

**ELECTROSÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS (Fe, Co, Mn) CON BASES DE
SCHIFF DERIVADAS DEL LIGANDO N,N'-BIS(SALICIDEN)-1,2-
CICLOHEXANODIIMINA**



JUAN JOSÉ TOBAR FRANCO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2018**

**ELECTROSÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS (Fe, Co, Mn) CON BASES DE
SCHIFF DERIVADAS DEL LIGANDO N,N'-BIS(SALICIDEN)-1,2-
CICLOHEXANODIIMINA**

Trabajo de Grado presentado como
requisito parcial para optar al título de Químico

JUAN JOSÉ TOBAR FRANCO

Director:

OLGA LUCÍA HOYOS SAAVEDRA, Ph.D.

Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2018**

Nota de Aceptación

Director _____
Ph.D, Olga Lucía Hoyos Saavedra.

Jurado _____
Ph.D. Andrea Carolina Cabanzo Olarte.

Jurado _____
Ph.D. Jackeline Muñoz Zúñiga.

Popayán, 9 de marzo de 2018

AGRADECIMIENTOS

El autor manifiesta sus agradecimientos a:

- La Ph.D Olga Lucia Hoyos Saavedra, directora del trabajo de grado, por su gran apoyo y dedicación en todo el proceso.
- El M. Cs. Omar Miguel Portilla por su colaboración y acompañamiento en esta investigación.
- Al departamento de química y profesores de la Universidad del Cauca, por el espacio, la formación y la dedicación durante mi carrera profesional.
- Los integrantes del Grupo de investigación en procesos electroquímicos (GIPEL) por su apoyo y consejos los cuales ayudaron en todo el proceso.
- Mi familia, amigos y a mi novia, por su gran apoyo y colaboración durante toda esta experiencia, Además de formarme como profesional me ha formado como persona y ser humano

A todos mil gracias

CONTENIDO

	Pag.
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE ECUACIONES.....	9
LISTA DE TABLAS.....	10
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	12
RESUMEN.....	14
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1. LIGANDOS TIPO BASES DE SCHIFF.....	17
3.2. LIGANDOS SALEN.....	18
3.3. LIGANDOS SALCN.....	20
3.4. COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF.....	21
3.5. ELECTROSÍNTESIS DE COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF.....	22
4. METODOLOGÍA.....	25
4.1. REACTIVOS Y EQUIPOS.....	25
4.1.1. Reactivos y solventes.....	25
4.1.2. Equipos.....	26
4.2. SÍNTESIS DE LIGANDOS.....	27
4.2.1. Resolución de la mezcla racémica (\pm)- <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano.....	27
4.2.2. Síntesis en medio acuoso de ligandos H ₂ Salcn.....	27
4.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS.....	28
4.3.1. Síntesis clásica de los compuestos de coordinación.....	28

4.3.2. Síntesis electroquímica de los compuestos de coordinación de Co(III), Fe(III), Mn(III).....	28
4.4. Caracterización de los compuestos sintetizados.....	29
4.4.1. Caracterización física.....	29
4.4.2. Rotación Especifica.....	29
4.4.3. Espectroscopia FT-IR.....	29
4.4.4. Espectroscopia MS.....	29
4.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	29
4.4.6. Espectroscopia UV/Vis.....	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
5.1. Síntesis de ligandos H ₂ Salcn en medio acuoso.....	31
5.2. Caracterización de ligandos tipo H ₂ Salcn.....	33
5.2.1. Propiedades Físicas.....	33
5.2.2. Espectroscopia FT-IR.....	34
5.2.3. Espectrometría MS.....	38
5.2.4. Análisis Térmico (TGA).....	42
5.2.5. Espectroscopia UV-Vis.....	45
5.3. Síntesis de complejos M-Salcn.....	48
5.4. Caracterización de complejos M-Salcn.....	52
5.4.1. Complejos [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl.....	54
5.4.2. Complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl.....	58
5.4.3. Complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl.....	61
5.4.4. Complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl.....	65
6. CONCLUSIONES.....	69
7. BIBLIOGRAFÍA.....	70

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Estructura del ligando H ₂ Salcn y sus derivados	20
Figura 2. Diagrama de celda electroquímica	22
Figura 3. Espectros IR (KBr) de ligandos tipo Salcn	35
Figura 4. Huella de los espectros IR (KBr) de ligandos tipo Salcn	37
Figura 5. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H ₂ Bronitro(salcn)	39
Figura 6. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H ₂ Brometoxi(salcn)	40
Figura 7. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H ₂ Nitro(salcn)	41
Figura 8. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H ₂ Cloro(salcn)	42
Figura 9. Comportamiento térmico de los ligandos tipo Salcn	44
Figura 10. Espectros UV-Vis (DMSO) de ligandos Salcn	47
Figura 11. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Bronitro(salcn) por vía electroquímica	56
Figura 12. Espectros UV-Vis complejos derivados del H ₂ Bronitro(salcn)	57
Figura 13. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Brometoxi(salcn) por vía electroquímica	60
Figura 14. Espectros UV-Vis complejos derivados del H ₂ Brometoxi(salcn)	61
Figura 15. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Nitro(salcn) por vía electroquímica	63
Figura 16. Espectros UV-Vis complejos derivados del H ₂ Nitro(salcn)	64
Figura 17. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Cloro(salcn) por vía electroquímica	66

Figura 18. Espectros UV-Vis complejos derivados del H ₂ Cloro(salcn)	69
Figura 19. Espectros de masas del ligando H ₂ Bronitro(salcn)	75
Figura 20. Espectros de masas del ligando H ₂ Brometoxi(salcn)	75
Figura 21. Espectros de masas del ligando H ₂ Nitro(salcn)	76
Figura 22. Espectros de masas del ligando H ₂ Cloro(salcn)	76
Figura 23. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Bronitro(salcn) por vía química	77
Figura 24. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Brometoxi(salcn) por vía química	77
Figura 25. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Nitro(salcn) por vía química	78
Figura 26. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H ₂ Cloro(salcn) por vía química	78

LISTA DE ECUACIONES

	Pag.
Reacción 1. Síntesis de una imina	17
Reacción 2. Síntesis del ligando H ₂ Salen	18
Reacción 3. Reacción general de la síntesis de complejos Salcn	21
Reacción 4. Reacción de síntesis de ligandos H ₂ Salcn	32
Reacción 5. Reacción de síntesis clásica de los compuestos de coordinación [M(II)-L].	48
Reacción 6. Oxidación [M(II)-L] a [M(III)-L] Cl	49
Reacción 7. Oxidación anódica del metal	49
Reacción 8. Reducción electroquímica de L a L ⁻²	50
Reacción 9. Coordinación del M ²⁺ al L ²⁻ para formar el complejo [M(II)-L]	50
Reacción 10. Oxidación de [M(II)-L] a [M(III)-L] Cl	50

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Derivados de ligando tipo bases de Schiff	19
Tabla 2. Tipos de salicilaldehido empleados en la síntesis de Ligandos BS	28
Tabla 3. Eficiencia de la síntesis en medio acuoso de ligandos tipo Salcn	33
Tabla 4. Propiedades de los ligandos tipo Salcn	34
Tabla 5. Bandas de absorción de IR (KBr) características de los ligandos tipo Salcn	36
Tabla 6. Análisis por TGA/DTG de los ligandos tipo Salcn	42
Tabla 7. Análisis por UV/Vis de ligandos tipo Salcn	46
Tabla 8. Comparación de los rendimientos de complejos tipo H ₂ salcn obtenidos por síntesis clásica y electrosíntesis	51
Tabla 9. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl	54
Tabla 10. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl	54
Tabla 11. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H ₂ Bronitro(salcn) obtenidos vía electroquímica	55
Tabla 12. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl	58
Tabla 13. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl	58
Tabla 14. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H ₂ Brometoxi(salcn) obtenidos vía electroquímica	59
Tabla 15. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl	61
Tabla 16. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl	62

Tabla 17. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H ₂ Nitro(salcn) obtenidos vía electroquímica	63
Tabla 18. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl	65
Tabla 19. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl	65
Tabla 20. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H ₂ Cloro(salcn) obtenidos vía electroquímica	67

LISTA DE ACRONIMOS

% R	Porcentaje de rendimiento
% T	Porcentaje de Transmitancia
$[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ\text{C}}$	Rotación Específica
Abs.	Absorbancia
ACN	Acetonitrilo
ATR	Reflectancia Total Atenuada
Cond	Conductividad
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
DTG	Derivada de la curva TGA
ϵ	Absortividad molar
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con Trasformada de Fourier
GC/MS	Cromatógrafo de gases acoplado a masas
GIPEL	Grupo de investigación en Procesos Electroquímicos
H₂Brometoxi(salcn)	N,N'-bis(5,5'-bromo-3,3'-metoxisaliciden)-1,2-ciclohexanodiimina
H₂Bronitro(salcn)	N,N'-bis(3,3'-bromo-5,5'-nitrosaliciden)-1,2-ciclohexanodiimina
H₂Cloro(salcn)	N,N'-bis(5,5'-clorosaliciden)-1,2-ciclohexanodiimina
H₂Nitro(salcn)	N,N'-bis(5,5'-nitrosaliciden)-1,2-ciclohexanodiimina
H₂Salbu	N,N'-bis(saliciliden)-butanodiimina
H₂Salcn	N,N'-bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina
H₂Salen	N,N'-bis(saliciden)-Etilendiimina
H₂Salophen	N,N'-bis(saliciden)-Bencendiimina
H₂Salpro	N,N'-bis(saliciden)-Propanodiimina
L	Ligando
M	Metal
MS	Masas
PD	Punto de Descomposición
PF	Punto de Fusión
T	Temperatura

TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
T_F	Temperatura Final
TGA	Análisis Termogravimétrico
T_i	Temperatura Inicial
T_{Max.}	Temperatura Máxima
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
λ	Longitud de Onda
Δ₀	Diferencia de energía
Δ_{masa}	Variación de Masa

RESUMEN

Las bases de Schiff son una clase de ligandos que presentan una gran variedad de ventajas estructurales y de síntesis. Su obtención tradicional se ha llevado a cabo en solventes orgánicos y con aplicación de calor durante la reacción. Estos compuestos son una clase de ligandos versátiles en química de coordinación, la coordinación del L al M^{2+} , se da a través de los 2 átomos de N y los 2 átomos de oxígeno del ligando tetradentado, formando un complejo con geometría Octaédrica, por lo cual, muchos complejos metálicos de bases de Schiff exhiben una excelente actividad catalítica, por ejemplo, la epoxidación de terpenos (ej. limoneno y citral), que es un proceso químico de gran interés para la industria farmacéutica. Con el fin de continuar el estudio de estos compuestos y sus métodos de síntesis, en el presente proyecto se planteó como objetivo estudiar la síntesis electroquímica de compuestos de coordinación de Fe(III), Co(III) y Mn(III) con derivados del ligando N,N'-bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina. Se estudió una metodología de síntesis en medio acuoso para los ligandos derivados del H_2Salcn , como un procedimiento verde. Enseguida, y siendo coherentes con los anteriormente descrito, una vez obtenidos los ligandos se sintetizaron sus correspondientes complejos, por la metodología clásica y la desarrollada vía electroquímica utilizando como ánodo de sacrificio el metal correspondiente, para poder obtener resultados comparativos. Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos convencionales. Los resultados indican que independiente del método de síntesis todos los compuestos R,R y S,S $[M(III)Salcn]$ (M= Fe, Co, Mn) correspondientes al mismo metal en estado de oxidación +3, presentan propiedades físicas y químicas semejantes. Los porcentajes de rendimiento en la síntesis electroquímica se encontraron alrededor del 75%, lo cual convierte en un proceso competitivo frente a lo reportado teóricamente (85%). Finalmente, debido a la obtención de resultados exitosos en la caracterización y eficiencia en la síntesis de los complejos obtenidos por vía electroquímica se resalta este proceso como un método alternativo que cumple con los principios de "Química Verde" en comparación con el método clásico.

Palabras Clave: Bases de Schiff, H_2Salcn , complejos, síntesis electroquímica, Química Verde.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las bases de Schiff sirven como punto de partida para el estudio y obtención de complejos metálicos que presentan un gran campo de aplicación a nivel mundial, dentro de estas aplicaciones se resalta su uso en la epoxidación de terpenos como el limoneno y citral, proceso químico de gran interés para la industria farmacéutica, esto se debe a la facilidad que existe en la capacidad de potenciar la actividad biológica de los productos obtenidos. La síntesis tradicional de estos ligandos y complejos requiere la utilización de disolventes orgánicos y contraiones potencialmente coordinantes, que producen subproductos no deseados, generan productos de oxidación y perturbaciones estructurales causadas por calentamiento en los procesos de reflujo, todo esto implica un gran campo de estudio para el mejoramiento de parámetros de síntesis de cada uno de estos compuestos. En la síntesis de las bases de Schiff se han estudiado diversos métodos dentro del que se resalta el método en medio acuoso que reduce el tiempo de síntesis considerablemente con la ventaja de trabajar a temperatura ambiente (25-30°C), logrando con esto el no uso de solventes orgánicos volátiles y una disminución del impacto de la síntesis frente al método clásico en medio etanólico. Por otro lado, Se ha comprobado por estudios previos dentro del Grupo de investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL) de la Universidad del Cauca que la síntesis de complejos de coordinación por vía electroquímica presenta ventajas ambientales y económicas frente a los métodos clásicos, reduciendo el uso de solventes y compuestos oxidantes difíciles de tratar; mediante este proceso se aumenta la pureza de los productos a la vez que se obtienen altos porcentajes de rendimiento, de esta manera, el proceso se convierte en una forma llamativa para síntesis de compuestos derivados del ligando N,N'-bis(Saliciden)-1,2-ciclohexanodiamina (Salcn)., por lo que en este trabajo se plantea el estudio de las bases de Schiff y complejos derivados de los salicilaldehídos correspondientes con N,N'-1,2-ciclohexanodiamina con el fin de obtener los isómeros ópticos N,N'-bis(5-nitrosaliciden)-1,2-ciclohexanodiamina (H₂Nitrosalcn), N,N'-bis(5-clorosaliciden)-1,2-ciclohexanodiamina (H₂Clorosalcn), N,N'-bis(3-bromo-5-nitrosaliciden)-1,2-ciclohexanodiamina (H₂Bronisalcn), N,N'-bis(5-bromo-3-metoxisaliciden)-1,2-ciclohexanodiamina (H₂Brometoxisalcn), mediante el método en medio acuoso.

2. OBJETIVOS

En atención a lo propuesto en este trabajo, se fijaron un objetivo general y tres objetivos específicos, presentados a continuación.

2.1.OBJETIVO GENERAL

Estudiar la síntesis electroquímica de compuestos de coordinación de Fe(III), Co(III) y Mn(III) con derivados del ligando N, N'-bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina obtenidos en medio acuoso.

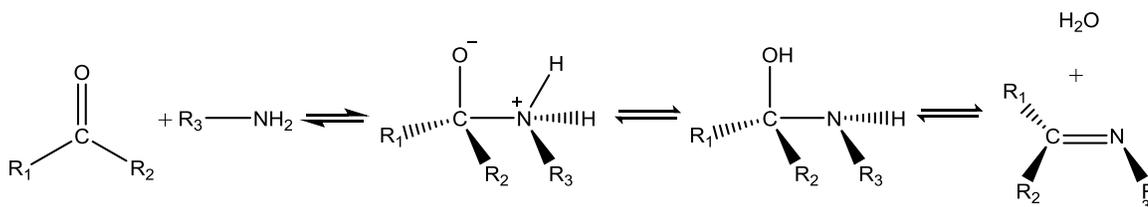
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de síntesis de ligandos quirales tipo base de Schiff, vía condensación amina quiral – aldehído en medio acuoso.
- Comparar en pureza y rendimiento la electrosíntesis de complejos metálicos derivados de ligandos Salcn frente a la síntesis química tradicional.
- Caracterizar estructuralmente mediante métodos físicos y químicos los ligandos y compuestos de coordinación sintetizados.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1. LIGANDOS TIPO BASES DE SCHIFF

Las bases de Schiff (BS) son compuestos que contienen el grupo funcional imino o azometino (-C=N-), originado por la condensación de un grupo carbonilo (R-CO-H, R₁-CO-R₂) con una amina primaria (R-NH₂), o directamente del amoniaco mediante una adición nucleofílica formando un hemianal, seguido de un proceso de deshidratación para generar la correspondiente imina (Reacción 1). La fórmula general es R₁R₂C=N-R₃ donde R representa un grupo arilo o alquilo¹.



Reacción 1. Síntesis de una imina

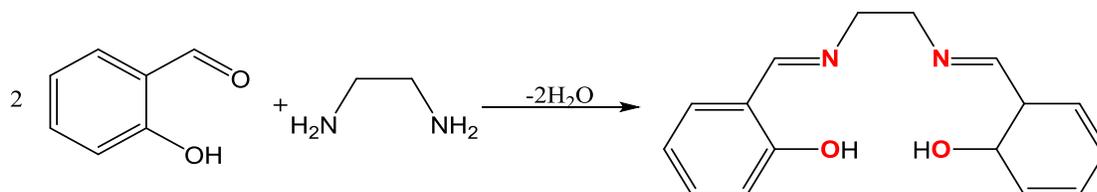
Estas reacciones de condensación forman compuestos que tienen en su estructura dos oxígenos y dos nitrógenos capaces de formar complejos estables con metales en diversos estados de oxidación en un entorno fácilmente alterable².

Los compuestos de bases de Schiff son bien conocidos por presentar una amplia gama de aplicaciones en productos farmacéuticos, antimicrobianos, reactivos anticancerígenos, industriales y usos analíticos³, son también una clase de ligandos versátiles en química de coordinación, por lo cual, muchos complejos de bases de Schiff muestran una excelente actividad catalítica en diversas reacciones a altas temperaturas y en presencia de humedad⁴, es de resaltar, que las aplicaciones de este tipo de ligandos y sus complejos metálicos se centran fundamentalmente en su capacidad para actuar como catalizadores tanto en catálisis homogénea como heterogénea⁵.

La síntesis electroquímica de las diversas formas (oxidadas o reducidas) estables de los complejos derivados de bases de Schiff permite su utilización en procesos RedOx aplicados a la electrocatálisis⁶. En la actualidad, la facilidad de preparación de las bases de Schiff, sus propiedades y su aplicación en distintos procesos biológicos, hace que, estos compuestos sean moléculas especialmente atractivas para ser utilizadas en el diseño de sensores y biosensores⁷.

3.2. LIGANDOS SALEN

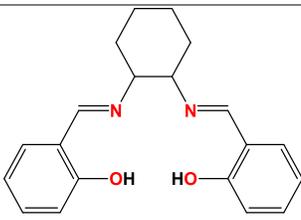
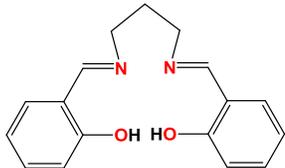
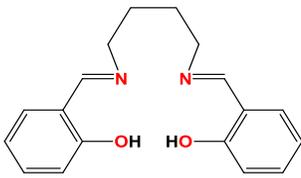
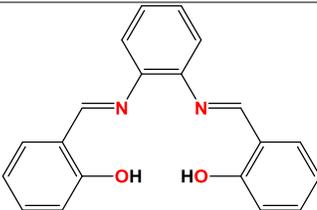
Corresponden a los compuestos derivados del N,N'-bis (salicilaldehído)-etilendiamina y se forman por la reacción de condensación entre un salicilaldehído y la 1,2-etilendiamina (Reacción 2)⁸, generándose un equilibrio entre los reactivos y los productos. El agua que se encuentra en esta reacción se remueve por medio de la adición de un agente secante o por medio de destilación azeotrópica⁹.



Reacción 2. Síntesis del ligando H₂Salen

En la actualidad se conocen diversos compuestos derivados de este tipo de ligandos dentro de los que se pueden mencionar: Salophen, Salpro, Salbu, Salcn, entre otros (Tabla 1); las abreviaciones mencionadas para esta clase de compuestos dependen de los diferentes autores y publicaciones que existen.

Tabla 1. Derivados de ligando tipo bases de Schiff; **Error! Marcador no definido.**

Ligando	Diamina Precursora	Nombre	Abreviación
	Ciclohexanodiamina	N,N'-bis(salicylidene)-ciclohexanodiimina	H ₂ Salcn
	Propanodiamina	N,N'-bis(salicylidene)-propanodiimina	H ₂ Salpro
	Butanodiamina	N,N'-bis(salicylidene)-butanodiimina	H ₂ Salbu
	Bencenodiamina	N,N'-bis(salicylidene)-bencendiimina	H ₂ Salophen

Los ligandos H₂Salen se clasifican como ligandos tetradentados con una alta estabilidad. Así mismo, tienen una gran versatilidad para la formación de complejos de coordinación, por cuanto reaccionan con una gran cantidad de metales de transición de la primera serie¹⁰ para generar complejos con un geometría cuadrado planar u octaédrica distorsionada con moléculas de solventes apicales (EtOH, H₂O), que pueden ser desplazadas para atraer diferentes sustratos, dichos complejos tienen propiedades catalíticas específicas para un gran número de reacciones orgánicas¹¹. Un factor de suma importancia en el diseño y síntesis de los catalizadores derivados de bases de Schiff, es el papel que juegan los sustituyentes en los anillos aromáticos. Los sustituyentes en los carbonos 3 y 3' pueden mejorar

la enantioselectividad, así como los sustituyentes en el carbono 5 y 5' con grupos aceptores de electrones como el Cl o NO₂ que aumentan la actividad catalítica.¹²

3.3. LIGANDOS SALCN

Los ligandos Salcn hacen referencia a la familia de bisiminas derivadas del N,N'-bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina (Figura 1).

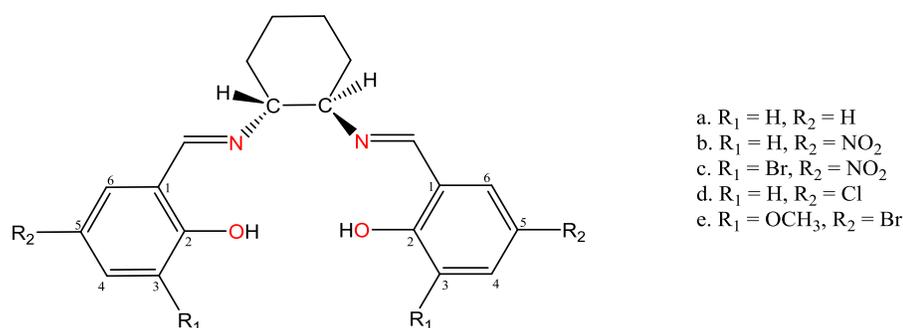
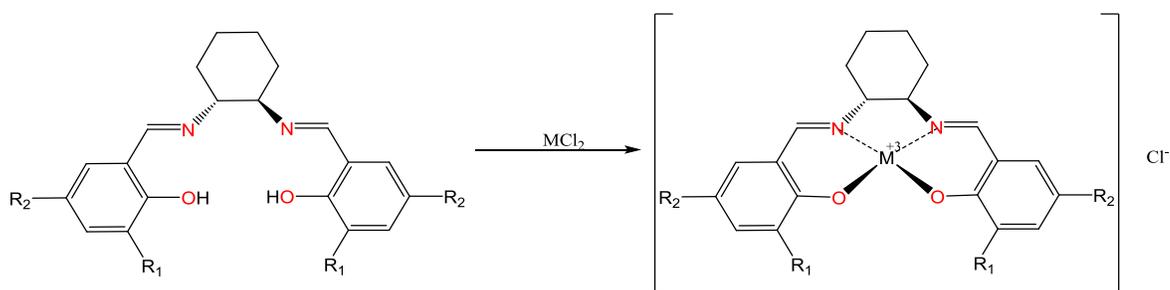


Figura 1. Estructura del ligando H₂Salcn y sus derivados

La síntesis de estos ligandos se ha desarrollado generalmente usando solventes como metanol, etanol, tolueno o cloroformo. En todos estos casos los periodos de reacción se reportan desde 60 minutos hasta tres o más horas a temperaturas entre 60 y 120°C¹⁰. Actualmente, debido al auge de la química verde, que conlleva al desarrollo de métodos de síntesis más amigables, rápidos y menos contaminantes, se están estudiando diferentes metodologías en relación al procedimiento clásico reportado. Para esto se ha planteado la síntesis en medio acuoso¹³, procedimiento en el cual se reduce el tiempo de síntesis a 45 minutos trabajando a temperatura ambiente (25-30°C), logrando con esto un gran ahorro energético a la vez que se obtiene un alto porcentaje de eficiencia. Sin embargo, estos compuestos han sido muy poco estudiados en comparación a los ligandos tipo Salen.

3.4. COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF

Los compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos se preparan generalmente por la reacción (Reacción 3) entre una sal del metal con alguna otra molécula o ion (ligando)¹⁴. Las bases de Schiff han sido utilizadas como ligandos quelatantes y sus complejos metálicos tienen gran interés porque proporcionan entornos de coordinación que estabilizan eficazmente diferentes estados de oxidación de los metales, al mismo tiempo que proporcionan sitios activos capaces de unirse a otras moléculas¹⁵. Existen un infinito número de posibles complejos metálicos de bases de Schiff, con una extensa variedad de ligandos disponibles, en diferentes entornos de coordinación¹⁶.



Reacción 3. Reacción general de la síntesis de complejos Salcn

Con base en lo anterior, los complejos derivados de las bases de Schiff han sido ampliamente estudiados debido a la versatilidad en sus aplicaciones, dentro de las más conocidas se resalta su uso como transportadores de oxígeno para imitar complicados sistemas biológicos (metaloenzimas hidrolíticas)¹⁷, precursores para la fabricación de pesticidas¹⁸, conversión de olefinas en epóxidos, reacción que es de gran importancia para la síntesis de productos farmacéuticos y en la química fina^{19,20}.

Se han estudiado diferentes sistemas en los que se plantea el uso de complejos tipo Salen como un catalizador enantioselectivo para la epoxidación de alquenos con una alta eficiencia en la síntesis de epóxidos quirales^{21,22}. El catalizador de Jacobsen es uno de los compuestos más representativos, consiste en un quelato

de N,N'-bis-3,5-diterc-butilsaliciden-1,2-ciclohexanodiimina con manganeso, el cual se utiliza como un catalizador de carácter asimétrico en la epoxidación de Jacobsen con una alta capacidad enantioselectivo en la transformación de alquenos en epóxidos^{23,24}.

3.5. ELECTROSÍNTESIS DE COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF

La electrosíntesis no es solo uno de los métodos más antiguos, sino uno de los mejores métodos para obtener complejos metálicos a partir de metales con valencia cero. En 1908 se empezó con el estudio sistemático del uso de la electrosíntesis en química de coordinación (síntesis de complejos de Werner) por medio de electrólisis con un ánodo de cobalto y un cátodo de platino²⁵. Posteriormente Tuck dio un impulso al desarrollo de métodos electroquímicos simples empleando aparatos no sofisticados, solventes no acuosos, ánodos y cátodos de sacrificio²⁶.

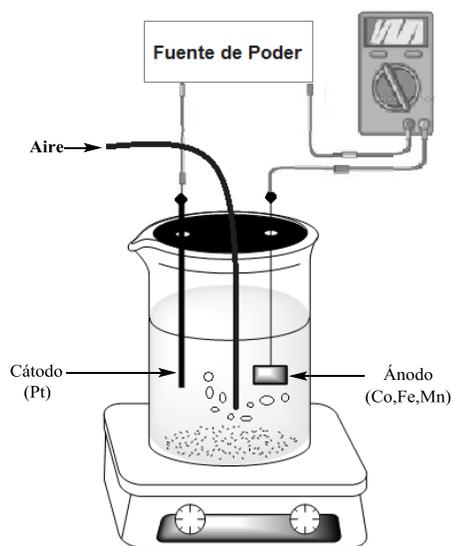


Figura 2. Diagrama de celda electroquímica

Para la síntesis electroquímica de complejos se ha establecido un esquema estándar que describe este procedimiento. Se da una reacción anódica de oxidación electrolítica del metal (en estado de oxidación cero), que se encuentra sujeto a un

hilo de platino y una reacción catódica donde se utiliza un trozo de platino sobre el cual ocurre el proceso de reducción del ligando (disuelto en el solvente). Lo anterior se lleva a cabo en un solvente orgánico (acetonitrilo/etanol) que se hace conductor mediante el uso de un electrolito auxiliar. El proceso ocurre con un control nulo de potencial pero si de corriente (Figura 2).

Los procesos electroquímicos presentan diferentes ventajas al compararlos con el método químico, dentro de las cuales, en primer lugar se resalta que este es un proceso amigable con el medio ambiente, debido a que, se disminuye la cantidad de gases liberados durante la reacción, se elimina el uso de agentes oxidantes o reductores y se llevan a cabo bajo condiciones suaves de temperatura y presión²⁷. Otra ventaja, es el bajo costo de estos procedimientos, por la no utilización de sales metálicas que presentan un mayor precio en relación al metal en estado fundamental; La eliminación del uso de sales metálicas evita la presencia de los aniones correspondientes que pueden generar subproductos no deseados²⁸. En tercer lugar, por medio de este método se obtienen productos de alta pureza y se adquiere una alta selectividad²⁹; también existe la posibilidad de sintetizar complejos difíciles de obtener por métodos convencionales.

Todas las ventajas mencionadas anteriormente han impulsado el estudio de la electrosíntesis de diferentes complejos metálicos con cadmio, cobalto, cobre, hierro, níquel, zinc y manganeso usando diferentes derivados de bases de Schiff, obteniendo resultados satisfactorios. Con relación a lo anterior, se han reportado en la literatura algunos derivados de bases de Schiff, desde 1989 se sintetizaron compuestos con N-2-(2-piridil)etilsalicilideniminatos³⁰, ligandos hidroxilados³¹, piridina, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina^{32,33}. Hoy en día debido a los buenos resultados obtenidos se han estudiado compuestos con ligandos derivados de la condensación entre el 4,6-di-tercbutil-2-aminofenol con salicilaldehídos derivados³⁴, N,N'-bis(saliciden)-etilendiimina^{10,11,35}, entre otros.

En este trabajo, se reportan los resultados obtenidos en la síntesis complejos metálicos de Fe, Co y Mn derivados del ligando N,N'-bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina por medio de rutas de síntesis alternativas a la ruta convencional mejorando así, el procedimiento aplicando principios de química verde. Estos compuestos forman parte de un estudio sistemático que viene desarrollando el grupo GIPEL, para establecer las ventajas de la electrosíntesis de complejos metálicos.

4. METODOLOGÍA

La parte experimental de este proyecto inicia con la síntesis en medio acuoso de los ligandos, mediante la condensación de una amina con el respectivo salicilaldehído. Los productos obtenidos posteriormente fueron utilizados en la síntesis química y electroquímica de los complejos de coordinación. Todos los compuestos se caracterizaron mediante técnicas analíticas y convencionales.

4.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

4.1.1. Reactivos y solventes. Los reactivos utilizados en el presente trabajo fueron de grado analítico. Salvo especificaciones, se usaron sin ser sometidos a proceso de purificación o refinado alguno.

- (\pm)-*trans*-1,2-Diaminociclohexano (99,0%) (Aldrich)
- 3-Bromo-2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído (97,0%) (Maybridge Chemical)
- 5-Bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (97,0%) (Maybridge Chemical)
- 5-Cloro-2-hidroxibenzaldehído (97,0%) (Maybridge Chemical)
- 5-Nitro-2-hidroxibenzaldehído (97,0%) (Maybridge Chemical)
- Acetato de sodio trihidratado (99,0%), ACS (Merck)
- Acetonitrilo grado HPLC (99,9%) (Fisher Scientific)
- Ácido acético glacial grado HPLC (99,7%) (Fisher Scientific)
- Acido D-(-)-tartárico (99,0%) (Aldrich)
- Acido L-(+)-tartárico (99,5%) (Panreac)
- Agua desionizada ($\leq 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$)
- Alcohol etílico absoluto P.A. (Fischer Scientific)
- Alcohol metílico absoluto P.A. (Fischer Scientific)
- Bromuro de potasio (99,5%), ACS(Merck)
- Bromuro de tetrabutilamonio (95,0%) (Sigma Aldrich)

- Carbonato de potasio (99,9%) (Aldrich)
- Cloroformo para análisis (99,0 - 99,4%) (Merck)
- Cloruro de cobalto(II) hexahidratado (96,0%) (Fischer Scientific)
- Cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\geq 98,0$ %)(Merck)
- Cloruro de litio ($\geq 99,0$ %),ACS(Merck)
- Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado (99,0%) (Merck)
- Diclorometano grado HPLC (Merck)
- Dimetilsulfoxido ($\geq 99,8$ %), ACS (Merck)
- Éter etílico (98,0%) (Fischer Scientific)
- Manganeso en trozos de <1,5 mm (99,0%) (Aldrich)
- *N,N*-Dimetilformamida (99,0%) (Merck)
- Platino en hilos y láminas (0,3mm) (99,99%) (Merck)
- Trozos de cobalto grado analítico (99,99%) (Merck)
- Varilla de hierro (0,5cm X 2cm) grado complejometrico (99,99%) (Merck)

4.1.2. Equipos. Se relacionan a continuación, indicando el lugar de ubicación:

- Universidad del Cauca

- Balanza analítica, Precisa XT 220^a, (220 g / 0,0001g).
- Conductímetro, Thermo Orion Modelo162A con electrodo de grafito de cuatro celdas DuraProbe™ de constante 0,475cm⁻¹.
- Equipo para termogravimetría, TGA-Q500 TA Instruments.
- Espectrofotómetro FT-IR Thermo, Nicolet™ iS™ 10.
- Espectrómetro de MS Thermo Scientific™ ISQ™ LT
- Espectrofotómetro UV-Vis Thermo, Genesys 6.
- Estufa, Fisher Scientific.
- Fuente de poder, GW-Instek (0-250V).
- Fusiómetro, SRS OptiMelt MPA 100-Automated Melting Point System.
- Multímetro Digital, Finest 500.

→ Plancha para calentamiento con agitación magnética.

→ Polarímetro, ATAGO AP-300.

- Universidad del Valle

→ GC/MS, Hewlett-Packard 6890 con detector FID.

4.2. SINTESIS DE LIGANDOS

4.2.1. Resolución de la mezcla racémica (\pm)-*trans*-1,2-diaminociclohexano. Se partió de la mezcla racémica de amina, por lo que se procedió a la separación previa de cada enantiómero. A una solución acuosa de ácido L-(+)-tartárico (0,05 mol), la cual separa el isómero R,R', o ácido D-(-)-tartárico que resuelve al isómero S,S'³⁶, se adicionó por goteo 1,2-diaminociclohexano (0,1 mol). El precipitado obtenido se disolvió sometiendo la mezcla a calentamiento en baño maría a 70°C. Seguidamente, se acidificó la solución con 5 mL de ácido acético glacial y se elevó la temperatura del baño a 90°C durante 2 horas con agitación constante, provocando con ello la aparición de un sólido blanco. La mezcla se enfrió en un baño de hielo/agua por 2 horas. El precipitado se filtró al vacío y se lavó con agua fría y metanol a temperatura ambiente (3x10 mL) y se secó a 70°C por 12 horas. El producto se caracterizó mediante punto de fusión y rotación específica.

4.2.2. Síntesis en medio acuoso de ligandos H₂Salcn¹⁰. El respectivo tartrato de 1,2-ciclohexanodiamina (7,5 mmol) y acetato de sodio (15 mmol) se mezclaron con agitación fuerte en 30 mL de agua hasta total disolución. Posteriormente se agregó el salicilaldehído correspondiente (15 mmol) y la mezcla se mantuvo con agitación constante durante 45 min a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se filtró al vacío, se lavó con agua, se secó a 70°C por 12 horas y se pesó.

Tabla 2. Tipos de salicilaldehido empleados en la síntesis de los ligandos

COMPUESTO	Formula Molecular	Masa molar (g/mol)	Peso (g)
5-Nitro-2-hidroxibenzaldehido	C ₇ H ₅ NO ₄	167,12	2,51
3-Bromo-2-hidroxi-5-nitrobenzaldehido	C ₇ H ₄ BrNO ₄	246,03	3,69
5-Cloro-2-hidroxibenzaldehido	C ₇ H ₅ ClO ₂	156,56	2,35
5-Bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehido	C ₈ H ₇ BrO ₃	231,05	3,47

4.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS

4.3.1. Síntesis clásica de los compuestos de coordinación³⁷. Cada una de las bases de Schiff (0,2 mmol) se disolvieron en etanol absoluto y se calentaron a baño maría. Seguidamente se adicionó la sal metálica (cloruro de hierro (II), cloruro de cobalto (II) y cloruro de manganeso (II)) (0,2 mmol) y las mezclas se mantuvieron en reflujo con agitación constante por 2 horas. Los sólidos formados se recuperaron por filtración, se lavaron con etanol absoluto y éter etílico, se secaron a 70 °C durante 12 horas y se pesaron.

4.3.2. Síntesis electroquímica de los compuestos de coordinación de Co(III), Fe(III), Mn(III)¹⁰. Cada ligando (0,2 mmol) y la cantidad estequiometrica de LiCl (0,2 mmol) se disolvieron en 30 mL de una solución del electrolito bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) (0,1M) en ACN. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en un sistema abierto a corriente continua (20 mA) aplicada por 2 horas, en una celda que consiste en un vaso de precipitados con un ánodo de sacrificio de Fe, Co o Mn y un hilo de platino como cátodo (Figura 2, Pag 22). Los complejos obtenidos se secaron a 70°C durante 12 horas y se pesaron.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

4.4.1. Caracterización física¹⁰. Las propiedades físicas tales como color, apariencia, punto de fusión, conductividad y solubilidad, se establecieron para cada compuesto.

4.4.2. Rotación Específica¹⁰. Se analizó para cada ligando y complejo por triplicado en una celda de 100 cm³ para una concentración del 0,041% en dimetil sulfóxido (DMSO) en una longitud de onda de 589 nm.

4.4.3. Espectroscopia FT-IR¹⁰. Los espectros fueron tomados en pastillas de KBr utilizando una concentración del 10% aproximadamente, en la región comprendida entre 4000 y 400 cm⁻¹. De igual forma se registraron medidas por el método de Reflectancia Total Atenuada (ATR) entre 4000 – 500 cm⁻¹. Los compuestos y el KBr fueron previamente sometidos a una temperatura de 90°C toda la noche para eliminar rastros de humedad y de solventes.

4.4.4. Espectrometría de MS¹⁰. Las muestras fueron analizadas mediante el método de sonda directa, en un equipo Thermo Scientific™ ISQ™ LT con fuente de iones por impacto electrónico y analizador de cuadrupolo. La inserción de la muestra se hizo en estado sólido (aproximadamente 0,5 mg).

4.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA) ¹⁰. Se utilizó el equipo TGA-Q500 TA Instruments con una celda de platino, una atmósfera de nitrógeno y en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 a 600°C (con un aumento de 20°C por minuto), evaluando la masa de aproximadamente 1 mg de cada muestra e interpretando los datos usando la derivada de la curva TGA (DTG).

4.4.6. Espectroscopia UV-Vis¹⁰. Los espectros de los ligandos y complejos se determinaron en solución de DMSO, en el rango de longitudes de onda de 200 a

900 nm a una concentración de 1 mM, que corresponde a aproximadamente a 400 ppm. Los coeficientes de absorptividad molar (ϵ) para cada una de las absorciones de cada complejo, se determinaron por triplicado para concentraciones entre 0.001 μM y 0.03 μM .

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

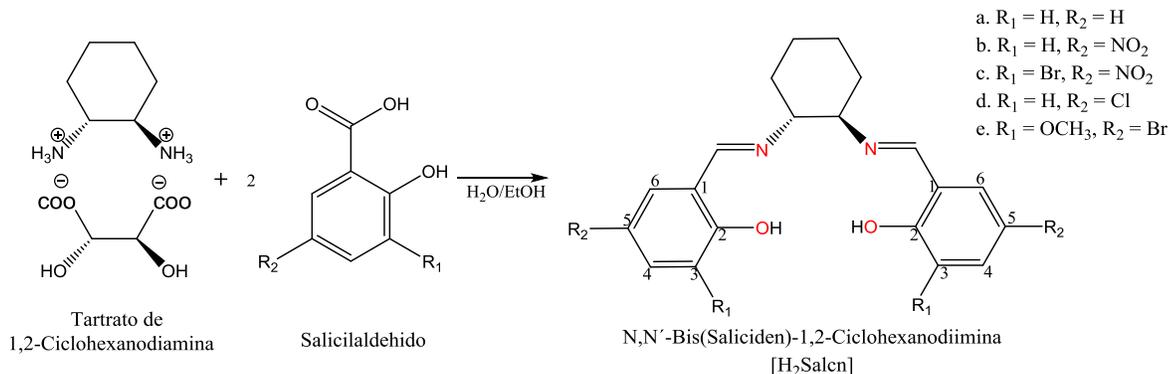
En esta sección se plantea la discusión de los resultados obtenidos en el transcurso del desarrollo de este trabajo, comenzando por la síntesis y caracterización de los ligandos tipo Salcn, seguido de la síntesis química y electroquímica de complejos Salcn-M ($M = \text{Co}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+3}$) y sus correspondientes caracterizaciones. De igual forma se comparó la eficiencia para la síntesis de los ligandos en medio acuoso frente al método clásico, y la síntesis de complejos, analizando sus diferencias y resaltando las propiedades de los productos obtenidos.

5.1. SINTESIS DE LIGANDOS TIPO H_2SALCN

La síntesis clásica de bases de Schiff se ha reportado como un procedimiento de reflujo en un solvente orgánico por periodos de tiempo que van de 2 a 3 horas. En la literatura se han publicado métodos alternos que buscan convertir la síntesis en un proceso más sostenible, promoviendo la síntesis en medio acuoso^{38,39,40}. El grupo de investigación de GIPEL de la Universidad del Cauca ha explorado este método alternativo para la síntesis de ligandos tipo Salen y Salcn^{10,11} obteniendo compuestos con un alto grado de pureza, evitando la utilización de solventes orgánicos en un corto periodo de tiempo (45-60 min), en consecuencia, para este trabajo se sintetizaron los ligandos únicamente por el último método.

Los ligandos obtenidos se sintetizaron mediante la condensación entre el tartrato de 1,2-ciclohexanodiamina y el correspondiente aldehído (Reacción 4), se trabajó en una relación 1:2 respectivamente, teniendo en cuenta que para facilitar el proceso fue necesario la desprotonación previa de la amina mediante la adición de acetato de sodio. Como es conocido los ligandos de este tipo contienen el grupo funcional imino o azometino ($-\text{C}=\text{N}-\text{R}$), donde el grupo R corresponde al de los aldehídos

utilizados (3-bromo-2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 5-nitro-2-hidroxi-benzaldehído, 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 5-cloro-2-hidroxibenzaldehído).



Reacción 4. Reacción de síntesis de ligandos H₂Salcn

Como se observa en la Tabla 3, los rendimientos de los productos obtenidos son superiores al 70%, demostrando que, con el método desarrollado en medio acuoso se tiene una alta eficiencia, en relación con los valores registrados en trabajos previos en medio clásico (donde se reportan valores por encima del 85%)¹⁰, gracias a estos resultados el método en medio acuoso se resalta como método alternativo, debido a que, en su desarrollo se cumple con algunos principios de química verde. En primer lugar se produce un ahorro energético porque se realiza a temperatura ambiente (principio 6)⁴¹, también se utiliza el agua como solvente alternativo lo que provoca una disminución en el uso de solventes volátiles (principio 5)⁴¹, y finalmente mediante este procedimiento disminuye el tiempo de reacción considerablemente pasando de 2 horas (método clásico) a 45 minutos (método en medio acuoso), proyectando al agua como un solvente viable para el desarrollo y obtención de esta clase de compuestos estudiados.

Por otro lado, cabe resaltar la diferencia en los porcentajes de rendimiento (Tabla 3) entre compuestos nitrosustituidos (Nitro(salcn) y Bronitro(salcn)) y los halógeno-sustituidos (Cloro(salcn) y Brometoxi(salcn)). En primer lugar, los ligandos nitrosustituidos arrojaron porcentajes de rendimientos altos (94-97%), esto se

atribuye a las características del grupo NO₂ que desactiva el anillo aromático sustrayendo carga electrónica y dejando el grupo carbonilo más lábil generando así una tendencia de la reacción hacia los productos con mayor velocidad. En segundo lugar, los compuestos halógeno-sustituídos arrojaron rendimientos más bajos (69-75%), esto se debe a que a los sustituyentes Br⁻ y Cl⁻ son grupos desactivantes débiles y por esta razón no desprotegen con suficiente fuerza al grupo carbonilo del aldehído y por ende no reacciona fácilmente.

Tabla 3. Eficiencia de la síntesis en medio acuoso de ligandos tipo Salcn

Compuesto	Formula Molecular	Masa Molar (g/mol)	% R
(R,R')-3-Bromo-5-Nitro(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₆	570,19	94,70
(S,S')-3-Bromo-5-Nitro(salcn)	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₆	570,19	95,20
(R,R')-5-Bromo-3-Metoxi(salcn)	C ₂₂ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₄	540,25	73,29
(S,S')-5-Bromo-3-Metoxi(salcn)	C ₂₂ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₄	540,25	69,77
(R,R')-5-Nitro(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₆	412,40	94,70
(S,S')-5-Nitro(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₆	412,40	96,90
(R,R')-5-Cloro(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	391,29	71,59
(S,S')-5-Cloro(salcn)	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	391,29	74,61

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS TIPO H₂-SALCN

5.2.1. Propiedades Físicas. Todos los compuestos presentan un color amarillo característico, que se intensifica al aumentar el grado de sustitución sobre el anillo aromático procedente del aldehído utilizado inicialmente. Los valores de punto de fusión corresponden a compuestos orgánicos acordes con lo reportado en estudios previos¹⁰. La determinación de la rotación específica de los compuestos se realizó con el fin de corroborar la obtención de cada enantiómero, presentaron valores acordes con la estructura de cada compuesto (Tabla 4). Lo anterior, con base a que uno de los métodos de identificación de compuestos enantioméricos, es la

exposición a la luz polarizada para estudiar la desviación del plano de polarización de cada uno de ellos.

Tabla 4. Propiedades físicas de los ligandos tipo Salcn

Compuesto	Color *	PF (°C)	$[\alpha]_{589\text{nm}}^{20^\circ\text{C}}$ [c 0,041, DMSO]
(R,R')-3-Bromo-5-Nitro(salcn)	Amarillo brillante	226,3 - 232,8	-208,54
(S,S')-3-Bromo-5-Nitro(salcn)	Amarillo brillante	225,3 - 231,8	+243,89
(R,R')-5-Bromo-3-Metoxi(salcn)	Amarillo brillante	203,1 - 206,2	-298,74
(S,S')-5-Bromo-3-Metoxi(salcn)	Amarillo azufre	202,9 - 206,5	+272,09
(R,R')-5-Nitro(salcn)	Amarillo azufre	176,6 - 185,4	-245,56
(S,S')-5-Nitro(salcn)	Amarillo azufre	175,6 - 184,4	+237,73
(R,R')-5-Cloro(salcn)	Amarillo pastel	189,3 - 195,4	-286,44
(S,S')-5-Cloro(salcn)	Amarillo pastel	188,7 - 194,9	+278,21

* Basado en la tabla Munsell

Los ligandos sintetizados son insolubles en solventes polares proticos como el agua, EtOH y solventes no polares como el hexano además, presentan solubilidad en solventes polares aproticos tales como ACN, DMSO y dimetilformamida (DMF). Los sustituyentes nitro y halógenos generan un efecto desactivante sobre el anillo aromático, ya que, el nitrógeno y los halógenos al ser más electronegativos desplazan la carga positiva del dipolo hacia los carbonos del anillo aromático con un efecto de resonancia. El polo positivo del solvente se encuentra impedido por lo que no será capaz de acercarse al ion negativo y solvatarlo. Por esta razón, los solventes polares apróticos son capaces de solvatar sólo las cargas positivas o cationes, como lo es en este caso, debido a la carga positiva que adquiere el anillo aromático en los ligandos.

5.2.2. Espectroscopia FT-IR. Todos Los ligandos presentan estructuras similares que solo varían en los sustituyentes sobre los anillos aromáticos, esto se ve

evidenciado en espectros IR análogos en los que se observan bandas características de los grupos funcionales que se encuentran en ellos (Figura 3). De igual forma los compuestos enantioméricos presentan las mismas absorciones por lo cual no difieren en sus espectros.

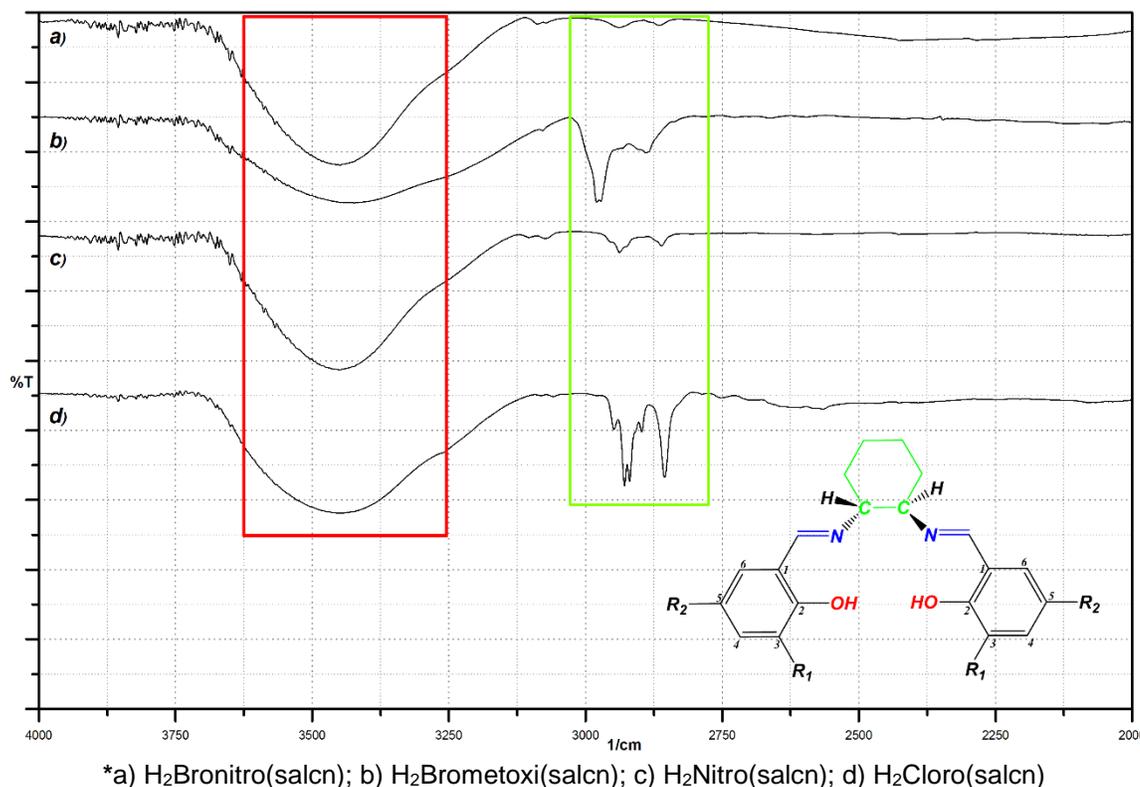


Figura 3. Espectros IR (KBr) de ligandos tipo Salcn

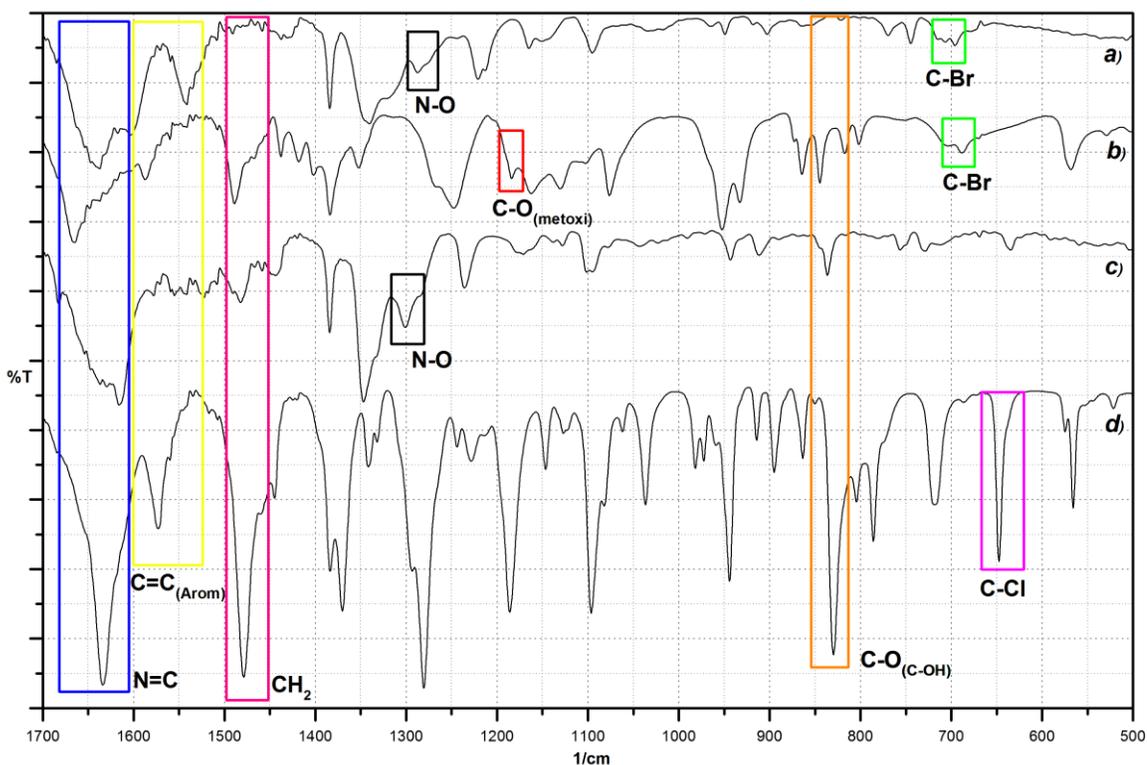
En la Tabla 5, se resume la asignación de bandas según lo recomendado por Silverstein⁴², se observa que los compuestos presentan una banda ancha alrededor de los 3500 cm⁻¹ correspondiente al la frecuencia del grupo O-H de los fenoles y la presencia de agua reflejando la existencia de puentes de hidrogeno (fenómeno que se ve justificado en la amplitud de la banda); a un numero de onda menor alrededor de 2900 cm⁻¹ se presenta el estiramiento del enlace C-H de los grupos metilenos y los grupos aromáticos. Se observa una señal intensa en el rango de 1600 - 1630 cm⁻¹ que hace referencia al estiramiento del grupo imino o azometino (C=N), banda

de mayor importancia dentro del espectro. De igual forma se observa la banda atribuida al estiramiento del enlace C-N entre el carbono del cicloalcano y el nitrógeno del grupo imino, alrededor de 1383- 1385 cm^{-1} . También se observa una absorción alrededor de 1620-1550 cm^{-1} que nos indica el estiramiento del enlace C=C de los anillos aromáticos. Por otro lado, se resalta la absorción debida a la acción de flexión asimétrica en el plano (tijereteo)⁴³ de los grupos metilenos del hidrocarburo cíclico alrededor de 1500-1450 cm^{-1} .

Tabla 5. Bandas de absorción de IR (cm^{-1}) (KBr) características de los ligandos tipo Salcn

Vibración (cm^{-1})	H ₂ Bronitro (salcn)	H ₂ Brometoxi (salcn)	H ₂ Nitro (salcn)	H ₂ Cloro (salcn)
$\nu(-\text{OH})$	3448,80 _(a)	3422,93 _(a)	3448,82 _(a)	3448,75 _(a)
$\nu(=\text{C-H})$	2938,34 _(d)	2979,52 _(m)	2937,76 _(d)	2928,72 _(m)
$\nu(\text{C-H})$	2865,03 _(d)	2889,12 _(d)	2860,55 _(d)	2855,42 _(m)
$\nu(\text{C=N})$	1637,36 _(f)	1664,81 _(f)	1636,86 _(f)	1633,86 _(f)
$\nu(\text{C=C})$	1617,45 _(f)	1587,05 _(m)	1615,79 _(f)	1572,90 _(m)
$\nu(\text{CH}_2)$	1490,77 _(d)	1488,36 _(m)	1482,09 _(m)	1478,23 _(f)
$\nu(\text{C-N})$	1384,25 _(m)	1383,92 _(m)	1384,26 _(m)	1383,75 _(m)
$\nu(-\text{O-H})$	1340,24 _(m)	1352,24 _(d)	1346,92 _(f)	1370,27 _(m)
$\nu(\text{C-O-H})$	1220,86 _(m)	1247,54 _(m)	1235,86 _(m)	1280,70 _(f)
$\nu(\text{C-O})$	829,30 _(d)	844,64 _(m)	836,48 _(m)	829,80 _(f)
$\nu_{\text{Nit}}(\text{N-O})$	1287,50 _(m)	-----	1300,88 _(m)	-----
$\nu(\text{C-Br})$	695,90 _(d)	688,23 _(d)	-----	-----
$\nu_{\text{Met}}(\text{C-O})$	-----	1183,93 _(m)	-----	-----
$\nu(\text{C-Cl})$	-----	-----	-----	647,50 _(m)

*Donde, Nit= Nitro; Met=Metoxido; a=ancha; d=débil; m=media; f=fuerte.



*a) H₂Bronitro(salcn); b) H₂Brometoxi(salcn); c) H₂Nitro(salcn); d) H₂Cloro(salcn)

Figura 4. Huella de los espectros IR (KBr) de ligandos tipo Salcn

Por otro lado se resaltan bandas características de cada compuesto consecuente con los diferentes sustituyentes de los ligandos (Figura 4).

- Para el ligando H₂Bronitro(salcn) se observan dos bandas adicionales a 1287,50 cm⁻¹ y 695,90 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento de los enlaces N-O del grupo Nitro y C-Br del grupo bromo de los sustituyentes sobre el anillo aromático en las posiciones 5,5' y 3,3' respectivamente (Figura 1- Pág. 20).
- En el espectro del ligando H₂Brometoxi(salcn) sobresalen la banda de 1183,93 cm⁻¹ de intensidad media que demuestra la existencia de la vibración de tensión del enlace C-O del grupo metoxi en las posiciones 3,3', adicionalmente surge la banda a 688,23 cm⁻¹ del sustituyente bromo en la posiciones 5,5'. Para el caso de este ligando es importante resaltar el efecto hipsocrómico sobre la banda de

absorción del enlace C=N en relación con los otros ligandos, este fenómeno ocurre por el efecto resonante del grupo metoxido como sustituyente ya que interactúa directamente con el sistema insaturado del anillo aromático y por esta razón se trasmite hacia al doble enlace carbono-nitrógeno.

- En los espectros de los ligandos H₂Nitro(salcn) y H₂Cloro(salcn) se resalta adicionalmente una única banda característica para cada uno de ellos. En el caso del H₂Nitro(Salcn) se observa una banda alrededor de los 1300,88 cm⁻¹ de intensidad media atribuida al estiramiento enlace N-O, para el segundo una señal en 647,50 cm⁻¹ del enlace C-Cl; ambas señales indican la presencia de las tensiones de los enlaces de los sustituyentes -NO₂ y -Cl en las posiciones 5,5' del anillo aromático.

5.2.3. Espectroscopia MS. Los espectros de masas suministran información sobre la estructura de especies moleculares complejas y su composición cualitativa, por esta razón, se utilizó la técnica de ionización por impacto electrónico como forma de caracterización de las bases de Schiff obtenidas. Por medio de esta técnica se ve afectada la aparición del ion molecular (como se evidencia en los resultados); sin embargo, no hay diferencias entre las especies enantioméricas, por lo cual, solo se muestran los resultados de los enantiómeros (R,R').

En la Figura 5 se resaltan 4 fragmentos que sirven como punto de partida para la confirmación de la estructura del ligando H₂Bronitro(salcn), el fragmento A de m/z=479 hace mención a la pérdida de los sustituyentes nitro en ambos anillos aromáticos. Para B se observa la ruptura de uno de los sustituyentes NO₂ a la vez que se rompe los enlaces C-Br de ambos anillos. Los fragmentos C y D corresponden a los cationes ciclohexilamina y ciclohexano los cuales poseen un m/z= 97 y m/z=83 respectivamente. Finalmente se resalta el pico base el cual posee la mayor intensidad dentro del espectro, el cual corresponde al catión etilmetilamina con un m/z= 57 (ver Anexos, Figura 19).

Con lo anterior se propone un proceso de fragmentación para el ligando analizado:

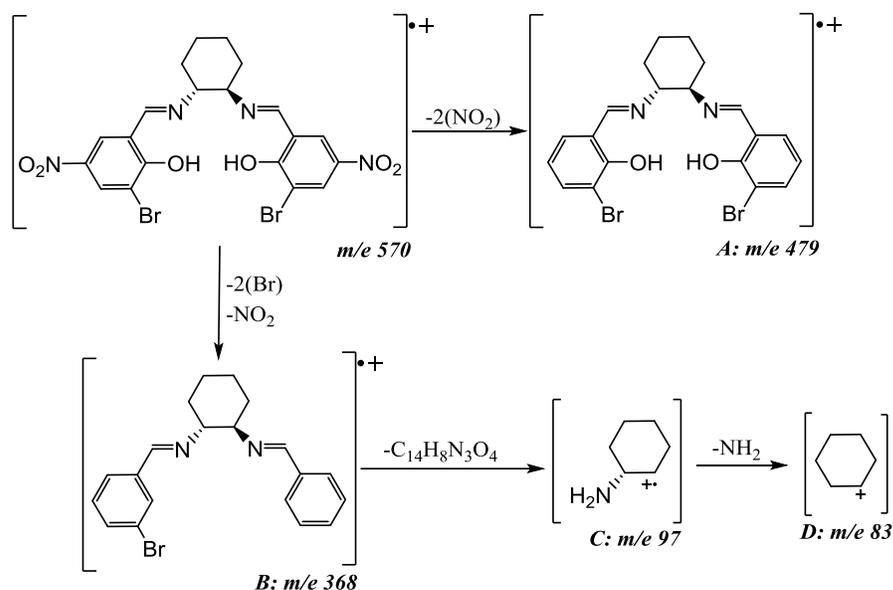


Figura 5. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando $\text{H}_2\text{Bronitro(salcn)}$

En la Figura 6 se observan una serie de fragmentos que sirven para la elucidación y verificación del esqueleto para el ligando $\text{H}_2\text{Brometoxi(salcn)}$, el fragmento A de $m/z=232$ hace referencia a la ruptura de uno de los enlaces $\text{C}=\text{N}$ de los grupos imino que se encuentran en la estructura, B corresponde a la ruptura de los sustituyentes de uno de los anillos aromáticos a la vez que se rompe el enlace $\text{C}-\text{N}$ unido al ciclohexano ($m/z=186$). El fragmento C corresponde al catione de la bencilamina el cual posee una $m/z=108$. Finalmente se observa el bromo en forma de HBr^+ con $m/z=79$, con esto se corrobora la presencia de este elemento como sustituyente dentro del anillo aromático (ver Anexos, Figura 20). Con lo anterior se propone un proceso de fragmentación para el ligando $\text{H}_2\text{Brometoxi(salcn)}$:

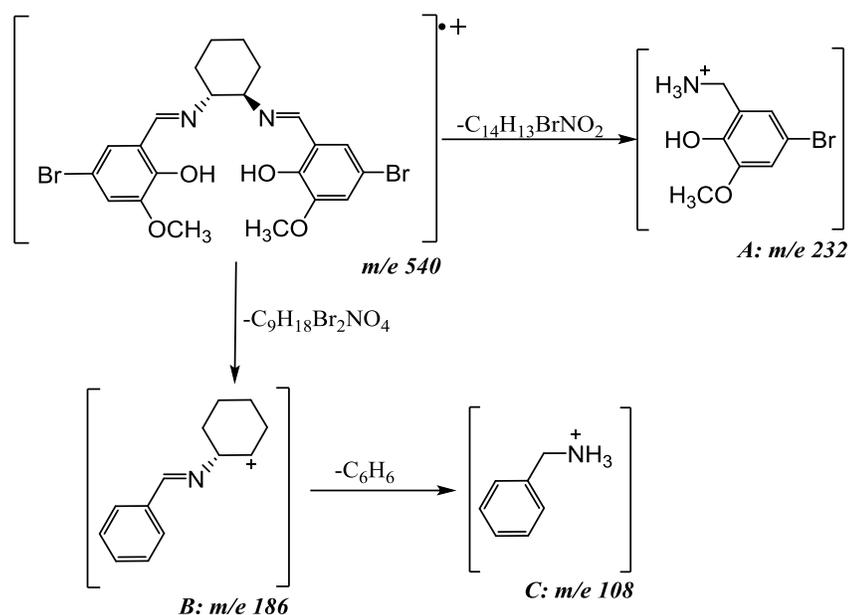


Figura 6. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H₂Brometoxi(salcn)

Para el ligando H₂Nitro(salcn) se resalta la aparición de la señal del ion molecular con un m/z=412 (ver Anexos, Figura 21), adicionalmente en la Figura 7 se ve la fragmentación de la molécula, de tal forma que se destacan 4 fracciones: la fracción A hace referencia a la ruptura de uno de los enlaces C-N generando un compuesto con la relación m/z=246, adicionalmente se ve el fragmento B el cual hace referencia al complemento del fragmento A por lo que se genera un compuesto con m/z=167, finalmente se ven dos fragmentos adicionales el C se relaciona con el catión ciclohexeno (m/z=81) y el D muestra la aparición de una amina insaturada con m/z=41

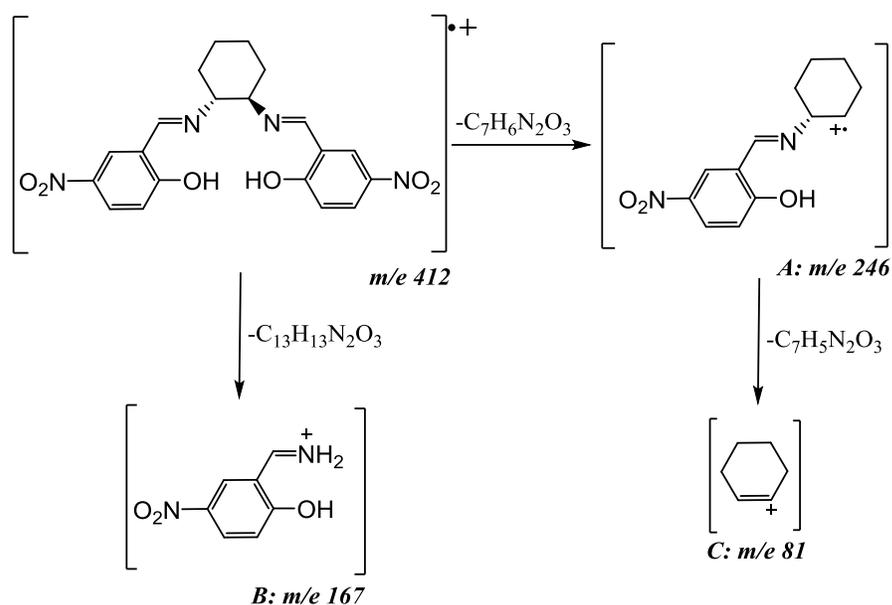


Figura 7. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H₂Nitro(salcn)

Para el análisis del ligando H₂Cloro(salcn) se observa en primera medida el ion molecular con un $m/z=390$, en seguida se ven 4 fragmentos adicionales (ver Anexos, Figura 22): el fragmento A hace referencia a la pérdida de todos los sustituyentes de los anillos aromáticos, a la vez que se fracciona el ciclohexano obteniendo con ello un radical catión de $m/z=235$. B hace referencia al rompimiento del enlace C-N de uno de los grupos imino para la obtención del catión con $m/z=186$. El fragmento C se relaciona con el catión ciclohexeno ($m/z=81$) generado por la ruptura de los C-N enlaces del grupo imino. Finalmente se observa un fragmento D el cual corresponde al catión etilmetilamina con un $m/z= 57$. Del análisis de esta información se concluye que los ligandos obtenidos corresponden a la formula estructural planteada para las bases de Schiff, de este análisis realizado se propone el siguiente proceso de fragmentación ilustrado en la Figura 8.

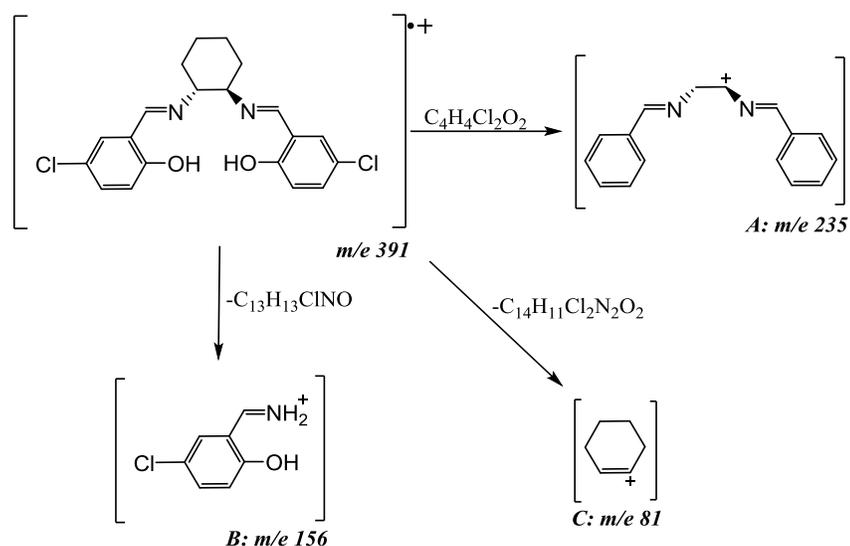


Figura 8. Fragmentación propuesta para el análisis del espectro de masas del ligando H₂Cloro(salcn)

5.2.4. Análisis Térmico (TGA). La variación del peso observada para los compuestos obtenidos es producto de las eventuales descomposiciones, que son consecuencias del desprendimiento de compuestos gaseosos. Gracias a esto se puede complementar el análisis estructural de los compuestos estudiando su estabilidad térmica (Tabla 6).

Tabla 6. Análisis por TGA/DTG de los ligandos tipo Salcn

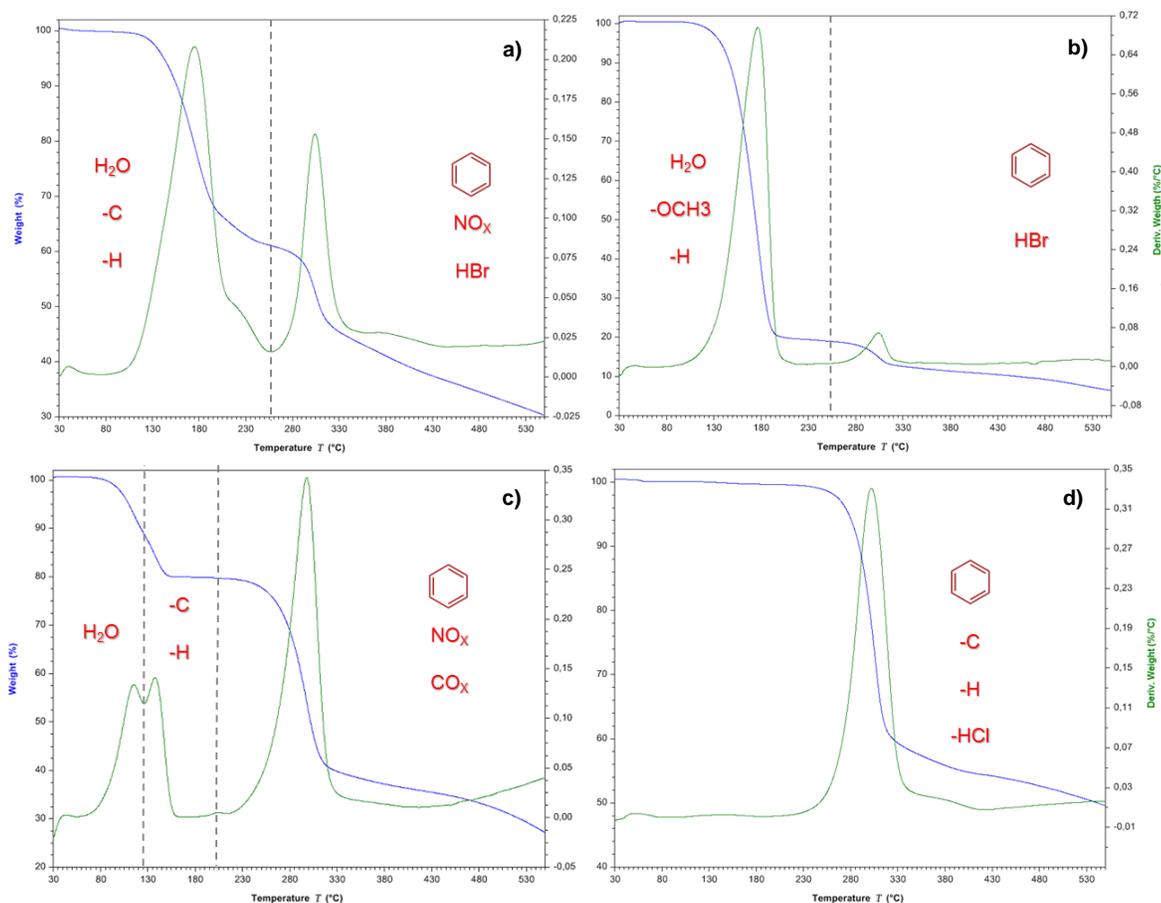
Ligando	Etapas	(°C)			(%)
		T _I	T _F	T _{max.}	Δ _{masa}
H ₂ Bronitro(salcn)	1	40,16	253,82	175,60	39,16
	2	253,82	591,90	304,23	34,63
H ₂ Brometoxi(salcn)	1	47,12	259,12	176,39	81,71
	2	259,12	549,60	303,99	12,72
H ₂ Nitro(salcn)	1	43,39	126,09	115,28	11,94
	2	126,09	204,73	137,74	9,15
	3	204,73	547,69	297,91	52,40
H ₂ Cloro(salcn)	1	147,57	548,60	302,07	50,20

Como se ha venido resaltando en análisis previos la caracterización de los isómeros ópticos de cada base de Schiff es independiente de su actividad óptica. Para los cuatro ligandos se observa una primera pérdida atribuida a la liberación del agua fisisorbida y la descarboxilación térmica (pirólisis) de carbonos de bajo peso molecular, dándose la pérdida inicial de átomos de C e H, esta pérdida ocurre en un rango de temperaturas entre 40-250°C. Cuando se alcanza temperaturas entre 250-550°C ocurre una destrucción térmica de la estructura de compuestos orgánicos como anillos aromáticos y compuestos nitrogenados (liberación de óxidos de nitrógeno)⁴⁴.

Al realizar el análisis detallado de cada uno de los ligandos se estudia el comportamiento térmico según el tipo de sustituyentes:

- Para el ligando (R,R')-3-bromo-5-nitro(salcn) (Figura 13a) se obtiene una pérdida parcial del ion bromo como HBr acompañado del proceso de destrucción de los anillos aromáticos, que si se compara con el porcentaje teórico de anillos bencénicos bromados (55,07%) corresponde aproximadamente a un valor cercano a 34,63 %. La diferencia de lo anterior se ve reflejada finalmente con un residuo total del 26,21 % atribuido principalmente a la existencia de compuestos bromados que también es consistente con los valores teóricos del porcentaje de bromo total en el compuesto inicial (28,03%).
- Para el (R,R')-5-bromo-3-metoxi(salcn) (Figura 9b) al terminar el análisis se presentó una descomposición del 94,43% de la masa de la muestra. Se observan dos procesos, en el primero como se mencionó anteriormente (40-250°C) se da la pérdida de carbono proveniente del grupo metóxido que se encuentra como sustituyente en el anillo bencénico. En segundo lugar se da la pérdida de un 12,72% de masa proveniente de la desintegración de

compuestos orgánicos y parte de bromuro, finalmente se genera una cantidad pequeña de bromo difícil de descomponer con un porcentaje del 5,57%.



a) H₂Bronitro(salcn); b) H₂Brometoxi(salcn); c) H₂Nitro(salcn); d) H₂Cloro(salcn)

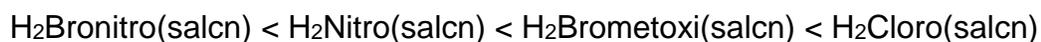
Figura 9. Comportamiento térmico de los ligandos tipo Salcn

- Para el compuesto (R,R')-5-nitro(salcn) (Figura 9c) se generó una descomposición en 3 pasos. En primer lugar se dan dos procesos consecutivos iniciando con la deshidratación de la muestra a partir de los 43,39°C, seguido a esto se produce la descomposición de material carbonado con bajo peso molecular alrededor de los 137,74°C. Posterior a ello se produce una descomposición lenta con producción de pequeñas cantidades de metano, óxidos de carbono y óxidos de nitrógeno. Esto es consecuencia de la ruptura

de enlaces debido a altas temperaturas a las que se lleva el proceso y consecuencia también de la liberación de gases retenidos en la muestra, proceso que genera una pérdida de masa del 52,40%; es de resaltar, la existencia final de un residuo con un 26,51% del peso inicial de muestra, fracción que es atribuida a la existencia de N_4O_6 material no descompuesto durante el proceso. Si se compara con el porcentaje elemental de oxígeno y nitrógeno en la molécula inicial (36,87%) se logran relacionar los valores obtenidos experimentalmente.

- En el termograma para el compuesto (R,R')-5-cloro(salcn) (Figura 9d) se observa la descomposición parcial de la muestra en un solo paso. El proceso inicia alrededor de los 147,57 hasta los 548,60°C con un pico máximo de pérdida de peso del 50,20% alrededor de los 302,07°C consecuencia de la descomposición térmica de estructuras carbonadas complejas como el caso de anillos aromáticos eliminando casi por completo el contenido orgánico, de igual forma se genera una pérdida parcial de cloro en forma de HCl, generando un residuo total del 49,80% atribuido principalmente a la existencia de pequeñas cantidades de compuestos clorados y compuestos orgánicos difíciles de degradar.

Gracias al análisis por TGA de las muestras analizadas se puede establecer un orden de estabilidad térmica según las temperaturas a las cuales se inicia la descomposición, siendo los compuestos nitrosustituídos los menos estables¹⁰.



5.2.5. Espectroscopia UV-Vis. Como se ha venido resaltando, en todos los espectros de las formas R,R' y S,S' de los ligandos se observan dos bandas características que hacen referencia a las siguientes transiciones electrónicas en el ultravioleta (Tabla 7).

Tabla 7. Análisis por UV/Vis de ligandos tipo Salcn

Ligando	Transición	Enlace	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ (nm)
H ₂ Bronitro(salcn)	n→ π^*	C=N	1560	269
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C;NO ₂	2400	379
	n→ π^*	NO ₂	2752	420
H ₂ Brometoxi(salcn)	n→ π^*	C=N	3157	276
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	2899	350
H ₂ Nitro(salcn)	n→ π^*	C=N	2880	280
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	3334	328
	n→ π^*	NO ₂	3443	354
	$\pi \rightarrow \pi^*$	NO ₂	3458	413
H ₂ Cloro(salcn)	n→ π^*	C=N	2351	268
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C	2831	329

- Transición n→ π^* del enlace C=N alrededor de los 267-280nm⁴⁵ (Figura 10) que presenta un valor de ϵ superior a los 1000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ indicando una alta probabilidad de transiciones desde el orbital n a orbitales π^* (antienlazantes) e influenciado por la conjugación de los dobles enlaces aromáticos.
- Transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del doble enlace C=C de los anillos aromáticos, transición que presenta valores de absortividad acordes con lo reportado como menores o iguales a 10000 L.mol⁻¹.cm⁻¹⁴⁶.

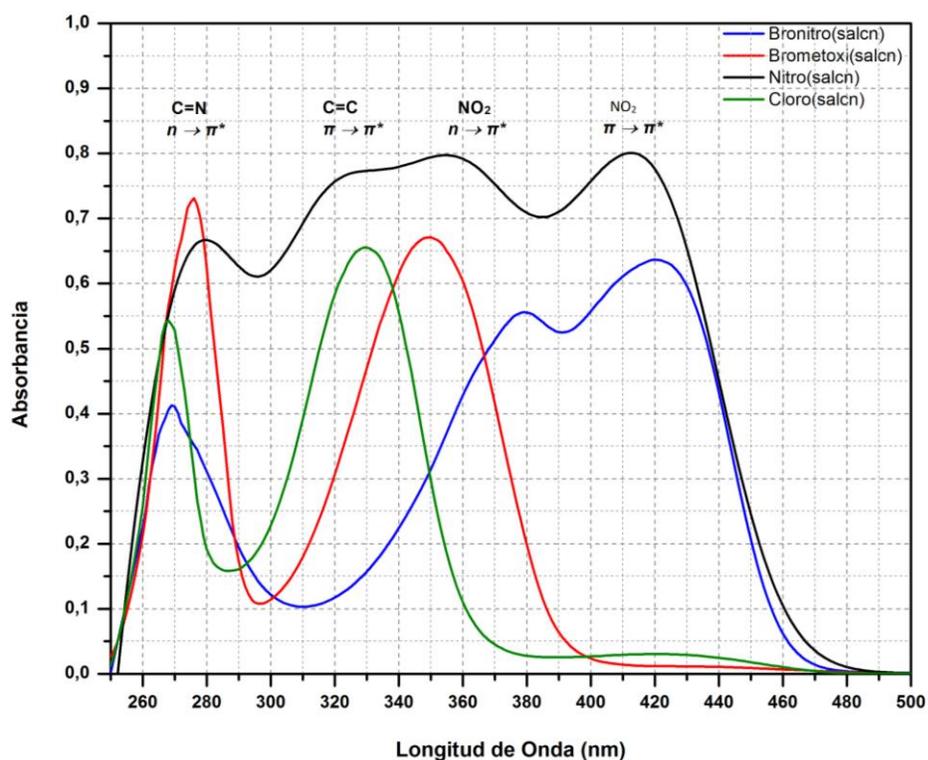


Figura 10. Espectros UV-Vis (DMSO) de ligandos Salcn

Los ligandos nitrosustituidos presentan a su vez dos bandas de gran importancia, haciendo referencia a las transiciones desde los orbitales n y π hasta los orbitales de antienlace (π^*). La transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ se ubica alrededor de los 360 nm y se localiza cerca a la del anillo aromático, por lo cual en el ligando H_2 Bronitro(salcn) se observa un solapamiento entre las dos transiciones ocasionado por los efectos desactivantes cercanos al anillo y el efecto del átomo de bromo en la posición 3,3'¹⁰

Finalmente, en el espectro visible, se observa la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ que se ubica por encima de los 400nm y presentan un alto valor de absorptividad en relación a todas las bandas del espectro UV de los ligandos analizados y es la banda asociada a la intensidad del color de los compuestos obtenidos.

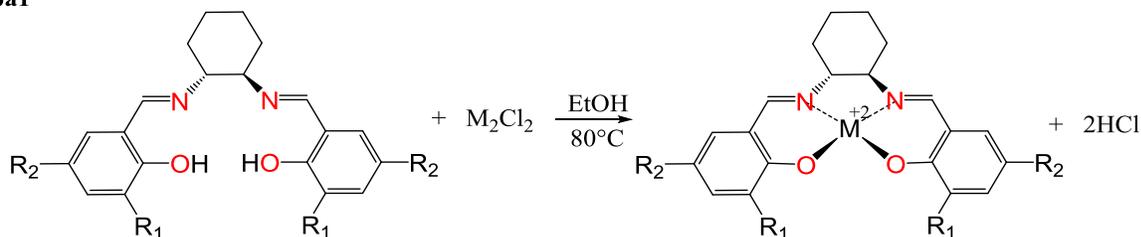
5.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS M-SALCN

La viabilidad del proceso de coordinación o quelatación para la síntesis química y electroquímica, se debe primordialmente a la presencia del par electrónico libre de los átomos de nitrógeno del L, de igual forma la presencia y cercanía del doble enlace que tiene un papel de donador electrónico, provocando con ello la formación de enlaces de coordinación entre el M y los nitrógenos de los grupos imino y oxígenos de los hidroxilos que previamente se desprotonan.

La síntesis química (clásica) de complejos M-Salcn se desarrolla tradicionalmente mediante la acción de solventes polares próticos (metanol o etanol), los cuales no pueden ser utilizados en el proceso de síntesis electroquímica, debido a que, pueden sufrir una posible desprotonación por acción de la corriente eléctrica, alterando así la obtención de los productos finales, de ahí que para el proceso electroquímico se utiliza un solvente polar aprótico, como el ACN.

Para la síntesis clásica el proceso se lleva a cabo en dos etapas³⁷, en la primera se da la reacción de la sal metálica (CoCl_2 (II), FeCl_2 (II), MnCl_2 (II)) que se disocia, para que el metal (M) reaccione con el ligando desprotonado L^{-2} formando la especie $[\text{M(II)-L}]$ (Reacción 5).

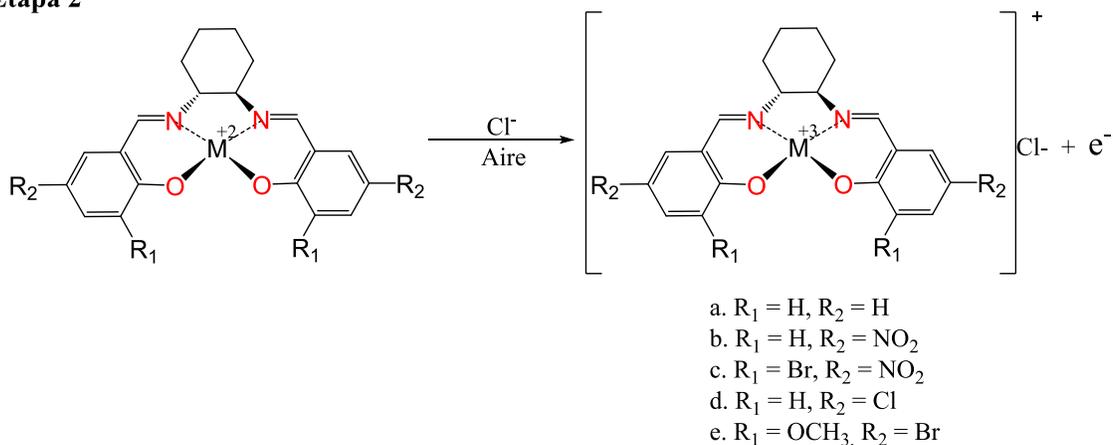
Etapal



Reacción 5. Reacción de síntesis clásica de los compuestos de coordinación $[\text{M(II)-L}]$

Como segundo paso se da la oxidación del ión metálico del complejo (de +2 a +3) por acción del aire burbujead durante el proceso, formando un catión complejo $[M(III)-L]^+$ (Reacción 6) con un cloruro como contraión.

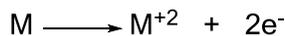
Etapa 2



Reacción 6. Oxidación $[M(II)-L]$ a $[M(III)-L] Cl$

A diferencia del proceso clásico, en el desarrollo de la electrosíntesis se involucran 4 semirreacciones como se describe a continuación; en primer lugar se da la oxidación del metal (ánodo) hasta M^{+2} , proceso que implica la transferencia de 2 electrones hacia el cátodo (Reacción 7), observando así el desgaste y “sacrificio” del electrodo de Co, Fe y Mn, evidenciado en una pequeña pérdida de peso del mismo.

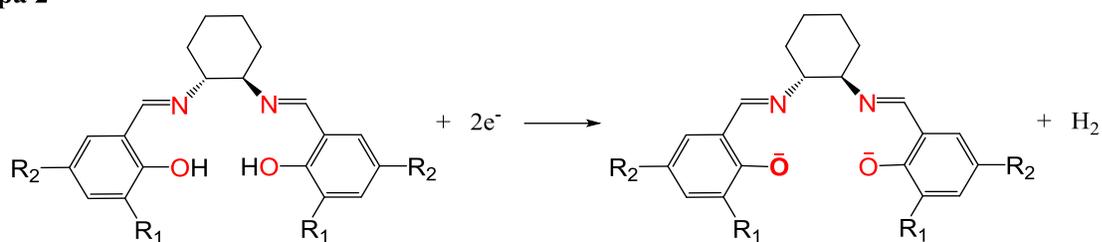
Etapa 1



Reacción 7. Oxidación anódica del metal

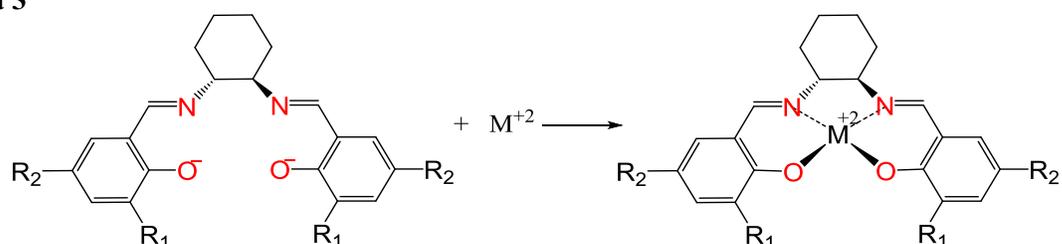
En segundo lugar ocurre la reducción del ligando sobre la superficie del cátodo, generando una especie aniónica L^{-2} que posteriormente reacciona con el metal produciéndose la coordinación entre ambas especies $[M(II)-L]$ (Reacción 8 y Reacción 9).

Etapa 2



Reacción 8. Reducción electroquímica de L a L²⁻

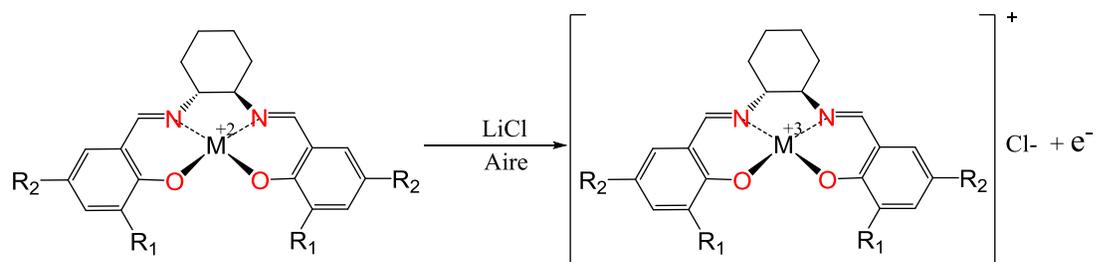
Etapa 3



Reacción 9. Coordinación del M²⁺ al L²⁻ para formar el complejo [M(II)-L]

Finalmente se da la oxidación del compuesto [M(II)-L] mediante la acción del burbujeo de aire como agente oxidante, generando un compuesto catiónico [M(III)-L]⁺ que se neutraliza por efecto del LiCl adicionado inicialmente a la celda de síntesis, obteniendo así el complejo [M(III)-L]Cl (Reacción 10).

Etapa 4



- a. R₁ = H, R₂ = H₂
- b. R₁ = H, R₂ = NO₂
- c. R₁ = Br, R₂ = NO₂
- d. R₁ = H, R₂ = Cl
- e. R₁ = OCH₃, R₂ = Br

Reacción 10. Oxidación de [M(II)-L] a [M(III)-L] Cl

Tabla 8. Comparación de los rendimientos de complejos tipo H2salcn obtenidos por síntesis clásica y electrosíntesis

Compuesto	Formula Molecular	Masa Molar (g/mol)	% R	
			Síntesis Clásica	Síntesis Electroquímica
Co[(R,R')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClCoN ₄ O ₆	659,84	81,21	68,46
Co[(S,S')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClCoN ₄ O ₆	659,84	69,32	61,23
Fe[(R,R')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClFeN ₄ O ₆	656,84	76,64	60,51
Fe[(S,S')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClFeN ₄ O ₆	656,84	75,04	59,34
Mn[(R,R')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClMnN ₄ O ₆	655,85	72,26	61,98
Mn[(S,S')-L ₁]Cl	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ ClMnN ₄ O ₆	655,85	28,66	59,78
Co[(R,R')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClCoN ₂ O ₄	629,89	79,76	73,36
Co[(S,S')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClCoN ₂ O ₄	629,89	76,35	69,31
Fe[(R,R')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClFeN ₂ O ₄	626,89	70,97	75,87
Fe[(S,S')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClFeN ₂ O ₄	626,89	70,33	79,89
Mn[(R,R')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClMnN ₂ O ₄	625,90	-	54,78
Mn[(S,S')-L ₂]Cl	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ ClMnN ₂ O ₄	625,90	-	47,12
Co[(R,R')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClCoN ₄ O ₆	504,02	78,47	88,65
Co[(S,S')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClCoN ₄ O ₆	504,02	66,17	86,72
Fe[(R,R')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClFeN ₄ O ₆	501,02	76,95	89,21
Fe[(S,S')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClFeN ₄ O ₆	501,02	72,65	82,32
Mn[(R,R')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClMnN ₄ O ₆	500,03	74,60	90,24
Mn[(S,S')-L ₃]Cl	C ₂₀ H ₁₈ ClMnN ₄ O ₆	500,03	75,40	91,31
Co[(R,R')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ CoN ₂ O ₂	481,98	82,57	90,32
Co[(S,S')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ CoN ₂ O ₂	481,98	72,20	84,57
Fe[(R,R')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ FeN ₂ O ₂	478,98	74,43	79,20
Fe[(S,S')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ FeN ₂ O ₂	478,98	75,26	74,21
Mn[(R,R')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ MnN ₂ O ₂	477,98	69,35	71,38
Mn[(S,S')-L ₄]Cl	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ MnN ₂ O ₂	477,98	77,72	73,13

* L₁: 3-Bromo-5-nitro(salcn); L₂: 5-Bromo-3-metoxi(salcn); L₃: 5-Nitro(salcn); L₄: 5-Cloro(salcn)

Como se observa en la Tabla 8, los porcentajes de rendimientos de los compuestos sintetizados electroquímicamente, arrojaron valores similares y en algunos casos

superiores a los obtenidos por síntesis clásica, lo cual demuestra que este procedimiento es una alternativa viable, eficiente y acorde con los principios de química verde. Dentro de las ventajas del proceso electroquímico se resalta la no utilización de altas temperaturas, gracias a que es un procedimiento que se realiza a temperatura ambiente, reduce el tiempo de reacción en relación a porcentajes de rendimiento aceptables y reduce a la vez el consumo de solventes o sustancias consideradas altamente oxidantes.

Para los compuestos del $Mn[N,N']\text{-5-Bromo-3-Metoxi(salcn)]Cl$ y $Mn[(S,S')\text{-3-Bromo-5-Nitro(salcn)]Cl$ se observa un problema en la síntesis clásica, donde se generan complicaciones en la precipitación del complejo a causa de su solubilidad en el medio de reacción. El bromo al ser un átomo de gran tamaño posee una nube electrónica que el solvente puede deformar generando una alta solubilidad, por lo tanto, se evita la fácil precipitación y con ello la obtención del producto.

5.4. CARACTERIZACION DE COMPLEJOS M-SALCN

Para facilitar el estudio de los compuestos se clasificaron en relación a los diferentes ligandos utilizados. La gran gama de colores que presentan los compuestos sintetizados se debe a diversos factores, dentro de los que se resaltan las diferentes transiciones que se observan al producirse desdoblamientos electrónicos, generando con ello una diferencia de energía (Δ_0) entre los conjuntos de orbitales e_g y t_{2g} en sus iones complejos. Cuando el ion absorbe luz en el intervalo visible (400-700nm), los electrones d son excitados del nivel de energía más bajo al más alto⁴⁷.

Como se observa en las Tablas 9, 12, 15 y 18 los complejos sintetizados presentan punto de descomposición a altos valores de temperatura, esto se ve evidenciado en el oscurecimiento progresivo de las muestras o en un desprendimiento de gas sin presentar un cambio de estado.

Las medidas de conductividad de los compuestos están acordes con lo descrito por Tarafder y compañía⁴⁸, quienes sugieren que para electrolitos del tipo 1:1 en solución de DMSO, el rango de conductividad se encuentra entre 50–70cm² mol⁻¹ohm⁻¹, todo esto indica que la relación catión [M-L]⁺ - anión [Cl⁻] es 1-1. Los valores de rotación específica son consistentes con las formas R,R' y S,S' de los ligandos utilizados para las síntesis (Tablas10, 13, 16 ,19).

Las pruebas de solubilidad para los complejos sintetizados indican que son insolubles en hexano, éter etílico y ACN, parcialmente solubles en agua y etanol, y solubles en DMF, cloroformo, diclorometano y DMSO, lo que está de acuerdo con pruebas realizadas por EMARA y compañía⁴⁹.

El estudio estructural de los complejos se realizó por medio de espectroscopía IR, Uv-Vis y espectrometría de masas. Se tomaron espectros para 48 complejos que corresponden a los enantiómeros (R,R') y (S,S') derivados de cada ligando con los metales Co, Fe y Mn, tanto por síntesis química como electroquímica. Los complejos enantioméricos van a tener un comportamiento similar en el infrarrojo, se observa que sus espectros son idénticos con muy poca diferencia por lo que se reportan únicamente los isómeros ópticos (R,R'). Por último se analizan las ventajas de la síntesis electroquímica frente a la metodología química.

5.4.1. Complejos [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el complejo [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl citados en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. Puntos de descomposición de los complejos Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl

Compuesto	Color ^a	PD (°C)	
		Síntesis Química	Síntesis Electroquímica
Co[(R,R')-L ₁]Cl	Amarillo narciso	275,3 - 280,1	275,5 - 279,4
Co[(S,S')-L ₁]Cl	Amarillo retama	273,4 - 278,7	271,4 - 276,8
Fe[(R,R')-L ₁]Cl	Rojo tomate	276,3 - 280,5	275,3 - 279,8
Fe[(S,S')-L ₁]Cl	Naranja señales	275,0 - 280,6	270,2 - 276,5
Mn[(R,R')-L ₁]Cl	Amarillo brillante	270,2 - 274,8	270,1 - 275,5
Mn[(S,S')-L ₁]Cl	Amarillo brillante	272,5 - 276,3	269,6 - 273,3

^a Basado en la tabla Munsell

Tabla 10. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Bronitro(salcn))]Cl

Compuesto	Síntesis Química		Síntesis Electroquímica	
	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}
Co[(R,R')-L ₁]Cl	49,21 ± 0,11	-472,43	51,20 ± 0,09	-432,36
Co[(S,S')-L ₁]Cl	53,28 ± 0,14	+384,84	51,83 ± 0,21	+294,65
Fe[(R,R')-L ₁]Cl	68,32 ± 0,06	-362,04	68,32 ± 0,24	-382,92
Fe[(S,S')-L ₁]Cl	66,91 ± 0,32	+193,59	66,91 ± 0,19	+401,62
Mn[(R,R')-L ₁]Cl	64,94 ± 0,30	-129,64	67,72 ± 0,25	-294,29
Mn[(S,S')-L ₁]Cl	63,58 ± 0,16	+252,75	68,82 ± 0,28	+263,74

Espectroscopia FT-IR. En la Figura 11 se resalta la desaparición de la banda correspondiente al estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo de los fenoles

presentes en los ligandos, esto se atribuye a la desprotonación del ligando y a la formación del complejo M-Salcn a través de este sitio de coordinación (Reacción 5).

Tabla 11. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H₂Bronitro(salcn) obtenidos vía electroquímica

Vibración (cm ⁻¹)	H ₂ Bronitro (salcn)	[Co(R,R'-L ₁)]Cl	[Fe(R,R'-L ₁)]Cl	Mn(R,R'-L ₁)]Cl
$\nu(\text{-OH})$	3448,80 _(a)	-	-	-
$\nu(\text{C-H})$	2938,34 _(d)	2935,25 _(d)	2929,95 _(d)	2929,47 _(d)
$\nu(\text{C-H})$	2865,03 _(d)	2861,49 _(d)	2861,00 _(d)	2863,41 _(d)
$\nu(\text{C=N})$	1637,36 _(f)	1641,20 _(m)	1635,41 _(m)	1640,23 _(m)
$\nu(\text{C=C})$	1617,45 _(f)	1589,12 _(f)	1586,23 _(f)	1587,20 _(f)
$\nu(\text{C-N})$	1384,25 _(m)	1465,22 _(m)	1448,34 _(m)	1466,66 _(m)
$\nu(\text{C-O-H})$	1220,86 _(m)	1215,47 _(m)	1222,22 _(m)	1215,47 _(m)
$\nu(\text{C-O})$	829,30 _(d)	827,35 _(d)	833,13 _(m)	829,76 _(d)
$\nu_{\text{Nit}}(\text{N-O})$	1287,50 _(m)	1307,07 _(f)	1314,31 _(f)	1307,56 _(f)
$\nu(\text{C-Br})$	695,90 _(d)	715,97 _(f)	714,53 _(f)	715,49 _(f)

*Donde, Nit= Nitro; a=ancha; d=débil; m=media; f=fuerte.

Los espectros de los complejos no difieren significativamente del espectro del ligando debido a que su estructura no presenta un cambio organizacional. Pero si se observa un aumento en la frecuencia de la banda correspondiente al estiramiento del enlace C-N hacia números de onda mayores en los complejos. De la misma manera, la banda observada a 1637,36 cm⁻¹, que se debe al enlace azometino (C=N) en el espectro del ligando, se desplazó alrededor de 1640 cm⁻¹ cuando se lleva a cabo la coordinación M-Salcn en los complejos, debido a un aumento en la fortaleza del enlace, fenómeno que se ve ligado a un aumento en la intensidad de las bandas. Del mismo modo se evidencia un desplazamiento en las absorciones de los enlaces correspondientes a los sustituyentes sobre los anillos aromáticos (N-O, C-Br); las altas frecuencias observadas en los complejos fueron una

consecuencia de la coordinación de los iones metálicos con el ligando Salcn a través del enlace C=N y C-O.

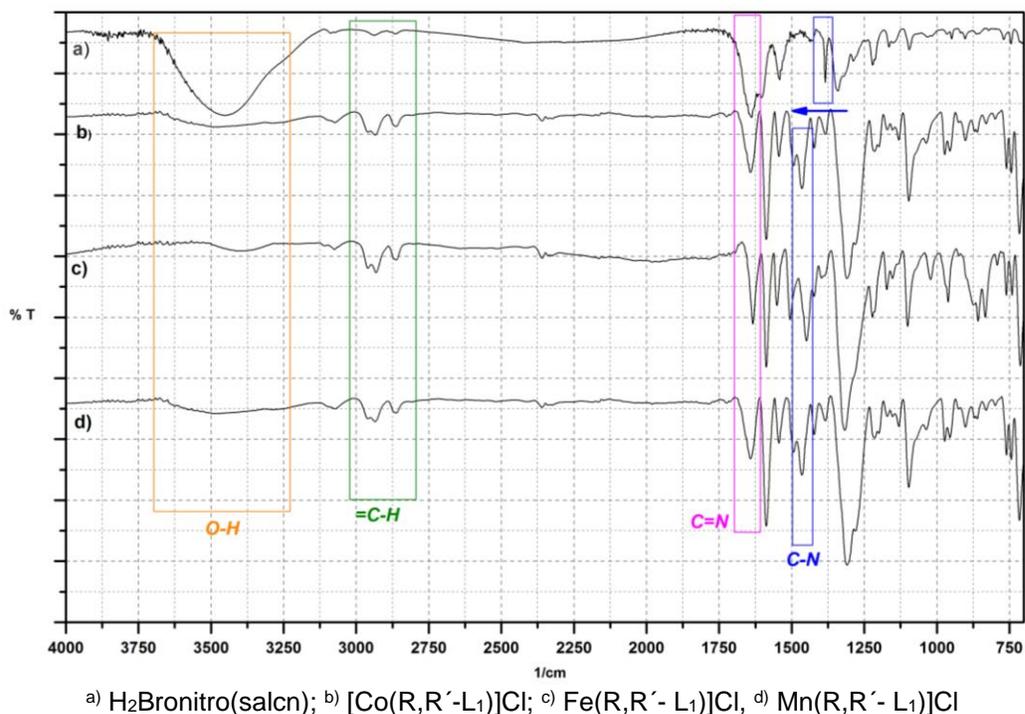
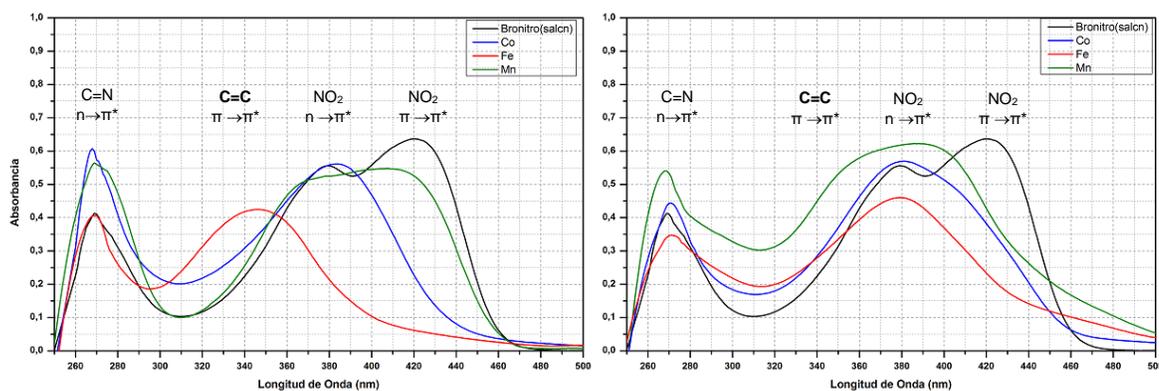


Figura 11. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H₂Bronitro(salcn) por vía electroquímica

Espectroscopia UV-Vis: Los espectros UV-Vis de los complejos metálicos de Co(III), Fe(III) y Mn(III) se registraron en solución de DMSO. Los espectros representativos para los tres complejos con el ligando H₂Bronitro(salcn) por vía electroquímica y química se presentan en la Figura 12. En todos los casos, las absorciones intensas se observan por debajo de 500 nm y son debidas a las transiciones de transferencia de carga del ligando al metal. Como en los ligandos, se observa la banda característica de las transiciones electrónicas entre los orbitales $n \rightarrow \pi^*$ en el grupo imino, $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos y $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en los grupos nitro.



Izquierda: Síntesis Clásica; Derecha: Síntesis electroquímica

Figura 12. Espectros Uv-Vis complejos derivados del H₂Bronitro(salcn) en DMSO

En relación al objetivo planteado para este trabajo solo se discute la caracterización de los compuestos sintetizados por vía electroquímica, los obtenidos por síntesis clásica presentaron un patrón espectral idéntico, confirmando la formación de compuestos iguales.

Para los complejos derivados del ligando H₂Bronitrosalcn se observan dos absorciones, una alrededor de 270 nm asignada a la transición electrónica del grupo imino(C=N) entre los pares no enlazantes y los orbitales de antienlace $n \rightarrow \pi^*$. La otra aproximadamente a 380 nm correspondiente a la transición entre orbitales de enlace y antienlace $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos que se solapa con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ para el grupo nitro, para este caso se da desplazamiento hipsocrómico común para este salto electrónico cuando existen efectos inductivos¹⁰.

5.4.2. Complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl

Ahora se presentan los resultados obtenidos para el complejo [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl citados en las tablas 12 y 13.

Tabla 12. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl

Compuesto	Color ^a	PD (°C)	
		Síntesis Química	Síntesis Electroquímica
Co[(R,R')-L ₂]Cl	Amarillo Retama	280,1-285,9	281,2 – 282,5
Co[(S,S')-L ₂]Cl	Amarillo Narciso	279,2-283,4	276,7 – 279,3
Fe[(R,R')-L ₂]Cl	Pardo Corzo	282,2-286,3	280,3 – 282,1
Fe[(S,S')-L ₂]Cl	Pardo Corzo	280,4-286,3	279,8 – 284,6
Mn[(R,R')-L ₂]Cl	-	-	282,1 – 285,3
Mn[(S,S')-L ₂]Cl	-	-	278,2 – 280,2

^a Basado en la tabla Munsell

Tabla 13. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Brometoxi(salcn))]Cl

Compuesto	Síntesis Química		Síntesis Electroquímica	
	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}
Co[(R,R')-L ₂]Cl	58,66 ± 0,22	-326,81	57,13 ± 0,10	-372,21
Co[(S,S')-L ₂]Cl	59,71 ± 0,27	+124,67	55,72 ± 0,26	+261,02
Fe[(R,R')-L ₂]Cl	61,32 ± 0,19	-410,15	68,31 ± 0,21	-281,32
Fe[(S,S')-L ₂]Cl	70,04 ± 0,21	+331,21	67,76 ± 0,17	+312,51
Mn[(R,R')-L ₂]Cl	68,02 ± 0,24	-196,23	67,54 ± 0,16	-273,45
Mn[(S,S')-L ₂]Cl	65,85 ± 0,18	+513,41	64,28 ± 0,24	+415,71

Espectroscopia FT-IR. Los complejos derivados del ligando N,N'-Brometoxi(salcn) al igual que los derivados del ligando N,N'-Bronitro(salcn) muestran una

desaparición de la banda correspondiente a la vibración del enlace O-H de los hidroxilos, que al desprotonarse en el ligando se coordinan con el metal como se observa en la Figura 13.

En lo referente a la variación en las frecuencias e intensidad de las bandas, para estos complejos se observa una disminución en el número de onda tanto del estiramiento de los enlaces C=N (1664 a ~1620 cm^{-1}) y C-O (844 a ~840 cm^{-1}) que muestra una disminución en el orden de enlace C=N como consecuencia de la coordinación formada entre el metal con el par solitario de nitrógeno de azometino. En caso contrario, para el estiramiento C-N se presenta un aumento en la frecuencia e intensidad del enlace ocasionado por un fortalecimiento del mismo. Además, en la tabla 14, se observa también la variación en los valores de las vibraciones causadas por enlaces formados con los sustituyentes (Br, OCH_3).

Tabla 14. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo $\text{H}_2\text{BrometoxisalcN}$ obtenidos vía electroquímica

Vibración (cm^{-1})	$\text{H}_2\text{Brometoxi (SalcN)}$	$[\text{Co}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_2)]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_2)]\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{R},\text{R}'\text{L}_2)]\text{Cl}$
$\nu(\text{-OH})$	3422,93 (a)	-	-	-
$\nu(\text{=C-H})$	2979,52(m)	2979,61(m)	2977,68(m)	2981,06(m)
$\nu(\text{C-H})$	2889,12(d)	2886,56(d)	2876,91(d)	2881,25(d)
$\nu(\text{C=N})$	1664,81(f)	1628,66(f)	1607,45(f)	1622,39(f)
$\nu(\text{C=C})$	1587,05(m)	1535,61(m)	1531,27(m)	1537,05(m)
$\nu(\text{C-N})$	1383,92(m)	1452,68(f)	1437,25(f)	1451,23(f)
$\nu(\text{C-O-H})$	1247,54(m)	1235,24(f)	1234,27(f)	1229,23(f)
$\nu(\text{C-O})$	844,64(m)	840,85(m)	857,72(m)	831,68(m)
$\nu(\text{C-Br})$	688,23(d)	681,74(d)	708,74(d)	710,67(d)
$\nu_{\text{Met}}(\text{C-O})$	1183,93(m)	1230,90(f)	1202,93(f)	1205,34(f)

*Donde, Met=Metoxido; a=ancha; d=débil; m=media; f=fuerte.

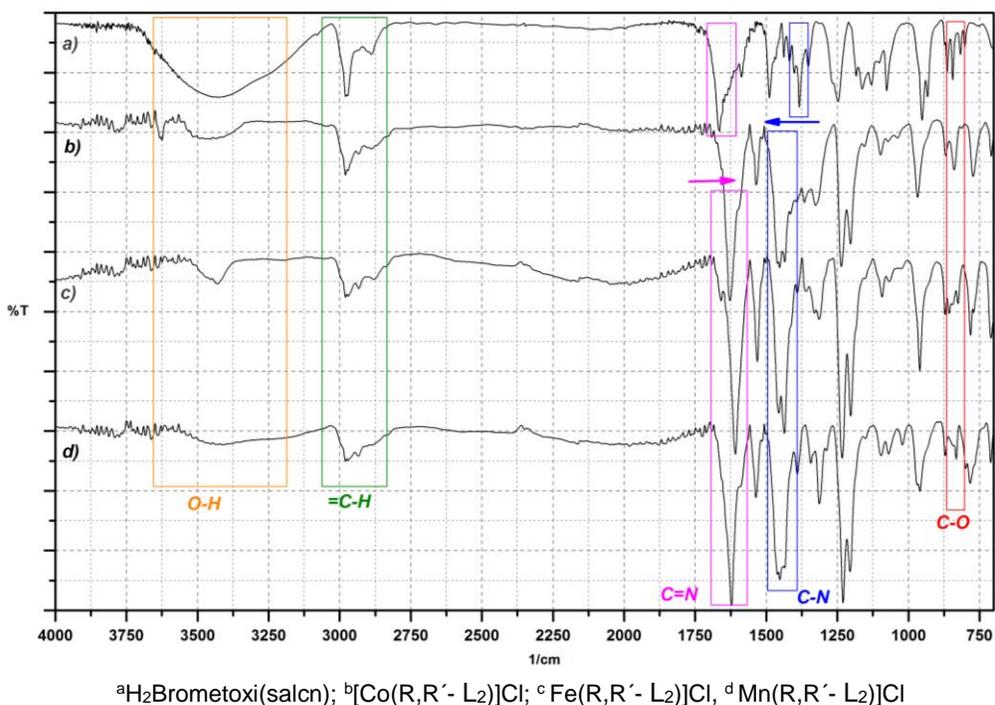
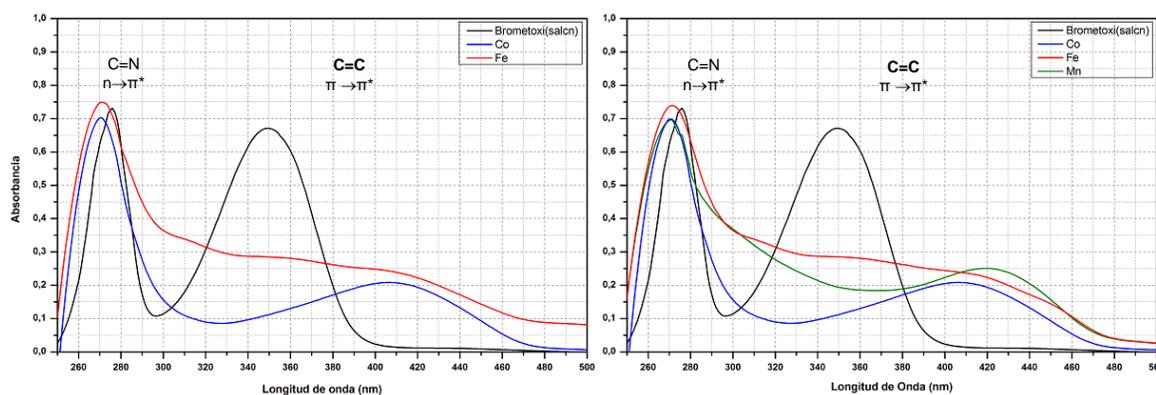


Figura 13. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H₂Brometoxi(salcn) por vía electroquímica

Espectroscopia UV-Vis: Para los complejos derivados del ligando H₂Brometoxi(salcn) se observan dos absorciones (Figura 14), una alrededor de 270-280 nm asignada a la transición electrónica del grupo imino (C=N) entre los pares no enlazantes y los orbitales de antienlace $n \rightarrow \pi^*$, esta banda para los 3 complejos no sufre variación con respecto al ligando. La segunda banda de gran importancia correspondiente a la transición ($\pi \rightarrow \pi^*$) del anillo aromático alrededor de 415-420 nm la cual sufre un desplazamiento batocrómico con respecto al ligando libre debido a la expansión de nube causada por la coordinación del metal que provoca perturbaciones en los orbitales π de la estructura orgánica¹⁰.



Izquierda: Síntesis Clásica; Derecha: Síntesis electroquímica

Figura 14. Espectros UV-Vis de complejos derivados del H₂Brometoxi(salcn) en DMSO

5.4.3. Complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl

Para el complejo [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl se presentan los resultados obtenidos en las tablas 15 y 16.

Tabla 15. Puntos de descomposición de los complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl

Compuesto	Color ^a	PD (°C)	
		Síntesis Química	Síntesis Electroquímica
Co[(R,R')-L ₃]Cl	Pardo Ocre	326,4-331,7	319,5 – 324,7
Co[(S,S')-L ₃]Cl	Amarillo Retama	328,5-332,6	328,3 – 330,7
Fe[(R,R')-L ₃]Cl	Cobre Perlado	325,5-328,3	323,3 – 327,9
Fe[(S,S')-L ₃]Cl	Amarillo Naranja	322,3-325,2	319,4 – 322,3
Mn[(R,R')-L ₃]Cl	Pardo Corzo	327,3-330,4	323,6 – 325,8
Mn[(S,S')-L ₃]Cl	Pardo Arcilla	324,7-329,5	325,8 – 328,2

^a Basado en la tabla Munsell

Tabla 16. Valores de conductividad y rotación específica de los complejos [Metal(N,N'-Nitro(salcn))]Cl

Compuesto	Síntesis Química		Síntesis Electroquímica	
	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] _{589nm} ^{20°C}
Co[(R,R')-L ₃]Cl	61,71 ± 0,07	-227,18	64,17 ± 0,22	-291,54
Co[(S,S')-L ₃]Cl	63,18 ± 0,13	+352,62	66,82 ± 0,21	+329,31
Fe[(R,R')-L ₃]Cl	73,63 ± 0,24	-192,42	68,21 ± 0,08	-250,26
Fe[(S,S')-L ₃]Cl	70,31 ± 0,19	+461,71	69,61 ± 0,15	+374,12
Mn[(R,R')-L ₃]Cl	62,31 ± 0,11	-310,58	58,31 ± 0,35	-314,34
Mn[(S,S')-L ₃]Cl	60,12 ± 0,24	+351,82	58,27 ± 0,29	+401,72

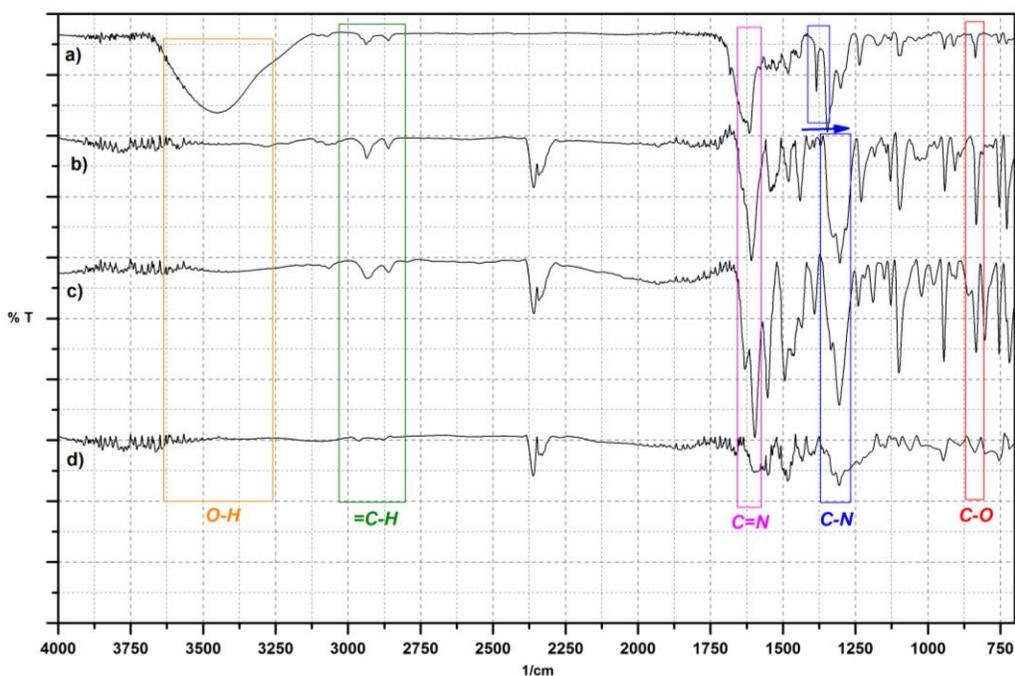
Espectroscopia FT-IR. En la Figura 15 se destaca al igual que en los casos anteriores el desvanecimiento de la absorción del estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo presentes en los ligandos, atribuido a la desprotonación del ligando para la coordinación del compuesto.

Para el enlace C=N se observó un aumento en el número de onda de 1636 cm⁻¹ de los ligandos a 1640 cm⁻¹ aproximadamente en los complejos, ocasionado por un aumento en la fortaleza del enlace generado por la coordinación del metal con los átomos de nitrógeno del grupo imino. Un fenómeno contrario se apreció para el enlace C-N y C-O, donde disminuyó la banda de absorción del enlace a la vez que aumento la intensidad del mismo. No obstante, se evidencio un desplazamiento en las absorciones de los enlaces correspondientes a los sustituyentes Nitro (N-O) como se ve en la Tabla 17.

Tabla 17. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H₂Nitro(salcn) vía electroquímica

Vibración (cm ⁻¹)	H ₂ Nitro (salcn)	[Co(R,R'-L ₃)]Cl	[Fe(R,R'-L ₃)]Cl	Mn(R,R'-L ₃)]Cl
ν(OH)	3448,82 (a)	-	-	-
ν(=C-H)	2937,76(d)	2937,18(d)	2933,81(d)	2955,50(d)
ν(C-H)	2860,55(d)	2859,56(d)	2860,04(d)	2870,09(d)
ν(C=N)	1636,86(f)	1640,71(f)	1631,55(f)	1641,19(f)
ν(C=C)	1615,79(f)	1609,37(f)	1598,29(f)	1598,77(m)
ν(C-N)	1384,26(m)	1326,36(f)	1335,04(f)	1326,84(m)
ν(C-O-H)	1235,86(m)	1228,97(m)	1240,06(m)	1237,65(d)
ν(C-O)	836,48(m)	833,62(m)	833,61(m)	838,92(d)
νNit(N-O)	1300,88(m)	1303,70(f)	1306,60(f)	1305,63(m)

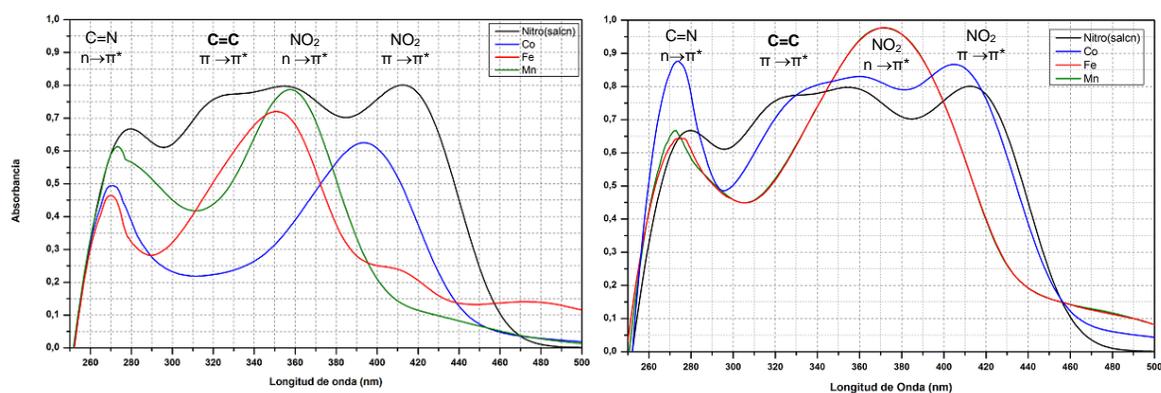
*Donde, Nit= Nitro; a=ancha; d=débil; m=media; f=fuerte.



a H₂Nitro(salcn); b [Co(R,R'-L₃)]Cl; c [Fe(R,R'-L₃)]Cl, d [Mn(R,R'-L₃)]Cl

Figura 15. Espectros IR (KBr) complejos derivados del H₂Nitro(salcn) por vía electroquímica

Espectroscopia UV-Vis: Para los complejos derivados del ligando H₂Nitro(salcn) se observa (Figura 16) un comportamiento similar entre el complejo de cobalto y el ligando libre, presentándose un efecto hipsocrómico para ambas de adsorción. En el caso de los complejos de hierro y manganeso se observa un solapamiento entre las bandas correspondientes a las transiciones del grupo nitro y el anillo aromático, este solapamiento puede ser ocasionado por efecto hipsocrómico generado por los efectos desactivantes cercanos al anillo.



Izquierda: Síntesis Clásica; Derecha: Síntesis electroquímica

Figura 16. Espectros UV-Vis de complejos derivados del H₂Nitro(salcn) en DMSO

5.4.4. Complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl

Se presentan los resultados obtenidos para el complejo [[Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl citados en las tablas 18 y 19.

Tabla 18. Puntos de descomposición de complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl

Compuesto	Color ^a	PD (°C)	
		Síntesis Química	Síntesis Electroquímica
Co[(R,R')-L ₄]Cl	Pardo Arcilla	276,3-279,2	276,6 – 279,7
Co[(S,S')-L ₄]Cl	Pardo Arcilla	276,4-278,3	276,1 – 278,2
Fe[(R,R')-L ₄]Cl	Sepia	287,4-290,7	287,2 – 290,8
Fe[(S,S')-L ₄]Cl	Pardo Corzo	278,6-283,9	278,9 – 282,7
Mn[(R,R')-L ₄]Cl	Pardo Arcilla	277,4-284,8	277,3 – 281,3
Mn[(S,S')-L ₄]Cl	Pardo Arcilla	280,2-283,1	279,9 – 283,2

^a Basado en la tabla Munsell

Tabla 19. Valores de conductividad y rotación específica de complejos [Metal(N,N'-Cloro(salcn))]Cl

Compuesto	Síntesis Química		Síntesis Electroquímica	
	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] ^{20°C} _{589nm}	Cond. (cm ² mol ⁻¹ ohm ⁻¹)	[α] ^{20°C} _{589nm}
Co[(R,R')-L ₄]Cl	54,53 ± 0,16	-591,21	51,41 ± 0,17	-417,13
Co[(S,S')-L ₄]Cl	55,67 ± 0,19	+538,52	49,51 ± 0,24	+343,32
Fe[(R,R')-L ₄]Cl	53,16 ± 0,24	-366,67	59,12 ± 0,14	-304,89
Fe[(S,S')-L ₄]Cl	50,18 ± 0,13	+745,53	48,62 ± 0,19	+616,71
Mn[(R,R')-L ₄]Cl	59,41 ± 0,18	-852,03	60,17 ± 0,28	-531,62
Mn[(S,S')-L ₄]Cl	58,73 ± 0,20	+452,95	62,91 ± 0,21	+263,07

Espectroscopia FT-IR. Los complejos derivados del ligando N,N'-cloro(salcn) presentaron un comportamiento similar a los derivados del ligando N,N'-nitro(salcn), donde se observa un aumento en el número de onda en las bandas

correspondientes al estiramiento de los enlaces C=N (1633 a ~ 1637 cm^{-1}) que evidencia un aumento en el orden y fortaleza del enlace C=N como consecuencia de la coordinación formada entre el metal con el par solitario de nitrógeno de azometino (Figura 17). En caso contrario, el estiramiento C-N presenta un corrimiento a frecuencias menores demostrando con ello un debilitamiento del enlace a la vez que se genera un aumento significativo en la intensidad de dichas absorciones para los complejos sintetizados, Además, en la Tabla 20, se observa la variación en los valores de las vibraciones causadas por enlaces formados con los sustituyentes Cloro. Finalmente para los complejos sintetizados de Fe se resalta un comportamiento diferente al presentado por los complejos de Co y Mn con los 4 tipos de ligandos. En el caso del enlace imino (C=N), se observa una disminución en el número de onda que confirma la coordinación por el átomo de nitrógeno. Esto demuestra un debilitamiento y disminución en el orden del enlace C=N efecto causado por la transferencia de carga $M \rightarrow L$ y la capacidad del doble enlace de actuar como un π aceptor¹⁰.

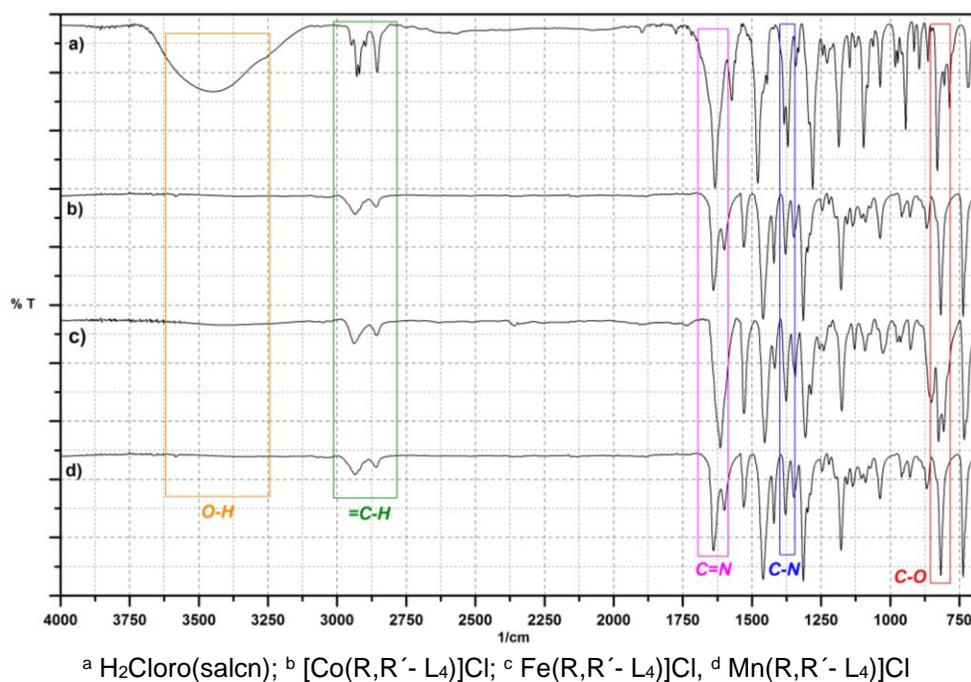


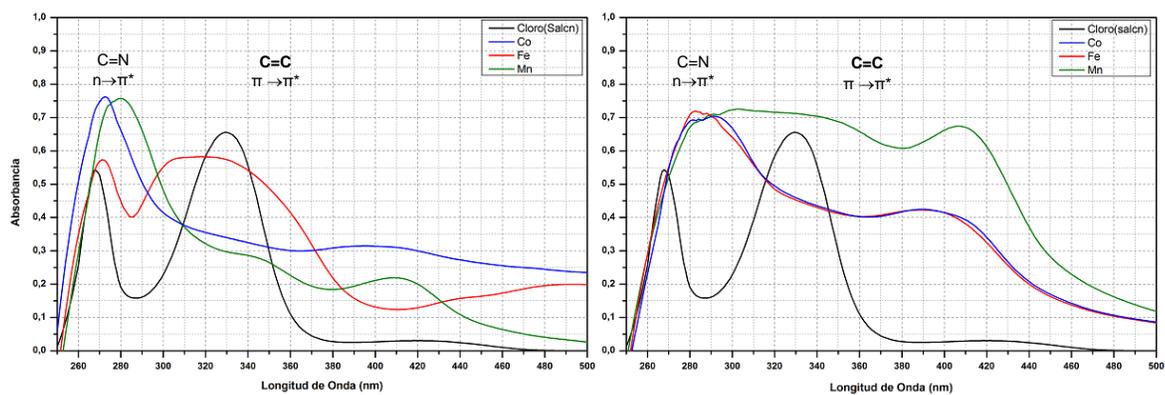
Figura 17. Espectros IR (KBr) complejos derivados del $\text{H}_2\text{Cloro}(\text{salcn})$ por vía electroquímica

Tabla 20. Bandas IR (KBr) características de los complejos tipo H₂Cloro(salcn) vía electroquímica

Vibración (cm ⁻¹)	H ₂ Cloro (salcn)	[Co(R,R'-L ₄)]Cl	[Fe(R,R'-L ₄)]Cl	Mn(R,R'-L ₄)]Cl
$\nu(\text{-OH})$	3448,75 (a)	-	-	-
$\nu(\text{=C-H})$	2928,72(m)	2931,40(d)	2934,29(d)	2936,22(d)
$\nu(\text{C-H})$	2855,42(m)	2856,18(d)	2856,66(d)	2857,15(d)
$\nu(\text{C=N})$	1633,86(f)	1637,34(m)	1615,16(f)	1638,79(m)
$\nu(\text{C=C})$	1572,90(m)	1598,28(m)	1528,86(m)	1598,77(m)
$\nu(\text{C-N})$	1383,75(m)	1379,40(m)	1376,02(m)	1377,95(m)
$\nu(\text{C-O-H})$	1280.70(f)	1313.34(f)	1306.59(f)	1313.82(f)
$\nu(\text{C-O})$	829,80(f)	817,22(f)	825,42(f)	817,22(f)
$\nu(\text{C-Cl})$	647,50(m)	663,90(f)	660,53(f)	664,86(f)

*Donde, Nit= Nitro; Met=Metoxido; a=ancha; d=débil; m=media; f=fuerte.

Espectroscopia UV-Vis: Para los complejos derivados del ligando H₂Cloro(salcn) se observan dos absorciones (Figura 18) con un efecto batocrómico alto debido a la coordinación del metal que provoca perturbaciones en los orbitales π de la estructura orgánica y la influencia de los átomos de cloro en el anillo aromático lo que genera una expansión de la nube electrónica del compuesto¹⁰. La primera banda alrededor de 290 nm asignada a la transición electrónica del grupo imino(C=N) entre los pares no enlazantes y los orbitales de antienlace $n \rightarrow \pi^*$. La segunda banda de gran importancia correspondiente a la transición ($\pi \rightarrow \pi^*$) del anillo aromático alrededor de 400-420 nm.



Izquierda: Síntesis Clásica; Derecha: Síntesis electroquímica

Figura 18. Espectros UV-Vis de complejos derivados del H₂Cloro(salcn) en DMSO

6. CONCLUSIONES

- En el desarrollo del presente trabajo se obtuvieron ocho (8) bases de Schiff quirales del tipo H_2Salcn con diferentes sustituyentes sobre los anillos aromáticos, para ser utilizadas como ligandos en la obtención de complejos de metales de transición.
- Se logró determinar un orden de estabilidad térmica para los ligandos sintetizados en función de sus temperaturas de descomposición donde esta estabilidad se clasifica de manera ascendente como $H_2Bronitro(salcn)$, $H_2Nitro(salcn)$, $H_2Brometoxi(salcn)$ y $H_2Cloro(salcn)$.
- Se sintetizaron y caracterizaron cuarenta y ocho (48) complejos metálicos quirales de $Co(III)$, $Fe(III)$ y $Mn(III)$ cuyas propiedades varían de acuerdo a la química ligada al ion metálico y a los sustituyentes del ligando.
- Se determinó que la síntesis de las bases de Schiff H_2Salcn en medio acuoso, es una alternativa eficiente que permite obtener los ligandos con alto rendimiento y pureza, esta metodología aplica los principios de la química verde como son la eficiencia energética y la eliminación de solventes orgánicos, lo que la hace competitiva y sostenible al compararse con la obtención clásica de estos compuestos.
- En el mismo sentido se comprobó que la síntesis electroquímica de los complejos de coordinación de $Co(III)$, $Fe(III)$ y $Mn(III)$, son coincidentes tanto en estructura como en propiedades a los obtenidos por la síntesis química clásica, destacándose la eficiencia energética y una disminución en el uso de disolventes y en la generación de derivados, constituyéndose en una tecnología segura y viable para la síntesis de complejos de metales de transición.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] RODRIGUEZ, Omar. Aproximaciones a las aplicaciones de complejos Salen y Salan-Metal en las reacciones de epoxidación de olefinas, polimerización y síntesis asimétrica. Memoria para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. 2014. 68 p.
- [2] OZKAN, Gozde, et al. A new Salen-type azo-azomethine ligand and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: Synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies, En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Junio, 2015. Vol. 150. 8 p. 966-973.
- [3] ABU-DIEF, Ahmed y MOHAMED, Ibrahim. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. En: Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. Mayo, 2015. Vol. 4. 15 p. 119-133.
- [4] RIYADH M. Ahmed, Metal Complexes of Macrocyclic Schiff- Base Ligand: Preparation, Characterisation, and Biological Activity. En: The Scientific World Journal. 2013. Vol. 2013. 7p 1-7.
- [5] PAWANJOJI, Aniket A. y MEHTA, Bipin H. Transition Metal Complexes of Schiff Base Ligands as Efficient Catalysts for Epoxidation of Alkenes. En: Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR). 2016. Vol. 2. No. 12. 26 p. 448-473.
- [6] TOMCZYK, D., et al. Reductive and oxidative electrochemical study and spectroscopic properties of nickel(II) complexes with N₂O₂ Schiff bases derived from (±)-trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine. En: Electrochimica Acta. Marzo, 2014. Vol. 121. 14 p. 64-77.
- [7] REVENGA, Mónica, Síntesis y caracterización de ligandos hidroxilados de Base de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores. Memoria para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de química analítica y análisis instrumental. 2009. 247 p.
- [8] BALEIZAO, Carlos. GARCIA, Hermenegildo. Chiral SALEN Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. En: Chemical Review. Marzo, 2006, Vol. 106. 57p. 3987-4043.
- [9] COZZI, Pier Giorgio. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. En: Chemical Society Review. Agosto, 2004. Vol. 33. 12p. 410-421.

- [10] PORTILLA, Omar. Síntesis de complejos de Mn (III) con ligandos tipo Salen 5-Nitrosustituidos y 5-Nitro-3-Bromosustituidos y su estudio como catalizadores en la electro-epoxidación de Citral. Memoria para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Popayán. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química. 2015. 114p.
- [11] PORTILLA, Omar. Electrosíntesis y caracterización de complejos de Fe(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando N,N'-Bis(Saliciden)-Etilendiimina. Memoria para optar al título de Químico. Popayán. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química. 2012. 85 p.
- [12] MOLINA, Paulina. Síntesis y comportamiento de compuestos de coordinación SALEN-Mn en catálisis heterogénea de Olefinas. Memoria para optar al título de Magister en Tecnología avanzada. México, D.F. Instituto Politécnico Nacional. 2015. 82p.
- [13] RAO, Koteswara, et al. Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. En: Green Chemistry Letters and Reviews. Septiembre 2010. Vol. 3. 7p. 217-223
- [14] BASOLO, Fred y JOHNSON, Ronald. Química de los compuestos de coordinación. New York. W. A. Benjamín, Inc. 1964. 7-10 p.
- [15] ARANHA, Pedro E., et al. Thermal behavior of vanadyl complexes with Schiff bases derived from trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (t-Salcn). En: Thermochimica Acta. Enero, 2007. Vol. 453. No. 1. 5 p. 9-13.
- [16] OSHIN, Sebastian y ASHWIN Thapa. Schiff base metal complexes of Ni, Pd and Cu. En: Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2015. Vol. 7. No. 10. 11p. 953- 963.
- [17] COSTAMAGNA, Juan. Complexes of Macrocycles with Pendant Arms as Models for Biological Molecules. En: Coordination Chemistry Reviews. Marzo, 2000. Vol. 196. 40 p 125-164.
- [18] LEMOS, Marcia M., et al. THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEXES Manganese(II) and vanadyl with cis- and iron(II), manganese(II) and vanadyl with trans-n,n'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (salcn). En: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. Vol. 75. 8 p 599-606.
- [19] KATSUKI, Tsutomu. Asymmetric Oxidations and Related Reactions: Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins and related reactions, En: Catalytic asymmetric synthesis. 2 Ed. Wiley-VCH: New York, Iwao Ojima, 2000 p. 287-325.

- [20] ZHANG, Wei, et al., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. En: Journal of the American Chemical Society. 1990. Vol. 112. 3p. 2801-2803.
- [21] KATSUKI, Tsutomu y SHARPLESS, K. Barry. The first practical method for asymmetric epoxidation. En: Journal of the American Chemical Society. 1980. Vol. 102, No 18. 3p. 5974-5976.
- [22] McGARRIGLE, Eoghan M. y GILHEANY, Declan G. Chromium- and Manganese-Salen Promoted Epoxidation of Alkenes. En: Chemical Reviews. Abril, 2005. Vol. 105. 40p.1563-1602.
- [23] KATSUKI, Tsutomu. Fascination of metallosalen complexes: Diverse catalytic performances and high asymmetry-inducing ability. En: TCIMAIL. 2006. Vol. 124. 11p. 2-12.
- [24] KATSUKI, Tsutomu. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen) manganese (III) complexes as catalysts. En: Coordination Chemistry Reviews. 1995. Vol.140. 26p.189-214
- [25] Citado en: GARNOVSKII, Alexandr y KHARISOV, Boris Ildusovich, Direct electrosynthesis of metal complexes, Cap 2. En: Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. Elsevier. 1999. p. 73-134.
- [26] TUCK, Dennis. Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds. En: Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds. Sintra, Portugal. Dordrecht: Kluwer. 1993. 16p.15-31.
- [27] GARNOVSKII, Alexandr, et al., Electrochemical synthesis of adducts of 2-aminopyridine or methanol in metal chelates of a N,N,N-tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures of the Ni(II) and Zn(II) derivatives. En: Polyhedron. 2003. Vol. 22. 6p.1335-1340.
- [28] KHARISOV, Boris Ildusovich, et al., Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands. En: Polyhedron. 1999. Vol. 18. 4p. 985–988.
- [29] GARNOVSKII, Alexandr y KHARISOV, Boris Ildusovich, Direct electrosynthesis of metal complexes, Cap 2. En: Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. Elsevier. 1999. p. 73-134.
- [30] DURAN, María L. et al. The Electrochemical Synthesis of Neutral Nickel(II) Complexes of Schiff Base Ligands: The Crystal Structure of Bis-{N- [2-(2-pyridyl)ethyl]salicylideneiminato}nickel(II) Tri hydrate. En: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1989.Vol. 573. 8p. 215-222

- [31] BUDNIKOVA, Yu. KARGIN, Yu. M. y. YANILKIN, V. Template electrosynthesis of complexes of nickel with Schiff bases. En Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Junio, 1992. Vol. 41. No. 6. 3p. 1435-1437.
- [32] CASTINEIRAS, Alfonso y MAICHLE-MOSSMER, Cecilia. Electrochemical synthesis and structural Characterization of nickel(II) and copper(II) Complexes of tridentate Schiff bases: Molecular structure of the five-coordinated Copper(II) complex: 1,10-phenanthroline {2-[(2-Oxyphenyl)iminomethyl]phenolato} copper(II). En: Polyhedron. 1995. Vol. 14. No. 5. 8p. 663-670.
- [33] CHAKRAVORTI. M.C. Electrosynthesis of coordination compounds by the dissolution of metal anodes using ligand precursors. En: Journal of Chemical Sciences. Junio, 1996. Vol. 108. No. 3. 6p.175-180.
- [34] SHMAKOVA, T. O. et al. Chemical and Electrochemical Syntheses of the Binuclear Zinc and Cadmium Chelates Based on the Sterically Hindered Schiff Bases. En: Russian Journal of Coordination Chemistry. 2009. Vol. 35. No. 9. 6p. 667-672.
- [35] DAMODAR, J. et al. Electrosynthesis of 2-Arylpropionic Acids from α -Methylbenzyl Chlorides and Carbon Dioxide by [Co(Salen)]. En: Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. Agosto, 2005. Vol. 35. 8p. 1143–1150.
- [36] CUBILLOS, Jairo; MONTILLA, Ivan y MONTES DE CORREA, Consuelo. Separación del catalizador de Jacobsen en la epoxidación enantioselectiva de cis-cinamato de etilo bajo condiciones homogéneas. En: Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Marzo, 2009. Vol. 47. 11 p. 9-19.
- [37] ZHANG, Wei y JACOBSEN, Eric N. Asymmetric epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by readily available chiral Mn(III) salen complexes. En: The Journal of Organic Chemistry.1991. Vol. 56. 2p. 2296-2298
- [38] ZAREI. M. y JARRAHPOUR. A. Green and efficient synthesis of azo Schiff bases. En: Iranian Journal of Science & Technology. Agosto, 2011. Vol. A3. 8p. 235-242.
- [39] NARASIAH. Thalla, SUBBA RAO. Devineni, BRAHMA NAIDU. Parimi y NAGA RAJU. Chamarthi. A Facile, Catalyst-free Green Synthesis for Schiff's Bases in Aqueous Medium under Ultrasonic Irradiation Conditions and Their Antimicrobial Activity. En: Der Chemica Sinica. 2012 Vol. 3. No 4. 9p. 808-816.
- [40] JHA. Anjali, YASHMEEN. Shabana y KUMAR, D. N. An innovative green synthesis of some Schiff bases and their antimicrobial activity. En: International Journal of Pharma and Bio Sciences. Octubre, 2013. Vol. 4. No.4. 8p. 197 – 204.

- [41] PÁJARO C. Nerlis y OLIVERO V., Jesús. Química Verde: Un Nuevo Reto. En: Ciencia E Ingeniería Neogranadina. Bogota. Diciembre, 2011. Vol. 21. No. 2. 15 p. 169 – 182.
- [42] SILVERSTEIN, Robert, WEBSTER, Francis y KIEMLE, David. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley, New Jersey, 2005.
- [43] PASTO, Daniel y JOHNSON, Carl. Determinación de estructuras orgánicas. Barcelona: Ed. Reverté. 1981. 127p.
- [44] Ingenieriaquimica.net. El portal de los ingenieros químicos en español.[En línea] Antonio Jesus. 26 de Mayo de 2014. [Citado el: 27 de Agosto de 2017]. Disponible en internet: <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis>
- [45] ORTEGA MARTINEZ, María. Fotoacoplamiento y fotoreducción de iminas. Aplicaciones sintéticas y estudio mecanístico. Memoria para optar al grado de Doctor en Química. Universidad de la Rioja. España Febrero, 2005. 10p.
- [46] SKOOG, Douglas. Et al. Principios de análisis instrumental. 5 Ed. Madrid, Editorial Mc.Graw Hill/Interamericana 2001, pp 281.
- [47] RAYNER-CANHAM, Geoff y OVERTON, Tina. Descriptive Inorganic Chemistry. 5 Ed. W. H. Freeman And Company. New York. 517-519p
- [48] TARAFDER, Tofazzal,. Et al. Complexes of a tridentate ONS Schiff base. Synthesis and biological properties. En: Transition Metal Chemistry. Vol. 25. 2000. 5p 456-460
- [49] EMARA, Adel. A., et al. Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. En: Journal of Saudi Chemical Society. Vol 18. 2011. 12p 762-773

ANEXOS

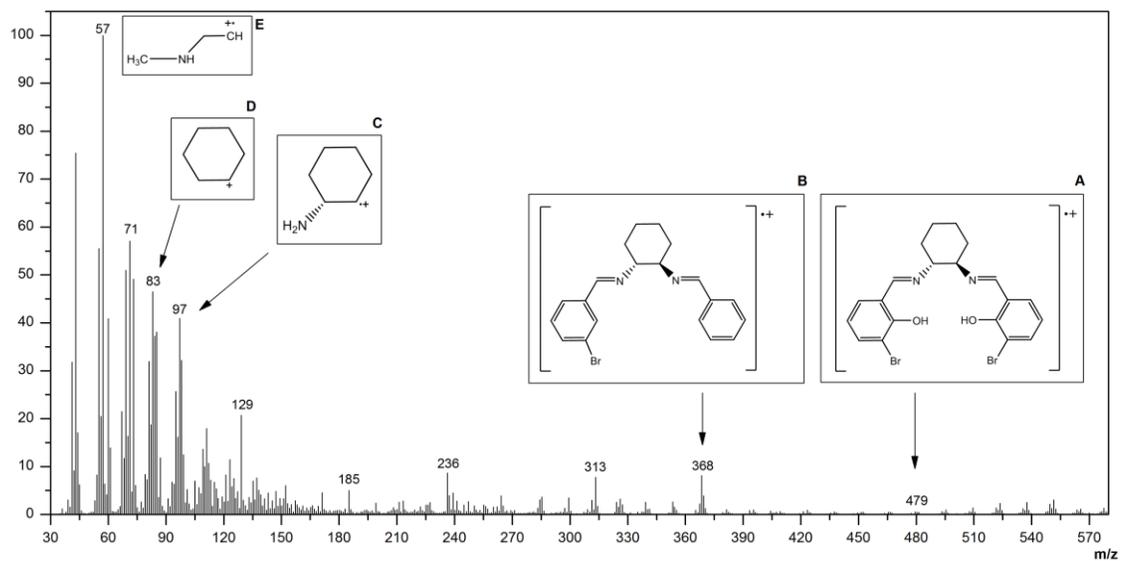


Figura 19. Espectros de masas del ligando H₂Bronitro(salcn)

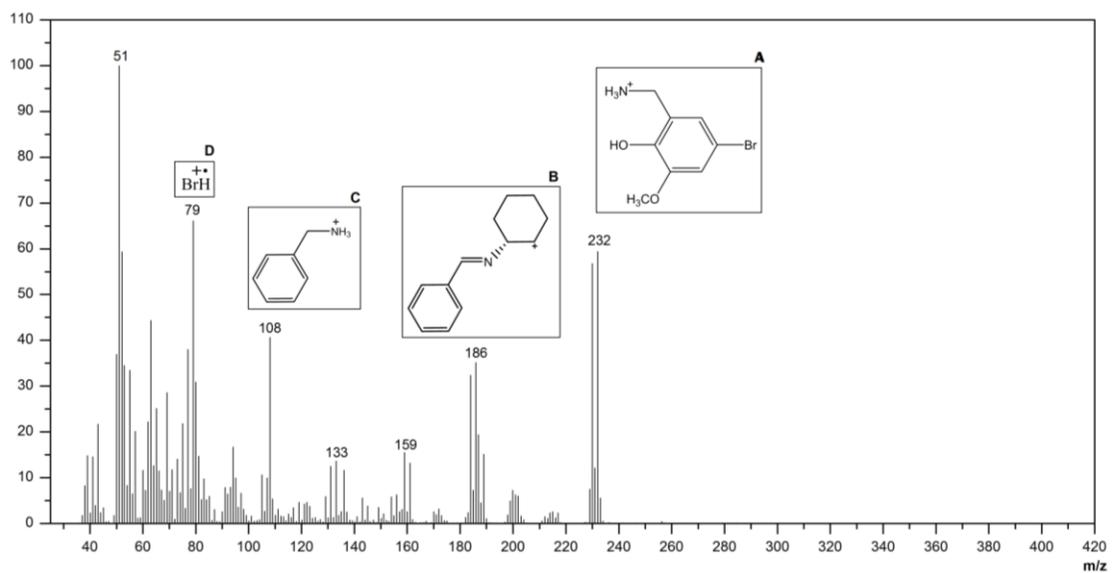


Figura 20. Espectros de masas del ligando H₂Brometoxi(salcn)

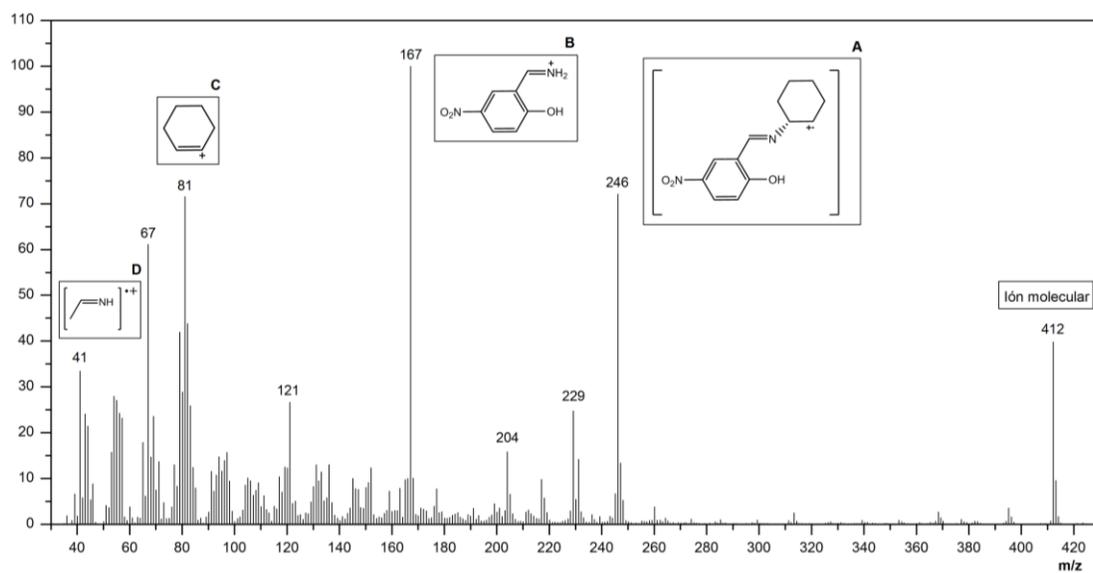


Figura 21. Espectros de masas del ligando H₂Nitro(salcn)

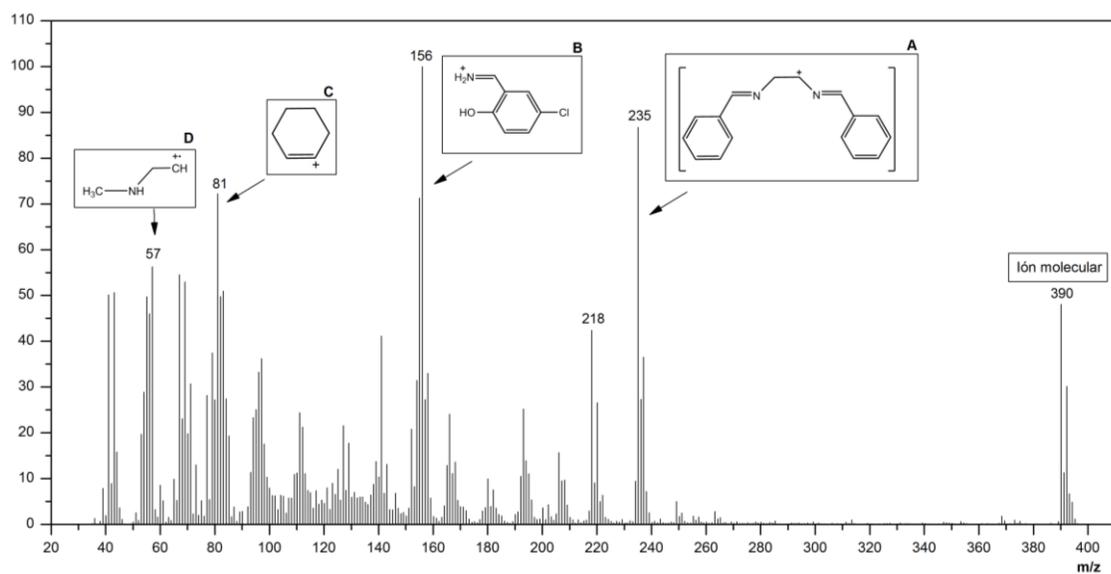
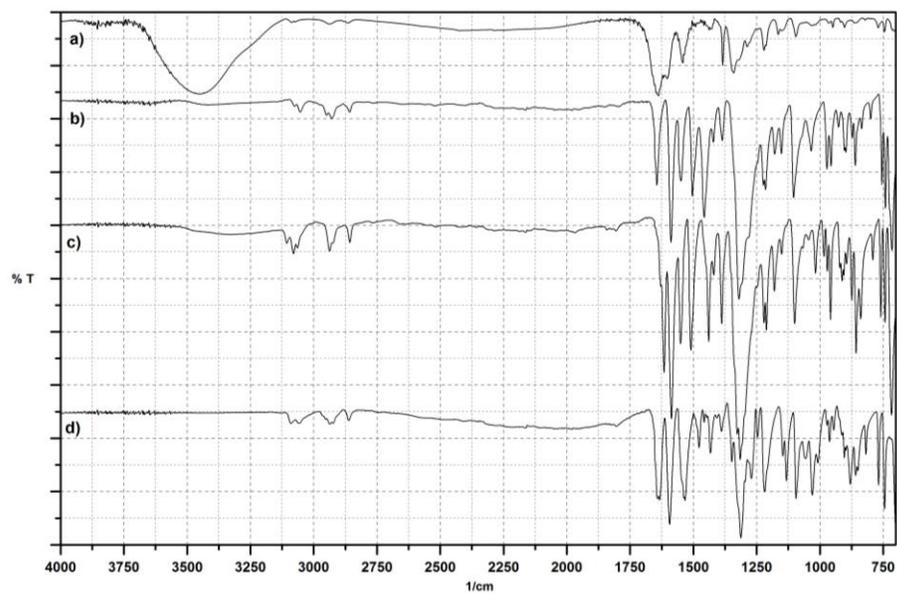
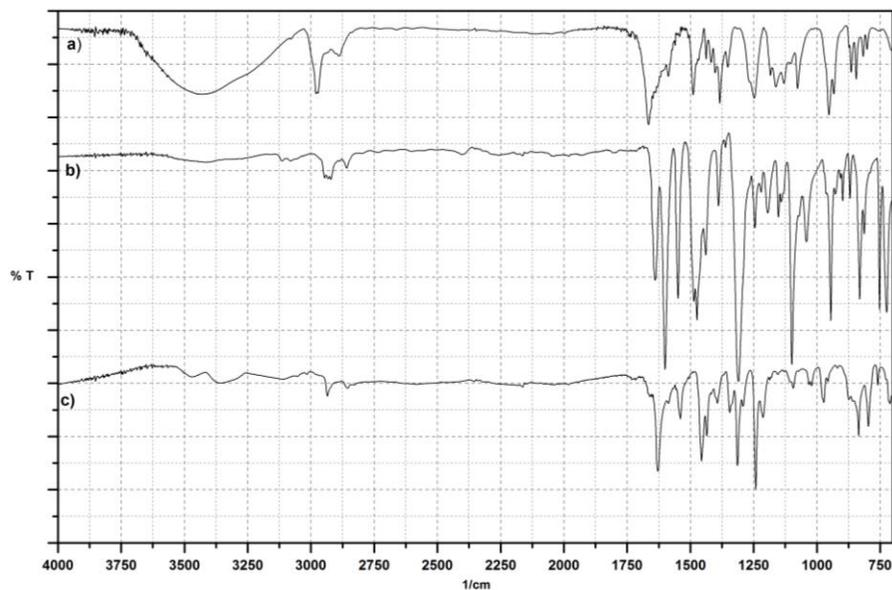


Figura 22. Espectros de masas del ligando H₂Cloro(salcn)



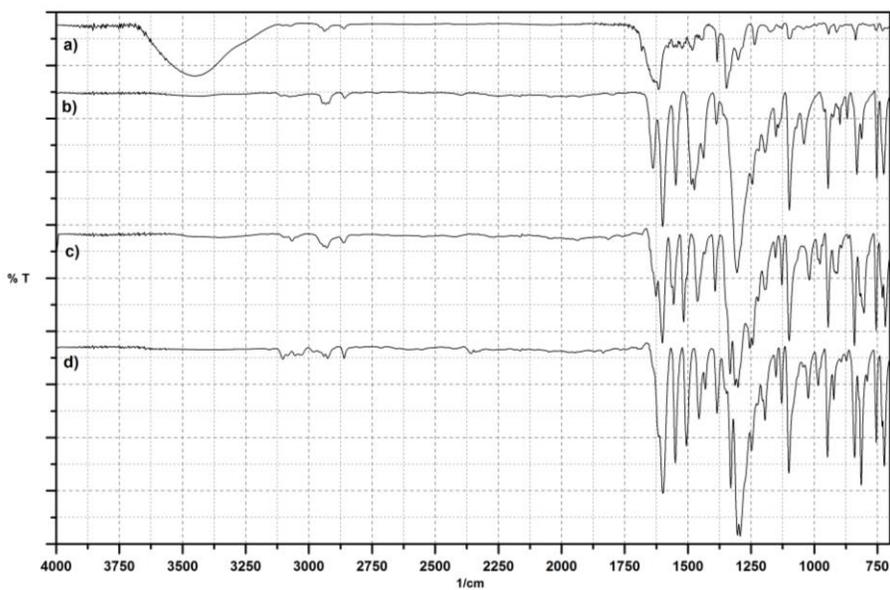
a) $\text{H}_2\text{Bronitro}(\text{salcn})$; b) $[\text{Co}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_1)]\text{Cl}$; c) $[\text{Fe}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_1)]\text{Cl}$, d) $[\text{Mn}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_1)]\text{Cl}$

Figura 23. Espectros IR (KBr) complejos derivados del $\text{H}_2\text{Bronitro}(\text{salcn})$ por vía química



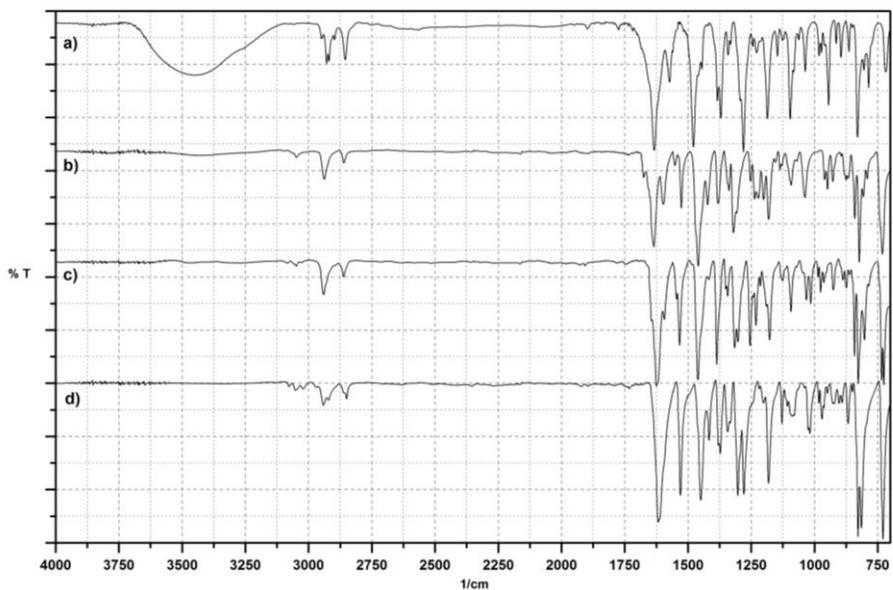
a) $\text{H}_2\text{Brometoxi}(\text{salcn})$; b) $[\text{Co}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_2)]\text{Cl}$; c) $[\text{Fe}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_2)]\text{Cl}$

Figura 24. Espectros IR complejos derivados del $\text{H}_2\text{Brometoxi}(\text{salcn})$ por vía química



a) $\text{H}_2\text{Nitro}(\text{salcn})$; b) $[\text{Co}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_3)]\text{Cl}$; c) $[\text{Fe}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_3)]\text{Cl}$, d) $[\text{Mn}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_3)]\text{Cl}$

Figura 25. Espectros IR (KBr) complejos derivados del $\text{H}_2\text{Nitro}(\text{salcn})$ por vía química



a) $\text{H}_2\text{Cloro}(\text{salcn})$; b) $[\text{Co}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_4)]\text{Cl}$; c) $[\text{Fe}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_4)]\text{Cl}$, d) $[\text{Mn}(\text{R},\text{R}'\text{-L}_4)]\text{Cl}$

Figura 26. Espectros IR (KBr) complejos derivados del $\text{H}_2\text{Cloro}(\text{salcn})$ por vía química

-
- ¹ RODRIGUEZ, Omar. Aproximaciones a las aplicaciones de complejos Salen y Salan-Metal en las reacciones de epoxidación de olefinas, polimerización y síntesis asimétrica. Memoria para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. 2014. 68 p.
- ² OZKAN, Gozde, et al. A new Salen-type azo-azomethine ligand and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: Synthesis, spectral characterization, crystal structure and photoluminescence studies, En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Junio, 2015. Vol. 150. 8 p. 966-973.
- ³ ABU-DIEF, Ahmed y MOHAMED, Ibrahim. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. En: *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. Mayo, 2015. Vol. 4. 15 p. 119-133.
- ⁴ RIYADH M. Ahmed, Metal Complexes of Macrocyclic Schiff- Base Ligand: Preparation, Characterisation, and Biological Activity. En: *The Scientific World Journal*. 2013. Vol. 2013. 7p 1-7.
- ⁵ PAWANOJI, Aniket A. y MEHTA, Bipin H. Transition Metal Complexes of Schiff Base Ligands as Efficient Catalysts for Epoxidation of Alkenes. En: *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*. 2016. Vol. 2. No. 12. 26 p. 448-473.
- ⁶ TOMCZYK, D., et al. Reductive and oxidative electrochemical study and spectroscopic properties of nickel(II) complexes with N₂O₂ Schiff bases derived from (±)-trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine. En: *Electrochimica Acta*. Marzo, 2014. Vol. 121. 14 p. 64-77.
- ⁷ REVENGA, Mónica, Síntesis y caracterización de ligandos hidroxilados de Base de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores. Memoria para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de química analítica y análisis instrumental. 2009. 247 p.
- ⁸ BALEIZAO, Carlos. GARCIA, Hermenegildo. Chiral SALEN Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. En: *Chemical Review*. Marzo, 2006, Vol. 106. 57p. 3987-4043.
- ⁹ COZZI, Pier Giorgio. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. En: *Chemical Society Review*. Agosto, 2004. Vol. 33. 12p. 410-421.
- ¹⁰ PORTILLA, Omar. Síntesis de complejos de Mn (III) con ligandos tipo Salen 5-Nitrosustituidos y 5-Nitro-3-Bromosustituidos y su estudio como catalizadores en la electro-epoxidación de Citral. Memoria para optar al título de Magister en Ciencias Químicas. Popayán. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química. 2015. 114p.
- ¹¹ PORTILLA, Omar. Electro síntesis y caracterización de complejos de Fe(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando N,N'-Bis(Saliciden)-Etilendiimina. Memoria para optar al título de Químico. Popayán. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Química. 2012. 85 p.
- ¹² MOLINA, Paulina. Síntesis y comportamiento de compuestos de coordinación SALEN-Mn en catálisis heterogénea de Olefinas. Memoria para optar al título de Magister en Tecnología avanzada. México, D.F. Instituto Politécnico Nacional. 2015. 82p.
- ¹³ RAO, Koteswara, et al. Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. En: *Green Chemistry Letters and Reviews*. Septiembre 2010. Vol. 3. 7p. 217-223
- ¹⁴ BASOLO, Fred y JOHNSON, Ronald. *Química de los compuestos de coordinación*. New York. W. A. Benjamin, Inc. 1964. 7-10 p.

-
- ¹⁵ ARANHA, Pedro E., et al. Thermal behavior of vanadyl complexes with Schiff bases derived from trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (t-Salcn). En: *Thermochimica Acta*. Enero, 2007. Vol. 453. No. 1. 5 p. 9-13.
- ¹⁶ OSHIN, Sebastian y ASHWIN Thapa. Schiff base metal complexes of Ni, Pd and Cu. En: *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2015. Vol. 7. No. 10. 11p. 953- 963.
- ¹⁷ COSTAMAGNA, Juan. Complexes of Macrocycles with Pendant Arms as Models for Biological Molecules. En: *Coordination Chemistry Reviews*. Marzo, 2000. Vol. 196. 40 p 125-164.
- ¹⁸ LEMOS, Marcia M., et al. THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEXES Manganese(II) and vanadyl with cis- and iron(II), manganese(II) and vanadyl with trans-n,n'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (salcn). En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. Vol. 75. 8 p 599–606.
- ¹⁹ KATSUKI, Tsutomu. Asymmetric Oxidations and Related Reactions: Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins and related reactions, En: *Catalytic asymmetric synthesis*. 2 Ed. Wiley-VCH: New York, Iwao Ojima, 2000 p. 287-325.
- ²⁰ ZHANG, Wei, et al., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. En: *Journal of the American Chemical Society*. 1990. Vol. 112. 3p. 2801-2803.
- ²¹ KATSUKI, Tsutomu y SHARPLESS, K. Barry. The first practical method for asymmetric epoxidation. En: *Journal of the American Chemical Society*. 1980. Vol. 102, No 18. 3p. 5974-5976.
- ²² McGARRIGLE, Eoghan M. y GILHEANY, Declan G. Chromium- and Manganese-Salen Promoted Epoxidation of Alkenes. En: *Chemical Reviews*. Abril, 2005. Vol. 105. 40p.1563-1602.
- ²³ KATSUKI, Tsutomu. Fascination of metallosalen complexes: Diverse catalytic performances and high asymmetry-inducing ability. En: *TCIMAIL*. 2006. Vol. 124. 11p. 2-12.
- ²⁴ KATSUKI, Tsutomu. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen) manganese (III) complexes as catalysts. En: *Coordination Chemistry Reviews*. 1995. Vol.140. 26p.189-214
- ²⁵ Citado en: GARNOVSKII, Alexandr y KHARISOV, Boris Ildusovich, Direct electrochemistry of metal complexes, Cap 2. En: *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. Elsevier. 1999. p. 73-134.
- ²⁶ TUCK, Dennis. Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds. En: *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds*. Sintra, Portugal. Dordrecht: Kluwer. 1993. 16p.15-31.
- ²⁷ GARNOVSKII, Alexandr, et al., Electrochemical synthesis of adducts of 2-aminopyridine or methanol in metal chelates of a N,N,N-tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures of the Ni(II) and Zn(II) derivatives. En: *Polyhedron*. 2003. Vol. 22. 6p.1335-1340.
- ²⁸ KHARISOV, Boris Ildusovich, et al., Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands. En: *Polyhedron*. 1999. Vol. 18. 4p. 985–988.
- ²⁹ GARNOVSKII, Alexandr y KHARISOV, Boris Ildusovich, Direct electrochemistry of metal complexes, Cap 2. En: *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. Elsevier. 1999. p. 73-134.
- ³⁰ DURAN, María L. et al. The Electrochemical Synthesis of Neutral Nickel(II) Complexes of Schiff Base Ligands: The Crystal Structure of Bis-{N- [2-(2-pyridyl)ethyl]salicylideneiminato}nickel(II) Tri hydrate. En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1989.Vol. 573. 8p. 215-222
- ³¹ . BUDNIKOVA, Yu. KARGIN, Yu. M. y. YANILKIN, V. Template electrochemistry of complexes of nickel with Schiff bases. En *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. Junio, 1992. Vol. 41. No. 6. 3p. 1435-1437.
- ³² CASTINEIRAS, Alfonso y MAICHLE-MOSSMER, Cecilia. Electrochemical synthesis and structural Characterization of nickel(II) and copper(II) Complexes of tridentate Schiff bases: Molecular structure of the five-coordinated Copper(II) complex: 1,10-phenanthroline {2-[(2-Oxyphenyl)iminomethyl]phenolato} copper(II). En: *Polyhedron*. 1995. Vol. 14. No. 5. 8p. 663-670.

-
- ³³ CHAKRAVORTI, M.C. Electrosynthesis of coordination compounds by the dissolution of metal anodes using ligand precursors. En: *Journal of Chemical Sciences*. Junio, 1996. Vol. 108. No. 3. 6p.175-180.
- ³⁴ SHMAKOVA, T. O. et al. Chemical and Electrochemical Syntheses of the Binuclear Zinc and Cadmium Chelates Based on the Sterically Hindered Schiff Bases. En: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2009. Vol. 35. No. 9. 6p. 667-672.
- ³⁵ DAMODAR, J. et al. Electrosynthesis of 2-Arylpropionic Acids from α -Methylbenzyl Chlorides and Carbon Dioxide by [Co(Salen)]. En: *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*. Agosto, 2005. Vol. 35. 8p. 1143–1150.
- ³⁶ CUBILLOS, Jairo; MONTILLA, Ivan y MONTES DE CORREA, Consuelo. Separación del catalizador de Jacobsen en la epoxidación enantioselectiva de cis- cinamato de etilo bajo condiciones homogéneas. En: *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia*. Marzo, 2009. Vol. 47. 11 p. 9-19.
- ³⁷ ZHANG, Wei y JACOBSEN, Eric N. Asymmetric epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by readily available chiral Mn(III) salen complexes. En: *The Journal of Organic Chemistry*.1991. Vol. 56. 2p. 2296-2298
- ³⁸ ZAREI, M. y JARRAHPOUR, A. Green and efficient synthesis of azo Schiff bases. En: *Iranian Journal of Science & Technology*. Agosto, 2011. Vol. A3. 8p. 235-242.
- ³⁹ NARASIAH, Thalla, SUBBA RAO, Devineni, BRAHMA NAIDU, Parimi y NAGA RAJU, Chamarthi. A Facile, Catalyst-free Green Synthesis for Schiff's Bases in Aqueous Medium under Ultrasonic Irradiation Conditions and Their Antimicrobial Activity. En: *Der Chemica Sinica*. 2012 Vol. 3. No 4. 9p. 808-816.
- ⁴⁰ JHA, Anjali, YASHMEEN, Shabana y KUMAR, D. N. An innovative green synthesis of some Schiff bases and their antimicrobial activity. En: *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. Octubre, 2013. Vol. 4. No.4. 8p. 197 – 204.
- ⁴¹ PÁJARO C. Nerlis y OLIVERO V., Jesús. Química Verde: Un Nuevo Reto. En: *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*. Bogota. Diciembre, 2011.Vol. 21. No. 2. 15 p. 169 – 182.
- ⁴² SILVERSTEIN, Robert, WEBSTER, Francis y KIEMLE, David. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley, New Jersey, 2005.
- ⁴³ PASTO, Daniel y JOHNSON, Carl. *Determinación de estructuras orgánicas*. Barcelona: Ed. Reverté. 1981. 127p.
- ⁴⁴ *Ingenieriaquimica.net*. El portal de los ingenieros químicos en español.[En línea] Antonio Jesus. 26 de Mayo de 2014. [Citado el: 27 de Agosto de 2017].
Disponble en internet: <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis>
- ⁴⁵ ORTEGA MARTINEZ, María. Fotoacoplamiento y fotoreducción de iminas. Aplicaciones sintéticas y estudio mecanístico. Memoria para optar al grado de Doctor en Química. Universidad de la Rioja. España Febrero, 2005. 10p.
- ⁴⁶ SKOOG, Douglas. Et al. *Principios de análisis instrumental*. 5 Ed. Madrid, Editorial Mc.Graw Hill/Interamericana 2001, pp 281.
- ⁴⁷ RAYNER-CANHAM, Geoff y OVERTON, Tina. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 5 Ed. W. H. Freeman And Company. New York. 517-519p
- ⁴⁸ TARAFDER, Tofazzal,. Et al. Complexes of a tridentate ONS Schiff base. Synthesis and biological properties. En: *Transition Metal Chemistry*. Vol. 25. 2000. 5p 456-460
- ⁴⁹ EMARA, Adel. A., et al. Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases. En: *Journal of Saudi Chemical Society*. Vol 18. 2011. 12p 762-773