



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTILÁN  
Departamento de  
Exámenes Profesionales

DESARROLLO DE INHIBIDORES DE  
CORROSIÓN DERIVADOS DE COMPUESTOS  
AZAMACROCICLICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA  
INDUSTRIAL

P R E S E N T A

Raquel Rafaela Esquivel Moreno

ASESOR EXTERNO: Dr. LUIS SILVESTRE ZAMUDIO RIVERA

ASESOR INTERNO: M. en C. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Desarrollo de inhibidores de corrosión derivados de compuestos azamacrociclicos

que presenta la pasante: Raquel Rafaela Esquivel Moreno  
 con número de cuenta: 9755508-5 para obtener el título de :  
Licenciada en Química Industrial.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1 de Julio de 2004

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>Q. Rafael García Barrera</u>	
SECRETARIO	<u>M.C. Gabriel Arturo Arroyo Razo</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.C. Juana Cabrera Hernández</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Susana García Rodríguez</u>	

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**



## AGRADECIMIENTOS

A MIS ASESORES DE TESIS: Dr. Luis Silvestre Zamudio Rivera y al Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde con un profundo agradecimiento por su invaluable ayuda y conocimientos para la elaboración de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de la segunda generación de Química Industrial con los que compartí muchas alegrías y tristezas durante más de cinco años y a los cuales no podré olvidar nunca. Y a los que ya no están físicamente conmigo pero que los llevo en mi corazón.

**DEDICADO A:**

A MI MADRE: Enriqueta Moreno Trujillo por haberme apoyado siempre y estar conmigo en los momentos difíciles, ya que sin su ayuda hubiese sido imposible llevar a cabo mis metas.

A Daniel Luna García que es la persona que ha estado conmigo en los momentos más difíciles y por su apoyo incondicional.

A mi hija Itzayana Luna Esquivel a la que quiero mucho.

*A QUIEN...*

*A quien me dio ayuda,  
cuando me sentí desfallecer...*

*A quien me brindo su mano,  
cuando más lo necesitaba...*

*A quien en los momentos,  
más difíciles me acompaña...*

*A quien el sudor  
de mi frente secará...*

*A quien la paz, el amor  
me daba...*

*A QUIEN... A TI... SEÑOR.*

El presente trabajo se realizó en el Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la dirección del Dr. Luis Silvestre Zamudio Rivera, la asesoría del Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde y con el apoyo económico del proyecto D.00178.

## ÍNDICE

### RESUMEN

#### 1. ANTECEDENTES DE AZAMACROCICLOS

1.1. Aspectos generales

1.2. Ftalocianinas

#### 2. OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

#### 3. INTRODUCCIÓN

##### 3.1. CORROSIÓN E INHIBIDORES

3.1.1. Tipos de corrosión

3.1.2. Tipos de inhibidores de corrosión

##### 3.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

###### 3.2.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

3.2.1.1. Desplazamiento químico

3.2.1.2. Multiplicidad de las señales

3.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN  $^1\text{H}$ )

3.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ )

###### 3.2.2. ESPECTROSCOPIA IR

###### 3.2.3. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

3.3.3.1. Efecto solvatoocrómico

###### 3.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

3.2.4.1. Método de resolución del problema de la fase

3.2.4.2. Método del átomo pesado (Método de Patterson)

##### 3.3. IRRADIACIÓN DE MICROONDAS EN SÍNTESIS

3.3.1. Propiedades físicas

**3.3.2. Aplicaciones Químicas**

**3.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN**

**3.4.1. Resistencia a la polarización lineal (extrapolación de Tafel)**

**4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**4.1. SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS**

**4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE FTALOCIANINAS A TRAVÉS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

**4.3. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**4.3.1. Preparación del medio corrosivo (salmuera de H<sub>2</sub>S a pH = 4.0)**

**4.3.2. Evaluación de los inhibidores de corrosión por Resistencia a la Polarización Lineal**

**4.3.2.1 Preparación de las soluciones**

**4.3.2.2 Procedimiento de las pruebas electroquímicas**

**5. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

**6. CONCLUSIONES**

**7. GLOSARIO**

**8. BIBLIOGRAFÍA**

## RESUMEN

En este trabajo se proponen dos metodologías nuevas, una térmica y otra por microondas, ambas a partir de la sal de potasio del ácido carboxílico correspondiente y la ftalocianina de estaño<sup>IV</sup> diclorada. Este tipo de compuestos son prototipos para ser utilizados como inhibidores de corrosión debido a que poseen gran estabilidad termodinámica y cinética. Los estudios espectroscópicos permitieron detallar y caracterizar completamente la estructura de las nuevas moléculas. Particularmente, el análisis de difracción de rayos-X muestra que estos compuestos tienen conformación *cis* con respecto a la posición relativa de ambos carboxilatos. Dentro del análisis estructural es importante mencionar que el átomo de estaño central tiene un número de coordinación de ocho, esto se debe a la coordinación de ambos fragmentos carboxilato de manera anisobidentada hacia el ión metálico. Esta estereoquímica resultante permite que una cara del macrociclo se encuentre desnuda y rica en densidad electrónica. Esta característica molecular dirigió el trabajo al estudio de la interacción entre las ftalocianinas de estaño dicarboxiladas sobre una superficie metálica.

Todos los compuestos fueron sintetizados en IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) en el laboratorio de Evaluación Molecular.

Las propiedades de inhibición de la corrosión fueron evaluadas por técnicas electroquímicas en H<sub>2</sub>S. A través de la extrapolación de Tafel se determinó la eficiencia de estos compuestos como inhibidores de corrosión.

# 1. ANTECEDENTES DE AZAMACROCICLOS

## 1.1. ASPECTOS GENERALES

Los compuestos azamacrocíclicos comprenden una gran variedad de moléculas, orgánicas, inorgánicas y organometálicas. Estos ciclos se caracterizan por contener al menos un átomo de nitrógeno en su estructura como sitio donador de densidad electrónica. Debido a la inclusión de este heteroátomo en el esqueleto orgánico, se propicia la interacción del ciclo con diversos metales.<sup>1</sup> Estos compuestos han resultado ser muy versátiles para realizar numerosas transformaciones y modificación de sustancias en sistemas biológicos y química de materiales como las principales áreas de aplicación.<sup>2,3</sup>

Algunos compuestos azamacrocíclicos como la porfirina, las bases de Schiff cíclicas y la ftalocianina (Fc) forman complejos muy estables con una gran variedad de metales, tanto del grupo principal como con metales de transición (Figura 1.1.1.).<sup>3</sup> Si los efectos estéricos y electrónicos no son muy grandes, casi todos estos sistemas son prácticamente planos.<sup>1,2</sup> Particularmente, las porfirinas tienen  $-\text{CH}=\text{}$  como grupo puente (metínico); mientras que en las Fcs el grupo puente es  $-\text{N}=\text{}$  (azometínico).<sup>2,3</sup> El metal es el centro que se enlaza a los cuatro átomos de N de las subunidades de pirrol o *iso*-indol (Figura 1.1.1.). Estos compuestos se aplican en electrónica, como dispositivos optoelectrónicos, en celdas solares, como pigmentos, en terapia contra el cáncer, en resonancia magnética nuclear, etc.<sup>2,3</sup>

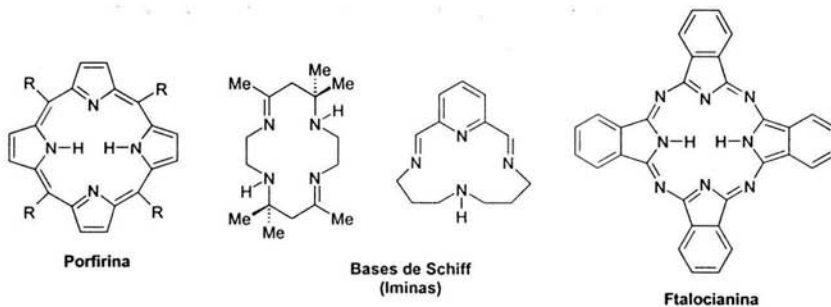


Figura 1.1.1. Estructuras de azamacrociclos.

## 1.2. FTALOCIANINAS

Es conocido desde principios del siglo XX que los sistemas tipo Fc forman las denominadas metalofalocianinas (MFC) al combinarse con casi todos los metales de la tabla periódica (Figura 1.2.1).<sup>2,3</sup> También es posible efectuar modificaciones periféricas, al esqueleto ftalocianínico, con diversos grupos orgánicos e inorgánicos y numerosos complejos que forman sales.<sup>2,3</sup>

Una característica específica de estos compuestos es que pertenecen a una clase importante de macrociclos de color azul intenso que tienen la particularidad de ser térmicamente estables (para las MFC se tiene un límite estimado de estabilidad de ca. <1000 °C) lo cual no es típico para materiales orgánicos. No son tóxicas o contaminantes y tienen diversas aplicaciones en la industria, principalmente en la producción de pigmentos.<sup>3</sup> De hecho, el nombre proviene con base en el trabajo efectuado por varios investigadores de la ICI (*Imperial Chemistry Industries*) y de R. P. Linstead (profesor investigador del *Imperial College of Science and Technology*), siendo el último el autor del nombre.<sup>2</sup> Tal como lo cita Linstead, el término ftalocianina proviene de la combinación del prefijo *phthal*, originario del griego *naphtha* (aceite mineral o de roca), usado para hacer una reseña de los precursores de estos compuestos, que son derivados del ácido nafténico; el nombre también incluye la palabra griega *cyanine*, que significa azul y es por ello que se emplean como pigmentos.<sup>3</sup>

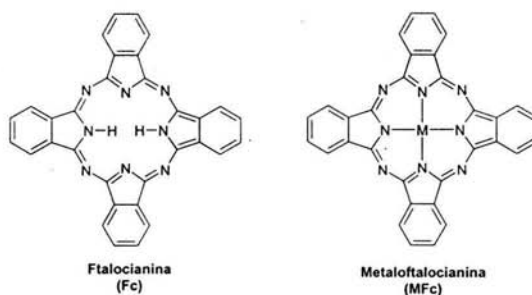


Figura 1.2.1. Ftalocianinas.

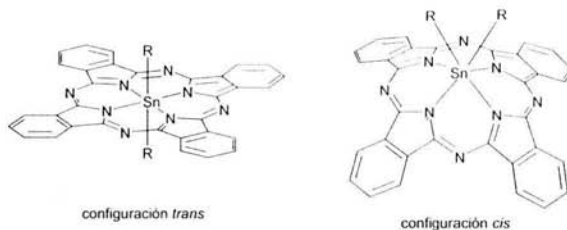
La estabilidad térmica de estos compuestos se debe a la conjugación de dobles enlaces por toda la estructura macrocíclica. Particularmente, cuando se trata de Fc neutras, éstas son insolubles en agua, lo cual las hace atractivas para la industria de pigmentos, aunque a veces es necesario hacerlas solubles en agua, para lo cual se



introducen los grupos hidrofílicos en calidad de sustituyentes o se forman las sales respectivas, con diversos contraiones de tipo aniónico o catiónico.<sup>5</sup>

Las MFc y Fc se utilizan para la elaboración de tintes, pinturas y pigmentos, además de que son ampliamente usadas como agentes fotoconductores (en fotocopiado) porque son fáciles de sintetizar, son altamente estables y polarizables. Estos compuestos abarcan un gran campo de aplicación para: semiconductores,<sup>6</sup> celdas fotovoltaicas y celdas solares,<sup>7</sup> electrofotografía,<sup>8</sup> películas de Langmuir-Blodgett (LB),<sup>3</sup> detectores de gas,<sup>9</sup> cristales líquidos,<sup>10</sup> materiales con propiedades ópticas no lineales,<sup>11</sup> fotosensibilizadores<sup>12</sup> y como agentes electrocatalíticos.<sup>13</sup>

Particularmente, las MFc de metales del grupo 14 (Si, Ge, Sn y Pb) se han empleado como agentes terapéuticos contra el cáncer, esto debido a que no son tóxicas y a las propiedades que tienen para emplearse en la terapia fotodinámica. Las ftalocianinas de silicio se han empleado también para muchos otros fines citados con anterioridad, y debido al tamaño del átomo metálico central, dan lugar a compuestos con sustitución axial *trans*.<sup>14</sup> Colateralmente, las ftalocianinas de germanio dan lugar a compuestos con sustitución *trans*,<sup>15</sup> mientras que el tamaño del átomo de estaño, da lugar a compuestos, que dependiendo de la naturaleza del sustituyente, se puede dirigir la formación de compuestos di-sustituidos con configuración *cis* o *trans* selectivamente, además de que se puede seleccionar el estado de oxidación más adecuado del átomo metálico, ya que el estaño coexiste en los estados +2 y +4.<sup>14,15</sup> En el caso de las Fcs de plomo, también se han realizado estudios en muchas áreas de aplicación, pero la inherente toxicidad del plomo las hace menos interesantes para estos fines.<sup>15</sup> Por lo que las Fcs de estaño serían las más atractivas para estudiarse en este tipo de aplicación, ya que la formación de compuestos con configuración *cis* es indicativa de que una de las caras del macrociclo quedará desnuda y rica en electrones  $\pi$  por lo que se podrían diseñar compuestos para que interactúen eficientemente con la superficie metálica (Figura 1.2.1.).



**Figura 1.2.2.** Posibles estereoisómeros de Fcs de estaño con di-sustitución axial.

Los compuestos tipo Fc se han investigado para la posibilidad de emplearlos en procesos industriales, uno de los cuales es el de la inhibición de la corrosión.

Para ello debemos mencionar que la corrosión es un problema principalmente electroquímico, ya que la superficie de los equipos empleados, para cualquier proceso u operación unitaria, se expone al ambiente agresivo de las condiciones de reacción, operación y transporte de los mismos. Los materiales de construcción pertenecen principalmente a la familia de los aceros, que inherentemente contienen hierro. Debido al tipo de corrosión y a muchas otras variables no ha sido posible conocer la estructura electrónica de la superficie metálica expuesta, de manera que el proceso de inhibición es también difícil de conocer. De cualquier manera, al tratarse de una superficie ácida, la contraparte protectora deberá entonces ser de naturaleza básica. En este punto es necesario mencionar que los sistemas ftalocianinicos, tratados como inhibidores, son sistemas  $\pi$  deslocalizados de gran tamaño y por lo tanto ricos en electrones (funcionan como una base), por lo que la estructura electrónica de éstos es una buena contraparte para la interacción eficiente con la estructura electrónica de la superficie.<sup>4</sup> Es basándose en estas características que el potencial como inhibidores de corrosión de las Fcs es alto.

**Las ftalocianinas como inhibidores de corrosión:** Agarwala y colaboradores<sup>4</sup> han investigado la aplicación de las Fc en acero como inhibidores de corrosión ácida. Debido a su rigidez y estructura plana, se postuló la hipótesis de que la interacción entre los electrones  $\pi$  del sistema ftalocianinico y la banda de conducción del metal superficial son complementarias y la protección, a través de una reacción ácido-base, debe ocurrir. Este acoplamiento junto con el concepto de que el volumen molecular juega un papel importante en el mecanismo de inhibición sugiere que las ftalocianinas se requerirán en menor cantidad molecular para formar una superficie protectora (el volumen de la  $FcH_2$  es de ca.  $1330 \text{ \AA}^3$ , mientras que el área de cobertura o superficial es de ca.  $735 \text{ \AA}^2$ ).<sup>4</sup>

## 2. OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

- 1) Sintetizar y caracterizar un prototipo de inhibidor de corrosión a partir de compuestos ftalocianínicos.
- 2) Explicar por medio de técnicas electroquímicas, el mecanismo por el cual compuestos ftalocianínicos, interactúan con superficies metálicas características de la Industria Petrolera.
- 3) Evaluar a través de técnicas electroquímicas la eficiencia de inhibición del compuesto prototipo.

### 2.1 Hipótesis.

Las ftalocianinas de estaño di-sustituidas axialmente con configuración *cis* tienen gran estabilidad térmica, una cara desprotegida rica en electrones- $\pi$  para interactuar con la superficie metálica ácida y gran tamaño para cubrir mayor área con un número menor de moléculas lo que las hace posibles prototipos de inhibidores de corrosión en acero.

### 3. INTRODUCCIÓN

La corrosión es definida como el *deterioro* de un material metálico a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá de la temperatura, la salinidad del fluido y las propiedades de los metales en cuestión.

La corrosión, que habitualmente afecta a tuberías y maquinarias, se conoce como corrosión húmeda, debido a que es un proceso electroquímico que necesita tres condiciones para desarrollarse espontáneamente: **ánodo**, **cátodo** y **electrolito** (solución acuosa eléctricamente conductora). Si alguno de ellos falta, la corrosión no procede. Estos tres elementos constituyen lo que se conoce como pila galvánica o electroquímica.

La corrosión se desarrolla en las **zonas anódicas**, mientras que las catódicas permanecen siempre inalteradas. La corrosión es proporcional a la conductividad del electrolito. En agua salina, que tiene una conductividad alta, cualquier proceso corrosivo se incrementa en actividad y en velocidad. El agua dulce es poco conductora, por lo que la corrosión es más lenta y menos activa en relación al primer caso en el que existen iones disueltos.<sup>16</sup>

#### 3.1. CORROSIÓN E INHIBIDORES

##### 3.1.1. Tipos de Corrosión

Las superficies metálicas habitualmente forman zonas propensas a corroerse (zonas anódicas) debido a varios factores, entre ellos se encuentran los siguientes:

- **Deformación del metal:** cambios en la estructura cristalina del metal, causados por el calor, diferencias térmicas bruscas, efectos mecánicos, grietas y fisuras por fatiga, etc. La corriente galvánica producida entre ambas zonas se incrementa o disminuye proporcionalmente de acuerdo a la salinidad del fluido que los rodea.

- **Contacto de dos metales diferentes:** debido a diferencias en los potenciales de reducción, el metal más activo sufrirá corrosión frente al metal más noble, el cual se mantendrá intacto. La corriente galvánica se incrementa o disminuye de acuerdo a la salinidad del fluido electrolítico.

• **Corrosión por efecto Evans (influencia de las incrustaciones):** un sedimento sobre una superficie metálica origina una zona anódica justamente debajo del depósito, en el cual la concentración de oxígeno es pequeña, en comparación con la cantidad de oxígeno presente en la periferia. Las diferencias en las concentraciones de oxígeno se originan con gran facilidad cuando tienen lugar procesos de incrustación de sales.<sup>16</sup>

Es en el sector químico, en el que la corrosión ha tenido una mayor repercusión. Sin embargo, es difícil reunir datos estadísticos significativos sobre cuáles son los tipos de corrosión que con más frecuencia han intervenido en estos casos. No obstante, puede suponerse que la frecuencia del fenómeno es prácticamente la misma que la existente en los casos usuales de corrosión en las plantas químicas, la cual sí es conocida aunque de manera aproximada. Gavelli y colaboradores han estudiado 1,115 casos del banco de datos sobre corrosión del Instituto Guido Donegani,<sup>17</sup> y han encontrado la siguiente distribución:

<i>Tipo de corrosión</i>	%
Corrosión bajo tensión	21
Corrosión uniforme	20
Corrosión por fatiga	18
Corrosión por picaduras	10
Corrosión por erosión	7
Corrosión en hendiduras	6
Corrosión a alta temperatura	6
Fluencia	4
Corrosión intergranulada	3
Fragilización por hidrógeno	1
Corrosión galvánica	1
Otros casos	3

En lo que se refiere a las causas por las cuales aparecen diferentes modalidades de corrosión, es más difícil encontrar datos. Sin embargo, las más usuales son:

- errores en la construcción y/o fabricación,
- especificación inadecuada de los materiales,
- diseño erróneo,
- funcionamiento incorrecto de la planta, y
- mantenimiento inadecuado.

Más concretamente, las razones que han causado accidentes, con impacto ambiental, originados por la corrosión han sido, con mayor frecuencia:

- introducción de modificaciones en el diseño inicial de la planta,
- cambio en la composición de las materias primas,
- introducción de contaminantes en el proceso,
- existencia de sobrecalentamientos locales, y
- falta de seguimiento del manual de operaciones, sobre todo en el arranque y en las paradas.

**Corrosión bajo tensión.** Se manifiesta como una falla mecánica (por agrietamiento o fisuración). Aleaciones dúctiles como latones, aceros ferríticos y austeníticos pueden mostrar una conducta frágil, en tanto que materiales menos dúctiles como las aleaciones de aluminio de alta resistencia, es muy diferente en sus mecanismos básicos, lo que tiene en común es el agrietamiento: las grietas se inician y propagan hasta producir la falla bajo la influencia de algún proceso corrosivo.

**Corrosión uniforme.** Se caracteriza por ocurrir uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre una gran área de la pieza metálica al estar en contacto con el medio (agresivo o húmedo).

**Corrosión por picadura.** Es una forma de ataque localizado y se caracteriza por formar hoyos a través de la pieza metálica, los cuales aparecen en forma aislada o pueden aparecer uno cerca del otro dando la apariencia de una superficie rugosa. Esta forma de corrosión es una de las más destructivas que pueden hacer fallar al equipo con un mínimo en la pérdida de peso de la estructura total. Es difícil detectar los hoyos debido a que son muy pequeños y están cubiertos con productos de corrosión. Además es difícil comparar el grado de picadura debido a la gran variedad de profundidades y al

número de hoyos que puedan presentarse en condiciones idénticas. Las fallas ocurren con gran rapidez ya que este proceso involucra una reacción catódica y autocatalítica (esta forma de corrosión se asocia a condiciones estancadas).

**Corrosión por erosión (erosiva).** Es el incremento con la velocidad de deterioro o ataque sobre un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y una superficie metálica.

La mayoría de los metales son susceptibles a la corrosión erosiva, en su mayoría dependen de la formación de una película protectora de alguna clase (por ejemplo pasividad) para resistir este tipo de corrosión. Como ejemplo se citan: Al, Pb y aceros inoxidable. La corrosión erosiva resulta cuando estas películas protectoras han sido dañadas y el metal o aleación son atacadas a gran velocidad. Los medios que la provocan son comúnmente: gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos. Los sólidos en suspensión son muy dañinos.

**Corrosión localizada.** Ocurre dentro de cavidades expuestas a medios corrosivos. Se asocia con pequeños volúmenes de soluciones estancadas dentro de ranuras, hoyos, superficies empacadas, depósitos en la superficie, etc. Los depósitos que la producen son: arena, ensuciamiento, productos de corrosión y otros sólidos. Este tipo de corrosión es un proceso autocatalítico que no cesa de destruir al metal.

**Corrosión intercrystalina.** La causa de este ataque es por el fenómeno conocido como “precipitación de carburos de cromo en los bordes de granos”. Esta precipitación de carburos (sean de cromo o de otros materiales), en los bordes de grano, provoca un empobrecimiento en contenido de cromo en solución en comparación con el resto del grano. Esta diferencia da origen a una celda voltaica cuando hace contacto con un electrolito, como ácido nítrico por ejemplo, y se origina el ataque electroquímico.

**Corrosión galvánica.** Procede cuando la diferencia de potencial entre dos metales produce un flujo de electrones, a través de ellos, y el metal menos resistente se disuelve.<sup>18</sup>

### 3.1.2. Tipos de Inhibidores de Corrosión

Debido a que la corrosión se puede considerar como un conjunto de reacciones de tipo superficial, una modificación de la interfase metal-medio puede afectar a la velocidad de corrosión. Ciertas especies químicas, cuando son adicionadas a un sistema corrosivo, modifican la interfase y disminuyen la velocidad de corrosión, estas sustancias son llamadas *inhibidores*. Los inhibidores son sustancias químicas que al ser adicionadas a un medio en pequeñas cantidades abaten la velocidad de corrosión, es decir, no la interrumpen pero sí provocan que ésta sea más lenta.

Una de las clasificaciones que se han establecido para los inhibidores, basándose en su mecanismo de operación, es la que se muestra a continuación.<sup>19</sup>

**a) Inhibidores formadores de película.** Son aquellos que forman películas en la superficie metálica que se está corroyendo; hay una gran variedad de estos inhibidores de corrosión y tienen la capacidad de depositarse en la superficie del metal, interfiriendo en el proceso de corrosión. Este tipo de inhibidores a su vez se clasifican en: oxidantes y formadores de película bajo adsorción.

Los inhibidores *oxidantes*, también llamados *pasivadores*, son muy empleados en soluciones acuosas neutras. Éstos actúan desplazando el potencial electroquímico del metal corroído hasta una zona en la que el óxido o el hidróxido que se forma sea estable e insoluble, protegiendo de esta manera la superficie metálica. Los inhibidores oxidantes, como el  $\text{NaNO}_2$ , se emplean en los aceros y en aleaciones de cobre.

Los inhibidores que *forman una capa por adsorción* son aquellos cuya acción protectora se debe al efecto de recubrimiento sobre toda la superficie; es decir, cubren las zonas anódicas y catódicas, su eficiencia depende primordialmente del tamaño de las partículas adsorbidas, de la distribución de la carga y de la naturaleza de la doble capa (metal+inhibidor). Uno de los inhibidores, de tipo formadores de barrera, más conocidos es el alcohol acetilénico en HCl.

**b) Inhibidores neutralizantes.** Son aquellos que reducen la velocidad de corrosión al remover los iones hidrógeno presentes en el medio, lo que ocasiona que se interrumpan las reacciones de corrosión por sulfuro de hidrógeno de la salmuera, es



decir reducen la concentración de este reactivo catódico, por ejemplo: ciclohexilamina.

**c) *Inhibidores secuestrantes.*** Son inhibidores como el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y la hidrazina que se emplean en sistemas en los que existen compuestos corrosivos presentes en pequeñas cantidades y que al igual que los iones hidrógeno pueden causar problemas de corrosión semejantes. Los inhibidores secuestrantes eliminan estos compuestos pero deben ser específicos para cada sistema.

**d) *Inhibidores de tipo misceláneo.*** Debido a la gran variedad de inhibidores que han sido utilizados para contrarrestar el efecto destructivo de la corrosión, existen otro tipo de sustancias que además de inhibir el proceso corrosivo de un sistema presentan otras alternativas como es el caso de biocidas del tipo de las imidazolinas modificadas; los cuales se utilizan en aguas de enfriamiento debido a que existe una gran variedad de bacterias (ejemplo: las bacterias sulfato reductoras) que pueden crecer en sistemas acuosos que provocan la corrosión localizada del acero.

Los componentes que pueden estar presentes en una formulación de inhibidor de corrosión<sup>20</sup> son:

- Inhibidor (compuesto activo).
- Disolvente.
- Surfactante.
- Buffer.
- Emulsificante.
- Formador de película.
- Inhibidor de incrustaciones.
- Biocida.
- Secuestrante de oxígeno.

### 3.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Las técnicas espectroscópicas se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación electromagnética y son ampliamente usadas para la elucidación de la estructura molecular y propiedades fisicoquímicas de muchas sustancias.

### 3.2.1. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

Es un método espectroscópico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía, en la zona de radiofrecuencia de aprox. 4 a 600 MHz. por parte de los núcleos de los átomos cuando éstos se colocan en un campo magnético intenso de alta homogeneidad.<sup>21</sup>

Las propiedades físicas de los núcleos se encuentran asociadas directamente a fenómenos mecánicos y/o fenómenos eléctricos.<sup>22</sup>

Las **propiedades mecánicas** que influyen en la RMN son:

El momento angular y el espín nuclear. El momento angular se debe al movimiento traslacional que tienen los núcleos con respecto a un punto dado, ocasionado por el movimiento rotacional que tiene todo el cuerpo. El movimiento rotacional de los núcleos, en un eje imaginario, se conoce como espín nuclear (*I*). Este espín varía dependiendo de las características de la relación masa-carga de los átomos. Los valores que el espín toma están dados por las siguientes reglas:

- Núcleos que tengan número de masa non, independientemente del número de carga, tendrán un espín nuclear, diferente de cero, cuyo valor es un número non dividido entre 2 ( $1/2, 3/2, 5/2, \text{etc.}$ ).
- Núcleos con masa par y carga par no son activos en la resonancia, ya que a este tipo de núcleos no tienen ningún movimiento rotacional.
- Núcleos con masa par y carga non, tendrán valores de espín, en números enteros (1, 2, 3, etc.).

Las **propiedades eléctricas** que influyen en la RMN son:

- La carga eléctrica del núcleo, debido a que el núcleo de cualquier elemento químico está asociado con una carga positiva.
- El momento magnético, que es el fenómeno ocasionado por el movimiento rotacional de un núcleo que tiene carga, es decir, todo movimiento de una carga origina un momento magnético ( $\phi$ ).
- El momento eléctrico cuadrupolar, en el que una carga puede distribuirse uniformemente o no en una superficie dada. Si la superficie de un núcleo es esférica, la carga se distribuye uniformemente y se obtienen señales finas.

Cuando el núcleo no es absolutamente esférico se dice que presenta un momento cuadrupolar y por lo tanto la distribución de carga no es uniforme, lo que ocasiona que se presenten señales anchas.

### 3.2.1.1. Desplazamiento químico.

El desplazamiento químico se define como la frecuencia de resonancia de los núcleos ( $\nu$ ) y depende de la posición de los mismos dentro de la molécula, para ser más precisos, del ambiente electrónico que rodean los mismos.<sup>23</sup> Existen dos fenómenos que afectan principalmente al desplazamiento químico y que son los efectos diamagnético y paramagnético. El efecto diamagnético es un fenómeno de protección sobre el núcleo y está relacionado con una distribución de carga simétrica, es decir la superficie del núcleo se considera esférica. El efecto paramagnético es un fenómeno de desprotección del núcleo y está relacionado con una distribución de carga no simétrica (el núcleo se considera una esfera imperfecta). Así entre más grande sea el número de electrones que tenga un átomo los núcleos se alejarán más de la idealidad esférica, la contribución paramagnética aumentará y el rango de desplazamiento químico o ventana espectral del mismo será más grande.<sup>24</sup> Por ejemplo el rango de desplazamiento químico para el  $^1\text{H}$  que tiene un solo electrón es de aproximadamente 10 ppm para moléculas orgánicas, en cambio para el  $^{13}\text{C}$  que tiene 12 electrones es de 200 ppm aproximadamente.

Cabe mencionar que si no existiera esta dependencia de los núcleos sobre la distribución electrónica, todos los núcleos de un mismo átomo tendrían la misma frecuencia de resonancia y la RMN no sería de utilidad.

### 3.2.1.2. Multiplicidad de las señales.

La multiplicidad de las señales en un espectro de RMN se debe a las interacciones magnéticas, entre núcleos de diferentes tipos (diferente distribución electrónica) y son conocidas como interacciones espín-espín y la separación entre picos de una señal múltiple dada, se le llama constante de acoplamiento ( $J$ ), que toma los valores según cada caso en particular y es independiente de la fuerza del campo magnético que se está utilizando para la experimentación.<sup>23</sup>

Se han postulado una serie de reglas para calcular la multiplicidad de las señales de los núcleos en espectros de primer orden:

- 1) Núcleos de un grupo equivalente que no interactúan entre sí y por consecuencia dan una señal simple.
- 2) La multiplicidad de una banda de grupos equivalentes está determinada por los núcleos cercanos de espín equivalente, que causan  $(2 \cdot n \cdot I + 1)$  bandas, en donde  $I$  es el espín nuclear y  $n$  el número de núcleos equivalentes.
- 3) Si hay más de dos grupos no equivalentes interactuando, la multiplicidad de uno de ellos, será  $(2 \cdot n \cdot I + 1) (2 \cdot n' \cdot I + 1) \dots$  en donde  $n, n', \dots$  representan el número de núcleos de espín equivalente, que interactúan.

Cabe mencionar que pueden existir acoplamiento homonucleares (entre núcleos de la misma especie) y heteronucleares (entre núcleos de diferentes átomos o isótopos).

### 3.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN de $^1\text{H}$ ).

Existen 3 isótopos de Hidrógeno en la naturaleza, los cuales son  $^1\text{H}$  (protón),  $^2\text{H}$  (deuterio) y  $^3\text{H}$  (tritio). De éstos el  $^1\text{H}$  es el que se observa normalmente en la RMN, debido a que presenta una constante giromagnética alta (momento magnético alto) y una abundancia isotópica elevada de 99.989 %.<sup>24</sup>

La ventana espectral de este núcleo para moléculas orgánicas comunes es del 95 % y abarca de 1 a 10 ppm, tomando como referencia el tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0$ ).<sup>24</sup> El otro 5 % lo constituyen las moléculas con protones ácidos o polarizados como: ácidos carboxílicos, aldehídos, algunas amidas y sales cuaternarias de aminas. Para este tipo de moléculas la ventana espectral abarca de 0 a 15 ppm.

### 3.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN de $^{13}\text{C}$ ).

Existen dos formas isotópicas de carbono en la naturaleza, las cuales son  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , de éstas la forma isotópica de  $^{12}\text{C}$  es la más abundante (98.9 %) pero este núcleo no es activo en RMN debido a que su momento magnético nuclear es cero.

La forma isotópica de  $^{13}\text{C}$  es la que se utiliza en RMN. Presenta una abundancia de 1.1 % en la naturaleza y su constante giromagnética es cuatro veces menor a la del protón, por lo cual tiene una sensibilidad absoluta aproximadamente 6000 veces menor al  $^1\text{H}$  y su detección más difícil y lenta.<sup>25</sup>

Existen dos clases de espectros de  $^{13}\text{C}$  que se pueden obtener, el espectro acoplado y el desacoplado. El primero permite la observación del tipo de carbonos que

tiene la molécula y en el caso de moléculas no simétricas el número exacto de carbonos de que está formada la misma. El segundo tipo de espectro permite observar, con base en la multiplicidad de cada señal, el número de protones que están unidos directamente al carbono en estudio, y con base en la constante de acoplamiento, la hibridación que presenta cada carbono.

Para el desacoplamiento del espectro de  $^{13}\text{C}$  se utiliza una irradiación de banda ancha en la frecuencia del protón, por lo cual se presenta una transferencia de polarización y la velocidad de adquisición de esta clase de espectro es mucho más rápida que la de un espectro acoplado. El desplazamiento químico, para moléculas orgánicas, normalmente abarca un rango de 0 a 200 ppm, tomando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0$ ).<sup>26</sup>

#### *3.2.1.5. Resonancia Magnética Nuclear HETCOR.*

La espectroscopía de correlación heteronuclear (Heteronuclear Correlation "HETCOR") es una técnica bidimensional usada para determinar cuáles hidrógenos en una molécula están enlazados directamente a cada uno de los otros átomos.<sup>27</sup> La correlación heteronuclear más ampliamente usada es la  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  pero con la tecnología moderna se pueden hacer correlaciones entre hidrógeno y cualquier otro núcleo cuya frecuencia de resonancia sea conocida.

#### *3.2.1.6. Resonancia Magnética Nuclear COSY.*

La espectroscopía de correlación homonuclear (Correlated Spectroscopy "COSY") es una técnica bidimensional que determina las interacciones  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , a dos y a tres enlaces, en una molécula a través de una correlación entre los espines de los átomos acoplados.<sup>24</sup> La correlación homonuclear más ampliamente usada es la  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  pero con la tecnología moderna se pueden hacer correlaciones entre otros homonúcleos.<sup>24</sup>

### **3.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

La espectroscopía infrarroja nos da información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos; permitiendo la localización e identificación de todos los grupos funcionales presentes en la molécula, ya que nos muestran absorciones específicas, características de cada uno.

La espectroscopía en el IR mide los cambios en las vibraciones de *estiramiento* y *flexión* que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética.

Esta interacción involucra procesos como la absorción o la difusión (*scattering*). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general, este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico, vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales (que permiten esencialmente un rango continuo de energías), los estados energéticos de las moléculas están cuantizados, por lo que, los procesos de absorción y emisión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Además, el conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula. Para una molécula dada, su espectro de absorción/emisión constituye una “huella dactilar” de la misma, es decir, es único e irrepetible para cada estructura.

Los movimientos vibratorios posibles de una molécula dependen de dos cosas: 1) la masa de los átomos, que forman un enlace dado, y 2) la naturaleza del enlace en sí, lo cual involucra directamente la energía de enlace.<sup>28</sup>



**Figura 3.2.2.1.** Vibraciones por: a) estiramiento y b) flexión, que presentan las moléculas.

Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas, si las comparamos con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible). Se pueden obtener resultados sorprendentemente buenos si uno considera un modelo muy sencillo de molécula, como un conjunto de masas unidas por muelles (que representan los enlaces). No se va a considerar la nube electrónica que genera las transiciones electrónicas. Según este sencillo modelo mecánico de la molécula, ésta puede absorber

energía para rotar o para vibrar, es decir, para cambiar su estado energético rotacional o vibracional. Las energías que se involucran en estos procesos corresponden a energía que se encuentra dentro del intervalo de frecuencia del infrarrojo. Como conclusión, las vibraciones y las rotaciones de una molécula son las responsables de las bandas de absorción en el infrarrojo.

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de la radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento dipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento dipolar diferente de cero en la molécula, son activos en el infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar (momento dipolar neto no nulo), mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento dipolar no nulo. Por esta razón, las moléculas diatómicas como  $N_2$ ,  $O_2$  o  $H_2$ , así como las moléculas de los gases nobles, no presentan espectros de absorción en el infrarrojo.<sup>29</sup>

### ***3.2.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE***

Esta técnica involucra la excitación de los electrones y comúnmente se le conoce como “espectroscopía del electrón”. Un electrón es excitado si la frecuencia de la radiación electromagnética incidente es mayor que la diferencia de energía entre dos estados electrónicos. La diferencia de energía depende de la estructura electrónica de la molécula que se está analizando y del ambiente en el que se encuentra, además de las transiciones vibracionales y rotacionales. Las bandas del UV-Visible son generalmente anchas. Estas bandas proveen poca información acerca de la estructura molecular y de los grupos funcionales presentes. Las mediciones de las transiciones electrónicas se evalúan principalmente en líquidos y sólidos.<sup>30</sup>

La absorción de energía en las regiones visibles y ultravioleta del espectro, dan como resultado una excitación electrónica. La región del visible se extiende desde 350 a 800 nm. La región ultravioleta abarca desde 100 a 200 nm y se divide en dos regiones diferentes, la región de ultravioleta lejano, que se extiende desde 100 a 200 nm, y la llamada región del ultravioleta cercano, que va desde 200 nm a 350 nm. Los datos espectrales de absorción en el ultravioleta-visible se presentan como gráficas de

absorbancia o el logaritmo del coeficiente de extinción frente a la longitud de onda. La absorbancia viene dada por la siguiente ecuación:

$$A = c l \epsilon$$

Donde:

$c$  = concentración de la muestra en mol·L<sup>-1</sup>

$l$  = longitud de la celda que contiene la muestra en cm

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar

Las longitudes de onda ultravioleta que absorbe una molécula, están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma ( $\sigma$ ) son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales  $\sigma$ , hacia orbitales de mayor energía.

A continuación se muestran algunos de los factores físicos y químicos que pueden influir en la posición de las bandas de absorción:<sup>28,29,31</sup>

EFFECTOS FÍSICOS: Cambios debido a	EFFECTOS QUÍMICOS: Causados por
Disolvente	Asociación/Disociación
Presencia de un componente adicional B	Reacción proteolítica de ácidos/bases, equilibrio
Tiempo	Interacción entre el solvente y el soluto
Luz incidente	Formación de complejos
Temperatura	Reacción térmica (incluyendo solvólisis)
	Reacción fotoquímica, fotocromismo
	Termocromismo

El efecto más importante es el cambio de temperatura ya que el coeficiente de absorción molar depende de ésta.

### 3.2.3.1. Efecto solvatocrómico

Los compuestos presentan espectros de absorción con una  $\lambda$  máxima en la región del UV-visible acorde con los grupos cromóforos presentes en su estructura. Los máximos de absorción se modifican en función del disolvente. Los desplazamientos producidos están relacionados con la diferencia en el grado de solvatación de aquellas



moléculas que se encuentran en estado excitado y también dependerán de la polaridad del disolvente empleado.<sup>32</sup> Es decir, se presentan cambios en la posición de las bandas Soret y Q.

La banda Q es una absorción fuerte que se presenta entre 670 y 690 nm. La banda Soret (banda B) se presenta también como una absorción fuerte entre 320 y 370 nm. Las bandas de absorción cerca de 600 nm son sobretonos vibracionales de la banda Q.

El efecto solvatocrómico es un índice de la polarización molecular, debida al cambio de disolvente en el momento de efectuar las mediciones.<sup>33</sup> Estas modificaciones tienen un gran interés analítico desde el punto de vista de la identificación y caracterización de productos naturales de estructura fenólica, etc.

### **3.2.4. DIFRACCION DE RAYOS-X**

El fenómeno físico empleado para obtener información acerca de la conectividad y ordenamiento atómico y molecular dentro de una red cristalina es la difracción del cristal por medio de una fuente de rayos-X. Dicha difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija (capa de átomos o moléculas que forman parte de la red cristalina) de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.<sup>34</sup>

Los rayos-X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda ( $\lambda$ ) corta, producida por la desaceleración de los electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de las capas internas de los átomos. El rango de la  $\lambda = 10^{-5}$  a 100 Å aproximadamente.<sup>35</sup>

En común con otros tipos de radiaciones electromagnéticas, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia a través de la cual pasa, resulta en una dispersión (Figura 3.2.4.1). Cuando los rayos son dispersados por la estructura ordenada de un cristal, se producen interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados, esto debido a que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la  $\lambda$  de la radiación. La difracción de rayos-X es el resultado de este proceso.

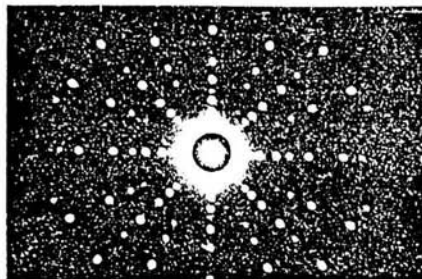


Figura 3.2.4.1. Patrón de difracción.

Un cristal es una disposición simétrica de átomos, iones o moléculas, química y físicamente ordenadas en un modelo tridimensional repetitivo. Si los centros de las unidades materiales se reemplazan por puntos, el sistema resultante se llama red cristalina o reticulada. Una red cristalina se divide en partes idénticas llamadas celdas unitarias.<sup>23</sup> La celda unitaria es un paralelepípedo con lados  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  construida de tal manera que contiene la información mínima necesaria para reproducir, en las tres dimensiones, la red cristalina (Figura 3.2.4.2).

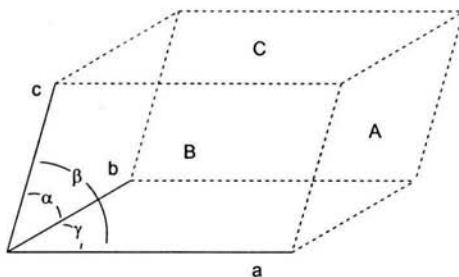


Figura 3.2.4.2. Celda unitaria.

La difracción de rayos-X es una técnica que nos permite conocer la disposición espacial que guardan los átomos en un cristal, hacer un análisis sistemático de las interacciones intermoleculares e intramoleculares que se presentan en el estado sólido, hacer el estudio de los efectos que se producen en las longitudes de enlace de una molécula base al cambiar de sustituyentes, inferir mecanismos de reacción y explicar muchas de las propiedades físicas que presentan los sólidos.<sup>36,37</sup>

Para que un cristal sea útil para la difracción de rayos-X debe cumplir con los

siguientes requisitos:<sup>38</sup>

- Poseer una estructura interna uniforme
- Tener la forma y tamaño adecuado
- Ser un monocristal

#### *3.2.4.1. Método de resolución del problema de la fase*

El resultado del análisis estructural, por medio de la difracción de rayos-X, es obtener la distribución de densidad electrónica atómica dentro de la celda unitaria a partir de los datos de difracción. El problema de este tratamiento matemático es que experimentalmente sólo se obtienen las magnitudes y no las fases de los factores de estructura (los factores de estructura contienen la información de la intensidad de la difracción en un plano cristalográfico dado). Por lo tanto para obtener la densidad electrónica debemos obtener primeramente las fases específicas de dichos factores de estructura. Este procedimiento es más conocido como “Métodos Directos” y resuelve un sistema de ecuaciones no lineales que involucran las magnitudes y los factores de estructura dentro del proceso para obtener un modelo estructural inicial y partir de éste para hacer la refinación de la estructura final. Los procedimientos más empleados para resolver el problema de la fase son los de Transformada de Fourier por Cooley y Tookey y la técnica de Beepers-Lipson.<sup>39</sup>

#### *3.2.4.2. Método del átomo pesado (Método de Patterson)*

Hay métodos alternativos para obtener la distribución de densidad electrónica dentro de la celda unitaria, uno de ellos es el método de Patterson o del átomo pesado.<sup>39</sup> Tal como lo dice el nombre, la estructura debe contener un átomo pesado que inherentemente contenga mayor densidad electrónica que los átomos vecinos. Esta diferencia de densidad electrónica permite obtener los vectores de distancia entre la ubicación del átomo pesado y los átomos vecinos de manera directa, para obtener así un modelo estructural inicial, al igual que en el caso del método del problema de la fase.

### 3.3. IRRADIACIÓN DE MICROONDAS EN SÍNTESIS

Las radiaciones electromagnéticas se dividen en dos grandes categorías; dependiendo de su nivel de energía, en radiaciones ionizantes y no ionizantes.

- Radiaciones no ionizantes: son las producidas por la corriente eléctrica (LF), transmisiones de radio (RF), televisión (VHF-UHF) y telefonía móvil (microondas).
- Radiaciones ionizantes: por ejemplo los rayos-X.<sup>39</sup>

Denominamos radiación electromagnética de radiofrecuencia (RF) y microondas a la oscilación progresiva del campo eléctrico y magnético en un medio material o el vacío en la gama de frecuencias de 100 KHz a 300 GHz. Para fines prácticos la radiación electromagnética de radiofrecuencia y microondas es clasificada en bandas de frecuencias que corresponden a subregiones del espectro.<sup>40</sup>

#### Región de Radiofrecuencia (RF):

Gama de Ondas	Límite Inferior (MHz)	Límite Superior (MHz)
Ondas largas	0.03	0.3
Medias	0.3	3
Cortas	3	30
Ultracortas	30	300

#### Región de las microondas:

Gama de Ondas	Límite Inferior (GHz)	Límite Superior (GHz)
Ondas decimétricas	0.3	3
Centrimétricas	3	30
Milimétricas	30	300

En la región del microondas se emplea radiación de tipo no ionizante la cual produce **vibración molecular**.

La absorción de radiación de RF o microondas en un medio material trae consigo un efecto de calentamiento, de manera que la intensidad de la radiación podría medirse por el incremento de la temperatura. La intensidad de la radiación se denomina irradiancia y se expresa en  $W/m^2$ . La densidad de potencia o irradiancia puede

calcularse de los vectores de campo eléctrico E y del campo magnético H, a través de un producto vectorial.<sup>40</sup>

En términos generales, la densidad de potencia es calculada en función del campo eléctrico. Entre los instrumentos destinados a la medición de este campo se cuenta con el diodo rectificador, el bolómetro y el termopar.

### *3.3.1. Propiedades Físicas.*

La longitud de onda  $\lambda$  es inversamente proporcional a la frecuencia f y directamente proporcional a la velocidad de propagación  $v$  de la onda en el medio material.

$$\lambda = v / f; [m]$$

La energía fotónica de la radiación crece en proporción lineal al aumento de la frecuencia, pero en esta gama las energías involucradas son del orden de  $1.25 \cdot 10^{-3}$  eV a 300 GHz y de  $4.1 \cdot 10^{-10}$  eV a 100 KHz y son valores alejados del límite de 12 eV, los cuales son necesarios para la ionización, de modo que a estas radiaciones se las puede calificar como no ionizantes.<sup>40</sup>

### *3.3.2. Aplicaciones Químicas.*

Este tipo de radiación se ha empleado desde la década de 1980 en síntesis de compuestos químicos en general.<sup>41</sup> Algunas de las aplicaciones más interesantes son en aceleración de la actividad catalítica,<sup>42</sup> en la síntesis libre de disolventes o síntesis verde,<sup>43</sup> en la preparación de aleaciones metálicas,<sup>44</sup> preparación de nanotubos, nanobrochas y nanocables,<sup>45</sup> en síntesis asimétrica,<sup>42</sup> etc.

Al usar la radiación de microondas las temperaturas de ebullición de los disolventes empleados se incrementan significativamente. Este incremento es proporcional al momento dipolar de las moléculas; es decir, mientras más polar sea el medio, la diferencia de temperatura entre el medio convencional de ebullición y el de microondas será mayor. En la siguiente Tabla 3.3.2. se muestran los puntos de ebullición de diversos disolventes al ser irradiados con microondas en comparación con el tratamiento térmico convencional.<sup>46</sup> También se muestra que al añadir compuestos iónicos al seno de calentamiento la temperatura de ebullición de los disolventes

empleados se incrementa considerablemente para fines de síntesis.<sup>46</sup>

**Tabla 3.3.2.** Temperaturas de ebullición de algunos disolventes irradiados con MW.

Disolvente	T <sub>eb</sub> [°C] <sup>a</sup>	T <sub>(MW)eb</sub> [°C] <sup>b</sup>	T <sub>(MW+SA)eb</sub> [°C] <sup>c</sup>
Hexano	69	46	90-300
Tolueno	111	109	79-291
THF	66	112	95-268
Dioxano	101	76	149-264

a) Calentamiento convencional. b) Calentamiento promovido por microondas (MW). c) Calentamiento promovido por microondas con sales de amonio susceptibles a la irradiación (MW+SA).

### 3.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

Debido a que la solución al problema de la corrosión es multidisciplinario, el tratar de elucidar el mecanismo por medio del cual ocurre es una tarea sin solución única. El hombre sólo puede medir las consecuencias de este proceso, y para ello se aplican métodos gravimétricos y analíticos que son de utilidad para evaluar el grado de deterioro de los materiales metálicos. De esta manera se determina la cantidad de material que se transforma y se pierde por corrosión, se miden las variaciones de peso y se comprueba la cantidad de material que pasaba a forma iónica en una solución corrosiva.<sup>47,48</sup>

Posteriormente, en 1905 Tafel descubrió una relación empírica entre un incremento de potencial ( $\Delta E$ ) y la intensidad de corriente total ( $i_t$ ), pero no fue sino hasta 1938 cuando Wagner y Traud sentaron las bases de la teoría del potencial mixto. Sin embargo Wagner y Traud también mostraron que, bajo ciertas circunstancias, es posible calcular la velocidad de corrosión usando métodos electroquímicos. A partir de este estatuto obtuvieron correlaciones de velocidades de corrosión a través de las curvas de polarización. A este análisis se le conoce como "Extrapolación de Tafel".<sup>47,48</sup>

Más tarde, algunos autores encontraron la relación entre la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión. Pero no fue sino hasta

1957, cuando Stern y Geary, tomaron como base las ecuaciones de la cinética electroquímica y aplicaron la teoría del potencial mixto, para así derivar una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización con la velocidad del potencial de corrosión. Este análisis dio origen a la técnica de resistencia a la polarización (RP). La RP se usa ampliamente en la actualidad para el cálculo y monitoreo de la velocidad de corrosión en casi cualquier sistema metal/electrolito.<sup>47,48</sup>

### 3.4.1. Resistencia a la polarización lineal (extrapolación de Tafel).

La velocidad de corrosión puede ser calculada directamente de las pendientes de Tafel, debido a que las gráficas que se obtienen por este método relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente, proporcionando de esta forma el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), el cual involucra de manera inmediata la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

Utilizando la ecuación de Butler-Volmer, y usando la relación entre la corriente aplicada y el potencial obtenido se puede escribir la siguiente ecuación.

$$i_a = i_{corr} \{ \exp[2.303(E - E_{corr}) / \beta_a] - \exp[-2.303(E - E_{corr}) / \beta_c] \}$$

De la cual  $i_a$  es la densidad de corriente aplicada por unidad de área electroquímica;  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión;  $E$  es el potencial aplicado;  $E_{corr}$  es el potencial de circuito abierto (OCP) o el potencial de corrosión libre;  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son los coeficientes anódicos y catódicos de Tafel, relacionados con las pendientes de las curvas de polarización correspondientes. La  $i_{corr}$  es calculada de la parte lineal de la curva de  $E$  vs.  $\log(i)$  usando la relación de Tafel,<sup>47,48</sup> como se aprecia en la Figura 3.4.1.1.

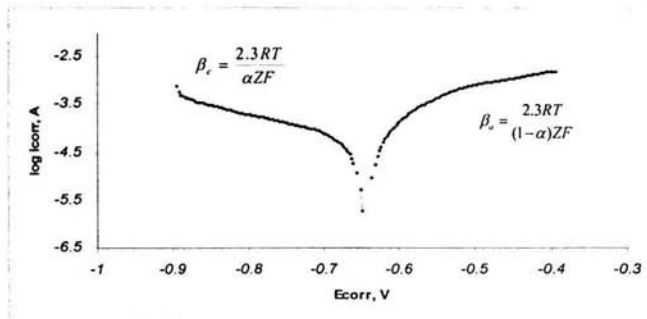


Figura 3.4.1.1. Extrapolación de Tafel.

La  $i_{corr}$  permite relacionar la masa por la ley de Faraday, y convertir la pérdida de peso a velocidad de corrosión (por ejemplo, milímetros por año; mpa) con simples factores de conversión.<sup>47,48</sup>

#### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta metodología de síntesis se llevó a cabo en tres etapas. **Etapa I)** en este paso se obtuvo la Ftalocianina de estaño<sup>IV</sup> diclorada, al hacer reaccionar el 1,2-dicianobenceno con cloruro de estaño<sup>II</sup> en quinolina a reflujo durante 4 horas. **Etapa II)** en este paso se sintetizaron las sales de potasio de nueve ácidos carboxílicos a través de la reacción de los ácidos correspondientes con bicarbonato de potasio y usando como disolvente metanol, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante dos horas. **Etapa III)** preparación de las ftalocianinas dicarboxiladas, en el que se efectúa la reacción de la  $FcSnCl_2$  con la sal de ácido correspondiente a reflujo de DMF durante 2 horas. Por último se realizó la caracterización de cada uno de los compuestos obtenidos por medio de técnicas espectroscópicas:  $H^1$ ,  $C^{13}$  IR, UV-visible y análisis elemental. Finalmente se evaluaron las propiedades inhibitorias por medio de la Extrapolación de Tafel.

La etapa número III se repitió al cambiar la fuente de calentamiento térmica por la de microondas con potencias de 300 y 600 W, setup de 150 °C, e intervalos de reacción de 5 y 10 minutos para cada compuesto deseado.

##### 4.1. SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS

**Etapa I)** Síntesis de la ftalocianina de estaño<sup>IV</sup> diclorada.

En un matraz de 500 mL que contiene una barra magnética se colocaron 60 g (0.468 mmol) de 1,2-dicianobenceno, 34.341 g (0.152 mmol) de cloruro estaño<sup>II</sup> dihidratado (con un exceso del 30 % w/w) y se le adicionaron 250 mL de quinolina. Esta mezcla se puso a reflujo durante cuatro horas (temperatura aproximada de 300°C). Se deja enfriar la mezcla de reacción y se filtra a vacío haciendo múltiples lavados del filtrado con una mezcla benceno/etanol 1:1 (isopropanol) y por último se seca el producto en una estufa a 80 °C. El producto final es un sólido de color azul marino violáceo microcristalino



que pesó 71.64 g (mmol). El rendimiento final es de 80 %.

**Eta**pa II) Durante el procedimiento general para la obtención de las sales de ácido se utilizaron los siguientes ácidos carboxílicos:

		P.M. (g/mol)
Ácido hexanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	116.16
Ácido octanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	144.22
Ácido decanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	172.27
Ácido dodecanoico (ác. láurico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	200.32
Ácido tetradecanoico (ác. mirístico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	228.38
Ácido hexadecanoico (ác. palmítico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	256.43
Ácido octadecanoico (ác. esteárico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	284.48
Ácido oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	282.47
Ácido linoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	280.46

- 1. Preparación del Hexanoato de potasio (ácido caprónico). Procedimiento general.** Se pesaron 5.00 g de ácido hexanoico en un matraz de bola de 250 mL (el cual contiene un agitador magnético) y se le agregaron 4.309 g de bicarbonato de potasio. A esta mezcla se le adicionan 100 mL de metanol y posteriormente se mantiene a reflujo durante 2 h. Una vez terminado el tiempo de reacción se enfría el equipo hasta alcanzar temperatura ambiente y se evapora el crudo de reacción hasta sequedad. El residuo que quedó en el matraz se disuelve en la mínima cantidad de cloroformo y se le agrega *n*-heptano para precipitar la sal. El precipitado se filtró, obteniendo 6.512 g de la sal del ácido hexanoico como un sólido blanco. El rendimiento final es de 98 %.

Las demás sales se prepararon siguiendo las indicaciones marcadas en el procedimiento general.

- 2. Octanoato de potasio (ácido caprílico).** La reacción de 5.00 g de ácido octanoico con 3.471 g de bicarbonato de potasio fue llevada a cabo con el procedimiento convencional. El sólido obtenido se recrystaliza con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 4.043 g de sal como sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue de 63.96 %.

3. **Decanoato de potasio (ácido cáprico).** La reacción de 5.00 g de ácido decanoico con 2.906 g de bicarbonato de potasio dio como producto un sólido blanco el cual se recrystaliza con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 5.940 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 97.0 %.
4. **Dodecanoato de potasio. (ácido láurico).** La reacción de 4.936 g de ácido dodecanoico (láurico) con 2.467 g de bicarbonato de potasio dio como producto un sólido blanco, el cual se recrystaliza con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 5.060 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 86.13 %.
5. **Tetradecanoato de potasio (ácido mirístico).** La reacción de 5.113 g de ácido tetradecanoico (mirístico) con 1.256 g de bicarbonato de potasio se llevo a cabo resultando en un sólido blanco, que se recrystalizó con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 4.835 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 81.06 %.
6. **Hexadecanoato de potasio (ácido palmítico).** Se pesaron 5.00 g de ácido hexadecanoico (palmítico) y 1.952 g de bicarbonato de potasio para efectuar la reacción, que dio lugar a un sólido blanco cristalino después de lavarlo con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano para obtener 4.755 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 82.79 %.
7. **Octadecanoato de potasio (ácido esteárico).** Se llevó a cabo la reacción entre 5.00 g de ácido octadecanoico (esteárico) y 1.760 g de bicarbonato de potasio que dio como producto un sólido blanco, el cual se recrystalizó con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 5.670 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 100.0 %.
8. **(Z)-Octadec-9-enoato de potasio (ácido oleico).** La reacción de 5.00 g de ácido oleico con 3.471 g de bicarbonato de potasio dio como producto un sólido blanco que se precipitó con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 4.043 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 63.96 %.

9. **(Z,Z)-Octadec-8,10-dienoato de potasio (ácido linoléico)**. Se llevó a cabo la reacción entre 5.00 g de ácido linoléico y 1.785 g de bicarbonato de potasio que da un sólido blanco el cual se precipita con una mezcla 1:5 de cloroformo/*n*-heptano que da 1.058 g de sal. El rendimiento de la reacción fue de 18.63 %.

**Etapa III) REACCIONES TÉRMICAS** (Procedimiento 1) en esta etapa se obtienen las  $\text{FcSn}^{\text{IV}}$  dicarboxiladas.

**1.  $\text{FcSn}(\text{hexanoica})_2$ . Procedimiento Térmico General.** En un matraz de bola de 250 mL, provisto de una barra magnética, se colocaron 2.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  y 0.879 g de hexanoato de potasio. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y a reflujo durante 2 h usando como disolvente 50 mL de DMF. El disolvente se evaporó a presión reducida dejando un sólido, el cual se redisuelve con cloroformo y se filtra, el residuo son las sales correspondientes y la  $\text{FcSnCl}_2$  que no reaccionó, mientras que el filtrado contiene la ftalocianina dicarboxilada. El filtrado se evapora nuevamente y el sólido remanente se redisuelve con la cantidad mínima de cloroformo, a esta mezcla se le adiciona un exceso de *n*-hexano para precipitar el compuesto final como un sólido azul marino cristalino. La cantidad aislada de producto fue de 1.280 g dando un rendimiento de 54.19 %. El p.f. es mayor a 300°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2954, 2927, 2856, 1609, 1503, 1466, 1421, 1332, 1287. UV (EtOH, nm) 210, 252, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 61.30; H, 4.73; N, 13.07. Calculado para  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}$ : C, 61.20; H, 4.67; N, 12.98. Se lograron obtener buenos cristales para la difracción de rayos-X de monocristal de la disolución de 0.2 g de la  $\text{FcSn}(\text{hexanoica})_2$  en 20 mL de cloroformo y 50 mL de *n*-hexano tras una semana de evaporación de la mezcla.

Las demás ftalocianinas dicarboxiladas se prepararon siguiendo las indicaciones marcadas en el procedimiento térmico general.

**2.  $\text{FcSn}(\text{octanoica})_2$ .** Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 1.039 g de octanoato de potasio en DMF. Dando 1.45 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 55.46 %. P.f. 257-259°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2924, 2854, 1608, 1502, 1466, 1421, 1332, 1287, 1118, 1079, 893, 727. UV (EtOH, nm) 212, 253, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 62.41; H, 5.18; N, 12.34.

Calculado para  $C_{48}H_{48}N_8O_4Sn$ : C, 62.69; H, 5.26; N, 12.18. Se obtuvo material cristalino tras la disolución de 0.25 g de la **FcSn(octanoica)<sub>2</sub>** en 10 mL de cloruro de metileno y 40 mL de *n*-hexano después de tres días.

**3. FcSn(decanoica)<sub>2</sub>**. Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $FcSnCl_2$  con 1.1988 g de decanoato de potasio en DMF. Dando 0.550 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 19.82 %. P.f. 246 - 247 °C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 2921, 2851, 1609, 1503, 1467, 1421, 1333, 1288, 1119, 1080, 873, 750, 727. UV (EtOH, nm) 213, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 64.24; H, 4.78; N, 13.07. Calculado para  $C_{52}H_{56}N_8O_4Sn$ : C, 64.01; H, 4.67; N, 12.98. Se obtuvieron cristales adecuados al disolver 0.3 g de **FcSn(decanoica)<sub>2</sub>** en 30 mL de cloroformo después de dos semanas de evaporación lenta de la mezcla de disolventes.

**4. FcSn(dodecanoica)<sub>2</sub>** Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $FcSnCl_2$  con 1.359 g de dodecanoato de potasio en DMF. Dando 2.280 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 77.71 %. P.f. 229-231 °C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 2922, 2852, 1609, 1586, 1502, 1467, 1422, 1333, 1289, 1119, 1080, 895, 728. UV (EtOH, nm) 205, 254, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 65.00; H, 6.18; N, 10.50. Calculado para  $C_{56}H_{64}N_8O_4Sn$ : C, 65.18; H, 6.25; N, 10.66.

**5. FcSn(tetradecanoica)<sub>2</sub>**. Se hicieron reaccionar 1.00 g de  $FcSnCl_2$  con 0.645 g de tetradecanoato de potasio en DMF. Dando 0.972 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 62.86 %. P.f. 214-215 °C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 2916, 2849, 1609, 1499, 1463, 1418, 1328, 1294, 1114, 1073, 719. UV (EtOH, nm) 212, 253, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 66.02; H, 6.54; N, 10.18. Calculado para  $C_{60}H_{72}N_8O_4Sn$ : C, 66.24; H, 6.67; N, 10.30.

**6. FcSn(hexadecanoica)<sub>2</sub>**. Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $FcSnCl_2$  con 1.678 g de hexadecanoato de potasio en DMF. Dando 2.690 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 77.83 %. P.f. 229-231 °C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 2921, 2851, 1609, 1503, 1467, 1422, 1333, 1288, 1119, 1080, 895, 775, 750, 728. UV (EtOH, nm) 212, 253, 360, 616, 682. Análisis elemental encontrado: C, 67.08; H, 6.94; N, 9.92. Calculado para  $C_{64}H_{80}N_8O_4Sn$ : C, 67.19; H, 7.05; N, 9.79.

**7. FcSn(octadecanoica)<sub>2</sub>**. Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $FcSnCl_2$  con 1.838 g de

octadecanoato de potasio en DMF. Dando 2.260 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 66.20 %. P.f. 199-201 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2919, 2850, 1609, 1503, 1467, 1422, 1333, 1289, 1078, 894, 726. UV (EtOH, nm) 214, 359, 619, 682. Análisis elemental encontrado: C, 67.88; H, 7.42; N, 9.48. Calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}$ : C, 68.05; H, 7.39; N, 9.34.

**8.  $\text{FcSn(oleica)}_2$ .** Se hicieron reaccionar 2.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 1.826 g de (Z)-Octadec-9-enoato de potasio en DMF. Dando 2.100 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 61.74 %. P.f. 189-191 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2919, 2850, 1609, 1503, 1467, 1422, 1333, 1289, 1078, 894, 726. UV (EtOH, nm) 214, 359, 619, 682. Análisis elemental encontrado: C, 68.10; H, 6.98; N, 9.30. Calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}$ : C, 68.28; H, 7.08; N, 9.37.

**9.  $\text{FcSn(linoleica)}_2$ .** Se hicieron reaccionar 1.102 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 1.00 g de (Z,Z)-Octadec-8,10-dienoato de potasio en DMF. Dando 0.624 g de un sólido azul marino. El rendimiento de la reacción fue de 45.60 %. P.f. 192-194 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3063, 3008, 2923, 2853, 1728, 1609, 1503, 1466, 1422, 1333, 1289, 1079, 894, 774, 750, 729. UV (EtOH, nm) 206, 360, 616, 683. Análisis elemental encontrado: C, 68.40; H, 6.64; N, 9.52. Calculado para  $\text{C}_{68}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}$ : C, 68.51; H, 6.76; N, 9.40.

**Etapa III) REACCIONES EN MICROONDAS** (*Procedimiento 2*). En esta etapa también se efectuaron las reacciones en microondas para obtener las  $\text{FcSn}^{\text{IV}}$  dicarboxiladas. *Procedimiento 2* son las reacciones en microondas a 300 y 600 W, durante 5 y 10 min.

**1.  $\text{FcSn(hexanoica)}_2$ . Procedimiento general por microondas.** En un vaso de precipitados de 50 mL se pesaron 1.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  y 0.440 g de hexanoato de potasio. Ambos sólidos se colocaron en un matraz recto provisto con una barra magnética y al cual se le adicionaron 20 mL de DMF. La mezcla de reacción se irradió en el reactor de microondas durante 5 y 10 minutos respectivamente, con un control de temperatura (setup) constante de 150° C y a potencias de 300 y 600 W. Finalizado el tiempo de

reacción se vertió la mezcla en un matraz de 500 mL, enjuagando el reactor con cloroformo. La mezcla total se evaporó hasta sequedad y el residuo se redisuelve con cloroformo, el cual se filtra para eliminar las sales y la  $\text{FcSnCl}_2$  que no reaccionó. El filtrado se evapora hasta sequedad y se disuelve en la mínima cantidad de cloroformo, se adiciona *n*-hexano para precipitar la ftalocianina dicarboxilada y se filtra obteniéndose 0.900 g de un polvo azul oscuro. A 300 W se obtiene un rendimiento de 73 % con un intervalo de reacción de 5 min. y de 80 % a 10 min. A 600 W el rendimiento obtenido es de 70 % para 5 min. y de 61 % a 10 min.

Las demás ftalocianinas dicarboxiladas se prepararon siguiendo las indicaciones marcadas en el procedimiento general por microondas.

**2.  $\text{FcSn}(\text{octanoica})_2$ .** Se hicieron reaccionar 1.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 0.520 g de octanoato de potasio en DMF. Dando 0.789 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 56 % a 5 min. de reacción y de 70 % a 10 min. A 600 W el rendimiento obtenido es de 80 % a 5 min. y de 86 % a 10 min.

**3.  $\text{FcSn}(\text{decanoica})_2$ .** Se hicieron reaccionar 1.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 0.599 g de decanoato de potasio en DMF. Dando 0.953 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 69 % a 5 min. y de 76 % a los 10 min. A 600 W el rendimiento obtenido es de 76 % a 5 min. y de 74 % a 10 min. Se obtuvieron cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos-X de dos formas alotrópicas de  **$\text{FcSn}(\text{decanoica})_2$** , como una mezcla cristalina. Los cristales se obtuvieron al enfriar lentamente la mezcla de reacción y se separaron por filtración. Los cristales se lavaron repetidas veces con una solución de agua y metanol 1:1, posteriormente se secaron a temperatura ambiente y presión reducida por dos días.

**4.  $\text{FcSn}(\text{dodecanoica})_2$ .** Se hicieron reaccionar 0.918 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 0.624 g de dodecanoato de potasio en DMF. Dando 0.618 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 59 % a los 5 min. y de 49 % a 10 min. A 600 W el rendimiento obtenido es de 69 % a 5 min. de reacción y de 79 % a 10 min.

**5.  $\text{FcSn}(\text{tetradecanoica})_2$ .** Se hicieron reaccionar 1.00 g de  $\text{FcSnCl}_2$  con 0.759 g de dodecanoato de potasio en DMF. Dando 1.277 g de un sólido azul marino. A 300 W se

obtiene un rendimiento de 72 % (5 min.) y de 75 % (10 min.) y a 600 W el rendimiento obtenido es de 83 % (5 min.) y de 74 % (10 min.).

**6. FcSn(hexadecanoica)<sub>2</sub>** Se hicieron reaccionar 1.00 g de FcSnCl<sub>2</sub> con 0.839 g de tetradecanoato de potasio en DMF. Dando 1.187 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 60 % (5 min.) y de 69 % (10 min.) y a 600 W el rendimiento obtenido es de 76 % (5 min.) y de 73 % (10 min.).

**7. FcSn(octadecanoica)<sub>2</sub>** Se hicieron reaccionar 1.00 g de FcSnCl<sub>2</sub> con 0.919 g de hexadecanoato de potasio en DMF. Dando 1.307 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 75% (5 min) y de 77 % (10 min) y a 600 W el rendimiento obtenido es de 90 % (5 min) y de 84 % (10 min).

**8. FcSn(oleica)<sub>2</sub>** Se hicieron reaccionar 1.00 g de FcSnCl<sub>2</sub> con 0.913 g de (Z)-Octadec-9-enoato de potasio en DMF. Dando 0.980 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 58 % (5 min) y de 68 % (10 min) y a 600 W el rendimiento obtenido es de 82 % (5 min) y de 76 % (10 min).

**9. FcSn(linoleica)<sub>2</sub>** Se hicieron reaccionar 1.00 g de FcSnCl<sub>2</sub> con 0.908 g de (Z,Z)-Octadec-8,10-dienoato de potasio en DMF. Dando 0.623 g de un sólido azul marino. A 300 W se obtiene un rendimiento de 62 % (5 min) y de 64 % (10 min) y a 600 W el rendimiento obtenido es de 74 % (5 min) y de 70 % (10 min).

#### **4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE FTALOCIANINAS A TRAVÉS TÉCNICAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS**

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y en dos dimensiones (HETCOR y COSY) fueron obtenidos en un espectrómetro VARIAN modelo Mercury 200. Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón (ppm). Se utilizaron como disolvente y referencia interna al cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) y el tetrametilsilano (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), respectivamente.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro BRUKER TENSOR 27 como pastillas de KBr.

Los espectros de ultravioleta-visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS. Se prepararon las soluciones de dichos compuestos en  $\text{CHCl}_3$  y EtOH a 10 ppm de la siguiente manera:

- I. Primero se prepara una solución de 100 ppm pesando 0.01 g del inhibidor **3a**, el cual se disuelve en  $\text{CHCl}_3$  y se aforó en un matraz 100 mL. A partir de esta se prepara una solución de 10 ppm tomando con una pipeta volumétrica 5 mL de la solución de 100 ppm en un matraz de 50 mL y se afora con  $\text{CHCl}_3$ .
  
- II. Primero se prepara una solución de 100 ppm pesando 0.025 g del inhibidor **3a**, el cual se disuelve en etanol y se aforó en un matraz 250 mL. A partir de esta se prepara una solución de 10 ppm tomando con una pipeta volumétrica 5 mL de la solución de 100 ppm en un matraz de 50 mL y se afora con etanol.

De esta manera se preparan las soluciones para los demás compuestos **3b-3i** en  $\text{CHCl}_3$  y etanol a 10 ppm respectivamente. Estos espectros se obtuvieron con los siguientes parámetros: Slit = 1.0, Velocidad de corrido = 120 nm/min., Intervalo de datos = 0.2 y un Smooth = 0.0. Con una  $\lambda = 200\text{-}750$  nm.

Los puntos de fusión se midieron en tubos capilares abiertos en un equipo ELECTROTERMAL 9300 y no se corrigieron. Todos los reactivos para las síntesis de compuestos ftalocianínicos se muestran en la tabla 4.2.1.

<b>Tabla 4.2.</b> Lista de reactivos utilizados para la síntesis de compuestos ftalocianínicos.			
<b>MARCA</b>	<b>REACTIVO</b>	<b>PUREZA %</b>	<b>GRADO</b>
Aldrich	Ácido hexanoico	99	Reactivo
Aldrich	Ácido octanoico	98	Reactivo
Aldrich	Ácido decanoico	99	Reactivo
Aldrich	Ácido dodecanoico (ác. láurico)	99.5	Reactivo
Aldrich	Acido tetradecanoico (ác. mirístico)	99.5	Reactivo
Aldrich	Ácido hexadecanoico (ác. palmítico)	99	Reactivo
Aldrich	Ácido octadecanoico (ác. esteárico)	98	Reactivo
Aldrich	Ácido oléico		Reactivo
Aldrich	Ácido linoléico	99	Reactivo
J.T. Baker	Bicarbonato de potasio	99	Reactivo



J.T. Baker	Cloruro de estaño <sup>II</sup>	98.102	Reactivo
Técnica Química	Isopropanol		Industrial
J.T. Baker	Cloroformo	99.9	Reactivo
Técnica Química	<i>n</i> -heptano		Industrial
J.T. Baker	DMF	99.9	Reactivo
Aldrich	Quinolina *	96	Reactivo
Técnica Química	Metanol		Industrial
J.T. Baker	Butanol	99	Reactivo
Técnica Química	Etanol		Industrial

\*La quinolina se destilo antes de ser utilizada.

La síntesis en microondas (MW) se realizó en un horno marca ESEVE modelo MIC-1 que consta de un regulador de potencia de 100 - 600 W con sistema de agitación magnética, controlador de temperatura, sistema de control de presión y con un mecanismo de reenfoque para la irradiación emitida.

### 4.3. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

#### 4.3.1. Procedimiento para la preparación de la solución de sales para las pruebas de inhibición a la corrosión en medio amargo (salmuera de H<sub>2</sub>S a pH = 4.0).

1. Para preparar 2 L de solución de sales se pesaron los reactivos que se muestran en la Tabla 4.3.1.1., según la norma NACE ID-182.

NaCl <sub>2</sub>	120 g
CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	13.24 g
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	21.36 g
NaSO <sub>4</sub>	7 g

2. Las sales se transvasan a un matraz de 2,000 mL que se afora con agua destilada y la mezcla se agita hasta obtener la disolución de las sales.
3. La solución resultante se depositó en un reactor de vidrio provisto de una chaqueta de enfriamiento, alimentada de un flujo continuo de agua/isopropanol (relación 3:1)

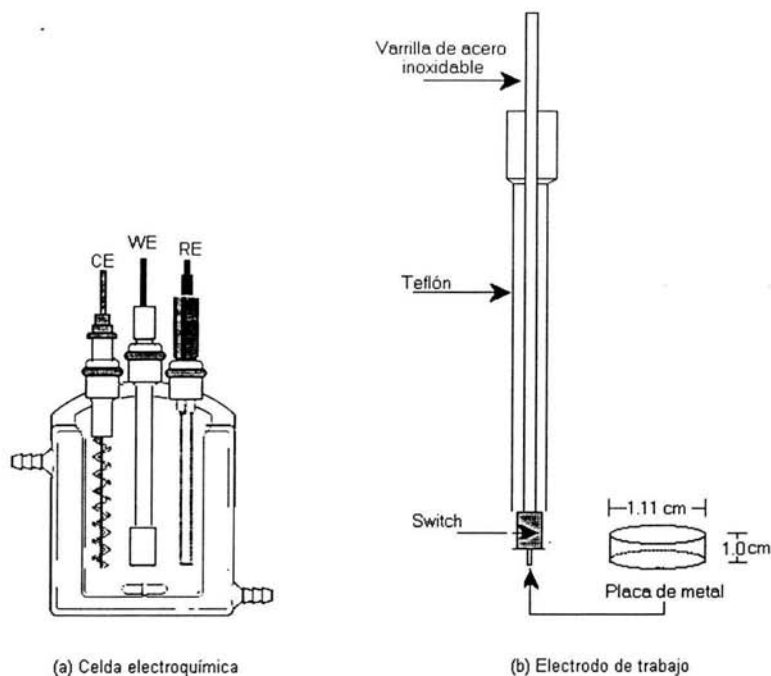
mediante un baño de recirculación con temperatura controlada. En la entrada central del reactor se acopló un agitador mecánico con propela de vidrio/teflón y guía hermética. En las entradas laterales se colocó un termómetro de intervalo -20 a 100° C, un difusor, el cual suministra el flujo de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S; y en la última se colocó un desfogue de gases conectado a dos recipientes lavadores provistos de solución saturada de hidróxido de sodio.

4. Una vez preparado el reactor se procede a agitar el contenido a 300 r.p.m., manteniendo dicha velocidad durante el tiempo de preparación de la salmuera.
5. Se baja la temperatura accionando el baño de recirculación hasta alcanzar una temperatura de  $0 \pm 5^\circ \text{C}$ .
6. Se nitrogena la mezcla por un lapso de 30 min. Se circula una corriente de nitrógeno entre 5.5 y 7.0 L/min. con el fin de desplazar el oxígeno contenido en el medio.
7. Se inicia la adición de H<sub>2</sub>S con un flujo controlado de 0.4 L/min. hasta alcanzar un pH de 4.0.

#### *4.3.2. Evaluación de los inhibidores de corrosión por Resistencia a la Polarización Lineal.*

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica que consta de tres electrodos (Figura 4.3.2.a). El electrodo de trabajo consiste de un espécimen de acero al carbón 1018 con una sección transversal de 0.5 cm<sup>2</sup> y que es la única superficie que está en contacto con el medio corrosivo (Figura 4.3.2. b). La composición del acero al carbón 1018 es: 0.14-0.20% C, 0.60-0.9% Mn, 0.035% máx. S, 0.030% máx. P y el resto de Fe. Como contraelectrodo se empleó un electrodo de malla de platino, y como electrodo de referencia uno de Calomel saturado (ECS). Todos los potenciales son referidos al electrodo de Calomel.

El electrodo de trabajo se pulió manualmente con lija de SiC (núm. 220, 400 y 600). Después del pulido el electrodo se lava con etanol y agua destilada, para remover todos los productos ajenos a la superficie del metal, y finalmente se secó con una corriente de aire antes de sumergirlo en la solución agresiva. Este tratamiento se realiza antes de cada medición.



**Figura 4.3.2.** a) Celda electroquímica provista de: electrodo de calomel (CE), electrodo de trabajo (WE) y electrodo de referencia (RE). b) Partes del electrodo de trabajo.

Las pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal de los inhibidores sintetizados se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT30, empleando la salmuera de  $H_2S$  NACE previamente preparada. Las concentraciones de inhibidor suministradas al medio agresivo, fueron de 500 y 1000 ppm. Los experimentos se realizaron con agitación constante y a temperatura ambiente.

Una vez que el potencial de circuito abierto (OCP) permanece constante se aplica una corriente de  $\pm 250$  mV a partir del OCP iniciando en la parte catódica y terminando en la parte anódica, a velocidad de barrido de 5 V/s.

#### 4.3.2.1 Preparación de las soluciones para las pruebas electroquímicas

Del compuesto **3h** se prepararon soluciones a 100, 300 y 500 ppm en butanol. Primero se preparó una solución de 10000 ppm.

1. La solución de 10000 ppm se preparó pesando 1.0 g del inhibidor, el cual es disuelto y aforado con butanol en un matraz aforado de 100 mL.

Las soluciones de 100, 300 y 500 ppm se prepararon de la siguiente forma:

1. La solución de 100 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 0.1 mL de la solución de 10000 ppm y se aforó con H<sub>2</sub>S en un matraz aforado de 100 mL.
2. La solución de 300 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 3.0 mL de la solución de 10000 ppm y se aforó con H<sub>2</sub>S en un matraz aforado de 100 mL.
3. La solución de 500 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 5.0 mL de la solución de 10000 ppm y se aforó con H<sub>2</sub>S en un matraz aforado de 100 mL.

#### *4.3.2.2. Procedimiento de las pruebas electroquímicas*

Las pruebas electroquímicas se realizaron con las soluciones de 100, 300 y 500 ppm del compuesto **3h**, dichas pruebas se hicieron por triplicado para cada concentración con el fin de corroborar la reproducibilidad del experimento y poder elegir la concentración que muestre una mejor eficiencia, observando un traslape de las curvas obtenidas. Para evaluar los demás compuestos a esta concentración, que en este caso es la de 500 ppm.

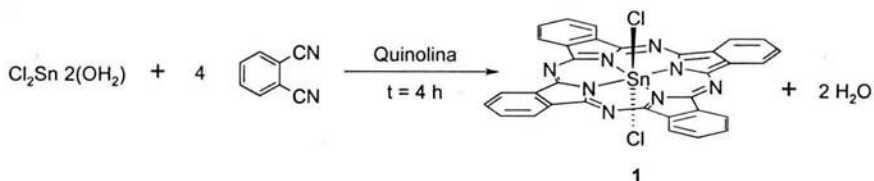
Para la elaboración de cada prueba electroquímica, se empleó una celda de vidrio de 100 mL. El circuito electroquímico constó de tres electrodos. El electrodo de trabajo (WE) de acero al carbón 1018 con una composición de 0.14-0.20 % C, 0.60-0.90 % Mn, 0.03 % P y 0.035 % S; como electrodo de referencia (RE) se emplea el de Calomel (RE) y un contra-electrodo de grafito.

El área cilíndrica del electrodo de trabajo se protege con un recubrimiento de teflón, de esta manera sólo el área transversal (0.5 cm<sup>2</sup>) fue expuesta a la solución agresiva. El electrodo de trabajo fue pulido manualmente con lija de carburo de silicio de 600 grados, el pulido se realizó cada vez que se corrió la prueba procurando que la superficie del electrodo fuese lo más similar posible en cada corrida, debido a que de

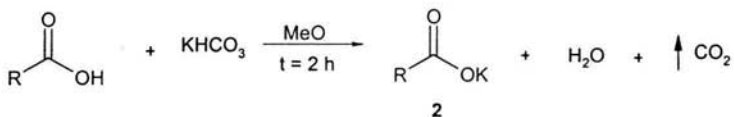
esta forma se asegura la reproducibilidad de los resultados; después del pulido el electrodo fue enjuagado con agua desionizada y secado con papel absorbente evitando tocar con las manos la superficie expuesta. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

1) **Síntesis de la ftalocianina de estaño<sup>IV</sup> diclorada FcSnCl<sub>2</sub> (1):** Se llevó a cabo la reacción entre cuatro moles de *orto*-dicianobenceno y un mol de dicloruro de estaño<sup>II</sup> dihidratado, usando quinolina como disolvente. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante cuatro horas. Después de dos horas de reacción se observa la formación de un compuesto azul cristalino, que se caracterizó como FcSnCl<sub>2</sub> (1).



2) **Síntesis de las sales de ácido (2).** La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un mol de ácido carboxílico con un mol de bicarbonato de potasio, usando como disolvente metanol. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 2 horas. Finalizado el tiempo de reacción se evapora el disolvente. El sólido remanente se disuelve en la mínima cantidad de cloroformo, se adiciona *n*-heptano hasta formar un precipitado, el cual se filtra para obtener un sólido blanco (compuesto 2).



3) **Síntesis de ftalocianinas disustituidas (3).** Se hace reaccionar un equivalente del compuesto **1** con dos equivalentes del compuesto **2** en 50 mL de DMF.

Para el *Procedimiento 1* se obtienen los compuestos térmicamente a reflujo durante un tiempo de reacción de 2 h. Para el *Procedimiento 2* se obtienen los mismos compuestos pero ahora con irradiación de microondas por períodos de exposición de 5 y 10 minutos con potencias de 300 y 600 W.

Las estructuras y numeración (para fines de asignación) de los compuestos obtenidos se muestran en el esquema 1.



- R**
- a  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9
  - b  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11
  - c  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13
  - d  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
  - e  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17
  - f  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
  - g  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21
  - h  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{cis-CH=CH-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21
  - i  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{cis-CH=CH-cis-CH=CH-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21

**Esquema 1.** Procedimiento de las reacciones térmicas y en microondas (Asignación de las señales de RMN).

Al aumentar los tiempos de reacción, en ambos procedimientos, se producen 3 tipos de compuestos y hay descomposición de la Ftalocianina de estaño diclorada a 1,2-dicianobenceno,  $\text{FcH}_2$ , las sales de ácidos carboxílicos y los ácidos carboxílicos libres. La separación de los compuestos se llevó a cabo por precipitaciones parciales al cambiar la polaridad de la solución. Estos compuestos de descomposición se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Los compuestos finales 3a-i se filtraron en caliente, para separar el cloruro de potasio obtenido en el seno de la reacción. A la parte del filtrado se le remueve el disolvente a presión reducida y el sólido remanente se lava con metanol. Después de lavar repetidamente se obtiene un polvo azul metálico con rendimientos térmicos entre 54-78 % y los rendimientos en el microondas van desde 49-90 % (Tabla 5.1.). Todos los rendimientos son bastantes buenos en comparación con los relacionados con la síntesis de MFC de ligantes axiales sustituidos.<sup>2,3,14,49</sup>

Como se puede observar en la Tabla 5.1., se obtiene una gran variedad de

rendimientos y tendencias. Dichas tendencias se dan por cambios en la irradiación de microondas. Cada reacción se realizó por triplicado para evitar las variaciones en la irradiación del MW y el resultado que se muestra en la tabla 2 tiene  $\pm 3\%$  error. Las mejores condiciones de reacción son las del *Procedimiento 2* con tiempos de reacción de 5 minutos y 600 W de potencia, que muestran los mejores rendimientos comparados con las otras series de reacción, y también provee un tiempo corto de reacción. Estos rendimientos son prácticamente irrelevantes al compararlos con las condiciones de 10 minutos de reacción y 300 W de potencia. Pero son significativamente diferentes al comparar con el tratamiento térmico, *Procedimiento 1*. Es importante recalcar que en el presente estudio el uso de la irradiación de MW reduce el tiempo de reacción y también el tiempo de calentamiento con respecto al procedimiento térmico común.<sup>49</sup> También ha sido bien estudiado que los productos de descomposición son menores bajo estas condiciones de reacción.<sup>49</sup> Al aplicar la irradiación de microondas implica llegar más rápidamente a la energía de activación para pasar la barrera de formación de los productos. Las diferencias entre el *Procedimiento 1* y el *Procedimiento 2* son los tiempos de reacción, los cuales fueron disminuidos hasta quince veces. Hay dos excepciones en la obtención de los compuestos **3d** y **3f** donde el procedimiento térmico provee resultados mejores o comparables a los obtenidos con el procedimiento del MW. Los rendimientos para **3d** (*Procedimiento 1*, *Procedimiento 2*) son de 78 y 78 % respectivamente, mientras que los mejores rendimientos para **3f** son de 79 y 73 %.

Existe un importante detalle en la síntesis que debe tomarse en cuenta, los materiales de partida para llevar a cabo la reacción fueron cuidadosamente seleccionados para inducir una selectividad para el aislamiento de la FcSn<sup>IV</sup> dicarboxilada, por lo tanto aun para el "*Procedimiento 1*", en el que se obtienen menores rendimientos, los resultados experimentales son buenos.



Tabla 5.1. Comparación de los rendimientos obtenidos por los Procedimientos 1 y 2.

Compuesto	Rendimiento térmico [%] Procedimiento 1 2.5 h.	Rendimiento del MW [%] Procedimiento 2				Punto de fusión °C
		300 W		600 W		
		5 min.	10min.	5min.	10 min.	
3a	54	73	80	70	61	<300.00
3b	55	56	70	80	86	257-259
3c	58	69	76	76	74	246-247
3d	78	59	49	69	79	229-231
3e	63	72	75	83	74	214-215
3f	78	60	69	76	73	229-231
3g	66	75	77	90	84	199-201
3h	62	58	68	82	76	189-191
3i	60	62	64	74	70	192-194

### Datos Espectroscópicos

El análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y 2D (COSY y HETCOR), así como la espectroscopía IR y UV-VIS (Tablas 5.2.-5.3. y ver sección experimental) permitió la caracterización completa de los productos finales. Estos sistemas poseen centros de inversión y la simetría local para el anillo de la Fc es  $D_{4h}$ , mostrando la cuarta parte del macrociclo y la mitad de las señales esperadas para ambas cadenas hidrocarbonadas, que solamente poseen simetría  $C_i$ , de acuerdo a la integración del espectro de  $^1\text{H}$ . Las señales de  $^1\text{H}$  se sitúan en dos regiones diferentes, la aromática y la alifática. De acuerdo con lo anterior, existen señales de segundo orden, correspondientes a los átomos de hidrógeno de la Fc debido a la no equivalencia magnética. Mientras tanto en la última región, las señales aparecen separadas por el efecto anisotrópico de la Fc, influenciado por el desplazamiento de los protones metilénicos  $-(\text{CH}_2)_n-$  que se encuentran dentro del campo de protección del macrociclo.

Los datos de RMN  $^1\text{H}$  presentan intervalos de desplazamiento químico bien definidos para las primeras cuatro señales de metilenos en los siguientes valores, 0.52-0.14 ppm para H-5, de 0.14-0.25 ppm para H-6, de 0.37-0.02 ppm para H-7, de 0.79-0.45 ppm para H-8, de 1.05-0.69 ppm para H-9. Finalmente la señal del triplete del  $-\text{CH}_3$  con un desplazamiento químico de 1.25-0.36 ppm. Las señales restantes se traslapan en un rango de 1.64-1.52 ppm. Como se había mencionado con anterioridad, las señales de H-5, H-6, H-7, H-8 y H-9 sufren una protección debido a la corriente polarizada inducida por el macrociclo de la Fc. La señal relacionada a los protones  $\alpha$  (H-5) se ensancha conforme aumenta la cadena hidrocarbonada, esto denota la

orientación fija del metileno, lo que impide que opere el mecanismo de relajación espino-rotacional.<sup>50</sup> Lo cual también nos da información acerca del carácter bidentado del grupo RCOO- al coordinarse con el átomo de estaño. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C se obtuvieron completos, al aumentar el tiempo de relajación por lo menos a 3 s, debido a que con tiempos de relajación más pequeños las señales de los carboxilos no se detectaban.

Tabla 5.2. RMN <sup>1</sup>H para los compuestos 3a-3i en CDCl<sub>3</sub> a 200 MHz.

Compuestos	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	Me
3a	8.05, dd, Jo=5.6	8.98, dd, Jo=5.6	0.14, t	-0.22, q	-0.02, q	0.45, sx	0.36, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 6H
3b	8.28, dd, Jo=5.6	9.19, dd, Jo=5.6	0.39, t	0.02, q	0.25, q	0.68, q	0.94, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 6H
3c	8.41, dd, Jo=5.6	9.37, dd, Jo=5.6	0.52, t	0.14, q	0.37, q	0.79, q	1.19, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 6H
3d	8.41, dd, Jo=5.4	9.23, dd, Jo=5.4	0.39, t	0.01, q	0.24, q	0.67, q	1.14, t
	Jm=2.8, 8H	Jm=2.8, 8H	J=7.2, 4H	J=7.2, 4H	J=7.2, 4H	J=7.2, 4H	J=7.2, 6H
3e	8.42, dd, Jo=5.4	9.38, dd, Jo=5.4	0.52, t	0.14, q	0.36, q	0.79, q	1.25, t
	Jm=2.8, 8H	Jm=2.8, 8H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 6H
3f	8.42, dd, Jo=5.4	9.38, dd, Jo=5.4	0.15, t	-0.25, q	0.00, q	0.42, q	0.92, t
	Jm=2.8, 8H	Jm=2.8, 8H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 4H	J=7.4, 6H
3g	8.19, dd, Jo=5.8	9.14, dd, Jo=5.8	0.38, sa	0.00, sa	0.23, sa	0.61, sa	1.03, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	4H	4H	4H	4H	J=6.5, 6H
3h	8.21, dd, Jo=5.8	9.18, dd, Jo=5.8	0.35, sa	0.00, sa	0.23, sa	0.63, sa	1.02, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	4H	4H	4H	4H	J=6.5, 6H
3i	8.09, dd, Jo=6.0	9.05, dd, Jo=6.0	0.27, sa	-0.114, sa	0.09, sa	0.50, sa	0.89, t
	Jm=3.0, 8H	Jm=3.0, 8H	4H	4H	4H	4H	J=6.8, 6H

3b: H-9, 0.94, q, J=7.4, 4H; H10, 1.19, sx, J=7.4, 4H. 3c: H-9, 1.05, q, J=7.4, 4H; H-10, 1.32, m, 4H; H-11, 1.16, m, 4H; H-12, H-13, 1.62-1.37, m, 8H. 3d: H-9, 0.94, q, J=7.2, 4H; H-10, 1.10, m, 4H; H-11, 1.23, m, 4H; H-12, 1.32, m, 4H; H-13, 1.45, m, 4H; H-14, 1.50, m, 4H. 3e: H-9, 1.05, q, J=7.4, 4H; H-10, 1.28, m, 4H; H-11, 1.34, m, 4H; H-12, 1.47, m, 4H; H-13, H-14, H-15, H-16, 1.70-1.50, m, 16H. 3f: H-9, 0.69, q, J=7.4, 4H; H-10, 0.94, m, 4H; H-11, 1.02, m, 4H; H-12, 1.07, m, 4H; H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-18, 1.70-1.50, m, 24H. 3g: H-9, 0.91, sa, 4H; H-10, H-11, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-18, H-19, H-20, 1.50-1.10, m, 44H. 3h: H-9, 0.90, q, J=7.2, 4H; H-10, 1.16, q, J=7.2, 4H; H-11, 1.96, dd, J=7.2, 6.6, 4H; H-12, H-13, 5.51-5.31, m, 8H; H-14, 2.09, c, J=6.6, 4H; H-15, H-16, H-17, H-18, H-19, H-20 1.53-1.28, m, 24H. 3i: H-9, 0.78, q, J=7.2, 4H; H-10, 1.88, dd, J=7.2, 6.4, 4H; H-11, H-12, H-13, H-14, 5.45-5.20, m, 8H; H-15, 2.73, dd, J=6.8, 5.6, 4H; H-16, 2.02, q, J=6.8, 4H; H-17, H-18, H-19, 1.428-1.249, m, 12H; H-20, 1.02, sx, J=6.8, 4H. Acronismos de las señales: sa, señal ancha; dd, doble de doble; t,

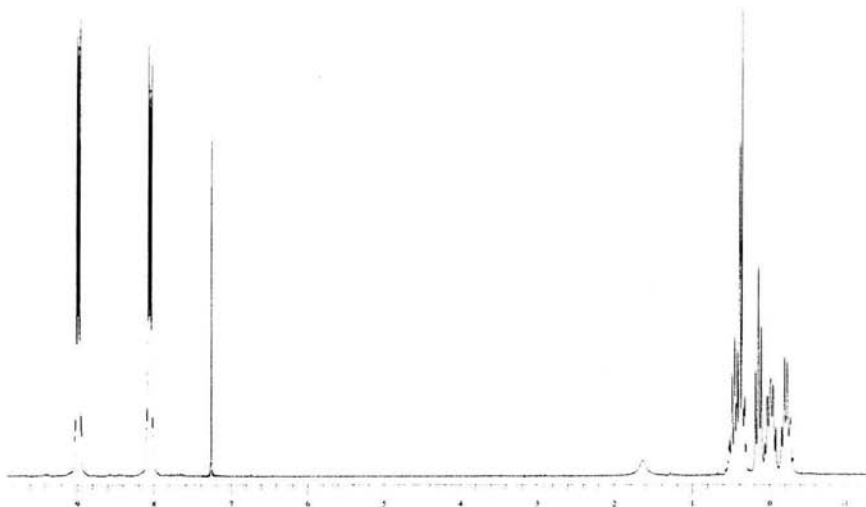
---

triplete; q, quintuplete; sx, sextuplete.

---

Para toda la serie **3** la señal correspondiente al carboxilo aparece en un intervalo de 177.0 a 176.5 ppm seguido por el carbono cuaternario del grupo *azo* (C-1) en 153.1-152.6 ppm. Más protegida aparece la señal para el carbono *ipso* (C-2) entre 136.0 y 135.6 ppm, el C-4 a 130.4-129.8 ppm, y finalmente el C-3 a 123.4-122.7 ppm.

La RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se presenta prácticamente constante en -846 ppm (Tabla 5.3.), lo cual indica que no hay diferencias importantes por el cambio de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Estos valores de desplazamiento químico son los más desplazados en toda la literatura para compuestos químicos con estaño en estado de oxidación 4 y corresponden a átomos de estaño octacoordinados.<sup>51</sup>



**Figura 5.1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **3a** en  $\text{CDCl}_3$ .

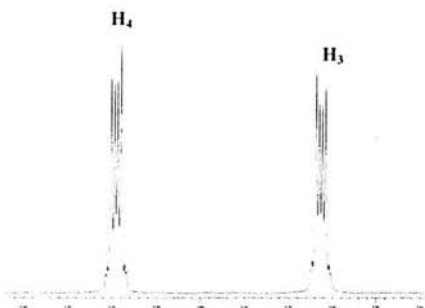


Figura 5.1. a) Asignación de las señales aromáticas de los H de la Fc.

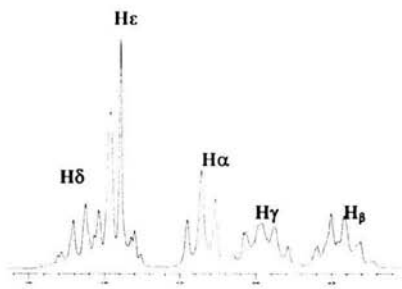


Figura 5.1. b) Asignación de las señales alifáticas de los H de la cadena alifática de 3a.

Tabla 5.3. RMN<sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn para los compuestos 3a-3i en CDCl<sub>3</sub>.

Compuestos	COOSn	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	Me	<sup>119</sup> Sn
3a	176.5	152.6	135.6	122.7	129.8	31.9, sa	24.6	30.7	22.1	13.9	-846.1
3b	176.5	152.6	135.6	122.7	129.8	32.0, sa	24.9	28.5	28.8	14.5	-846.3
3c	176.6	152.7	135.7	123.0	130.1	31.7, sa	24.6	28.3	28.8	14.3	-845.9
3d	176.9	152.9	135.9	123.3	130.4	32.0, sa	25.0	28.6	29.1	14.7	-845.6
3e	176.9	153.0	136.0	123.4	130.4	32.0, sa	25.0	28.6	29.1	14.7	-846.4
3f	176.5	152.6	135.6	123.0	130.0	31.7, sa	24.6	28.3	28.8	14.4	-846.1
3g	176.7	152.7	135.7	123.1	130.1	31.8, sa	24.7	28.4	28.9	14.4	-846.1
3h	177.0	153.1	136.0	123.4	130.4	32.1, sa	25.0	28.7	29.1	14.7	-848.8
3i	176.9	153.1	136.0	123.4	130.4	32.1, sa	25.0	28.6	29.0	14.6	-846.6

3a: C-1, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=8.0 Hz; C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.2 Hz. 3b: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.6 Hz; C-9, 31.6; C-10, 22.9. 3c: C-1, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=8.6 Hz; C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.5 Hz; C-9, 29.0; C-10, 29.2; C-11, 29.0; C-12, 31.9; C-13, 22.8. 3d: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.6 Hz; C-9, 29.4; C-10, 29.8; C-11, 29.9; C-12, 30.0; C-13, 32.4; C-14, 23.2. 3e: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.6 Hz; C-9, 29.4; C-10, 29.8; C-11, 29.9; C-12, 30.0; C-13, 30.1; C-14, 30.1; C-15, 32.4; C-16, 23.2. 3f: C-1, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=8.0 Hz; C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.6 Hz; C-9, 29.1; C-10, 29.5; C-11, 29.7; C-12, 29.8; C-13, 29.9; C-14, 29.9; C-15, 29.9; C-16, 29.9; C-17, 32.0; C-18, 22.9. 3g: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=21.2 Hz; C-9, 29.2; C-10, 29.5; C-11, C-12, C-13, C-14, 29.9; C-15, 29.9; C-16, 29.9; C-17, 29.9; C-18, 29.9; C-19, 32.1; C-20, 22.9. 3h: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=20.6 Hz; C-9, 29.1; C-10, 27.6; C-11, C-16, C-17, C-18, C-20, 29.8, 30.2; C-12, C-15, 30.3; C-13, C-14, 129.9, 129.8; C-19, 23.2. 3i: C-2, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)=19.8 Hz; C-9, 29.1; C-10, 27.6; C-11, C-14, 128.0, 128.0; C-12, C-13, 130.3, 130.2; C-15, 26.1; C-16, 27.7; C-17, 29.9; C-18, 31.8; C-19, 23.1; C-20, 29.8. Acronismos de las señales: sa= señal ancha.

La RMN <sup>13</sup>C se midió a 50.29 MHz. La RMN <sup>119</sup>Sn se midió a 74.53 MHz.

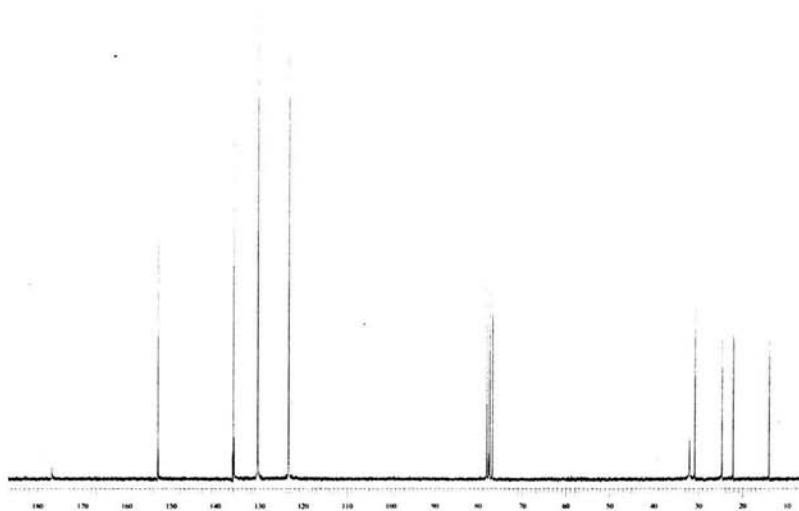


Figura 5.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el compuesto 3a en  $\text{CDCl}_3$ .

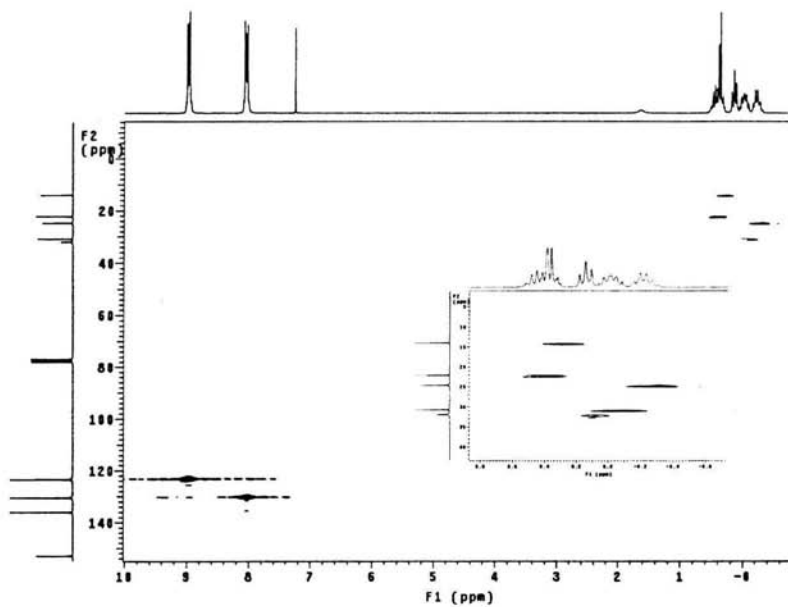
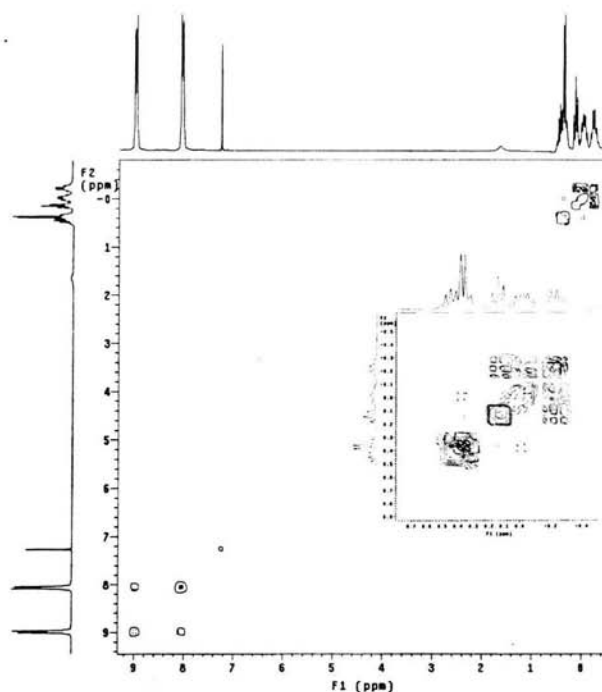


Figura 5.3. Espectro de RMN de 2D HETCOR para el compuesto 3a en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 5.4.** Espectro de RMN 2D COSY para el compuesto **3a** en  $\text{CDCl}_3$ .

Los datos de IR (ver la sección experimental) dan información útil acerca del carácter  $\mu$  del carboxilato ligante. Para obtener una comparación significativa se analizaron las formas de enlazarse de fragmentos de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en sistemas de metaloporfirinas (MPorph). Para compuestos que presentan enlazamiento  $\sigma$  en metales como  $\text{Ge}^{52}$  y  $\text{Sn}^{52}$  las bandas  $\nu_{\text{ASYM}}(\text{COO})$  aparecen entre  $1678\text{-}1661\text{ cm}^{-1}$  y las  $\nu_{\text{SYM}}(\text{COO})$  aparecen entre  $1294\text{-}1269\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que para los mismos sistemas pero ahora con enlazamiento  $\mu$  y metales  $\text{In}^{52}$  y  $\text{Tl}^{52}$  las bandas  $\nu_{\text{ASYM}}(\text{COO})$  aparecen entre  $1562\text{-}1556\text{ cm}^{-1}$  y las  $\nu_{\text{SYM}}(\text{COO})$  aparecen entre  $1421\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$ . Para los compuestos **3a-i** las bandas  $\nu_{\text{ASYM}}(\text{COO})$  aparecen casi constantes en  $1609\text{ cm}^{-1}$  lo que indica un intermedio entre enlazamiento  $\sigma$  y  $\mu$  (figura 5.5). Finalmente las bandas  $\nu_{\text{SYM}}(\text{COO})$  aparecen entre  $1422$  y  $1418\text{ cm}^{-1}$  lo que indica un comportamiento  $\mu$  marcado, que es concluyente para el carácter bidentado de la molécula  $\text{COO}^-$  en ftalocianinas de estaño.

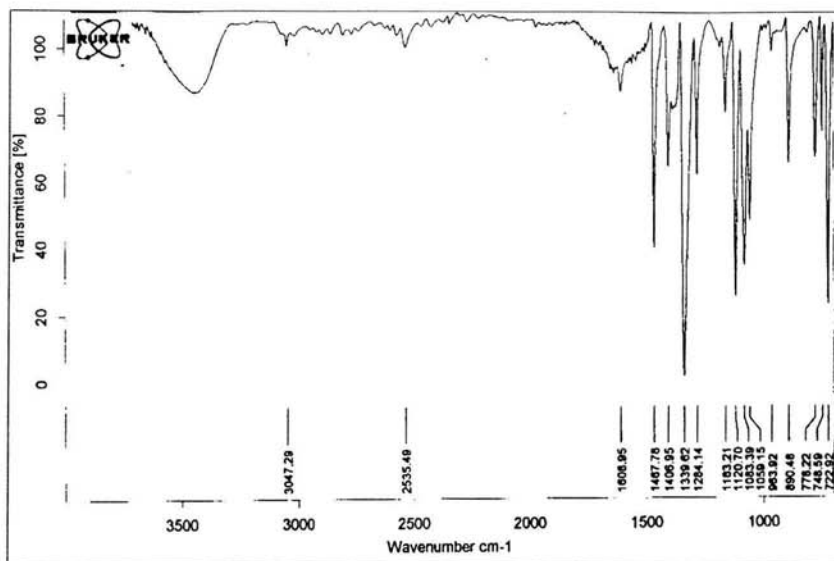


Figura 5.5. a) Espectro de IR de la FcSnCl<sub>2</sub> (compuesto 3).

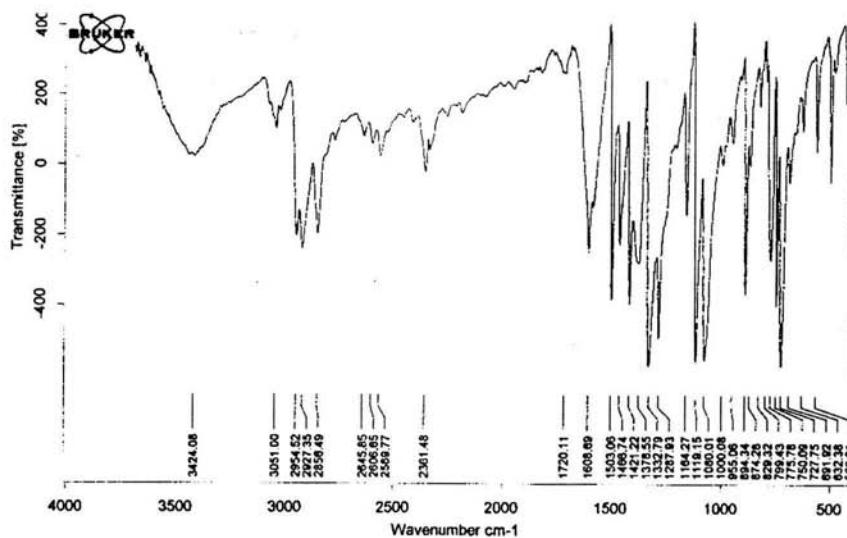
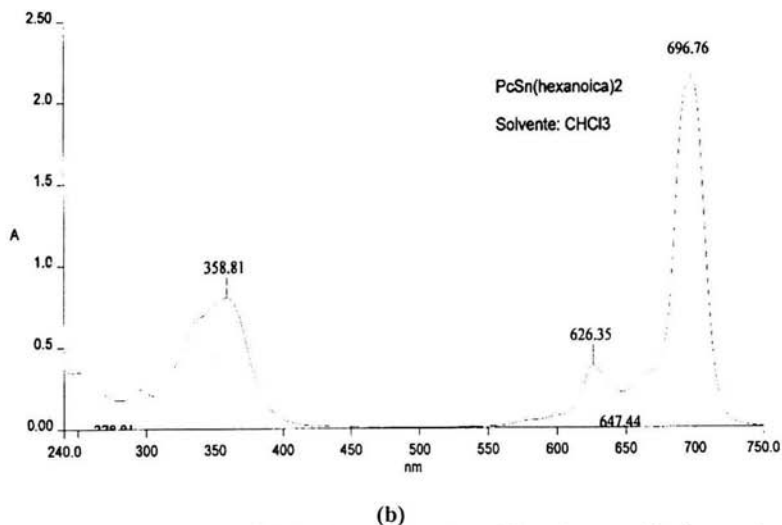
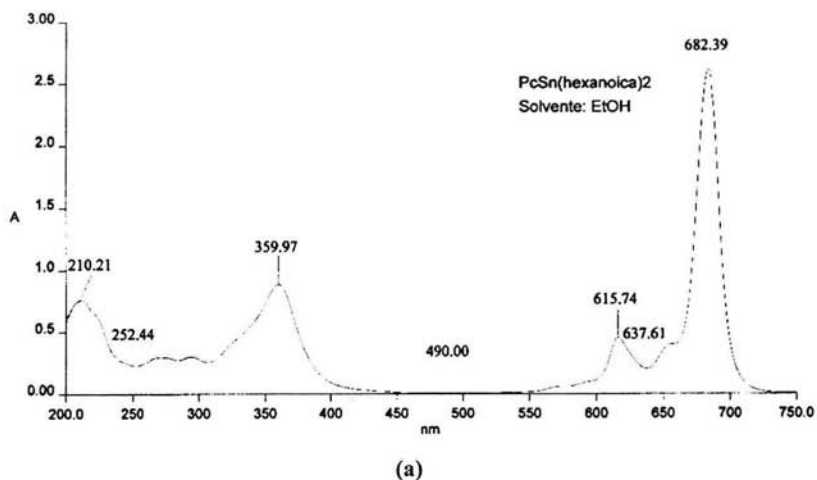


Figura 5.5 b) Espectro de IR del compuesto 3a.

Los datos de UV-visible dan información útil acerca de la interacción de los compuestos con diferentes disolventes. Para lo cual se utilizaron  $\text{CHCl}_3$  y EtOH para analizar la posible presencia de un efecto solvatocrómico. Para los compuestos **3a-i** las bandas Soret aparecen casi constantes en 340 a 370 nm, mientras que la banda Q aparece entre 670 a 691 nm (Figura 5.6); en ambos disolventes utilizados. Lo que indica que estos compuestos no son afectados al cambiar la polaridad del disolvente.



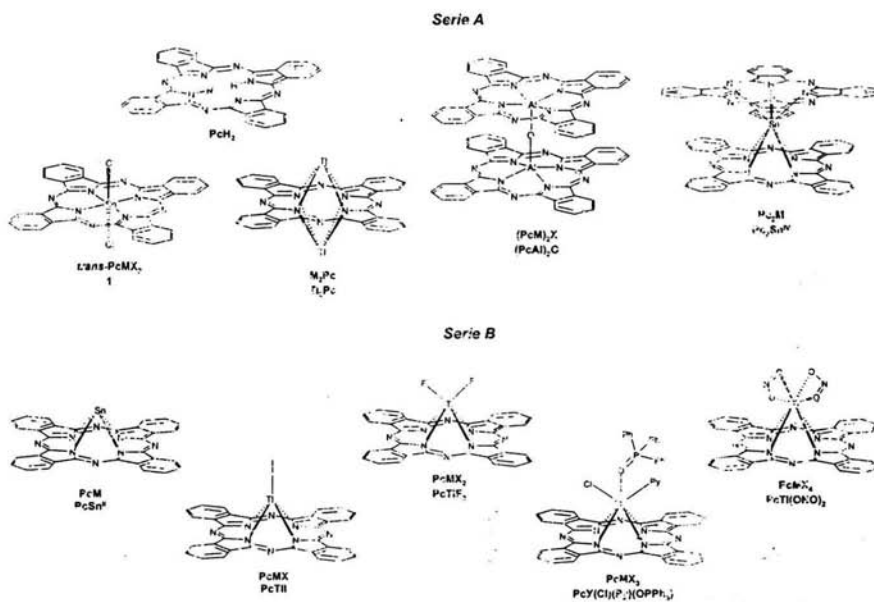
**Figura 5.6** Espectro de UV-visible del compuesto **3a** utilizando como disolvente a) EtOH y b)  $\text{CHCl}_3$ .



## Análisis de difracción de rayos-X

Ha sido descrito por Engel<sup>53</sup> que las estructuras moleculares de las Fcs y de MFcs se pueden dividir en dos grandes familias debido a sus diferencias geométricas.

El primer grupo o "serie A", (Esquema 2) incluye aquellas ftalocianinas en donde la parte superior e inferior del macrociclo son geoméricamente iguales (simétricas). Este grupo incluye las Fcs libres de metal, las Fcs *trans*-disustituidas (como en el caso del compuesto **1**, que es la  $\text{FcSnCl}_2^{54}$ ) igual con dos diferentes ligantes axiales (tal como  $\text{RuFc-Py-N}\equiv\text{CMe}^{55}$ ), las Fcs bis-metálicas ( $\text{Ti}_2\text{Fc}^{56}$ ), las bis-Fcs ( $\text{Fc}_2\text{U}^{57}$ ,  $\text{Fc}_2\text{Sn}^{58}$ ), las ftalocianinas diméricas (como en la  $\text{FcAl-O-AlFc}^{59}$ ,  $\text{FcRe}=\text{ReFc}^{60}$ ) y las Fcs multistándwich (como en  $\text{O}_4\text{ReFc-CuFc-FcReO}_4^{61}$ ).



**Esquema 2.** Clasificación estructural propuesta por Engel para los sistemas Fcs.

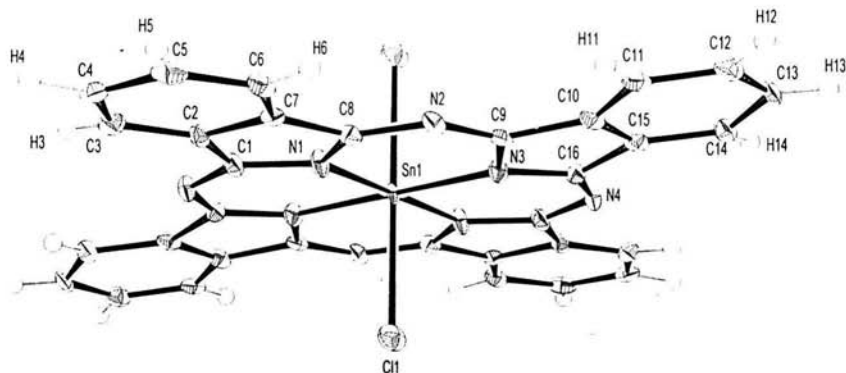
En el segundo grupo o "serie B", que se encuentra descrito en el esquema 2, se incluyen aquellos sistemas ftalocianinicos que no poseen simetría y que incluyen aquellos sistemas que tienen un par libre ( $\text{FcSn}^{\text{II}}$ ,  $\text{FcPb}^{\text{II}}$ ),<sup>53</sup> las Fcs mono sustituidas ( $\text{FcTi}$ ),<sup>62</sup> las disustituidas (*cis*- $\text{FcInF}_2$ ),<sup>55</sup> las trisustituidas (*cis*- $\text{FcY}(\text{Cl})(\text{Py})(\text{O}=\text{PPh}_3)$ )<sup>64</sup> y las tetra sustituidas (*cis*- $\text{FcTi}(\text{ON})_2$ ),<sup>61</sup> *cis*- $\text{YFc}(\text{DMF}_2)(\text{Cl})$ ,<sup>62</sup> *cis*- $\text{YFc}(\text{DMSO})_4$ <sup>65</sup>). Es

debido a la esteoquímica de estos sistemas a que el macrociclo de la Fe sufre una deformación para dar lugar a dos caras del macrociclo. La cara de la Fe es llamada “cóncava” mientras que el lado MX<sub>n</sub> (n=0, 1, 2, 3 y 4) generalmente se llama “convexa”.

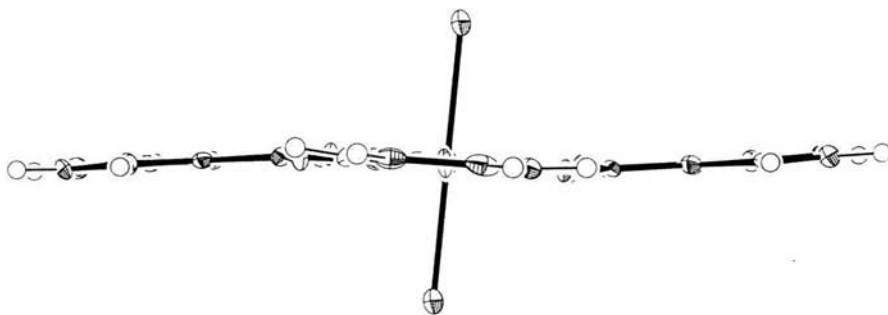
Esta clasificación es de utilidad para determinar que tipo de sistema ftalocianinico se obtiene experimentalmente y será utilizada en el desarrollo de la discusión de estructuras de rayos-X.

La FeSnCl<sub>2</sub> (**1**) se logró cristalizar, y los datos obtenidos se resumen en la Tabla 5.4. Esta estructura cristaliza con un centro de inversión y sólo se resuelve la mitad de la molécula (Figura 5.7). La conformación del macrociclo es tipo onda (Figura 5.8.).

<b>Tabla 5.4. Datos Cristalográficos y Detalles Experimentales para el compuesto 1.</b>	
Fórmula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Sn
Peso molecular	702.12
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
Color	Azul metálico
Temperatura de colección [K]	100
Dimensiones del cristal [mm <sup>3</sup> ]	0.12 x 0.1 x 0.1
Parámetros de celda	
a [Å]	7.2049(8)
b [Å]	8.6252(9)
c [Å]	11.0058(12)
α [°]	74.309(2)
β [°]	80.148(2)
γ [°]	84.681(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	647.97(12)
Z	1
ρ <sub>calc</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.799
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.235
θ [°]	1.94 a 27.54
Reflexiones colectadas	7558
Reflexiones independientes	2937
[R <sub>int</sub> ]	0.0785
Complementariedad de θ [°]	27.54
[%]	97.9
Corrección por absorción	SADABS
Datos/Restricciones /Parámetros	2937/0/220
GOOF	1.026
Índices finales de R [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0580 R <sub>2w</sub> = 0.1085
Índices finales de R (todas las reflexiones)	R <sub>1</sub> = 0.0749 R <sub>2w</sub> = 0.1167
Δρ <sub>min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.673
Δρ <sub>max</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.627
La colección de datos se realizó en un difractómetro Bruker-AXS APEX.	



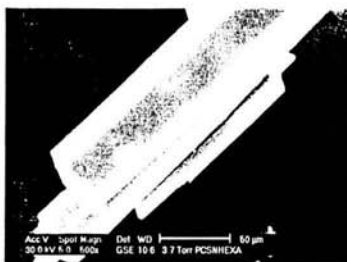
**Figura 5.7** Estructura cristalográfica del compuesto 1 (solo se enumera la mitad de la estructura debido a la simetría cristalina).



**Figura 5.8** Conformación tipo onda del compuesto 1.

Adicionalmente se cristalizaron seis compuestos tipo 3 y su información cristalográfica se resume en la Tabla 5.5. Las variables del análisis geométrico son reportadas en la Tabla 5.6.

Todos los compuestos tipo 3 cristalizan como láminas traslapadas. En la figura 5.9 se muestran las micrografías SEM para los cristales de los compuestos **3a**·CHCl<sub>3</sub>, **3b** y **3c-A**. La difracción de rayos-X del compuesto **3b** fue particularmente difícil debido a que las placas que conforman los cristales se encuentran desplazadas (Figura 5.9), por lo tanto los patrones de difracción se observan como difracciones gemelas.



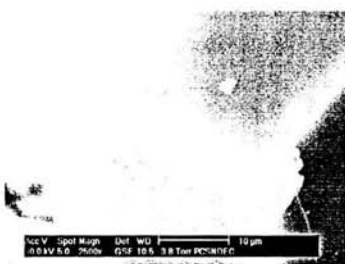
a) Cristal de 3a.



b) Cristal de 3b.



c) Ampliación de los cristales de 3b.



d) Cristal de 3c-A.

Figura 5.9 Micrografías SEM.

El compuesto **3a** cristaliza con una molécula de solvato de  $\text{CHCl}_3$  (Figura 5.10) y las cadenas hidrocarbonadas se encuentran en una conformación intermedia *syn* y *anti*. El compuesto **3b** cristalizó con las cadenas hidrocarbonadas con orientación *anti* (Figura 5.11), una de las cadenas se empaqueta linealmente y la otra tiene un ordenamiento helicoidal. El compuesto **3c** se logró cristalizar en dos formas alotrópicas distintas, la forma **3c-A** y la forma **3c-B**. La estructura **3c-A** presenta dos cadenas hidrocarbonadas con empaquetamiento prácticamente lineal y la orientación entre ambas es *anti* (Figura 5.12). La estructura **3c-B** presenta sólo una cadena con empaquetamiento lineal, y la otra helicoidal (como en **3b**), nuevamente ambas cadenas se encuentran orientadas *anti* (Figura 5.13). El compuesto **3e** presenta una conformación inusual en toda la serie, ya que las cadenas tienen conformación *syn*, ambas con un empaquetamiento lineal y es el único ejemplo de esta serie que se comporta de esta manera (Figura 5.14). Finalmente, el compuesto **3f** cristalizó con las dos cadenas orientadas en conformación *anti*, una de ellas presenta empaquetamiento lineal mientras que la otra modifica el empaquetamiento debido a que esta cadena se acomoda de manera paralela a la mitad de la Fc vecina (Figura 5.15).

La geometría que rodea al átomo metálico, en todos los compuestos tipo **3** que cristalizaron, se encuentra octacoordinado con geometría de antiprisma cuadrado. Los átomos de estaño dan lugar a dos pares de distancias de enlace distintas entre los oxígenos de los carboxilatos, O-Sn y O→Sn con valores de 2.082(4), 2.117(5), 2.543(5) y 2.757(5) Å para **3a**-CHCl<sub>3</sub>, de 2.080(3), 2.092(3), 2.574(3) y 2.830(4) para **3b**, de 2.102(2), 2.104(2), 2.545(2) y 2.627(2) Å para **3c-A**, de 2.100(5), 2.109(5), 2.522(5) y 2.677(5) Å para **3c-B**, de 2.100(4), 2.101(5), 2.627(6) y 2.691(6) Å para **3e**, de 2.071(4), 2.125(4), 2.484(5) y 2.858(5) Å para **3f** (los radios de Van der Waals son de 1.52 Å para O y 2.17 Å para Sn, la suma da 3.69 Å).<sup>64</sup> De acuerdo a estas particularidades geométricas, los compuestos tipo **3** se encuentran clasificados en la serie B (de la clasificación de Engel), y pertenecen a la familia FcMX<sub>4</sub>, que poseen dos fragmentos asimétricos μ-COO<sup>-</sup> y un átomo de estaño octacoordinado.

Las conformaciones en estado sólido de las Fcs de estaño dicarboxiladas son para **3a**-CHCl<sub>3</sub> y **3f** en forma sesgada de medio domo, para **3c-A** y **3c-B** son de forma de ruffle (Tabla 5.7.). Para **3b** y **3e** la conformación del macrociclo resultó en forma de medio domo (Tabla 5.7.).

El diámetro externo de la Fc (distancia entre dos carbonos externos relacionados con el centro de inversión) en sistemas tipo **3** se disminuye debido a la forma de domo del macrociclo. Considerando las diferentes formas de los ligandos de las Fcs en la serie **3** de la forma general de domo, el diámetro aproximado es de 13.055 Å. Como una comparación, el diámetro externo de la Fc de dos alótropos de FcH<sub>2</sub> (FcH<sub>2</sub> esta presente en P 2<sub>1</sub>/n<sup>66</sup> y P 2<sub>1</sub>/a<sup>67</sup> de grupos espaciales) tiene un promedio de 13.14 Å, donde el diámetro de la Fc es más grande debido a la preferencia conformacional ondulada/rizada del macrociclo y la ausencia del desplazamiento del metal. Al considerar los resultados geométricos de las FcSn con conformación de domo, las cuales son la Fc<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup> (presente en dos fases alotrópicas, la P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub><sup>58a</sup> y la C 2/c<sup>58b</sup>) y la FcSn<sup>II</sup>,<sup>68</sup> con diámetros promedio de 12.951 y 13.056 Å respectivamente, debido a la conformación preferencial silla/domo y al desplazamiento metálico por encima del macrociclo. El diámetro promedio indica que la Fc<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup>, debido a la octacoordinación del estaño y al estado de oxidación +4, tiene un diámetro más pequeño en comparación con los observados en la serie **3**, principalmente debido a la interacción repulsiva Fc···Fc π···π, haciendo más profunda la cavidad del ligante de la Fc. La FcSn<sup>II</sup> tiene casi el mismo diámetro que la serie **3**, indicando que los factores estereoelectrónicos de dos ligandos μ-asimétricos tipo RCOO<sup>-</sup> son comparables con la demanda estereoelectrónica del par libre (PL) para la

deformación del anillo de la Fc.

**Tabla 5.5. Datos Cristalográficos y Detalles Experimentales para 3a, 3b, 3c-A, 3c-B, 3e y 3f.**

Compuestos	3a-CHCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	3b <sup>a</sup>	3c-A <sup>a</sup>	3c-B <sup>a</sup>	3e <sup>b</sup>	3f <sup>a</sup>
Formula empírica	C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn·CHCl <sub>3</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>60</sub> H <sub>70</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>64</sub> H <sub>78</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sn
Masa molecular	980.88	917.62	973.72	973.72	1085.93	1142.03
Temperatura cristalina	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P -1	P -1	P -1	P -1	P -1	P -1
Color	Azul metálico	Azul metálico	Azul marino metálico	Azul marino metálico	Azul metálico	Azul metálico
Temperatura de colección [K]	100	100	100	100	298	100
Dimensiones del cristal [mm <sup>3</sup> ]	0.03x0.03x0.32	0.03x0.01x0.21	0.04x0.31x0.35	0.03x0.2x0.21	0.1x0.1x0.05	0.02x0.21x0.35
Parámetros de celda						
a [Å]	9.6123(8)	11.7235(11)	13.1764(9)	12.8084(17)	9.559(5)	12.2196(11)
b [Å]	14.9210(13)	14.3479(14)	13.4184(9)	12.8325(17)	11.670(5)	13.1624(12)
c [Å]	15.6757(13)	14.4524(14)	14.9293(10)	13.9470(19)	25.913(5)	18.0135(16)
α [°]	69.445(2)	110.877(2)	65.399(1)	87.761(3)	81.983(5)	81.633(2)
β [°]	78.625(2)	101.076(2)	71.356(1)	85.840(3)	89.708(5)	84.088(2)
γ [°]	79.257(2)	106.420(2)	78.930(1)	78.093(3)	73.359(5)	85.093(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2046.9(3)	2059.2(3)	2268.7(3)	2236.5(5)	2740.7(19)	2843.9(4)
Z	2	2	2	2	2	2
Densidad calc [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.591	1.480	1.425	1.446	1.316	1.334
Densidad [mm <sup>-3</sup> ]	0.877	0.678	0.620	0.629	0.520	0.505
θ [°]	1.47 a 25.00	1.60 a 25.00	1.56 a 25.00	1.46 a 25.00	3.20 a 25.39	1.15 a 25.00
Reflexiones	14913	20023	16694	10907	13839	13922
Coleccionadas						
Reflexiones independientes	7177	7428	7978	7286	9026	9292
R <sub>int</sub>	0.0649	0.0559	0.0406	0.0748	0.0413	0.0624
Completariedad	25.00	25.00	25.00	25.00	25.34	25.00
θ de θ [°]	99.3	99.8	99.7	92.4	89.4	92.6
Corrección por absorción	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS	ninguna	SADABS
Datos/Restricciones	7177/0/574	7248/7/552	7978/0/588	7287/0/588	9026/0/658	9292/4/696
Parámetros						
σ <sub>oF</sub>	1.133	1.052	1.037	0.949	1.162	1.070
Indices finales de R	R <sub>1</sub> = 0.0745	R <sub>1</sub> = 0.0525	R <sub>1</sub> = 0.0373	R <sub>1</sub> = 0.0726	R <sub>1</sub> = 0.0695	R <sub>1</sub> = 0.0804
σ-2sigma(I)]	R <sub>2w</sub> = 0.1371	R <sub>2w</sub> = 0.1190	R <sub>2w</sub> = 0.0836	R <sub>2w</sub> = 0.1300	R <sub>2w</sub> = 0.1427	R <sub>2w</sub> = 0.1524
Indices finales de R	R <sub>1</sub> = 0.0982	R <sub>1</sub> = 0.0606	R <sub>1</sub> = 0.0423	R <sub>1</sub> = 0.1241	R <sub>1</sub> = 0.1042	R <sub>1</sub> = 0.1094
σ todas las	R <sub>2w</sub> = 0.1444	R <sub>2w</sub> = 0.1235	R <sub>2w</sub> = 0.0864	R <sub>2w</sub> = 0.1554	R <sub>2w</sub> = 0.1580	R <sub>2w</sub> = 0.1661
Reflexiones)						
Δρ <sub>min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	-1.418	-1.380	-0.671	-1.250	-0.525	-1.466
ρ <sub>max</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.925	1.638	0.926	0.789	0.676	1.115

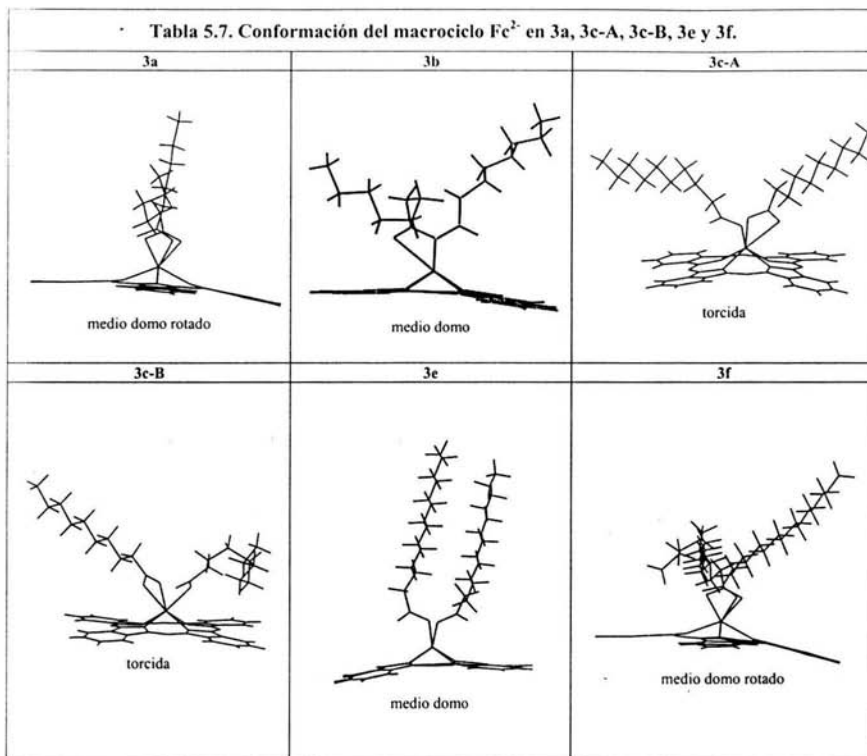
a) Las colecciones de datos se realizaron en un difractorómetro Bruker-AXS APEX. b) Las colecciones de datos se realizaron en un difractorómetro Enraf-Bruker CCD.

**Tabla 5.6. Datos Cristalográficos de distancias de enlace, ángulos de enlace, ángulos de torsión y parámetros geométricos generales para 3a, 3c-A, 3c-B, 3e y 3g.**

Compuesto	3a-CHCl <sub>3</sub>	3b	3c-A	3c-B	3e	3f
<b>Distancias de enlace [Å]</b>						
Sn-O	2.082(4), 2.117(5)	2.080(3), 2.092(3)	2.102(2), 2.104(2)	2.100(5), 2.109(5)	2.100(4), 2.101(5)	2.071(4), 2.125(4)
Sn-O	2.543(5), 2.757(5)	2.574(3), 2.830(4)	2.545(2), 2.627(2)	2.522(5), 2.677(5)	2.627(6), 2.691(6)	2.484(5), 2.858(5)
Sn-N	2.134(5), 2.155(5)	2.166(4), 2.181(4)	2.148(2), 2.158(2)	2.142(6), 2.146(6)	2.143(5), 2.154(5)	2.140(5), 2.161(5)
	2.161(6), 2.189(5)	2.145(4), 2.180(4)	2.181(2), 2.186(2)	2.187(6), 2.188(6)	2.183(5), 2.206(5)	2.191(5), 2.205(5)
	1.385(8), 1.322(8)	1.383(3), 1.328(3)	1.377(4), 1.315(4)	1.387(9), 1.314(9)	1.369(8), 1.318(7)	1.373(8), 1.315(8)
	1.388(8), 1.328(8)	1.382(3), 1.314(3)	1.378(3), 1.321(4)	1.389(9), 1.332(10)	1.406(7), 1.328(7)	1.379(8), 1.329(8)
	1.382(8), 1.321(8)	1.381(3), 1.324(3)	1.382(4), 1.320(4)	1.376(9), 1.319(10)	1.379(8), 1.319(7)	1.386(8), 1.318(8)
C-Ni, C-Nazo	1.392(8), 1.326(8)	1.368(3), 1.317(3)	1.382(4), 1.327(4)	1.391(10), 1.339(9)	1.396(7), 1.322(8)	1.392(8), 1.338(8)
	1.378(8), 1.323(8)	1.376(3), 1.328(3)	1.377(4), 1.316(4)	1.387(10), 1.317(10)	1.382(8), 1.301(8)	1.375(8), 1.313(8)
	1.384(8), 1.330(9)	1.378(3), 1.326(3)	1.379(3), 1.328(3)	1.393(9), 1.341(9)	1.391(7), 1.329(8)	1.379(8), 1.327(8)
	1.371(8), 1.317(8)	1.376(3), 1.325(3)	1.373(3), 1.324(4)	1.397(10), 1.302(9)	1.389(8), 1.314(8)	1.382(8), 1.328(8)
	1.382(8), 1.325(8)	1.375(3), 1.331(3)	1.383(4), 1.324(4)	1.406(9), 1.347(9)	1.391(7), 1.323(7)	1.393(8), 1.333(8)
C-O	1.317(8), 1.301(8)	1.305(5), 1.296(5)	1.293(3), 1.295(3)	1.299(8), 1.261(8)	1.298(9), 1.285(10)	1.299(8), 1.314(8)
C=O	1.233(8), 1.239(8)	1.224(5), 1.228(6)	1.234(3), 1.236(3)	1.232(9), 1.265(9)	1.226(8), 1.222(10)	1.245(8), 1.232(8)
<b>Ángulos de enlace [°]</b>						
O-Sn-O	82.89(17)	83.77(12)	85.66(7)	87.60(19)	84.17(18)	85.47(17)
O-Sn-O <sub>amb</sub>	72.35(16)	72.97(13)	74.33(7)	73.49(18)	71.28(19)	73.49(16)
	71.02(16)	70.24(12)	72.60(7)	73.39(18)	74.96(18)	72.10(15)
O-Sn-O <sub>op</sub>	55.03(15)	54.95(13)	55.28(7)	55.17(18)	53.68(18)	56.24(16)
	51.89(15)	50.76(12)	54.14(7)	53.51(18)	52.41(19)	50.81(15)
O-Sn-O	105.26(15)	103.67(10)	107.98(7)	106.06(17)	106.12(18)	105.29(14)
N-Sn-N	79.5(2)	78.78(14)	79.30(8)	79.2(2)	79.20(18)	79.1(2)
	79.6(2)	79.66(14)	78.53(8)	78.4(2)	79.28(19)	80.0(2)
	79.6(2)	78.20(14)	78.88(8)	78.2(2)	79.12(19)	79.5(2)
	78.2(2)	79.74(14)	78.55(9)	78.9(2)	77.72(18)	78.1(2)
O-C=O	119.46(1)	121.12(3)	120.3(3)	121.7(8)	119.9(7)	122.4(6)
	118.72(1)	121.59(2)	120.9(3)	118.9(7)	120.9(7)	119.3(6)
N-Sn-O	146.08(18)	137.63(13)	132.94(8)	134.7(2)	132.8(2)	137.1(2)
N-Sn-O	145.72(18)	153.30(13)	146.96(8)	151.20(20)	146.33(18)	148.46(17)
	81.90(19)	84.45(13)	87.27(8)	84.0(2)	87.9(2)	87.13(19)
	74.07(18)	70.83(13)	72.82(8)	72.54(20)	73.68(19)	70.21(17)
	143.62(19)	135.81(13)	131.45(8)	136.4(2)	129.65(19)	130.73(19)
	134.80(19)	128.13(13)	134.47(8)	130.29(19)	134.28(19)	130.54(18)
	82.27(18)	82.48(13)	86.31(8)	84.3(2)	87.5(2)	83.15(19)
	78.52(19)	85.09(13)	77.80(8)	81.49(20)	77.89(19)	81.20(18)
	133.14(18)	153.77(13)	144.43(8)	142.0(2)	147.8(2)	145.7(2)
	146.46(18)	140.85(13)	146.23(8)	149.67(21)	147.86(18)	150.29(17)
	89.28(19)	85.56(13)	80.89(8)	81.8(2)	83.34(18)	83.79(19)
	73.67(18)	70.46(13)	73.29(8)	70.96(20)	73.62(18)	73.50(18)
	129.25(19)	138.82(13)	146.75(8)	143.7(2)	144.04(19)	140.12(19)
	135.06(18)	126.83(13)	134.86(8)	131.95(21)	134.39(18)	132.92(19)
	85.98(18)	83.95(13)	82.16(8)	83.4(2)	80.69(18)	80.83(18)
	77.66(18)	83.87(13)	78.03(8)	81.56(20)	79.32(19)	80.13(18)
<b>Ángulos diedros [°]</b>						
O=C-O-Sn	-1.1(7), 8.7(8)	4.6(5), 13.4(5)	0.6(2), -1.4(3)	-5.2(9), -0.9(7)	-0.2(9), 6.4(8)	1.7(8), 1.8(6)
N-Sn-N-Sn	-4.4(0)	-4.17(17)	4.4(1)	4.32(26)	5.12(21)	-4.18(23)
<b>Datos geométricos en 2D [Å]</b>						
N-Sn-N	3.876(2), 3.908(2)	3.881(7), 3.923(5)	3.873(3), 3.909(5)	3.878(8), 3.883(9)	3.886(8), 3.904(6)	3.913(8), 3.919(7)
C <sub>est</sub> -C <sub>ex</sub>	13.067(8)	13.089(6)	13.074(4)	13.102(12)	12.992(10)	13.079(10)
	13.086(9)	13.079(7)	13.070(4)	13.100(12)	13.011(10)	13.082(10)
	13.040(8)	13.048(10)	13.034(6)	13.089(13)	13.008(13)	13.046(10)
	13.061(8)	13.050(10)	12.997(6)	13.115(13)	13.016(13)	13.026(10)
Desv. del Sn del plano N <sub>4</sub> [Å]	-0.748	-0.755	-0.765	-0.769	0.766	0.755
Desv. del Sn del plano O <sub>2</sub> [Å]	1.266	1.278	1.224	1.231	-1.259	1.247
Ang. Entre cadenas [°]	46.96(13)	171.44(36) <sup>a</sup>	162.71(13)	107.53(42) <sup>b</sup>	0.95(12)	170.16(10) <sup>c</sup>

a) Para los cálculos de los planos entre cadenas C36, C37 y C41 fueron omitidos. b) Para los cálculos de los planos entre cadenas se omitieron C36 y C38. c) Para los cálculos de los planos entre cadenas se omitieron C46, C47 y C48.

1) Referencias de los profesores Engel<sup>13</sup> y Homborg<sup>20,22,83,89-91</sup> que fueron muy útiles para el análisis conformacional.



La desviación del átomo de estaño, del plano formado por los cuatro átomos de nitrógeno imidazolinicos, se relaciona con el valor del desplazamiento del metal de los compuestos tipo **3** y tiene una magnitud de 0.761 Å en promedio. Comparativamente, las  $\text{Fc}_2\text{Sn}^{\text{IV}}$  y  $\text{FcSn}^{\text{II}}$  tienen valores de 1.041 y 0.903 Å respectivamente. Con estos valores se define que los compuestos tipo **3** son los que poseen el menor desplazamiento del metal, independientemente que en la  $\text{Fc}_2\text{Sn}^{\text{IV}}$ , el estaño es también octacoordinado y en la  $\text{FcSn}^{\text{II}}$  se tenga el efecto de un par de electrones libres (PL). Para el caso de la  $\text{Fc}_2\text{Sn}^{\text{IV}}$ , el desplazamiento del metal es más grande debido a las interacciones repulsivas  $\pi \cdots \pi$  en ambos ligandos de la Fc, las cuales no están presentes en los compuestos tipo **3** en los que sólo se tiene una Fc. En el caso de la  $\text{FcSn}^{\text{II}}$  la presencia de un PL deforma electrónicamente al macrociclo debido a la alta repulsión coplanar entre el PL y la densidad electrónica de la Fc. Este efecto es responsable del gran desplazamiento del metal propiciando la formación del domo molecular y generando el



desplazamiento del metal del plano Fc.

La distancia promedio del enlace Sn-N<sub>i</sub> (i=isoindólico) para la serie 3 es de 2.168 Å teniendo un fragmento Sn<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> en la cavidad y por encima de la Fc. La Fc<sub>2</sub>Sn posee una distancia promedio de 2.338 Å, que es mayor que en la serie 3 y se atribuye a las interacciones repulsivas π···π entre ambos macrociclos conectados por el fragmento SnN<sub>8</sub>. Para la FcSn<sup>II</sup>, la distancia promedio es de 2.266 Å con un fragmento PL-Sn<sup>II</sup>N<sub>4</sub> dentro de la cavidad Fc. Las distancias para la serie 3 son más cortas que en los dos ejemplos propuestos. Este acortamiento se debe a la presencia de un solo ligante Fc y dos ligantes μ-asimétricos RCOO<sup>-</sup>. Estos dos últimos son los encargados de relajar la tensión estérica en la esfera de coordinación y por esta razón la relajación es más eficiente que en los otros dos casos. La distancia de enlace promedio para C-N<sub>i</sub> en la serie 3 es 1.385 Å, mientras que para la Fc<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup> es de 1.369 Å y para la FcSn<sup>II</sup> es de 1.369 Å. Estos valores indican que la presencia de una Fc y dos ligantes μ-asimétricos RCOO<sup>-</sup> relajan la esfera de coordinación más eficientemente que en los otros dos casos hasta el primer enlace orgánico C-N<sub>i</sub> cambiando el carácter del enlace a un valor intermedio entre sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>. La distancia de enlace promedio para C-N<sub>azo</sub> en la serie 3 es de 1.323, para la Fc<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup> de 1.320 y para la FcSn<sup>II</sup> es de 1.332 Å. Esto denota que los puentes *azo* no son deformados significativamente debido al efecto del desplazamiento del metal y a la presencia de los ligantes, sean tipo Fc o carboxilatos. Y finalmente, como efecto general, esta última observación significa que no habrá mayores deformaciones geométricas del esqueleto molecular de la ftalocianina.

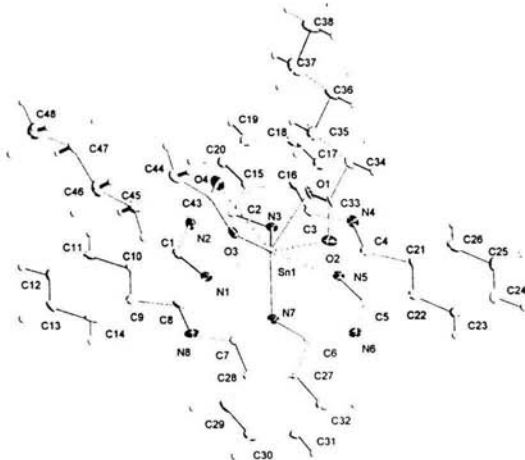


Figura 5.10 Estructura molecular del compuesto 3a·CHCl<sub>3</sub> (medio domo rotado).

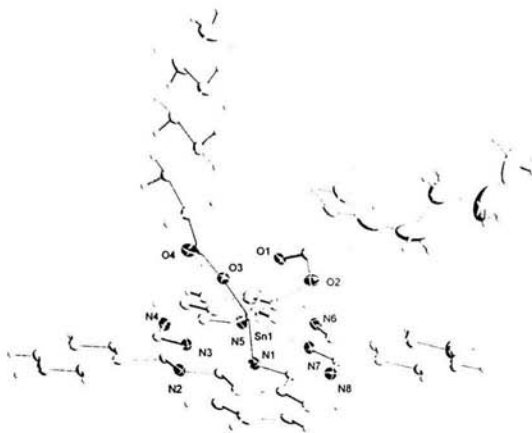


Figura 5.11 Estructura molecular del compuesto 3b (medio domo).

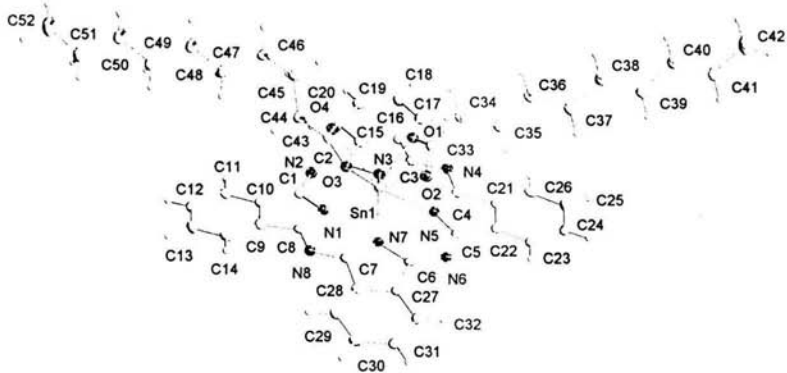
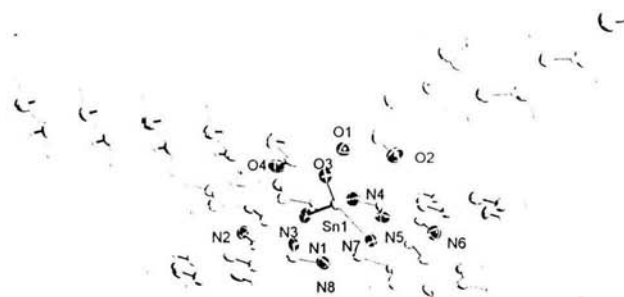


Figura 5.12 Estructura molecular del compuesto 3c-A (torcida).



**Figura 5.13** Estructura molecular del compuesto 3c-B (torcida).



**Figura 5.14** Estructura molecular del compuesto 3e (medio domo).



**Figura 5.15** Estructura molecular del compuesto **3f** (medio domo rotado).

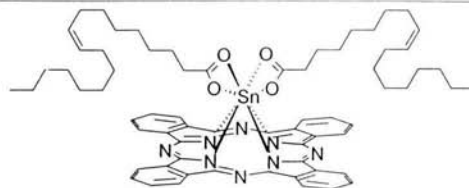
#### ***Pruebas electroquímicas***

La eficiencia de inhibición a la corrosión para el compuesto **3h** a diferentes concentraciones fue evaluada a través de la técnica de resistencia a la polarización lineal en una salmuera de H<sub>2</sub>S saturada (ver parte experimental) y los resultados se muestran en la Tabla 5.8. Las velocidades de corrosión se calcularon siguiendo los criterios de la norma ASTM<sup>72-75</sup>

El análisis de los resultados de esta tabla indica que la eficiencia de inhibición a la corrosión se incrementa conforme aumenta la concentración del compuesto y que el mejor resultado se obtuvo a 500 ppm.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

**Tabla 5.8.** Eficiencias de inhibición a la corrosión obtenida para el compuesto **3h** a través de resistencia a la polarización lineal.



Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
0	84.5	0.00
100	71.4	16.2
300	70.5	16.9
500	48.5	43.2

Con el objeto de determinar si la longitud de la cadena hidrofóbica de los compuesto **3a-i** influye sobre la eficiencia de inhibición a la corrosión en este tipo de medios se realizaron las correspondientes pruebas electroquímicas a una concentración de 500 ppm y los resultados se muestran en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Eficiencias de inhibición a la corrosión para los compuestos **3a-i** a 500 ppm a través de resistencia a la polarización lineal.

R	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
3a -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	20.87	75.30
3b -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	26.95	68.10
3c -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	20.63	75.58
3d -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	13.97	83.46
3e -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	32.43	61.61
3f -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	66.69	21.06
3g -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	15.33	81.85
3h -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <i>cis</i> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	48.51	43.18
3i -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <i>cis</i> -CH=CH- <i>cis</i> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	29.12	65.67

El análisis de los resultados de la Tabla 5.9. nos muestra que no existe una tendencia lineal entre la eficiencia de inhibición de la corrosión y la longitud de la cadena hidrocarbonada de los compuestos base ftalocianina de estaño **3a-i**. Esto puede ser indicativo de que la interacción entre las moléculas en estudio con la superficie metálica a proteger es débil. También es notable que bajo las condiciones de experimentación utilizadas la película protectora que se forma se remueva rápidamente. Sin embargo, esta hipótesis deberá ser demostrada a través de voltamperometría cíclica en estudios posteriores.

## 6. CONCLUSIONES

1. Se desarrolló una metodología de síntesis nueva a partir de las sales potasio de los ácidos correspondientes para la obtención de derivados de ftalocianinas de estaño<sup>IV</sup>, la cual da mejores rendimientos que la síntesis directa a partir de los ácidos carboxílicos libres.
2. Se aplicaron dos procedimientos de irradiación, uno térmico y el otro a partir de microondas, para la obtención de ftalocianinas de estaño<sup>IV</sup> dicarboxiladas con estereoquímica *cis*. En ambos casos los rendimientos fueron excelentes, comparados con otras metodologías de síntesis, favoreciendo al procedimiento de microondas, en el que se logran los rendimientos más altos, se disminuye el tiempo de reacción cuando menos quince veces y da como resultado los productos más limpios y por lo tanto más fáciles de purificar.
3. A partir de estas técnicas de síntesis se prepararon nueve nuevos compuestos tipo ftalocianina de estaño dicarboxilada.
4. La difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **3a**, **3b**, **3c-A**, **3c-B**, **3e** y **3f** muestra que la configuración en el estado sólido de los grupos carboxilatos es *cis*. En estas estructuras se observa que el átomo de estaño tiene un número de coordinación de 8, debido al enlazamiento anisobidentado intramolecular con los grupos carboxilatos.
5. La eficiencia de la inhibición a la corrosión de los compuestos **3a-i** en medio de ácido sulfhídrico, es una función de la concentración del inhibidor y no se observa ninguna tendencia con respecto a la variación de la longitud de la cadena.

## 7. GLOSARIO

**ALEACIÓN AUSTENÍTICA:** Es aquella aleación en donde el hierro se encuentra en una estructura *fcc* (cúbica centrada en la cara) a la cual se le llama hierro  $\gamma$  (gama) o austenita.

**ANISOBIDENTADO:** Es una propiedad de algunos ligandos en donde las distancias de enlace hacia los sitios activos son diferentes

**ANISOTROPÍA:** Propiedad de ciertos materiales que, presentan características diferentes según la dirección o región espacial que se considere.

**BIOCIDA:** Es una sustancia o agente químico de amplio espectro que inactiva a los microorganismos.

**CARÁCTER BIDENTADO:** Es aquel ligando que posee en su estructura dos sitios activos que pueden ser coordinados para formar un complejo.

**CELDA UNITARIA:** Paralelepípedo con lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  y ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , construida de tal manera que posee la información mínima necesaria para reproducirse en tres dimensiones.

**CENTRO DE INVERSIÓN:** Es un punto imaginario en el centro de la molécula a través del cual se hace una proyección de un átomo para encontrar el mismo átomo en el extremo opuesto.

**CONFORMACIÓN:** Forma tridimensional exacta de una molécula dada, suponiendo que se detiene la rotación alrededor de un enlace sencillo.

**CROMÓFORO:** Grupo químico que confiere color al compuesto al causar un desplazamiento o aparición de bandas absorbentes en el espectro visible.

**ENERGÍA DE ACTIVACIÓN:** La energía de activación,  $E_a$ , es la energía que



necesitan los reactivos para formar el compuesto activado, es decir, la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que se produzca la reacción química. Si la energía cinética de la molécula no es como mínimo igual a la  $E_a$ , no se producirá reacción y las moléculas no se verán químicamente alteradas.

**EMULSIFICANTE:** Es una suspensión cuasi-estable de finas gotas de un líquido disperso en otro líquido.

**ESFERA DE COORDINACIÓN:** Se describe mediante un poliedro centrado en el metal y cuyos vértices se corresponden a la posición de los átomos dadores.

**HIDROFÓBICO:** Que por sus propiedades o composición no se favorece el contacto con el agua.

**HIDROFÍLICO:** Que tiene una gran afinidad con el agua. La propiedad que tiene una sustancia de atraer agua

**LIGANTE:** Molécula, ion o átomo que se encuentra unido al átomo central de un compuesto de coordinación, quelato u otro complejo.

**MONOCRISTAL:** Conglomerado de moléculas ordenadas de tal manera que producen espectros de difracción únicos.

**SALMUERA:** Solución salina muy concentrada.

**SEM:** De sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido).

**SURFACTANTE:** Agente químico utilizado en los detergentes para provocar espuma; está presente en las industrias de la química, pintura, papel, plásticos, elastómeros y textiles.

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

1. Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1973, Third Edition, p 626-627.
2. Mckeown N.B., *Chemistry of Solid State Materials No. 6; Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function*; Cambridge University Press, Cambridge UK, 1998, Chapter 1.
3. Leznoff C.C., Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications, 1989-1996*, Vols. 1-4, Ed. Wiley-VCH, New York.
4. Sastri V.S., "*Corrosion inhibitors principles and applications*", John Wiley & Sons, 1998, pp. 903.
5. <http://www.uanl.mx/publicaciones/ingenierias/20/pdf/20Editorial.pdf>.
6. Simon J., Andre J.-J., *In molecular semiconductors*; Springer: Berlin, 1985; chap. 3.
7. (a) Wohrle D., Meissner D.; *Adv. Mater.* 1991, 3, 129. (b) C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 60, 1047.
8. Loufy R.O., Hor A.M., Hsiao C.K., Baranyi G., Kazmaier P., *Pure Appl. Chem.* 1988, 60,1047.
9. (a) Roberts G.G., Petty M.C., Baker S., Fowler M.T., Thomas N.J.; *Thin Solid Films* 1985, 132, 113. (b) Cook M.J.; Dunn A.J.; Daniel M.F.; Hart R.C.O., Richardson R.M., Roser S.J.; *Am. Chem. Soc.* 1988, 159, 395. (c) Palacin S., Lesieur P., Stefanelli I., Barraud A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 83.
10. (a) Van der Pol J.F.; Neeleman E.; Zwinkker J.W.; Nolte R.J.M.; Drenth W.; Aerts J.; Visser R.; Picken S.J.; *Liq Cryst.*1989, 6, 577. (b) Simon J.; Sirlin C.; *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1625.
11. (a) Casstevens M.K.; Samoc M.; Pflieger J.; Prasad P.M.; *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 2019. (b) Simon J.; Bassoul P.; Norvez S.; *New J. Chem.* 1989, 13, 13. (c) Nalwa H.S., Miyata S.; *Nonlinear Optics of Organic molecules and Polymers*; Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997. (d) de la Torre G.; Vázquez P.; Agullo-López F.; Torres T.; *Adv. Mater.* 1997, 9, 265.
12. Kato M.; Nishioka Y.; Laifu K.; Kawamura K.; Ohno S.; *Appl. Phys. Lett.* 1985, 46, 196.
13. Lever A.B.P.; Hempstead M.R.; Leznoff C.C.; Lin W.; Melnik M.; Nevin W.A.; Seymour P.; *Pure Appl. Chem.* 1986, 18, 1467.

14. Silver J., Frampton, C.S.; Fern G.R., Davies D.A., Mille J.R. r, and Sosa-Sanchez J.L.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40, 5434-5439.
15. Moser F.H.; Thomas A.L.; *The Phthalocyanines*; CRC Press, Inc.; Florida: **1983**; Vol. I.
16. <http://ionis.com.ar/agua/corrosion.htm>.
17. Gavelli G., Scala C. y Colombari V., *Reliability of Engineering Materials*, Eds. A.L. Smith, Butterworths, Londres, **1982**, p.115.
18. García R.M., "*Diseño de un sistema de protección catódica para las tuberías de gas y red de agua contra incendio en la terminal de distribución de gas de San Juan Ixhuatepec, Estado de México.*", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química; Universidad La Salle, Escuela de Ciencias Químicas; México D. F., **1995**.
19. Martínez M., Guzmán I.L., Notas del "*Curso Básico de Inhibidores de Corrosión*"; Programa para la Formación de Especialistas en Corrosión P. R. O. F. E.; Instituto Mexicano del Petróleo, México D. F., **2002**.
20. Erasmo G.R.; "*Estudio comparativo de las tecnologías de punta que se han desarrollado en la inspección monitoreo y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros.*"; Tesis: Ingeniería Química; UNAM, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza; México D. F., **2003**.
21. Joseph- Napthan P., *Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1 y Carbono-13*, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D. C., **1970** pp. 97.
22. Joseph- Napthan P., Díaz E., *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*, Limusa Wiley, México D. F., **1970** pp. 175.
23. Hore P.J., *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press Inc., New York, **1995** pp. 87.
24. Friebolin H., *Basic one and two Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Third Revised Edition; **1998** pp. 386.
25. Kalinowski Hans-Otto, Berger S., Braun S., *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons, **1991** pp. 720.
26. Abraham R.J., Fisher J., Loftus P., *Introduction to NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons, **1988** pp. 266.
27. Kessler H., Gehrke M., Griesinger C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980** p. 27, 490.

28. Wingrove A.S., Caret R.L.; *Química Orgánica*; ed. Harla México; (1984); pp. 559-581.
29. <http://www.tvtronica.com.ar/espectrom.htm>.
30. a) Ingle J.D., Crouch S.R.: *Analytical Spectroscopy*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988. b) Svehla G. (ed): "*Analytical Visible and Ultraviolet Spectrometry*", in: *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XIX, Elsevier, Amsterdam 1986. c) Gauglitz G.: *Praktische Spektroskopie*, Attempo Verlag, Tubingen 1983. d) Skoog D.A., Leary J.J.: *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Fort Worth 1992.
31. Peral F., Gallego E., *Journal of Molecular Structure* 415 (1997) 187-196.
32. <http://www.ugr.es/~ars/abstract/43-57-02.htm>.
33. Ale R, Ai O., Martín L.; *Ars Pharmaceutica* 43: 1-2; 57-71, 2002.
34. <http://www.ua.es/es/investigacion/sti/dx.htm>.
35. Skoog D.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 1985 p.463.
36. Mortimer C.E, *Química*, Grupo Editorial Iberoamérica, 1983 p.236.
37. Allen F.H., Kennar O., Taylor R., *Acc. Chem. Res.*, 16, 1983, p.146.
38. Stout G.H., Jensen L.H., *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, 1989, p. 78.
39. Giacovazzo C., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York, 1995, 654 p.
40. <http://www.ucongreso.edu.ar/publicaciones/iga/tesinas/TroncosoFede.pdf>.
41. a) Lidström P.; Tierney J.; Wathey B.; Westman J.; *Tetrahedron* 2001, 57, 9225-9283. b) Strauss C.R.; Trainor R.W., *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1665-1692.
42. a) Larhed M.; Moberg C.; Hallberg A.; *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 717-727. b) Kaiser N.-F.K., Bremberg U., Larhed M., Moberg C., Hallberg A., *Angew. Chem.* 2000, 112, 20, 3741-3744.
43. Tanaka K., Toda F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1025-1074.
44. Grisaru H., Palchik O., Gedanken, Palchik A.V., Slifkin M.A., Weiss A.M., Rosenfeld Hacoheh Y., *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4814-4815.
45. Sharma S., Sunkara M.K., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12288-12293.
46. Leadbeater N.E., Torenus H.M., *J. Org. Chem.* 2002, 67, 9, 3145-3148.
47. Meas V.Y.; López G.W.; Rodríguez L.P.; Ávila M.J.; Genescá L.J.; *Ingeniería*

*Hidráulica en México*; enero/abril; 1991.

48. Zheng Jian Hua., *MetalLogic* n. v., Bélgica, 2000.
49. a) Villemin D.; Hammadi M.; Hachemi M.; Bar N., *Molecules* 2001, 6, 831. b) Marec M.D.; Nyokong T., *J. Chem. Res. (S)* 2001, 68. c) Shaabani A., *J. Chem. Res. (S)* 1998, 672. d) Liu L.C.; Lee C.C.; Hu A.T., *J. Porph. Phthaloc.* 2001, 5, 806. e) Davies D.A.; Schnik C.; Silver J.; Sosa-Sanchez J.L.; Riby P.G., *J. Porph. Phthaloc.* 2001, 5, 376.
50. a) Mayne C.L.; Smith S.A., "Encyclopedia of NMR", 1996, v.6, pp. 4053-4071. b) Werbelow L.G.; Grant D.M., *Advances in Magnetic Resonance*, Ed. Waugh J.S., Academic Press, N.Y. and London, 1977, v. 9, p. 189.
51. a) Vivas-Reyes R.; De Proft F.; Biesemans M.; Willem R.; Geerlings P., *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 2753. b) Wrackmeyer B., *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 1999, 38, 203. c) Arnold D.P.; Bartley J.P., *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1486. d) Lockhart T.P.; Calabrese J.C.; Davidson F., *Organometallics*, 1987, 6, 2479. e) Harrison P.G.; Ulrich S.E.; Zuckerman J.J., *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 5398.
52. Lin S.J.; Hong T.N.; Tung J.Y.; Chen J.H., *Inorg. Chem.* 1997, 36, 3886.
53. Engel M.K.; *Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku* 1997, 8, 11.
54. a) Osborn R.S., Ph.D. Thesis, University of London, 1973, chapter 3. b) Janczak J.; Kubiak R., *Acta Cryst.* 2003, C59, m 237.
55. Weidemann M.; Hückstädt H.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 846.
56. Janczak J.; Kubiak R., *J. Alloys. Comp.* 1993, 202, 69.
57. Day V.W.; Marks T.J.; Wachter W.A., *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 96, 16, 4519.
58. a) Bennett W.E.; Broberg D.E.; Baenziger N.C., *Inorg. Chem.* 1973, 12, 4, 930. b) Janczak J.; Kubiak R., *J. Alloys. Comp.* 1994, 204, 5.
59. Rodgers D.; Osborn R.S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 840.
60. Göldner M.; Hückstädt H.; Murray K.S.; Moubaraki B.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 288.
61. Gardberg A.S.; Deng K.; Ellis D.E.; Ibers J.A., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5476.
62. Schweiger K.; Hückstädt H.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 167.
63. Schweiger K.; Göldner M.; Hückstädt H.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*

- 1999, 625, 1693.
64. Tutaß A.; Göldner M.; Hückstädt H.; Cornelissen U.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2323.
  65. Bondi A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3, 441.
  66. Zugenmaier P.; Bluhm T.L.; Deslandes Y.; Orts W.J.; Hamer G.K., *J. Mat. Sci.* **1997**, 32, 5561.
  67. Hammond R.B.; Roberts K.J.; Docherty R.; Edmondson M.; Gairns R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 8, 1527.
  68. Kubiak R.; Janczak J., *J. Alloys Comp.* **1992**, 189, 107.
  69. Schweiger K.; Hückstädt H.; Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 44.
  70. Hückstädt H., Tutaß A., Göldner M., Cornelissen U., Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 485.
  71. Tutaß A., Klöpfer M., Hückstädt H., Cornelissen U., Homborg H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1027.
  72. **ASTM STDG3-89**, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1989, 1999 Reapproved, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
  73. **ASTM STD G5-94**, Standard Reference Test Method for Marking Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements 1994, 1999 Reapproved, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
  74. **ASTM STD G59-97**, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 1997, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
  75. **ASTM STD G102-89**, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Relates Information from Electrochemical Measurements, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.