

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LOS COMPUESTOS
ORGANICOS DEL ESTAÑO

T E S I S
Que para obtener el titulo de :
I N C E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A
VICTOR CPE. BECERRIL RESENDIZ

México, D.F.

1978



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.

TESIS 1978

CLAS _____
ABO M. Q. 58
FECHA _____
PRDC _____
S _____



PRESIDENTE PROF. GUILLERMO CALDERON RAMIREZ
VOCAL * LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS
SECRETARIO * EDUARDO ROJO DE REGIL
1er.SUPLENTE * JORGE MARTINEZ MONTES
2º. SUPLENTE * EMILIO BARRACAN HERNANDEZ

Sitio donde se desarrollo el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Nombre completo y firma del sustentante:

VICTOR GPE. BECERRIL RESENDIZ

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Prof. LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS

Nombre completo y firma del supervisor técnico:

I.Q. AKIRA MIKI

A MIS PADRES

A TODOS MIS HERMANOS

A MIS ABUELOS

A MIS TIOS

A MIS PRIMOS

A VICKY

A MIS AMIGOS

A MIS PROFESORES

A MIS COMPAÑEROS

EN RECONOCIMIENTO POR SU VALIOSA AYUDA
EN LA DIRECCION DE ESTA TESIS AL SEÑOR
ING. Q. LUIS E. MIRAMONTES C.

CON AGRADECIMIENTO POR SU COLABORACION
EN ESTE TRABAJO AL SEÑOR
ING. Q. MIKI AKIDA

APLICACION DE LOS COMPUESTOS
ORGANICOS DEL ESTAÑO

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL.

	Pág.
PROLOGO	1
INTRODUCCION	5
CAPITULO PRIMERO: CLASIFICACION Y PROPIEDADES	
Antecedentes	11
Definiciones	12
Propiedades físicas	18
Geometría estructural	18
Energía de enlace	20
Refracción de enlace	22
Polaridad de enlace	23
Espectro vibracional	25
Efecto Mösbauer	29
Espectro de resonancia nuclear magnética	33
Propiedades químicas	44
Reacciones de los compuestos estañoorgánicos	45
Diorganoestaños u organoestannosos	45
Con haluros orgánicos	46
Con compuestos organometálicos	47
Hexadiorganoestánicos	48
Con hidruros de perfluoroalquilo	48

	Pág.
Con perfluoroalquenos y perfluoroalqui- nos)	49
Con compuestos organometálicos	50
Organoestánnicos-metal alcalino	51
Haluros organoestánnicos	55
Con compuestos diazo y trifenilfosfino- metileno)	55
Con compuestos organometálicos	57
Con bencino	63
Oxidos e hidróxidos estañoorgánicos	64
Hidruros estañoorgánicos	65
Con compuestos insaturados	65
Con compuestos diazo	76
Con compuestos organometálicos	78
Alcoxi, amino y fosfinoestánnicos	80
Reacciones de descarboxilación	83
Modificación de grupos funcionales uni- al estaño vía carbón)	86
Oxidación	87
Reducción	88
Esterificación	90
Saponificación	91
Sustitución	93
Adición	95
Conversión del agente organometálico y reacciones similares)	99
Modificación de agentes organometá- licos)	101
Polimerización	102
Misceláneo	103

	Pág.
Rompimiento de enlaces Sn-C	105
Por halógenos	105
Por otros elementos	115
Por haluros	121
Por óxidos	131
Por ácidos y bases; solvólisis	133
Por sales metálicas aparte de los - - haluros)	144
Por compuestos organometálicos	145
Por calentamiento y radiación	150
Rompimiento biológico	154

CAPITULO SEGUNDO: METODOS DE FABRICACION

Generalidades	156
Formación de enlaces Sn-C	174
Reacciones de compuestos estaño-inorgá - nicos)	177
Haluros de estaño (IV)	177
Con compuestos organometálicos	177
Organomagnesianos	177
Organo-metal alcalino	182
—Alquilación con alquilaluminio	190
Reacciones de estaño metálico y alea - ciones de estaño)	197
Estaño metálico	197
Con haluros orgánicos	197
Reacciones de redistribución entre - - tetraorganoestánnicos y SnCl ₄ - -)	210

	Pág.
Otros métodos de formación de enlaces Sn-C	213
Estaño metálico con organometálicos	213
Síntesis electrolítica inicial del - - metal estaño)	214
Aleaciones Sn-Na	215
Con haluros orgánicos	215
Con compuestos organometálicos	218
Aleaciones Sn-Mg con haluros orgánicos	218
Haluros de estaño (II)	221
Con haluros orgánicos	221
Con compuestos organometálicos	221
Haluros de estaño (IV)	226
Con compuestos diazo	226
Con compuestos onio	227
Con compuestos zincorgánicos	228
Con compuestos germanioorgánicos	228
Oxidos de estaño; estannitos y estannatos	229

CAPITULO TERCERO: APLICACION

Compuestos tetraorganoestánnicos -	237
Estabilizadores para aceite de transfor- mador)	237
Catalizadores para polimerización olefinica	238
Antioxidantes para hule	239
Compuestos triorganoestánnicos	240
Propiedades biocidas	240
Actividad contra bacterias y hongos	241

	Pág.
Actividad contra algas	247
Protección textil	252
Acabados textiles con tributilestánicos	255
Protección a la madera	257
Estabilidad a la luz de los estañoorgánicos)	260
Volatilidad de los estañoorgánicos	262
Preservación de la pulpa de madera	267
Protección de la madera en el agua de mar)	268
Pinturas antivegetativas	269
Pinturas biocidas	279
Plásticos biocidas	281
Moluscidas	284
Desinfectantes	285
Protección de plantas	287
Fungicida en la industria papelera	288
Insecticidas	290
Compuestos diorganoestánicos	291
Estabilizadores para PVC	291
Propiedades del PVC	293
Degradación del PVC	296
Estabilizadores estañoorgánicos para PVC)	303
Evaluación de los estabilizadores estañoorgánicos)	316
Catalizadores para PUR	319
Catalizadores para esterificación	325
Agentes de curado para hule de silicon	329

	Pág.
Endurecedores superficiales para vidrio	330
Antihelmínticos	330
Aditivos para lubricante	331
Compuestos monoorganoestánnicos	332
Estabilizadores para PVC	333

CAPITULO CUARTO: EFECTOS

Toxicidad	334
De derivados comerciales dioctil y - - - dibutilestánnicos)	338
Introducción	339
Historia de la toxicología de los - - - estañoorgánicos)	340
Relación: toxicidad-extracción	343
Determinación del LD ₅₀	348
Toxicidad muscular paravertebral	349
Irritación intradérmica	349
Toxicidad en tejidos cultivados	350
Daño oftálmico	351
Daño muscular por el plástico	351
Resultado y discusión	352
Valores LD ₅₀	352
Toxicidad del músculo paravertebral	353
Irritación intradérmica	354
Toxicidad en tejidos cultivados	357
Daño oftálmico	358
Daño muscular por implantaciones	359

	Pág.
Resumen	361
Usos potenciales	362
Algunos aspectos de la economía del país	364
Relación de dependencia	364
Fuerza de trabajo	365
Población económicamente activa	365
Industria nacional	368
Estimados en la fabricación de los estaño- orgánicos)	375
Situación de los estañoorgánicos	387
Perspectivas	387
Expansión	392
Industria química	393
CAPITULO QUINTO: CONCLUSIONES	396
APENDICE 1: COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS MAS CONOCIDOS)	406
APENDICE 2: OTROS ESTAÑOORGANICOS (SEMI)	421
APENDICE 3: METODOS GENERALES DE PREPARACION	423
APENDICE 4: GLOSARIO DE TERMINOS USADOS PARA ESTE TRABAJO)	424
BIBLIOGRAFIA	447

PROLOGO

PROLOGO

La preparación del informe es una tarea imprescindible para la comunicación de los resultados de la investigación, y consecuentemente para el avance de la ciencia. El informe constituye, pues, un documento escrito que tiene el propósito de enterar de algo, presentando hechos y datos obtenidos, indicando procedimientos utilizados y llegando a ciertas conclusiones y recomendaciones.

Para el estudiante universitario próximo a finalizar sus estudios, se ha ido generalizando la dificultad de optar por un tema que a la par de una investigación más o menos profunda, signifique el complemento necesario para su formación profesional. Seleccionar un tema entre muchos posibles que se acerque a nuestras inquietudes y exprese nuestra aptación a la profesión que hemos elegido y de la que hemos recibido además de un cúmulo de conocimientos, el criterio para analizar problemas hasta su posible solución. Todo esto representa la tesis. Punto importante, también, es la necesidad de responder en la medida de nuestras posibilidades, a un mundo cambiante cada vez más complejo y a una socio

dad que representa inevitables contrastes técnicos y humanos; ambos motivos son principalmente los que han dado la pauta para elaborar este estudio, en la inteligencia no de presentar una situación crítica y pesimista, sino de tan sólo señalar y subrayar algunos problemas, por los que pasa el país, además de exponer un panorama en el cual se puede encontrar una de las posibles soluciones a dicha situación.

--

Vivimos hoy en día una era de alta especialización donde intervienen innumerables variables que imposibilitan el pleno control de las situaciones y por ello reconocemos la dificultad de realizar una visualización objetiva de este estudio dado que, como se verá en el desarrollo de este trabajo, las soluciones posibles representan meros alivios.

--

- Si bien es cierto que la mala utilización de los recursos minerales de la nación emana del uso equivoco de la tecnología y mecanización, a tal punto que pelagra nuestra economía, también es cierto que la tecnología es en gran medida la única posibilidad de solución para sacar adelante nuestro país, que se plantea como principal problema; nuestra capacidad como individuos para hacer frente al futuro

a las grandes necesidades y formas de vida de nuestra población siempre creciente.

No me falta otra idea que la de contribuir, en la medida de mis posibilidades, al aumento de la fabricación de tan importantes materiales como lo son los compuestos derivados del estaño, que provocaría una de tantas soluciones al problema de la dependencia de materias primas, en nuestra industria, de otros países; entendiéndose que al incrementarse dicha producción, obviamente se optará también por controlar los materiales utilizados en la misma.

INTRODUCCION

-
-
- Desde que fueron descubiertos, utilizándolos como estabilizantes a la luz y el calor, del cloruro de polivinilo (PVC), la información sobre la investigación de los compuestos estañoorgánicos ha ido aumentando enormemente en poco tiempo.

-
- En el presente, este campo de investigación está muy activo y su demanda es grande. Por otra parte, también se está llevando a cabo la investigación sobre otras aplicaciones de estos compuestos, como por ejemplo; el uso de estos como estabilizantes para otros plásticos aparte del cloruro de polivinilo, y además se está haciendo actualmente uso práctico el de la aplicación como esterilizantes en el campo Agrícola-Industrial utilizando la característica de que en una clase de los compuestos estañoorgánicos se tiene una naturaleza esterilizante muy fuerte, además de una característica venenosa mucho menor que la de los compuestos mercurioorgánicos.

Existe un gran número de investigaciones sobre la aplicación de los compuestos estañoorgánicos co-

mo catalizadores en varios tipos de producción de polímeros de alto peso molecular (por ejemplo: la espuma de poliuretano). También se utilizan como catalizadores para varios sistemas (incluyendo los poliméricos), como bactericidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, insecticidas, etc. Otro uso es como algicidas en pinturas marinas y como preservadores de madera y papel, entre otros. En tintorería tuvieron aplicación hasta hace unos años y además en la estampación sobre algodón. Leichti y Schwitzer han indicado el valor que tienen algunos de estos compuestos como mordientes (⊕). Se cree que los antiguos egipcios usaron citratos básicos de estaño (preparados haciendo actuar en el metal el zumo del limón) para el mordiente con que están teñidas las tapicerías encontradas en las tumbas de Antinoe. ⊕⊕

Aunque se han dejado muchos problemas en sí, podemos tener una gran esperanza de resolverlos en el futuro, esto gracias al impetuoso avance tecnológico de nuestra época.

(⊕) Mitteilungen des Tech. Gew. Museums, 1866, 41.

⊕⊕ Gilliéron, Bull. Soc. Mulhouse 1907, 77, 148.

-- Expuesto lo anterior, se puede visualizar el amplio campo de acción que representa la aplicación de los compuestos estañoorgánicos. Este fue uno de los principales objetivos en la realización de este trabajo de investigación. Puede apreciarse además lo que representaría fabricar los más importantes, si no es que la mayoría de dichos compuestos.

- Todo descansaría en el supuesto teórico de que al haber nuevos productos en nuestro medio, lógicamente provocaría el que se hicieran más inversiones viendo lo atractivo que se presenta el mercado, por consiguiente aumentarían las fuentes de trabajo a su vez. La tecnología, en cierta forma, adquiriría dinamismo, el cual causaría buen efecto en el país. Así, al organizar la producción masiva de los compuestos estañoorgánicos aparecería una sana competencia con otros semejantes, y se abatirían netamente los costos. Todo esto en base a que ya se tiene cierta experiencia en la fabricación de los compuestos estañoorgánicos y sería interesante, relativamente fácil e importante controlar la producción y también la importación de dichos compuestos formándose así un mercado nacional muy útil y aceptable.

- Hay que considerar un punto de suma importancia: ¿ Qué adaptación podrían tener los compuestos estañoorgánicos en la industria nacional ? Esto, sea sea en el aspecto tecnológico o en el económico, es decir; que se tiene que considerar el efecto que causarían los costos que implican la fabricación de estos compuestos. En el país, desgraciadamente, el industrial opta, como necesidad primaria, por usar un material que llene los requisitos de precio, dejando en segundo término la calidad del mismo, claro está, siempre y cuando el material escogido no afecte (como materia prima) a la fabricación de otros. O sea, que se prefieren rangos un tanto restringidos en las especificaciones de tal o cual material, viniendo a menos los requisitos óptimos de control de calidad de ellos. Por todo esto es importante la repercusión que los compuestos estañoorgánicos puedan tener en función de su precio, que no es precisamente bajo, y la necesidad que se tenga de los mismos.

Estas ideas son, a grandes rasgos, las que han llevado a formular el presente trabajo, considerando la necesidad de hacer frente a todo ese grupo de problemas que van en aumento sin otra explicación -

que la creciente explosión demográfica del país, la que directa o indirectamente origina el desbalance económico y por ende, desintegra los fundamentos mismos del crecimiento industrial.

Se sabe que la situación actual precisa de una visión macroscópica, para su comprensión cabal; pero cualesquiera que sean los elementos que faciliten esta visión, advertimos que una parte importante en la búsqueda de soluciones, es necesariamente el desarrollo de la técnica y una mejor orientación para sus aplicaciones. En otras palabras, existe la necesidad de un enfoque global por parte de la Ingeniería Química para solucionar el problema a largo y corto plazo, en la medida que le corresponde. Aunque se debe dar un enfoque en cierta forma distinto de la Ingeniería Química, considerándola capaz no tan sólo de proporcionar avances técnicos, sino también de visualizarla como una herramienta necesaria para buscar las soluciones más viables, a la realidad donde se desenvuelve la actividad del individuo.

Mediante estas consideraciones, se ha dividido este estudio en cinco capítulos que contienen:

- 1.- La clasificación de los compuestos orgánicos del-
- estano.
- 2.- Métodos sintéticos de producción de los mismos.
- 3.- Aplicaciones.
- 4.- Efectos.
- 5.- Conclusiones.

-- Se ha incluido un apéndice, con la finalidad de proporcionar una información adicional, sin que su omisión resulte un menoscabo para la comprensión de este trabajo.

- A manera de observación, es bueno aclarar que - el capítulo básico e importante es el tercero, por - que en él descansa la ejecución de este trabajo. -- Sin embargo, los demás capítulos no dejan de aportar conocimientos de mucho valor.

- El punto de partida, ha sido, junto con lo ante- riormente dicho, la problemática del país en su as- pecto tecnológico y económico que son complejos ana- lizados por diferentes tendencias, conjeturas y aspi- raciones que se tienen; tales tendencias, conjeturas y aspiraciones son las que, de un modo u otro forman la raíz de dicha problemática.

CAPITULO PRIMERO

CLASIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS
ESTAÑOORGANICOS.

CAPITULO I. CLASIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS
COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

ANTECEDENTES. Al descubrir Frankland por 1830 el dietilzino ya hacia notar la posibilidad de obtener derivados orgánicos de otros metales. Siguiendo las huellas de Frankland muchos químicos se lanzaron a la búsqueda sistemática de nuevos sustituyentes organometálicos. El compuesto zincorgánico obtenido se empleo con éxito para sintetizar derivados orgánicos del estaño (1851).

Históricamente la química de los compuestos estañoorgánicos ha sido explorada muy extensamente desde 1852. Por 1935 aparecieron unos 200 documentos, principalmente obras de Cahours, Krause, Kraus y Kocheshkov. Por otra parte (la rápida con que los compuestos alquilestánnicos reaccionan con el ácido clorhídrico) tuvo importancia industrial en 1940, cuando se demostró que pequeñas cantidades de dibutil dilaurato estaño (DBIDL) aplicadas al cloruro de polivinilo (PVC), prevenfa la decoloración y degradación del plástico cuando era moldeado o expuesto al sol. Similarmente, pequeñas cantidades de tetrafenilestaño disuelto en un líquido dieléct-

trico con hidrocarburos clorados, tales como el clorobenceno, previene la conductividad eléctrica alta del líquido después de exponerlo a arcos eléctricos. La cantidad de compuesto estañoorgánico requerida para este efecto es muy pequeña (del mismo orden que el de un antioxidante para el hule), pero la importancia del inhibidor ha estimulado la realización de nuevos tipos de compuestos orgánicos del estaño que no habían tenido atención.

DEFINICIONES. El estaño con peso atómico de 118.70 del grupo IV de la tabla periódica, tiene la configuración electrónica exterior $5s^2p^2$ y forma compuestos con números de oxidación de +2 y +4 (estannosos y estánnicos respectivamente); además de compuestos organometálicos en los cuales de uno a cuatro carbonos pueden estar enlazados al estaño. O sea que tiene una amplia química orgánica conteniendo el enlace estaño-carbono.

La mayoría de los compuestos estañoorgánicos tienen una estructura tetravalente de la forma R_nSnX_{4-n} , donde R es un grupo orgánico enlazado al estaño a través de un carbono, n puede ser cualquier número del 1 al 4, y X es normalmente un anión.

Cuatro tipos de compuestos son conocidos: R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , R_3SnX . En los compuestos de importancia comercial, R es usualmente butil, fenil, octil o ciclohexil, y X es cloruro, fluoruro, óxido, hidróxido, carboxilato o tiolato).

La química orgánica del estaño ha sido extensamente investigada por los puntos de vista académico y práctico, y varias revistas se han publicado al respecto. Se han reportado compuestos estañorgánicos divalentes monoméricos, sin embargo, los propios autores sugieren que los productos son polímeros cíclicos de estructura $(R_2Sn)_n$ donde n puede variar pero con frecuencia es de 6 el estado más estable. Se conocen también compuestos con la estructura $R_3-Sn-Sn-R_3$. Han sido recientemente descritos compuestos poliestánnicos lineales y ramificados con estructuras bien definidas que contienen arriba de 6 átomos de estaño. Estos compuestos se denotan como dialquil y diarilestánnicos y se ha demostrado que consisten en mezclas de polímeros de cadena lineal y ramificada y de oligómeros cíclicos, más adelante, se verán unos ejemplos. Se conocen también compuestos que tienen 2 ó más átomos de estaño unidos a través de estructura de hidrocarburos. Una clase espe-

cial se representa por especies poliméricas formadas por reacciones de poliadición o por polimerización de grupos insaturados enlazados al estaño. Los átomos de estaño también pueden presentarse en moléculas cíclicas, algunas veces junto con otros átomos heterogéneos al lado del carbón. Estos anillos se pueden condensar con núcleos de benceno. Por otro lado se han descrito algunos compuestos espiro-estánicos (en espiral). Fig. 1

Como se sabe los compuestos organometálicos del estaño están directamente unidos con un átomo de carbono. Las propiedades de estas sustancias difieren de las sales de ácidos orgánicos que similarmente contienen metales y carbono. El comportamiento químico de los compuestos organometálicos del estaño se determina fundamentalmente por la naturaleza del metal, y parece que poco depende de la parte orgánica.

Estrictamente hablando, compuestos organometálicos del estaño se le debe llamar a todas aquellas sustancias que en su molécula tengan cuando menos un enlace entre el átomo del metal (Sn) y el átomo del carbono. Como se verá más adelante, el término "enlace" no siempre indica el caso de unión común y co-

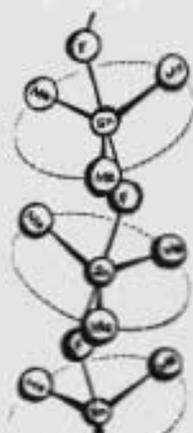
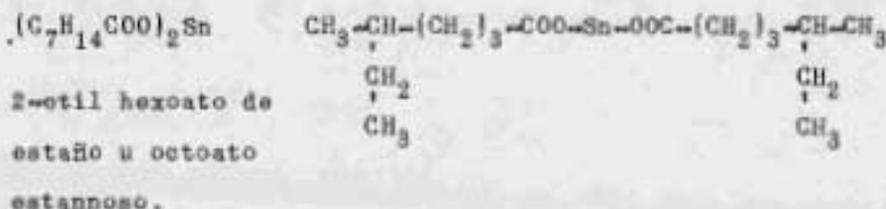
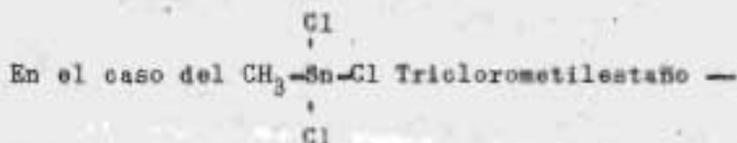


FIG. 1. LA ESTRUCTURA DEL FLUOROTRIMETILESTAÑO POLIMÉRICO.

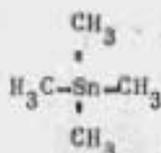
rriente. No pocas veces el átomo del metal se une a la parte orgánica de una manera más complicada, y entonces, el término enlace poco tiene que ver con el concepto elemental de unión química que se representa por una rayita. En todos los casos deberá quedar lo suficientemente claro que el átomo del metal (Sn) se une con el grupo orgánico a través del carbono y de ninguna otra manera. Por ejemplo, en la molécula del octoato estannoso, los átomos del metal y el carbón no se unen entre sí directamente, sino que lo hacen a través del átomo de oxígeno, de esta manera:



Por eso, este compuesto y sus semejantes no se pueden considerar como compuestos organometálicos - del estaño. Sin embargo, veremos más adelante como este compuesto tiene propiedades similares a los compuestos estañoorgánicos, por lo cual se le considera semi-estañoorgánico.

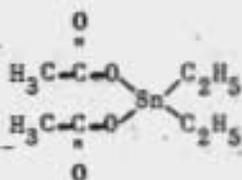


tendríamos ya un compuesto organometálico del estaño. Y si todas las valencias del átomo central del metal- (Sn) se usan para unirse con átomos de carbono, entonces se obtiene un compuesto organometálico completo.

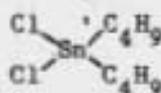


TETRAMETILESTAÑO.

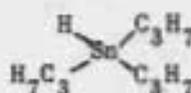
Los siguientes compuestos se les nombra mixtos, ya que una parte de las valencias del estaño se usa para unir éste con átomos inorgánicos de oxígeno, halógenos, hidrógenos y otros, pero no con carbono.



Diacetatodietil estaño.



Diclorodi-butilestaño.



Hidrurotripropiles-
taño.

El enlace covalente común se forma por 2 electrones pertenecientes a los dos átomos que se combinan. Este enlace entre el estaño y el carbón es estable.

Continúan las investigaciones sobre aplicaciones industriales de los compuestos estañoorgánicos; se ha escrito de estos encontrando aplicación en 3 áreas principales: como estabilizadores a la luz y el calor para la degradación de resinas de policloruro de vinilo (PVC); como catalizadores en la producción de espuma de poliuretano (PUR); y para actividad esterilicadora, incluyendo la acción como acaricida en la Agricultura y como ingrediente en pinturas algicidas (antivegetativas).

PROPIEDADES FISICAS.

A. GEOMETRIA ESTRUCTURAL.

La longitud del enlace estaño-carbón ha sido medida en varios compuestos metilestánnicos. Una investigación hecha sobre la difracción electrónica del tetrametilestaño ha dado una distancia de la unión Sn-C de $2.18 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Esto concuerda con la suma de la medida del enlace covalente del estaño y el carbono ($1.40 + 0.77 = 2.17 \text{ \AA}$). Se han obtenido valores similares ($2.17 - 2.19 \text{ \AA}$) por medio de la difracción electrónica de los clorometilestaños y también con pruebas de rayos X sobre el cianotrimetilestaño.

Los enlaces Sn-C en los tetraalquil y tetraarilestaños son tetraédricos. Esto se ha verificado experimentalmente con el tetrametilestaño, el cual corresponde excelentemente a los patrones de difracción electrónica observada y calculada; se obtuvo esto usando el modelo tetraédrico para su cálculo. También en la mayoría de los compuestos mono, di y triorganoestánnicos, los enlaces del estaño son tetraédricos (para cloro, bromo e iodo metilestánnicos).

Recientemente, sin embargo, se ha dado a conocer que en varios compuestos triorganoestánnicos sólidos, el átomo de estaño es pentacoordinado y por esto el grupo triorganoestánnico varía en una menor o mayor extensión de la estructura tetraédrica. Por medio de la espectroscopia química e infraroja, es evidente que los autores actuales asumen la pentacoordinación como una estructura plana del grupo trimetilestánnico en la N-trimetilestannilimidazola (Fig. 2), el cual es un polímero coordinado. Un examen más a fondo ha mostrado que el grupo trimetilestánnico en aquel compuesto no es completamente plano. Así pues, una investigación hecha con rayos X ha dado como primera aproximación un ángulo de enlace de 95° en el C-Sn-N. Otros, no pocos, compuestos triorganoestánnicos pentacoordinados han sido reportados subsecuentemente, pero solo ha sido demostrado que existe, hasta ahora,

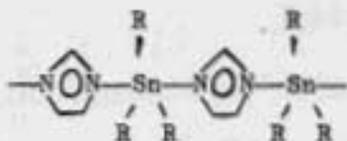


FIG. 2. N-TRIMETILESTANNILIMIDAZOLA.

un grupo trimetilestánnico completamente plano en el complejo cloropiridinatrimetilestáño y en el cianotrimetilestáño. El fluorotrimetilestáño es pentacoordinado, pero el grupo trimetilestánnico no es completamente plano.

Las observaciones anteriores pertenecen a compuestos en estado cristalino. Es evidente sugerir más adelante que los cationes trimetil y dimetilestáño hidratados que se presentan en soluciones acuosas son planos y lineales, respectivamente.

Estudios hechos con rayos infrarrojos sugieren, en particular, que el dicitlopentadienilestáño tiene una estructura angular tipo sandwich y se ha discutido ésta además su tipo de enlace.

B. ENERGIA DE ENLACE.

La energía media de disociación de enlace $\bar{D}(\text{Sn}-\text{R})$ para los compuestos tetraorganoestánnicos simétricos que tienen unión Sn-C, puede ser calculada sobre la

base de colores de combustión.) Lautsch, entre otros, ha reportado algunos resultados, incluyendo unos más recientes, de una compilación de datos publicados antes de 1960. Skinner y otros han dado a conocer datos adicionales sobre los tetraalquilestaños de bajo peso molecular y también sobre el tetrafenilestaño. Parece ser que la $\bar{D}(\text{Sn-R})$ en el tetrametil y tetrafenilestaño (aproximadamente de 60 Kcal/mol) es algo mayor que la $\bar{D}(\text{Sn-R})$ en los tetraalquilestaños (aproximadamente de 50 Kcal/mol).

Recientemente la espectroscopía por impacto electrónico ha dado un valor para el calor de formación del ión trimetilestánnico y el radical trimetilestánnico. Esto proporciona el cálculo de la energía de disociación del enlace Sn-R en todos los compuestos del tipo $(\text{CH}_3)_3\text{-Sn-R}$ para los cuales el calor de formación es conocido. Las energías de disociación del enlace, más reciente, se encuentra que son apreciablemente mayores que las correspondientes energías de disociación de enlace medias en los compuestos simétricos. Así para R= metil, etil y propil, $\bar{D}((\text{CH}_3)_3\text{Sn-R})$ es de aproximadamente 70 Kcal/mol; para R= vinil y fenil, es de aproximadamente 80 Kcal/mol.

C. REFRACCION DE ENLACE.

En 1952 West y Hochow establecieron un sistema de refracción de enlace para reemplazar el viejo sistema de refracciones atómicas para el cálculo de la refractividad molecular de compuestos estañoorgánicos líquidos. Los autores dan valores separados para la contribución de los enlaces entre los átomos de estaño y de carbono primario, de carbono secundario y de carbono aromático (que son 4.09, 4.24 y 3.54 ml. respectivamente). El incremento en la refracción del enlace Sn-C primario al Sn-C secundario se continúa con el Sn-C terciario. Para este último enlace West, entre otros, calcularon valores entre 4.52 y 4.89 ml.

Vogel, entre otros, pocos años después recalculó las refracciones del enlace del estaño basándose en sus cálculos sobre refracciones revisados de las uniones C-C y C-H. Descartó el uso de valores separados para los diferentes enlaces Sn-C alifáticos aunque admitió que se presentaba un valor ligeramente alto en el caso de la unión del estaño con un átomo de carbono terciario. Las refracciones de en-

lace recalculadas son, en Sn-C alifáticos, de 4.16 ml; Sn-C aromático, 3.78 ml. Sayre llegó en 1961 a una figura cercana a la correspondiente al enlace Sn-C alifático y, contrariamente a los primeros autores, concluyó que la refracción de enlace en la unión Sn-C aromático es mayor que la de la unión Sn-C alifático, a saber 4.548 ml.

Una relación entre la refractividad molecular, y el parachor de los compuestos estañoorgánicos ha sido establecida por Putnam.

D. POLARIDAD DEL ENLACE.

Aunque existe alguna controversia en la secuencia de electronegatividades de los elementos del grupo IV de la tabla periódica, se acepta generalmente que el estaño es apreciablemente menos electronegativo que el carbono. La dirección del dipolo estaño-carbono por lo tanto es $\text{Sn} \rightarrow \text{C}$.

Smyth hizo el primer estimado para el momento del enlace Sn-C. De los momentos dipolo de algunos

haluros organometálicos de alto peso molecular, incluyendo los haluros estañoorgánicos, él concluyó que — los momentos del enlace metal-carbón en cuestión, deben ser pequeños, por ejemplo, entre 0 y 2 D. Un estimado más cercano fué dado por Lorberth y Nöth, quienes, así mismo, buscaron explicar los momentos dipolo de los haluros estañoorgánicos. Asignaron el valor de 0.6 D al grupo trimetilestánnico que cuando se combina con valores del momento del enlace Sn-Cl de 4.0-4.4 D, da momentos moleculares correctos para los clorometilestaños. El valor de 0.6 D en combinación con el 0.3 D para el momento del enlace C-H da 0.9 D para el momento del enlace Sn-C de los compuestos del grupo antes mencionado.

Adicionalmente a los momentos del grupo Sn-CH₃, Lorberth y Nöth estimaron los momentos de los grupos Sn-C₂H₅ y Sn-n-C₄H₉. Encontraron que estos eran de 0.45 D para ambos. El momento para el grupo Sn-C₆H₅ puede entonces calcularse de los momentos moleculares del trimetilfenilestaño (0.51 D), trietilfenilestaño (0.5 D) y etiltrifenilestaño (0.73 D). Los valores entre 1.0 y 1.2 D son así obtenidos. Los momentos de grupo del enlace del estaño con alquil, alquenal y feniletinil pueden derivar de datos publicados por —

Petrov y otros.

Los momentos de grupo, citados anteriormente, cuando eran usados para el cálculo de momentos dipolo moleculares, conducían a valores que diferían apreciablemente de aquellos determinados experimentalmente. Esto es a causa del hecho de que la naturaleza del enlace Sn-C puede estar influenciada por sustituyentes en el átomo de estaño y por otros en el grupo que se une al estaño vía carbón. Las estructuras de resonancia que involucran dobles enlaces entre el estaño y el carbono se han considerado cuando se explican los momentos dipolo de haluros alquil y fenilestánnicos, y de derivados feniltrimetilistaño que tienen sustituyentes en el grupo fenilo.

E. ESPECTRO VIBRACIONAL.

A causa del alto peso atómico del estaño y la relativa debilidad de los enlaces con este elemento, las absorciones vibracionales características de estos enlaces se presentan con números de onda bajos.

que generalmente quedan fuera de la región del cloruro de sodio (por ejemplo, debajo de 650 cm.^{-1} ; ver tabla 1). Como resultado, en la región abajo de 650 cm.^{-1} hay solamente cambios menores en el espectro vibracional de la serie de los compuestos estaño-orgánicos tales como el $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ y CH_3SnCl_3 . Otro ejemplo es la serie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). El espectro infrarrojo de miembros de la serie homóloga $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, etc., hasta una cadena de 6 átomos de estaño; están sobrepuestos en la región del cloruro de sodio.

Sólo en pocos casos las bandas de absorción debido a los enlaces entre el estaño y otro elemento se encuentran en números de onda mayores de 650 cm.^{-1} . El enlace estaño-hidrógeno en los hidruros estaño-orgánicos tiene un aumento en una banda de absorción de aproximadamente 1800 cm.^{-1} . Como esta banda cae en una región más bien impopular del espectro de absorción infrarrojo, es un instrumento útil para seguir cuantitativamente las conversiones de los hidruros del estaño. Esto se ha usado para el estudio mecanístico de la adición del hidruro de estaño a enlaces triples. También es importante que en la región

TABLA 1

FRECUENCIAS EN ALGUNOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

COMPUESTO	FORMULA ASIGNADA	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
R ₃ SnH	Sn-H	1820
R ₃ SnOSnR ₃	Sn-O-Sn	770
CH ₃ SnCl ₃	Sn-C	550
(C ₆ H ₅) ₃ SnF	Sn-F	372
(CH ₃) ₃ SnC≡CCl	Sn-C _≡	345
(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	Sn-Cl	342
(CH ₃) ₃ SnCl	Sn-Cl	325
(C ₆ H ₅) ₃ SnBr	Sn-Br	256
(CH ₃) ₃ SnSn(CH ₃) ₃	Sn-Sn	190
(C ₆ H ₅) ₃ SnI	Sn-I	170

abajo de 650 cm⁻¹ están las medidas vibracionales de los enlaces asimétricos Sn-O-Sn en los óxidos de trialquilo y trifenilestaño. Esto cae cerca de los 770 cm⁻¹.

La longitud vibracional del Sn-C generalmente se presenta abajo de 650 cm⁻¹. En los compuestos trimetilestaño se pueden observar 2 longitudes vibraciona-

les Sn-C, una simétrica a 500 cm^{-1} y otra asimétrica a 550 cm^{-1} . La ausencia de la banda simétrica en el espectro de absorción infrarrojo se ha usado como evidencia de la presencia de grupos $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ planos.

Algunas veces el átomo metálico tiene una pequeña pero característica influencia sobre las frecuencias vibracionales de algún sustituyente. Por ejemplo la vibración del fenilo con un número de onda de aproximadamente 1070 cm^{-1} varía hacia abajo de la serie de compuestos fenílicos del silicio, germanio, estaño y plomo. Un cambio similar es observado en la frecuencia de la formación de derivados vinílicos, cerca de 960 cm^{-1} , de estos metales. En el viniltrimetilestaño la longitud vibracional del doble enlace se presenta a 1583 cm^{-1} , que es apreciablemente menor que el de un compuesto carbónico análogo (1645 cm^{-1}). Soluciones diluidas de acetatos de trialkilestaño $(\text{R}_3\text{SnOCOCH}_3)$, en tetracloruro de carbono presentan una vibración carboxilica cerca de 1650 cm^{-1} . La presencia del átomo de estaño causa aparentemente esto por tener un valor aproximado de 100 cm^{-1} menor que el de los alquilacetatos.

Varios estudios tratan acerca de asignar vibra-

ciones completas, en los espectros de Raman e infrarojo, a los compuestos estañoorgánicos. Ejemplos recientes incluyen trabajos sobre clorometilestano, -cloretietil y trifenilestano, trimetiletinilestano y 1-propinilestano, trimetil (cloroetil) estano, -tetrafenilestano, clorofenilestano e iodofenilestano, fluorotrifenilestano y bromotrifenilestano, hexafenildiestano y triclorofenilestano. Muchos autores han discutido el espectro infrarojo de series completas de compuestos estañoorgánicos, por ejemplo compuestos de etil, fenil, o p-fenileno. Han sido realizados compilaciones extensas de los estañoorgánicos en el espectro infrarojo.

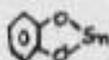
F. EFECTO MOSSBAUER.

Naturalmente ocurre que el estaño es una mezcla de isótopos. Por irradiación con neutrones, de un compuesto de estaño, este es enriquecido en isótopo- ^{119}Sn , el cual bajo estas condiciones estará, en cierto modo, en un estado excitado. Este vuelve al estado original con una vida media de 250 días. Durante esta conversión se emiten rayos γ de 23.8 Kev

Estos rayos pueden ser absorbidos por un átomo en estado estable (basal). Generalmente las bandas de emisión y absorción no se superponen completamente, a causa de que se pierde energía para su retroceso que ocurre cuando un quantum (cuanto) es emitido o absorbido. Mössbauer descubrió que parte de la emisión y absorción puede retrocederse. El retroceso de las líneas de emisión y absorción coincide con los átomos de estaño en la fuente emisora y en el absorbedor, pues son similares.

El estado de enlace del átomo de estaño afecta la posición de su línea Mössbauer a una más baja, pero de extensión medible. Esta diferencia de energía es tan pequeña que un cambio Doppler es suficiente para causar que las líneas de emisión y absorción coincidan. El cambio Doppler necesario, puede realizarse por medio de un movimiento (con una velocidad del orden de mm/seg.) de la fuente de origen y el absorbedor relacionados con las líneas mutuamente. Así en un espectro Mössbauer, la absorción de rayos γ es trazada como una función de la velocidad relativa de la fuente de origen y el absorbedor. La velocidad a la que ocurre una absorción máxima es llamada el cambio isomérico.

Desde el trabajo pionero de Goldanski, parece que el cambio isomérico es una función del estado químico de los átomos de estaño. Los compuestos que tienen estaño con valencia 4 y otros que tienen valencia 2 están en regiones diferentes. Bearden y otros usaron esta propiedad para probar que el átomo de estaño en el *o*-fenildioxiestaño



tiene valencia 2. En compuestos de estaño (IV), el cambio isomérico puede estar más o menos correlacionado linealmente con la suma de las electronegatividades de los 4 grupos unidos al estaño. Por medio de esta relación se calculó que el cambio en el carácter iónico de los enlaces de estaño es aproximadamente del 13% yendo del SnCl_4 al $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_4$. Excepciones a la correlación lineal pueden ser el resultado de orbitales de hibridación Sp^3 de valencia del estaño.

Las bandas de absorción de Mössbauer algunas veces tienen la forma de una pareja. Esta división está relacionada con la presencia de un momento cuadrupolo en el estado excitado del isótopo ^{119}Sn . Teóricamente el efecto divisorio lineal es posible cuando

el gradiente del campo eléctrico en la posición del núcleo del estaño difiere de cero. No ocurre ningún rompimiento en las moléculas tales como R_4Sn , donde el átomo del estaño es tetraédrico rodeado por 4 grupos idénticos. El rompimiento puede presentarse, sin embargo, tan pronto como la simetría tetraédrica sea alterada. En los haluros de trifenilestaño la división o rompimiento cuadrupolo decrece al disminuir la electronegatividad del átomo del halógeno.

No se observa una división muy marcada en moléculas tales como $(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$ y $((C_6H_5)_3Sn)_4Sn$ ni en hidruros estañoorgánicos. Gibb y Greenwood concluyeron que, con contadas excepciones, el rompimiento cuadrupolar solamente ocurre cuando un átomo no posee enlaces por pares de electrones en la valencia que va directamente unida al estaño. Para explicar esta observación se sugirió que participaban los orbitales 5d en los orbitales de enlace del estaño.

Herber, entre otros, introdujo el número ρ que se define como $\rho =$ la desviación cuadrupolar del rompimiento isomérico. Para compuestos de la clase SnA_3B y SnA_2B_2 . los valores ρ (en relación al original $^{119}SnO_2$) mayores de 2.1 se observan si el

- átomo de estaño está en su estado de hibridación Sp^3d
-6 Sp^3d^2 . En el caso de la hibridación Sp^3 pura, ρ
generalmente es menor de 1.8. Los valores ρ para -
 $((CH_3)_3SnO)_n$ y $((C_6H_5)_2SnO)_n$ consisten en estructu-
ras en las que el átomo de estaño es pentacoordinado.

Para mayores detalles teóricos y experimentales-
se debe recurrir a las referencias de la Bibliografía
al final de este trabajo.

G. ESPECTRO DE RESONANCIA NUCLEAR MAGNETICA.

Hay núcleos que tienen un mismo número de proto-
nes y neutrones pero no poseen un spin nuclear y por-
esta razón son no magnéticos. Ejemplos son: ^{12}C , ^{16}O , ^{116}Sn , ^{118}Sn , ^{120}Sn y ^{122}Sn . Núcleos con un
número spin de 1/2 son magnéticamente activos y se
utilizan, en particular, para investigaciones de reso-
nancia magnética, en vista de que su momento eléctrico
cuadrupolar es cero. El 1H y el ^{19}F son núcleos que
tienen abundancia natural y la propiedad del número
spin de 1/2, son usados comunmente para investigacio-
nes de resonancia magnética. Los núcleos ^{115}Sn ,

^{117}Sn y ^{119}Sn también tiene spin de $1/2$, pero su abundancia es sólo de 0.35, 7.67 y 8.68% respectivamente.

La resonancia del ^{119}Sn en varios compuestos esta orgánicos ha sido medida por Burke y Lauterbur. Las líneas de resonancia son muy extensas y son fácilmente detectables. Alleston, entre otros, observó dos máximos en la resonancia magnética del ^{119}Sn de aproximadamente igual al área, en el espectro, del *terbutil-1,3-dicloroestannoxano* y del *tetrabutyl-1,3-dibromodiastannoxano*.

Por lo tanto, se deben tener presentes 2 tipos diferentes del átomo de estaño de acuerdo con las estructuras diméricas



Considine y otros similarmente encontraron dos intensidades iguales de la resonancia del ^{119}Sn en el espectro del *tetrametil-1,3-bis(trimetilsiloxi)diastannoxano*.

-nohexano. Clark y otros midieron la constante de ajuste entre los núcleos ^{117}Sn y ^{119}Sn en el hexametildiestaño y obtuvieron un valor $J_{^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}}=4400 \text{ Hz}$.

Se enfatizó sobre la investigación de la resonancia magnética nuclear de los compuestos estañoorgánicos, al mismo tiempo que con otros compuestos orgánicos, de lo que se derivó un amplio análisis en el espectro protónico. La presencia de uno o más átomos de estaño en la molécula orgánica, afecta la posición, también como la multiplicidad de las resonancias protónicas.

La alta electropositividad del átomo del metal causa una considerable protección de los protones en una molécula como la del tetrametilestaño: $\delta(\text{CH}_3) = 0.07 \text{ ppm}$.* Los grupos etilo en general dan un aumento arriba de las resonancias del CH_2 y del CH_3 , la cuadrupleta CH_2 viene siendo la de la posición menos protegida, y la triplete CH_3 es la de la posición más protegida. En el $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, sin embargo, la resonancia del metileno está tan ampliamente protegida de

* Las desviaciones químicas llamadas δ se expresan en ppm abajo del tetrametilsilano.

campos altos en contraste con las posiciones del metilo y metileno que por lo contrario no lo están: -

$\delta(\text{CH}_3) = 1.15 \text{ ppm}$ y $\delta(\text{CH}_2) = 0.69 \text{ ppm}$. A causa de que estas resonancias están próximas, aparecen como un complejo múltiple (A_3B_2) .

Las variaciones o cambios químicos protónicos en la serie de los compuestos $(\text{CH}_3)_4\text{M}$ con $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ y Pb fueron usados por Allred y Rochow para asignarles electronegatividades relativas a este grupo IV de la tabla periódica.

Estas asignaciones fueron criticadas por Drago, quien apuntaba que la fuerza del enlace metal-carbón afecta la hibridación de los orbitales del carbón. La hibridación de un orbital está relacionada con la electronegatividad y por consiguiente con la protección de los hidrógenos en el compuesto $(\text{CH}_3)_4\text{M}$.

Un compuesto como el tetrametilestano es actualmente una mezcla de moléculas con diferentes isótopos de estaño. Un 83% de las moléculas del estaño no tienen un momento dipolar magnético. Se ha menospreciado la contribución del ^{13}C al espectro protónico de estas moléculas del carbono que aparecen como

una sola banda de absorción. Hay un 7.7% de las moléculas del átomo de estaño que tienen un momento dipolar magnético. A causa de la interacción magnética entre el isótopo de estaño y los protones de estas moléculas, el espectro protónico aparece por parejas. La separación de la doble línea es igual a la constante de ajuste $J^{117}\text{Sn-C-H}$. En la misma forma, el 8.7% de las moléculas donde está presente el átomo de ^{119}Sn , da lugar a un espectro protónico doble del cual, la constante de ajuste $J^{119}\text{Sn-C-H}$ es ligeramente mayor. Así como se muestra en la figura 3, la línea de resonancia está acompañada por cuatro líneas próximas externas.

En los valores del tetrametilestaño las constantes de ajuste $J^{119}\text{Sn-C-H}$ y $J^{117}\text{Sn-C-H}$ son de 54 y 52 Hz respectivamente. En otros compuestos metilestánicos estos valores varían de acuerdo a los sustituyentes unidos al estaño. Holmes y Kaesz sugirieron que las constantes de ajuste son proporcionales al porcentaje del carácter s del orbital atómico del estaño que participa en el enlace $\text{H}_3\text{C-Sn}$. En el hexametildi estaño $J^{119}\text{Sn-C-H}$ es de 48.4 Hz. El valor menor de esta constante de ajuste comparada con la del valor del tetrametilestaño ha sido asociada con un carácter

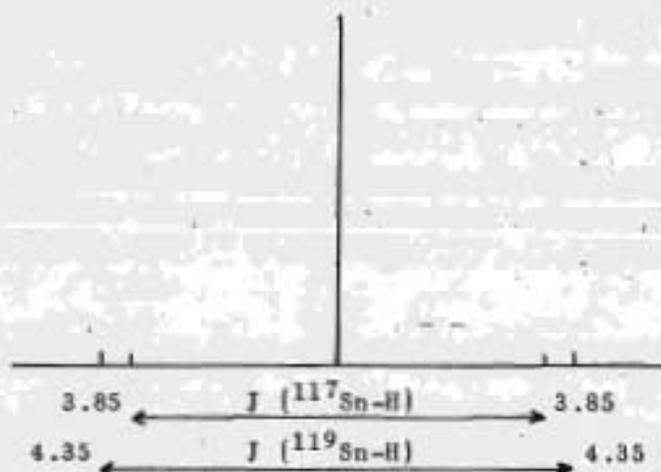


FIG. 3. ESPECTRO PROTONICO DE RESONANCIA MAGNETICA DEL $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$.

S reducido en el enlace Sn-C y consecuentemente, un carácter S mayor en el enlace Sn-Sn. Esta relación entre constantes de ajuste y porcentaje del carácter S se ha usado frecuentemente, pero los resultados obtenidos deben aceptarse con reserva.

En compuestos etilostánnicos $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Sn}$ las constantes de ajuste entre los isótopos magnéticos y los hidrógenos metálicos son mayores que las constantes de ajuste entre los isótopos del estaño y los hidrógenos metilénicos. Este inexplicable

aspecto es diferente del que normalmente se observa en compuestos orgánicos no metálicos, donde se tienen constantes de ajuste generalmente decrecientes en función del aumento del número de enlaces entre los núcleos interactuantes.

La presencia de líneas "satélites" o próximas a los compuestos estañoorgánicos se aprovechará para el análisis del espectro protónico de resonancia magnética de estos compuestos. Por ejemplo, aquellas ayudan y sirven de asistencia al desenlace del espectro del tetravinilestaño. En esta molécula, las constantes de ajuste del ^{119}Sn (en Hz) se muestra en la figura 4.

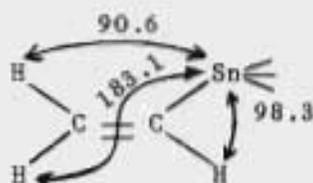


FIG. 4. CONSTANTES DE AJUSTE DEL ^{119}Sn .

Tan grande como las $J_{\text{Sn-C-H}}$ y $J_{\text{Sn-C-C-H}}$ son las constantes de ajuste $J_{\text{Sn-H}}$ en los hidruros estañoorgánicos. En el hidruro trimetilestaño $J_{119\text{Sn-H}} = 1744$ Hz y $J_{117\text{Sn-H}} = 1664$ Hz.

La tabla 2 contiene las propiedades físicas de algunos derivados representativos alquil y aril del estaño, y la tabla 3 enlista los haluros estañoorgánicos y otros derivados con sus respectivas propiedades físicas.

TABLA 2

ALGUNOS ALQUILOS Y ARILOS DE ESTAÑO REPRESENTATIVOS.

COMPUESTO	PTO. FUS. (°C)	PTO. EB. (°C)	PRES. (mm)	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_4Sn$		78.0	760	1.291	1.5201
$(C_2H_5)_4Sn$	-112	175	760	1.199	1.4724
$(n-C_3H_7)_4Sn$		222	760	1.107	1.4725
$(i-C_4H_9)_4Sn$	-13	141	13	1.054	1.4712
$(i-C_5H_{11})_4Sn$		188	24	1.012	1.4709
$(CH_3)_3C_2H_5Sn$		108.2	760	1.243	
$(CH_3)_3n-C_3H_7Sn$		131	760		
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2Sn$		145	760	1.232	
$(CH_3)_2(i-C_4H_9)_2Sn$		75	16.5	1.118	1.4635
$CH_3(C_2H_5)_3Sn$	-	163	760		
$(C_2H_5)_2(i-C_4H_9)_2Sn$		108	13	1.103	1.4701
$C_2H_5(n-C_3H_7)(i-C_5H_{11})_2Sn$		142	17	1.065	1.4721
$(C_6H_5)_4Sn$	225				
$((CH_3)_2NC_6H_4)_4Sn$	199				
$(ClC_6H_4)_4Sn$	199				
$(m-CH_3C_6H_4)_4Sn$	128				
$(2,4-(CH_3)_2C_6H_3)_4Sn$	224				
$(2,5-(CH_3)_2C_6H_3)_4Sn$	278				
$(C_6H_5CH_2)_4Sn$	43				
$(C_6H_5)_3(p-CH_3C_6H_4)Sn$	124				
$(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2Sn$		157	4		

TABLE 3

ALGUNOS DERIVADOS ORGANOESTANNICOS REPRESENTATIVOS.

COMPUESTO	PTO. FUS. (°C)	PTO. EB. (°C)	PRES. (mm)	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_3SnF$	360				
$(CH_3)_3SnCl$	líq.				
$(CH_3)_2SnCl_2$	90-106	189	760		
$(CH_3)SnCl_3$	46				
$(C_2H_5)_3SnCl$	15.5	210	755	1.429	1.5055
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	84.0	220			
$(CH_3)_3SnBr$	27	165	760		
$(CH_3)_2SnBr_2$	74	209	760		
CH_3SnBr_3	55	210	746		
$(C_2H_5)_3SnBr$	-13.5	97	13	1.654	
$(C_2H_5)_2SnBr_2$	63.0	233	760		
$C_2H_5SnBr_3$	310				
$(i-C_4H_9)_2SnCl_2$	9	135.5	15		
$(C_{12}H_{25})_2SnCl_2$	19.4	218	760		
$(C_6H_5)_3SnCl$	106.0	249	13.5		
$(C_6H_5)_2SnCl_2$	42	333	760		
$C_6H_5SnCl_3$	-20	245	760	1.835	1.5844
$(CH_3)_3SnI$	3.4	71	13	1.122	1.5724
$(CH_3)_3SnOC_2H_5$		66	760		
$(C_2H_5)_3SnOC_2H_5$		191	1.239	1.4655	
$(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$	230				

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$	114			
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$	39			
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$	65			
$(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$	23	182	760	1.570

PROPIEDADES QUIMICAS.

El enlace estaño-carbón es débil y polar en los compuestos estañoorgánicos, así los grupos orgánicos son fáciles de sustituir o de rearrreglar, poseen una gran tendencia a formar complejos, además de tener muchos complejos donde el metal (estaño) es divalente.

Los alquíl y arilestaños no son afectados por el agua a 100°C y solo reaccionan ligeramente con ella a altas temperaturas. Los haluros e hidróxidos de alquilestaño se disuelven en agua, los haluros dan una alta conductividad a las soluciones en donde se presenta una hidrólisis parcial y reversible. Las bases fuertes primero precipitan a los óxidos de alquilestaño, después se redisuelven como sales de sodio. Los haluros se disuelven en alcoholes sin que se efectúe una solvólisis apreciable, pero los alcoxi derivados pueden prepararse por la acción de alcóxidos de sodio.

Los grupos orgánicos del estaño no se oxidan fácilmente, aunque estos no tienen una resistencia tan fuerte, al respecto, como los correspondientes del -

grupo del silicio. Los hidruros estañoorgánicos se oxidan fácilmente en el aire, y los compuestos que contienen el enlace estaño-estaño se oxidan con permanganato acuoso a hidróxidos estañoorgánicos. Los peróxidos orgánicos en cantidades catalíticas pueden traer como consecuencia rearrreglos moleculares.

Los halógenos se enlazan fácilmente a la unión estaño-carbono y los haluros de hidrógeno anhidro y ácido (acuoso) se enlazan a estas uniones polares. Los haluros de los elementos más electronegativos actúan como los haluros de hidrógeno.

Aunque el amoníaco tiene mayor efecto que el agua sobre el enlace estaño-carbón, los compuestos estañoorgánicos con la adición de aminas y amoníaco forman complejos. La disociación electrolítica de los compuestos estañoorgánicos en la dimetilformamida parece unirse al agua residual contenida en el solvente.

A. REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

1. DIORGANOESTAÑOS U ORGANOESTANNOSOS.

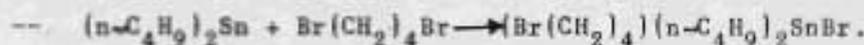
a. Con haluros orgánicos.

La reacción entre el dietilestano y el yoduro que da como resultado el iodotrietilestano, ha sido conocida por largo tiempo y se supone que ocurren reacciones similares durante la síntesis de los haluros trialquilestánicos a partir de una aleación de estaño y sodio o por la reacción del óxido de estaño (II) con haluros de alquilo. Recientemente se ha investigado la reacción del dibutilestano con un número de haluros de alquilo y arilo. Generalmente se requieren amplios tiempos de reacción y temperaturas elevadas. Se han producido, con rendimientos moderados, los compuestos de clorotributilestano, bromotributilestano, bromoalil dibutilestano, bromobencildibutilestano, y bromofenildibutilestano; esto se realizó usando haluros orgánicos apropiados. Un exceso de haluro muchas veces conduce a la formación del dihaluro de dibutilestano e hidrocarburo.



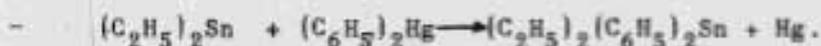
Tal vez la reacción más importante de la serie es que entre el dibutilestano y el 1,4 dibromobutano dan

como producto el bromo (4-bromobutil) dibutilestaño:

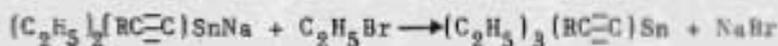


b. Con Compuestos Organometálicos.

Quando se calienta el dietilestaño por 30 min. a 150°C con una cantidad equivalente de difenilmercurio, se forma el dietildifenilestaño con un rendimiento del 60%.



Recientemente fué investigada la reacción del dietilestaño con acetiluros de sodio en amoniaco por Petrov y Zavgorodni. El producto de la reacción, un dietiletinilestannilsodio, no fué separado pero después se alquilo por adición del bromoetilo. Así se obtuvieron varios compuestos de trietiletinilestaño:





Este método probó ser el mismo para la preparación de derivados del acetileno ($R = \text{HC}\equiv\text{C}, \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$).

2. HEXAORGANODIESTANNICOS.

a. Con Ioduros de Perfluoroalquilo.

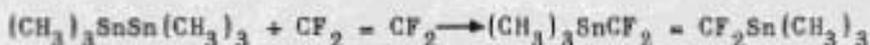
Este es un método para la introducción de grupos perfluoroalquil en compuestos estañoorgánicos. La primer reacción de esta clase, aquella entre el hexametildiestaño y el yodo perfluorometilo, fué encontrada, simultáneamente por dos grupos de trabajadores:



La reacción probablemente catalizada por impurezas, ocurre en 20 horas a 70-80°C pero es apreciablemente acelerada por irradiación ultravioleta. Esto apunta hacia un mecanismo de radicales libres. El uso del yodoperfluoroetilo permite la introducción de grupos perfluoroetilicos.

b. Con Perfluoroalquenos y Perfluoroalquinos.

Seg y Clark encontraron que el perfluoroeteno, -
- bajo la influencia de radiación ultravioleta, se in-
-serta entre dos átomos de estaño del hexametildiasta-
-ño:



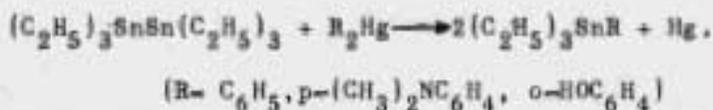
Una reacción similar se ejecutó con el hexametil-
-diestaño y perfluoropropeno. En adición al producto -
- de la inserción, algo del 1.1.2.3.3.3-hexafluoropropil
- trimetilestaño $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$. se obtiene, lo que
- probablemente resulta de una reacción de atracción de
- hidrógeno a partir del radical libre intermediario --
- $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_2\text{CFCF}_3$.

Una reacción análoga procede del mismo modo bajo-
- la influencia de irradiación ultravioleta, es esta la
- reacción entre el hexametildiestaño y el hexafluoro-2-
- butino. El producto de la inserción contiene un enla-
- ce doble:



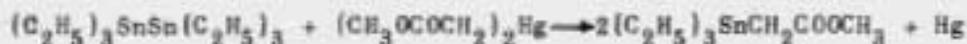
c. Con Compuestos Organometálicos.

El grupo fenilo y unos cuantos grupos funcionales derivados del mismo han sido enlazados al estaño por medio de la reacción entre el hexaetildiestaño y el diarilmercurio:



La reacción se lleva a cabo calentando los reactivos hasta cerca de 150° por varias horas. El rendimiento en el caso del fenilo es del 40%; los otros rendimientos no han sido especificados aún.

Solamente un grupo funcional alifático ha sido enlazado de esta forma, a saber, el grupo metoxicarbonilmetil:



Calentando los reactivos a 160° por 1 hora da un rendimiento del 41%.

3. COMPUESTOS ORGANOESTANNICOS-METAL ALCALINO.

Los compuestos más importantes de esta clase son aquellos que tienen la fórmula general R_3SnM ($R =$ alquil, aril; $M = Li, Na$). Los compuestos de sodio son usualmente preparados en amoníaco líquido a partir de haluros de trialquil- o triarilestano con sodio. Los de litio se preparan en éter o tetrahidrofurano, a partir de haluros de estaño (II) y alquil- o aril-litio, o a partir de haluros de trialquil- o triarilestano y litio. Los métodos más actuales parece que dan resultados más consistentes. Se han publicado los detalles de estas preparaciones, también se ha discutido de la verdadera naturaleza de estos compuestos. Dichos detalles caen fuera del alcance de este capítulo.

La reacción de los compuestos triorganoestánicos-metal alcalino con haluros orgánicos conduce a la mezcla de tetraorganoestánicos del tipo $R_3R'Sn$:

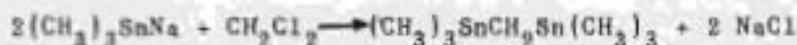


El alcance de esta reacción no es muy diferente

de la respectiva entre los haluros triorganoestánnicos y agentes de Grignard o litioorgánicos. El procedimiento de Grignard, en particular, es algo fácil de ejecutar y por lo consiguiente es más usado.

Un ejemplo de donde se prefiere el uso de una especie R_3SnM es en la preparación del trietil (3-metil-2-butenil)Sn. Sommer obtuvo buenos rendimientos de este compuesto, a partir de la reacción del cloro trietilestaño con el bromo (3-metil-2butenilmagnesio) y con la reacción entre el trietilestannil-lítio y el 1-bromo-3-metil-2-buteno. Esta última reacción, no obstante, da un producto de calidad superior.

Algunos casos especiales en los cuales han sido usados los compuestos triorganoestánnicos-metal alcalino se enuncian enseguida. Un compuesto que tiene 2 átomos de estaño unidos por un grupo metileno, el bis (trimetilestannil) metano, fué preparado en 1930 por Kraus y Neal, a partir del trimetilestannilsodio con cloruro de metileno en amoniaco líquido:



La reacción entre el trimetilestannilsodio y el

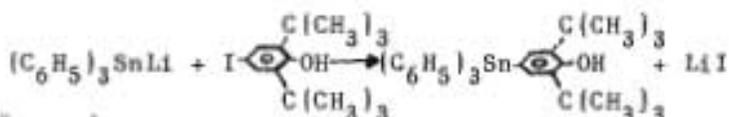
cloroformo, inesperadamente daba el mismo producto.

Un grupo crotilo (2-butenil) se une al estaño en la reacción del trimetilestannilsodio y el 1-cloro-2-buteno o el 3-cloro-1-buteno, en amoniaco líquido. -- Zavgorodnii y Petrov efectuaron reacciones entre el -- trimetil y trietilestannilsodio con bromuros apropiados, en amoniaco líquido, para introducir los grupos- 3-buten-1-inil, 3-penten-1-inil, 3-metil-3-buten-1-i-nil, butadiinil, y el 1,3-hexadiinil. Similarmente -- introducidos lo fueron también, los grupos isopropil^e tinil y feniletinil. La reacción del trimetilestanni^e lsodio y el bromoacetileno dan el trimetilestannilb^ro moacetileno y el dia (trimetilestannil) acetileno pe^ro no el trimetiletinilestaño.

El benciltrifenilestaño se obtiene con buen ren- dimiento a partir del cloruro y el trifenilestannila^e dio o trifenilestannillitio. Este último se ha usado también para preparar el aliltrifenilestaño. La reacⁱ ón con cloroalil da un 70% de rendimiento, con el -- bromoalil da 27.4%.

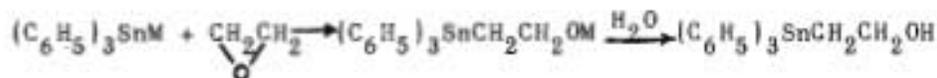
Un interesante grupo estérico fué introducido -- por medio de la reacción entre el trifenilestannilli-

tio y el 4-iodo-2,6-di-*t*-butilfenol:



La deshidrogenación del producto de la reacción-
dió un radical libre estañoorgánico sustituible.

Pocos grupos funcionales alquilo se han enlazado al estaño a través de reacciones del compuesto trifenilestannil-metal alcalino con epoxia. El trifenilestannilsodio reacciona en amoniaco líquido, y el trifenilestannillitio en éter; estos dos con óxido de etileno para dar, después de hidrolizarse, el 2-hidroxi-tiltrifenilestaño, a saber,



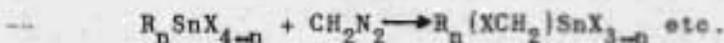
(M = Na, Li)

Cuando el trifenilestannil-litio se trata con la epiclorhidrina, el átomo de cloro no reacciona pero el anillo oxirano se abre. Después de hidrolizarse se obtiene el 2-hidroxi-3-cloropropiltrifenilestaño con un 27% de rendimiento.

4. HALUROS ORGANOESTANNICOS.

a. Con Compuestos Diazo y Trifenilfosfinmetileno.

Los haluros de alquil y arilestano, así como los haluros de estaño (IV) reaccionan con diazometano para dar compuestos halometilestánicos.



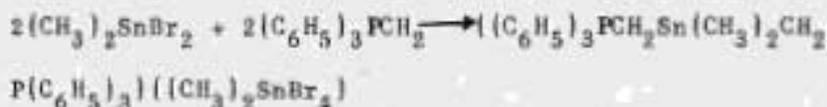
A partir de los haluros de estaño (IV) la reacción es retardada conforme se introducen más grupos haloalquilo. Los grupos alquil y aril no sustituidos ejercen un fuerte efecto retardante. Así, donde los haluros de tris (halometil) estaño con exceso de diazometano dan como resultado compuestos tetrakis (halometil) estaño, los haluros de trialquilestano y triarilestano no reaccionan.

Seyferth y Rochow observaron que la introducción de un grupo halometílico ocurre cuando se tratan el diclorodimetilestano, diododimetilestano y dibromodifenilestano con diazometano en éter a 5-10°C. Dos grupos clorometílicos fueron introducidos cuando se

trató el triclorobutilestano con diazometano.

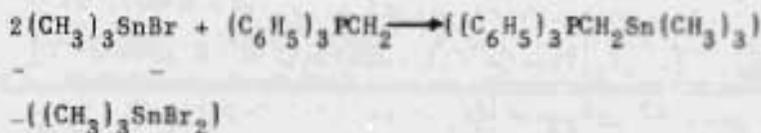
Kramer y Wright estudiaron la reacción del diazometano con derivados clorofenilicos del silicio, germanio y estaño. Usaron el mismo solvente (éter) pero adicionaron cobre en polvo como catalizador. Del triclorofenilestano se obtuvo una mezcla del dicloro (clorometil) fenilestano, clorobis (clorometil) fenilestano y tris (clorometil) fenilestano. El diclorodifenilestano da solamente el cloro (clorometil) difenilestano, mientras que el clorotrifenilestano se recupera sin sufrir cambio alguno. Los autores presentaron la evidencia de un mecanismo de reacción polar.

Alguna reacción relacionada con lo antes dicho es la que se lleva a cabo entre los bromodi- y -trimetilestano y el trifenilfosfinmetileno. El dibromodimetilestano reacciona de la siguiente manera:



Se establecen dos enlaces estaño-carbono y una segunda molécula del dibromodimetilestano se convierte en un anión hexacoordinado. El bromotrimetilestano -

reacciona de acuerdo a:



El anión que se forma en este caso puede muy bien ser pentacoordinado, aunque Grim y Seyferth lo hayan formulado como un dímero con puentes de halógeno unidos a átomos de estaño hexacoordinados.

b. Con Compuestos Organometálicos.

Las reacciones de los haluros estañoorgánicos con compuestos organometálicos de metales alcalinos, magnesio y aluminio conduce a una sustitución en la unión estaño-carbón por medio de enlaces estaño-halógeno. Dependiendo del material estañoorgánico inicial y el agente organometálico usados, se pueden obtener compuestos de los tipos R_4Sn , $\text{R}_3\text{R}'\text{Sn}$, $\text{R}_2\text{R}'_2\text{Sn}$; compuestos que contienen varios átomos de estaño unidos por estructuras de hidrocarburos o compuestos cíclicos de estaño como un átomo heterogéneo (heteroátomo) *

La reacción de un haluro estañoorgánico con un agente organometálico que contiene el mismo radical orgánico, es usualmente una semejante a un proceso cíclico para la preparación de un tetraalquil- o tetraarilestano. Parte del tetraorganoestánico se recircula haciéndolo reaccionar con haluro de estaño (IV) para dar el haluro estañoorgánico original.

Numerosas publicaciones tratan sobre la preparación de mezclas de tetraorganoestanos. Los compuestos del tipo $R_3R'Sn$ y $R_2R'_2Sn$ se obtienen por alquilación o arilación de haluros triorganoestánicos y dihaluros diorganoestánicos, respectivamente. La acción de un dihaluro diorganoestánico con un equivalente del agente de Grignard no conduce a un compuesto del tipo $R_2R'SnX$ pero sí a una mezcla de R_2SnX_2 que no reacciona y $R_2R'_2Sn$ completamente sustituido. En la reacción del clorotrifenilestano con el aril-litio ocurre una redistribución de grupos, a menos que, el compuesto de litio haya sido convertido, antes de manejarlo, a agente de Grignard por adición del bromuro de magnesio anhidro. Algunas veces, todas las unio

* Heteroátomo: Átomos que no son de carbono y ocupan uno o varios vértices de los compuestos orgánicos que contienen un anillo, núcleo o ciclo.

nes de los grupos orgánicos del estaño en los productos finales son derivados alquil o aril, simples pero más frecuentemente 3 simples grupos como el metilo o etilo están presentes juntos y con uno más complicado por ejemplo, grupos insaturados o sustituidos. Una idea de los varios tipos de grupos los cuales pueden ser introducidos por medio de agentes organometálicos, puede ser obtenida a través de las siguientes listas basadas en la literatura de los últimos 10 años.

Unido al estaño por el uso de agentes litioorgánicos: propenil, propadienil, p-bromofenil, m-hidroxifenil, m-toluil, p-toluil, p-metoxifenil, ciclohexil, tinil, feniletinil, p-dimetilaminofenil, p-trimetilsilfenil, p-ter-butilfenil, 1-naftil-2-naftil, 4-bifenil, 0-fluorenil, 9-fenantril, 2-morfolinometil-9-fluorenil.

Unido al estaño por uso de agentes sodioorgánicos: etinil, cloroetinil, bromoetinil, 1-propinil, 3-buten-1-inil, butadinil, 3-metil-1-butinil, 3-penten-1-inil, 1,3-pentadienil, ciclopentadienil, feniletinil, indonil, fenilbutadienil, 2-bifenilil.

Unido al estaño por uso de agente potasioorgánico

-difenilmetil.

Unido al estaño por uso de agente argentoorgánico: 3,3-dietoxi-1-propinil.

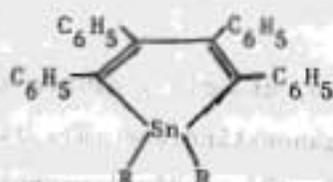
Unido al estaño por uso de agente de Grignard: -perfluoroetil, vinil, perfluorovinil, etinil, isopropil, etoximetil, dimetilsililmetil, propenil, alil, -propadienil, 1-propinil, 3-hidroxi-1-propinil, 2-propinil, ciclopropil, secbutil, trimetilsililmetil, ---2-butenil, 3-butenil, metalil; 1,2-butadienil; 1-me---tilpropadienil, 2-butenil, 1-metil-2-propinil, 3-bu---ten-1-inil, ciclopentil, ciclopentadienil, 1-hexinil, ciclohexil, p-fluorofenil, perfluorofenil, m-clorofenil, p-clorofenil, p-bromofenil, m-hidroxifenil, 1-ci---clopentiletinil, o -toluil, m-toluil, p-toluil, m-tri---fluorometilfenil, m- y p-etilfenil, p-estiril, 3-(1'-butoxetoxi)-1-propinil, indenil, mesitil, p-trimetil---sililfenil, p-propenilfenil, p-alilfenil, p-isopropenilfenil, 4-(1'-butoxietoxi)-1-butenil, 3-metil-3-(1'---butoxietoxi)-1-propinil, p-terbutilfenil, 1-naftil, -2-naftil, 3,3-dimetil-3-(1'-butoxietoxi)-1-propinil, -p-ciclohexilfenil, 4-bifenilil, 2-propoxi-1-naftil, -4'-vinil-4-bifenilil, 2-butoxi-1-naftil, 2-isobutoxi-1-naftil, 2-pentoxi-1-naftil, 3-(9'-fluorenil)-1-propi---pinil, 2-pentoxi-1-naftil, 3-(9'-fluorenil)-1-propi---

nil, 2-hexiloxi-1-naftil.

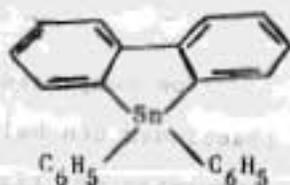
Los compuestos de dilítio, disodio y diGrignard reaccionan con haluros triorganoestánnicos para dar compuestos del tipo $R_3SnR'SnR_3$ (R' = radical orgánico divalente). Ejemplos del grupo R' (enlazados al compuesto dilítio) son: el p-fenileno; 4,4'-bifenileno; (enlazados al compuesto disodio) son: el etileno, butadienilo; (enlazados al compuesto diGrignard) son: el etinileno, butadienilo; 1,6-heptadienilo; 1,7-octadienilo; 1,4-fenilenobisetileno; 1,9-fenantrileno; 1,4-fenilenobisetileno.

Aquí, de nuevo, no ocurre la sustitución parcial. Un haluro triorganoestánnico con un exceso de compuesto dilítio o diGrignard no da un producto del tipo $R_3SnR'Li$ o $R_3SnR'MgX$.

La reacción de los dihaluros diorganoestánnicos con compuestos dimetálicos pueden conducir a productos cíclicos con el estaño como un átomo hetero. La formación de un polímero es, sin embargo, también posible y puede bajar severamente el rendimiento de compuestos cíclicos. Para esto se usan generalmente los compuestos dilítio. Ejemplos de compuestos cíclicos así preparados son:

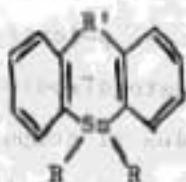


$R = CH_3, CH_2=CH, C_6H_5$



$R = CH_3$

C_6H_5



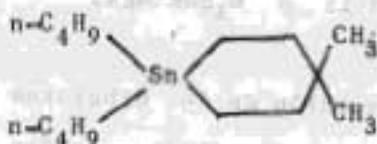
$R' = O$

O, S, SO_2

NC_2H_5

$(CH_2)_2$

Se ha empleado un compuesto aluminorgánico para preparar el compuesto ciclico:



En el campo analítico se ha encontrado una aplicación útil para la reacción de los haluros estañoorgánicos con compuestos organometálicos. Es difícil separar por cromatografía de gases una mezcla de bromobutilestano obtenidos, por ejemplo, mediante síntesis

sis directa (ver siguiente capítulo). Si, no obstante, esta mezcla se trata con un exceso de bromoetil-magnesio, se obtendrá una mezcla correspondiente de compuestos metilbutilestaños, la que puede separarse fácilmente y así determinar sus constituyentes.

c. Con Benceno.

Una sola reacción de esta clase se ha descrito en la literatura. Tseng y otros encontraron que el clorotributilestaño agregado al benceno, preparado *in situ*² a partir del fenil-lítico y fluorobenceno, produce el (o-clorofenil) tributilestaño:



La reacción se lleva a cabo en éter a -70°C. El rendimiento es de 48%.

² In situ: Ver diccionario.

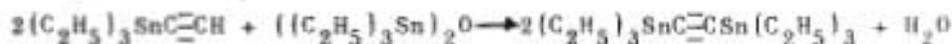
5. OXIDOS E HIDROXIDOS ESTAÑOORGANICOS.

Los óxidos e hidróxidos trialquilestánnicos reaccionan con sodio o acetiluro de sodio para dar los -bis (trialquilestannil) acetilenos. Las reacciones de óxidos e hidróxidos estañoorgánicos con agentes -de Grignard se han usado para introducir el grupo -2-(1,3-butadienil) y varios grupos alquíniles, a saber, el etinil, 1-propinil, feniletinil y 3-buten-1-inil.

El oxidietilestaño con bromoetil magnesio da un buen rendimiento del tetraetilestaño. Con el bromoetinilmagnesio da, sin embargo, solo el dibromodietilestaño, mientras que el oxidipropilestaño con el bromoetinilmagnesio da una mezcla de dibromodipropilestaño y dipropildietinilestaño.

Los hidrocarburos acetilénicos que contienen un átomo de hidrógeno sobre uno de los átomos de carbono acetilénico usualmente se acidifican lo suficiente para reaccionar directamente con los óxidos e hidróxidos triorganoestánnicos. Estas reacciones son reversibles: los compuestos alquínilestaño se hidrolizan fácilmente.

El mismo acetileno, reacciona solamente aplicando presión. De esta forma Shostakovskii entre otros preparó el trimetil-, trietil-, tripropil-, y tributiletinilestano con el oxitrietilestano:



Por otro lado, la reacción del trietiletinilestano con el hidroxitrietilestano, produce acetileno y oxitrietilestano. Neumann y Kleiner usaron la destilación azeotrópica con benceno y también a reflujo con benceno mientras que secaban continuamente el reflujo con hidruro de calcio para llevar a cabo la reacción entre los óxidos-triorganoestánnicos y: fenilacetileno, p-metoxifenilacetileno, 4-metoxi-3-buten-1-ino, o cianoacetileno. La destilación azeotrópica con benceno, o calentando, fué empleada por Shostakovskii y otros para introducir una amplia variedad de grupos etenil sustituyentes. En un procedimiento modificado, un haluro triorganoestánnico es tratado sucesivamente con polvo de sodio o hidróxido de potasio y el compuesto acetilénico.

6. HIDRUROS ESTAÑOORGANICOS.

a. Con Compuestos Insaturados.

Los compuestos insaturados, discutidos aquí, se refieren solo a aquellos que tienen enlaces dobles o triples entre carbón y carbón. Las reacciones entre los hidruros estañoorgánicos con otros compuestos insaturados han sido descritas, pero esto no conduce a la formación de enlaces estaño-carbono. Artículos sobre este campo han sido tratados recientemente.

Los métodos de formación del enlace estaño-carbón descrito en las secciones precedentes sólo ocasionalmente conducen a la introducción de grupos funcionales del carbono. Esto es causado por el hecho de que en la mayoría de los casos se usan los agentes organometálicos que reaccionan con sustituyentes funcionales. Usualmente es imposible la introducción de un grupo funcional en un radical hidrocarburo ya enlazado al estaño por medio de la halogenación, oxidación, sulfonación o nitración; a causa de la inestabilidad del enlace estaño-carbón para con los agentes involucrados (pocas excepciones se tratarán en la próxima -

sección 9). La Química estañoorgánica de grupos funcionales del carbón, por lo consiguiente, ha permanecido mucho tiempo en la investigación sobre enfermedades.

Esta situación cambió drásticamente desde 1956-- cuando Van der Kerk, entre otros, anunció el primer éxito en las reacciones de adición de los hidruros estañoorgánicos. La reacción de un monohidruro estañoorgánico con una olefina dada, como en este ejemplo:



Tanto los hidruros estañoorgánicos alifáticos -- como R= alquil, así también los aromáticos respectivos como R= aril reaccionan. R' puede variar ampliamente: Puede contener o representar un grupo funcional alcohol, éter, acetal, éster, amida, o ciano. -- Varios de estos grupos funcionales pueden modificarse más adelante por saponificación, reducción, o haciéndolos reaccionar con agentes de Grignard, por -- que el grupo CH_2CH_2R' está muy firmemente unido al -- estaño. De esta forma han sido introducidas las funciones: ácido carboxílico, amino y carbonilo. Las --

reacciones de adición pueden también llevarse a cabo con di- y trihidruros estañoorgánicos y con compuestos que contengan varios enlaces dobles o triples entre carbón y carbón. El descubrimiento de catalizadores adecuados por Neumann y otros ha agrandado el campo de las reacciones de adición de los hidruros estañoorgánicos, los cuales han llegado a ser el método a escoger para la introducción de grupos funcionales sustituyentes alquilo.

Las reacciones de adición no catalizadas se llevan a cabo por medio del calentamiento de una mezcla del hidruro y el compuesto insaturado a 70-100°C, comúnmente en ausencia de solventes. Con el hidruro de trifenilestano normalmente se requiere calentarlo unas cuantas horas, pero se han observado reacciones de tiempo reducido: Los rendimientos son generalmente altos, digamos de 75% casi cuantitativos. Los hidruros de trialquilestano reaccionan mucho más lentamente; sólo si el enlace olefinico se activa lo suficiente por el sustituyente R' (ver más adelante) se lleva a cabo una reacción de proporciones razonables observada en las adiciones no catalizadas. El uso de catalizadores, usualmente especies generadoras de radicales como el azobisisobutironitrilo permiten

-bajar la temperatura de reacción para aquellas adiciones en que se proceda sin un catalizador. Las reacciones de los hidruros trialkylestánnicos con olefinas no activadas son solamente posibles bajo la influencia de un catalizador. Por lo que se requieren largos tiempos de reacción (arriba de 100 horas a temperaturas entre 50 y 100°C).

Quando los hidruros estañoorgánicos fueron estudiados por primera vez en las reacciones de adición, métodos modernos de análisis instrumental como la cromatografía de gases no fueron, sin embargo, utilizables y el curso de la reacción parecía lineal; por ejemplo, los productos de la reacción, se suponía, no consistían de mezclas de isómeros. Esto se demostró en pocos casos por medios espectroscópicos (IR)* y químicos y no por adición terminal, como se indicaba en la ecuación general ya antes mencionada; así esto se tomó como regla. En caso de una adición a un doble enlace no terminal, los factores estéricos parecían determinar el curso de la reacción. Las reacciones de los hidruros estañoorgánicos con acetil

* IR = Infrarojos.

-lenos monosustituídos, se suponía que también eran -
- llevados exclusivamente a productos de adición "ter-
- minal". La formación de isómeros cis y trans en -
- este caso fueron tempranamente reconocidas.

- Seyferth y Vaughan fueron los primeros en ob-
- servar la formación de una pequeña cantidad de un -
- producto de adición "no terminal", a saber, la reac-
- ción entre el hidruro de trimetilestaño y el propi-
- no, pero solamente detalles investigados, más re-
- cientes, por Leusink y otros han demostrado que en-
- reacciones de adición donde se involucran enlaces -
- dobles y triples entre carbono y carbono, pueden for-
- marse cantidades considerables de productos de adi-
- ción no terminales. Este es un caso especial de --
- cuando está presente un sustituyente fuertemente -
- desactivador tal como lo es el grupo ciano.

- Los mecanismos estudiados han conducido a la -
- conclusión de que una adición terminal en enlaces -
- dobles o triples entre carbonos procede por medio -
- de un mecanismo de radicales libres, pero una adi-
- ción no terminal con un mecanismo polar involucra -
- un ataque nucleofílico del hidrógeno del hidruro es-
- tañoorgánico sobre el carbono. La adición, por radi-
- cales libres, a un acetileno monosustituído incide-

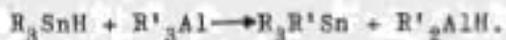
a trans con formación de un cis adicional. La isomerización del cis adicional a un trans procede solamente por medio de un mecanismo de radicales libres.

Quando las reacciones de adición se llevan a cabo en solventes apolares o en ausencia de solventes y cuando la mezcla de reactivos se deja en contacto con la atmósfera, como se hizo originalmente, la adición por radicales libres favorece a la adición polar. Lo último aún más retardado si los hidruros estañoorgánicos se emplean con grupos alquilo de alto peso molecular o con grupos fenilo desactivantes. La presencia de un radical iniciador tal como el azobisisobutironitrilo conduce exclusivamente a la adición terminal.

Como se apuntó, el hidruro de trifenilestaño se adhiere rápidamente a una amplia variedad de olefinas, incluidos los alquenos, alcadienos y alcoholes olefinicos, éteres y acetales. Para una adición no catalizada los hidruros trialquilestánnicos requieren de la presencia de un grupo carbonil, ciano, fenil o piridil, adyacente al doble enlace. El grupo carbonil y ciano pueden también ser separados -

del doble enlace por un grupo metileno. Con otras olefinas, incluyendo los alquenos no sustituidos (pero no están los más interesantes por que los grupos-alquilo resultantes pueden más fácilmente ser introducidos por organometálicos, preferiblemente agentes de Grignard), la adición debe catalizarse, por ejemplo, con 2% mol de azobisisobutironitrilo.

Aparte del comunmente usado azobisisobutironitrilo, otros catalizadores generadores de radicales han sido exitosamente tratados, por ejemplo, el fenilazoisobutironitrilo, fenilazotrifenilmetano, hexa feniletano, y tetrafenilhidracina. También la radiación ultravioleta se ha empleado como un medio para generar radicales. Un tipo de catálisis en la cual hay unión por formación de intermediarios químicos, se efectúa por compuestos de aluminio. Se ha demostrado que los hidruros estañoorgánicos se alquilan por medio de trialquilaluminios:



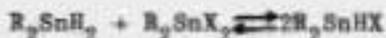
El hidruro de dialquilaluminio formado se agrega a la olefina presente para dar otra molécula de trialquilaluminio, etc. Después, evitando la conta-

minación del producto final, los grupos alquilo en el aluminio deben corresponder con la olefina. La contaminación, de otra forma, no puede ser rigurosa por que sólo se necesitan 0.05% mol del trialkilaluminio. Otros compuestos del aluminio pueden también usarse, por ejemplo, el hidruro de dialquilaluminio, tetraalkilaluminato de litio, hidruro de aluminio e hidruro de litioaluminio. Probablemente también el efecto catalítico del cloruro de aluminio puede explicarse de esta manera. El uso de compuestos de aluminio como catalizadores, no obstante, limitan a aquellos casos en los cuales hay presentes sustituyentes reactivos no funcionales con estos compuestos.

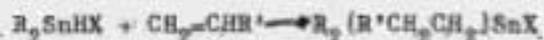
La reactividad de los hidruros de trialkilaluminio con compuestos acetilénicos es más alta que con los compuestos olefínicos. El hidruro de tripropilaluminio, por ejemplo, no reacciona sin catalizador con el 1-octeno o con el alcohol alílico, pero se adiciona ligeramente al 1-hexino y al alcohol propargílico con la formación del tripropil (1-hexenil) aluminio y el tripropil (3-hidroxi-propenil) aluminio, respectivamente. Las reacciones de los di- y trihidruros alquiloaluminos con aquellos compuestos-

que contengan más de un doble o triple enlace si —
 guen las mismas reglas.

— Un caso especial se presenta con los hidruros-
 diorganoestánicos halogenados. Estos son formados
 en una reacción de equilibrio cuando los hidruros —
 diorganoestánicos se mezclan, a temperatura ambien-
 te o más baja, con los dihaluros correspondientes.



— Estos hidruros halurodiorganoestánicos son —
 más reactivos con compuestos olefinicos y acetilini-
 cos que con los correspondientes dihidruros, los —
 cuales siguen el patrón de que si los compuestos in-
 saturados son agregados a la mezcla de equilibrio, —
 los haluros triorganoestánicos son formados con al-
 tos rendimientos; por ejemplo:

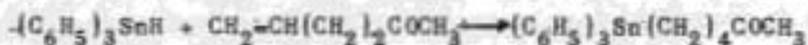


— Esta reacción representa un método de prepara-
 ción, simple y directo, de mezclas de haluros trior-
 ganoestánicos, un grupo de los cuales puede ser —
 funcionalmente sustituido.

- Kuivila ha dado unas tablas que sintetizan las reacciones de adición de los hidruros estañoorgánicos mencionados en la literatura de 1962. Algunos resultados más recientes se refieren a las reacciones de adición de hidruros estañoorgánicos de cadena larga: 1-alcenos, alenos (de alil), dienos conjugados, diacetilenos, tetrafluoroetilenos y ésteres acetilendicarboxílicos. También se han descrito reacciones de adición que dan lugar a compuestos con anillos y polímeros.

Son de considerarse las limitaciones de las reacciones de adición de los hidruros estañoorgánicos porque en algunos casos los sustituyentes funcionales contenidos en los compuestos insaturados interactúan con el hidruro. Esto tiene cabida para los átomos de halógeno, grupos ácido y cetónico, sulfónico, sulfóxido, nitro y amino. En estos casos no se efectúa la reacción de adición. Las reacciones pueden ocurrir, la mayoría de las veces, involucrando una reducción del grupo funcional que puede ser de interés, y desde que lo descubrió Noltes, entre otros, han sido estudiadas por numerosos investigadores. Pero no se tratarán con detalle en esta sección. Suficiente es decir que varios gru-

pos de los mencionados anteriormente, a saber, los grupos ácido carboxílico, cetónicos, y amino han sido introducidos directamente vía una reacción de adición (ver el principio de esta sección y la sección A-9). En un sólo caso, ha sido introducido un grupo acetónico directamente.



El grupo amino puede protegerse por acetilación



b. Con Compuestos Diazo.

Esta reacción es comparable con la que ocurre entre los haluros estañoorgánicos y los compuestos diazo (ver sección A.4.a). Lesbre y Buissac encontraron que los haluros de alquilestano reaccionan con el diazometano y con compuestos funcionales diazo, a saber, éster diazoacético, diazoacetona, diazoacetofenona, y diazoacetoneitrilo, para dar compuestos tetraorganoestánnicos, con liberación de nitrógeno, por ejemplo:



El diazometano reacciona en éter a 0°C pero requiere la presencia de cobre en polvo como catalizador. De este hecho, Kramer y Wright concluyeron que una reacción de carbeno esta involucrada. Compararon la metilación del hidruro trietilestaño, hidruro trietilsilano e hidruro trietilgermanio, encontrando mayores rendimientos del trietilmetilmetales, al que se le achacaron efectos estéricos.

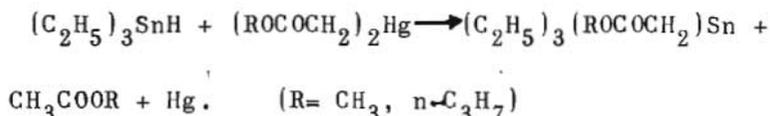
Los grupos diazo mencionados anteriormente reaccionan con benceno a tolueno a 60-110°C en ausencia de catalizadores. Solamente en el caso del hidruro tributilestaño y el diazoacetoneitrilo se ha publicado su rendimiento que es de 57.5%. Debe notarse que los compuestos estañoorgánicos obtenidos son β -sustituidos, a diferencia de los compuestos obtenidos por adición de olefinas las cuales son siempre γ -sustituibles (o menores). Los compuestos β -sustituibles, a diferencia de los γ -sustituibles, son muy sensibles a agentes nucleofílicos y hasta este punto no se han efectuado más síntesis con ellos.

c. Con Compuestos Organometálicos.

El hidruro trietilestaño reacciona con el dietilcinc para producir principalmente el tetraetilestaño pero también algo de hexaetildiestaño junto con cinc metálico y etano. Son así posibles dos tipos de reacciones: una en la cual los grupos etilo son transferidos del cinc al estaño y otra en la cual el hidruro trietilestaño actúa solamente como un agente reductor.

Ocurren reacciones similares cuando el hidruro trietilestaño se calienta con compuestos organometálicos (organomercurícos). Esta interacción ha sido estudiada extensivamente por Vyazankin, entre otros y parece ser que la naturaleza de los compuestos orgánicos unidos al mercurio determinan cual de los dos tipos de reacción antes mencionados prevalece. Con el dietilmercurio o dibencilmercurio, se forma el hexaetildiestaño junto con el mercurio metálico y etano o tolueno. Con el difenil- y el di-p-toluilmercurio sin embargo se producen el trietilfenilestaño y el trietil-p-toluilestaño, respectivamente.

Lutsenko, entre otros, encontró que el enlace estaño-carbón se establece también en la reacción entre el hidruro trietilestaño y el ácido bisacético-mercurio:



Esta última reacción procede a 75°C. La lleva a efecto en una atmósfera de nitrógeno. El rendimiento del compuesto estañoorgánico obtenido después de 1.5 horas es de cerca del 70%. Son introducidos dos grupos alcóxicarbonilmetílicos cuando se tratan los dihidruros dialquilestaño con ácido bisacético-mercurio.

La reacción entre el hidruro trietilestaño y compuestos organomercúricos, los cuales llevan solamente un grupo orgánico junto con cloro o un radical acetato por ejemplo, no conducen a la formación del enlace estaño-carbón ni se producen reacciones entre el hidruro trietilestaño y diclorodiorganoestaños.



-7. COMPUESTOS ALCOXI-, AMINO- Y FOSFINOESTANNICOS.

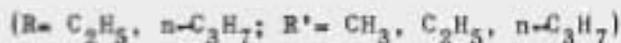
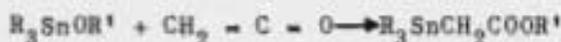
Los compuestos alcoxi- y aminoestánnicos reaccionan rápidamente con especies protónicas para dar el alcohol y la amina, respectivamente, por ejemplo:



Se establece un enlace estaño-carbón cuando el agente usado tiene hidrógeno ácido unido al carbón. Ejemplos son: el ciclopentadieno, indeno, acetileno y acetilenos monosustituídos. Las reacciones usualmente proceden bajo condiciones suaves, algunas veces exotérmicamente.

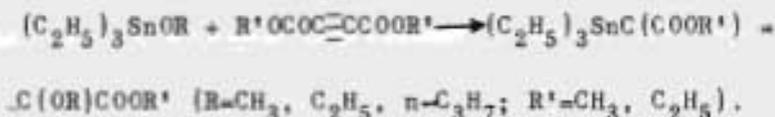
Una reacción de diferente tipo es dada por los compuestos alcoxi-, amina y fosfinoestánnicos; en su adición a enlaces múltiples aquí, de nuevo, pueden establecerse los enlaces estaño-carbón.

Lutsenko y otros encontraron que los alcóxidos trialquilestánnicos reaccionan en éter con ceteno- dando buenos rendimientos de ésteres estañoorgánicos:



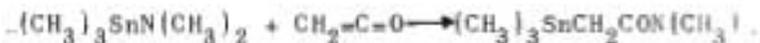
La reacción es dada también por los dialcóxidoalquilestanoes. Reacciones similares fueron descritas más tarde por Bloodworth y Davies, quienes apuntaron la generalidad de estos tipos de reacciones de adición.

Lutsenko, entre otros, también realizó reacciones de adición de los alcóxitrietilestanoes en ésteres acetilendicarboxílicos:

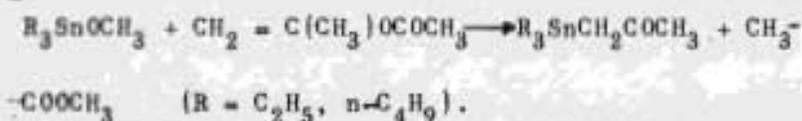


Estas reacciones proceden a 100°C y dan rendimientos de 50 a 85%.

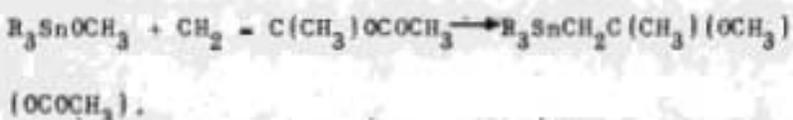
La adición de un compuesto aminoestánico a aceteno conduce a una amida estañoorgánica:



Algo relacionado con las reacciones del ceteno son las de los alcoxitrialkilestaños con acetatos-enólicos, también descubiertos por el grupo de Lutsenko:



La primera reacción que ocurre aquí puede ser una adición análoga a la del ceteno:



El metoxiacetato es entonces separado con la formación de una cetona estañoorgánica.

En general, se forma una mezcla de derivados estaño-carbón y estaño-oxígeno, pero el isopropenilacetato da solamente el derivado estaño-carbón mientras que el 1-ciclohexenilacetato da el derivado estaño-oxígeno. Así pues, estas observaciones denotan una duda sobre la estructura de la tributilestannilacetona preparada con el hidruro tributilestaño y la

diazoacetona (Sección A.6.b) aunque sus propiedades difieren de las de los compuestos butílicos preparados por el método anteriormente indicado.

Schumann y otros han mencionado algunas reacciones de adición del trifenil (difenilfosfino) estaño al 3-cloro-1-propeno, estireno y fenilacetileno. Con benceno en ebullición se obtienen bajos rendimientos (26,16 y 21%, respectivamente) de los productos de adición terminal. Los rendimientos pueden sin embargo ser mejorados considerablemente cuando se adiciona azobisisobutironitrilo (a un 65, 68 y 78% respectivamente). Estos hechos apuntan a un mecanismo de radicales libres para estas adiciones.

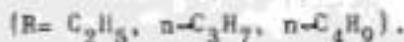
8. REACCIONES DE DESCARBOXILACION,

La reacción de un hidruro estañoorgánico con diazoacetnitrilo no es el único método para la introducción de un grupo cianometílico. Van der Kerk y Luijten encontraron que los compuestos cianometil estánnicos se forman cuando los cianoacetatos son descarboxilados:



La reacción procede a 140-150°C con presión de 12-50 mm de Hg. Se obtiene un mejor rendimiento con el trifenil- que con el tributilcianoacetatoestaño (30 vs. 20%). Con un calentamiento dado, el trietilcianoacetatoestaño da solamente el tetraetil- estaño. El trifenilestaño- α -cianopropionato se descarboxila para dar el trifenil (1-cianoetil) estaño.

Los autores antes citados también investigaron las reacciones de descarboxilación de las sales estañoorgánicas de los ácidos acetileno mono y dicarboxílicos. El bis (trietilestaño)-, bis (tripropilestaño)- y bis (tributilestaño) acetilendicarboxilatos, cuando se calientan a una presión reducida entre 160 y 180°C, producen los acetilenos disustituidos que dan de buenos a excelentes rendimientos:



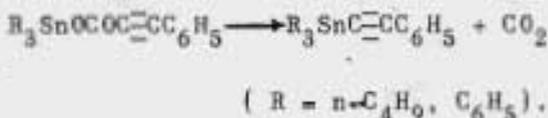
Los bis (trimetilestaño)- y bis (trifenilestaño)-

50) acetilen dicarboxilatos se descomponen de diferentes maneras. La sal de dibutilestaño del ácido-acetilen dicarboxílico también falla y no da el producto polimérico deseado.

El tributilestaño propionato no puede descarboxilarse. El trifenilestaño propionato, calentándolo, da un rendimiento moderado del bis (trifenilestannil) acetileno, probablemente por medio de la descomposición del primeramente formado trifenilestannilacetileno:



El tributil- y trifenilestaño-fenilpropionato se descarboxilan ligeramente a 170-200°C y 12 mm de presión para dar excelentes rendimientos del tributil y trifenilestannil (fenil) acetileno, respectivamente:



9. MODIFICACION DE GRUPOS FUNCIONALES UNIDOS AL ESTAÑO VIA CARBON.

Las reacciones anteriormente descritas enfatizan en la estabilidad del enlace estaño-carbon en presencia de una amplia variedad de agentes que atacan al grupo orgánico sustituyente, sin rompimiento del enlace estaño-carbon. Muchas de estas reacciones sirven como un muy útil método para sintetizar un compuesto estañoorgánico de otro.

Ciertos grupos funcionales del carbon, por ejemplo los grupos alquil y aril, con una función carboxil o amino, no pueden ser introducidos como tales en los compuestos estañoorgánicos. Los agentes organometálicos que contienen tales funciones no pueden prepararse y la reacción de adición del hidruro estañoorgánico, por otro lado, es una valiosa herramienta para la introducción de grupos funcionales que se reemplaza por subreacciones. En estos casos, la modificación de un grupo funcional ya unido al estaño via el carbon puede ser la respuesta.

En principio, son posibles todos los tipos de-

- modificación del grupo orgánico unido al estaño, lo cual se conoce en química orgánica, sin que se llegue al rompimiento del enlace estaño-carbón. Así, juegan un papel importante la oxidación, reducción, esterificación y saponificación, sustitución, adición, conversión a un agente organometálico y reacciones inmediatas, modificación por agentes organometálicos, y polimerización. Se verán algunos ejemplos enseguida.

a. Oxidación.

La oxidación del tris (trimetilestannilmetil)borano por acción del peróxido de hidrógeno en solución alcohólica da un rendimiento pequeño del trimetil (hidroximetil) estaño que es inestable:



Algo de dimetiloxoestaño se obtiene como subproducto.

Un peróxido se forma cuando el trifenil (ciclo-

pentadienil) estaño se sujeta a una oxidación fotosensible:



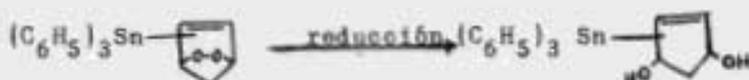
Un grupo p-carboxifenílico puede formarse por la oxidación de un grupo p-(hidroximetil) fenílico o de un grupo p-tolúilico. El p-(hidroximetil) fenílico se oxida con permanganato de potasio en acetona a temperatura ambiente, pero el p-tolúilico requiere de condiciones de reacción más drásticas.

b. Reducción.

Se han hecho intentos para la hidrogenación, catalizada con platino, del grupo vinílico y el grupo 2-fenileténico, que no han tenido éxito presumiblemente a causa del envenenamiento del catalizador. Estos efectos de envenenamiento fueron considerados por Spialter, entre otros, quien encontró que la hidrogenación (catalizada con níquel) del tetrafenilsilano o tetra (ciclohexil) silano es retardada severamente por una pequeña cantidad de tetrafenilger

- manio, y totalmente inhibida por pequeñas cantidades de tetrafenilestano o tetrafenilplomo. Le Quan y C₂ diet, aún así, fueron capaces de realizar la hidrogenación del trifenil (propargil) estano y del trifonil (propadienil) estano, en presencia de níquel Raney, a trifenil (propil) estano.

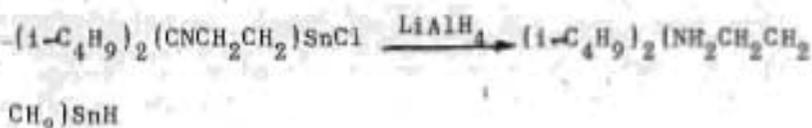
La reducción del peróxido, ya mencionado anteriormente, con borohidruro de sodio, tiourea, o con hidrógeno en presencia de níquel Raney, da un compuesto dihidroxico:



Una forma indirecta para introducir los grupos ω -hidroxialquílicos en compuestos estañoorgánicos - consiste en una reacción de adición de un hidruro en estañoorgánico a un éster insaturado seguido de la reducción con hidruro de litio-aluminio:



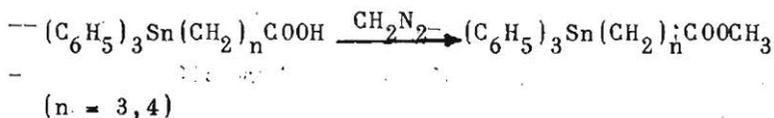
El tripropil (2-cianoetil) estaño es reducido por el hidruro de litio-aluminio en éter para dar el tripropil (3-aminopropil) estaño con buen rendimiento. Una reducción simultánea del grupo 2-cianoetílico y de un enlace de cloro unido al estaño se realiza con el clorodisobutil (2-cianoetil) estaño, obtenido por la adición del hidruro de diisobutil (cloro estaño al acrilonitrilo):



El hidruro estañoorgánico resultante, bajo la influencia de un grupo amínico (que contiene en la misma molécula) fácilmente pierde hidrógeno con la formación de un compuesto diestánnico.

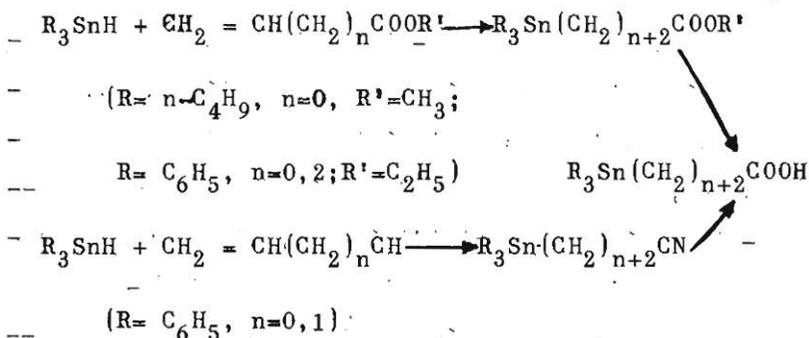
c. Esterificación.

Unos cuantos ácidos estañoorgánicos han sido esterificados por acción del diazometano en éter a 0°C:



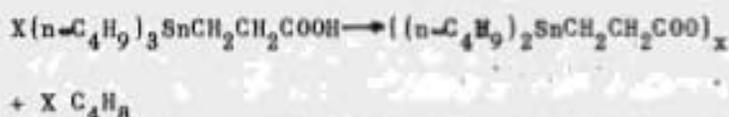
d. Saponificación.

Se han introducido grupos carboxialifáticos en los compuestos estañoorgánicos por medio de la adición de hidruros estañoorgánicos a ésteres insaturados, o a nitrilos, con la subsecuente saponificación:



La hidrólisis se lleva a cabo tratando con hidróxido de sodio al 75% de etanol, a temperatura ambiente (cuando $n=0$), o a reflujo. Cuando $n=0$ en las ecuaciones anteriores, los ácidos obtenidos son ines

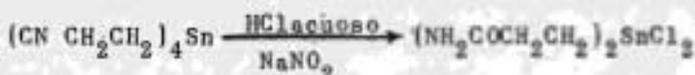
tables; el tributil (2-carboxietil) estaño se descompone a 120°C al vacío con la formación de una sal inerte:



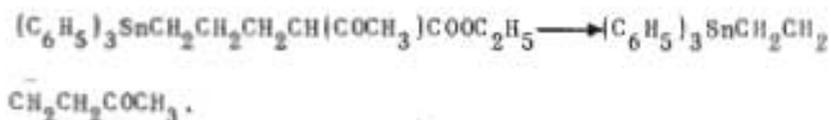
El trifenil (2-carboxietil) estaño no se ha podido preparar; acidificando la solución de su sal de sodio, precipita una sal inerte de composición:



Cuando el tetra (2-cianoetil) estaño obtenido por síntesis electrolítica (ver sección A.) es puesto a reflujo con hidróxido de sodio en metanol acuoso, ocurre la saponificación de los 4 grupos 2-cianoetilicos. Acidificándolo, sin embargo, un grupo se pierde y la sal inerte del tri (2-carboxietil) estaño, por acción del ácido clorhídrico en frío y nitrito de sodio, resulta del rompimiento de dos grupos con una parcial saponificación de los otros dos:



Se ha realizado una hidrólisis cetónica con el producto de adición del hidruro trifenilestano al éster α -alilacetoacético:



El grupo 5-cetohexílico resultante puede ser también introducido directamente por una reacción de adición del hidruro.

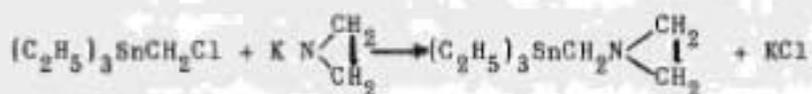
La saponificación del tetra (etilenacetal) del tetra (p-formilfenil) estaño se mencionará en el siguiente capítulo (reacción de Grignard).

e. Sustitución.

Los grupos clorometil y bromometílico, introducidos por medio de la reacción de haluros estañoorgánicos con diazometano, son convertidos, con yoduro de sodio y en acetona, a grupos iodometílicos. Así han sido preparados, a partir del tetrabrometilestano, el

tetraiodometil estaño.

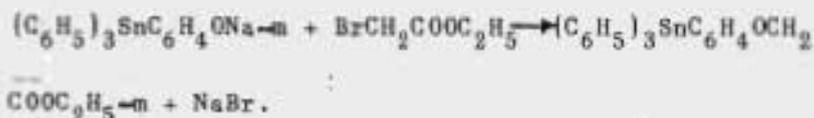
El trietil (clorometil) estaño reacciona con la dimetilamina en metanol a 80°C para dar un alto rendimiento del trietil ((dimetilamino)metil) estaño. El derivado morfolínico correspondiente se prepara similarmente, pero la preparación de los derivados aziridínicos y N-pirolídicos requieren del uso de compuestos N-potásicos, por ejemplo:



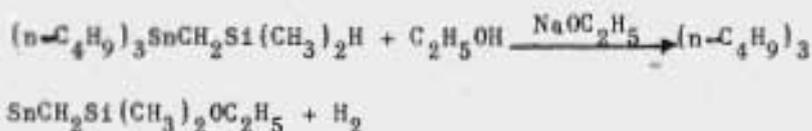
Reacciones de grupos que contienen oxígeno en el estaño incluyen a los compuestos de tipo $R_3SnC(OR')OSnR_3$ ($R' = CH_2, (CH_2)_2, CH(CH_3), C(CH_3)_2$), que reaccionan con haluros de alquilo dando ésteres acetilónicos.



Los primeros se obtienen de los óxidos triorganoestánicos o alcóxidos, y alquinoles. La sal de sodio del trifenil (m-hidroxifenil) estaño reacciona con el etanol en etilbromoacetato para dar el etil m-(trifenilostannil) fenoxiacetato:



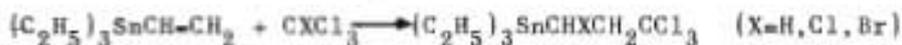
El hidrógeno en el silicio es reemplazado de los grupos dimetilsililmetilico y 3-dimetilsililpropilico por acción del grupo etóxi del etóxido de sodio en etanol:



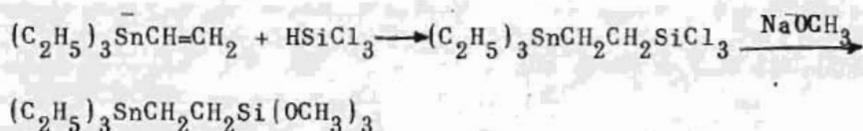
Los derivados etóxi así obtenidos pueden hidrolizarse a varios siloxanos estañoorgánicos sustituibles.

f. Adición.

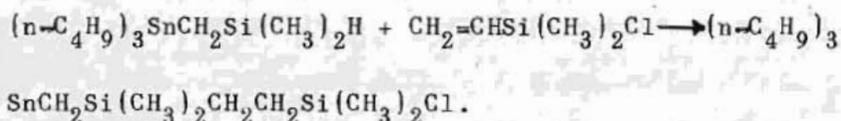
Seyferth encontró que el cloroformo, tetracloruro de carbono y triclorobromo de carbono se adhieren al trietilvinilestaño bajo la influencia del peróxido de benzoilo:



La estructura de los productos de la reacción no ha sido determinada directamente; similares reacciones de adición son, sin embargo, conocidas en la química silicoorgánica. También el triclorosilano se adhiere al trietilvinilestano pero lentamente. Un producto puro no puede ser separado, pero tratando el derivado tricloro crudo con metóxido de sodio, se obtuvo el trietil (2-(trimetóxisilil)etil) estaño puro:



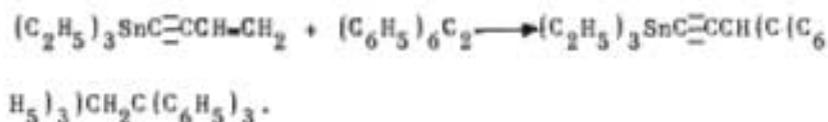
Otra reacción de adición en la cual el silicio y el estaño están involucrados es entre el tributil (dimetil-sililmetil) estaño y el clorodimetilvinilsilano:



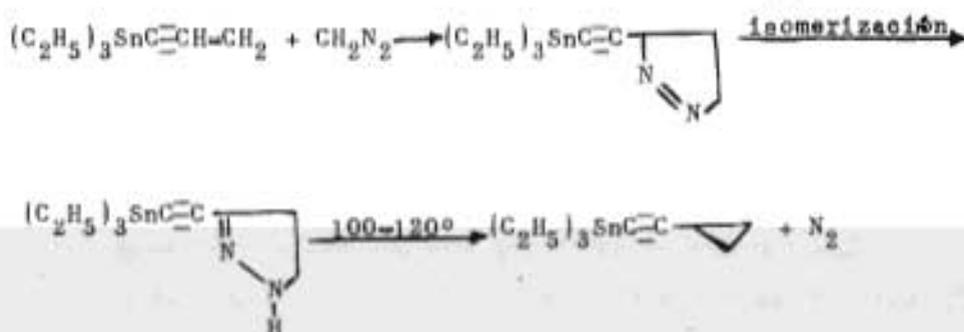
La hidrólisis del cual nos conduce a un disiloxano de estructura complicada.

Las reacciones de adición de compuestos alquenoil estaño con hexafeniletano y diazometano han sido des-

critas por Zavgorodnii y Petrov. El hexafeniletano se adhiere a través del doble enlace del trietil (3-buten-1-ínil) estaño:

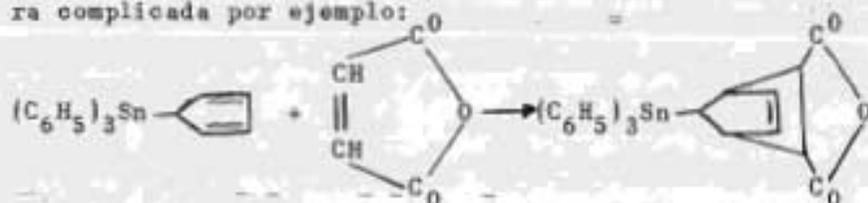


Con el trietil (3-metil-3-buten-1-ínil) estaño, ocurre una adición 1,4. Las reacciones de adición con diazometano conducen a derivados de la pirazolina. Esta fácilmente se descompone con liberación de nitrógeno para dar derivados ciclopropilacetilénicos, por ejemplo:

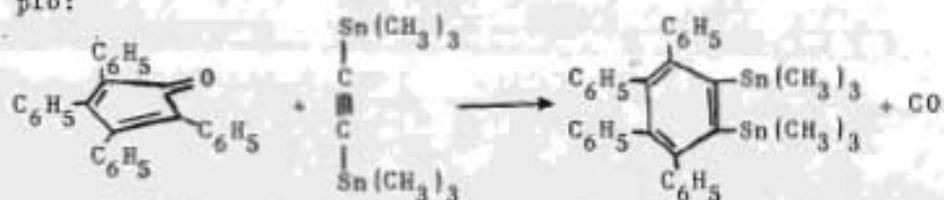


Las reacciones de Diels-Alder, que pueden ser consideradas como un tipo especial de reacción de adición, se han llevado a cabo con compuestos ciclopenta

dienil-estaño y con acetilenos estañoorgánicos sustituidos. El trifenil (ciclopentadienil) estaño reacciona con anhídrido maléico, dietil maleato, y dietil acetilendicarboxilato, para dar productos de estructura complicada por ejemplo:

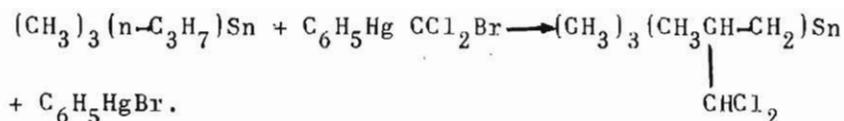


La reacción Diels-Alder, entre la tetrafenilciclopentadienona y acetilenos estaño-orgánicos sustituidos, es acompañada por la liberación de monóxido de carbono y conduce a bencenos sustituidos, por ejemplo:



Los compuestos obtenidos son susceptibles de reacciones de condensación con iodobencenos y eliminación de iodotrimetilestaño.

La inserción del CCl_2 en el enlace $\text{C}-\text{H}$ ocurre cuando el trimetilpropilestaño se trata con fenil (bromodichlorometil) mercurio, con benceno, a reflujo:

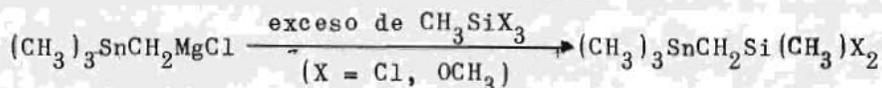


El rendimiento del (3,3-dicloroisobutil) trimetil estaño es del 70%. Probablemente ocurre también en el caso del dimetil (ciclopentametilén) estaño (por ejemplo: 1,1-dimetil-1-estannociclohexano) la inserción del CCl_2 en el enlace β -C-H, con la consiguiente formación del 3-(diclorometil)-1,1-dimetil-1-estannociclohexano.

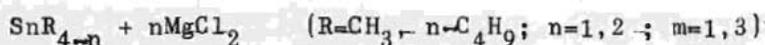
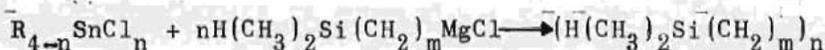
g. Conversión del Agente Organometálico y Reacciones Similares.

Del trietil (clorometil) estaño, el agente de Grignard se hace fácilmente. Esta reacción es con el bromoalil y bromometalil para dar el trietil (3-butenil) estaño y el trietil (3-metil-3-butenil) estaño, respectivamente.

El clorotrimetilestannilmetilmagnesio se ha usado para preparar algunos silanos estañoorgánicos polimerizables sustituibles:

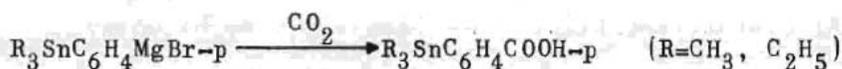


La preparación y reacciones de los silanos estaño orgánicos sustituibles han sido estudiadas extensivamente por Merker y Scott. Estos empezaron con cloroalquilestaños y agentes de Grignard silicoorgánicos:



Los compuestos obtenidos son susceptibles a una variedad de reacciones originando polímeros y monómeros cíclicos y lineales conteniendo (ambos) átomos de silicio y estaño (ver secciones C.9. e y f).

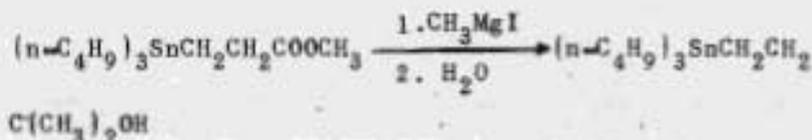
La preparación de agentes de Grignard a partir de los compuestos p-halofenilestaños es difícil. La carbonación del bromo-p-trimetil estannil fenilmagnesio y del bromo-p-trietilestannilfenilmagnesio dan un bajo rendimiento de los ácidos carboxílicos correspondientes:



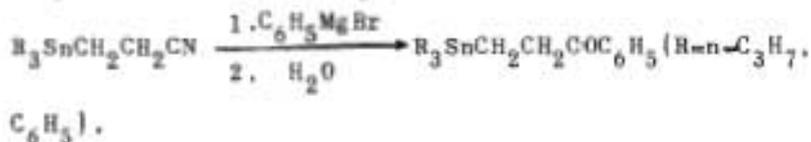
Un mejor rendimiento del ácido carboxílico se obtiene cuando es carbonatado un compuesto *p*-litiofenil estaño.

b. Modificación de Agentes Organometálicos.

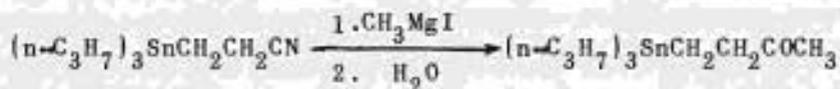
El tributil (2-metóxicarboniletíl) estaño es convertido por el iodometilmercurio en tributil (3-hidroxil-3-metilbutil) estaño:



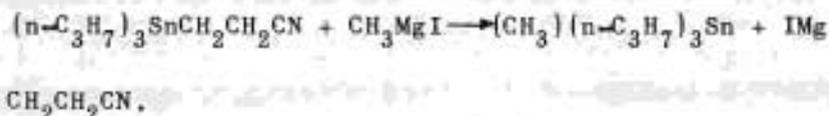
El grupo 2-cianometílico puede convertirse en un grupo cetónico por medio de agentes de Grignard. Las reacciones se llevan a cabo con bromofenilmagnesio:



Y con iodo metil magnesio:



En el último caso una subreacción causa el rompimiento del grupo 2-cianometílico con la formación del metiltripropilestaño:



1. Polimerización.

Korshak, entre otros, comparó la polimerización de los derivados vinílicos y alílicos del grupo IV de los elementos, bajo la influencia del peróxido de *t*-butilo ó temperatura y presión elevadas. Encontraron una tendencia al decrecimiento para polimerizar los compuestos del tipo $R_3MCH=CH_2$ y $R_3MCH_2CH=CH_2$ en este orden (M=) Si > C > Ge > Sn.

Noltes y otros extendieron este trabajo para los derivados estirénicos y α -metilestirénicos. Para los compuestos de la fórmula general $p-(CH_3)_3MC_6H_4CH=CH_2$ (M=C, Si, Ge, Sn y Pb) calentándolos a 70°C en presencia

de 0.10% mol de azobisisobutironitrilo, la velocidad de polimerización decrece en este orden $Pb \gg Si > C > Ge > Sn$. Esta es la misma secuencia observada por Korshak. La alta velocidad de polimerización de los compuestos del plomo puede ser explicada asumiendo que sucede un rompimiento homolítico, en el enlace $-Pb-C$, durante la polimerización. Esto proveería de una fuente extra de radicales que actúan como iniciadores de cadena. De acuerdo con este punto de vista está el hecho de que solamente los compuestos del plomo dan un crecimiento del polímero el cual es insoluble en solventes aromáticos y cloroformo, y por lo tanto está probablemente "entrecruzado" molecularmente.

La polimerización, por inducción de rayos γ , del trietilvinilestano y del trifenilvinilestano fué investigada por Hayakawa y otros.

j. Miscelanea.

El grupo 3-cetobutilico cuando está unido al estano, de forma indirecta, (ver sección 9.h) presenta-

una reacción típica de grupos carbonilo. A partir del tripropil (3-cetobutil) estaño, han sido preparadas la 2-4-dinitrofenilhidrazona, la oxima y la semicarbazona.

Los grupos dimetilaminoalquil o aril han sido cuadruplicados haciéndolos reaccionar con iodometil en metanol o etanol. La preparación de metosulfatos de ocompuestos p-dimetilaminofenilestaño presentan dificultades.

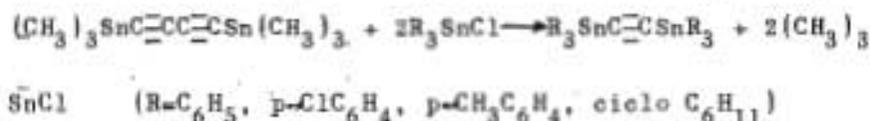
El tetra-p-estirilestaño ha sido obtenido en un 50% de rendimiento a partir del tetra (p-formilfenil)-estaño a través de una reacción de Wittig.

Una forma indirecta de llegar a un compuesto o-ha loalquilestaño es el rompimiento de un anillo, que contiene estaño, por medio de un halógeno. Un primer e-ejemplo es el rompimiento del dietil (ciclopentadienil) estaño por efecto del bromo para dar el bromodietil o (5-bromofenil) estaño.

Más recientemente Freedman obtuvo compuestos que o-contienen grupos 4-halo-1,2;3,4-tetrafenil-1,3-butadienílicos. El rompimiento con cloruro de hidrógeno conduce a la formación de un grupo hidrocarburo, a saber,

el 1,2,3,4-tetrafenil-1,3-butadienílico. Así los com
 puestos primeramente anunciados (los obtenidos por -
 Eradman) se forman por el rompimiento de halógenos o
 haluros de iodo del 1,1-dimetil-2,3,4,5-tetrafenil-
 tannol.

Se conocen pocos casos donde el enlace estaño—
 carbón es reemplazado por otros. El bis (trimetile-
 stannil) diacetileno reacciona a temperatura ambiente,
 en benceno, con cloro triaril y tricicloalquilestaños
 para dar bis (triarilestannil) o- bis (tricicloal-
 quilestannil) diacetileno y clorotrimetilestaño:



El bis (tributilestannil) diacetileno reacciona=
 de forma similar con el clorotrifenilestaño; el hexil
 y octil análogos, sin embargo, no reaccionan.

B. ROMPIMIENTO DE ENLACES ESTAÑO-CARBON.

1. POR HALOGENOS.

Las reacciones donde se rompe el enlace en los compuestos estañoorgánicos por medio de halógenos tiene interés teórico y práctico. Con ayuda, los compuestos tetraorganoestánnicos pueden convertirse en haluros de compuestos tri-, di- y monoorganoestánnicos (ocasionalmente), sirviendo estos para otras síntesis como materia prima. Es importante notar que se pierden los grupos desenlazados por los halógenos, lo cual es una desventaja con respecto a otro método general de preparación de haluros estañoorgánicos, a saber, la reacción de redistribución entre compuestos tetraorganoestánnicos y tetrahaluros de estaño (sección 3). Los haluros estañoorgánicos que contienen diferentes grupos alquil o aril, no obstante, pueden prepararse solamente por rompimiento, con halógenos, de los tetraorganoestánnicos apropiados.

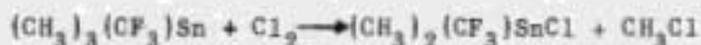
La facilidad con que se rompe el enlace estaño-carbón depende del halógeno usado y de la naturaleza del enlace en cuestión. El rompimiento con flúor no se ha practicado aún, con los otros halógenos la facilidad de rompimiento es en el orden $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. El cloro es raramente usado, probablemente por que es un gas y difícil su manejo, pero con bromo e iodo se ha efectuado el rompimiento en varias reacciones.

De los tetraalquilestánicos se separa un grupo por efecto del bromo (en tetracloruro de carbono o cloroformo, o en ausencia de solventes de -40 a -30°C). Se separan dos grupos a temperatura ambiente. Es conocido un caso en el cual se separa un tercer grupo: el dibromo dietilestaño con un equivalente de bromo (a $70-80^{\circ}\text{C}$) da cuantitativamente el tribromo etilestaño. A partir de los tetraarilestánicos se han separado dos grupos simultáneamente por la acción del bromo, aún a baja temperatura. Los triarilbromoestaños pueden prepararse con buenos rendimientos cuando se usa una solución de bromo en piridina. El tetra (pentafluorofenil) estaño no es afectado por el cloro ni el bromo en condiciones normales.

No más de un grupo alquilo es separado de los tetraalquilestánicos por acción del yodo con éter o xileno a reflujo. El trifeniliodoestaño es formado cuando se trata el tetrafenilestaño con yodo y cloroformo a reflujo.

Se conoce una amplia variedad de rompimientos selectivos en mezclas de tetraorganoestánicos. Un ejemplo de rompimiento selectivo por efecto del cloro es la preparación del dimetilcloro (trifluórometil) -

estaño a partir del trimetil (trifluorometil) estaño.



Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con una ligera diferencia de cloro en cloroformo. Algunos autores han dado un resumen de reacciones de rompimiento selectivo de mezclas de tetraorganostánicos con bromo e iodo, mencionadas en la literatura de 1955. Se demostró que los grupos son separados del estaño en la secuencia *o*-toluil, *m*-toluil y *p*-toluil, fenil; bencil, metil, etil, propil, butil, hexil y heptil. Investigaciones más recientes han confirmado que es válida esta secuencia y han demostrado los siguientes rompimientos: butil antes que neopentil, fenil antes que vinil y antes que metil, alil antes que fenil; estiril antes que fenil. Seyferth observó rompimientos simultáneos de grupos alquil secundarios (*i*-propil, *sec*-butil, ciclopentil, ciclohexil) con grupos metil y butil, pero viendo que el grupo fenil se separa (rompe) antes que aquellos grupos secundarios alquil.

Sólo muy pocos experimentos se han hecho del rompimiento selectivo de grupos fluorocarbón, por acción

de halógenos. Como se mencionó antes, el metilo es fácilmente separado por el cloro antes que el trifluorometil. El grupo perfluorovinil, sin embargo, es fácilmente separado de la mezcla de compuestos por la acción del bromo o iodo, aún antes que el fenilo.

La facilidad con que los grupos alquilo son separados del estaño por acción del bromo e iodo depende de la posición del sustituyente, con respecto al enlace estaño-carbono. El cianometil y otros grupos alquilo

β -sustituídos son separados antes que grupos alquilo no sustituidos. Si el sustituyente toma posición en γ o antes (α y β); por el contrario, los grupos no sustituidos son primeramente separados.

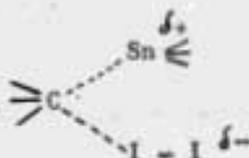
En la mayoría de los casos mencionados solo dos grupos, que reaccionan con halógenos, están presentes en los tetraalquilestánicos. Si hay presentes tres grupos diferentes, el orden de rompimiento dado no se mantiene siempre. Mientras que Pope y Peacheg, Naumov y Manuilkin informaban que el dimetiletilpropilestaño era selectivamente separado con iodo para dar el yodo metilpropiletilestaño con excelente rendimiento, Rêdd encontró el rompimiento de los grupos del dimetiletilbutilestaño, por efecto del iodo, en el orden: etil >

butil > metil. Obtuvo el iododimetilbutilestaño, iodo dimetiletilestaño, iodometiletilbutilestaño con rendimientos de 43.5, 30 y 8%, respectivamente.

Los anillos que contienen estaño son fácilmente abiertos por la acción del bromo y el iodo. El dimetil (ciclopentametil) estaño y el dietil (ciclopentametil) estaño reaccionan con bromo en ácido acético a 0°C para dar el bromodimetil (5-bromopentil) estaño y el bromodietil (5-bromopentil) estaño, respectivamente. Las reacciones de rompimiento del 1,1-dimetil-2,3,4,5-tetrafenilestannol con halógenos han sido descritas por Freedman.

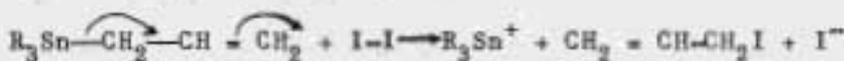
El mecanismo de reacción del rompimiento de los tetraalquilestánnicos por acción de los halógenos ha sido estudiado especialmente por Cielen y Nasielski. La reacción del tetramilestaño, tetraetilestaño, tetrapropilestaño y tetrabutilestaño con iodo en metanol es de primer orden en el iodo y en el tetraalquilestaño. La poca influencia de los iones ioduro sobre la constante de la reacción excluye un ataque nucleofílico del ioduro sobre el estaño. La importante influencia de la fuerza iónica, por otra parte, excluye un mecanismo cíclico tetracentrado. La reacción por

lo tanto es, probablemente, una sustitución electrofílica bimolecular, $S_E(2)$, y el estado de transición es tá dado por:



La reactividad decrece en el orden metil, etil, propil, butil. Esta secuencia es explicada por un incremento de la interacción estérica entre la especie que ataca y el grupo que se desprende.

La reacción del tetraarilestaño con iodo es muy rápida, más que la del tetrapropilestaño que debe involucrar otro diferente mecanismo de reacción. Gielen y Nasielski proponen un mecanismo $S_E(2')$, el cual está libre de efectos estéricos:



En el rompimiento del tetrametilestaño, tetraetil estaño y tetrapropilestaño por efecto del bromo en ácido acético, la secuencia de reactividades observada es la misma como se mencionó anteriormente. Si, no obstante, es separado un posterior grupo alquilo por cada

uno de los bromotetraalquilestánnicos correspondientes, el orden de reactividades es metil < etil > propil. - Esto es causado por el hecho de que el grupo desprendido en el último caso es más pequeño. Los efectos estéricos así rinden menor importancia y los efectos inductivos pueden ser predominantes.

--- Gielen y Nasielski encontraron una fuerte influencia de la polaridad del solvente sobre la secuencia de reactividades. Si la reacción de los tetraalquilestánnicos con bromo o iodo no se lleva a cabo como se describió anteriormente en un solvente polar, pero sí en uno no polar, el orden de reactividad cambia de metil > etil > propil > isopropil a metil < etil > propil < isopropil. Se puede dar una explicación diciendo que en un solvente no polar un mecanismo cíclico (presumiblemente tetracentrado) es favorecido. El ataque de la parte nucleofílica del reactivo sobre el átomo del metal impide la rotación del grupo R_3Sn alrededor del enlace estaño-carbón, así tendrían menos importancia la cantidad de grupos R. Los efectos estéricos pueden entonces de nuevo rendirse a los efectos inductivos.

Quedará aclarado que es muy difícil predecir, con

La yuda de los resultados obtenidos con los tetraalquilestánnicos simétricos, el orden de rompimiento de los grupos a partir de mezclas de tetraalquilestánnicos. Muchos factores hay involucrados. Algunas de las aparentes anomalías encontradas en la literatura pueden aún explicarse asumiendo la intervención de un efecto fotoquímico. Cielen y Nasielski han observado una influencia considerable de la luz sobre las reacciones de rompimiento con bromo o yodo en ácido acético y clorobenceno.

El rompimiento del grupo aril de los triarilquilestano puede tratarse como una sustitución electrofílica aromática. Buchman y otros han estudiado la reacción de los trimetilarilestano con yodo en presencia de metanol y exceso de yodo. Esto reduce la influencia de variaciones en la concentración del yodo durante la reacción y disminuye, dicha concentración, de yodo libre por formación de un complejo. Se encontrará que la reacción es de primer orden en el yodo y el compuesto estanoorgánico. La influencia de sustituyentes en el grupo fenílico puede ser descrita adecuadamente con constantes σ^+ para sustitución aromática. En el caso de los grupos naftil y fenantril puede haber irregularidades aunadas a los efectos es-

téricos de átomos de hidrógeno periféricos (terminales). El reemplazo de grupos metilo por grupos butilo o isopropilo conduce a una progresiva baja en la velocidad de reacción, lo cual demuestra que el peso del grupo desprendido es de importancia. Por otro lado, mientras que el trimetil-1-naftilestano y el trimetil-2-naftilestano reaccionan casi de la misma manera, el triisopropil-1-naftilestano reacciona dés veces más rápido que el triisopropil-2-naftilestano. Esta aceleración probablemente está unida al esfuerzo estérico en la materia prima (el triisopropil-1-naftilestano) la cual contiene un átomo de hidrógeno terminal.

Bott, entre otros, uso diferentes solventes para la reacción entre los trialquilarilestano y el iodo, a saber, tetracloruro de carbono. La reacción en el tetracloruro de carbono no es influenciada por la luz. Es de primer orden en el compuesto estanoorgánico pero de segundo en el iodo. La influencia de sustituyentes en el grupo fenil fué investigada principalmente en una serie de compuestos triciclohexílicos. Esta influencia está solamente aproximada de acuerdo con lo que se encontró en otras sustituciones electrónicas aromáticas. Las desviaciones observadas fue-

ron explicadas asumiendo lo ocurrido en el estado de transición de un complejo π entre el compuesto aromático y la molécula de yodo atacante. Una comparación de los trimetilarilestano, trietilarilestano, triclorohexilarilestano y trifenilarilestano mostró que la influencia de los tres grupos que permanecen unidos al átomo de estaño es de origen inductivo más que de origen estérico.

2. POR OTROS ELEMENTOS.

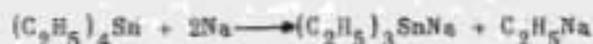
Cuando se somete el tetrafenilestano a 60 atm. de presión de hidrógeno y se calienta a 200°C en ausencia de catalizador, se produce el estaño y el benceno junto con traza de difenilo. El tetraetilestano y el tetrabutilestano dan etano y butano como principales productos de la reacción.

Pocas veces se ha encontrado que los grupos orgánicos son desprendidos del estaño por la acción de metales alcalinos. La reacción del tetravinilestano con un exceso de litio procede a temperatura ambiente en éter y bajo la acción catalítica de la benzofenona:



- Este método de preparación (una reacción correspondiente es conocida como iniciadora para el tetravilnilplomo) ha sido posible realizarlo por primera vez cuando se separó el vinillitio puro. El tetracispropenilestano y el tetratranspropenilestano son también rotos por el litio pero la isomerización de los grupos propenilo ocurre simultáneamente. El cispropeniltrimetilestano y el transpropeniltrimetilestano no son desunidos por el litio en éter, pero sí dan isómeros. En tetrahidrofurano, sin embargo, ocurre una completa destrucción con la formación del propenil-litio y también el metil-litio.

- Por la acción del sodio en amoníaco líquido es separado un grupo etil del tetraetilestano. La amida sódica precipita y el etano es liberado; la reacción probablemente procede de acuerdo a las ecuaciones siguientes:



El grupo III de los elementos de la Tabla Periódica: Boro, aluminio, galio, indio, talio reaccionan con el tetrafenilestano a 370°C o más para dar el

bifenil y aleaciones de estaño. Los compuestos trifenílicos de este grupo que supuestamente son formados como intermediarios no son estables a la temperatura de reacción requerida. El rendimiento del bifenilo decrece como consecuencia de esto.

- De los elementos del grupo V, el fósforo reacciona con el tetrafenilestaño a temperaturas de 240°C o mayores. Se forman los compuestos fosfinoestánnicos cuya composición varía dependiendo de la proporción de los reactivos y la temperatura. Algunos de estos compuestos han sido separados y su estructura se ha confirmado por síntesis independientes. La presencia de otros puede solamente ser deducida de un examen de los productos de oxidación. Arriba de 300°C solamente son formados el trifenilfosfinoestaño y una aleación estaño-fósforo.

- Para la reacción del tetrafenilestaño con los elementos del grupo V aparte del fósforo, se requieren altas temperaturas. El arsénico y el antimonio dan la trifenilaraina y la trifenilestibina con rendimientos de 40 y 15% respectivamente, junto con aleaciones de estaño. Con bismuto la temperatura requerida (375°C) está arriba de la temperatura de descompo-

sición de la trifenilbismutina, así pues, solamente --
son separados el bifenil y la aleación de estaño-bis-
muto.

La reacción del tetrafenilestaño con azufre fué--
estudiada por Bost y Borgstrom en 1929. Estos auto--
res sin embargo, sólo mencionaban los compuestos de --
azufre formados--sulfuro de difenilo, disulfuro de di-
fenilo y tiantreno. No comentan el paradero del esta-
ño. Recientemente se han llevado a cabo muchos traba-
jos sobre la reacción de compuestos estañoorgánicos --
con los elementos del grupo VI (excepto el oxígeno) a
cargo de Schmidt y Schumann. Ellos retardan la reac-
ción del tetrafenilestaño con azufre por medio de una
degradación nucleofílica de las cadenas de azufre con
aniones fenilo. A 200°C la reacción con dos equiva-
lentes de azufre produce el sulfuro de difenilo y el-
sulfuro de difenilestaño trimérico, junto con otros --
productos. La formación intermedia del trifenilesta-
nofenilmercapto y del difenilestaño-bi-(fenilmercapto)
fué asumida por los autores. Para checar esto, ambos
compuestos fueron sintetizados de manera independien-
te. El primero se calentó con azufre y el segundo --
por sí solo, en ambos casos se efectuó la formación --
de sulfuro de difenilestaño. El tetrabutilestaño --

reacciona similarmente con dos equivalentes de azufre. Las reacciones del tetrafenilestaño con tres y nueve equivalentes de azufre conduce a productos poliméricos.

Los clorobutilestaño y clorofenilestaño reaccionan también con azufre a temperaturas entre 190 y 240°C. El clorotributilestaño produce los sulfuros organocloroestánnicos, a saber, algo de dibutilcloroestañobutilmercapto pero principalmente, por degradación térmica del último, el sulfuro bis (dibutilcloroestaño). Los clorobutilestaño con menos grupos alquile dan sulfuro de hidrógeno, sulfuro de estaño y productos de "cracking". A partir del clorotrifenilestaño con azufre se forma una mezcla de sulfuros fenilcloroestánnicos de alto y bajo peso molecular. El diclorodifenilestaño reacciona para dar benceno, triclorofenilestaño sulfuro de estaño y tiantreno. El triclorofenilestaño no reacciona con azufre a temperaturas arriba de 240°C.

Se conoce un ejemplo donde se efectúa un fácil rompimiento del grupo alquil β -sustituible del estaño, por acción del azufre. La trietilestannilacetona agitada con una suspensión de azufre en benceno, se convierte en sulfuro bis (trietilestaño) con un 51%

de rendimiento.

El tetrafenilestaño reacciona con dos equivalentes de selenio a 190-210°C para dar principalmente el seleniuro trifenilestaño-fenilo. Este compuesto difiere de su análogo de azufre en el que no reacciona ya bajo condiciones experimentales empleadas. A 240°C con tres equivalentes de selenio, el tetrafenilestaño es convertido en estaño metálico, seleniuro de difenilo y diseleniuro de difenilo. A altas temperaturas ($> 270^{\circ}\text{C}$) se forman el seleniuro de difenilo, seleniuro de hidrógeno y algo de selenantreno. El tetrabutilestaño, cuando se calienta con dos equivalentes de selenio a 190-210°C da el dibutilselenio, dibutildiselenio y dibutilestañoseleniuro-trimérico.

La reacción del tetrafenilestaño con telurio a 240°C produce el difenilteluro, el cual se obtiene junto con estaño metálico. A 310°C el difenilo, benceno y algo de telurantreno son formados.

Una lista de las reacciones de los compuestos organometálicos con fósforo, azufre, selenio y telurio ha sido dada por Schumann y Schmidt.

3. POR HALUROS.

Anderson ha estudiado las reacciones, a reflujo, del tetraetilestano con bromuro de cobre (II); cloruro y bromuro de plata (I); potasio cloroaurato; cloruro, ioduro y bromuro de mercurio (II); ioduro, cloruro y bromuro de estaño (II); cloruro de titanio (IV); oxitricloruro de vanadio (V); cloruro de tantalio (V); cloruro e ioduro de paladio (II). En todos los casos se forma el haluro de trietilestano (con rendimientos de 40-80%, a reflujo entre 0.1 y 23 horas). La excepción es el cloruro de plata (I), el uso del cual conduce a la formación de diclorodietilestano principalmente.

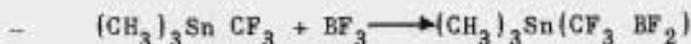
Con etanol, a reflujo, el tetrametilestano, tetraetilestano y tetraoctilestano reaccionan con una mol de cloruro de mercurio (II) para dar, en cada caso, una mezcla de clorotrialquilestano y diclorodialquilestano, junto con cloroalquilmercurio. El tetrametilestano y dos moles de cloruro de mercurio (II) dan principalmente el diclorodimetilestano. Una pequeña mezcla de tetraorganoestaños ha sido también tratada con cloruro de mercurio (II). El trimetiletilestano se convierte en cloro dimetiletilestano por la

acción de una mol del agente, con metanol a reflujo.— El dimetildietilestaño con dos moles de cloruro de mercurio (II), bajo las mismas condiciones produce el diclorodietilestaño. La reacción del etiltrifenilestaño con un exceso de cloruro de mercurio (II) en etanol caliente da el clorofenilmercurio con rendimiento cuantitativo. La reacción del ciclopropilfenilestaño con haluros de mercurio (II) en éter, fué usada por Seyferth y Cohen para preparar los trihaluros de ciclopropilestaño.

El trifloruro de boro a 100°C desprende un grupo metil del tetrametilestaño. El fluoruro de trimetilestaño resultante forma un complejo con una molécula de trifloruro de boro:



Se observa una reacción diferente con el trimetil (trifluorometil) estaño. Con trifloruro de boro en tetracloruro de carbono esto da:



La diferencia causada por el hecho de que el CH_3BF_2

es un ácido de Lewis más débil que el BF_3 , mientras que el CF_3BF_2 es más fuerte. El trifloruro de boro desprende un grupo fenilo del tetrafenilestano y un grupo pentafluorofenil del trimetil (pentafluorometil) estano, pero no reacciona con el tetra (pentafluorofenil) estano.

La reacción de los tetraorganoestánicos con tricloruro de boro y tribromuro de boro ofrece un método para la preparación de haluros organo bóricos. Es conveniente, en especial, para la preparación de dihaluros de vinilboro. No más de dos grupos son separados de los tetraalquilestánicos. El número de grupos separados del tetrafenilestano depende de las condiciones de la reacción. Arriba de cuatro grupos pueden separarse si la reacción se lleva a cabo a 170°C , en ausencia de solventes.

Varios grupos de trabajadores han reportado sobre el desprendimiento de grupos del estano por acción del cloruro de aluminio. En cloroformo, a temperatura ambiente, son separados dos grupos del tetraetilestano y uno o dos del tetrabutilestano, si bien, el tetrafenilestano es completamente desalilado y produce el cloruro de estano (IV). La desalilación completa -

con la consecuente formación del cloruro de estaño -- (IV) ha sido también observada con otros tetraarilentaánicos en hexano, disulfuro de carbono, o cloroformo. Austin y otros, sin embargo dudan ya de estos resultados que pueden ser interpretados como reacciones de rompimiento por efecto del tricloruro de aluminio. Estos autores estudiaron la reacción del trifenilclorosilano con tricloruro de aluminio y encontraron que no sucede nada ya que el agua es rigurosamente excluida. En presencia de ésta, el tetracloruro de silicio es formado en una cantidad que es directamente proporcional a la cantidad de agua e independiente de la cantidad de cloruro de aluminio usado. Los autores aseaman que el verdadero agente "rompedor" en este caso es el ácido fuerte HAlCl_4 formado por el cloruro de aluminio y el cloruro de hidrógeno en una reacción de hidrólisis. Esta explicación no es ciertamente aplicable a los resultados de van Egmond y otros, quienes encontraron que el tetraisobutilestaño es alquilado en diferentes grados por diferentes cantidades de cloruro de aluminio. La reacción se lleva a cabo en cloruro de metileno seco, la mezcla reacciona descomponiéndose cuando se vierte en hielo. Austin, entre otros, apuntó apropiadamente que ningún compuesto organo aluminico ha sido separado de las reacciones

de rompimiento (reportadas con cloruro de aluminio).-- En el caso del estaño no sorprende, sin embargo que - los compuestos de aluminio involucrados formen complejos que tienen una alta estabilidad térmica y puedan sólo ser descompuestos por el agua.

- Un complejo estable se forma también cuando se - trata al tetrametilestaño con cloruro de galio. A 0°C ocurre la siguiente reacción exotérmica:



- El mismo complejo ha sido sintetizado a partir del clorotrimetilestaño y diclorometilgalio.

- Un grupo del tetraetilestaño es separado y uno o más del tetrabutilestaño con cloruro de talio en éter (o cloroformo) a temperatura ambiente. El compuesto de talio separado en este caso es el $\text{Tl}_3(\text{TlCl}_6)$

Los tetraalquilestánnicos de bajo peso molecular reaccionan con el tetracloruro de carbono, cloroformo y haluros de alquilo, bajo la influencia catalítica - de la radiación ultravioleta. La reacción con alquil haluros es también catalizada por haluros de aluminio

y peróxido de benzoilo. Los productos de la reacción son haluros trialquilestánnicos, dihaluros dialquilestánnicos, e hidrocarburos que en el caso de una reacción con tetracloruro de carbono o cloroformo, pueden ser halogenados.

Un rompimiento intramolecular de un enlace estaño-carbón por acción de un haloalquilo se observa en el bromodimetil (4-bromo-1,2,3,4-tetrafenil-1,3-butadienil) estaño. A 150°C el dibromodimetilestaño ($(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$) se forma junto con un biradical que dimeriza en un hidrocarburo, el cual a primera vista se cree que es el octafenil cubano. Este, se demostró después, era el fenilciclooctatetraeno.

Los grupos alquil β -sustituibles, por ejemplo el grupo acetil es fácilmente desprendido del estaño por la acción del cloruro de acetilo formándose los cloruros estañoorgánicos. El fluoruro de silicio (IV) a 140°C desprende un grupo del tetrafenilestaño con la formación del fluorotriphenilestaño.

Los grupos de intercambio entre el estaño y el silicio también ocurre cuando el tetraetilestaño se calienta a 190°C con feniltriclorosilano. El clorotrietilestaño y el diclorodietilestaño se forman en canti

dades equivalentes.

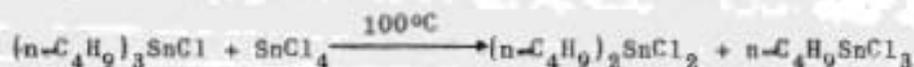
Un grupo butilo se cambia por cloro cuando el tetrabutilestaño y el cloruro de germanio (IV) se calien tan a 200°. Esta reacción que ocurre en ausencia de catalizador puede usarse en la preparación del butil-triclorogermanio. El tetrametilestaño y el tetraetilestaña reaccionan ya a temperatura ambiente con el éster dietílico del triclorogermanio para dar el metildiclorogermanio y el etildiclorogermanio, respectivamente.

Las reacciones de redistribución entre los tetraalquilestánnicos, tetraarilestánnicos y haluros de estaño (IV), primeramente descritos por Kocheskov, son de gran interés en preparaciones que se llevan a cabo frecuentemente con marcada facilidad; por ejemplo, cuando el tetrabutilestaño y el cloruro de estaño (IV) son mezclados a temperatura ambiente, un grupo butiles rápida y cuantitativamente intercambiado por el cloro:



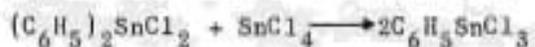
La velocidad de reacción con el cloruro de estaño

(IV) decrece cuando el número de grupos alquilo decrece en el estaño. El clorotributilestaño reacciona a 100°C:



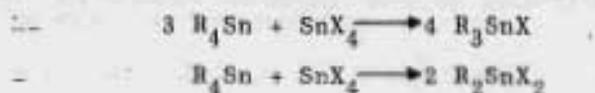
El diclorodibutilestaño no reacciona. El tetraalquilestaño y el clorotrietilestaño reaccionan aún a - 0°C con el cloruro de estaño (IV). La reacción del - diclorodietilestaño con cloruro de estaño (IV) es lenta. Puede, sin embargo, ser catalizada por medio del oxiclорuro de fósforo si se usa como solvente en combinación con óxido de fósforo (V).

Con compuestos vinilestánnicos y arilestánnicos, todos los tipos de reacción antes mencionados proceden fácilmente. El difenil dicloroestaño y el cloruro de estaño (IV), por ejemplo, reaccionan cuantitativamente a 220°C para producir el triclorofenilestaño:



También son conocidas las reacciones de redistribución entre los tetraalquilestaños o tetraarilestaños y haluros de alquilestánnicos o arilestánnicos y entre

los mismos haluros estañoorgánicos. Así, es posible la preparación de mono y dihaluros con buenos rendimientos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Han sido publicados los detalles de algunas preparaciones para cuando R=metil, etil, propil, butil, hexil, octil, 2-etilhexil, 3,5,5-trimetilhexil, ciclopropil, vinil, fenil, o-toluil, m-toluil y p-toluil.

Se conoce un ejemplo de una reacción de redistribución entre el cloruro de estaño (IV) y una mezcla de compuestos tetraorganoestánnicos, a saber, el metiltrifenilestaño:



La mezcla de reactivos puede ser fácilmente separada por destilación fraccionada. Esta reacción provee un excelente método de preparación del triclorometilestaño.

Es escasa la información que se tiene del rompi-

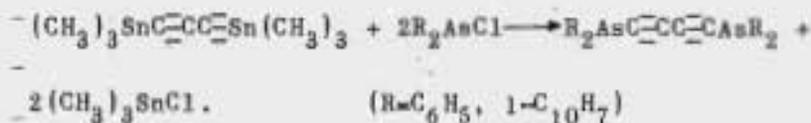
miento de enlaces estaño-carbón por acción de haluros de los grupos V y VI. La bromosuccinamida a reflujo en tetracloruro de carbono, desprende arriba de dos grupos fenilo a partir del tetrafenilestaño. Como puede esperarse, se forma el bromobenceno pero los únicos productos estañoorgánicos de la reacción que pueden separarse son los óxidos fenilestánnicos. Esto es probablemente a causa de la inestabilidad hidrolítica de las succinamidas fenilestánnicas formadas.

El cloruro de fósforo (III) a temperatura de reflujo no reacciona con el tetraetilestaño. El bromuro correspondiente desprende un grupo del tetraetilestaño, produciendo la etildibromofosfina y trietilbromoestaño. El ioduro reacciona de acuerdo a:



El fluoruro de fósforo (V) a 135° reacciona con el tetrafenilestaño para dar el tetrafluorfenilfosforo y el trifenilestaño hexafluorofosfato. El fluoruro de arsénio (V) bajo condiciones similares se reduce a fluoruro de arsénio (III). Un ejemplo del rompimiento del enlace estaño-carbón por acción de un compuesto arsenioorgánico, es la reacción entre el bis (trime-

-tilestannil) diacetileno y una diarilcloroarsina (ver capítulo I.A. Sección 9.j.):

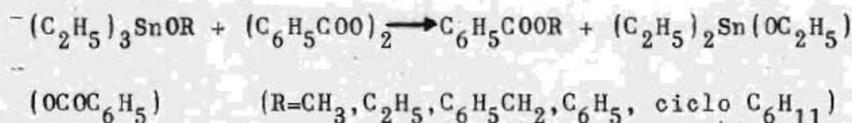


El florero de azufre (IV) a 130-140°C desprende un grupo del tetrafenilestaño y del tetra (pentafluorofenil) estaño con la formación de los fluoruros triorganoestánicos correspondientes.

-4. POR OXIDOS.

El peróxido de benzoilo desprende grupos alquilo del estaño con la formación de benzoatos y radicales alquilo. La posterior combinación da una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados. Del tetrapropilestaño y el tetraisopropilestaño, a 80-97°C se obtienen los benzoatos de trialquilestaño y los dibenzoatos de dialquilestaño, lo que muestra que más de un grupo alquilo puede ser separado del estaño. Esto se confirma por las reacciones de compuestos del tipo R_3SnX con peróxido de benzoilo. A partir del tricloroetilestaño y el bromotrietilestaño, con el despren-

dimiento de un grupo etilo, son formados los compuestos de la fórmula $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) con la descomposición en las mezclas de $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ y Et_2SnX_2 . Los alcóxidos de trietilestaño reaccionan exotérmicamente con el peróxido de benzoilo en benceno para dar los alquílbenzoatos y el dietilestañoetoxibenzoato:



Un método para preparar el dinitratodimetilestaño es ofrecido por la reacción del tetrametilestaño con tetraóxido de dinitrogeno en acetato de etilo a -78°C .

La oxidación de los tetraalquilestánnicos con óxido de cloronio (VI) en ácido acético a 20°C ha sido investigada por Deblandre cuantitativa y cualitativamente. A partir del tetrabutilestaño es separado un primer grupo y éste se oxida a butiraldehído y ácido butírico antes de que sea separado un segundo o cuarto grupo. Un tercer grupo es separado más rápida

mente que un segundo o cuarto grupo. Los productos finales de la oxidación, si se usa un gran exceso de óxido de cloronio (VI), son el óxido de estaño (IV) y el ácido butírico. El orden de reactividades de varios tetraalquilestánnicos examinados es $\text{CH}_3 \ll \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > n\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{-C}_3\text{H}_7$ lo que demuestra el predominio de efectos inductivos (ver sección 1) y sugiere un mecanismo cíclico pentacoordinado:



5. POR ACIDOS Y BASES; SOLVOLISIS.

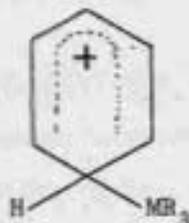
La estabilidad de tetraalquilestánnicos y tetraalquilestánnicos simétricos a lo largo de diluciones ácidas acuosas es probablemente a causa de su baja solubilidad en agua. En solución orgánica estos compuestos reaccionan más o menos rápidamente con ácidos dependiendo de la naturaleza del compuesto, la fuerza del ácido y las condiciones de la reacción. También se conocen ejemplos en los que los tetraorganoestánnicos reaccionan con ácidos en ausencia de solventes.

Un ejemplo de fácil rompimiento de compuestos simétricos es la reacción de cadenas largas de tetraalquilestánnicos (C_{12} - C_{18}) con cloruro de hidrógeno seco, en éter y temperatura ambiente. Hay un caso en el que se forman los clorotrialkilestánnicos con rendimiento de 62-85%. Una reacción-similar ocurre cuando una suspensión de tetrafenilestaño en cloroformo es tratada con cloruro de hidrógeno seco gaseoso.

Se han resumido algunas reacciones de rompimiento de mezclas de tetraorganoestánnicos con cloruro de hidrógeno bajo circunstancias variables. Una secuencia similar de procesos de rompimiento que se observan con halógenos se lleva a efecto a pesar de que, especialmente con ácido clorhídrico acuoso, ocurren anomalías.

La cinética del desprendimiento, de un grupo alquil, de las mezclas de compuestos alquilarílicos de los elementos del grupo IV por acción de ácidos inorgánicos ha sido estudiada por Eaborn y otros. Este desprendimiento como otros similares con halógenos, (ver sección 1) pueden tratarse como una sustitución-electrofilica aromática. En las series de compuestos trietilfenílicos, la reactividad a través del ácido -

perclórico acuoso en etanol aumenta fuertemente en el orden $\text{Si} < \text{Ge} \ll \text{Sn} \ll \text{Pb}$. En vista de que las electro negatividades de estos elementos fueron consideradas en un tiempo por diferir poco, el salto en la reactividad del germanio al estaño fué explicada asumiendo que había un cambio en el mecanismo. En el caso del silicio y el germanio el ataque de un protón en el — carbón arílico se supuso que ocurrió primero, mientras que en el caso del estaño y el plomo, la coordinación de la molécula del agua al átomo del metal se creyó — que ocurría primero. También parece ser posible un — mecanismo cíclico. Sin embargo, resultados posteriores sobre el desprendimiento de compuestos con fórmula general $p\text{--}(\text{CH}_3)_3\text{MCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) del — enlace arilestaño mostraron un incremento distinto en la reactividad y consecuentemente una liberación del — electrón por el grupo trimetilmetalico al centro de — la reacción en el orden $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$. Aumentando la li — beración del electrón por el grupo R_3M conduciría a — aumentar la estabilidad del intermediario.



Un mayor incremento en la reactividad puede resultar del decremento en la estabilización del compuesto inicial $Ar-MR_3$ a través del enlace $\pi(p \rightarrow d)$ entre el anillo aromático y el grupo MR_3 .

-- Se ha observado un efecto de isótopo positivo en las reacciones de rompimiento de compuestos $Ar-MR_3$ por acción del ácido clorhídrico en mezclas de dioxano y agua u óxido de deuterio. Esto conduce a la conclusión de que hay una transferencia de protón del medio al sustrato, en el paso para determinar la velocidad.

-- La influencia de sustituyentes, en el núcleo del benceno, sobre la reactividad de compuestos ariltricietohexilestánnicos a través de ácido perclórico acuoso en etanol, pudo ser descrita por Yukawa y la ecuación de Tsuno.

$$\log k_{rel} = \rho (\sigma + r (\sigma^+ - \sigma^-)); \quad \rho = -3.8, r = 0.4$$

El grupo alil es fácilmente desprendido del estero por la acción de ácidos inorgánicos. Probablemente aquí, de nuevo, este operando un mecanismo S^*_E (ver sección 1). La influencia de sustituyentes metilo,--

- en el grupo alil, sobre la reactividad de aliltrimestánicos y aliltrifenilestánicos, por la acción del cloruro de hidrógeno en metanol (conteniendo algo de agua), esta de acuerdo con este mecanismo.

- Mientras que, en general, un átomo de hidrógeno es rápidamente separado del estaño por acción de los ácidos; el hidrurotрифенилестánico reacciona con el bromuro de hidrógeno a -78° para dar dos moléculas de benceno. El producto de la reacción de descomposición, a temperatura ambiente, del estañoorgánico es la formación de algo más de benceno y un sólido infusible que probablemente contiene enlaces estaño-estaño.

- Como puede esperarse, los ácidos orgánicos rompen tetraalquilestánicos y tetraarilestánicos con menos facilidad que los ácidos inorgánicos. En general se requiere de reacciones a altas temperaturas y tiempos largos de reacción.

- Lesbre y Dupont midieron el volumen del gas alca no desprendido de los tetraalquilos de bajo peso molecular con varios ácidos orgánicos. Calentaron una mezcla de reactivos en anisol puro a 140°C , en presen

cia de polvo de sílica gel como catalizador. Fué encontrada una correlación directa entre la fuerza del ácido y la cantidad de gas desprendido. La fuerza de los ácidos tratados, ácido tricloroacético, desprendió a tres grupos de los tetraalquilestánicos. Con un ácido dado, la facilidad de desprendimiento decrece en el orden: tetrametilestano, tetraetilestano, tetrapropilestano, tetrabutilestano.

Sasin y Sasin usó el desprendimiento de un grupo del tetraetilestano por acción de ácidos orgánicos, como un método para la preparación de sales trietilestánicas. Las reacciones se llevan a cabo en ausencia de solventes y al punto de ebullición del tetraetil-estano (275°C). Los tiempos de reacción varían desde 0.5 a 6 horas dependiendo de la fuerza del ácido usado. Fueron obtenidos buenos rendimientos (55-60%) solamente con los ácidos halogenados, por ejemplo con el ácido trifluoroacético, cloroacético y dicloroacético. Los tiolesaromáticos dan mejores rendimientos que los tioles de alcanos. Muy pobres rendimientos se obtuvieron con fenol y p-cresol. Este trabajo fué extendido más tarde con el tetrapropilestano y el tetraisopropilestano con los mismos resultados. Los haloácidos desprenden, sin embargo, dos grupos

del tetraisopropilestano.

Los ácidos carboxílicos alifáticos a 100°C desprenden todos los grupos vinílicos del tetravinilestano con la formación de tetracarboxilatos de estaño (IV).

Solamente en el caso del ácido fórmico ha sido separado un intermediario; a temperatura ambiente, el divinilestano diformiato es formado. También los grupos vinílicos son separados cuantitativamente, por ácidos orgánicos, de mezclas de compuestos alquilvinilestánicos. La facilidad de desprendimiento aumenta con la fuerza del ácido. Suitow y otros usaron esta reacción para la preparación de un número de sales de tripropilestánicos y dimetilestánicos de ácidos carboxílicos.

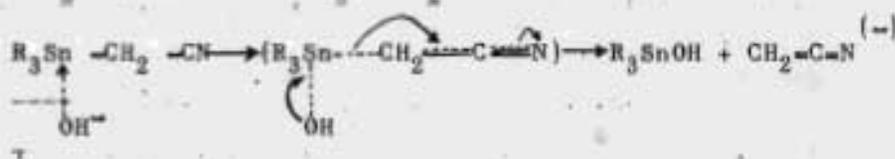
El tetrafenilestano es estable con el ácido fórmico anhidro, bajo 100°C y con ácido acético abajo de 125°C. Arriba de estas temperaturas ocurre un desprendimiento completo de los grupos fenilo, con la formación de benceno, formiato básico de estaño (IV) y acetato, respectivamente. Se observa también una separación completa de grupos cuando el hexafenildie

taño es calentado a 120°C con ácido acético glacial. Los enlaces estaño-estaño no son afectados en este caso y se forma un compuesto de fórmula $\text{Sn}_2(\text{OCOCH}_3)_6$. La inesperada estabilidad de este compuesto sugiere que algunos de los grupos acetato actúan como grupos sostenes entre los átomos de estaño.

Un caso especial de rompimiento del enlace estaño-carbono por acción de los ácidos se presenta en la reacción de compuestos difenilestánnicos con agentes quelantes. El difenilbis (8-quinolinato) de estaño (IV) reacciona a 300°C con el 8-quinolinol para dar el tetra (8-quinolato) de estaño (IV), un compuesto de estaño (IV) octacoordinado. Similarmente, el diclorodifenilestaño a temperaturas entre 170 y 200°C reacciona con agentes bidentados, quelantes monopróticos ($\text{H}-\text{Ch}$), y ligandos dipróticos cuatridentados ($\text{H}_2\text{Ch}'$) para dar compuestos de tipo $\text{SnCl}_2(\text{Ch})_2$ y $\text{SnCl}_2(\text{Ch}')_2$, respectivamente (Ch es el agente quelante).

Comparado con el rompimiento por ácidos, se conoce relativamente poco acerca del rompimiento de enlaces estaño-carbono por acción de las bases. El enlace alquil-estaño es muy estable con álcalis. Sin embargo, si el grupo alquil soporta sustituyentes, puede ser

ocurrir un fácil rompimiento. El álcali acuoso desprende cuantitativamente los grupos perfluoroetilicos del dibutilbis (perfluoroetil) estaño. En otros grupos alquilo sustituibles, la posición del sustituyente es de gran importancia. Un grupo cianometílico es fácilmente desprendido del estaño por acción de álcalis a diferencia del grupo 2-cianometílico. De nuevo, un grupo etoxicarbonilmetílico es desprendido donde un grupo 2-etoxicarbonilmetílico no lo es. Noltes explica esta diferencia señalando que son posibles los desplazamientos del electrón sobre la reacción de compuestos β -sustituibles con ion hidroxilo, por ejemplo:



Una explicación similar se basa en el fácil desprendimiento de un alil del trifenilalilestaño por efecto del hidróxido de sodio etanólico 0.05N. Un ejemplo de fácil rompimiento del compuesto β -sustituible en el cual solo el efecto inductivo juega un papel, es la formación del hidroxitrifenilestaño, con 60% de rendimiento; cuando el trifenil (2-acetoxietil)

estaño se pone a reflujo con una solución de hidróxido de sodio etanólico 0.08N.

Los enlaces aril-estaño son probablemente estables a la acción de álcalis pero con el bencilo son fácilmente separados del estaño. Bott, entre otros, estudió la influencia de halógenos y sustituyentes metálicos en el grupo bencilo sobre el grado de rompimiento del trimetilbencilestaño por acción del hidróxido de sodio metanólico acuoso. Los mismos autores encontraron que, en las series del grupo (IV) de los trimetil (3-clorobencil) de los compuestos metálicos (M^{IV}), la relativa facilidad de rompimiento por la acción de álcalis es (M^{IV}) Si = 1, Ge $\sim 10^{-3}$, Sn = 17. Atribuían el decrecimiento de la reactividad (del Si al Ge) al incremento del blindaje o protección nuclear, a la alta reactividad del compuesto de estaño, a la baja fuerza y gran polarizabilidad del enlace estaño-carbón, como se comparó con el enlace silicio-carbón.

Es raro el rompimiento de enlaces estaño-carbón por acción del agua y por solventes como el metanol. El enlace acetileno-estaño es sensible a estos agentes, pero mucho depende de otros sustituyentes en el

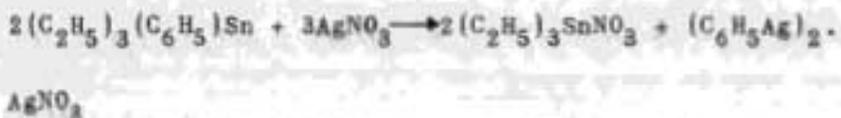
átomo de estaño. Así, donde el bis(trietilestannil)-acetileno es ligeramente atacado por la humedad del aire y agua, se descompone completamente después de 12 horas en solución metanólica; el bis(trifenilestannil) acetileno es estable en agua, aún en solución orgánica. El tributilestannil (fenil) acetileno es sensible a la humedad pero el bis(trifenilestannil) diacetileno no lo es.

— Cuando se expone ligeramente al aire húmedo, el 9-trietilestannilfluoreno forma el fluoreno e hidroxitrietilestaño. En metanol anhidro a 25°C se descompone rápidamente. La adición de agua a la solución metanólica acelera la descomposición.

En pocos derivados de la piridina, la sensibilidad del enlace estaño-carbono con agua depende de la posición del sustituyente estañoorgánico en el núcleo de la piridina. La 2-trietilestannilmetilpiridina es muy sensible al agua; cuando se expone al aire húmedo, se descompone rápidamente formando el hidroxitrietilestaño. La 2-butil-4-trietilestannilmetilpiridina por el contrario es perfectamente estable. Un fácil rompimiento por metanol, etanol y agua se observa también en la 2-trimetilestannilpiridina.

6. POR SALES METÁLICAS APARTE DE LOS HALUROS.

Mientras que el tetraetilestano y el tetrafenilestano no son atacados por el nitrato de plata, un grupo fenilo es separado por este agente de la mezcla de compuestos etilfenilestánicos. Los productos de la reacción final en cada caso son el nitratotriorganoestánico, bifenilo y plata. Bajo condiciones de reacción suaves (en etanol absoluto y a baja temperatura), sin embargo, se forma un precipitado con brillo amarillo del nitrato de plata-fenilplata, por ejemplo:



Se ha hecho un estudio cuantitativo de estas reacciones en que se encontró que la velocidad de la reacción decrece en el orden: trietilfenilestano, dietildifenilestano, etiltrifenilestano. Un resultado similar fué obtenido con los compuestos propilfenilestánicos correspondientes. La secuencia de reactividades observada está de acuerdo con el ataque electrofílico del ión plata sobre el átomo de carbón del fenilo.

lo adyacente al estaño.

El nitrato de mercurio (I) separa uno, y cuando se usa en exceso, dos grupos del tetrametilestaño y del tetraetilestaño. Este último reacciona a reflujo (con la temperatura adecuada) con el trifluoroacetato de plata, acetato de estaño (II), o trifluoroacetato de estaño (II), para dar el acetato de trietilestaño o el trifluoroacetato correspondiente.

7. POR COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS.

Gilman y otros, cuando trataron de introducir un átomo de litio en el grupo fenílico unido al plomo por metalación nuclear, por ejemplo:



o por intercambio halógeno-metal, por ejemplo:



Observaron, en su lugar, una enterconversión metal-metal:



Este tipo de reacción que ha sido llamado como una reacción de transmetalación, ha estado sujeto a intensa investigación en los años anteriores. Gilman y otros encontraron que el tetrafenilestaño puede convertirse, con buen rendimiento, en tetrabutilestaño por reflujo de éste en una mezcla de benceno y éter, con exceso de butil-litio. El tetra (p-clorofenil) estaño reacciona a temperatura ambiente con varios compuestos litioorgánicos para producir, después de la carbonación, el ácido p-clorobenzóico con rendimiento de 25-50%. El tetrafenilestaño no reacciona con el bencil-litio, pero sí el trifenilbencilestaño reacciona con el fenil-litio para dar el tetrafenilestaño y bencil-litio.

La reacción de transmetalación ha sido estudiada especialmente por Seyferth y colaboradores, quienes han usado ésta como una forma elegante para la preparación de agentes litioorgánicos que no pueden, o pueden ser preparados con dificultad por otros métodos. En 1959 anunciaron la preparación del vinil-litio, hasta entonces inaccesible, por la reacción:



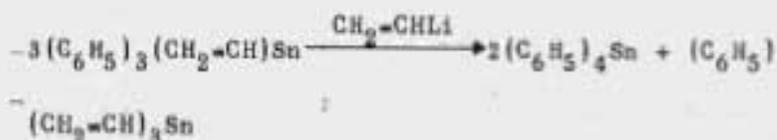
En esta reacción, que es preferiblemente llevada a cabo en éter, precipita el tetrafenilestano. Esto no es, sin embargo, un factor principal que gobierna el curso de la reacción por que el tributilvinilestano y el fenil-litio dan buen rendimiento del vinil-litio sin ninguna formación de precipitado (el tributilfenilestano es soluble). Seyferth y otros también estudiaron la preparación, por medio de la reacción de transmetalación, del alil-litio, metalil-litio, perfluorovinil-litio, ciclopropil-litio, propenil-litio, e isopropenil-litio, β -estiril-litio, y bencil-litio. El 3-butenil-litio y el 4-pentenil-litio no pueden ser separados por este método.

El mecanismo de la reacción de transmetalación no se ha entendido aún. En general, en reacciones de transmetalación hay incluido un equilibrio y la fuerza de control parece ser la electronegatividad relativa de los sustituyentes. Los radicales orgánicos más electronegativos migran a los metales más electropositivos. Este equilibrio está involucrado en las reacciones de transmetalación discutidas aquí y que han sido repetidamente demostradas por Seyferth y otros.

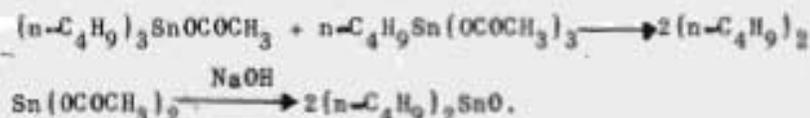
La insolubilidad de uno de los productos (por ejemplo, el tetrafenilestano en éter) puede ayudar a completar la reacción, pero en muchos casos no es significativa. Un asombroso ejemplo ha sido encontrado por Seyferth y Vaughan, quienes observaron que el tetrafenilestano disuelve completamente en una solución de éter del isopropenil-litio (contrario a la reacción de transmetalación). La diferencia en el comportamiento del grupo isopropenil comparado con el grupo vinílico es explicado por el efecto inductivo del grupo α-metílico. La espectroscopía Nmr ha sido usada para mostrar que los grupos cis y trans propenil retienen sus configuraciones geométricas en la reacción de transmetalación.

Ha sido observada una interesante descomposición de una mezcla de compuestos estanoorgánicos bajo la influencia de un compuesto litioorgánico. Cuando se vierte el trifenilvinilestano en éter con 1 ó 0.5 moles de vinil-litio da el tetrafenilestano con un rendimiento del 60%. Probablemente se forma una pequeña cantidad de fenil-litio por una reacción de transmetalación. Este reacciona con el trifenilvinilestano para dar el tetrafenilestano insoluble, con la regeneración del vinil-litio, etc. El rendimiento obtenido -

sugiere una reacción de acuerdo a la ecuación:



Puede mencionarse aquí una reacción de redistribución entre los compuestos estañoorgánicos, aparte de los haluros (ver sección 3). En una patente japonesa la preparación de dibutiloxoestaño se afirma que es llevado a cabo por calentamiento de una mezcla del acetato tributilestaño y triacetatobutilestaño a 180-185°C por espacio de 10 horas e hidrolizando después la mezcla reaccionante:



Un ejemplo del rompimiento estaño-carbón por acción de un metal-carbonilo es la reacción del dimetildifenilestaño, dietildifenilestaño y dibutildifenilestaño, y del dibutildivinilestaño con el pentacarbonilo de hierro. Con reflujo de etil ciclohexano en todos los casos se forma el tetracarbonilo de dialquilestaño-hierro dimérico.

8. POR CALENTAMIENTO Y RADIACION.

Los compuestos estañoorgánicos generalmente tienen una estabilidad térmica alta; por ejemplo, la mayoría de ellos puede calentarse a temperaturas arriba de 200°C sin descomponerse. Ha sido estudiada cuantitativamente la descomposición térmica del tetrametil-estaño gaseoso entre 440 y 493°C. Se obtiene una presión de tres veces la original. Esto, junto con el hecho de que los productos de la descomposición final son el estaño, carbono y metano, sugiere una reacción completa como la ecuación:



Se ha discutido el mecanismo de esta descomposición. Si las cadenas de alquilo son largas, la estabilidad térmica de los tetraalquilestánnicos decrece. - El tetraoctilestaño, sin embargo, puede ser destilado sin descomponerse (punto de ebullición 238°C/0.6 mm). - Los tetraarilos son, del mismo modo, muy estables al calor: Krause y otros mencionan las temperaturas de descomposición de estos compuestos de 275-350°C.

Se conoce un ejemplo respecto a la facilidad de-

desprendimiento de un grupo funcional sustituible del compuesto tetraorganoestánnico por la acción del calor. Cuando el triétil (2-acetoxietil) estaño se calienta en vacío a 90°C, el etileno se libera y el material líquido original solidifica con la formación del acetato de trietilestaño:



El trifenil (2-acetoxietil) estaño se descompone de manera similar a 180°C.

Los compuestos triorganoestánnicos son menos estables, térmicamente, que los compuestos tetraorganoestánnicos. Los haluros triorganoestánnicos sobre un calentamiento de 200°C se descompone en cierto grado:



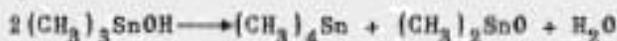
El clorotributilestaño puede descomponerse de acuerdo a:



Si se calienta por largo tiempo a 230°. Reichle

ha reportado algo sobre la estabilidad térmica del grupo trifenil-metalazuros (M^{IV}). El asiurotrifenilestaño se descompone a 300°C con la formación de nitrógeno y tetrafenilestaño.

Algunos óxidos triorganoestánnicos e hidróxidos triorganoestánnicos son particularmente susceptibles a descomponerse. El hidróxitrimetilestaño pierde agua y se descompone (en vacío a 100°C) de acuerdo:



Ocorre una descomposición similar cuando el óxido trifenilestaño o el hidroxitrifenilestaño se calientan en vacío a $135-140^{\circ}\text{C}$. Considine, entre otros encontró que el hidroxidibutilvinilestaño se descompone aún a temperatura ambiente con la formación del dibutildivinilestaño, dibutiloroestaño y agua.

Los compuestos diorganoestánnicos son algo más estables, al calor, que los triorganoestánnicos. La descomposición térmica del diclorodimetilestaño a $554-688^{\circ}\text{C}$ ha sido estudiada cuantitativamente. Los productos de la descomposición son el hidrógeno, metano, etano y eteno. Baum y Considine compararon la

descomposición térmica de una serie de 15 óxidos poli-
diorganoestánnicos con análisis visual, termogravimé-
trico y térmico diferencial. Los óxidos de dimetile-
staño y difenilestaño son los más estables; se descom-
ponen arriba de 350°C, mientras que los otros óxidos-
generalmente se descomponen abajo de 250°C. Existen
diferencias relativamente marcadas en la estabilidad-
entre compuestos normales y ramificados, saturados y
no saturados. Los compuestos últimamente examinados-
respecto a su estabilidad térmica son el óxido dialli-
estaño y el óxido dibencilestaño, los cuales se des-
componen a temperaturas abajo de 200°C.

Muy poco ha sido publicado acerca de la estabili-
dad del enlace estaño-carbón por acción de la radia-
ción. Los compuestos estañoorgánicos generalmente no
absorven la luz visible. Los tetraalquilestánnicos
empiezan a absorber la luz abajo de los 300 nm. Gra-
dualmente la absorción aumenta conforme decrece la
longitud de onda. Riccoboni usó el límite de su ab-
sorción continua para calcular la energía de disocia-
ción del primer enlace estaño-carbón del tetraetile-
staño. Resultados no publicados por los autores actua-
les muestran que los tetraalquilestánnicos de bajo pe-
so molecular, cuando son irradiados en una solución -

de ciclohexano por una inmersión en una fuente de rayos ultravioleta, se descomponen de una manera complicada en pocos días. Se forman los compuestos tri y dialquilestánicos en la solución y se forma también un precipitado. La composición del precipitado sugiere que ha ocurrido un rompimiento adicional de grupos alquilo, junto con alguna oxidación. Si en lugar de la solución se hace contacto con la atmósfera, el aire se libera (es expulsado) por el paso del nitrógeno a través de la solución, así la descomposición de los grupos alquilo se retarda. Cuando se usa un filtro, el cual se corta de toda radiación abajo de 300 nm, no se observa ninguna descomposición.

La fotodescomposición de compuestos estañoorgánicos puede hacerse, como fue demostrado por Aldrige y Gremer quienes observaron una conversión del complejo ditizona trialquilestánica en complejo dialquilestano-ditizona, por acción de la luz visible.

9. ROMPIMIENTO BIOLÓGICO.

Cuando los conejos y ratas son inyectados con tetraetilestano se desarrollan síntomas tóxicos, después de un período latente, que se parecen a los observados

después de inyectarles compuesto trietilestánnico. - Parece probable, por lo tanto, que se lleva a cabo -- una conversión biológica. Por medio de una reacción-colorimétrica con ditizona, Cremer pudo demostrar la presencia del compuesto trietilestánnico en muestras de tejidos de animales inyectados con tetraetilestaño. La cantidad observada aumenta con el tiempo, alcanza un máximo en 1-2 horas. El sitio donde principalmente se efectúa la conversión parece ser el hígado.

El organismo animal probablemente no tiene medios para convertir los compuestos trialquilestánnicos a dialquilestánnicos. Sin embargo, Bridges y otros concluyeron que del 95% de estaño sólo un 55% del carbono radiactivo es expulsado en cuatro días por la orina de las ratas, dando el diclorodietilestaño intraperitonealmente (registrado en los grupos etilo como carbono-14), por lo que se lleva a cabo la dealquilación del compuesto dialquilestánnico. Se desconoce el paradero del grupo etilo. Tampoco se encontró dióxido de carbono radiactivo en el aire expirado.

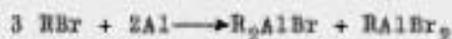
CAPITULO SEGUNDO

METODOS DE FABRICACION DE LOS COMPUESTOS
ESTANEOORGANICOS.

CAPITULO II. METODOS DE FABRICACION DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

GENERALIDADES. Los años de 1850 a 1870 se caracterizan por la intensa búsqueda de nuevos compuestos organometálicos. Después que se conoció la reacción del zinc con los haluros de alquilo, ésta se puso en práctica para la obtención de organoderivados de la mayoría de los metales conocidos. La mayor parte de estos intentos resultaron infructuosos. O el metal en cuestión resultaba ser de transición y por consiguiente no podía formar con el carbono enlaces lo suficientemente fuertes, o el compuesto organometálico formado era tan activo que a su vez se combinaba con el haluro de alquilo, o el metal en cuestión era tan poco activo que la reacción no se desarrollaba. Sin embargo, con este método fueron obtenidos organoderivados del aluminio, magnesio, mercurio y estaño; el desarrollo posterior de este método amplió el campo de su aplicación.

En general, estas reacciones van por el esquema conocido de la síntesis de compuestos zincorgánicos

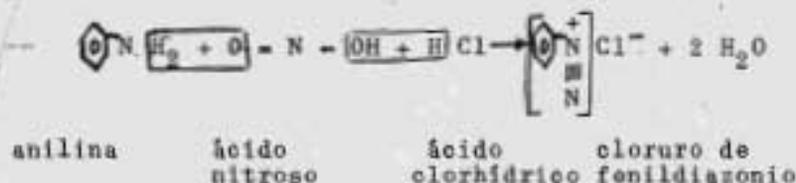


Los ioduros de alquilo reaccionan más fácilmente que los bromuros de alquilo y estos más que los cloruros correspondientes; sin embargo, a veces es necesario usar precisamente los cloruros para evitar productos colaterales.

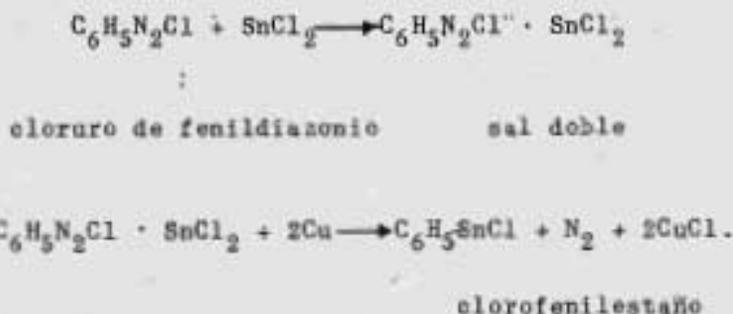
Diferentes metales tienen diferente reactividad. Además de algunos factores como el estado de la superficie del metal, el grado de pulverización y la presencia de impurezas, desempeñan un papel importante. Es interesante que los metales puros resultan ser menos reactivos que los metales que contienen impurezas. Fué muy llamativa la observación de que las amalgamas de sodio con metales poco activos facilitan la formación de organoderivados de estos metales. De esta manera fué posible hacer reaccionar el mercurio, plomo y estaño con los halogenuros de alquilo.

El método diazo, elaborado por Nesmeyanov y su escuela, permite obtener organoderivados aromáticos -

de muchos elementos. Este método consiste en lo siguiente: las aminas aromáticas (anilina y sus derivados), por acción del ácido nitroso en medio ácido, forman las llamadas sales de diazonio, las que además se usan en los colorantes, medicamentos, etc.



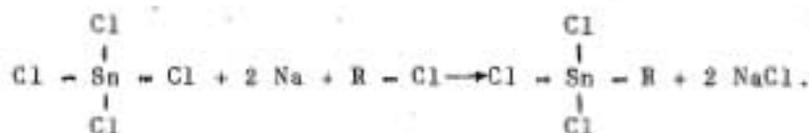
Las sales de diazonio, por ejemplo el cloruro de fenildiazonio, forman, con varios metales, sales dobles. Estas últimas, como lo mostró Nesmejanov (1928), por acción de los metales en polvo, se descomponen con desprendimiento de nitrógeno y formación de compuestos organometálicos.



Este método se puede usar (con rendimiento varia

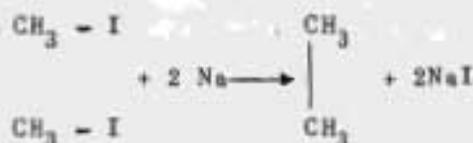
ble), para obtener derivados aromáticos de varios metales incluyendo al estaño.

La reacción de los halogenuros de metales y de α -alquilo en presencia de sodio (o de otros metales activos), en algunos casos puede servir como método para la formación de ligaduras elemento-carbono, por ejemplo:



Análogamente; los átomos de cloro se van combinando por radicales, hasta que se obtiene el producto final R_4Sn .

Esta reacción, por su tipo, es muy semejante a la reacción de Würtz, la cual en química orgánica se usa para obtener compuestos saturados; por ejemplo, etano a partir del yoduro de metilo:



El segundo, no menos importante, método sintético, agrupa las reacciones de intercambio de metales, de un compuesto organometálico a otro.

Los derivados alquilo de los metales más activos fácilmente intercambian el radical alquilo por un halógeno unido a otro metal; y así se obtienen compuestos organometálicos de metales poco activo. Debido a que los metales más activos son los alcalinos, con su ayuda se pueden obtener organoderivados de casi todos los demás metales. En particular, con este fin se usan los organoderivados de litio:



A veces se usa uno más accesible, aunque menos reactivo: el organoderivado mixto de magnesio RMgX ("Reactivo de Grignard"):



Esta reacción la puso en práctica Pfeffer (1905). Con la ayuda de los reactivos de Grignard se obtuvieron organoderivados de los elementos de los grupos II, III, IV y V.

- Son útiles, aunque en diferente medida, todos los métodos empleados para formar enlaces carbón-metal, - para la síntesis de compuestos estañoorgánicos. El más extendido de ellos es la alquilación del cloruro de estaño (IV) con reactivos de Grignard:



Para la obtención industrial es más práctico usar compuestos de aluminio, ya que los reactivos de Grignard necesitan éter como disolvente. Cuando se usan organoderivados de aluminio se agrega cloruro de sodio para neutralizar al cloruro de aluminio, sustancia muy agresiva, formando un complejo, así:

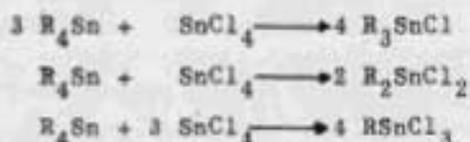


La síntesis directa, combinación de halógenuros de alquilo con estaño metálico, generalmente va con los homólogos inferiores; en los casos restantes es necesario someter la mezcla reaccionante a radiación o usar disolventes específicos. En estas reacciones se forman compuestos mixtos:



Se obtienen compuestos organoderivados puros cuando se usa amalgama de estaño con sodio. En la serie aromática se usa el método diazo de Nesmejanov, como ya se mostró.

Los compuestos estañoorgánicos puros (del tipo R_4Sn) son sustancias clave: de ellos se obtienen fácilmente diferentes halogenuros de alquilestaño. Con este fin se usa el método ideado por Koshenkov, que consiste en el calentamiento de R_4Sn con tetrahalogenuros (SnX_4). Variando la relación de reactivos se pueden obtener productos con diferente grado de alquilación (como se verá más adelante):



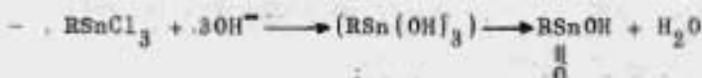
Gracias a la gran movilidad del halógeno en las sustancias de este tipo, (R_nSnX_{4-n}), son muy importantes como semiproductos en las síntesis de organoderivados de estaño.

La ligadura carbón-estaño fundamentalmente es covalente, aunque un poco más polar que los enlaces car

b6n-silicio y carb6n-germanio. En consecuencia, los tetraalquilderivados de esta6o (sencillos) son lquidos, se pueden destilar y son solubles en alcohol, 6ter e hidrocarburos. La reactividad no es muy grande pero sobrepasan la de los tetraalquilsilanos y tetraalquilgermanios. Ni el agua, ni el oxigeno pueden destruir la ligadura carb6n-esta6o, los hal6genos y los 6cido lentamente separan los grupos alquilo unidos al esta6o. Como se supone, los organoderivados arom6ticos de esta6o son s6lidos y relativamente termestables.

Los halogenuros de alquilesta6o tienen mayor posibilidad sint6tica debido a la actividad del halogenuro y a la estabilidad de la parte org6nica. Todos ellos son solubles en solventes org6nicos y f6cilmente se purifican por destilaci6n o recristalizaci6n. Por acci6n de soluciones alcalinas se intercambia el hal6geno por un grupo OH; cuando se forma una sustancia con 2 6 3 grupos hidroxilos en un mismo 6tomo de esta6o, 6sta es inestable y se descompone en el momento de su formaci6n desprendiendo agua:



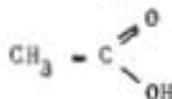


Todos estos óxidos orgánicos de estaño son solubles en ácidos, al hacerlo forman sales estañoorgánicas; la reacción transcurre como si el grupo R_3Sn fuera un metal monovalente, el R_2Sn divalente y el RSn trivalente.

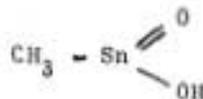


Es interesante saber que la basicidad de los hidróxidos del tipo R_3SnOH depende del carácter del radical R . Así, el hidróxido de trimetilestaño es soluble en agua y es una base fuerte; el hidróxido de triisopropilestaño es una base débil y el hidróxido de trifetilestaño tiene propiedades ácidas.

Las sustancias de tipo RSnOOH se parecen a los ácidos carbónicos por su estructura:



ácido acético

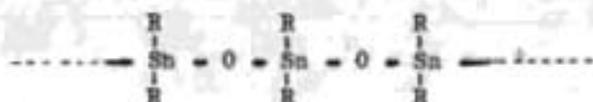


ácido metilestannóico

Sin embargo, este ácido es anfótero, es decir, se disuelve en ácidos y bases:



El óxido de dialquilestano en realidad es un polímero, su estructura nos recuerda a los poliorganosiloxanos:

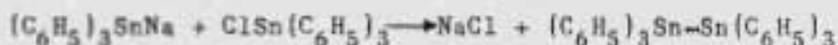


La analogía ahí queda: el óxido R_2SnO es un polímero insoluble, desprovisto de propiedades plásticas.

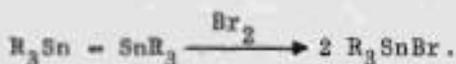
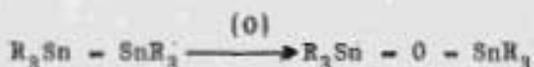
Los halógenos en los halogenuros estañoorgánicos fácilmente se pueden sustituir por hidrógeno, azufre, metales alcalinos, etc. En particular, los derivados de los metales alcalinos se obtienen por combinación del metal disuelto en amoníaco líquido con el correspondiente halogenuro, por ejemplo:



- Estas sustancias, análogas a los compuestos so-
 diorgánicos, sólo poco difieren en reactividad. Dan
 la reacción de Würtz para formar el hexaalquildiesta-
 ño:



- Si los átomos de carbono fácilmente se unen entre
 sí para formar cadenas, los análogos del carbono, y -
 en particular para el estaño, esto no es tan caracte-
 rístico. El hexaalquildiestaño se oxida al contacto-
 con el aire y absorbe bromo, esto va acompañado de la
 ruptura del enlace estaño-estaño:

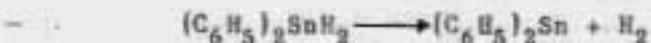


Ya antes se había mencionado que en los compues-
 tos organometálicos, la valencia, principal caracte-
 rística de los metales, coincide con el número del --
 grupo al cual pertenece dicho metal. En la química -
 inorgánica no siempre es así; en particular, se cono-
 cen muchas sustancias inorgánicas donde el estaño tra-
 -baja con dos valencias.

-- Si el dicloruro de estaño (II) se combina, por ejemplo, con el etil-litio, se forma una sustancia coloreada no volátil, llamada dietilestaño:



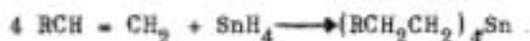
El difenilestaño se puede obtener por descomposición controlada del hidruro de difenilestaño, no muy estable de por sí:



Por regla general, los compuestos divalentes de estaño forman polímeros. El difenilestaño al formarse lo hace como monómero, después se-polimeriza incluso con enfriamiento, por eso el punto de fusión y -- otras propiedades de esta sustancia dependen del "crecimiento" de la cadena.

-- Los ioduros de alquilo y algunos derivados bromuros, reaccionan con el estaño suspendido en un solvente. De nuevo la reacción es limitada a preparar un dihaluro de dialquilestaño. El valor económico de este proceso es determinado por los costos de labor, ya que el recuperamiento y reuso del iodo o bromo es es-

encial. Si bien, la reacción de Grignard con alqu_l
 -sodio o alquilaluminio, y la reacción directa, son de
 importancia comercial, las reacciones de alqu_lzinc y
 alqu_l-litio, y de arildiazonio pueden usarse para ob
 tener estructuras especiales. La reacción del hidru_o
 de estaño (IV) con alquenos es solamente de importan
 cia teórica.



De fundamental importancia para la química esta
 noorgánica es la propiedad de redistribución de radi
 cales. El cambio más cercano posible de los grupos -
 sustituyentes se lleva a cabo aunque los catalizado
 res algunas veces son necesarios, como se muestra en
 las ecuaciones siguientes:



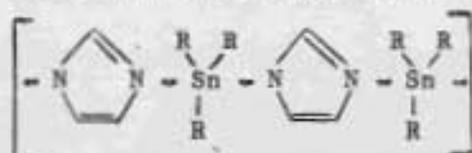
Dada una mezcla conocida de derivados alquil o - aril de compuestos orgánicos del estaño, el procedi- miento general es adherir la cantidad estequiométrica del tetrahaluro de estaño y equilibrar para el produc- to deseado. La redistribución generalmente ocurre a - alta temperatura (175°C o más) para los compuestos - n-alquil. Los alquil y aril secundarios y terciarios tienden a sufrir una reacción a ambos lados con estas temperaturas, y un catalizador como el cloruro de alu- minio es necesario frecuentemente.

Exceptuando los tetraorganoestánnicos, todos los - demás compuestos orgánicos del estaño se preparan con - haluros como el cloruro de estaño (IV), no son conduc- tores y presentan tendencias iónicas pequeñas. Hay un cuerpo sustancial de literatura en la cual erróneamen- te se atribuyen propiedades iónicas a los haluros es- tañoorgánicos a causa de su tendencia a hidrolizarse - para formar los ácidos halogenados. A despecho del - carácter iónico de los compuestos, normalmente se es- pera que ocurran reacciones de sustitución, como se - muestra en seguida.





Cuando un haluro triorganoestánnico se hace reaccionar con un compuesto de nitrógeno heterocíclico — que contenga 2 átomos de nitrógeno, uno de los cuales tenga un hidrógeno activo, el producto resultante será un polímero con la siguiente estructura:



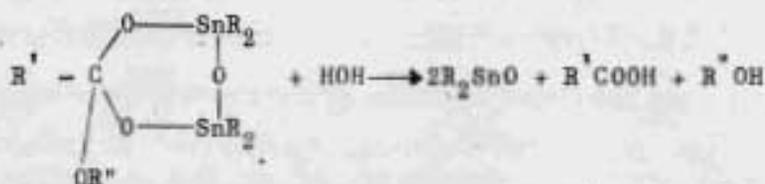
Los 3 grupos R están en un plano perpendicular a los ejes del polímero.

El sulfuro de hidrógeno forma una serie de sulfuros estañoorgánicos: R_2SnS , $\text{R}_3\text{Sn—S—SnR}_3$ y $(\text{RSn})_4\text{S}_6$. — Los ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes, tioles y muchos otros donadores de hidrógeno, bajo reacciones de sustitución con haluros u óxidos, dan los derivados correspondientes. Los haluros estañoorgánicos —

forman complejos coordinados.



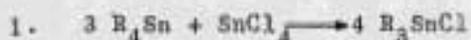
La estructura del complejo se puede explicar de la siguiente manera:

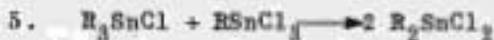
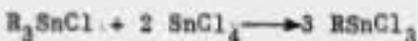
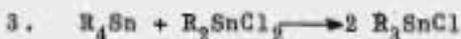
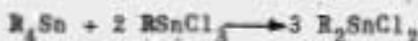
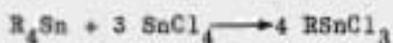


Comercialmente, el grupo más extenso de los compuestos estañoorgánicos son los derivados dibutilestánicos de carboxilatos orgánicos o mercapturos (tiolatos). Estos pueden ser preparados a partir de cloruros u óxidos estañoorgánicos.



Tal vez la característica poco usual de la química estañoorgánica es la relativa facilidad y eficiencia con la que los grupos alquilo o arilo pueden ser redistribuidos entre los átomos de estaño. Esta propiedad es esencial para la producción económica de varios compuestos estañoorgánicos. Todas las reacciones de preparación a partir de compuestos estañoorgánicos dan mezclas arriba de 3 compuestos. Una síntesis típica de los compuestos dibutilestánicos puede dar 25% de tetrabutilestano, 70% de tributilcloroestano y 5% de dibutildicloroestano. Para obtener puro tributilcloroestano o dibutildicloroestano, la cantidad estequiométrica de tetracloruro de carbono se adiciona de modo que se proporcione la cantidad de grupos butilo en los átomos de estaño, según se desea. La mezcla se calienta por un corto período de tiempo. Los grupos butilo redistribuidos entre los átomos de estaño dan un producto uniforme. Los sustituyentes alquilo secundarios y terciarios pueden ser sensibles a temperaturas elevadas (como ya se dijo anteriormente), pero la redistribución puede realizarse a menores temperaturas por medios catalíticos. Las principales reacciones son las siguientes:





El equilibrio de cada reacción de redistribución varía con las condiciones de la reacción y el sustituyente. Muchas de las reacciones pueden ajustarse a una completa redistribución.

Los trihaluros monoorganoestánnicos no se producen exclusivamente por cualquiera de las técnicas de redistribución publicadas. Comercialmente la reacción 4 es usada y el compuesto diorganoestánnico se separa del compuesto monoorganoestánnico por medios físicos.

-A. FORMACION DE ENLACES CARBON-ESTAÑO.

Este capítulo está dispuesto de acuerdo al tipo de reacción empleado y no de acuerdo al tipo de compuesto preparado. Por esto, una división dada se enunciará por el tipo de materia prima usada (de estaño), y las subdivisiones son clasificadas de acuerdo al tipo de agente empleado.

Los compuestos estañoorgánicos pueden prepararse a partir del estaño metálico y de aleaciones del mismo, de compuestos estaño inorgánicos, y de otros compuestos estañoorgánicos. Cuando se empieza con estaño metálico, aleaciones de estaño, o compuestos estaño inorgánicos es claro que los enlaces estaño-carbón deben ser establecidos, también cuando se empieza con otros compuestos estañoorgánicos frecuentemente serán establecidos nuevos enlaces estaño-carbón o rompimientos existentes. Todos estos métodos de preparación se discutirán en este capítulo.

Cuando se discutan los métodos de preparación de los compuestos estañoorgánicos uno debe distinguir entre los pocos métodos usados en la industria para la manufactura, en gran escala de dichos compuestos, --

algunos relativamente simples, y la multitud de métodos aprovechados para síntesis de laboratorio de una gran variedad de estructuras más o menos complicadas. En este capítulo, los métodos de preparación usados industrialmente son, entre otros; la Síntesis Directa, la reacción de Würtz, la de Grignard, Alquilarción por alquil aluminio, y la reacción de Redistribución entre los tetraorganoestánicos y el cloruro de estaño (IV) (Ver sección I.B.3).

PRODUCCION INDUSTRIAL DE COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

Entre una multitud de posibles medios conocidos para la preparación de compuestos estañoorgánicos, sólo cuatro métodos son usados industrialmente (Fig. 1).

- ①. El método de Grignard.
- ②. El método de Würtz.
- ③. El método alquil aluminio (Ziegler).
- ④. La síntesis directa.

Mientras que el estaño metálico reacciona directamente con haluros de alquilo para dar dihaluros --

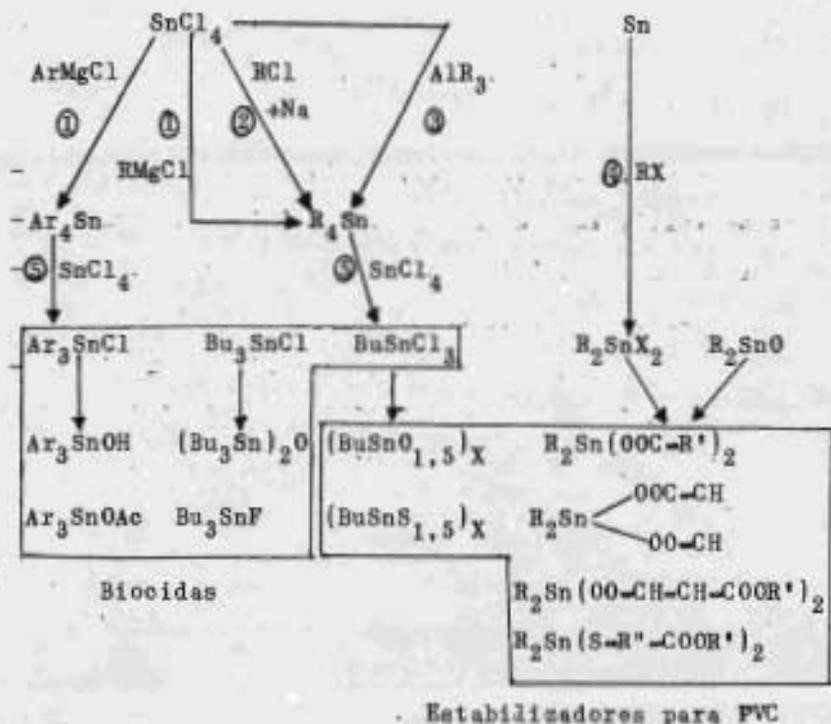


FIG. 1. MANUFACTURA INDUSTRIAL DE COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

dialquilestánnicos en la síntesis directa, los otros métodos inician con tetracloruro de estaño y dan compuestos tetraorganoestánnicos de los cuales los cloruros mono, di y triorganoestánnicos requeridos son producidos con más tetracloruro de estaño por un subsecuente método de proporcionamiento (5).

El clorotrifenilestano es producido exclusivamente por la reacción de Grignard.

No hay, en particular, dificultades técnicas para convertir los haluros estañoorgánicos en otros derivados estañoorgánicos con usos importantes. Estos son obtenidos exitosamente haciendo reaccionar los haluros con derivados de metales alcalinos apropiados o la reacción toma lugar vía óxidos o hidróxidos estañoorgánicos, los cuales son fácilmente producidos por hidrólisis alcalina.

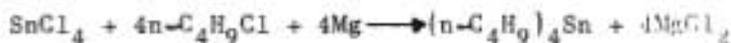
1. REACCIONES DE COMPUESTOS ESTAÑOINORGANICOS.

a. Haluros de Estano (IV).

(1) Con Compuestos Organometálicos. (a) Compuestos organomagnesianos (Reacción de Grignard). La reacción de haluros de estano (IV), en particular el cloruro de estano (IV), con haluros organomagnesianos es, en muchos casos, el método más conveniente para la preparación de compuestos tetraorganoestánicos. Es de importancia en la manufactura del tetrabutilestano, tetraoctilestano y tetrafenilestano.

Los tetraalquilestánnicos pueden fabricarse con altos rendimientos por este método. Un gran exceso del reactivo de Grignard debe emplearse para efectuar una alquilación completa del estaño. Dicho exceso se puede reducir, elevando la temperatura de reacción arriba del punto de ebullición del éter etílico comúnmente usado. Esto se hace destilando el éter después de que todos los reactivos se han adicionado, agregando un segundo solvente de alto punto de ebullición como el benceno, o tolueno, o llevando a cabo la reacción en un éter de alto punto de ebullición como el éter butílico o el tetrahidrofurano. El uso del éter butílico da una ventaja especial para la preparación del tetrametilestaño por que éste es difícil de separar del éter etílico por destilación fraccionada. El tetrahidrofurano es el mejor solvente para la preparación del tetravinilestaño y tetrafenilestaño (si el clorobenceno se usa como materia prima).

M & T Chemicals, Inc., tiene la patente para la producción del tetrabutilestaño por el proceso de un-pase. El tipo de reacción de Barbier.



se lleva a cabo con tolueno a reflujo conteniendo sólo cantidades catalíticas de éter. El magnesio es activado por una pequeña cantidad de bromuro de etilo disuelto en algo de éter. Entonces se agrega el tolueno y se calienta a 80-85°C, seguido de una mezcla de cloruro de butilo y cloruro de estaño (IV). El agente de Grignard es desplazado por el cloruro de estaño (IV) tan rápido como se forma, y se pretende que las reacciones colaterales vayan así disminuyendo. La mezcla reaccionante se extrae con ácido diluido y la capa orgánica se destila. El rendimiento en ambos, en el estaño y en los grupos butilo, es alto. Se ha publicado un sistema de flujo de este proceso.

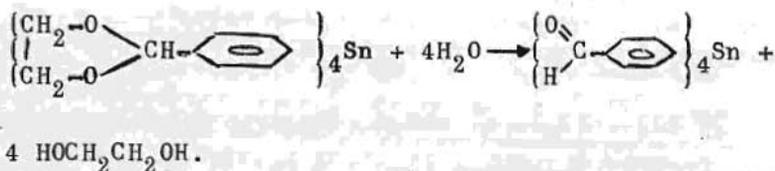
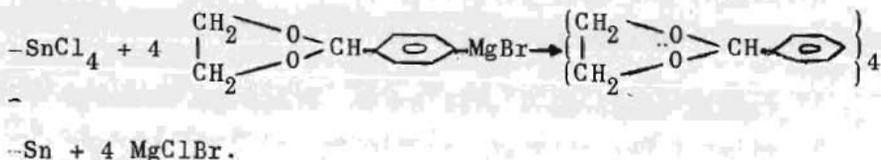
Han sido propuestas varias modificaciones a este proceso de un paso. Zakharkin y otros no usan un solvente para la separación, pero efectúan la reacción en un 100% de exceso de cloruro de butilo. El uso de cantidades teóricas de éste, según se dice, produce el dibutildioloroestaño. En estos experimentos el magnesio ha sido activado con yodo. Esta activación con yodo la hicieron también Borbély-Kuszmán y Nagy, quienes pudieron extraer el éter adicionando catalizadores tales como el bromuro de butilo o cloruro de cobalto (II). Estos autores reportan la única formación

del tributilcloroestaño en su proceso. Otros catalizadores tales como el anisol, iodo, ioduro de metilo y alcóxidos metálicos, por ejemplo el isopropóxido de aluminio, han sido mencionados en la literatura de patentes. Földesi ha publicado un procedimiento para la preparación, en un paso, del tetrametilestaño, tetraetilestaño, tetrapropilestaño, tetrabutilestaño, tetrapentilestaño, tetrahexilestaño y tetraoctilestaño con altos rendimientos en el laboratorio.

Es muy extenso el campo para la preparación de compuestos tetraorganoestánnicos por el método de Grignard. Este está, de hecho, sólo limitado por el uso del agente de Grignard. Así, puede tenerse una idea de la variedad de grupos, introducidos de esta manera, en la siguiente lista basada en la literatura referente sólo a la preparación de compuestos R_4Sn , a partir de haluros de estaño (IV): vinil, perfluorovinil, ciclopropil, trimetilsilimetil, neopentil, ciclo-pentil, p-fluorofenil, perfluorofenil, m-trifluorometilfenil, p-trifluorometilfenil, feniletinil, neofil, p-tert-butilfenil, p-ciclohexilfenil.

Generalmente no pueden incluirse, para el método de Grignard, otros grupos funcionales aparte de los

que contienen halógenos o enlaces insaturados. Hay una excepción, en la preparación del tetra (p-formilfenil) estaño vía el tetra (etilenoacetal) estaño:



Con grupos de alto peso molecular se presenta una alquilación incompleta. Cuando se trata el bromuro de estaño (IV) con el mesitilbromomagnesio, 2-metoxi-1-naftilbromomagnesio, o con el 3-metoxi-1-naftilbromomagnesio, se forman los triarilbromoestaños. El haluro estañoorgánico formado puede, sin embargo, también reducirse por el agente de Grignard a hexaorganodiestaño o diorganoestaño. El cloruro de estaño (IV) y el bromociclohexilmagnesio, por ejemplo, dan una mezcla de tetraciclohexilestaño y hexaciclohexildiestaño. Con el cloro-t-butilmagnesio se forma el tetrámero cíclico del di-t-butilestaño.

Tratando el cloruro de estaño (IV) con una mezcla de agentes de Grignard apropiados, uno puede obtener una especie de tetraorganoestánicos que contengan diferentes grupos orgánicos anexos al mismo átomo de estaño. La preparación del difenildi-*p*-toluilestaño a partir del cloruro de estaño (IV) y cantidades equimoleculares de fenil y cloro-*p*-toluilmagnesio ha sido mencionada en una patente. El método se extendió recientemente a compuestos del tipo $R_3R'Sn$. Tratando el cloruro de estaño (IV) con una proporción ligera de agente de Grignard apropiado se han preparado los metiletilestaños y metilpropilestaños, además del trimetilfenilestaño, con rendimiento del 40 a 60%.

Diremos también que una gran parte de todos los compuestos estañoorgánicos más importantes es aún producida por el método de Grignard el cual se ha venido utilizando por varias décadas. La producción del tetrabutilestaño se muestra en el diagrama de flujo (Fig. 2) merece una mención especial.

(b) Compuestos orgánicos de metales alcalinos y reacción de Würtz. Los tetraalquil y tetraarilestaños son preparados, en su mayoría, a partir de los -

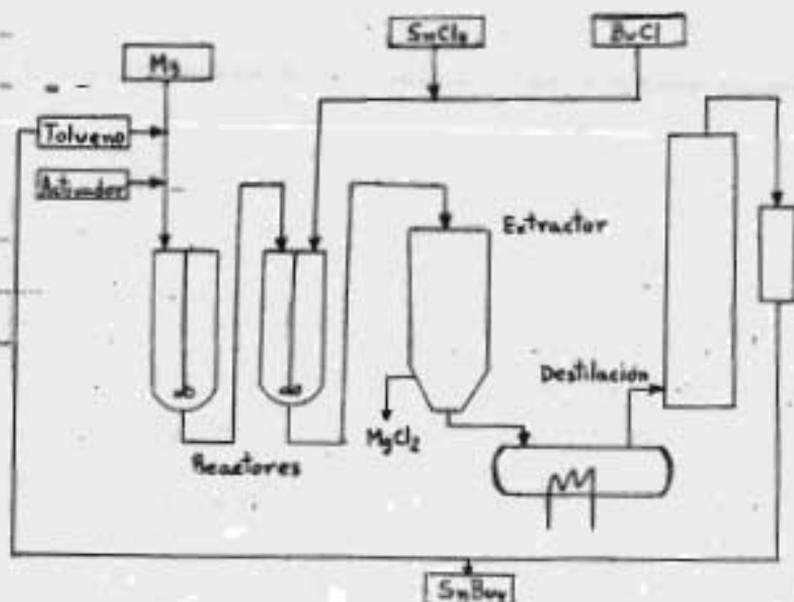
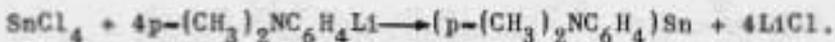


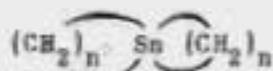
FIG. 2. METODO PARA PRODUCIR TETRABUTILESTAÑO
M & T CHEMICALS, INC.

haluros de estaño (IV) y agentes de Grignard. En ca-
nos especiales, donde son difíciles de preparar los
agentes de Grignard, los compuestos litioorgánicos -
ocupan su lugar. Un primer ejemplo fué la síntesis-
del tetra (p-dimetilaminofenil) estaño, realizada -
por Austin:

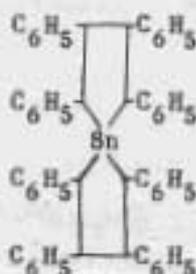


Por medio de un agente litioorgánico son anexados al estaño, preferiblemente, cuatro grupos de alto peso molecular. Por ejemplo, el bromuro de estaño (IV) con el bromo-2-bifenililmagnesio da el bromotri-2-bifenililestaño; mientras que el 2-bifenilil-lítico da el tetra-2-bifenililestaño. Otros grupos de alto peso molecular, cuatro de los cuales han sido anexados al estaño por medio de agentes litioorgánicos son: el 3-bifenilil y 4-bifenilil, mesitil, 1-naftil, 9-fenantril, y o-fenoxifenil. La reacción de un haluro de estaño con un compuesto litioorgánico ha sido usada, además, para introducir los grupos: isopropil, cis y trans prepenil, t-butil, ciclopentadienil, m-hidroxifenil, o- y m-toluil, m-trifluorometilfenil, ciclohexiletinil, p-clorofeniletinil y p-bromofeniletinil.

Otro ejemplo, en el cual son preferiblemente utilizados los agentes litioorgánicos, es en la preparación de los llamados compuestos espiroestánicos. Ejemplos son:

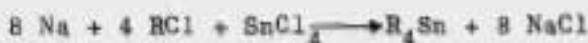


$$(n = 4, 5)$$



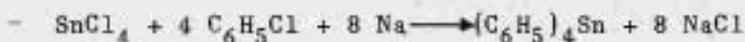
Solo ocasionalmente los compuestos sodioorgánicos se han usado para sintetizar un compuesto tetraorganoestánico a partir del cloruro de estaño (IV). De esta forma se han obtenido el tetra-1-propinil, tetraciclopentadienil, tetra (metilciclopentadienil) y el tetra (feniletinil) estaño. En estos casos, los compuestos sodioorgánicos son preparados fácilmente a partir del hidrocarburo, probablemente a causa de la débil naturaleza ácida de este último.

Cuando el magnesio, del pasado método de Grignard, es reemplazado por sodio, otra posible forma de producir compuestos tetraorganoestánicos, la síntesis de Würtz, es:



- La aplicación de esta reacción ha sido probada. Aquí es necesario usar grandes cantidades de solvente, como en el método de Grignard, para asegurar una reacción estable y suprimir la familiar formación de R-R. Se usa una suspensión de sodio en hidrocarburo, tal como el benceno. Esto, reconocidamente, no permite otra reacción colateral (la reducción del SnCl_4 a SnCl_2 ó a estaño metálico por acción del sodio), - lo que reduciría considerablemente el rendimiento.

Un procedimiento para la preparación del tetrafenilestaño, usando sodio, que probablemente involucra la formación intermedia del fenilsodio fué patentada por Harris. El alambre de sodio se calienta en benceno con una mezcla de cloruro de estaño (IV) y - clorobenceno que se agrega gradualmente. Se ha en-contrado que ésta es una reacción tipo Würtz.



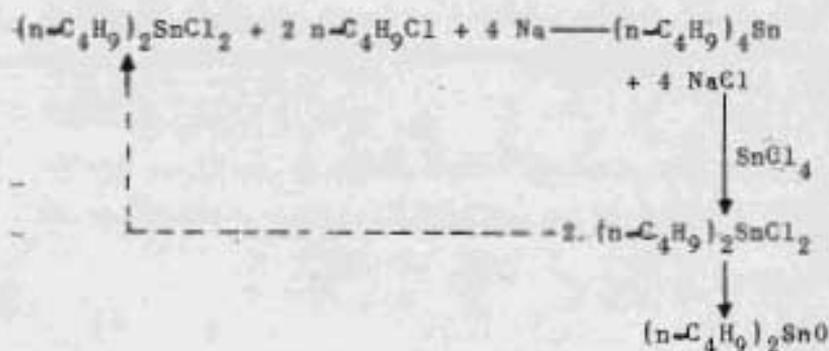
- Cuando se lleva a cabo a gran escala, como en la patente se indica, es acompañada por reacciones secundarias, conduciendo a la formación de brea (alquitrán) y disminuye notoriamente el rendimiento.

En una patente negociada se mencionó por primera vez una reacción de Würtz para la preparación de compuestos butilestánnicos, con la consecuente separación del diclorodibutilestano de la mezcla reactante. En una patente posterior se publicó la preparación del dibutildicloroestano a partir del cloruro de estaño (IV), cloruro de butilo y sodio. La reacción.



fué estudiada por van der Kerk y Lujiten. Con arena de sodio se obtuvo el mejor resultado con 65% de rendimiento de tetrabutilestano; esto se hizo en éter de petróleo de bajo punto de ebullición (40-60°C), el tamaño del grano de sodio era de aproximadamente 1 mm., a una concentración del cloruro de estaño (IV) de 0.78 mol/litro. La reacción puede tener éxito también con un solvente de alto punto de ebullición (preferiblemente un hidrocarburo de cadena lineal — completamente saturada), lo que proporciona que la temperatura se mantenga baja por medio de un enfriamiento eficiente. Como ya se mencionó, un rendimiento menor al esperado (65%) se debe a la reducción del cloruro de estaño (IV) a cloruro de estaño (II)-

y a estaño metálico. Para prevenir tal reducción, se ha propuesto un proceso cíclico.



Aquí se utiliza el dibutildicloroestaño como materia prima en lugar del cloruro de estaño (IV) (para evitar que este se reduzca), el primero se reduce pero en menor proporción, ya que el producto de la reducción sería el hexabutildiestaño. Así pues, la cantidad inicial de Bu_2SnCl_2 se convierte primero, por el método de Würtz, a tetrabutilestaño, el cual se calienta con una cantidad equimolecular de cloruro de estaño (IV) para producir dos veces (2 moles) la cantidad de Bu_2SnCl_2 . La mitad de este (1 mol) se recircula para formar más tetrabutilestaño. Es claro que el rendimiento total de este proceso es bueno y se usará siempre y cuando la recirculación resulte económica. Por esto es que este proceso se

ha usado limitadamente. Por otro lado, si en ambos pasos de la reacción el rendimiento es de alrededor del 70% y se produce suficiente Bu_2SnCl_2 , entonces no habrá nada para la conversión de este al dibutilóxido de estaño (Bu_2SnO).

Lo mismo pasa con otros procesos técnicos que inician con el tetracloruro de estaño; ésta es otra modificación de la síntesis de Würtz.



La reacción se lleva a cabo de tal manera que se forman cantidades equimoleculares de tetrabutilestano y de tributilcloroestaño. Aquí como en los otros métodos mencionados anteriormente, son necesarias grandes cantidades de solvente, si bien pueden usarse hidrocarburos de alto punto de ebullición. Ambos tipos de síntesis de Würtz son posibles con tetrabutilestano como solvente.

Un proceso cíclico también fué expuesto en una patente de Hechenbleikner y Molt, quienes usaron sodio muy finamente dividido (1-100 μ) y como solvente inerte al tetrabutilestano.

La reacción de Würtz se estudió incluso para la preparación de tetraalquilos estánnicos de alto peso molecular, pero en este caso es menos satisfactoria la síntesis de tetraalquilestánnicos con grupos alquilo isoméricos (ramificados).

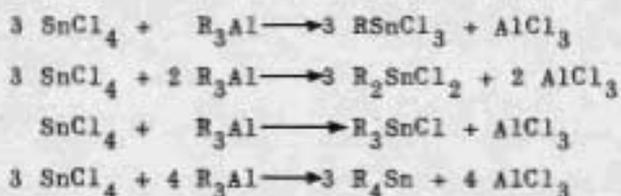
(c) Alquilación por medio de alquil aluminios.— Compuestos aluminorgánicos. Los haluros de estaño (IV) pueden alquilarse o arilarse por medio de compuestos aluminorgánicos. Obtenidos ambos (son del tipo R_3Al) por el método de Ziegler a partir de aluminio, hidrógeno y un alqueno (α -olefina); también se obtienen con aluminio y alquilo o con haluros de alquilo; los llamados sesquihaluros $R_3Al_2X_3$ pueden utilizarse también. El método es difícil de realizar para preparaciones de compuestos estañoorgánicos en el laboratorio. Este es, sin embargo, usado para la producción comercial de compuestos butil y octilstánnicos.

El fácil acceso a los alquil aluminios de Ziegler sugiere su uso como agentes alquilantes para otros metales. Ziegler ya apuntaba esta posibilidad. Entre los primeros que investigaron la alquilación de los haluros de estaño (IV) están Zakharkin y

Okhlobystin, quienes usaron 2 moles de trialquilo alu-
minio por cada mol de haluro de estaño (IV) obtenien-
do buen rendimiento del tetraalquilestaño. Queda -
claro, de este resultado, que la transferencia de -
grupos alquilo del aluminio al estaño está lejos de
completarse. Ziegler supuso que en las reacciones -
se involucra un equilibrio. Johnson observó que si
el cloruro de estaño (IV) era alquilado a R_3SnCl ocu-
rría una completa transferencia de grupos. Una trans-
ferencia incompleta, sin embargo, se encuentra cuan-
do se intenta una posterior alquilación. Johnson sos-
pechó que había un equilibrio, pero rechazó esta po-
sibilidad cuando encontró que el tetrabutilestaño y
el cloruro de aluminio no reaccionaban.

Para elucidar este punto, van Egmond y otros es-
tudiaron el intercambio de grupos isobutílicos con -
el cloro usando alquiloaluminios diferentes y com-
puestos de estaño. En sus experimentos ningún com-
puesto estañoorgánico individual fué separado, pero
el promedio de la alquilación (número de grupos iso-
butílicos por átomo de estaño) del producto estañoor-
gánico final fué calculado a partir del contenido de
cloro. Los resultados obtenidos muestran que el mis-
mo grado de alquilación puede tomar diferentes direc-

ciones, por ejemplo, a partir de un compuesto de estaño con un número bajo o alto de grupos isobutilícos por átomo de estaño. Esto se podría ilustrar de la siguiente manera:



- En estas reacciones es evidente que se establece un equilibrio en cada caso.

- Van Egmond, entre otros, encontró que el tetrabutilestaño y el cloruro de aluminio, en cantidades equimoleculares, reaccionan para dar una mezcla de clorobutilestánnicos con un promedio de alquilación de 3.77 (rendimiento de 91.6%). Esta reacción progresa al completo uso de grupos alquilo unidos al aluminio de acuerdo a la ecuación.



'No se obtiene el tetraalquilestaño' como único producto de la reacción (aparte del AlX_3), sino que-

se forma una mezcla de tetraalquilestaños con cloruros de trialquil y dialquilestaños. En esta reacción no es necesario solvente alguno. El AlX_3 formado da lugar a complejos con los estados intermedios R_2SnCl_2 y R_3SnCl y por lo tanto se inhibe la posterior alquilación a tetraalquilestaño.

Una interconversión de acuerdo a la ecuación anterior puede realizarse, no obstante. Cuando se adiciona una sustancia que formará un complejo con el haluro de aluminio formado. El uso de cloruros de metales alcalinos para este fin fué mencionado en una vieja patente. Newman y Ziegler utilizaron éteres y aminas terciarias como agentes acomplejantes para el haluro de aluminio. Con dichos agentes se obtienen buenos rendimientos de tetraetil-, tetrabutil-, tetraisobutil-, y tetraoctilestaño. Con tal ayuda, la alquilación a tetraalquilestaño se lleva a cabo fácil y completamente. Dentro de estos agentes acomplejantes se tienen los alcalino halogénicos, éteres y amínicos terciarios, que proceden así:



Estas reacciones son muy interesantes industrialmente. De la ecuación (2) se ha desarrollado un nuevo proceso industrial para obtener tetrabutil y tetraoctilestano (Fig. 3).

Este tiene una ventaja, sobre los primeros procesos, en que solamente se necesita un pequeño espacio para la reacción, puede correr continuamente y trabajar sin ningún solvente. En adición a esto los alquilaluminio requeridos pueden obtenerse directamente

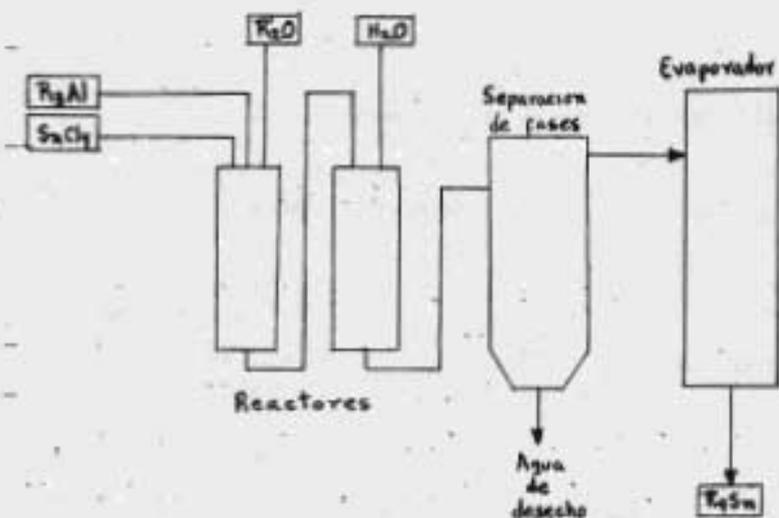
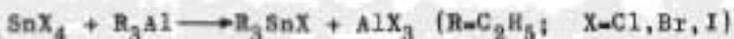


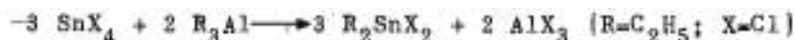
FIG. 3. MANUFACTURA "CONTINUA" DE TETRAALQUILESTANOS.

a partir de olefinas apropiadas, mejor que obteniéndolos de haluros de alquilo. Por último, el método de alquil aluminio es tan versátil como la reacción de Grignard en lo que toca a grupos alquilo. Este método no se podría decir que es económico para la producción de los compuestos estañobutílicos en comparación con otros métodos. Pero para la producción de estañocetílicos, que son compuestos difíciles de obtener, se puede considerar que este método es de gran utilidad industrial.

Un procedimiento para la preparación del tetraestestaño con rendimiento cuantitativo a partir de cloruro de estaño (IV) y clorometil aluminio en cloruro de aluminio stódico fundido (con un contenido de cloruro de sodio) a 200°C fué recientemente publicado.

Los experimentos que se han dirigido hacia un menor grado de alquilación del estaño (menor de cuatro alquilos) dan como resultado la formación de haluroalquilestánnicos. Los éteres y aminas terciarias, según ya se afirmó anteriormente, llevan a la formación de compuestos puros de acuerdo a las ecuaciones.





Para la síntesis del tricloroetilestano, Newman recomienda el uso del etoxidietil aluminio:

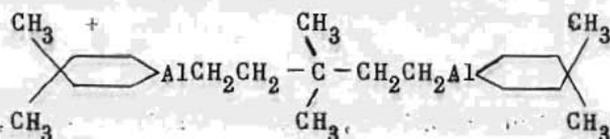


Han sido descritos, por Zakharkin y otros, procedimientos para la preparación de haluros alquilestánicos en los cuales se usan como agentes acomplejantes a los cloruros de sodio o potasio.

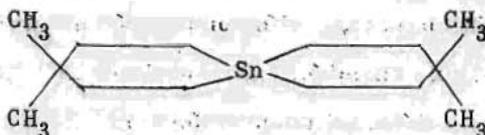
Wittenberg, quién encontró un método conveniente para la preparación de sesquihaluros de fenil aluminio, estudió la interacción del cloruro de estaño (IV) con sesquicloruro de fenil aluminio. Dependiendo de la proporción de los reactivos, el tetrafenilestano, cloruro de trifenilestano, diclorodifenilestano, o triclorofenilestano son obtenidos con altos rendimientos. El agente acomplejante empleado para el cloruro de aluminio formado es el éter etílico.

Aunque los compuestos ciclo-orgánicos de estaño— y los que contieneñ un átomo espiroestánico son usualmente preparados con la ayuda de compuestos litio

orgánicos, en un caso muy especial, se ha usado un compuesto aluminorgánico. A partir del cloruro de estaño (IV) y un compuesto de aluminio de la estructura



Polster preparó el bis (3,3 dimetilciclopentadieni) estaño.



Con un rendimiento del 68%.

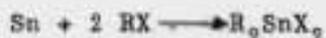
2. REACCIONES DE ESTAÑO METÁLICO Y ALEACIONES DE ESTAÑO.

a. Estaño Metálico.

(1) Con haluros orgánicos. (Síntesis Directa).

La reacción entre el estaño metálico y los haluros de

-alquilo es uno de los métodos más antiguos para la fabricación de compuestos estañoorgánicos. La reacción se presenta esencialmente por la ecuación.



- En la cual R es un radical hidrocarburo de bajo-peso molecular (exceptuando al metilo) y X es un átomo de halógeno (normalmente iodo). Este método es usual en el Japón, pero su costo depende de la recuperación del ioduro de alquilo. Tiene un gran porvenir y deberá de desarrollarse su investigación en el sentido de que se pueda utilizar compuesto cloroaromático en lugar de iodoalquilo que es de mayor costo.

- Actualmente en Europa la Compañía Pure Chemical logró utilizar el bromuro de butilo como materia básica en el método directo; y se dice que se está planeando producir, con este método, el compuesto dialquilestánnico en la Cía. Pfizer de los E.U.A., la cual ha obtenido la patente para la producción de dicho compuesto. Pero hasta ahora no se han publicado los datos al respecto.

- Por otro lado, la síntesis directa tiene varias-

desventajas comparadas con los métodos anteriormente enunciad^os:

a). Sólo pueden ser producidos los haluros dialquilestánicos y no los mono, tri o tetraalquilestánicos.

b). La velocidad de la reacción declina drásticamente de ioduros de alquilo vía bromuros hasta los cloruros.

c). Como resultado de las altas temperaturas de reacción necesarias hay un incremento de la velocidad de deshidrohalogenación como reacción colateral, especialmente si la cadena de los haluros de alquilo es larga.

Fue el descubrimiento de catalizadores apropiados lo que estableció la síntesis directa como un útil método industrial para la producción de dibutil y dioctil estañoalogenos.

Inicialmente el método fue confinado para la manufactura industrial del dibutildiodoestaño en presencia de magnesio y butanol. El catalizador ha sido modificado y actualmente pueden producirse compuestos como el diododioctilestaño con buenos rendimientos -

en presencia de catalizadores que contienen nitrógeno. No obstante, el método es usado industrialmente solo cuando el yodo puede ser recuperado económicamente.

--
- No es, por lo tanto, extraño que haya habido una búsqueda completa de catalizadores que se puedan usar con cloruros y bromuros de alquilo. Solo mencionaremos algunos de los muchos compuestos que se han manejado.

- Compuestos que contienen nitrógeno y fósforo
- junto con compuestos de yodo.
- Haluros metálicos junto con agentes quelantes.
- Fosfitos orgánicos.
- Compuestos que contienen azufre y selenio.
- Amoniacales y de fósforo.
- Aniones halogenados estannoso y estánnicos.
- Trihaluros de arsénico y antimonio.
- Compuestos antimoniorgánicos.

- Aunque se han encontrado en el presente catalizadores apropiados y ninguno de los métodos necesita solventes, la síntesis directa ha sido usada industrialmente sólo ocasionalmente, en apariencia porque está confinada a la obtención de dihaluros dialquilestánni

cos.

Ahora bien, pequeñas cantidades de R_3SnX y $RSnX_3$ se forman comúnmente como subproductos, pero no se produce R_4Sn en absoluto. Si bajo circunstancias especiales el producto principal es el R_3SnX , la mitad del estaño se convierte en haluro de estaño (II).



Se conoce un ejemplo de la formación exclusiva de un trihaluro estañoorgánico por medio de la síntesis directa. Kocheshkov obtuvo el tribromometilestano con un alto rendimiento por medio de la reacción del estaño con bromuro de etileno.



En literatura más antigua, la preparación del dietildiodoestaño y del dibromodietilestano ha sido descrita. El método fué más tarde extendido a la preparación de dimetildiodoestaño, diiododipropilestano, diiododiiisobutilestano, y diiodediisopentilestano. En todos estos casos se calienta una mezcla de reactivos a 140-180°C por espacio de 30 a 50 horas. No se

menciona el rendimiento, lo cual nos hace dudar de la eficiencia de los primeros procedimientos.

Como ya se mencionó, la síntesis directa tiene una desventaja empezando por los haluros de alquilo que sufren una reacción de deshidrohalogenación. Este punto de la reacción procede antes si el haluro tiene una reactividad baja para con el estaño metálico, como es en el caso de los bromuros y cloruros de alquilo. En el cloruro de metilo es imposible la deshidrohalogenación. Esto permite el uso de una reacción a alta temperatura; en este caso F.C. y A.C. Smith y Rochow pasan el cloruro de metilo a través de estaño fundido a 450°C y obtienen cerca del 10% en conversión del diclorodimetilestaño. El cobre ejerce un efecto catalítico, también se recomienda la combinación de cobre y zinc. Para el laboratorio un procedimiento más conveniente es aquel en que se empieza con una aleación de Cu_3Sn con alto punto de fusión. La reacción es lenta, pero puede acelerarse por sí sola.

Más adelante se anunció que el estaño a 300°C con una mezcla fundida de cloruro de potasio y cloruro de estaño (II) reaccionan con el cloruro de metilo para dar un buen rendimiento del trimetilestaño-cloro.

También es imposible que se deshidrohalogene el cloruro de bencilo. Sisido y otros encontraron que éste reacciona fácilmente con el estaño, el producto formado depende de las condiciones de la reacción. Cuando se trata el estaño (en polvo) con el cloruro de bencilo suspendido en agua hirviendo, la principal producción es del clorotribencilestaño. Sin embargo, en tolueno hirviendo, se forma con buen rendimiento el dibencildicloroestaño, pero se necesita una pequeña cantidad de agua. Ambas reacciones se efectuaron con cloruros de bencilo sustituidos en el anillo bencénico, pero no se formaron compuestos estañoorgánicos con el estaño y cloruros de bencilo α -sustituidos. El cloruro y bromuro de bencilo en estaño con éter butílico producen el dihaluro dibencilestaño. El estaño en polvo y el 1-clorometilnaftaleno agitado en agua hirviendo no dan como producto el cloro tris (1-naftilmetil) estaño, pero sí dan el diclorobis (1-naftilmetil) estaño.

Otros haluros, donde la deshidrohalogenación es imposible, son todos los bromuros de alilo, etiliodoacetato, o-iodobenzoato, bromoacetato y α -bromopropionato. Todos estos producen dihaluros reaccionando con el estaño. La reacción de los ioduros requiere -

catalizarse con iodo. El bromoacetato y el α -bromo-
propionato de etilo reaccionan, con un catalizador, a
sus puntos de ebullición. El mejor catalizador para
la reacción entre el estaño y el bromuro de alilo con
tolueno, a reflujo, es una mezcla de cloruro de mercurio
(II) y trietilamina.

Se han realizado muchas investigaciones, sobre la
síntesis directa, durante los últimos años, de los di-
haluros dibutil y dioctilestánnicos, importantes des-
de el punto de vista industrial. Para prevenir la des-
hidrohalogenación trabajando a temperaturas moderadas,
se investigaron catalizadores más efectivos.

En una patente alemana se publicó en 1959 la reac-
ción entre el estaño en polvo y el bromuro de metilo a
-100°C y 19 atm, en presencia de metanol. En 1960, la
primera de una serie de patentes japonesas (S. y H. —
Matsuda y colaboradores), menciona el efecto catalíti-
co de una combinación de magnesio y butanol en la reac-
ción entre el estaño y el ioduro de butilo. Esta reac-
ción ha sido utilizada en Japón para sintetizar el di-
butildiodoestaño y sus derivados, como el dibutiloxoe-
staño, materia prima en la manufactura de estabilizadores
dibutilestánnicos para poli (cloruro de vinilo). —

En posteriores patentes japonesas se demanda el uso de zinc en polvo con ciclohexanol, y de bromo butil--magnesio con butanol, como catalizadores en la misma--reacción. Tokunaga ha hablado de la acción catalítica de las aminas y amidas con las cuales, dice, se ob--tienen buenos rendimientos de compuestos estañoorgáni--cos aromáticos. La temperatura de reacción general--mente está entre 120 y 140°C.

Otros ioduros de alquilo reaccionan bajo las mis--mas condiciones como el ioduro de butilo, pero se ha--demostrado que con ioduros de alquilo que tienen cade--nas más cortas que el butilo aumentan la cantidad de--iodotrialquilestano y así se forma el triodoalquile--stano también. Los bromuros de alquilo reaccionan --cuando hay presente una pequeña cantidad de ioduro de--alquilo. El tetrahidrofurano es más efectivo (en es--ta reacción) que el butanol. El rendimiento disminu--ye al aumentar la cadena del alquilo. El cloruro de--butilo reacciona muy poco aún en presencia del ioduro--de butilo, pero el cloruro de metilo da un alto rendi--miento del diclorodimetilestano.

Los investigadores japoneses han sugerido que el--catalizador sea un complejo metálico, por ejemplo: un

alcóxido de magnesio formado por el iodoalquilmagnesio y el alcohol. S. H. Matsuda publicó un artículo donde se puede apreciar la influencia a diferentes concentraciones, de diferentes metales en el estaño y el yoduro de butilo. El hecho de que se obtiene una conversión del 70% con un 3% de butanol, como único aditivo, apunta la posibilidad de que un complejo de estaño actúa como catalizador.

Estos resultados japoneses han estimulado las investigaciones de otros. Zakbarkin y Okhlobystin estudiaron la reacción de yoduros de alquilo y bromuros de alquilo en la cual el 10% de los yoduros correspondientes se adiciona a una aleación de estaño-cobre con 4 a 5% de cobre. Encontraron una influencia favorable de los ésteres dimetílicos del etilenglicol y dietilenglicol los cuales usaron no como aditivos sino como solventes en porcentajes bajos.

En la patente de Oakes y Hatton, la Síntesis Directa, a partir del estaño y los bromuros de alquilo o yoduros de alquilo, es descrita usando como catalizador al haluro o alcóxido de un metal del grupo I, II ó III y un agente acomplejante. El uso de fosfitos orgánicos ofrece la ventaja de que ningún otro -

metal, aparte del estaño, ha de adicionarse. Los mejores resultados se obtienen con ioduros de alquilo. Con bromuros, la reacción debe llevarse a cabo aplicando presión o en presencia de una pequeña cantidad de iodo. Oakes y Hutton dieron el informe de un estudio detallado de los metales y agentes acomplejantes usados en la reacción del estaño con el ioduro de butilo. El más activo de los metales empleados parece ser el litio. Este es particularmente efectivo en combinación con un cocatalizador que contenga más de un átomo de oxígeno en su molécula, por ejemplo; el etoxietanol. Con un cocatalizador sin grupo alcohol (OH), por ejemplo la 2,5-hexanodiona, se observa un período de preámbulo antes de que se inicie la reacción. En dicho preámbulo se forma probablemente una sal de litio (LiI), por que no se aprecia ningún preámbulo cuando se combina la 2,5-hexanodiona con el bromuro de litio. Los autores concluyen que el catalizador probablemente es una sal de litio disuelta cuya actividad depende de las propiedades que tenga, el solvente usado, de donar electrones. Esto sobrelleva el hecho de que el bromuro de litio y el etoxietanol hacen un sistema catalítico más efectivo que el del bromuro de litio y la 2,5-hexanodiona. Un mecanismo de reacción polar es propuesto por

los autores en un reciente informe.

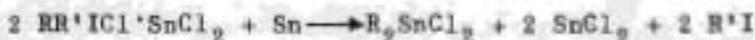
- El uso de azufre y selenio como catalizadores se mencionó en una patente más reciente. Los ejemplos incluyen procedimientos para la Síntesis Directa del diclorodioctilestaño.

- - Varios investigadores han tratado de promover la Síntesis Directa por medios físicos. Abramova y colaboradores han usado rayos gamma para realizar la reacción entre el estaño y los bromuros de alquilo, especialmente el bromuro de butilo. La Síntesis Directa de bromuros estañoorgánicos bajo la influencia de rayos gamma fué estudiada por Wyant y colaboradores, y también por Fentiman y otros. Un tratamiento mecánico ("molino vibratorio") permitió a Grohn y Paudert llevar a cabo la reacción entre el estaño y los haluros de bencilo a temperatura ambiente. Nosen obtuvo bajos rendimientos del diododialquilestaño y del iodotrialquilestaño por medio de la reacción de estaño activado (preparado con cloruro de estaño (II) y zinc activado con nitrato de plata) con ioduro de butilo u octilo en agua hirviendo.

Posiblemente esté involucrada una Síntesis Di-

recta en la reacción del cloruro de estaño (II) dihidratado, zinc en polvo, y fluoroboratos de arildiazonio en acetona. Después de la hidrólisis de la mezcla, se separa principalmente el diariloxoestaño. En este tipo de reacciones Nesmeyanov y Makarova reportan que el rendimiento decrece de 41 a 2.5% en la secuencia: fenil, p-toluil, o-toluil, p-bromofenil, p-clorofenil, 1-naftil, o-metoxicarbonilfenil, p-nitrofenil.

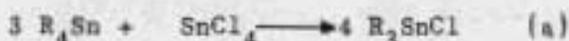
Una reacción análoga es la que se realiza entre un clorodiariliodonio asimétrico, en presencia de cloruro de estaño (II); y estaño en polvo.



De los dos grupos arilo presentes, el más electronegativo anexo al estaño es, por ejemplo el clorofenil (p-anisol) iodonio, del cual se obtiene el diclorodifenilestaño. Otros grupos introducidos de esta manera son el o-toluil, el m- y p-metoxicarbonilfenil.

3. REACCIONES DE REDISTRIBUCION ENTRE TETRAORGANOESTANNICOS Y TETRACLORURO DE ESTAÑO. (ver capítulo I, Sección B. 3.).

Los compuestos tetraorganoestánicos hechos por el método de Grignard o el de Ziegler pueden convertirse a tri, di y monoorganoestánicos por el método de Kozeschkow.

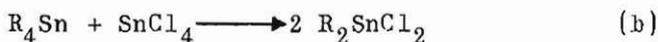
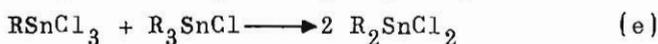
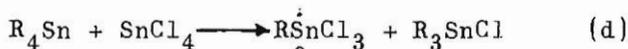


Dos de estas reacciones son usadas industrialmente para la manufactura de cloruros di y trialquilestánicos y de clorotrifenilestaño. Para este propósito se debe calentar a 200°C por algunas horas; no son necesarios los solventes. También pueden usarse mezclas de tetraalquilestaños y clorotrialquilestaños obtenidos por el método de Würtz.

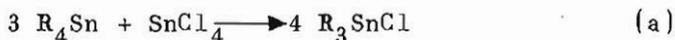
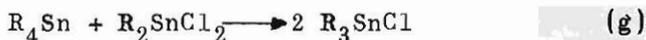
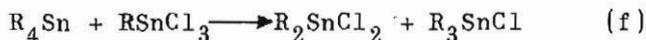
Aunque la reacción (c) es apropiada para la preparación del triclorofenilestaño, no puede emplearse para hacer, industrialmente, importantes tricloroalquilestaños. La razón es clara cuando se consideran los pasos (por separado) de las reacciones de redis-

tribución dadas arriba.

En cada caso hay una reacción (d) que procede muy rápidamente, aún a temperatura ambiente, y durante la cual se forma una mezcla de RSnCl_3 y R_3SnCl . A elevadas temperaturas esto es seguido por otras reacciones secundarias; cuando se usan cantidades equimoleculares de R_4Sn y SnCl_4 , esto involucra la redistribución de dos productos de la reacción para dar R_2SnCl_2 (c).

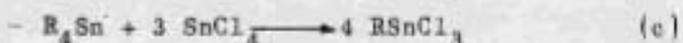
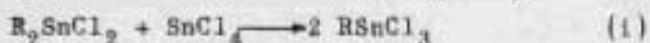
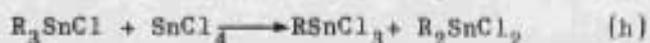
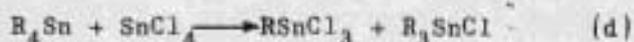


Con un exceso de R_4Sn , este reacciona con el R_2SnCl_2 , el cual ha sido formado por una reacción intermedia de acuerdo a (e) y (f), dando el R_3SnCl .



Cuando hay exceso de SnCl_4 , se establecen los si

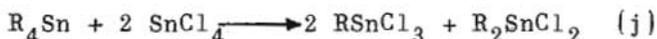
guientes estados de reacción.



Aquí, los cloruros trialquilestánnicos pueden reaccionar suavemente con el exceso de $SnCl_4$ (h), pero el estado parcial (i), el cual es necesario para completar la redistribución a $RSnCl_3$, es extremadamente lento con clorodialquilestaños en comparación con el difenildicloroestaño y tiene la posibilidad de realizarse solamente en presencia de $POCl_3$ (oxicloruro de fósforo).

Así pues, la manufactura técnica de tricloroalquilestaños satisface a la industria con la redistribución de los tetraalquilestaños y el tetracloruro de estaño en cantidades equimoleculares a 20°C de acuerdo al estado parcial (d), o combinando este paso con la reacción secundaria (h) calentando el tetraalquilestaño y el tetracloruro de estaño en una proporción molecular de 1:2 a 100°C (j). En una reacción los productos obtenidos son separados de los otros -

por medio de una destilación al vacío.



B. OTROS METODOS DE FORMACION DE ENLACES CARBON- -ESTAÑO.

1. ESTAÑO METALICO CON COMPUESTOS ORGANOMETALICOS.

Esta reacción no es de gran importancia para la preparación de compuestos estañoorgánicos. El estaño en polvo y el fenil litio en éter, después de una prolongada agitación a temperatura ambiente, dan un rendimiento moderado de tetrafenilestaño. Los haluros de alquilzinc reaccionan con el estaño cuando se calientan a 150-160°C para dar un tetraalquilo.

Los clorotriarilestaños se forman cuando se trata el estaño en polvo con cloroparilmercurios (aril= fenil, p-toluil, p-etoxicarbonilfenil y bencil) en xileno a reflujo. La primer reacción que ocurre es probablemente.



Esto es seguido por una descomposición del diclorodiarilestano bajo la influencia del estaño metálico. Una segunda reacción sucede, de hecho, cuando el estaño y el diclorodifenilestano se calientan con xileno. El estaño y los bromoarilmercurios (aril=toluil y *m*-trifluorometilfenil) dan, similarmente, los bromotriarilestanos. El estaño en polvo y el difenilmercurio producen, sin embargo, primordialmente el tetrafenilestano.

2. SINTESIS ELECTROLITICA INICIAL DEL ESTAÑO METALICO.

La síntesis electrolítica de alquilos metálicos, a partir de alquilaluminios se ha estudiado especialmente por Ziegler entre otros. Uno de los primeros electrolitos usados, $\text{NaF} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, en combinación con un ánodo de estaño, permite la preparación del tetraetilestano. Al cátodo se deposita el aluminio y puede ser recirculado a través de su conversión a trietilaluminio por medio de hidrógeno y etileno. Una síntesis directa del tetraetilestano a partir del estaño, hidrógeno y etileno es así realizada. Se han propuesto varios cambios, pero el método probablemente es de mayor importancia para la producción

de alquiles de plomo que de alquiles de estaño.

La electrólisis de las soluciones de Grignard, de importancia industrial para la preparación del tetrametilplomo no ha sido aplicada al estaño.

La síntesis electrolítica, interesante por cierto, del tetra (2-cianoetil) estaño fué publicada en 1959 por Tamilov y Kaabak. Una solución al 0.5-1.0N de hidróxido de sodio, saturada con acrilonitrilo, se electroliza a 14-15°C en un cátodo de estaño y un ánodo perforado de níquel. Durante la electrólisis se adiciona más acrilonitrilo a la solución. El tetra (2-cianoetil) estaño formado se recupera como una pesada capa en el fondo de la celda. El tetra (2-cianopropil) estaño se prepara de manera similar. Un procedimiento modificado es cuando se usa el 3-isopropionitrilo en ácido sulfúrico 0.5 N originando la formación del hexa (1-cianoetil) diestaño. Un estudio de la síntesis electroquímica de los organometálicos ha sido dada posteriormente por Marlett.

3. ALEACIONES DE ESTAÑO (Sn - Na).

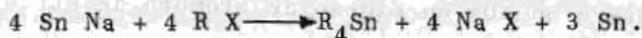
a. Con Haluros Orgánicos.

- La reacción de la aleación Sn-Na con un haluro de alquilo, como en la síntesis directa, es un método muy-viejo en la preparación de compuestos estaño-orgánicos. Este método es conveniente sólo para la obtención de tetraalquil y tetrafenilestaños simples. En comparación con la reacción correspondiente respecto al plomo, nunca ha tenido aquella ninguna importancia industrial.

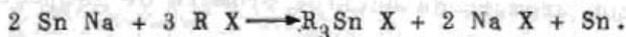
Löwing usó el yoduro de etilo y no logró separar el tetraetilestaño, pero en su lugar obtuvo una mezcla de iodotrietilestaño, diiododietilestaño, y hexaetilidistaño. Harada obtuvo un rendimiento aproximadamente cuantitativo del tetraetilestaño poniendo una aleación estaño-sodio-zinc a reflujo con bromuro de etilo, los porcentajes fueron de 74, 14 y 12% respectivamente. La misma reacción fué estudiada por Gilman y Arntzen quienes encontraron que se requiere un 60% en exceso de bromuro de etilo para una reacción uniforme con buen rendimiento. Dichos autores encontraron útil emplear el ciclohexano como solvente. La aleación estaño-sodio-zinc reacciona a 100°C con bromuro de butilo, bromuro de isopentilo y bromobenceno, para dar los correspondientes compuestos tetra sustituidos. Una pequeña cantidad de fie-

rro (0.7%) mejora el rendimiento. El cloruro de butilo requiere una temperatura fija para reaccionar con la aleación de estaño-sodio, a saber, 140-170°C. Esto origina, predominantemente, el clorotributilestaño con, en adición, el tetrabutilestaño. Mezclas de tetraalquilestaños y clorotrialquilestaños son también formadas a partir del cloruro de pentilo y propilo cuando estos reaccionan con una aleación de estaño-sodio-zinc.

Una baja en el método es la pobre conversión del estaño, lo cual se junta con la composición de la aleación. Un alto porcentaje de sodio, mayor que el que le corresponde a la composición Sn-Na (16%), derrite la aleación y dificulta su manejo. Sólo cerca del 25% del estaño puede ser convertido así de acuerdo a:



y el 50% de acuerdo a:



El residuo necesita reciclarse, lavarse comple-

tamente, secarse, y fundir el residuo sólido.

b. Con Compuestos Organometálicos.

Pocas reacciones han sido publicadas por Nad y Kocheskov acerca de la aleación de estaño-sodio con cloroarilmercurios que dan lugar a tetraarilestaños junto con algunos hexaarilestaños. Estas reacciones que difícilmente tienen algún significado práctico son efectuadas a reflujo con xileno, el grupo aril es fenilo, p-clorofenil o p-toluil.

La aleación Sn-Na y el bis(2-clorovinil) mercurio dan un rendimiento moderado del cloro tri(2-clorovinil) estaño.

†. ALEACIONES Sn-Mg CON HALUROS ORGANICOS.

La aleación Mg_2Sn como materia prima en la síntesis de compuestos estañoorgánicos fué introducida por van der Kerck y Luijten. Se esperaba combinar por su uso simple en los procedimientos empezando con la aleación estaño-sodio y el buen rendimiento

del método de Grignard. Una completa conversión del estaño de la aleación parece ser posible en principio.



La mayor parte de los experimentos se llevaron a cabo con bromuro de etilo. A reflujó con ciclohexano la aleación sólo reacciona bajo la acción de un catalizador. Los catalizadores activos son el cloruro de aluminio y en especial el mercurio, y el cloruro de mercurio (II). A altas temperaturas (130-175° C) en tubos sellados, no se requiere catalizador para la reacción con el bromuro de etilo. Para la reacción con el cloruro de etilo bajo estas circunstancias se requiere la presencia de mercurio o cloruro de mercurio (II). El producto es una mezcla de tetraetilestaño, haluro de trietilestaño y dihaluro de dietilestaño, las proporciones dependen de la exactitud de las condiciones de la reacción. El rendimiento total también varía considerablemente. Experimentos comparativos demostraron algunas diferencias importantes con la misma reacción en la química plumborgánica.

Mientras que van der Kerk y Laijten tuvieron un pequeño éxito con bromuros de alquilo de alto peso molecular y bromobenceno, Polkinhorne y Tapley reportaron que estos bromuros daban buenos rendimientos de compuestos tetraorganoestánicos si la aleación Mg_2Sn había sido preparada en una atmósfera químicamente inerte o en vacío. Estos autores no usaron solvente pero pusieron a reflujo la aleación con un 80% en exceso de bromo.

La reacción de Mg_2Sn con cloruros de alquilo pesados fué eventualmente estudiada por Katsumura. El usó nuevos solventes y catalizador, llevando a cabo la reacción en un autoclave a 150-165°C. Los solventes convenientes son el xileno, éter de petróleo, y ciclohexano, el mejor fué, sin embargo, el dioxano. El tetrahidrofurano da pobres resultados. Los catalizadores usados fueron las aminas (por ejemplo, la trietilamina), aunque una sal cuaternaria de amonio, como el cloruro de butiltriethylamonio, da mejores resultados. Rendimientos moderados de mezclas de tetraalquilestaños, clorotrialkuilestaños y diclorodialquilestaños son obtenidos con cloruro de propilo, de butilo, y de hexilo. El principal producto de la reacción es el clorotrialkuilestaño; es el único pro

ducto de la reacción del cloruro de alilo con la aleación estaño-magnesio.

5. HALUROS DE ESTAÑO (II).

a. Con Haluros Orgánicos.

Esta reacción ofrece un método para la síntesis de triodoalquilestaños. Pfeiffer y Heller en 1904 calentaron una mezcla de 1 mol de ioduro de estaño (II) y 2 moles de ioduro de metilo a 120-160°C, dando un pequeño rendimiento (21-25%) de triodometilestaño. Tchakirian y otros mejoraron el método en el que se usa la sal compleja $K(SnCl_3)$. Cuando esta es calentada a 110-130°C con un exceso de cloruro de metilo, de cloruro de etilo, o cloruro de propilo, a 210°C, con exceso de iodobenceno, son formados los trioduros de alquil y arilestaño con rendimientos moderados. El triodobutilestaño ha sido preparado por una reacción similar. Con el ioduro de isopropilo, sin embargo, el producto de la reacción es el tricloroisopropilestaño.

b. Con Compuestos Organometálicos.

Dos diferentes tipos de reacción deben distinguirse aquí. Cuando los haluros de estaño (II) reaccionan con compuestos organometálicos de litio, magnesio, o zinc, el halógeno es reemplazado por el alquilo o arilo y se dice que se han formado los dialquil y diarilestaños.



La reacción con compuestos organometálicos de elementos pesados como el mercurio, talio y plomo, involucra solamente una transferencia del alquil o aril, de estos elementos, al estaño. El mercurio metálico, el cloruro de talio (I), o el cloruro de plomo (II) se forma junto con el compuesto de tipo R_2SnX_2 .



Las primeras reacciones, sobresaliendo las de dialquil o diarilestaño, han sido analizadas. Investigaciones más recientes han mostrado que con pocas excepciones estos compuestos no son monómeros pero sí oligómeros o polímeros. Por otra parte, en casi todos los casos, una mezcla es formada por especies-

cíclicas lineales o ramificadas. Un método para producir puros oligómeros cíclicos es la descomposición catalítica de los hidruros de dialquil o diarilestano.

Las reacciones de haluros de estaño (II) con compuestos mercurioorgánicos ha sido investigada por Negmeganov y colaboradores. El cloruro y bromuro de estaño (II) reacciona en etanol hirviendo o acetona, con diarilmercurio para dar buenos rendimientos de dihaluros diarilestánicos.



(X=Cl, Br; R=C₆H₅, C₆H₅CH₂, o- y p-CH₃C₆H₄, 1- y 2-C₁₀H₇, p-Cl C₆H₄, p-BrC₆H₄, p-IC₆H₄)

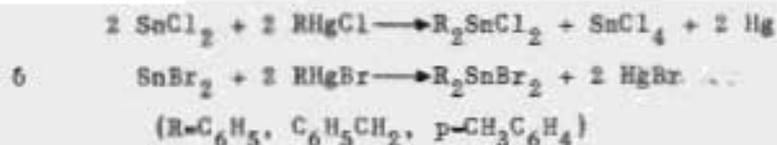
La elección del solvente es importante puesto que el difenil- y el dibencilmercurio reaccionan en la manera indicada (en etanol); el di-o-toluil, di-p-toluil, di-1-naftil y di-2-naftilmercurio lo hacen solamente en acetona; en etanol prevalece una reacción colateral.



Se obtienen también buenos rendimientos del diclorodiarilestano a partir del cloruro de estaño (II) y el di-o y di-p-toluil, y di-1-naftilmercurio en ligroina a 90-95°C; pero el cloruro de estaño (II) y el difenilmercurio en ligroina dan el clorofenilestano.

Las reacciones de los haluros de estaño (II) con dietil y diisopropenilmercurio dan pobres rendimientos de los dihalurodiorganoestánicos. El cloruro de estaño (II) y el bis(2-clorovinil) mercurio dan rendimientos moderados del diclorobis(2-clorovinil) estaño.

El curso de la reacción de los haluros de estaño (II) con haluros de arilmercurio depende de la naturaleza del solvente usado. En acetona a ebullición, se forman los dihaluros de diarilestano.



En etanol hirviendo, el cloruro de estaño (II) reacciona con cloruros de p-toluil, 1- y 2-naftil-

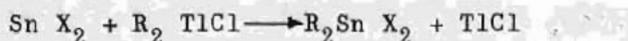
mercurio, de acuerdo a.



El cloruro de estaño (II) no reacciona con el cloroetilmercurio.

Las reacciones de los haluros de estaño (II) con compuestos litiorgánicos o plumborgánicos probablemente no tienen mayor interés en su preparación.

Los compuestos de talio más usados son el clorodiviniltalio, clorodiisopropeniltalio, clorodipropeniltalio, clorodifeniltalio, clorodi-p-toluitalio y clorodi-1-naftiltalio. Estas reacciones van de acuerdo a la reacción.



Los rendimientos dependen de las condiciones de la reacción.

Las reacciones de los haluros de estaño (II) con compuestos plumborgánicos han sido estudiadas por Kocheshkov y Friedlina. El cloruro de estaño

(II) reacciona con el diclorodimetilplomo y con el -
 diclorodietilplomo en etanol a ebullición, y con el
 diclorodifenilplomo en acetona a ebullición, a saber.



4. HALUROS DE ESTAÑO (IV).

a. Con Compuestos Diazo.

Cuando los tetrahaluros de estaño reaccionan —
 con diazoalcanos, los átomos de halógeno son reempla-
 zados, sucesivamente, por grupos 1-haloalquílicos, —
 por ejemplo.



La reacción se lleva a cabo en benceno a tempe-
 raturas entre 0 y 10°C. Se retarda conforme se van
 introduciendo los grupos haloalquílicos. No obstan-
 te, con un gran exceso de compuesto diazo, se han —
 preparado compuestos tetra(1-haloalquil) estaños. —
 Yakubovitch, entre otros, fué quién reportó primera-
 mente este tipo de reacción; menciona la introduc—

ción de grupos clorometil, bromometil, 1-cloroetil y 1-clorobutil.

b. Con Compuestos Org.

Las sales dobles de cloruro de estaño (IV) con clorodiazonios se descomponen en etil acetato hirviendo, bajo la influencia de metales en polvo. En la mayoría de los casos se forma un diclorodiarilestaño de acuerdo a,



El cobre y zinc en polvo son apropiados, pero los mejores resultados se obtienen con estaño en polvo. Los grupos que han sido introducidos de esta manera son el fenilo, o-toluil, p-clorofenil, p-bromofenil, p-metoxifenil y p-metoxicarbonilfenil.

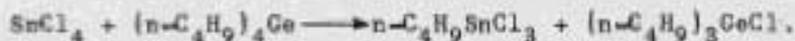
Se obtiene un rendimiento moderado del diclorodifenilestaño cuando se tratan el clorodifenilcloruro o el clorodifenilbromuro y el cloruro de estaño (IV) en acetona, con estaño en polvo.

c. Con Compuestos Zinc-orgánicos.

La reacción del tetrahloruro de estaño con un dialquilzinc tiene, actualmente, sólo interés histórico. Un procedimiento para la preparación del tetrafenilestaño ha, sin embargo, sido descrita y es en la que el bromofenilmagnesio se prepara primero y se convierte, por la reacción con cloruro de zinc anhídrido, a difenilzinc. Esta reacción con cloruro de estaño (IV) da un rendimiento del 91% del tetrafenilestaño.

d. Con Compuestos Germanioorgánicos.

Cuando el cloruro de estaño (IV) se calienta a 200°C con una cantidad equimolecular de tetrabutylgermanio, un átomo de cloro es intercambiado por uno de butilo.



Aunque interesante, esta reacción no ofrece ninguna ventaja sobre otros métodos de preparación del

triclorobutilestaño.

7. OXIDOS DE ESTAÑO, ESTANNITOS Y ESTANNATOS.

Smith y Rochow obtuvieron un rendimiento no especificado del haluro de trimetilestaño a partir del óxido de estaño (IV), mezclado con cobre en polvo y cloruro o bromuro de metilo a 300°C. El óxido de estaño (IV) y el cloruro de metilo en las mismas condiciones dan el diclorodimetilestaño. Esta última reacción fué estudiada también por Andrianov, entre otros. Encontró que la composición del producto de la reacción depende de la temperatura de reacción. A 240°C se obtiene una mezcla con 98% de diclorodimetilestaño y 2% de triclorometilestaño. A 300°C se obtiene 75% y 25% respectivamente.

La reacción de estannita de sodio o potasio con haluros de alquil o aril, reacción de Meyer, ha sido usada para la preparación de ácidos organoestannícos y, a partir de estos, de trihaluros de alquil o arilestaños. El rendimiento de esta reacción, sin embargo, es pobre y se han encontrado mejores métodos para preparar trihaluroestañoorgánicos los cuales se

usan como materia prima para la preparación de ácidos estannóicos.

Se forman pequeñas cantidades de tetrametil- y tetraetilestano cuando el óxido de estaño (IV) o el estannato de sodio son alquilados por medio de compuestos aluminorgánicos apropiados. Se obtienen mejores resultados cuando se tratan los alcóxidos de estaño (IV) (ortoestannatos tetraalquílicos), con agentes de Grignard en exceso. De esta manera Maire preparó el tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil-, y tetraisopropilestano con rendimientos de 25, 82, 75 y 85%, a partir del metoxi-, etoxi-, propoxi-, e isopropoxiestano (IV), respectivamente.

CAPITULO TERCERO

APLICACION DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

CAPITULO III. APLICACION DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

El desarrollo histórico de los organoderivados del estaño es típico para la química organometálica. Desde 1852, año en que fueron descubiertos, hasta los años cuarenta del siglo XX, la química estañoorgánica "ha trabajado para sí": se fueron acumulando datos, se hicieron las primeras generalidades e inmediatamente fué posible hablar sobre el uso práctico de los organoderivados del estaño. Esto a su vez influyó para que aumentara la cantidad de investigaciones teóricas y experimentales en este campo.

Es difícil estimar el número total de compuestos estañoorgánicos conocidos actualmente. En 1955, este número había llegado a cerca de 500, en 1960 era de 1000. Durante los últimos años ciertamente se ha triplicado y actualmente hay aproximadamente 3000.

Aunque los compuestos estañoorgánicos fueron descubiertos por Loewig y Frankland a mediados del siglo pasado, y por esto son conocidos varios de estos compuestos desde hace tiempo, la química estañoorgánica-

se ha venido desarrollando relativamente con lentitud.

Por casi cien años los compuestos organoderivados del estaño fueron considerados como un grupo de sustancias científicamente interesantes, pero industrialmente no tenían importancia. Solamente en 1950 se presentó, que en la industria, se usaron como estabilizadores para PVC y biocidas activos.

Hubo entonces un crecimiento abrupto en la producción y uso de estos compuestos. Mientras que la producción mundial en 1950 fué de sólo unas pocas toneladas, en 1969 cerca de 14,000 toneladas de compuestos estañoorgánicos, valuados en cerca de 3000 millones de dólares por mes, fueron manufacturados y parecía que su importancia industrial y comercial continuaría incrementándose más particularmente ya que se habían descubierto, recientemente, nuevos usos.

Los compuestos tetraorganoestánnicos son usados como materia prima para la manufactura de compuestos tri, di y monoorganoestánnicos. El número de sustituyentes R (hidrocarburos) combinados con el estaño (Sn) son de vital importancia para las propiedades de dichos compuestos.

— Todos los compuestos del tipo R_3SnX , por ejemplo, tienen como característica principal su alta actividad biocida tanto que los miembros del grupo han sido usados completamente como biocidas. Los compuestos estañoorgánicos usados para estabilizar el PVC pertenecen exclusivamente a los tipos R_2SnX_2 y $RSnX_3$.

El interés práctico por el uso de los organoderivados del estaño surgió durante la primera guerra mundial, en relación con la búsqueda de nuevas sustancias venenosas. Al estudiar la actividad fisiológica de algunos compuestos, que derivaban del estaño, se estableció que poseen una alta toxicidad para los animales de sangre caliente y para los insectos. Posteriormente muchos de los derivados orgánicos del estaño fueron recomendados para usarse como insecticidas y fumigantes. El acetatotrifenilestaño, por ejemplo, resultó ser un preparado efectivo para combatir las plagas de hongos en la patata, remolacha, además esto estimula el crecimiento de dichas plantas.

A juzgar por las experiencias acumuladas en la industria de la celulosa y del papel en los E.U. y Canadá, el hidroxitributilestaño $(C_4H_9)_3SnOH$, aumenta la productividad de las máquinas y la calidad del pa-

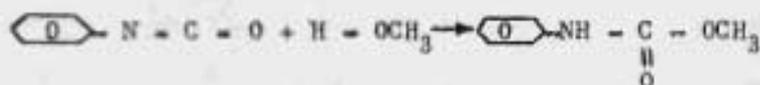
pel. El asunto es el siguiente: el medio donde se ~~pro~~cesada la madera es un excelente medio de cultivo pa-
ra los hongos, en las piezas de las máquinas se ~~for~~man grandes conglomerados y el volumen útil de las má-
quinas ~~decrece~~, el papel que se obtiene no es homogé-
neo y además es frágil. El hidroxitributilestaño ma-
ta estos hongos y les impide su crecimiento.

Debido a que el estaño metálico, desde hace mu-
cho tiempo, se ha venido usando para los parásitos in-
testinales, gran cantidad de organoderivados han sido
estudiados con este fin. El dibutildilauratoestaño
ha dado los mejores resultados. Los parásitos intes-
tinales atacan a la aves de corral ocasionando gran-
des pérdidas en la producción. Por eso, los organode-
rivados del estaño se usan en la medicina veterinaria
para combatir los parásitos de este tipo.

La aplicación principal de los compuestos orgáni-
cos del estaño está relacionada con la producción de
plásticos. El dibutildilauratoestaño, mezclado con
algunos otros materiales, se agrega en pequeñas canti-
dades al PVC y a los cauchos clorados (del tipo del
cloropreno), para protegerlos de la oxidación y de
otros ataques atmosféricos. A estas sustancias se

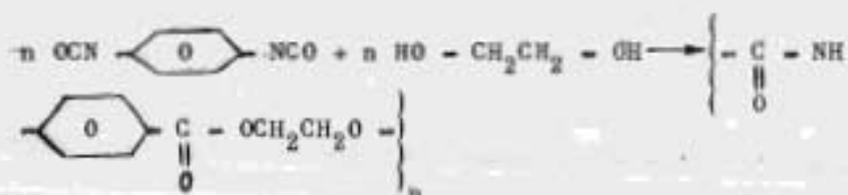
les llama antioxidante. En ausencia de estos, los polímeros halogenados son relativamente inestables a la acción del oxígeno y de la luz solar. Muchos saben que los objetos hechos de cloruro de vinilo (impermeables, etc.), con el tiempo se hacen quebradizos y frágiles. El consumo mundial de organoderivados del estaño, usados como estabilizadores, en 1960 sobrepasó las mil toneladas.

Por mera coincidencia (aunque las causas no están claras), el mismo dibutildilauratoestaño resultó ser un catalizador insuperable en la formación de ésteres de uretanos del ácido orgánico (H_2NCOOH). Por ejemplo la reacción entre el fenilisocianato y metanol:



En presencia de dibutildilauratoestaño aumenta la velocidad de reacción en 37,000 veces. Otros catalizadores, como la trietilamina (C_2H_5)₃N, son menos activos. Esto abre a los organoderivados del estaño un camino más en la práctica, ya que la reacción de diisocianatos con glicoles (alcoholes con dos grupos OH),

es el camino para obtener poliuretanos, por ejemplo:



Los poliuretanos se usan ampliamente en la preparación de hule espuma y sirven como sustitutos del caucho en fabricación de zapatos, entre otros. Por último diremos que las estadísticas acerca del consumo de los compuestos estañoorgánicos no son muy atractivas y se debe solamente a que se utilizan en pequeños volúmenes para diferentes formulaciones en general.

En el siguiente cuadro se presenta la producción de estabilizadores estañoorgánicos en México para los años de 1972 a 1976. Las cantidades se dan en toneladas.

AÑO	ESTABILIZADOR ESTANOORGANICO.	ESTABILIZADOR EN GENERAL (*)	PORCENTAJE DEL ESTABILIZADOR DE ESTAÑO (*)
1972	216.640	1354.05	15.99 %
1973	202.897	1254.00	16.17 %

-1974	321.400	1985.82	16.18 %
-1975	224.000	1400.00	16.00 %
-1976	305.936	1910.55	16.01 %

(*) Aquí se incluyen los estabilizadores de plomo, bario-cadmio y estaños.

(*)(*) El porcentaje que ocupan los estabilizadores de estaño en todos los estabilizadores.

Entre los compuestos organometálicos no hay hoy en día un grupo tan representativo que haya sido usado con tanta versatilidad y en diferentes maneras como los compuestos estañoorgánicos. Se incluyen aun cuatro tipos básicos, que son, derivados tetra, tri, di y monoorganoestánnicos, diferentes entre sí.

A. COMPUESTOS TETRAORGANOESTANNICOS.

1. ESTABILIZADORES PARA ACEITES DE TRANSFORMADOR.

Uno de los usos más antiguos de los compuestos estañoorgánicos es la estabilización de aceites de transformador contra la descomposición de fluidos dieléctri

cos. Los aceites para transformador son compuestos aromáticos clorados como el pentaclorodifenil y triclorobenceno. Los arcos y chispas eléctricas pueden descomponer estas sustancias y desprender ácido clorhídrico (HCl). Por lo que éste puede corroer las partes del transformador, y debe ser separado. Cuando se agregan los compuestos tetraalquilestánnicos o tetraarilestánnicos (tetrafenilestaño) a dichos aceites, aquellos absorben el HCl. El tetrafenilestaño, por ejemplo, reacciona con el HCl para formar clorofenilos y benceno. Una mol de tetrafenilestaño puede absorber un máximo de cuatro moles de HCl así que sólo se necesita una muy pequeña cantidad de estabilizador.

2. CATALIZADORES PARA POLIMERIZACION OLEFINICA.

El etileno y otros compuestos olefinicos pueden ser polimerizados a baja presión bajo la acción de sistemas catalíticos que contienen tetraalquil y tetraarilestaños tales como el Bu_4Sn con $TiCl_4$ y $AlCl_3$, $Ph_4Sn \cdot AlBr_3$, $Ph_4Sn \cdot VBr_3$, $R_4Sn \cdot TiCl_4$, $WCl_4 \cdot R_4Sn$, etc. de los cuales la mayoría son disolventes. Así con estos es posible fabricar el polipropileno, polibutadié

no, poliestireno y PVC, aparte del polietileno. En el sistema de catalizadores se lleva a cabo un intercambio, por ejemplo del butilo (del primer sistema -- enunciado arriba) entre el compuesto de estaño y el AlCl_3 , el efecto final es una polimerización con catalizadores Ziegler-Natta. La ventaja de este método es que los compuestos estañoorgánicos son más estables que los alquilaluminio y además más fáciles de manejar. Esto es usado, normalmente, a gran escala industrial.

Por ejemplo, Itoi, ha logrado la polimerización del etileno por medio de un catalizador $\text{R}_3\text{Sn}(\text{OOCR}')$, (donde R= alquil, cicloalquil de C_1 a 6 ; R' =alquil de C_1 a 20) con TiCl_4 . Aparte de esta existen varias patentes e informes acerca de catalizadores para obtener compuestos poliolefinicos. Una combinación de 0.6 g. de TiCl_4 , 2.6 g. de tetrabutilestaño, y 1.0 g. de AlCl_3 es un ejemplo de estas combinaciones de catalizadores.

3. ANTIOXIDANTES PARA HULE.

En 1949, una patente editada por la United Sta--

tes Rubber Company, basada en un trabajo hecho por Hart, anunció que los compuestos tribencilestánnicos-asimétricos del tipo $(C_6H_5CH_2)_3SnR$ (R=etilo u otro grupo alquilo), eran útiles como agentes anticracking para el hule. Este trabajo fué extendido más tarde por Weinberg, Tomka, y Ramsden de la Metal & Thermit Corporation. Otros compuestos derivados como los mercapto-ésteres, sulfuros, mercapturos, ésteres, óxidos, alcoholatos, y cloruros de tipo R_2SnX_2 y R_2SnX fueron anunciados como antioxidantes para hule. Notese que estos compuestos son muy similares a los estañoorgánicos usados como estabilizadores para cloruro de polivinilo. Este hecho sugiere que el modo de estabilización es el mismo para cada aplicación.

B. COMPUESTOS TRIORGANOESTANNICOS.

1. PROPIEDADES BIOCIDAS.

La propiedad que más destaca de los compuestos triorganoestánnicos es probablemente su extraordinaria actividad contra un amplio rango de microorganismos tales como hongos, bacterias y algas.

Esta actividad biocida fué descubierta por van der Kerk, y otros, en su inteligible trabajo iniciador en la química y uso potencial de los compuestos estanoorgánicos.

En contraste con el plomo y mercurio, donde los metales mismos y sus compuestos inorgánicos y orgánicos son biocidas, la actividad del estaño está restringida solamente a sus compuestos orgánicos. El estaño metálico y sus compuestos inorgánicos son prácticamente inactivos.

a. Actividad Contra Bacterias y Hongos.

Entre los cuatro tipos básicos de compuestos estanoorgánicos, los compuestos triorganoestánicos son los más activos en relación con los mono, di y tetraorganoestánicos que muestran mucho menor actividad biocida como se puede apreciar en la tabla 1.

TABLA 1.

CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS CONTRA BACTERIAS
DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS (VALORES MIC EN PPM)
(METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTO	STAPH. AUREUS	ESCH. COLI
$(nC_4H_9)_4Sn$	200	200
$(nC_4H_9)_3SnCl$	0.8	3.1
$(nC_4H_9)_2SnCl_2$	12.5	12.5
$(nC_4H_9)SnCl_3$	200	200

La actividad biocida de los compuestos triorgano estánnicos es determinada principalmente por la longitud de la cadena de hidrocarburos combinada con el estaño. El efecto óptimo de los trialquilestánnicos ocurre cuando el número total de átomos de carbono de los grupos alquilo es de 9 a 12, por ejemplo con los compuestos tripropil y tributilestánnicos. Grupos alquilo con mayor o menor número de carbonos reducen la actividad biocida (tabla 2).

TABLA 2

CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS CONTRA HONGOS DE LOS COMPUESTOS TRIORGANO
ESTANNICOS. (VALORES MIC EN PPM) (METODO: PRUEBA DE CULTIVO-AGAR).

COMPUESTO	BOTRYTIS ALLII	PENICILLIUM ITALICUM	ASPERGILLUS NIGER	RHIZOPUS NIGRICANS
Acetatotrimetilestaño	200	500	200	500
Acetatotrietilestaño	1	10	2	2
Acetatotripropilestaño	0.5	0.5	0.5	0.5
Acetatotriisopropilestaño	0.1	0.5	1	1
Acetatotributilestaño	0.5	0.5	1	1
Acetatotriisobutilestaño	1	1	10	1
Acetatotripenitilestaño	5	2	5	5
Acetatotrihexilestaño	500	500	500	500
Acetatotriheptilestaño	500	500	500	500
Acetatotrifenilestaño	10	1	0.5	5

Entre los compuestos arílicos solo la actividad de los trifenilicos es comparable con aquella de los trialquilestánnicos.

En los triorganoestánnicos la naturaleza de los sustituyentes (grupos ácido) no enlazados al estaño - vía un átomo de carbón es solamente de importancia secundaria en lo que respecta a actividad biocida (tabla 3).

TABLA 3

CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS DE ALGUNOS COMPUESTOS TRIBUTILESTANNICOS CONTRA LAS BACTERIAS (VALORES MIC EN PPM) (METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTO	STAPH AUREUS	ESCH COLI	PSENDOM AERUG
(*)TBT-cloro	0.8	3.1	0.4
TBT-fluor	0.8	3.1	0.2
TBT-formiato	0.8	3.1	1.6
TBT-fenato	0.4	3.1	0.2
TBT-aminobenzoato	0.8	3.1	0.8
TBT-tiocianato	0.8	3.1	0.8
TBT-adipato	0.8	3.1	0.8

* TBT = Tributiltin = Tributilestaño.

- El grupo ácido puede afectar, sin embargo, las propiedades físicas de los compuestos triorganoestánicos. El tributiloestaño y tributilcloroestaño, por ejemplo, son líquidos mientras que el tributilfluorestaño es un sólido de alto punto de ebullición.

Entre tanto los compuestos tripropil y tributilestánicos son más o menos iguales en actividad contra varias especies de hongos, su actividad contra las bacterias es algunas veces muy diferente (tabla 4).

TABLA 4

CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS CONTRA BACTERIAS DE LOS COMPUESTOS TRIPROPIL Y TRIBUTILESTANNICOS (VALORES MIC EN PPM) (METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTO	STAPH. AUREUS	ESCH. COLI
Bis (tributilestaño)oxo [‡]	0.2	3.1
Bis (tripropilestaño)oxo	1.6	0.8

‡ Sinónimos del Bis (tributilestaño)oxo: (hexabutildiestaña)oxo, (tributilestaño)oxo, TBTO.

Los compuestos bis (tributilestano)oxo, son muy activos contra las bacterias gram-positivas (*Staph aureus*), pero mucho menos contra las gram-negativas (*E. coli*). Los compuestos tripropilestannicos funcionan exactamente en la forma opuesta. Son los unicos compuestos estañoorgánicos que inhiben a las bacterias gram-negativas muy fuertemente.

Comparando las propiedades fungicidas de los compuestos trialquilestannicos con aquellas de los biocidas ampliamente usados como el acetatofenilmercúrico y el pentaclorofenatosódico, muestran que los compuestos del estaño son prácticamente tan activos como los compuestos del mercurio pero mucho más activos que el pentaclorofenol y sus derivados metálicos (tabla 5).

TABLA 5

COMPARACION DE LAS CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS DE LOS COMPUESTOS TRIALQUILESTANNICOS CONTRA LAS DE OTROS BIOCIDAS (VALORES MIC EN PPM) (METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTO	ASPERG. FLAVUS	PENIC. FUNIC.	CHAETOM. GLOB.	PAECILOM. VAR.	PULLUL. PULL.
Bis(tributilestano)oxo	0.2	1.6	0.4	0.2	0.1
Bis(tripropilestano)oxo	0.2	0.8	0.2	0.1	0.025
pentaclorofenatosódico	50	50	25	50	25
acetatofenilmercúrico	0.1	10	0.8	0.1	0.5

b. Actividad Contra Algas.

Los compuestos triorganoestánnicos no son solo activos contra bacterias y hongos sino también contra algas.

Las concentraciones mínimas inhibitorias de varios compuestos contra el alga unicelular *Chlorella pyrenoidosa* se muestra en la tabla 6:

TABLA 6

CONCENTRACIONES MINIMAS INHIBITORIAS DE LOS COMPUESTOS TRIALQUILESTANNICOS CONTRA LA CHLORELLA PYRENOIDOSA - (VALORES MIC EN PPM) (METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTOS	CHLORELLA PYRENOIDOSA
Bis(tributilestano)oxo	0.5
Bis(tripropilestano)oxo	0.5
Pentaclorofenatosódico	50
Acetatofenilmercurico	0.5

La actividad de los compuestos estañoorgánicos -

es mucho más grande que aquella del pentaclorofenato-sódico. No hay diferencias entre los compuestos de mercurio y estaño.

Iwamoto ha investigado sobre la resistencia antimicrobiótica de los triorganoestánicos, utilizando 30 clases de algas (tabla 7). En dicha investigación se sacaron las siguientes conclusiones:

- (1) La resistencia antimicrobiótica de los compuestos de estaño tipo trifenil y tribencil es muy débil en comparación a la de los tipo tributil.
- (2) El bis (tributilestaño)maleato y el tributilbutiratoestaño son los compuestos que tienen mayor resistencia antimicrobiótica, también el bis (tributilestaño)tartrato es de estos.
- (3) Las algas usadas son: *Aspergillus terreus*, *Penicillium luteum*, *Depodaseus albidus*, *Aspergillus fumigatus*, *Mucor spinescens*.

TABLA 7

-RESISTENCIA ANTIMICROBIOTICA DE LOS TRIORGANOESTANNICOS.
(METODO: PRUEBA DE DILUCION CONSECUTIVA).

COMPUESTO	<u>1</u> 5000	<u>1</u> 10000	<u>1</u> 20000	<u>1</u> 50000	<u>1</u> 100000	<u>1</u> 200000
Bis(tributilestaño)oxo	0	0	3	4	6	11
Bis(tributilestaño)sulfuro	-	3	5	8	7	-
Clorotributilestaño	-	1	1	1	2	-
Acetatotributilestaño	-	3	5	12	17	-
Propionatotributilestaño	0	0	2	3	7	-
Butiratotributilestaño	0	0	1	1	6	12
Glicolatotributilestaño	0	0	2	2	6	-
Sorbitatotributilestaño	-	1	2	3	7	-
Lauratotributilestaño	-	5	5	5	12	-
Oleatotributilestaño	-	9	10	15	18	-
Bis(tributilestaño)maleato	0	0	1	2	3	8
Bis(tributilestaño)tartrato	0	0	1	2	4	-
Naftenatotributilestaño	0	0	2	16	-	-
Bis(trifenilestaño)oxo	-	6	11	14	19	-
Clorotrifenilestaño	-	4	5	8	18	-
Acetatotrifenilestaño	-	8	14	18	28	-
Clorotribencilestaño	30	30	30	30	30	-
Acetatotribencilestaño	30	30	30	30	30	-

Las diluciones marcan la parte del compuesto en población. Y los números dentro del cuadro muestran el número de colonias de algas crecidas en cada densidad o dilución, dentro de las 30 colonias del experimento.

Según L. Griin y H.H. Fricher, el crecimiento de las bacterias es obstruido por diferentes concentraciones de TBTB (Benzoato de Tributilestano), como lo señala el siguiente cuadro (tabla 8).

TABLA 8

STAPH. PYOG. AUREUS	2 γ /ml
E. COLI	500
Ps. PYOCYANEA	500
B. PROTEUS	500
S00R	2500
E. PIDER MOPLYTON	500

γ = Aprox. 0.001 mg.

De este modo, el TBTB señala una fuerte actividad

contra las bacterias Gram-positivas. Por otra parte, los compuestos tripropilestánnicos también presentan una actividad similar pero mayor que la de los tributilestánnicos en caso de ser aplicados a bacterias Gram-negativas. Ver tabla 9.

TABLA 9

ACTIVIDAD DE LOS TRIBUTIL Y TRIPROPILESTANNICOS CONTRA LA E. COLI.

	Soluciones equimoleculares - estandard de 1 mol de estaño - por cien diluida, a 1 parte en:							
	10	20	40	80	160	320	640	1280
Oxotributilestaño	-	+	+	+	+	+	+	+
Benzoatotributilestaño	-	+	+	+	+	+	+	+
Salicilatotributilestaño	-	+	+	+	+	+	+	+
Estannilimidazoltributilestaño	-	+	+	+	+	+	+	+
Oxotripropilestaño	-	-	-	-	-	-	-	+
Acetatotripropilestaño	-	-	-	-	-	-	-	+
Benzoatotripropilestaño	-	-	-	-	-	-	-	+
Estannilimidazoltripropilestaño	-	-	-	-	-	-	-	+

- sin crecimiento.

+ con crecimiento.

2. PROTECCION TEXTIL.

Las telas derivadas de plantas, v.gr: algodón y yute, son relativamente fáciles de sufrir el ataque de hongos y bacterias los cuales degradan la celulosa y en muchos casos necesitan ser preservados, dichos materiales, con ciertos tratamientos, especialmente cuando son expuestos al aire libre o al contacto con el suelo (tiendas, impermeables, lazos).

En Alemania, la acción fungicida de protectores textiles es probada de acuerdo a la DIN 53931 estandard. Las muestras textiles contienen diferentes concentraciones del agente bajo prueba, el cual se sujeta a la prueba de crecimiento del hongo *Aspergillus Niger* y *Chaetomium globosum*. Las muestras son probadas con y sin Lixiviación* en una capa de agua corriendo. La tabla 10 muestra los resultados de tales pruebas con los compuestos oxo-, sulfuro-, y fluoruro tributilestaño.

* Lixiviación: Ver diccionario del apéndice 4.

TABLA 10

PRUEBA DE CRECIMIENTO DE ACUERDO A LA DIN 53931.

HONGO DE PRUEBA: Chaetomium globosum.

MEDIO NUTRIENTE: Malta de avena/agar-agar.

LIXIVIACION: 24 horas.

CONCENTRACION	CRECIMIENTO	
	CON LIXIVIACION	SIN LIXIVIACION
0.01% TBTO	Ninguno	Ligero, crecimiento lateral
0.05% TBTO	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno
0.2 % TBTO	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno, zona de inhibición
0.01% TBTS	Ninguno	Ninguno
0.05% TBTS	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno
0.2 % TBTS	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno, zona de inhibición
0.01% TBTF	Ninguno	Ninguno
0.05% TBTF	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno, zona de inhibición
0.2 % TBTF	Ninguno, zona de inhibición	Ninguno, zona de inhibición
nada	fuerte	fuerte

Todos estos compuestos estañorgánicos (los tres) son todavía efectivos a concentraciones menores de 0.01%. A mayores concentraciones, distintas zonas de alrededor de las muestras donde se tiene el crecimiento del hongo son inhibidas. La resistencia de los compuestos del estaño, para separarse por la lixiviación del agua, es marcadamente buena. A pesar de las 24 horas en agua corriendo, la actividad no se hecha a perder.

La prueba en tierra de cementerio de la DIN53933 es mucho más severa para la protección textil. Para esta prueba, las muestras son sepultadas en tierra de una composición específica y expuesta al ataque de hongos y bacterias de la tierra por espacio de cuatro semanas. Una substancia en descomposición se considera suficientemente efectiva si las telas tratadas con ella no pierden más de un 10% de su fuerza respecto a las muestras no enterradas (sepultadas). El crecimiento de la destrucción microbiótica es determinada midiendo la resistencia a la tensión de las muestras antes y después de enterradas.

En esta prueba se aprecia que el oxotributilestano es un agente protector muy activo (tabla 11).

La tela de algodón entrecruzada (275 g/m^2) con 0.1% de oxotributilestano muestra una pérdida de no más del 8% de resistencia a la tensión, y con 0.5% del compuesto las muestras quedan casi completamente protegidas.

TABLA 11

PRUEBA EN TIERRA DE CEMENTERIO DE ACUERDO A LA DIN 53933.

CONCENTRACIONES DE TBTO EN LA TELA.	PERDIDA DE FUERZA
0.1 %	8 %
0.5 %	3 %
nada	90% aprox. (destrucción severa).

a. Acabados Textiles Con Compuestos Tributilestannicos.

Los compuestos tributilestánicos son generalmente solubles en solventes orgánicos de modo que las telas pueden ser acabadas directamente con estas soluciones.

Puesto que estos compuestos son insolubles en agua, deben adicionarse agentes emulsificantes cuando se usen preparaciones acuosas. Los ésteres alquilaril poliglicólicos han probado su efectividad pero pueden utilizarse otros tipos de agentes emulsificantes. Los compuestos tributilestánnicos que emulsifican en agua son obtenidos haciendo reaccionar el oxotributil estaño con derivados polihidroxiethylénicos o ácidos grasos.

Los compuestos estañoorgánicos pueden también usarse junto con agua o repelentes al aceite tales como los silicones o resinas de fluorocarbonos (tabla - 12) sin que por esto puedan mermar la actividad fungicida de los primeros.

TABLA 12

PRUEBA DE CRECIMIENTO DE ACUERDO A LA DIN 53931.

CONTENIDO DE RESINA DE FLUOROCARBONOS: 5%

HONGO DE PRUEBA: Chaet. glob. -

Trichod. viride

- Asp. niger

CONCENTRACION DEL COMPUESTO EN LA - TELA.	CRECIMIENTO
0.1% TBTO	Ninguno, zona de inhibición
0.1% TBTS	Ninguno, zona de inhibición
0.1% TBT (versatato)*	Ninguno, zona de inhibición
nada	fuerte

* Ester valérico tetrametilico.

3. PROTECCION A LA MADERA.

A causa de su composición química, la madera es atacada frecuentemente por hongos e insectos. Por lo tanto se necesita tener cuidado especial cuando se usa la madera como material de construcción. En muchos casos la madera puede protegerse químicamente contra agentes que puedan destruirla. En numerosos -

estudios los compuestos triorganoestánnicos han probado ser efectivos para combatir los hongos nocivos para la madera. De acuerdo con Brown el oxotributiles- taño es 10-15 veces más activo que el pentaclorofenol.

En Alemania la actividad de agentes protectores- de la madera contra hongos nocivos es probada por la- DIN 52176 sección 1. Pequeños bloques de albura del- pino son impregnados con graduales cantidades de agen- te protector bajo prueba y se exponen al crecimiento- de hongos de prueba con o sin una previa lixiviación- con agua. La extensión con la que la madera es des- truida se presente en forma de pérdida de peso en los bloques de madera. La actividad del agente se carac- teriza por dos valores limitantes (en Kg/m^3 de madera protegida), a saber, uno menor en el cual la madera - es atacada por el hongo y uno mayor donde no hay des- trucción alguna.

La tabla 13 da los valores limitantes de acuerdo a DIN 52176 para compuestos tributilestánnicos.

TABLA 13

VALORES LIMITANTES DE LOS COMPUESTOS TRIBUTILESTANNI-
COS CONTRA LA DESTRUCCION DE LA MADERA POR HONGOS DE
ACUERDO A DIN 52176 SECCION 1 (EN Kg/m³) *

HONGO DE PRUEBA	SIN LIXIVIACION	CON LIXIVIACION
	<u>TBTO</u>	
Poria vapor.	0.022-0.058	0.021-0.055
Lent. lepid.	0.054-0.144	0.056-0.140
Conioph. cereb.	0.344-0.704	0.681-2.178
	<u>TBTS</u>	
Poria vapor.	0.008-0.022	0.021-0.139
Lent. lepid.	0.056-0.136	0.917-2.018
Conioph. cereb.	0.364-0.886	0.335-0.850
	<u>TBTF</u>	
Poria vapor.	0.021-0.055	0.021-0.135
Lent. lepid.	0.009-0.022	0.135-0.325
Conioph. cereb.	0.344-0.880	0.351-0.886

* Pruebas del Federal German Research Institute para el manejo Forestal y de Madera en Reinbeck.

Los tres compuestos estañorgánicos son altamente resistentes contra los hongos de prueba. La actividad

es excepcionalmente fuerte contra la Poria vaporaria.

Los compuestos son altamente resistentes a la lixiviación lo cual no sólo está unido a la baja solubilidad en agua de los compuestos estañoorgánicos, sino que, como fué notado por Hof y Luijten, los compuestos trietilestánnicos solubles en agua y usados en la madera son también muy resistentes a la lixiviación.- Se asume por lo tanto que los compuestos del estaño - entran a una reacción fija con algunos otros de los - constituyentes de la madera.

Los tributilestánnicos penetran bien la madera, - especialmente cuando son disueltos en hidrocarburos - de alto punto de ebullición.

La profundidad a la cual penetran los estañoorgánicos puede ser determinada por coloramiento con di-thizona o bromopirogalol rojo.

a. Estabilidad a La Luz De Los Compuestos Estañoorgánicos.

Una desventaja de muchos compuestos organometálicos, v.gr: aquellos del mercurio y plomo, es su baja-

estabilidad a la luz lo que los hace poco útiles para aplicaciones donde se expongan a cantidades fuertes de luz. Los ésteres tributilestánnicos presentan una alta estabilidad a la luz según Nishimoto y Fuse. Su actividad fungicida decae lentamente bajo una intensa irradiación.

El oxotributilestaño, por otro lado, es sensible a la luz. Cuando se expone a radiación UV*, el compuesto se degrada lentamente y después de 200 horas se descompone una buena parte, dejando un depósito blanco de oxodibutilestaño. Gloskey ha encontrado, sin embargo, que el oxotributilestaño puede estabilizarse contra la descomposición de la luz adicionándole pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos. Algunos otros compuestos como los alcoholes de alto peso molecular y aldehídos también, son igualmente apropiados. Cuando el oxotributilestaño contiene 1% de tales estabilizadores, se irradia con luz UV por espacio de 100 horas y no sufre descomposición permaneciendo enteramente claro, mientras que una muestra inestabilizada forma rápidamente un precipitado.

* UV.- Ultra Violeta.

Se han obtenido resultados poco satisfactorios - cuando se usa el oxotributilestano inestabilizado, en específico para la preservación de telas y madera.

b. Volatilidad de los Compuestos Estañoorgánicos.

Es bien conocido que la acción de un agente protector de la madera depende mucho de la volatilidad - de la sustancia activa y que numerosos, básicamente - agentes muy efectivos, son inapropiados para una protección permanente porque se evaporan rápidamente de la madera.

La volatilidad de los materiales activos es examinada por el calentamiento de muestras a 65°C (cámara con aire seco circulante) y determinando sus pérdidas en peso a intervalos específicos. Una comparación de la volatilidad de cuatro compuestos tributilestánicos y el pentaclorofenol muestra (Fig. 1) que el clorotributilestano (a) se volatiliza relativamente fácil y no es muy apropiado para una acción permanente. El oxotributilestano (c), el fluorotributilestano (e) y el sulfurotributilestano (d), de otra forma son mucho menos volátiles que el pentaclorofenol -

(b) el cual es muy usado para proteger la madera.

La buena compatibilidad de los compuestos trialquilestánnicos con otros biocidas permite mezclar agentes con pentaclorofenol, naftaleno clorado o compuestos de mercurio para ser usados. Los compuestos tributilestánnicos y en especial el oxotributilestano son completamente usados en la actualidad como preservadores de la madera, solos o, frecuentemente, en conjunto con otras sustancias activas como el dicloflunid, fluorfolpet y pentaclorofenol.

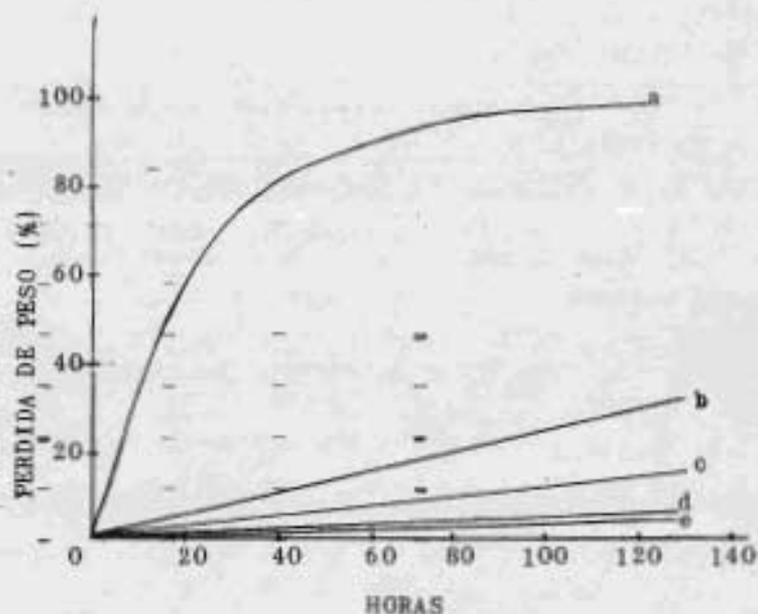


FIG. 1. VOLATILIDAD DE LOS COMPUESTOS TRIBUTILESTANNICOS.

La pulpa permanece libre de cualquier crecimiento fungoso por más de seis meses. La adición de agentes emulsificantes se recomienda para dar una mejor dispersión en el agua. Se ha observado que el oxotributilestaño no se inactiva por la presencia de la *Penic. roqueforti*.

En las tablas 14, 15 y 16 se presenta la fuerza esterilizadora de los compuestos trialquilestánnicos.

TABLA 14

RESISTENCIA ANTIFUNGICIDA PARA CULTIVOS DE 14 DIAS.
(METODO: CULTIVO EN AGAR).

HONGOS DE PRUEBA	Conc. en ppm causando completa inhibición.			
	TRITILESTAÑO		TRIN-BUTILESTAÑO	
	Hidroxi	Acetato	Oxo	Acetato
<i>Daedalea quercina</i>	< 1	< 1	--	--
<i>Poria vaporaria</i>	--	--	1-2	1-2
<i>Lentimus trabea</i>	1-2	1-2	--	--
<i>Merulius lacrymans</i>	1-2	2-4	--	--
<i>Polystictus versicolor</i>	2-4	2-4	8-16	8-16
<i>Coniophora cerebella</i>	8-16	8-16	8-16	16-32

TABLA 15

(METODO: P. S. 838).

HONGOS DE PRUEBA	TRITILESTANO		TRIN-BUTILESTANO		
	Hidroxi	Acetato	Oxo	Acetato	
<i>Coniophora cerebella</i>	sin lixiviación	0.15	70.14	0.12-0.32	70.26
	con lixiviación	0.13-0.32	0.34-0.7	0.26-	70.26
<i>Lentinus lepideus</i>	sin lixiviación	0.014-0.037	0.035-0.07		
	con lixiviación	0.03-0.07	0.067-0.15		
<i>Poria vaporaria</i>	sin lixiviación			0.013-0.03	>0.012
	con lixiviación			<0.013	>0.012
<i>Polystictus versicolor</i>	sin lixiviación	>0.16	0.13-	0.15-0.37	>0.55
	con lixiviación	0.69-	0.69-	0.07-0.15	0.3-0.62

LOS LIMITES TOXICOS SE EXPRESAN EN TERMINOS DE RETENCION (Kg/m³).

Una combinación de TBTO y fluorfolpet ha probado ser altamente efectivo contra una variedad amplia de hongos en la madera.

Los tributilestánnicos no pueden usarse solamente como protectores de la madera, sino también como fijador para colores y pinturas en la madera.

Una resina alquidal de pinturas en madera (que contenga un 30% de fijador) con 1% de TBTO y 0.5% de diclofluamid es activo contra los hongos que atacan a la madera y al color azul.

Puesto que los compuestos del estaño son incoloros, no colorean la madera y no afecta la adhesión de posteriores recubrimientos de pintura. Los agentes protectores base-estañoorgánicos para madera pueden, como otros productos, ser aplicados con brocha, inmersión de la madera o impregnación. Numerosos agentes protectores a la madera basados en estañoorgánicos están comercialmente disponibles, especialmente en Inglaterra y en E.U.

c. Preservación de la Pulpa de Madera.

La pulpa de la madera es ampliamente usada como material crudo para la manufactura del papel. Como contiene mucha agua es rápidamente por hongos atacada, los cuales son responsables del daño severo que sufre el papel. Para obtener la pulpa de la madera con una estabilidad de almacenaje prolongada, deben adicionarse preservatorios. En el pasado fueron frecuentemente usados los compuestos organomercurícos, solos o con otros biocidas (pentaclorofenol y 8-hidroxiquinolina). La preservación con los organomercurios ha sido inadecuada en algunos casos, por que los compuestos, se encontró eran inadecuados para ciertos mohos (Penic. roqueforti).

Pruebas de laboratorio y ensayos prácticos han mostrado que la pulpa puede ser protegida contra el ataque de hongos, con los compuestos tributilestánnicos. En algunos casos, con concentraciones de 50 ppm de oxotributilestáño, es suficiente para dar una adecuada protección, y con 100 ppm también.

TABLA 16

FUERZA INSECTICIDA DEL OXOTRI-N-BUTILESTAÑO POR EL METODO: "STEGOBIUM PANICUM BISCUIT".

TIEMPO DE PRUEBA	Concentraciones en la solución tratada				
	0%	0.1%	0.2%	0.3%	0.4%
1 mes	3	7	10	10	10
2 meses	5	10	10	10	10
3 meses	3	10	10	10	10
4 meses	3	10	10	10	10

Los resultados se expresan en términos de larvas muertas, siendo 10 el número máximo posible.

Por otra parte, el oxotributilestaño o TBTO (bis (tri-n-butilestaño)oxo) tiene una fuerza insecticida de 15 a 30 veces mayor que el PCP (fenol-pentacloro).

d. Protección de la Madera en el Agua de Mar.

La madera en contacto con el agua de mar esta expuesta al ataque y destrucción a causa de gusanos (Te redo diegensis, Limnoria Tripunctata, etc.). Los compuestos triorganoestánnicos son efectivos contra estos

organismos marinos. Son particularmente tóxicos contra el Teredo pero menos contra el Limnoria. Los insecticidas basados en hidrocarburos halogenados actúan a la inversa. Las dos especies, en mezclas preparadas pueden, por lo tanto, tener éxito en la destrucción de dichos organismos. Se ha tenido buen efecto usando soluciones al 0.5% de tributilestánnicos en creosota[±]. No se tienen aún conclusiones acerca de la actividad, a largo plazo, de los compuestos tributilestánnicos contra los gusanos ya mencionados, por que las pruebas cubren un período de veinte años.

e. Pinturas Antivegetativas.

El crecimiento submarino (ensuciamiento) en los barcos por causa de la vida animal y vegetal marinas, como percebes[±], gusanos, mariscos y algas; es un problema importante en las embarcaciones. Tales organismos pueden crecer lo suficiente para aumentar la fric

± Creosota. Líquido incoloro extraído del alquitrán.

± Percebe. Crustáceo cirrópodo comestible que vive adherido a las rocas.

oión del cuerpo del barco con el agua, lo cual reduce la velocidad y aumenta el consumo de combustible. Algunos de los organismos marinos pueden ser destructores de la pintura de la embarcación y por lo tanto causar la corrosión del metal. Se necesita atracar en el muelle varias veces y por largo tiempo para eliminar el crecimiento submarino. Este enorme costo económico puede reducirse a un mínimo aplicando pintura, que inhiba tal crecimiento, a los barcos. Los materiales activos para pintura antivegetativa son el Cu_2O , compuestos de mercurio o sustancias tóxicas puramente orgánicas que se usan solos o en combinación con otros.

Considerando la alta actividad de los compuestos triorganoestánicos contra los microorganismos, fué necesario probar, también, su acción antivegetativa. En las pinturas estos compuestos, de hecho, dieron una forma muy efectiva para prevenir el crecimiento submarino en las embarcaciones. Como con los fungicidas orgánicos, la acción óptima antivegetativa es dada por los compuestos tributil- y tripropilestánicos.

El oxotributilestaño, sulfurotributilestaño y fluorotributilestaño son, junto con los compuestos

fenílicos (cloro- y fluorotributilestaño), los más importantes agentes antivegetativos estañoorgánicos. - Cuando se usan los triorganoestánnicos solos, las cantidades requeridas para un buen efecto son de 10 a 80% sobre la película seca.

El fluor- y oxotributilestaño son los compuestos estañoorgánicos más comúnmente utilizados en pinturas antivegetativas.

- Puesto que el oxotributilestaño es un líquido - que es miscible con solventes de pinturas, se incorpora rápidamente a las correspondientes antivegetativas.

- Sin embargo, el compuesto actúa como un plastificante y tiende a migrar hacia la superficie, especialmente a altas concentraciones.

La pintura debe, por lo tanto, calcularse cuidadosamente en su formulación si el oxotributilestaño - presenta su actividad total.

Formular una pintura antivegetativa siempre presenta dificultades, por que no es simple tener una - substancia activa y una buena repelencia al agua en -

la pintura. Fijadores, pigmentos y el material activo deben ser bien equiparados (relacionados).

La exudación del oxotributilestano de las pinturas puede ser prevenida combinando el TBT0 con ácido silícico coloidal o con varios tipos de montmorillonite.

La velocidad de lixiviación de la sustancia tóxica dada, determina la actividad de una pintura antivegetativa. La velocidad depende de la composición de la película de pintura e indica la cantidad de materia activa liberada, en un tiempo dado, en el agua por la pintura. Todos los agentes antivegetativos tienen lo que se llama velocidad de lixiviación "crítica". Que es la cantidad de materia activa liberada en un tiempo dado, el cual es suficiente para prevenir el crecimiento. Cuando la velocidad de lixiviación de una pintura está por debajo del valor crítico, muy poca materia activa es liberada para prevenir el crecimiento. Si es mucho mayor, la protección es provista pero la pintura es rápidamente terminada (agotada).

La velocidad de lixiviación de una pintura anti-

vegetativa se determina suspendiendo paneles pintados en un tanque lleno con agua de mar y midiendo a intervalos la cantidad de materia activa liberada.

Miller determinó la velocidad de lixiviación "crítica" por el método siguiente: Se trataron algunos paneles de material poroso con el agente bajo prueba y se expusieron en el mar hasta que se iniciaba el crecimiento. La velocidad de lixiviación "crítica" puede entonces calcularse de la cantidad de material tóxico liberado y el tiempo al que comienza el crecimiento. Los valores determinados por este método son los siguientes:

TBTO = $1.3 \text{ y/cm}^2/\text{día}$ $\gamma=0.001 \text{ mg}$

- TBTS = $0.9 \text{ y/cm}^2/\text{día}$

- Cu = $10 \text{ y/cm}^2/\text{día}$

La actividad de los compuestos tributilestánicos es por lo tanto un múltiplo de aquella de los compuestos de cobre.

Este método obviamente involucra alguna incertidumbre, pero su valor, para la preselección de apropiadas combinaciones de fijadores y sustancias activas,

213

es probado. Las pruebas de balsas en agua de mar y finalmente el pintar los barcos son, a pesar de todo, indispensables para evaluar las pinturas antivegetativas. Todas estas pruebas se llevan tiempo y el desarrollo de una pintura antivegetativa comprende varios años de trabajo.

Los compuestos triorganoestánnicos son siempre usados en grandes cantidades para la manufactura de pinturas altamente activas y de larga vida. Son algunos de los agentes antivegetativos más efectivos conocidos en la actualidad y pueden usarse para pinturas-submarinas, las cuales permanecen activas por más de dos años.

Los triorganoderivados del estaño generalmente son compatibles con la mayoría de los fijadores usuales empleados para la industria de la pintura, como los polímeros vinílicos o acrílicos, resinas epoxi, resinas alquidales y hule clorado.

Sin embargo, el TBTO tiene poca compatibilidad con el hule clorado. Es por lo tanto preferible usar derivados triorganoestánnicos sólidos en pinturas de hule clorado, v.gr: fluortributilestaño (TBTF). Este

es sólido (p. eb. 250°C) y por consiguiente no tiene acción plastificante. Puesto que es insoluble en solventes para pinturas no hay afluencia a la superficie de la pintura, y se comporta como un pigmento inerte.

Debe notarse que los compuestos estañoorgánicos pueden acelerar algunas veces la formación de poliuretanos en las correspondientes pinturas (ver catalizadores para poliuretano), lo cual puede reducir su vida de acción.

Es ventajoso usar mezclas de oxotributilestaño - con fluorotributilestaño. Tal combinación tiende a exudar en una menor cantidad. Una pintura con la composición (todas las partes en peso).

- Resina vinílica (Vinylite VYHH)	9.7
- Abetinate (trementina)	9.7
- Rutilo (óxido de titanio)	22.6
TBTO	5.5
TBTF	5.5
Bentone 27 (10% dispersa en xilol)	10.0
Xilol	7.4
- Metil isobutil cetona	29.6

No pudo ser soportada por ninguna clase de vida-marina en las pruebas en balsas para más de dos años.

La formulación siguiente ha probado ser efectiva para pintura de hule clorado (partes en peso).

Pergut 520	13.1
Witachlor 44	8.8
TBTF	13.1
Rutilo	31.0
Xilol	34.0

Estas pinturas permanecieron libres de crecimiento después de dos años.

Los triorganoestánicos son también completamente efectivos en fijadores epoxi amino-curados. Originalmente se asumió que en tales pinturas el material activo estaría muy firmemente enlazado para ser activo.

Los compuestos estañoorgánicos evidentemente son suficientes para conseguir que no haya crecimiento de organismos marinos en la superficie de las pinturas.- Una pintura con la formulación (partes en peso):

	EUREPOX 780	13.3
	TBTF	17.8
-	Rutilo	43.5
	Tritoluilfosfato	0.4
	Xilol	10.3
	Etil glicol	5.8
	Metil isobutil cetona	8.9
-	VERSAMID 670	19.1

No tuvo crecimiento después de 40 meses de prueba y también ha probado ser efectiva en la práctica.

- Las pinturas antivegetativas basadas en hule clorado o resinas epoxi que contengan alquitran pueden también ser fabricadas con compuestos triorganoestánicos.

- Los estañoorgánicos antivegetativos pueden ser usados con Cu_2O , así incrementan grandemente la actividad del cobre en estas pinturas.

- En pinturas antivegetativas, los derivados orgánicos del estaño, en contraste con el cobre y otros derivados metálicos, no producen corrosión galvánica*.

* Corrosión galvánica. Someter un metal a un recubrimiento de otro.

Por lo que pueden ser aplicados directamente al metal del fondo del barco sin que haya ninguna corrosión inhibitoria primaria, v. gr. como en los barcos de aluminio. Otra ventaja es el hecho de que no se colorean; son los únicos agentes antivegetativos con los cuales pueden fabricarse pinturas blancas o claras.

La Messrs. F.A. Hughes & Co. de Londres, ha descrito un método en el que se utilizan derivados esta-noorgánicos para proteger de crecimientos submarinos, pero realizó esto sin pinturas antivegetativas. Una solución de oxitributilestaño en keroseno es espreado sobre el fondo del barco por medio de un sistema de tubes con aire comprimido. Una película de aceite que contiene TBTO es establecida para prevenir el crecimiento que se forma en las paredes (proceso Toxion). El valor de este proceso ha estado ya en duda para varios interesados. Actualmente han navegado varios barcos con este sistema antivegetativo poco convencional.

El último desarrollo en el sector antivegetativo es el TBTO basado en recubrimientos hechos de neopreno u otros elastómeros, los cuales son excepcionalmente durables y poseen un efecto a largo plazo.

f. Pinturas Biocidas.

Las pinturas son rápidamente atacadas por microorganismos, especialmente en cuartos húmedos y bajo condiciones climatológicas poco favorables. Aunque la pintura por sí misma es raramente destruida, el crecimiento, no obstante, es indeseable especialmente donde hay alimentos; porque esta es una fuente constante de infección. Las pinturas con este riesgo pueden ser protegidas contra el crecimiento por medio de aditivos inhibidores del mismo. Los tributilestánicos han sido usados cada día más para este propósito, en los últimos años. Son muy compatibles con la mayoría de los fijadores usados.

Los tributilestánicos han probado su utilidad en acetato de polivinilo basado en pinturas de emulsión. El TB10 y TB1F producen pinturas, con actividad a largo plazo, que no han sido lixiviadas.

La actividad fungicida de las pinturas puede ser examinada por una prueba de crecimiento. Se pintan papeles filtro, se humedecen y se infectan con mezclas de cultivos de hongos-prueba, después de lo cual se

incuban por 30 días.

A pesar de la lixiviación de los estañoorgánicos, éstos son activos a concentraciones tan bajas como 0.1%. A 0.5% se presentan diversas zonas de inhibición alrededor de las muestras.

La acción fungicida de los estañoorgánicos se hace evidente en otros fijadores. Las pruebas han demostrado que a concentraciones de 0.5 a 0.1% de los tributilestánnicos se previene cualquier clase de crecimiento fungoso.

En la práctica sucede frecuentemente que la pintura atacada por hongos tiene que ser repintada. Después de quitar la pintura vieja es prudente limpiar la superficie, de otra manera hay riesgo de que el hongo continúe creciendo debajo de la nueva y siga su acción destructora interna. La limpieza se hace óptimamente con 0.05% a 0.1% en solución o emulsión de TBTO.

En las pinturas no solo se establecen colonias de hongos sino también de algas. Un crecimiento fuerte de algas se observa frecuentemente sobre las paredes de tanques de agua abiertos o en torres de enfriamiento.

to. El crecimiento de algas puede ser prevenido con pinturas que contengan compuestos tributilestánicos.

g. Plásticos Biocidas.

Si bien las sustancias como la madera y materias proteínicas son atacadas por microbios tales como hongos y bacterias, los plásticos no están excluidos de dicho ataque y el subsecuente crecimiento microbial. No obstante los plásticos son raramente atacados; los microorganismos pueden usar como nutrientes ciertos ayuda-proceso o ayuda-manufactura que están contenidos en el plástico. Algunos plastificantes, se sabe son degradados rápidamente por hongos y bacterias. Aún así los plásticos son fuentes potenciales de alimento, pues contienen carbono. En ocasiones, algunos microorganismos han llegado a adaptarse a tal medio ambiente; pueden capacitarse para usar a los plásticos como nutrientes. Un ataque sobre los plásticos no necesariamente involucra un deterioro en sus propiedades físicas (v.gr.: resquebrajamiento), sino también puede da-

ñar su utilidad severamente a causa de la decoloración causada por productos metabólicos de los hongos y las bacterias. Los agentes biocidas pueden, por consiguiente, ser adicionados a los plásticos.

En el presente se usa frecuentemente el TBTO en plásticos, donde permanece por largo tiempo, porque es muy resistente a la lixiviación y tiene una volatilidad baja.

Alrededor de 0.5 a 1.5% de TBTO se necesita para la actividad fungistática del PVC plastificado. La cantidad depende mucho del plastificante dado. El dioctil ftalato que es fuertemente atacado por microorganismos, necesita solo 0.5%. Para los plastificantes que se degradan fácilmente, como el dioctil sebacato, se requiere arriba del 1.5%.

Por otro lado, debe estabilizarse el TBTO usado en artículos de PVC expuestos a la luz solar (impermeables). Las pruebas realizadas por Zweitzer muestran que la acción fungicida de películas de PVC plastificadas, tratadas con TBTO inestabilizado, decrece al exponerse a radiación UV; mientras que con el compuesto de estaño estabilizado, retiene completamente su activi-

La estabilidad al calor del PVC con TBTO no es afectada por la adición de tributilestánnicos que también estabilizan el PVC, aunque un poco menos que los dibutilestánnicos.

Se usan frecuentemente los plásticos para compuesto aislante y selladores en la industria eléctrica. En condiciones desfavorables pueden ser atacados por la micosis* que daña las propiedades eléctricas. A manera de prevenir tal crecimiento, los tributilestánnicos son, de nuevo, apropiados. Las resinas moldeadas epóxicas permanecen libres de crecimiento cuando contienen 0.5% a 1% de TBTO o TBTF.

El uso de los tributilestánnicos no está confinado a los ejemplos ya establecidos. Se pueden proteger con compuestos estañoorgánicos un número mayor de plásticos, tales como resinas melamina-formaldehído, acetato de polivinilo, o espuma de poliuretano.

Pruebas efectuadas de acuerdo a la regla alemana

*) MICOSIS. Enfermedad causada por hongos.

DIN 4062, Sección 1, han mostrado que el fluor- y tio-
ciano-tributilestano son fuertes repelentes a las raf-
ces.-

Tales compuestos también pueden usarse en sellado-
res a base de betún.

h. Moluscidas.

El Bilharzia es una enfermedad tropical difusa que
es causada por ciertas especies de trematodos. El cara-
col de agua fresca (v.gr. Australorbis glabratus) actúa
como un portador intermediario para los organismos cau-
santes. Esta enfermedad puede por lo tanto ser elimina-
da haciendo lo propio con el caracol. De acuerdo con --
Deschiens y Floch, el cloro- y acetato-trifenilestano a
concentraciones tan bajas como 0.2-1.0ppm son unos molu-
cidas efectivos. Estos compuestos del estano permanecen
activos por un tiempo mayor que varios agentes convencio-
nales.

El TBTO es aún más activo. No se necesita más de --
0.015 ppm para matar a los caracoles. Otras criaturas --

marinas como los peces no son dañadas por estas concen--
traciones. Seiffer y Schoof confirmaron las excelentes--
propiedades moluscidas de los triorganoestánnicos por me--
dio de experimentos sencillos en el laboratorio y ensa--
ya en ese campo.

Tanto la actividad moluscida como la fungicida de--
penden del tamaño de cadena del grupo alquilo combinado--
con el estaño en los compuestos trialquilestánnicos. Di--
cha actividad decrece grandemente conforme aumenta el nú--
mero de carbonos, de modo que los trioctilestánnicos son
sólo ligeramente activos.

Cardarelli desarrolló un método interesante y prome--
tedor para combatir los caracoles acuáticos con compues--
tos estañoorgánicos: Elastómeros vulcanizados, v.gr., el
neopreno, que contienen derivados trialquilestánnicos, --
son introducidos como esferas minúsculas en el agua, si--
endo esto suficiente para matar los caracoles sin daños a
peces y plantas acuáticas. Se ha confirmado que los --
elastómeros permanecen activos por varios años.

i. Desinfectantes.

Aún a muy bajas concentraciones de los tributiles--
tánnicos, se tiene una buena actividad contra bacterias--
gram-positivas pero es menor contra las gram-negativas.
Probablemente no sean estas las únicas sustancias acti--
vas desinfectantes, puesto que en composiciones con ---
otros bactericidas han resultado ser muy efectivos en la
práctica.

Hudson y otros, y Rees han reportado exitosas narra--
tivas acerca de la forma de combatir germenres resisten--
tes, en los hospitales (Staph. aureus), con preparados--
que contienen TBTO y compuestos amoniacaes cuaterna---
rios. Combinaciones del benzoatotributilestaño con for--
malina (incidina, aldehído fórmico), han probado ser ex--
celentes desinfectantes con actividad a largo plazo. ---
Hoy en día tales combinaciones son utilizadas comercial--
mente. Estos preparados son también activos contra la -
micosis pedis (pie de atleta) y son muy usados en servi--
cio de baños.

En vestidos, por ejemplo ropa interior y calcetines
puede darse una impregnación bactericida con agentes que
contengan tributilestánnicos. Después de esto, un trata--
miento textil previene el olor causado por la descomposi--
ción de bacterias o transpiración. Al final es muy re--

sistente al lavado de la ropa y además es bien tolerada por la piel.

j. Protección de plantas vegetales.

Una vez que la actividad de los triorganoestánicos ha sido reconocida, es razonable usarlos contra las enfermedades en las plantas causadas por hongos. Estudios hechos por Farbwerke Hoechst A. G. han mostrado que aunque los compuestos trialkylestánicos tienen la mayor actividad fungicida IN VITRO, son también fitotóxicos al usarse en plantas.

Los trifenilestánicos, por otro lado, se demostró que combinan una suficiente y buena tolerancia a la planta, con una actividad fungicida también buena. Este resultado condujo al desarrollo de la protección de plantas con el Brestan, el cual contiene acetato-trifenilestano. La tolerancia por la planta y la actividad fungicida fueron más adelante mejoradas adicionando zinc- o manganeso-etilenditiocarbamato. Philips-Duphar han extraído un agente protector de plantas llamado Du-ter, basado en el hidroxitrifenil-

-estaño.

Actualmente, el acetato- e hidroxí-trifenilestaño son usados en muchos países para combatir infecciones fungosas en las patatas y zanahorias. Son muy efectivos contra la *Cercospora beticola* del azúcar de remolacha y contra la *Phytophthora* de las patatas. Se temía en un principio que los agentes pudieran dejar residuos en las plantas, pero esto no ha sido confirmado. Al exponerse a la luz los trifenilestánicos se descomponen a estaño inorgánicos.

Se llevaron a cabo pruebas alimentando a ratas y perros con acetato trifenilestaño donde se mostró que no había ningún efecto tóxico. El compuesto es completamente excretado del cuerpo en el curso de ocho semanas. Las autoridades en numerosas ciudades han admitido ya a los trifenilestánicos para la protección de plantas vegetales.

k. Fungicida en la industria papelera.

En la industria del papel se hace recircular

agua para reducir el desperdicio de la misma. En años anteriores más y más agua ha sido recirculada y esto favorece la formación de bacterias y hongos. La acumulación de desperdicios puede interferir en la producción y calidad del papel. Es muy difícil destruir o prevenir el crecimiento pues hay varios microorganismos. Una eliminación efectiva es posible con los tripropil o tributilestánicos. Weinberg confirmó que con 0.06 ppm de TBTO es suficiente para disminuir la concentración de bacterias y mohos en el agua eliminando así la interferencia en la producción del papel. Son necesarios los agentes emulsificantes para asegurar una mejor dispersión del estañoorgánico en el agua. Se han hecho varias combinaciones exitosas con TBTO y pentaclorofenol o compuestos de mercurio. Los fungicidas basados en estañoorgánicos han sido aprovechados por muchos años.

Son también más efectivas las combinaciones de TBTO con compuestos amoniacales cuaternarios, como fungicidas (por ejemplo el Benzalkon A). No sólo contraatacan a las bacterias sino también a numerosos tipos de hongos y algas.

4. Insecticidas.

Los primeros datos sobre los estañoorgánicos insecticidas se deben a Hartmann, entre otros. Desde 1929 observaron la marcada protección contra la polilla, dada por el terafenilestaño, flnortrietilestaño y algunos otros estañoorgánicos. Posteriores estudios de Hueck y Lijten mostraron que los trialquilestánnicos son más efectivos contra la polilla y la alevilla (mariposa con alas completamente blancas), que los mono, di y tetraestañoorgánicos. El TBTO tiene actividad semejante a la del DDT. Hay, en principio, una diferencia entre la actividad fungicida y la insecticida de los trialquilestánnicos. Mientras que los butil y propilestánnicos muestran su máxima actividad contra hongos y bacterias, los metil y etilestánnicos son altamente tóxicos para estos insectos.

Los trifenilestánnicos son en general menos efectivos que los trialquilestánnicos, pero éstos inhiben grandemente, cebando, a las moscas y a la Prodenia litura (gusano del algodón). También tienen propiedades químico-esterilizantes.

- Recientemente la Dow Chemical Corp. registró un preparado llamado Plictran que contiene hidroxitriciclohexil estaño como material activo. Este agente puede usarse para combatir los muy resistentes ácaros y gorgojos.

-
-
C. COMPUESTOS DIORGANOESTANNICOS.

-
1. Estabilizadores para PVC.

- El concepto de protección del PVC a la degradación por acción del calor, se presentó por primera vez en 1931, cuando se introdujeron varios compuestos amínicos como estabilizadores. Sin embargo, como fué evidentemente demostrado, por las pruebas estándar de estabilidad a 100°C en ese año, dichos compuestos eran relativamente inefectivos. En 1934 aparecieron unos jabones metálicos mezclados con derivados de bario y cadmio, que daban un brillo considerable a la película de PVC. El advenimiento de estabilizadores estañoorgánicos tuvo lugar en 1936 en forma de compuestos aromáticos. Estos fueron suplidos por el dilau

ratodibutilestaño y por el maleatodibutilestaño, compuestos típicos en 1940 y 1942 respectivamente. No fué hasta el arribo de los mercaptoestañoorgánicos en 1950-1952 que se tuvo un estabilizador eficaz apropiado para el PVC. Tales compuestos usados como estabilizadores para PVC no requieren epoxis o plastificantes suplementarios. Así nació el área del PVC rígido y pronto vino a ser tan importante como el área del PVC flexible, la cuál se ha cimentado en los primeros estabilizadores bario-cadmio.

Por mucho, el mayor uso que tienen los compuestos estañoorgánicos es en la estabilización del PVC. Cerca del 70% de la producción mundial de estos es usada para dicho propósito. Mientras que en 1955 se produjeron unas cuantas toneladas en cientos, en 1969 fué de 10,000 toneladas y se espera un fuerte crecimiento para los años venideros, esto en función del aumento en la producción del PVC. Es posible que este no sea tan vigoroso como en años anteriores porque al mejorar la tecnología para el PVC capacitará a la industria para usar una menor cantidad de estañoorgánicos, o en algunas ocasiones emplear estabilizadores aparte de los mismos. Hace poco (1974), sin embargo, la producción de estabilizadores octil-

estánnicos no tóxicos usados en envolturas de PVC -- grado alimenticio ha seguido una fuerte tendencia a crecer. Tomando todo esto en conjunto, un pronóstico optimista parece justificarse.

a. Propiedades del PVC.

La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres la cuál puede iniciarse por medio de la energía de una fuente natural (v.gr. la luz), artificial (bombardeo de electrones), o con un catalizador promotor de radicales.

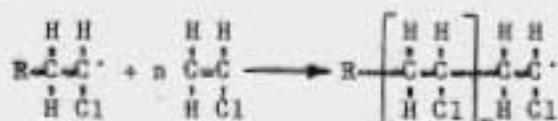
Quando el radical inicial ha sido formado, va atacando a monómeros similares, los cuales se adicionan en serie al romperse la doble ligadura del cloruro de vinilo. La función radical subsiste mientras la cadena del polímero va creciendo hasta el momento en el cuál aparece la reacción de terminación, que puede ser el resultado de la combinación entre dos macroradicales en un arreglo simétrico, o bien la unión asimétrica de dos macroradicales, que

dando un grupo olefinico al final de la cadena.

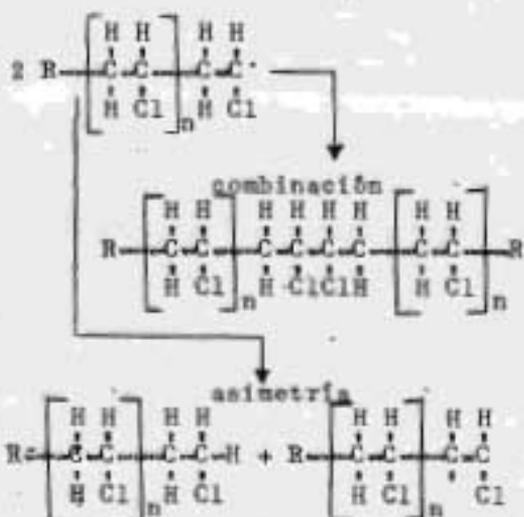
REACCION DE INICIACION



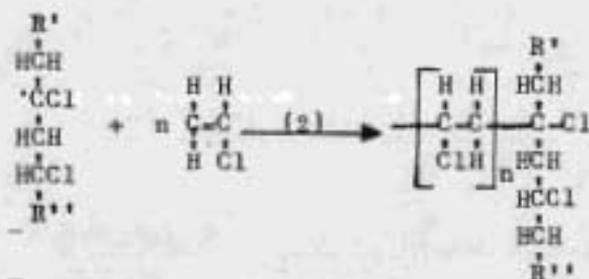
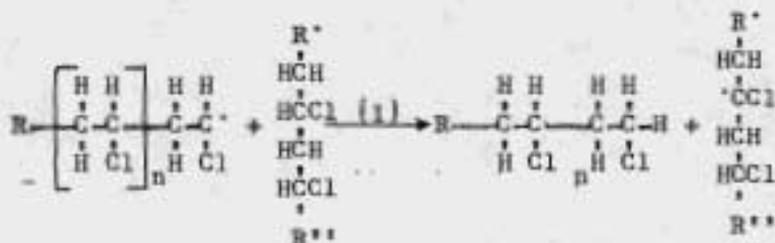
REACCION DE PROPAGACION



REACCION DE TERMINACION



Se pueden encontrar otras reacciones de terminación diferentes a las citadas, siendo éstas el resultado de un proceso de transferencia del radical, en donde el electrón libre es donado a una cadena polimérica ya existente, formándose de ésta manera polímeros con cadenas ramificadas. Este tipo de reacción se puede ilustrar como sigue:



REACCION DE TRANSFERENCIA EN LA
POLIMERIZACION DEL PVC.

El mecanismo de polimerización tipo cabeza-cola ha sido estudiado ampliamente por Bier y Kramer. En el proceso industrial de la polimerización del cloruro de vinilo se utilizan catalizadores, los cuales están seleccionados dependiendo del tipo de procedimiento de fabricación empleado, siendo los más usados los compuestos alifáticos-azo, peróxidos orgánicos y derivados de peróxidos inorgánicos, incluyendo los sistemas redox.

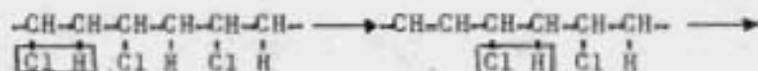
Los procesos industriales más importantes para producir PVC son: polimerización por emulsión, por suspensión y por masa.

b. Degradación del PVC.

Es bien sabido que el calor afecta severamente al PVC. Este proceso de degradación va acompañado de cambios típicos en el color, y conforme éste aumenta las propiedades físicas se deterioran, aumentando la fragilidad del material hasta el punto en que el PVC se desintegra. Sin lugar a duda, la reacción más importante en el proceso de la degradación,

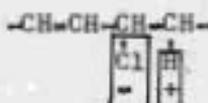
es la-formación del ácido clorhídrico. -Una caracte-
 rística notable de esta reacción es la forma de ini-
 cio, en un punto determinado, de la macromolécula, -
 propagándose posteriormente como una reacción en for-
 ma de zipper (Reacción de Ziper). Esta hipótesis que
 se remonta hasta Marvel, ha sido comprobada en traba-
 jos posteriores particularmente por las mediciones -
 electroespectroscópicas de Braun. Las cadenas po-
 liénicas formadas en este proceso de dehidroclora-
 ción alcanzan valores superiores a 30 dobles ligadu-
 ras conjugadas, en donde aquellas que contengan más-
 de siete secuencias poliénicas ya presentan color.

- Sin embargo estas cadenas de secuencias polié-
 nicas, no explica satisfactoriamente la se. ra colo-
 ración que presentan incluso productos con una ligee-
 ra deshidrocloración. Existe otra razón para dicha-
 coloración, aparte de las secuencias poliénicas, ésa
 ta es que los polienos superiores son de carácter -
 básico y por lo tanto capaces de formar sales del ti-
 po carbonio.



Ziper que una vez iniciada (no importa la causa) en cualquier punto de la cadena, continúa por efecto de una atracción del grupo adyacente al que ocurrió la primera deshidrocloración, propagándose unidad por unidad conforme a que cada doble ligadura formada activa al átomo de cloro vecino.

La estabilidad de la sal de carbonio aumenta conforme se alargã la cadena del polieno, lo que significa que la tendencia a eliminar ácido clorhídrico se ve reducida. El final de la reacción debe ser el desprendimiento del ión cloro mientras que el protón y su carga positiva permanecen unidos a la cadena.

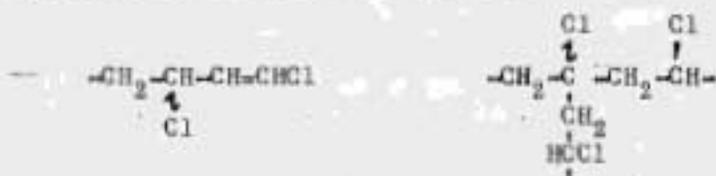


MECANISMO DE DESHIDROCLORACION

Se ha comprobado que esta reacción, aparte de efectuarse en presencia de oxígeno, se lleva a cabo en atmósfera inerte también. La deshidrocloración puede ser iniciada por otros ácidos fuertes como lo es el para-toluensulfónico.

Por otra parte, existen puntos inestables (cono-

vidos como centros activos) en el polímero donde se efectúa la degradación. Se ha dicho que tales centros activos son grupos olefinicos terminales (según trabajos realizados), los cuáles se formaron por una reacción terminal del tipo asimétrica o bien por transferencia de un radical polimérico a un monómero que se puede apreciar más adelante.



El proceso de la autooxidación es importante en la termólisis del PVC, habiéndose encontrado tres diferentes tipos de reacción:

Primero: Autooxidación, la cuál provee centros inestables susceptibles de deshidrocloración en la cadena polimérica. Se basa en la formación de hidroperóxidos los que por efecto del calor se degradan en grupos olefinicos ó en ceto-estructuras, mismas que desatan la deshidrocloración. Esto puede ocurrir antes o durante el tratamiento térmico.

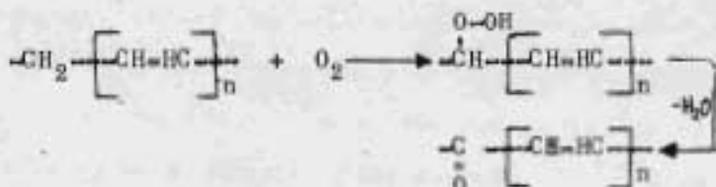
Segundo: Esta autooxidación tiene lugar durante la deshidrocloración formándose secuencias polieno

como una síntesis de dienos. Esta reacción puede explicar la pérdida de la coloración que sufren algunos compuestos de PVC al ser sometidos a la acción del calor. Los peróxidos cíclicos así formados pueden continuar o cambiar su estructura por efectos del calor o del ácido clorhídrico.



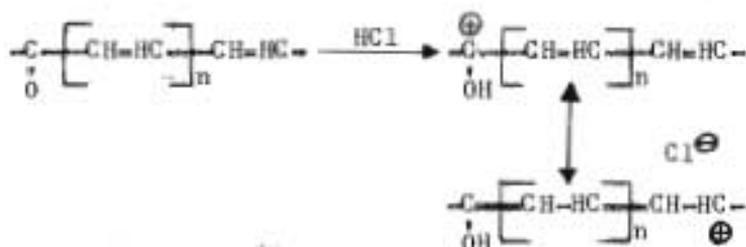
SINTESIS DE DIENOS ENTRE EL OXIGENO Y SECUENCIAS POLIENO

Tercero: Se refiere también al polieno, en donde los lugares vulnerables al ataque del oxígeno son los grupos CH_2 y CH-Cl adyacentes al carbón con doble ligadura o con pequeñas secuencias de polieno. Estos grupos reaccionan fácilmente con el oxígeno molecular especialmente a temperaturas elevadas, así se forman los hidroperóxidos que conducen al rompimiento de la cadena o a la formación de grupos carbonilo



FORMACION DE CETO-POLIENOS DEL PVC DEGRADADO POR CALOR

— La acción del oxígeno en el PVC conduce a la —
 formación de ácidos policarboxílicos. El fuerte obs—
 curecimiento del PVC se atribuye a la formación de —
 sales cetopoliméricas, las cuáles por sí mismas tie—
 nen un color oscuro, aunque la secuencia del polieno
 sea relativamente corta.



FORMACION DE SALES ONIO DE CETOPOLIMEROS

Al igual que otros polímeros, el PVC es degradado por la luz. Los efectos más fuertes de la fotólisis son aquellos causados por las radiaciones de longitud de onda corta del espectro de luz. Las secuencias de polieno creadas incrementan la sensibilidad del PVC a los efectos de la luz. La fotólisis generalmente se desarrolla a temperaturas superiores a los 25°C y acompañada de deshidrocloración, condiciones que casi siempre están presentes en la práctica. Esto conduce a la formación de peróxidos, más bien de hidroperóxidos (fotooxidación) y éstos a funciones —

ceto, que a su vez reaccionan con el ácido clorhídrico para formar sales con estructuras cromóforas.

- El compuesto estañoorgánico provee una máxima -- estabilización para el PVC, eliminando los sitios débiles responsables de la iniciación de la deshidrocloración; actuando como un eliminador del HCl; reaccionando con los radicales libres formados; actuando como un antioxidante; y modificando estructuras poliméricas para evitar coloraciones, rompimiento de cadenas y enlaces. De hecho, los estañoorgánicos proveen una excelente claridad, compatibilidad, mantienen el color inicial, dan un amplio rango de estabilidad térmica, controlan la viscosidad y en consecuencia son los estabilizadores específicos para PVC rígido.

--- c. Estabilizadores Estañoorgánicos para PVC.

Es prácticamente imposible procesar el PVC a altas temperaturas sin usar un estabilizador. Los estabilizadores más efectivos contra los efectos del calor son los estañoorgánicos, muchos de los cuales son derivados de la fórmula general R_2SnY_2 , donde el ra-

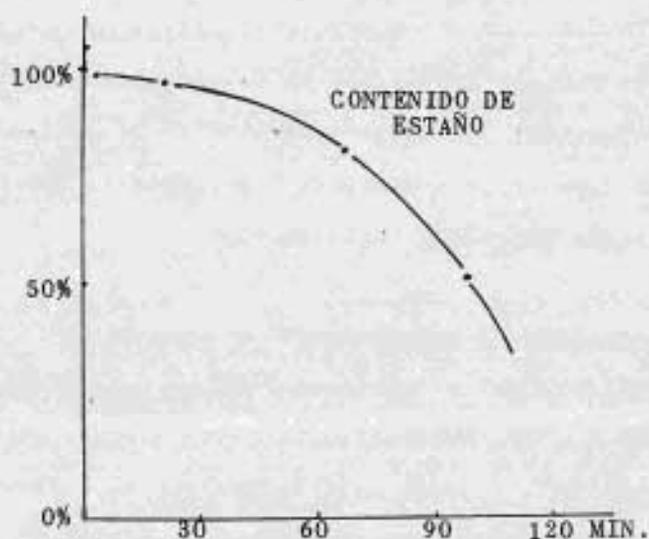
dical R corresponde a un grupo alquilo como n-butil o n-octil que está directamente unido al átomo de estaño. Muchos de los estabilizadores derivados del grupo n-octil están autorizados para usarse en contacto con alimentos debido a su baja toxicidad y a su alta resistencia a ser extraído. El radical Y es mucho más importante en la acción de la estabilización: Este puede ser un grupo mercapto unido al estaño a través del átomo de azufre. Los mercaptos adecuados para esta función son generalmente ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos y en particular ésteres derivados del ácido tioglicólico. Hasta la fecha no existe nada que pueda competir con la acción de este tipo de estabilizadores. El radical Y puede ser también un éster de ácido carboxílico, siendo el más efectivo de éstos el éster del ácido maléico.

Como todos los estabilizadores al calor, los estañoorgánicos tienen la habilidad de atrapar el ácido clorhídrico formado en la reacción de deshidrocloración por degradación:



La formación de cloroalquilestano durante el proceso de degradación, ha sido confirmado experimental-

mente, ya que el diclorodibutilestaño está presente entre los constituyentes volátiles que se desprenden durante el proceso, al mismo tiempo esto da una respuesta satisfactoria a la reducción del contenido de estaño que aparece en el PVC que se sujeta a un proceso térmico.



REDUCCION DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN PVC LAMINADO (ESTABILIZADO CON: DIBUTILESTAÑO-S,S'/ISO-OCTILIOGLICOLATO), CON RESPECTO AL TIEMPO, EN TRATAMIENTO TERMICO A 180°C

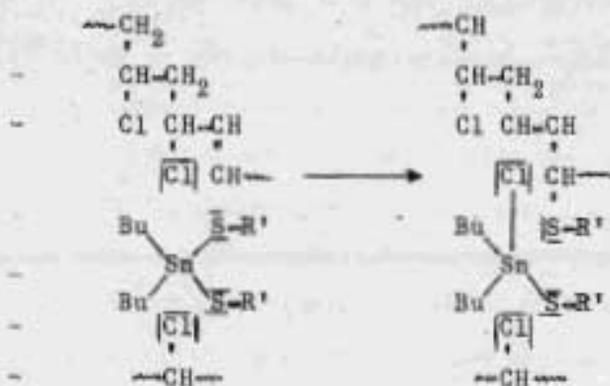
El cloroalquilestaño formado no tiene efecto

alguno en la degradación ni en la estabilización, — siendo su función la neutralización del ácido clorhídrico la cuál inhibe automáticamente la acción catalítica en la deshidrocloración, evitando al mismo tiempo la posibilidad de que se formen sales de color — obscuro entre el ácido clorhídrico y el polieno ó las secuencias polienona.

Otra función de los estabilizadores de estaño es la transferencia del grupo aniónico "Y" al polímero. Esto fué demostrado claramente y por primera vez en los trabajos de radioquímica de Frye.

Utilizando un modelo de PVC y otro de la formación cambiante del estabilizador de estaño, se ha — ilustrado que los átomos terciarios y en particular — el cloruro de alilo son sustituidos por el carboxi— lato o los compuestos mercapto unidos al estaño. Dado que estos grupos tienen menor tendencia a la elimi— nación que el cloro y por lo tanto, la estabilidad — del compuesto de PVC se ve mejorada.

De acuerdo a esta teoría, átomos terciarios y de cloruro de alilo tienen la categoría de "centros inestables" susceptibles para una sustitución, los cuales

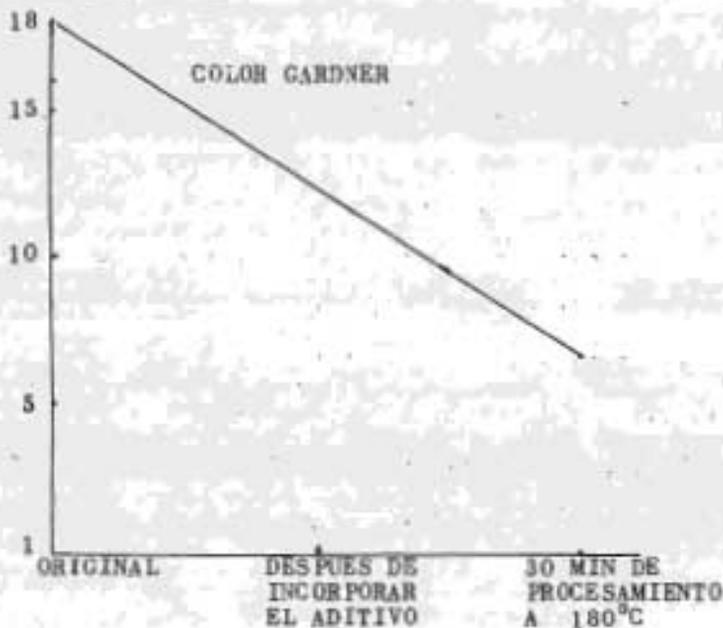


REACCION ENTRE EL COMPUESTO MERCAPTOESTAÑO-ORGANICO CON CLORO DEL GRUPO ALILO

Se verán bloqueados por la habilidad de los estabilizadores de estaño para formar complejos transitorios con dichos centros inestables que aparecen en la cadena polimérica del PVC. Los estabilizadores del tipo-mercapto silicón que han sido desarrollados de una manera similar a los estabilizadores de estaño, no son capaces de formar este tipo de complejos y por consiguiente, otros productos no tienen un valor práctico como estabilizadores.

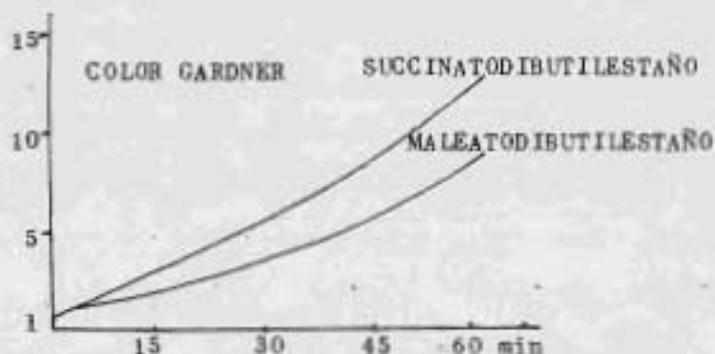
El hecho de que el PVC coloreado durante el proceso de calentamiento pueda ser mejorado por una adición posterior del estabilizador, sugiere que existen otras relaciones que contribuyen en el efecto de esta

bilización. Esto puede ser explicado con el hecho de que las sales de onio presentes pueden reaccionar y ser destruidas por el compuesto estañoorgánico, como supone Schlimper, mientras que el mercapto formado en la reacción de estabilización (ya descrita) puede adicionarse al polieno o a la secuencia polienona para reducirla. Jasching considera esta posibilidad y la fundamenta mejorando el color del PVC tratado con un tioglicolato. (Ver figura siguiente).



MEJORIA DEL COLOR EN UNA MUESTRA DE PVC DEGRADADO POR LA DICION DE 2% DEL DIBUTILESTANOTIOGLICOLATO (A 180 GRADOS CENTIGRADOS COLOR GARDNER)

Políenos y secuencias polienona pueden ser rotas también si se sujetan a la acción de derivados del ácido maléico, de acuerdo con la reacción de Diels-Alder. Esto explica la superioridad de los maleatos orgánicos del estaño sobre otros carboxilatos estaño-orgánicos.

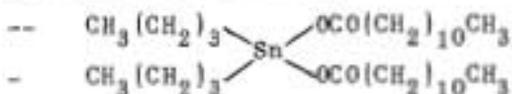


EFFECTO DE LA ESTABILIZACION CON EL MALEATO-DIBUTILESTAÑO COMPARADO CON EL SUCCINATO-DIBUTILESTAÑO (PRUEBA ESTATICA A 180°C)

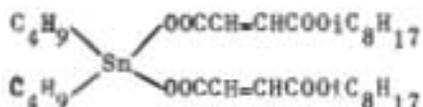
Los primeros estabilizadores estaño-orgánicos realmente viables fueron los ésteres de ácidos carboxílicos saturados e insaturados dialquilestánnicos, v.gr., dilauratodibutilestaño y maleatodibutilestaño. El primero es un estabilizador al calor relativamente pobre, pero tiene buenas propiedades de estabilidad a la luz así que es usado junto con otros estabilizado-

res de estaño. El dibutiloxoestaño con el ácido láurico da el

dilauratodibutilestaño

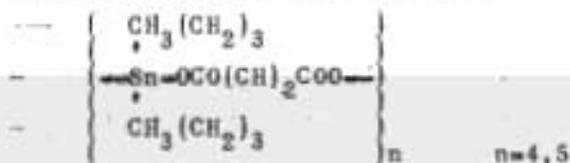


El maleatodibutilestaño es un excelente estabilizador al calor pero, como es un compuesto polimérico, es insoluble en el PVC y causa dificultades durante el procesamiento del mismo. No obstante se sigue utilizando. Los productos de reacción de óxidos estaño-orgánicos con ésteres del ácido maléico, v.gr.,



dan lugar a buenos estabilizadores sin la desventaja de los maleatos poliméricos

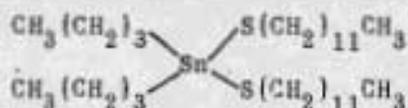
maleatodibutilestaño polimérico



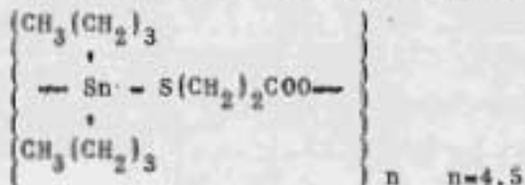
Los alcoxidialquilestaños, particularmente los del tipo maleato alcoxi-ácido son aún más importantes.

Otros estabilizadores comerciales son:

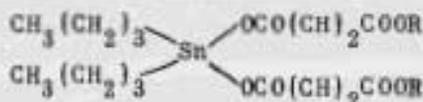
dibutilestano S,S' bis(laurilmercapto)



beta-mercaptopropionatodibutilestano polimérico



bis(mitad éstermaleato)dibutilestano



Los estabilizadores estañoorgánicos se dividen en los que contienen azufre y los que están libres de éste. Los primeros poseen excelentes características estabilizantes pero causan olor y pueden tener problemas de manchado. Los últimos se usan en polivinilos copoliméricos y en PVC flexible, o en combinación

con compuestos que contienen azufre para reducir el color y posiblemente el costo, mientras que sinérgicamente se mejora el color inicial.

El anión en el estabilizador también determina la forma física y las características lubricantes de los estañoorgánicos. Los que son en polvo mantienen una alta resistencia a la deformación del PVC, en tanto que los líquidos tienden a bajarla, esto al aplicar temperatura. No obstante, estos últimos son más fácil de dispersarse en el procesamiento del PVC que los polvos.

Los estabilizadores de estaño son designados como de eficiencia "normal", "alta" o "baja".

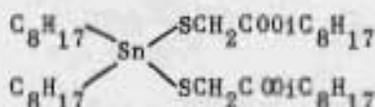
<u>TIPO</u>	<u>CONTENIDO Sn (%)</u>	<u>NIVEL USADO (phr)</u>
Normal	16-18	1.00
Alta	23-25	0.66
Baja	7-8	2.00

phr = parts hundred resin

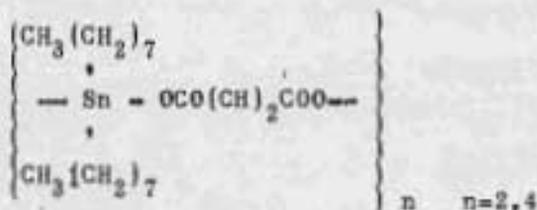
La dispersabilidad puede ser un problema con los estabilizadores de "alta" eficiencia, por el nivel

tan bajo usado, mientras que los de "baja" eficiencia pueden contener un diluyente que podría deteriorar las propiedades físicas del PVC rígido. Por lo tanto el tipo "normal" se prefiere para formulaciones de PVC.

Al progresar el sector de estabilizadores se introdujeron compuestos no tóxicos, los dioctilestánnicos basados en el trabajo de van der Kerk y otros. El bis(isooctilglicolato)di-*n*-octilestáño abrió un nuevo uso en PVC: envolturas para alimentos.

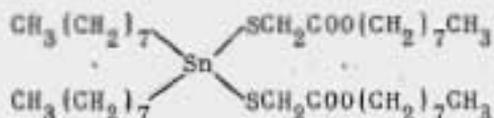


Este compuesto y el maleatodí-*n*-octilestáño polimérico



han sido aprobados por las autoridades de varios países para PVC grado alimenticio. Otro compuesto autorizado es el di(*n*-octil)estáño S,S' bis(isooctil mer-

capto acetato)



La Food Additive Regulations (FDA) ha permitido el uso de estos derivados estañoorgánicos para envolturas y empaques de una gran variedad de productos alimenticios, entre los cuales se tienen: bebidas carbonatadas y licores de uva, leche, etc. También se ha aprobado usar estos estabilizadores con propileno y copolímeros del cloruro de vinilo.

Los octilestánnicos son algo menores en su contenido de estaño, pero ofrecen características lubricantes mayores que los butilestánnicos. Respecto a éstos diremos que son extensamente empleados para tubería de agua potable, en la industria de la construcción y demás aplicaciones domésticas, entre otras.

Los estabilizadores dimetilestánnicos han venido creciendo en importancia, en particular para la manufactura de tubería. A causa de su relativa baja toxicidad son empleados para empaques aprobados en Alemania. Son solubles en agua. Los etilestánnicos son

tóxicos, los propilestanoicos tienen un olor nauseabundo, mientras que los pentil, hexil, heptil, etc., van exhibiendo progresivamente un menor contenido en azufre y estaño.

Una desventaja de los estabilizadores de estaño es su relativamente alto precio, tanto que se han hecho esfuerzos por reducir la cantidad de dichos compuestos, agregando aditivos sinérgicos. Se han publicado patentes y documentos que describen las combinaciones de estabilizadores estañoorgánicos con epóxidos, fosfitos y también con mezclas de estañoorgánicos que contengan azufre y otros no.

Klimsch y Kühnert explican el sinérgismo en varios estados de alquilación de los estañoorgánicos dando un ejemplo: al agregar el compuesto dibutilestanoico, una pequesísima cantidad del tri(isooctiltioglicolato)monobutilestano aumenta la ya buena estabilidad térmica de aquel.

Cuando se utiliza puro bis(isooctiltioglicolato)di-n-octilestano en película de PVC y se expone a 190 grados centígrados en un horno, el PVC se oscurece por algún tiempo pero empieza a decolorarse después -

de 10 minutos. Cuando ésto es estabilizado con el correspondiente mono-compuesto sólo el color inicial es bueno pero la muestra empieza a oscurecerse rápidamente. Al agregar 10% del mono al di-compuesto se produce un fuerte efecto sinérgico el cual se puede aumentar incrementando la cantidad del mono-compuesto. El óptimo ocurre al 30% aproximadamente del último. Con una mezcla de 7:3, la cantidad del estabilizador puede reducirse en aproximadamente un 20%, lo que representa un considerable ahorro en el costo.

Puesto que el tri(isooctiltioglicolato)mono-n-octilestano es mucho menos tóxico que el di-derivado, no debe haber objeción en el campo de la toxicidad.

d. Evaluación de los Estabilizadores Estañoorgánicos

Una extensa producción corrida es la única prueba verdadera para un estabilizador. Sin embargo, pueden evaluarse en el laboratorio y mantener un mínimo de experimentos en producción.

La estabilidad estática en el horno y pruebas de

compresión en moldes, son los medios más rápidos y sencillos para evaluar los estabilizadores. La prueba del horno puede usarse para observar el cambio en el color y determinar las propiedades a largo plazo (envejecimiento), mientras que las placas moldeadas por compresión ilustran las características de color inicial y/o claridad. En ambos se emplean materiales de PVC fundido como materia prima.

Para evaluar la actividad dinámica del estabilizador se usa el molino y el reómetro. Del molino de rodillos se obtiene el cambio en el color, "plate-out", pegajosidad y estabilidad térmica; éste va correlacionado directamente con el calandreo, siendo útil para evaluar formulaciones de extrusión. El reómetro es para medir la reología y estabilidad térmica dinámica. Un mejor índice de la estabilidad se puede obtener recirculando periódicamente las virutas de los de la cabeza del reómetro (cabezal).

Los estudios reológicos conducidos por un viscosímetro capilar dan la información del cambio en el color, velocidad de flujo y viscosidad. Aunque este reómetro es un sistema cerrado y en esencia libre de oxígeno, se correlaciona con las condiciones de extru

-ción.

- Las pruebas de transferencia de estaño son únicas para PVC grado alimenticio estabilizado con octil-estánicos. La sección 121.2602 de la FDA establece que los octilestánicos pueden usarse solos o en combinación con otros, a niveles que no excedan de 3phr y que en los empaques alimenticios no debe exceder de 1ppm. Las muestras se exponen a severas condiciones de temperatura y por mucho tiempo. Una condición típica tiempo/temperatura para un producto alimenticio como el aceite de cocina, sería una evaluación semanal del producto a 135° F (57° C) para determinar el estañoorgánico transferido. El valor máximo sería cuando se obtuviera la misma razón de transferencia del estaño en semanas consecutivas. La FDA ha confirmado que este tipo de pruebas es satisfactorio y que las compañías que lo hagan cumplirán con las reglas apropiadas.

- Se han efectuado también pruebas aceleradas para PVC grado alimenticio, usando heptano y agua como solventes. Otras semejantes se efectuaron (100 o más) empleando una solución de etanol al 50%; si menos de 1ppm del estañoorgánico es transferido, los compues-

tos de PVC son aprobados para sus respectivas aplicaciones como empaques. Así pues, las condiciones aceleradas en solventes alimenticios son métodos convenientes para la determinación de estaño, siendo aprovechados para conocer las necesidades de una rápida expansión en este mercado.

2. CATALIZADORES PARA POLIURETANO.

Las espumas de poliuretano (pur) son producidas haciendo reaccionar los diisocianatos con compuestos poliólicos, en presencia de catalizadores. Cuando se agrega el agua durante la reacción de polimerización, dicho catalizador, el CO_2 es liberado y el producto se expande para dar una espuma. Puesto que los catalizadores amínicos usados en el pasado fueron poco efectivos, la polimerización tuvo que conducirse en dos pasos. En el primero se formaba el prepolímero, seguido del espumado y curado del producto en el segundo. El primer estado de polimerización sólo puede llevarse a cabo con éxito después que se introducen los catalizadores estañoorgánicos. La acción catalítica de estos (v.gr., el dibutilestañodilaurato) es,

varias veces mayor que la de la mejor amina. Dicha acción, sin embargo, se puede mejorar adicionándose aminas terciarias.

Mientras que en el pasado se tenían que utilizar poliésteres caros como compuestos poliólicos, ahora pueden emplearse poliésteres más económicos con los nuevos catalizadores. Una desventaja de los estaño-orgánicos es su relativamente baja resistencia calorífica en los espumados que se producen. Aunque esto viene unido a la degradación por oxidación, puede evitarse por medio de antioxidantes. Actualmente se usa el sistema catalítico de octoato estannoso y dibutilestañodilaurato.

El tremendo crecimiento de la industria de la espuma flexible se atribuye directamente al descubrimiento de la alta actividad catalítica de ciertos compuestos del estaño, tales como el DBTDL y el octoato estannoso. El primero trabajaba muy bien cuando se usaban resinas tipo poliéster. Cuando cambió la tecnología y se empezaron a usar los poliésteres, se encontró que la espuma de poliéster uretano con los catalizadores estaño-orgánicos se degradaba aceleradamente a temperaturas mayores de 100°C . Estudios de labora-

torio atribuyen tal degradación a la catálisis que se efectuaba en el poliéster por el compuesto de estaño. Obviamente tal degradación no fué tolerada por la industria. Así pues, se investigó intensamente y como resultado se desarrollaron los tipos estannosos que proporcionan buenas propiedades físicas a la espuma. Sin embargo, se siguen usando pequeñas cantidades (menores de 0,1 phr) del catalizador estañoorgánico en combinación con el estannoso, dando buenas propiedades para el proceso y uso final de la espuma.

La espuma flexible de uretano se produce por la reacción simultánea de un poliéster (conocido como poliol) con un isocianato, usualmente el TDI (toluendiisocianato) y agua, en presencia de ciertos catalizadores y surfactantes (usados para modificar la estructura de la espuma). La reacción se efectúa en pocos segundos formándose una masa polimerizada, la cual es expandida por la evolución del CO_2 (originado por la reacción entre el agua y el poliisocianato), para formar la estructura de la espuma. Es una reacción exotérmica. Para obtener un material bueno y consistente con propiedades físicas (densidad, etc.) apropiadas es necesario controlar la reactividad en las dos fases que se mencionan para que se tenga un balance

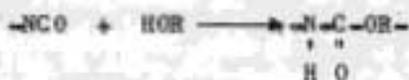
exacto en el proceso.

La química de estas dos reacciones es la siguiente:

Primera. La reacción isocianato-agua que genera el CO_2 .



Segunda. La reacción uretano o isocianato-hidroxiol, por medio de la cual se forman moléculas de poli-ol y se origina la viscosidad de la estructura polimérica.



En el proceso de espumado este conjunto de reacciones se completa en menos de un minuto. Obviamente las celdas se forman continuamente y rompen la estructura de la espuma hasta que ésta llega a su nivel deseado (curado) y ya no permite el continuo rompimiento, o sea que no sigue habiendo evolución del CO_2 .

En la tabla siguiente se puede apreciar la acti-

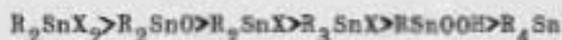
vidad catalítica para espumado.

ACTIVIDADES RELATIVAS DE ALGUNOS CATALIZADORES TÍPICOS

USADOS EN 1,0% MOL

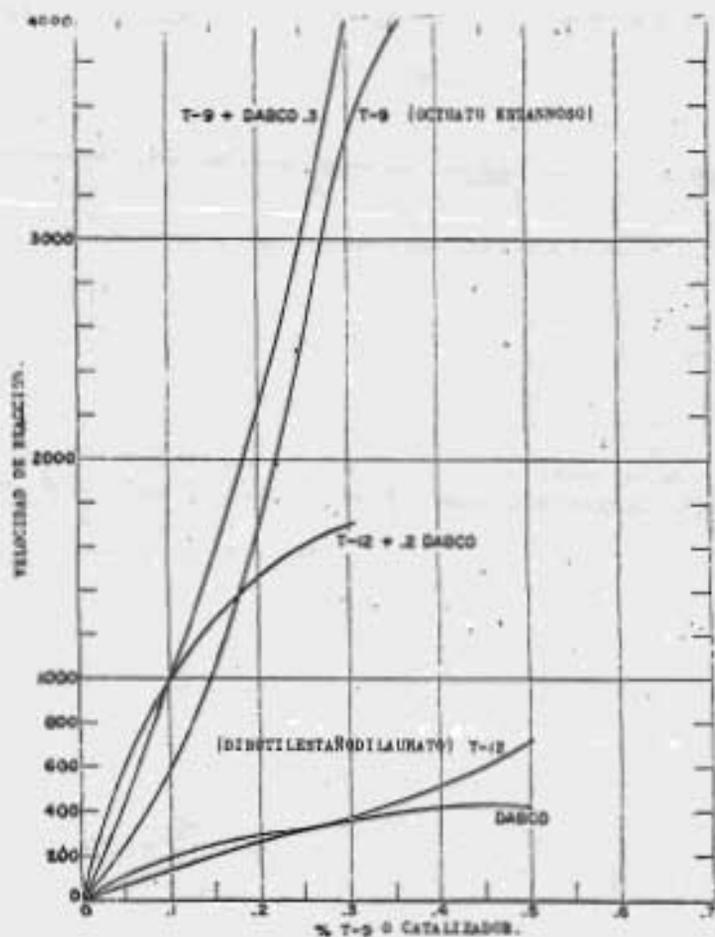
Catalizador	Actividad Relativa
Ninguno	1
N-metil morfolina	4
Trietanolamina	8
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamino	27
Diaminotrietilamina	120
Cloruro estannoso	2,200
Acetilacetato férrico	3,100
Tetrafenilestano	9
Acetonato tri-n-butilestano	31,000
Bis(2-etilhexil)estanoóxido	35,000
Dibutilestano diacetato	56,000
Dibutilestano dilaurato	56,000
Dibutilestano dioloro	57,000
Dibutilestano dilaurilmercapto	71,000
Dimetilestano dioloro	78,000

En general, la actividad catalítica está directamente relacionada con la estructura de los compuestos estañoorgánicos y puede sintetizarse como sigue:



donde R = metil, butil o fenil

En la siguiente página se ilustra el orden de reactividad y está dado como una forma conveniente para juzgar la efectividad del catalizador de estaño. Está basado en un método de la Dupont.

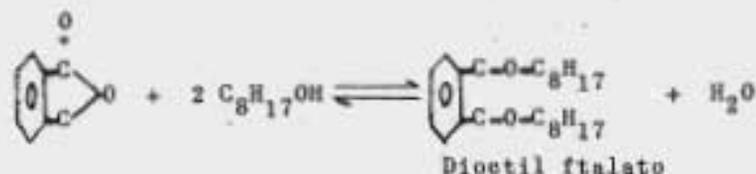


La experiencia ha mostrado que los catalizadores solos o en combinaci3n deben tener un orden de reactividad mayor de 200, para fabricar la espuma de PUR.

3. CATALIZADORES PARA ESTERIFICACION.

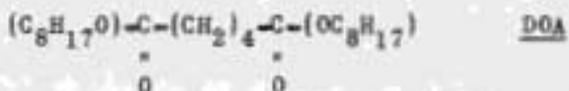
Una de las reacciones químicas más importantes usadas en la química industrial es la esterificación. Productos tan diversos como los solventes, plastificantes, resinas, poliésteres, lubricantes especiales y surfactantes, todos ellos utilizan reacciones de esterificación en una u otra forma. Para este tipo de reacciones se emplean los catalizadores estañoorgánicos.

Una reacción de esterificación se lleva a cabo entre un grupo COOH de un ácido orgánico o un grupo CO-O-CO de un anhídrido y un alcohol. Tal reacción es usada para la producción de éteres carboxílicos, los cuales son compuestos que tienen la fórmula general $R-C(=O)OR'$, donde R es un grupo orgánico o hidrógeno y R' es otro diferente de R. Por ejemplo:



Estas reacciones son reversibles y se dirigen a la derecha por liberación de agua o creando un desequilibrio del lado izquierdo de la reacción usando un exceso de alcohol.

-- El dioctil ftalato (DOP) y el dioctil adipato -- (DOA) son ésteres que utilizan catalizadores estaño orgánicos para su reacción. Estos son plastificantes orgánicos.



Comunmente se emplean los catalizadores sulfónicos para obtener, en especial el DOP. La ventaja de usar los estañoorgánicos como catalizadores en lugar de los sulfónicos es, entre otras cosas, su alta reactividad. Es bueno aclarar, en este caso específico, que el compuesto de estaño en el cual se basa la obtención del DOP es el oxalato estannoso que aunque no contiene ningún enlace estaño-carbón, sí se asemeja en mucho a las propiedades de los que sí lo tienen y son estañoorgánicos.

Para la reacción de esterificación de resinas al

quidales (usadas como revestimiento en pinturas) se emplea el oxidodibutilestano (DBTO). El proceso incluye una reacción entre el anhídrido maléico o ftálico y un poliol (moléculas con dos o más grupos OH). El butilestano-clorodihidroxi (BCTH) se aplica en la formación de uretanos, aunque tiene una actividad limitada, porque en general no es económico separar un catalizador después de la esterificación para formar el diol poliésterico, así que se necesita un catalizador inerte como éste. En los lubricantes especiales basados en los diésteres y poliol-ésteres se pueden emplear los catalizadores estañoorgánicos, lo mismo en poliésteres insaturados de bajo peso molecular.

La velocidad de esterificación depende del ácido y alcohol involucrados. En la mayor parte de los casos se requiere de un catalizador para acelerar el proceso de la reacción. Seleccionando apropiadamente el catalizador puede mejorarse la pureza del producto obtenido, controlar reacciones secundarias y lograr una mayor eficiencia del equipo.

Aunque en el siglo pasado se llevaban a cabo las reacciones de esterificación con catalizadores ácidos (H_2SO_4 y HCl). Actualmente son usados los correspon-

diantes sulfónicos como el para-toluensulfónico (p-TSA) que son baratos y catalizan a temperaturas entre 120 y 150 °C. Por otro lado, los compuestos de estaño han sido reconocidos como catalizadores efectivos de esterificación por más de 25 años. Su uso es limitado, sin embargo, para su actividad se requiere un mayor costo por kilo de catalizador, además de temperaturas altas (200 a 230 °C). No obstante, tienen ventajas críticas sobre los catalizadores ácidos, que predominan sobre sus desventajas. La reducción en la contaminación del producto final, simplicidad en el proceso (se evitan lavados con sosa y agua), mejoría en la calidad del producto terminado, eliminación de la corrosión por el catalizador ácido, menores cantidades de catalizador usadas y el incremento en el rendimiento, con las ventajas que presentan los estañoorgánicos.

El DBTO, BCTH, tetrabutilestaño, dibutilestaño-diacetato y el anhídrido butilestánnico, son catalizadores solubles en la mayoría de los solventes orgánicos, pero insolubles en agua. Esto se debe que vayan dentro del producto final obtenido (si el éster se usa como intermediario). Estos catalizadores estañoorgánicos son recomendados cuando el producto es

viscoso y no puede ser fácilmente filtrado, centrifugado o destilado. Esta recomendación es válida cuando la presencia de un compuesto de estaño ayuda a estabilizar el material producido, tal como el éster carboxílico del pentaeritritol o del trimetilol propano [precursores alquidálicos].

También por el lado de la contaminación con efluentes nocivos se tiene una ventaja al utilizar, por ejemplo el BCTH, pues con este catalizador se tiene al rededor de un 99% de eficiencia al obtener el éster. Por un lado, dicho catalizador imparte una cierta estabilidad térmica en el producto final, y por otro, no se necesita llevar a cabo la neutralización y lavado del producto, como cuando se utilizan los catalizadores ácidos (p-TSA), que con el exceso de alcohol normalmente usado produce subproductos contaminantes (éteres y cromógenos). En conclusión, todo esto se tornaría en un ahorro económico originado por la buena calidad y menor tiempo de procesamiento en la obtención del éster.

4. AGENTES DE CURADO PARA HULE DE SILICON.

- Un uso importante de los compuestos diorganoestánicos es el de agentes de curado para hule de silicón. Los silicónes son normalmente curados a temperaturas elevadas en presencia de peróxidos. Con el dibutil y dioctilestaño dilaurato esta reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. Los derivados estañoorgánicos imparten una alta resistencia a la oxidación en los productos fabricados con ellos.

5. ENDURECEDOR SUPERFICIAL PARA VIDRIO.

De acuerdo a los procesos japoneses, la resistencia del vidrio a rayarse puede aumentar tratándolo con dimetilestañodícloro. Este es vaporizado sobre la superficie calentada del vidrio. Se descompone durante el proceso y se forma una película delgada y transparente de SnO_2 sobre el vidrio. No sólo incrementa la resistencia al rayado sino también la resistencia química.

6. ANTIHELMINTICOS.

- Los diorganoestánnicos tienen una pequeña actividad contra los microorganismos, comparada con los triorganoestánnicos. El descubrimiento de las propiedades antihelmínticas de los diorganoestánnicos, en especial los dialquilestánnicos, fué realizada por Kerr y Walde en el comienzo de los 50's de este siglo; fué para todos una sorpresa. Durante sus estudios encontraron que el DBTDL era especialmente efectivo contra la solitaria de la gallina (*Raillietina oesticillus*). La excelente actividad antihelmíntica de este compuesto fué confirmada más adelante por Enigk y Düwel. Con dosis de 282 mg por animal, se obtiene una buena actividad mortal para las solitarias (*Raillietina* y *Davainea proglottina*) de las gallinas. Actualmente se usa en gran escala el DBTDL en E.U.A., especialmente como antihelmíntico para las aves. En 1966 se consumieron aproximadamente 160 toneladas.

De acuerdo con Deufel, el DBTO es especialmente apropiado para combatir las lombrices intestinales de los peces de agua fresca (v.gr., las muy conocidas truchas).

-
-
7. ADIITIVOS PARA LUBRICANTES.

El dimetil y el dibutilestañosulfuro son usados como aditivos para lubricantes por su efecto al aumentar la resistencia de éstos en máquinas de combustión interna. Son efectivos en cantidades pequeñas y han probado excepcional viabilidad en máquinas de doble embolado, para alta permanencia en motores fuera de borda o aserraderos. Se presume que a altas temperaturas y presiones, prevalecientes en la máquina, los compuestos de estaño se descomponen para formar SnS_2 . El sulfuro produce una película firmemente adherida a la superficie del metal y reduce la fricción. Los compuestos estañoorgánicos son compatibles con otros constituyentes de los aceites lubricantes (v.gr., antioxidantes e inhibidores de herrumbre). El efecto de los antioxidantes fenólicos es mejorado considerablemente por el dibutilestañosulfuro.

D. COMPUESTOS MONOORGANOESTANNICOS.

Los monoorganoestánicos, a diferencia de los triorganoestánicos, han sido raramente usados. Aunque algunos han llegado a sugerirse como agentes de curado para resinas epóxicas o agentes hidrófobos,

no son de significancia práctica. La estabilización para PVC es el mayor campo para los compuestos monoorganostánnicos.

1. ESTABILIZADORES PARA PVC.

De acuerdo a la patente de Farbwerke Hoechst, el PVC puede ser estabilizado al calor y la luz con monoalquilestanoóxidos poliméricos o con monoalquilestano sulfuros. Los compuestos de butilo con la fórmula — $(n-C_4H_9SnO_{1.5})_x$, $(n-C_4H_9SnS_{1.5})_x$ son preferidos. La mezcla de los dos es particularmente efectiva. Puesto que estos estabilizadores son no tóxicos, se utilizan principalmente en la manufactura de películas para empaque de productos alimenticios. Han sido autorizados para este propósito por algunos países de Europa y E.U.A.

CAPITULO CUARTO

EFFECTOS DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS

CAPITULO IV. EFECTOS DE LOS COMPUESTOS
ESTAÑOORGANICOS.

A. TOXICIDAD.

Si bien el estaño ha sido importante para el hombre desde la edad de piedra, se han realizado pocas investigaciones acerca de las propiedades biológicas de este elemento y sus compuestos. De los pocos estudios que se han efectuado, se tiene que son deficientes en su extensión y/o calidad.

No obstante se tienen datos al respecto. Los estañoorgánicos tienen un rango, dependiendo de su estructura, de no tóxicos hasta altamente tóxicos. Su clasificación en cuatro grupos: $R\text{SnX}_3$, $R_2\text{SnX}_2$, $R_3\text{SnX}$ y $R_4\text{Sn}$ es el punto de partida para analizar su toxicidad. Esta es de hecho independiente de la naturaleza del radical X, excepto cuando éste tenga sus propiedades tóxicas particulares. Los estañoorgánicos no solo incluyen algunas sustancias venenosas sino también otras con toxicidad oral baja. (Ver tabla 1)

Tabla 1. VALORES TOXICOS DE LOS COMPUESTOS
 ESTAÑOORGANICOS
 LD₅₀ ORAL (MG/KG EN RATAS)

COMPUESTOS	LD ₅₀
Trimetilestanoocloro	20
Trietilestanoulfuro	10
Tri-n-propilestanoóxido	120
Tri-n-butilestanoóxido	148
Tri-n-octilestanoocloro	>4000
Trifenilestanoacetato	136
Di-n-butilestano dicloro	219
Di-n-octilestano dicloro	>4000
Butilestano tricloro	2200
Dibutilestano bis(isooctiltioglicolato)	500
Dioctilestano bis(isooctiltioglicolato)	1200
Octilestano tri(isooctiltioglicolato)	>4000
Dimetilestano bis(isooctiltioglicolato)	620

LD₅₀ = Level Death (Nivel de muerte) 50%

Poco se conoce de la toxicidad de los compuestos H_2SnX_3 . En las pruebas que se hicieron se repórta que su orden de toxicidad es muy bajo.

Los dialquilestánnicos presentan un aspecto completamente diferente. Dos derivados, que se verán más adelante, han sido autorizados para usarse en empaques para alimentos. El dioctilestanoóxido o DOTO es virtualmente no tóxico. La dosis de LD₅₀ en ratas es de aproximadamente 5000 mg/kg. Algunas concentraciones menores de estos compuestos se han publica-

do, pero se piensa que resultaron de otro material -- que contenia diferentes estañoorgánicos. Los dialqui-- loderivados de bajo peso molecular (bajo número de -- carbonos) son más tóxicos, por ejemplo, el DBTO tiene un LD₅₀ de 500 mg/kg. Los otros homólogos, el dime-- til y dipropil son algo menos tóxicos. El distilenta-- noóxido es el más tóxico del grupo con un LD₅₀ en ra-- tas de 10 mg/kg. Algunos diorganoestánnicos (dicloru-- res y diésteres), se dice son convertidos en el cuer-- po humano a óxidos diorganoestánnicos poliméricos e -- insolubles. La toxicidad de los diorganoestánnicos -- (dialquílicos) parece estar conectada con la inhibi-- ción de oxidasas alfa-cetónicas. El HAL(2,3-dimerca-- pto-1-propanol) HSCH₂CH(SH)CH₂OH, es reportado como un -- antidoto efectivo. Todos los dialquilestánnicos son-- tóxicos cuando se inyectan.

Los trialquilestánnicos también varían sustan-- cialmente en su toxicidad. El trioctilestanoóxido es de hecho no tóxico. La toxicidad aumenta al disminu-- ir el grupo alquilo. El tributilestanoóxido es mode-- radamente tóxico, el tripropil lo es más y el trietil es el más tóxico del grupo con un LD₅₀ de 7 mg/kg. -- Este causa una parálisis reversible seguida de una -- prolongada enfermedad encefálica. La acción del tri-

-etilestañoocloro parece localizarse en el cerebro y el sistema nervioso central. Aparentemente este compuesto causa una desproporción sodio-potasio lo cual da como resultado, un edema cerebral y presión intracraneal. Los efectos tóxicos de los trialquilestánnicos no son reversibles por la acción del BAL. Mientras que los trimetil y trietilestánnicos son altamente ve n e n e o s o s, el tributil y trifenilestánnicos son mucho menos tóxicos y los trioctilestánnicos son prácticamente no tóxicos.

— Los tetraalquilestánnicos siguen el mismo patrón general, los alquiles mayores son no tóxicos y los menores muestran un incremento en la toxicidad. Otra vez, aquí el derivado etílico es el más tóxico. Puesto que los tetraderivados en el cuerpo orgánico pueden ser degradados a triderivados, su efecto es más tardado.

— Las irritaciones dérmicas causadas por los cloroorganoestánnicos tienen mención especial. Muchos de los estañoorgánicos comerciales no causan reacción dérmica ni otras reacciones moderadas, pero cualquier haluro estañoorgánico causa edema ó eritema en la piel. La reacción varía de un ácido halogenado en

combustión directa con un trihaluro monoestañoorgánico a una reacción retardada similar a la del gas mostaza, con un haluro trialquilestánnico. Los vapores son también irritantes a las membranas mucosas. El efecto dérmico puede eliminarse completamente o ser disminuido en gran cantidad, lavándose espontáneamente con jabón alcalino y agua. Se ha intentado utilizar solventes para separar dichos compuestos estañoorgánicos y solamente se han obtenido resultados espreando el haluro estañoorgánico sobre una superficie grande sin que se reduzca por esto el grado de la reacción.

En general, los estañoorgánicos han sido empleados industrialmente y causan muy pocas reacciones en las personas. Cuando se manejan apropiadamente, son utilizados como buenos estabilizadores, biocidas, aditivos, y varios sistemas químicos en medicina y veterinaria.

4. TOXICIDAD DE LOS DIOCTIL Y DIBUTILESTANNICOS UTILIZADOS PARA EL PVC.

a. Introducción.

En Japon, el consumo de los estañoorgánicos, como estabilizadores para PVC, fué de 5 millones de dólares para 1964, y se tuvo un potencial de mercado de 6 millones de dólares en 1969. Este aumento en el uso de estos compuestos parece basarse en el crecimiento del mercado del PVC, el cual tuvo un máximo de venta en 1964 de 1.6 billones de libras (0.72 billones de kilogramos). El plan trazado para 1970 indicó un aumento a 2.9 billones de libras (1.31 billones de kilogramos). No es inesperado por lo tanto, que ocurra un aumento correspondiente en el uso de este polímero estabilizado para aplicaciones en las cuales tenga contacto con alimentos, bebidas y drogas farmacéuticas.

A causa de la escasez de datos sobre la toxicidad originada por los estañoorgánicos, y al reciente conocimiento de estos como estabilizadores, pueden ser ingeridos por el cuerpo humano via rutas aparte de la oral; se decidió evaluar los siguientes efectos toxicológicos de varios estabilizadores comerciales, en gatos y conejos.

- (1). LD₅₀ por inyección intraperitoneal.
- (2). Injertos musculares de PVC con estañoorgánicos.
- (3). Inyección muscular de estañoorgánicos.
- (4). Pruebas de irritación intradérmica.
- (5). Irritación oftálmica.
- (6). Prueba de cultivos de piel.

Se intentó una investigación cromatográfica en capa fina para determinar la posibilidad de distribución de los mono y dialquilestánicos, utilizándose 12 productos dialquilestánicos comerciales.

Desde que la toxicología de los plásticos está muy intensamente relacionada con la extracción de aditivos en polímeros, se han establecido algunos pasos para efectuar dicha extracción mediante estudios significativos para todos los plásticos-toxicólogos.

b. Historia de la toxicología de los estañoorgánicos.

La toxicidad de los estañoorgánicos fué descubierta por Frankland en 1853, después de que contrajo

una enfermedad sería a causa del contacto que tuvo — con un buen número de alquil y arilestánicos que sin tetizó por aquella época. En 1881, White estudió los efectos específicos del trietilestaño-hidróxido y del trietilestaño-acetato, encontrando en ellos una alta toxicidad para los perros. La toxicología en este — campo fué continuada por Salant, Rager, y Frenthardt, en 1914; Madovsky en 1925; Schwatzer y Clark en 1927; Seifter y Rambousek en 1943; Mc. Combié y Saunders en 1947.

En 1953 se despertó el interés cuando murieron — 103 personas de 217 que habían ingerido el "Stalinon" una preparación para el tratamiento de furúnculos, — que contenía dietilestaño-diiodo (1.5 mg por cápsula) — y vitamina F (ácido linoléico, 100 mg por cápsula).

Investigaciones realizadas después de la trage— día francesa, revelaron que las principales impurezas eran los mono y trietilestánicos. Barnes y Stoner — reportaron en 1955 que los trialquilestánicos meno— res tienen efectos tóxicos específicos en el sistema— nervioso central, mientras que los dialquilestánicos tienen un pequeño efecto para el mismo sistema; esto— cuando se administran oralmente. Lewis y Hedges re—

portaron en 1957 una disminución marcada en la actividad biocida de los dialquilestánnicos a medida que la cadena aumenta después del butilo.

--

- También Barnes y Stoner mostraron, en 1958, que ciertos compuestos dioctilestánnicos no son tóxicos cuando se toman oralmente, y que grandes cantidades de ellos pueden ingerirse por los animales sin que haya efectos de enfermedad. Sin embargo, notaron que la toxicidad intraperitoneal del diacetatodioctilestano es cerca de 10 veces la toxicidad oral. Notaron, por otra parte, que la acción biocida de los dialquilestánnicos fué inhibida por los ácidos oxidasas α -cetónicos, de tal manera que interfieren en la liberación del oxígeno. Los tetraalquilestánnicos son inertes in vitro pero envenenan a los animales pues se convierten en los derivados trialquilo correspondientes. Poco se conoce de los monoalquilestánnicos; sin embargo, se ha observado que su toxicidad es baja. Las propiedades fungicidas de los derivados trialquilo (altamente tóxicos) han sido investigadas por van der Kerk y su equipo en Utrecht. Otros investigadores parecen estar de acuerdo que los trialquilestánnicos son los más tóxicos. Dicha toxicidad es una propiedad específica del enlace estaño-alquilo. Al disminuir -

en número de carbonos, los alquillos, aumenta la toxicidad.

Todo lo anteriormente reseñado parece indicar -- que los trialkylestánicos no muestran evidencia de que el estaño está concentrado en un órgano específico, pese al hecho de que el sitio principal de acción parece ser el sistema nervioso central..

8. Relación Toxicidad-Extracción.

-- En el presente, la explotación comercial de los estabilizadores estañoorgánicos para PVC en aplicaciones no tóxicas está en medio de una controversia. Hay dos puntos esenciales que deben considerarse antes de que sea contestada la pregunta de si es permisible, o no, usar un polímero que contenga un derivado estañoorgánico en contacto con material alimenticio y drogas farmacéuticas: (a) la toxicidad del mismo estabilizador y (b) la medida en que pueda ser filtrado del plástico en su aplicación. Si esto no fuese posible, no habría peligro aún si el estabilizador fuera tóxico. Actualmente hay poco publicado acerca de la

filtración (lixiviación). Los métodos de prueba (estándar) no están concretamente establecidos y el dato más importante se considera como información propia de las compañías que producen estos compuestos. También, la enmienda a la Food Additives Law, en 1958, ha establecido la responsabilidad (para asegurar los componentes del empaque alimenticio) del manufacturador de recipientes plásticos grado alimenticio. En algunos casos, tales manufacturadores saben poco acerca de la toxicidad y extractibilidad de sus productos en los varios usos para los que sirven. Esta misma ley no dice nada acerca de los plásticos grado médico. Así se han complicado los problemas de toxicidad porque los estudios hechos no pueden usarse para establecer la aceptabilidad de usar un plástico original o sus aditivos. He aquí que la toxicidad original debe investigarse. La necesidad de esta forma de prueba ha sido ya adecuadamente demostrada por Meyers, Autian y Guess en sus estudios de una serie de ácidos (citra-tos) estéricos usados como plastificantes para PVC. La toxicidad aumenta 8 veces comparando la LD_{50} oral con la LD_{50} intraperitoneal.

Ha sido difícil establecer una prueba de extracción que tenga significancia universal, para que los

-fabricantes de plástico puedan probar su producto. -
-Las formulaciones del plástico tienen un sinnúmero de
-variables para múltiples usos. No obstante, el dato-
-de extracción se obtiene sobre una formulación espe-
-sífica, y el experimentador debe tener conocimiento de:

- (1). Los efectos de la temperatura ambiental du-
-rante la vida del plástico.
- (2). La composición química de la formulación y
- el medio de extracción como una función --
- del tiempo y la temperatura. (Un análisis-
- térmico diferencial es útil para señalar --
- la degradación térmica).
- (3). Las áreas de las superficies expuestas a --
- la extracción, tan bien como el volumen --
- del agente extractor (la relación volumen-
- a superficie es así establecida).
- (4). Los efectos de agitación sobre la extrac-
- ción de los aditivos.
- (5). Pegajosidad de la muestra.
- (6). La historia de proceso del polímero.
- (7). El tiempo para alcanzar la condición de --
- equilibrio del proceso de desorción.
- (8). Cantidad total perdida de aditivo en el --
- equilibrio.

(9). Detección de los límites y sensibilidad de la técnica analítica usada para determinar la presencia de aditivos. La detección del límite debe ser menor que la concentración más baja que extraerá los primeros signos de toxicidad vía la ruta original del animal estudiado.

(10). Condiciones de almacenaje del producto final; tales como presión, vacío, esterilización y estabilización a la luz.

(11). Métodos estandard del reporte de datos.

Si los estudios de extracción cubren todas estas condiciones, entonces los datos significativos pueden producirse y ayudar a poner buenos productos en manos del consumidor en poco tiempo.

Phillips y Marks han enfatizado acerca de la necesidad de esforzarse para estandarizar y fomentar los estudios, para entender lo que significa toxicidad y extracción, de país en país. Brighton ha mostrado ya como la variación en las reglas para la toxicidad internacional amenazan con restringir la expansión, a un futuro, de los envases y empaques de plástico. Es posible pues que se disminuya un tanto, en-

los próximos años, el consumo de varios compuestos es-
tañoorgánicos a causa de los métodos de prueba sobre-
toxicidad empleados.

Sin embargo la aceptación por la FDA de los deri-
vados dietilestánnicos es una buena recompensa para
el mercado potencial de tales estabilizadores.

Turber y Hogg investigaron por medio de cromato-
grafía en capa fina la redistribución posible de los
homólogos mono- y dialquilo en base a los citados --
dialquilestánnicos. Todos los compuestos dibutilestá-
nicos hacen el mismo recorrido. Los correspondientes
dioctilo recorren un poco más. Los mercapto (beta --
mercaptopropionato dibutilestaño) muestran la eviden-
cia de que el anión mercapturo se separa de la molécu-
la principal; esto puede estar contaminado o probable-
mente solo sea un desdoblamiento o hidrólisis causado
por el ácido acético en el revelador. Los beta mercap-
topropionatos tienen contaminantes mercaptoestaño que
aparecen sobre el rango de los dialquilestánnicos. -
Separaciones similares han sido obtenidas por Price y
Williams quienes usaron papel cromatográfico.

Para determinar si el polímero PVC contiene esta

Hoorgánicos en exceso, puede obtenerse una respuesta-
Biológica implantando la siguiente formulación:

100 partes de GEON 103 EP

5 partes de estañoorgánico

Tiempo de molidado 2 1/2 minutos a 144°C

Prensado 3 1/2 minutos a 139.8°C

Espesor 1 mm.

Se han efectuado algunos experimentos en ciertos
compuestos dibutil- y dioctilestánicos para delinear
más claramente el grado y tipo de toxicidad por méto-
dos biológicos.

1. Determinación del LD₅₀.

Todos los compuestos estañoorgánicos usados para
determinar los valores LD₅₀ fueron disueltos en un lí-
quido claro (petrolato) U.S.P. Preliminarmente se ha
he un tamizado de la toxicidad indicada trabajando a
ciertos niveles de dosis para sacar el LD₅₀ por el mé-
todo de Wiel. Se inyectaron diez ratas blancas Swiss
Webster (con peso entre 18 y 30 gramos) con algunos -

derivados estañoorgánicos a 4 diferentes niveles de dosis. Dichas ratas observaron signos de toxicidad y, eventualmente, la muerte sobre un período de una semana.

2. Toxicidad Muscular Paravertebral.

Se inyectaron en 4 sitios a lo largo del músculo paravertebral, de conejos albinos, soluciones de aceite mineral (0.5 ml) con varios compuestos estañoorgánicos (60 mg/ml). En algunos casos, la concentración de los estañoorgánicos se ha bajado para evitar concentraciones letales en la dosis total. Los conejos fueron sacrificados más de una semana; a intervalos de 1 y 2 meses, el músculo paravertebral expuesto es examinado para ver el grado de daño en el tejido.

3. Irritación Intradérmica.

Los lomos de varios conejos fueron raspados y se les inyectaron soluciones de aceite mineral (0.2 ml, 30 mg/ml) intradérmicamente en varios sitios. Como

control positivo también se les inyectaron intradérmicamente 0.2 ml al 20% de etanol, y como control negativo 0.2 ml de puro aceite mineral. Después de 15 minutos de que las pruebas de inyección fueron hechas, se les inyectó 1 ml/kg de Trypan azul al 1% en las venas de la oreja y se hicieron observaciones por un período de 30 min. hasta que aparecía un color azul intenso rodeando a los sitios inyectados. Se hace una extracción del tinte para indicar la respuesta inflamatoria local.

4. Toxicidad en Tejidos Cultivados.

—
—
— Dos gotas del estañoorgánico disueltas en aceite mineral puestas sobre discos de papel poroso se usan para determinar la toxicidad en células de embrión de pollo y de ratones de acuerdo a la técnica descrita por Rosenbluth y otros. Experimentos similares fueron llevados sobre formulaciones de PVC. Los cultivos fueron observados por zonas de células muertas después de 24 horas de exposición a los compuestos estañoorgánicos.

5. Daño Oftálmico.

En este estudio fueron examinadas las soluciones no diluidas y de aceite mineral en derivados estañoorgánicos por su habilidad para irritar o dañar tejidos oftálmicos. En el caso de los estañoorgánicos no diluidos, el líquido formado fué goteado en el ojo a un volumen de 0.05 ml. y en el caso de un compuesto en polvo (betamercaptopropionatodioctilestano) aproximadamente 50 mg fueron dosificados al ojo. Las soluciones de aceite mineral en una concentración de 40 mg/ml de estañoorgánico fueron puestas en los ojos en un volumen de 0.05 ml. El ojo izquierdo como sitio de prueba, y el derecho recibiendo aceite mineral como control. Se observaron a los animales por 3 días para evaluar la extensión del daño oftálmico en la membrana conjuntiva y la nictitante, párpados, músculo ciliar y nebulosidad córnea que se hace con la ayuda de un oftalmoscopio.

6. Daño Muscular por el Plástico.

Pequeñas tiras de plástico formulado fueron insertadas en el músculo paravertebral de conejos anestesiados, con agujas de inyecciones intramusculares. Estos fueron expuestos por una semana, a intervalos de 1 a 2 meses y en el sitio implantado se observó el daño al tejido o necrosis.

d. Resultados y Discusión.

1. Valores LD_{50} .

Inmediatamente después de aplicar las inyecciones intraperitoneales de las soluciones de aceite mineral con compuestos estañoorgánicos, el único sistema observable fué un derrame en los oídos y la nariz (vasodilación periférica) y una ligera depresión posterior. En la mayoría de los casos hay evidencia de irritación abdominal; y en otros, los menos, contorsión de los ratones. La muerte ocurría de 48 a 96 horas, pero en caso de no registrarse la muerte, se verificaba hasta las 148 horas. La tabla 2 revela los valores LD_{50} calculados, los cuales indican que estos compuestos son altamente tóxicos vía inyección intraperitoneal.

Tabla 2. VALORES LD₅₀ INTRAPERITONEALES DE
ALGUNOS ESTAÑOORGANICOS

COMPUESTOS	LD ₅₀ (mg/kg)
DBTdiisooctilmaleato	13.6 ± 1.3
DBTdiisooctiltioglicolato	13.2 ± 1.5
DBTDL	13.2 ± 1.4
DBTDLmercapto	19.4 ± 1.4
DOTbetamercaptopropionato	6.6 ± 1.2

2. Toxicidad del músculo paravertebral.

En la tabla 3 se sintetizan los resultados obtenidos de la inyección de soluciones de aceite mineral en el músculo paravertebral de los conejos. En el caso de los estañoorgánicos (el DBTDL y DBTdiisooctilmaleato), las concentraciones originales de 60 mg/ml se han disminuido ya que se encontró era la dosis letal por la vía intramuscular. También se observó la diarrea como síntoma común, después de aplicada la inyección del estañoorgánico, aparte de la pérdida de la función de los miembros posteriores. Esto implica que la destrucción de los nervios espinales emerge de los tendones y enervan los miembros posteriores. La-

necroseopía confirmó este descubrimiento del extenso daño en el tejido, el cual en algunos casos erupcionó a través de la piel. Debe mencionarse que la mayoría de los conejos mostró una pérdida significativa de peso, o muy pequeños aumentos; ésto después de las inyecciones. Aunque no se observó en esta serie de experimentos, es probable que los nervios que sirven para los músculos intercostales fueron también destruidos, por lo que interferían en la respiración normal.

3. Irritación Intradérmica.

Los resultados del experimento típico usando el azul Trypan, para la extracción de este tinte como un indicador de la respuesta inflamatoria, puede verse en la tabla 4; donde se indica la velocidad relativa de algunos estañoorgánicos que pueden causar dicha respuesta inflamatoria, que ocurre en menos de 15 minutos después de efectuada la inyección intradérmica.

El grado de respuesta fué evaluado en todos, pero un compuesto (DOTbetamercaptopropionato) indicó un máximo de irritabilidad. Se hicieron observaciones

Tabla 3. DAÑO MUSCULAR CAUSADO POR LOS ESTANO-
ORGANICOS

COMPUESTO INYECTADO	CONC.	TIEMPO	NECROSIS
DBTdiisooctilmaleato	60mg/ml	24hrs (muere)	?
		48hrs (muere)	?
		1semana (muere)	+
DBTDL	20mg/ml	1semana (muere)	+
		2meses (sacrif.)	+
	60mg/ml	48hrs (muere)	+
		1semana (muere)	+
		20mg/ml	1semana (muere)
DBTDLmercapto	60mg/ml	1mes (sacrif.)	+
		2meses (sacrif.)	+
		1semana (muere)	+
DBTdiisooctiltioglicolato	"	2meses (sacrif.)	+
		1semana (sacrif.)	+
		1mes (sacrif.)	+
		2meses (sacrif.)	+
DBTDLmercapto	"	3meses (sacrif.)	+
		1semana (sacrif.)	+
		1mes (sacrif.)	+
		2meses (sacrif.)	+
DBTdi(2-etilhexilmaleato)	"	3meses (sacrif.)	+
		1semana (sacrif.)	+
		1mes (sacrif.)	+
		2meses (sacrif.)	+
DOTbetamercaptopropionato	"	3meses (sacrif.)	+
		1semana (sacrif.)	+
		2meses (sacrif.)	+
Aceite mineral (control)	0.5ml	1semana (sacrif.)	-
		1mes (sacrif.)	-
		2meses (sacrif.)	-

en los sitios de inyección durante 4 días. Se hizo visible una necrosis extensa en esos sitios, afectando otras áreas de la piel (de 4 cm de diámetro). Los sitios originalmente inyectados fueron de aproximada-

Tabla 4. IRRITACION INTRADERMICA CAUSADA POR LOS ESTAÑOORGANICOS

COMPUESTO PROBADO	GRADO Y TIEMPO DE EXTRACCION DEL TINTE					
	30 seg	1 min	5 min	10 min	20 min	30 min
DBTdiisooctilmaleato	+	++	+++	+++	+++	+++
DBTDLmercapto	-	=	+	+	++	+++
DBTdiisooctiltioglicolato	-	-	+	+	++	++
DOTbetamercaptopropionato	-	=	+	+	++	++
DBTDA	+	+	+	+++	+++	+++
DBTDL	+	+	+	+	++	+++
DBTdi(2-etilhexilmaleato)	+	++	+++	+++	+++	+++
Aceite de parafina (control)	-	=	=	=	=	=
Etanol al 20%	+	+	+++	+++	+++	+++

- = negativo

+ = respuesta ligera

++ = respuesta moderada

+++ = respuesta marcada

mente 0.5 cm de diámetro. Este experimento en particular permite determinar rápidamente el potencial de la dermatitis causada por el contacto con el producto químico. Estos datos confirman las observaciones efectuadas por Lyles, en una planta donde se manufacturaban ciertos estabilizadores de estaño.

4. Toxicidad en tejidos cultivados (cultivos).

Después de exponer 24 horas en bloques de papel, soluciones conteniendo estañoorgánicos con aceite mineral, se evaluó la cantidad de células muertas en dichos bloques. En este método, la muerte de células se indica por zonas claras que rodean al papel y que se desarrollan con cualquier material tóxico, propagándose del origen y a través de la capa de agar, aniquilando células y causándoles la pérdida de su mancha vital (roja neutra). Un examen microscópico de la zona clara, confirma la muerte de las células como se indica por el rompimiento de las paredes celulares y modelos deformes. En tales experimentos, todos los estañoorgánicos probados, muestran su toxicidad en embriones de pollo y en células de ratas con hongos.

El PVC con 5% de estañoorgánicos no imparte toxicidad para la capa de agar en embriones de pollo durante 24 horas de observación. Sin embargo, la toxicidad en células de ratas con hongos, de dos de los estañoorgánicos en el PVC (DBTDLmercapto y DBTDL) fué mostrada. Las células de ratas han mostrado mayor sensibilidad a materiales tóxicos que las células de embriones de pollo. Esto parece indicar que la mayoría de los polímeros que contienen estañoorgánicos, con las excepciones ya tratadas, fallan al quererles hacer la extracción IN VITRO; o la dilución de la sustancia tóxica sobre la capa de agar está demasiado grande para reducir el nivel (bajo) que se requiere para causar la muerte de la célula.

5. Daño oftálmico.

Los estañoorgánicos diluidos pueden afectar los tejidos suaves del ojo, como se observó en algunos conejos. La acción vesicante se extiende completamente y la reacción se presenta inmediatamente (con dolor) en los animales tratados; aparecen también síntomas de daño en los tejidos en cuestión de minutos. Aun-

que se usen concentraciones muy diluidas de los estañoorgánicos (2 mg) en aceite mineral, se daña, en algunos casos los tejidos oftálmicos. La reacción primaria con estas diluciones es la dilatación de los conductos de sangre en la conjuntiva, causando un enrojecimiento y cierta hinchazón. Es común la inflamación del párpado, de la membrana nictitante también... Observaciones hechas después de 4 días mostraron que 3 estañoorgánicos en particular dañan al ojo. Estos fueron el DBTdiisooctilmaleato, DBTDA y DBTdi(2-etilhexilmaleato). Se registró una opacidad córnea, hinchazón en la membrana nictitante, conjuntiva y párpados. La disección del ojo reveló que la superficie interna de la córnea y el iris presentan un revestimiento opaco en el humor acuoso. El iris en los conejos no mostró respuesta a la luz, hubo una hinchazón anormal y presencia de coágulos sobre la superficie interna y externa. Un examen macroscópico del nervio óptico y de la retina indicaban que estos tejidos fueron probablemente afectados, particularmente el nervio óptico.

6. Daño muscular por implantaciones.

Se expusieron los tejidos musculares por espacio de una semana con tiras de PVC al 5% de estañoorgánico. En todos los casos la necrosis fué indicada por un área próxima a la implantación, la cual era blanca suave y tenía la apariencia de un área con pus. Los cultivos de bacterias indicaban la ausencia de las mismas, lo que implica que el estañoorgánico adherido al PVC es el agente corrosivo lixiviado por el plástico. Una tira de PVC control que no contiene estañoorgánico alguno, no causa reacción en el tejido. La tabla 5 enlista los resultados para una semana y un mes de exposición del plástico implantado. Nótese que en todos los casos, excepto en los de PVC que contienen Diisocetiltioglicolato, hay una respuesta positiva del tejido después de una semana; pero la reacción del tejido no se presentó macroscópicamente en el período de un mes. Estos datos parecen indicar que IN-VIVO ocurre una reacción inmediata en la superficie del plástico, pero no es tan severa que pueda persistir por todo un mes. El plástico control designado como X-123, es una formulación de PVC flexible (40% BOP) que contiene 1.5% de estabilizador estañoorgánico; dicho plástico presenta una lixiviación continua del estañoorgánico en la porción interna de la tira de plástico, en el cual es evidente una extensión de

la reacción del tejido aún después de un mes de hecha la implantación.

Tabla 5. RESPUESTA DEL TEJIDO MUSCULAR EN IMPLANTACIONES DE PVC CON ESTABILIZADORES ORGANICOS

COMPUESTO	RESPUESTA DEL TEJIDO	
	Una semana	Un mes
DBTDiisooctilmaleato	positivo	negativo
DBTDImercapto	positivo	negativo
DBTDiisooctiltioglicolato	negativo	negativo
DOTbetamercaptopropionato	positivo	negativo
X-123 control positivo	positivo	positivo
X-124 control negativo	negativo	negativo

7. Resumen.

Lo sobresaliente de estas reacciones parece indicar que los estabilizadores dibutil y dioctiléstánicos usados en estos estudios presentan un alto grado de toxicidad cuando se administran por vía intramuscular. Esto se evidenció por los bajos valores obtenidos del LD_{50} (mg/kg) donde la necrosis resultó de la inyección directa al músculo y por la prueba de irritación intradérmica. En todos estos casos hubo evi-

dencia de corrosividad externa. Aunque estos experimentos no demostraron la extractibilidad o la falta de ella en los estañoorgánicos de una formulación de PVC rígido, hubo alguna indicación de lixiviación, como se observó en el daño muscular alrededor de la implantación; pero ésto no fué comprobado en la prueba de cultivo de tejidos con formulaciones de PVC. En la actualidad se han llevado a cabo experimentos sobre la extractibilidad y evidencia de toxicidad en varias formulaciones de PVQ.

B. USOS POTENCIALES.

Entendamos por usos potenciales de los estañoorgánicos, aquellos que requieren de la justificación y trascendencia propios. Esto es, que en base a lo que representa el campo de aplicación de estos compuestos está el interés de analizar que tanto se pueden proyectar en el mercado nacional. Sea pues, que la llamada "justificación" sobrelleva lo que es el manejo actual de los estañoorgánicos; y la "trascendencia", como se entiende en sí, es lo relacionado a cuán atractivo se visualiza el desarrollo que puedan lle-

gar a alcanzar, en cierto tiempo, los mismos.

- Esto nos lleva a tocar dos puntos de suma importancia, uno el aspecto económico y otro, no menos importante, el tecnológico; los dos mutuamente relacionados. Se toman dichos puntos como punta de lanza para realizar el objetivo final, contenido en, primero: costeabilidad para la fabricación de cierto compuesto estañoorgánico básico (por ejemplo el DBTO, del cual se obtienen otros derivados); segundo: apoyándose en la experiencia que se tiene en el mercado de dicho producto, la aceptación y posterior repercusión positiva de él.

En todo lo anterior va, lógicamente, involucrada la tramitación de materia prima, equipo, gastos de producción y mercadeo, entre otros aspectos; lo que al final repercutirá en la calidad y precio del producto fabricado que puede ser mejor o lo contrario, en comparación con el que se tenía de importación. Esto se enfocará más adelante.

- Lo importante es considerar las bases que se tienen para efectuar lo proyectado, no obstante problemas y obstáculos que normalmente se presentan; procu-

rando así lograr un material de buena calidad para, -
consecuentemente tener una mayor aceptación en la in-
dustria dependiente de tal compuesto.

Es claro pues que los usos potenciales de los de
rivados orgánicos del estaño, equivalen a decir: "fac
tibilidad económica y tecnológica para reemplazar pro
ductos que se importan".

1. ALGUNOS ASPECTOS DE LA ECONOMIA DEL PAIS.

a. Relación de dependencia.

Debemos reconocer que una característica de los-
países con una alta tasa de crecimiento, es tener una
relación de dependencia alta. Y los países en desa-
rrollo son los que tipifican esta situación.

En México, por ejemplo, por cada persona que tra-
baja, existen dos, que estando en edad y capacidad pa-
ra trabajar, no lo hacen, si agregamos a dicha propor-
ción aquella que representa a menores y ancianos, re-
sulta absurdo el que tanta gente dependa de la clase-

trabajadora, de la cual además un alto porcentaje tiene trabajos denominados subempleos.

b. Fuerza de trabajo.

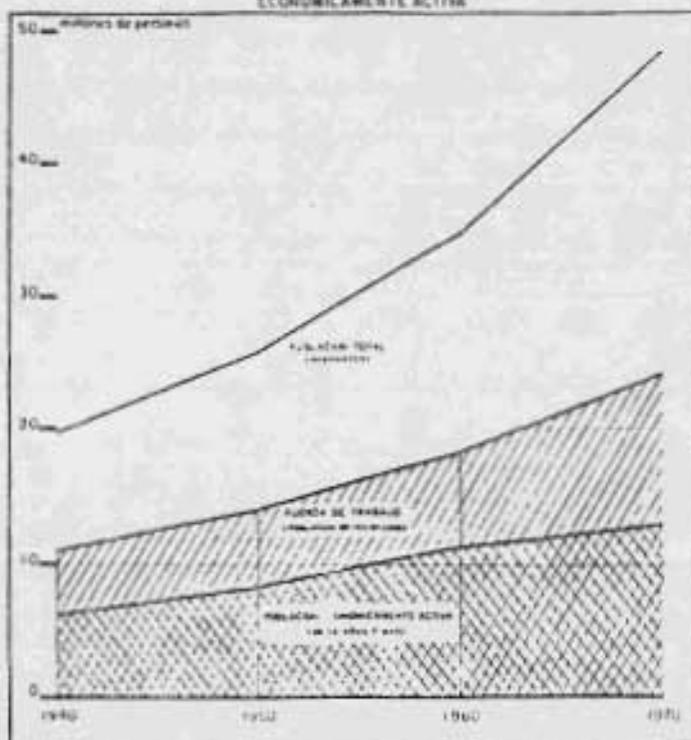
Se denomina fuerza de trabajo a la población en edad de trabajar, es decir, la comprensible entre los 15 y los 64 años de edad. A causa de la gran tasa de natalidad, nuestro país que en 1940 tenía una población en edad de trabajar de 55.8%, ya para 1970 dicho porcentaje se redujo al 50% solamente.

Esto quiere decir además, que los niveles de dependencia se modifican también por otra parte, al llegar a los jóvenes la edad de trabajar, se plantea un problema adicional para proporcionar plazas a éstos, - que se ven obligados a desempeñar trabajos de segunda categoría, desperdiciando así, el potencial de trabajo que representan.

c. Población económicamente activa.

Esta parte de la población la integran individuos de la fuerza de trabajo que son productivos económicamente. (Ver figura).

MEXICO. POBLACION TOTAL, FUERZA DE TRABAJO Y POBLACION ECONOMICAMENTE ACTIVA



En México incluye personas desde los 12 y hasta los 64 años, que lejos de ser un fenómeno esclarecedor, nos indica desde cuan temprana edad el individuo debe solventar sus primeras necesidades, impidiendo desarrollar otros aspectos formativos de una perso

na; como educación, convivencia familiar, etc.

Los países jóvenes como México tienen una gran parte de su población en inactividad económica, que coincide con la falta de preparación educacional, con tratándose notablemente con los países desarrollados. Por otra parte, esta población económicamente activa absorbe la agricultura, comprobando una vez más, la inclusión de México en los países en desarrollo.

PAISES DESARROLLADOS: POBLACION TOTAL Y POBLACION ECONOMICAMENTE ACTIVA POR SEXO

País	Población total (millones)	Población económicamente activa (millones)	Porcentaje de población económicamente activa			
			Total	Varones	Mujeres	Índice
DE AMERICA DEL NOROCCIDENTAL						
Estados Unidos						
Argentina	41 314.0	24.0	57.5	37.6	58.7	21.5
Braz	1 330.0	33.7	32.7	35.4	30.9	48.7
Chile	7.5 930.0	13.5	3.5	30.4	38.0	46.8
Colombia	21 100.0	7.0	2.4	30.4	19.2	36.8
Costa Rica	2 500.0	48.0	37.0	33.8	34.0	38.8
Ecuador	2 500.0	6.7	2.7	27.5	17.4	23.8
El Salvador	2 100.0	6.0	2.0	29.0	40.0	32.0
De otros países						
Brasil	4 300.0	1.4	2.0	27.8	30.2	3.8
Francia	4 000.0	6.5	1.5	32.1	37.1	37.9
Italia	26 400.0	11.1	11.5	32.0	34.0	43.0
Japón	7 800.0	3.8	6.0	30.5	33.1	38.7
Países Bajos	14 700.0	8.8	2.8	43.8	45.7	37.2
Rusia	4 100.0	43.2	48.7	43.0	44.9	32.8
Suecia	4 100.0	25.7	7.0	38.2	36.0	33.2
Suecia	14 300.0	30.0	34.0	32.9	30.0	34.0
Suecia	20 300.0	26.1	34.8	32.7	33.4	40.0
Suecia	22 800.0	2.2	3.0	38.5	35.0	35.0
DE AMERICA DEL SURESTE						
Australia	30 300.0	7.0	8.0	43.0	39.0	38.1
Brasil	1 300.0	3.0	3.0	38.0	40.0	34.0
Canadá	24 300.0	78.2	6.0	31.1	32.2	37.1
Corea del Sur	26 100.0	4.0	7.1	41.1	42.7	43.2
Francia del Sur	1 300.0	20.2	41.2	40.0	42.4	35.0
Irlanda	1 100.0	4.1	10.4	40.0	42.0	37.0
Irlanda del Norte	10 100.0	3.8	27.0	37.1	34.2	36.7
Italia	41 300.0	14.2	8.2	36.5	36.2	33.8
Japón	1 300.0	11.0	19.0	37.4	37.1	37.2
Países Bajos	1 300.0	18.1	48.1	40.1	41.1	38.1
Países Bajos	2 300.0	1.8	2.8	38.8	38.0	41.0
Países Bajos	1 100.0	3.8	2.1	37.2	36.4	35.0
Estados Unidos						
Albania	2 300.0	3.5	3.5	48.8	37.1	43.1
Argelia	1 300.0	8.2	4.2	31.9	33.8	41.2
Australia	1 300.0	10.0	6.2	41.2	34.1	41.0
Brasil	1 300.0	17.0	8.2	38.1	35.4	41.0
Brasil	1 300.0	10.1	8.8	37.8	36.6	35.0
Brasil	14 100.0	15.4	19.8	38.2	38.0	41.0
Brasil	14 100.0	18.5	11.1	40.8	40.0	38.0
Brasil	14 100.0	20.8	10.0	37.2	36.1	37.8
Brasil	1 300.0	17.8	19.0	37.2	34.7	42.0

d. Industria Nacional.

-- Se ha aportado en nuestro país lo que se da por llamar La Protección a la Industria Nacional. Esta nueva política es en materia de importación. Desde principios de 1977, la Secretaría de Comercio anunció un cambio radical en materia de importaciones y la protección a la industria nacional productora de materias primas, intermedios y bienes de capital y consumo. El primer paso fué la liberación del requisito previo de importación y la fijación de precios oficiales e impuesto ad-valorem, la Comisión de Aranceles y Controles al Comercio Exterior, y la Dirección de Fomento Industrial, Subdirección de la Industria Química, por lo que atañe al Sector Industrial, se ha basado en la información que facilitada por los mismos industriales, se le ha proporcionado a través o por conducto de organismos empresariales; como Cámaras o Asociaciones que agrupan en su seno a los sectores que fabrican productos, que emplean materia prima de importación, en nuestro país.

- Sólo se obtuvo, como consecuencia del estudio de dicha información y liberación de controles de impor-

tación; que se fijaran nuevos precios e impuestos de importación más elevados. Entonces se puede observar que en base a los datos e informes que proporcione la industria, se presentará una mayor facilidad en lo que concierne a las importaciones en el futuro.

El comportamiento de las importaciones con un incremento (61.1%) correspondiente a bienes de consumo y un menor aumento (10.9%) en bienes de inversión pública y privada ha empezado más bien a ritmo lento, pero se espera se acelere en no mucho tiempo.

El único aspecto positivo que reflejan las importaciones de los primeros meses de 1978 se dió por el lado de la inversión privada. A diferencia de lo acontecido en el sector público, el privado incrementó sus importaciones, en el renglón de bienes de capital en 20.4% en enero y 40.3% en febrero, con respecto a los mismos meses del año anterior. De esta forma, para el bimestre hubo un alza del 26.1% de las importaciones privadas, en marcado contraste con la reducción de 14.4% observado 12 meses atrás.

No obstante ese importante aumento de 24.6% en el monto de las importaciones a febrero —que la hizo—

elevar a 960 millones de dólares-, la tasa de crecimiento acusada por las exportaciones en mercancías del mismo período fué superior, al llegar al 33.6%, pues el monto total de lo exportado ascendió a 828.7 millones de dólares..

De esta forma, el primer bimestre de 1978 fué, todavía posible notar una reducción de 27.6% en el déficit comercial -a 77.2 millones de dólares- que si bien muy inferior a la de 74.4% registrada un año antes, es lo suficientemente amplia como para no esperar, cuando menos durante la primera mitad del año, notables presiones en la balanza de pagos.

En la opinión del Banco de México S.A., los incrementos que los montos bimestrales de las importaciones y de las exportaciones "van acordes con la recuperación del país".

Es claro, sin embargo, que conforme transcurre el año las importaciones tenderán a aumentar, como resultado de la propia recuperación, en tanto que en lo referente a las exportaciones no existe, hasta ahora tal certidumbre. Se espera que el aumento de demanda interna permita menores excedentes de exportación, a-

menos que surgiera con mucha rapidez un incremento -- del margen de capacidad instalada no aprovechada.

Y como es obvio que las importaciones no podrán frenarse --so pena de acelerar el decrecimiento económico--, la respuesta tendrá que provenir justamente de las exportaciones. En este sentido, la industria petrolera seguirá siendo un gran soporte, pero a la evolución en los envíos de hidrocarburos tendrá que corrponder un aumento paralelo en todos los demás rengones de la exportación, a fin de evitar serios desajustes sectoriales.

Un dirigente de la Asociación de Industriales -- del Estado de México, Sr. Carlos Salazar Morton, vaticinó un incremento del 5% de la tasa de crecimiento -- real de producto interno bruto, ya que, dijo "no conozco industria mediana o grande que no maneje actualmente proyectos importantes de expansión".

De confirmarse con los hechos, un crecimiento de esta naturaleza significaría que, por primera vez en tres años, el índice del incremento económico sería -- superior al índice del aumento poblacional. O sea, -- lo menos que se puede esperar de la evolución económi

ca en cualquier país.

El ambiente prevalece en torno al futuro cercano de la economía mexicana que sigue siendo, reiteradamente, de optimismo y confianza, aunque se reconoce aún el estado de crisis, no obstante lo que se ha avanzado —y corregido— desde la devaluación del 31 de agosto de 1976.

En un análisis acerca de la situación actual de México, El FMI reveló que, ahora tiene lugar un resurgimiento —la producción al mejoramiento del estado financiero de la economía— de amplia base en la actividad económica.

Un reporte del Banco de México, sugiere con firmeza que el nivel de la actividad económica, en particular el del sector industrial, se encuentra ya en franca recuperación y en consecuencia se ha reducido en forma sustancial la capacidad instalada en plantas que no se encuentra utilizada.

De la misma forma, se añade que de manera correspondiente a este incremento en la producción, el empleo debe estar aumentando con rapidez. Los incremen

tos registrados en las importaciones de bienes de capital que están realizando las empresas privadas, manifiestan con claridad que la inversión privada ya ha empezado a recuperarse, acercándose así a las posibilidades de alcanzar tasas de crecimiento que nuestra economía debe mantener para reducir en forma significativa el margen creciente de desempleo.

En una encuesta levantada entre 54 de las más importantes empresas industriales, se anticipa un crecimiento real de la inversión cercano al 10% en 1978 debido principalmente a la revaluación de activos, sustitución de pasivos en moneda extranjera a moneda nacional y amplificación de los vencimientos de deudas a corto plazo. Se espera también un aumento en el volumen de sus ventas del 8 y 9%, lo que permitirá aumentar el margen de capacidad instalada utilizada.

Si se obtuvo en 1977 un crecimiento económico en el país de 2.8%, para 1978 se espera uno de 5% y se proyecta un 7% para 1979.

El director general del Banco de México, licenciado Gustavo Romero Kolbeck indicó que en febrero de 1978 las importaciones del sector privado se elevaron

un 40% respecto de las del año anterior; o sea, dijo, "un claro indicio de reanimación que viene observando dicho sector". La recuperación en la inversión privada se aprecia en el aumento de las importaciones de bienes de capital para el propio sector privado, que fué de 43% en febrero de 1978, en contraste con la declinación del 33.2% en el mismo mes de 1977. Durante el primer trimestre, la captación de recursos en moneda nacional por la banca privada y mixta se incrementó en \$27,474 millones de pesos (8.5%) respecto de su nivel al 31 de diciembre de 1978, mientras que durante el período correspondiente de un año atrás la cifra fué de \$11,980 millones (4.8%). La captación de moneda extranjera disminuyó de \$370 millones en el primer trimestre de 1977 a \$19 millones en el mismo lapso de 1978.

Todo lo anterior hizo posible que, del 31 de diciembre de 1977 al 17 de marzo de 1978, el financiamiento otorgado por la banca privada y mixta se incrementará en \$6,530 millones de pesos (3%), frente a los 1,018 millones (0.6%) registrados como alza en el lapso correspondiente a 1977. Se observó un aumento de \$3,897 millones en moneda nacional para créditos otorgados por la banca privada y mixta, en lo que —

respecta al primer trimestre de 1978, en comparación con la elevación de solamente \$567 millones en el mismo lapso de 1977.

"Este importante aumento refleja una mayor demanda de crédito, resultante de la reanimación de las inversiones privadas y de la actividad económica en general", según se dijo en el Banco de México.

Es así que desde octubre de 1977, el índice general de la actividad industrial comenzó a mostrar fuertes incrementos que se han venido aclarando hasta llegar, en el mes de febrero de 1978, a un incremento del 14.8% con relación al mismo mes del año anterior (Cuadro 1). Así pues, se ha reducido el margen de capacidad no utilizada que estuvo presente en 1977.

2- ESTIMADOS EN LA FABRICACION DE LOS ESTAÑOORGANICOS

La decisión entre fabricar un nuevo compuesto y adquirirlo por medio de otros países, depende de algunos puntos importantes que deben tomarse muy en cuenta. Por principio de cuentas y primordialmente es de

considerarse la costeabilidad para efectuar la producción de alguna sustancia nueva. Esto, claro, va a involucrar algunas variables de tipo económico casi siempre, amén de las subsecuentes ocasionadas por tecnología aportada.



Hay que considerar lo que representa la adquisición de nuevas materias primas, por ejemplo el estaño metálico, en nuestro caso en particular, o sus derivados halogenados que son el cloruro estannoso (SnCl_2) y el estánnico (SnCl_4).

Con respecto al estaño metálico se tiene que las reservas conocidas en el mundo, hasta ahora, contienen yacimientos por 4.3×10^6 toneladas largas que durarán aproximadamente 17 ó 20 años más. Los principales países o áreas con mayores reservas son: Tailandia con 33% y Malasia con 14% del porcentaje mundial. Los principales productores son: Malasia, Bolivia y Tailandia con 41, 16 y 13% del porcentaje mundial respectivamente. Y los principales consumidores de este metal son los Estados Unidos y Japón con 24 y 14%, respectivamente, del porcentaje mundial.

Ahora bien, los países consumidores industrializados dependen mucho de toda una red de acuerdos internacionales con los países productores para el abastecimiento de las materias primas que su base industrial exige.

Además del problema económico que representa el destino de diversas industrias a medida que el precio de un recurso tras otro se hace más prohibitivo, está el problema político imponderable de las relaciones entre países productores y países consumidores, a medida que los recursos restantes se concentran en áreas geográficas más limitadas.

Por otro lado, se presenta la tarea nada sencilla de negociar la tecnología y los derechos de patente. Se sabe que muchos compuestos, en especial los estañoorgánicos están patentados y a esto se debe que el Japón y Estados Unidos tengan en su poder casi todo lo que se refiere a estos productos. Así pues, se debe optar por la relación con estos países que tienen lo que sería la fuente de abastecimiento de material y tecnología de los derivados del estaño.

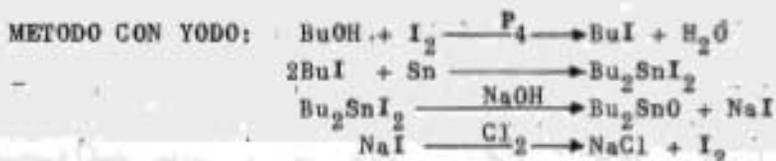
Se ha tomado el caso del DBTO que como ya se ha analizado en un capítulo precedente, es uno de los principales productos básicos, del cual se parte para obtener sus derivados que integran, entre otros, los ya conocidos estabilizadores para PVC. Con esto, se podrá establecer el aprovechamiento que se tendría si se fabricase en México, en lugar de importarlo, sabiendo que presenta un mercado muy atractivo.

Haremos de tomar al Japón como eslabón, ya que funge como proveedor principal de nuestro país con los derivados básicos del estaño. El proceso que se pretende exponer es el de Grignard (ver Capítulo 5). Es bueno aclarar que dicho estudio ha de ser superficial dado el tema principal de este trabajo de tesis.

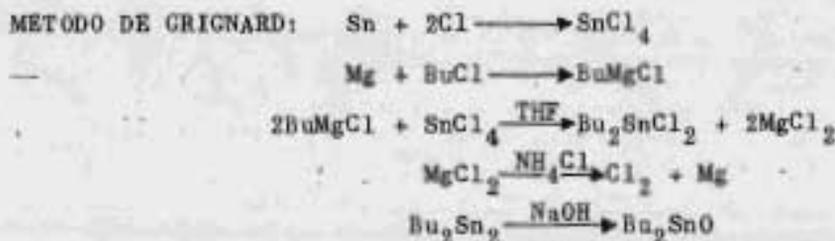
Así pues, se harán simples estimados, fundamentándose en la experiencia japonesa, que ilustren la viabilidad de fabricar el DBTO en este caso.

Lo que se expone es un enfoque teórico, global y económico representativo; para que se conozcan los factores que den la pauta para realizar este proyecto.

En base a datos obtenidos del Japón, se evalúan y comparan teóricamente dos procesos de fabricación del DBTO, éstos son el Método con Yodo y el de Grignard.



<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDADES (Kg)</u>
I ₂	1019.4
P ₄ (catalizador)	49.8
BuOH	595.5
Sn (torneado)	476.8
NaOH	321.4
HCl	596.0
Recuperación de I ₂	101.94 (10%)
Rendimiento teórico:	90%
Rendimiento práctico:	80%



<u>MATERIAL</u>	<u>CANTIDADES (Kg)</u>
Mg (torneado)	196.0
BuCl	744.0
Sn (torneado)	476.8
Cl ₂	571.0
NH ₄ Cl	426.0
NaOH	322.0
THF	2000.0
.....	
Recuperación de THF:	200 Kg (10%)
Rendimiento teórico:	90%
Rendimiento práctico:	80%
THF = Tetrahidrofurano	:

Con los dos procesos anteriores se pueden fabricar también los compuestos tributilestánnicos.

Como se puede notar, se considera un rendimiento de 90%. Sin embargo, se obtiene uno de 80% ya en la planta. Todas las cantidades de los diferentes mate-

riales son para producir 1000 kgs de DBTO (en los dos métodos por igual). En Japón, dichos procesos dan origen a productos semejantes en sus características, así que los dos son bastante confiables.

En el último paso para obtener el DBTO, la única diferencia es que se parte de distintos organocloruros halogenados, en uno se emplea cloro y en el otro yodo.

Para producir 50 toneladas de DBTO se necesitarían 20 personas aproximadamente, repartidas en tres turnos al día, o sea 6 ó 7 personas por turno, durante un mes.

Para que sea costeable la fabricación del DBTO, se necesitaría una producción de 30 toneladas por mes mínimo (360 toneladas/año); siendo que para el consumo nacional se emplearon 88 toneladas en 1976 y 55 toneladas en el siguiente año (esto debido a la crisis que ya hemos tratado). Para 1978 se espera, sin embargo, una buena recuperación, pronosticándose el consumo de más de 100 toneladas de DBTO. La alternativa podría ser, primero, fabricar el tonelaje necesario para llenar lo requerido por el país; segundo, produ-

cir, aparte del DBTO, otros compuestos como el DOTO y el TBTO que presentan una demanda aún mayor que la de aquel; cubriéndose así la capacidad óptima para que sea costeable este proyecto.

- Los gastos para la materia prima se calcula que son el 70% del costo total, y el 30% restante es lo que se lleva el gasto de producción y control de calidad. Las materias primas de importación son, para el método de Grignard, el estaño, magnesio, tetrahidrofurano y cloruro de butilo; las demás (sosa, cloruro de amonio y cloro) se fabrican en el país.

- Por lo que incumbe a los materiales de importación, tenemos un precio de aproximadamente el 20% mayor que en el Japón, puestos en México. En aquel se tienen mejores precios de importación y exportación de materia prima, y mejor calidad que en E.U.A. y Alemania (sus competidores en dichos materiales).

- Con las cotizaciones (hasta el 1er semestre de 1978) de los productos que se emplean en el método de Grignard, se calculó un precio global estimativo de 275 pesos mexicanos, que resulta bueno comparado con el precio a dicha fecha que tenía el DBTO (350 pesos). Claro está que el estimado se realizó en base a la ma

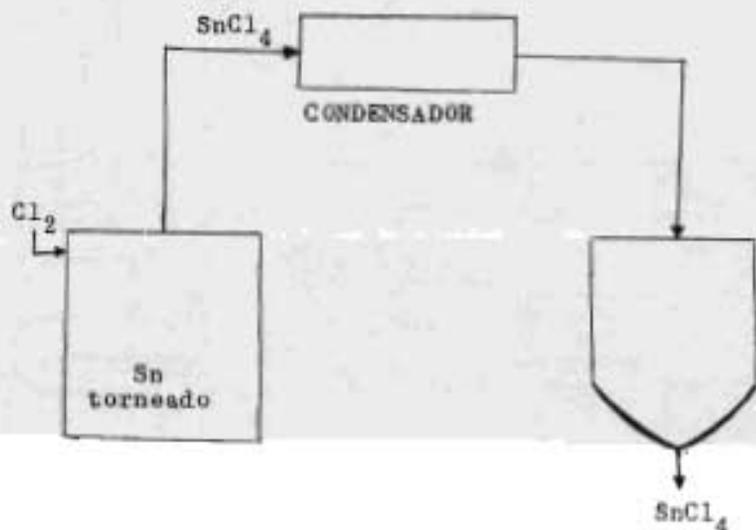
teria prima utilizada, quedando por evaluar los demás gastos de fabricación. No obstante, se puede ver que es halagador el panorama para poder invertir en el proyecto.

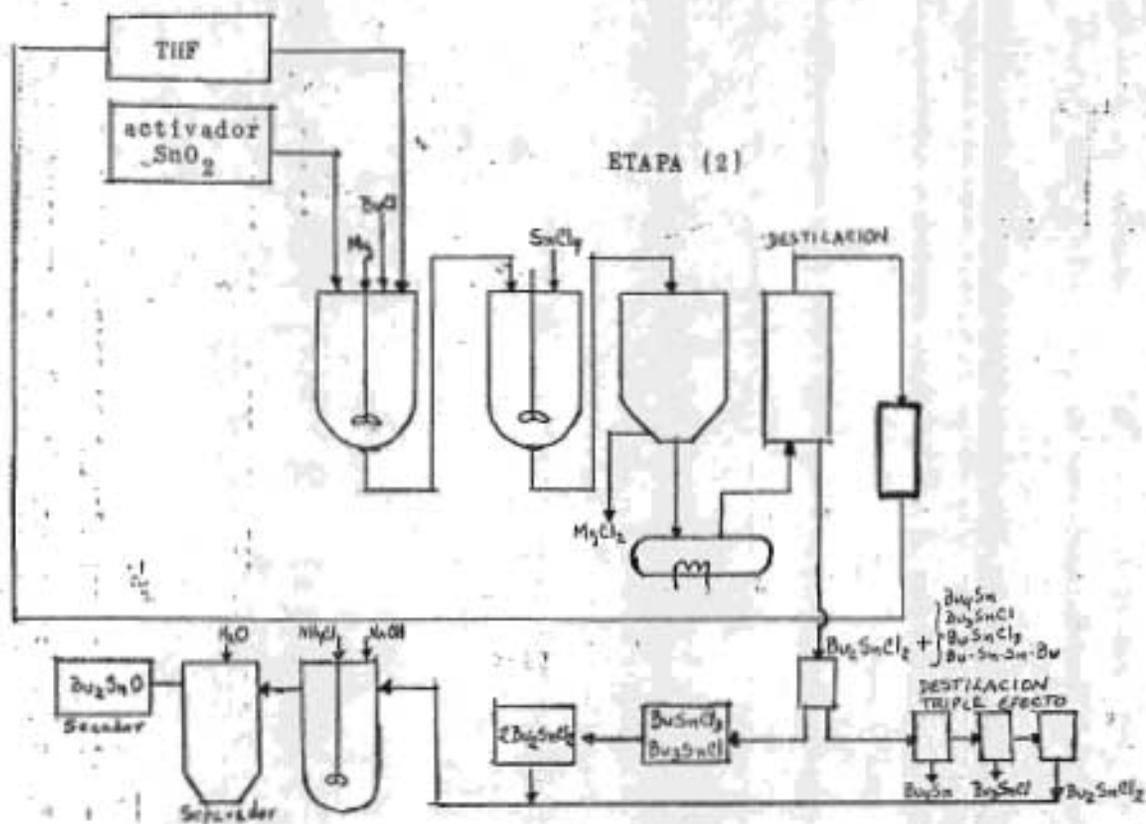
Como último punto importante tenemos el cuerpo del proceso de Grignard, o sea el diagrama de flujo del proceso. Tal información fué obtenida por medio de un técnico japonés conectado con este campo.

Dicho proceso se lleva a cabo en dos etapas: (1) se trata el estaño torneado con gas cloro, a 130-150 grados centígrados, en una reacción exotérmica de la cual resulta el cloruro estánnico (SnCl_4) que tiene un punto de fusión de 130°C . Este se condensa y se obtiene líquido en un recipiente del cual se usará para el siguiente paso. (2) en un primer reactor se hace la mezcla de THF, Mg, SnCl_4 y un activador que puede ser el óxido estánnico (SnO_2); en un segundo reactor se une a la mezcla el SnCl_4 en ligero exceso, pasando después a un separador del cloruro de magnesio (MgCl_2); el dibutilestanoedicloro (Bu_2SnCl_2) pasa por un calentador a un tanque destilador (a vacío) que tiene un tanque suministrador que está concentrando el producto y recirculando el THF. Sigue el flujo

hacia un sistema de destilación de triple efecto, éste para concentrar el Bu_2SnCl_2 circulante; aquí se obtienen algunos derivados estañoorgánicos como impurezas (Bu_4Sn , Bu_3SnCl , BuSnCl_3 y $\text{Bu}_3\text{Sn-SnBu}_3$). Finalmente se trata el Bu_2SnCl_2 con sosa y cloruro de amonio para obtener el DBTO con su posterior lavado con agua y secado.

ETAPA (1)





3. SITUACION DE LOS COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS.

a. Perspectivas.

El panorama que presentan los estañoorgánicos en la industria nacional, está contenido en dos importantes mercados que son: el de los estabilizadores a la luz y el calor para PVC, y el de catalizadores para resinas poliéster y poliéster específicas. El enfoque ha de ser en dichos mercados, para apreciar, con bases actuales y reales, lo que denominamos como "usos potenciales de los estañoorgánicos". Tenemos otros mercados menores, que sin embargo están desarrollándose, como el de esterilizadores para varios sistemas ya mencionados en capítulos anteriores.

Lo establecido, establecido está desde hace más de 10 años. En el presente y para un futuro cercano, argumentando ésto, se siente que el momento de expansión está por realizarse, llevándose a cabo en consecuencia una sofisticación de los estañoorgánicos.

Para aclarar ésto, habremos de tocar y explicar los campos donde se utilizan dichos compuestos, tomán

do el principal que es el de los estabilizadores para PVC.

Desde hace tiempo se conocen dos tipos de plástico de vinilo, uno grado tóxico que generalmente está constituyendo los flexibles; otro es el formado comúnmente por los rígidos que es grado atóxico. Este tipo se emplea para manufacturar recipientes que tengan contacto con los alimentos, y aquel para otros diversos usos.

Hasta el año de 1976 había dos fabricantes de estabilizadores estañoorgánicos, pero en 1977 apareció otro. Los primeros fueron Industrias M & T de México y Argus Química Mexicana, el reciente, Ciba-Geigy Mexicana. Para 1976 se tuvieron en el mercado 120 tons. y 160 tons. de estabilizador estañoorgánico tóxico y atóxico, respectivamente. En 1977 hubo un descenso con 40 tons. y 100 tons. de tóxico y atóxico, respectivamente.

Ahora bien, se espera una recuperación para 1978 en que se espera sobrepasar lo establecido en 1976. Hay dos causas principales en tal baja de consumo de los estañoorgánicos, la pérdida de la paridad dólar-

peso que había prevalecido por tanto tiempo (hasta --- Septiembre de 1976) y la consiguiente alza en los precios de los estañoorgánicos; lo que orilló, al industrial del ramo, a reducir sus "stocks" y uso de estas materias primas caras.

Por otro lado, tenemos que los consumidores más importantes del mercado de estabilizadores son:

ESTABILIZADOR ATOXICO

Carton y Papel de México

EQSA

Industrial de Resinas

IPISA

Industrias Resistol

Lugatol

Novalux

Plásticos Alfa

Polycid

Polímeros de México

Vidriera los Reyes

ESTABILIZADOR TOXICO

Conexiones y tubería

EQSA

Industrial de Resinas

Lugatol

Películas Encogibles

Plásticos Omega

Plásticos Primsa

Plásticos y Conexiones

PYNSA

Tapiflex

Vidriera los Reyes

Como puede apreciarse, hay el mismo número de --- consumidores para los dos estabilizadores. El mayor consumo del atóxico se debe a que en el campo de los recipientes para alimentos sólo se utiliza dicho estañoorgánico y ninguno otro. En contraste, en el plás-

tico grado tóxico, se emplean varios estabilizadores, aparte de los estañoorgánicos. Las sales de plomo (estearatos y sulfatos, entre otras) y los sistemas de cadmio y bario, son algunos que compiten con los estañoorgánicos. Aunque éstos se utilizan a muy baja concentración, tienen la desventaja única de su precio alto, en comparación con aquellos que son más baratos y sin embargo, se aplican en mayores concentraciones. Podemos decir muy convencidos, que la cuestión precio juega un papel esencial en el mercado de los plásticos. Así pues, por todo ésto se entiende el porqué del mayor consumo de los estañoorgánicos atóxicos en comparación con los correspondientes de grado tóxico.

Se prevee que el mercado de los estabilizadores en el plástico será en poco tiempo muy extenso, y por lo mismo cambiante. En función de ésto, se requerirá de nuevos y sofisticados estañoorgánicos, para llenar las propiedades óptimas del PVC, pues como es sabido, no se tiene la última palabra en estabilizadores que deben tener un avance tecnológico y modificaciones. Todo ello originado por la época de cambios radicales que estamos y estaremos viviendo; siéndo natural el aumento en la demanda de productos para satisfacer ne

cesidades creadas. .

- Un ejemplo de la llamada "s sofisticación" de los estañoorgánicos en el PVC, se tiene con lo siguiente: hasta hace poco, bastaba con emplear los derivados octilestánnicos, pero parece ser que han sido desplazados por los llamados "superestaños", en algunas formulaciones, que son los metilestánnicos, más económicos y de semejantes características estabilizadoras.

-- En lo que se refiere a los catalizadores usados en la fabricación de espuma de PUR, se pensaba que lo establecido con los estañoorgánicos era lo último. Algo hay de eso, sin embargo se ha venido observando que a causa de la creciente industria de los uretanos se exigen modificaciones y cambios en las materias primas usados en ellos. Tan es así, que aunque se había establecido una base, por ejemplo en el sistema de espuma flexible de PUR, vino un cambio por la evolución de otros productos semejantes, como lo son la espuma rígida, semirígida, alta resiliencia y elastómeros, todos de PUR también. Estos nuevos materiales lógicamente sugirieron, al originarse, innovaciones en sus catalizadores.

Como ya se ha mencionado en capítulos precedentes en un principio se empezó por catalizar la reacción - del TDI y el polioli, con DBTDL; después se descubrió que el octoato estannoso tenía una acción catalítica-específica para la producción de la espuma de PUR. A partir de estos derivados del estaño se lograron nuevos y mejores sistemas catalíticos que vinieron a revolucionar y dieron lugar a diferentes mercados conectados entre sí. Podemos poner el ejemplo de las resinas de silicón y las poliéstericas en general, que normalmente requieren de catalizadores estañoorgánicos. Entonces se ve que hay mucho camino por recorrer en lo que decimos es la "s sofisticación" en los usos de los estañoorgánicos.

b. Expansión.

Ahora pasemos a considerar los posibles mercados que se podrían abarcar en la promoción de la mayoría de los productos fabricados en el país.

La Cámara Nacional de la Industria de la Transformación, señaló que con objeto de industrializar la

región sureste del país, el sector privado invertirá allí \$2,000 millones de pesos durante el venidero año de 1978 y el próximo, al empezar la fabricación de más de 200 productos.

Como resultado de ello, se intenta conquistar también los mercados de Centroamérica y del Caribe, considerados como "naturales", para la industria nacional.

Según la organización, son numerosas y altamente redituables las oportunidades de inversión que ofrece el sureste, opinión con la que está totalmente de acuerdo la Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial.

Paralelamente a la inversión privada, pues, el gobierno federal, por conducto de tal dependencia, ofrecerá una serie de estímulos y ayudas tanto de carácter técnico y administrativo como fiscal, a fin de que la expansión de la industria petrolera corresponda a una generalizada expansión industrial.

e. Industria Química.

Después de que en 1977 la industria química básica empezó a experimentar una situación más estable que la prevaleciente en los dos años anteriores, las perspectivas que contempla para el futuro cercano lucen cada vez más prometedoras, lo mismo en términos de producción que de demanda.

Todo parece que durante 1978 dicha cantidad de actividad podrá ofrecer resultados bastante más satisfactorios que el crecimiento de 4.3% que experimentó el año de 1977. De ser el caso, ésto lo colocaría, una vez más, en un sitio privilegiado dentro de la dinámica industrial del país, tal como sucedió en la década de 1960 y a lo largo de la primera mitad de la actual.

Es así que de acuerdo a la información más reciente de que se dispone, en enero de 1978 se registró un incremento global del 14.4% en la producción de los químicos básicos, respecto de los niveles de un año atrás, cuando hubo, a su vez, un aumento de solamente 3.5%.

Es por ello que precisamente para 1978 la industria en su conjunto efectuará inversiones, según lo

anunciado, por un total de \$8,000 millones de pesos, a efecto de llevar a cabo nuevos programas de producción, así como expansiones a su actual capacidad productiva.

Esta es la cifra de inversiones, que por cierto, se compara favorablemente con la de \$7,100 millones de pesos acusada en 1977 y con la de \$6,500 millones registrados para 1976.

Acabamos de hablar de la química básica por la sencilla razón de que en éste tipo de industria en la cuál se puede basar para crear menos dependencia de las importaciones, en nuestro caso específico, de los compuestos estañoorgánicos.

CAPITULO QUINTO

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Como ya se expuso, el campo de la aplicación de los estañoorgánicos es muy grande de tal manera que abarca varias áreas industriales. Además se tiene la suficiente información sobre las propiedades y efecto de estos derivados del estaño. Su mercado potencial es en realidad atractivo, aunado ésto a las innovaciones, modificaciones y mayores investigaciones que se espera rindan sus frutos.

En México se conocen varios compuestos estañoorgánicos, por lo consiguiente queda abierta la posibilidad de que se amplie, en base a datos obtenidos, -- v. gr., propiedades físicas y químicas dicho conocimiento.

La clasificación de los estañoorgánicos es diversa; parte de cuatro divisiones cada una de las cuales consta de algunos (no pocos) de ellos. Aunque no es de importancia vital, sobre todo en países en desarrollo, la química orgánica del estaño se espera tenga su auge en breve lapso de tiempo, ya que es del grupo organometálico una subdivisión por demás interesante.

Debe aclararse, que hay compuestos organoestánnicos y organoestannosos (como ya se vió), con números de oxidación, del estaño, de +4 y +2, respectivamente; los primeros son los más importantes y característicos. - En consecuencia tenemos que los tetraderivados abarcan la mayor parte de este trabajo.

Con relación a los métodos sintéticos de fabricación de los estañoorgánicos, se tiene en principio -- una tecnología capaz de integrar la fabricación y no sólo ésto, sino fundamentar también los principios para la investigación de ellos. Hay cierta experiencia -- al respecto, por lo que no es difícil avanzar tomando como base lo ya establecido, y con la ayuda de asesores con conocimiento teórico y práctico.

Los métodos tratados en este informe tan sólo da una idea elemental de como pueden ser obtenidos los -- principales derivados orgánicos del estaño, que en la mayoría de los casos actúan como materia prima en la -- obtención de otros no menos importantes. En específico existen métodos más simples para fabricar, por -- ejemplo los diorganoestánnicos (citados en el tercer -- capítulo). Al hablar de estas circunstancias, podría -- se incluir diversos razonamientos entre los que se --

destaca, como es obvio, la calidad de la materia prima. Como sabemos, del cloruro de estaño (IV) (estánico) se parte para la obtención de un gran número de compuestos organometálicos del estaño. Este cloruro se origina a su vez del mineral natural del estaño llamado Casiterita (óxido estánnico: SnO_2) el cual se encuentra en regiones principalmente de Bolivia, Malasia, Australia e Indonesia, entre otros países que lo tienen pero de menor calidad. Tal mineral contiene impurezas primordialmente de óxido férrico: (Fe_2O_3) y a veces de pentóxido de Tantalio (Ta_2O_5). En la medida de sus porcentajes de impurezas varía la calidad de la Casiterita.

Aunque no tengamos en nuestro país esta materia prima es muy probable que consiguiendo los cloruros de estaño (II) y (IV) se logre, en base a esto, adquirir la tecnología necesaria para fabricar los compuestos estañoorgánicos más importantes. Así los precios de manufactura observarían una buena disminución en contraste con los que se tienen actualmente por gastos de importación.

En el capítulo III, en el cual se puede apreciar la vasta aplicación de los derivados orgánicos del -

estaño, se dan las áreas de acción principales que - sin duda alguna serán en un futuro ampliadas o usadas para dar el salto, por medio de la investigación y-experimentación, a otras nuevas. Una es la industria más desarrollada y con mayor perspectiva en cuanto al uso de estabilizadores y catalizadores basados en los estañoorgánicos, la de los plásticos ya sean de PVC (cloruro de polivinilo) o de PUR (poliuretano). Se puede decir que estamos en la Era del Plástico, pues en casi todos los artefactos y materiales que usamos está presente esta clase de material. En adición, los compuestos que estamos tratando, tienen una acción principal e insustituible para que sea posible el empleo del plástico.

Los efectos de los organoderivados del estaño son dados en especial para los tetraderivados orgánicos del estaño ya que son los más empleados, por que los diderivados correspondientes no tienen un campo de acción potencial. En función de la toxicidad se presentan varios estudios realizados para apreciar el contexto que va desde los compuestos no tóxicos hasta los altamente tóxicos. En la química organometálica se tienen elementos como el calcio y el magnesio que en general constituyen derivados no tóxicos;

otros como los del plomo y el mercurio son muy tóxicos. Los del estaño tienen esa interesante cualidad que los hace aparecer muy aparte de los demás con su alta, baja o nula toxicidad. En este aspecto se tiene una experiencia de muchos años, sin embargo en la medida que siga creciendo la química estañoorgánica se tendrán que aumentar también los estudios, observaciones y experimentos toxicológicos.

Para finalizar es bueno ver el aspecto económico, punto esencial para llevar a cabo lo que sería el incremento en la fabricación para el uso último de los compuestos estañoorgánicos. Por un lado lo fundamental y básico ya ha sido establecido a través de los años, en otras palabras el conocimiento para iniciar el trabajo se tiene, tan sólo es cuestión de invertir tiempo entre otras cosas, y llegar a una situación más conveniente en lo que concierne a experiencia tecnológica propia. Por otro lado, existe la motivación originada de las diferentes fuentes de trabajo que como consecuencia aporta la aplicación de los derivados orgánicos del estaño. Debe entenderse entonces que el primer paso está dado, se tienen por ejemplo mercados que lógicamente tienden a crecer puesto que están trabajando en la industria -

para mejorar sus productos finales, claro está, empleando los compuestos que estamos analizando.

Hay en el presente algunas compañías extranjeras que promueven sus materiales exportándolos a México, habiendo por lo consiguiente una buena cantidad de dinero que se invierte en esto. Un posible alivio económico podría ser el de disminuir las importaciones al país y fomentar las exportaciones. Para esto se debe primeramente producir con capacidad sobrada, satisfaciendo las necesidades propias y enseguida enviando el resto del producto terminado al extranjero. Cada vez se ve más claro y se logra entender la situación y no será raro que un momento dado se inicie el trabajo intenso para elaborar un mayor número de productos de los que se prescinde actualmente. Esto es aplicable a los compuestos estereorgánicos de los cuales ya son varios los que se fabrican en México, con opción a adquirir la tecnología por la cual seguramente se aumentará el número de estos materiales.

Vivimos en una etapa fundamental del desarrollo del país, el cual si bien está saliendo de la pendiente representada por la crisis económica, ya no

digamos mundial sino propia e interna de México, mucho tiene que luchar por nivelar la situación a corto y largo plazo; esto, claro esta, con el apoyo de una base bien cimentada como lo es la industria.

La pasada devaluación de la moneda con todas sus consecuencias nos lleva a pensar en las posibles soluciones que puedan emprenderse lo más pronto posible, para que den sus frutos en un futuro que se visualiza incierto y conflictivo.

Es posible que en las últimas décadas ningún momento haya exigido, como el actual, la unión de todas las fuerzas vivas de México, independientemente de la actividad específica que cada uno desarrolle: Séase empresario, trabajador, técnico medio, profesionalista, administrador, etc. La situación que vive nuestra economía, como consecuencia del exceso de circulante que no guardaba relación alguna con el crecimiento de la producción, determinó en forma ineludible la automática devaluación de nuestra moneda; cuya paridad respecto al dólar, de ninguna manera era conveniente seguir sosteniendo mediante medidas desesperadas y también inútiles; puesto que la forma más viable de mantener una paridad cambiaría justa,

es que ésta corresponda a una realidad específica y proporcional entre el capital y la producción general del país.

Nunca habíamos sido tantos mexicanos como ahora, y por ende, la simple multiplicación por este factor numérico establece que se tendrán que romper marcos tradicionales que resultan obsoletos, que se tendrán que buscar soluciones a problemas que jamás se habían presentado, y obviamente éstas no pueden ser fruto de un pasado inoperante.

-- Todo se resume a un problema económico que prevalece y seguirá sintiéndose por varios años más, quizá décadas. Un mero alivio o inicio de la solución de la problemática sería, como ya se dijo, la disminución de importaciones ¿cómo?, pues empezando a producir con ayuda de la tecnología existente y la capacidad de técnicos y asesores conectados con este campo. Así pues, atacando el problema en lugar de esperar sus consecuencias, habría oportunidad de mejorar la actual situación y obtener mejores resultados a un futuro no muy lejano. Se adquiriría además la confianza que tanto se necesita para salvar las barreras que comúnmente están interfiriendo el desarrollo en cier-

-tas actividades industriales.

El déficit en el comercio de México fué de 3.5 - billones de pesos en el año de 1976. Para cambiar es - to se necesitan incrementar las exportaciones. No - hay duda de que la única opción para balancear y ase - gurar el desarrollo del país es el aumento de la pro - ductividad propia.

Alemania y Japón son ejemplos de recuperación -- económica, después de su casi total destrucción en la Segunda Guerra Mundial. Sólo requirieron de financia - miento para su reconstrucción industrial, el resto lo - realizaron por si solos, es lo que viene a ser el "mi - lagro" económico de los últimos años.

Por lo tanto, la productividad debe aceptarse co - mo la fuerza motivadora para el progreso. De la mi - tad a tres cuartas partes de la producción nacional - en bruto se originan del fomento en la productividad. - El 80% de nuestro crecimiento debe atribuírsele al -- uso de fuentes de mayor eficiencia como lo es la in - dustria. El Centro Nacional de la Productividad expo - ne que la productividad en México en años recientes - fué del 1.2% mientras que en E. U. era de 2.3% anual.

APENDICE 1. COMPUESTOS ESTAÑOORGANICOS MAS CONOCIDOS

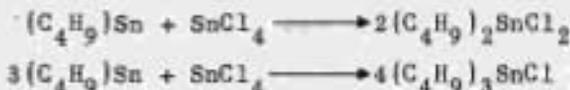
TETRAETILESTAÑO $(C_2H_5)_4Sn$ (punto de ebullición $181^{\circ}C$), es muy poco soluble en agua pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Es preparado por la reacción del cloroetil magnesio con tetracloruro de estaño. Es un compuesto muy venenoso. Los animales y humanos reaccionan rápidamente al ser expuestos a éste. El LD_{50} oral en ratas es de aproximadamente 7-10 mg/Kg. La respuesta inmediata es una parálisis reversible, seguida de una pausada encefalopatía. Se presentan síntomas de anestesia o narcosis en los humanos cuando se sujetan a concentraciones subletales por varios minutos de los vapores de este compuesto. No tiene uso comercial. Este y sus sales se usan para producir encefalopatía y presión intracraneal en animales de laboratorio. Una sal del tetraetilestaño fué responsable de la muerte de cerca de cien personas, cuando fué erróneamente incorporado a la medicina.

TETRABUTILESTAÑO $(C_4H_9)_4Sn$ (pto. eb. $145^{\circ}C/11$ mm), es insoluble en agua pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. El compuesto monomérico es incoloro cuando está puro, pero frecuentemente se colorea-

cuando tiene trazas de impurezas.

El tetrabutilestano es preparado haciendo reaccionar el SnCl_4 con un exceso de agente alquil-metal, tal como el clorobutilmagnesio, butilsodio, tributilaluminio, o butillitio (método de laboratorio). Después de extraer el cloro del metal con agua, el producto debe usarse sin purificarlo, o puede destilarse para mejorar su pureza.

El tetrabutilestano es de prima importancia en la producción del tributilcloroestano y dibutildicloroestano.



El producto es utilizado también como un inhibidor de la corrosión en solventes clorados, y como catalizadores en la polimerización de olefinas.

El tetrabutilestano puro tiene un olor característico pero desagradable. Es ligeramente anestésico.

TETRACICLOHEXILESTANO $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Sn}$ (pto. fus. 263-264°C)
es insoluble en agua y soluble en muchos solventes or-

-gánicos. Se prepara por el proceso de Grignard; a partir del cloruro de ciclohexilo, magnesio y SnCl_4 . Es importante como precursor del tetraciclohexilhidroxi-estaño.

TETRAOCTILESTAÑO (C_8H_{17}) Sn , es un líquido insoluble en agua, pero soluble en muchos solventes orgánicos, se prepara por el mismo proceso que el tetrabutilestaño.

El tetra-n-octilestaño (el cual debe estar libre de todos los demás derivados e isómeros del octilo) se usa para fabricar el di-n-octildicloroestaño, materia prima para estabilizadores de PVC atóxico.

TETRAFENILESTAÑO (C_6H_5) $_4\text{Sn}$ (pto. fus. 229°C), es insoluble en agua pero soluble en algunos solventes aromáticos. El producto se usa en forma de cristales incoloros.

Casi todos los procesos de fabricación publicados involucran un derivado metálico (reactivo) de benceno y SnCl_4 . El uso de metales alcalinos en la reacción



-presenta ciertos peligros. Cualquiera partícula (que
-no haya reaccionado) del fenil-metal, puede provocar
-una ignición espontánea cuando el producto es separa-
do. La síntesis de Grignard, por otra parte, vincula
el éter que es peligroso. El proceso más seguro, em-
plea clorobenceno en THF, con magnesio seguido de la
-reacción con SnCl_4 .

El tetrafenilestano reaccionando rápidamente con
el ácido clorhídrico forma el benceno y el trifenilclo-
ro, se utiliza para eliminar el cloruro de hidrógeno -
en fluidos eléctricos, y como intermediario para la --
producción del trifenilcloroestano.

TRIBUTILCLOROESTANO $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ (pto. eb. $145-147^\circ\text{C}$ a-
-5 mm Hg), es insoluble en agua y soluble en la mayoría
-de los solventes orgánicos. Cuando es puro es incolo-
-ro, y en cantidades mínimas de impurezas puede causar-
decoloración.

El producto puede hacerse por la reacción de re-
-distribución (ver capítulo II) entre el tetrabutilesta-
no y el SnCl_4 a temperaturas elevadas o usando una de-
ficiencia de clorobutilmagnesio a SnCl_4 , alquilándolo-

al grado de obtener una mezcla de tri y tetra-sustituidos, seguida de la separación de los productos. Los agentes de Grignard generalmente no reaccionan con los haluros de estaño para dar una trisustitución solamente.

Aunque el tributilcloroestaño presenta una actividad fungicida y antimicrobiana, generalmente se convierte en otros derivados para aplicaciones comerciales, principalmente en TBTÓ y TBTF.

El tributilcloroestaño es moderadamente tóxico para las ratas. Causa una pausada acción vesicante en la piel y daño córneo en el ojo. Este efecto se reduce con un lavado rápido.

El tributilcloroestaño es un repelente efectivo a las ratas. Formulado en recubrimientos para cable, muestra definidos efectos de protección contra "corrosiones" en cables eléctricos. Es utilizado para recubrimientos en madera, algodón, etc.; contra ratas noruegas, ratones caseros o de campo y coatis. Un campo de prueba donde se expusieron unos cables por espacio de un año mostró un 95% en reducción de picaduras, contra una muestra de control. Las pocas picaduras que ocu-

rieron-fueron superficiales y poco penetrantes.

-TRIBUTILFLUORESTANO $(C_4H_9)_3SnF$, es insoluble en agua y ligeramente soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Se usa como antivegetativo en pinturas para barcos. La peligrosidad es la misma que la del tributilcloroestaño.

-TRICICLOHEXILCLOROESTAÑO $(C_6H_{11})_3SnCl$ (pto. fus. 129 a $130^\circ C$), es insoluble en agua, pero soluble en muchos solventes orgánicos. Se fabrica a partir del tetraciclohexilestaño, por la redistribución de uno de sus grupos ciclohexilo con el cloro o ácido clorhídrico. Se ha reportado también como el producto de la reacción entre el ciclohexilmagnesiocloro y el $SnCl_4$, bajo condiciones especiales. Es utilizado para hacer el triciclohexilhidroxiestaño.

-TRIPENILCLOROESTAÑO $(C_6H_5)_3SnCl$ (pto. fus. $105-107^\circ C$), es insoluble en agua y soluble en muchos solventes orgánicos. Se prepara por medio del tetrafenilestaño y $SnCl_4$, a temperaturas elevadas, o con catalizadores a-

-bajas temperaturas.

- El trifenileloroestaño es un intermediario para obtener el hidróxido correspondiente, y el acetato también; los cuales se usan para controlar el crecimiento de varios hongillos parásitos que atacan a las plantas. El compuesto es fuertemente vesicante y puede causar serias quemaduras.

DIBUTILDICLOROESTAÑO $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (pto. fus. $43^{\circ}C$), es insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos. En suspensión con agua hidroliza lentamente a ciclo-ruro. Se prepara por medio del tetrabutilestaño y el $-SnCl_4$, en una reacción de redistribución a altas temperaturas.

El dibutildicloroestaño se usa para fabricar el DSTO y un número considerable de estabilizadores para PVC. Tiene una moderada acción vesicante.

DIOCTILDICLOROESTAÑO $(C_8H_{17})_2SnCl_2$, esencialmente está libre de homólogos e isómeros, se especifica como materia prima para estabilizadores de PVC aprobados

por la FDA. Las propiedades del material puro no han sido publicadas. Se presume que se prepara por medio del tetra-*n*-octil con SnCl_4 , en una reacción de redistribución.

-TRICICLOHEXILHIDROXIESTAÑO (C_6H_{11})₃SnOH (pto. fus. 195 a 197 °C), es un polvo blanco casi insoluble. Se prepara por la hidrólisis alcalina del triciclohexilcloroestaño.

El triciclohexilcloroestaño y el triciclohexilhidroxiestaño han sido reportados como efectivos contra la mayoría de los ácaros fitófagos, pero no daña, este último a los predadores de dichos ácaros. Se considera bueno usarlo en manzanas, peras, cítricos, frutas con hueso, plantas ornamentales y de invernadero, vegetales, lúpulos, cereales, etc.: Las formulaciones comerciales son conocidas como Plictran, Daeco 213 y ENT-27395 (todos registrados por Dow Chemicals Co.).

El triciclohexilhidroxiestaño tiene un bajo índice de toxicidad para varias especies animales. No muestra efecto alguno a 220 ppm en las dietas de ratas, por espacio de 3 meses. No es tóxico a la piel pero -

-la irrita ligeramente.

-TRIFENILHIDROXIESTAÑO $(C_6H_5)_3SnOH$ (pto. fus. $120^{\circ}C$). -
-es un polvo blanco insoluble en casi todos los solven-
tes. Se prepara con el trifenilcloroestaño por hidró-
lisis alcalina.

- El trifenilhidroxiestaño y el acetato correspon-
diente, han sido reportados como efectivos contra man-
chas de hojas; en el apio y los nabos de azúcar, y con-
tra honguillos en las patatas y piñas. El polvo no --
formulado puede causar erupciones en la piel, parecido
a lo que causa la hiedra venenosa.

-BIS(TRIBUTILESTAÑO)OXIDO $((C_4H_9)_3Sn)_2O$ (pto. eb. 320 a
-230 $^{\circ}C/10$ mm Hg), es extremadamente insoluble en agua -
pero puede ser retenido en suspensión coloidal o en --
emulsión por la adición de agentes emulsificantes ca--
-tiónicos o aniónicos. Es soluble en la mayoría de los
solventes orgánicos. Se fabrica por la hidrólisis --
cáustica del tributilcloroestaño y se conoce comercial-
mente por el nombre de TBTO.

Aunque el TBTO se ha reportado algunas veces, es dudoso que exista, excepto a muy bajas temperaturas. El TBTO tiene utilidad principalmente en formulaciones de pociones tóxicas económicas; también para pinturas antivegetativas, fungicidas, biocidas, agentes sanitarios y repelentes a roedores.

El TBTO es moderadamente tóxico para ratas, pero no presenta esencialmente ninguna toxicidad dérmica (por arriba de 10,000 mg/Kg). El material puro irrita ligeramente la piel, pero en formulaciones muestra reacciones psicológicas en los mamíferos.

Industrialmente el TBTO es aprovechado en formulaciones BIOMAT (marca registrada por M & T Chemicals Inc.), para su uso en pinturas antivegetativas, formulaciones sanitarias y para el control de microorganismos en agua de procesos industriales. Varios derivados son también utilizables en formulaciones apropiadas para otros propósitos; el bis(tributilestaño)sulfuro se usa en pinturas para barcos, el tributilestaño-benzoato y el tributilestañosalicilato se emplean como fungicidas en telas y pieles; el tributilestañolinoato es útil para el mismo propósito en plásticos. En general, las composiciones y formulaciones del TBTO

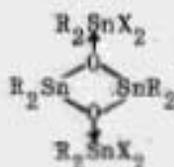
-son efectivas contra las bacterias gram-positivas, hu-
-mus, hongos, algas, escaramujos, gusanos, hidroideos, -
-ostras, briozarios y tunicados, pero no contra bacte-
-rias gram-negativas.

El resultado de varias pruebas marinas indican ---
que formulaciones tributilestánicas no sólo protegen-
la madera y los metales de los botes y barcos contra -
una variedad completa de organismos marinos dañinos, -
sino que también evita que se corroan los cascos de ---
acero y aluminio.

-DIBUTILOXOESTAÑO (no tiene punto de fusión), es un pol
vo blanco insoluble en varios solventes. Es un polí-
-mero con la fórmula $((C_4H_9)_2SnO)_n$, donde n puede vari-
ar dependiendo del método de preparación. Poller asig
na una estructura pentacoordinada, basándose en los es
tudios del espectro de Mossbauer. Weinberg preparó un
-polímero soluble en solventes donde n era 3. Otros ex
perimentos han indicado valores de n tan altos como 10.

- El DBTO se manufactura por la hidrólisis cáustica
del dibutildicloroestaño. Cuando la hidrólisis es in-
-completa, aunado ésto a una cantidad insuficiente de -

-hidróxido alcalino, o en condiciones de reacción inapropiadas, el producto contiene cloro residual. Powell ha sugerido que estos compuestos son polímeros pentacoordinados de una o dos estructuras como las siguientes:



Aunque la proporción de R_2SnO a R_2SnCl_2 puede ser por lo menos de 6:1 y sin embargo ser soluble en solventes orgánicos, la posibilidad de que haya polímeros lineales con grupos cloro-terminales, no puede ser notada.

El DSTO reacciona con un número grande de compuestos. Los carboxilatos $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OOCR}')_2$ y los mercaptos $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR}')_2$ son derivados de importancia comercial.

El DSTO es moderadamente tóxico para las ratas, pero no muestra efectos dañinos en la piel de animales y humanos. Sus efectos tóxicos no han sido determina-

don. Barnes y Stoner han mostrado que el compuesto —
causa un espesamiento en el conducto biliar de los ro-
edores.

DIBUTILDIACETATOESTAÑO $(C_4H_9)_2Sn(O_2CCH_3)_2$ (pto. fus. =
5-8°C), es insoluble en la mayoría de los solventes or-
gánicos y se fabrica a partir del DBTO con anhídrido -
acético. Se ha utilizado como catalizador, en particu-
lar para la manufactura de silicones. Cuando se cali-
enta libera humo irritando la membrana mucosa.

DIBUTIL DI(2-ETILHEXOATO)ESTAÑO $(C_4H_9)_2Sn(O_2CC_7H_{15})_2$, -
es un líquido derivado del DBTO y el ácido 2-etilhexó-
ico. Se usa como catalizador para la polimerización de
silicones y fabricación de espuma de poliuretano.

DIBUTILDILAURATOESTAÑO, fórmula nominal $(C_4H_9)_2Sn(O_2C-$
 $C_{11}H_{23})_2$, es un líquido o sólido con bajo punto de fu-
sión, dependiendo del tipo y pureza del ácido láurico-
usado. Ha sido empleado como estabilizador en plásti-
cos de PVC; como catalizador en poliuretano rígido; —
antihelmíntico para las aves de corral, efectivo con—

para la Eimeria Tenella y Eimeria Necatrix; y como agente de control contra gusanos o lombrices del tipo Ascardia Galli.

DIBUTILMALEATOESTAÑO $(C_4H_9)_2Sn(C_4H_2O_4)$, es un polvo blanco insoluble en prácticamente todos los solventes. Dependiendo de la técnica de obtención empleada, puede originarse una variedad de estructuras poliméricas. Se utiliza como estabilizador en PVC, particularmente para prevenir la degradación a la luz.

DIBUTILDILAURILMERCAPTOESTAÑO $(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$, es un líquido y es el producto de la reacción del DBTO y el laurilmercapto. La fórmula es sólo aproximada, ya que el grupo lauril se deriva del alcohol laurílico o láurico vegetal. Se usa como estabilizador en PVC rígido.

DIBUTIL-S,S'-BIS(ALQUILMERCAPTOACETATO)ESTAÑO
 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOR)_2$. Estos son un grupo de productos comerciales, todos líquidos, con estructuras que pueden variar solamente por el alcohol usado para esterifi-

ficar el ácido mercaptoacético. El alcohol usado para esterificar y el que se utiliza en E.U.A. es normalmente de cerca de 8 carbonos. Estos compuestos se usan como estabilizadores para PVC.

DI(n-OCTIL)MALEATDESTAÑO $(C_8H_{17})_2Sn(C_4H_2O_4)$, es un estabilizador aprobado por los estatutos de la FDA para PVC usado en envases de alimentos. La pureza requerida se especifica en los requisitos pedidos por la FDA. Se usa como estabilizador en PVC moldeado y extruido.

DI(n-OCTIL)-S,S'-BIS(ISOCTILMERCAPTOACETATO)ESTAÑO $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CO_2i-C_8H_{17})_2$, es también un estabilizador para PVC grado alimenticio, aprobado por la FDA, pero de mayor aplicación que el anterior.

APENDICE 2. COMPUESTOS SEMIESTAÑOORGANICOS

Hay dos compuestos semiestañoorgánicos que tienen características muy semejantes a la de los estañoorgánicos; éstos son, el octoato estannoso y el oxalato estannoso, los cuales no tienen el enlace estaño-carbón, pero se comportan como los que lo tienen. Enseguidanotaremos el porqué, en base al uso que tienen en la industria.

OCTOATO ESTANNOSO (2-etilhexoato estannoso) $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ es un líquido claro, ligeramente amarilllo y viscoso. Se fabrica por medio de la reacción del óxido estannoso o cloruro estannoso con el ácido 2-etilhexóico o también llamado octanóico. Es soluble en muchos solventes orgánicos, incluyendo los aceites de silicon.

Es utilizado como catalizador de curado en emulsiones de aceite de silicon. En combinación con ciertas aminas actúa como catalizador para la producción de espumas poliuretánicas de "un tiro" ("one shot"). Es también el ingrediente principal en algunas formula

ciones catalíticas.

Otros jabones metálicos del estaño derivados de los ácidos láurico, oléico y esteárico, han sido aprovechados en formulaciones apropiadas usadas como catalizadores para uretano y otros polímeros.

OXALATO ESTANNOSO $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, es un polvo blanco pesado poco soluble en agua fría o caliente, pero muy soluble en ácidos hidroc্লóricos fuertes. Es preparado en rendimientos casi cuantitativos por precipitación de una solución de cloruro estannoso con ácido oxálico. Es estable indefinidamente.

El oxalato estannoso fué empleado como catalizador para la hidrogenación del carbón, en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial. El Departamento de Minas de E.U.A. también ha investigado el oxalato estannoso como catalizador de hidrogenación. Ha sido utilizado como sensibilizador de papel y como catalizador donde se desea una reacción tipo esterificación por ácidos, transesterificación o políesterificación; estable a altas temperaturas.

APENDICE 3. METODOS GENERALES DE PREPARACION DE LOS
ORGANOMETALICOS (M=Sn)

ENLACE METAL-CARBON

- (1) $4RMgX + MX_4 \xrightarrow{\text{éter}} R_4M + 4MgX_2$
- (2) $2R_2Zn + MX_4 \longrightarrow R_4M + 2ZnX_2$
- (3) $R_2Hg + MX_4 \longrightarrow RMX_3 + RHgX$
- (4) $4RX + MX_4 + 8Na \longrightarrow R_4M + 8NaX$
- (5) $4RLi + MX_4 \longrightarrow R_4M + 4LiX$
- (6) $RI + MI_2 \longrightarrow RMI_3$
- (7) $R_2MX_2 + 2Na \xrightarrow{\text{éter}} R_2M + 2NaX$
- (8) $4RX + M \xrightarrow{Na(Cu)} R_4M + 4NaX$
- (9) $2ArN_2X + MX_4 \longrightarrow Ar_2MX_2 + N_2 + MX_2$
- (10) $MH_4 + 2R-R \xrightarrow{\nabla} R_4M$
- (11) $RM(O)OK + RX \xrightarrow[\text{org}]{\text{polim}} RM(O)OR + KX$
- (12) $MX_4 + R_4M \longrightarrow RMX_3 + R_2MX_2 + R_3MX$

ENLACE METAL-OXIGENO(AZUFRE)(NITROGENO)

- (1) $R_2MX_2 + 2RNH_2 \longrightarrow R_2M(NHR)_2 + 2HX$
 - (2) $MX_4 + 4ROH \xrightarrow{\text{amina}} M(OR)_4 + 4HX\text{-amina}$
 - (3) $MX_4 + 4RSH \xrightarrow{\text{amina}} M(SR)_4 + 4HX\text{-amina}$
 - (4) $MX_4 + 4RONa \xrightarrow[\text{org}]{\text{polim}} M(OR)_4 + 4NaX$
- X=halógeno, R=alquil, Ar=aril

- APENDICE 4. GLOSARIO DE TERMINOS USADOS PARA LA
MEJOR COMPRESION DE ESTE TRABAJO

- **Acaricida:** Substancia capaz de destruir los ácaros.

Acaro: Arácnido traqueal, microscópico. Puede transmitir al hombre por su picadura el virus de ciertas enfermedades.

Alquilación: Se aplica cuando un radical alquilo se une ya sea a un metal o a una cadena orgánica (hidrocarbonada).

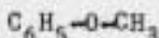
Agar-agar: Celatina vegetal sacada de ciertas algas del Japón que se emplea como medio de cultivo de bacterias y como apresto de tejidos; posee propiedades terapéuticas.

Albura: Madera tierna y blanquecina, entre la corteza y el corazón de un árbol, que forma cada año un círculo nuevo alrededor de dicho corazón.

- **Alquidal (resina):** Compuesto orgánico con dos o más grupos oxidrilo.

Aluvión: Depósito arcilloso o arenoso que queda después de retirarse las aguas.

Anisol: C_7H_8O , líquido muy refrangible, incoloro. --
s.g.= 0.9988 (15°C), pto. fus.= -37.5°C, pto. eb.= -
155°C. Es miscible con el alcohol y éter, insoluble
en agua; índice de refracción (22°C)= 1.515. Se pre-
para por la acción del sulfato dimetílico sobre una
disolución de fenol con exceso de álcali.



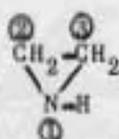
Antihelmíntico: Que se usa contra las lombrices intestinales.

Añublo: Honguillo parásito que ataca las cañas, hojas y espigas de los cereales.

Arlación: Se aplica cuando un radical aromático se une ya sea a un metal o a una cadena orgánica.

Azida: Es toda sal del ácido hidrazónico, HN_3 . Este ácido se ioniza cuando está disuelto para dar el ión $N_3^{(-)}$ y disuelve a ciertos metales, tales como el Fe, Zn, Cu y Al; produciéndose las azidas metálicas correspondientes.

-Aziridina: Etilenimina. Sus derivados se usan para hacer incombustibles los tejidos. Es un heterociclo numerado



-Azobisisobutironitrilo: Azoisobutirodinitrilo, $C_8H_{12}N_4$
 $N \equiv C - C(CH_3)_2 - N = N - C(CH_3)_2 - C \equiv N$. Peso molecular 164. --
 Estructura prismática. Pto. fus. = $106^\circ C$. Se descompone en nitrilo tetrametilsuccínico y nitrógeno. Es soluble en etanol y óxido de etileno.

-Bactericida: Que mata las bacterias o impide su desarrollo.

-Betún: Nombre de varias sustancias compuestas de carbono e hidrógeno, que se encuentran en la naturaleza y arden en la llama, humo espeso y olor peculiar. --
 Pasta o líquido que se usa para lustrar calzado.

-Bilharzia: ;Esquistosomiasis. Enfermedad tropical ocasionada por los vermes tremátodos del género *Schistosomum*.

-Brestan: Acetatotrifenilestaño. Empleado como fungicida.

Briozorios: Animales invertebrados acuáticos con los siguientes caracteres: forman colonias, son generalmente marinos; las colonias pueden ser ramificadas, arborescentes, incrustantes, fijas sobre rocas o algas marinas.

-Calandreo: A partir de este proceso se producen principalmente películas y laminas (flexibles y rígidas) en grandes volúmenes, empleando principalmente resinas de suspensión, homopolímeros o copolímeros.

-Carbano: Cupreno. Es un producto sólido de polimerización del acetileno. Se presenta en forma de polvo flocculento oscuro o en terrones granulados parecidos al corcho. Se prepara calentando acetileno a 200-400°C en presencia de cobre, níquel o hierro (los metales o sus óxidos). Se emplea en cartuchos explosivos en las minas y como un sustituto del carbón vegetal en la fabricación de pólvora negra; también se utiliza para decolorar líquidos, en lugar del carbón vegetal.

-Catenación: Encadenamiento, enlace químico.

Ciliar (glándula): De las pestañas.

-Cloropreno: beta-Clorobutadieno, C_4H_5Cl , $CH_2=CClCH-CH_2$

Es un líquido incoloro; s.g.= 0.9583 (20°C); pto. ebul.

eb.= 59.4°C. Poco soluble en agua y miscible con la

mayor parte de los líquidos orgánicos. Se prepara

por tratamiento del vinilacetileno con HCl a 30°C y

en presencia de cloruro cuproso amoniacal. Se trans

forma espontáneamente; si se deja estar durante 10

días a 25°C se convierte en sólido parecido al cau

cho; esta polimerización es 700 veces más rápida que

la del isopreno. El cloropreno se emplea para prepa

rar caucho sintético, el cual es muy resistente para

los aceites y no se altera por el ozono.

-Coati: Pequeño mamífero carnívoro de América, de la

familia de los ursídeos, llamado en varios países

cuacucho, tejón, pizote, soncho, zorro guache.

Complex Binder: Nombre que se da a los agentes quelan

tes complejos, los cuales en la mayoría de los casos

actúan como antioxidantes.

Conjuntiva (membrana): Mucosa que tapiza la cara posterior del párpado y la superficie anterior del ojo.

Copolímero: Se le nombra a aquel compuesto que está constituido por dos polímeros. Un ejemplo sería el copolímero de PVC y PVA (acetato de polivinilo), que comúnmente se emplean para dar propiedades mecánicas buenas al plástico.

Córnea: Membrana dura y transparente situada en la parte anterior del globo del ojo.

Cracking: Es la descomposición térmica de una fracción de petróleo en sustancias de peso molecular relativamente bajo; frecuentemente va acompañada de un reajuste en la estructura interna de la molécula; las moléculas así formadas son en su mayor parte no saturadas; pero una cierta parte de ellas se polimeriza y determina la formación de las moléculas grandes residuales. El cracking puede llevarse a cabo en la fase líquida, como sucede en el proceso Dubbs, o en la fase vapor.

Creosota: La creosota de brea (aceite de creosota), es la fracción que contiene y se obtiene en la desti

lación de las breas o alquitranes y que pasa entre 200 y 280°C. Tiene un olor característico y está formada por una mezcla de hidrocarburos, fenoles y otros derivados bencénicos. Se emplea para conservar maderas, para diluir las breas y como combustible.

Cresoles: C_7H_8O , orto- $CH_3-C_6H_4-OH$, meta- y para-
o-cresol, s.g.=1.0465, pto. fus.=30°C, pto. eb.=191-192°C; m-cresol, s.g.=1.0336, pto.fus.=11-12°C, pto. eb.=202°C; p-cresol, s.g.=1.0341, pto.fus.=34°C, pto. eb.=202.5°C. Los cresoles son líquidos incoloros o sólidos cristalinos; son volátiles con el vapor de agua y se convierten en tolueno cuando se funden en polvo de zinc. Existen en la fracción de destilación del alquitrán de hulla que pasa entre los 185° y 220°C. Generalmente se preparan a partir de los correspondientes ácidos sulfónicos, por fusión alcalina; también se obtienen a partir de los aminotoluenos por tratamiento con ácido nitroso y ebullición subsiguiente. Los o- y p-cresoles se usan como componentes finales en la fabricación de algunos colorantes azóicos. Una mezcla de cresoles se emplea como antiséptico y es mucho más energética y menos tóxica que el fenol. Para combatir la tos ferina, se-

- vaporiza dicha mezcla en una lámpara adecuada, con -
- objeto de impregnar el aire de la habitación. Su --
- principal uso, sin embargo es para la preparación de
- lisol, cuyas disoluciones se emplean mucho como de--
- sifectantes; los llamados "polvos carboxílicos" que
- se utilizan también como desinfectantes son mezclas-
- de cresoles crudos con harina fósil o kieselguhr.

- - - - -
- Cromatografía: - Constituye una interesante modifica--
- ción y aplicación del antiguo método de análisis ca--
- - pilar de Goppelsröder y actualmente ha adquirido --
- gran desarrollo para la preparación y separación de--
- - compuestos orgánicos. Está fundada en la diferente-
- capacidad de ser adsorbidos los constituyentes de --
- una mezcla cuando se la pone en contacto con una sus-
- - tancia adsorbente; de ordinario, la mezcla puesta en
- - disolución o en suspensión se hace percolar a través
- - de una columna adsorbente. Después se trata éste --
- - con un disolvente puro, el cual arrastra los cuerpos
- - no adsorbidos y transporta los adsorbidos a través -
- de dicha columna, dejándolos en zonas sucesivas, se-
- - gún estén más o menos adsorbidos. Este método se ha
- - empleado con éxito extraordinario para la separa--
- - ción de carotenoides mezclados. El adsorbente que -
- más se usa es la alúmina activada, pero también se -

- emplean otros muchos, entre ellos el azúcar en polvo para separar las dos clorofilas alfa y beta.

-Curado: Endurecido, curtido. Es el proceso para convertir un material soluble, no elástico, plástico y frágil, en una materia resistente, elástica, no plástica e insoluble.

-D.D.T.: Diclorodifeniltricloroetano, $C_{14}H_9Cl_5$. Cristales incoloros fusibles a $109^{\circ}C$, insolubles en agua -
- solubles en casi todos los solventes orgánicos. Es
- una sustancia muy estable (a veces inerte) que se prepara por la acción del clorobenceno sobre el cloral,
- en presencia de ácido sulfúrico. El producto impuro
- contiene aproximadamente 85% de isómero p,p y su
- principal impureza es el o,p (iso-D.D.T.). Es un insecticida potente contra muy variados insectos; se
- usa en forma de polvo, en pulverizaciones interpuestas en disolventes orgánicos y en emulsión.

Dermatitis: Inflamación de la piel.

Destilación: Separación de los componentes de una mezcla de dos o más líquidos, en virtud de la diferencia de las tensiones de vapor de ellos. Si una tal

mezcla líquida se evapora, el vapor desprendido es más rico en los componentes más volátiles y el líquido residual queda más rico en los componentes menos volátiles. La aplicación de una vaporización sencilla para llevar a cabo, la vaporización y separación parcial de los componentes de la mezcla se denomina destilación simple.

-Dioxano: p-Dioxano, 1,4-dioxaciclohexano, tetrahidrop-dioxin. Es un líquido incoloro con olor débil, pero no desagradable; s.g.=1.0329 (20°C); pto.fus.= 11°C; pto.eb.=102°C. Es miscible con el agua y los disolventes orgánicos. Se prepara calentando etilenglicol con ácido sulfúrico concentrado, o haciendo pasar óxido de etileno en bisulfito sódico y calentando a 120°C; también se obtiene calentando aldehído fórmico en presencia de cloruro férrico. El dioxano es tóxico y tiene acción hemolítica sobre los glóbulos rojos de la sangre. Se emplea como disolvente del acetato de celulosa, de resinas, ceras, etc.

Dipolar (momento): Cuando en una molécula no coincide el centro de acción de las posiciones o porciones positivas (protones) con el de las negativas (electrones), dicha molécula actúa como una varilla que po-

see carga negativa en un extremo y positiva en el -
- otro. Tales moléculas tienden a orientarse en un -
- campo eléctrico y se dice que tienen un momento dipolo
- lar. Es posible determinar el momento dipolar asocia-
- do a diversos enlaces y la distribución de la polaridad en la molécula, con lo cual se obtiene una -
- valiosa información respecto a su estructura.

Ditizona: Difeniltiocarbazona, $C_6H_5NHNHCSNNC_6H_5$. Se
- presenta en un polvo negro azulado el cual se descom-
- pone a $163-169^\circ C$. Es insoluble en agua pero soluble
- en álcalis y cloroformo; se prepara mediante una se-
- rie de reacciones entre la fenilhidrazina y el disul-
- furo de carbono. Se utiliza en análisis químicos para
- la extracción y determinación cuantitativa de meta-
- les pesados.

Doppler (efecto): Se usa en mediciones astronómicas,
- para estudiar el efecto Mössbauer y en radares de -
- navegación moderna. Es el cambio en la frecuencia
- observada en una onda a causa del movimiento relativo
- ve entre el observador y la fuente de dicha onda. -
- El efecto Mössbauer también llamado de resonancia de
- absorción del rechazo libre de rayos gamma, es un fe-
- nómeno que resulta de la interacción de un núcleo -

- atómico y rayos gamma tal que toda la energía del rayo sea emitida o absorbida sin que el núcleo sea activado. El efecto Mössbauer puede usarse con excelente precisión para medir pequeños cambios de energía en el núcleo y átomos inducidos electromagnéticamente.

Edema: Tumefacción de la piel, producida por infiltración de serosidad en el tejido celular.

- **Emulsión:** Es un sistema disperso, en el cual las dos partes son líquidas; generalmente uno de los líquidos es el agua o una disolución acuosa, en tanto que el otro es un aceite u otro líquido no miscible con el agua.

Encefalopatía: Acción orgánica del encéfalo.

Enervar: Debilitar.

- **Epiclorhidrina:** Óxido de 3-cloropropileno, C_3H_5OCl , $ClCH_2\overline{CHCH_2O}$. Es un líquido incoloro y de olor parecido al del cloroformo; s.g.=1.181; pto.eb.=115°C. Es insoluble en agua y miscible en alcohol y éter. Se obtiene tratando las diclorhidrinas de la glic-

rina con hidróxido de sodio sólido a 25-30°C; la epíclorhidrina se extrae con éter y se destila después. Se emplea para preparar diéters de la glicerina.

Epóxidos: Son óxidos de etileno.

Eritema: Inflamación superficial de la piel.

Escaramujo: Percebe, molusco.

Estabilizador: Sustancia química que se emplea para dar, al plástico, resistencia al calor y luz.

Extravasación: Acción y efecto de sacar sangre, savia etc., de sus canales naturales.

Extrusión: Es un proceso para fabricar longitudes indeterminadas de plásticos con área seccional constante.

Pitófago: Que se alimenta de vegetales.

Fulveno: C_6H_6 . Hidrocarburo amarillo, líquido oleoso y poco estable. Su derivado dimetilico en CH_2 , es también oleoso pero anaranjado. El difenilico es sólido.

lido y rojo.



Fungicida: Sustancia capaz de destruir los hongos dañinos.

Furúnculo: Grano, ántrax, absceso.

Gas mostaza: Iperita, yperita, sulfuro de beta,beta'-dichlorodietilo, $C_4H_8Cl_2S$, $S(CH_2CH_2Cl)_2$. Es un líquido oleoso, incoloro y de débil olor alíáceo (de ajo) que por enfriamiento produce cristales prismáticos. Pto.fus.=13-14°C, pto.eb.=215-217°C, s.g.=1.2741 a 20°C. Es prácticamente insoluble en agua pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Se prepara tratando el monocloruro de azufre con etileno a 30-35°C; el producto es amarillo y contiene azufre coloidal. Es un veneno y un potente vesicante, causando conjuntivitis y ceguera transitoria, a la vez que ataca otros órganos sensibles como los respiratorios e incluso toda la piel del cuerpo, tanto en forma líquida como en vapores. Fue usado en la Primera Guerra Mundial por los alemanes en julio de 1917, en Ypres, de ahí su nombre. Los alemanes lo bautizaron con el nombre de Lost, en recuerdo a los quími-

- cos Lommel y Steinkopf quienes industrializaron su -
fabricación en gran escala.

-Gorgojo: Insecto coleóptero de unos tres milímetros -
de largo, que vive en las semillas de los cereales.

Gram-positivas, gram-negativas: Gram (método), es el
-- método de coloración usado en bacteriología, que con-
siste en teñir las bacterias con violeta de genciana
o violeta de metilo, tratarlas con una solución yodur-
rada o solución de Gram, con alcohol y teñirlas des-
- pués con safranina. Las bacterias que se tiñen con
violeta como los neumococos, estreptococos, estafilo-
cocos y la bacteria del tétanos, se dice que son --
gram-positivas, y gram-negativas las que no se tiñen
como el bacilo coli, el gonococo y el bacilo tífico,
- los cuales toman una coloración roja de la safranina.

Hiedra: Planta umbilífera araliácea que comprende --
plantas trepadoras y enredaderas siempre verdes.

Homopolímero: Compuesto con un sólo polímero.

Hongo: Cualquier planta talofita, sin clorofila; el -
- moho y las trufas son hongos.

-Humor áqueo: Líquido incoloro y transparente que se encuentra entre la córnea y el cristalino del ojo.

-Humus: Nombre científico del mantillo o tierra vegetal; el humus está formado por la descomposición de materias orgánicas generalmente de origen vegetal.

In Situ: En el mismo sitio. Locución empleada especialmente en toxicología; lesiones y escoraciones IN SITU, es decir, en el tejido mismo donde se formó.

In Vitro: En el vidrio. Expresión que designa las reacciones fisiológicas que se estudian en el laboratorio, fuera del organismo (tubos, probetas, etc.)

In Vivo: En el ser vivo. Expresión que designa toda reacción fisiológica que se verifica en el organismo.

-Inductivo (efecto): Que se hace por inducción o resulta de ésta. Acción que un agente externo o interno ejerce sobre los elementos o seres vivos y que determina en ellos cualquier proceso funcional o modificación morfológica.

Inervación: Modo de acción propio de los elementos -

nerviosos.

Intercostal. Entre las costillas.

Iris. Membrana coloreada del ojo, situada detrás de la córnea y delante del cristalino y atravesada por un orificio que es la pupila. (El iris es el diafragma del ojo).



Jabones. Son sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, especialmente el esteárico, palmítico y oléico.

Los aceites y grasas minerales y vegetales están formados de ésteres glicéricos de estos ácidos y son las primeras materias para fabricar jabones.

LD₅₀. Level death 50 percent. Cincuenta por ciento del nivel de vida. Este término es muy empleado cuando se realizan experimentos sobre poblaciones de bacterias; ratas y demás cultivos.

Ligroína. Nafta de petróleo. Es la fracción de la destilación del petróleo que hierve y pasa entre 90 y 120°C; está formada principalmente por heptanos y octanos; s.g.=0.707-0.722. Se emplea como disolvente.

Lixiviación. Tratamiento de una sustancia compleja (lavándola) de modo reiterado y metódico, con un líquido que disuelva parte de los constituyentes de aquella.

Lúpulo. Planta cannabácea que sirve para dar gusto amargo a la cerveza.

Moho. Planta pequeña de la familia de los hongos, que se cría en la superficie de ciertos cuerpos orgánicos y produce su descomposición.

Montmorillonita. Es un mineral arcilloso cuya composición corresponde a la fórmula $Si_4O_{24}H_4Al_2 \cdot nH_2O$. Es una sustancia blanda aparentemente amorfa; índice de refracción=1.50; birrefringencia=0.03. Es completamente soluble en ácido clorhídrico hirviendo. Su estructura cristalina es todavía incierta, pero parece derivar de una capa de gibbsite entre dos de ácido

silícico, de las cuales se han eliminado al estado de agua 16 átomos de hidrógeno y 8 de oxígeno. Este mineral, bien seco, se hincha considerablemente cuando se sumerge en agua, debido a que las capas acuosas quedan retenidas entre las del mineral, de forma que las unidades celulares alcanzan un espesor de 9.2-21.4 angstroms.

Necropsia. Autopsia o examen de los cadáveres.

-Necrosis. Mortificación, gangrena de un tejido.

Nictitante. Membrana, tercer párpado que en las aves sirve para templar la luz-demasiado viva.

-Oligómero. Se dice cuando es un polímero con n=2 a 5 moléculas.

Oxidasa. Son desmolasa (fermentos o enzimas no hidrolíticas) oxidantes con el concurso del oxígeno molecular del aire. Su número ha quedado en la actualidad muy reducido por que muchas de las que se incluyeron primeramente en el grupo, ejercen en realidad acción deshidrogenante y no oxidante; por eso figuran ya entre las deshidrasas. Las genuinas oxida-

- sas son: indofenoloxidasa, citocromoxidasas, tirosi
nasa y lacasa.

- Oxirano. Oxano; es el óxido de etileno.

- Pacana. Arbol de la familia de las yuglandáceas, pro-
pio de América del Norte.

Parachor. La existencia de fuerzas atractivas en las
moléculas de un líquido dificulta el uso del volumen
molecular como medida de las dimensiones de dichas -
moléculas. Por eso Sugden propone en su lugar lo -
que se denomina parachor (paracoro):

$$p = \gamma^{\frac{1}{4}} (M/D-d)$$

en donde γ es la tensión superficial, M es el peso -
molecular, y D y d, respectivamente las densidades -
del líquido y el vapor. El parachor es la medida de
volumen verdadero molecular, y se utiliza para deter-
-- minar la constitución de los compuestos orgánicos e
inorgánicos.

- Peritoneo. Membrana serosa que cubre el interior del
- vientre y sirve de envoltura y sostén a la mayor --
parte de las vísceras abdominales.

Prodador. Depredador. Que destruye. Animal de rapi-
ña.

-Reología. Parte de la física que trata de la viscosi-
dad, plasticidad, elasticidad y, en general, del flu-
jo de la materia.

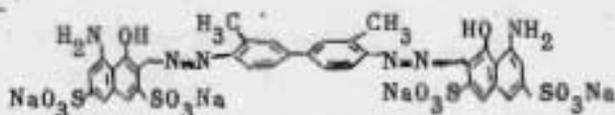
-Reómetro. Aparato que sirve para medir las corrientes
eléctricas o de agua y flujo.

Resina sintética. Cuerpo químico artificial análogo a
la resina (sustancia viscosa que fluye de varios --
árboles).

Solvólisis. Término aplicado a una reacción química --
en la cual el agente es un solvente común y se usa --
en exceso. Por ejemplo si se usa agua como agente,
-- se llamará "hidrólisis".

Suspensión. Estado del cuerpo muy dividido que se mez-
cla con la masa del fluido sin disolverse en él.

Tripán azul. Azul niágara, azul congo, ditoluidíazo-
bis-8-amino-1-naftol-3,6-disulfonato sódico:



- Polvo grisazulado, insoluble en alcohol. La disolución acuosa es de color azul intenso. Se emplea contra las piroplasmosis de ciertos animales.

Tunicados. Uno de los tipos del reino animal que comprende animales marinos blandos, de forma de sacos, con una envoltura exterior o túnica de la que toman su nombre.

- Un tiro. (One shot). Esto se aplica cuando se trata del proceso del espumado de poliuretano y quiere decir que este tipo de reacción se lleva a cabo en un sólo paso.

Verdín. Algas verdes o mohos que se crían en las aguas dulces y en los lugares húmedos: árbol cubierto de verdín.

Verme. Lombriz, ascáride.

Vesicante. Que produce ampollas en la piel.

Vincular. Unir, enlazar.

Yuxtaponer. Poner una cosa junto a otra.

Zineb. Es un conjunto o compuesto bactericida que actúa contra la *Phytophthora Infestans* y la *Alternaria - Solani*, entre otras. Su nombre químico es etilendia ditiocarbamato de zinc: $Zn(CS_2NHCH_2)_2$.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Libros

DICCIONARIO DE QUIMICA

Miall Stephen y Miall Mackenzie

Ed. Atlante S. A.

México, 1953

DICCIONARIO ENCICLOPEDICO UTEHA

Ed. UTEHA

México, 1953

DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS

Ed. Oxford University Press

New York, 1953

ENCICLOPEDIA BRITANICA MACROPEDIA

Ed. Hemingway Benton Helen Publisher, 15th.

1974

ENCICLOPEDIA OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Ed. Mc Graw-Hill

New York, 1971

METODOS DE INVESTIGACION SOCIAL

J. Goode William & K. Hatt Paul

Ed. Trillas

México, 1972

ORGANO-METALLIC COMPOUNDS

Coates G. E.

Ed. Methuen & Co. LTD

London, 1956

ORGANOMETALLIC COMPOUNDS VOL I

Coates G. E. & Wade K.

Ed. Methuen & Co. LTD

London, 1967

ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF THE GROUP IV ELEMENTS

Dekker Marcell, INC.

Ed. G. MacDiarmid Alan

New York, 1968

PVC TECHNOLOGY

Penn W. S.

Ed. Maclaren & Sons LTD

London, 1966

THE CHEMISTRY OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

G. Rochow Eugene, T. Hurd Dallas & Lewis R. N.
Ed. John Wiley & Sons, INC.
New York, 1957

Folletos y Revistas

INFORMACION TECNICA PVC

Ed. Ciba-Geigy
México, 1977

ESTERIFICATION CATALYSTS

Gibbon E. M.
Annual Sales Meeting Great Hotel George
New Jersey, 1976

INDUSTRIAL MANUFACTURE AND USE OF ORGANOTIN COMPOUNDS

Dr. Bakranz A. & Dr. Plum H.
New Jersey, 1977

ORGANIC SYNTHETIC CHEMISTRY

Znaba Tsugio
Organosintetic Chemical Society
Tokio, 1965

ORGANOTIN COMPOUNDS

K. Ingham Robert & D. Rosenberg Sanders
American Chemical Society
E.U.A., 1960

ORGANOTIN STABILIZATION

Ejk A. J. & Larken W. A.
M & T Chemicals Inc.
New Jersey, 1972

PRODUCT LINE SALES PROGRAM URETHANE CATALYSTS

M & T Chemicals Inc.
New Jersey, 1972

PLASTINOTICIAS

Ed. ANIPAC
México, 1976

Tesis

LA INGENIERIA EN RELACION CON LAS SOLUCIONES DE LA PRO-
BLEMÁTICA DEL HOMERE

Hevia Pérez Fernando
UIA, 1975

TESIS HERRERA
TESIS POR COMPUTADORA
UNICO SISTEMA EN EL PAIS
PASEO DE LAS FACULTADES
No. 12-C
548-62-29 548-32-17
CIUDAD UNIVERSITARIA