperazinas señaladas, son del tipo: $\text{SnX}_4 \cdot \text{L}$ (L=ligando bidentado: piperazina, N-metil-piperazina y N,N'-dimetil-

piperazina, produciendo moléculas trigonales bipiramidales penta-coordinadas.

En resumen, los 22 nuevos compuestos de adición sintetizados y caracterizados en la presente investigación fueron los siguientes:

1a. sección.-Aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piridinas monosustituidas:

$\text{SnBr}_4 \cdot (3\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (2\text{-metil-piridina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (3\text{-metil-piridina})_2$ y $\text{SnI}_4 \cdot (4\text{-metil-piridina})_2$.

2a. sección.-Aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con isoquinolina y quinolinas monosustituidas:

$\text{SnBr}_4 \cdot (\text{isoquinolina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (\text{isoquinolina})_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot (6\text{-metil-quinolina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (6\text{-metil-quinolina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (6\text{-metil-quinolina})_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot (8\text{-metil-quinolina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (8\text{-metil-quinolina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (8\text{-metil-quinolina})_2$, - $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{benzo.h. quinolina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{benzo.h. quinolina})_2$ y $\text{SnI}_4 \cdot (\text{benzo.h. quinolina})_2$.

3a. sección.-Aductos de SnX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con piperazinas:

$\text{SnCl}_4 \cdot (\text{N-metil-piperazina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{N-metil-piperazina})_2$, $\text{SnI}_4 \cdot (\text{N-metil-piperazina})_2$, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{N,N'-dimetil-piperazina})_2$, $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{N,N'-dimetil-piperazina})_2$ y $\text{SnI}_4 \cdot (\text{N,N'-dimetil-piperazina})_2$.



8.-APLICACIONES.

Ha sido demostrado que diferentes aminas alifáticas y aromáticas retardan la polimerización del estireno, al igual que el cloruro de Sn(IV). Se determinó que en el caso del compuesto de adición SnCl_4 . (dibutil-amina)₂, éste inhibe la polimerización de Friedel-Crafts y la del estireno, así como la amina libre y el SnCl_4 poseen tal propiedad⁶⁵.

Efecto de los compuestos complejos de Sn con aminas en la combustión de una resina epoxy⁶⁶. Una investigación de la efectividad de varios complejos de Sn con aminas como retardantes de flama para la resina ED-6, indicó que los complejos de cloruro estano (SnCl₂) fueron los más efectivos. Una influencia en la inhibición de combustión es incrementada con el aumento en contenido de piridina. Fue investigado el mecanismo de degradación térmica oxidativa de la resina ED-6 en la presencia del complejo $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{piridina})_2$ ⁶⁶. Efecto de los compuestos complejos Sn-amina sobre la combustión de sistemas de polímeros condensados.-La efectividad de una serie de complejos de haluros de Sn con aminas como inhibidores en la combustión de polímeros, ha sido estudiada⁶⁷.

El inhibidor más efectivo fue $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{piridina})_2$. Complejos de haluros de Sn(IV) con aminas alifáticas, han tenido una alta efectividad.

-

9.-BIBLIOGRAFIA.

- (1) Pfeiffer, P; et al.-*Z. Anorg. Chem.*. 71, 97-120(1911).
- (2) Dimitriou, A.G.-*Praktika*.2, 496(1927).
- (3) Cooper, A.J; and Wardlaw, W.-*J. Chem. Soc.*. 1141-1145(1930).
- (4) Laubengayer, W.A; and Smith, E.W.-*J. Am. Chem. Soc.*.76, 5985-89(1954).
- (5) Zenchelsky, S.T; and Segatto, P.R.-*J. Am. Chem. Soc.*.80, 4796-99(1958).
- (6) Sarju, Prasad; Chatterjee, K.N; and Rao, M.H.-*J. Indian. Chem. Soc.*.
35, (11), 811-13(1958). *Praktika*.4, 140(1929).
- (7) Sandhu, S.S.-*J. Indian. Chem. Soc.*.39(9), 589-94(1962).
- (8) Beattie, I.R; McQuillan, G.P; et al.-*J. Chem. Soc.*. 1514-1518(1963).
- (9) Beattie, I.R; and McQuillan, G.P.-*J. Chem. Soc.*. 1519-23(1963).
- (10) Beattie, I.R.-*Quarter. Review*.17, 382-405(1963).
- (11) Sarjit, Singh, Sandhu; and Awtar, Singh.-*J. Indian. Chem. Soc.*.42(11),
744-48(1965).
- (12) Tanaka, T; Matsumara, Y; Okawara, R; et al.-*Bull. Chem. Soc. Japan*.
41, 1497-1501(1968).
- (13) Philip, G; Mullins, M.A; and Curran, C.-*Inorg. Chem.*.7(9), 1895-98(1968).
- (14) Sandhu, S.S; and Bathia, J.C.-*J. Inorg. Nucl. Chem*.31(8), 2445-53(1969).
- (15) Beattie, I.R; Milne, M; Webster, M; et al.-*J. Chem. Soc.*.(A). 482-85(1969).
- (16) Singh, Shambhoo, S; and Sengar, C.B.S.-*Indian. J. Chem.*.7(8), 812-14.
(1969).
- (17) Huggins, K.G; Parret, F.W; and Patel, H.A.-*J. Inorg. Nucl. Chem.*.31(4).
1209-12(1969).
- (18) Petrosyan, V.S; Yashina, N.S; et al.-*J. Organometallic. Chem.*.52.
315-19(1973).
- (19) Cunningham, D; and Frazer, J.M.-*J. Chem. Soc.*.(A), 2049-54(1971).
- (20) Ohkaku, N; and Nakamoto, K.-*Inorg. Chem.*.12(10), 2440-46(1973).
- (21) Farona, M.F.-*Inorg. Chem.*.14(8), 2020-21(1975).
- (22) Cook, D.-*Can. J. Chem.*.42(11), 2523-30(1964).
- (23) Sandhu, S.S; and Bathia, J.C.-*Res. J. Sci.*.1(1), 1-11(1974).
- (24) Pease, E.D.L.Jr.; and Luder, W.E.-*J. Am. Chem. Soc.*.75, 5195-97(1953).
- (25) Miller, J.M; and Onyszchuk, M.-*J. Chem. Soc.*.(A). 1132-1135(1967).
- (26) Vandrish, G; and Onyszchuk, M.-*J. Chem. Soc.*.(A). 3327-30(1970).
- (27) Muetterties, L.E.-*J. Am. Chem. Soc.*.82, 1082-1087(1960).
- (28) Wilkins, C.J; and Haednler, H.M.-*J. Chem. Soc.*. 3174-79(1965).
- (29) Sengar, C.B.S; and Singh, S.S.-*Chimia*.22(10), 397-99(1968).
- (30) Zaidi, S.A.A; and Siddiqi, K.B.-*Proc. Chem. Symp.*.2, 33-42(1972).

- (31) Zaidi, S.A.A; and Siddiqi, K.S. - *Indian. J. Chem.*. 13(2), 182-184(1975).
- (32) Komura, M; Kawasaki, Y; et al. - *J. Organometallic. Chem.*. 4(4), 308-12. (1965).
- (33) Farona, M.F; and Graselli, G.F. - *Inorg. Chem.*. 6(9), 1675-79(1967).
- (34) Singh, S.S; and Sengar, C.B.S. - *Isr. J. Chem.*. 7(3), 471-75(1969).
- (35) Ohkaku, N; and Nakamoto, K. - *Inorg. Chem.*. 12(10), 2446-49(1973).
- (36) Singh, S.S. - *Z. Anorg. Allgem. Chem.*. 384(1), 81-88(1971).
- (37) Sandhu, S.S; and Bathia, J.C. - *Indian. J. Chem.*. 9, 70-72(1971).
- (38) Zaidi, S.A.A; and Siddiqi, K.S. - *Z. Anorg. Allgem. Chem.*. 379(3), 329-31. (1970).
- (39) Zaidi, S.A.A; and Siddiqi, K.S; et al. - *Indian. J. Chem.*. 14-A. (3), 209-10(1976).
- (40) Quagliano, J.V.
Chemistry.
págs. 789-815.
Ed. Prentice-Hall, Inc.
2nd. Edition.
New Jersey (1965).
- (41) Cotton, F.A; and Wilkinson, G.F.
Química Inorgánica Avanzada.
Cap. 19. - Los Elementos del Grupo IV.
págs. 483-512.
Ed. Limusa Wiley.
México (1973).
- (42) Lee, J.L.
Consice of Inorganic Chemistry.
Chapter 5. - p-Block Elements.
págs. 74-94.
Ed. D. Van. Nostrand Company. Ltd.
London (1964).
- (43) Donaldson, J. D. - *Progress. Inorg. Chem.*. 8, 287-91(1967).
- (44) Beattie, I.R; and Rule, L. - *J. Chem. Soc.*. 73, 3267-73(1964).
- (45) Beattie, I.R; Webster, M; et al. - *J. Chem. Soc.*. 6172-80(1964).
- (46) Filimonov, V.N; and Bystrov, D.S. - *Optics and Spectroscopics*.
12, 31-35(1962).
- (47) Gillespie, R.J, D, Sc; and Nyholm, R.S.M. Sc. D. Sc. - *Quarterly. Rev.*.
11, 339-380(1957).
- (48) Green, J.H.S; Kynaston, W; et al. - *Spectrochim. Acta*.
19, 549-64(1963).
- (49) Nakamoto, K.
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
pág. 154.
Ed. Wiley.
N.Y. (1963).

- (50) Silverstein, R.M.; Bassler, C.G.; et al.
Spectrometric Identification of Organic Compounds.
págs. 73-158.
Ed. Wiley.
U.S.A (1974).
- (51) Colthup, N.B.; Daly, L.H.; et al.
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.
págs. 396-97, 418-21, 426-29.
Ed. Academic Press.
London (1975).
- (52) Katritzky, A.R.; and Jones, R.A. - *J. Chem. Soc.*. 2942-47 (1960).
- (53) Karr, C. Jr.; Estep, P.A.; et al. - *J. Am. Chem. Soc.*. 81, 152-156 (1959).
- (54) Frank, C.W.; and Rogers, L.B. - *Inorg. Chem.*. 5(4), 615-22 (1966).
- (55) Zvegintseva, L.N.; and Solo' vev. L.S. - *Spektrosk. Tr. Sib. Sovesh.*.
4th. 23-26 (1965) (Russ).
- (56) Hendra, P.J.; and Powell, D.B. - *Spectrochim. Acta*.18, 299-306 (1962).
- (57) Krueger, P.J.; and Jan. J. - *Can. J. Chem.*. 48(26), 3236-48 (1970).
- (58) Wright, W.B. Jr. - *J. Org. Chem.*. 24, 1362-63 (1959).
- (59) Hendra, P.J.; and Powell, D.B. - *J. Chem. Soc.*. 5105-5112 (1960).
- (60) Braunholtz, J.T.; Ebsworth, A.V.; et al. - *J. Chem. Soc.*. 2780-83 (1958).
- (61) Butcher, F.K.; Gerrard, W.; et al. - *J. Organometallic Chem.*. 1, 431-4 (1964).
- (62) Schslessinger, G.G.
Preparación de Compuestos Inorgánicos en el Laboratorio.
págs. 157-161.
Editorial. - C.E.C.S.A.
México (1965).
- (63) Moeller, T.; and Edwards, D.C. - *Inorganic Syntheses*.4, 119-21 (1970).
- (64) Vogel, A.I.
A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis.
págs. 258-62, 264-68, 252-57.
Ed. Longmans. Green & Co. Ltd.
London (1964).
- (65) George, J.; Mark, H.; and Wechler, H. - *J. Am. Chem. Soc.*. 72, 3896-3901 (1950).
- (66) Ksandopulo, G.I.; Chuvashева, S.P.; and Gibov, K.M. - *Matter. Soveshch.
Mekh. Ingibirovaniya. Tsepnykh, Gasov. Reakts. 1st. 229-35 (1970) (publ.
1971) (Russ).
- (67) Ksandopulo, G.I.; Sumarokova, T.N.; et al. - *Probl. Goreniya. Tusheniya.
Marter. Vses. Nauchno-Tekh. Konf., 2nd. 2, 83-88 (1972) (publ. 1974) (Russ).

Glosario de abreviaturas y fórmulas:

Py.; pi.=piridina.
bipi.=bipiridina(2,2' bipiridina).
2-M.Py.=2-metil-piridina.
3-M.Py.=3-metil-piridina.
4-M.Py.=4-metil-piridina.
Isoq.=isoquinolina.
6-M.Q.=6-metil-quinolina.
8-M.Q.=8-metil-quinolina.
B.(h).Q.=benzo(h)quinolina.
Pip.=piperazina.
M.Pip.=N-metil-piperazina.
d-M.Pip.=N,N'-dimetil-piperazina.
(CH₃)₃N=trimetil-amina.
4-t.B.Pi.=4-terbutil-piridina.
CH₃NH₂=metil-amina.
Pr-nH₂=propil-amina.
TMEN=N,N',N',-tetrametilendiamina.
H.Q.=8-hidroxi-quinolina.
e.v.=electrón-volts.
A^o=angstrom.
sol.=sólido.
asim.=asimétrica.
sim.=simétrica.
s.=fuerte.
m=media.
w=débil.
d=descompone.
vs.=muy fuerte.
ms=media fuerte.
vw=muy débil.
ϕ =banda de deformación.
mw=media débil.
def.=deformación.
st.=estiramiento.
d=doblete(banda doble).



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

TEL. 548-49-79