

**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ni  
(II), Cu (II) y Zn (II) USANDO COMO LIGANDO (1R,2S,6E,7E)-N,N'-  
BIS(SALICILIDENO)-CICLOHEXANO-1,2-DIAMINA**

**HERNÁN GABRIEL ASTUDILLO CAMPO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2015**

**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ni  
(II), Cu (II) y Zn (II) USANDO COMO LIGANDO (1R,2S,6E,7E)-N,N'-  
BIS(SALICILIDENO)-CICLOHEXANO-1,2-DIAMINA**

**Trabajo de Grado presentado como  
Requisito parcial para optar al título de Químico**

**HERNÁN GABRIEL ASTUDILLO CAMPO**

**Director  
GERMÁN CUERVO OCHOA, 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  
2015**



Acta de sustentación de Trabajo de Grado  
Pregrado y Posgrado

Trabajo de Grado     Tesis de Maestría     Tesis Doctoral

Fecha: día 19 Mes 02. Año 2015 Lugar de Sustentación: \_\_\_\_\_

Facultad: FACNEP

Programa: Química

Teleconferencia: Si  No  Justificación del Procedimiento: \_\_\_\_\_

Nombres y apellidos del alumno(á) o alumnos (ás)	Cédula de Ciudadanía	Código	No. S.C.	Programa
<u>Mernan C. Estudillo C.</u>				<u>Química</u>

No. S.C. Indica Número de Semestres cursados.

Modalidad del Trabajo o Tesis: Investigación

Título del trabajo: Síntesis electroquímica y caracterización de complejos de Ni(II), Cu(II), y Zn(II) usando como ligando (R, 2S, 6E, 7E)-N,N'-Bis(Salicilideno)-Ciclohexano-1,2-diamina

Nombre del Director: Dr. German Cuervo Cédula: \_\_\_\_\_

Cumplimiento de Objetivos: Se cumplieron los objetivos propuestos en el trabajo

Desarrollo Metodológico: El desarrollo metodológico es congruente con los objetivos propuestos en el presente trabajo

Logros del trabajo o aportes: Este trabajo contribuye en la implementación de nuevos métodos de síntesis de complejos con utilidad catalítica.

Otros aportes destacados de la Presentación: \_\_\_\_\_

Calificación: Aprobado  No aprobado  Se le considera el trabajo de alto valor académico para que se le Confiera: Mención Honorífica: Si  No  Calificación de Laureado: Si  No

Otorgados respectivamente por los Consejos de Facultad y Académicos.  
Sustentar brevemente (Si es el caso ampliar el concepto por escrito con Vo. Bo. Del Departamento. Anexo que debe llegar al Consejo de Facultad).  
Sustentar brevemente: \_\_\_\_\_

Nombre de los jurados (Nombres y apellidos completos)	Cédula de Ciudadanía	Firma de los Jurados
<u>Johnny V. Gutierrez P</u>	<u>8532449</u>	
<u>JORGE W. CORONEL</u>	<u>939844</u>	

Observaciones Adicionales: \_\_\_\_\_

Ricardo Benito B. B.  
Nombre y Firma coordinador del Programa

Nota: No se aceptan escritos al borde de la hoja

ENTREGA DE LOS INFORMES FINALES DE LOS TRABAJOS DE GRADO Y  
AUTORIZACIÓN DE SU USO A FAVOR DE LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA

Yo, Hernán Gabriel Astudillo Campo, mayor de edad, vecino Popayán, identificado con la cédula de ciudadanía No. 1061733767 de Popayán, actuando en nombre propio, en mi calidad de autor del trabajo de grado, del trabajo de investigación, o de la tesis denominada(o):

Síntesis Electroquímica y Caracterización de Complejos de Ni(III), Cu(II) y Zn(II) usando como ligandos 1R, 2S, 6E, 7E y N,N'-bis(salicilideno)-Ciclohexano-4,2-diamina

hago entrega del ejemplar respectivo y de sus anexos de ser el caso, en formato digital (CD o DVD), y autorizo a la UNIVERSIDAD DEL CAUCA para que en los términos establecidos en la ley 23 de 1982, ley 44 de 1993, decisión Andina 351 de 1993, decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia, utilice y use en todas sus formas los derechos patrimoniales de reproducción, comunicación pública, transformación y distribución (Alquiler, préstamo público e importación) que me corresponden como creador de la obra objeto del presente documento. PARÁGRAFO: la presente autorización se hace extensiva no sólo a las facultades y derechos de uso sobre la obra en formato o soporte material, sino también para formato virtual, electrónico, digital, óptico, uso en red, internet, extranet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

EL AUTOR – ESTUDIANTE, manifiesta que la obra objeto de la presente autorización es original y la realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, por lo tanto la obra es de su exclusiva autoría y detenta la titularidad sobre la misma.

PARÁGRAFO: En caso de presentarse cualquier reclamación o acción por parte de un tercero en cuanto a los derechos de autor sobre la obra en cuestión, EL AUTOR – ESTUDIANTE, asumirá toda la responsabilidad y saldrá en defensa de los derechos aquí autorizados; para todos los efectos la universidad actúa como un tercero de buena fé.

Para constancia se firma el presente documento en dos (02) ejemplares del mismo valor y tenor, en Popayán, a los 20 días del mes de Febrero de dos mil quince 2015.

**EL AUTOR / ESTUDIANTE**

(Firma) Hernán G. Astudillo C.

Nombre Hernán Gabriel Astudillo Campo

Nota de aceptación

---

---

---

---

Director: Germán Cuervo Ochoa, Ph.D.

Jurado: Johnny Villard Gutiérrez Portilla, Ph.D.

Jurado: Jorge Washington Coronell, Ph.D.

Fecha de sustentación: 19 de Febrero de 2015

## AGRADECIMIENTOS

A la vida por permitirme sellar con este símbolo, este diminuto trabajo, mi camino junto a la *Magna Scientia*, ella es mi convicción, ella será mi convicción, porque la ciencia es arte y el arte ciencia, la ciencia es conciencia y la conciencia es ciencia, y el hombre sin arte, conciencia y ciencia, no es más hombre.

Gracias a mis padres Damaris Campo y Hernán Antonio Astudillo, a mi hermana Jennifer, y mi nana Elvia, por ser la energía de cada día, máximo motivo de la vida.

Gracias a Patricia Velasco por ser complemento, simetría y fuerza...

Gracias a mis amigos de toda la vida, porque no importa cuándo se cruzaron por mi andar, sino que demostraron que no saldrán, que ahí están, gracias Julián Medina y las 1 millón de horas de debates y momentos, gracias Javier Mosquera y la presencia en las malas épocas y los aniversarios de la vejez, gracias Javier Giraldo por esa amistad sincera de siempre y a Carlos Alegría por la amistad de león valiente, a Felipe Betancourt por ser un amigo bacán...el que ambienta el grupo, a Nelson Mora por su estruendo y las charlas "mañaneras" de roca en ventana, a Andrés Evia por esa guanina que le dio el estilo, y guardando para el final a un artista-colega de música y risas Juan David Alarcón.

Gracias a mi socio comercial y amigo Yeferson Valencia Venté, gozamos de conocimientos, ganas de trabajar y uñas, no nos rendiremos hasta triunfar.

Gracias a Omar Portilla, Yennifer U.M., Diana A. y Marcela por su ayuda y amistad.

Gracias a Marcela Revelo por su risueña, bonita y tierna amistad.

Gracias a Jeyson Cortez que en el corto tiempo que a la fecha llevo conocerlo, me ha ayudado mucho, gracias por ser tan buena persona.

Gracias al profesor Germán Cuervo Ochoa, mi director y Maestro, el único que creyó en mí, que creyó en mis ideas, y fue testigo único y cercano de que este trabajo lleva sangre, tiempo, frustraciones y que no fue uno, que fueron tres, y con la tercera se venció, y no me arrepiento de haber donado hasta mi hemoglobina a la polarografía, ni mis ojeras a los complejos.

Gracias a todos mis profesores, especialmente a Jaime Martín, Olga Hoyos y Alberto Lenis, al profe J.Gallo también por sus charlas prácticas. Y al maestro Nacho Téllez, por llevar a "otro mundo" usando las matemáticas.

Gracias a todos los que hicieron esto posible y a los que lo hicieron imposible también, en la vida existen igualmente pozos de potencial.

**"Sin música la vida sería un error" – F. Nietzsche**

**...Y yo digo entonces..."La ciencia es la mayor sinfonía hecha por el hombre"**

## TABLA DE CONTENIDO

	<u>Pág</u>
LISTA DE TABLAS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	IX
LISTA DE ECUACIONES.....	XI
LISTA DE ANEXOS.....	XII
RESUMEN.....	1
LISTA DE FIGURAS .....	IV
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
2. OBJETIVOS	3
2.1. GENERAL .....	3
2.2. ESPECÍFICOS.....	3
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	4
3.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN .....	4
3.2. COMPLEJOS TIPO SALEN Y SALCN .....	5
3.3. REPRESENTACIÓN TEÓRICA DE LAS CONFORMACIONES DE LIGANDO Y COMPLEJOS.....	6
3.3.1. Exploración de la representación aproximada del ligando y complejos por mecánica molecular y métodos semi-empíricos.....	6
3.3.2. Métodos semi-empíricos.....	7
3.3.3. Selección del método.....	8
3.4. ELECTROSÍNTESIS .....	9
4. METODOLOGÍA	11
4.1. REACTIVOS, SOLVENTES, EQUIPOS Y MATERIALES.....	11
4.1.1. Reactivos y solventes .....	11
4.1.2. Materiales y equipos .....	11
4.2. SÍNTESIS QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS.....	12
4.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS .....	12
4.3.1. Material del contraelectrodo.....	13
4.3.2. Flujo de nitrógeno y agitación.....	13
4.3.3. Volumen y concentración .....	13
4.3.4. Preparación de los electrodos de trabajo.....	14
4.3.5. Ubicación de la ventana de potencial para la reacción y de la relación TBAB-I-V.....	14

4.3.6.	Diseño de las celdas para electrosíntesis. ....	15
4.3.7.	Relaciones estequiométricas de los precursores.....	16
4.4.	Circuito operacional básico para reacciones electroquímicas ("COBRE").....	17
4.4.1.	Diseño esquemático y lista de componentes .....	17
4.4.2.	Programación en C# .....	17
4.4.3.	Desempeño en Proteus Professional Design Suite 8.2. Simulador virtual	18
4.5.	CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO Y LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	18
4.5.1.	Caracterización física.....	18
4.5.2.	Espectroscopía FT-IR.....	18
4.5.3.	Espectroscopía UV-Vis .....	18
4.5.4.	Espectroscopía RMN- <sup>1</sup> H.....	19
4.5.5.	Análisis termogravimétrico .....	19
4.5.6.	Análisis electroquímico .....	19
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	20
5.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO .....	20
5.1.1.	Síntesis del ligando c-SALCN .....	20
5.1.2.	Espectro FT-IR.....	20
5.1.3.	Espectro UV-vis .....	21
5.1.4.	Espectro <sup>1</sup> H-RMN .....	21
5.1.5.	Análisis termogravimétrico .....	23
5.1.6.	Análisis electroquímico .....	24
5.2.	SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS M <sup>2+</sup> -c-SALCN (Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> y Zn <sup>2+</sup> ).....	27
5.2.1.	Propiedades físicas .....	28
5.2.2.	Espectros FT-IR. ....	30
5.2.3.	Espectros UV-Vis.....	34
5.2.4.	Análisis termogravimétrico .....	36
5.2.5.	Análisis Electroquímico .....	37
5.3.	SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS M <sup>2+</sup> -c-SALCN (Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Y Zn <sup>2+</sup> ).....	40
5.3.1.	Estudio de los factores que influyen sobre la electrosíntesis .....	40
5.3.2.	Rendimiento de los productos de electrosíntesis de la Celda A (inicial) y la Celda B (mejorada).....	63

5.3.3. Caracterización de los productos de electrosíntesis de la Celda A (inicial) y la Celda B (mejorada).....	66
5.4. CIRCUITO OPERACIONAL BÁSICO PARA REACCIONES ELECTROQUÍMICAS ("COBRE"), MÓDULO (I). .....	72
6. CONCLUSIONES	74
7. RECOMENDACIONES	76
8. BIBLIOGRAFÍA	77
9. ANEXOS.....	A1

## LISTA DE TABLAS

	<u>Pág</u>
<b>Tabla 1.</b> Experimentos para determinar el valor adecuado de flujo de nitrógeno y agitación.....	13
<b>Tabla 2.</b> Experimentos para determinar el valor adecuado de volumen y concentración de las celdas electrolíticas.....	13
<b>Tabla 3.</b> Características de los ánodos usados en la Celda B.....	14
<b>Tabla 4.</b> Experimentos para determinar la relación V/I.....	15
<b>Tabla 5.</b> Diseño de experimentos para la evaluación del efecto del número de perforaciones en el potencial y corriente de la celda electrolítica.....	15
<b>Tabla 6.</b> Diseño usado en los experimentos hechos con las Celdas A y B.....	16
<b>Tabla 7.</b> <sup>1</sup> H-RMN para <i>c</i> -SALCN en CDCl <sub>3</sub> con tetrametilsilano TMS como estándar interno*.....	23
<b>Tabla 8.</b> Rendimientos de la síntesis química de complejos, métodos A y B.....	28
<b>Tabla 9.</b> Propiedades físicas de ligando y complejos.....	29
<b>Tabla 10.</b> Resumen de las principales frecuencias IR (cm <sup>-1</sup> ) y asignaciones para ligando y complejos.....	30
<b>Tabla 11.</b> Longitudes de onda de máxima absorbanza en el espectro UV-vis y asignaciones para ligando y complejos sintetizados químicamente.....	35
<b>Tabla 12.</b> Resultados del análisis termogravimétrico para compuestos de síntesis química.....	36
<b>Tabla 13.</b> Experimento preliminar para observar el efecto del TBAB y el material del cátodo en el rendimiento, Celda A.....	40
<b>Tabla 14.</b> Características de los ánodos usados para electrosíntesis.....	42
<b>Tabla 15.</b> Influencia de la distancia ánodo-cátodo en la respuesta de voltaje para la celda A (triplicados).....	43
<b>Tabla 16.</b> Relación de perforaciones de los CCE A y B, y el voltaje inicial (V) obtenidos en la celda B.....	44
<b>Tabla 17.</b> Área perforada (A <sub>p</sub> ) y sus porcentajes aproximados (%Área) con respecto al área total para los CCE A y B.....	45
<b>Tabla 18.</b> Efecto de la agitación y el flujo de nitrógeno en la pérdida de solvente ACN en la solución.....	46
<b>Tabla 19.</b> Resultados de voltaje para algunas variaciones de volumen y concentración de TBAB, con 100mg de <i>c</i> -SALCN.....	48
<b>Tabla 20.</b> Efectos de la relación [ <i>c</i> -SALCN]/[TBAB] sobre V inicial con corriente constante de 5mA, Celda B.....	49
<b>Tabla 21.</b> Voltaje obtenido con distintas cantidades de TBAB, distintas velocidades de agitación y una cantidad constante de 100mg <i>c</i> -SALCN.....	50
<b>Tabla 22.</b> %R y Ef (eficiencia electroquímica) obtenidos para los complejos con y sin agua mediante electrosíntesis en celda B.....	52
<b>Tabla 23.</b> Propiedades físicas de los productos obtenidos por electrólisis de la mezcla de reacción, en presencia y ausencia de agua.....	53

<b>Tabla 24.</b> Diseño de experimentos para explorar la dependencia del voltaje y de la corriente en función del tiempo.....	54
<b>Tabla 25.</b> Resultados para explorar la relación $V/I$ [TBAB] a $[c\text{-SALCN}]$ constante...	57
<b>Tabla 26.</b> Datos de los ajustes potenciales para las curvas V vs. TBAB.....	58
<b>Tabla 27.</b> Resultados de síntesis electroquímica de complejos para la celda B y la celda A (triplicados).....	63
<b>Tabla 28.</b> Porcentaje de rendimiento obtenido para la síntesis de complejos por vía química y electroquímica ( <i>condiciones de mayor rendimiento</i> ). .....	64
<b>Tabla 29.</b> Propiedades físicas de los compuestos obtenidos por síntesis electroquímica, Celda A y B, y experimentos control sin ligando.....	65
<b>Tabla 30.</b> Longitudes de onda de máxima absorbancia en el espectro UV-vis y asignaciones para ligando y complejos sintetizados electroquímicamente Celda A y Celda B.....	69
<b>Tabla 31.</b> Resultados del análisis termogravimétrico para compuestos de síntesis química y electroquímica (Celda B).....	70
<b>Tabla 32.</b> Resultados de rendimiento obtenidos con "COBRE" Módulo I para la forma de onda seleccionada.....	73

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
<b>Figura 1.</b> Esquema y disposición de los electrodos diseñados para la celda B.	16
<b>Figura 1.</b> Estructura ligando <i>c</i> -SALCN	
<b>Figura 2.</b> Espectro FT-IR para <i>c</i> -SALCN.	20
<b>Figura 4.</b> Numeración de los carbonos para asignaciones en <sup>1</sup> H-RMN.	22
<b>Figura 5. A.</b> Resonancia para el ligando <i>c</i> -SALCN, <b>B.</b> Representación de la conformación del ciclohexano en el ligando SALCN, modelo de esferas solapadas (ES), método ZINDO 1; a= axial, e= ecuatorial.	23
<b>Figura 6.</b> Gráfica VC <b>A.</b> Sistema 1mL TBAB acuoso (1x10 <sup>-3</sup> M) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 3 ciclos, <b>B.</b> Sistema 1mL TBAB acuoso (1x10 <sup>-3</sup> M) + 9mL PBS 0.2M, SR=600mV/s, 3 ciclos. Electrodo de gota colgante de mercurio (Electrodo de trabajo), Electrodo auxiliar: Platino.	24
<b>Figura 7. .</b> Gráfica VC <b>A.</b> Sistema 1mL TBAB acuoso (0.01M) + 2mL ACN/ 7mLPBS 0.2M, SR=200mV/s catódica, 400mV/s anódica, 1 ciclo, <b>B.</b> Sistema 1mL TBAB acuoso (0.01M) + 2mL ACN/ 7mLPBS 0.2M, SR=600mV/s, 2 ciclos, <b>C.</b> Sistema 0.1mL TBAB acuoso (1x10 <sup>-3</sup> M) +3mL ACN /7mL PBS 0.2M, SR=600mV/s, 1 ciclo. <b>C.</b>	25
<b>Figura 8.</b> Gráfica VC <b>A.</b> Sistema 0.1mL solución <i>c</i> -SALCN 0.1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 3 ciclos, <b>B.</b> Sistema 1mL solución <i>c</i> -SALCN 1% en TBAB/ACN (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 2 ciclos <b>C.</b> Sistema 1mL solución <i>c</i> -SALCN 1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=600mV/s catódica, 600mV/s anódica, 3 ciclos. <b>D.</b> Sistema 1mL solución <i>c</i> -SALCN 0.1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, 3 ciclos.	26
<b>Figura 9.</b> Estructuras de: <b>A.</b> BE-EN, <b>B.</b> SALOPHEN.	27
<b>Figura 10</b> Apariencia física de los complejos: <b>A.</b> Ni( <i>c</i> -SALCN) <b>B.</b> Cu( <i>c</i> -SALCN) Método A <b>C.</b> Cu( <i>c</i> -SALCN) Método B <b>D.</b> Zn( <i>c</i> -SALCN).	29
<b>Figura 11.</b> Espectros FT-IR para complejos y ligando, y diferencias de la zona 1390-1500cm <sup>-1</sup> .	32
<b>Figura 12.</b> Espectros FT-IR, superior: Ni(SALCN) sintetizado por método químico A, inferior: Ni(SALCN) sintetizado por método químico B.	32
<b>Figura 13.</b> Espectros FT-IR, superior: Cu (SALCN) sintetizado por método químico A, inferior: Cu(SALCN) sintetizado por método químico B.	33
<b>Figura 14.</b> Espectros FT-IR, en verde: Zn( <i>c</i> -SALCN) sintetizado por método químico A, en rojo: Zn( <i>c</i> -SALCN) sintetizado por método químico B.	34
<b>Figura 15.</b> Termograma para Ni( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, derivada en azul.	36

<b>Figura 16.</b> Termograma para Cu( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, Método A, derivada en azul.	37
<b>Figura 17.</b> Termograma para Cu( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, Método B, derivada en azul.	37
<b>Figura 18.</b> Termograma para Zn( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, derivada en azul.	37
<b>Figura 19.</b> Gráfica VC <b>A.</b> 200µL NiSO <sub>4</sub> 0.1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos <b>B.</b> 200µLNi( <i>c</i> -SALCN) 1000ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos.	38
<b>Figura 20.</b> Gráfica VC <b>A.</b> 200µL Cu(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> 1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos, <b>B.</b> 200µLCu( <i>c</i> -SALCN) sintetizado químicamente, Método A, 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 5 ciclos, <b>C.</b> 200µLCu( <i>c</i> -SALCN) sintetizado químicamente, Método B, 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 5 ciclos.	39
<b>Figura 21.</b> Gráfica VC <b>A.</b> 200µL Zn(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> 1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos, <b>B.</b> 200µLZn( <i>c</i> -SALCN) 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos.	39
<b>Figura 22.</b> Orificios pentagonales de la tapa de la celda A.	43
<b>Figura 23.</b> Representación 3D de la superficie obtenida en los experimentos de voltaje inicial y relación de perforaciones de los cascarones cilíndricos elípticos A y B.	45
<b>Figura 24.</b> Celdas B y A.	47
<b>Figura 25.</b> Variación del voltaje en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.	55
<b>Figura 26.</b> Variación de la corriente en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.	55
<b>Figura 27.</b> Variación de la relación V/I en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.	56
<b>Figura 28.</b> Resultados obtenidos para la evaluación de la relación V vs.I vs. TBAB.	58
<b>Figura 29.</b> Gráficas de ajustes polinómicos en términos de I para <b>A.a</b> y para <b>B.b</b> .	59
<b>Figura 30.</b> Gráfica 3D de superficie con malla y temperatura de color (proporcional al valor de z) para la ecuación empírica $V(TBAB, I) _{100mg\ c-SALCN}$ ; ejes: x:TBAB(mg), y:I(mA), z:V(V), <b>A.</b> Vista rotada general, <b>B.</b> Vista en dirección de x, <b>C.</b> Vista del plano xy, en dirección z, <b>D.</b> Vista enfática del máximo de z, <b>E.</b> Vista enfática del mínimo de z, <b>F.</b> Vista en dirección de y.	60
<b>Figura 31.</b> Gráfica 3D de superficie con líneas de contorno y temperatura de color (proporcional al valor de z) para la ecuación empírica $V(TBAB, I) _{100mg\ c-SALCN}$ ; ejes: x:TBAB(mg), y:I(mA), z:V(V); 1-11: regiones delimitadas; <b>A.</b> Vista en dirección al eje z, <b>B.</b> Vista general.	61
<b>Figura 32.</b> Circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente; <b>A.</b> Diseño esquemático hecho en Eagle 6.6, <b>B.</b> Prototipo funcionando en una celda real.	62

<b>Figura 33.</b> Proceso de formación de complejos mediante electrosíntesis.	63
<b>Figura 34.</b> Porcentajes de rendimiento de los complejos sintetizados electroquímicamente a distintas concentraciones de TBAB con la celda A y la celda B.	64
<b>Figura 35.</b> FT-IR complejo de Níquel, Síntesis química y electroquímica.	67
<b>Figura 36.</b> FT-IR Experimentos control para Níquel.	67
<b>Figura 37.</b> FT-IR complejo de Cobre, Síntesis química y electroquímica.	67
<b>Figura 38.</b> FT-IR Experimentos control para Cobre.	67
<b>Figura 39.</b> FT-IR complejo de Zinc, Síntesis química y electroquímica.	68
<b>Figura 40.</b> FT-IR Experimentos control para Zinc.	68
<b>Figura 41.</b> Prototipo "COBRE", Circuitería.	73

## LISTA DE ACRÓNIMOS

<b>ACN</b>	Acetonitrilo
<b>ADC</b>	Conversión analógica-digital
<b>A<sub>gc</sub></b>	Área geométrica del cátodo
<b>BE-EN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(Benciliden)etano-1,2-diamina
<b>CCE</b>	Cascarón cilíndrico elíptico
<b>CLO</b>	Cloroformo
<b>COBRE</b>	Circuito operacional básico para reacciones electroquímicas
<b>c-SALCN</b>	(1R,2S,6E,7E)- <i>N,N'</i> -Bis(Salicilideno)-Ciclohexano-1,2-Diamina
<b>CV</b>	Voltamperometría cíclica
<b>d<sub>ac</sub></b>	Distancia ánodo-cátodo
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>ECV</b>	Electrodo de carbono vítreo
<b>Ef</b>	Eficiencia electroquímica
<b>Ef<sub>c</sub></b>	Eficiencia de corriente
<b>Ef<sub>exp</sub></b>	Eficiencia electroquímica experimental
<b>Ef<sub>teo</sub></b>	Eficiencia electroquímica teórica
<b>ET</b>	Éter etílico
<b>ETOH</b>	Etanol
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<b>GND</b>	Conexión a masa
<b>HEX</b>	Hexano
<b>I</b>	Corriente
<b>HMDE</b>	Electrodo de gota colgante de mercurio
<b>J</b>	Densidad de corriente
<b>MEOH</b>	Metanol
<b>ND</b>	No determinado
<b>OSCI</b>	Oscilador 1
<b>OSCII</b>	Oscilador 2
<b>PBS</b>	Solución de buffer de fosfatos
<b>RAL</b>	Sistema internacional de colores (Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung).
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>s</b>	Desviación estándar
<b>Q</b>	Cantidad de carga
<b>SALEN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(Saliciliden)-Etilendiiminato
<b>SALENH<sub>2</sub></b>	<i>N,N'</i> -Bis(saliciden)-Etilendiimina
<b>SALOPHEN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(Saliciliden)-1,2-Diaminobenceno
<b>SCE</b>	Electrodo de calomelanos saturado
<b>SR</b>	Velocidad de barrido
<b>TBAB</b>	Bromuro de Tetrabutilamonio

<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>V</b>	Voltaje
<b>W<sub>p</sub></b>	Peso práctico
<b>W<sub>t</sub></b>	Peso teórico
<b>C<sub>p</sub></b>	Cantidad de complejo práctica
<b>C<sub>t</sub></b>	Cantidad de complejo teórica
<b>M<sub>p</sub><sup>2+</sup></b>	Metal disuelto práctico
<b>M<sub>t</sub><sup>2+</sup></b>	Metal teórico calculado
<b>Δ</b>	Incertidumbre

## LISTA DE ECUACIONES

		<b>Pág.</b>
<b>Ecuación 1.</b>	Energía total para los métodos basados en mecánica molecular.	6
<b>Ecuación 2.</b>	Energía total desarrollada, para los métodos basados en mecánica molecular.	6
<b>Ecuación 3.</b>	Operador de Fock.	8
<b>Ecuación 4.</b>	Eficiencia electroquímica.	9
<b>Ecuación 5.</b>	Eficiencia de corriente integral.	9
<b>Ecuación 6.</b>	Eficiencia de corriente constante.	9
<b>Ecuación 7.</b>	Ecuación general de Nicholson – Shain.	24
<b>Ecuación 8.</b>	Ecuación general de Randles-Sevcik.	24
<b>Ecuación 9.</b>	Ecuación general de Randles-Sevcik en condiciones estándar.	25
<b>Ecuación 10.</b>	Parámetro general de reversibilidad del potencial de pico-pico medio.	25
<b>Ecuación 11.</b>	Parámetro general de reversibilidad de la diferencia del potencial de pico anódico –pico catódico.	25
<b>Ecuación 12.</b>	Parámetro de reversibilidad de la relación unitaria de corriente de pico anódico-corriente de pico catódico.	25
<b>Ecuación 13.</b>	Parámetro de reversibilidad de la derivada nula de potencial de pico respecto la velocidad de barrido.	25
<b>Ecuación 14.</b>	Efecto Joule para una corriente variable.	42
<b>Ecuación 15.</b>	Aproximación empírica general para la dependencia del voltaje en función de la concentración de TBAB.	59
<b>Ecuación 16.</b>	Factor pre exponencial para la aproximación empírica.	59
<b>Ecuación 17.</b>	Factor exponencial para la aproximación empírica.	59
<b>Ecuación 18.</b>	Aproximación empírica desarrollada para la dependencia del voltaje en función de la concentración de TBAB.	59
<b>Ecuación 19.</b>	Frecuencia para la configuración estable del IC555. Relación entre la forma de onda producida por “COBRE” I, (MODI) y la carga total transferida Q	72
<b>Ecuación 20.</b>	Ciclo de trabajo para una configuración estable del IC555.	72
<b>Ecuación 21.</b>	Relación entre la forma de onda producida por “COBRE” I, (MODI) y la carga total transferida Q.	72

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO 1.</b> Esquema y montaje de la Celda A, usada para electrosíntesis de complejos <i>c</i> -SALCN.	A1
<b>ANEXO 2.</b> Esquema y montaje de la Celda B, usada para electrosíntesis de complejos <i>c</i> -SALCN.	A2
<b>ANEXO 3.</b> Esquema del electrodo para la celda B.	A3
<b>ANEXO 4.</b> Lista de componentes para el módulo I.	A3
<b>ANEXO 5.</b> Diseño esquemático en Eagle 6.6.0 Professional para el módulo I.	A4
<b>ANEXO 6.</b> Código para microcontrolador 1.	A5
<b>ANEXO 7.</b> Código para microcontrolador 2	A9
<b>ANEXO 8.</b> Código para microcontrolador 3.	A10
<b>ANEXO 9.</b> Programación en G para transmisión de datos por interfaz RS232	A11
<b>ANEXO 10.</b> Esquemático usado en la simulación de Proteus 8 Professional Suite	A12
<b>ANEXO 11.</b> Forma funcional general del campo de fuerza AMBER	A13
<b>ANEXO 12.</b> Representación de esferas solapadas obtenidas por GAFF para: <b>A.</b> <i>c</i> -SALCN <b>B.</b> Cu( <i>c</i> -SALCN), <b>C.</b> Ni( <i>c</i> -SALCN) y <b>D.</b> Zn( <i>c</i> -SALCN)	A14
<b>ANEXO 13.</b> Representación de esferas solapadas obtenidas por MM+ para <i>c</i> -SALCN	A14
<b>ANEXO 14.</b> Forma funcional para la ecuación del campo de fuerza MM+	A15
<b>ANEXO 15.</b> Representación de esferas solapadas obtenidas por OPLS para <i>c</i> -SALCN	A16
<b>ANEXO 16.</b> Representación de esferas solapadas obtenidas por ZINDO/1 para: <b>A.</b> <i>c</i> -SALCN <b>B.</b> Ni( <i>c</i> -SALCN), <b>C.</b> Cu( <i>c</i> -SALCN) y <b>D.</b> Zn( <i>c</i> -SALCN)	A17
<b>ANEXO 17.</b> Representación de esferas solapadas obtenidas por PM3 para: <b>A.</b> <i>c</i> -SALCN <b>B.</b> Ni( <i>c</i> -SALCN), <b>C.</b> Cu( <i>c</i> -SALCN) y <b>D.</b> Zn( <i>c</i> -SALCN)	A17
<b>ANEXO 18.</b> Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para <i>c</i> -SALCN, esferas solapadas, y barras y esferas.	A18
<b>ANEXO 19.</b> Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Ni( <i>c</i> -SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.	A19
<b>ANEXO 20.</b> Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Cu( <i>c</i> -SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.	A20
<b>ANEXO 21.</b> Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Zn( <i>c</i> -SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.	A21
<b>ANEXO 22.</b> Resumen de picos FT-IR para <i>c</i> -SALCN	A22
<b>ANEXO 23.</b> Termograma obtenido para <i>c</i> -SALCN	A22
<b>ANEXO 24.</b> Resumen de picos FT-IR para Ni( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando	A23
<b>ANEXO 25.</b> Resumen de picos FT-IR para Cu( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando	A23
<b>ANEXO 26.</b> Resumen de picos FT-IR para Zn( <i>c</i> -SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando	A24
<b>ANEXO 27.</b> Resultados obtenidos en la evaluación del efecto del O <sub>2</sub> sobre la espontaneidad de la formación de complejos, <b>A.</b> Mezcla de reacción 50mgTBAB+15mL ACN (muestra control) <b>B.</b> Cu 3 días, aire, <b>C.</b> Cu 3 semanas, N <sub>2</sub> <b>D.</b> Zn 3 semanas, N <sub>2</sub> , <b>E.</b> Zn 3 semanas, aire, <b>F.</b> Ni, 3 semanas, N <sub>2</sub> <b>G.</b> Ni, 3 semanas, aire.	A24
<b>ANEXO 28.</b> Resultados de electrólisis de mezcla de reacción sin ligando, con	A25

presencia de agua y anhidro, para cada metal. **A.** Níquel/ACN/TBAB **B.** Níquel/ACN/TBAB/Agua **C.** Cobre/ACN/TBAB **D.** Cobre/ACN/TBAB/Agua **E.** Zinc/ACN/TBAB **F.** Zinc/ACN/TBAB/Agua.

**ANEXO 29.** Resultados obtenidos por electrosíntesis **A.** Complejos de cobre en  $\text{CHCl}_3$ : **a.** Celda A (concentrada) **b.** Celda b (100ppm) **c.** Ligando (100ppm) **B.** Complejos de níquel: en DMSO **a.** Celda B (1000ppm) **b.** Celda A (1000ppm); **C.** Complejos de zinc: **a.** Celda A **b.** Celda B; **D.** Complejos de zinc en DMSO (100ppm): **a.** Celda A; **b.** Celda B; **E.** Complejos obtenidos con la Celda A, disueltos en DMSO (1000ppm): **a.** Ni **b.** Cu **c.** Zinc; **F.** Complejos obtenidos con la celda B (1%w/w) **G.** Cristales de  $\text{Cu}(c\text{-SALCN})$  obtenido con la Celda B **H.** Monocristales de  $\text{Cu}(c\text{-SALCN})$  obtenidos con la celda B (150mgTBAB/100mg  $c\text{-SALCN}$ , 5mA, 3,32h, 30mL, ACN), tiempo de cristalización: 7 días; **I.** Experimentos control (5mA, Sin ligando, 100mgTBAB,  $t=1.6\text{h}$ , Solvente (S): ACN:Agua): **a.** Zn, S: 30mL:0, **b.** Zn S: 25mL:5mL, **c.** Cu, S: 30mL:0, **d.** Cu, S: 25mL:5mL **e.** Ni, S: 30mL:0, **f.** Ni, S: 25mL:5mL.

A26

**ANEXO 30.** Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con níquel.

A27

**ANEXO 31.** Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con cobre.

A29

**ANEXO 32.** Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con zinc.

A31

## RESUMEN

Los compuestos de coordinación con metales de transición de la primera serie son ampliamente usados como catalizadores en procesos que van desde oxidaciones hasta polimerizaciones, debido a las propiedades que los ligandos le confieren al centro metálico, ya que además de dar estabilidad a los iones metálicos también dirigen su comportamiento hacia cierto tipo de reacciones. Los complejos metálicos con el ligando N,N'-Bis(salicideno)-ciclohexano-1,2-diamina [SALCN] han sido empleados como catalizadores para la oxidación de olefinas y su proceso de síntesis no ha sido modificado desde los primeros reportes. La síntesis clásica de estos compuestos requiere de una inversión económica importante, ya que se necesitan sales metálicas con un alto grado de pureza, además de grandes volúmenes de solventes involucrados en la síntesis y la purificación. Mediante la síntesis electroquímica directa por disolución anódica se puede conseguir una disminución de costos, puesto que los metales en su estado puro son menos costosos que sus sales y diferentes estudios han determinado que existen ventajas de selectividad y pureza que evitan procesos de purificación posteriores.

En este trabajo se realizó efectivamente la síntesis y caracterización del ligando c-, además de la síntesis química de los complejos a través de dos métodos, uno de ellos proveniente de la literatura y otro especialmente modificado en este trabajo, siendo el segundo método el que presentó apreciablemente menor tiempo de síntesis y más alto rendimiento; también se realizó la electrosíntesis de los complejos usando dos celdas, la primera de ellas abordando condiciones generales de reacción y de diseño, para posteriormente dar paso a una segunda celda especialmente diseñada usando condiciones específicas y que por ende resultó notablemente superior para lograr la electrosíntesis mejorada de los complejos con resultados superiores en cuanto a pureza y rendimiento; posteriormente se usó una fuente de corriente variable especialmente diseñada y se obtuvo resultados semejantes a los de la síntesis electroquímica mejorada, dentro de los límites de la incertidumbre y la precisión. También se incluyó en este trabajo la exploración de las primeras representaciones aproximadas para los complejos y el ligando según métodos semiempíricos y moleculares como parte de la caracterización realizada, además se construyeron dos dispositivos para ser usados como fuentes de poder: una fuente de poder ultra-simple de baja potencia para aplicaciones galvanostáticas, y otro para generación de ondas de corriente, de voltaje y pulsos aquí denominado "COBRE" siglas de: circuito oscilador básico para reacciones electroquímicas; también se presentan dos ecuaciones propias de este trabajo: una que relaciona la dependencia entre la concentración de TBAB, la magnitud de la corriente (I), y la magnitud del voltaje (V), en solvente acetonitrilo (ACN), ecuación que puede ser usada como guía para sistemas electrolíticos similares al estudiado en este trabajo, asimismo se dedujo una ecuación aplicable al dispositivo "COBRE" para su uso como generador de ondas en corriente, aportando los resultados de rendimiento para este tipo de onda en la electrosíntesis de los catalizadores del presente estudio. Como último aporte se reconoció al sistema ACN/TBAB/c-SALCN/O<sub>2</sub> como corrosivo y por primera vez se consideran los sistemas ACN/TBAB/c-SALCN/O<sub>2</sub>/M<sub>0</sub>, según la revisión bibliográfica hecha hasta la fecha, como celdas galvánicas.

Palabras clave: Electrosíntesis, disolución anódica, c-SALCN, complejos c-SALCN, celda galvánica c-SALCN, circuitos de ondas de corriente.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las síntesis de compuestos de coordinación requiere de la selección de una metodología de acuerdo al sistema que se pretende obtener, puesto que no todas son aplicables para la síntesis de un compuesto en particular; dentro de ellas se encuentran la sustitución en medio acuoso, sustitución en solvente no acuoso, sustitución en ausencia de solvente, disociación térmica de complejos sólidos, síntesis fotoquímica, síntesis por oxido-reducción, entre otras. Todas las metodologías tienen en común el uso de sales o compuestos de metales de alta pureza, además de solventes en ocasiones costosos y volátiles. La síntesis de los complejos tipo Salen que han tenido gran variedad de aplicaciones, especialmente en catálisis asimétrica, no escapa a estos problemas, como alternativa a ello y como solución se presenta la electrosíntesis, en la que además se tienen otras ventajas como un control adicional sobre el estado de oxidación del metal sin el uso de agentes oxidantes, la capacidad de alcanzar estados de oxidación más bajos, la eliminación del uso de grandes volúmenes de solventes y pérdida mínima al emplearse en su lugar solventes pocos volátiles, disminución de los tiempos de reacción, disminución de los pasos de purificación que se resume sólo al lavado, y rendimientos en la mayoría de los casos comparables a la síntesis química tradicional. Todos estos factores hacen de la síntesis electroquímica una opción favorable para la obtención de complejos tipo-salen que pueden ser o no ópticamente activos usando metales de transición, para catálisis enantioselectiva a través de un proceso de producción más económico y comprometido con la química verde. Se propone aquí la síntesis electroquímica como alternativa a las desventajas que presenta la síntesis tradicional de catalizadores enantioselectivos derivados de metales y el ligando *c*-SALCN anteriormente mencionadas; de esta manera se busca evaluar las condiciones de síntesis de los compuestos de coordinación del ligando *c*-SALCN y los metales Cu (II), Co (II) y Ni (II), específicamente la cantidad de electrolito soporte y la densidad de corriente requeridas en un proceso galvanostático, además de evaluar rendimientos y realizar la caracterización de los compuestos y ligando, según sea el caso, por técnicas espectroscópicas habituales (<sup>1</sup>H-RMN, UV, FT-IR), electroquímica (HMDE-CV) y análisis termogravimétrico (TGA).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GENERAL

- ◆ Realizar la síntesis electroquímica para la evaluación de los rendimientos y la caracterización de los compuestos de coordinación formados entre el ligando *c*-SALCN y Cu (II), Ni (II) y Zn (II).

### 2.2. ESPECÍFICOS

- ◆ Comparar los resultados obtenidos por síntesis química y electroquímica de los complejos formados entre el ligando *c*-SALCN y Cu (II), Ni (II) y Zn (II), a manera de indicadores de eficiencia para ambas metodologías.
- ◆ Determinar los parámetros electroquímicos que generen altos rendimientos en la obtención de complejos formados entre el ligando *c*-SALCN y Cu (II), Ni (II) y Zn (II).
- ◆ Determinar las diferencias en rendimiento utilizando tres metodologías electroquímicas distintas consistentes en un diseño de experimentos con variables iniciales, un diseño de experimentos con variables específicamente ajustadas, y un diseño de experimentos final con cambio de la fuente de poder de corriente fija a corriente oscilante.
- ◆ Caracterizar los compuestos obtenidos química y electroquímicamente por métodos fisicoquímicos.
- ◆ Explorar las conformaciones moleculares del ligando *c*-SALCN y sus complejos de Cu (II), Ni (II) y Zn (II) mediante el uso de simulaciones computacionales a través de métodos empíricos y semi-empíricos, como parte complementaria a la caracterización físico-química.
- ◆ Diseñar, construir, programar y probar un prototipo de un sistema para el estudio del efecto de ondas de corriente en el rendimiento de la electrosíntesis de catalizadores.

### 3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

#### 3.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los compuestos de coordinación fueron identificados en el siglo XIX y se consideraron inusuales ya que no se correspondían con las reglas de valencia conocidas hasta entonces por lo que también se les llamó 'complejos', denominación que aún hoy en día es usada dentro de la química inorgánica dentro de la que conforma una de las principales ramas de estudio que empezó gracias a los esfuerzos de Alfred Werner y Sopus Jørgensen, siendo Werner galardonado con el premio nobel en 1913 [1]. Actualmente el término -compuestos de coordinación- se usa comúnmente en química inorgánica para referirse a los compuestos neutros o iónicos en el cual al menos uno de los iones está formado por metales o iones metálicos y uno o más ligandos (átomos, iones o moléculas) que formalmente son donantes de electrones y los enlaces generados son de tipo covalente coordinado. Los metales del bloque-*d* se caracterizan por presentar orbitales *d*, la mayoría de ellos son elementos de transición, es decir, presentan este subnivel parcialmente lleno, a excepción de los elementos del grupo 12 que por presentar lleno el subnivel *d* se consideran pertenecientes al bloque *d* pero no como metales de transición, todos ellos se caracterizan por presentar un comportamiento de ácido de Lewis que les permite recibir electrones de los ligandos para la formación de los enlaces en los compuestos de coordinación [2]. Por su parte un ligando se define como cualquier molécula o ión que puede tener una existencia independiente y posee al menos un par electrónico para donar, lo que le confiere carácter de base de Lewis. Los ligandos pueden clasificarse principalmente de acuerdo a su carga como positivos, negativos o neutros, de acuerdo al número de electrones que donan, y de acuerdo al número de puntos por los cuales se une a los átomos del metal o denticidad. Los ligandos con uno, dos, tres, cuatro, cinco, y más puntos de unión se denominan respectivamente mono, bi, tri, tetra, pentadentados y así sucesivamente, o simplemente polidentados si poseen más de un sitio de unión [3].

Los ligandos polidentados al coordinarse por más de un punto a los átomos de metal se denominan quelatos (del griego *khele*, pinza de cangrejo), y forman anillos que pueden tener cualquier número de átomos, sin embargo los más comunes son los de cinco y seis miembros incluyendo el metal [4]. La formación de quelatos conlleva a una mayor estabilización del complejo debido a la suma de los efectos entálpicos y entrópicos, a esto se le denomina efecto quelato. Aunque los cambios entrópicos asociados a la quelatación resultan complicados, la forma más simple de verlo es a través de la entropía translacional que se relaciona con la existencia de un mayor número de partículas cuando se forma un complejo con un ligando polidentado en lugar del respectivo complejo obtenido con ligandos monodentados. En el caso de los efectos entálpicos debe considerarse las diferencias puntuales entre los ligandos, no obstante, si se comparan ligandos mono- y polidentados el factor que más aporta a la diferencia que presentan es la repulsión estérica que debe vencerse en el caso de los ligandos monodentados, no así para los ligandos polidentados, de igual forma la atracción entre estos últimos y un ión metálico hace que no pueda liberarse fácilmente y el tiempo en el que es recapturado sea corto, favoreciendo la formación del complejo.

### 3.2. COMPLEJOS TIPO SALEN Y SALCN

Los complejos del ligando salen y sus derivados se conocen desde 1869 y fueron estudiados sistemáticamente en la década de 1930 por parte de Pfeiffer y sus colaboradores [5]. La palabra "Salen" es el acrónimo por el cual se nombran comúnmente a la familia de bases de Schiff generadas mediante la condensación de una diamina y 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído), nombre inicialmente originado por la estructura básica N,N'-Bis(Saliciliden)etilendiamina (SALENH<sub>2</sub>) [6]. Posteriormente se han hecho numerosas síntesis de derivados y varios estudios de sus posibles usos en catálisis [7]. Sin embargo los primeros casos quirales no racémicos, específicamente los derivados del trans-1,2-diaminociclohexano no racémico no fueron estudiados sino hasta 1960 [7,8] y en las décadas posteriores se realizaron gran cantidad de estudios con el propósito de usarlos como catalizadores en síntesis asimétrica [9-11]. Dentro de éstos han adquirido especial importancia los complejos de Manganeso (III) derivados de ligandos obtenidos a partir de trans-1,2-ciclohexanodiamina y que han sido desarrollados por los grupos de Jacobsen y colaboradores [12] así como de Katsuki y colaboradores [13,14] encontrando un desempeño satisfactorio en epoxidación catalítica asimétrica. La catálisis asimétrica es una de las mayores herramientas usadas en la síntesis química fina moderna, varios de los catalizadores aún empleados, fueron descubiertos mucho tiempo atrás, dentro de ellos han adquirido especial importancia aquellos obtenidos por formación de complejos de diversos metales con ligandos tipo "SALEN", los cuales comparten una estructura común de base de Schiff. Inicialmente se obtuvieron las versiones más simples sin actividad óptica mediante condensación de benzaldehído con etilendiamina, y luego una gran variedad de compuestos de coordinación utilizando derivados de benzaldehído con 1,2-diaminas [15]; debido a las numerosas reacciones que pueden catalizar dichos compuestos, principalmente de oxidación, que van desde la epoxidación hasta la reacción de Strecker, y dada su enantioselectividad modulable a través de las propiedades electrónicas y estéricas, han sido un foco mayor para la investigación [16]; así pues, desde la síntesis del primer complejo tipo salen-M<sup>n+</sup> en la década de 1930 hasta hoy, se ha mantenido un proceso similar de síntesis de los complejos que consiste en la reacción de la base de Schiff y una sal de alta pureza del metal en un medio alcohólico, generalmente de etanol o metanol. Entre los ligandos comúnmente usados, los más destacados son aquellos que comparten el esqueleto de N,N'-Bis(salicilideno)-ciclohexano-1,2-diamina también denominado "SALCN" y sus isómeros cis- y (+)trans-, ya que han mostrado ser los más versátiles en catálisis asimétrica y se ha logrado la síntesis de numerosos derivados y sus respectivos complejos con distintos metales [16,17]. En los últimos años la investigación se ha centrado en la obtención de catalizadores que conservan el mismo núcleo tipo-salen-M<sup>n+</sup> y especialmente derivados de SALCN pero con modificaciones adicionales para su inmovilización, que en muchos casos además de hacer más complejos y largos los procesos de síntesis, no generan los resultados de rendimiento y selectividad esperados [18], tal búsqueda se ha emprendido no sólo con el objetivo de mejorar estos factores sino que también en buena parte es debida al abaratamiento que produciría la reutilización especialmente en aplicaciones a escala industrial, ya que algunos de estos catalizadores se inactivan tras pocos ciclos de utilización y son caros de producir a pesar de que el ligando por sí mismo no es costoso [8], pues se ha logrado la síntesis de sus formas ópticas puras a escala industrial de manera sencilla y barata [15], no obstante, las sales de alta pureza, el uso de solventes costosos y procesos ulteriores de purificación requeridos, hacen poco viable el uso a gran escala de estos catalizadores y se limitan sólo al uso en el laboratorio, por lo cual en este trabajo se pretende utilizar la síntesis electroquímica como una alternativa más limpia y

económica para la obtención de compuestos de coordinación *c*-SALCN de Ni (II), Cu (II) y Zn (II), realizando además sus caracterizaciones y evaluación de rendimientos.

### 3.3. REPRESENTACIÓN TEÓRICA DE LAS CONFORMACIONES DE LIGANDO Y COMPLEJOS

Existen numerosos métodos aplicables desde la química computacional para predecir estructuras y propiedades moleculares, la elección y precisión de cada uno de ellos depende del sistema a estudiar, sin embargo en términos generales se pueden clasificar como métodos empíricos, semi-empíricos y de la mecánica cuántica; en el caso de los métodos empíricos una gran mayoría de los datos se puede obtener de observaciones experimentales y el tratamiento matemático muchas veces evita el uso de la rigurosidad de la mecánica cuántica, como ejemplo se tienen los métodos moleculares. Para el caso de los métodos semi-empíricos, es posible obtener resultados que pueden partir de algunos datos obtenidos experimentalmente y cálculos notablemente simplificados de la mecánica cuántica, como ejemplo de estos se tienen el método ZINDO/1 y PM3, que se describen más adelante. Finalmente existen cálculos basados puramente en la mecánica cuántica que se basan en hacer aproximaciones para resolver lo más precisamente posible la ecuación de Schrödinger para sistemas polieletrónicos, no obstante requieren capacidades de cómputo muy elevadas para obtener resultados precisos en tiempos razonables, dentro de este tipo de métodos se encuentran por ejemplo el método ab initio, Hartree-Fock completo y el método de teoría de densidad funcional (DFT).

#### 3.3.1. Exploración de la representación aproximada del ligando y complejos por mecánica molecular y métodos semi-empíricos.

Se exploraron las posibles conformaciones geométricas para ligando y complejos empleando los métodos de la mecánica molecular y semi-empíricos con parámetros por defecto.

##### 3.3.1.1. Métodos basados en mecánica molecular.

Estos métodos usan la mecánica clásica para modelar sistemas moleculares, de esta forma se calcula la energía potencial total aproximada, cuya precisión y requerimiento computacional es dependiente de los modelos matemáticos que se usan para calcular cada término y su correlación con el comportamiento experimental depende de la parametrización según los tipos de moléculas específicos, algunos de estos datos agrupan familias de compuestos y pueden obtenerse de datos espectroscópicos y cristalográficos, esto ahorra miles de horas de cómputo para sistemas complejos dando una precisión aceptable o alta de acuerdo a la fineza en la selección de parámetros y correlaciones. En general los términos energéticos usados en los métodos moleculares pueden verse resumidamente como:

$$E_{Total} = E_{enlazado} + E_{no\ enlazado}$$

**Ecuación 1**

$$E_{Total} = (E_{Enlaces} + E_{Ángulos} + E_{Torsiones}) + (E_{Van\ der\ Waals} + E_{Electrostático})$$

**Ecuación 2**

### **3.3.1.2. AMBER**

Acrónimo en el idioma inglés para “Assisted Model Building with Energy Refinement”; es una familia de campos de fuerza originalmente desarrollada por Peter A. Kollman y colaboradores, que puede simular mecánica molecular mediante software. Existen versiones optimizadas para carbohidratos: GLYCAM, para proteínas y ácidos nucleicos: Peptide y la versión de uso general: GAAF (General AMBER Force Field). La forma funcional de este campo de fuerza se define según Kollman y Cornell et al. [28] como se presenta en el Anexo 11. Las representaciones obtenidas para el ligando y los complejos usando el conjunto de parámetros GAAF como primer procedimiento exploratorio para estos compuestos se presentan en el Anexo 12.

### **3.3.1.3. MM+**

Es un campo de fuerzas inicialmente desarrollado por N. Allinger et al., en los años 70 en la Universidad de Indiana para el análisis conformacional de hidrocarburos y moléculas pequeñas, y posteriormente se aplicó y optimizó para reproducir la geometría de las moléculas con la mayor precisión posible, enfocándose en la parametrización específica para moléculas tales como aminoácidos y péptidos [30], actualmente pertenecen también a esta familia los métodos MM2, MM3 y MM4. Los métodos posteriormente desarrollados basados en estos paquetes computacionales como los campos AMBER son más poderosos y específicos si se usan ajustes experimentales adecuados. La aproximación de la forma funcional para el campo es igual al del campo AMBER, las diferencias se encuentran en los métodos matemáticos utilizados para cada término [31] por ejemplo la aproximación en AMBER (GAAF) es una función armónica mientras que en MM+ es una función cúbica. Los términos propios de la forma funcional del campo MM+ se presentan en el Anexo 14. La representación obtenida por AMBER (GAAF) se presenta en el Anexo 13.

### **3.3.1.4. OPLS**

Acrónimo en el idioma inglés para “Optimized Potentials for Liquid Simulations”; es un tipo de campo de fuerza desarrollado por Bill Jorgensen y colaboradores inicialmente en la Universidad de Purdue en Indiana y posteriormente en la universidad de Yale en Connecticut. Se especializa en cálculos para proteínas y ácidos nucleicos, pues la parte puntual de sus parámetros de no-enlace se basan en resultados de simulaciones Monte Carlo y consideran efectos del entorno y solvatación, por lo cual la forma funcional de este campo toma los términos de Van der Waals y electrostáticos del campo AMBER y usa finos ajustes en sus parámetros para tratar con moléculas grandes como las antes mencionadas biomoléculas [32]. La representación OPLS se presenta en el Anexo 15.

### **3.3.2. Métodos semi-empíricos**

Estos métodos usan la metodología Hartree-Fock que consiste en realizar aproximaciones para la determinación de la función de onda y la energía de sistemas de muchos cuerpos en el estado estacionario atendiendo las aproximaciones de Born-Oppenheimer, la relativística, de la eigenfunción energética con unideterminante de Slater, y la del espín paralelo (considerado en la teoría del campo autoconsistente, SCF), lo que simplifica enormemente el número de cálculos implicados en la resolución de formas no simplificadas de la ecuación de Schrödinger

[31]. La formulación general de los métodos semiempíricos se basan en el operador de Fock [33].

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]$$

**Ecuación 3.** Operador de Fock

Dónde:

$\hat{h}(i)$ : hamiltoniano unielectrónico para el i-ésimo electrón.

$\hat{J}_j(i)$ : operador coulombico.

$\hat{K}_j(i)$ : operador de intercambio electrónico.

Los métodos semiempíricos al igual que los métodos de la mecánica molecular también pueden ajustarse con datos de otros cálculos como los de teoría de densidad funcional (DFT), AB Initio y Monte Carlo, así como por datos experimentales fisicoquímicos y espectroscópicos.

### 3.3.2.1. ZINDO/1

Es un método basado en la versión modificada de la aproximación de la integral del solapamiento diferencial diatómico intermedio, INDO por sus siglas en inglés, y fue desarrollado en la década de 1970s por Michael Zerner en la Universidad de Florida, inicialmente para moléculas de carbono, B y F, pero actualmente el método ZINDO cubre incluso elementos de tierras raras. Existen ZINDO/S usado para calcular espectros electrónicos como UV-vis y el ZINDO/1 especialmente adecuado para ángulos, longitudes de enlace y geometrías [31,34]. Las representaciones para ligando y complejos obtenidas por ZINDO/1 se presentan en el Anexo 16.

### 3.3.2.2. PM3

Es un método basado en la aproximación de la integral del solapamiento diferencial diatómico nula, NDDO por sus siglas en inglés, formalismo inicialmente propuesto por John Pople. El método PM3 fue propuesto por J.J.P. Stewart en 1989 y es una reparametrización del método desarrollado por Dewar y colaboradores: el método Austin 1 (AM1) que a su vez es una generalización del método modificado NDDO (MNDO); la única diferencia entre PM3 y AM1 son los valores de los parámetros usados, ya que PM3 recopila un número mayor de datos experimentales usados como contraste de resultados computacionales en la reparametrización lo que hace de sus términos de no-enlace menos repulsivos que en AM1, además es aplicable a moléculas orgánicas pequeñas, medianas y con elementos de número atómico  $Z < 54$  [31,35,36]. Las representaciones para ligando y complejos obtenidas por PM3 se presentan en el Anexo 17.

### 3.3.3. Selección del método

Para la selección del método se consideran como aspectos fundamentales, que el método conlleve a la configuración con la menor energía total posible, adicionalmente para los métodos de tipo semi-empírico como el ZINDO/1 y el PM3 se debe considerar que los tiempos de cómputo estén dentro de un tiempo razonable y que además las iteraciones realizadas para solucionar las integrales tengan convergencia, consiguiendo esto, deben compararse los resultados teóricos

con los resultados prácticos, esto se consigue mediante las observaciones hechas con DRX, RMN, FT-IR, UV-vis etc. Se seleccionó el método ZINDO/1 como el más adecuado para representar los complejos pues posee geometrías coherentes, la menor energía entre los métodos y puede ajustarse más fácilmente con los resultados experimentales adecuados. Las representaciones seleccionadas para ligando y complejos obtenidas por PM3 se presentan en los Anexos 18-21.

### 3.4. ELECTROSÍNTESIS

Eficiencia electroquímica. La eficiencia electroquímica se define como (para un proceso galvanostático):

$$Ef = \frac{1}{n} = \frac{\text{moles}}{\text{Faradios}} = \frac{\Delta W_p}{\frac{W_a}{F} \int_{t1}^{t2} I(t) dt} = \frac{F \Delta W_p}{W_a I \Delta t}$$

**Ecuación 4**

La eficiencia electroquímica permite establecer qué proceso de oxidación sigue el metal (mono, di o tri-electrónica) [19,20]:

a. Si la reacción es del tipo  $M \rightarrow M^+ + e^-$ , el número de moles de metal que reaccionan es igual al número de moles de electrones (o número de Faraday) consumidos en la síntesis, por lo tanto la eficiencia para esta reacción tendrá un valor de 1 y el metal se transforma a  $M^+$ .

b. Si la reacción es del tipo  $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ , el número de moles de metal que se oxidan corresponde a la mitad del número de moles de electrones consumidos en la síntesis. La eficiencia del proceso tendrá un valor de 0,5 y el metal se oxida en una única etapa a  $M^{2+}$ .

c. Si la reacción es del tipo  $M \rightarrow M^{3+} + 3e^-$ , el número de moles de metal que se oxidan corresponde a un tercio del número de electrones consumidos en la síntesis y el valor de la eficiencia será de 0,33 y el metal se transforma directamente al ion  $M^{3+}$ .

Eficiencia de corriente. La eficiencia de corriente está dada por:

$$Ef_c = \frac{\Delta W_p}{W_t} = \frac{\Delta W_p}{\frac{W_a}{nF} \int_{t1}^{t2} I(t) dt}$$

**Ecuación 5**

Para un proceso a corriente controlada (galvanostático), simplemente:

$$Ef_c = \frac{\Delta W_p}{W_t} = \frac{\Delta W_p}{\frac{W_a}{nF} I \Delta t} = \frac{nF \Delta W_p}{W_a I \Delta t} = \frac{Ef(\text{experimental})}{Ef(\text{teórica})}$$

**Ecuación 6**

Dónde:

$n$ : Número de electrones transferidos por mol de producto según la estequiometría.

$\Delta W_p$ : Diferencia entre el peso final e inicial de la lámina, en gramos.

$W_t$ : Peso teórico (equivalente a la pérdida de masa de la lámina) en gramos.

$W_a$ : Peso atómico del metal en gramos.

$F$ : Constante de Faraday (96485.33Cmol<sup>-1</sup>)

$I$ : Corriente en Amperios.

$\Delta t$ : Intervalo de tiempo para la reacción, en segundos.

La eficiencia de corriente corresponde a la porción de corriente que es usada en un proceso faradaico, en este caso involucrando al metal, y no necesariamente corresponde al rendimiento de la reacción.

Porcentaje de rendimiento y pureza. El porcentaje de rendimiento para los procesos de electrosíntesis de los complejos se obtiene pesando directamente el precipitado, no mediante la eficiencia de corriente o la eficiencia electroquímica, de igual manera la pureza debe garantizarse sobre estos precipitados obtenidos a través de las caracterizaciones por técnicas instrumentales.

## 4. METODOLOGÍA

El orden general seguido en la realización del presente trabajo partió de la síntesis del ligando necesario para la síntesis de los complejos, tanto en el método electroquímico como en el químico. Seguidamente se realizó la síntesis de los complejos por la vía química y su respectiva caracterización, y finalmente se realizó la síntesis electroquímica y la caracterización de los complejos así obtenidos.

### 4.1. REACTIVOS, SOLVENTES, EQUIPOS Y MATERIALES

#### 4.1.1. Reactivos y solventes

Los reactivos y solventes usados fueron grado analítico, y se enlistan a continuación:

- ◆ Acetato de cobre (II) monohidratado, Crist. Purís. (Merck).
- ◆ Acetato de zinc dihidratado (complexométrico) para análisis (Carlo Erba).
- ◆ Acetato de níquel dihidratado Crist. Purís. (Merck).
- ◆ Acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific).
- ◆ Ácido clorhídrico para análisis (37%) (Carlo Erba)
- ◆ Ácido nítrico (65%) (Carlo Erba).
- ◆ Agua grado HPLC (Fischer Scientific).
- ◆ Alcohol etílico 96% P.A. (Fischer Scientific).
- ◆ Alcohol metílico absoluto P.A. (Fischer Scientific).
- ◆ Bromuro de Tetrabutilamonio, (Sigma-Aldrich).
- ◆ Cloroformo para análisis (Merck).
- ◆ Dimetilsulfóxido, 99% (Pancreac).
- ◆ Fosfato dibásico de potasio hidratado (99%) (Merck).
- ◆ Fosfato monobásico de potasio monohidratado (99%) (Merck).
- ◆ Bromuro de Potasio para espectroscopía (Merck).
- ◆ Láminas de cobre grado complexométrico (99.99%) (Merck).
- ◆ Láminas de zinc grado analítico (99.99%) (Fisher Scientific).
- ◆ Láminas de Níquel grado analítico (99.99%) (Alfa Aesar)
- ◆ Nitrógeno grado analítico.
- ◆ N,N-dimetilformamida (DMF) 99% (Merck).
- ◆ Platino en hilos (0.3mm) (99.99%) (Merck).

#### 4.1.2. Materiales y equipos

- ◆ Balanza analítica, Precisa XT 220<sup>a</sup>, (220 g / 0.0001 g) (Unidad de Análisis industriales).
- ◆ Conductímetro, Thermo Orion Modelo 162<sup>a</sup> con electrodo de grafito de cuatro celdas DuraProbe<sup>TM</sup> de constante 0.475cm<sup>-1</sup> (Unidad de Análisis industriales).
- ◆ Equipo para termogravimetría, TGA-Q500, TA Instruments (Laboratorio de Reología).
- ◆ Espectrofotómetro IR, THERMO ELECTRON Niccolet IR200 (Laboratorio de Catálisis).
- ◆ Espectrofotómetro Ultravioleta Visible THERMO, GENESIS 6 (Unidad de Análisis industriales).
- ◆ Estufa, FISHER SCIENTIFIC (Unidad de Análisis industriales).
- ◆ Fuente de poder, PHYWE (0-250V, 2A)

- ◆ Fusiómetro, Electrothermal 9100 (Unidad de Análisis industriales).
- ◆ Plancha de calentamiento con agitación magnética, CORNING.
- ◆ Polarógrafo, Metrohm 746VA Trace Analyzer con celda de tres electrodos Metrohm 747 VA Stand (Unidad de Análisis industriales).

#### 4.2. SÍNTESIS QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS

Para la síntesis química de los compuestos se empleó una modificación de la metodología reportada en la literatura [21], a continuación se resume el proceso:

**Método A:** Se adicionaron 5mmol del respectivo acetato del metal grado analítico a una solución de 5mmol de *c*-SALCN recristalizado disuelto en 50mL de etanol al 95% grado HPLC a 65°C, temperatura con la que se mantuvo en reflujo la mezcla durante 4h y con agitación. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y luego se enfrió a 0°C por 12h, el sólido fue filtrado y se lavó con 20mL de agua desionizada y después con 20mL de etanol frío.

**Método B:** Se adicionó gota a gota una solución de 5mmol del respectivo acetato del metal grado analítico a 40mL de agua desionizada a una solución consistente en 5mmol de *c*-SALCN recristalizado disuelto en 25mL de etanol al 95% grado HPLC con vigorosa agitación manteniendo la temperatura a 65°C mediante reflujo de la mezcla durante un lapso de 30min sin retirar ni disminuir la agitación. Posteriormente se puso en baño de hielo por alrededor de 15min, el sólido fue filtrado y se lavó con 20mL de agua desionizada y después con 20mL de etanol frío.

#### 4.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS

La síntesis electroquímica consistió en la liberación de la especie  $M^{n+}$  por medio de la oxidación anódica del respectivo metal usando un ánodo de dimensiones conocidas inmerso en una solución conductora conteniendo el ligando y un electrolito soporte. Se evaluaron las condiciones de reacción estudiando las variables densidad de corriente y concentración de electrolito soporte Bromuro de Tetrabutilamonio (TBAB), en dos diseños de celda diferentes operadas a través de un proceso galvanostático regulado por una fuente de poder y se determinó la eficiencia electroquímica por gravimetría sobre el ánodo de sacrificio. Se pretendió usar inicialmente un diseño factorial completo  $2^2$  [10] empleando la Celda A y con la realización de triplicados correspondientes a cada conjunto de experimentos para la obtención de los compuestos de coordinación de los tres metales, teniendo como coordenada de mínimos una corriente de 10mA para ambos diseños de celda junto a una concentración de TBAB constante, y una coordenada de máximos de 20mA y concentración variable de TBAB, sin embargo al evaluar en los experimentos preliminares el uso de electrodos de titanio y de carbono vítreo, así como el efecto de la agitación, del flujo de nitrógeno y de la concentración de las especies, se determinó que un diseño factorial no era adecuado para lograr una electrosíntesis con buena pureza y rendimiento, por lo tanto se procedió a estudiar las variables que influyen el desempeño de la Celda A y consecuentemente el desarrollo de la Celda B (mejorada). En todos los casos se utilizó acetonitrilo secado con cloruro de calcio por 24h y filtrado inmediatamente antes de su uso como solvente, la elección del solvente fue debida a la posibilidad de recuperar los productos de reacción por cambio de polaridad por adición de agua y filtración, o por rotaevaporación, utilizando el volumen de ACN necesaria de acuerdo al mínimo de densidad de corriente planeado en los experimentos según referencias bibliográficas [22], los cuales fueron probados en experimentos previos, habiendo tenido como valor de

referencia 30mL. Se estudió el uso nitrógeno para purgar la celda de reacción, la cual constó en todos los casos de un cátodo de platino (o de carbono o titanio en las pruebas preliminares) y un ánodo de sacrificio compuesto del respectivo metal necesario para la formación del complejo junto con la cantidad de ligando calculada teóricamente (eficiencia electroquímica máxima) de acuerdo a la magnitud de la corriente aplicada en cada experimento, ajustada para un período de 11984s (3:19:44) para corrientes de 5mA, asimismo la relación estequiométrica teórica metal: ligando del complejo en todos los casos fue 1:1.

#### 4.3.1. Material del contraelectrodo

Fueron evaluados tres tipos de materiales para el contraelectrodo, dado a que el costo del platino es alto. Se utilizó carbono vítreo (ECV), titanio y se comparó con platino, utilizando para cada uno de los materiales, una misma corriente de 5mA, y cantidades distintas de TBAB las cuales fueron 10mg y 100mg.

#### 4.3.2. Flujo de nitrógeno y agitación

Se evaluó el flujo de nitrógeno en los experimentos preliminares, frente a la velocidad de agitación, puesto que se ha reportado dimerización para algunos complejos *tipo*-SALEN en presencia de oxígeno [23-25], además dada la presión de vapor del ACN (9,6 kPa, 25°C), se tomó como hipótesis la pérdida de masa de solvente a ciertas combinaciones de agitación y flujo de nitrógeno expresadas a continuación:

**Tabla 1.** Experimentos para determinar el valor adecuado de flujo de nitrógeno y agitación.

t (s)	Flujo N <sub>2</sub> (mL/s)	rpm	
600	4.8	800	0
2996	4.8	800	0
5992	4.8	800	0
600	1.6	800	0
2996	1.6	800	0
5992	1.6	800	0

#### 4.3.3. Volumen y concentración

Se realizaron experimentos para evaluar el volumen de solvente a utilizar considerando las cantidades de complejo teóricas a obtener, se probó empleando el punto de mínima corriente y cantidad de TBAB a dos volúmenes: 10 y 30mL, por lo tanto la concentración estudiada se planteó como función del volumen y se evaluó el potencial inicial obtenido para el sistema, usando el diseño de la Celda A:

**Tabla 2.** Experimentos para determinar el valor adecuado de volumen y concentración de las celdas electrolíticas.

10mg TBAB		75mg TBAB		100mg TBAB	
V(mL)	I(mA)	V(mL)	I(mA)	V(mL)	I(mA)
10	5	10	5	10	5
10	10	10	10	10	10
30	5	30	5	30	5
30	10	30	10	30	10

Los resultados obtenidos se usaron para diseñar nuevas condiciones de concentración y se optó por mantener el volumen constante usando 30mL de acetonitrilo, este desarrollo fue aplicado en la Celda B, la cual posee geometría diferente.

#### 4.3.4. Preparación de los electrodos de trabajo

Los electrodos fueron acondicionados para que todos tuvieran igual área superficial, además el área superficial corresponde también al área sumergida en la solución de ligando. Los electrodos fueron lavados con agua, etanol, secados y pulidos inmediatamente antes de su uso; se usó membranas de polipropileno para aislar eléctricamente los electrodos pero manteniendo el flujo de carga y masa entre ellos, para lo cual antes de cada experimento la membrana a usar fue lavada con HCl 33% /HNO<sub>3</sub> 65% 1:3, luego con agua desionizada, después con acetonitrilo y finalmente fue secada a 80°C.

**Tabla 3.** Características de los ánodos usados en la Celda B.

<b>Celda A</b>			
<b>Metal</b>	<b>Presentación</b>	<b>Dimensiones</b>	<b>Área geométrica</b>
Ni	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>
Cu	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>
Zn	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>
<b>Celda B</b>			
<b>Metal</b>	<b>Presentación</b>	<b>Dimensiones</b>	<b>Área geométrica</b>
Ni	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>
Cu	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>
Zn	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>

Los metales del ánodo fueron láminas de dimensiones especificadas; sin embargo debido a que se halló una dependencia entre la distancia inter-electrodo y la resistencia del medio y por ende también un efecto de la distancia sobre la relación I/V, se procedió a ajustar la distancia a 1mm (z), para lograrlo se insertó el ánodo dentro de un cascarón cilíndrico de polietileno de 0.05mm de espesor de  $r=(6/\pi)$ mm que fue aplanado formando un cascarón cilíndrico elíptico con eje menor =1mm, sin embargo esta figura puede aproximarse a un rectángulo; el platino se ubicó entre el cascarón cilíndrico aplanado anterior y otro de  $r=(8/\pi)$ mm, las circunferencias de los cascarones cilíndricos iniciales son  $c_a=2\pi r_a$  y  $c_b=2\pi r_b$  respectivamente y al aplanarse se forman los rectángulos respectivos de lados secundarios  $L_{2a}$  y  $L_{2b}$ , luego como  $2L_2=c=2\pi r$ , entonces  $L_{2a} = c_a/2= 6$ mm y  $L_{2b} = c_b/2 =8$ mm. Como es de esperarse si ambos cascarones cilíndricos son abiertos y sin perforación, el transporte de masa y carga se ve fuertemente disminuida, por lo tanto se consideraron dos variables adicionales para la celda: número de perforaciones del cascarón cilíndrico elíptico A y el B.

#### 4.3.5. Ubicación de la ventana de potencial para la reacción y de la relación TBAB-I-V

El acetonitrilo es un aislante y por tanto la cantidad adicionada de TBAB es proporcional a la conductividad del medio, esto se halló en los experimentos previos usando la Celda A, por esa razón se optó por considerar una ventana de potencial limitada en un extremo por la oxidación del solvente que se da a  $E>2,5V$  vs ESH [26], y en el otro extremo por el potencial requerido para que la reacción se lleve a cabo, sin embargo no existe un dato exacto por este sistema c-SALCN/ACN/TBAB y además por ser el potencial inversamente proporcional a la concentración del TBAB para una misma corriente dada, se procedió a explorar distintas cantidades de TBAB

en un volumen fijo de 30mL de ACN para obtener curvas I vs V y observando la presencia o ausencia de reacción al cabo de 15min realizando estos experimentos en la Celda B.

**Tabla 4.** Experimentos para determinar la relación V/I.

I (mA)	TBAB (mg)	V	I (mA)	TBAB (mg)	V	I (mA)	TBAB (mg)	V	I (mA)	TBAB (mg)	V	I (mA)	TBAB (mg)	V
	10		10	10		10	10		10	10		10	10	
	20		20	20		20	20		20	20		20	20	
	30		30	30		30	30		30	30		30	30	
	50		50	50		50	50		50	50		50	50	
2	75	5	75	75	7	75	75	10	75	75	15	75	75	
	100		100	100		100	100		100	100		100	100	
	150		150	150		150	150		150	150		150	150	
	200		200	200		200	200		200	200		200	200	
	250		250	250		250	250		250	250		250	250	

#### 4.3.6. Diseño de las celdas para electrosíntesis.

Se estudiaron dos diseños de celda de reacción, la primera de ellas usando la forma más simple posible para una celda electrolítica, y la segunda fue un diseño más específico considerando los resultados obtenidos del primero, ambos se explican a continuación:

**Celda A:** Consistió en un recipiente cilíndrico de vidrio de 50mL de capacidad de forma cilíndrica de 2.5cm de radio y 7 centímetros de altura acondicionado con una tapa hecha de teflón a la cual se le hicieron 5 perforaciones circunscritas en un pentágono, 2 de ellas se usaron para la entrada y salida del nitrógeno respectivamente, 2 para el cátodo de platino y el ánodo de sacrificio y una última se mantuvo sellada (esta fue hecha para usos en los que se requiera un electrodo de referencia). El esquema y montaje de la Celda A, usada para electrosíntesis de complejos se presenta en el Anexo 1.

**Celda B:** Esta celda fue especialmente diseñada y está conformada por una parte superior alargada y de diámetro menor que su base en la parte inferior en donde se ubica el agitador magnético, el esquema y montaje de la Celda B, usada para electrosíntesis de complejos se presenta en el Anexo 2.

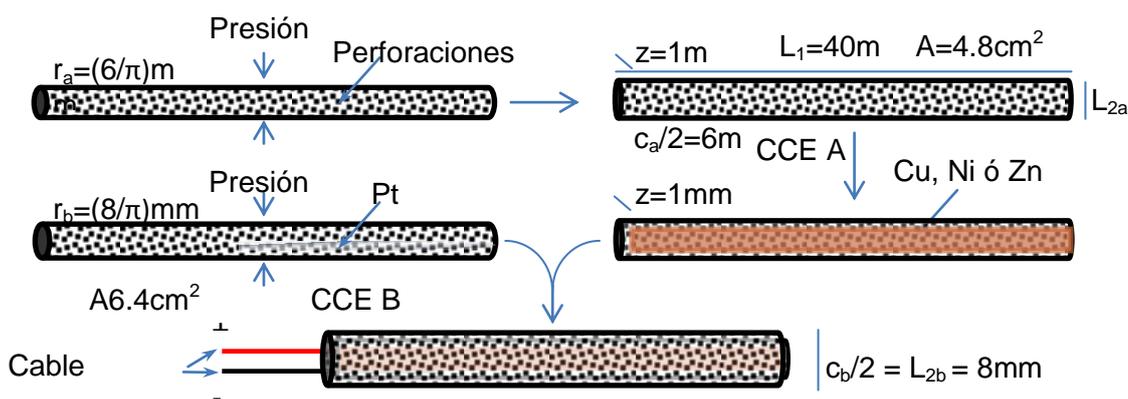
**Tabla 5.** Diseño de experimentos para la evaluación del efecto del número de perforaciones en el potencial y corriente de la celda electrolítica.

Cascarón Cilíndrico Elíptico			Condiciones
Mayor (Perforaciones)		Menor (Perforaciones)	
500		500	TBAB=100mg I=5mA t=30s 800rpm
750		750	
1000		1000	
1500		1500	
2000	Mayor: 1000 perforaciones	2000	
2500		2500	
3000		3000	
Menor: 1000 perforaciones			

Los electrodos fueron ubicados en la parte superior de la celda, el ánodo se ubicó en el interior de un cilindro de polipropileno de espesor 0.05mm que fue previamente perforado y tuvo la función de membrana al evitar el contacto entre los electrodos pero permitiendo el flujo de especies químicas entre ellos, este cilindro se introdujo

dentro de otro (cilindro mayor) también perforado, y en medio de ambos se ubicó el cátodo de platino, las conexiones eléctricas se hicieron mediante hilos de platino, y una vez fuera del cilindro plástico mayor se mantuvo el aislamiento eléctrico usando un cable de cobre recubierto, además hilo y cable fueron pasados ceñidamente por la tapa de manera que se evitara el intercambio de materia del sistema una vez purgada la celda con nitrógeno. el diseño y sus especificaciones se presenta en el Anexo 3. Para el diseño de la Celda B, se tuvo en cuenta además el número de perforaciones en el cilindro mayor y en el cilindro menor, de la Celda A se notó que hay una fuerte influencia de la geometría de la celda en el rendimiento de la electrosíntesis pues afecta la corriente y el voltaje, por lo tanto se controlaron las dimensiones de la celda, y se evaluó el efecto del número de perforaciones en el cilindro mayor y menor sobre la curva V con  $I=5\text{mA}$  a  $t=30\text{s}$ .

**Figura 1.** Esquema y disposición de los electrodos diseñados para la Celda B.



#### 4.3.7. Relaciones estequiométricas de los precursores

Se calcularon las cantidades de ligando con base en la cantidad teórica de metal disuelto, pero en lugar de variar esta, se optó por variar el tiempo de reacción, de esta forma se pudo controlar las concentraciones cambiando simplemente el volumen del solvente a 10 y 30 mL, para de esta manera examinar el efecto tanto de la concentración como de la relación estequiométrica TBAB/*c*-SALCN, los experimentos fueron hechos de forma preliminar con la Celda A. Posteriormente en condiciones ajustadas usando la Celda B, para la cual se tuvo en cuenta el efecto de la concentración de TBAB sobre las curvas I vs V planteadas anteriormente (véase sección 4.4), así como los resultados de la concentración y volumen en el diseño de experimentos. Las condiciones de los experimentos para las celdas A y B se resumen por separado en seguida:

**Tabla 6.** Diseño usado en los experimentos hechos con las Celdas A y B.

Celda	Metal	TBAB
A*, B	Ni	10
	Cu ó	50
	Zn	100
		150

\*Distancia usada: 10mm (cara del pentágono)

Constantes:  $V=30\text{mL}$ ,  $c\text{-SALCN}=100\text{mg}$ , Cátodo: Pt, Área geométrica del ánodo ( $A_{gc}$ )= $4\text{cm}^2$ ,  $I=5\text{mA}$ ,  $t=3.328\text{h}$ .

#### 4.4. Circuito operacional básico para reacciones electroquímicas (“COBRE”)

Se realizó el diseño completo de un circuito eléctrico con el objetivo de producir ondas de voltaje y ondas de corriente, así como pulsos precisos (onda cuadrada), y así usar este dispositivo como fuente de poder para las celdas electrolíticas con el fin de estudiar si hay algún efecto en los rendimientos o productos. De los experimentos previos, como se mostrará en el análisis de resultados, los sistemas son fuertemente dependientes de las relaciones estequiométricas de los precursores y según estas, se obtienen variaciones grandes del voltaje en el tiempo así como en los voltajes iniciales y finales. Se consideró crear un dispositivo sencillo para transmitir datos I-V síncronos a 9600 baudios en formato RS232 con una frecuencia de datos de 100Hz, a la fecha de realización de este trabajo el dispositivo se encuentra en desarrollo, no obstante se deja como aporte la primera versión del código en C#, puesto que el dispositivo consta de dos módulos independientes pero inter-conectables:

**Módulo I.** Este incluye el oscilador (OSCI, OSCII) y el microcontrolador I, los osciladores son un conjunto de IC NE555 con componentes pasivos que permiten controlar una serie muy amplia de forma de ondas, las cuales son monitoreadas a través de un canal ADC de 8bits para desplegar una medición de voltaje o corriente según sea el caso en una LCD backlight LCM2002D de 20 segmentos a dos líneas.

**Módulo II.** Este incluye los microcontroladores II y III y su objetivo es recibir y transmitir síncronamente las señales de corriente y voltaje vía protocolo RS232 de 9600 baudios a 100Hz, para su posterior decodificación en Labview (véase Anexo 9).

#### 4.4.1. Diseño esquemático y lista de componentes

El diseño esquemático se presenta en el Anexo 5 y la lista de componentes se presenta en el Anexo 4.

#### 4.4.2. Programación en C#

La programación se realizó usando el software PIC C Compiler 4.104 de Custom Computer Services Inc., para tres microcontroladores Microchip PIC16F877A designados así:

◆ **Microcontrolador I (MI):** Este se usó para el control de los modos de operación:

- **MODV:** Abreviación de “modo voltaje”, este modo se usó para producir ondas en DC a través de un circuito oscilador NE555 en modo multivibrador astable y controlado analógicamente por parámetros RC.
- **MODI:** Abreviación de “modo corriente”, este modo se usó de forma similar a MODV, con la diferencia de que las ondas producidas fueron convertidas en ondas de corriente usando una configuración de OPAMP convertidor voltaje a corriente, las corrientes posibles fueron bajas del orden de miliamperios.
- **Pulsos:** Este modo se programó para disponer de un conjunto de pulsos (como se muestra en el código expuesto más abajo), en el cuál los puntos máximo y mínimo corresponde a High y Low respectivamente del microcontrolador, su nivel máximo es controlado analógicamente por el usuario y la “slew rate” es proporcional a las capacidades técnicas del microcontrolador que pueden verificarse en su respectiva hoja de datos.

También estuvo a cargo de este microcontrolador la interface con el LCD con el objetivo de visualizar el MOD y una lectura de voltaje de período lento; el código en formato ASCII se presenta en el Anexo 6.

◆ **Microcontrolador II (MII):** Su función fue analizar el voltaje y transmitirlo a un computador por medio del protocolo RS232, se optó por no usar interrupciones y en su lugar mantener una lectura de la corriente a una frecuencia de 100Hz con respecto al ancho de banda esperado (1Hz), esto según el teorema de Shannon-Heartley. Sin embargo los detalles no se exponen en este trabajo dado su extensión. El código usado (formato ASCII) se presenta en el Anexo 7.

◆ **Microcontrolador III (MIII):** Se encargó de la lectura de corriente usando RS232, y la misma frecuencia igual que MII, esto con el fin de obtener datos coherentes, para ello también fue incluida una condición de sincronización entre MII y MIII. El código usado (formato ASCII) se presenta en el Anexo 8. La transmisión de datos se hace usando un convertidor RS232 a USB, y de este se capturan los datos para su interpretación, incluyendo despliegue de gráficas en tiempo real y salvado en archivos, todo esto hace parte del módulo 2, sin embargo no se entra en detalles en este trabajo sobre las programaciones puesto que no es el objetivo de éste, sin embargo se muestran como parte de la producción del mismo.

#### **4.4.3. Desempeño en Proteus Professional Design Suite 8.2. Simulador virtual**

El Esquemático usado en la simulación de Proteus 8 Professional Suite se presenta en el Anexo 10. La simulación en Proteus 8 Professional para el módulo 1 se puede hacer con el esquemático y el código para el microcontrolador 1; no se encontraron defectos de diseño en la simulación.

### **4.5. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO Y LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN**

#### **4.5.1. Caracterización física**

Se caracterizaron las sustancias obtenidas por color, apariencia, punto de fusión y solubilidad.

#### **4.5.2. Espectroscopía FT-IR**

Se obtuvieron en estado sólido usando el método de pastillas de KBr, el cual fue previamente secado a 105°C por 12h. La concentración de muestra en la pastilla fue cercana al 10%, el barrido usado comprendió la región entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , tanto KBr como las muestras fueron mantenidas en desecador hasta el momento de la toma de los espectros.

#### **4.5.3. Espectroscopía UV-Vis**

Los espectros del ligando y los complejos se determinaron en solución de cloroformo y DMSO, en el rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm a una concentración de 1000 ppm, que corresponde a aproximadamente 3 mM.

#### **4.5.4. Espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H**

Se obtuvo el espectro RMN de protón para el ligando usando cloroformo deuterado como solvente y tetrametilsilano como estándar interno.

#### **4.5.5. Análisis termogravimétrico**

Se evaluó para una masa de aproximadamente 5 mg de cada complejo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en una cápsula de platino abierta bajo atmósfera inerte de nitrógeno a 60 mL/min, los datos fueron interpretados usando la derivada de la curva TGA (DTG).

#### **4.5.6. Análisis electroquímico**

Los compuestos obtenidos se sometieron a estudios por voltamperometría cíclica, con el objetivo de determinar sus potenciales de oxidación-reducción, así como para conocer la reversibilidad de estos procesos. En todos los casos se usó como electrodo de trabajo un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) [27], como electrodo auxiliar una varilla de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Los parámetros usados para el análisis se resumen a continuación:

El procedimiento general consistió en la desgasificación de 10mL del electrolito por flujo constante de nitrógeno por 5 minutos, después de realizar un barrido de potencial se adicionaron 200µL de una solución de concentración 1000ppm del complejo disuelto en DMSO. Cada experimento fue realizado por triplicado.

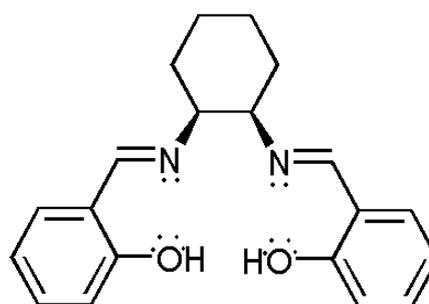
## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados del proceso experimental planeado, empezando por la síntesis y caracterización del ligando SALCN y los resultados de la síntesis química de los complejos *c*-SALCN- $M^{2+}$  ( $M^{2+}$ :  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , y  $Zn^{2+}$ ) y su correspondiente caracterización. Posteriormente, se comparan los rendimientos en la síntesis de la vía clásica y el proceso electroquímico, además de analizar si existen diferencias en el comportamiento de los productos basados en los diferentes métodos de caracterización.

### 5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO

El ligando posee cuatro átomos capaces de coordinarse con un centro metálico; se trata de un ligando tetradentado, sus átomos coordinantes son los nitrógenos de los grupos -imino, y los oxígenos de los hidroxilos unidos a los anillos aromáticos. El ligando posee dos enantiómeros más: en configuración 1R,2R y en configuración 1S,2S, pero la única forma usada en este trabajo fue la *cis*-SALCN que corresponde a la configuración 1R,2S.

Figura 2. Estructura ligando *c*-SALCN.



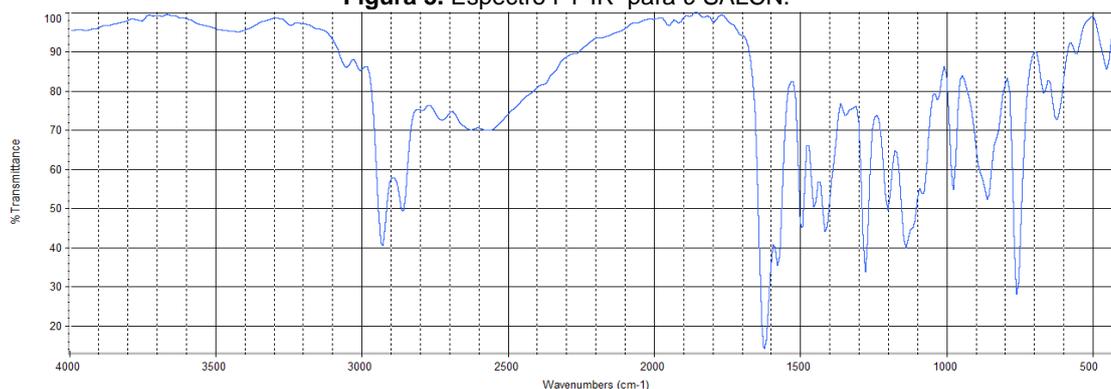
#### 5.1.1. Síntesis del ligando *c*-SALCN

Se realizó tal como se enunció anteriormente en el apartado 4.2, obteniéndose rendimientos entre el 88 y 92% ( $n=5$ , recristalizado) con un promedio de 90%, el ligando recién obtenido presentó una coloración amarilla oscura, sin embargo después de los lavados con metanol y la recristalización se obtuvo un sólido amarillo brillante que presentó un punto de fusión de 137.3-138.5°C, el cual presentó solubilidad en acetonitrilo, etanol, cloroformo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y fue insoluble en agua y hexano.

#### 5.1.2. Espectro FT-IR

Se aprecian las siguientes bandas principales en orden decreciente de número de onda: una banda ancha de muy baja intensidad en la región cercana a  $3400\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo hidroxilo en los fenoles; dos bandas a  $2860$  y  $2930\text{cm}^{-1}$  que corresponden a tensiones C-H de carbonos con hibridación  $sp^3$ , una señal fuerte a  $1626\text{cm}^{-1}$  que pertenece al estiramiento del grupo imino  $C=N$  y asociada a esta una banda adicional a  $1580\text{cm}^{-1}$  procedente de la tensión  $C=C$  aromática. Adicionalmente se observan algunas bandas específicas que se han reportado para ligandos tipo SALCN [23]: una banda a  $1499\text{cm}^{-1}$  propia del estiramiento del enlace  $C=C$  del anillo aromático, una banda a  $1280\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración enlace  $C-O$ , banda a  $1204\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión  $C-O$  fenólico, absorción a  $980\text{cm}^{-1}$  de mediana intensidad debida al estiramiento simétrico de anillos aromáticos *o*-disustituídos, absorción a  $862\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace  $O-H$ , banda intensa debida a la vibración  $C-H$  fuera del plano del anillo aromático a  $761\text{cm}^{-1}$  propio de un anillo aromático *o*-disustituído con 4 átomos de hidrógeno adyacentes. El resumen de picos para el espectro FT-IR obtenido para el ligando se presenta en el Anexo 22.

Figura 3. Espectro FT-IR para c-SALCN.



Adicionalmente el espectro obtenido para el ligando no presenta bandas características de los reactivos de partida: Salicilaldehído (tensión C=O aromático,  $1665\text{cm}^{-1}$ , tensión C-H aldehídico  $2752\text{cm}^{-1}$ ) [37,38] y 1,2-Ciclohexanodiamina (tensión C-N amina alifática primaria  $3370$  y  $3284\text{cm}^{-1}$ , deformación N-H  $1592\text{cm}^{-1}$ ) [39,40] además el espectro obtenido coincide con lo reportado en la literatura [41].

### 5.1.3. Espectro UV-vis

Se obtuvieron espectros en cloroformo con tres máximos de absorción a  $\lambda_1=256\text{nm}$ ,  $\lambda_2=320\text{nm}$  y  $\lambda_3=372\text{nm}$ . También se obtuvieron las bandas en DMSO para el ligando respectivamente a  $\lambda_1=260\text{nm}$ ,  $\lambda_2=320\text{nm}$  y  $\lambda_3=369\text{nm}$ . La asignación de los saltos electrónicos es la siguiente:

**Transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ .** La absorción correspondiente a  $320\text{nm}$  que involucra los orbitales moleculares del grupo C=N y el anillo bencénico, es decir se trata de la transición del grupo metínico [41,42]. La absorción correspondiente a  $256\text{nm}$  que según la literatura se debe al anillo bencénico y que además posee estructura fina al igual que este ( $250\text{-}270\text{nm}$ ) pero muy disminuida por el efecto de conjugación del hidroxilo fenólico [41,43] aunque se ve disminuida por el uso de solventes polares.

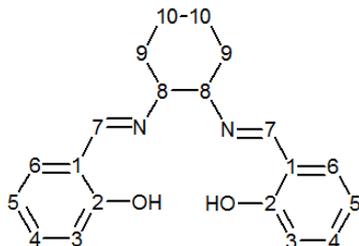
**Transición  $n \rightarrow \pi^*$ .** La absorción correspondiente al máximo a  $372\text{nm}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) y que se extiende hasta  $410\text{nm}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) aproximadamente y que es vista como un hombro de débil intensidad que tiene su origen en las transiciones de los electrones no enlazantes provenientes de los pares libres de Oxígeno hacia los orbitales pi de antienlace del benceno [41,43] esta transición es especialmente importante para la explicación del color del ligando, pues el intervalo  $380\text{-}410\text{nm}$  está dentro del intervalo del color violeta y su complementario es el amarillo observado.

### 5.1.4. Espectro $^1\text{H}$ -RMN

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del ligando se obtuvo usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente expresando los desplazamientos químicos en ppm al emplear como referencia interna tetrametilsilano (TMS). El pico a campo más bajo es un singulete y se presenta alrededor de  $13.51\text{ppm}$ , lo que indica que pertenece a los protones fenólicos [44], sin embargo la integración es de menos de 2H debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares o dímeros [42,41]. La siguiente señal que aparece en el espectro es un singulete debido al protón azometínico del carbono  $\text{C}_7$  que se

encuentra desapantallado como consecuencia del nitrógeno adyacente y el efecto inductivo del anillo aromático.

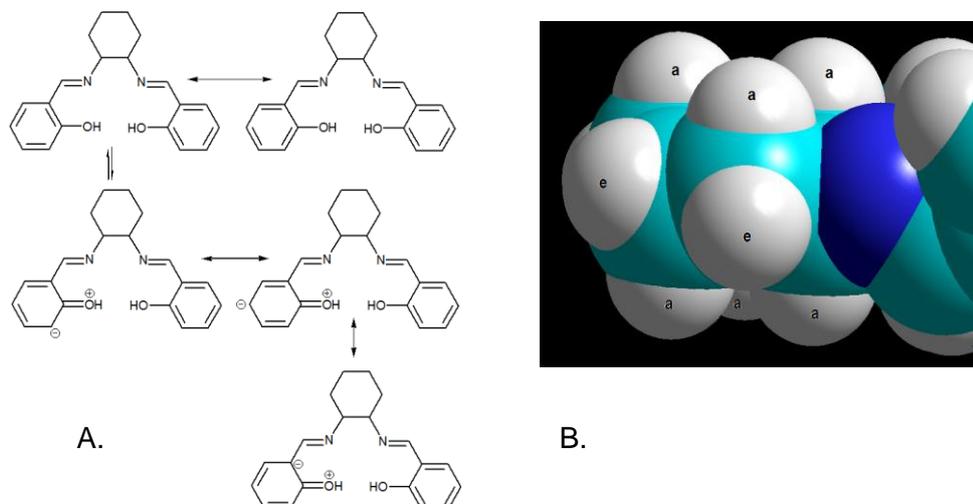
**Figura 4.** Numeración de los carbonos para asignaciones en 1H-RMN.



Posteriormente se registra un grupo de señales entre 7.34 y 6.91ppm que corresponde a la zona de hidrógenos enlazados a carbonos del anillo aromático, a priori se esperaría que C<sub>3</sub> fuese la señal a 7.34ppm por la mayor cercanía al carbono hidroxilado, sin embargo debido a la resonancia dicha señal se deriva de C<sub>4</sub>, pues como se observa en la Fig. 5A, la deslocalización del par electrónico del oxígeno en el anillo aromático genera cargas en las posiciones C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, y C<sub>5</sub> y excluye a C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>, por otra parte C<sub>1</sub> es terciario y está unido al par C=N que genera un efecto inductivo dado por el carácter pi del enlace, lo que facilita la estabilización de la carga sobre C<sub>1</sub> y por ende cambia el entorno químico del protón de C<sub>6</sub> al mantener mayor densidad electrónica en la vecindad de este átomo, lo que podría explicar la ligera diferencia por la cual el hidrógeno de C<sub>6</sub> aparece a campo más alto que el C<sub>4</sub>, asimismo el protón de C<sub>3</sub> aparece a campo más bajo que el de C<sub>5</sub> debido a su cercanía a C<sub>2</sub> que por efecto inductivo del oxígeno sustrae densidad y genera un desapantallamiento mayor que el entorno de C<sub>5</sub>. En cuanto a acoplamiento de protones del anillo aromático, el protón de C<sub>6</sub> se encuentra directamente acoplado con el de C<sub>5</sub> sin embargo la señal de doble doblete indica un acoplamiento con C<sub>4</sub> pues tiene un desplazamiento similar a 6.85 ppm, además las constantes de acoplamiento reportadas para el ligando [41] justifican este planteamiento, de igual forma el hidrógeno de C<sub>5</sub> se encuentra acoplado con los protones de C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub> y el desdoblamiento final es debido a una mayor constante de acoplamiento del protón de C<sub>5</sub> con C<sub>4</sub> que con C<sub>6</sub> ( $J_{C_5C_4} > J_{C_5C_6}$ ); también se observa el protón de C<sub>4</sub> como un doble doblete de dobletes puesto que considerando las constantes de acoplamiento, se deduce que presenta acoplamiento con hidrógenos de: C<sub>5</sub> (J=7.6Hz), C<sub>3</sub> (J=7 Hz) y C<sub>6</sub> (J=1.6Hz) con igual orden en el desdoblamiento. Para el hidrógeno de C<sub>3</sub> se aprecia un doble doblete, lo cual indica que además del acoplamiento con el hidrógeno de C<sub>4</sub> (J=8.4Hz), también existe un acoplamiento con el protón de C<sub>6</sub> (J=0.4Hz). En el caso del ciclohexano se observa que el protón de C<sub>8</sub> tiene un desplazamiento de 3.65ppm, siendo entre todos los de este grupo el que sale a campo más bajo debido a la cercanía del átomo de nitrógeno; cabe resaltar que los hidrógenos geminales del ciclohexano en este caso no son equivalentes y presentan señales distintas debido a que son diasterotópicos y por lo tanto se ven desplazamientos químicos distintos para los protones axiales y ecuatoriales, además los protones de los C<sub>9</sub> se encuentran más desapantallados por su cercanía con C<sub>8</sub>-N, y todos los protones ecuatoriales presentan un desplazamiento químico menor, lo cual indica que están más apantallados que los axiales, ello se debe a la naturaleza espacial tetraédrica del enlace sp<sup>3</sup> de los carbonos del ciclohexano en el cual todos los protones ecuatoriales se orientan en un plano junto a los carbonos generando un mayor apantallamiento, esto se puede apreciar más fácilmente mediante la representación calculada aproximada para la molécula de la Fig. 5B.

Con respecto a la magnitud de la integración de las señales se observa, que todas integran por dos a excepción de la señal correspondiente al fenol por lo antes expuesto; esta integración de 2H es debida a la alta simetría de la molécula c-SALCN, en la que cada carbono tiene un equivalente como se mostró en la numeración hecha para el análisis.

**Figura 5. A.** Resonancia para el ligando *c*-SALCN, **B.** Representación de la conformación del ciclohexano en el ligando *c*-SALCN, modelo de esferas solapadas (ES), método ZINDO 1; a= axial, e= ecuatorial.



**Tabla 7.**  $^1\text{H}$ -RMN para *c*-SALCN en  $\text{CDCl}_3$  con tetrametilsilano TMS como estándar interno\*.

	$\delta$ (ppm)	J(Hz)**	Integración*
$\delta\text{OH}$	13.51	-	1H, s
$\delta\text{-N=C}_7\text{-(H)-}$	8.38	-	2H, s
$\delta\text{Ph}$			
$\text{C}_4\text{H}$	7.34	7.6, 7, 1.6	2H, ddd
$\text{C}_6\text{H}$	7.28	7.6, 1.6	2H, dd
$\text{C}_3\text{H}$	6.96	8.4, 0.4	2H, dd
$\text{C}_5\text{H}$	6.91	7.2, 0.8	2H, dt
$\delta\text{Cy}$			
$\text{N-C}_8\text{H}$	3.65	-	2H, mc
$\text{C}_9\text{H}_{\text{axial}}$	1.96-2.05	-	2H, mc
$\text{C}_9\text{H}_{\text{ecuatorial}}$	1.90-1.91	-	2H, mc
$\text{C}_{10}\text{H}_{\text{axial}}$	1.75-1.78	-	2H, mc
$\text{C}_{10}\text{H}_{\text{ecuatorial}}$	1.49-1.53	-	2H, mc

\*s: singulete, dd: doble doblete, ddd: doble doblete de dobletes, dt: doblete de tripletes, mc: multiplete complejo.

\*\*Reportado en la literatura [41].

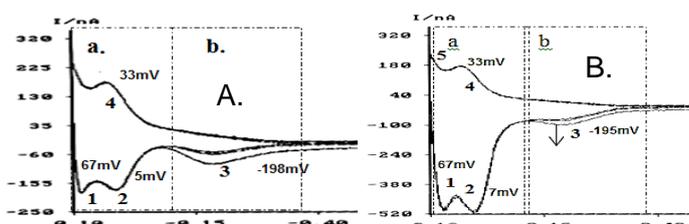
### 5.1.5. Análisis termogravimétrico

Se produjo la pérdida de masa del 90.19% entre 245.77°C y 283.43°C con un máximo en 276.11°C que puede interpretarse como la descomposición del ligando hasta agua, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno, y se presenta la formación de un residuo carbonáceo con desaparición por combustión final alrededor de 538°C, similar comportamiento ha sido encontrado en la literatura [45,21]. El termograma para el ligando se presenta en el Anexo 23.

### 5.1.6. Análisis electroquímico

El ligando *c*-SALCN es insoluble en agua, por lo tanto se adicionó TBAB a la solución de buffer de fosfatos (PBS) 0.2M pH=7 para facilitar su análisis por voltamperometría cíclica (VC), y a la vez observar el comportamiento de esta sustancia en un medio acuoso y con adición de ACN para observar la posible diferencia en el comportamiento de los sistemas.

**Figura 6.** Gráfica VC A. Sistema 1mL TBAB acuoso ( $1 \times 10^{-3}M$ ) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 3 ciclos, B. Sistema 1mL TBAB acuoso ( $1 \times 10^{-3}M$ ) + 9mL PBS 0.2M, SR=600mV/s, 3 ciclos. Electrodo de gota colgante de mercurio (Electrodo de trabajo), Electrodo auxiliar: Platino.



De la Fig. 6 puede observarse la presencia de tres picos catódicos ubicados aproximadamente a 67mV, 5mV (región a), -198mV (región b); y dos picos anódicos, uno de ellos ubicado a 33mV y otro sólo parcialmente visible debido a que se encuentra cerca del potencial de oxidación del mercurio. También es posible notar que los picos no se desplazan al aumentar la velocidad del barrido (SR), sin embargo no se conoce el número de electrones transferidos.

Para un método con barrido de potencial dentro de un sistema Nernstiano, controlado por difusión, la ecuación de corriente es [46]:

$$i = nFAC_0^*(\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t)$$

**Ecuación 7**

Dónde:

$i$ : Corriente (A).

$n$ : Número de electrones transferidos.

$A$  = Área del electrodo ( $cm^2$ ).

$F$  = Constante de Faraday (C/mol).

$D_O$  = Coeficiente de difusión para la especie O ( $cm^2/s$ ).

$C_0^*$  = Concentración de la especie en el electrodo ( $mol/cm^3$ ).

$\sigma = nFv/RT$  con  $v$ : Velocidad de barrido (V/s).

$\chi(\sigma t)$ : número puro resultante del tratamiento matemático (transformada de Laplace y sustitución de adimensionalidad).

La ecuación anterior es la generalización de Nicholson-Shain de la ecuación de Randles-Sevcik para la corriente del pico máximo:

$$i_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AC_0^* (D_O v)^{1/2}$$

**Ecuación 8**

A 25°C y con  $A$  ( $cm^2$ ),  $D_O$  ( $cm^2/s$ ),  $C_0^*$  ( $mol/cm^3$ ),  $v$  (V/s), e  $i_p$  (A) se tiene:

$$i_p = (2.686 \times 10^5) n^{3/2} A C_0^* (D_0 v)^{1/2}$$

**Ecuación 9**

También se puede demostrar que en un proceso reversible:

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| \leq 2.20 \frac{RT}{nF}$$

**Ecuación 10**

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \leq 2.30 \frac{RT}{nF}$$

**Ecuación 11**

$$\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$$

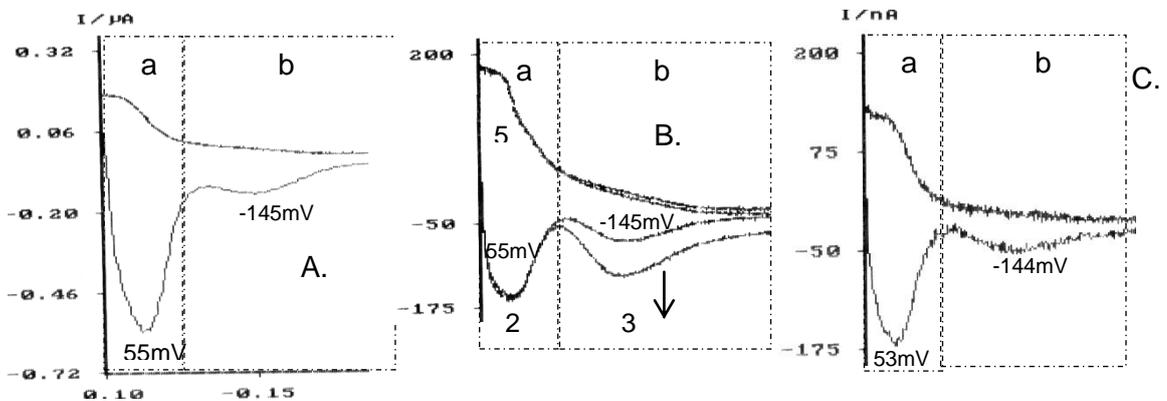
**Ecuación 12**

$$\frac{dE_p}{dv} = 0$$

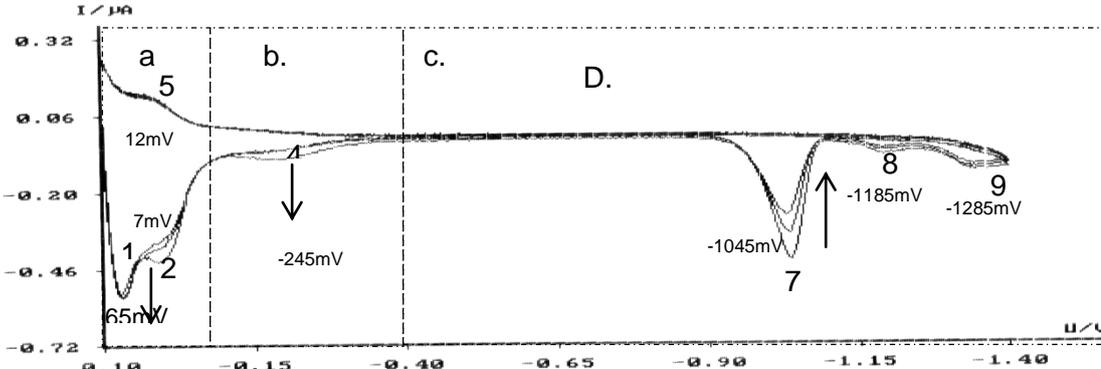
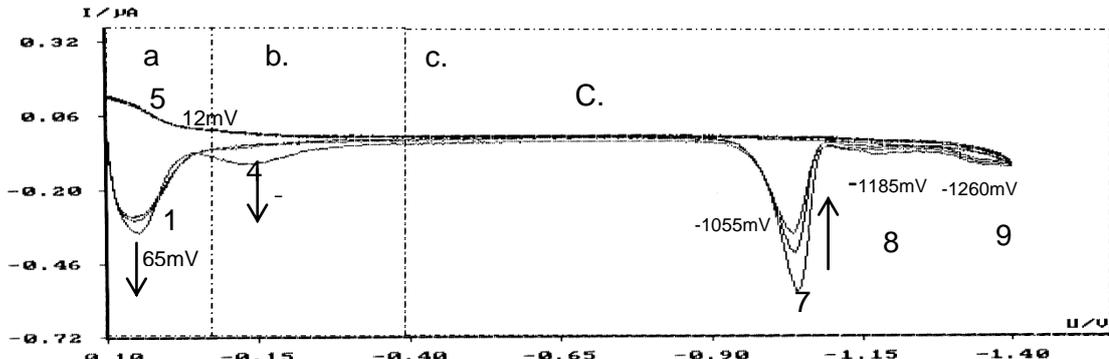
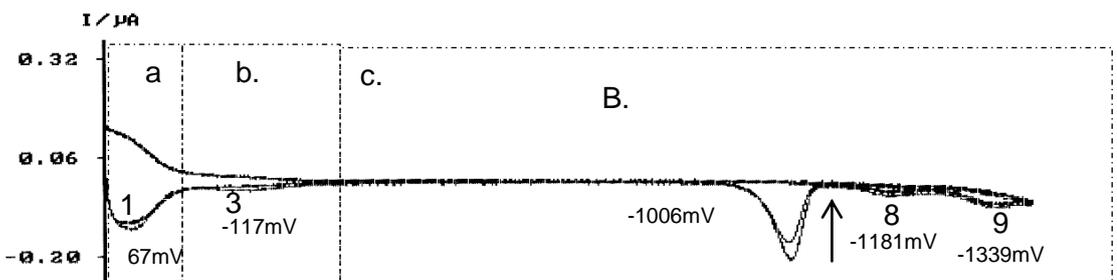
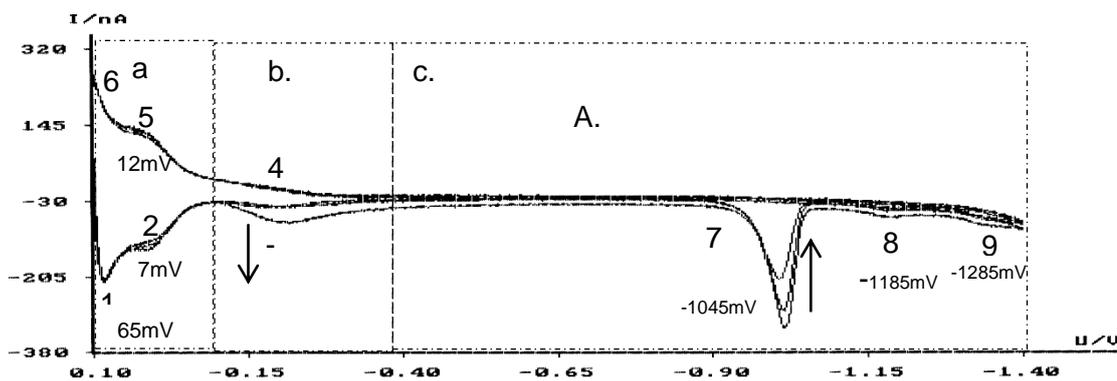
**Ecuación 13**

25°C la Ec.10 y la Ec.11 resultan en un valor de  $\frac{56.5}{n} \text{ mV}$  y  $\frac{59}{n} \text{ mV}$  respectivamente, y considerando los picos mostrados en la Fig. 6., se aprecia que si  $n=1$ , entonces el par (2,5) es reversible, además la relación de corrientes es cercana a 1, y como se mencionó antes los picos no presentan desplazamiento al variar la velocidad de barrido. Acerca de las reacciones concretas no es posible establecer especiación y mecanismo, pues el objetivo de las mediciones que se realizaron es tan sólo comparar los comportamientos del ligando en PBS con presencia de TBAB y ACN para observar sus diferencias frente a los complejos obtenidos por síntesis química y electroquímica; no obstante en el medio acuoso es probable la formación de especies de bromo, cuyas ondas de potencial se encuentran regularmente entre -0.8 y 1.6V, e incluyen bromo, bromatos y más comúnmente tribromuro [47].

**Figura 7.** Gráfica VC **A.** Sistema 1mL TBAB acuoso (0.01M) + 2mL ACN/ 7mLPBS 0.2M, SR=200mV/s catódica, 400mV/s anódica, 1 ciclo, **B.** Sistema 1mL TBAB acuoso (0.01M) + 2mL ACN/ 7mLPBS 0.2M, SR=600mV/s, 2 ciclos, **C.** Sistema 0.1mL TBAB acuoso ( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) +3mL ACN /7mL PBS 0.2M, SR=600mV/s, 1 ciclo. C.



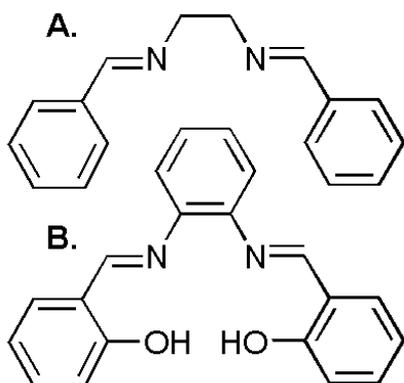
**Figura 8.** Gráfica VC **A.** Sistema 0.1mL solución c-SALCN 0.1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 3 ciclos, **B.** Sistema 1mL solución c-SALCN 1% en TBAB/ACN (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=200mV/s, 2 ciclos **C.** Sistema 1mL solución c-SALCN 1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, SR=600mV/s catódica, 600mV/s anódica, 3 ciclos. **D.** Sistema 1mL solución c-SALCN 0.1% en TBAB acuoso (0.01M) + 9mL PBS 0.2M, 3 ciclos.



Los sistemas de VC que incluyen al ligando *c*-SALCN presentaron un comportamiento apreciablemente distinto a los sistemas en los que estuvo ausente, aquí se observa la importancia de los experimentos previos para hacer una mejor interpretación de las gráficas obtenidas. En primer lugar se percibe una nueva región activa, la región c, ésta por lo tanto debe pertenecer específicamente a la actividad redox del ligando, anteriormente se ha reportado que las señales para el ligando

SALCN se encuentran en el rango de (-900, -1400mV) [6,48] y las halladas aquí para el ligando *c*-SALCN también se hallan dentro de dicho rango.

**Figura 9.** Estructuras de: **A.** BE-EN, **B.** SALOPHEN.



En segundo lugar no se aprecia señal reversible para los picos catódicos de la región c (ligando) en ninguno de los sistemas, además se ha reportado que los picos ubicados en esta región son tres y están presentes también en la molécula N,N'-Bis(benciliden)etano-1,2-diamina (BE-EN) por lo tanto no corresponden a los grupos hidroxilos de los anillos fenólicos, sino a los grupos imino [6]. Los picos anódicos 7, 8 y 9 de la región c se encuentran entre 1045 y 1340mV; sin embargo a diferencia de los picos de la región a y b, presentan cambios apreciables en los potenciales de pico para 7 y 9 cuando se aumenta la

velocidad de barrido o se cambia la concentración, también se observó que la presencia de acetonitrilo en el medio hace variar los potenciales hacia valores más positivos; sin embargo, existe un solo pico que permanece prácticamente invariante y es el pico 8 a -1185mV, la explicación completa de cada uno de los picos requiere un análisis mucho más detallado, que se escapa de los objetivos de este trabajo, sin embargo hay algunos hechos reseñables: el primero es la identificación por regiones, a y b correspondieron al TBAB con la presencia de dos pares de picos reversibles y uno no-reversible, la existencia específica de la región c para el ligando y su característica de poseer 3 picos catódicos irreversibles cuya asignación se hace a los grupos imino y de los cuales el mecanismo para el pico 8 no ha sido aclarado, 7 y 9 han sido relacionados con radicales en otros ligandos como el N,N'-bis(saliciliden)-1,2-diaminobenceno (SALOPHEN) [48].

## 5.2. SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS $M^{2+}$ -*c*-SALCN ( $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ y $Zn^{2+}$ )

La síntesis clásica de estos compuestos comúnmente ha sido desarrollada en etanol o metanol, solventes práticos que no pueden ser usados en los procesos de electrosíntesis por la posibilidad de que se desprotonen y participen en reacciones colaterales. Sin embargo, con el objetivo de que los resultados del proceso de síntesis química pudieran compararse con los ya reportados en la literatura como por ejemplo Cavalheiro [21] et al., la síntesis química, se realizó por dos métodos descritos detalladamente en la sección de Metodología: Método A: método modificado (cantidades, no relaciones) reportado por el autor antes nombrado, y Método B: método modificado con adición de agua para facilitar la dilución del metal y de esa manera acortar el tiempo de reacción y mejorar el rendimiento, a expensas de obtener compuestos posiblemente hidratados.

**Tabla 8.** Rendimientos de la síntesis química de complejos, métodos A y B.

Complejo	Rendimiento	
	Método A	Método B
Ni( <i>c</i> -SALCN)	84.32% + 2.63% (CV=1.86)	88.41% + 2.54% (CV=1.63)
Cu( <i>c</i> -SALCN)	86.53% + 2.49% (CV=1.74)	89.81% + 2.41% (CV=1.49)
Zn( <i>c</i> -SALCN)	84.97% + 2.23% (CV=2.41)	91.02% + 2.32% (CV=1.93)

Los rendimientos obtenidos por síntesis química generalmente se encuentran entre el 80% y el 90%, [21,41] por lo que pueden considerarse como aceptables. Sin embargo se nota una pequeña mejoría en el rendimiento al usar el método B; la principal mejoría que dejó este trabajo es la considerable reducción de tiempo, pues en el método A se requiere de 4h de reacción con calentamiento y agitación bajo reflujo, y luego 6-12h para proceder con la separación y purificación por recristalización, mientras que usando el método B, se logró obtener similares resultados en cuanto a rendimiento como se verá en la caracterización presentada en los títulos siguientes, pero con un cambio en el tiempo requerido para la reacción consumiendo 30min de reflujo y 15min de enfriamiento para lograr la separación, por lo tanto con el método B usado en este trabajo se logró disminuir el tiempo de síntesis química entre 13-21 veces del requerido usualmente. Esta diferencia en los tiempos es debida a que las sales metálicas son prácticamente insolubles en ACN y por lo tanto se requiere aumentar el contacto, esto se logra incrementando el tiempo, la agitación y la temperatura, pero el último factor es limitado porque como se indicó antes, se descompone por encima del punto de fusión. Sin embargo, todos estos factores se simplifican disolviendo la sal del metal en agua y adicionándola a una solución de ligando a 65°C gota a gota con vigorosa agitación y manteniendo el reflujo, luego debido a la baja solubilidad del complejo en el medio debido a la gran cantidad de agua adicionada, cristaliza rápidamente con pocos minutos de baño de hielo. La única diferencia notable entre los dos métodos de síntesis química fue la apariencia física del compuesto Cu(c-SALCN), ya que presentó un cambio abrupto en su color, en adelante se consideran las demás muestras como equivalentes, sin embargo se les dio tratamiento por separado en la caracterización para no omitir alguna diferencia y evitar errores.

### 5.2.1. Propiedades físicas

La solubilidad para los complejos aumenta con el aumento de la polaridad; cuando se usan solventes orgánicos se tiene cualitativamente un aparente aumento de solubilidad con el aumento de la constante dieléctrica, así se tiene dentro de estas series en orden de solubilidad y con su respectiva constante dieléctrica, no polar: HEX=2.0<ET= 4.3<CLO=4.8, polar aprótico: ACN=37<DMF=38< DMSO=47. No obstante para los solventes polares próticos la solubilidad aparentemente sigue una tendencia inversa con respecto a la constante dieléctrica así: ETOH=24>MEOH=33>AGUA=82.

Esta observación puede deberse a que en los solventes apróticos las interacciones solvente/soluto se dan por interacciones tipo Van del Waals por lo tanto las interacciones dipolo-dipolo son más fuertes con solventes de mayor constante dieléctrica pues las moléculas de ligando y complejos tienen vectores de carga que les confieren cierto carácter polar localizado principalmente en los enlaces imino y fenólicos. Por otra parte en el caso de solventes polares próticos como el etanol y metanol, la constante dieléctrica disminuye con el aumento de la hidrofobicidad y la longitud de la cadena carbonada, sin embargo dado el carácter hidrófobo dominante en ligando y los complejos, se prevé la tendencia observada. Enseguida se presentan las propiedades físicas básicas para los complejos y el ligando.

**Tabla 9.** Propiedades físicas de ligando y complejos.

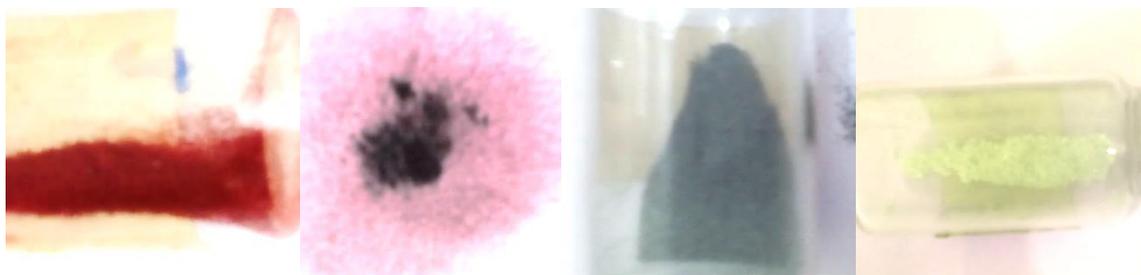
Compuesto	Color		p.f (°C)	Solubilidad								
	Nombre	RAL		HEX	ET	CLO	ACN	DMF	DMSO	ETOH	MEOH	AGUA
<b>c-SALCN</b>	Amarillo brillante	1026	137.3-138.5	DS	DS	S	S	S	S	S	DS	I
<b>Ni(c-SALCN)</b>	Rojo tráfico	3020	>300	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
<b>Cu(c-SALCN)</b>	Púrpura tráfico	4006	>300°	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
	Morado perlado**	4012										
<b>Zn(c-SALCN)</b>	Blanco crema	9001	>300°	I	I	DS	DS	S	S	I	DS	I

\*HEX: hexano, ETOH: etanol, ET: éter etílico, ACN: acetonitrilo, CLO: cloroformo, DMF: dimetilformamida, DMSO: dimetilsulfóxido; S: Soluble, DS: débilmente soluble, I= insoluble.

\*\*Púrpura tráfico: obtenido por el método A, Morado perlado: obtenido por el método B, en los demás complejos no hubo diferencia de color, ambos presentaron igual solubilidad.

\*\*\*RAL: sistema internacional de colores de Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung

**Figura 10.** Apariencia física de los complejos sintetizados químicamente: A. Ni(c-SALCN) B. Cu(c-SALCN) Método A, C. Cu(c-SALCN) Método B, D. Zn(c-SALCN).



El punto de fusión encontrado experimentalmente para el ligando es de 126-126.5°C; para los compuestos no pudo ser determinado incluso llevándolos hasta la temperatura máxima posible en el fusiómetro (300°C). Se observó que todos los complejos alcanzan descomposición parcial después de llegar aproximadamente a 250°C, con oscurecimiento y formación de gases. La coloración del ligando se debe a la absorción alrededor de 400-410nm que corresponde al azul-violeta y por ende el color complementario transmitido es el amarillo. Para los complejos las longitudes de absorción son variadas y se deben a las transferencias d-d originadas por la distribución de los electrones y su número en los orbitales d en los complejos ( $Ni^{2+}=d^8$ ,  $Cu^{2+}=d^9$ ,  $Zn^{2+}=d^{10}$ ) así como las diferencias energéticas de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , además también existen las transiciones ligando-ligando y las transiciones causadas por las transferencias de carga metal-ligando y ligando-metal, lo que en conjunto se traduce en saltos electrónicos a frecuencias características para cada complejo. El complejo de zinc es de color blanco ya que no presenta absorciones producidas por transiciones d-d pues tiene configuración de capa llena  $d^{10}$  además las transiciones metal-ligando por ser energéticas se encuentran a una menor longitud de onda, fuera del visible. Los compuestos de níquel y cobre poseen sus coloraciones debido a las transiciones d-d.

### 5.2.2. Espectros FT-IR.

Debido a que se utilizaron dos metodologías para la síntesis química de los complejos, se procedió a verificar su comportamiento en espectroscopía FT-IR para comparar posibles diferencias en los productos finales. Ya que los sitios de unión ligando-metal son el grupo imino y el oxígeno fenólico, se espera que las bandas

asociadas a estos tengan algunas variaciones en el complejo con respecto al ligando libre, las bandas más importantes son (tomando como referencia el ligando libre): la banda a  $1626\text{cm}^{-1}$  que pertenece al estiramiento del grupo imino  $\text{C}=\text{N}$ , la señal a  $1280\text{cm}^{-1}$  debida a la tensión  $\text{C}-\text{O}$ , la banda a  $1204\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión  $\text{C}-\text{O}$  fenólico, la absorción a  $980\text{cm}^{-1}$  de mediana intensidad debida al estiramiento simétrico de anillos aromáticos *o*-disustituidos, el pico a  $862\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace  $\text{O}-\text{H}$ .

**Tabla 10.** Resumen de las principales frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignaciones para ligando y complejos.

Enlace	Asignación	c-SALCN	Ni(c-SALCN)	Cu(c-SALCN)	Zn(c-SALCN)
O-H	Tensión	3428 md,a	3431 d, a	3426 d,a	3428 d,a
OH—N=C	Tensión	2573 d, a	-	-	-
C-N	Tensión	s	1391 m	1391 f	1392 m
C-O	Tensión	1280 f	s	s	1283 f
C=N	Tensión asimétrica	1625 mf	1615 mf	1624 mf	1635 mf
	Tensión simétrica	1579 m	s	s	s
C=C	"Breathing" fenilo	1498f	-	-	-
		-	1532 m	1532 m	1540 m
Ph-C(C=N-)	Tensión fenil azo-carbono	- s	1326 f	1320 mf	1338 m
	Tensión asimétrica (cy)	2864 m	2869 m	2860 m	2865 m
	Balanceo de metilenos (cy)	761 f	754 m	759 m	758 m
C-H	Flexión fuera del plano (ar)	862 m	849 md	854 d	862 md
		- s	902 d	902 m	900 d
	Deformación C-H (ar)	1455 m	1450 m	1449 mf	1449 f
		1416 f	-	-	-
M-O	Tensión	-	466 d	459 d	488 md
M-N **	Tensión	-	-	-	-

\*ar: aromático, cy: ciclohexano; md= muy débil, d=débil, m=medio, f=fuerte, mf= muy fuerte; a= ancho, s= solapado.

\*\* Señales por debajo de  $400\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M}^{2+}(\text{c-SALCN})$ ): Ni= $384\text{cm}^{-1}$ , Cu= $375\text{cm}^{-1}$ , Zn= $357\text{cm}^{-1}$ ) [21].

**Tensión O-H:** En todos los compuestos se obtuvo una señal propia del grupo hidroxilo entre  $3426$  y  $3431\text{cm}^{-1}$ ; para el ligando libre es de débil intensidad y se debe a la interacción por puentes de hidrógeno intermoleculares como se apreció anteriormente en el espectro  $^1\text{H-RMN}$ , sin embargo para los complejos la señal es más intensa y ello se debe a la metodología de síntesis utilizada, en la cual existe agua en el medio, a diferencia del proceso de síntesis de ligando, hecho que indica la presencia de protones enlazados por puentes de hidrógeno y por ende pertenecientes a agua de hidratación (región usualmente entre  $3200$  a  $3500\text{cm}^{-1}$ ).

**Tensión hidroxilo-imino OH—N=C:** Esta tensión se debe a la interacción del protón del grupo hidroxilo fenólico y los pares libres del nitrógeno azometínico y es moderadamente ancha y de débil intensidad ubicada a  $2573\text{cm}^{-1}$ , como se puede observar en los espectros para cada compuesto que solamente se encuentra presente para el ligando lo que es congruente con la formación de los complejos.

**Tensión C-O:** Esta banda es visible para el ligando y el complejo de zinc a  $1280$  y  $1283\text{cm}^{-1}$  respectivamente, pero no apreciable para los complejos de níquel y cobre, lo que implica que se solapa hacia frecuencias menores por la donación de carga a dichos centros metálicos, además el ligero incremento en la frecuencia para el complejo de zinc revela retrodonación de carga al ligando a diferencia de los compuestos de níquel y cobre.

**Tensión C-N:** No se aprecia claramente para el ligando, posiblemente debido a que se encuentra en cercanía a otros modos de vibración de la molécula, sin embargo en todos los complejos se refleja su presencia alrededor de  $1391\text{cm}^{-1}$ .

**Tensión C=N:** La señal más importante de los espectros FT-IR, es la correspondiente al grupo imino; en el ligando presenta dos absorciones, la primera debida a una

tensión simétrica a  $1625\text{cm}^{-1}$  de intensidad muy fuerte, y asociada a ella, una segunda a  $1579\text{cm}^{-1}$  de fuerte intensidad generada por la tensión simétrica del enlace, la cual es de menor energía. Todos los complejos carecen de la tensión simétrica y presentan la señal correspondiente a la tensión asimétrica con distintos desplazamientos con respecto a la frecuencia observada para el ligando, esto es producido por los fenómenos de retrodonación distintos para cada complejo.

*Tensión C=C:* Comprende los modos de vibración del anillo aromático, uno de ellos específico para el ligando a  $1498\text{cm}^{-1}$  y otro visible para los complejos ubicado entre  $1532$  y  $1540\text{cm}^{-1}$ . La mencionada especificidad se ha visto en reportes anteriores [41].

*Tensión fenil – azocarbono Ph-C-(C=N):* Este pico se aprecia para los complejos en el rango de frecuencias comprendido entre  $1320$  y  $1338\text{cm}^{-1}$ , y ausente en el espectro del ligando, esto indica la formación de los complejos.

*Tensión C-H:* Incluye las vibraciones del anillo aromático y del ciclohexano, como es de esperarse las señales de carbonos  $\text{sp}^3$  pertenecientes al ciclohexano aparecen para todos los compuestos, como es el caso de la tensión asimétrica ( $2860\text{-}2869\text{cm}^{-1}$ ) y el movimiento de balanceo de los enlaces carbono-hidrógeno metilénicos ( $754\text{-}761\text{cm}^{-1}$ ). Para las tensiones C-H del anillo aromático se notan principalmente dos tipos de vibraciones: b-ooop (bending out of plane) o flexión fuera del plano y la tensión de deformación C-H. La flexión fuera del plano presenta una banda para todos los compuestos cuya ubicación puede estar entre  $849$  y  $862\text{cm}^{-1}$ , y una segunda señal propia de los complejos alrededor de  $902\text{cm}^{-1}$ . La deformación C-H presenta una banda de intensidad media que es común para todos los compuestos y puede estar ubicada entre  $1449$  y  $1455\text{cm}^{-1}$  y una segunda banda específica del ligando de fuerte intensidad a  $1416\text{cm}^{-1}$ .

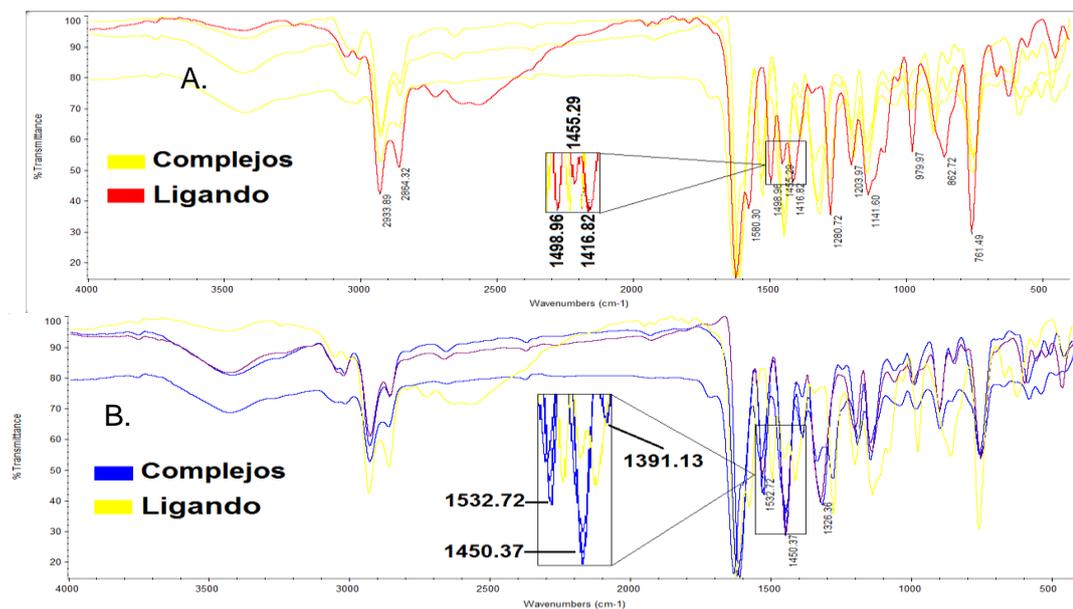
*Tensión M-N:* La tensión metal-oxígeno para los complejos estudiados se ha asignado dentro del intervalo  $455\text{-}490\text{cm}^{-1}$  y cada frecuencia depende del complejo en particular, no obstante los valores de número de onda hallados para los complejos están cercanos a los reportados anteriormente por otras fuentes [21].

*Tensión M-O:* La tensión metal-oxígeno es menos energética que la señal metal-nitrógeno, encontrándose a valores por debajo de  $400\text{cm}^{-1}$  en un intervalo de  $384\text{-}357\text{cm}^{-1}$ , por lo que dadas las prestaciones técnicas del equipo espectrofotométrico usado en el análisis (rango de barrido entre  $450\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ), no fue posible observar en los espectros IR. Los valores reportados son Ni(c-SALCN):  $384\text{cm}^{-1}$ , Cu(c-SALCN):  $375\text{cm}^{-1}$ , Zn(c-SALCN)  $357\text{cm}^{-1}$  [21].

*Región  $1390\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ :* Una importante característica común encontrada en los espectros FT-IR de los complejos y que se diferencia del espectro obtenido para el ligando es la presencia de tres picos característicos en la zona comprendida entre  $1390$  y  $1500\text{cm}^{-1}$ . Para el ligando aparecen a  $1498.96$ ,  $1455.29$  y  $1416.82\text{cm}^{-1}$ , dichas bandas pueden verse en la figura 10 y son asignadas respectivamente como “breathing” o deformación del fenilo, deformación C-H, y deformación C-H. En todos los complejos existen tres picos en esta región a números de onda aproximados de:  $1530$ ,  $1450$  y  $1391\text{cm}^{-1}$ , asignados respectivamente como deformación del fenilo, deformación C-H y tensión C-N. Al comparar las figura 10. A y 10. B se ve que la banda C-N en el ligando no se aprecia claramente, se encuentra solapada, sin embargo la formación de complejos cambia particularmente esta zona del espectro, dando origen al desplazamiento hacia un mayor número de onda para la vibración

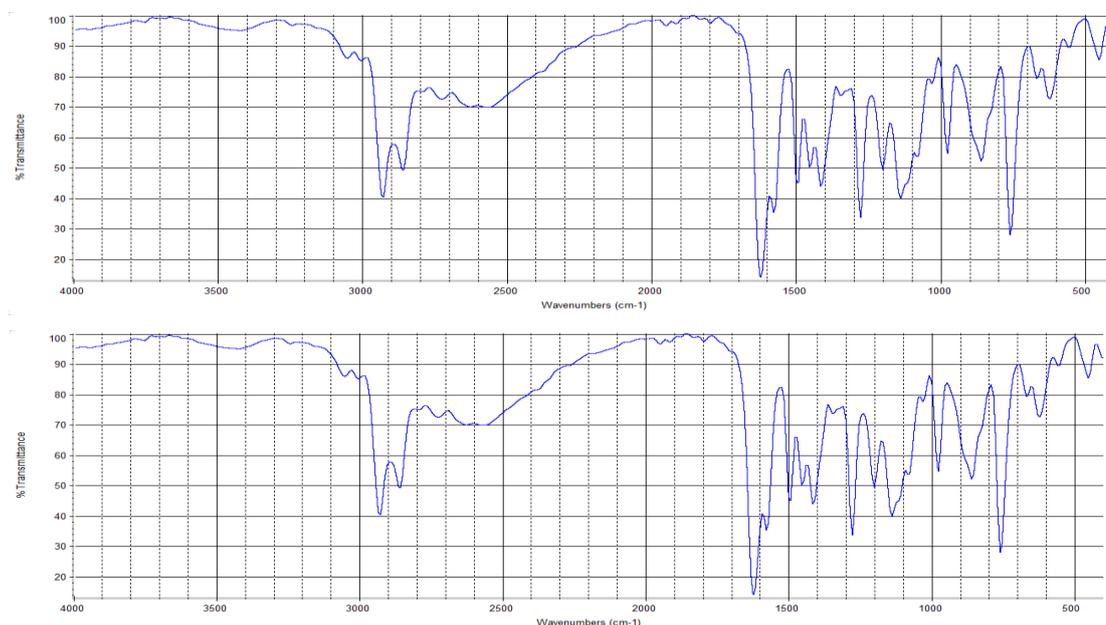
“breathing” del fenilo y un ligero corrimiento a menor energía para la tensión C-H del anillo ya ubicada a  $1450\text{cm}^{-1}$  en los complejos con la desaparición de la señal a  $1416\text{cm}^{-1}$  originalmente presente en el ligando, asimismo se aprecia la aparición de la tensión C-N alrededor de  $1391\text{cm}^{-1}$  en los espectros de los complejos, esto se debe a que la formación de ellos afecta las formas de vibración del anillo y la densidad electrónica en el nitrógeno es menor al estar coordinado lo que tiende a disminuir la energía necesaria para la vibración de este enlace en comparación con el ligando libre, desplazando la señal a números de onda menores.

**Figura 11.** Espectros FT-IR para complejos y ligando, y diferencias de la zona  $1390\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ .



### Ni(c-SALCN).

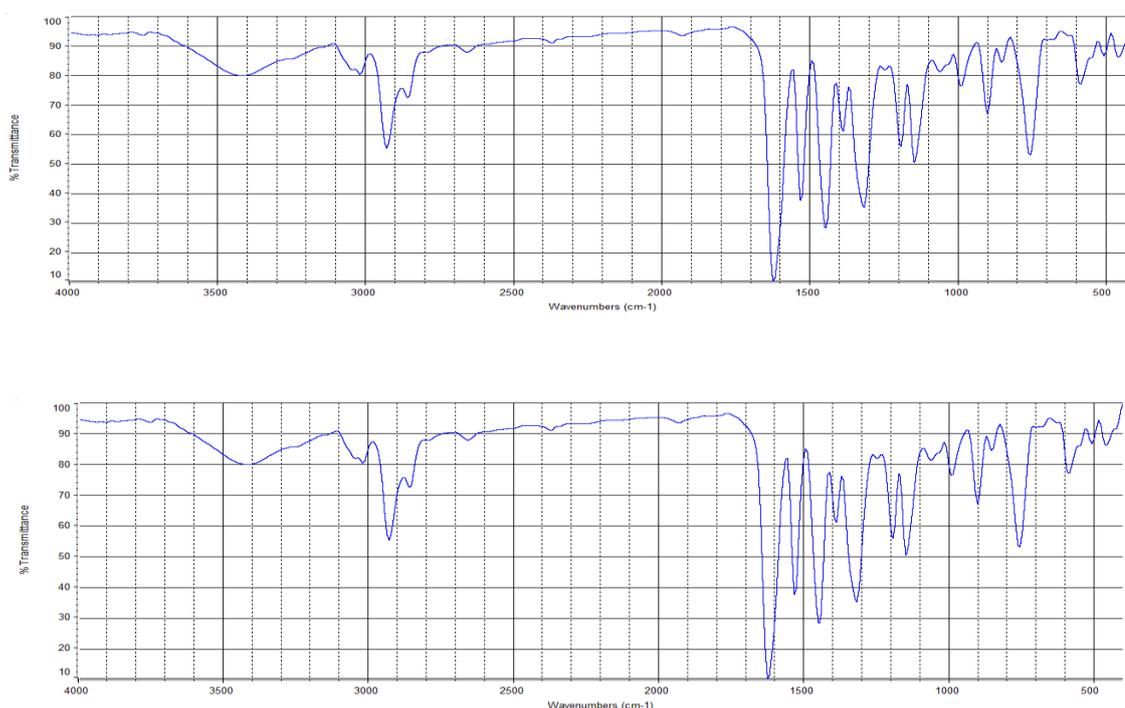
**Figura 12.** Espectros FT-IR, superior: Ni(c-SALCN) sintetizado por método químico A, inferior: Ni(SALCN) sintetizado por método químico B.



El complejo presenta las bandas más importantes mencionadas atrás como se puede ver en la figura 12, y sus características principales son: en primer lugar la menor frecuencia a la que aparece el grupo imino con respecto a todos los demás compuestos también observada por otros autores [21], esto indica que el núcleo metálico  $Ni^{2+}$  es un ácido Lewis que disminuye la multiplicidad del enlace C=N y consigo la frecuencia de la absorción de esta banda con respecto al ligando libre y además tiene una menor retrodonación que los otros dos centros metálicos en los dos complejos catalizadores análogos, además según se ha reportado [21], en orden creciente de frecuencias la banda M-N se tiene  $Zn(c-SALCN) < Cu(c-SALCN) < Ni(c-SALCN)$  lo cual es inverso al comportamiento de la tensión asimétrica del grupo imino, esto implica que la fortaleza de enlace M-N es  $Zn < Cu < Ni$ . En segundo lugar se presentan diferencias con respecto a los otros complejos en las vibraciones C-H aromáticas, alifáticas y en las vibraciones C=C debidas a la conformación espacial propia de cada complejo. La tercera observación importante es la semejanza en los compuestos obtenidos por cada método. El resumen de picos para los espectros FT-IR obtenidos para los complejos de níquel sintetizados por ambas metodologías se presentan en el Anexo 24.

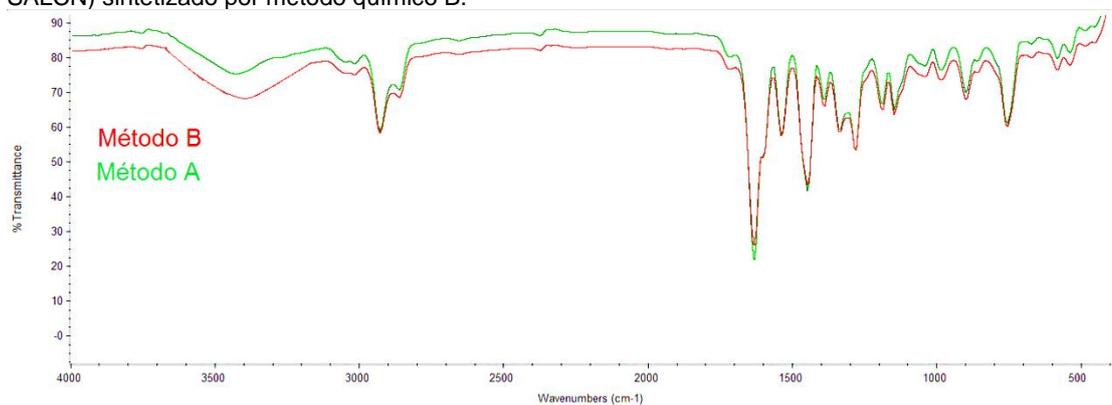
**Cu(c-SALCN).** El complejo de cobre y ligando c-SALCN presenta la banda característica C-N a  $1391\text{cm}^{-1}$ , y la señal de tensión asimétrica del grupo imino se encuentra a  $1624\text{cm}^{-1}$  siguiendo el orden creciente de frecuencia  $Ni(c-SALCN) < Cu(c-SALCN) < c-SALCN < Zn(c-SALCN)$ , lo que muestra un carácter intermedio de interacción con el grupo imino, previsto en el ligero desplazamiento de absorción a un menor número de onda respecto al ligando, debido a la transferencia de densidad electrónica desde el átomo de nitrógeno hacia el metal. Con respecto a la metodología de síntesis usada no se perciben diferencias notorias en los espectros. El resumen de picos para los espectros FT-IR obtenidos para los complejos de cobre sintetizados por ambas metodologías se presenta en el Anexo 25.

**Figura 13.** Espectros FT-IR, superior: Cu(c-SALCN) sintetizado por método químico A, inferior: Ni(c-SALCN) sintetizado por método químico B.



**Zn(c-SALCN).** Los complejos de zinc obtenidos por el método químico A y B resultaron ser similares entre sí, y al igual que para los otros complejos se observó también la banda de hidratación de protones enlazados, no obstante presentan una característica notable y es que disponen de las mayores frecuencias entre los complejos para las siguientes bandas: tensión C-N ( $1392\text{cm}^{-1}$ ), tensión C-O ( $1283\text{cm}^{-1}$ ), tensión asimétrica C=N ( $1635\text{cm}^{-1}$ ), fenil-azo-carbono ( $1338\text{cm}^{-1}$ ), y vibración “breathing” del fenilo ( $1540\text{cm}^{-1}$ ); todas estas son coherentes con la configuración de capa llena del catión  $\text{Zn}^{2+}$  que corresponde a un ión  $d^{10}$  y por lo tanto los efectos de donación de carga desde el ligando hacia los orbitales  $3d$  es menor al de sus complejos homólogos de Cu y Ni, y en estos últimos la densidad electrónica sobre los orbitales moleculares de enlace del ligando es menor conllevando así a que posean una menor energía de enlace y por ende vibren a menores frecuencias del espectro electromagnético ( $E = hc\bar{\nu}$ ). El resumen de picos para los espectros FT-IR obtenidos para los complejos de zinc sintetizados por ambas metodologías se presentan en el Anexo 26.

**Figura 14.** Espectros FT-IR, en verde: Zn(c-SALCN) sintetizado por método químico A, en rojo: Zn(c-SALCN) sintetizado por método químico B.



### 5.2.3. Espectros UV-Vis

**Tabla 11.** Longitudes de onda de máxima absorción en el espectro UV-vis y asignaciones para ligando y complejos sintetizados químicamente.

Compuesto	Color	Disolvente		Asignación
		CLO $\lambda(\text{nm})$	DMSO $\lambda(\text{nm})$	
c-SALCN	Amarillo brillante	256	260	$\pi \rightarrow \pi^*$
		320	320	$\pi \rightarrow \pi^*$
		372	369	$n \rightarrow \pi^*$
Ni(c-SALCN)	Rojo tráfico	262	265	$\pi \rightarrow \pi^*$
		335	335	$\pi \rightarrow \pi^*$
		535	540	d - d
Cu(c-SALCN)	Púrpura tráfico	247	245	$\pi \rightarrow \pi^*$
		276	273	$\pi \rightarrow \pi^*$
		369	366	$\pi \rightarrow \pi^*$
Zn(c-SALCN)	Blanco crema	552	562	d $\rightarrow$ $\pi^*$
		266	256	$\pi \rightarrow \pi^*$
		323	325	$\pi \rightarrow \pi^*$
		365	362	$n \rightarrow \pi^*$

Se obtuvieron los espectros de los complejos en cloroformo y DMSO. Como es de esperarse se notan apreciables cambios con respecto al espectro del ligando así

como diferencias entre los espectros de los complejos; Todos los compuestos conservan una banda originalmente presente en el ligando, concretamente la que se encuentra en el rango de 246 a 276nm propia de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático.

**Ni(c-SALCN).** Se observa la banda a 262nm en cloroformo, y que puede ser interpretada como transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático y su equivalente a 265nm en DMSO, con un ligero corrimiento batocrómico debido a la distinta polaridad de los solventes, como se enunció anteriormente en la discusión de las propiedades físicas de los complejos. Se presenta un corrimiento batocrómico respecto al ligando e igual en ambos solventes, perceptible a 335nm y que corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  lo que indica un cambio en los estados energéticos del orbital molecular y que también fue observado en el espectro FT-IR a través de un menor número de onda respecto al ligando. Finalmente se muestra una banda de débil absorción a una longitud de onda de 535nm en cloroformo y alrededor de 540nm en DMSO, esta puede ser asignada a la transición  $d-d$  la cual es de débil intensidad debido a que es una transición prohibida por paridad según la regla de selección de Laporte [49]. Además la transición  $d-d$  es la responsable de la coloración del complejo, ya que corresponde al color verde oscuro y su complementario es el rojo visto en el complejo.

**Cu(c-SALCN).** En cloroformo se observan dos bandas, la de mayor intensidad a 247nm y un hombro a 276nm, respectivamente. En DMSO aparecen a 245nm y 273nm. Las bandas pueden interpretarse como transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático; el ligero corrimiento batocrómico es debido a la distinta polaridad de los solventes. Transición  $n \rightarrow \pi^*$ . El espectro del complejo al igual que el ligando también presenta la absorción cercana a 369nm ( $\text{CHCl}_3$ ) y que se extiende hasta 410nm ( $\text{CHCl}_3$ ) la cual es debida a las transiciones de los electrones no enlazantes provenientes de los pares libres de los oxígenos fenólicos hacia los orbitales pi de antienlace del anillo aromático. Por último se muestra una intensa y ancha banda ubicada alrededor de 552nm en cloroformo y a 562nm en DMSO y que puede ser asignada a una transición  $d-\pi^*$  por su intensidad y ancho, además se observó un efecto solvatocrómico negativo importante para esta banda al pasar de cloroformo a DMSO como solvente, con coloraciones morado y violeta-azulado (púrpura tráfico) respectivamente, de igual manera el corrimiento batocrómico al aumentar la polaridad del solvente implica que el estado excitado en la transición electrónica debe ser polar y el basal neutral [50], lo cual indica un vector de carga favorecido hacia el ligando y esto se corresponde con una transferencia de carga metal-ligando (TCML) a través del carácter  $\pi$  ácido del enlace C=N además de la alta densidad electrónica de la configuración  $d^9$  en el  $\text{Cu}^{2+}$ . Por otro lado el color absorbido por el complejo es la suma de amarillo ubicado a 380-410nm dentro del rango de la banda a 369nm que se extiende cerca de 410nm ( $\text{CHCl}_3$ ) y del color verde de la banda a 552nm ( $\text{CHCl}_3$ ), el resultante es amarillo verdoso con complementario "violeta oscuro" (púrpura tráfico), igual análisis puede hacerse para el color "violeta azulado" obtenido en DMSO.

**Zn(c-SALCN).** El espectro para este complejo es el más simple de todos pues presenta iguales bandas que el ligando, y se producen sólo corrimiento de estas, puesto que al tratarse de un metal con su capa d llena ( $d^{10}$ ), no existen transiciones  $d-d$  posibles. El desplazamiento batocrómico que sufre la banda desde 320nm en el ligando libre hasta 323nm ( $\text{CHCl}_3$ ) en el complejo es debido a que existe una expansión de la nube electrónica (efecto nefelauxético), esta banda clasificada como  $\pi \rightarrow \pi^*$  tiene un apreciable carácter de transferencia de carga a expensas del átomo de cinc, es decir que es necesaria una menor energía para llevar a cabo la

transición, sin embargo la coloración del complejo no es completamente blanca, esto puede deberse a pequeños defectos de estructura y la absorción propia del ligando desde 365nm (CHCl<sub>3</sub>), pues como ejemplos análogos se tienen el óxido de zinc (ZnO) y el cromato de zinc (ZnCrO<sub>4</sub>) respectivamente [51].

#### 5.2.4. Análisis termogravimétrico

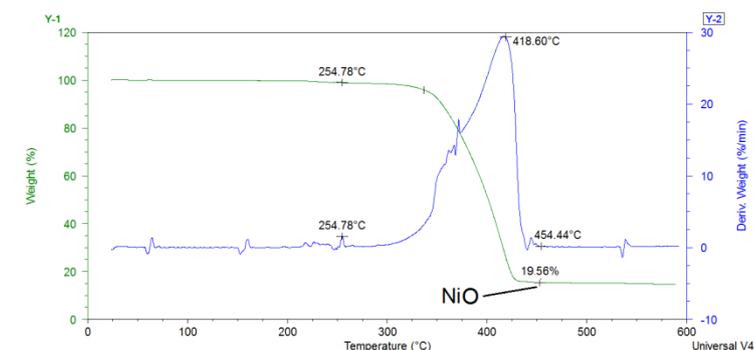
Se llevó a cabo estudios de análisis termogravimétrico para cada uno de los complejos, así como para el ligando. A continuación se resumen los resultados:

**Tabla 12.** Resultados del análisis termogravimétrico para compuestos de síntesis química.

Compuesto	Etapas	T <sub>i</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	T <sub>máx</sub> Δw °C	Δw %
c-SALCN	1	245.77	283.43	276.11	90.19
Ni(c-SALCN)	1	254.78	453.27	418.60	80.44
Cu(c-SALCN)	1	253.07	476.63	343.38	64.84
Método A	2	343.38	>600	>600	-
Cu(c-SALCN)	1	245.11	472.07	330.43	61.68
Método B	2	472.07	563.09	-	70.77
Zn(c-SALCN)	1	135.89	256.97	254.21	4.49
	2	254.121	-	-	32.59

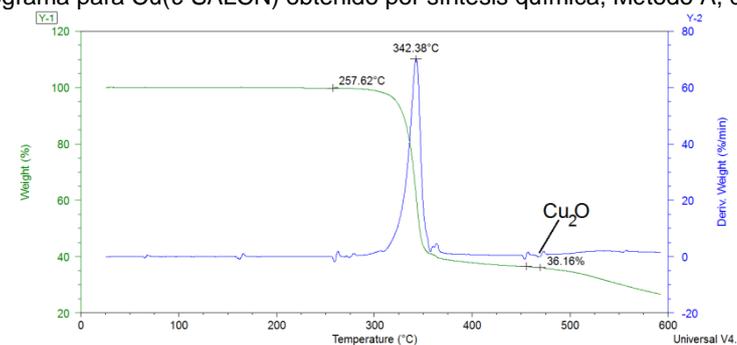
**Ni(c-SALCN).** El complejo de níquel presentó una etapa de descomposición térmica a través de la cual el producto resultante es el níquel, esto es coherente con el hecho de que el níquel tiene un alto punto de fusión (1455°C) y debido a esto es de esperar que sea el último residuo. La descomposición del complejo empieza alrededor de los 254°C y tiene un máximo sobre los 418°C aproximadamente y cercanamente a los 454°C se llega a la fase de NiO.

**Figura 15.** Termograma para Ni(c-SALCN) obtenido por síntesis química, derivada en azul.

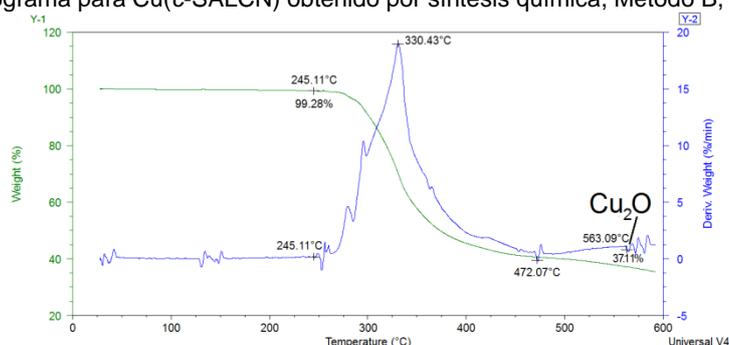


**Cu(c-SALCN).** Los experimentos de termogravimetría muestran diferencias entre los compuestos sintetizados mediante el método A y el B; esto puede estar ligado a la morfología de los compuestos obtenidos por cada método, sin embargo en ambos se aprecia la descomposición hacia óxido cuproso.

**Figura 16.** Termograma para Cu(c-SALCN) obtenido por síntesis química, Método A, derivada en azul.

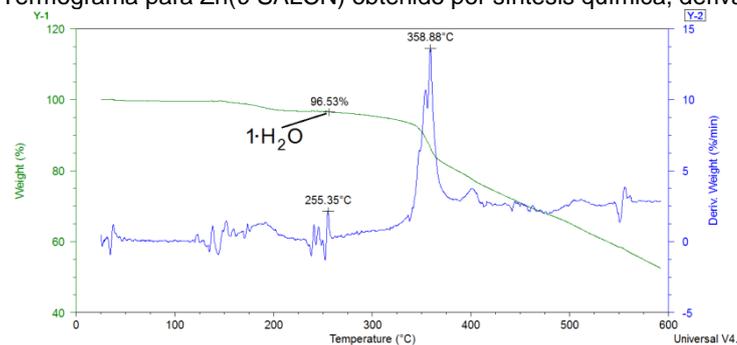


**Figura 17.** Termograma para Cu(c-SALCN) obtenido por síntesis química, Método B, derivada en azul.



**Zn(c-SALCN).** De todos los complejos es el único que presenta un grado de hidratación correspondiente a una molécula de agua, que se desliga alrededor de 150°C que corresponde a una pérdida de peso cercana a 4.47% de la masa inicial, asimismo puede apreciarse que se obtiene una tendencia de disminución de peso, la cual se ha reportado [21] tiende hacia la formación de ZnO.

**Figura 18.** Termograma para Zn(c-SALCN) obtenido por síntesis química, derivada en azul.



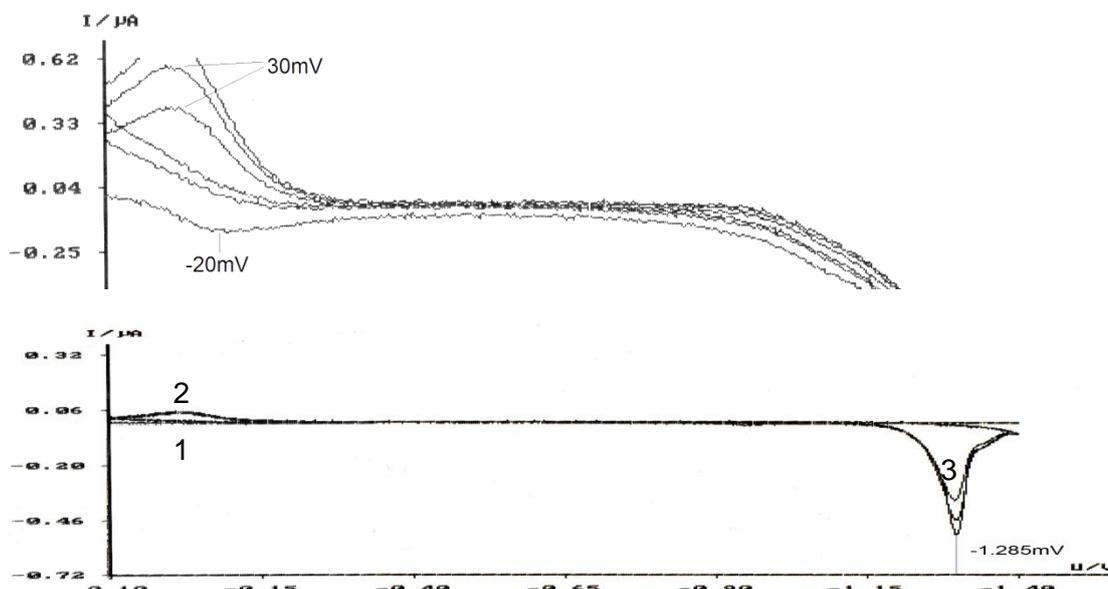
### 5.2.5. Análisis Electroquímico

Este estudio se realizó tanto a los complejos obtenidos como a las sales de partida usadas para la síntesis química para observar cambios debidos a la formación de los complejos, además de permitir identificar en el caso de la síntesis electroquímica, la presencia o no de metal libre.

**Ni(c-SALCN).** Se comparó el comportamiento de una solución de sulfato de níquel (II) con el del complejo sintetizado químicamente. En la figura 19, se observa que los voltamperogramas son significativamente distintos, pues en el caso del complejo se observa una señal correspondiente a un pico catódico irreversible (pico 3) ubicado a -

1285mV, el hecho de que sea exclusivo del complejo indica que no corresponde a una especie iónica libre de níquel sino a una reducción del grupo imino del ligando, este comportamiento también se ha observado para el complejo relacionado Ni(SALEN) por parte de [52] en PBS con electrodo de mercurio y por Sweeny [53] en líquido iónico con electrodo de carbono vítreo.

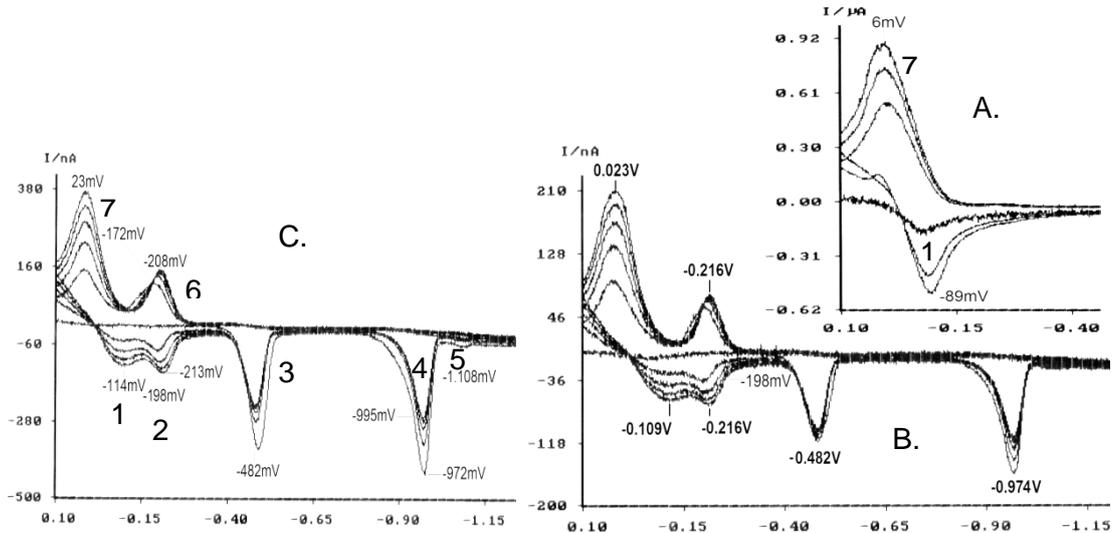
**Figura 19.** Gráfica VC A. 200 $\mu$ L NiSO<sub>4</sub> 0.1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos B. 200 $\mu$ L Ni(c-SALCN) 1000ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos.



**Cu(c-SALCN).** El comportamiento electroquímico en VC del complejo de cobre sintetizado químicamente (Método A, Método B) fue comparado con el del acetato de cobre (II); se encontró que los compuestos obtenidos por ambos métodos químicos a pesar de presentar apariencia física distinta son esencialmente iguales (Fig. 20). Los voltamperogramas cíclicos de los complejos presentan 7 picos distinguibles, anteriormente Farias & Bastos [27] han reportado el comportamiento en VC para la misma ventana de potencial igualmente usando HMDE y buffer de fosfatos de pH=7 para el complejo Cu(c-SALEN), encontrando un comportamiento similar al de la figura 19 que muestra la gráfica VC obtenida para el complejo Cu(c-SALCN), conociendo este hecho la asignación que puede realizarse para los picos es la siguiente: El par de picos 1 y 7, está también presente en el voltamperograma del Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y corresponde a un proceso cuasi-reversible respectivamente a la oxidación del Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>2+</sup> y la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>, las diferencias entre los valores de potencial para los picos entre la gráfica A con las gráficas B y C se debe a la naturaleza de las sustancias (sal orgánica frente al complejo); En las condiciones de trabajo, los picos 1 y 7 son irreversibles para el complejo ( $0 \neq dE/dv; E = 68.5mV > 59mV/n; I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ ) y reversibles para la sal ( $0 \neq dE/dv; E > 59mV/n; I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ ), la perturbación sobre la relación de corrientes de pico anódica/catódica puede asignarse en este caso a la nucleación que presenta el cobre en estado basal en el proceso de reducción sobre la superficie de un electrodo, según han estudiado Grujicic y Pesic [54]. Todo lo anterior sugiere que en las condiciones estudiadas la transferencia es de dos electrones, de lo contrario existiría un par de señales adicionales correspondientes a un pico anódico y a un pico catódico para el proceso Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>1+</sup> |Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>0</sup> y otro par adicional para el proceso Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup> |Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>2+</sup>. Una transferencia de dos electrones además ocasiona

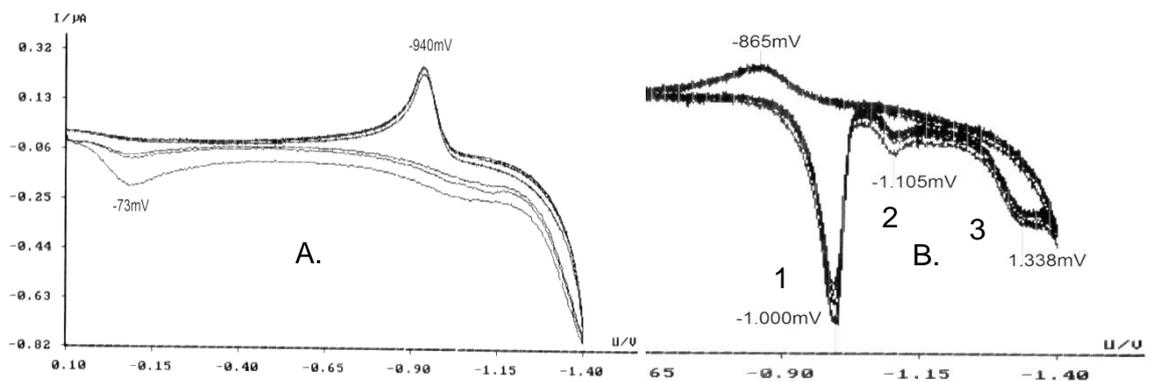
sobre el cobre la pérdida de la esfera de coordinación con la consiguiente disociación del complejo, siendo el cobre en estado cero absorbido en el mercurio.

**Figura 20.** Gráfica VC A. 200 $\mu$ L Cu(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> 1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos, B. 200 $\mu$ L Cu(c-SALCN) sintetizado químicamente, Método A, 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 5 ciclos, C. 200 $\mu$ L Cu(c-SALCN) sintetizado químicamente, Método B, 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 5 ciclos.



**Zn(c-SALCN).** El comportamiento del zinc es el más simple de todos los complejos. De la Fig. 21 es posible ver que existe una similitud entre el voltamperograma cíclico para el complejo y el obtenido para el acetato de zinc, el pico 4 es consistente con el hecho de que el Zn<sup>2+</sup> presenta una reducción de dos electrones mediante un proceso irreversible hasta Zn<sup>0</sup> en el barrido directo por lo tanto cuando se llega al potencial de inversión (-1400mV) existe una concentración significativa de ligando libre superficial sobre la gota de mercurio y de allí se desprende la presencia de las señales relacionadas con los picos 1, 2 y 3 las cuales son en esencia las mismas encontradas anteriormente para el ligando en la zona correspondiente al intervalo (-900, -1400mV).

**Figura 21.** Gráfica VC A. 200 $\mu$ L Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> 1% acuoso en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos, B. 200 $\mu$ L Zn(c-SALCN) 100ppm en ACN, en 10mL PBS, 200mV/s, 3 ciclos.



Un hecho que debe resaltarse es que desde el voltamperograma cíclico para el ligando hasta el obtenido para los complejos, la presencia de c-SALCN libre se puede verificar por el pico característico presente en el intervalo de potencial (1100; 1200mV).

### 5.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS $M^{2+}$ -*c*-SALCN ( $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , Y $Zn^{2+}$ )

#### 5.3.1. Estudio de los factores que influyen sobre la electrosíntesis

##### 5.3.1.1. Material del contraelectrodo

Como se explicó en la metodología el proceso electrosintético para los compuestos consiste simplifícadamente en una celda de vidrio con tapa de teflón, las dimensiones y montajes se muestran en los Anexos 1 y 2. Los resultados obtenidos para la celda A, fueron los siguientes:

**Tabla 13.** Experimento preliminar para observar el efecto del TBAB y el material del cátodo en el rendimiento, Celda A.

Metal	Cátodo	I(mA)	TBAB (mg)	%R	Color del Complejo	Comentario
Ni	ECV	5	10	ND	Negro	Destrucción del cátodo/Contaminación/Ánodo poroso
			100	33,6	Negro	Porosidad en el cátodo
	10		ND	+Rojo	Ennegrecimiento del cátodo/Contaminación/Ánodo poroso	
	100		54,5	+Rojo	Bajo rendimiento	
	10		ND	+Rojo	Contaminación	
			100	62,4	+Rojo	Similar al complejo químico puro
Cu	ECV	5	10	ND	Negro	Destrucción del cátodo/Contaminación/Ánodo poroso
			100	37,7	+Café	Porosidad en el cátodo
	10		ND	*Varios	Deposición catódica de Cu /Ánodo perforado	
	100		49,3	+Café	Bajo rendimiento/Deposición de Cu catódica	
	10		ND	*Varios	Deposición catódica de Cu/Contaminación/Ánodo perforado	
			100	61,1	+Café	Contaminación
Zn	ECV	5	10	ND	Negro	Destrucción del cátodo/Contaminación/Ánodo poroso
			100	39,5	Negro	Bajo rendimiento/Contaminación
	10		ND	Negro	Ennegrecimiento del cátodo/Contaminación	
	100		47,9	Gris	Contaminación	
	10		ND	Negro	Ennegrecimiento del cátodo/Contaminación/Ánodo poroso	
			100	59,8	Negro	Ennegrecimiento del cátodo/Contaminación

Condiciones: Celda A, 100mg *c*-SALCN, Área geométrica ánodo: 4cm<sup>2</sup>, N<sub>2</sub>: No, Agitación: 800rpm t=3.32h.

ND: No Determinado, debido a una muy alta contaminación y escasa recuperación en la purificación. %R= porcentaje de rendimiento

+Tonalidad oscura. \*Colores: rojo, café, marrón, negro, verde, violeta.

Los experimentos realizados permitieron establecer una tendencia para los sistemas y sirvió para plantear experimentos posteriores a fin de mejorar el diseño de celda y selección de parámetros

Efecto del material del cátodo con 10mg TBAB: Un patrón común observado en los experimentos es que con una concentración de 10mg de TBAB no se producen buenos resultados (Celda A) y todos los productos se obtienen muy contaminados debido a reacciones secundarias además se logran rendimientos bajos; en esas condiciones el ECV es el que genera los peores resultados pues debido a que en el cátodo se produce la reducción del ligando a su forma dianiónica, se libera hidrógeno el cuál fácilmente puede producir inicialmente nucleación en la parte superficial de los electrodos y luego adsorción en los poros propios del cátodo tipo ECV lo que causa desprendimiento de partículas, pues se apreció que en el comienzo de las reacciones con 10mg TBAB y ECV se dio la formación masiva de burbujas sobre el cátodo y posteriormente al llegar a un tiempo cercano a la mitad del necesario para completar la reacción según la carga teóricamente transferida, se produjo la desintegración sucesiva del ECV y el oscurecimiento con partículas de carbono hasta obtener soluciones muy oscuras que por dilución, decantación y filtración producen

una solución de complejo aún contaminada con algunas impurezas de carbono que resultan muy difíciles de separar. El electrodo de titanio en las mismas condiciones no presenta un desempeño mejor, ya que aunque no produce contaminación por partículas en suspensión, los complejos presentan discrepancias en sus propiedades físicas, lo que es un indicador de baja pureza, además de una especial coloración blanca sólo presente al usar este cátodo. Cuando se usó platino como cátodo se produjo un comportamiento similar al del titanio no obstante los compuestos de cobre y níquel después de la reducción del solvente hasta 0.20 veces el volumen inicial, produjeron cristales de tamaños inferiores a 1mm dispersos sobre la superficie del contenedor recubierta con el resto de impurezas, para el caso zinc, el complejo quedó sin cristalizar mezclado con contaminantes y su separación y purificación es muy difícil de realizar, sólo se logró obtener cantidades traza por reconstitución en etanol, concentración, precipitación con agua y nuevamente recristalización en etanol.

Efecto del material del cátodo con 100mg TBAB. Cuando se usó 100mg de TBAB, existió una ligera diferencia en los resultados obtenidos; a excepción del ECV los demás presentaron una mejoría apreciable al obtenerse compuestos con menor cantidad de impurezas hasta niveles de rendimiento cuantificables, aunque bajos y con necesidad de extracción y purificación. Nuevamente el cátodo de mejor desempeño fue el de platino, esto se explica debido a la alta estabilidad de este metal.

**Observaciones importantes.** Se notó en todos los sistemas un significativo aumento de temperatura en las soluciones por lo que se verificó la lectura del voltaje y resistencia, encontrándose que el potencial en los sistemas de 10mg TBAB alcanzaron picos de hasta 75V en algún punto de la reacción y que en ningún caso bajaron de 50V, de igual forma para los sistemas de 100mg TBAB se alcanzaron picos máximo de 65V y mínimos de 35V; en la literatura se han reportado también valores relativamente altos de voltaje en otros sistemas electrosintéticos de acetonitrilo y catión tetrabutilamonio, aunque no se hacen reportes allí de geometrías de celda, por ejemplo Rodríguez et al [56], usan voltajes de 10-20V y 5mA en sistemas TBAP (perclorato de tetrabutilamonio) en la síntesis de complejos de Co, Ni y Cu; Karishov-Garnovskii [57] han reportado voltajes de 50-76V usando metanol/TEAP (perclorato de tetraetilamonio) en la síntesis por oxidación anódica de Co, Ni, Cu, Zn, Cd de complejos con ligandos azometínicos tridentados, así sucesivamente hay numerosos reportes desde los inicios de esta metodología en los años 70 con Tuck [22] y posteriores y también prolíficos trabajos de Kharisov [57] y Labisbal [56] hasta las recopilaciones de bibliografías sobre electrosíntesis directas realizadas por Garnovskii [58] de las cuales la inmensa mayoría [59-61] consideran esencialmente 3 factores comúnmente: cantidad de electrolito, corriente y eficiencia electroquímica, y de forma menos ocasional el voltaje que en los citados trabajos abarca 10-76V, sin embargo hasta la fecha No se han reportado trabajos enfocados en mejorar diseños de celda y que traten con factores como la geometría de esta y la influencia en el voltaje (indirectamente así también en la eficiencia  $I \times V$ ), por lo cual este trabajo es uno de los primeros, y específicamente centrado en los ligando *tipo-SALCN*. Las resistencias iniciales y finales para los sistemas con ánodo de cobre no pudieron ser medidas con multímetro ya que se halló que se comportan como celdas electroquímicas galvánicas, con un valor de potencial de circuito abierto cercano a 670mV; Calderón *et al.*, [62] han mostrado que un elemento fácilmente oxidable como el Cobalto, cuando se encuentra en una disolución corrosiva presenta un potencial de circuito abierto que es inicialmente controlado catódicamente vía reducción de oxígeno. Para los sistemas de Zn y Ni si fue posible medir la resistencia

encontrándose una alta dependencia de la distancia entre los puntos de medición, con valores que superan los 10MΩ para los sistemas con 10mg TBAB medidos a 1,6cm y mayor a 1MΩ medidos a 1cm; y para los sistemas de 100mg TBAB se encontraron valores mayores a 2MΩ medido a 1,6cm y mayores a 75kΩ medidos a 1cm. Dada la alta resistencia de los sistemas se puede explicar fácilmente el calentamiento de las soluciones debido al efecto Joule, y considerando que se trata de un proceso galvanostático perfecto (sin ninguna variación de corriente), entonces el calor disipado por efecto Joule puede definirse como:

$$Q = I^2 \int_{t_1}^{t_2} R(t) dt$$

**Ecuación 14**

### 5.3.1.1.1. Hipótesis adicionales

De estas observaciones se plantearon como variables posteriormente: la concentración de TBAB, la relación TBAB/*c*-SALCN y la geometría de la celda; y se plantearon nuevas hipótesis:

1. Se genera un proceso de oxidación responsable de la carbonización-mineralización de ligando sólo en presencia de ánodos de zinc.
2. La reacción espontánea del sistema TBAB/*c*-SALCN/Cu no puede generarse sin una especie reducible (oxidante), concretamente O<sub>2</sub>.
3. Es posible producir únicamente los complejos M<sup>2+</sup>(*c*-SALCN) sin otros compuestos electrogenerados diferentes a este, controlando los siguientes parámetros:
  - a. [TBAB], b. [*c*-SALCN], c. [*c*-SALCN]/[TBAB], d. V/I, e. t, f. N<sub>2</sub>, g. Especies reducibles interferentes (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), h. Convección forzada, j. Distancia cátodo-ánodo.

### 5.3.1.2. Preparación y diseño de los electrodos de trabajo.

**Tabla 14.** Características de los ánodos usados para electrosíntesis.

Celda A					
Metal	Forma	Dimensiones	A <sub>gc</sub>	d <sub>ac</sub> *	
Ni	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	10mm	16mm
Cu	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	10mm	16mm
Zn	Lámina	10mmx20mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	10mm	16mm
Celda B					
Metal	Forma	Dimensiones	A <sub>gc</sub>	d <sub>ac</sub>	
Ni	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	1mm	
Cu	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	1mm	
Zn	Lámina	5mmx40mmx1mm	4cm <sup>2</sup>	1mm	

\*Cualquiera de las dos configuraciones de distancia puede usarse, sin embargo la de 10mm resultó más adecuada por generar menos resistencia.

No sólo la cantidad de TBAB que se debe adicionar y la corriente se deben controlar, sino que también tienen especial ponderación los factores geométricos de la celda electroquímica, y uno de ellos es lógicamente la distancia ánodo-cátodo d<sub>ac</sub>, así como el área geométrica en contacto con la solución A<sub>gc</sub>, y su forma. El cátodo usado en adelante fue una punta de platino recubierta con una espiral de platino (previamente tratado y limpio).

**Resultados para la Celda A.** Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 15.** Influencia de la distancia ánodo-cátodo en la respuesta de voltaje para la celda A (triplicados).

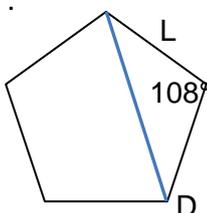
Metal	$d_{ac}$ (mm)	V(V)			Promedio
Níquel	L	35	36	36	35.67
	D	61	63	62	62
Cobre	L	33	34	36	34.33
	D	59	61	59	59.66
Zinc	L	37	36	37	36.66
	D	63	65	66	64.67
Platino	L	33	34	33	33.33
	D	60	60	60	60

Condiciones: Celda A, 100mg c-SALCN, Área geométrica ánodo:  $4\text{cm}^2$ ,  $\text{N}_2$ : No, Agitación: 800rpm,  $t_{\text{medida}}=1\text{min}$ . La reacción se continuó para hacer observaciones cualitativas hasta  $t=3.32\text{h}$  (Excepto para el platino)

Para esta serie de experimentos se usó la Celda A explicada y mostrada en detalles anteriormente, en la sección de metodología. Se consideraron las variables distancia ánodo-cátodo  $d_{ac}$  y V, las demás se ajustaron como se enuncia en las condiciones.

Las distancias se obtienen de la geometría pentagonal de los orificios de la tapa para el diseño:

**Figura 22.** Orificios pentagonales de la tapa de la celda A.



L= Lado del pentágono =10mm

D= Diagonal

Con la información de la Fig. 22 se deduce que:

$$D= 2L\cos\left(\frac{180^\circ - 90^\circ - 108^\circ}{2}\right) = 16.18\text{mm}$$

De la tabla 16 se verifica nuevamente que la importancia de la distancia ánodo-cátodo es un parámetro fundamental en el diseño de un sistema que logre la electrosíntesis de los complejos por oxidación anódica de forma eficiente, esta debe ser lo más corta posible, sin llegar a afectar el transporte de masa por creación de grandes zonas de alta concentración de especies. Hay ligeras diferencias en el comportamiento de los ánodos que se acentúan más al continuar la reacción hasta  $t=3.32\text{h}$ , especialmente en el zinc se observó que es el único de los metales que al formar el complejo electrosintéticamente produjo pequeñas partículas poco solubles en el medio, estas se estudian más abajo cuando se realiza la comparación de los resultados de ambos métodos (Celda A = No Control específico las de variables, Celda B=Control específico de las variables). En el caso del níquel no hubo grandes cambios apreciables cualitativamente, aparte del desgaste no uniforme del ánodo y ennegrecimiento ligero del Pt. Al intentar obtener el complejo de la mezcla de reacción es donde su apariencia se hace distinta al obtenido por el método químico, siendo más oscuro que este último. Para el cobre sin embargo, incluso las condiciones de la menor distancia, en la celda A, al principio hubo formación visible sólo de complejo, reconocible por su apariencia, luego y súbitamente transcurrido un tiempo mayor al que teóricamente se necesita según la estequiometría, empezó a formarse otras especies y la solución se tornó primeramente más oscura, luego ligeramente café y finalmente negra. Estos resultados fueron comunes en los experimentos realizados en la celda A, con más detalles se analizan los resultados en las posteriores secciones.

**Resultados de la Celda B.** Para el caso de la Celda B, se usaron electrodos especialmente diseñados para el propósito, como se indicó en la sección 4.3.4.

**Tabla 16.** Relación de perforaciones de los CCE A y B, y el voltaje inicial (V) obtenidos en la celda B.

Perforaciones		CCE B						
		500	750	1000	1500	2000	2500	3000
C.	500	35.7	33.6	31.2	26.7	22.4	21.7	20.8
	750	32.2	31.8	28.7	24.1	19.9	18.8	18.7
C.	1000	29.8	26.7	23.3	19.8	15.7	14.2	13.4
E.	1500	24.7	21.1	17.8	14.3	10.2	8.9	7.93
	2000	18.8	16.9	13.7	9.22	5.61	4.95	4.62
A	2500	18.3	15.1	11.3	6.52	4.56	4.43	4.3
	3000	17.9	14.7	10.4	5.71	3.8	3.3	3.1

**Voltaje Inicial (V)**

CCE A: Cascarón Cilíndrico Elíptico A; CCE B: Cascarón Cilíndrico Elíptico B; Área de cada perforación: 1,5904x10-3cm<sup>2</sup> (aguja 26Gx1/2", r=0.45mm); Condiciones: TBAB: 50mg, ACN: 30mL, I=5mA, Agitación: 800rpm, Ánodo: Pt, Cátodo: Pt, Tiempo de la medición: 30s.

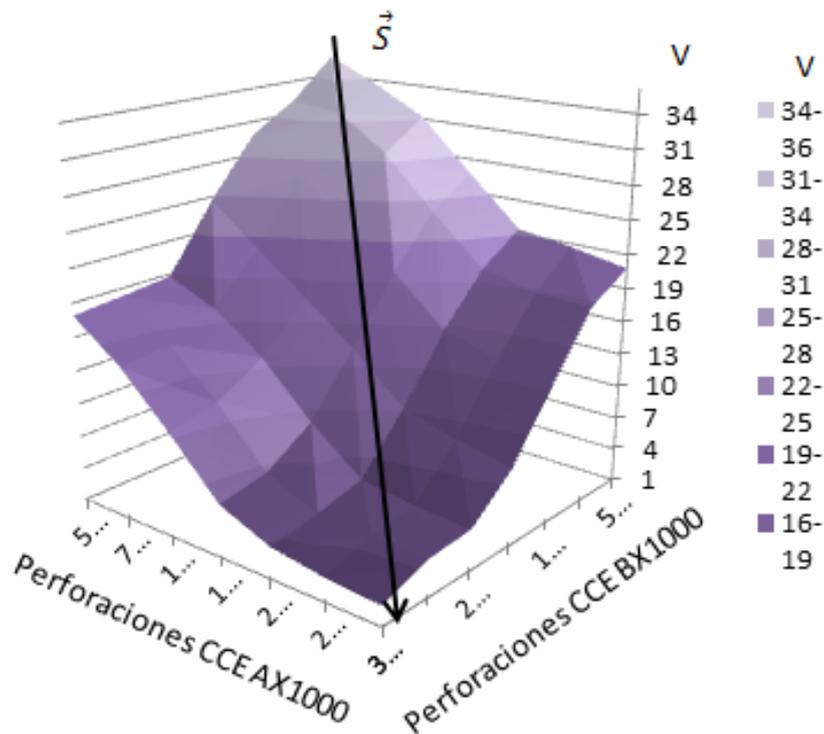
De los resultados obtenidos en la tabla 17 se obtiene la gráfica mostrada en la Fig. 23, de aquí se deduce fácilmente el comportamiento del sistema en las condiciones dadas, se aprecia claramente que se presenta un máximo global de V en el punto (A=500, B=500), esto es lógico pues el menor número de perforaciones para ambos cilindros ocasiona que se vea afectado el flujo de especies ánodo/cátodo y por lo tanto disminuye la corriente lo cual hace que para mantener esta constante se requiera de potenciales mayores. Se presentan también dos puntos de ensilladura para V cuando se llega al punto (A=500, B=3000) y (A=3000, B=500), sin embargo se nota que no poseen simetría completa y claramente el punto (A=3000, B=500) presenta una respuesta en V menor que la de (A=500, B=3000), asimismo existe una diferencia que se puede apreciar cómodamente observando a ambos lados del plano que contiene el vector  $\vec{S} = \vec{PQ}$ , el eje V y el punto origen  $O = (A, B, V) \cdot (500, 500, 0)$  (con  $P = (A, B, V) \cdot (500, 500, 35.7)$  y  $Q = (A, B, V) \cdot (3000, 3000, 2.78)$ ); esta diferencia surge porque de acuerdo a los resultados hay una mayor influencia de las perforaciones en CCE A que las de B sobre el voltaje, esto encuentra una explicación nuevamente en el transporte de masa, cuando las perforaciones del CCE A son pocas empieza a darse una dominancia de la difusión sobre la migración, aunque siempre hay una componente debida a la convección mecánica forzada producto de la agitación, como consecuencia del diámetro pequeño de los CCE, esta componente se ve drásticamente disminuida y por eso se aprecian los efectos de la perforación en el voltaje, de estos resultados también puede deducirse que hay una disminución en el cambio de pendiente cuando la gráfica se acerca al punto (3000, 3000, 2.78), lo cual indica que esta es la mejor combinación posible para ese sistema y no habrá una gran disminución en el voltaje aumentando considerablemente las perforaciones después de este punto. Se nota que el porcentaje de perforación del CCE A es muy alta a 3000 perforaciones, lo cual hace que el comportamiento del electrodo en esas condiciones sea parecido a estar inmerso libremente en la solución y eso se ve reflejado en que entre 2500 y 3000 perforaciones no se percibe un gran cambio en el potencial medido puesto que el porcentaje fraccional se acerca a la unidad, el límite máximo. Otro propósito de los CCE es evitar la formación de un cortocircuito que se daría en cualquier otra disposición a distancias separaciones tan cortas entre los electrodos (1mm), considerando que es necesaria una fuerte agitación durante las reacciones para mejorar la convección del sistema, oscilaciones mecánicas que

pueden generar los mencionados cortocircuitos. También se consideró el porcentaje de área que representan las perforaciones:

**Tabla 17.** Área perforada ( $A_p$ ) y sus porcentajes aproximados (%Área) con respecto al área total para los CCE A y B.

CCE A			CCE B		
Perforaciones	$A_p(\text{cm}^2)$	%Área	Perforaciones	$A_p(\text{cm}^2)$	%Área
500	0.7952	12.42%	500	0.7952	16.57%
750	1.1928	18.64%	750	1.1928	24.85%
1000	1.590	24.84%	1000	1.590	33.12%
1500	2.3856	37.27%	1500	2.3856	49.70%
2000	3.1809	49.70%	2000	3.1809	66.27%
2500	3.9761	62.13%	2500	3.9761	82.84%
3000	4.7713	74.55%	3000	4.7713	98.4%

**Figura 23.** Representación 3D de la superficie obtenida en los experimentos de voltaje inicial y relación de perforaciones de los cascarones cilíndricos elípticos A y B.



CCE A: Cascarón Cilíndrico Elíptico A; CCE B: Cascarón Cilíndrico Elíptico B  
 $\vec{S}$ : Vector de simetría

**Observaciones importantes.** Con estos experimentos se notó la gran influencia de la distancia inter-electrodo sobre la relación voltaje/corriente y se apreció el efecto del transporte de masa, los siguientes hechos dan cuenta de este conjunto de experimentos:

- ♦ La celda A presentó el más bajo desempeño debido a la geometría que influye sobre la  $d_{ac}$  mientras que la celda B obtuvo una disminución en la potencia requerida ( $P=IV$ ) al necesitar de menores voltajes para lograr una misma corriente, lo que le hace mucho más eficiente.

- ◆ En las mismas condiciones experimentales el mínimo valor para  $V$  alcanzado con la celda A es aproximadamente 33V, y para la celda B es de aproximadamente 3.1V. La distancia inter-electrodo es un parámetro de alta incidencia en el voltaje inicial y voltaje pico, hasta este punto no se conoce el efecto sobre la dinámica de voltaje durante toda la reacción.
- ◆ El valor de la distancia inter-electrodo cuanto más pequeño es, ocasiona un mayor incremento en el aporte de la difusión en el sistema, por esa razón cuando se usan CCE, el número de perforaciones a una misma convección (velocidad de agitación) baja el voltaje (en un proceso galvanostático).
- ◆ La distancia inter-electrodo o ánodo-cátodo  $d_{ac}$  más adecuada es la cercana a 1mm.
- ◆ El CCE A (interior), influye más sobre  $V$ , que CCE B (exterior), ya que entre CCE A y CCE B hay una zona de difusión que comparten los electrodos mientras que CCE B sólo separa el seno de la solución (gradiente de concentración nulo).
- ◆ El valor adecuado de perforaciones CCE A / CCE B es: 3000/3000, alcanzándose potenciales menores de 3V, en las condiciones especificadas, en adelante se trabajó con este arreglo los experimentos concernientes a la celda 2, a menos que se especifique lo contrario.
- ◆ Se ha verificado así el literal  $j$  de la hipótesis adicional 3.

### 5.3.1.3. Efecto del flujo de nitrógeno y la agitación sobre el volumen de la solución

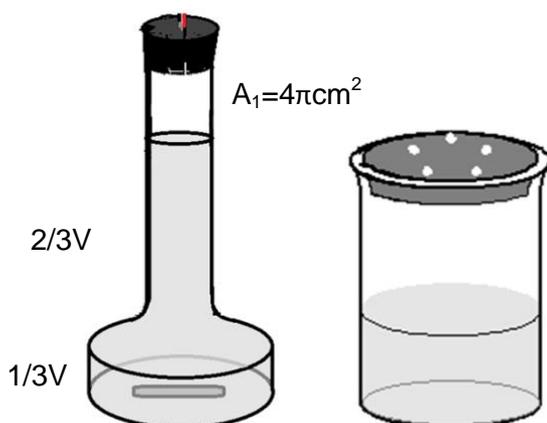
**Tabla 18.** Efecto de la agitación y el flujo de nitrógeno en la pérdida de solvente ACN en la solución.

Celda A							
t (s)	N <sub>2</sub> (mL/s)	800 rpm			0 rpm		
		V <sub>i</sub> (mL)	V <sub>f</sub> (mL)	Δ(mL)	V <sub>i</sub> (mL)	V <sub>f</sub> (mL)	Δ(mL)
600	4.8	30	26.5	3.5	30	28	2
2996	4.8	30	20.5	9.5	30	22.5	7.5
5992	4.8	30	10.5	19.5	30	14	16
600	1.6	30	27.5	2.5	30	29	1
2996	1.6	30	23	7	30	27	3
5992	1.6	30	15	15	30	18	12
Celda B							
t (s)	N <sub>2</sub> (mL/s)	800 rpm			0 rpm		
		V <sub>i</sub> (mL)	V <sub>f</sub> (mL)	Δ(mL)	V <sub>i</sub> (mL)	V <sub>f</sub> (mL)	Δ(mL)
600	4.8	30	27	3	30	28	1
2996	4.8	30	23	7	30	25	5
5992	4.8	30	16.5	13.5	30	20	10
600	1.6	30	28	2	30	29	1
2996	1.6	30	25.5	4.5	30	27	3
5992	1.6	30	19	11	30	23	7

Condiciones: TBAB: 100mg, c-SALCN: 100mg.

En el estudio del material del cátodo se halló que el sistema de cobre puede ser sensible a la presencia de oxígeno por eso se decidió confirmar su efecto sometiendo las mezclas de reacción a dos conjuntos de variables utilizando la Celda A, el primero para examinar la espontaneidad de las reacciones en presencia y ausencia de oxígeno sin suministro alguno de corriente eléctrica y la segunda condición en ausencia de oxígeno y con suministro de corriente. Sin embargo para realizar el experimento con flujo de nitrógeno se realizó primeramente la exploración del sistema sin electrolizar para ver los efectos sobre pérdida del volumen, ya que de la experiencia se vio que puede existir pérdida de masa del solvente, pues además tiene una presión de vapor media de 9,9kPa a 25°C (frente a por ejemplo la acetona: 23,3kPa y glicerina < 0.1kPa, 25°C).

Figura 24. Celdas B y A.



La tabla 19 muestra que hay una pérdida importante en el volumen de ACN con una agitación de 800rpm, flujo de 4.8mL de N<sub>2</sub>. También se puede ver que el mayor efecto sobre la pérdida de volumen de solvente lo surte el flujo de nitrógeno, en segundo lugar la agitación. Cuando se comparan los resultados para las celdas A y B, se observa la misma tendencia, no obstante hay una diferencia entre ellas, obteniéndose menores pérdidas cuando se emplea la celda B. En la celda B, 1/3 del volumen está contenido en la base y el área disponible

para la volatilización es mucho menor con respecto a la celda A ( $3.14\text{cm}^2 < 12.57\text{cm}^2$ ), además la formación de vórtice en la agitación es diferente.

**Observaciones Importantes.** Se estudió la pérdida de solvente ACN debida a la convección forzada producida por el flujo de nitrógeno y la agitación magnética; no se tuvo en cuenta el efecto de pérdida por disipación de potencia (efecto Joule) pues no se hizo experimentos de electrólisis, los resultados se resumen así:

- ◆ El ACN si presenta pérdidas de masa apreciables, el factor más influyente es el flujo de nitrógeno, seguidamente el tiempo y el menos importante la agitación magnética.
- ◆ La menor pérdida se obtiene para ambas celdas con el menor valor de flujo de nitrógeno, el menor valor de agitación magnética y el menor tiempo.
- ◆ La celda B obtuvo menores pérdidas de ACN, probablemente debido su diseño por factores como son el área superficial del líquido en contacto con la atmósfera de nitrógeno, y los fenómenos de vórtices.
- ◆ El flujo de nitrógeno es una variable que se encuentra relacionada con los literales de la hipótesis adicional 3, estos son: **a, b, c, g, h**. Esto es: el flujo de nitrógeno influye sobre la concentración de la especie reducible Oxígeno, también sobre la convección forzada por ser un fluido en movimiento y asimismo influye en el cambio de [TBAB], [c-SALCN], [TBAB]/[c-SALCN] por aumento de la concentración al disminuir el volumen.
- ◆ Se ha verificado así el literal **f**. de la hipótesis adicional 3.

#### 5.3.1.4. Volumen y concentración

Se consideraron las variables volumen y concentración dentro de los experimentos previos, variando el volumen se prevé el efecto de las concentraciones sin alterar las relaciones estequiométricas del reactivo c-SALCN y el intercambiador de fase-electrolito TBAB; estos experimentos sirven para considerar el rango de relaciones que debe estudiarse posteriormente en el conjunto de experimentos que considera las relaciones estequiométricas de ligando/intercambiador una vez que se ha conocido la ventana de potencial apta para la reacción. Enseguida se presentan los resultados obtenidos en esta sección:

**Tabla 19.** Resultados de voltaje para algunas variaciones de volumen y concentración de TBAB, con 100mg de *c*-SALCN.

V(mL)	TBAB(mg)	I(mA)	V(V)	V(mL)	TBAB(mg)	I(mA)	V(V)
10	10	10	25.5	10	10	10	4.11
10	75	10	8.75	10	75	10	3.23
10	100	10	7.80	10	100	10	3.12
10	10	5	16.2	10	10	5	3.27
10	75	5	5.78	10	75	5	2.43
10	100	5	4.30	10	100	5	2.28
30	10	10	10.5	30	10	10	2.67
30	75	10	3.70	30	75	10	1.85
30	100	10	3.10	30	100	10	1.77
30	10	5	20.0	30	10	5	3.65
30	75	5	6.2	30	75	5	2.52
30	100	5	5.11	30	100	5	2.43
<b>100mg <i>c</i>-SALCN</b>				<b>50mg <i>c</i>-SALCN</b>			

Condiciones: Celda B, Área geométrica ánodo (Cu): 4cm<sup>2</sup>, N<sub>2</sub>: No, Agitación: 800rpm t medición= 15s.

En la tabla 20 se pueden observar claramente los efectos sobre el potencial para distintos valores de TBAB, usando 50mg de ligando; la concentración de las especies es función del volumen, y al variar este último se obtuvo el comportamiento del sistema sin alterar las relaciones ligando/TBAB, y variando la cantidad de TBAB adicionada se obtuvo el primer indicio del efecto del cambio de las relaciones estequiométricas. Puesto que se requería conocer específicamente la reacción de oxidación anódica de un electrodo metálico, pero el número de experimentos sería muy grande, 24 por cada metal, para un total de 72, por lo cual se procedió a evaluar simplemente el cobre como modelo, ya que al inicio de la reacción (tiempo de medición: 15s) la pasivación de los electrodos es despreciable y la composición de la mezcla de reacción es aproximadamente igual a la de inicio.

Los resultados del conjunto de experimentos en el que se usó 100mg de ligando presentan valores de voltaje que son inversamente proporcionales a la cantidad de TBAB adicionado cuando se mantiene constante el volumen, esto indica que la relación  $[c\text{-SALCN}]/[\text{TBAB}]$  si afecta la relación  $V/I$ , así mismo se establece una relación de proporcionalidad inversa entre el volumen y el voltaje cuando se mantiene una misma relación  $[c\text{-SALCN}]/[\text{TBAB}]$ , esto quiere decir que concentraciones más diluidas y de igual relación pueden llegar a una misma magnitud de corriente requiriendo menos potencial para ello, lo cual es un resultado bastante interesante pues indica que la electrólisis de este sistema no-acuoso es dependiente de una relación volumétrica de intercambiador de fase ó electrólito y que se puede disminuir el valor del componente de caída óhmica del sobrepotencial atendiendo esta tendencia, pues en última instancia, el TBAB se usa para permitir el paso de carga, disminuyendo la resistencia del medio orgánico y permitiendo la solvatación de la especie electroactiva a reaccionar. Existe diferencia entre las gráficas obtenidas para 100mg y 50mg de *c*-SALCN, básicamente representadas en la ordenada máxima de cada curva y las pendientes de cada una de ellas, pero en esencia presentan el mismo comportamiento, lo que se puede deducir de estas gráficas es simplemente que la cantidad de ligando afecta fuertemente la relación  $V/I$ , y sirve como antes se mencionó, como un primer indicio del efecto de las relaciones de los precursores de la electrosíntesis en el comportamiento de los sistemas y por lo tanto es imperante determinar los valores adecuados con experimentos posteriores, esto se realizó y aquellos experimentos y sus resultados se presentan en la sección siguiente.

**Observaciones importantes.** Se estudiaron los efectos de concentración de ligando e intercambiador de fase electrólito y se obtuvieron los primeros indicios de las relaciones estequiométricas adecuadas, los resultados pueden resumirse así:

- ◆ La relación  $[c\text{-SALCN}]/[\text{TBAB}]$  es directamente proporcional a la relación  $V/I$ , y es un componente del sobrepotencial que se puede modular, ya que se trata de una caída óhmica debida a la resistencia del medio.
- ◆ Debido a que las concentraciones son función del volumen, este es inversamente proporcional al voltaje, independientemente de las relaciones ligando/TBAB.
- ◆ Se han verificado así los literales **a**, **b**, **c** de la hipótesis adicional **3**.

### 5.3.1.5. Relaciones estequiométricas de los precursores

En la sección inmediatamente anterior se encontró que la relación  $[c\text{-SALCN}]/[\text{TBAB}]$  tiene una incidencia muy fuerte en la relación  $V/I$ , por lo tanto se decidió realizar un conjunto de experimentos cuyos resultados se presentan en esta sección.

**Tabla 20.** Efectos de la relación  $[c\text{-SALCN}]/[\text{TBAB}]$  sobre  $V$  inicial con corriente constante de 5mA, Celda B.

$c\text{-SALCN}(\text{mg})$	$V$	$c\text{-SALCN}(\text{mg})$	$V$	$c\text{-SALCN}(\text{mg})$	$V$	$c\text{-SALCN}(\text{mg})$	$V$
50	2.23	50	1.90	50	1.64	50	0.98
60	3.16	60	2.18	60	1.88	60	1.02
70	6.26	70	3.30	70	2.82	70	1.53
80	9.84	80	5.35	80	3.23	80	1.75
90	10.78	90	5.91	90	3.58	90	1.94
100	10.92	100	6.10	100	3.7	100	2
<b>10mgTBAB</b>		<b>30mgTBAB</b>		<b>75TBAB</b>		<b>250mgTBAB</b>	

Condiciones: ACN: 30mL,  $I=5\text{mA}$ , Agitación: 800rpm, Ánodo: Cu, Cátodo: Pt, Tiempo de la medición: 30s, Celda B.

Analizando los valores de la tabla 21 es posible ver claramente que a mayor concentración de  $c\text{-SALCN}$  se requiere un mayor voltaje para producir 5mA de corriente, de forma inversa al adicionar una mayor cantidad de TBAB se requiere menos voltaje para llegar al mismo nivel de corriente, esto es consistente con el hecho de que a mayor proporción de TBAB en la mezcla binaria de reacción, se consigue una importante disminución de la resistencia del medio que como ya se ha visto es de tipo volumétrica (dependiente de la distancia ánodo-cátodo), y por tal motivo también es fácil ver en la gráfica correspondiente que posee una forma sigmoidea, congruente con el hecho de que el transporte de carga alcanza un valor límite, que para este sistema parece estabilizarse por encima de 80mg de  $c\text{-SALCN}$  (observado como resistencia) y alrededor de 250mg de TBAB (observado como conductividad), de esto se puede deducir que existen dos vías eficientes de síntesis (disminución del término de caída óhmica del sobrepotencial), una de ellas es usar una concentración alta de TBAB (75mg-250mg) y valores entre 80-100mg de  $c\text{-SALCN}$ , y la segunda opción es usar cantidades bajas de ligando (50mg) y valores moderados de TBAB (<75mg), siempre en un volumen alto de solvente (30mL como se halló anteriormente).

**Observaciones importantes.** Se encontraron las siguientes relaciones de ligando y electrólito adecuadas para llevar a cabo la electrosíntesis por oxidación anódica de los metales, para la generación de los complejos (<3V):

- ◆ TBAB>75mg y  $c\text{-SALCN}$  85mg-100mg; en 30mL ACN.
- ◆ TBAB<75mg y  $c\text{-SALCN}$  <85mg; en 30mL ACN.
- ◆ Se eligió usar 100mg  $c\text{-SALCN}$  y 100mg TBAB

### 5.3.1.6. Efecto de la agitación

**Tabla 21.** Voltaje obtenido con distintas cantidades de TBAB, distintas velocidades de agitación y una cantidad constante de 100mg c-SALCN

Agitación rpm	V	Agitación rpm	V	Agitación rpm	V	Agitación rpm	V
800	10.92	800	6.10	800	3.71	800	2.00
600	11.93	600	7.19	600	4.17	600	2.30
400	13.56	400	8.41	400	4.91	400	3.05
200	15.71	200	9.27	200	6.02	200	3.96
0	18.48	0	12.23	0	8.54	0	4.87
<b>10mg TBAB</b>		<b>30mg TBAB</b>		<b>75mg TBAB</b>		<b>250mg TBAB</b>	

Condiciones: TBAB: 100mg, ACN: 30mL, I=5mA, Agitación: 800rpm, Ánodo: Cu, Cátodo: Pt, Tiempo de la medición: 30s, Celda B.

En la tabla anterior se presentan los resultados de los experimentos realizados para establecer el efecto de la agitación sobre el potencial para la celda B, en la cual es importante el efecto de la difusión frente a la convección debido a la cercanía de los electrodos, por lo tanto mantener la convección forzada mediante la agitación magnética es fundamental en esta celda, y ello se reflejó en los resultados, en donde puede apreciarse que variando solamente la magnitud de la agitación se obtienen menores voltajes para alcanzar un mismo nivel de corriente constante en todos los experimentos de 5mA, de igual manera a distintos niveles de TBAB se presenta la misma tendencia, aunque existe un efecto más fuerte en los sistemas con menor cantidad de TBAB, esto se refleja en una pendiente mayor, fenómeno debido a un efecto mayor de la convección, lo cual disminuye consigo el efecto de la difusión en el transporte de masa, además la formación de gradientes de difusión entre ánodo y cátodo ocasionan que exista en tal espacio una concentración de especies no conductoras como son el ligando y el complejo que como ya se vio en experimentos anteriores, actúan aumentando la resistencia del medio por lo tanto también aumentan considerablemente la convección y así se disminuye al máximo la formación de zonas de difusión, entonces a medida que la convección tiende a valores cada vez más altos, la formación de gradientes de concentración tiende a disminuir al mínimo y el espacio inter-electrodos tiende a conservar una concentración cada vez más cercana a la del seno de la solución y la mayor transferencia de masa (frente a un sistema no agitado) produce una mayor corriente. En este caso, dado que la corriente se mantiene constante la variable afectada es entonces el voltaje, tornándose en valores más bajos como se observó en los experimentos, y cuando este límite es alcanzado, la pendiente de las gráficas de voltaje empieza a acercarse a cero, como puede verse para los sistemas estudiados, ello ocurre alrededor de 800rpm.

#### Observaciones importantes:

- ◆ En iguales condiciones y variando sólo la agitación se produjo la disminución del voltaje requerido para alcanzar una misma corriente, hecho que es consistente con los fenómenos de transporte de masa.
- ◆ A distintas concentraciones de TBAB, y demás condiciones iguales, el efecto de disminución del voltaje requerido para una corriente constante es más notorio en los sistemas de menor concentración de TBAB.
- ◆ El efecto sobre la disminución de voltaje a corriente constante, se atenúa alrededor de 800rpm, por lo tanto este es un valor adecuado para realizar las electrosíntesis.

- ◆ Se ha verificado así el literal ***h*** de la hipótesis adicional **3**.

### **5.3.1.7. Efecto de la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.**

#### **5.3.1.7.1. Efecto del oxígeno en la espontaneidad de la formación de los complejos**

Tras observar la espontaneidad de la reacción, hecha como una observación casual en el cobre, se procedió a examinar si existía el mismo comportamiento para el zinc y el níquel, y si este es debido a la presencia de oxígeno en el medio de reacción, para ello se procedió tomando un par de tubos para centrifuga de 15mL conteniendo una lámina de aproximadamente 0.100-0.150g del respectivo metal y 50mg de TBAB, uno de los tubos fue llenado casi a aforo y burbujeando hasta el fondo por 3 min nitrógeno grado 5 posteriormente sellado con una capa de plástico y encima una de papel aluminio, firmemente cerrado con su tapa y mantenido en desecadora por algunos días. El segundo tubo no fue burbujeado con nitrógeno, en su lugar se dejó la mezcla de reacción a medio llenar, con un espacio de cabeza conteniendo aire, también se mantuvo en desecadora por algunos días, esto para realizar observaciones cualitativas y registro fotográfico de las diferencias. Las láminas de los metales usadas para estos experimentos fueron lavadas en ácido HNO<sub>3</sub>:HCl 3:1 por 10 segundos, luego lavadas con agua desionizada, lijadas rápidamente con lija fina y lavadas entonces con ACN seco para ser depositadas directamente en el tubo conteniendo la solución de TBAB en ACN también perfectamente seco (24h en CaCl<sub>2</sub> anhidro y filtración posterior). El experimento fue conducido por tres semanas, notablemente el único que presentó reacción en la primer semana alrededor del tercer día fue el cobre, los demás tardaron cerca de dos semanas en manifestar reacción en presencia de aire, las fotografías de los resultados obtenidos se presentan en el Anexo 27. Los resultados confirman que la espontaneidad de la reacción favorece en gran medida la formación del complejo Cu(*c*-SALCN) y sólo tiene lugar en presencia de oxígeno, lo que indica que su mecanismo está necesariamente vinculado a una reducción de oxígeno, la diferencia entre el cobre y los demás metales se encuentra en la velocidad de reacción y esto posiblemente está relacionado con la capacidad del cobre de cambiar de estado de oxidación. La cinética lenta en el níquel y el zinc expuestos a la mezcla de reacción y al aire indica que el proceso se da por la difusión de oxígeno hacia la solución para posiblemente generar de esa forma óxidos que reaccionan muy lentamente con el ligando disuelto, hay que recordar que la síntesis química se basa precisamente en la presencia de sales de M<sup>2+</sup>, si bien el mecanismo debe ser estudiado a fondo.

Cuando se mide el voltaje con multímetro a una lámina 20mmx20mm de cobre perfectamente tratada e inmersa en la mezcla de reacción, y un contraelectrodo de platino inmerso también, se obtiene un voltaje de circuito abierto que puede alcanzar 250-650mV dependiendo de las condiciones de concentración de ligando y electrólito y la relación de estos, esto se espera pues el cociente de reacción cambia cuando estas relaciones cambian y consigo cambia también la expresión nernstiana para el potencial de la celda galvánica, sin embargo cuando se cierra el circuito para realizar algún trabajo (impedancia finita), y se mide la corriente y el voltaje asociados a la celda, estos caen rápidamente, y a pesar de que no se profundizó en esta observación, si resulta ser un hecho interesante ya que se deduce de él, que efectivamente hay una especie que se consume rápidamente desde el seno de la solución y que no se regenera rápidamente, esta puede ser el oxígeno disuelto, si se deja reposar algún tiempo, algunos segundos y se repite el proceso, se obtiene el mismo resultado.

### 5.3.1.7.2. Efecto del agua en la electrosíntesis

Para determinar el efecto del agua en las celdas electrolíticas se procedió a realizar síntesis con las condiciones antes halladas, para la celda B y se anotó el rendimiento (siendo necesario o no purificación posterior).

**Tabla 22.** %R y Ef (eficiencia electroquímica) obtenidos para los complejos con y sin agua mediante electrosíntesis en celda B.

ACN:Agua 25:5 (mL)					ACN 30mL				
Metal	%R	Ef <sub>exp</sub>	Ef <sub>teo</sub>	Ef <sub>c</sub>	Metal	%R	Ef <sub>exp</sub>	Ef <sub>teo</sub>	Ef <sub>c</sub>
Ni	37.51	0.44	1/2	0.88	Ni	92.22	0.47	1/2	0.94
Cu	15.37	0.86	1	0.86	Cu	92.38	0.96	1	0.96
Zn	29.76	0.42	1/2	0.84	Zn	91.95	0.46	1/2	0.92

Ef<sub>exp</sub>: Eficiencia electroquímica experimental, Ef<sub>teo</sub>: Eficiencia electroquímica teórica, Ef<sub>c</sub>: Eficiencia de corriente.  
Condiciones: TBAB: 100mg, I=5mA, Agitación: 800rpm, Cátodo: Pt, t: 3.32h.

Los resultados mostraron que la presencia de agua afecta significativamente la formación de los complejos, en primer lugar, pequeñas porciones de agua bajan la solubilidad del ligando, y el factor más importante es la formación de otros compuestos que contaminan el precipitado que contiene al ligando, según se vio, estos son muy poco solubles en agua y acetonitrilo, este hecho puede usarse para separarlos del complejo, extrayéndolo varias veces con cloroformo, evaporando y pesando el residuo, de esa forma se obtuvieron los rendimientos reportados, sin embargo se esperaría que la eficiencia electroquímica bajase, pero los resultados muestran que la eficiencia (medida indirectamente por gravimetría del ánodo) es comparable aunque un poco menor que la de la celda sin presencia de agua, esto es un indicio más de que la transferencia de carga efectivamente va hacia un proceso faradaico, pero que el agua del medio promueve la formación de otras especies probablemente inorgánicas, esto se enunció formalmente sí:

**Hipótesis adicional 4:** El TBAB o el agua pueden, en ciertas condiciones, reaccionar por sí mismos con el ánodo metálico para generar especies inorgánicas u orgánicas.

Para comprobar este planteamiento se realizaron una serie de experimentos cualitativos procediendo de igual manera que en la electrosíntesis de los complejos pero omitiendo la adición de ligando, y los productos obtenidos fueron filtrados y de ellos se obtuvo gráficas VC e FT-IR, que se presenta en la sección dedicada a los resultados obtenidos para las celdas de reacción A y B.

Salvo el experimento Cu/ACN/TBAB, todos los demás generaron como productos un residuo sólido de distinta coloración, dependiendo del metal y la presencia de agua, a continuación se resumen las propiedades físicas de estos productos:

**Tabla 23.** Propiedades físicas de los productos obtenidos por electrólisis de la mezcla de reacción, en presencia y ausencia de agua.

Experimento	Color		Estado	p.f (°C)	Solubilidad					
	Nombre	RAL**			CLO	ACN	DMF	DMSO	ETOH	AGUA
Ni/ACN/TBAB	Verde blanquecino	6019	Sólido	>300	I	I	I	DS	DS	S
Ni/ACN/TBAB/Agua	Gris caqui	7008	Sólido	>300	I	I	I	DS	DS	PS
Cu/ACN/TBAB	Rojo anaranjado/ Naranja puro	2001/ 2004	Líquido	-	S	S	S	DS	S	S
Cu/ACN/TBAB/Agua	Verde blanquecino	6019	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	S
Zn/ACN/TBAB	Blanco tráfico	9016	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	S
Zn/ACN/TBAB/Agua	Blanco tráfico	9016	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	PS

\*HEX: hexano, ETOH: etanol, ET: éter etílico, ACN: acetonitrilo, CLO: cloroformo, DMF: dimetilformamida, DMSO: dimetilsulfóxido; S: Soluble, DS: débilmente soluble, PS: Parcialmente soluble, I: insoluble.

\*\*RAL: sistema internacional de colores (Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung)

Las propiedades físicas de los residuos obtenidos obviamente difieren de los compuestos de partida, pero por otra parte coinciden con las de los compuestos que probablemente pueden formarse a partir de los compuestos de partida, estos son los óxidos y bromuros, para los sistemas Pt/ACN/TAX y Pt/ACN/TAX/Agua (X= haluro, TAX=tetraalquilamonio) se han reportado productos de electrólisis como haloácidos, oxácidos, alquenos (degradación Hofmann, radicalaria), amidas y metanol [26], para el sistema estudiado pueden generarse particularmente los óxidos y haloácidos y oxácidos, y consecuentemente los bromuros y óxidos, ellos son resultados posibles dada la solubilidad y coloración de los residuos obtenidos, todos estos compuestos tienen puntos de fusión por encima de 300°C y coloraciones, sin embargo los productos de degradación orgánica no se pueden determinar fácilmente pero como apoyo a la hipótesis se presentan los gráficos VC y de FT-IR en la sección de resultados de la celda A y B. En todos los experimentos se observó desprendimiento de gas, en los que contenían agua se explica fácilmente por la hidrólisis de esta, sin embargo en los sistemas secos, el gas puede ser un alqueno (1-buteno) o hidrógeno proveniente de la reducción de H<sup>+</sup> de HBr generado in situ como se ha reportado para este tipo de sistemas [26] a este gas se le realizó una prueba de ignición y se observó combustión –no-explosiva y de llama de humo negro, indicadores cualitativos de la liberación de un compuesto insaturado y con menor probabilidad hidrógeno. Las fotografías de los resultados de electrólisis de mezcla de reacción sin ligando, con presencia de agua y anhídrido, para cada metal se presentan en el Anexo 28. Un interesante hecho se encuentra en las propiedades físicas de los residuos obtenidos en los experimentos realizados con zinc, su alto punto de fusión por encima de 300°C y su coloración blanca, son característicos de los óxidos haluros de zinc, sin embargo el interés de este resultado radica en que como se planteó en la hipótesis adicional 1: “Se genera un proceso de oxidación responsable de la carbonización-mineralización de ligando sólo en presencia de ánodos de zinc.”, esto se confirma con este hecho, cuando el sistema NO contiene ligando, no se produce ninguna coloración oscura ni fases carbonáceas.

**Observaciones importantes.** Se logró establecer que:

♦ El sistema Cu/ACN/TBAB/*c*-SALCN produce el complejo Cu(*c*-SALCN) mediante una reacción espontánea y se comporta como una celda galvánica que depende de la presencia de una especie reducible como el oxígeno disuelto.

- ◆ Los sistemas Ni/ACN/TBAB/*c*-SALCN y Zn/ACN/TBAB/*c*-SALCN presentan espontaneidad con cinéticas muy lentas (semanas son requeridas para visualizar las reacciones).
- ◆ Los sistemas M<sup>0</sup>/ACN/TBAB/*c*-SALCN y M<sup>0</sup>/ACN/Agua/TBAB/*c*-SALCN pueden reaccionar electroquímicamente para dar productos con propiedades distintas a los complejos puros, por lo que sirven como punto de comparación de la pureza de estos.
- ◆ El agua en el medio de reacción no afecta grandemente la eficiencia electroquímica, pero si afecta el porcentaje de rendimiento en la electrosíntesis de los complejos
- ◆ Se ha verificado así el literal **g** de la hipótesis adicional **3**.
- ◆ Los cambios en las propiedades físicas de los compuestos de partida en la electrólisis de los sistemas M<sup>0</sup>/ACN/TBAB y M<sup>0</sup>/ACN/TBAB/Agua indican la presencia de compuestos inorgánicos, y el desprendimiento de gas en los sistemas secos probablemente correspondientes a un compuesto orgánico insaturado, los que hasta este punto no fueron identificados.
- ◆ Con lo anterior queda comprobada la **hipótesis adicional 4**.
- ◆ Con los resultados obtenidos para los sistemas conteniendo zinc como ánodo, queda comprobada la hipótesis adicional 1.
- ◆ Se comprobó que la espontaneidad de las reacciones sólo se da en presencia de oxígeno, con ello queda comprobada la **hipótesis adicional 2**.

#### 5.3.1.8. Efecto del tiempo en la relación V/I

El conjunto de resultados para los experimentos usados fue:

**Tabla 24.** Diseño de experimentos para explorar la dependencia del voltaje y de la corriente en función del tiempo.

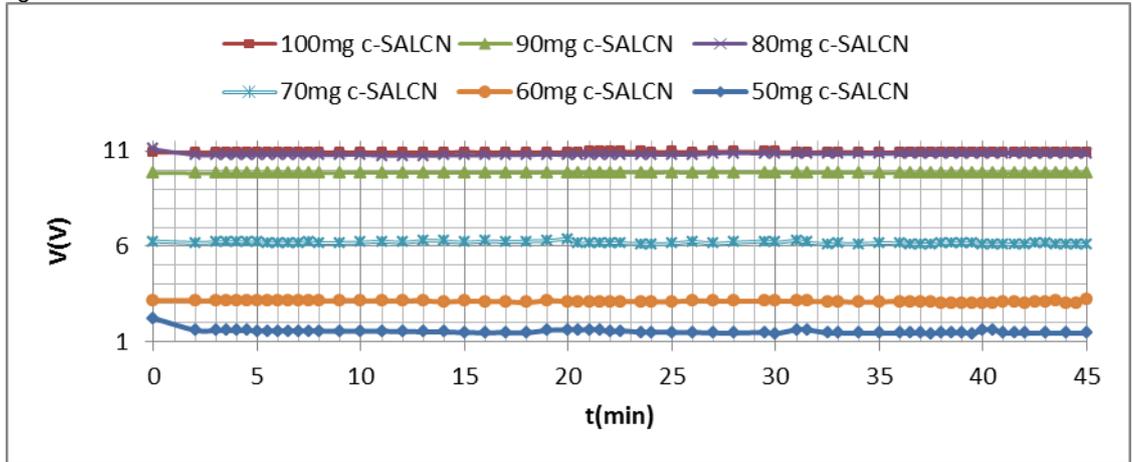
TBAB(mg)	<i>c</i> -SALCN		Variables dependientes	t	I inicial
	mg	[mM]			
10	50	5.176			
10	60	6.211	V(t) I(t) V(t)/I(t)	Δt=0.5min t <sub>inicial</sub> =0min t <sub>final</sub> =45min	5mA
10	70	7.246			
10	80	8.282			
10	90	9.317			
10	100	10.35			

Condiciones: Agitación: 800rpm, Ánodo: Cu, Cátodo: Pt, ACN: 30mL.

Cuando se realizaron los primeros experimentos con el objetivo de determinar el material adecuado para el contraelectrodo, se hizo una observación cualitativa que no se anotó formalmente, y esta fue la variación que presentaron en el voltaje a través del tiempo las celdas electrolíticas usadas para esta primera etapa de la investigación, con ello en mente y sabiendo que el comportamiento de los sistemas es fuertemente dependiente de la resistencia de la solución (entre otros factores) y esta a su vez está estrechamente vinculado a la concentración de TBAB en el medio y la relación de esa sustancia con respecto a la del ligando, se procedió a determinar si los sistemas efectivamente mantenían una resistencia constante, o la disminución del ligando en la solución a medida que se consume en la formación de complejos de hecho bajaba la resistencia del medio, o la aparición de ligando la aumentaba, y si esto era dependiente de las relaciones de ligando/TBAB, para lograr visualizar esto, se procedió a diseñar un conjunto de experimentos consistentes en mantener constante la cantidad de TBAB variando la cantidad de ligando, y ajustando inicialmente la fuente de alimentación para lograr una corriente de 10mA, y

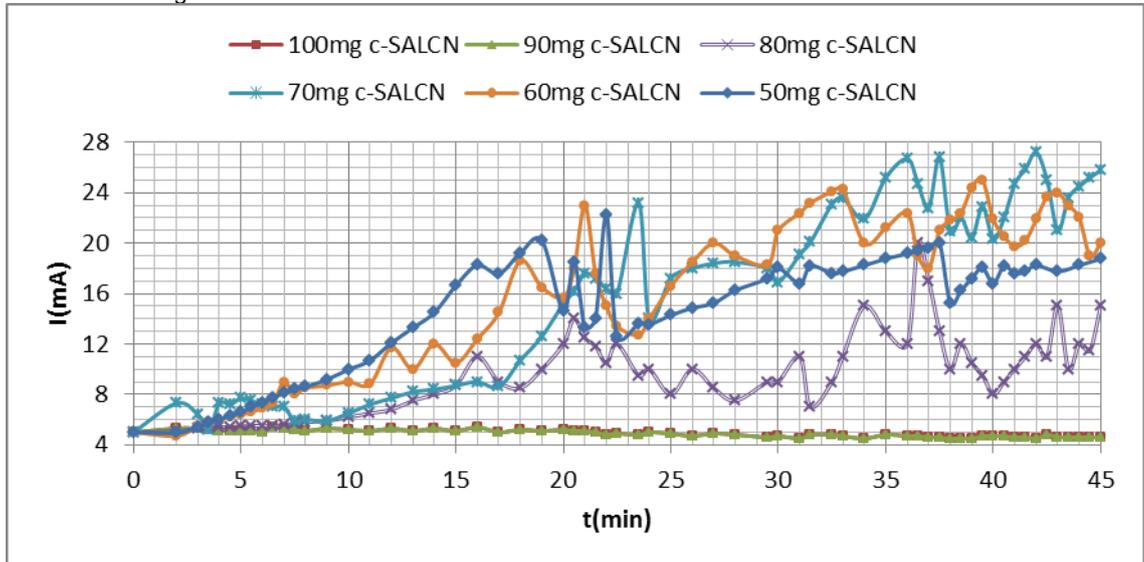
en adelante mantener esa potencia para que la corriente y el voltaje del sistema variasen en el tiempo según lo produjese el avance de la reacción.

**Figura 25.** Variación del voltaje en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.



La Fig. 25 muestra la evolución temporal del voltaje para los sistemas cuando están limitados sólo por potencia, se percibe que no presentan grandes variaciones del voltaje, los cambios se mantienen en el orden de los 100mV, también se percibe que las curvas de los experimentos con mayor contenido de ligando, se encuentran a mayores niveles de voltaje, esto es una prueba más de que la concentración del ligando aumenta a resistencia de la solución, también se observa un comportamiento especial para el experimento 10mg TBAB/80mg c-SALCN, la curva de voltaje para este se encuentra a un nivel inesperadamente elevado, este comportamiento no se puede explicar con los experimentos realizados, sin embargo se debe mantener presente para analizar los demás resultados, porque como se verá, sobre 80mg parece haber un cambio en el comportamiento de los sistemas.

**Figura 26.** Variación de la corriente en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.

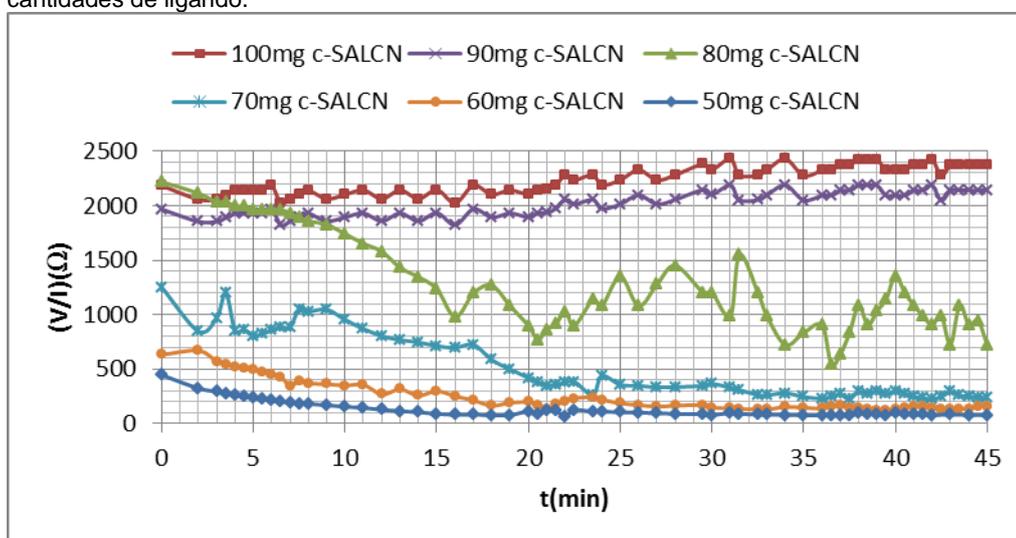


La Fig. 26 muestra la evolución temporal de la corriente para los sistemas cuando están limitados por potencia como se mencionó antes. La corriente a diferencia del

voltaje, parte siempre de un valor de 5mA, que se tomó como punto de referencia en todo el conjunto de experimentos, y distinguiblemente presenta una variación distinta dependiendo de cada sistema en particular y aparentemente no hay patrones claros que sean seguidos por estas señales de corriente, esto se acentúa más dada la baja frecuencia en la toma de mediciones que según el teorema de Nyquist-Shanon si no se cumple que la frecuencia de medición sea por lo menos el doble de la máxima frecuencia contenida en una señal dependiente del tiempo, entonces se pierde información del sistema [63].

A pesar de eso es posible observar dos tendencias, la primera es que los sistemas conteniendo 50, 60, 70 y 80mg de ligando aumentan la magnitud de la corriente conforme transcurre el tiempo, alcanzando valores que superan ampliamente los 10mA, indicando que la resistencia de los mismos disminuye conforme avanza la reacción, esto es, a medida que crece la concentración de complejo o que decrece la concentración de ligando. La segunda tendencia es que los sistemas de 90 y 100mg se mantienen estables alrededor de 5mA, con muy poca variación de la corriente y se aprecia que el sistema de más variación es el que contiene 80mg de ligando y es el que delimita las dos tendencias observadas.

**Figura 27.** Variación de la relación  $V/I$  en el tiempo para sistemas con 10mg de TBAB y distintas cantidades de ligando.



La Fig. 27. muestra la evolución temporal de la relación  $V/I$  dada en voltios/amperio ( $\Omega$ ), nuevamente se observan dos tendencias: los sistemas con 50, 60, 70 y 80mg de ligando poseen una baja resistencia inicial y esta disminuye aún más con el paso del tiempo, mientras que para los sistemas con 90 y 100mg de ligando sucede lo contrario, en ellos la resistencia inicial es de más de  $2k\Omega$  y tiene una pequeña tendencia a aumentar la resistencia (cercana a los  $200\Omega$ ) con una estabilización después de los 35min de reacción. De igual manera es notable que el experimento que contiene 80mg de ligando presenta un comportamiento distinto a los demás sistemas, ya que inicia a un nivel alto de resistencia (cercano a  $2k\Omega$ ) como en los sistemas 90, 100mg ligando y luego baja como lo hacen los sistemas de 50,60 y 70mg de ligando, esto indica que este experimento representa un punto de inflexión en los comportamientos de los sistemas.

Las tendencias observadas pueden explicarse en términos de los efectos de las concentraciones, los sistemas más concentrados (100 y 90mg de ligando) poseen menos variación de voltaje y corriente debido a que la alta concentración hace que esta permanezca prácticamente constante alrededor de los electrodos y todo el metal generado por oxidación anódica se acompleje inmediatamente, por esa misma razón el experimento con 80mg de ligando inicia a un voltaje alto pero después de transcurridos alrededor de 10min ha disminuido la concentración de ligando y ello permite que el voltaje descienda rápidamente para luego estabilizarse alrededor de 25min como sucede con los sistemas de baja contenido de ligando (50,60 y 70mg); por otro lado el ligero aumento en el potencial visto en los sistemas más concentrados es probablemente debido a efectos de polarización y pasivación.

**Observaciones importantes.**

- ◆ Los sistemas de concentración de ligando [mM]>8 presentan un valor relativamente alto de relación V/I, lo que se interpreta como una dependencia directa entre la resistencia de la solución y la concentración de ligando.
- ◆ Los sistemas de concentración de ligando [mM]<8 presentan un valor relativamente bajo de relación V/I.
- ◆ Los sistemas [mM]>8 presentan una baja variación de I, V y de la relación I/V, lo que indica que altas concentraciones de ligando permiten que las reacciones de electrosíntesis galvanostáticas se desarrollen a valores de potencial más o menos estables.
- ◆ El efecto del tiempo es claramente la incidencia sobre la resistencia de la celda debido a la desaparición de ligando.
- ◆ Se han verificado así los literales **d** y **e** de la hipótesis adicional **3**.
- ◆ Se ha verificado así la totalidad de los literales de la **hipótesis adicional 3**, con ello queda demostrada esta hipótesis.

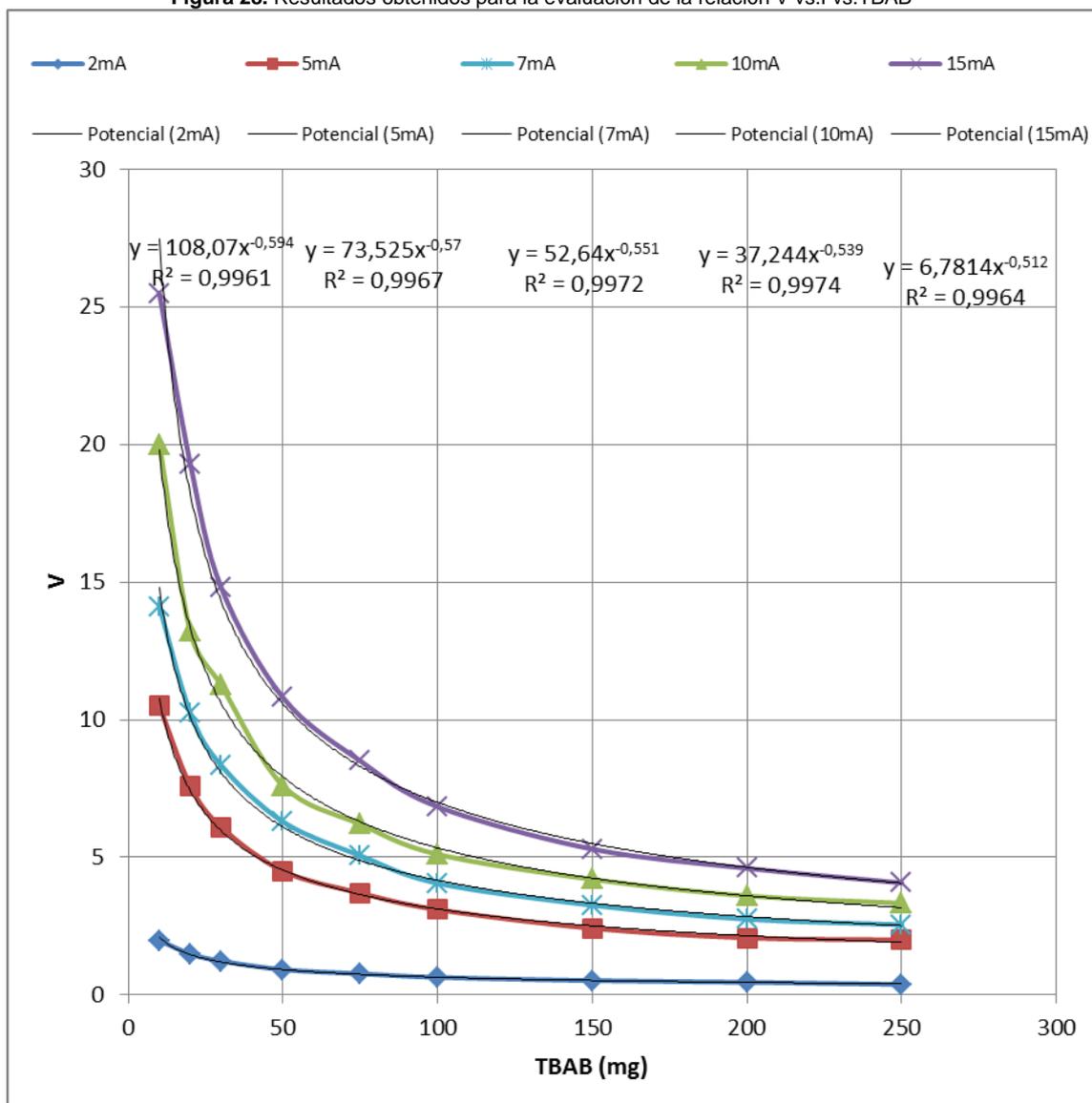
**5.3.1.9. Ubicación de la ventana de potencial para las reacciones y descripción matemática empírica para el sistema TBAB/ACN/c-SALCN.**

Tabla 25. Resultados para explorar la relación V/I/[TBAB] a [c-SALCN] constante.

I(mA)	2	5	7	10	15
TBAB	V	V	V	V	V
10	1.98	10.5	14.11	20	25.5
20	1.49	7.6	10.25	13.2	19.3
30	1.23	6.1	8.34	11.25	14.8
50	0.92	4.5	6.29	7.6	10.8
75	0.77	3.7	5.06	6.2	8.5
100	0.64	3.1	4.06	5.11	6.84
150	0.52	2.42	3.26	4.2	5.3
200	0.46	2.07	2.75	3.6	4.6
250	0.38	2	2.55	3.33	4.07

Los datos obtenidos en estos experimentos muestran las tendencias ya vistas en los experimentos anteriores, a continuación se presentan la respectiva gráfica:

**Figura 28.** Resultados obtenidos para la evaluación de la relación V vs.I vs.TBAB

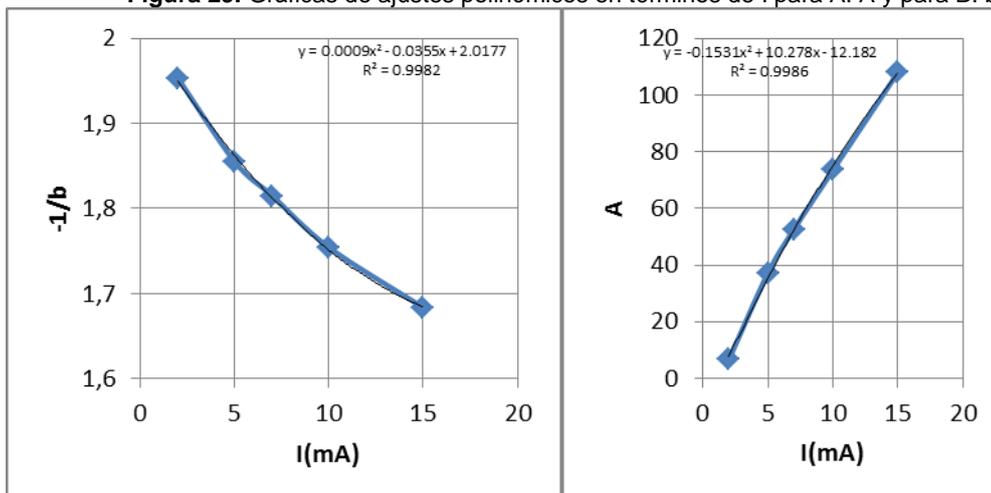


Las gráficas mostraron una alta correlación de los datos con un ajuste tipo potencial de la forma  $Ax^b$ , cada curva posee valores específicos de A y de b, también con una tendencia.

**Tabla 26.** Datos de los ajustes potenciales para las curvas V vs. TBAB.

<b>I(mA)</b>	<b>A</b>	<b>b</b>
2	108.07	-0.594
5	74.525	-0.570
7	52.640	-0.551
10	37.244	-0.539
15	6.7814	-0.512

**Figura 29.** Gráficas de ajustes polinómicos en términos de  $I$  para  $A$ .  $A$  y para  $B$ .  $b$ .



El ajuste para el voltaje en términos de **TBAB** a 100mg de *c*-SALCN es de la forma:

$$V = A(TBAB)^b$$

**Ecuación 15**

Dónde:

**V**: Voltaje en voltios

**A**: Función factor preexponencial

**TBAB**: Cantidad de TBAB en mg adicionada por cada 30mL

Los mejores ajustes para **A** y **b** en términos de **I** son de tipo polinómico:

$$A = -0.1531I^2 + 10.278I - 12.182$$

**Ecuación 16**

$$b = \frac{-1}{0.0009I^2 - 0.0355I + 2.0177}$$

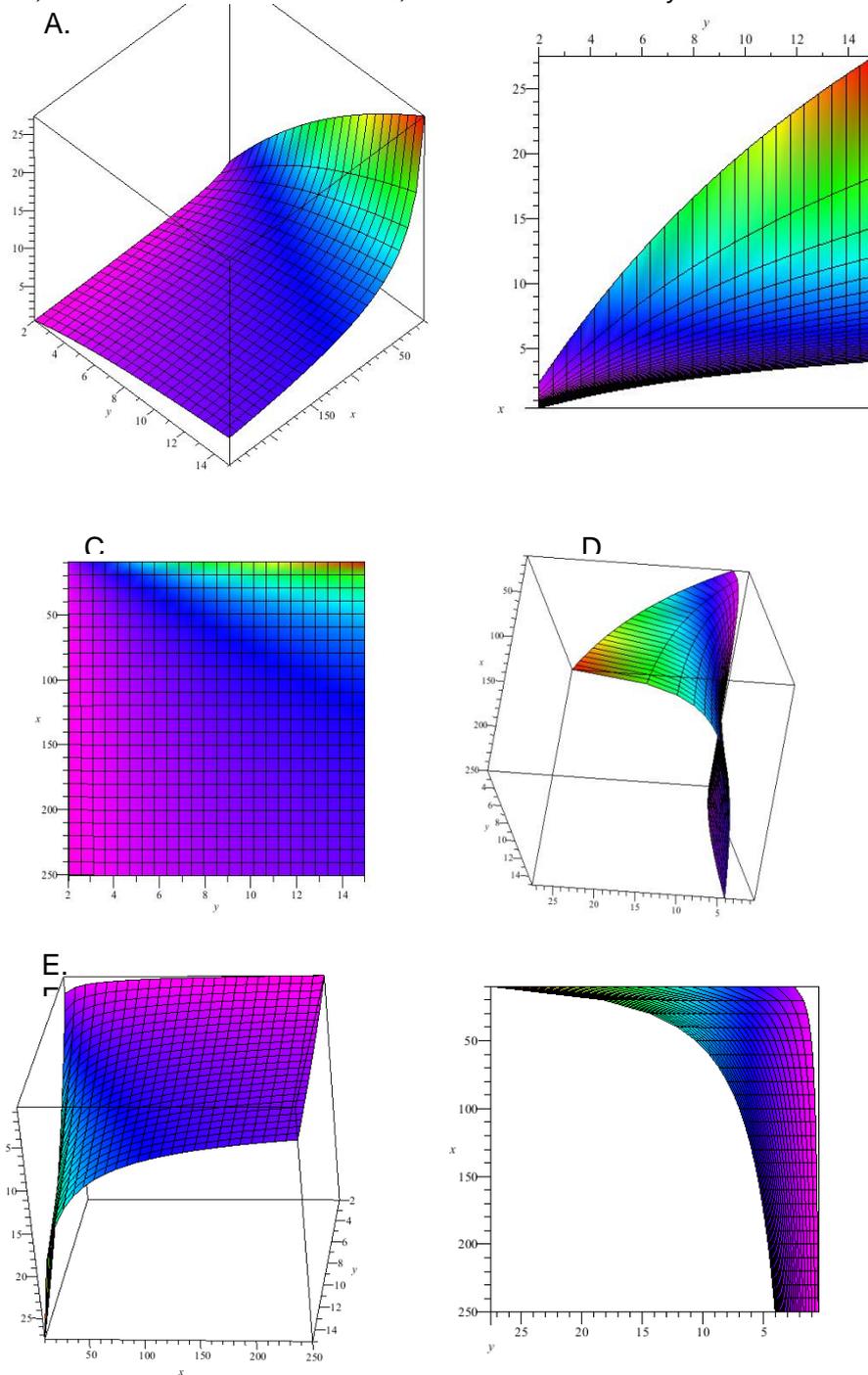
**Ecuación 17**

Sustituyendo las ecuaciones Ec. 17 y 18 en la Ec. 16 se obtiene:

$$V(TBAB, I)|_{100mg \text{ } c\text{-SALCN}} = (-0.1531I^2 + 10.278I - 12.182)(TBAB)^{-1/0.0009I^2 - 0.0355I + 2.0177}$$

**Ecuación 18**

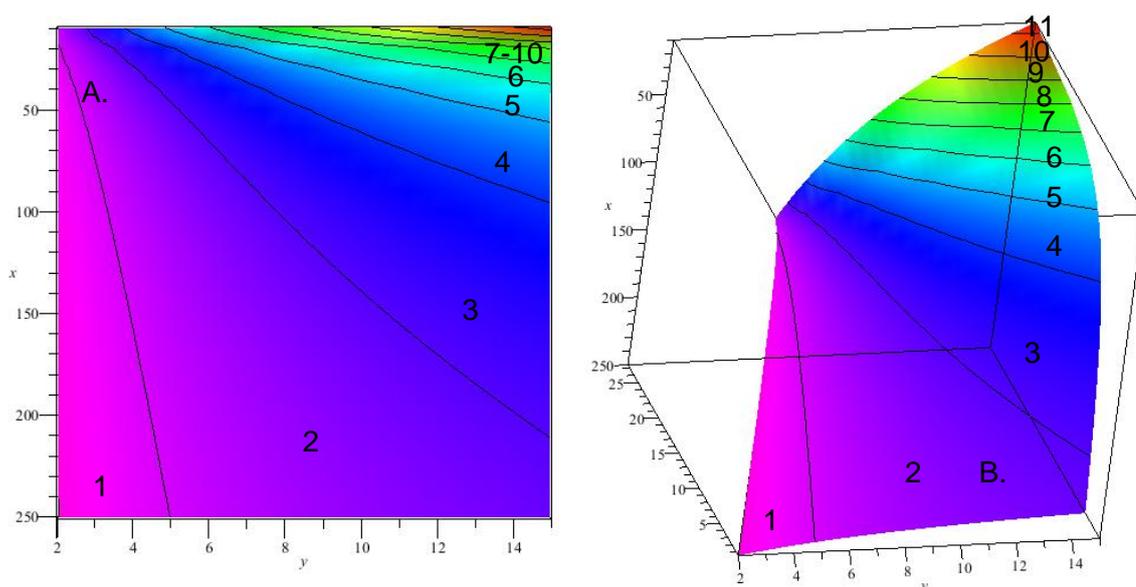
**Figura 30.** Gráfica 3D de superficie con malla y temperatura de color (proporcional al valor de z) para la ecuación empírica  $V(TBAB, I)|_{100mg\ c-SALCN}$ : ejes: x:TBAB(mg), y:I(mA), z:V(V), A. Vista rotada general, B. Vista en dirección de x, C. Vista del plano xy, en dirección z, D. Vista enfática del máximo de z, E. Vista enfática del mínimo de z, F. Vista en dirección de y.



Se puede extraer valiosa información de la figura 30, inicialmente se nota que la gráfica tiene una forma de “hoja doblada”, lo que significa que existen zonas de rápida variación de V, sin singularidades y que además es monótona respecto de V (A, E, D.); de la vista C se deduce el comportamiento en el intervalo estudiado, la zona “cálida” (en rojo) se encuentra por debajo de 50mg de TBAB y por encima de 12mA, de la gráfica B se aprecia algo similar, pero se nota más claramente el efecto de la corriente y se percibe que por encima de 6mA y hasta 10mA hay un efecto

moderado de la corriente, y por encima de 10mA y hasta 12mA existe un efecto fuerte, y por encima de 12mA, un efecto muy fuerte sobre el voltaje. De la gráfica F se deduce que alrededor de 5mA y por debajo, existe un amplio intervalo de trabajo para las cantidades de TBAB que pueden ser usadas llegar a altos valores de V, de la gráfica E se aprecia este mismo efecto y adicionalmente se advierte que también esta zona corresponde a la de mínima variación en cuanto a magnitud de V. Luego de observar las propiedades del conjunto de sistemas c-SALCN(100mg)/30mL ACN/TBAB(10-250mg), se necesita delimitar un rango de condiciones de operación, esto puede lograrse despejando distintos valores de la ecuación empírica  $V(TBAB, I)$  o más fácilmente observando las gráficas de líneas de contorno de la figura 31.

**Figura 31.** Gráfica 3D de superficie con líneas de contorno y temperatura de color (proporcional al valor de z) para la ecuación empírica  $V(TBAB, I)|_{100\text{mg c-SALCN}}$ : ejes: x:TBAB(mg), y:I(mA), z:V(V); 1-11: regiones delimitadas; A. Vista en dirección al eje z, B. Vista general.



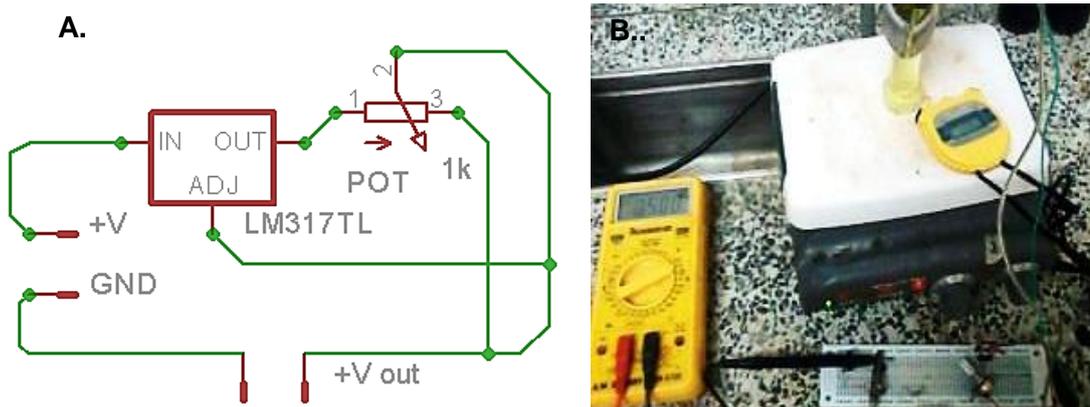
En ellas se pueden identificar 11 regiones separadas por las líneas de contorno, cada una implica un cambio significativo en la respuesta de V, de allí sobresalen las regiones 2,3,1 las cuales en ese mismo orden, de mayor a menor, acaparan la mayor parte del conjunto potencial para el par  $(TBAB, I)$ . Al distinguir las regiones inmediatamente se ve que la primera línea de contorno corta justamente al eje de la corriente en 5mA y al eje del TBAB en 20mg, toda el área delimitada por la línea de contorno 1 y los ejes  $TBAB, I$  conforman el mejor conjunto posible de experimentos para mantener valores bajos de voltaje ( $<3V$ ). La zona 2 puede ser útil para la electrosíntesis de los complejos, sin embargo no se usó porque se eligió trabajar por debajo de los valores de potencial por encima de los cuales se ha reportado reactividad del ACN y el TBAB, de esta manera se descarta la presencia de impurezas debidas a estos procesos. De la región 3 en adelante los voltajes alcanzados son relativamente altos ( $>10$ ) y entre más se acerca a la región 11, más aumenta la posibilidad de tener mayor número de reacciones colaterales que interfieren en la pureza de los complejos, el rendimiento y la eficiencia electroquímica.

**Observaciones importantes.** A partir de los experimentos para ubicar la ventana de potencial para las reacciones se resumen los hechos siguientes:

- ◆ Existen reacciones no deseadas que son dependientes de cada sistema en particular pero en la literatura han sido atribuidas con certeza al ACN, TBAB y/o presencia de agua, cuyos productos pueden ser orgánicos o inorgánicos y las reacciones pueden iniciar o no desde 2,3V vs SCE y con seguridad a más de 3V vs SCE.
- ◆ Se obtuvo una ecuación empírica para la función  $V(TBAB, I)|_{100mg\ c-SALCN}$  que arrojó como intervalos adecuados de trabajo  $I=(2-5mA)$  y  $TBAB=(20-250mg)$ .

### 5.3.1.10. La fuente de poder – Fuente ultra-simple de baja potencia

**Figura 32.** Circuito de baja potencia ultra-sencillo regulador de corriente; A. Diseño esquemático hecho en Eagle 6.6, B. Prototipo funcionando en una celda real.



Al inicio de los experimentos previos, se mencionó que para la celda A se requirió de voltajes tan altos como 75V o más para dar corrientes tan pequeñas como 10-20mA, estos voltajes pueden resultar peligrosos, incluso con riesgo de incendio por generación de chispas o ignición por sobrecalentamiento si los electrodos inmersos se tocan. Para generar tales voltajes en DC, fue necesario usar una fuente PHYWE de 500W con sistema de protección de cortocircuitos y sin mayor control de corriente; la potencia nominal máxima usada en la celda A es entonces:  $75V \times 20mA = 1.5W$ , y para la celda B:  $3V \times 5mA = 15mW$ , sin embargo para tener un control mucho más preciso y estable de la corriente y aprovechando la mayor eficiencia eléctrica (debida a la menor resistencia) de la celda B se procedió a construir y ensayar un dispositivo muchos más sencillo, económico, práctico y estable de tipo galvanostático de baja potencia, se alimenta con pilas +12V u otra fuente, hasta 40V, el potenciómetro usado sirve para ajustar la corriente  $0.1-10mA + 0.01mA$ , el prototipo del circuito se muestra junto a su esquemático (Eagle 6.6) en la figura 32.

El dispositivo se comportó de manera excelente usando una fuente de 20V, pudo regular eficientemente 5mA en experimentos con resistencias de carga de hasta  $2k\Omega$ , esto corresponde a sistemas de  $10mgTBAB/100mg\ c-SALCN$ , los que como se mostró en las gráficas  $V/I$ , es un valor bastante alto comparado con los que se pueden lograr con la celda B, por ende para los demás sistemas con menores resistencias, una fuente portable, de baja potencia como la propuesta es suficiente.

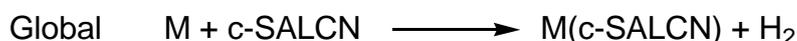
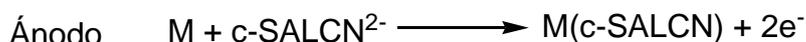
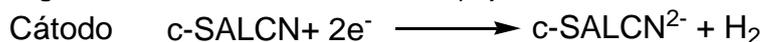
### 5.3.2. Rendimiento de los productos de electrosíntesis de la Celda A (inicial) y la Celda B (mejorada)

Se realizaron una serie de experimentos para la Celda A y para la Celda B, con el objetivo de lograr la electrosíntesis de los complejos y comparar los resultados de ambas metodologías electroquímicas entre si y también para compararlas con los resultados de la síntesis química, y de esta forma ver la importancia del control de variables en el método electrosintético para obtener resultados similares o superiores a los de las metodologías de síntesis química. Las celdas para síntesis electroquímicas constan en esencia de la misma representación:



De igual manera, las reacciones que tienen lugar en el cátodo y ánodo y la reacción global se puede representar en general como:

**Figura 33.** Proceso de formación de complejos mediante electrosíntesis.



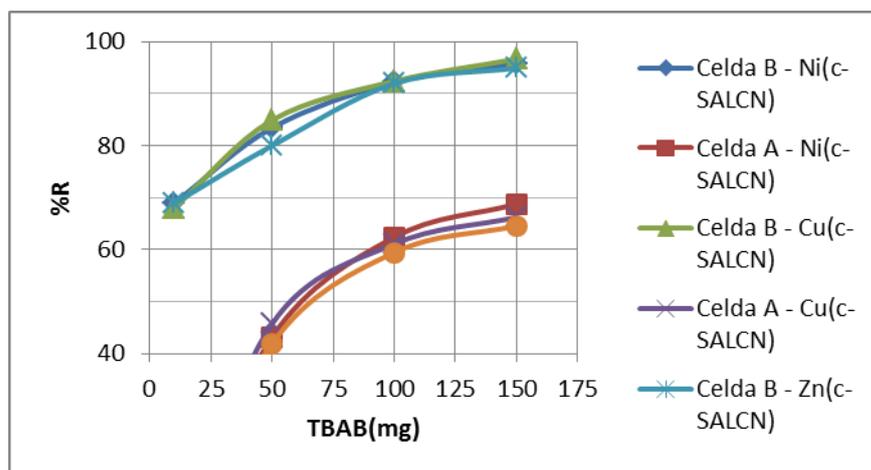
**Tabla 27.** Resultados de síntesis electroquímica de complejos para la celda B y la celda A (triplicados).

CELDA A											
Metal	TBAB(mg)	$M_p^{2+}$ (mg)	$M_t^{2+}$ (mg)	$C_p$ (mg)	$C_t$ (mg)	Ef	Ef <sub>c</sub>	%R	Rendimiento		
									s	CV	Δ
Ni	10	12.5	18.2	-	117.6	0.34	0.69	-	-	-	-
	50	13.6	18.2	50.8	117.6	0.37	0.75	43.19	9.34	11.67	+2.20
	100	15.1	18.2	73.4	117.6	0.41	0.83	62.40	7.45	9.83	+2.67
Cu	150	16.2	18.2	80.9	117.6	0.44	0.88	68.78	7.18	8.89	+2.81
	10	15.7	19.7	-	119.1	0.79	0.79	-	-	-	-
	50	16.2	19.7	54.5	119.1	0.82	0.82	45.75	8.89	10.84	+2.24
Zn	100	18.3	19.7	72.8	119.1	0.93	0.93	61.11	8.21	10.56	+2.66
	150	18.9	19.7	78.9	119.1	0.96	0.96	66.23	7.96	10.63	+2.78
	10	13.2	20.3	-	119.7	0.32	0.65	-	-	-	-
Zn	50	15.5	20.3	50.2	119.7	0.38	0.76	41.93	11.63	13.29	+2.20
	100	16.8	20.3	71.2	119.7	0.41	0.82	59.48	9.25	11.66	+2.66
	150	17.5	20.3	77.3	119.7	0.43	0.86	64.58	8.72	10.48	+2.77
CELDA B											
Metal	TBAB(mg)	$M_p^{2+}$ (mg)	$M_t^{2+}$ (mg)	$C_p$ (mg)	$C_t$ (mg)	Ef	Ef <sub>c</sub>	%R	Rendimiento		
									s	CV	Δ
Ni	10	16.0	18.2	81.1	117.6	0.44	0.87	68.92	5.82	8.43	+2.84
	50	16.5	18.2	98.1	117.6	0.45	0.90	83.43	3.28	3.93	+3.03
	100	17.6	18.2	108.5	117.6	0.48	0.96	92.22	2.10	2.28	+3.21
Cu	150	17.9	18.2	112.6	117.6	0.49	0.98	95.76	0.95	1.02	+2.65
	10	16.1	19.7	80.3	119.1	0.81	0.81	68.05	5.74	8.44	+2.86
	50	16.4	19.7	101.3	119.1	0.84	0.84	84.90	3.50	4.11	+2.95
Zn	100	18.5	19.7	109.6	119.1	0.94	0.94	92.38	2.29	2.48	+3.15
	150	19.6	19.7	113.9	119.1	0.99	0.99	96.64	2.14	2.24	+2.99
	10	16.3	20.3	82.5	119.7	0.40	0.71	68.92	4.71	6.85	+2.65
Zn	50	17.2	20.3	95.7	119.7	0.42	0.85	79.98	1.83	2.29	+2.88
	100	18.5	20.3	110.1	119.7	0.46	0.91	91.95	1.92	2.09	+2.96
	150	19.5	20.3	113.6	119.7	0.48	0.97	94.91	2.03	2.14	+3.11

\*Distancia usada: 10mm (cara del pentágono); Constantes: V=30mL, c-SALCN =100mg, Cátodo: Pt, Área geométrica del ánodo (Agc)=4cm<sup>2</sup>, I=5mA, J=12.5Am<sup>-2</sup>, t=3.328h.  $M_p^{2+}$ :Metal disuelto práctico,  $M_t^{2+}$ : Metal disuelto teórico,  $C_p$ : Cantidad de complejo práctica,  $C_t$ : Cantidad de complejo teórica, Ef: eficiencia electroquímica, Ef<sub>c</sub>: Eficiencia de corriente.

De los resultados presentados en la tabla 28 y la figura 34 se deduce que hay una gran influencia del diseño de la celda en los rendimientos de complejos electro sintetizados, hasta este punto del trabajo se ha explicado el por qué de esta influencia a través de todos los experimentos realizados para mejorar el diseño inicial (celda A), sin embargo con estas observaciones cuantitativas es posible establecer en términos de rendimiento, cuál de las metodologías resultó mejor para cumplir efectivamente con la primera parte el objetivo general de este trabajo: sintetizar los complejos  $M^{2+}(c\text{-SALCN}^2)$ .

**Figura 34.** Porcentajes de rendimiento de los complejos sintetizados electroquímicamente a distintas concentraciones de TBAB con la celda A y la celda B.



Nuevamente los resultados de menor %R se producen cuando la cantidad de TBAB es mínima, para el caso de 10mg TBAB no se pueden obtener los complejos cuantitativamente cuando se trabaja con la celda A.

**Tabla 28.** Porcentaje de rendimiento obtenido para la síntesis de complejos por vía química y electroquímica (condiciones de mayor rendimiento).

METODOLOGÍA QUÍMICA					
COMPLEJO	Método A		Método B		
	%R	Condiciones	%R	Condiciones	
Ni(c-SALCN)	84.32% + 2.63% (CV=1.86)	5mmol acetato, 4mmol c-SALCN,	88.41% + 2.54% (CV=1.63)	5mmol acetato, 4mmol c-SALCN,	
Cu(c-SALCN)	86.53% + 2.49% (CV=1.74)	50mL Etanol, Reflujo, 65°C, 4h	89.81% + 2.41% (CV=1.49)	25mL Etanol, 40mL Agua, Reflujo, 65°C 30 min	
Zn(c-SALCN)	84.97% + 2.23% (CV=2.41)		91.02% + 2.32% (CV=1.93)		
METODOLOGÍA ELECTROQUÍMICA					
COMPLEJO	Celda A		Celda B		
	%R	Condiciones	%R	Condiciones	
Ni(c-SALCN)	68.78+ 2.81% (CV=8.89)	100mg c-SALCN, 30mL ACN,	95.76+ 2.65% (CV=0.1.02)	100mg c-SALCN, ACN,	
Cu(c-SALCN)	66.23+ 2.68% (CV=10.63)	150mg TBAB, Cátodo Pt, Aire, 800rpm, 3.328h,	96.64+ 2.99% (CV=2.24)	150mg TBAB, Cátodo 30mL Pt, Aire, 800rpm, 3.328h,	
Zn(c-SALCN)	64.58+ 2.77% (CV=10.48)	d <sub>ac</sub> =10mm J=12.5Am <sup>-2</sup>	94.91+ 3.1% (CV=2.14)	d <sub>ac</sub> <1mm J=12.5Am <sup>-2</sup>	

J=densidad de corriente, d<sub>ac</sub>= distancia ánodo-cátodo.

Los experimentos de síntesis electroquímica muestran que cuando no se controlan finamente las variables del diseño de la celda (celda A), los rendimientos se encuentran muy por debajo de los alcanzados por síntesis química y que todos los

experimentos hechos con ambas celdas presentan el mismo comportamiento de aumento del rendimiento con el aumento de la cantidad de TBAB, asimismo hay una menor dispersión de los datos a concentraciones mayores de TBAB, esto debido a que a concentraciones menores de TBAB la polarización y pasivación de los electrodos es mayor, lo que conduce a que exista menos repetibilidad, los máximos para los rendimientos se encuentran a una cantidad de TBAB de 150mg, a pesar de ello se ve que con 100mg de TBAB se logran buenos resultados cuya diferencia es pequeña con respecto a la adición de 150mg de TBAB, esto debido a que la curva I/V presenta una forma sigmoidea como se demostró anteriormente, cuya región de menor cambio que empieza a acentuarse cerca a los 100mg.

**Tabla 29.** Propiedades físicas de los compuestos obtenidos por síntesis electroquímica, Celda A y B, y experimentos control sin ligando.

CELDA B												
Compuesto	Color			p.f (°C)	Solubilidad							
	Nombre	RAL**			HEX	ET	CLO	ACN	DMF	DMSO	ETOH	MEOH
c-SALCN	Amarillo brillante	1026	137.3-138.5	DS	DS	S	S	S	S	S	DS	I
Ni(c-SALCN)	Rojo tráfico	3020	>300	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
Cu(c-SALCN)	Púrpura tráfico	4006	>300°	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
Zn(c-SALCN)	Blanco crema	9001	>300°	I	I	DS	DS	S	S	I	DS	I
CELDA A												
Compuesto	Color			p.f (°C)	Solubilidad							
	Nombre	RAL**			HEX	ET	CLO	ACN	DMF	DMSO	ETOH	MEOH
c-SALCN	Amarillo brillante	1026	137.3-138.5	DS	DS	S	S	S	S	S	DS	I
Ni(c-SALCN)	Rojo tráfico	3020	>300	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
Cu(c-SALCN)	Púrpura tráfico	4006 4012	>300°	DS	DS	S	DS	S	S	DS	DS	I
Zn(c-SALCN)	Blanco crema	9001	>300°	I	I	DS	DS	S	S	I	DS	I
EXPERIMENTOS CONTROL <sup>t</sup>												
Experimento	Color			Estado	p.f (°C)	Solubilidad						
	Nombre	RAL**				CLO	ACN	DMF	DMSO	ETOH	AGUA	
Ni/ACN/TBAB	Verde blanquecino	6019	Sólido	>300	I	I	I	DS	DS	S		
Ni/ACN/TBAB/Agua	Gris caqui	7008	Sólido	>300	I	I	I	DS	DS	PS		
Cu/ACN/TBAB	Rojo anaranjado/Naranja puro	2001/ 2004	Líquido	-	S	S	S	DS	S	S		
Cu/ACN/TBAB/Agua	Verde blanquecino	6019	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	S		
Zn/ACN/TBAB	Blanco tráfico	9016	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	S		
Zn/ACN/TBAB/Agua	Blanco tráfico	9016	Sólido	>300	I	I	I	DS	S	PS		

\*HEX: hexano, ETOH: etanol, ET: éter etílico, ACN: acetonitrilo, CLO: cloroformo, DMF: dimetilformamida, DMSO: dimetilsulfóxido; S: Soluble, DS: débilmente soluble, PS: Parcialmente soluble (dos fases), I: insoluble.

\*\*RAL: sistema internacional de colores de Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung  
t Experimentos realizados en iguales condiciones que los de la Celda A y B, salvo la adición de ligando.

Los resultados reportados para la celda A, requirieron separación; para los tres complejos se vio diferencia en las propiedades físicas en los productos obtenidos mediante la celda A con respecto a los obtenidos usando la celda B y los de síntesis química, estos último dos presentaron igual apariencia, de ello se dedujo a primera vista que no es necesario suministrar un flujo de nitrógeno con el objetivo de evitar la formación de productos no deseados, sino que con el control de las demás variables, esencialmente la relación  $V(t)/I$ , (puesto que  $I$  no es función del tiempo ya que permanece constante), la cual como se ha venido diciendo es principalmente dependiente del transporte de masa, distancia ánodo cátodo y cantidad de TBAB.

### 5.3.3. Caracterización de los productos de electrosíntesis de la Celda A (inicial) y la Celda B (mejorada)

Al igual que los compuestos sintetizados por la metodología química los compuestos obtenidos por electrosíntesis también fueron caracterizados por las técnicas ya descritas.

#### 5.3.3.1. Propiedades físicas

Los productos de electrosíntesis realizados empleando la celda A presentaron significativas diferencias en la apariencia física al compararse con los obtenidos mediante la celda B y estos últimos fueron iguales a los obtenidos a través de la metodología química y todos difirieron de los experimentos control (electrólisis sin ligando).

El único compuesto que pudo obtenerse en forma de cristales después de 7 días de reposo fue el Cu(*c*-SALCN) con los experimentos de la celda B, el complejo níquel formó pequeños cristales (<1mm) y el complejo de zinc no cristalizó, además este complejo se presentó en dos apariencias muy distintas: negro para la celda A y blanco crema para la celda B, debido a la configuración electrónica, el catión central es un ión  $d^{10}$  en el complejo de Zn y por tanto no debe presentar tal coloración y ella sólo puede deberse a impurezas. Como se mencionó en un apartado anterior, la coloración negra sólo aparece cuando el ligando está presente y sólo si se usa la Celda A, esto indica una reacción colateral de oxidación del ligando en el ánodo de zinc, pues con los otros metales y en la misma celda no se obtuvo similar resultado. Las fotografías que muestran los resultados de la tabla 30 se presentan en el Anexo 29.

#### 5.3.3.2. Espectros FT-IR

Fue posible establecer que no existen diferencias estructurales importantes entre los productos obtenidos por las vías de síntesis electroquímicas cuando se trata de la misma celda en las diferentes condiciones de electrosíntesis, ni tampoco se presentó diferencia entre la Celda B y los compuestos obtenidos por los dos métodos de síntesis química (que son equivalentes), pero si hubo una notable diferencia entre los productos de la celda A y los demás, así como entre los resultados de los experimentos control y el resto.

**Ni(*c*-SALCN).** Los espectros obtenidos para los complejos electrosintetizados de níquel coinciden con los resultados hallados para los compuestos de síntesis química pese a la diferencia en la apariencia física, la única diferencia remarcable a simple vista en los espectros infrarrojos es la banda de hidratación cuya profundidad y ancho es mayor en el complejo obtenido mediante la celda A, se observa además una débil banda a  $2180\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la región del triple enlace carbono-nitrógeno (nitrilo, isocianuro), esto indica que el complejo se obtiene con una ligera contaminación de solvente.

Figura 35. FT-IR complejos de níquel, síntesis química y electroquímica.

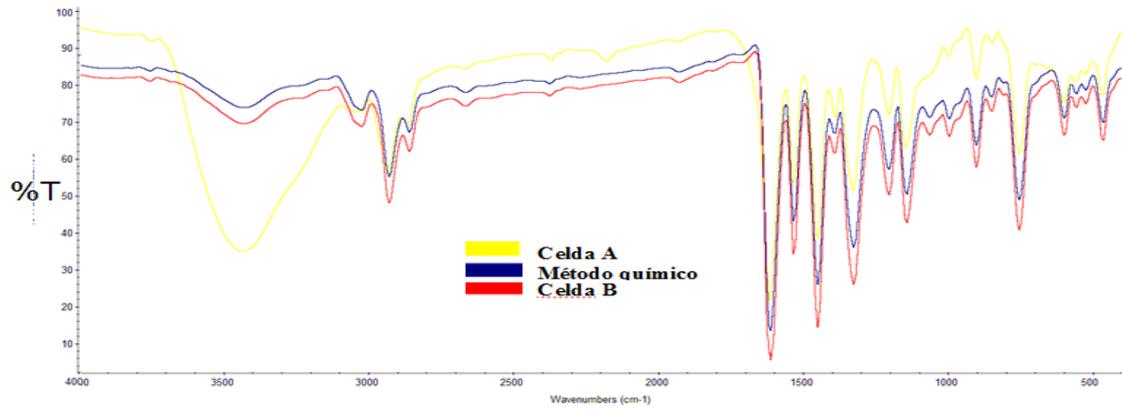
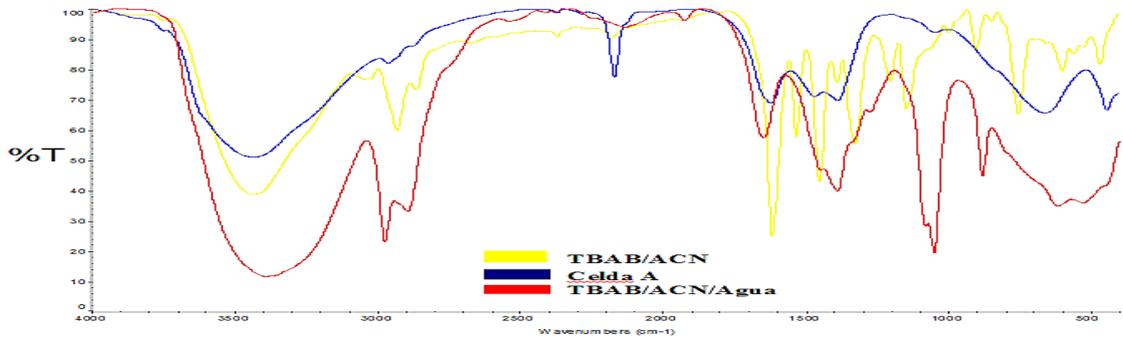


Figura 36. FT-IR experimentos control para níquel.



### Cu(c-SALCN).

Figura 37. FT-IR complejos de cobre, síntesis química y electroquímica.

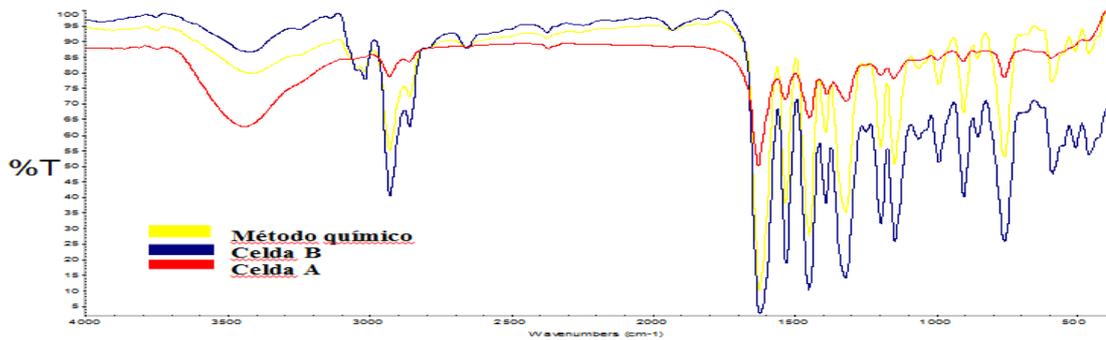
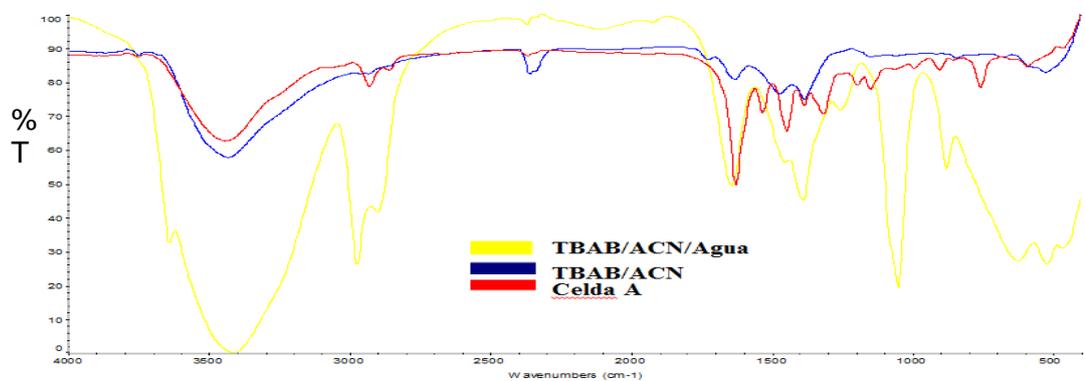


Figura 38. FT-IR experimentos control para cobre.



El complejo electrosintetizado mediante la Celda B, de cobre presenta igual comportamiento al del compuesto puro obtenido por síntesis química y no presentan diferencias en las bandas de absorción en el espectro infrarrojo, esto indica que la Celda B es adecuada para producir complejos con alta pureza de forma efectiva. Por su parte el producto obtenido usando la celda A presenta una disminución notoria en la intensidad de las bandas, y la desaparición de algunas frecuencias ( $3000-3100\text{cm}^{-1}$ ,  $1900-2000\text{cm}^{-1}$ ,  $2600-2700\text{cm}^{-1}$ ), eso indica que la Celda B propicia la generación de reacciones adicionales a parte de la de formación del complejo. De la figura 37 se puede apreciar que las absorciones del producto de reacción de la Celda B coinciden de forma más cercana a las absorciones del producto de electrólisis del sistema Cu/TBAB/ACN, y un hecho notorio es la presencia de un pico entre  $1600-1700\text{cm}^{-1}$  en los tres espectros, región que corresponde a la vibración C=N, sin embargo dado que no existía ligando en el medio de reacción, se hace evidentemente probable la formación de alguna cantidad de poliactonitrilo que pudiese ser la responsable de esta señal, como lo han señalado algunos autores anteriormente [26,72]. Sin embargo, respecto a los productos de descomposición inorgánicos, no es posible establecer exactamente qué compuestos se han formado debido a que la mayoría son inactivos por encima de  $500\text{cm}^{-1}$ .

**Zn(c-SALCN).** Los complejos de zinc presentaron la misma tendencia en el comportamiento que los de níquel y cobre en cuanto al uso de las celdas electrolíticas, pues nuevamente los complejos sintetizados utilizando la Celda B presentaron igual comportamiento en todas las frecuencias que los obtenidos por la vía química, mientras que el complejo obtenido usando la Celda A presentó ligeras diferencias en el espectro, y al igual que los productos obtenidos con la celda A para níquel y cobre, presenta también banda a  $1600-1700\text{cm}^{-1}$  (aprox.  $1638\text{cm}^{-1}$ ) y una banda a  $2372\text{cm}^{-1}$ , esta última puede corresponder a ACN. El espectro IR no permite concluir exactamente la razón por la cual el producto de reacción de la Celda A presenta su apariencia física.

Figura 39. FT-IR complejos de zinc, síntesis química y electroquímica.

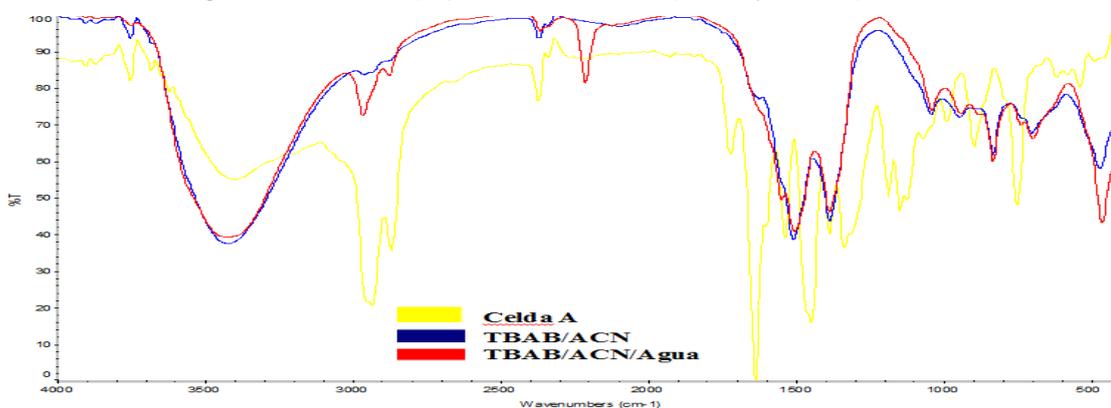
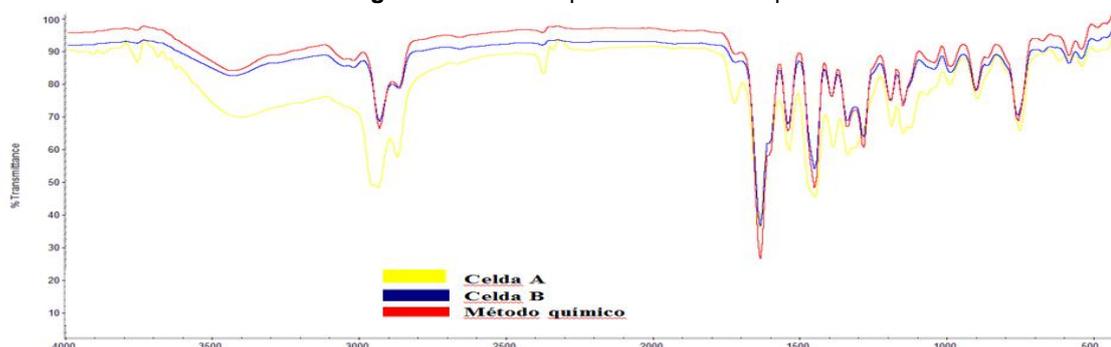


Figura 40. FT-IR experimentos control para zinc.



### 5.3.3.3. Espectros UV-Vis

Se obtuvieron los espectros de los complejos en cloroformo y DMSO. Como es de esperarse se notan apreciables cambios con respecto al espectro del ligando así como diferencias entre los espectros de los complejos:

**Tabla 30.** Longitudes de onda de máxima absorbanza en el espectro UV-vis y asignaciones para ligando y complejos sintetizados electroquímicamente Celda A y Celda B.

Metodología	Compuesto	Color	Disolvente		Asignación	
			CLO $\lambda$ (nm)	DMSO $\lambda$ (nm)		
-	c-SALCN	Amarillo brillante	256	260	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			320	320	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			372	369	$n \rightarrow \pi^*$	
	Ni(c-SALCN)	Rojo tráfico	262	265	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			335	335	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			535	540	d - d	
			247	245	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			276	273	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			369	366	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	Química	Cu(c-SALCN)	Púrpura tráfico	552	562	$d \rightarrow \pi^*$
				266	256	$\pi \rightarrow \pi^*$
				323	325	$\pi \rightarrow \pi^*$
365				362	$n \rightarrow \pi^*$	
262				265	$\pi \rightarrow \pi^*$	
335				335	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Ni(c-SALCN)	Rojo tráfico	535	540	d - d		
		247	245	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		276	273	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		369	366	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		552	562	$d \rightarrow \pi^*$		
		266	256	$\pi \rightarrow \pi^*$		
Celda B	Cu(c-SALCN)	Púrpura tráfico	323	325	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			365	362	$n \rightarrow \pi^*$	
			262	265	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			335	335	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			535	540	d - d	
			247	245	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Zn(c-SALCN)	Blanco crema	276	273	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		369	366	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		552	562	$d \rightarrow \pi^*$		
		266	256	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		323	325	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		365	362	$n \rightarrow \pi^*$		
-	c-SALCN	Amarillo brillante	256	260	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			320	320	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			372	369	$n \rightarrow \pi^*$	
	Ni(c-SALCN)*	Naranja	262	265	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			335	335	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			361	371	$n \rightarrow \pi^*$	
			536	534	d - d	
			247	245	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			276	273	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	Celda A	Cu(c-SALCN)*	Café Oscuro	450	450	$\pi \rightarrow \pi^{*t}$
				572	569	SPR <sup>t</sup>
				266	256	$\pi \rightarrow \pi^*$
323				325	$\pi \rightarrow \pi^*$	
365				362	$n \rightarrow \pi^*$	
551				549	$\pi \rightarrow \pi^{*t}$	
Zn(c-SALCN)*	Negro	323	325	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		365	362	$n \rightarrow \pi^*$		
		551	549	$\pi \rightarrow \pi^{*t}$		

SPR: Resonancia de plasmones superficiales

\*Estos compuestos fueron medidos sin separación de los demás productos de reacción, su color se asignó arbitrariamente debido a ello, pues podrían presentar variaciones.

<sup>t</sup> Asignación tentativa

Todos los compuestos conservan una banda originalmente presente en el ligando, concretamente la que se encuentra en el rango de 246 a 276nm propia de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático, de igual forma tanto los complejos obtenidos

químicamente (metodología A y B son equivalentes), como los conseguidos usando la Celda B, son iguales; pero esto no es así para los productos obtenidos al usar la Celda A, a pesar de que conservan algunas bandas reconocidas en los complejos puros, presentan otras absorciones, la mayoría anchas; Con base en los resultados de los análisis FT-IR y UV-Vis, se puede indicar que al emplear la celda A se generan impurezas de tipo inorgánico. Se realizaron asignaciones tentativas para los productos obtenidos electroquímicamente mediante la Celda A:

**Ni(c-SALCN):** El producto presenta bandas semejantes a las del complejo químico puro y electroquímico de la celda B, sin embargo presenta una banda (361nm) posiblemente debida a la presencia de ligando sin reaccionar, pues los espectros FT-IR no mostraron algo diferente y tampoco se observan en UV-vis otras transiciones de orbitales pi a pi-antienlace como es de esperar al haberse generado alguna sal inorgánica como el respectivo bromuro.

**Cu(c-SALCN):** El producto presenta una diferencia significativa respecto al complejo obtenido por metodología química puro y al electroquímico obtenido con la celda B, que se manifiesta en una banda a 572nm, esta banda es mucho más ancha que la del complejo puro, lo cual significa que existen otras especies diferentes al complejo dentro de los productos de reacción, especialmente se ha relacionado la presencia de bandas entre 548-579nm en sistemas con cobre a una absorción debida a la resonancia de plasmones superficiales (SPR) [73,74. Además el color del producto indica claramente la formación de especies de cobre probablemente debido a óxidos, bromuro y cobre coloidal, no obstante el espectro UV no permite determinar exactamente de qué especie se trata, pero confirma la existencia de éstas.

**Zn(c-SALCN):** El producto presenta una diferencia significativa respecto al complejo obtenido por metodología química (después de recristalización) y al electroquímico obtenido con la celda B, que se manifiesta en una banda a 572nm, no es posible determinar a qué compuesto corresponde la impureza que causa la apariencia física (coloración oscura) de los productos de la Celda A.

#### 5.3.3.4. Análisis termogravimétrico

**Tabla 31.** Resultados del análisis termogravimétrico para compuestos de síntesis química y electroquímica (Celda B).

Compuesto	Etapas	T <sub>i</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	T <sub>máx</sub> Δw°C	Δw %
c-SALCN	1	245.77	283.43	276.11	90.19
Ni(c-SALCN)	1	254.78	453.27	418.60	84.16
Cu(c-SALCN)	1	253.07	476.63	343.38	64.84
Método A	2	343.38	>600	>600	-
Cu(c-SALCN)	1	245.11	472.07	330.43	61.68
Método B	2	472.07	563.09	-	70.77
Zn(c-SALCN)	1	135.89	256.97	254.21	4.49
	2	254.121	-	-	32.59
Ni(c-SALCN)	1	253.92	453.56	418.84	84.43
Cu(c-SALCN)	1	253.61	476.11	343.81	64.25
	2	342.89	>600	>600	-
Zn(c-SALCN)	1	135.53	256.77	254.45	4.52
	2	254.12	-	-	32.27

Los resultados de TGA indican que los complejos sintetizados mediante la celda B, son iguales a los obtenidos a través de síntesis química, particularmente los compuestos de cobre se asemejan a los de la Metodología A, esto debido

probablemente a la morfología de la partícula, pues como ya se vio, aparte del color, no existen diferencias en FT-IR, UV-vis ni TGA.

#### 5.3.3.5. Comportamiento Electroquímico

Se estudió el comportamiento de los complejos obtenidos para los métodos químicos, electroquímicos y los experimentos control con el fin de comparar si existió contaminación y las diferencias en los comportamientos. A pesar de que no es posible determinar exactamente a qué corresponde cada uno de los picos observados en los compuestos sintetizados químicamente puros (los cuales ya se trataron anteriormente), si es posible establecer diferencias cualitativas por la presencia o ausencia de picos en los complejos puros con respecto a los experimentos control.

**Resultados para los experimentos con Níquel.** El producto de síntesis electroquímica de la Celda B, presentó un comportamiento prácticamente igual al del complejo puro que se obtiene por síntesis química, esto confirma también la eficacia del proceso cuando se usa la Celda B. El producto de electrosíntesis de la Celda A presentó diferencias respecto al producto químico puro, sin embargo tales diferencias (picos a 1163mV y 965mV) corresponden a la zona de potenciales en las que aparecen señales para el ligando como se confirmó de experimentos previos en sistemas ACN/TBAB/*c*-SALCN y no a los productos de los sistemas sin ligando esto también se sugirió por los resultados de FT-IR; por su parte los sistemas sin ligando presentaron diferencia entre sí, ello se aprecia en que el sistema electrolizado de Ni/ACN/TBAB sólo presenta señales típicas para TBAB, ACN, y Ni en la ventana de potencial estudiada, que principalmente corresponden al proceso redox del catión  $Ni^{2+}$  y la señal para TBAB siempre observada. Los voltamperogramas que sustentan estas observaciones se presentan en el Anexo 30.

**Complejos de cobre.** El complejo de cobre electrosintetizado mediante la Celda B, presentó un comportamiento igual al de síntesis química, sin embargo para el caso del producto de la Celda A, se ve una diferencia en la zona redox del ligando, esto indica que puede existir como impureza en mínimas concentraciones, no visibles en UV porque en la misma zona se presentan absorciones de especies de cobre y en concentraciones muy bajas apenas detectables en VC, no distinguibles en IR con pasta de bromuro (1%). Los experimentos control muestran que el sistema Cu/ACN/TBAB/Agua genera el catión metálico visible en la gráfica VC, igual que sucede con todos los análogos sistemas estudiados para Ni y Zn, mientras que en el mismo sistema sin agua se generan productos de degradación que no están presentes en ninguno de los otros casos. Los voltamperogramas que sustentan estas observaciones se presentan en el Anexo 31.

**Complejos de Zinc.** El complejo de Zinc electrosintetizado mediante la Celda B, presentó un comportamiento igual al de síntesis química, sin embargo para el caso del producto de la Celda A, se ve una diferencia en los valores de potencial en la zona del ligando, además de un aumento en la intensidad en una señal no integrable en los complejos puros (-47mV, -210mV, -495mV) esto indica que pueden existir impurezas inorgánicas en bajas concentraciones, no visibles en UV y no distinguibles en IR con pasta de bromuro (1%). Los experimentos control muestran que el sistema Zn/ACN/TBAB/Agua genera principalmente el catión  $Zn^{2+}$  visible en la gráfica VC, mientras que en el mismo sistema sin agua se genera un producto de degradación (-485mV) que está presente también en la gráfica VC para el producto de la celda A

(-495mV), la identificación de esta sustancia o sustancias que generan el color en el producto de la Celda A debe ser caracterizado más a fondo para poder determinar con precisión su naturaleza. Los voltamperogramas que sustentan estas observaciones se presentan en el Anexo 32.

#### 5.4. CIRCUITO OPERACIONAL BÁSICO PARA REACCIONES ELECTROQUÍMICAS (“COBRE”), MÓDULO (I).

La última parte del estudio consistió en ensayar una fuente de poder oscilatoria de medio ciclo capaz de generar pulsos de voltaje (0;5V) de 100µs-10ms, u ondas de voltaje en un rango de (0;+5V), o de corriente en un rango de (0;5mA), con distintas formas y frecuencias y estimar si existe un efecto sobre el rendimiento o la apariencia física. La frecuencia ( $f$ ) de las oscilaciones y el ancho de pulso o ciclo de trabajo ( $D$ ) para una configuración 555 astable es:

$$f = \frac{1}{\ln 2 C (R_1 + 2R_2)}$$

**Ecuación 19**

$$D = \frac{\ln 2 C (R_1 + R_2)}{\ln 2 C (R_1 + 2R_2)} = \frac{\text{ciclo alto}}{\text{ciclo bajo}}$$

**Ecuación 20**

Dónde:

$C$ : Capacitor (en F) externo conectado a la patilla 1 del NE555.

$R_1$ : Resistencia (en  $\Omega$ ) externa conectada a alimentación y patilla 8 del NE555.

$R_2$ : Resistencia (en  $\Omega$ ) en serie con  $R_1$  y  $C$ .

Dado que sólo se llegó a la construcción del módulo I, no fue posible hacer el seguimiento V/I preciso para los procesos de electrosíntesis, sin embargo se utilizó como aproximación la integración de la corriente, según se sabe el ancho de pulso o ciclo ( $D$ ) es la relación de tiempos del pulso alto sobre el pulso bajo, y la frecuencia es el número de oscilaciones por unidad de tiempo, entonces por cada unidad de tiempo existe un número de ciclos en alto y con ello se puede encontrar una relación entre el tiempo, la corriente, la carga total y la frecuencia de las ondas, se deduce que:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I_i(t) dt = \frac{1}{1000 \ln 2 C (R_1 + 2R_2)} \int_{I_{min}}^{I_{max}} dI \int_0^{\tau} d\tau \int_{t_1}^{t_2} dt = \frac{1}{1000} f \Delta I \tau \Delta t$$

**Ecuación 21**

Dónde:

$Q$ : Carga total (C).

$t_1$ : Tiempo de inicio de la reacción (s).

$t_2$ : Tiempo de finalización de la reacción (s).

$I_i(t)$ : Corriente integrada por un ciclo alto (mA).

$I_{m\acute{a}x}$ : Corriente máxima alcanzada en el ciclo alto (mA).

$I_{m\acute{i}n}$ : Corriente mínima de la onda (mA).

$\tau$ : Duración en del ciclo alto ( $s^{-1}$ ).

Cada configuración  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C$  produce un sistema diferente, con el módulo I, se pueden obtener cientos de miles de configuraciones distintas, sólo se usó una

configuración con:  $R_1=10k\Omega$ ,  $R_2=10k\Omega$ ,  $C=100\mu F$ ,  $I_{min}=0$ ,  $I_{max}=5mA$ ,  $D^{-1}=3$ ,  $I_i(t) = 3.333 \times 10^{-3}$  t=17976s (carga equivalente a  $11984s \times 5mA = 59.92C$ ),  $\tau=2.0794s^{-1}$ .

**Tabla 32.** Resultados de rendimiento obtenidos con "COBRE" Módulo I para la forma de onda seleccionada.

Complejo	Ef	Ef <sub>c</sub>	Rendimiento			
			%R	s	CV	Δ
Ni(c-SALCN)	0.48	0.69	96.21	0.97	1.10	+2.21
Cu(c-SALCN)	0.97	0.75	96.72	1.82	2.08	+2.20
Zn(c-SALCN)	0.48	0.83	62.40	1.86	2.18	+2.67

Los resultados obtenidos son similares a los hallados usando síntesis electroquímica con la Celda A en las condiciones de mayor rendimiento, las ligeras diferencias se encuentran en los márgenes de la variación y la incertidumbre, para esclarecer si existe un efecto real, es necesario aumentar el número de experimentos y aprovechar otras formas de onda distintas, sin embargo es posible que influyan fenómenos de relajación o que sean más visibles las diferencias en sistemas sólo controlados por difusión.

**Figura 41.** Prototipo "COBRE" Módulo I, Circuitería.



## 6. CONCLUSIONES

- ◆ Se realizó efectivamente la síntesis y caracterización del ligando, además de la síntesis química de los complejos a través de dos métodos, siendo el modificado en este trabajo el mejor de ellos; también se realizó la electrosíntesis de los complejos usando dos celdas, resultando ser la celda especialmente diseñada y su conjunto de condiciones, la mejor de todas las metodologías según la caracterización realizada así como el rendimiento; finalmente se usó una fuente de corriente variable especialmente diseñada y se obtuvieron resultados semejantes a los de la síntesis electroquímica mejorada, en los límites de la incertidumbre y la precisión. También se dejó en este trabajo, representaciones aproximadas para los complejos y ligando según métodos semiempíricos y moleculares, así como dos dispositivos para ser usados como fuentes de poder, dos ecuaciones propias de este trabajo y se reconoció al sistema ACN/TBAB/*c*-SALCN/O<sub>2</sub> como corrosivo y por primera vez se consideran los sistemas ACN/TBAB/*c*-SALCN/O<sub>2</sub>/M<sup>0</sup>, según la revisión bibliográfica hecha hasta la fecha, como celdas galvánicas.
- ◆ Se logró realizar representaciones según métodos de la mecánica molecular, y semiempíricos con algoritmos por defecto para el ligando y los complejos, siendo el más coherente con las observaciones experimentales (<sup>1</sup>H-RMN), los resultados del método ZINDO/1.
- ◆ Se realizó la síntesis química de los complejos Ni(*c*-SALCN), Cu(*c*-SALCN) y Zn(*c*-SALCN) a través de dos protocolos de síntesis química, aumentando ligeramente el rendimiento y bajando considerablemente el tiempo requerido, esto gracias a la modificación del método comúnmente usado y reportado por la literatura.
- ◆ Ambos métodos químicos permitieron conseguir buenos rendimientos para los complejos, la única diferencia entre ambos se presentó con el complejo de cobre, cuya apariencia resultó presentar distinta coloración, aunque la caracterización confirmó que se trata del mismo compuesto, esto deja como posible explicación la morfología de ambos sólidos y defectos de red, también se evidenció que el complejo de zinc se produce en la forma monohidratada cuando se obtiene por síntesis química.
- ◆ La síntesis electroquímica mostró ser fuertemente dependiente de las características de la celda y condiciones del sistema como son: distancia ánodo-cátodo, material del cátodo, volumen y concentración, relación de concentraciones [*c*-SALCN]/[TBAB], agitación y flujo de nitrógeno.
- ◆ Se utilizaron dos tipos de celda, la “Celda A” en la que no se tuvieron en cuenta los factores de diseño y sólo se consideraron las cantidades de TBAB y corriente para llevar a cabo la reacción. Este sistema obtuvo resultados con muy bajos rendimientos, y apreciable formación de sustancias inorgánicas no visibles en FT-IR (500-3000cm<sup>-1</sup>) y visibles en el UV-vis (200-900nm), y que por consiguiente demostraron la importancia del diseño y condiciones de reacción. El principal inconveniente hallado para la electrosíntesis de los complejos fue la alta resistividad del sistema, que requería en los experimentos de control con 10mg TBAB y 20mA de hasta 75V para generar la corriente deseada, incluso haciéndose importante la disipación de calor en estos sistemas con notable aumento de la temperatura, por lo

tanto su poca eficiencia no sólo se debió a reacciones indeseadas sino también a esta disipación de energía.

◆ Se consiguió ajustar los parámetros del diseño de celda y condiciones de reacción usando una celda modificada, la “Celda B” tras el estudio de los mencionados parámetros; dicha celda y el conjunto de condiciones obtenidas probaron ser un método muy efectivo para la electrosíntesis de todos los complejos, logrando altos rendimientos en su electrosíntesis, incluso mayores a los alcanzados con el método químico tradicional y el mejorado, sin alterar la pureza; esto se verificó por las propiedades físicas, térmicas, electroquímicas, y espectroscópicas. Además se logró obtener cristales altamente puros para el complejo Cu(*c*-SALCN).

◆ Se comprobaron las hipótesis adicionales: 1. “Se genera un proceso de oxidación responsable de la carbonización-mineralización de ligando sólo en presencia de ánodos de zinc.”; 2. “La reacción espontánea del sistema ACN/TBAB/*c*-SALCN/Cu no puede generarse sin una especie reducible (oxidante), concretamente O<sub>2</sub>.”; 3. “Es posible producir únicamente los complejos M<sup>2+</sup> sin otros compuestos electrogenerados diferentes a este, controlando los parámetros”; 4. “El TBAB o el agua pueden, en ciertas condiciones, reaccionar por si mismos con el ánodo metálico para generar especies inorgánicas u orgánicas”.

◆ Se comprobó que existe reacción espontánea en los sistemas ACN/TBAB/*c*-SALCN/M<sup>0</sup> cuando existe oxígeno en el medio, esto significa que el conjunto ACN/TBAB/*c*-SALCN/O<sub>2</sub> es corrosivo y se vio que puede comportarse como celda galvánica, esto es a la fecha reportado por vez primera en este trabajo.

◆ Se obtuvieron en este trabajo dos ecuaciones propias, la primera (Ec. 19) que describe empíricamente la relación de dependencia del voltaje, la corriente y la concentración de TBAB, útil para calcular la concentración del electrolito para limitar los valores de voltaje en un proceso galvanostático. La segunda ecuación (Ec. 22) describe la aplicación del sistema “COBRE” Módulo I, MODI (variación de corriente), para ser usada como fuente de corriente variable.

## 7. RECOMENDACIONES

- ◆ Ajustar con datos experimentales como por ejemplo los de DRX, EPR y FT-IR los parámetros usados para el cálculo semi-empírico de la estructura de ligando y complejos en ZINDO/1, para llegar a conformaciones mucho más exactas.
- ◆ Explorar acoplamientos de sustancias reducibles a los sistemas ACN/TBAB/c-SALCN como potenciales celdas galvánicas orgánicas.
- ◆ Estudiar profundamente la causa de las diferencias en la apariencia física de los compuestos de cobre obtenidos por la vía química, discernir si la morfología es responsable de estos cambios.
- ◆ Estudiar un número significativo de formas de onda y configuraciones con sistemas como el “COBRE” Módulo I, para verificar si existe influencia sobre rendimiento o productos, dentro de los límites de la estadística.
- ◆ Realizar el seguimiento V/I como se propone en este trabajo (Módulo II), esto podría generar información útil y más precisa sobre los procesos involucrados en las reacciones.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HUHEEY J.E., KEITER E.A., KEITER R.L., Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad, México, Alfaomega, (2007), pp.392, 1019. ISBN: 978-970-15-1135-0.
- [2] ATKINS P.W, DE PAULA J.C., Physical Chemistry, United States, W. H. Freeman and Company, (2006), pp.199. ISBN: 0-7167-8759-8.
- [3] RAJBIR S., Inorganic Chemistry, India, Mittal Publications, 2002, pp 154. ISBN: 81-7099826-3.
- [4] MIESSLER G.L., TARR D.A., Inorganic Chemistry, Pearson Prentice Hall, (2004), pp 307-312, ISBN: 978-0321811059.
- [5] RENEHAN M.F., H.J. SCHANZ, E.M. Mc-GARRIGLE, C.T. DALTON, A.M. DALY, D.G. GILHEANY., Unsymmetrical Chiral Salen Schiff Base Ligands Synthesis And Use In Metal-Based Asymmetric Epoxidation Reactions, J. of Mol. Cat. A: Chem. Vol. 231, (2005), pp. 205-220.
- [6] PORTILLA ZÚÑIGA, OMAR MIGUEL. Electrosíntesis y caracterización de complejos de Fe (II), Co (II), Cu (II) y Zn (II) con el ligando N,N'-Bis(Saliciliden)-Etilendiimina. Popayán, 2012. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Departamento de Química.
- [7] DA SILVA B.K., S.W. LEPPARD, MEUNIER B., ROBERT A., Development And Synthesis Of Jacobsen Schiff Base Type Complexes For Asymmetric Catalysis. J. Of Inorg. Biochem. Vol. 59, (1995) 1-7.
- [8] ANANDA S. A., IVANA MCNEAL, JEFFRY M., DALKEITH G., ALECIA J., A Simple One-Pot Synthesis Of Jacobson-Katsuki Type Chiral Mn(III)-Salen Catalyst Immobilized In Silica By Sol-Gel Process And Applications In Asymmetric Epoxidation Of Alkenes. Catal. Com., Vol. 9, (2008), pp 2437-2440.
- [9] LARROW, J.F.; JACOBSEN, E. N. (R,R)-N,N'-Bis(3,5-Di-tert-butylsalicylidene)-1,2-Cyclohexanediaminomanganese (III) Chloride, a Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst. Organic Synth, Vol. 75, (1997), pp 1-10.
- [10] DIEHL H., HACH C., Bis (N,N'-Disalicylathanediamine) - $\mu$ -Aquadicobalt(II). Inorganic Synthesis Vol. 3, (1950), pp 196-199.
- [11] FELICIO R.C., DA SILVA G.A., CERIDORIO L.F., DOCKAL E.R., Tetradentate Schiff Base Copper (II) Complexes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. Vol 29, (1999), pp 171-175.
- [12] ANNIS D. A., JACOBSEN E. N., Polymer-Supported Chiral Co(SALEN) Complexes: Synthetic Applications And Mechanistic Investigations In The Hydrolytic Kinetic Resolution Of Terminal Epoxides, J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 17, (1999) Pp. 4147-4154
- [13] KATSUKI T., Fascination Of Metallosalen Complexes: Diverse Catalytic Performances And High Asymmetry-Inducing Ability. TCIMAIL 124.
- [14] KATSUKI T., Catalytic Asymmetric Oxidations Using Optically Active (SALEN) Manganese (III) Complexes As Catalysts. Coordination Chemistry Reviews. Vol. 140 (1995), pp. 189-214.
- [15] JACOBSEN E.N., LARROW J.F.. Asymmetric Processes Catalyzed By (SALEN) Metal Complexes, Topics Organomet. Chem. Vol. 6, (2006), pp 123-152.
- [16] PALUCKI, M.; FINNEY, N.S.; POSPISIL, P.J.; GÜLER, M.L.; ISHIDA, T.; JACOBSEN, E.N., The Mechanistic Basis For Electronic Effects On

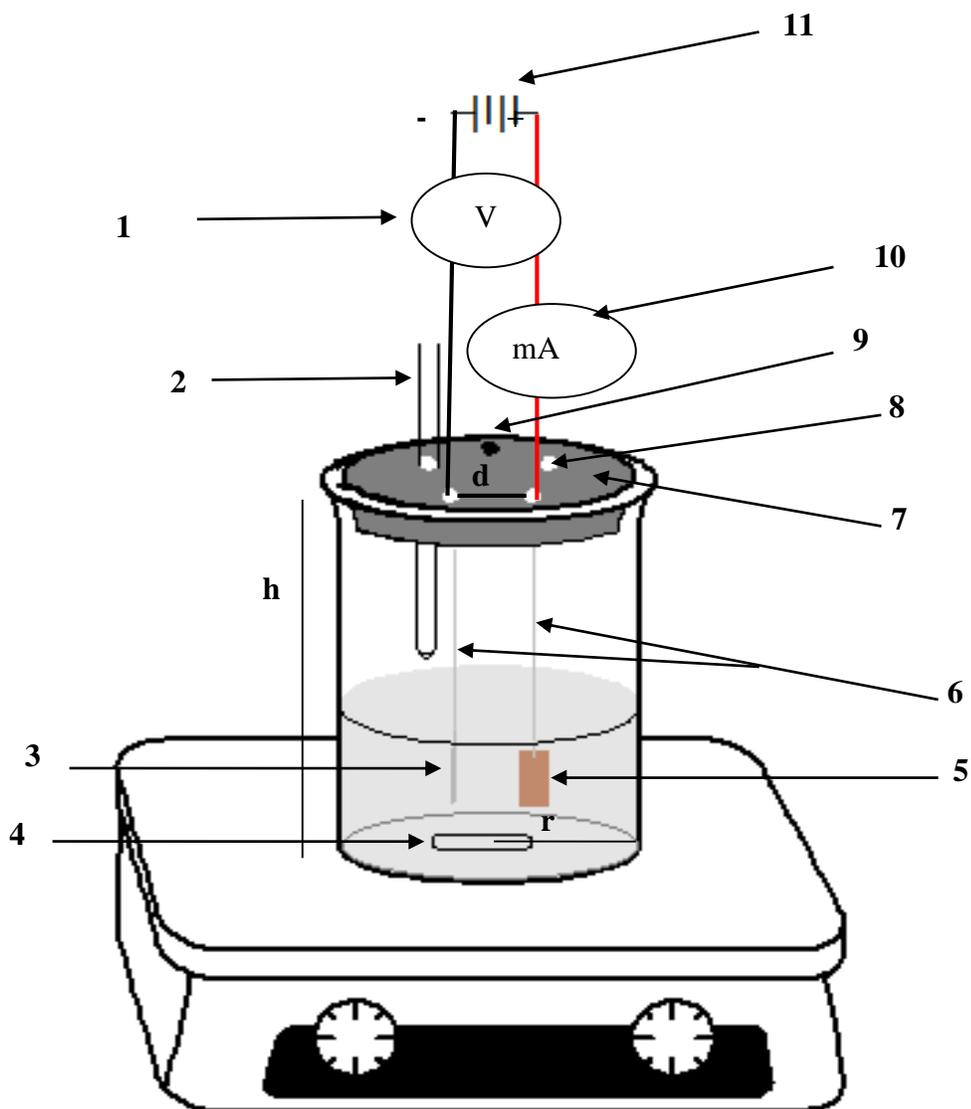
- Enantioselectivity In The (SALEN)Mn-Catalyzed Epoxidation Reaction, J. Am. Chem. Soc. Vol 120, (1998), pp 948–954.
- [17] JACOBSEN, E. N.; WU, M. H., Epoxidation Of Alkenes Other Than Allylic Alcohols, Comprehensive Asymmetric Catalysis, Springer: New York; 1Ed., Vol. 2, Cap.18.2, pp 649-677, 1999.
- [18] MATKIEWICZ K., BUKOWSKA A., BUKOWSK W., Novel Highly Active Polymer Supported Chiral Co(III)–Salen Catalysts For Hydrolytic Kinetic Resolution Of Epichlorohydrin, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 368, (2013), pp. 43-52.
- [19] BASTIDA R., GONZALEZ S., RODRIGUEZ T., SOUSA A., Electrochemical Synthesis of Neutral Divalent Transition-metal Complexes with Tetradentate Thioether-Benzimidazole-containing Ligands, J. CHEM. SOC. DALTON TRANS. (1990), pp. 3643-3646.
- [20] HOYOS SAAVEDRA O.L., Síntesis De Complejos Metálicos Como Posibles Modelos Miméticos De Las Metaloenzimas, Memoria Para Optar Al Título De Doctor En Ciencias Químicas, Universidad de Santiago de Compostela, España, (2000), pp. 347.
- [21] CAVALHEIRO ETG, F.C.D. Lemos, J.Z. Schpector, Edward R. Dockal, The Thermal Behaviour Of Nickel, Copper And Zinc Complexes With The Schiff Bases Cis- And Trans-N,N'-Bis(Salicylidene)-1,2- Cyclohexdiamine (SALCN), Thermochemica Acta 370, (2001), 129-133.
- [22] TUCK D. G., "Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds". Rev. Pure & Appl. Chem., Vol.51, pp. 2005-2018, 1979.
- [23] UENO K., MARTELL A. , Infrared studies on synthetic oxygen carriers, J. Phys. Chem., Vol.60, No.9, (1956), pp 1270–1275.
- [24] APPLETON T. G., Oxygen Uptake by a Cobalt (II) Complex: An undergraduate experiment, Journal of Chemical Education, (1977), Vol. 54, Number 7, pp.443-444.
- [25] BANCROFT G. M., MADDOCK A. G., Y RANDALL R. P., Mossbauer and Infrared Studies of Some Schiff-base Iron(III) Compounds, J. Chem. Soc., (1968) pp. 2939-2944.
- [26] KRTIL P., KAVAN L., NOVAK P. Oxidation of Acetonitrile-Based Electrolyte Solutions at High Potentials: An *In Situ* Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12,(1993), pp 3390-3395.
- [27] MARDINI FARIAS P. A., RODRIGUES BASTOS M.B., Electrochemical Behavior of Copper (II) SALEN in Aqueous Phosphate Buffer at the Mercury Electrode. Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 4 (2009), pp. 458 – 470.
- [28] KOLLMAN P.A., WEINER P.K., AMBER: Assisted Model Building With Energy Refinement. A General Program For Modeling Molecules And Their Interactions". School of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, University of California, San Francisco, California, United States of America, (1981), pp 287-303.
- [29] CORNELL W.D., CIEPLAK P., BAYLY C.I., GOULD I.R., MERZ K.M., FERGUSON D.M., SPELLMEYER D.C., FOX T., CALDWELL J.W., KOLLMAN P.A., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. J. Am. Chem. Soc. Vol. 117, (1995), pp. 5179–5197.
- [30] ALLINGER N.L., Conformational Analysis 130, MM2, A Hydrocarbon Force Field Utilizing  $V_1$  And  $V_2$  Torsional Terms, J. Am. Chem. Soc., Vol. 99, (1977), pp 8127-8134.

- [31] HYPERCUBE INC, Hyperchem Computational Chemistry, Part I: Practical Guide, Part II: Theory And Methods, Canada, (1996), pp. 155-213, 215-296.
- [32] JORGENSEN W. L., TIRADO-RIVES, The OPLS [Optimized Potentials For Liquid Simulations] Potential Functions For Proteins, Energy Minimizations For Crystals Of Cyclic Peptides And Crambin, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 110, (1988), pp. 1657- 1666.
- [33] LEVINE, I.N. Quantum Chemistry, Prentice-Hall, (1991), p.403
- [34] ANDERSON W.P., EDWARDS W.D., ZERNER M.C., Calculated Spectra of Hydrated Ions of The 1st Transition-Metal Series, Inorganic Chemistry, Vol. 16, (1986), pp. 2728-2732.
- [35] STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method J.Comput. Chem., Vol. 10, (1989), pp. 209-213.
- [36] STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. II. Method J.Comput. Chem., Vol 10, (1989), pp. 2221-2226.
- [37] SIGMA ALDRICH, Salicylaldehyde FT-IR Spectra [En línea], Consultado el 8 de diciembre de 2014, Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR008805.PDF>.
- [38] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRY AND TECHNOLOGY (NIST), SPECTRAL DATABASE (SDBS), [En línea], Salicylaldehyde FT-IR Spectra Liquid Film, consultado el 8 de diciembre de 2014, Disponible en: [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=1549](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=1549).
- [39] SIGMA ALDRICH, Salicylaldehyde FT-IR Spectra [En línea], Consultado el 8 de diciembre de 2014, Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR000809.PDF>.
- [40] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRY AND TECHNOLOGY (NIST), SPECTRAL DATABASE (SDBS), [En línea], 1,2-Cyclohexanediamine FT-IR Spectra Liquid Film, consultado el 8 de diciembre de 2014, Disponible en: [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=5558](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=5558).
- [41] FELICIO R.C., CAVALHEIRO E.T.G., DOCKAL E.R., Preparation, Characterization And Thermogravimetric Studies Of [N,N'-Cis-1,2-Cyclohexylene-Bis(Salicylideneaminato)]Cobalt(II) And [N,N'-(±)-Trans-1,2-Cyclohexylene-Bis(Salicylideneaminato)]Cobalt(II), Polyhedron, Vol. 20, (2001), pp. 261–268.
- [42] O. SIGNORINI, DOCKAL E.R., CASTELLANO G., OLIVA G. Synthesis And Characterization Of Aquo [N,N'-Ethylenebis(3- Ethoxysalicylideneaminato)]-Dioxouranium (VI), Polyhedron Vol. 15, (1996), pp. 245-255.
- [43] YADAV L.D.S., Organic Spectroscopy, India, Springer, (2005), pp. 30-40, ISBN: 978-94-017-2508-8.
- [44] CONDORELLI C., FRAGALA I., GIUFFRIDA S., CASSOL A., ANORG. Z., Lanthanide Compounds With SCHIFF Bases And With Copper(II) SHIFF Base Complexes As Ligands, Allg. Chem. Vol. 412, (1975), pp. 251-257.
- [45] DOGANF., ULUSOY M, ÖZTÜRK Ö. F., KAYA I, SALIH B., Thermal studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes of N,N'-bis(3,5-Di-t-butylsalicylidene)Ethylenediamine, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 96, No.1 (2009), pp. 267–276.
- [46] BARD A.J., FAULKNER L.R., Electrochemical Methods Fundamentals And Applications, United States, John Wiley & Sons, (2001), pp. 244-250. ISBN: 0-471-04372-9.
- [47] LEO M.L. NOLLET, LEEN S. P. DE GELDER, Handbook of Water Analysis, United States, CRC Press, (2007), pp. 189-191. ISBN: 0-8247-8433-2.

- [48] ISSE A. A., CENNARO A., VIANELLO E., Electrochemical reduction of Schiff base ligands H<sub>2</sub>SALEN and H<sub>2</sub>SALOPHEN, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 13-14, (1997), pp. 2065-2071.
- [49] ATKINS P.W., OVERTON, ROURKE, WELLER, AMSTRONG, HAGERMAN, Shriver & Atkin's Inorganic Chemistry, United States, W.H. Freeman And Company, (2010), pp. 500-515. ISBN:978-1-42-92-18-20-7.
- [50] EBERSON, LENNART, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. II An Analysis Halide Reductions by Electron Transfer Reagents on the Basis of Marcus Theory.*, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 36, (1982), pp. 533-543..
- [51] WIBERG, E. AND HOLLEMAN, A. F., *Inorganic Chemistry*, Elsevier, (2001), pp. 1291-1296. ISBN 0-12-352651-5.
- [52] MARDINI FARIAS P. A., RODRIGUES BASTOS M.B, Electrochemical Behavior Of Ni(II)-Salen At The Mercury Electrode, *International Journal of Electrochemistry*, Vol. 2013, (2013), pp. 1-7.
- [53] AZEVEDO F., FREIRE C., DE CASTRO B., Reductive Electrochemical Study of Ni (II) Complexes With N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Base Complexes And Spectroscopic Characterization Of The Reduced Species. Reactivity Towards CO, *Polyhedron*, vol. 21, (2002), pp. 1695–1705.
- [54] GRUJICIC D., PESIC B., Electrodeposition Of Copper: Nucleation Mechanism, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, (2002), pp 2901-2912.
- [55] WANG Y., ZHONG M., ZHU W., PENG C, ZHANG Y., KONKOLEWICZ D., BORTOLAMEI N., ISSE A., GENNARO A., MATYJASZEWSKI K., Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. Comproportionation–Disproportionation Equilibria and Kinetics, *Macromolecules*, Vol. 46, (2013), pp 3793-3802.
- [56] RODRIGUEZ L., LABISBAL E., SOUSA-PEDRARES A., GARCIA-VAZQUEZ J.A., ROMERO J., SOUSA A., Electrochemical Synthesis And Crystal Structure Of Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II) And Copper(II) Complexes Of Dianionic Tetradentate N<sub>4</sub> Schiff Base Ligand, *Inorganica Chimica Acta* Vol. 363, (2010), pp. 1284–1288.
- [57] KHARISOV B.I., GARNOVSKII D.A., BLANCO L.M., BURLOV A.S., VASILCHENKO I.S., Direct Electrochemical Synthesis Of Novel Transition Metal Chelates Of Tridentate Azomethinic Ligands, *Polyhedron*, Vol. 18, (1999), pp. 985–988.
- [58] GARNOVSKII A. D., KHARISOV B. I., Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds, Cap 2, Elsevier (1999) ISBN: 978-0-444-72000-9.
- [59] GARNOVSKII D.A., DA SILVA A., KOPYLOVICH M.N., GARNOVSKII A.D., FRAÚSTO J., POMBEIRO J.L., 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, *Polyhedron*, Vol. 22, (2003), pp. 1335-1340.
- [60] CABALEIRO S., CASTRO J., VÁZQUEZ-LÓPEZ E., GARCÍA-VÁZQUEZ J., ROMERO J., SOUSA A., Electrochemical Synthesis Of Nickel(II) Complexes Of Tosylamides: Crystal Structures Of [(4-Methylphenyl)Sulfonyl]-Imino-1h-Pyridine], 2,29-Bipyridine Bis-H-[(4-Methylphenyl) Sulfonyl]-2-Pyridyl-Amide Nickel(II) And 1,10- Phenanthroline Bis[(4-Methylphenyl) Sulfonyl]-2-Pyridyl-Amide-nickel(II), *Polyhedron* Vol.18, (1999), pp. 1669–1674.
- [61] GARNOVSKII A.D., BURLOV A.S., VASILCHENKO I.S., ANTSICHKINAB A.S., SADIKOV G.G., SOUSA A., GARCIA-VAZQUEZ J.A., ROMERO J., DURAN M.L., SOUSA-PEDRARES A., GOMEZ C., Synthesis Of Cobalt (II), Nickel (II) And Copper (II) Complexes With 2-(2-Hydroxyphenyliminomethyl)-1-(4-Methyl-Phenylsulfonamido)Benzene And Crystal Structures Of H-bis(Methanol)[2-(29-

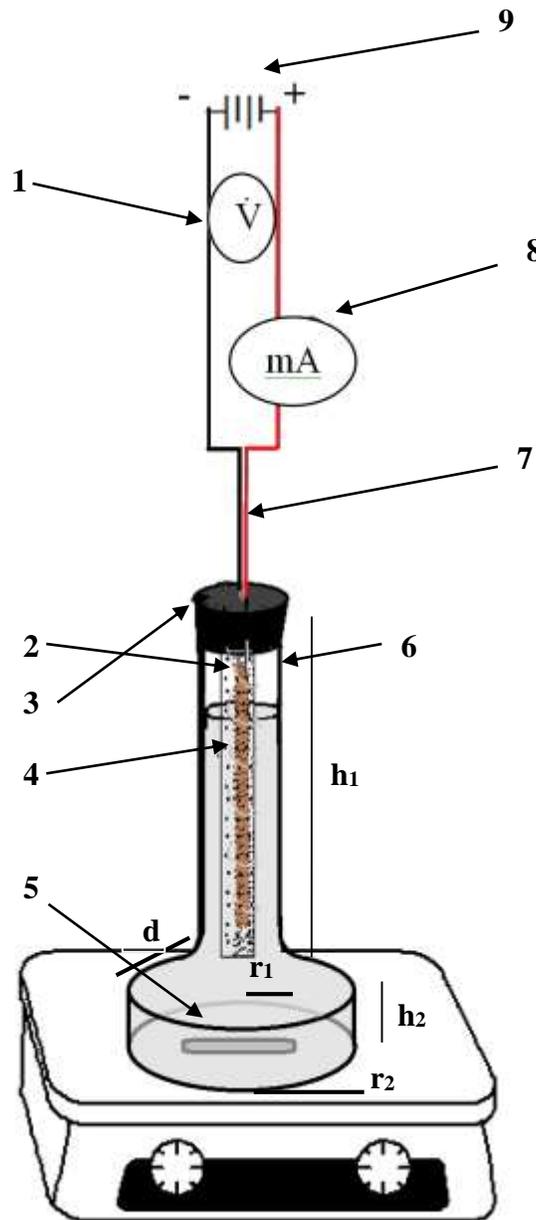
- N-tosylaminophenyl)Iminomethyl]PhenolatoNickel(II) And H-bis(2,29-Bipyridine)[2-(29-N-Tosylaminophenyl)Iminomethyl]Phenolato Copper(II), Polyhedron, Vol.18, (1999), pp. 863–869.
- [62] CALDERÓN J. A., MATTOS O.R., BARCID O. E., Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del Cobalto en medio ligeramente alcalino, Revista Facultad de Ingeniería, Vol. 38, (2006), pp. 20-30.
- [63] SHANNON C.E., Communication In The Presence of Noise, Proc. Institute of Radio Engineers, vol. 37, (1998), pp. 10–21.
- [64] J. K. Foley, C. Korzeniewski, and S. Pons, Can. J. Chem., 66, 201 (1988).
- [65] A. Bewick and S. Pons, in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 12, R. J. H.
- [66] Clark and R. E. Hester, Editors, Wiley, New York, (1985).
- [67] T. Davidson, B. S. Pons, A. Bewick, and P. P. Schmidt, J. Electroanal. Chem., 125, 237 (1981).
- [68] RAMESH K. SHARMA, JAMES L. FRY J., Instability of Anhydrous Tetra-n – Alkylammonium Fluorides, Org. Chem., Vol. 48,(1983), pp. 2112-2114.
- [69] HAORAN SUN, STEPHEN G. DIMAGNO, Anhydrous Tetrabutylammonium Fluoride, J. Am. Soc., Vol. 127, (2005), pp. 2050-2051.
- [70] D. PHILLIP COX,\* JACEK TERPINSKI, AND WITOLD LAWRYNOWICZ, "Anhydrous" Tetrabutylammonium Fluoride: A Mild but Highly Efficient Source of Nucleophilic Fluoride Ion, J. Org. Chem., Vol. 49, (1984), pp. 3216-3219.
- [71] DORON AURBACH, HUGO GOTTLIEB, The Electrochemical Behavior Of Selected Polar Aprotic Systems, Electrochimica Acta, Vol. 34, (1989), pp. 141-156.
- [72] TOURILLON G., LACAZE P.-C., DUBOIS J.-E. . Electrochemical Formation Of Thin Polyacetonitrile Films On A Pt Surface. P.M.T., I.R., X.P.S. And S.I.M.S. Analyses And Study of Formation Mechanism, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.100, (1979), pp. 247-26.
- [73] PEDERSEN D.B., WANG S., Surface Plasmon Resonance Spectra of  $2.8 \pm 0.5$  nm Diameter Copper Nanoparticles in Both Near and Far Fields. J. Phys. Chem. C, Vol. 111, (2007), pp 17493–17499.
- [74] CHAN G.H., ZHAO J., HICKS E.M., SCHATZ G.C., DUYNE R.P.V., Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography. Nano Letters, Vol. 7, (2007) pp.1947-1952.

**ANEXO 1.** Esquema y montaje de la Celda A, usada para electrosíntesis de complejos c-SALCN.



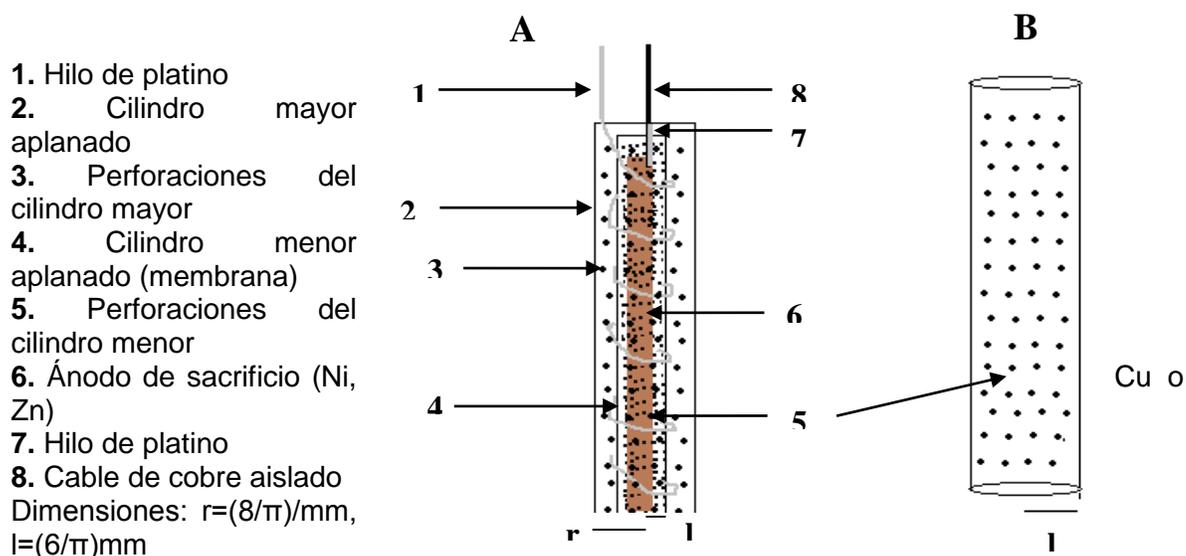
1. Multímetro en paralelo para medición de voltaje.
2. Entrada de nitrógeno.
3. Cátodo de platino.
4. Magneto.
5. Ánodo de sacrificio (Ni, Cu, o Zn).
6. Cable de platino.
7. Tapa hermética de teflón.
8. Salida de nitrógeno.
9. Entrada sellada.
10. Multímetro en serie para medición de corriente.
11. Fuente regulada de poder (DC).

**ANEXO 2.** Esquema y montaje de la Celda B, usada para electrosíntesis de complejos c-SALCN.



1. Multímetro en paralelo para medición de voltaje
  2. Hilo de platino
  3. Tapa hermética de teflón
  4. Cilindro mayor de polipropileno
  5. Magneto
  6. Espacio de cabeza (Atmósfera o nitrógeno)
  7. Cables de cobre aislados
  8. Multímetro en serie para medición de corriente
  9. Fuente regulada de poder (DC)
- Dimensiones:  $r_1 = 1\text{cm}$ ,  $r_2 = 1.5\text{cm}$ ,  $h_1 = 14\text{cm}$ ,  $h_2 = 2.5\text{cm}$   $d = 0.5\text{cm}$

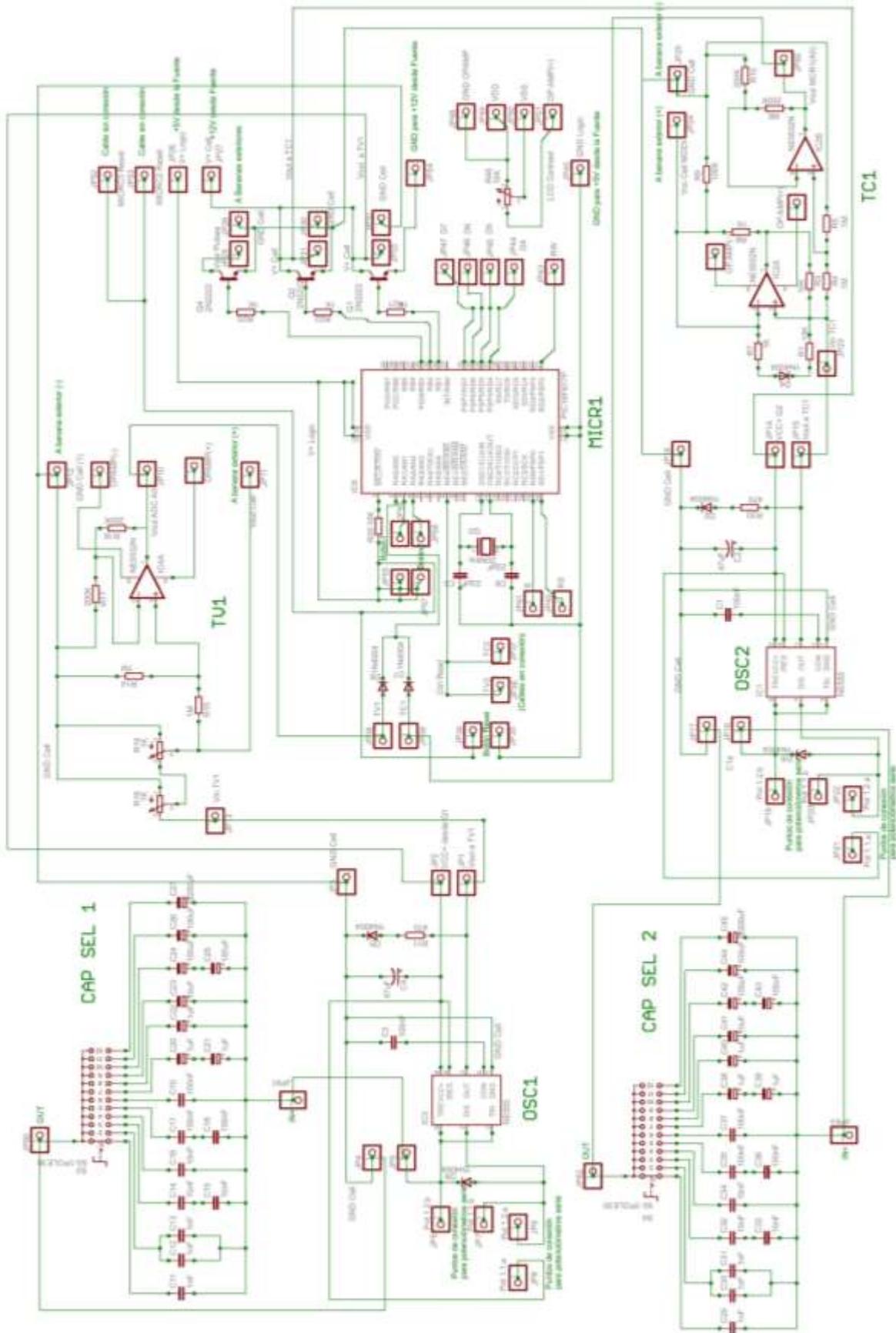
### ANEXO 3. Esquema del electrodo para la celda B.



### ANEXO 4. Lista de componentes para el módulo I.

Referencia	Componente	Valor	Cantidad
C-EU025-025X025	Capacitor cerámico	22pF	4
C-EU025-025X025	Capacitor cerámico	1nF	6
C-EU025-025X025	Capacitor cerámico	10nF	6
C-EU025-025X025	Capacitor cerámico	100nF	8
C-EU025-025X050	Capacitor cerámico	1 $\mu$ F	6
CPOL-EUB45181A	Capacitor electrolítico	10 $\mu$ F	2
C-EU025-025X050	Capacitor electrolítico	47 $\mu$ F	2
CPOL-EUB45181A	Capacitor electrolítico	100 $\mu$ F	6
CPOL-EUE10-20	Capacitor electrolítico	2200 $\mu$ F	16
1N4004	Diodo		7
NE555	IC-Temporizador		2
NE5532N	IC-OPAMP		2
PIC16F877P	Microcontrolador		1
PINHD-1X1	Pin		67
2N2222	Transistor		3
XTAL/S	Cristal oscilador		1
R-EU_0207/12	Resistencia	470 $\Omega$	2
R-EU_0207/12	Resistencia	1k $\Omega$	13
R-EU_0207/12	Resistencia	100k $\Omega$	2
R-EU_0207/12	Resistencia	200k $\Omega$	4
R-EU_0207/12	Resistencia	1M $\Omega$	2
3RP/1610N	Potenciómetro	1k $\Omega$	7
3RP/1610N	Potenciómetro	10k $\Omega$	4
3RP/1610N	Potenciómetro	100k $\Omega$	4
3RP/1610N	Potenciómetro	250k $\Omega$	4
3RP/1610N	Potenciómetro	500k $\Omega$	4
50-1POLE30	Switch 10 Posiciones, 1 polo	-	2

ANEXO 5. Diseño esquemático en Eagle 6.6.0 Professional para el módulo I.



## ANEXO 6. Código para microcontrolador I

```
#INCLUDE <16F877A.H>
#DEVICE *=16
#DEVICE ADC=10
#FUSES HS,NOWDT,NOPUT,NOPROTECT,NOBROWNOUT,NOLVP
#USE DELAY (CLOCK =20M)
#INCLUDE <LCD.C>
#BYTE TRISA=0x85
#BYTE PORTA=0x5
#BYTE TRISB=0x86
#BYTE PORTB=0x6
#BYTE TRISB1=0x106
#BYTE PORTB1=0x186
#BYTE PORTC=0x7
#BYTE TRISC=0x87
#BYTE PORTD=0x8
#BYTE TRISD=0x88
#BYTE PORTE=0x9
#BYTE TRISE=0x89
#BYTE OPREG=0x81
#BYTE OPREG1=0x181
#BYTE TXSTA=0x98
#BYTE RCSTA=0x18
#BYTE SPBRG=0x99

Float LecturaV;//Variable para medición del voltaje
Float LecturaI;//Variable para medición de la corriente

VOID MAIN ()
{
  //*****CONFIGURACIÓN DE INICIO DEL PIC*****
  TRISB=0B00000000;//PORTB Como salida
  TRISA=0B11111111;//PORTA Como entrada
  PORTB=0B00000000;//PORTA empieza en ceros
  Setup_ADC_PORTS(RA0_ANALOG);//Configuración de puertos A o D
  Set_ADC_Channel(0);//Indica el canal para ser usado en Read_ADC()
  Setup_ADC(ADC_CLOCK_DIV_64);//Selección del counter para el modo ADC

  //*****DEFINICIÓN DE VARIABLES*****
  LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
  LecturaI=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Conversión del sistema de lectura de V a I, Guardar
  en Lectura I (channel 0)
  //*****MENSAJE DE INICIO*****
  lcd_init();//
  lcd_gotoxy(5,1);//
  printf(lcd_putc,"Realizado por:");//
  delay_ms(12);//
  lcd_init();//
  lcd_gotoxy(3,1);//
  printf(lcd_putc,"Hernan Astudillo");
  delay_ms(15);
  lcd_init();
  lcd_gotoxy(4,1);
  printf(lcd_putc,"UNICAUCA 2014");
  delay_ms(12);
}
```

```

lcd_init();
//*****PREPARATIVO AL BUCLE INFINITO*****
ModSelect:
output_low(pin_b1);//Apaga MODV
output_low(pin_b2);//Apaga MODI
output_low(pin_b3);//Apaga MODVccp
PORTB=(0B00000000);//PORTB en modo low
LCD_INIT();
lcd_gotoxy(2,1);//
printf(lcd_putc,"Elija Tipo Lectura:");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
lcd_gotoxy(1,10);//
printf(lcd_putc,"I o V");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
delay_ms(45);//
SWITCH(input(Pin_E0))
{
CASE 1:
Output_High(Pin_B4);
Delay_ms(25);
Break;

Case 0:
Output_Low(Pin_B4);
Delay_ms(25);
Break;
}
//*****BUCLE INFINITO PRINCIPAL*****
WHILE(true)
{
Inirut;//Esta debe llamarse desde el final de la última pregunta
Lcd_init();
IF((PORTA==0B00000000)|(PORTA==0B00000001))//Caso Default(MODV)Si Pin A1=0 con
lector activado(A0)o no
{
LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
PORTB=0B00000010;//Salida de MODV por Pin B1
if(LecturaV<=0.05)
{
lcd_gotoxy(2,1);//
printf(lcd_putc,"MODV <5mV");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
delay_ms(20);//
}
If(LecturaV>=5)
{
lcd_gotoxy(2,1);//
printf(lcd_putc,"MODV >5V ");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
delay_ms(20);//
}
If(LecturaV<5&&LecturaV>0.05)
{
Lcd_gotoxy(2,1);
printf(lcd_putc,"MODV V=%f",LecturaV);//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
delay_ms(20);//
}
Goto Inirut;
}
IF((PORTA==0B00000010)|(PORTA==0B00000011))//MOD I,Botón desde A1 ON,con lector
activado(A0)o no
{

```

```

    Lectural=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Conversión del sistema de lectura de V a I, Guardar
en Lectura I (channel 0)
    PORTB=0B00000100;//Salida de MODI por Pin B2
    IF(Lectural<=0.05)
    {
        lcd_gotoxy(2,1);//
        printf(lcd_putc,"MODI <5uA");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
        delay_ms(20);//
    }
    IF(Lectural>=5)
    {
        lcd_gotoxy(2,1);//
        printf(lcd_putc,"MODI >5mA");//Muestra a LecturaV(channel0)en el LCD
        delay_ms(20);//
    }
    IF(Lectural<5&&Lectural>0.05)
    {
        printf(lcd_putc,"MODI mA=%f ",Lectural);//Muestra a LecturaV(channel 0)en el LCD
        delay_ms(20);//
    }
    Goto Inirut;
}
IF((PORTA==0B00000100)|(PORTA==0B00000101)|(PORTA==0B00000111)|(PORTA==0B0000
0110))//MOD Vcpp,Botón desde A2 ON,con botón MODV O MODI activado y lector activado(A0)
no
{
    Pulso1:
    Output_low(pin_b1);
    Output_low(pin_b2);
    Output_low(pin_b3);
    LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
    lcd_gotoxy(2,1);
    printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 100us");
    While(input(pin_a2)==1)
    {
        Output_high(Pin_b3);
        Delay_us(95);
        Output_low(Pin_b3);
        Delay_us(95);
    }
    LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
    lcd_gotoxy(2,1);
    printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 200us");
    While(!input(pin_a2)==1)
    {
        Output_high(Pin_b3);
        Delay_us(195);
        Output_low(Pin_b3);
        Delay_us(195);}
    LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
    lcd_gotoxy(2,1);
    printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 300us");
}

```

```

While(Input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(295);
Output_low(Pin_b3);
Delay_us(295);}
LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
lcd_gotoxy(2,1);
printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
lcd_gotoxy(1,2);
printf(lcd_putc,"Pulso 400us")
While(!input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(395);
Output_low(Pin_b3);
Delay_us(395);}
LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
lcd_gotoxy(2,1);
printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
lcd_gotoxy(1,2);
printf(lcd_putc,"Pulso 500us");
While(Input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(495);
Output_low(Pin_b3);
Delay_us(495);}
LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
lcd_gotoxy(2,1);
printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
lcd_gotoxy(1,2);
printf(lcd_putc,"Pulso 600us");
While(!input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(595);
Output_low(Pin_b3);
Delay_us(595);}
LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
lcd_gotoxy(2,1);
printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
lcd_gotoxy(1,2);
printf(lcd_putc,"Pulso 700us");
While(Input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(695);
Output_low(Pin_b3);
Delay_us(695);}
lcd_gotoxy(1,2);
printf(lcd_putc,"Pulso 800us");

While(!input(pin_a2)==1)
{
Output_high(Pin_b3);
Delay_us(795);
Output_low(Pin_b3);

```

```

    Delay_us(795);}
    LecturaV=(FLOAT)Read_ADC()/204.2;//Guardar la lectura en LecturaV
    lcd_gotoxy(2,1);
    printf(lcd_putc,"MODVccp V=%f",LecturaV);
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 900us");
    While(Input(pin_a2)==1)
    {
        Output_high(Pin_b3);
        Delay_us(895);
        Output_low(Pin_b3);
        Delay_us(895);}
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 1000us");
    While(!input(pin_a2)==1)
    {
        Output_high(Pin_b3);
        Delay_us(995);
        Output_low(Pin_b3);
        Delay_us(995);}
    lcd_gotoxy(1,2);
    printf(lcd_putc,"Pulso 1ms ");
    While(input(pin_a2)==1)
    {
        Output_high(Pin_b3);
        Delay_us(10000);
        Output_low(Pin_b3);
        Delay_us(10000);}
    While(!input(pin_a2)==1)
    {GOTO Modselect;}
    GOTO Inirut;
    }
    GOTO Inirut;
    }
    PORTB=0B00000000;PORTC=0B00000000;PORTD=0B00000000;PORTE=0B0000;
}

```

## ANEXO 7. Código para microcontrolador 2

```

#include <16F877A.h>
#define ADC=10
#define FUSES HS,NOWDT,NOPROTECT,NOBROWNOUT,NOLVP
#define USE_DELAY (CLOCK=20M)
#define USE_RS232(BAUD=9600, XMIT=PIN_C6, RCV=PIN_C7, BITS=8, PARITY=N)
void Main()
{
    INT16 qv;
    float pv;
    INT16 qi;
    float pi;
    setup_adc_ports(ALL_ANALOG);
    setup_adc(ADC_CLOCK_DIV_64);
    Delay_ms(825);
    if(Input(Pin_A4)==1)
    {
        ReadV:
        For(;;)
        {

```

```

    SET_ADC_CHANNEL(0);
    delay_us(20);
    qv=read_adc();
    pv=5.0000*qv/1023;
    Printf("%01.4fr", pv);
    Delay_us(10);
}
ReadI:
For(;;)
{
    SET_ADC_CHANNEL(3);
    delay_us(20);
    qi=read_adc();
    pi=5.0000*qi/1023;
    Printf("%01.4fr", pi);
    Delay_us(10);
}}}

```

### ANEXO 8. Código para microcontrolador 3.

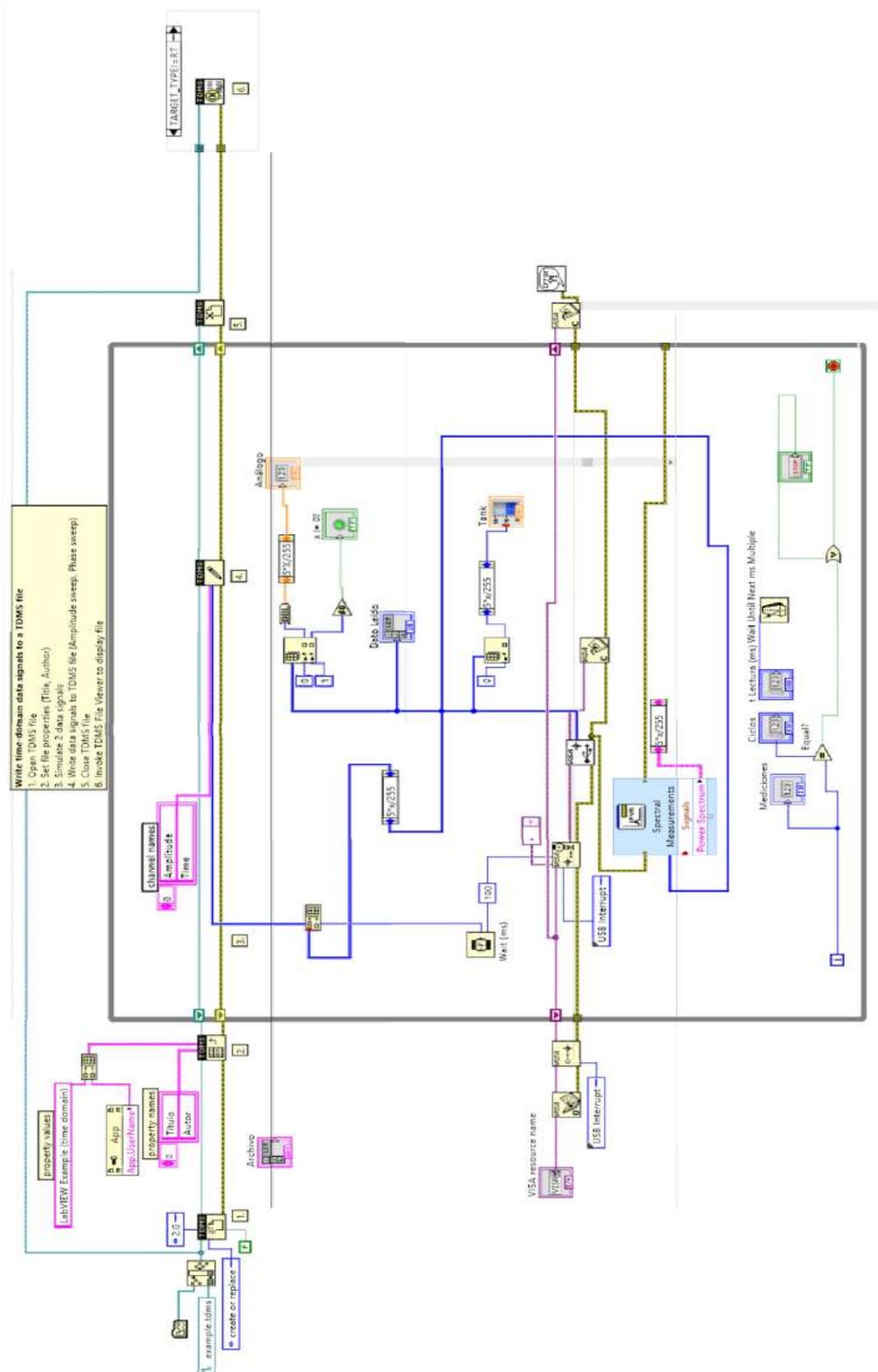
```

#include <16F877A.h>
#define ADC=10
#define FUSES HS,NOWDT,NOPROTECT,NOBROWNOUT,NOLVP
#define USE_DELAY (CLOCK=20M)
#define USE_RS232(BAUD=9600, XMIT=PIN_C6, RCV=PIN_C7, BITS=8, PARITY=N)

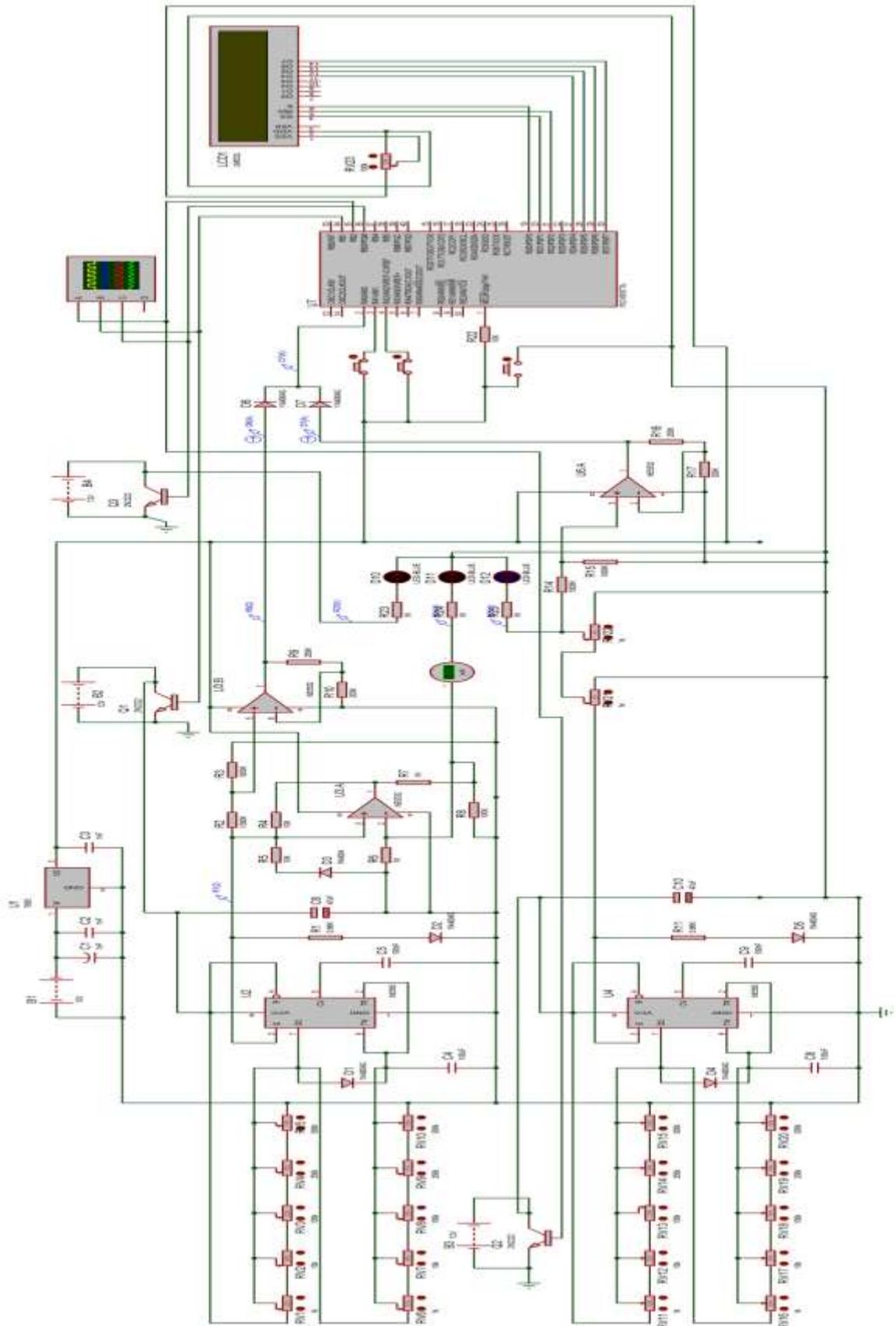
void Main()
{
    INT16 qv;
    float pv;
    INT16 qi;
    float pi;
    setup_adc_ports(ALL_ANALOG);
    setup_adc(ADC_CLOCK_DIV_64);
    Delay_ms(825);
    if(Input(Pin_A4)==1)
    {
        ReadV:
        For(;;)
        {
            SET_ADC_CHANNEL(0);
            delay_us(20);
            qv=read_adc();
            pv=5.0000*qv/1023;
            Printf("%01.4fr", pv);
            Delay_us(10);
        }
        ReadI:
        For(;;)
        {
            SET_ADC_CHANNEL(3);
            delay_us(20);
            qi=read_adc();
            pi=5.0000*qi/1023;
            Printf("%01.4fr", pi);
            Delay_us(10);
        }
    }
}

```

## ANEXO 9. Programación en G para transmisión de datos por interfaz RS232



ANEXO 10. Esquemático usado en la simulación de Proteus 8 Professional Suite



**ANEXO 11.** Forma funcional general del campo de fuerza AMBER

$$\begin{aligned}
 E_{Total} = & \sum_{l}^N k_r (r_l - r_{leq})^2 + \sum_k^N k_\theta (\theta_k - \theta_{keq})^2 \\
 & + \sum_k^N \frac{V_d}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \\
 & + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left[ \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{2\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^6}{r_{ij}^6} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \\
 & \text{Van der Waals} \\
 & \text{Electrostático}
 \end{aligned}$$

Dónde:

$k_r$ : Constante de muelle harmónica.

$r_l$ : Distancia entre los átomos enlazantes antes del equilibrio.

$r_{leq}$ : Distancia entre los átomos enlazantes en el equilibrio.

$k_\theta$ : Constante angular harmónica.

$\theta_k$ : Ángulo entre los átomos antes del equilibrio.

$\theta_{keq}$ : Ángulo entre los átomos en el equilibrio.

$V_n$ : Altura de la barrera de potencial  $V$  (constante de fuerza torsional),  $n$ : entero de periodicidad de la función ( $0 < z \leq 4$ ).

$\phi$ : Ángulo torsional antes del equilibrio.

$\gamma$ : Ángulo de fase.

$\varepsilon_i$ : Profundidad del pozo de potencial para dos átomos de tipo  $i$ .

$\varepsilon_j$ : Profundidad del pozo de potencial para dos átomos de tipo  $j$ .

$\sigma_i$ : Distancia entre dos partículas  $i$  a la cual el potencial inter-partículas es cero.

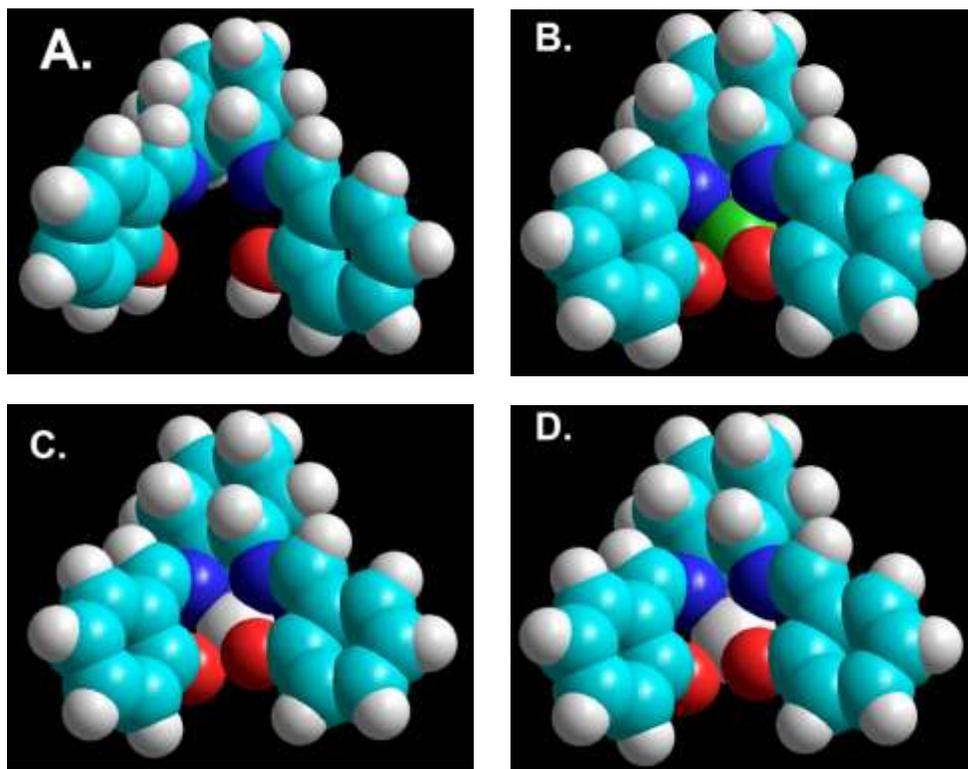
$\sigma_j$ : Distancia entre dos partículas  $j$  a la cual el potencial inter-partículas es cero.

$r_{ij}$ : Vector distancia entre  $i$  y  $j$ .

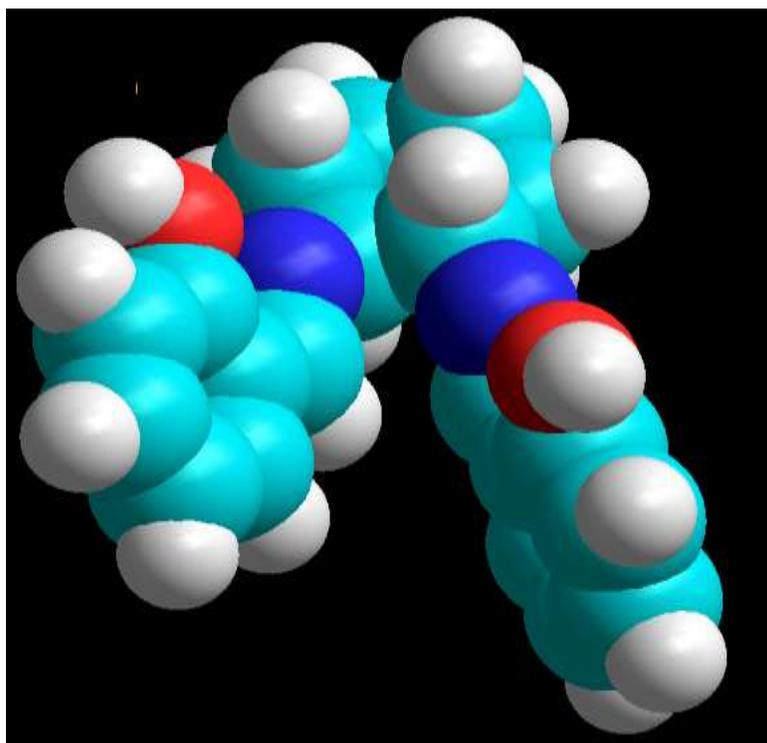
$q_i$ : Carga eléctrica parcial en el átomo  $i$ .

$q_j$ : Carga eléctrica parcial en el átomo  $j$ .

**ANEXO 12.** Representación de esferas solapadas obtenidas por GAAF para: **A.** *c*-SALCN **B.** Cu(*c*-SALCN), **C.** Ni(*c*-SALCN) y **D.** Zn(*c*-SALCN)



**ANEXO 13.** Representación de esferas solapadas obtenidas por MM+ para *c*-SALCN



**ANEXO 14.** Forma funcional para la ecuación del campo de fuerza MM+

$$\begin{aligned}
 E_{Total} = & 143.88 \sum_l^N \frac{k_r}{2} (r_l - r_{leq})^2 [1 + CS (r_l - r_{leq})] \\
 & + 14.39418\varepsilon \sum_{ij}^N \mu_i \mu_j \left[ \frac{\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j}{R_{ij}^3} \right] \\
 & + 2.51118 \sum_l^N K_{sb} (\theta_l - \theta_{leq})_{ijk} \left[ (r_l - r_{leq})_{ik} + (r_l - r_{leq})_{jk} \right] \\
 & + 0.043828 \sum_k^N \frac{k_\theta}{2} (\theta_k - \theta_{keq})^2 [1 + SF (\theta_k - \theta_{keq})^4] \\
 & + \sum_k^N \left[ \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \right] \\
 & + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left[ \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{2\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^6}{r_{ij}^6} \right) \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{Van der Waals}
 \end{aligned}$$

Dónde:

$k_r$ : Constante de muelle harmónica.

$r_l$ : Distancia entre los átomos enlazantes antes del equilibrio.

$r_{leq}$ : Distancia entre los átomos enlazantes en el equilibrio.

$CS$ : Constante de proporcionalidad del estiramiento cuadrático.

$\varepsilon$ : Permitividad eléctrica.

$\chi$ : Ángulo entre los dos vectores de los dipolos.

$\mu_i$ : Magnitud del dipolo  $i$

$\mu_j$ : Magnitud del dipolo  $j$

$R_{ij}$ : Vector distancia entre los puntos medios de los vectores dipolo

$\alpha_i$ : Ángulo entre  $R_{ij}$  y el vector del dipolo  $i$

$\alpha_j$ : Ángulo entre  $R_{ij}$  y el vector del dipolo  $j$

$SF$ : Factor de escala de orden cuadrático a sexto

$K_{sb}$ : Constante de interacción estiramiento-flexión

$k_\theta$ : Constante angular harmónica.

$\theta_k$ : Ángulo entre los átomos antes del equilibrio.

$\theta_{keq}$ : Ángulo entre los átomos en el equilibrio.

$V_n$ : Altura de la barrera de potencial  $V$  (constante de fuerza torsional),  $n$ : entero de periodicidad de la función ( $0 < n \leq 6$ ).

$\phi$ : Ángulo torsional antes del equilibrio.

$\gamma$ : Ángulo de fase.

$\varepsilon_i$ : Profundidad del pozo de potencial para dos átomos de tipo  $i$ .

$\varepsilon_j$ : Profundidad del pozo de potencial para dos átomos de tipo  $j$ .

$\sigma_i$ : Distancia entre dos partículas  $i$  a la cual el potencial inter-partículas es cero.

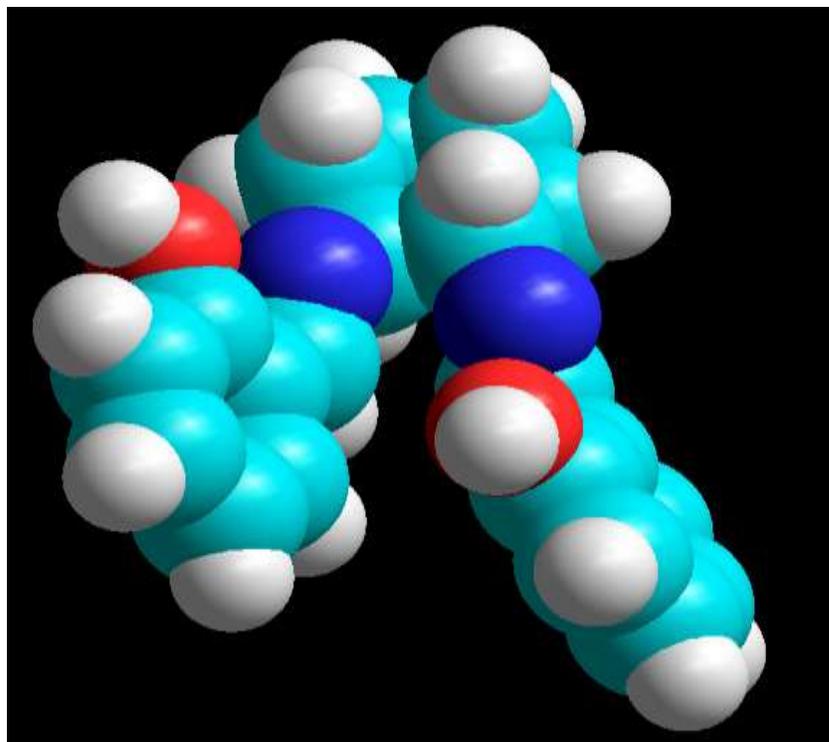
$\sigma_j$ : Distancia entre dos partículas  $j$  a la cual el potencial inter-partículas es cero.

$r_{ij}$ : Vector distancia entre  $i$  y  $j$ .

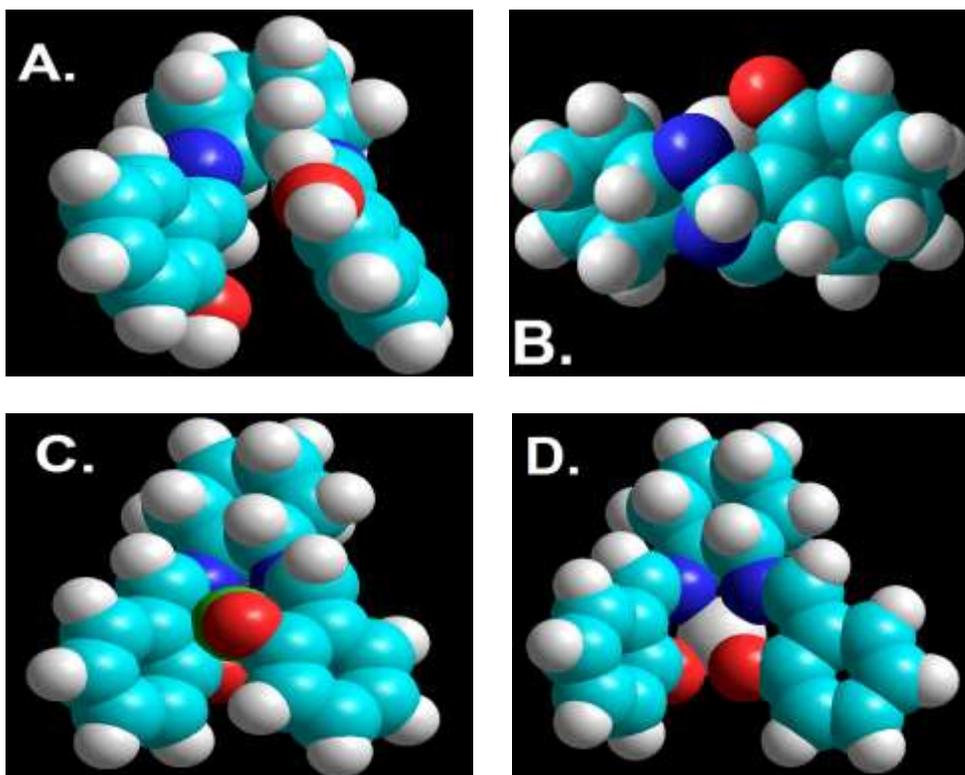
$q_i$ : Carga eléctrica parcial en el átomo  $i$ .

$q_j$ : Carga eléctrica parcial en el átomo  $j$ .

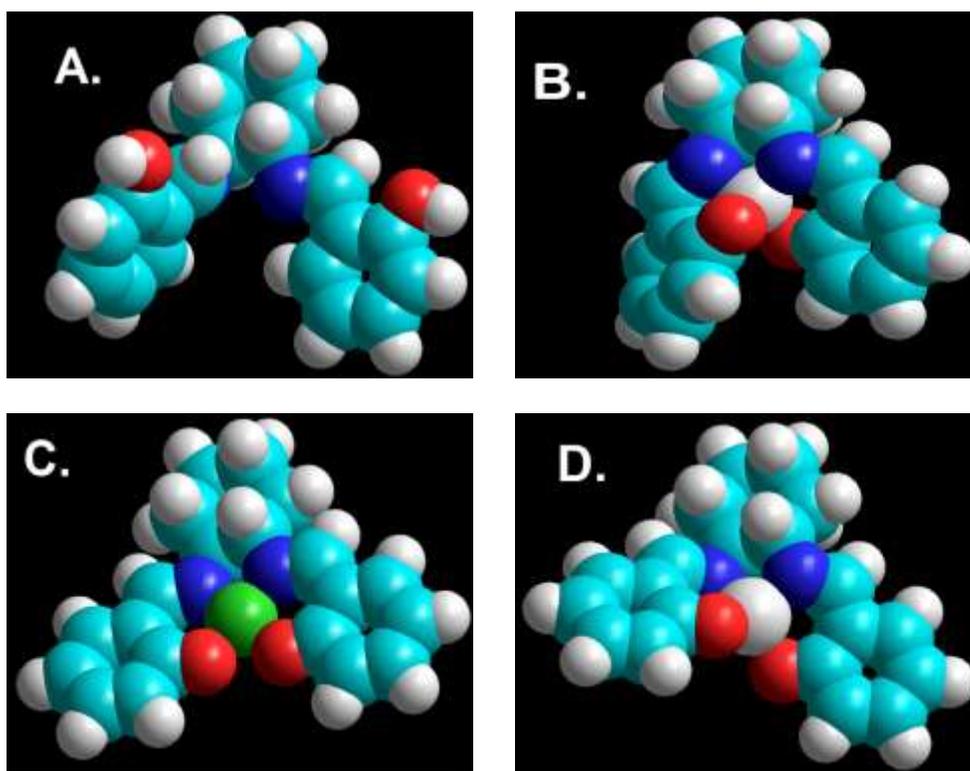
**ANEXO 15.** Representación de esferas solapadas obtenidas por OPLS para c-SALCN



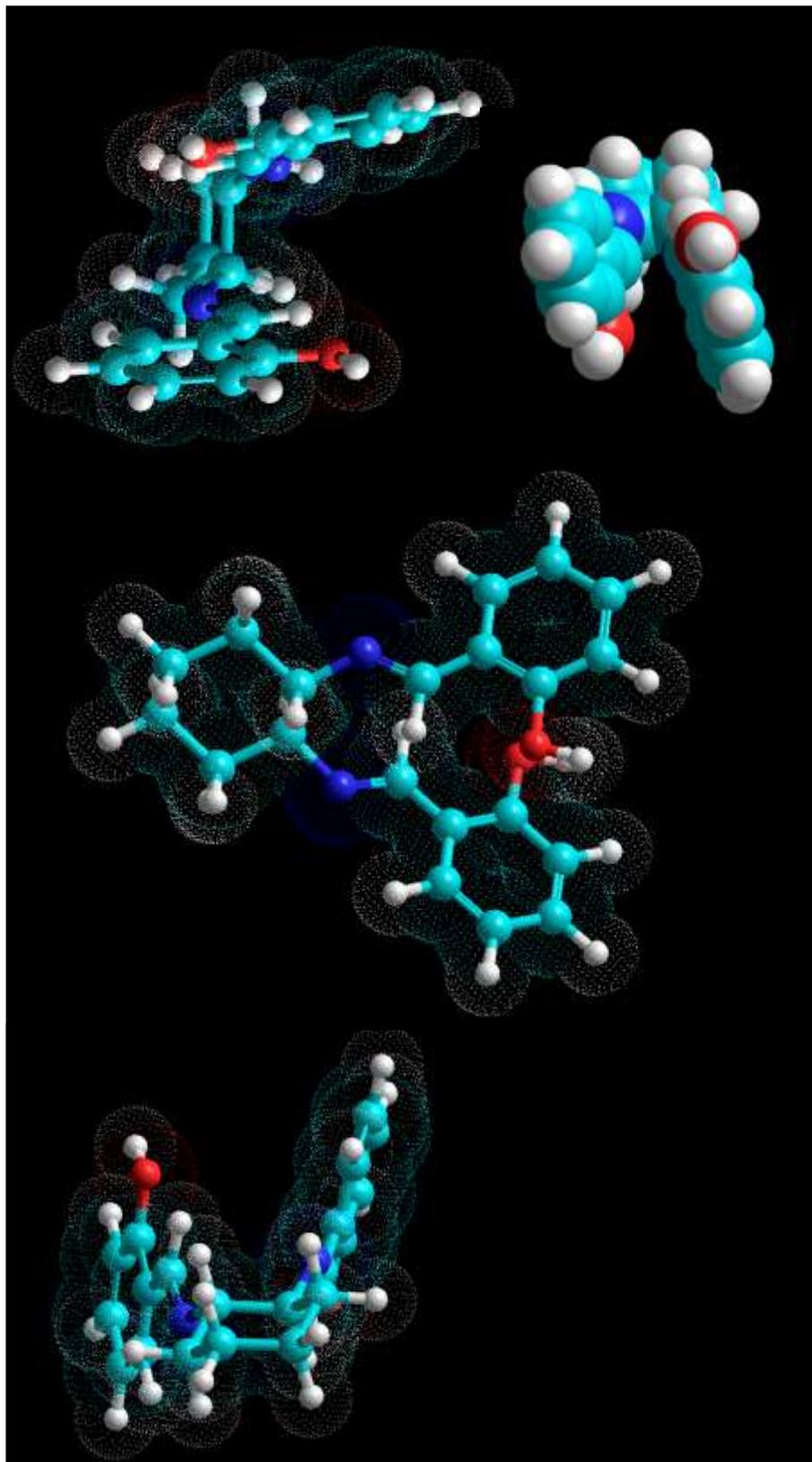
**ANEXO 16.** Representación de esferas solapadas obtenidas por ZINDO/1 para: **A.** *c*-SALCN **B.** Ni(*c*-SALCN), **C.** Cu(*c*-SALCN) y **D.** Zn(*c*-SALCN)



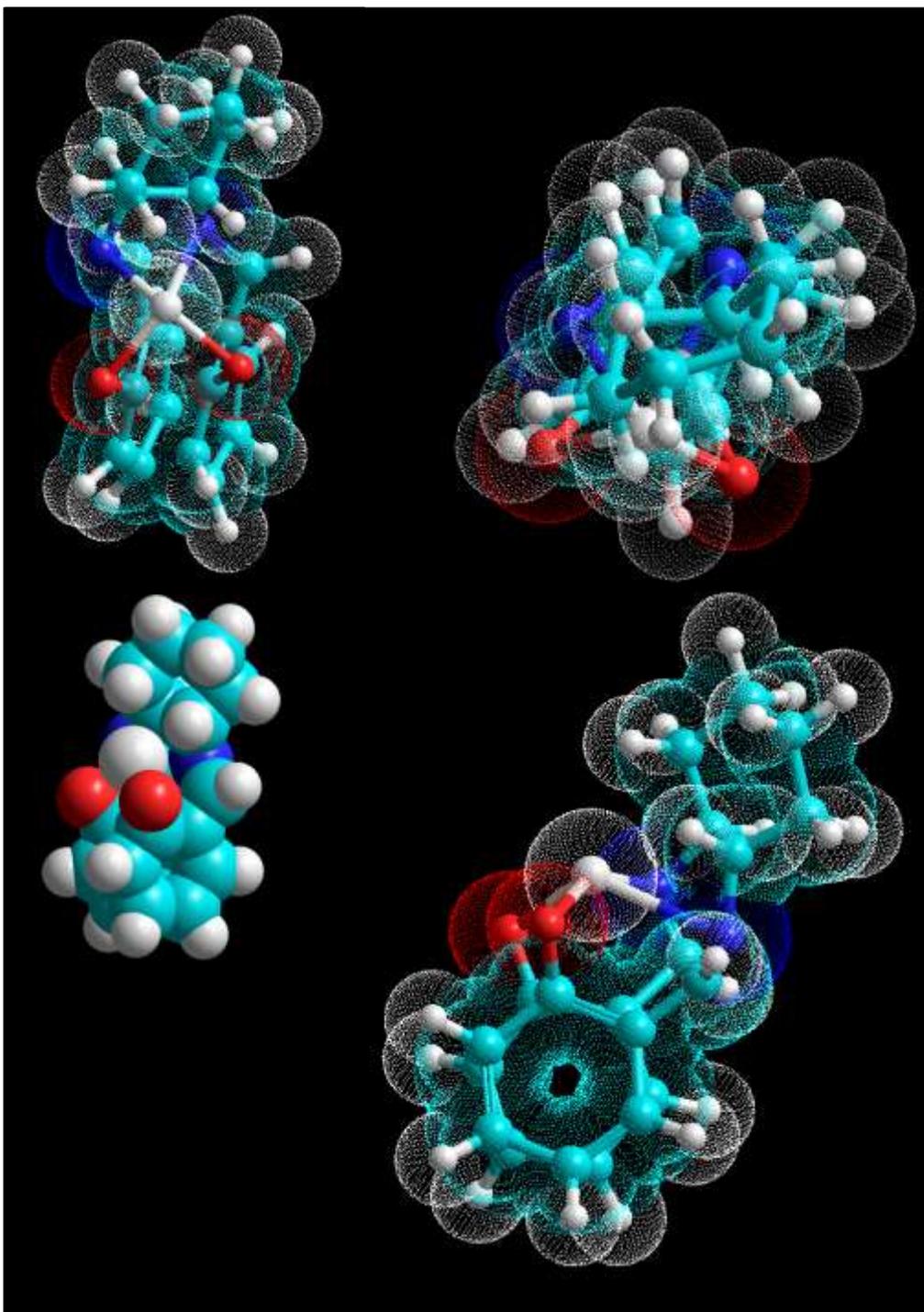
**ANEXO 17.** Representación de esferas solapadas obtenidas por PM3 para: **A.** *c*-SALCN **B.** Ni(*c*-SALCN), **C.** Cu(*c*-SALCN) y **D.** Zn(*c*-SALCN)



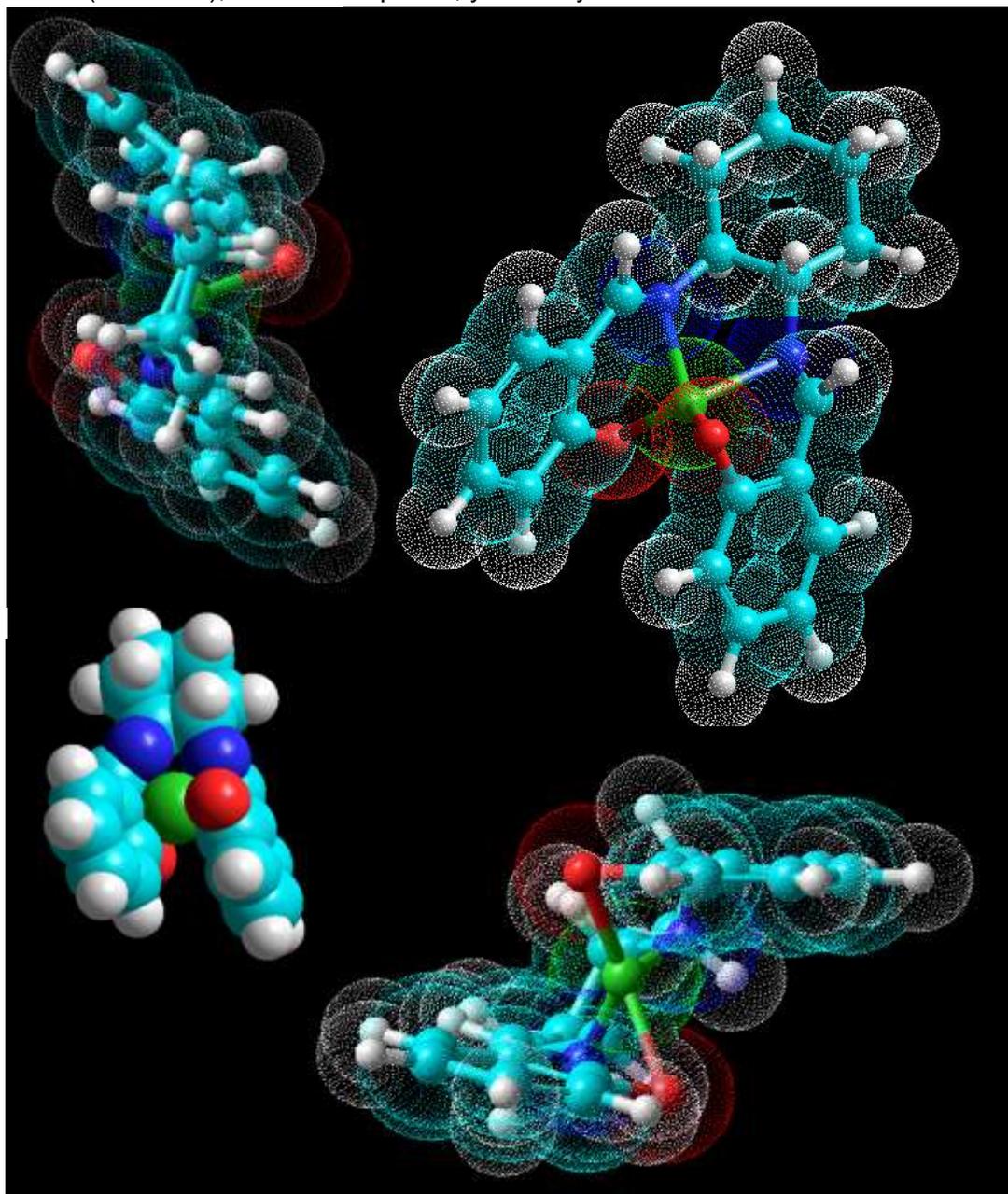
**ANEXO 18.** Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para c-SALCN, esferas solapadas, y barras y esferas.



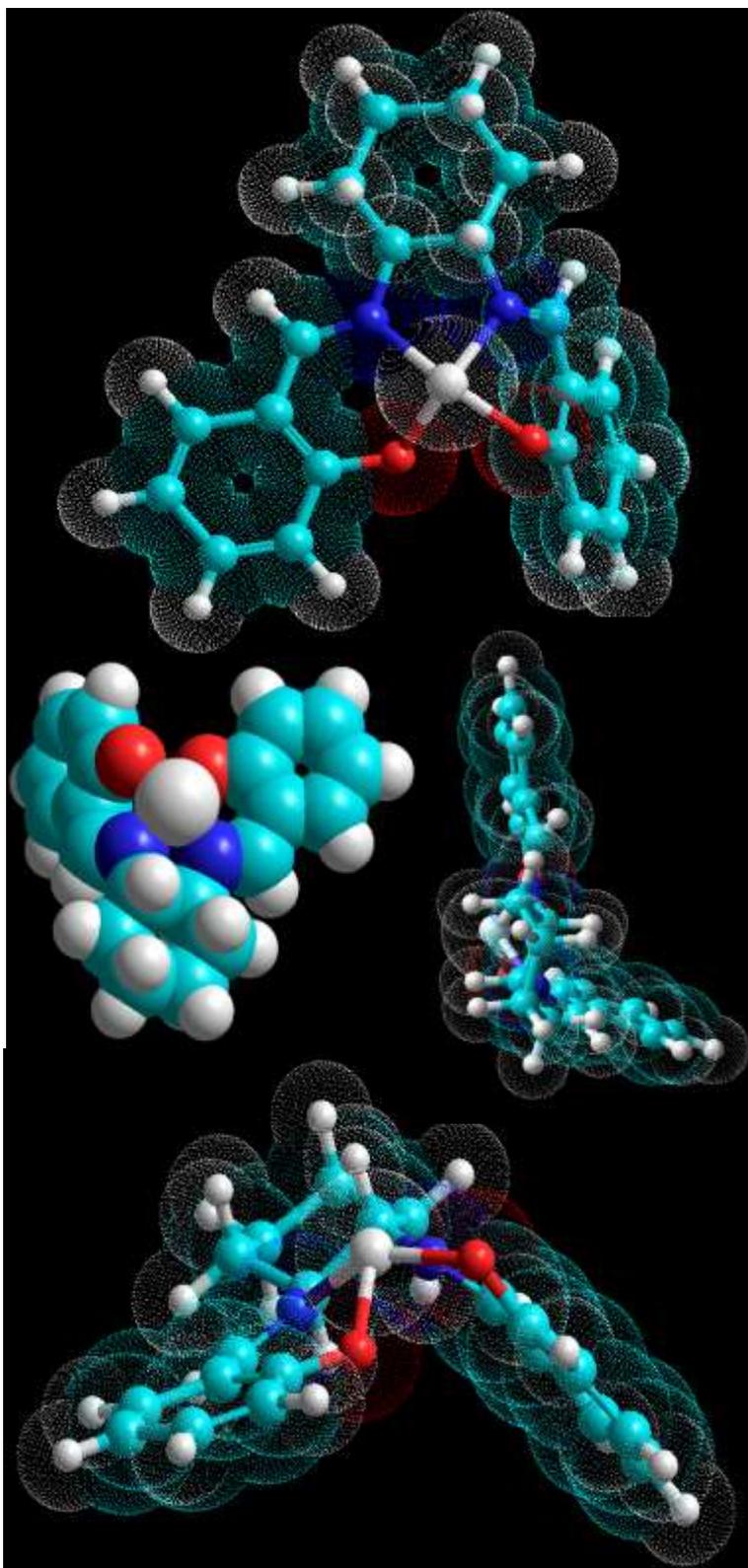
**ANEXO 19.** Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Ni(*c*-SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.



**ANEXO 20.** Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Cu(*c*-SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.



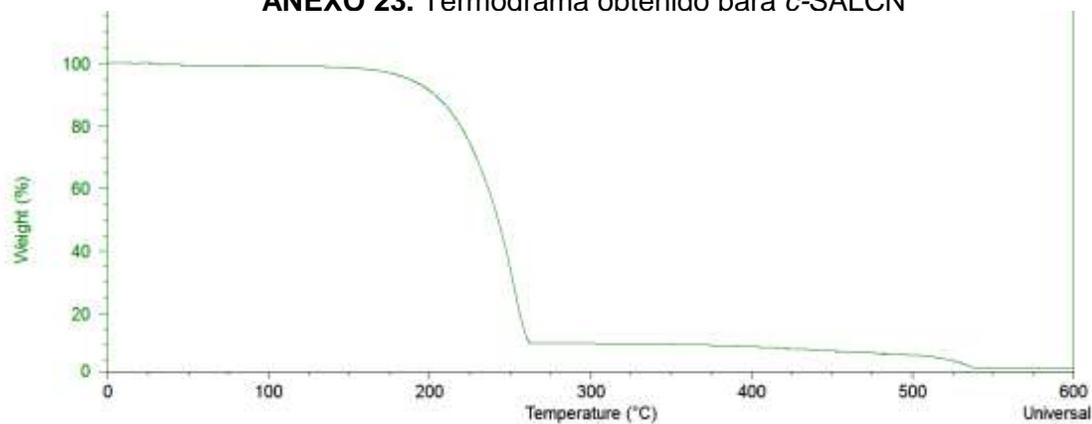
**ANEXO 21.** Representaciones de la estructura obtenida por el método ZINDO/1 para Zn(c-SALCN), esferas solapadas, y barras y esferas.



## ANEXO 22. Resumen de picos FT-IR para c-SALCN

<b>Espectro: c-SALCN</b>	
Región: 4000.00-400.00 $\text{cm}^{-1}$	
Umbral absoluto: 102.831	
Sensibilidad: 55	
$\lambda$ (nm)	Intensidad relativa
455.26	85.281
559.10	89.123
626.34	72.054
669.50	78.941
761.49	24.963
862.72	51.386
979.97	53.254
1141.60	38.443
1203.97	48.673
1280.72	31.561
1348.28	73.181
1416.82	42.540
1455.29	48.842
1498.96	42.460
1580.30	33.730
1625.94	9.733
2573.26	69.484
2864.32	47.730
2933.89	38.588
3428.35	94.942

## ANEXO 23. Termograma obtenido para c-SALCN



**ANEXO 24.** Resumen de picos FT-IR para Ni(c-SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando

<b>Espectro: Ni(c-SALCN) A</b>		<b>Espectro: Ni(c-SALCN) B</b>		<b>Espectro: c-SALCN</b>	
Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>	
Umbral absoluto: 101.531		Umbral absoluto: 102.413		Umbral absoluto: 102.831	
Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55	
cm <sup>-1</sup>	Intensidad relativa	cm <sup>-1</sup>	Intensidad relativa	cm <sup>-1</sup>	Intensidad relativa
465.87	68.796	466.57	73.661	455.25	83.447
524.60	81.757	524.60	79.437	559.10	87.725
558.81	80.226	558.61	82.262	626.34	69.063
598.38	70.894	598.78	72.940	669.49	76.503
754.56	43.297	754.67	45.255	761.46	22.425
849.12	79.022	849.91	78.128	862.72	47.580
902.43	60.750	902.56	63.431	979.98	49.464
996.77	70.881	996.79	68.683	1141.60	34.890
1063.21	71.801	1063.53	70.729	1203.97	44.866
1145.27	45.571	1144.90	46.617	1280.73	28.435
1204.12	53.386	1204.85	52.942	1348.28	70.273
1326.97	29.474	1326.35	29.239	1416.81	38.827
1391.11	65.135	1391.75	66.632	1455.28	45.024
1450.54	19.255	1450.38	21.327	1498.98	38.731
1532.28	35.470	1532.67	34.785	1580.29	30.444
1615.33	9.454	1615.45	10.167	1625.90	9.775
2860.04	66.232	2860.46	66.189	2573.34	66.316
2930.73	50.791	2930.43	52.323	2864.33	43.925
3025.14	74.316	3025.91	75.914	2933.90	35.021
3431.46	75.664	431.22	76.653	3428.50	94.224

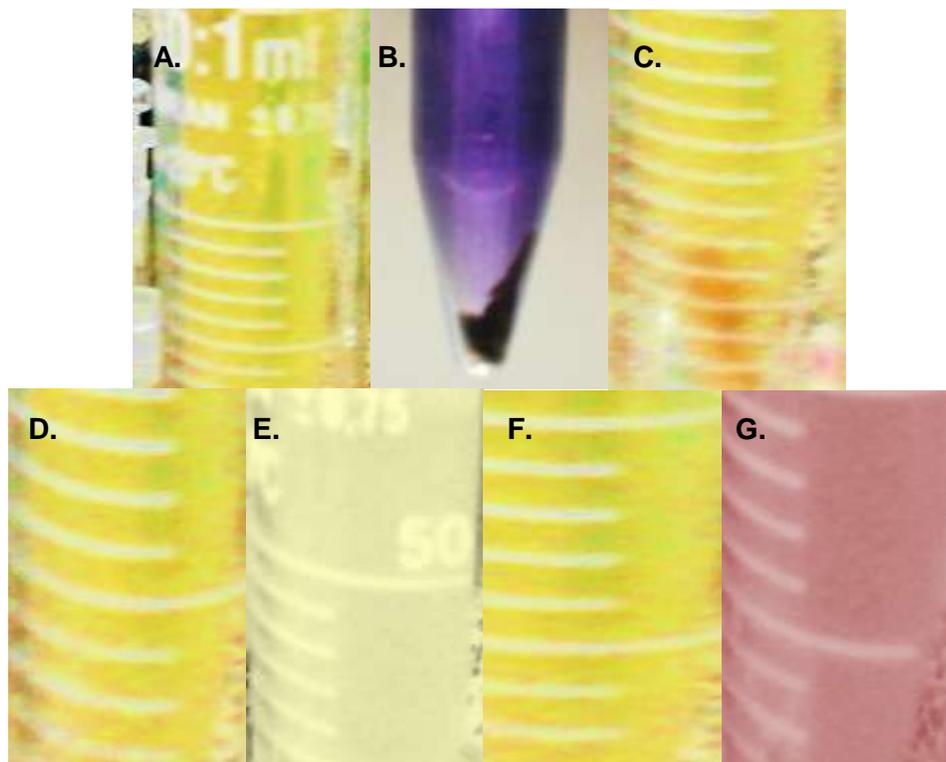
**ANEXO 25.** Resumen de picos FT-IR para Cu(c-SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando

<b>Espectro: Cu(c-SALCN) A</b>		<b>Espectro: Cu(c-SALCN) B</b>		<b>Espectro: c-SALCN</b>	
Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>	
Umbral absoluto: 102.408		Umbral absoluto: 101.188		Umbral absoluto: 102.831	
Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55	
λ (nm)	Intensidad relativa	λ (nm)	Intensidad relativa	λ (nm)	Intensidad relativa
459.78	85.810	459.03	56.982	455.25	83.447
508.89	86.604	507.43	59.137	559.10	87.725
588.90	76.713	587.65	51.365	626.34	69.063
758.99	52.362	758.00	31.203	669.49	76.503
854.09	84.134	853.29	62.012	761.46	22.425
902.64	66.714	902.19	44.217	862.72	47.580
991.89	75.902	991.18	54.586	979.98	49.464
1062.83	81.079	1062.66	61.683	1141.60	34.890
1148.19	49.609	1146.47	30.409	1203.97	44.866
1195.49	55.088	1195.07	35.634	1280.73	28.435
1320.83	34.466	1321.02	20.073	1348.28	70.273
1391.13	60.251	1390.36	42.403	1416.81	38.827
1449.05	27.112	1449.25	16.887	1455.28	45.024
1532.24	36.106	1530.19	23.926	1498.98	38.731
1624.43	9.050	1622.11	9.887	1580.29	30.444
2659.97	87.717	2659.45	88.674	1625.90	9.775
2860.92	72.121	2860.41	65.375	2573.34	66.316
2931.68	54.991	2930.33	44.799	2864.33	43.925
3021.79	80.205	3020.24	79.250	2933.90	35.021
3423.04	79.734	3426.69	67.726	3428.50	94.224

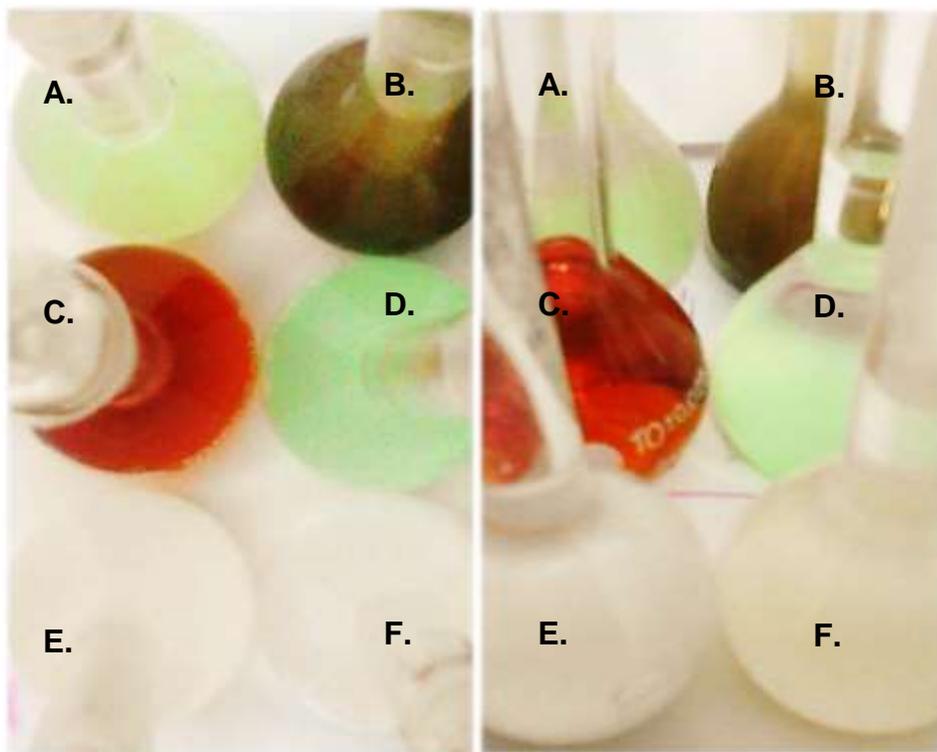
**ANEXO 26.** Resumen de picos FT-IR para Zn(*c*-SALCN) obtenido por síntesis química, método A, método B y ligando

Espectro: Zn( <i>c</i> -SALCN) A		Espectro: Zn( <i>c</i> -SALCN) B		Espectro: <i>c</i> -SALCN	
Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>		Región: 4000.0-400.0 cm <sup>-1</sup>	
Umbral absoluto: 101.808		Umbral absoluto: 102.030		Umbral absoluto: 102.831	
Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55		Sensibilidad: 55	
λ (nm)	Intensidad relativa	λ (nm)	Intensidad relativa	λ (nm)	Intensidad relativa
487.04	79.632	487.25	84.128	455.25	83.447
541.09	72.993	541.64	73.643	559.10	87.725
583.72	71.168	583.72	69.294	626.34	69.063
673.79	75.622	673.42	76.523	669.49	76.503
758.06	51.782	758.18	52.659	761.46	22.425
900.35	60.919	900.32	58.478	862.72	47.580
986.87	67.862	986.81	65.549	979.98	49.464
1043.92	69.008	1043.15	67.138	1141.60	34.890
1148.09	55.877	1148.57	54.129	1203.97	44.866
1191.19	57.282	1191.19	55.492	1280.73	28.435
1283.56	42.993	1283.23	43.490	1348.28	70.273
1338.21	49.712	1338.74	48.938	1416.81	38.827
1391.99	58.600	1391.52	56.285	1455.28	45.024
1449.98	31.419	1449.37	30.596	1498.98	38.731
1540.14	48.190	1540.03	48.416	1580.29	30.444
1635.14	9.996	1635.29	9.109	1625.90	9.775
2657.82	76.684	2657.41	76.659	2573.34	66.316
2865.30	61.697	2865.02	61.451	2864.33	43.925
2931.45	49.522	2932.28	49.729	2933.90	35.021
3428.03	66.737	3429.78	52.737	3428.50	94.224

**ANEXO 27.** Resultados obtenidos en la evaluación del efecto del O<sub>2</sub> sobre la espontaneidad de la formación de complejos, **A.** Mezcla de reacción 50mgTBAB+15mL ACN (muestra control) **B.** Cu 3 días, aire, **C.** Cu 3 semanas, N<sub>2</sub> **D.** Zn 3 semanas, N<sub>2</sub>, **E.** Zn 3 semanas, aire, **F.** Ni, 3 semanas, N<sub>2</sub> **G.** Ni, 3 semanas, aire.



**ANEXO 28.** Resultados de electrólisis de mezcla de reacción sin ligando, con presencia de agua y anhidro, para cada metal. **A.** Níquel/ACN/TBAB **B.** Níquel/ACN/TBAB/Agua **C.** Cobre/ACN/TBAB **D.** Cobre/ACN/TBAB/Agua **E.** Zinc/ACN/TBAB **F.** Zinc/ACN/TBAB/Agua.

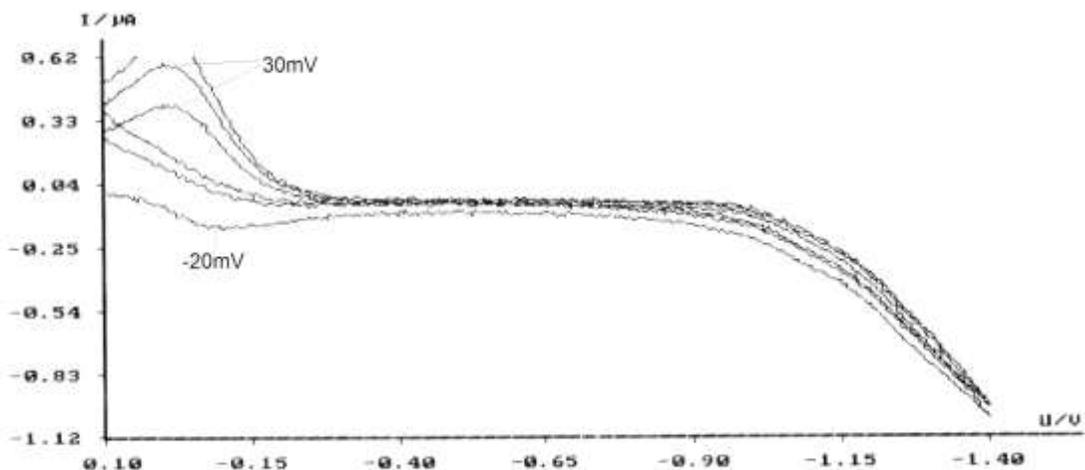


**ANEXO 29.** Resultados obtenidos por electrosíntesis **A.** Complejos de cobre en  $\text{CHCl}_3$ : **a.** Celda A (concentrada) **b.** Celda b (100ppm) **c.** Ligando (100ppm) **B.** Complejos de níquel: en DMSO **a.** Celda B (1000ppm) **b.** Celda A (1000ppm); **C.** Complejos de zinc en DMSO (100ppm): **a.** Celda A; **b.** Celda B; **E.** Complejos obtenidos con la Celda A, disueltos en DMSO (1000ppm): **a.** Ni **b.** Cu **c.** Zinc; **F.** Complejos obtenidos con la celda B (1%w/w) **G.** Cristales de  $\text{Cu}(c\text{-SALCN})$  obtenido con la Celda B **H.** Monocristales de  $\text{Cu}(c\text{-SALCN})$  obtenidos con la celda B (150mgTBAB/100mg  $c\text{-SALCN}$ , 5mA, 3,32h, 30mL, ACN), tiempo de cristalización: 7 días; **I.** Experimentos control (5mA, Sin ligando, 100mgTBAB,  $t=1.6\text{h}$ , Solvente (S): ACN:Agua): **a.** Zn, S: 30mL:0, **b.** Zn S: 25mL:5mL, **c.** Cu, S: 30mL:0, **d.** Cu, S: 25mL:5mL **e.** Ni, S: 30mL:0, **f.** Ni, S: 25mL:5mL.

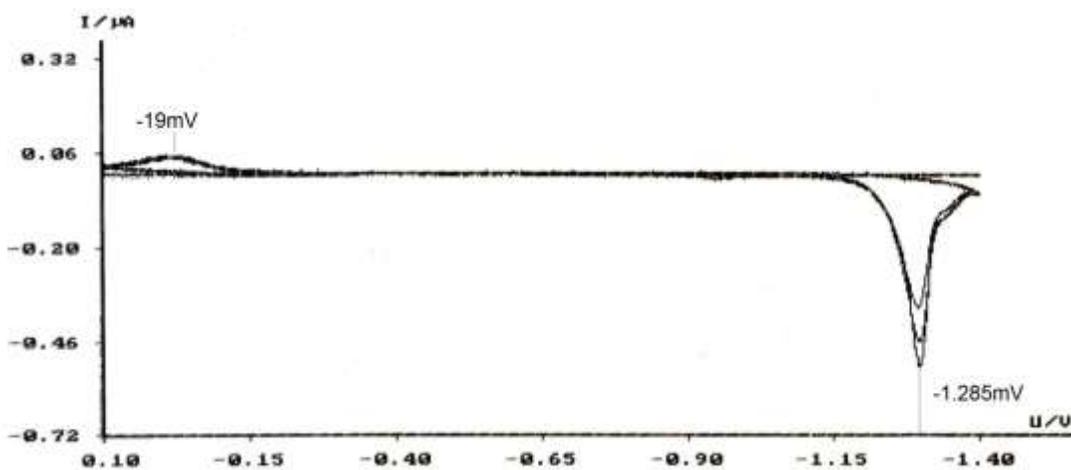


**ANEXO 30.** Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con níquel.

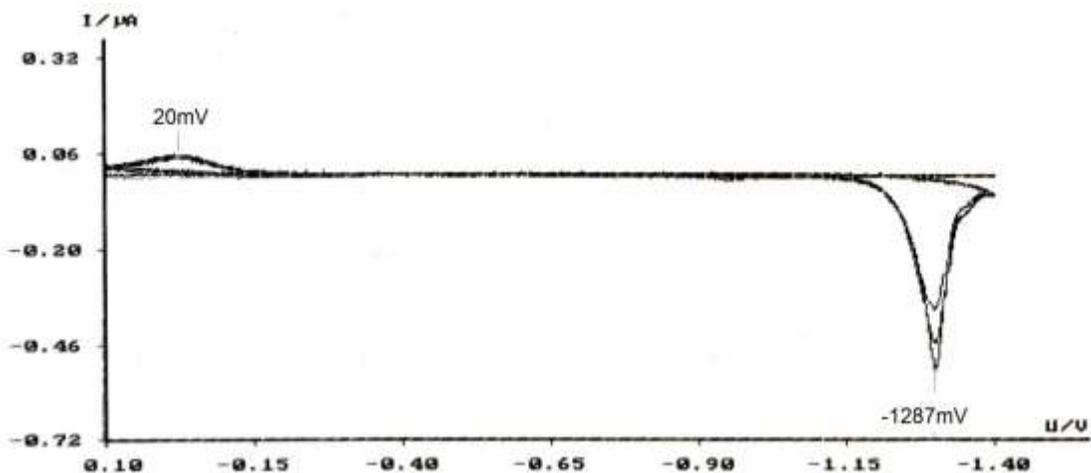
**A.** Voltamperograma cíclico para sulfato de níquel (II) acuoso 100ppm, 1mL en 9mL PBS.



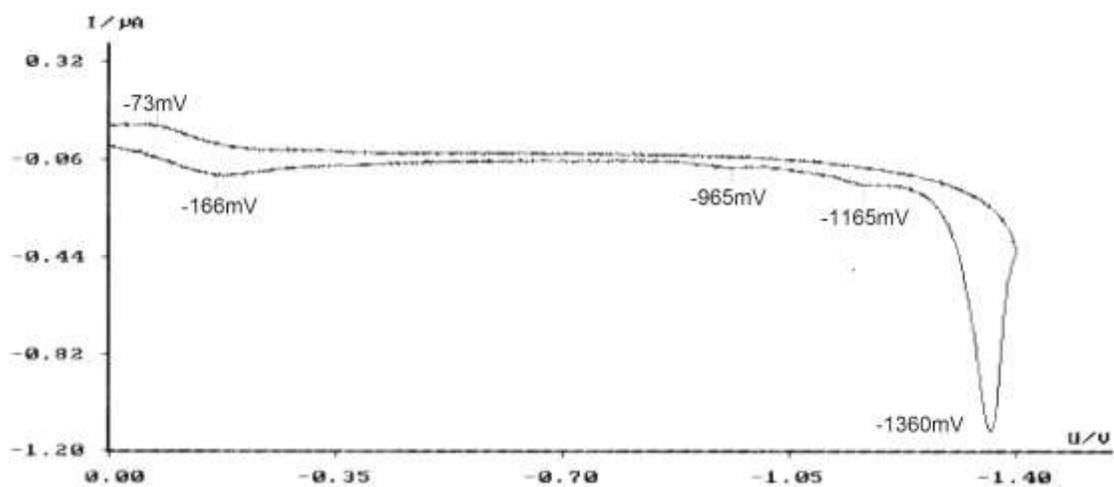
**B.** Voltamperograma cíclico para complejo de Níquel obtenido por método químico puro (6mM en PBS)



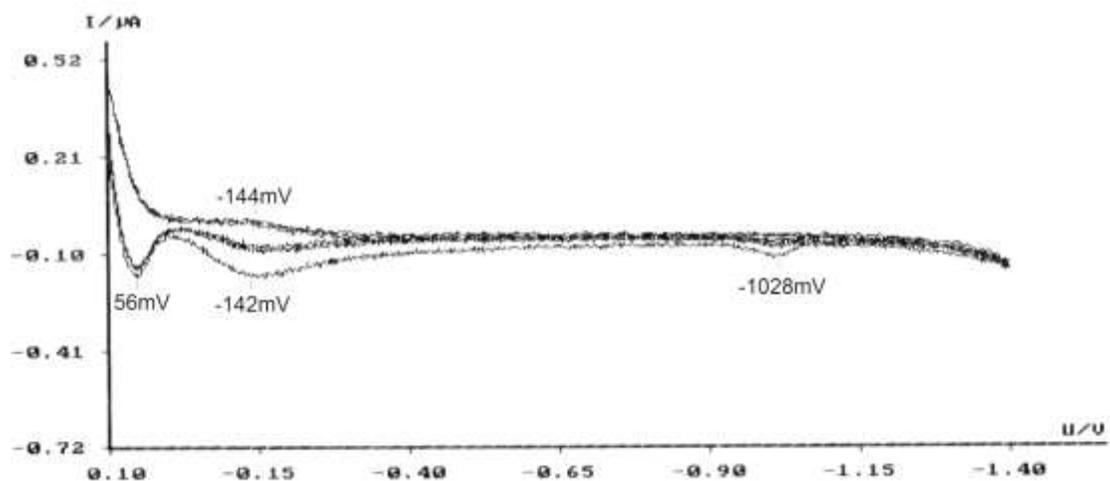
**C.** Voltamperograma cíclico para complejo de Níquel obtenido por método electroquímico, Celda B (6mM en PBS).



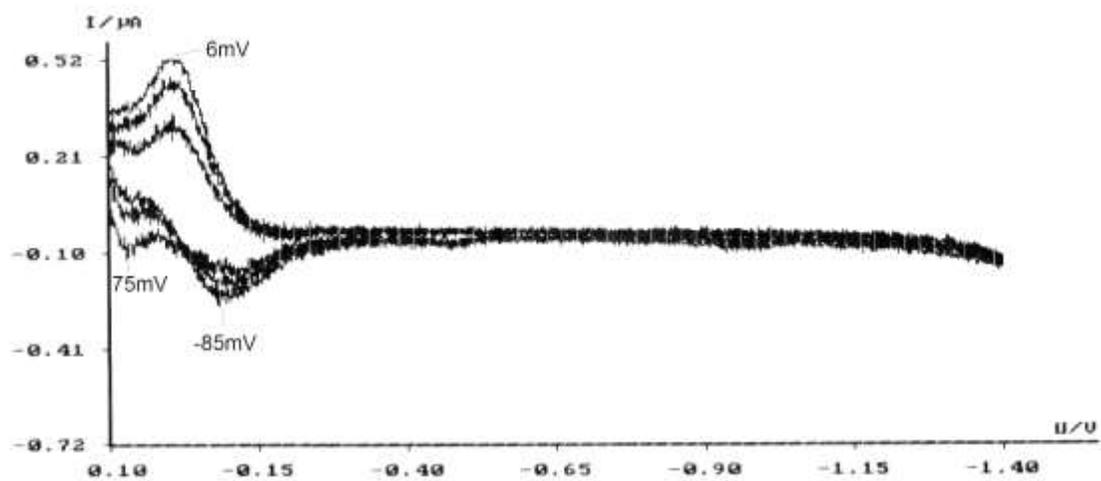
D. Voltamperograma cíclico para complejo de Níquel obtenido por método electroquímico, Celda A (6mM en PBS).



E. Voltamperograma cíclico para el sistema Ni/ACN/TBAB en PBS.

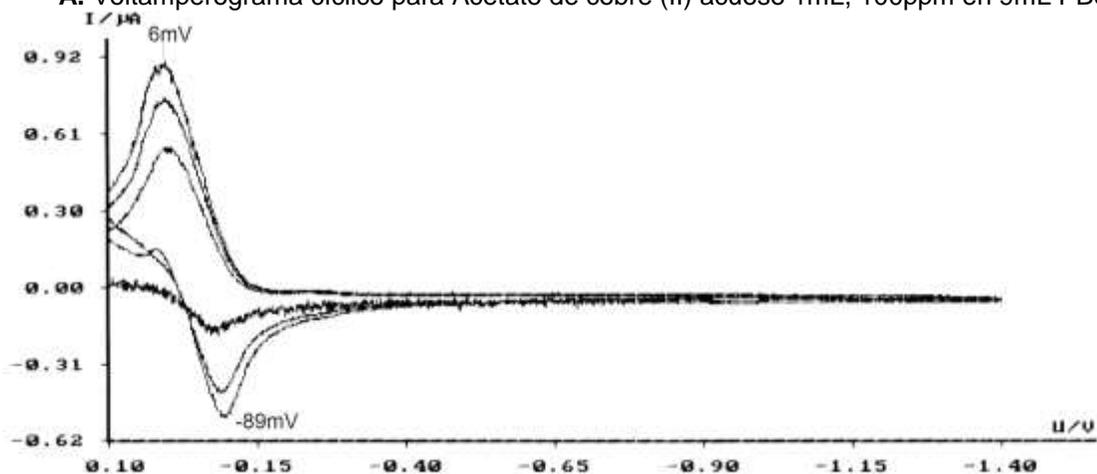


F. Voltamperograma cíclico para el sistema Ni/ACN/TBAB/Agua en PBS.

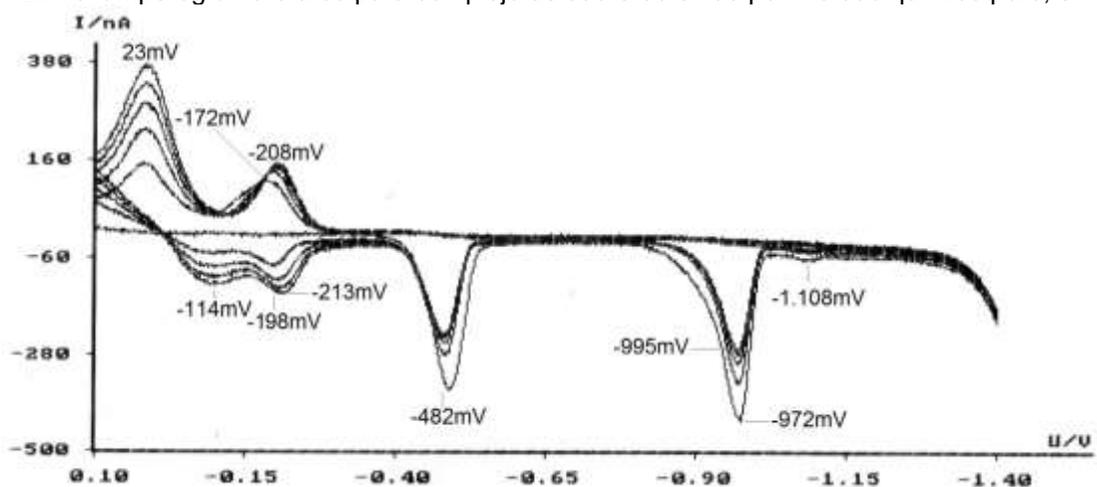


**ANEXO 31.** Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con cobre.

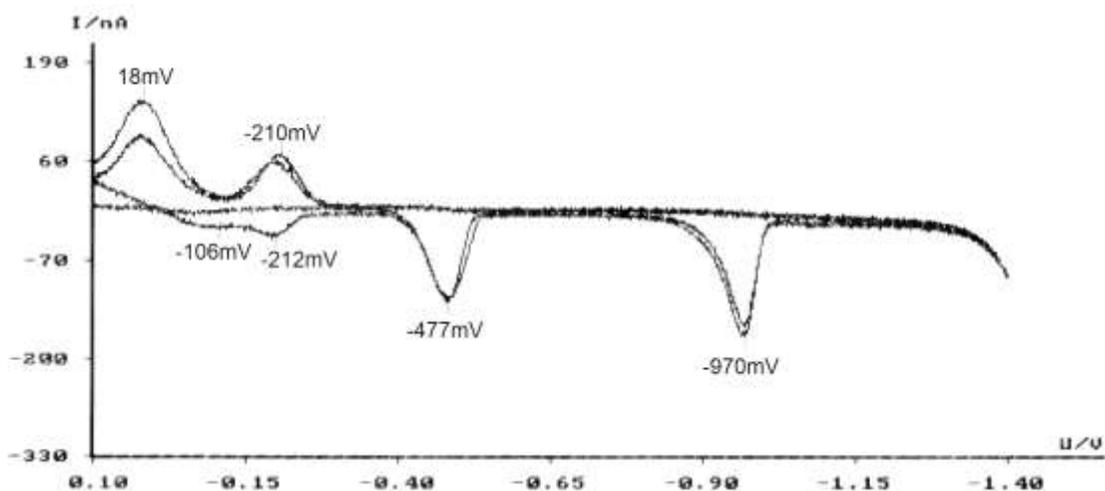
**A.** Voltamperograma cíclico para Acetato de cobre (II) acuoso 1mL, 100ppm en 9mL PBS.



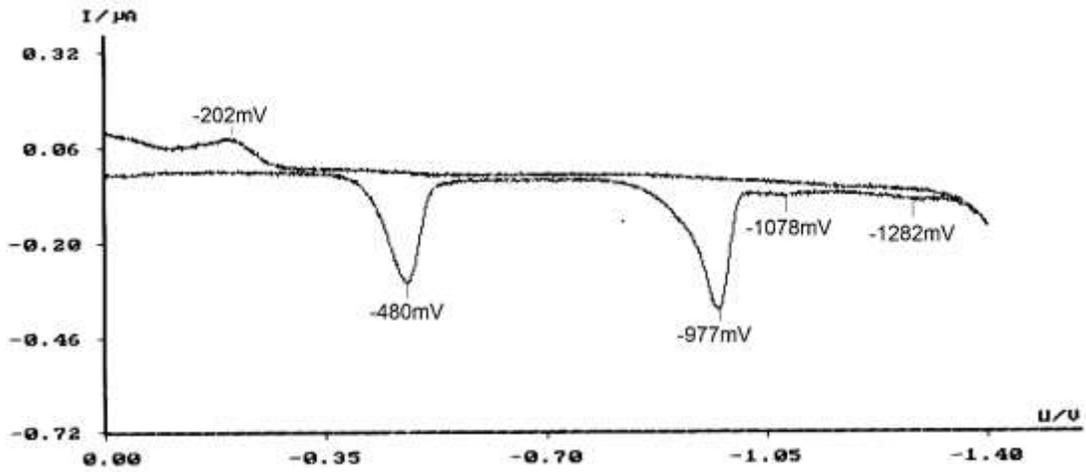
**B.** Voltamperograma cíclico para complejo de cobre obtenido por método químico puro, en PBS.



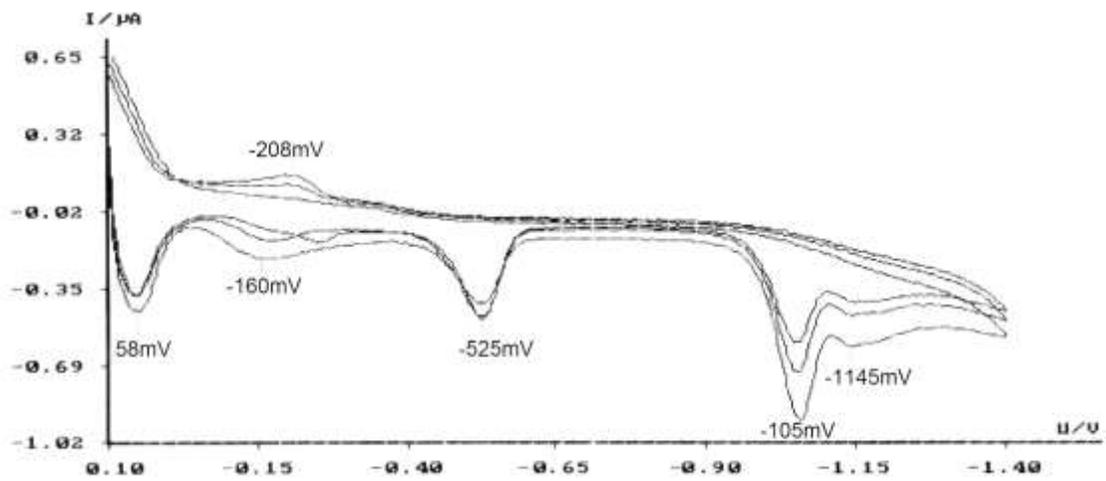
**C.** Voltamperograma cíclico para complejo de cobre obtenido electroquímicamente, Celda B, PBS.



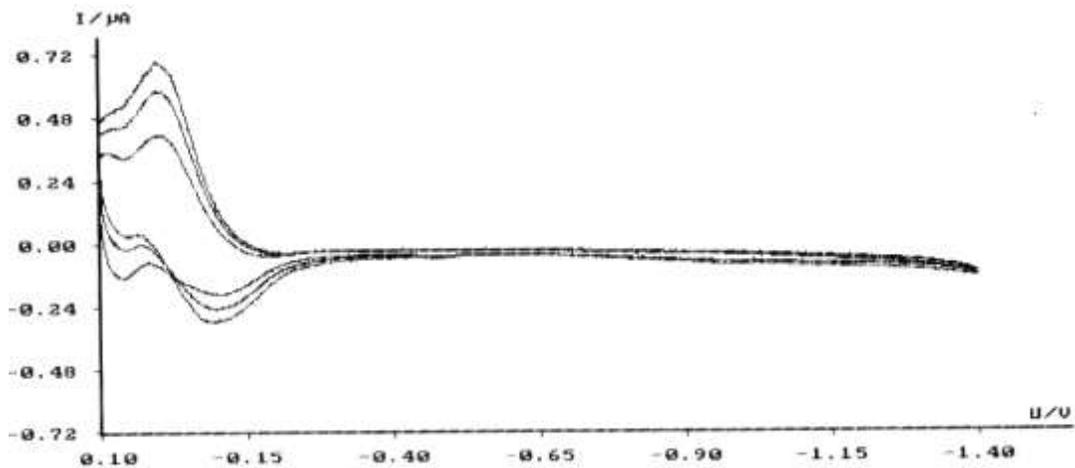
D. Voltamperograma cíclico para complejo de cobre obtenido electroquímicamente, Celda A, PBS.



E. Voltamperograma cíclico para el sistema Cu/ACN/TBAB, PBS.

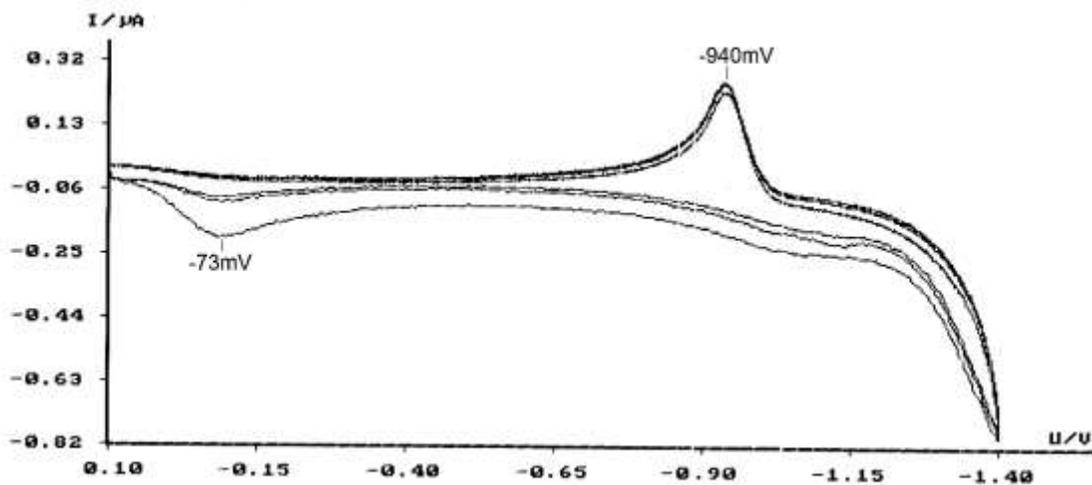


F. Voltamperograma cíclico para el sistema Cu/ACN/TBAB/Agua, PBS.

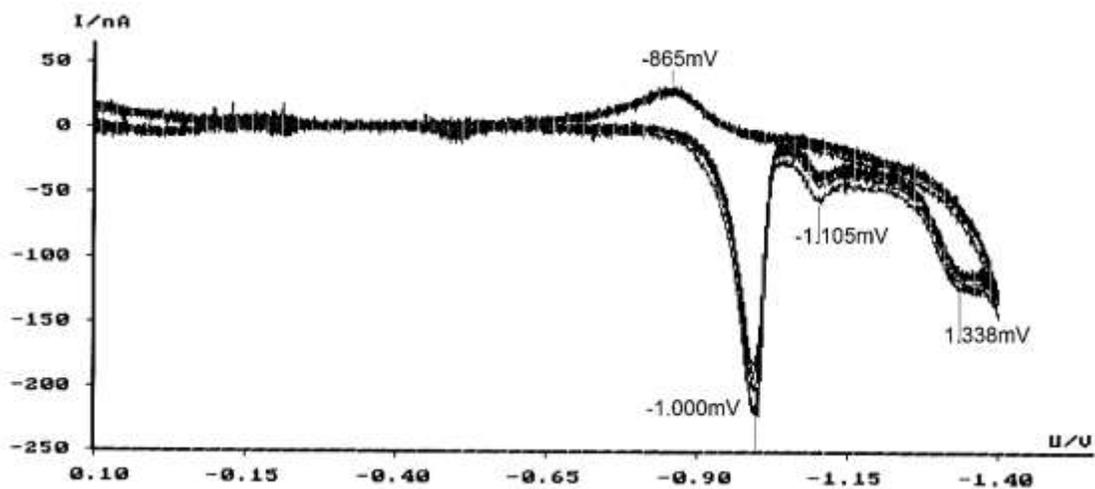


## ANEXO 32. Voltamperogramas obtenidos para experimentos realizados con zinc.

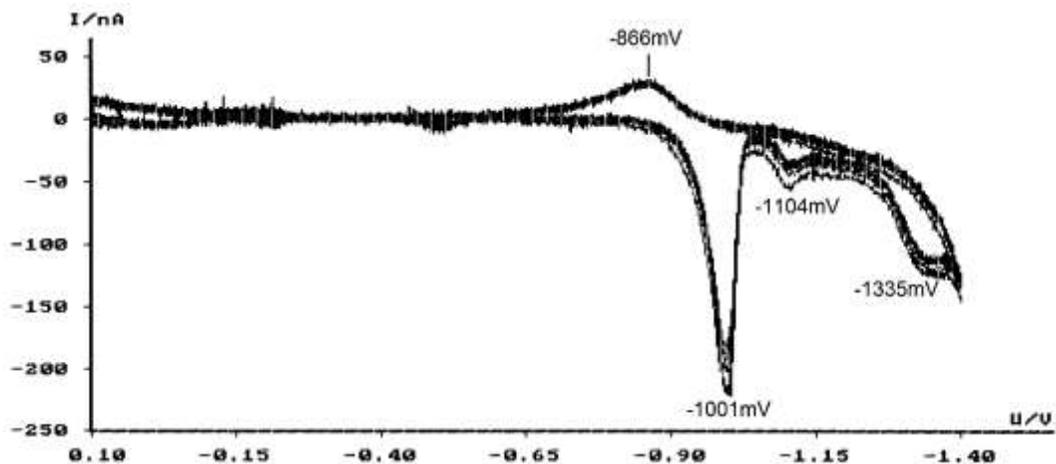
A. Voltamperograma cíclico para acetato de zinc (II) acuoso 100ppm, 1mL en 9mL PBS.



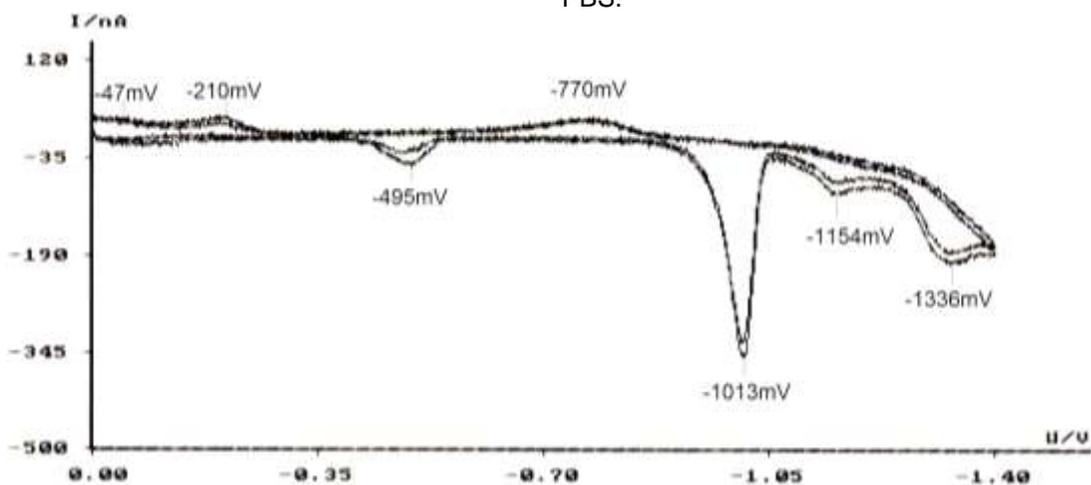
B. Voltamperograma cíclico para complejo de zinc (II) obtenido químicamente puro, PBS.



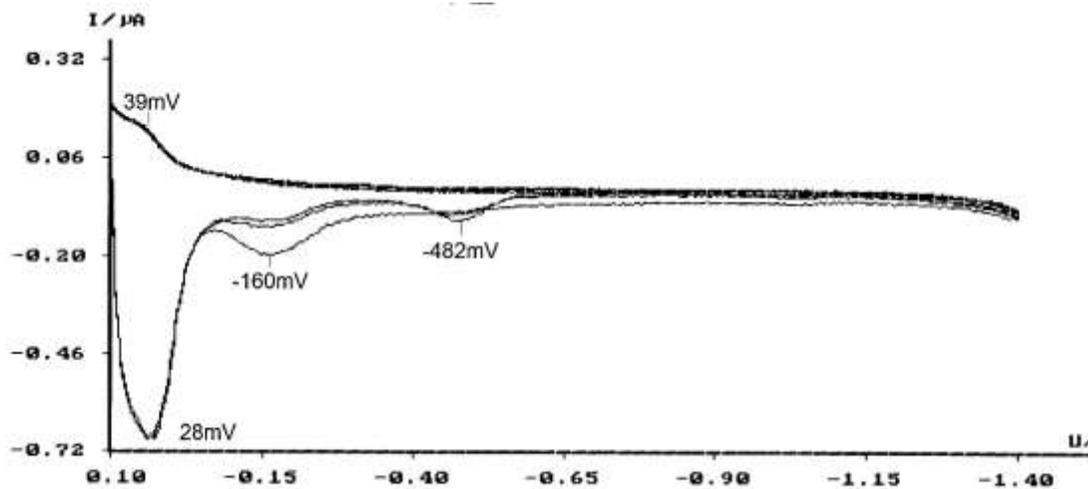
C. Voltamperograma cíclico para complejo de zinc (II) obtenido electroquímicamente, Celda B, PBS.



D. Voltamperograma cíclico para complejo de zinc (II) obtenido electroquímicamente, Celda A, PBS.



E.. Voltamperograma cíclico para el sistema Zn/ACN/TBAB, PBS.



F. Voltamperograma cíclico para el sistema Zn/ACN/TBAB/Agua, PBS.

