

ELECTROSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II), Co(II), Cu(II) Y Zn(II) CON EL LIGANDO N,N'-BIS(SALICIDEN)-ETILENDIIMINA



OMAR MIGUEL PORTILLA ZÚÑIGA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

ELECTROSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Fe(II), Co(II), Cu(II) Y Zn(II) CON EL LIGANDO N,N'-BIS(SALICIDEN)-ETILENDIIMINA

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

OMAR MIGUEL PORTILLA ZÚÑIGA

Directora:
OLGA LUCÍA HOYOS SAAVEDRA, Ph.D.
Grupo de Investigación GIPEL

Asesor:
GERMAN CUERVO OCHOA, Ph.D.
Grupo de Investigación GIPEL

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

Nota de aceptación:

Directora _____
Olga Lucía Hoyos Saavedra, Ph.D.

Jurado _____
Alfonso E. Ramírez Sanabria, M.Sc.

Jurado _____
Jhonny V. Gutiérrez Portilla, Ph.D.

Fecha de sustentación: 11 de Julio del 2012

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tía Anita por estar siempre conmigo y ser la fuente de mi energía y de mis éxitos, a mamá y papá por sus esfuerzos constantes, por creer siempre en mí y ser mi apoyo incondicional.

A mis hermanas, mis angelitos de la guarda por guiar mi camino y enseñarme a soñar. Y a la dosis de realidad de mis tíos, Silvia, Aldemar, Rosa y Hernán que me enseñó a creer en mí y darme cuenta que no estoy solo, y que la vida te da duro pero te forma.

A mis amigos especialmente a Nathalia, Misael, Diana, Cate, Edwin, Viviana y todos los demás, por hacer de ésta carrera un camino llevadero y por ayudarme a ver que hasta en los malos momentos hay alguien que te apoya. Igual a todo el parche de boliche, Mari, Vane, Danye, Diego y Diana.

A mis profesores de química, por la formación académica y personal.

A mi directora Ph.D. Olga Lucía Hoyos Saavedra por todas sus correcciones y paciencia, a la colaboración del Ph.D. Germán Cuervo Ochoa y su tiempo en el Polarógrafo. En fin, al grupo de investigación GIPEL, por permitirme desarrollar este proyecto de investigación. A QPN por su disposición y ayudarme a resolver dudas. A la Unidad de Análisis Industriales por permitirme adquirir destrezas y al M.Sc. Fernando Hernández Blanco por sus brutales asesorías.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE ACRÓNIMOS	9
LISTA DE ECUACIONES	11
RESUMEN.....	12
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. GENERAL	14
2.2. ESPECÍFICOS	14
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	15
3.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	15
3.2. LIGANDOS TIPO BASE DE SCHIFF	16
3.2.1. Bases de schiff derivadas de SALENH ₂	16
3.3. COMPLEJOS DE COORDINACIÓN SALEN-M ⁿ⁺	17
3.3.1. Aplicaciones.....	18
3.3.2. Coordinación reversible de oxígeno	19
3.4. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS M ²⁺ -SALEN (M ²⁺ : Fe, Co, Cu y Zn)	20
3.4.1. Eficiencia electroquímica	22
3.4.2 Conductividad de los complejos.....	23
4. METODOLOGÍA	25
4.1. REACTIVOS, SOLVENTES, EQUIPO Y MATERIALES	25
4.1.1. Reactivos y Solventes.....	25
4.1.2. Materiales y Equipos	25
4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO SALENH ₂	26
4.3. SÍNTESIS QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	26
4.4. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	27
4.4.1. Volumen de solvente.....	28
4.4.2. Preparación de los electrodos.	28
4.4.3. Celda de electrosíntesis.	28
4.4.4. Relaciones estequiométricas de los precursores para las electrosíntesis	29

4.5.	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	29
4.5.1.	Caracterización Física.....	29
4.5.2.	Espectroscopía FT-IR.	29
4.5.3.	Espectroscopía UV-Vis.....	29
4.5.4.	Análisis termogravimétrico.....	29
4.5.5.	Análisis electroquímico.....	30
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
5.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO SALENH ₂	31
5.1.1.	Caracterización del ligando SALENH ₂	31
5.2.	SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN, COMPUESTOS M ²⁺ -SALEN (M ²⁺ : Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ Y Zn ²⁺).....	35
5.2.1.	Propiedades Físicas.....	36
5.2.2.	Espectros infrarrojos.....	37
5.2.3.	Espectros UV-Vis.....	39
5.2.4.	Análisis Térmico.....	41
5.2.5.	Comportamiento electroquímico.....	42
5.3.	ELECTROSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN, COMPUESTOS M ²⁺ -SALEN (M ²⁺ : Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ Y Zn ²⁺).....	47
5.3.1.	Volumen del solvente.....	47
5.3.2.	Preparación de los electrodos.....	47
5.3.3.	Celda de electrosíntesis.....	48
5.3.4.	Propiedades físicas.....	59
5.3.5.	Espectros Infrarrojos.....	60
5.3.6.	Espectros UV-Vis.....	69
5.3.7.	Comportamiento térmico.....	71
5.3.8.	Comportamiento electroquímico.....	75
5.3.9.	Pureza.....	77
6.	CONCLUSIONES.....	79
7.	RECOMENDACIONES.....	81
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	82

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Rangos de conductividad molar esperados, para diferentes complejos electrolitos a concentraciones de 10^{-3} M en solventes orgánicos comunes ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	24
Tabla 2.	Condiciones modificadas para la síntesis clásica de compuestos M^{2+} -SALEN	27
Tabla 3.	Condiciones de corriente (I) y electrolito soporte (TBAB) en la celda electroquímica en el diseño experimental 2 ²	27
Tabla 4.	Presentación y tamaño de los electrodos usados en la electrosíntesis	28
Tabla 5.	Cantidad de ligando calculada según la cantidad de metal disuelto en de 2 h	29
Tabla 6.	Condiciones para la Voltamperometría cíclica de cada complejo	30
Tabla 7.	Potenciales de pico en los voltamperogramas cíclicos para el Ligando SALEN en diferentes medios	33
Tabla 8.	Rendimientos de la síntesis química de M^{2+} (SALEN) en etanol y acetonitrilo	35
Tabla 9.	Propiedades físicas de los compuestos M^{2+} (SALEN) obtenidos por síntesis química	36
Tabla 10.	Principales bandas de absorción en IR (KBr) para los complejos M^{2+} (SALEN) obtenidos por síntesis química	37
Tabla 11.	Máximos de absorción en el UV-Vis de lo complejos obtenidos por síntesis química	39
Tabla 12.	Asignación de las transiciones electrónicas en los máximos de absorción del UV-Vis	39
Tabla 13.	Resultados experimentales del análisis térmico de los complejos obtenidos por síntesis química	41
Tabla 14.	Potenciales de pico (E) y onda media ($E_{1/2}$) en mV, para cada uno de los complejos SALEN- M^{n+} obtenidos mediante síntesis química	42
Tabla 15.	Cálculo del valor de ΔG para los procesos redox observados en los voltamperogramas cíclicos de cada complejo	47
Tabla 16.	Condiciones de corriente y electrolito soporte (TBAB) usados en la celda electroquímica	49
Tabla 17.	Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Fe(SALEN)	49
Tabla 18.	Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Co(SALEN)	52
Tabla 19.	Rendimiento(%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetro de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Cu(SALEN)	54
Tabla 20.	Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Zn(SALEN)	57
Tabla 21.	Propiedades físicas de los compuestos obtenidos por las dos vías de síntesis	59
Tabla 22.	Principales bandas de absorción en IR (KBr) para los complejos obtenidos por síntesis electroquímica	60
Tabla 23.	Comparación de los espectros UV-Vis de los complejos obtenidos por electrosíntesis y síntesis química	69
Tabla 24.	Comparación de los resultados del análisis térmico de los complejos obtenidos por electrosíntesis y síntesis química	71

Tabla 25.	Potenciales de pico para el complejo Fe(SALEN), obtenido por diferentes tratamientos de electrosíntesis	75
Tabla 26.	Potenciales de pico para el complejo Co(SALEN), obtenido por diferentes tratamientos de electrosíntesis	75
Tabla 27.	Potenciales de pico para Cu(SALEN) obtenido por diferentes tratamiento de electrosíntesis	77
Tabla 28.	Potenciales de pico para el complejo Zn(SALEN) obtenido por diferentes tratamientos durante el proceso de electrosíntesis	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Equilibrio de Formación de Complejos	15
Figura 2. Síntesis de una imina mediante adición nucleófila	16
Figura 3. Síntesis del Ligando N N-bis (saliciden)etilendimina [SALENH ₂]	17
Figura 4. Síntesis de los complejos metálicos con el ligando SALEN	17
Figura 5. Esquema de la celda para la electrosíntesis de complejos SALEN	28
Figura 6. Ligando N,N'-bis(saliciden)etilendimina (SALEN), en rojo se indican los átomos dadores	31
Figura 7. Espectro FT-IR (KBr) del ligando N,N'-bis(saliciden)etilendimina (SALEN)	32
Figura 8. Voltamperograma cíclico para el ligando SALEN en buffer de fosfatos 0.2 M a pH 7, velocidad de barrido 100mV/s	33
Figura 9. Variación estructural producida en el ligando SALEN (a), para confirmar el grupo que produce ondas de reducción en VC, BE-EN (b)	33
Figura 10. Voltamperograma cíclico para el ligando BE-EN en buffer de fosfatos 0.2 M a pH 7, velocidad de barrido 100mV/s	34
Figura 11. Voltamperogramas cíclicos en 30mM de TBAB en 1:1 acetonitrilo/agua velocidad de barrido 50mV/s para (a) el Ligando SALENH ₂ , (b) el ligando BE-EN	34
Figura 12. Dímeros del complejo Fe(SALEN) por la interacción con oxígeno, (a) debida a los pares libres del oxígeno en el ligando, (b) interacción por oxígeno puente	38
Figura 13. Voltamperogramas cíclicos (mV) para el complejo Fe(II) SALEN en buffer de fosfatos 0.6mM (a) y sulfato ferroso (b), velocidad de barrido 100mV/s	43
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos para el complejo Co(II)SALEN en 30mM TBAB en 1:1 ACN/agua (a) y (b) solución de Co(CH ₃ COO) ₂ 5 mg/10 mL, velocidad de barrido 1000mV/s	44
Figura 15. (I) Voltamperograma cíclico (V) para el complejo Cu(II) SALEN en buffer de fosfatos 0.2 M, pH 7, velocidad de barrido 50mV/s, (II) ampliaciones de las ondas obtenidas	45
Figura 16. VC (a) acetato de cinc 4.5mM a 100mV/s barrido desde -650 hasta -1400mV. (b) Zn(SALEN) a 100 mV/s llegando hasta -1600mV/ en buffer de fosfatos 0.2 M	46
Figura 17. Proceso de formación de complejos SALEN mediante electrosíntesis	48
Figura 18. (a) efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB,(c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB	50
Figura 19. Variación del rendimiento a 10 mA, con el cambio en la concentración de electrolito soporte (TBAB)	52
Figura 20. Reacción de desproporción del Cu ¹⁺	54
Figura 21. Esquema de las reacciones que conllevan la formación del complejo Cu(SALEN)	54
Figura 22. (a) efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB,(c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB	55
Figura 23. (a) Comparación de los compuestos obtenidos a diferentes corrientes, (b) Deposición de Zn(SALEN), (c) Zn(SALEN) obtenido en etanol	57
Figura 24. (a) efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB, (c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB	58
Figura 25. Estructura que corresponde con la conductividad encontrada para los complejos	60

Figura 26.	Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y TBAB (ES)	61
Figura 27.	Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN), obtenido por electrosíntesis y síntesis química en etanol	61
Figura 28.	Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN), obtenido por electrosíntesis y síntesis tradicional	62
Figura 29.	Dímeros del compuesto Co(SALEN), (a) Dímero reportado de color rojizo, (b) dímero de color pardo o negro, (c) peroxo compuesto identificado en DMF	63
Figura 30.	(a) Comparación entre los espectros del complejo Co (SALEN) obtenido por lo diferentes tratamientos de electrosíntesis, (b) comparación de los espectros de los compuestos sintetizados por síntesis química y electrosíntesis	64
Figura 31.	Comparación entre los espectros del complejo Co(SALEN) obtenido por electrosíntesis a 10mA y 10mg de TBAB con y sin burbujeo de oxígeno	65
Figura 32.	Comparación entre los espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y electrolito soporte	66
Figura 33.	Comparación entre los espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis y síntesis química por vía tradicional (etanol) y para comparar condiciones de electrosíntesis (acetonitrilo)	67
Figura 34.	Comparación entre los espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis a 10mA y 10mg de TBAB con y sin burbujeo de oxígeno	67
Figura 35.	Comparación entre los espectros del complejo Zn(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y electrolito soporte	68
Figura 36.	Comparación entre los espectros del complejo Zn(SALEN) obtenido por electrosíntesis y síntesis química por vía tradicional (etanol) y para comparar condiciones de electrosíntesis (acetonitrilo)	69
Figura 37.	Espectros UV-VIS en (a) DMSO y (b) Cloroformo de 60 nM del complejo Co(SALEN) obtenidos por electrosíntesis bajo atmósfera inerte y atmósfera de oxígeno	70
Figura 38.	Comportamiento térmico de los compuestos Fe(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG	72
Figura 39.	Comportamiento térmico de los compuestos Co(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG	73
Figura 40.	Comparación de las curvas TGA de los compuestos Cu(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG	74
Figura 41.	Comportamiento térmico de los compuestos Zn(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG	74
Figura 42.	Voltamperogramas cíclicos para el complejo Co(II) SALEN en 30mM TBAB en 1:1 ACN/agua (a) y (b) Co(II)SALEN obtenido por electrosíntesis bajo atmósfera de oxígeno, velocidad de barrido 1000 mV/s	76

LISTA DE ACRÓNIMOS

ACN	Acetonitrilo
BE-EN	N,N`-Bis(Benciliden)-etilendiimina
C	Cantidad de Complejo
Ct	Cantidad de Complejo calculado
CV	Coefficiente de Variación
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DTA	Análisis Térmico Diferencial
ε	Coefficiente de absortividad molar
Ef	Eficiencia electroquímica
ee(%)	Exceso enantiomérico
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
I	Corriente
kf	Constante de formación de un complejo
Md	Metal disuelto
Mdt	Metal disuelto calculado
Q	Cantidad de Carga
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
%R	Porcentaje de rendimiento
S	Desviación estándar
SALCN	N,N`-Bis(3,5-di- <i>terc</i> -butilsaliciden)-Ciclohexanodiimina
SALEN	N,N`-Bis(saliciden)-etilendiiminato
SALENH₂	N,N`-Bis(saliciden)-etilendiimina
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
TGA	Análisis Termogravimétrico
UV-Vis	Ultravioleta-visible
VC	Voltamperometría Cíclica
Δ	Incertidumbre
ΔG	Energía libre de Gibbs

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1.	25
Ecuación 2.	25
Ecuación 3.	25
Ecuación 4.	42
Ecuación 5.	50

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 le confieren al centro metálico los ligandos, que además de dar estabilidad a los iones metálicos, dirigen su comportamiento hacia cierto tipo de reacciones. Los complejos metálicos con el ligando N,N'-Bis(saliciden)-etilendiimina [SALENH₂] 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 requieren sales metálicas con un alto grado de pureza, además de grandes volúmenes de solventes que involucran 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.

Mediante condensación de etilendiamina y salicilaldehído se obtuvo el ligando N,N'-bis(saliciden)etilendiimina [SALENH₂], que fue caracterizado por FT-IR, UV-Vis, y VC con absorciones y señales que coinciden con las reportadas. La síntesis química y la síntesis electroquímica directa de los complejos SALEN con Fe(II), Co(II), Zn(II) y Cu(II) se realizó con el fin de comparar los rendimientos obtenidos por ambas vías. Se encontró que las recuperaciones del producto de la síntesis electroquímica a temperatura ambiente y tiempo menor que en la síntesis tradicional, son similares y en algunos casos superiores. Un diseño experimental 2² permitió por medio del estudio de los efectos principales y de interacción, establecer la relación adecuada de concentración de electrolito soporte (Bromuro de tetrabutilamonio, TBAB) y corriente (I) para alcanzar un máximo rendimiento de cada uno de los complejos. Por ambas técnicas se obtuvieron rendimientos superiores al 90% para los complejos de Cu y Zn, mientras que la electrosíntesis da mejores rendimientos para el complejo de Fe. Aunque el rendimiento es similar por ambos métodos para el complejo de Co (~75%) la síntesis electroquímica presentó varios inconvenientes.

Todos los complejos obtenidos fueron caracterizados mediante medidas de conductividad, voltametría cíclica, FT-IR, UV-Vis y termogravimetría, demostrando que tienen estructuras equivalentes independiente del método de síntesis. Las medidas de conductividad confirmaron una relación estequiométrica ligando/metal 1:1 y por el comportamiento electroquímico se pudo establecer que en todos los casos el metal cuenta con un estado de oxidación 2+. Las bandas en el IR y UV-Vis corresponden con las reportadas en trabajos anteriores y permitieron establecer que la coordinación del ligando al metal se produce por átomos de oxígeno y nitrógeno.

Palabras clave: Electrosíntesis, disolución anódica, SALEN, complejos SALEN-M²⁺.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La síntesis de compuestos de coordinación mediante la condensación de acetatos, percloratos, cloruros y diferentes sales metálicas con un ligando específico, ha sido el método más aplicado por cientos de químicos para la elaboración de compuestos usados como catalizadores, fármacos y modelos para el estudio académico de reacciones y estructuras. Aunque este método cuenta con un rendimiento aceptable, requiere que el producto obtenido sea purificado por recristalización en diferentes solventes, con el fin de separar del sólido los contraiones provenientes de los precursores metálicos, lo que implica disminución del rendimiento. Paralelamente la presencia de disolventes y contraiones potencialmente coordinantes, puede generar compuestos no deseados producidos en reacciones colaterales, así como productos de oxidación y cambios estructurales originados por sobrecalentamiento y descomposición. La aplicación rigurosa del método de síntesis garantiza que aunque el rendimiento del método no sea alto, la pureza del compuesto sí. Si bien la síntesis química usual tiene rendimientos que no son despreciables, la electrosíntesis permite dirigir el proceso hacia un producto específico garantizando su pureza y evitando iones expectantes dentro de la reacción, que puedan terminar impurificando los productos provenientes de las sales metálicas y agentes oxidantes, ya que permite la obtención de compuestos en los que el metal se encuentra en bajos estados de oxidación haciendo estos últimos innecesarios.

La electrosíntesis es un método que muestra ventajas económicas y ambientales en comparación a la síntesis química, ya que reduce el consumo de disolventes y compuestos oxidantes difíciles de tratar que son usados para conseguir el estado de oxidación adecuado en los metales, en contraste por disolución anódica los metales pasan a estados de oxidación inferiores, todo esto influye en la purificación de los productos, ya que se necesitan menos pasos, solo se requiere de un lavado y como su síntesis se desarrolla en solventes poco volátiles la pérdida de estos es mínima. Para la mayoría de metales, su estado elemental es mucho menos costoso que el de sus compuestos, por lo que disminuye el costo de síntesis de los complejos. De esta manera la síntesis electroquímica directa se presenta como un método atractivo para la síntesis de compuestos tipo SALEN que puede permitir la obtención de complejos más puros mediante un proceso más limpio con similares o mejores rendimientos.

2. OBJETIVOS

2.1. GENERAL

Evaluar la pureza y el rendimiento de la electrosíntesis y la síntesis química usual para la obtención de compuestos de coordinación de Fe(II), Co(II), Zn(II) y Cu(II) con el ligando N,N'-bis(saliciden)etilendimina.

2.2. ESPECÍFICOS

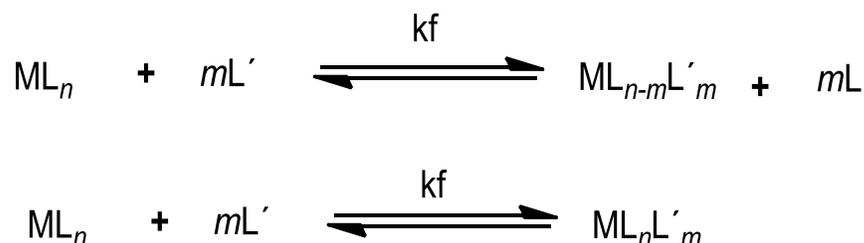
- ❖ Establecer la eficiencia de la vía química y electroquímica para los complejos del tipo SALEN obtenidos en términos de pureza y rendimiento.
- ❖ Caracterizar los compuestos de coordinación obtenidos mediante métodos instrumentales comunes.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los metales de transición cuentan con orbitales d vacantes, por lo tanto, pueden actuar como ácidos de Lewis siendo aceptores de moléculas electrodonantes (bases de Lewis) que pueden ser iónicas o neutras, que se conocen como ligandos. El enlace formado con el metal se considera un enlace dativo o covalente coordinado. Los átomos, iones o moléculas donantes pueden ser clasificadas no solo por su carga (como neutros o aniónicos) sino también por su denticidad, es decir el número de átomos de un mismo ligando que son capaces de coordinarse al centro metálico. Así existen ligandos “*monodentados*” si se coordinan por un átomo como es el caso del agua o el cianuro, “*bidentados*” si se coordinan por dos átomos como el caso de la etilendiamina y así se conocen ligandos *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa* y *heptadentados*, en fin, ligandos *polidentados*. La afinidad de un ión metálico por un ligando se mide en términos de la constante de formación del complejo (Figura 1) que es la constante de equilibrio (k_f) [1]:

Figura 1. Equilibrio de Formación de Complejos



Cuando los ligandos se coordinan por dos o más átomos, los complejos formados reciben el nombre de *quelatos* y sobresalen entre los demás complejos en que su estabilidad es mayor y por tanto poseen constantes de formación bastante altas. Se ha encontrado que los ligandos con un número determinado de separaciones entre los átomos coordinantes se unen con diferente fuerza. Cuando se forman anillos de cinco o seis miembros entre el ligando polidentado y el metal, la estabilidad particularmente elevada se ha considerado en un fenómeno al que se le ha dado el nombre de *efecto quelato*, este efecto varía al disminuirse o aumentarse el tamaño de los anillos en el complejo y la constante de formación es su representación. Si tomamos como ejemplo el ión Co^{2+} la constante de formación del complejo con piridina (ligando monodentado) es menor que la correspondiente al complejo con bipyridilo (ligando bidentado), que forma un anillo de cinco miembros con el metal; el valor de esta constante varía si el metal es diferente de cobalto por razones que incluyen el tamaño del ión metálico.

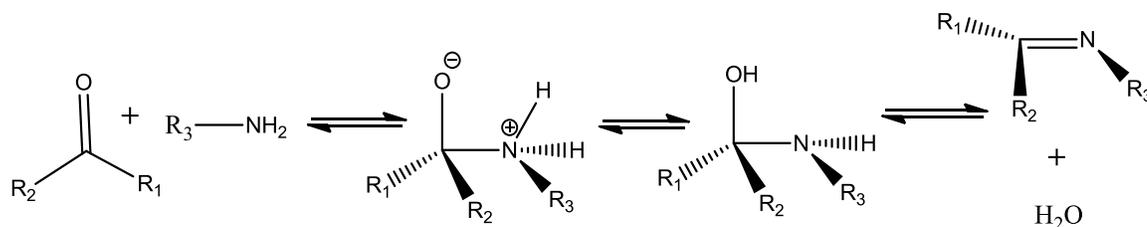
El efecto quelato es el resultado de contribuciones entálpicas y entrópicas, el efecto entálpico se debe a que la repulsión electrostática se ve disminuída, ya que la repulsión entre dos átomos

cargados se ha visto superada si estos se encuentran cercanos en una misma molécula. El efecto de la entropía surge porque cuando un extremo del ligando ya está unido al centro metálico, no varía la entropía traslacional debido a la unión de átomos de la misma molécula ya que no cambia el número de partículas en el sistema [1].

3.2. LIGANDOS TIPO BASE DE SCHIFF

El grupo azometino o base de Schiff es un grupo funcional que contiene un doble enlace C=N, donde el N se une a un grupo arilo o alquilo. La fórmula general es $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 representa un grupo arilo o alquilo que hacen que la base de Schiff sea una imina estable. Se sintetizan haciendo reaccionar una amina con un compuesto carbonílico (una adición nucleófila) para formar un hemiaminal, seguido de una deshidratación para generar la imina (Figura 2).

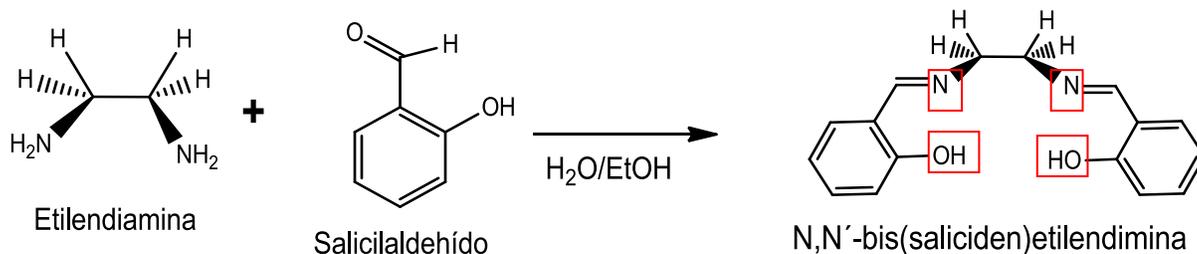
Figura 2. Síntesis de una imina mediante adición nucleófila



Debido a la presencia de un par de electrones desapareados sobre el átomo de N y el carácter donador del doble enlace, estos compuestos han sido usados como ligandos en la formación de complejos de metales de transición desde mediados del siglo XIX [2]. Poseen un esqueleto susceptible de modificaciones y una flexibilidad que puede ser modulada para facilitar el acercamiento de diferentes sustratos cuando están presentes en catalizadores homogéneos. Adicionalmente tienen la capacidad de estabilizar diversos iones metálicos especialmente en altos estados de oxidación por su alta densidad electrónica.

3.2.1. Bases de Schiff derivadas de SALENH₂. En química de coordinación las azometinas (iminas) más utilizadas son las sintetizadas a partir de la condensación de salicilaldehído y diaminas alquílicas, quirales o arílicas. Los compuestos obtenidos se caracterizan por presentar dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno como potenciales donadores de electrones (ligando tetradentado). La palabra SALEN es un acrónimo ampliamente usado para denotar una familia de bisiminas que tienen una estructura derivada del N,N'-bis(saliciden)etilendiamina [SALENH₂] que se obtiene a partir de la etilendiamina [3], siendo el ejemplo más representativo de las bases de este tipo y es también el ligando más sencillo dentro de su clase (Figura 3).

Figura 3. Síntesis del Ligando N,N'-bis (saliciden)etilendimina [SALENH₂]



Dentro de este tipo de compuestos también se encuentran los ligandos N,N'-*orto*-fenilenebis(salicilaldimina), (SALOPHEN), el ligando N,N'-ciclohexilen-bis-(salicilaldimina) (SALCN), en este caso el ligando cuenta con actividad óptica al igual que el ligando obtenido a partir de la 1,2-difeniletildiamina por lo que se obtienen complejos quirales. Estos ligandos son versátiles ya que pueden ser obtenidos a partir de aldehídos sustituidos con diferentes grupos que cambian las propiedades estéricas y electrónicas de los complejos en los que se usan [4-7].

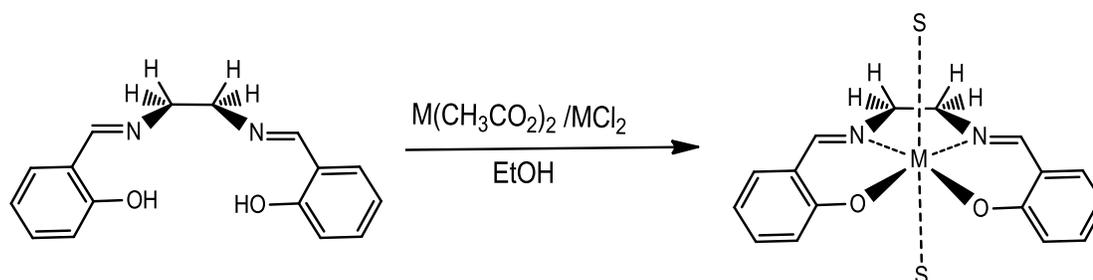
3.3. COMPLEJOS DE COORDINACIÓN SALEN-Mⁿ⁺

Los complejos formados con metales de transición muestran geometría cuadrado planar o generan un octaedro distorsionado con moléculas de solvente apicales que pueden ser desplazadas para anclar sustratos por lo que la gran mayoría cuenta con propiedades catalíticas para diferentes tipos de reacciones orgánicas [4-7].

Con el ligando SALENH₂ y ligandos relacionados además de los compuestos de Ti, Fe y Mn, son conocidos compuestos tipo SALEN de Co [8-10], Ni [8], Zr [11], Cr [8, 12], V [8, 13], Cu [8, 14], Ru [8], Pd, Zn, Mg y Al, además de derivados de tierras raras como el U, La [15] y Gd [16].

El método de síntesis más común para su obtención es la condensación entre el ligando y una sal metálica en solventes próticos como etanol o metanol, generándose complejos con geometría cuadrado planar u octaedros distorsionados por la coordinación apical de moléculas de agua (Figura 4).

Figura 4. Síntesis de los complejos metálicos con el ligando SALEN



La configuración es consecuencia directa del método de síntesis empleado y puede ser alterada por las condiciones en las que se lleve a cabo su coordinación al metal. La síntesis electroquímica de este tipo de compuestos permite controlar el grado de oxidación de los metales a emplearse (obteniéndose por esta vía estados de oxidación bajos), así como evitar condiciones fuertes para la síntesis de los complejos que puedan alterar la configuración espacial nativa del ligando y como consecuencia la del complejo y por tanto afectar el desempeño de este tipo de compuestos como catalizadores. Al mismo tiempo esta síntesis facilita la recuperación y purificación de los compuestos ya que no se precisan medios acuosos que puedan favorecer la oxidación o medios con iones que puedan competir por la coordinación al metal. Cabe destacar que el equipo necesario para la síntesis es relativamente simple independientemente del metal usado como ánodo o cátodo. Las propiedades de estos compuestos son muy variadas e incluyen propiedades redox y ópticas.

3.3.1. Aplicaciones. Los complejos tipo SALEN, son un ejemplo claro del desarrollo de catalizadores homogéneos con una elevada selectividad para diferentes tipos de reacciones, la cual depende en gran parte de la configuración del ligando y por tanto del complejo. Dependiendo del metal escogido como centro activo y de la sustitución y quiralidad del ligando se pueden favorecer diferentes tipos de reacciones que van desde las oxidaciones ya mencionadas, pasando por la resolución cinética de epóxidos hasta llegar a la reacción de Strecker.

La conversión de olefinas en epóxidos ha sido de interés desde hace muchos años, por la versatilidad de los epóxidos en síntesis, que los hace precursores útiles para muchas reacciones orgánicas, proceso que es catalizado por un gran grupo de metales. Para oxidaciones asimétricas de olefinas, los sistemas basados en manganeso han sido los de mayor eficiencia [8], el compuesto más representativo es el catalizador de Jacobsen, consistente en un quelato de Mn(III) con N,N'-bis-3,5-*diterc*-butilsaliciden-1,2-ciclohexano-dimina usado como en presencia de diferentes oxidantes. El catalizador de Jacobsen-Katsuki (una variación del anterior), obtenido a partir de la condensación de 3,5-*diterc*-butilsalicilaldehído y la amina quiral 1,2-ciclohexanodiamina o una dietilamina sustituida quiral, también reporta rendimientos aceptables en la epoxidación enantioselectiva [17,18].

Son conocidos los compuestos SALEN de titanio con el ligando de Jacobsen y $Ti(OiPr)_4$ como catalizadores de la trimetilsililcianación asimétrica de aldehídos [19], que recientemente han mostrado un exceso enantiomérico (%*ee*) de hasta el 85% para el benzaldehído (Tabla 2), cuando el esqueleto del SALEN se modifica para producir diferentes ángulos diédricos entre los grupos amino (Figura 5). Esta reacción es de importancia dado que las cianohidrinan obtenidas son intermediarios versátiles en la síntesis orgánica de varias clases de compuestos incluyendo ácidos α -hidroxicarboxílicos, α -hidroxialdehídos, α -hidroxicetonas y β -aminoalcoholes.

Teniendo en cuenta esta generalidad se puede hacer referencia a los complejos SALEN Fe(III) usados como agentes oxidantes. Para Chattopadhyay y Das [20] los ligandos empleados son derivados del 2,6-Diformil-4-metilfenol con etilendiamina o ciclohexanodiamina (originando los ligandos: N,N'-etilenebis(3-formil-5-metilsalicilaldimina) y N,N'-ciclo-hexenebis(3-formil-5-metilsalicilaldimina)) los complejos obtenidos muestran actividad para la epoxidación de dobles enlaces en estireno y estilbena usando iodosilbenceno como fuente de oxígeno.

Los complejos SALEN Fe(III) (SALEN=N,N'-bis(saliciden)etilendiamina) presentan también actividad fotocatalítica [21], siendo posible degradar por vías similares a las del proceso foto-Fenton, tintes orgánicos persistentes como la Rodamina B, el verde malaquita y el cristal violeta, en condiciones acuosas y bajo radiación visible ($\lambda \geq 400\text{nm}$), mostrando que las cualidades catalíticas de estos compuestos pueden tener potenciales aplicaciones ambientales.

Los últimos descubrimientos en este tipo de compuestos, muestran que además de sus propiedades catalíticas cuando se trabaja con cobre o níquel se obtienen materiales con movibilidades electrón-hueco [22] a temperatura ambiente lo que los hace candidatos promisorios como materiales de transporte de carga a usarse en transistores orgánicos de efecto de campo (OFET), celdas solares orgánicas (OSC), o diodos de emisión de luz orgánica (OLED).

3.3.2. Coordinación reversible de oxígeno. Los compuestos de coordinación con el ligando SALENH₂ con cationes de la primera serie de transición como V, Cr, Mn, Fe, Cu y Zn, han sido ampliamente estudiados por su capacidad de unir reversiblemente oxígeno, si bien no con la misma capacidad, algunos de ellos pueden llegar a actuar de forma similar a las oxigenasas y peroxidasas [23]. Si se tiene en cuenta que los metales anteriores incluyendo el cobalto conforman el grupo de elementos esenciales para el desarrollo de los organismos, este tipo de complejos son base no solo para el estudio de procesos catalíticos, sino también para el estudio teórico de la manera en que dichos metales participan en hemoproteínas y otro tipo de enzimas que intervienen en los procesos que involucran oxidaciones en el organismo.

A continuación se describen los estudios más relevantes para los complejos sintetizados en este trabajo:

Co(SALEN). Fue preparado por primera vez por Pfeiffer y colaboradores en 1933 [23], este compuesto conocido también como salcomina, se encuentra disponible de manera comercial, es tal vez el complejo SALEN más común y más estudiado. Desde el descubrimiento de su capacidad de absorber oxígeno por Tsumaki [23,24], se ha intentado mejorar y buscar opciones para su comportamiento coordinante reversible de oxígeno, esto ha facilitado el desarrollo de catalizadores que participan en reacciones en las que el oxígeno es un reactivo. Su principal importancia radica en la capacidad de proporcionar aductos reversibles 1:2 entre el complejo y el oxígeno molecular [24], simulando la acción de la hemoglobina. Este comportamiento ha hecho que sea posible su aplicación en reacciones de reducción de oxígeno, lo que ha llevado al estudio de su actividad

catalítica en los procesos de epoxidación de olefinas, con el objetivo de obtener intermediarios para la síntesis de fármacos. Usualmente se utiliza como un catalizador homogéneo para oxidaciones, obteniéndose conversiones del 85% cuando el sustrato es estireno [25]. Para facilitar su recuperación, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de soportes usando SBA-15 [25] o polímeros [26], que han sido probados también en reacciones de oxidación de alcoholes [27] y la conversión electroquímica del triclorometilbenceno en *cis*- y *trans*- estilbeno y difeniletino [28], así como las reacciones electroquímicas de ciclación del 3,3-dimetilalil-2-bromofenileter [29].

Fe(SALEN). A nivel biológico las reacciones de transferencia de oxígeno son llevadas a cabo por especies moleculares que tienen como centro activo Fe(II) o Cu(II), esta fue la razón por la cual se llegó al diseño de compuestos de coordinación con el ligando SALEN y estos metales. Estos estudios han sido importantes, dado que el compuesto de hierro también ha mostrado un comportamiento similar al compuesto de cobalto. Es usado como catalizador en la epoxidación de alquenos con conversiones del 83% con estireno como sustrato [25], siendo capaz de reducir oxígeno molecular con la posibilidad de usarlo como oxidante en otro tipo de reacciones. El complejo con Fe(III) ha mostrado acción oxidante sobre el ciclohexano [30] y ciclohexeno [31], además puede usarse en la polimerización de bisfenol-A [32]. La utilidad del complejo va más allá de la catálisis, puesto que se ha investigado como biosensor (por ser mimético a la peroxidasa), en la detección de glucosa y ácido úrico reportándose límites de detección de $1\mu\text{M}$ y $0.1\mu\text{M}$ respectivamente [33].

Cu(SALEN). Además de las porfirinas de hierro en las hemoproteínas encargadas de la oxigenación de la sangre, también existe la hemocianina, una proteína con grupos prostéticos con histidina que cuenta con centros activos de cobre, encargada de la oxigenación de la sangre en los moluscos. Aunque la tendencia de unión del oxígeno con el compuesto Cu(SALEN) es menor que sus similares de Fe y Co, se ha probado su acción catalítica en la oxidación de ciclohexeno [34], Mirkhani y colaboradores han realizado un estudio extenso de su acción oxidante con diferentes tipos de olefinas [35].

Zn(SALEN). A pesar de que las propiedades luminiscentes de este compuesto son bien conocidas, los estudios de su comportamiento como oxidante no se han encontrado, sin embargo, el complejo con el ligando SALCEN ha demostrado acción catalítica en la reacción de Mannich para la síntesis de compuestos β -aminocarbonílicos [36].

3.4. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS M^{2+} -SALEN (M^{2+} : Fe, Co, Cu y Zn)

La electrosíntesis de compuestos de coordinación es un método preparativo que se ha utilizado principalmente con el objetivo de conseguir pureza y buenos rendimientos de compuestos que pueden ser difíciles de purificar o de obtener por vías tradicionales. El procedimiento más común corresponde a la disolución anódica de un metal en una solución conductora de un ligando orgánico. Este método fue desarrollado principalmente por D. Tuck y J. Habbeeb en la década del 70 [37] y ha

sido utilizado para obtener compuestos neutros e iónicos. Durante los últimos años han sido ampliados estos estudios pioneros por investigadores de diferentes nacionalidades, con el objetivo de potencializar el método tradicional, las mejoras incluyen el desarrollo del proceso en condiciones potencioestáticas, la utilización de electrolitos soporte con mejor comportamiento conductor y el desarrollo de celdas que permiten la utilización de ultrasonido.

Los complejos metálicos sintetizados por este método, van desde porfirinas impedidas y voluminosas, pasando por carbonilos hasta llegar al uso de compuestos tipo base de Schiff sencillas y polidentadas con átomos dadores de nitrógeno, oxígeno y azufre [38]. Es de resaltar la posibilidad de obtener relaciones metal-ligando y geometrías distintas a las que se consiguen por vías tradicionales y la obtención de productos libres de sales o aniones de los compuestos precursores. Esta técnica cuenta con una serie de ventajas que Garnovskii y Kharisov enumeran [39]:

- ❖ No es necesario el uso de reactivos redox, para conseguir un estado específico de oxidación en el metal.
- ❖ Los compuestos se preparan por disolución del metal en condiciones suaves de presión y temperatura con un equipo muy simple, en muchas ocasiones el proceso de electrosíntesis se realiza a temperatura y presión ambiente en comparación a las metalaciones en la síntesis tradicionales en las que se requieren reflujos a diferentes temperaturas.
- ❖ Es posible producir compuestos que son difíciles de obtener por las vías clásicas, especialmente aquellos con metales en bajos estados de oxidación.
- ❖ Los compuestos electrosintetizados son algunas veces más reactivos que los obtenidos por métodos convencionales. Ya sea por el incremento de su pureza o por la posibilidad de variar morfológicamente su estado de agregación, siendo más lábiles por ejemplo a la adsorción de oxígeno.
- ❖ Las condiciones de trabajo requeridas para obtener las reacciones electródicas producen una contaminación mínima como consecuencia de las pequeñas cantidades de gases liberados.
- ❖ El uso de sales metálicas para la producción de compuestos de coordinación implica la presencia del anión proveniente de la sal. Cuando por la vía convencional se llevan a cabo este tipo de procesos (de sales metálicas MX y ligandos orgánicos HL), es posible obtener complejos MLX en lugar de los deseados ML_n. EL anión(X) de la sal puede participar en la formación de productos indeseados.
- ❖ El precio de los metales es menor que el de sus compuestos, la relación de precios metal: sal metálica es usualmente 1:10.

La forma más simple de aplicar este método preparativo consiste en una celda electroquímica con un ánodo consumible del metal que forma el complejo, una solución conductora con el ligando y se completa con un cátodo de un metal noble como el platino, se trabajan sin control de potencial pero sí de corriente (proceso galvanostático). Se determinan los parámetros del tiempo requerido para el proceso y la eficiencia de la corriente basados en el desgaste del ánodo de sacrificio [39-41].

Es posible obtener todos los tipos de compuestos de coordinación: aductos moleculares, quelatos metálicos, complejos π , estructuras di-, tri-, homo y heterometálicas, así como algunos compuestos organometálicos tipo σ , sin embargo la mayor información sobre complejos sintetizados electroquímicamente corresponden a los dos primeros [41]. Complejos de Mn (II) y Mn (III) con bases de Schiff han sido sintetizados por vía electroquímica obteniéndose altos rendimientos y pureza del producto, algo complicado cuando se trata de un metal con una tendencia a oxidarse tan elevada. De la misma forma se han producido complejos de Zn, Co, Cd, Ni y Cu con ligandos azometínicos tridentados [42, 43] obteniéndose solo quelatos mononucleares que no se obtienen por la síntesis usual (reflujo de una sal del metal en un solvente con el ligando), con altos rendimientos (entre el 83-95%) y con la ausencia de aniones.

A pesar de que la electrosíntesis de compuestos de coordinación no es un método reciente, no hay reportes de su aplicación con el ligando N,N'-bis(saliciden)etilendimina. Aunque este medio de síntesis ha sido aplicado para la obtención de compuestos del tipo base de Schiff, son escasos los estudios de la síntesis de complejos del tipo SALEN con actividad catalítica por este medio. Se destaca entonces, la importancia de evaluar este tipo de procesos y poder encontrar ventajas con la síntesis clásica, basados en las diferencias a partir de las mediciones físicas y electroquímicas de los compuestos obtenidos.

De esta manera también ha sido posible preparar compuestos con ligandos tridentados bases de Schiff donadores N, N, N para Ni y Zn [44], y compuestos bases de Schiff con donadores azufrados para el cobalto [45], al igual que una serie de complejos de zinc con pirimidina-2-tionato y sus aductos con donores N, N (bipiridina y fenantrolina) [46].

3.4.1. Eficiencia electroquímica. Para los procesos de disolución anódica del metal la eficiencia electroquímica se define como la cantidad de metal disuelto por la cantidad de carga aplicada (mol/Faraday), y se relaciona como $1/n$, donde n corresponde a la cantidad de electrones transferidos por el metal.

Para hallar la cantidad de carga (Q) :

Ecuación 1.
$$(I, A)(t, \text{ horas}) \left(\frac{3600s}{1h} \right) = Q/C$$

La cantidad de metal disuelto que se obtiene de la siguiente manera (**Ec.2**):

Ecuación 2.
$$(Q/C) \left(\frac{1 \text{ mol } e^-}{96484.6 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } M^{2+}}{2 \text{ mol } e^-} \right) \left(\frac{\text{masa atómica } M^{2+}}{1 \text{ mol } M^{2+}} \right) = \text{g de metal disuelto}$$

Si trabajamos la relación anterior:

$$\left(\frac{1 \text{ mol } M^{2+}}{2 \text{ mol } e^{-}}\right) = \frac{g M^{2+} \left(\frac{1000 \text{ mg } M^{2+}}{1 \text{ g } M^{2+}}\right)}{\left(\frac{\text{masa atómica } M^{2+}}{1 \text{ mol } M^{2+}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol } e^{-}}{96484.6 \text{ C}}\right) (Q/C)}$$

Y si se considera la ecuación para la carga, obtenemos la ecuación que define la eficiencia electroquímica (Ef):

Ecuación 3.

$$Ef = \frac{1}{n} = \frac{(\text{mg de metal disuelto})(96484.6)}{(I, \text{mA})(\text{masa atómica})(3600, \frac{s}{h})}$$

Conociendo la eficiencia electroquímica del proceso podemos saber cuál es la reacción de oxidación que sufre el metal [40, 41]:

- 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+} .

3.4.2 Conductividad de los complejos. Los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo, están conformados por un átomo central metálico en este caso con estado de oxidación 2+, y están rodeados por ligandos que pueden o no tener carga. Para el ligando SALENH₂ se espera que se desprotone a SALEN²⁻ y genere por lo tanto, complejos neutros.

Las sustancias que en solución se disocian en iones son electrolitos, estos conducen la corriente cuando se solubilizan. La medida de esta capacidad de conducir la corriente depende de la concentración de iones producidos por disolverse, de su carga y tamaño, de la temperatura, así como de la constante dieléctrica del disolvente. Es por esto que la determinación de la conductividad de una solución de un complejo resulta útil para su caracterización, ya que se puede conocer el tipo de electrolito de que se trata.

Según el valor obtenido de conductividad para una solución 10⁻³ M del complejo en un solvente específico, este se puede clasificar según la Tabla 1 [47], la simbología 1:1, 1:2, etc, clasifica a los

electrolitos según el número de especies cargadas que se generan en solución a partir de ellos, el primer número indica la valencia del catión y el segundo, la valencia del anión.

Tabla 1. Rangos de conductividad molar esperados, para diferentes complejos electrolitos a concentraciones de 10^{-3}M en solventes orgánicos comunes ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

Solvente	Tipo de electrólito			
	1:1	2:1	3:1	4:1
Nitrometano	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenceno	20-30	50-60	70-82	90-100
Acetona	100-140	160-200	270?	360?
Acetonitrilo (ACN)	120-160	220-300	340-420	500?
Dimetilformamida (DMF)	65-90	130-170	200-240	300?
Metanol	80-115	160-220	290-350?	450?
Etanol	35-45	70-90	120?	160?
Dimetilsulfóxido (DMSO)	35-70	----	109?	----

Tomado de GEARY W.J., Coord. Chem. Rev. Vol.7, 1971, 81-122

4. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de este trabajo inicia con la síntesis del ligando siguiendo el procedimiento clásico de condensación de una amina con salicilaldehído. El producto purificado y caracterizado, fue utilizado en la síntesis química y electroquímica de cada uno de los complejos de coordinación, cuya caracterización se realizó mediante técnicas analíticas comunes.

4.1. REACTIVOS, SOLVENTES, EQUIPO Y MATERIALES

4.1.1. Reactivos y Solventes. Todos fueron grado analítico.

- Acetato de cobalto(II) tetrahidratado, ACS (Merck).
- Acetato de cobre(II) monohidratado, Crist. Purís. (Merck).
- Acetato de zinc dihidratado (complejométrico) para análisis (Carlo Erba).
- Acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific).
- Ácido clorhídrico para análisis (37%) (Carlo Erba)
- Ácido nítrico (65%) (Carlo Erba).
- Agua grado HPLC (Fischer Scientific).
- Alcohol etílico absoluto P.A. (Fischer Scientific).
- Alcohol metílico absoluto P.A. (Fischer Scientific).
- Argón grado analítico.
- Bromuro de tetrabutilamonio, (ALDRICH).
- Cloroformo para análisis (Merck).
- Dimetilsulfóxido, 99% (Pancreac).
- Éter etílico, anhidro (Fischer Scientific).
- Fosfato dibásico de potasio hidratado (99%) (Merck).
- Fosfato monobásico de potasio monohidratado (99%) (Merck).
- Bromuro de Potasio para espectroscopía (Merck).
- Laminas de cobre grado complejométrico (99.99%) (Merck).
- Laminas de zinc grado analítico (99.99%) (Fischer Scientific).
- Nitrógeno grado analítico.
- N,N-dimetilformamida (DMF) 99% (Merck).
- Platino en hilos (0.3mm) (99.99%) (Merck).
- Sulfato ferroso ACS 99.5% (Carlo Erba).
- Trozos de cobalto grado analítico (99.99%) (Merck).
- Varillas de hierro (0.5cm X 15cm) grado complejométrico (99.99%) (ALDRICH).

4.1.2. Materiales y Equipos. Se relacionan a continuación, indicando el espacio de ubicación:

- Balanza analítica, Precisa XT 220^a, (220 g / 0.0001 g) (Unidad de Análisis industriales).

- Conductímetro, Thermo Orion Modelo 162A con electrodo de grafito de cuatro celdas DuraProbe™ de constante 0.475cm^{-1} (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)
- 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 DEL LIGANDO SALENH₂

Se realizó siguiendo la metodología reportada [49], según el siguiente procedimiento:

- I. Condensación en medio etanólico de salicilaldehído y etilendiamina (Figura 3). En una relación molar 2:1, con 60mL de etanol absoluto se realizó la disolución completa de 5 mL de salicilaldehído a baño maría entre 70 y 80°C. Seguidamente se agregaron 1.6 mL de etilendiamina disueltos en 10 mL de etanol y se sometió a reflujo por aproximadamente 30 minutos. El producto obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada y metanol. El sólido se secó a 40°C por 4 horas.
- II. Recristalización del ligando obtenido en metanol absoluto. Aproximadamente 5.0000 g del producto obtenido se disolvieron en 30 mL de metanol caliente, inmediatamente se enfrió en baño de hielo hasta observar la decoloración del sobrenadante. El sólido se filtró y se secó a 50°C por cuatro horas. Y fue caracterizado por FT-IR, UV-Vis y voltamperometría cíclica (VC).

4.3. SÍNTESIS QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

El procedimiento se desarrolló según el método tradicional por triplicado manteniendo un exceso de sal metálica para cada caso y bajo atmósfera inerte [49], tal como se describe a continuación:

- 1.0000 g de la base de Schiff se disolvió en 60 mL de etanol absoluto a baño maría entre 70-80°C y se adicionó 10 mL de una solución acuosa de 1.2000 g de la sal metálica (acetato de zinc, acetato de cobre, acetato de cobalto o sulfato ferroso según el caso). La mezcla se mantuvo en reflujo con agitación constante por tres horas. El sólido formado se recuperó por filtración y se lavó con 15 mL de etanol absoluto y 10 mL éter etílico.

Con el fin de comparar los resultados del rendimiento de este método, con los resultados a obtenerse por síntesis electroquímica, este mismo procedimiento se desarrolló variando el tipo de solvente según la siguiente tabla:

Tabla 2. Condiciones modificadas para la síntesis clásica de compuestos M^{2+} -SALEN

Metal	Cantidad de Sal (g)	Solvente	Solvente (mL)	Tiempo de reflujo(min)
Fe	0.1020	Etanol	30	120
Fe	0.1020	ACN	30	120
Fe	1.2000	ACN	60	120
Co	0.1000	ACN	30	120
Co	1.2000	ACN	60	120
Cu	1.2000	ACN	60	120
Cu	0.3000	ACN	30	120
Zn	1.2000	ACN	60	120
Zn	0.1000	ACN	30	120

4.4. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la producción de los complejos, la electrosíntesis se evaluó mediante un diseño factorial sencillo 2^2 incluyendo puntos medios y puntos estrella [50] (Tabla 3). Las variables escogidas fueron la concentración bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como electrolito soporte y la magnitud de la corriente aplicada (I). Este esquema de experimentos fue desarrollado por triplicado para cada uno de los metales.

Tabla 3. Condiciones de corriente (I) y electrolito soporte (TBAB) en la celda electroquímica en el diseño experimental

Exp.	I (mA)	TBAB (mg)	Exp.	I (mA)	TBAB (mg)
1	10	50.0	5	50	10.0
2	40	50.0	6	20	10.0
3	10	10.0	7	10	20.0
4	40	10.0	8	10	100.0

Para el análisis del diseño de experimentos se utilizó el paquete estadístico MINITAB versión 15.1.20.0 desarrollado por Minitab.inc, el cual permite crear el esquema experimental con su respectivo análisis, dando la información a través de los gráficos de efectos principales y de interacción

4.4.1. Volumen de solvente. Se escogió teniendo en cuenta la cantidad de producto que es posible recuperar sin recurrir a procesos de concentración, mediante experimentos con la corriente más baja a 30, 50 y 80mL de acetonitrilo (ACN). Antes de cada experimento el solvente se trató al 5% con cloruro de calcio anhidro como desecante por 12 horas [51, 52], el acetonitrilo fue filtrado y recogido directamente en la celda.

4.4.2. Preparación de los electrodos. Según las características de los metales escogidos los electrodos de trabajo se diseñaron con las siguientes especificaciones:

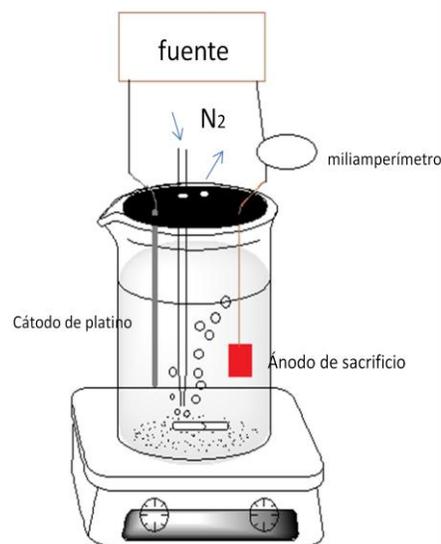
Tabla 4. Presentación y tamaño de los electrodos usados en la electrosíntesis

Metal	Presentación	Área	Notas
Fe	Varilla	1.5x0.5cm	Atado con alambre Pt (5cm)
Co	Trozos rectangulares	1x0.5cm	Atado con alambre Pt (5cm)
Zn	Lámina (espesor 0.2mm)	2x2cm	Vástago 5cm
Cu	Lámina (espesor 0.2mm)	2x2cm	Vástago 5cm

Como cátodo se usó en todos los casos una espiral de alambre de platino, antes de cada experimento los electrodos se lijaron, se trataron con HCl diluido, luego con ACN y por último se secaron al ambiente.

4.4.3. Celda de electrosíntesis. Consistió en un vaso de precipitados de 50mL con tapón de polietileno con entradas para los electrodos, burbujeo y salida del gas de purga (Figura 5). La solución del ligando se mantuvo bajo atmósfera inerte por burbujeo de nitrógeno en el sistema durante 15 a 30 minutos. El flujo de N₂ se mantuvo en la superficie del líquido durante la aplicación de corriente por aproximadamente dos horas en todos los casos. Para un valor constante de corriente (proceso galvanostático) se determinó la eficiencia electroquímica con base a la pérdida de peso del ánodo [41,42].

Figura 5. Esquema de la celda para la electrosíntesis de complejos SALEN



4.4.4. Relaciones estequiométricas de los precursores para las electrosíntesis. La cantidad de ligando se calculó con base al metal que teóricamente se va a disolver, teniendo en cuenta la carga transferida en un tiempo de 2h, según se resume en la siguiente tabla:

Tabla 5. Cantidad de ligando calculada según la cantidad de metal disuelto en 2h

Metal	Corriente (mA)	W M ⁺ⁿ (mg)	W Ligando (g)	Metal	Corriente (mA)	W M ⁺ⁿ (mg)	W Ligando (g)
Cu*	10	47.41	0.2002	Fe	10	20.84	0.1001
	20	94.8	0.4003		20	41.67	0.2002
	40	189.6	0.8006		40	83.35	0.4005
Zn	10	24.39	0.1001	Co	10	21.99	0.1001
	20	48.78	0.2002		20	43.98	0.2003
	40	97.58	0.4006		40	87.96	0.4005

*el metal disuelto se calcula para la transferencia de 1 electrón

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

4.5.1. Caracterización Física. Los compuestos obtenidos por los dos métodos se caracterizaron inicialmente mediante sus propiedades físicas: color, apariencia, punto de fusión, solubilidad y conductividad (en DMSO a 10⁻³ M).

4.5.2. Espectroscopía FT-IR. Fueron obtenidos en estado sólido, con dilución de la muestra en KBr, en una concentración de aproximadamente 10%, en la región comprendida entre 4000 y 400 cm⁻¹. El KBr se secó durante 12h a 105°C, después de lo cual se mantuvo en desecador con CaCl₂. Todos los complejos se mantuvieron en desecador desde la síntesis hasta el momento de la toma de espectros.

4.5.3. Espectroscopía UV-Vis. Los espectros del ligando y los complejos se determinaron en solución de cloroformo (Fe, Co, Cu, ligando) o DMSO (Zn, Ligando) según su solubilidad, en el rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm a una concentración de 1000 ppm, que corresponde a aproximadamente 3 mM. En cada caso, después de identificada la zona de absorción, el barrido se realizó a una solución de 0.06 μM. La absorptividad molar (ε) para las bandas de los compuestos, se determinaron realizando por duplicado curvas de calibración para cada compuesto entre 0.01 y 0.06 μM, leyendo a las longitudes de onda de mayor absorción.

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

4.5.5. Análisis electroquímico. Los compuestos obtenidos se sometieron a estudios de voltametría 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) [53], como electrodo auxiliar una varilla de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La metodología se desarrolló de manera diferente para cada uno de los complejos, los criterios aplicados se relacionan a continuación:

Tabla 6. Condiciones para la voltamperometría cíclica de cada complejo

Complejo	Electrolito soporte	[complejo] (mM)	Velocidad de barrido(mV/s)	Ventana de potencial (mV)
Fe(SALEN)	Buffer fosfatos 0.06 mM, pH	0.15	1000	100 a -1400
Co(SALEN)	1 M TBAB, ACN:Agua	3	1000	-1000 a -1400
Cu(SALEN)*	Buffer fosfatos 0.2 M, pH 7	3	50	100 a -1400
Zn(SALEN)	Buffer fosfatos 0.2 M, pH 7	0.15	100	-650 a -1400

*Metodología reportada en [53]

El procedimiento general consistió en la desgasificación de 10 mL del electrolito por flujo constante de nitrógeno por 5 minutos, después de realizar un barrido de potencial se adicionaron 200 μ L de una solución de concentración adecuada del complejo en DMF. Cada experimento fue realizado por duplicado.

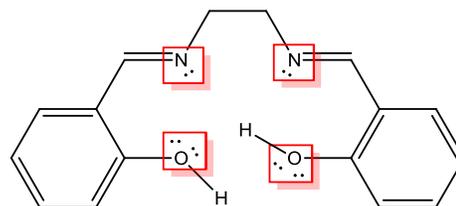
5. ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados del proceso experimental planeado, empezando por la síntesis y caracterización del ligando SALEN y los resultados de la síntesis química de los complejos SALEN- M^{2+} (M^{2+} : Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) y la 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. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO SALENH₂

Este ligando, es el ejemplo típico de una base de Schiff tetradentada tipo ONNO, coordinándose con los átomos metálicos a través del N de los grupos imino y los átomos de oxígeno de los anillos aromáticos (Figura 6), formando quelatos estables con un anillo de cinco miembros y dos más de seis miembros.

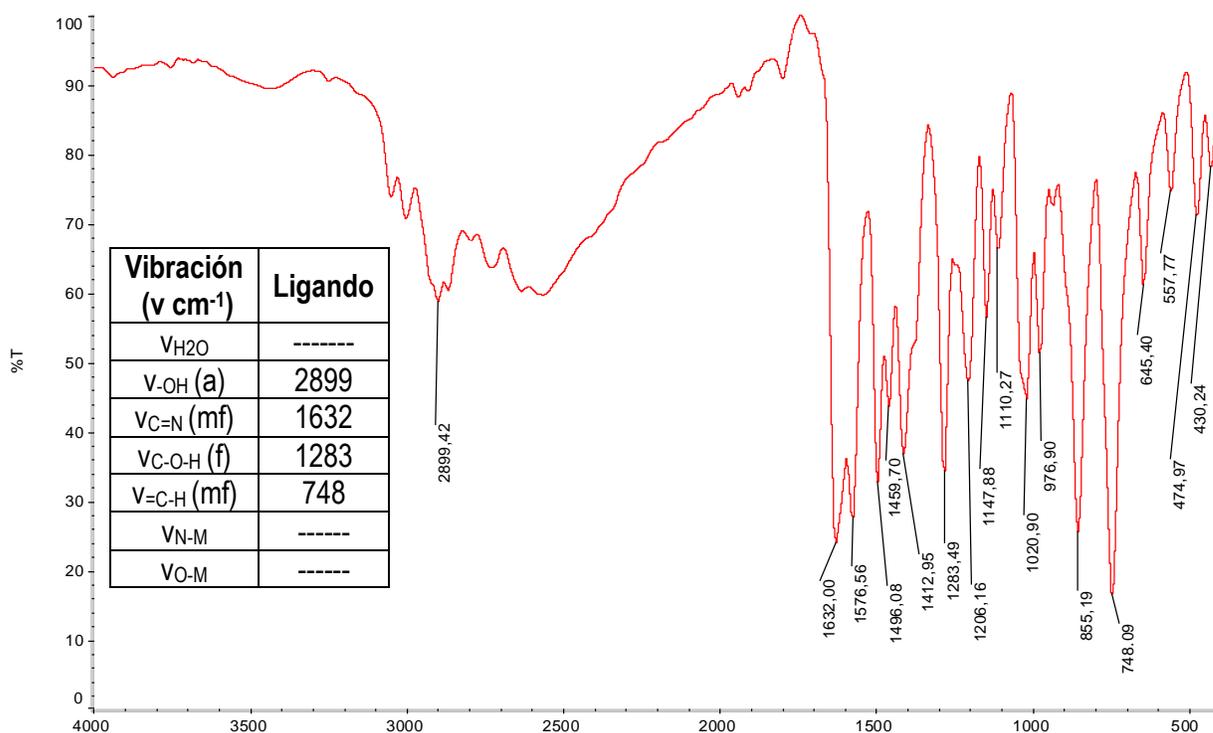
Figura 6. Ligando N,N-bis(saliciden)etilendimina (SALEN), en rojo se indican los átomos dadores



5.1.1. Preparación del ligando SALENH₂. El ligando SALENH₂ se preparó y purificó siguiendo el método descrito en el apartado 4.2, con rendimientos entre 90 y 95%(n=5). El ligando se obtiene como un sólido esponjoso con apariencia de hojuelas, de color amarillo intenso con punto de fusión entre 125.8 y 126.5°C siendo soluble en etanol, cloroformo, DMSO y DMF, pero poco soluble en hexano, consistente con lo que se reporta en diferentes fuentes [2, 24]. Al ser un compuesto orgánico no se trata de un electrolito por lo que su conductividad no es detectable.

5.1.2. Espectro infrarrojo. Se observa una banda ancha y poco intensa en las proximidades de 3000cm⁻¹ (Figura 7) que se interpreta como un estiramiento del grupo hidroxilo en los fenoles y una banda de baja intensidad a 2899cm⁻¹ correspondiente a un estiramiento asimétrico del enlace C-H tanto en los grupos aromáticos como en los metilenos (lo que incluye las absorciones en la zona entre 2400 y 3200cm⁻¹). La señal de mayor importancia en el espectro es la que aparece a 1632cm⁻¹, correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo imino de intensidad fuerte, acompañada a 1576 cm⁻¹ por el estiramiento del enlace C=C. Las bandas a 1020 y 976 cm⁻¹ de mediana intensidad, han sido reportadas como correspondientes a la absorción de estiramiento simétrico de anillos aromáticos o-sustituídos, al igual que la vibración fuera del plano para el enlace C-H en el anillo aromático a 748 cm⁻¹[54]. El espectro obtenido para este compuesto coincide con los reportados en la literatura y los que reposan en diferentes bases de datos de espectros [55, 56].

Figura 7. Espectro FT-IR (KBr) del ligando N,N-bis(saliciden)etilendimina (SALEN)



*Convenciones *d*=débil, *m*=media, *f*=fuerte, *mf*=muy fuerte, *a*=ancha, *h*=hombro.

5.1.3. Espectro UV-Vis. En cloroformo como disolvente aparecen dos bandas de absorción una más intensa a 259nm y otra a 320nm. Cuando se realizan los espectros usando DMSO como solvente se observan a 261nm y 317nm. Los saltos electrónicos responsables de estas bandas se asignan de la siguiente manera:

- Transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La absorción de 320nm ($\epsilon = 8302 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$), correspondiente a los electrones de los dobles enlaces aromáticos, para dicha excitación se esperan valores de ϵ menores o iguales a $10000 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ [57]
- Transición $n \rightarrow \pi^*$. La absorción a 259nm correspondiente al doble enlace del grupo C=N [58] con un alto valor de absorptividad ($\epsilon = 21568 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$) debido a una conjugación con los dobles enlaces del anillo aromático.

5.1.4. Comportamiento térmico. Se observa una pérdida de masa del 98.97% entre 217 y 256°C con un pico máximo a 249°C que se interpreta como la descomposición del ligando a CO₂, agua y óxidos de nitrógeno. Este valor es similar al del ligando SALCN [59] que cuenta con una estructura parecida.

5.1.5. Análisis electroquímico.

Se pueden observar dos ondas de reducción (Figura 8, tabla 7) que pueden ser interpretadas como la pérdida de protones de los grupos OH. Este comportamiento es consistente con la literatura, donde se reporta una onda de reducción a -1.77 V para el compuesto en DMF [60]. Las diferencias encontradas pueden ser atribuidas al cambio de medio. Como también es posible que la reducción de los grupos imino sea responsable de las señales se sintetizó un compuesto sin los grupos -OH {el ligando N,N-Bis(Benciliden)-etilendiimina (BE-EN)} (Figura 9).

Figura 8. Voltamperograma cíclico para el ligando SALEN en buffer de fosfatos 0.2 M a pH 7, velocidad de barrido 100mV/s

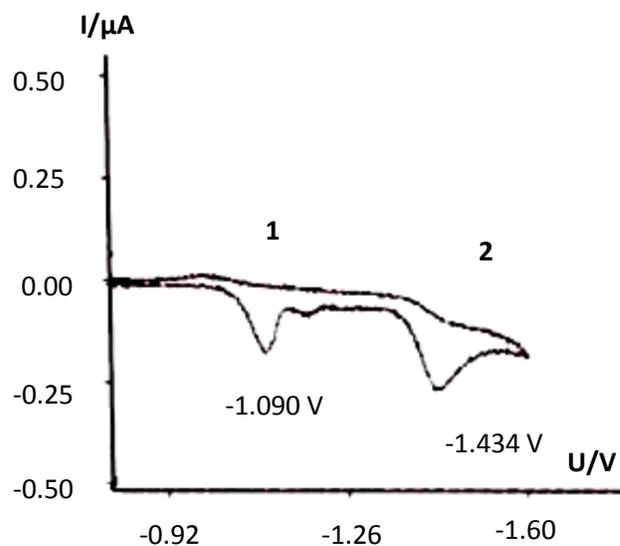
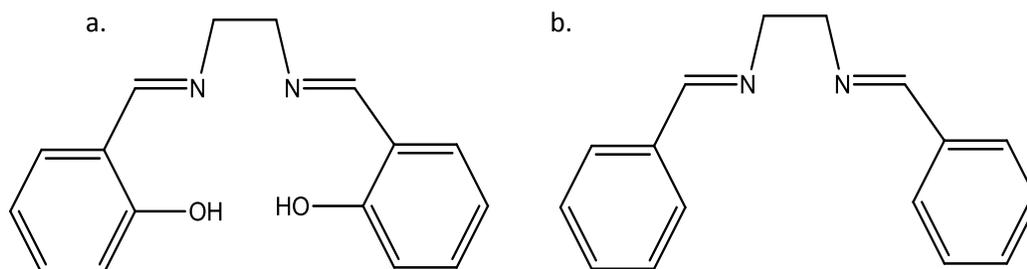


Tabla 7. Potenciales de pico en los voltamperogramas cíclicos para el Ligando SALEN en diferentes medios

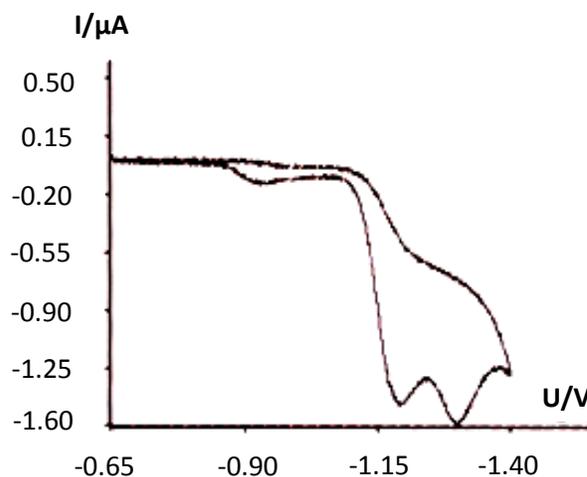
	Potencial de Pico Catódico(E_{pc} , V)	
	Primera Onda	Segunda Onda
Buffer Fosfatos (0.2M)	-1.090	-1.434
Buffer Fosfatos (0.6mM)	-1.110	-1.434

Figura 9. Variación estructural producida en el ligando SALEN (a), para confirmar el grupo que produce ondas de reducción en VC, BE-EN (b)



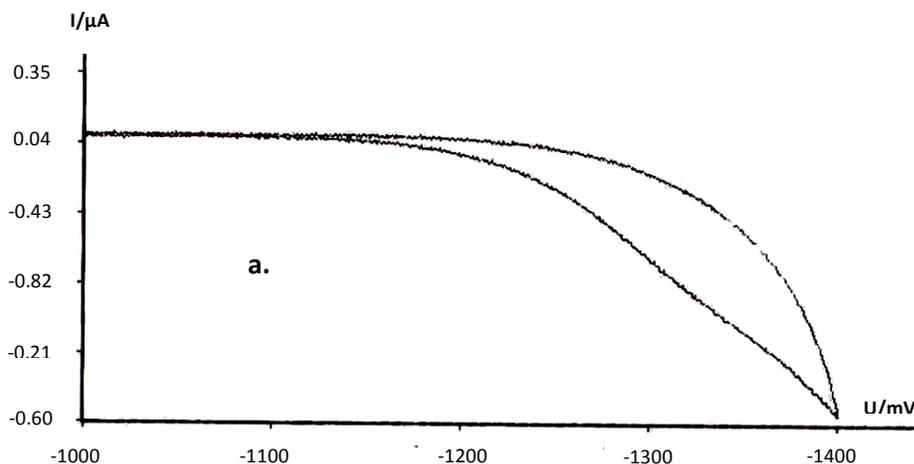
En las experiencias realizadas usando el ligando modificado (BE-EN), las señales de reducción aparecen en la misma región que para el ligando SALENH₂ (entre -900 y -1400mV) aunque de forma distinta (Figura 10), por tanto, estas deben corresponder a la reducción de los grupos imino. Esto permite inferir que el proceso a este potencial no procede de SALENH₂ a SALEN²⁻, es decir la reducción del ligando con liberación de hidrógeno, si no a la reducción del doble enlace imínico. La interpretación del mecanismo que conlleva a estos resultados no puede ser realizada de manera profunda, ya que este tipo de estudio no es el propósito de este trabajo y debe incluir nuevas caracterizaciones estructurales.

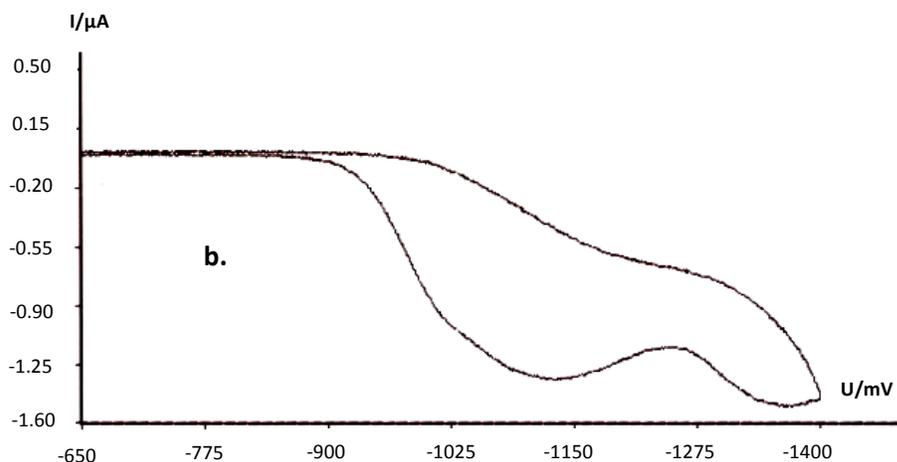
Figura 10. Voltamperograma cíclico para el ligando BE-EN en buffer de fosfatos 0.2 M a pH 7, velocidad de barrido 100mV/s



Cuando se utiliza como electrólito una solución de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) en ACN: Agua (Figura 11), también se observa un proceso de reducción para ambos ligandos, sin embargo para el SALENH₂ el potencial al cual se produce es diferente y el punto de inflexión es difícil de determinar exactamente, por la forma que tiene la onda, esta debe incluir la liberación. Además de la reducción de los grupos imino. Para el BE-EN se observa la señal de reducción bien definida, que debe nuevamente interpretarse como la reducción del doble enlace del grupo C=N.

Figura 11. Voltamperogramas cíclicos en 30mM de TBAB en 1:1 acetonitrilo/agua velocidad de barrido 50mV/s para (a) el Ligando SALENH₂, (b) el ligando BE-EN





5.2. SÍNTESIS QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS M^{2+} -SALEN (M^{2+} : Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} Y Zn^{2+})

La síntesis clásica de estos compuestos comúnmente ha sido desarrollada en etanol o metanol, solventes próticos 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 de la síntesis electroquímica, esta se realizó también en ACN (solvente aprótico) usando cantidades de metal y ligando equivalentes a las involucradas en el proceso de electrosíntesis (apartado 4.3, tabla 2). Como muestra la Tabla 8, para los compuestos de cobre y zinc los rendimientos en etanol son bastante altos, modestos para el cobalto y bajos para el hierro.

Tabla 8. Rendimientos de la síntesis química de M^{2+} (SALEN) en etanol y acetonitrilo

COMPUESTO	Rendimiento	
	Etanol	Acetonitrilo(ACN)
Fe(SALEN)	43.13±6.32 (CV=5.90)	No puede obtenerse
Co(SALEN)	76.53±3.69% (CV=1.94)	No puede obtenerse
Cu(SALEN)	93.59±7.58% (CV=6.45)	83.56±6.49 (CV=3.13)
Zn(SALEN)	90.07±7.51% (CV=3.36)	63.66±2.98 (CV=1.89)

De los resultados se deduce que el medio afecta los rendimientos, hecho que puede relacionarse con la solubilidad de los complejos en los solventes, siendo para todos mayor en acetonitrilo que en etanol, por lo que la recuperación completa desde el primero es más complicada, tanto que los complejos de Fe y Co no pueden aislarse sin afectar su pureza.

El compuesto de cobre, independientemente del solvente usado en el proceso de síntesis, se obtiene con las mismas características, un sólido de color verde en hojuelas esponjosas y brillantes, sin embargo, el compuesto de cinc presenta diferencias en la coloración, color blanco en medio

etanólico y amarillo verdoso en acetonitrilo. Los reportes en la literatura mencionan coloraciones para este complejo que van desde crema hasta diferentes tonalidades de amarillo [61, 62], diferencias que pueden ser justificadas por impurezas en el producto debido a la reacción incompleta del ligando que se mantiene sin reaccionar en el ACN y que no se separa fácilmente del complejo.

5.2.1. Propiedades Físicas. A continuación se muestran las propiedades físicas comunes de los compuestos obtenidos (Tabla 9). Las temperaturas reportadas corresponden a la máxima alcanzada en el fusiómetro, observándose en algunos casos un oscurecimiento gradual (Co, Zn) o una evolución de gases en los otros (Fe, Cu) al llegar a los 300°C, que puede indicar un inicio de descomposición de los complejos y no un estado de fusión a presión atmosférica.

Tabla 9. Propiedades físicas de los compuestos $M^{2+}(\text{SALEN})$ obtenidos por síntesis química

Compuesto	Color	p.f. (°C)	Conductividad ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\text{ohm}^{-1}$)	Solubilidad				
				HEX	ET	CLO	DMSO	DMF
SALEN	Amarillo	125.8-126.5	<1	DS	S	S	S	S
Fe(SALEN)	Naranja	≥ 300	1.52 ± 0.27	I	DS	S	S	S
Co(SALEN)	Rojo	≥ 300	1.71 ± 0.32	I	DS	S	S	S
Cu(SALEN)	Verde	≥ 300	1.47 ± 0.58	I	DS	S	S	S
Zn(SALEN)	Blanco	≥ 300	1.07 ± 0.11	I	I	I	S	S

* HEX: hexano, ET: etanol, CLO: cloroformo, DMSO: dimetilsulfóxido, DMF: dimetilformamida, I: insoluble, DS: débilmente soluble, S: soluble

Los colores notablemente diferentes de los complejos obtenidos, se deben al número variable de electrones en la capa *d* de cada uno de los iones metálicos, Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7), Cu^{2+} (d^9), y el Zn^{2+} (d^{10}), y por lo tanto, al hecho de que existan o no saltos electrónicos. Estas transiciones pueden ocasionarse por la excitación debida a la absorción de luz visible a niveles de mayor energía o a transiciones de transferencia de carga desde orbitales moleculares del ligando, a los orbitales vacíos del metal.

Esto explica las intensas coloraciones de los compuestos de hierro, cobalto y cobre. La particular "ausencia" de coloración del compuesto de cinc, se debe a la imposibilidad de transiciones electrónicas en el metal por tener su capa *d* llena y a la probable existencia de una transferencia de carga desde el metal al ligando no sería observable en el visible, por su alto valor energético.

La conductividad muestra que el comportamiento de los complejos es el de no electrolitos por lo tanto los quelatos son neutros y se encuentran en una relación de M^{2+} y SALEN^{2-} 1:1 tal como lo definió Geary [47]. La solubilidad de los compuestos es la esperada para complejos de polaridad media, siendo nuevamente consistente con la reportada [8, 49, 63, 64].

5.2.2. Espectros infrarrojos. Teniendo en cuenta la conformación estructural del ligando SALEN, el enlace con los átomos metálicos se da por los nitrógenos de los dos grupos imino y los dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo, presentes en los anillos aromáticos en el ligando. Esta coordinación se refleja en los espectros IR de los complejos, donde existe principalmente variación en la frecuencia de absorción para estos dos grupos y la banda a 855cm^{-1} correspondiente a la vibración fuera del plano del enlace C-O (Tabla 10).

Tabla 10. Principales bandas de absorción en IR (KBr) para los complejos $M^{2+}(\text{SALEN})$ obtenidos por síntesis química

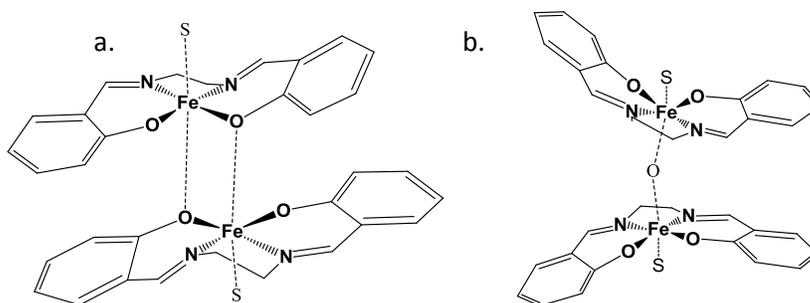
Vibración ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	SALENH ₂	Fe(SALEN)	Co(SALEN)	Cu(SALEN)	Zn(SALEN)
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	-----	3437 (d, a)	3438 (a, d)	3435 (d)	3500-2000(a, m)
$\nu_{\text{-OH}}$	2899 (a)	---	---	---	---
$\nu_{\text{C=N}}$	1632 (mf)	1625 (mf)	1605 (mf)	1635 (mf)	1643 (mf)
$\nu_{\text{C-O}}$	855 (f)	824(f)	851(d)	852(d)	855(d)
$\nu_{\text{=C-H}}$	748 (mf)	745 (d)	745 (m)	744 (f)	751 (m)
$\nu_{\text{N-M}}$	-----	463 (d, h)	514-469 (d, h)	462 (d, h)	494 (d, h)
$\nu_{\text{O-M}}$	-----	575-650 (d, h)	653-558 (d, h)	616 -573 (d, h)	1147-1042 (d, h)

Los resultados muestran como efectivamente, las absorciones debidas a las vibraciones de los enlaces presentes en los grupos coordinantes en el ligando, se ven desplazadas en los complejos por el efecto del metal. Los desplazamientos para los compuestos obtenidos son consistentes con los reportados por diferentes autores [54, 61, 65, 62].

En todos los complejos se observa la absorción debida al enlace imínico (Tabla 10) desplazada de su ubicación en el ligando libre. Bien hacia mayores frecuencias, cuando el enlace se ve fortalecido por una posible retrodonación del metal al ligando, comportamiento que se observa para los metales más ricos en electrones: Cu (d^9) y Zn(d^{10}). Y un desplazamiento hacia menores frecuencias cuando la coordinación se hace para Fe(d^6) y Co(d^7), indicando que existe una disminución de la fortaleza del enlace C=N, disminuyendo su carácter múltiple debido a la transferencia de densidad electrónica desde el átomo de nitrógeno al ión metálico al establecerse el enlace de coordinación.

Fe(SALEN). La interacción de los oxígenos con el centro metálico se refleja el rango de $800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, estas son de importancia para este compuesto, dada su tendencia a la formación de dímeros (Figura 12) bien con oxígeno como puente o por interacción directa entre dos moléculas del complejo [54, 65]. La absorción característica del enlace M-O-M en los dímeros por interacción con oxígeno se presenta a 825cm^{-1} y ambas disposiciones garantizan la formación de entornos octaédricos en los núcleos metálicos, incluyendo la participación del solvente (S), esta geometría octaédrica es normalmente adoptada por los complejos de Fe^{2+} [70].

Figura 12. Dímeros del complejo Fe(SALEN) por la interacción con oxígeno, (a) debida a los pares libres del oxígeno en el ligando, (b) interacción por oxígeno puente



Tomado de HOBDA M.D. Y SMITH T.D., Coordination Chemistry Reviews, Vol.9 (1972-1973)

La coordinación del oxígeno como puente implica un cambio en el estado de oxidación del metal, y se espera que bajo las condiciones experimentales de trabajo utilizadas sea el producto principal, puesto que la presencia de agua en el medio no garantiza la ausencia de oxígeno en la reacción.

Co(SALEN). En la región cercana a la absorción del grupo C=N, aparece también una vibración de alta intensidad correspondiente al estiramiento C=C de los grupos aromáticos (1530cm^{-1}). Otra banda de absorción característica de este grupo es la vibración fuera del plano del enlace =C-H que en este caso se ve desplazada hasta 745cm^{-1} . Mediante la comparación de los espectros de los complejos sintetizados tanto en etanol como acetonitrilo es posible confirmar que la variación del solvente no afecta el producto.

Cu(SALEN). A números de onda menores, existe variación en las absorciones correspondientes a la parte orgánica del complejo, produciéndose desplazamientos de la vibración fuera del plano del enlace C-H hasta 744cm^{-1} , así como la desaparición de la vibración de estiramiento C=C a 1576cm^{-1} . Aparece además una absorción débil a 462cm^{-1} asignada a la vibración del enlace N-Cu y bandas de intensidad equivalente entre 617 y 574cm^{-1} que se interpretan como una vibración del enlace O-Cu, que confirman la formación del quelato entre el cobre y la base de Schiff. Mediante la comparación de los espectros de los complejos sintetizados tanto en etanol como en acetonitrilo, es posible confirmar que la variación del solvente no afecta el producto.

Zn(SALEN). Aparece una vibración correspondiente a la coordinación de agua al centro metálico, ancha entre 3500 y 2200cm^{-1} , junto con el estiramiento asimétrico C-H en los metilenos entre 3043 y 2904cm^{-1} . La literatura indica que este compuesto se aísla siempre con agua ocupando una posición apical en la molécula, para conseguir la formación de octaedros en el estado sólido [61]. La vibración del enlace =C-H en el anillo aromático en el ligando tiene un desplazamiento hacia altas frecuencias apareciendo en el complejo a 751cm^{-1} . De forma similar a los complejos de Co y Cu, se concluye

mediante la comparación de los espectros de IR que la variación del solvente en el proceso de síntesis no afecta el producto.

5.2.3. Espectros UV-Vis. Los complejos presentan desplazamientos batocrómicos para la banda asociada con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a 320nm en el ligando, y pequeños corrimientos hipsocrómicos para la banda por debajo de 300nm que se asocia a la transición $n \rightarrow \pi^*$ (Tabla 11). La coordinación del ligando al metal se da a través de un enlace σ $L \rightarrow M$, sin embargo en química de coordinación es frecuente encontrar asociado un enlace π retrodonante entre el metal y el L, según la densidad electrónica y los orbitales vacíos tanto del metal como del ligando. Cuando el metal tiene su capa d lo suficientemente ocupada (Cu^{2+} y Zn^{2+}) que puede transferir (retrodonar) parte de su densidad de carga al ligando, en caso contrario (Co^{2+} y Fe^{2+}) se predice un comportamiento de retrodonación electrónica desde orbitales ocupados del ligando a orbitales vacíos del metal, que este se comporta como un π -ácido.

Tabla 11. Máximos de absorción en el UV-Vis de lo complejos obtenidos por síntesis química

Compuesto	Color	Disolvente		Compuesto	Color	Disolvente	
		$CHCl_3$ ($\lambda \epsilon$ L $cm^{-1}mol^{-1}$)	DMSO ($\lambda \epsilon$ L $cm^{-1}mol^{-1}$)			$CHCl_3$ ($\lambda \epsilon$ L $cm^{-1}mol^{-1}$)	DMSO ($\lambda \epsilon$ L $cm^{-1}mol^{-1}$)
SALEN	Amarillo	259 nm (21568)	261nm (20494)	SALEN	Amarillo	259 nm (21568)	261nm (20494)
		320nm (8302)	317nm (8902)			320nm (8302)	317nm (8902)
Fe(SALEN)	Naranja	221nm (1.3×10^7)	---	Cu(SALEN)	Verde	244nm (37680)	---
		243nm (2.9×10^7)				277nm (28176)	
		355nm (8.1×10^6)				369nm (12183)	
Co(SALEN)	Rojo	243nm (41958)	---	Zn(SALEN)	Crema	566 nm (420.2)	---
		350nm (11230)				260nm (10620)	
		411nm (16580)				359nm (8805)	

Teniendo en cuenta las posibles transiciones que podrían darse en el compuesto las bandas de absorción se pueden asociar como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Asignación de las transiciones electrónicas en los máximos de absorción del UV-Vis

Compuesto	λ (nm)	Asignación	Compuesto	λ (nm)	Asignación
Co(SALEN)	243	$\pi \rightarrow \pi^*$	Cu(SALEN)	244	$n \rightarrow \pi^*$
	350	$n \rightarrow \pi^*$		277	$n \rightarrow \pi^*$
	411	$d \rightarrow \pi^*$		369	$\pi \rightarrow \pi^*$
	~489	$d - d$		566	$d - d$
Fe(SALEN)	221	$\pi \rightarrow \pi^*$	Zn(SALEN) DMSO	---	---
	243	$n \rightarrow \pi^*$		260	$n \rightarrow \pi^*$
	355	$\pi \rightarrow \pi^*$	359	$\pi \rightarrow \pi^*$	
SALEN	259	$n \rightarrow \pi^*$	SALEN DMSO	261	$n \rightarrow \pi^*$
	320	$\pi \rightarrow \pi^*$		317	$\pi \rightarrow \pi^*$

A pesar de que los coeficientes de absorción para algunos corresponden a valores esperados para las transferencias de carga, la región en que se presentan los señalan como saltos electrónicos tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ intraligando. Sin embargo, en el caso del cobalto a 411nm se pudo identificar una transferencia de carga del metal al ligando.

Las transiciones más significativas de los complejos son las que corresponden a las transiciones electrónicas entre los orbitales d ya que pueden ser relacionados con la geometría de los complejos. Como corresponden a transiciones electrónicas prohibidas, cuentan con valores de ϵ que rondan los cientos, esta disminución en el valor del coeficiente, se debe a que este se define en términos de A la sección transversal de la molécula absorbente y P la probabilidad de que la transición se lleve a cabo [57].

Ecuación 4.

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} \text{PA}$$

Co(SALEN). Se observan bandas intensas correspondientes nuevamente a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. La banda intensa a 411nm, se considera como debida a una transferencia de carga desde el metal a los orbitales antienlazantes del ligando ($d \rightarrow \pi^*$), que se puede relacionar con el comportamiento π ácido del doble enlace en el grupo imino, que puede recibir densidad electrónica desde el metal, y sería la causa del desplazamiento a menores números de onda en el IR de la vibración de este grupo (apartado anterior). Se observa también una débil banda a 489nm en la que no fue posible determinar el valor de ϵ , lo que lleva a considerarla como una transición $d-d$ de baja energía consistente con una geometría cuadrada ya que solo aparece a concentraciones en las que la ley de Beer ya no funciona, y que representa una posible transición desde $a_{1g} \rightarrow b_{1g}^*$, prohibida por paridad.

Fe(SALEN). Su espectro no cuenta con bandas definidas por encima de 400nm, teniendo en cuenta que por su capa d medio llena (d^6) se pueden generar transiciones marcadas, ésta pérdida de definición en las absorciones pueden considerarse como un efecto de interacción con el solvente, por la combinación de transiciones vibracionales que se superponen a las transiciones electrónicas básicas que puede sufrir [57].

Cu(SALEN). La banda entre 500 y 600nm se reporta como una transición propia que confirma una geometría planar cuadrada [65], en la que las posibles posiciones axiales ocupadas no ejercen una distorsión significativa del campo producto de la variación de la geometría.

Zn(SALEN). Como era de esperar se producen solo los corrimientos de las bandas de absorción del ligando, 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 a 320nm del componente es debida 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, por lo que se hace necesaria menor energía para poder provocar la transición.

5.2.4. Análisis Térmico. A continuación se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de los compuestos obtenidos:

Tabla 13. Resultados experimentales del análisis térmico de los complejos obtenidos por síntesis química

Compuesto	Etapas	Ti(°C)	Tf(°C)	Tmáx.(°C)	Δm(%)
SALEN	1	217.61	256.08	249.74	98.97
	1	37.17	44.63	40.63	0.76
	2	84.72	95.48	93.75	0.62
Fe(SALEN)	3	104.50	117.88	110.93	1.08
	4	234.15	274.81	235.62	4.57
	5	308.32	332.76	317.31	14.11
	6	459.62	503.73	491.38	13.68
Co(SALEN)	1	341.45	354.04	350.35	27.01
	2	457.48	477.79	474.70	8.64
	3	517.28	579.19	520.79	20.36
Cu(SALEN)	1	335.17	346.19	342.57	62.95
Zn(SALEN)	1	125.41	144.18	135.61	5.03
	2	395.35	413.10	407.26	25.55

*Ti: temperatura inicio, Tf: temperatura final, Tmáx: temperatura máxima de descomposición, Δm: variación de masa

Teniendo en cuenta los resultados del análisis termogravimétrico, considerándose la señal más intensa en las curvas DTG, que corresponden a la pirólisis del quelato a temperaturas superiores a las correspondientes pérdidas de agua de coordinación, se puede dar un orden de estabilidad térmica de los complejos basados en las temperaturas de inicio de la descomposición de cada uno, el orden de estabilidad que se establece es el siguiente Fe(SALEN) < Cu(SALEN) ≤ Co(SALEN) < Zn(SALEN), como es de esperar la estabilidad de todos es superior que la del ligando (Tabla 16). Si se compara este resultado con la variación de las frecuencias de absorción del grupo imino en el IR para los complejos; Co(SALEN) < Fe(SALEN) < Cu(SALEN) < Zn(SALEN), no hay correspondencia con la fortaleza de los enlaces de coordinación del grupo imino al metal, o lo sería solo para Zn(SALEN) y Cu(SALEN).

Para el cobalto la apreciación de la fortaleza del enlace en base al corrimiento en el IR del grupo imino no es coherente con la estabilidad térmica encontrada. Podría considerarse entonces como determinante la fortaleza del enlace de los oxígenos, o su afinidad al cobalto que conllevaría a la formación de dímeros. Según los reportes [8, 49, 71] los complejos SALEN de Co y Fe son los que mayor tendencia tienen a la formación de estos. Por lo que para la estabilidad térmica tiene injerencia, la morfología, que varía dependiendo de la predominancia de dímeros o monómeros que favorezcan ciertos empaquetamientos en el sólido.

La interacción de una molécula del quelato con otra, debilita los enlaces de coordinación en el complejo, dado que se transfiere densidad electrónica al metal, produciéndose un efecto similar al conocido como efecto *Trans*-. En este caso inducida, por la mayor afinidad del metal a la

coordinación de oxígenos, que debilita dos de los cuatro enlaces de coordinación en el quelato (los correspondientes a los grupos imino).

En la teoría de ABDB [72, 73], los oxígenos del ligando pueden ser clasificados como bases duras mientras que los cationes Co(II) y Fe(II) se consideran como casos borde, es decir que pueden comportarse como duros o blandos, el nitrógeno del grupo imino es una base blanda a pesar de tener cierto comportamiento π -ácido por la presencia de un doble enlace, ésto justifica el corrimiento a frecuencias altas de este grupo al coordinarse a Cu y Zn, metales d^9 y d^{10} en los que se puede producir retrodonación reforzando su coordinación, ya que existiría donación $d-\pi^*$ del metal al ligando y también π^*-d al metal, una interacción base blanda-ácido blando con una coordinación fuerte y estable.

La mayor cantidad de oxígenos coordinados alrededor del centro metálico aumenta la densidad de carga alrededor del metal, esto se presenta en los dímeros de Co(SALEN) y Fe(SALEN), por lo que se puede intuir un estiramiento de los enlaces consecuencia de la donación electrónica al ligando, para contrarrestar el incremento de carga en el metal, lo que debilita el orden de enlace C=N, y por tanto disminuye su frecuencia de vibración en el IR, en este caso se presentaría una transferencia $d-\pi^*$ que pudo ser observada para el Co(SALEN) en el UV-Vis. Esto muestra que en el proceso térmico, existe cierta influencia de la fortaleza de los enlaces intermoleculares de estas estructuras y de la morfología en general.

5.2.5. Comportamiento 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. En la tabla 14 se observan los potenciales de pico y sus características para los procesos de reducción de los cuatro complejos.

Tabla 14. Potenciales de pico (E) y onda media ($E_{1/2}$) en mV, para cada uno de los complejos SALEN- M^{n+} obtenidos mediante síntesis química

complejo	I ONDA			II ONDA			III ONDA			Elect.	Tipo
	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}		
Fe(SALEN)	-0.292	-0.278	-0.306	---	---	---	---	---	---	2	R
Co(SALEN)	-1.199	-1.173	-1.225	---	---	---	---	---	---	1	R
Cu(SALEN)	0.021	0.037	0.0070	-0.211	-0.188	-0.233	-0.592	-0.571	-0.613	2/1/1	R/ C/ C
Zn(SALEN)	---	-0.978	-1.268	---	---	---	---	---	---	2	I

*Convenciones: ($E_{1/2}$) potencial de onda media, (E_{pA}) potencial de pico anódico, (E_{pC}) potencial de pico catódico, (Elect.) número de electrones transferido, (R) Reversible, (I) Irreversible, (C) Cuasireversible.

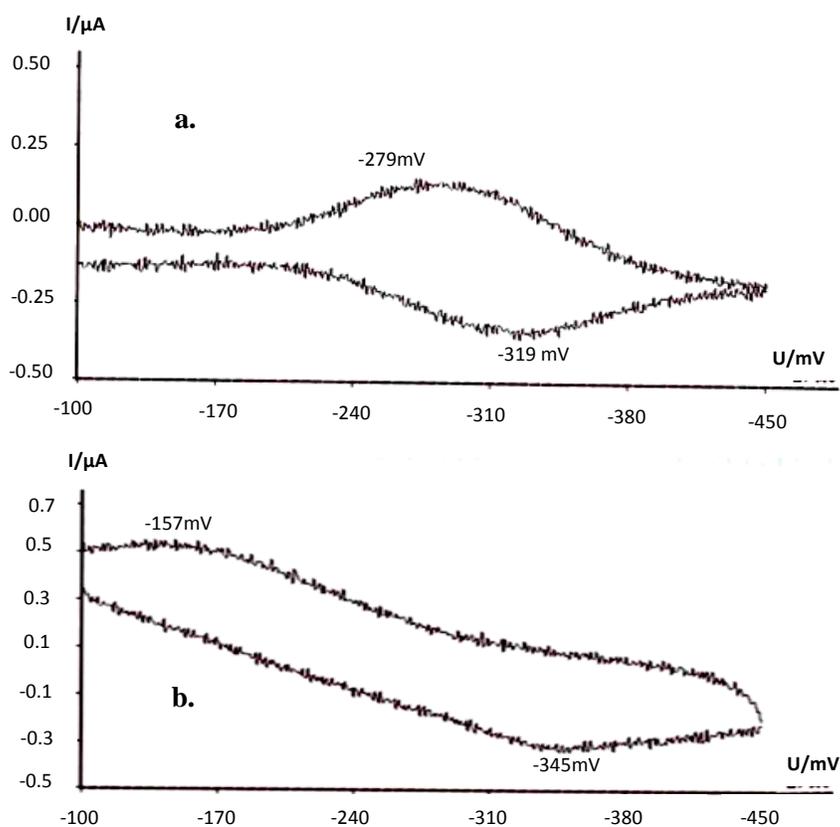
Fe(SALEN). Se observa solo una onda reversible correspondiente al par rédox Fe(II)SALEN/Fe(III)SALEN (Tabla 14), sin embargo, las señales no se definen lo suficientemente por lo que se deben estar incluyendo procesos del tipo adsorción (Figura 13, a). En este caso el número de electrones calculado se aproxima a 2 ($\Delta E_p \approx 30$ mV), lo que sería consistente con una reducción

completa del hierro sin la disociación del complejo. Esta transferencia de dos electrones es improbable, dado que implica la reducción a Fe(0) que conlleva a la disociación del complejo, por lo tanto, puede considerarse que los procesos que se solapan en la misma señal tienen injerencia en el cálculo de la diferencia entre los potenciales de pico.

La comparación de los voltamperogramas obtenidos para los complejos y el sulfato ferroso, muestra la influencia del ligando en la estabilidad a la oxidación del ion ferroso y además, hace posible que en el medio escogido el par rédox Fe(II)/Fe(III) se convierta en reversible (Figura 13, b.).

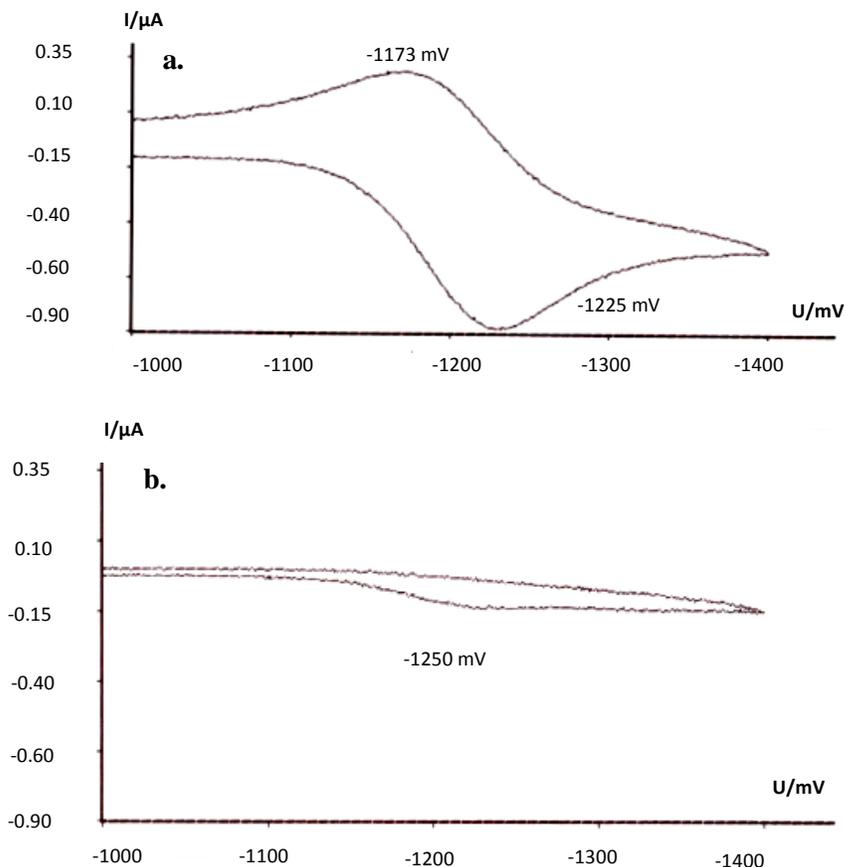
No obstante, los estudios de Pui [23], indican que el comportamiento electroquímico de este compuesto es cuasireversible con señales bien definidas, por tanto, las diferencias obtenidas en el presente trabajo pueden ser atribuidas al cambio de medio.

Figura 13. VC (mV) para Fe(II)SALEN en buffer de fosfatos 0.6mM (a.) y sulfato ferroso (b.), velocidad de barrido 100 mV/s



Co(SALEN). Presenta solo una onda reversible correspondiente al intercambio de un electrón (Tabla 14), comportamiento que coincide con el par rédox Co(II)SALEN/Co(I)SALEN [69], reportado en acetonitrilo y que posee las mismas características de reversibilidad (Figura 14, a.). Como se observa la señal del complejo es distinta de la sal de acetato, lo que confirma su formación y el incremento de la estabilidad del metal por efecto del ligando.

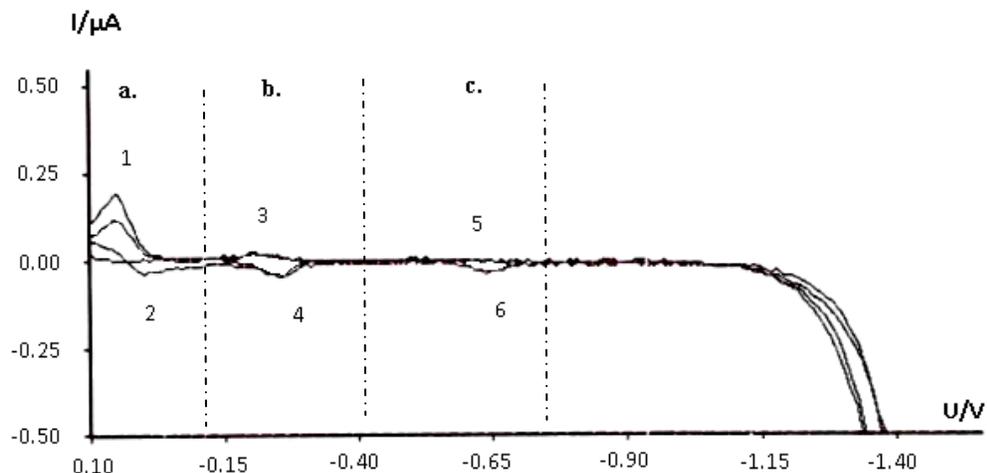
Figura 14. Voltamperogramas cíclicos para el complejo Co(II)SALEN en 30mM TBAB en 1:1 ACN/agua (a) y (b) solución de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5 mg/10 mL, velocidad de barrido 1000mV/s



Cu(SALEN). Se observan tres ondas bien definidas (Figura 19, I) de las cuales solo la tercera (-592mV) coincide con los datos reportados por Farias [53]. A partir del cálculo del número de electrones transferidos en cada caso se puede asignar el tipo de proceso de oxido-reducción que se produce:

- La primera onda <a.>, consistente con la transferencia de dos electrones y reversible ($\Delta E_p \approx 30\text{mV}$), es similar en forma y está ubicada al mismo potencial que la que muestra una solución de acetato de cobre (II), por lo que se atribuye al par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$.
- La segunda onda <b.> que indica la transferencia de un electrón ($\Delta E \approx 40\text{mV}$) en un proceso cuasireversible, se relaciona con la reducción de Cu(II)SALEN a Cu(I)SALEN.
- La tercera onda <c.>, que indica también la transferencia de 1 electrón y que es cuasireversible ($\Delta E_p \approx 21\text{mV}$) en menor medida que la anterior, involucra el proceso de reducción completa del Cu(I)SALEN hasta su disociación en Cu(0) y el ligando desprotonado. No es claro el mecanismo que provoca el comportamiento de reversibilidad dado que el proceso implica la reducción completa del complejo.

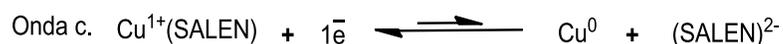
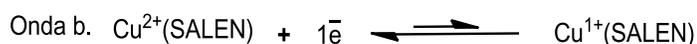
Figura 15. (I) Voltamperograma cíclico (V) para el complejo Cu(II) SALEN en buffer de fosfatos 0.2 M, pH 7, velocidad de barrido 50mV/s, (II) ampliaciones de las ondas obtenidas



La primera onda reversible se debe a cobre en solución que no corresponde a la existencia de metal libre en el compuesto, si no al cobre originado en el proceso de reducción completa, esta onda es reversible cuando ocurre el segundo ciclo del barrido de potencial.

En el primer ciclo solo aparece la onda de oxidación a 35mV (señal 1) y solo son notorias las ondas b y c ($E_{1/2} = -210$ y -592 mV). Esto es consistente con los procesos de difusión de la voltamperometría; en una primera etapa (primer ciclo) se da el acercamiento del complejo al electrodo de trabajo conforme se incrementa el potencial, lo que origina los picos catódicos 4 y 6 (Figura 15), posteriormente con la reversión del potencial se generan los picos anódicos en el siguiente orden 5, 3 y 1, el pico anódico número 1 es producido por el cobre en estado cero originado en la última onda c y que está incluido en la gota de mercurio.

Para el segundo ciclo ya existe suficiente cobre(II) libre, por lo que se produce el pico catódico 2 antes que las señales 4 y 6, de esta manera la onda a se vuelve reversible. El esquema de reacciones durante el barrido de potencial en los dos ciclos puede resumirse de la siguiente manera:



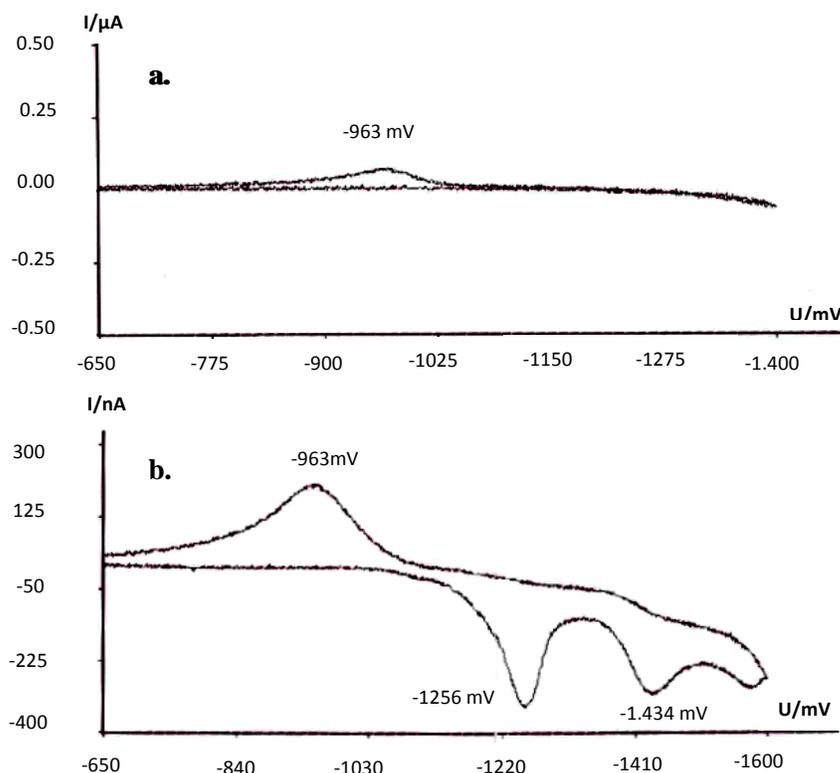
Este comportamiento es compatible con un mecanismo de reacción EEC (Electroquímica-Electroquímica-Química), es decir un intercambio electrón, electrón y posteriormente una reacción química, que corresponde a la disociación del compuesto.

Zn(SALEN). Muestra una señal, correspondiente a la oxidación de Zn^0 (Tabla 14) esta es irreversible y fue identificada por la comparación con la producida por una solución de $Zn(CH_3COO)_2$. Se observan además dos señales de reducción a potenciales cercanos a los que se obtienen con el ligando libre y que no aparecen para el acetato a pesar de que se modificara la velocidad de barrido (Figura 16, a). Este comportamiento puede explicarse debido a la baja concentración de Zn^{2+} que puede acercarse a la gota de mercurio y reducirse. Durante todo el barrido catódico de potencial, este ión se reduce y forma una amalgama con el mercurio incluyéndose en la gota. Cuando el potencial se revierte, al llegar al potencial de oxidación todo el zinc en el interior de la gota se oxida de golpe, produciendo un pico definido, que es el que se observa.

Como se mencionó inicialmente, el mismo pico de oxidación se encuentra en los voltamperogramas de los complejos obtenidos.

En los complejos aparecen señales de reducción similares a las que se identificaron con la reducción de los grupos imino en el ligando libre (Figura 16, b) en su caracterización (apartado 5.2.4). En este compuesto era de esperar la irreversibilidad de la reducción dada la naturaleza de cinc, en el que no se pueden generar más estados de oxidación además del $2+$ que es el que se encuentra presente en el complejo. Por lo tanto hay una directa reducción hasta su estado metálico con la consiguiente destrucción del complejo.

Figura 16. VC (a) acetato de cinc 4.5mM a 100mV/s barrido desde -650 hasta -1400mV. (b) Zn(SALEN) a 100 mV/s llegando hasta -1600mV/ en buffer de fosfatos 0.2 M



Utilizando los valores de los potenciales de onda media, encontrados para cada uno de los procesos en los complejos, es posible calcular la energía libre de Gibbs (ΔG) para cada una de las reacciones que se dan a lugar y observar así, más claramente la diferencia de estabilidad electroquímica para cada uno de los complejos. Si consideramos:

Ecuación 5.
$$\Delta G = -nFE'_{1/2}$$

Donde (n) el número de electrones transferidos, (F) el número de Faraday y ($E'_{1/2}$) el potencial de onda media para cada proceso menos el potencial del electrodo de referencia de Ag/AgCl usado (Tabla 15).

Tabla 15. Cálculo del valor de ΔG para los procesos redox observados en los Voltamperogramas cíclicos de cada complejo

Compuesto	$E_{1/2}$ (V)		$E'_{1/2}$ (V)		ΔG (KJ) por paso		ΔG (KJ) total	Tipo
Fe(SALEN)	-0.295		-0.084		8.10		8.10	R
Co(SALEN)	-1.206		-0.995		95.94		95.94	R
Cu(SALEN)*	-0.210	-0.592	0.001	-0.381	-0.09642	36.74	36.64	C
Zn(SALEN)	-0.939		-0.728		140.40		140.40	I

* Para Cu(SALEN) se tuvieron en cuenta los potenciales de onda correspondientes a las ondas b. y c.

Como para todos los procesos $\Delta G > 0$ se puede asegurar que todas las especies tienen escasa tendencia a la reducción, siendo su estabilidad en orden creciente según la magnitud de ΔG ; $\text{Co(SALEN)} > \text{Zn(SALEN)} > \text{Cu(SALEN)} > \text{Fe(SALEN)}$. Este orden de estabilidad a la reducción sigue la misma tendencia que la estabilidad térmica, lo que confirma que la mayor interacción entre el ligando y el metal produce un incremento en la estabilidad a la reducción de los iones metálicos. En cuanto mejor es la interacción, se incrementa el desdoblamiento de los orbitales del metal, lo que ocasiona que la ganancia de un electrón por reducción necesite un mayor aporte de energía ya que implica el acercamiento de los orbitales desdoblados o la inclusión de la carga negativa extra en orbitales de antienlace.

5.3. ELECTROSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS M^{2+} -SALEN (M^{2+} : Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} Y Zn^{2+})

5.3.1. Volumen del solvente. El volumen de ACN escogido fue de 30 mL, teniendo en cuenta la facilidad de recuperación del producto ya que la saturación del medio en el tiempo que dura la electrosíntesis, evita procesos de concentración para eliminar el solvente, que pueden llegar a afectar el compuesto. En otras relaciones de volumen, el producto se mantuvo en solución aún a baja temperatura.

5.3.2. Preparación de los electrodos. Los electrodos de trabajo de Fe, Cu y Zn no presentaron inconveniente con el método de preparación previo al proceso de electrosíntesis. Sin embargo los

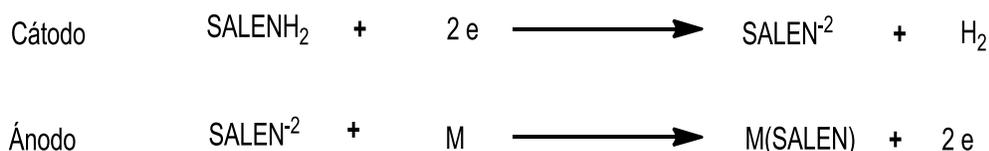
trozos de cobalto a los que se tuvo acceso, por sus irregularidades no fueron fáciles de limpiar y el contacto prolongado con ácido clorhídrico diluido, generó un recubrimiento probablemente de haluros de cobalto que interfirió en el proceso electrosintético, por lo que los lavados se realizaron sin sumergir y enjuagando con agua antes de lavar con ACN.

5.3.3. Celda de electrosíntesis. La celda de síntesis electroquímica puede ser escrita de la siguiente manera:



Y el proceso de electrosíntesis que se lleva a cabo puede esquematizarse de manera general como se muestra en la (Figura 17).

Figura 17. Proceso de formación de complejos SALEN mediante electrosíntesis



Al tratarse de un proceso galvanostático, una variable determinante en el rendimiento es la magnitud de la corriente aplicada ya que regula la cantidad de metal anódicamente disuelto, al igual que la cantidad de electrolito soporte usado, que es la responsable de la disminución de resistencia en el medio orgánico y por tanto de su concentración depende que la corriente se mantenga en el valor escogido. Teniendo en cuenta que no se han encontrado reportes de la síntesis electroquímica de estos complejos, y de que en la mayoría de las publicaciones acerca de síntesis de este tipo no se usa bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como electrolito soporte [37, 39], el desarrollo del diseño experimental permitió encontrar las condiciones adecuadas para que el sistema proporcione un buen rendimiento de los complejos SALENH₂. Los niveles de corriente y TBAB usados se escogieron basándose en que comúnmente los procesos de síntesis electroquímica de compuestos tipo base de Schiff se desarrollan a corrientes que van desde 10 a 40 mA [37] con cantidades de electrolito soporte de 10 a 200 mg [39]. En el caso de la corriente, este fue el rango en el que se decidió trabajar incluyendo 20 mA como punto medio y 50 mA como punto estrella. Para el electrolito soporte, se limitó su uso a concentraciones bajas, de 10 y 50 mg, incluyendo un punto medio de 20 mg y un punto estrella de 100 mg, por la posibilidad de que en el proceso de electrosíntesis dejara de ser inerte por aportar el ión bromuro que puede ser reactivo en alguno de los electrodos. La combinación de 50 mA con 10 mg de TBAB (Experimento 6) tuvo que ser reemplazada por una combinación con el punto medio, ya que esta corriente produjo un calentamiento en la celda (70-80°C) que generó la ebullición y evaporación completa del solvente, lo que impide el desarrollo del proceso. De esta manera el diseño experimental se configuró de la siguiente forma (Tabla 16):

Tabla 16. Condiciones de corriente y electrolito soporte (TBAB) usados en la celda electroquímica

Exp.	I (mA)	TBAB (mg)	Exp.	I (mA)	TBAB (mg)
1	10	50.0	5	40	10.0
2	40	50.0	6	50	10.0
3	10	20.0	7	20	10.0
4	10	10.0	8	10	100.0
5	40	10.0			

20mA 50mg

Cada una de las combinaciones de corriente y TBAB son los tratamientos del diseño experimental y originan un experimento diferente que se replicó hasta que los coeficientes de variación fueron menores al 20%.

Fe(SALEN). El tratamiento de electrosíntesis aplicado, generó ligeras diferencias en la coloración del compuesto, incluyendo un producto fuertemente oscurecido en el experimento 5 (40 mA y 10 mg de TBAB). Esto se asume como una oxidación del compuesto debido al elevado potencial que se alcanza por la baja cantidad de electrolito. Otra posible causa es la contaminación del compuesto por la formación de Fe(III)SALEN. Sin embargo, la eficiencia electroquímica (Ef) es consistente con una oxidación del metal de estado cero a 2+. También existen diferencias entre el compuesto que se obtiene por síntesis clásica siendo de color oscuro y menos intenso, bien debido a cambios estructurales, la formación de dímeros, el efecto coordinante del solvente, o a la formación de óxidos de hierro que pueden ser encontrados según se reporta en la literatura [65].

Usando síntesis electroquímica, se evita el contacto con oxígeno y con agua que pueden ser causantes de la formación de óxidos lo que influye en la pureza del producto además el rendimiento supera el de la síntesis química entre un 20 y 30% (Tabla 17).

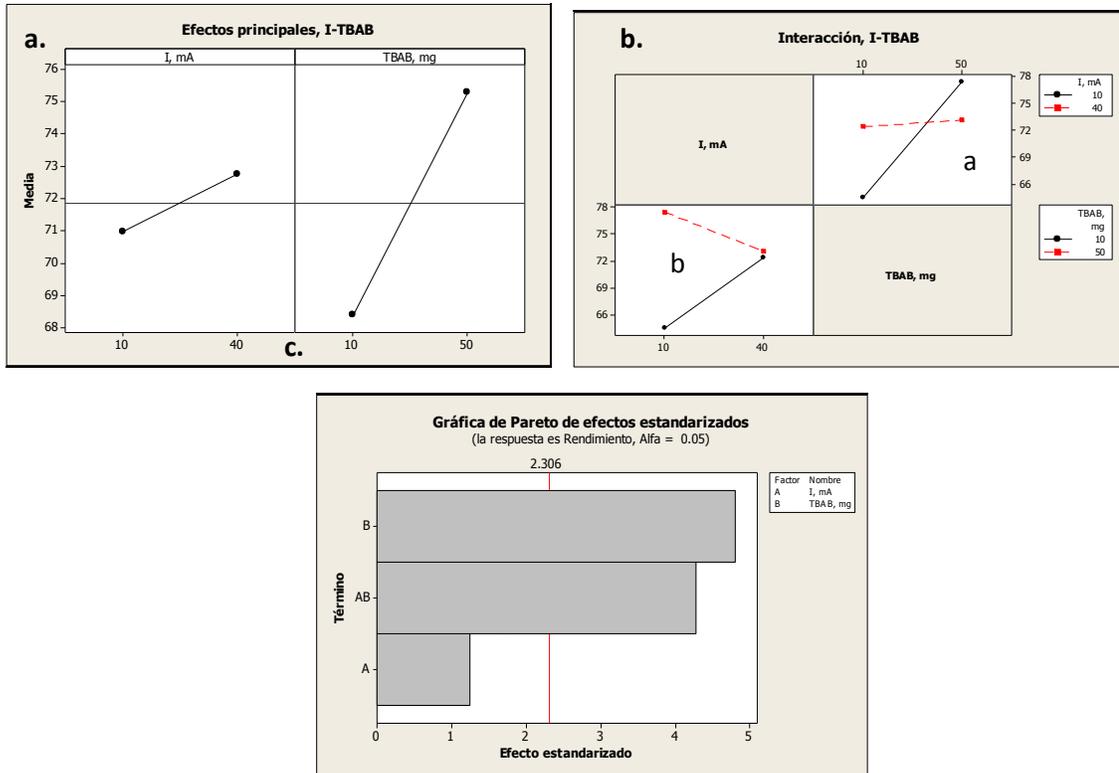
Tabla 17. Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Fe(SALEN)

Exp.	L (g)	I (mA)	TBAB (mg)	M d (mg)	M d t (mg)	C (g)	C t (g)	Ef	%R	S %R	CV %R	Δ (%R)
1	0.1016	10	50.2	19.2	20.84	0.0932	0.1203	0.46	77.47	2.21	2.86	5.49
2	0.4009	40	50.2	74.5	83.35	0.3518	0.4810	0.45	73.13	3.86	5.27	9.58
3	0.4016	40	10.4	59.1	83.35	0.3482	0.4810	0.35	72.38	2.04	2.82	5.06
4	0.1017	10	20.0	19.8	20.84	0.0923	0.1203	0.48	76.75	4.06	5.29	10.08
5	0.1005	10	10.0	15.6	20.84	0.0776	0.1203	0.37	64.48	0.83	1.29	2.07
6	0.2028	20	10.5	34.6	41.67	0.1852	0.2405	0.42	77.01	0.41	0.53	1.02
7	0.2005	20	50.3	30.0	41.67	0.1828	0.2405	0.36	75.99	4.16	5.47	10.32
8	0.1007	10	100.3	19.7	20.84	0.0762	0.1203	0.47	63.31	0.72	1.13	1.78

L: ligando, I: Corriente, TBAB: Bromuro de tetrabutilamonio, Md: metal disuelto, Mdt: metal disuelto teórico, C: complejo, Ct: complejo teórico, S: desviación estándar, CV: coeficiente de variación, Δ: incertidumbre.

Los mayores rendimientos para el complejo Fe(SALEN) se produjeron a 10 y 20mA superiores al obtenido por el método químico (Tabla 8). En condiciones que desde el punto de vista de la concentración del TBAB no siguen una tendencia clara; una menor concentración, a una alta corriente produce un rendimiento similar que en las condiciones contrarias. Con los efectos principales y de interacción (Figura 18), se puede intentar aclarar este comportamiento.

Figura 18. (a) efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB, (c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB



- ❖ En la grafica de efectos principales (Figura 18, a) se observa que la mayor influencia sobre el rendimiento del compuesto es debida a la concentración de TBAB. La corriente tiene una influencia baja así que, la representación de su efecto es casi horizontal. Para una misma concentración de TBAB en los dos niveles de corriente, el rendimiento no tiene una diferencia muy marcada, lo que se puede observar en la (Tabla 17) y justifica los resultados obtenidos en el experimento 4 y en el experimento 7 que son equivalentes en cuanto al rendimiento (77%).
- ❖ Las variables interaccionan por tanto, cuando una varía se observa un efecto sobre la otra. Cuando se grafica la variación de los rendimientos en base al cambio en TBAB (Figura 18. b, a), se observa un mayor rendimiento con la corriente a 10mA a mayor concentración del electrolito, existiendo poca variación cuando se trabaja a 40mA en los dos niveles de TBAB. En el gráfico de interacción en base a la corriente (Figura 18. b, b), explica el hecho de que los rendimientos obtenidos no tengan una influencia marcada por la corriente máxima. Las mayores

recuperaciones se obtienen en el experimento 1. Con una cantidad de 10mg de TBAB se incrementa el rendimiento a 40 mA (experimento 3) sin embargo, es menor que lo que se puede obtener con la corriente más baja. Esto implica que, una corriente alta disminuye los rendimientos si se incrementa también la concentración del electrolito, y que la combinación de las variables tiene un efecto similar al causado solo por la concentración de TBAB.

- ❖ En el Pareto (Figura 18, c) puede verse más claramente la influencia del TBAB en la síntesis, al igual que el efecto combinado y de cómo es pequeño en comparación el efecto de la corriente.

En la formación del complejo de Fe, no es tan determinante la velocidad con que el metal se disuelve, proceso que se determina por la magnitud de corriente, pero sí lo es el efecto de la resistencia de la solución que puede modificarse para una corriente variando el contenido del electrolito soporte.

Co(SALEN). Esta síntesis se realiza con dificultad, por el oscurecimiento del producto que se hace más común cuanto más alta es la corriente aplicada. Observándose que el color del compuesto formado inicialmente en el proceso corresponde a la del que se obtiene por síntesis química, esto puede ser debido a la interacción con el oxígeno a pesar de que, con el fin de eliminarlo del medio, el burbujeo de nitrógeno antes de la electrosíntesis se mantuvo durante 30 min, y se utilizó además una cantidad superior de cloruro de calcio (10%) para mantener el acetonitrilo anhidro. Los reportes [74, 75, 76] indican que la coloración de este compuesto puede variar dependiendo de si existe o no dimerización, relacionándose con el tipo de enlaces que la producen. Con un enlace Co-Co el compuesto se oscurece y no lo hace si el dímero se forma por interacciones de un átomo de cobalto de una molécula del complejo con el oxígeno de otra molécula.

Cuando se utilizan magnitudes superiores a 15 mA la corriente decae durante los primeros 45min de electrosíntesis por debajo de 10 mA, por la deposición del complejo sobre el ánodo de cobalto que es bastante difícil de desprender debido a sus irregularidades. Esta deposición se incrementa conforme se aumenta el uso del electrodo, ya que por el desgaste la porosidad del metal es mayor. Estas complicaciones, llevaron a que los experimentos solo pudieran realizarse a 10mA variando el contenido de TBAB usado en cada proceso. Dado que es imposible la eliminación del recubrimiento del complejo sobre el ánodo, es difícil determinar correctamente el valor de la eficiencia electroquímica, ya que la limpieza del ánodo no puede efectuarse completamente después de la electrosíntesis, aunque se recurra al uso de solventes como cloroformo y acetonitrilo. Para las condiciones que produjeron el mayor rendimiento la E_f coincide con una oxidación del metal a su estado 2+.

Los resultados de la electrosíntesis del compuesto (Tabla 18), muestran que el rendimiento no tiene una diferencia importante con respecto a lo que es posible obtener mediante síntesis clásica y cómo directamente, su incremento puede relacionarse con el aumento de TBAB. Debido a que es imposible trabajar en las condiciones a las que se tenía acceso a corrientes superiores a 10mA, el diseño experimental queda sesgado, por lo cual, la interpretación de los efectos no puede ser realizada, sin embargo es de suponer por el comportamiento que se obtuvo, que la corriente a

magnitudes >10mA, que su relación con el rendimiento es negativa porque su flujo normal se interrumpe en el sistema, con el aumento en la deposición del complejo que pasiva el ánodo.

Tabla 18. Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Co(SALEN)

Exp.	L (g)	I (mA)	TBAB (mg)	M d (mg)	M d t (mg)	Osc.	C (g)	Ct (g)	Ef	%R	S %R	CV %R	Δ (%R)
1	0.1003	10	50.2	40.8	20.84	NO	0.0662	0.1214	0.93	54.56	2.34	4.28	5.81
3	0.1007	10	20.5	55.8	20.84	NO	0.0799	0.1214	1.27	65.82	2.48	3.77	9.36
4	0.1004	10	10.5	22.0	20.84	NO	0.0329	0.1214	0.77	27.07	2.40	8.87	5.96
8	0.1004	10	100.5	24.5	20.84	NO	0.0907	0.1214	0.56	74.71	2.93	3.92	9.73

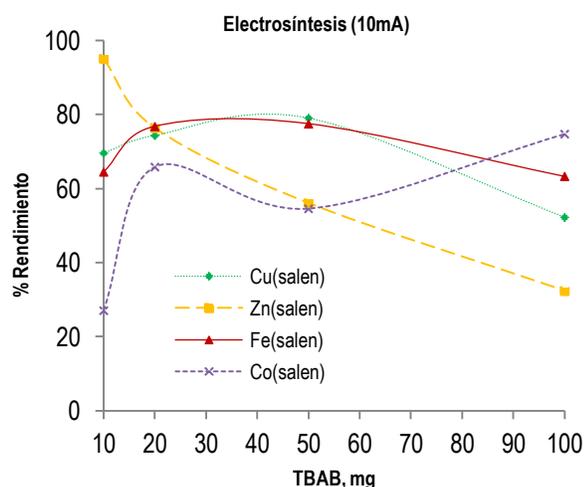
L: ligando, I: Corriente, TBAB: Bromuro de tetrabutilamonio, Md: metal disuelto, Mdt: metal disuelto teórico, Osc.: Oscurecimiento, C: complejo, Ct: complejo teórico, S: desviación estándar, CV: coeficiente de variación, Δ: incertidumbre

Los experimentos realizados para todos los metales, se encuadraron de tal manera que para una corriente de 10mA, se tienen cuatro experimentos con concentraciones crecientes de TBAB. Así podemos graficar el comportamiento del rendimiento en base a la cantidad de electrolito la cantidad de electrolito (Figura 19).

El comportamiento observado en la gráfica corresponde con la información que se pudo obtener del análisis de efectos para los otros metales:

- ❖ El rendimiento para los complejos de Cu y Fe se ve favorecido con el incremento de TBAB, siendo mayor cerca a 50 mg del electrolito, pero decreciendo a 100 mg.
- ❖ El rendimiento del complejo de Zn se ve favorecido a concentraciones menores de TBAB y cercanas a 10mg, pero nuevamente el incremento a 100 mg provoca su disminución.

Figura 19. Variación del rendimiento a 10mA, con el cambio en la concentración de electrolito soporte (TBAB)



El comportamiento del rendimiento para el compuesto de cobalto, no sigue una tendencia clara, puesto que la mayor recuperación del complejo se obtuvo para el uso de 100 mg de TBAB con una disminución a 50 mg.

Si la tendencia era de incrementarse el rendimiento conforme se aumentaba la cantidad de TBAB en la celda, era de esperar que el rendimiento del tratamiento a 50 mg fuera superior que el obtenido a 20 mg. Sin embargo, lo obtenido puede considerarse como una posible interacción, en donde el experimento 3 (20 mg) da mejores rendimientos que para el experimento 1 (50 mg), por una modificación favorable en la migración de los iones Co^{2+} producidos por la disolución del metal. Al incrementar hasta 100mg el electrolito la dependencia cambia y el efecto de la combinación de las variables disminuye.

Cuando la síntesis de este compuesto se realiza bajo un burbujeo constante de oxígeno, se obtiene un producto verde, que no es soluble en cloroformo y lo es débilmente en DMSO y DMF, este compuesto se ha relacionado en la literatura [49], con la presencia de alcohol o ácido. El rendimiento de este proceso es <20% y no puede descartarse la formación de compuestos poliméricos que incluyan iones hidroxilo y oxígeno en su estructura.

Cu(SALEN). El color del compuesto obtenido por vía electroquímica corresponde al del compuesto obtenido por la vía tradicional, es decir un color verde intenso. Se diferencian únicamente en la forma de los agregados; a diferencia del producto obtenido por síntesis clásica, por electrosíntesis se obtiene un polvo fino aunque en disolución, ambos compuestos toman el mismo color violeta-azulado (Figura 23).

Para los experimentos se obtuvieron resultados de eficiencia (Ef) de 1, lo que es coherente con una oxidación del metal en estado cero a 1+, esto se reporta en la síntesis electroquímica de diferentes tipos de complejos y se explica por la baja energía de red cristalina en el cobre metálico [77]. Además, se observa una deposición de color rojizo [77, 78] sobre las paredes de la celda y sobre el cátodo de platino que se asumía como cobre metálico. La identidad del precipitado fue confirmada disolviéndolo en ácido nítrico diluido (formación de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), y comparando su espectro UV-Vis con el de una solución de nitrato de cobre encontrando que, los espectros son equivalentes. Según esto, a pesar de tratarse de un proceso de electrosíntesis bastante simple, la obtención final del compuesto Cu(SALEN), implicaría la comproporción y desproporción del cobre para obtener el estado final de 2+.

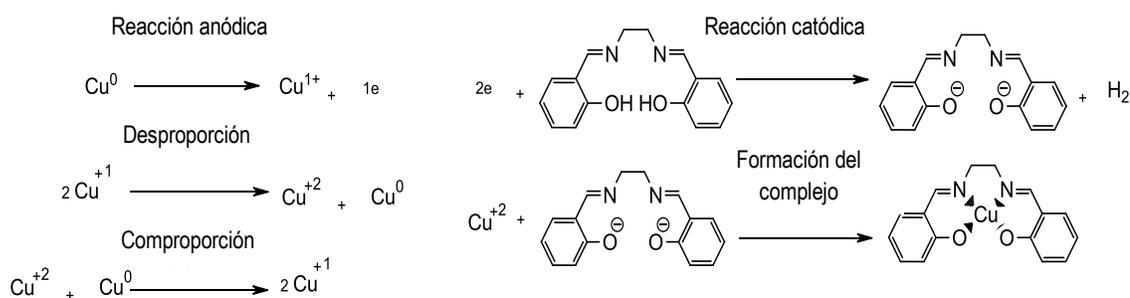
La solvatación de Cu^{2+} por acetonitrilo es bastante débil, por la basicidad reducida de este solvente. No obstante la solvatación de Cu^{1+} debe ser muy fuerte, por la retrodonación de los electrones d^{10} al grupo CN [78]. Sin embargo, el estado 1+ para el cobre no es lo suficientemente estable si no existen ligantes o contraiones capaces de estabilizarlo (tal es el caso del ión cloruro que genera el cloruro cuproso insoluble y por tanto estabiliza el estado de oxidación). En nuestro caso a pesar de que el medio contiene bromuro, este es incapaz de interactuar de manera adecuada con el ión metálico debido a su baja concentración, por esta razón, el Cu^{1+} formado durante el proceso se desproporcionaría a Cu^{2+} siguiendo el esquema:

Figura 20. Reacción de desproporción del Cu¹⁺



Durante la electrosíntesis, en el cátodo se provoca la desprotonación de la base de Schiff, que desplaza el equilibrio hacia la formación del quelato con los iones metálicos en estado 2+. Ya que en el medio, va existir una cantidad de Cu²⁺ libre, este también participa en la disolución del metal en estado 0, mediante la reacción de comproporción que se produce en sentido inverso a la que se representa en la figura 20 así, el proceso conlleva no solo fenómenos de disolución electroquímica, sino también de disolución química (Figura 21).

Figura 21. Esquema de las reacciones que conllevan la formación del complejo Cu(SALEN)



Los rendimientos del proceso de electrosíntesis, muestran que a pesar de que se esperaba un mayor rendimiento a partir de las corrientes más altas, ya que se produce una mayor disolución del metal en el mismo tiempo de electrosíntesis que las corrientes de menor magnitud, son los valores medios los que producen una reacción casi cuantitativa (Tabla 19).

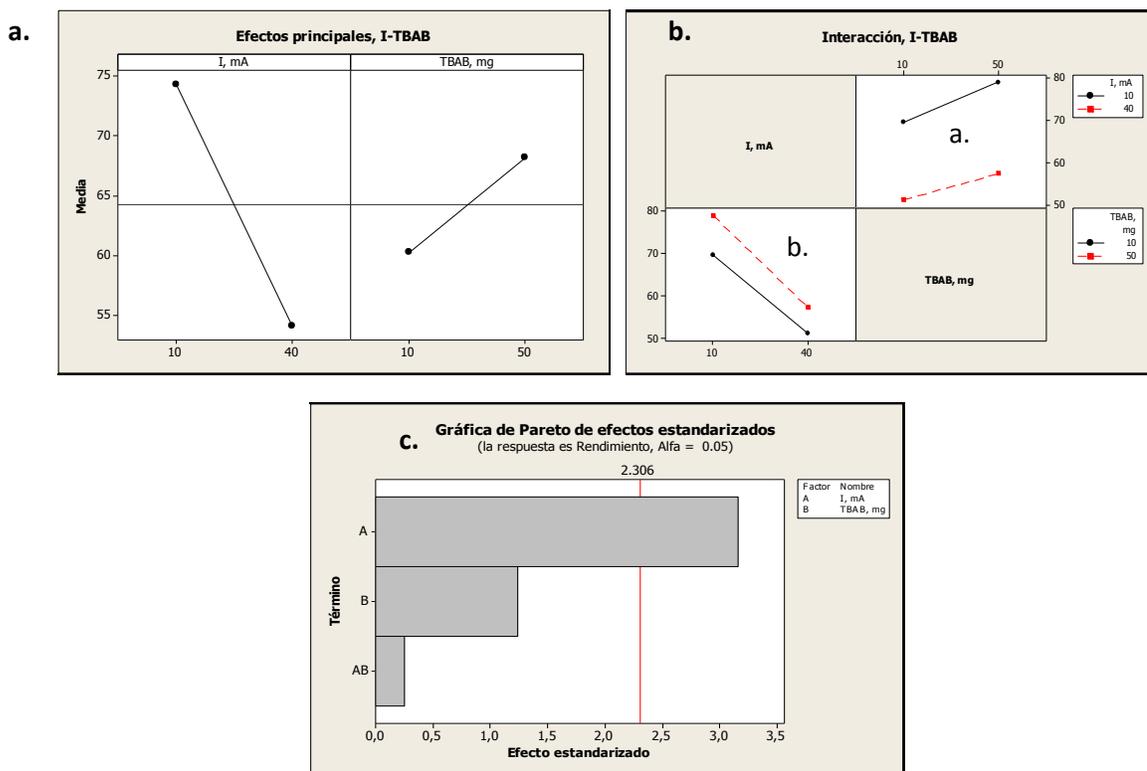
Tabla 19. Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Cu(SALEN)

Exp.	L (g)	I (mA)	TBAB (mg)	M d (mg)	M d t (mg)	C (g)	Ct	%R	Ef	S (%R)	CV %R	Δ %R
1	0.3026	10	50.2	120.9	47.41	0.1945	0.2461	79.03	0.97	2.08	2.63	5.16
2	0.8024	40	50.2	60.9	189.60	0.5626	0.9813	58.60	0.99	1.13	1.93	2.81
3	0.2744	10	20.3	63.2	47.41	0.1829	0.2461	74.32	1.00	0.83	1.12	2.07
4	0.3003	10	10.1	101.0	47.41	0.1712	0.2461	69.55	0.93	16.97	24.40	42.12
5	0.8041	40	10.3	97.0	189.60	0.4307	0.9813	43.07	0.94	1.05	2.44	3.19
6	0.5119	20	50.4	66.3	94.80	0.4298	0.4921	87.35	1.07	1.64	1.87	4.06
7	0.6037	20	10.5	106.0	94.80	0.4752	0.4921	96.57	1.16	2.14	2.21	5.30
8	0.2009	10	100.3	85.1	47.41	0.1286	0.2461	52.23	1.09	2.96	5.67	9.00

L: ligando, I: Corriente, TBAB: Bromuro de tetrabutilamonio, Md: metal disuelto, Mdt: metal disuelto teórico, C: complejo, Ct: complejo teórico, S: desviación estándar, CV: coeficiente de variación, Δ: incertidumbre

En el estudio de las interacciones a partir de los resultados del diseño experimental, podemos encontrar la dependencia entre el rendimiento y las variables. De las gráficas de efectos principales y de interacción (Figura 22) podemos obtener la siguiente información:

Figura 22. (a) efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB, (c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB



- ❖ El efecto de la corriente es mayor que el del TBAB (Figura 22, a.), por lo tanto la dependencia del rendimiento se debe a la magnitud de corriente usada. Sin embargo, este efecto es negativo. El incremento de la corriente produce una disminución del rendimiento, siendo notoria la disminución de este a 40 mA. Lo que se fundamenta en la desproporción que sufre el Cu^{1+} que se produce en mayor proporción con una mayor corriente, ocasionando una mayor deposición de Cu^0 y por tanto menor formación del complejo. En contraste, el incremento de TBAB afecta positivamente, aumentando la cantidad de producto que se puede obtener, aunque la diferencia de rendimientos es menor que la provocada por la corriente. En la tabla de resultados (Tabla 19). Se observa que el rendimiento del experimento 2 es mayor que el del 5. Según este comportamiento, debería de trabajarse a preferencia con concentraciones de TBAB cercanas al mínimo (10 mg) y con corrientes entre 10 y 20 mA.
- ❖ Como en la gráfica de efectos de interacción (Figura 22, b.) las líneas son paralelas (no se cruzan), no existe relación entre la corriente y la cantidad de TBAB empleada en el proceso. Se puede asumir entonces que para la formación del complejo se requiere una velocidad de

disolución del metal moderada regulada directamente por la corriente que es la de mayor efecto sobre el proceso.

- ❖ El Pareto de efectos (Figura 22. b) permite observar mejor la mayor influencia en el rendimiento por parte de la corriente, influencia que es menor para la concentración de TBAB, sin llegar a ser significativo. Sin embargo como se mencionó, da mejores respuestas a concentraciones >10 mg, ya que una mayor concentración de electrolito dificulta el acercamiento hacia el cátodo, en donde existe mayor proporción de SALEN²⁻. Por tanto, favorece la deposición de Cu. Se observa también, como el efecto combinado de corriente y TBAB es incluso menor que el efecto individual del electrolito siendo la representación de que las variables no interaccionan.

Si comparamos los resultados de la síntesis electroquímica con los obtenidos por la vía clásica, el tratamiento de electrosíntesis que mayor rendimiento produjo, no dista mucho de lo que se obtiene en medio etanólico, lo que teniendo en cuenta su economía y la disminución de residuos la convierte en una mejor opción.

El proceso de electrosíntesis, usualmente se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, con nitrógeno o argón como gas de purga. Teniendo en cuenta que el comportamiento de la eficiencia indica que, la obtención del compuesto hace necesaria una oxidación de Cu¹⁺ hasta Cu²⁺ mediante desproporción, el experimento se realizó libre de atmósfera inerte y burbujando oxígeno en el medio, obteniéndose rendimientos del 80% cuando se sigue el tratamiento del experimento 2.

Al usar burbujeo de oxígeno, el rendimiento mejora en comparación al uso de atmósfera inerte (Tabla 22.). Sin embargo, esta condición produce un incremento en la deposición del compuesto sobre los electrodos, lo que termina disminuyendo la corriente circulante, razón por la que existe pérdida del producto. Esto es importante, ya que indica que la síntesis puede realizarse en condiciones de atmósfera normal, disminuyendo el costo ya que no se necesita gas de purga, aunque se requiera encontrar alternativas para evitar la deposición del complejo.

Zn(SALEN). Se obtuvieron productos desde el color blanco hasta el amarillo intenso dependiendo de la combinación de corriente y TBAB usados. Si bien en el proceso para obtener el Cu(SALEN), era usual observar deposición del producto sobre el ánodo, esta no se adhería fuertemente al electrodo y al final siempre terminaba desprendiéndose, y tampoco se producían caídas notorias de corriente que sugirieran la pasivación del ánodo.

En este caso al igual que para el cobalto la adherencia del compuesto al electrodo es tan fuerte que la solución del ligando no se decolora por completo en muchos de los tratamientos, lo que provoca la caída repentina de la corriente. Como consecuencia, el incremento en la intensidad de la coloración del producto obtenido se relaciona con la cantidad de ligando que lo impurifica (Figura 23). Para evitar esto, Kharisov [39] reporta el uso de ultrasonido y mejores solventes como DMF o DMSO para compuestos con esta tendencia.

Sin embargo, en esta investigación se consideró solo el proceso de electrosíntesis más sencillo, es decir, aquel que no necesitó grandes inversiones en el desarrollo del montaje para el proceso, ni el uso de solventes difíciles de recuperar y con un alto costo. No obstante, si durante el proceso de electrosíntesis se consigue que el electrodo tenga movimiento o exista golpeteo del agitador magnético, los productos son de color más claro, con una mayor semejanza a los obtenidos por el método químico.

Figura 23. (a) Comparación de los compuestos obtenidos a diferentes corrientes, (b) Deposición de Zn(SALEN), (c) Zn(SALEN) obtenido en etanol



En la Tabla 20 se muestra, como las corrientes altas producen un menor rendimiento, dado que producen una mayor disolución del metal, que provoca rápidamente la pasivación del ánodo. Teniendo en cuenta el comportamiento de la eficiencia electroquímica para el proceso, notamos como su valor coincide con la transferencia directa de dos electrones es decir, la oxidación de Zn^0 a Zn^{2+} . Indicando un proceso más sencillo de formación que la del complejo de cobre.

Tabla 20. Rendimiento (%R), Eficiencia electroquímica (Ef) y parámetros de estadística descriptiva para la electrosíntesis de Zn(SALEN)

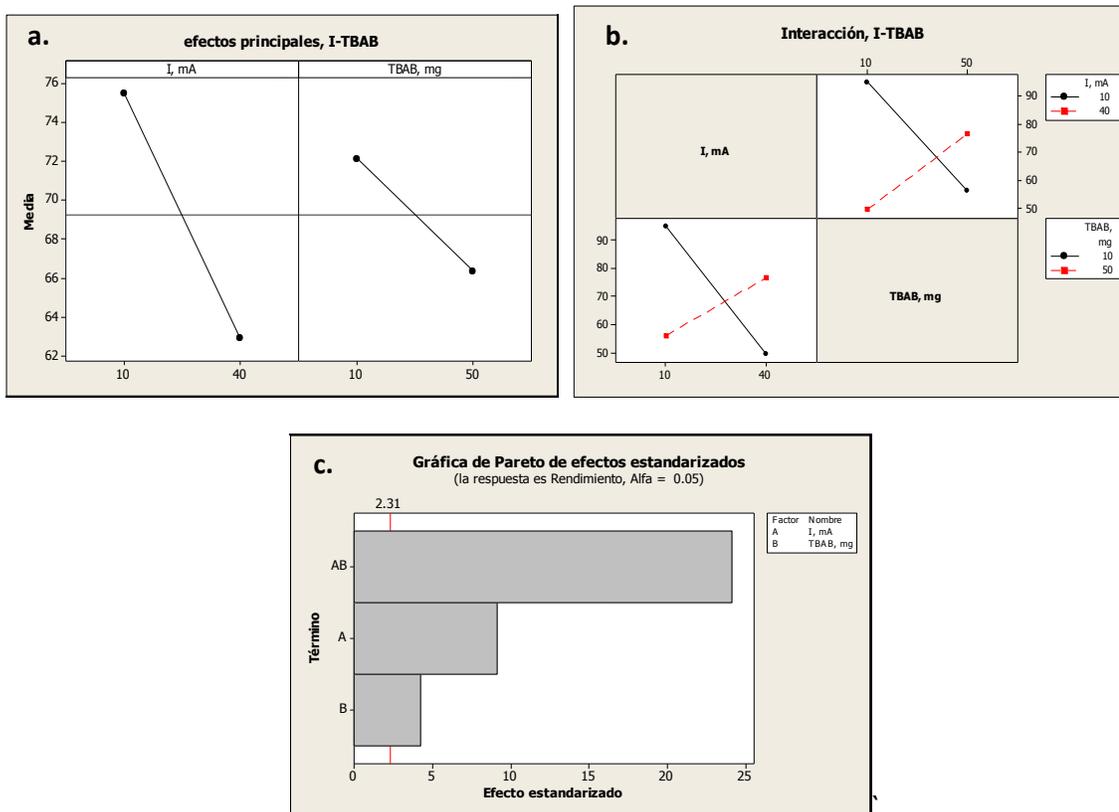
Exp.	L (g)	I (mA)	TBAB (mg)	M d (mg)	M d t (mg)	C (g)	Ct (g)	Color	Ef	%R	S (%R)	CV %R	Δ %R
1	0.1228	10	50.4	28.7	24.39	0.0693	0.1237	NO	0.59	56.05	1.07	1.92	2.67
2	0.4104	40	50.4	84.3	97.58	0.3758	0.4905	NO	0.43	76.62	1.59	2.08	3.95
3	0.1217	10	20.4	28.4	24.39	0.0945	0.1237	NO	0.58	76.37	3.45	4.52	8.57
4	0.1221	10	10.2	27.2	24.39	0.1175	0.1237	SI	0.56	95.01	3.44	5.69	8.55
5	0.4016	40	10.4	75.2	97.58	0.2478	0.4905	SI	0.39	50.05	7.50	14.99	18.63
6	0.2077	20	50.6	48.7	48.78	0.1357	0.2475	NO	0.50	54.81	1.39	2.53	3.45
7	0.2078	20	10.6	48.9	48.78	0.1855	0.2475	SI	0.50	74.95	3.88	5.18	9.64
8	0.1146	10	100.0	24.3	24.39	0.0445	0.1237	NO	0.50	32.36	4.19	12.94	10.39

En éste caso el proceso de formación del complejo sigue el esquema general presentado en la Figura 19 (apartado 5.3.3.) es decir, la reducción del ligando produciéndose el ión tetradentado

SALEN²⁻ y la oxidación anódica del cinc que termina con la formación del quelato metálico, sin más pasos de oxidación o desproporciones en el metal.

A partir del análisis del diseño de experimentos, podemos observar los efectos principales y de interacción en gráficas (Figura 24):

Figura 24. (a) Efectos principales para el rendimiento entre I y TBAB, (b) Gráficas de efecto de interacción entre I y TBAB, (c) Pareto de efectos para las variables I y TBAB



- ❖ Se puede observar un mayor efecto para la corriente al igual que en el complejo de cobre (Figura 24, a). No obstante, un incremento hasta el máximo, provoca una disminución del rendimiento. Este comportamiento aparentemente contradictorio, es debido a que la formación del complejo no es la única reacción química que puede producirse en la celda. Durante el proceso, también se da la deposición en el cátodo de Zn metálico, que sería la reacción de competencia junto con la adsorción del complejo sobre el ánodo. Esto se facilita si la concentración de Zn²⁺, en la celda se incrementa. El efecto negativo de la corriente en la síntesis es similar que en el Cu. Cuando se incrementa la concentración de Zinc, también se incrementa la deposición del complejo sobre el ánodo y la de cinc metálico en el cátodo, lo que causa que la corriente disminuya y por tanto también la formación del complejo.

- ❖ El cruce de líneas en la Figura 24 b, indica la interacción entre la concentración de TBAB y la corriente. El efecto de TBAB aunque en apariencia es menor (Figura 24, A), por los rendimientos obtenidos a una misma corriente con 10 y 50 mg (Tabla 20, experimentos 1 y 4), vemos como el electrolito incide positivamente cuando su concentración es baja, ya que el incremento de la concentración durante la electrosíntesis, evita la migración del ión Zn^{2+} por la gran cantidad de partículas cargadas en la solución, dificultando su acercamiento al cátodo, que es donde existe mayor proporción de ligando en su estado desprotonado y por tanto con mayor posibilidad de ligar al metal. A pesar de que este proceso se espera favorecer mediante agitación, las interacciones electrostáticas entre los iones del electrolito y los electrodos deben de ser superiores y con 50mg de TBAB en la celda este proceso no es favorable.
- ❖ En el pareto de efectos (Figura 24, c) se muestra más claramente como el efecto de la combinación de las variables es mayor que el individual, en todos los casos con una diferencia significativa. Como se ve en el cuadro de resultados, el mayor rendimiento se obtuvo en la combinación de los mínimos de ambas variables, lo que indica que para el cinc, la formación del complejo se ve favorecida con una disolución lenta del metal es decir, una electrosíntesis a corriente baja (10 mA) y una concentración pequeña de TBAB (10 mg), que no interfiere de manera importante en la migración del Zn^{2+} hacia el cátodo.

5.3.4. Propiedades físicas. Las propiedades físicas de los productos de electrosíntesis concuerdan con la de los complejos obtenidos por síntesis clásica (Tabla 21).

Tabla 21. Propiedades físicas de los compuestos obtenidos por las dos vías de síntesis

Compuesto	Color	p.f. (°C)	Conductividad ($cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot ohm^{-1}$)		Solubilidad				
			Electrosíntesis	Síntesis química	HEX	ET	CLO	DMSO	DMF
Cu(SALEN)	Verde	≥ 300	1.23 ± 0.37	1.47 ± 0.58	I	DS	S	S	S
Zn(SALEN)	Crema	≥ 300	1.55 ± 0.30	1.07 ± 0.11	I	I	I	S	S
Co(SALEN)	Rojo	≥ 300	1.59 ± 0.10	1.71 ± 0.32	I	DS	S	S	S
Fe(SALEN)	Naranja	≥ 300	1.47 ± 0.63	1.52 ± 0.27	I	DS	S	S	S
SALEN	Amarillo	125.8-126.5	<1	<1	DS	S	S	S	S

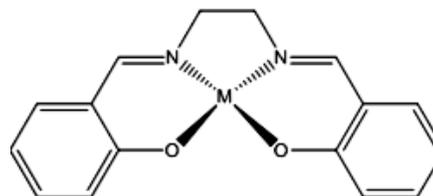
HEX: hexano, ET: etanol, CLO: cloroformo, DMSO: dimetilsulfóxido, DMF: dimetilformamida, I: insoluble, DS: débilmente soluble, S: soluble.

El compuesto de cinc, muestra variación en su coloración, esta coloración variable se debe a la presencia de ligando sin reaccionar en el producto.

La solubilidad de los compuestos no es diferente, pero los agregados obtenidos por síntesis electroquímica son más difíciles de disgregar que los de síntesis tradicional. El hecho de que no sean solubles por completo en etanol y que sean completamente insolubles en agua es indicativo de su baja polaridad y de que no se produjeron compuestos iónicos.

La medición de las conductividades muestra que el comportamiento de los complejos es el de no electrolitos, con valores equivalentes en ambos métodos sintéticos, lo que indica que se aíslan complejos neutros con una relación 1:1 $M^{2+}/SALEN^{2-}$ (Figura 25).

Figura 25. Estructura que corresponde con la conductividad encontrada para los complejos



5.3.5. Espectros Infrarrojos. Por la manera en que se producen las pastillas no se puede considerar con precisión analítica la pureza de los compuestos basados solo en los espectros IR. Sin embargo, es posible establecer que no existen diferencias estructurales importantes entre los productos obtenidos por las dos vías de síntesis, ni tampoco entre los que se obtienen con las diferentes condiciones de electrosíntesis, también indican la variación en la hidratación presente en los complejos y en los que son lábiles a la coordinación del oxígeno, la posibilidad de su coordinación. En la tabla 22 se listan las principales absorciones en los espectros infrarrojos de los complejos y su asignación.

Tabla 22. Principales bandas de absorción en IR (KBr) para los complejos obtenidos por síntesis electroquímica

Vibración (ν cm^{-1})	SALENH ₂	Fe(SALEN)	Co(SALEN)	Cu(SALEN)	Zn(SALEN)
ν_{H_2O}	-----	3440 (d, a)	3419 (a, d)	3439 (d)	3423 (a, m)
ν_{OH}	2899 (a)	---	---	---	---
$\nu_{C=N}$	1632 (mf)	1626 (mf)	1609 (mf)	1636 (mf)	1641 (mf)
ν_{C-O}	855(f)	823(f)	851(d)	852(d)	856(d)
ν_{C-H}	748 (mf)	756 (d)	745 (m)	744 (f)	754 (m)
ν_{N-M}	-----	461 (d, h)	506-469 (d, h)	462 (d, h)	494 (d, h)
ν_{O-M}	-----	542-645 (d, h)	661-590 (d, h)	574 -617 (d, h)	1150-1039 (d, h)

*Convenciones *d*=débil, *m*=media, *f*=fuerte, *mf*=muy fuerte, *a*=ancha, *h*=hombro.

Fe(SALEN). Al realizarse la comparación entre los espectros de los complejos obtenidos por diferentes condiciones de electrosíntesis se observa que no existe variación en las absorciones lo que confirma la obtención del mismo producto (Figura 26).

En todos los casos aparece una banda cercana a $825cm^{-1}$ (Figura 27) que corresponde a la vibración C-O. Sin embargo, Ueno [54] y Bancroft [79] afirman, que la intensidad de esta banda se puede relacionar directamente con la prevalencia de dímeros o monómeros en el compuesto (en cuanto más intensa es, puede considerarse una mayor dimerización). La dimerización puede ser causada por un cambio en el estado de oxidación del metal a 3+, lo que involucra la variación de la coloración del complejo.

Figura 26. Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y TBAB (ES)

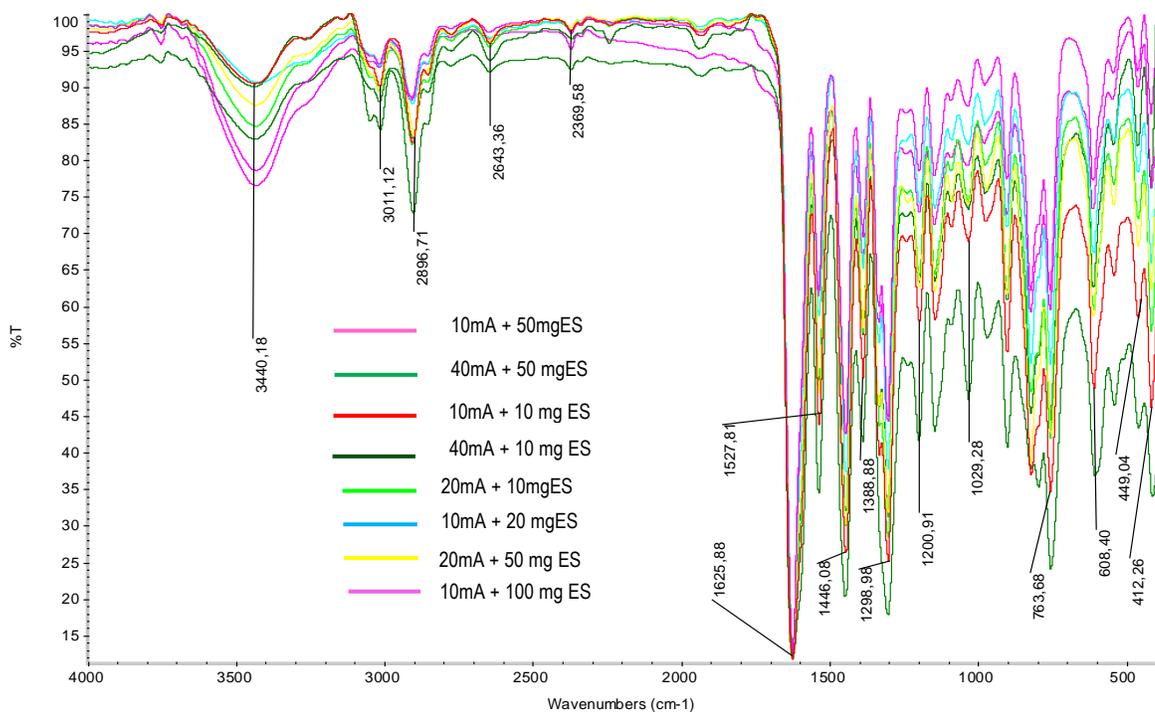
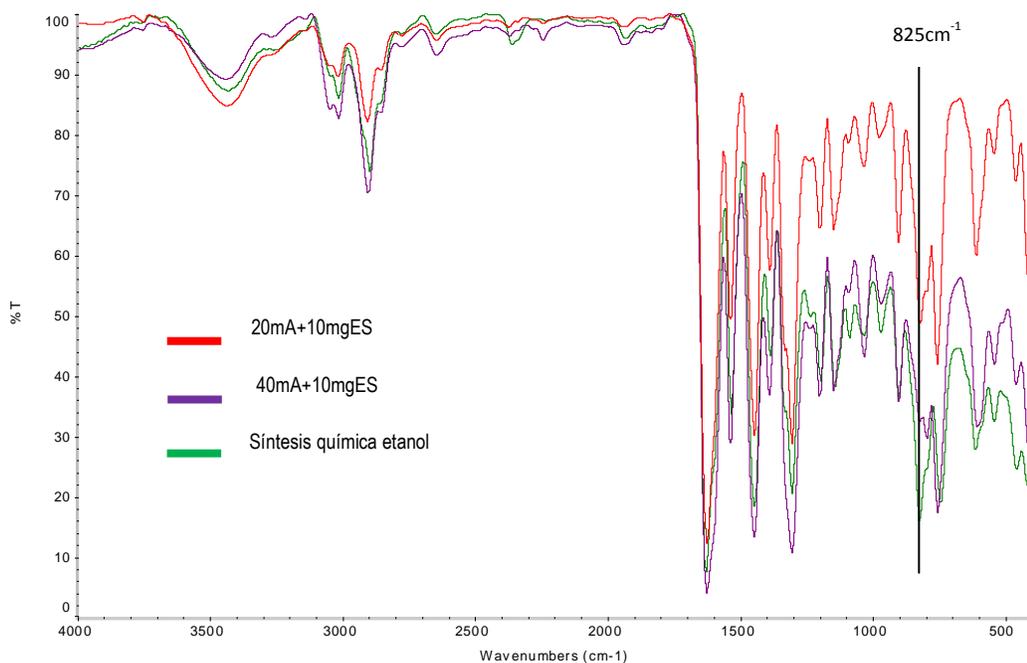
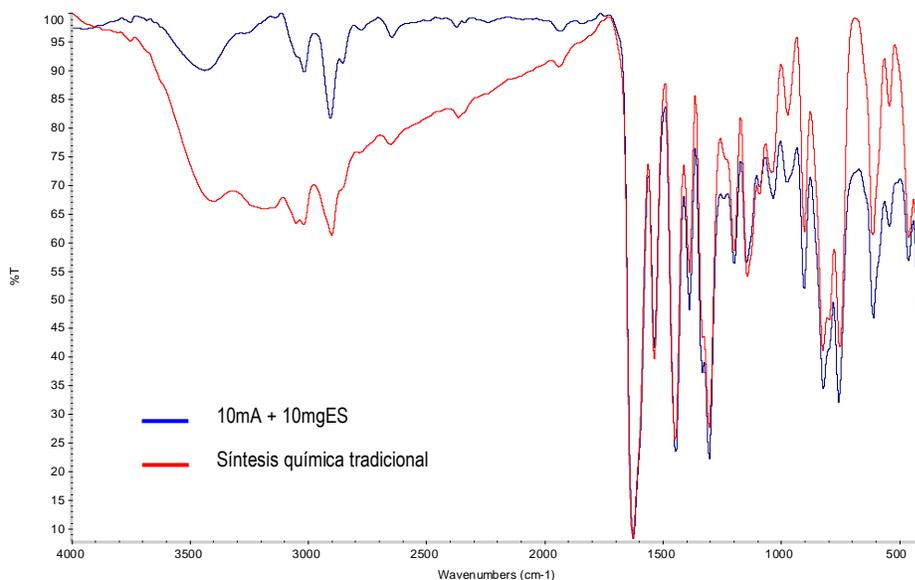


Figura 27. Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN), obtenido por electrosíntesis y síntesis química en etanol



El producto de la síntesis tradicional del compuesto muestra un espectro con una banda de tensión de enlace O-H debida a agua, indicativa de mayor hidratación que en el obtenido por electrosíntesis (Figura 28), lo que se presenta como una ventaja de la electrosíntesis.

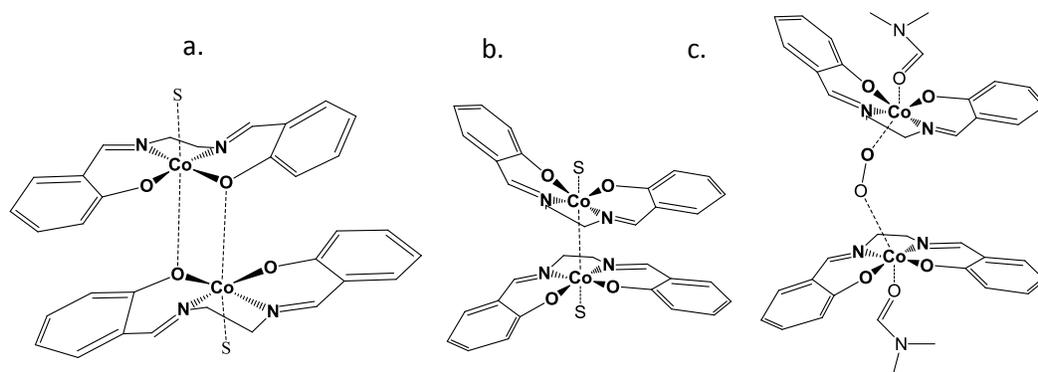
Figura 28. Comparación entre los espectros del complejo Fe(SALEN), obtenido por electrosíntesis y síntesis tradicional



Co(SALEN). Todos los compuestos obtenidos cuentan con las mismas absorciones en el infrarrojo, lo que permite afirmar que son equivalentes independientemente de la cantidad de electrolito que se utiliza en el medio de reacción. Sin embargo, los compuestos pueden ser obtenidos en tres tonalidades diferentes por ambos métodos: un compuesto de color pardo, un compuesto de color verde y un compuesto de color rojo intenso.

La literatura indica [49] que la obtención de los dos primeros productos depende de la existencia de agua, ácido, y/o oxígeno. El tercer producto, es el que se espera obtener ya que es el que se aísla en el desarrollo de la síntesis química. Se afirma que corresponde a la existencia de una molécula de agua como puente entre dos moléculas del complejo, o a la formación de un dímero en la que los pares no coordinados del oxígeno en una molécula de compuesto, se coordinan con el átomo de cobalto de otra (Figura 29). Este dímero se conoce como la forma inactiva.

Figura 29. Dímeros del compuesto Co(SALEN), (a) Dímero reportado de color rojizo, (b) dímero de color pardo o negro, (c) peroxo compuesto identificado en DMF



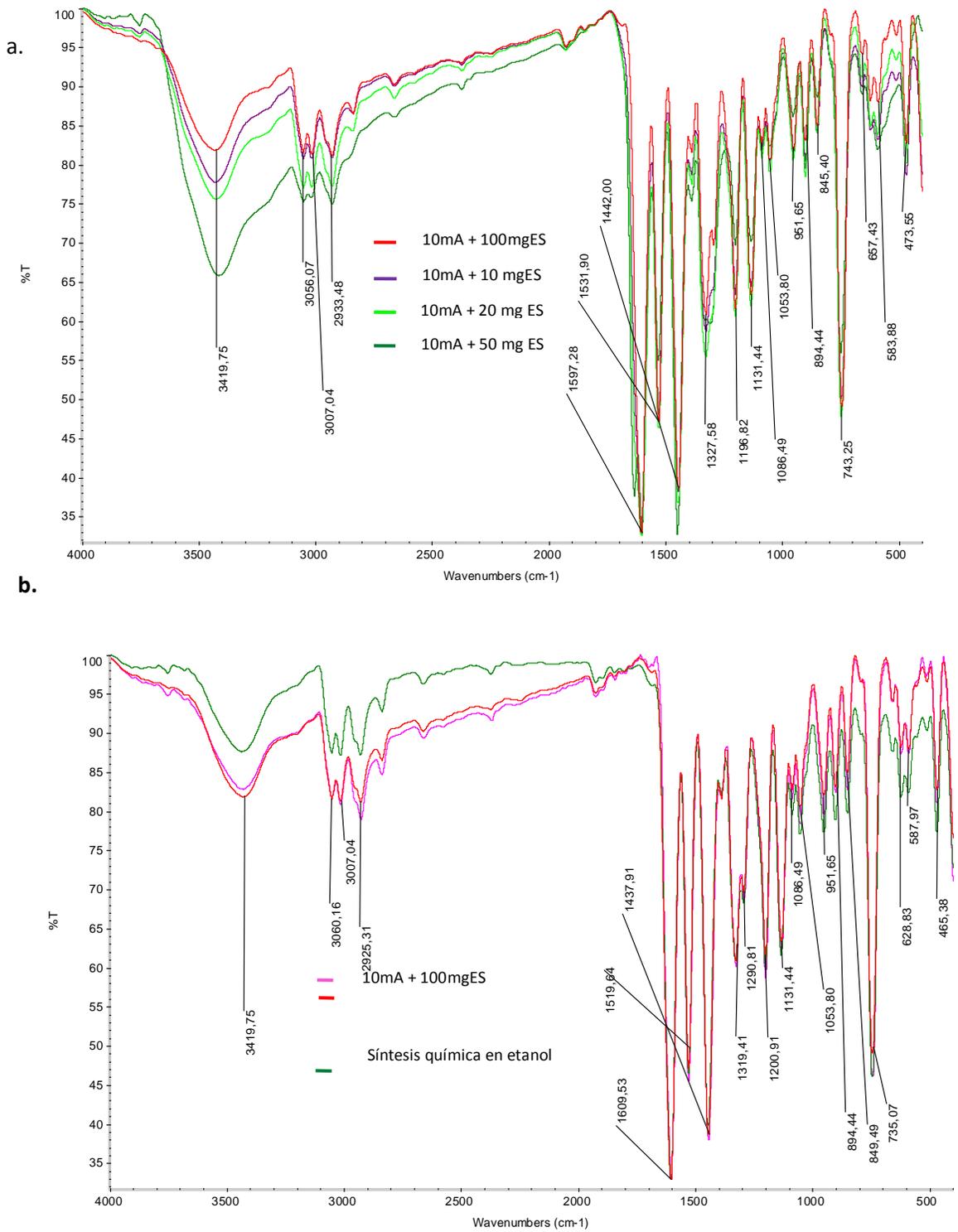
Tomado de: HOBDA M.D. Y SMITH T.D, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.9 (1972-1973)

El compuesto de color pardo es el que se reporta en la literatura como la forma activada y su estructura fue confirmada por los datos obtenidos a partir de cristalografía por Schaefer y Marsh [80], mostrando dimerización que incluye un enlace Co-Co. Sin embargo, no hemos encontrado reportes que especifiquen la razón de la coloración verdosa, que se pudo obtener realizando la síntesis electroquímica bajo burbujeo constante de oxígeno. Debido al cambio de intensidad de las absorciones que se asignan al enlace O-Co [54, 65] puede intuirse, que es causada por la coordinación de O₂ al complejo, generando cadenas poliméricas lo que lo hace insoluble incluso en DMSO, lo que lo convierte en análogo con la especie peroxo que se ha identificado en solución de DMF [65].

A pesar de estos inconvenientes, la electrosíntesis pudo desarrollarse de manera que el producto obtenido siempre fuera el compuesto inactivo, lo que incluyó mantener condiciones de sequedad evitando el contacto pronunciado del solvente con el ambiente y degasificándolo durante más tiempo mediante burbujeo de nitrógeno, ya que la tendencia de la electrosíntesis parece ser la formación del complejo en su estado activo.

En los espectros de los compuestos obtenidos en diferentes grados de TBAB (Figura 30), no existe variación importante en las absorciones lo que es indicativo de la equivalencia del producto. El mismo comportamiento puede observarse si se comparan los espectros de los productos generados por vía química y electroquímica.

Figura 30. (a) espectros del complejo Co(SALEN) obtenido por electrosíntesis, (b) síntesis química y electrosíntesis



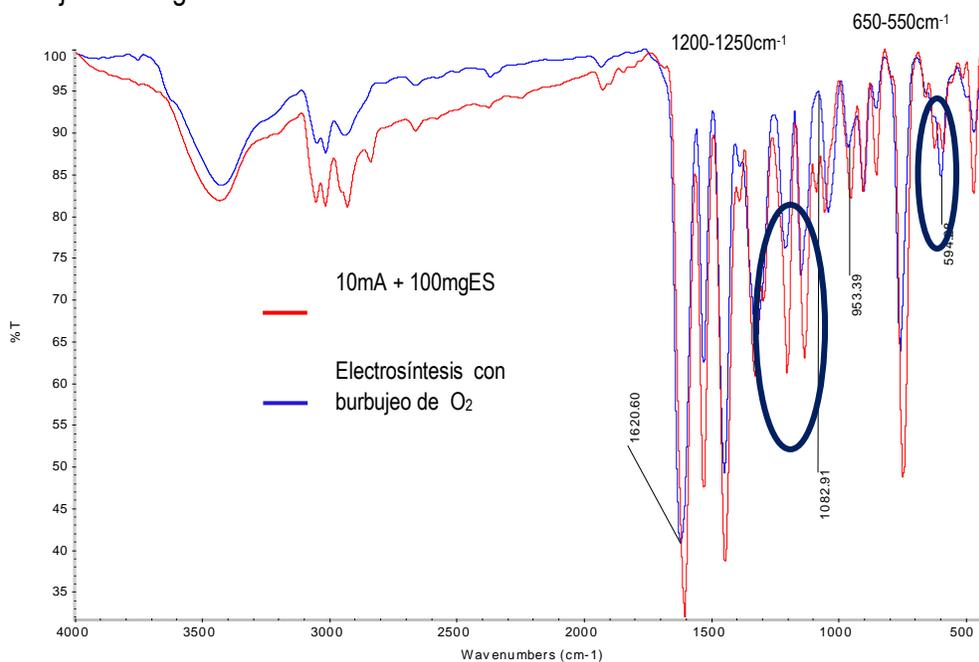
Se puede resaltar que en los espectros de los compuestos obtenidos, como generalidades se observan:

- Un menor desplazamiento de la banda correspondiente al grupo imino (1620 cm^{-1}).
- La desaparición de una banda débil ubicada a 1082 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento C-O.
- El incremento de la intensidad de la banda de absorción a 953 y 594 cm^{-1} , bandas que en la literatura [54, 65] se reportan como debidas a la formación de puentes de oxígeno entre las moléculas de complejo.

➤ Efecto del oxígeno en el proceso de electrosíntesis.

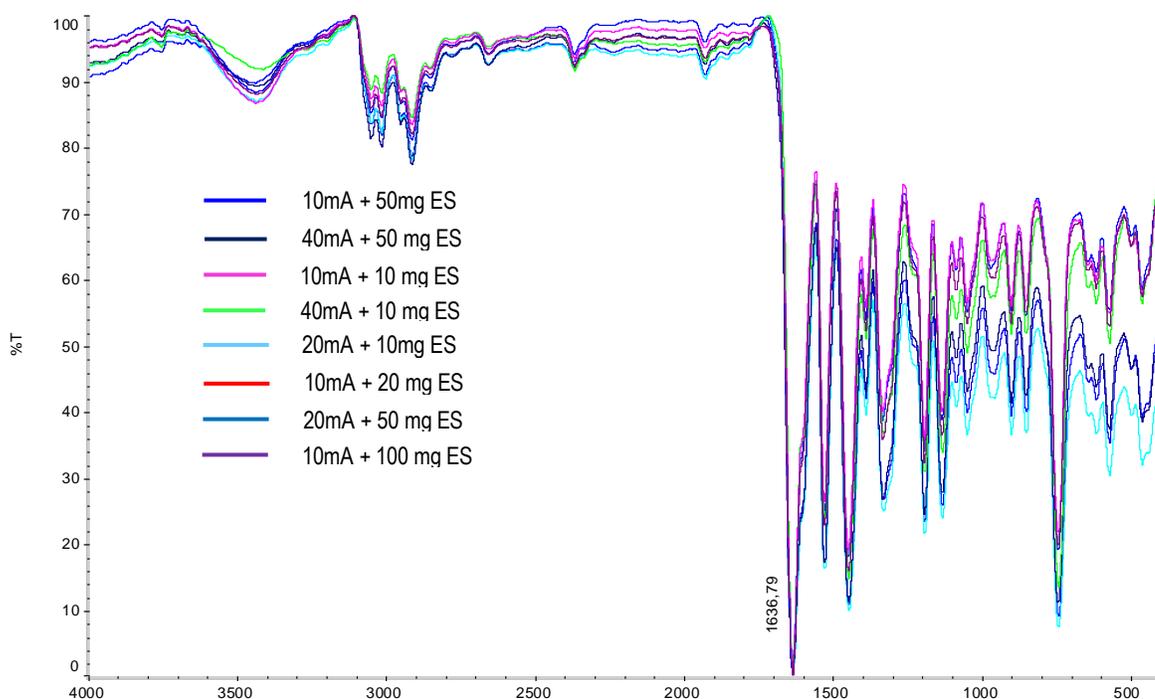
Como se mencionó anteriormente, existe un cambio en la coloración del compuesto que se aísla cuando la celda se enriquece con oxígeno, notándose una coloración verdosa y cambios en la solubilidad. Conociendo la labilidad del compuesto frente al oxígeno, es inevitable pensar en la formación de un aducto. Con base en la información bibliográfica [65], se ha determinado que las absorciones más significativas debido al enlace entre el oxígeno y el cobalto se ubican en las regiones entre 1200 y 1250 cm^{-1} y entre 650 y 550 cm^{-1} . Para el primer grupo de vibraciones existe una disminución de la intensidad. Estas bandas son asignadas como absorciones para el estiramiento del enlace C-O. El segundo grupo de bandas corresponde a las vibraciones del enlace O-Co, en el espectro de este producto el segundo grupo de absorciones se intensifica, por lo que se puede pensar, en una interacción mayor con el oxígeno (Figura 31). Para considerar la formación del compuesto peroxo (Figura 29, C.), se espera una vibración del enlace Co-O-O-Co a 565 cm^{-1} muy débil, absorción que no es posible observar en los espectros obtenidos.

Figura 31. Espectros del complejo Co(SALEN). Electrosíntesis a 10 mA y 10 mg de TBAB con y sin burbujeo de oxígeno



Cu(SALEN). Es posible confirmar que el compuesto obtenido en los diferentes tratamientos del diseño experimental, es estructuralmente el mismo en todos los casos, ya que el espectro de cada uno de los productos es idéntico en todas las condiciones (Figura 32)

Figura 32. Espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y electrolito soporte



La misma comparación puede ser hecha entre los compuestos obtenidos tanto por electrosíntesis, como por la síntesis química convencional variando el solvente (Figura 33). Lo que es indicativo de que el compuesto sintetizado es equivalente al que se obtiene mediante condensación del ligando con una sal metálica.

➤ Espectros de los complejos Cu(SALEN) obtenidos con burbujeo de oxígeno.

Dado que la electrosíntesis se produce bajo corriente de nitrógeno y en condiciones bastante anhidras, no existe ninguna otra sustancia que pueda participar en la oxidación del Cu^{2+} generado inicialmente, sin embargo, el complejo pudo ser obtenido por electrosíntesis sin atmósfera inerte y con burbujeo constante de oxígeno (apartado 5.3), para notar si existe alguna influencia del oxígeno en el producto obtenido por electrosíntesis por la capacidad de estos compuestos para coordinarlo, la comparación de los espectros IR de ambos productos (Figura 34), permite confirmar que se trata del mismo compuesto y no existe participación del oxígeno en su estructura.

Figura 33. Espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis con y sin oxígeno y síntesis química.

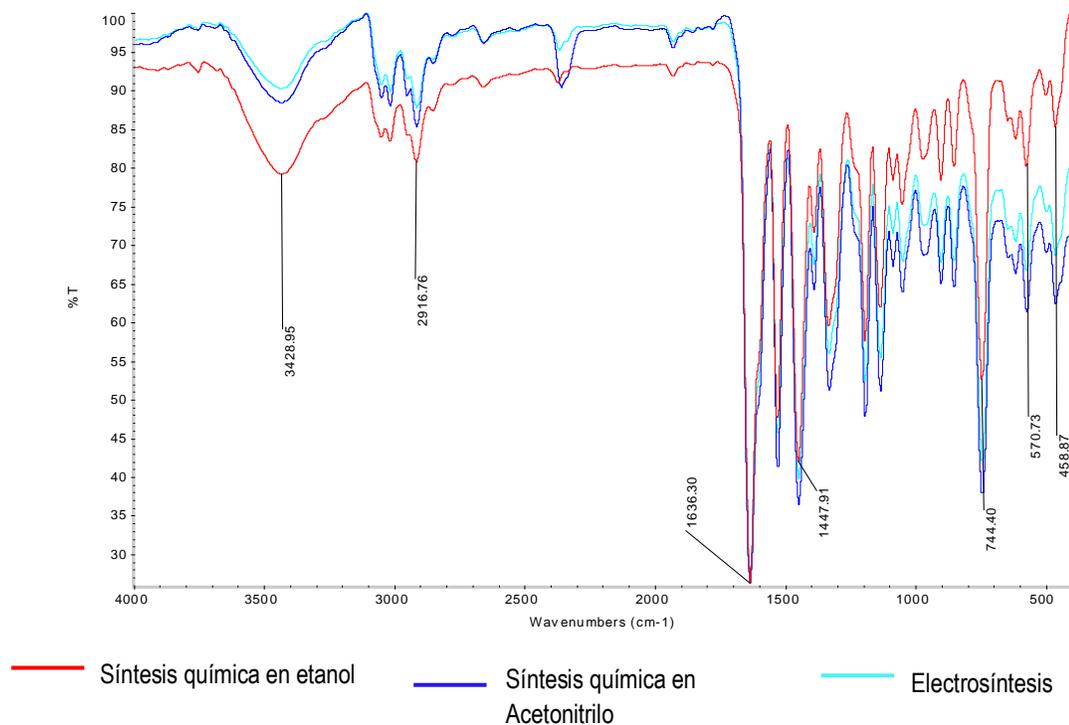
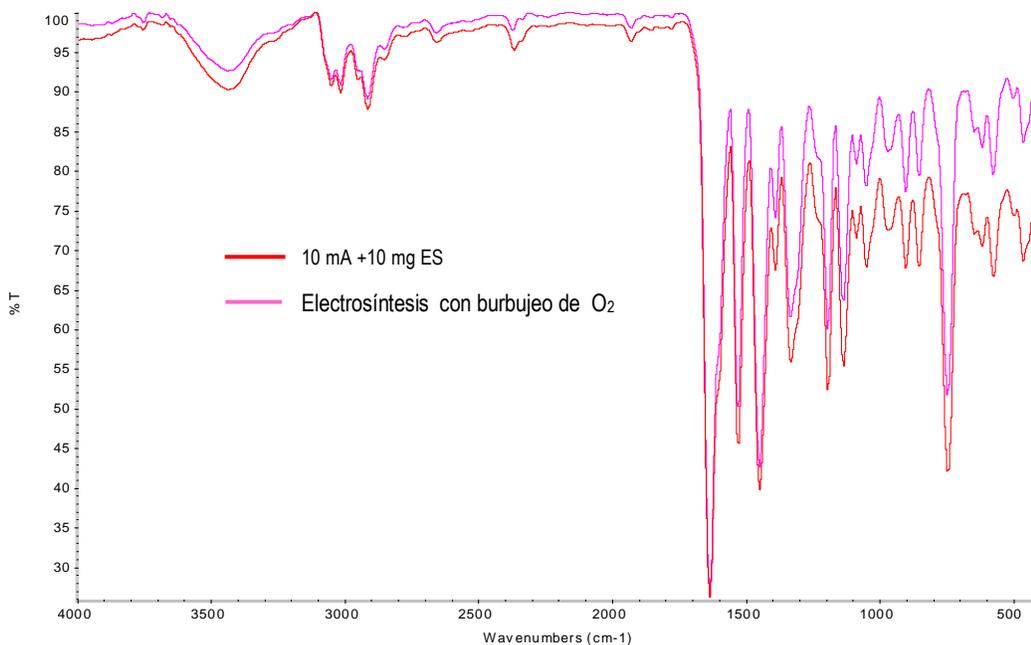
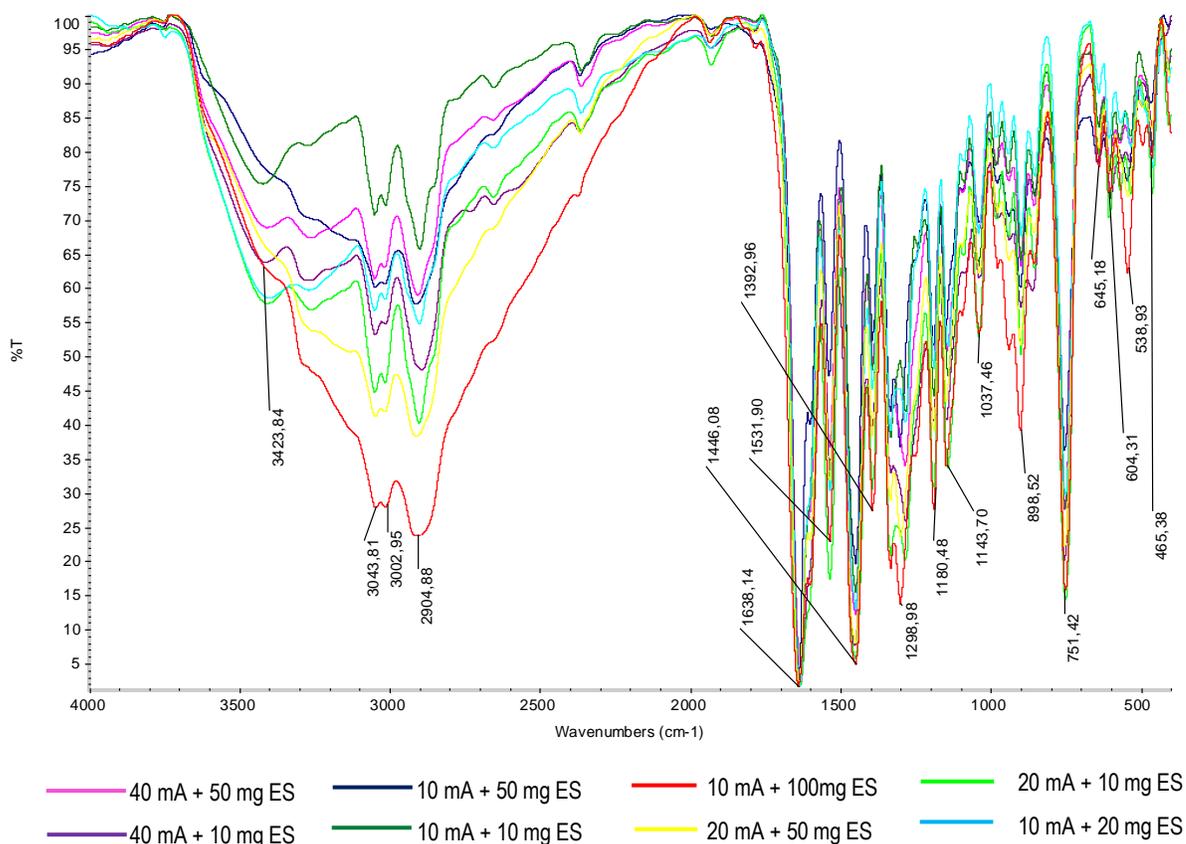


Figura 34. Espectros del complejo Cu(SALEN) obtenido por electrosíntesis a 10mA y 10mg de TBAB con y sin burbujeo de oxígeno



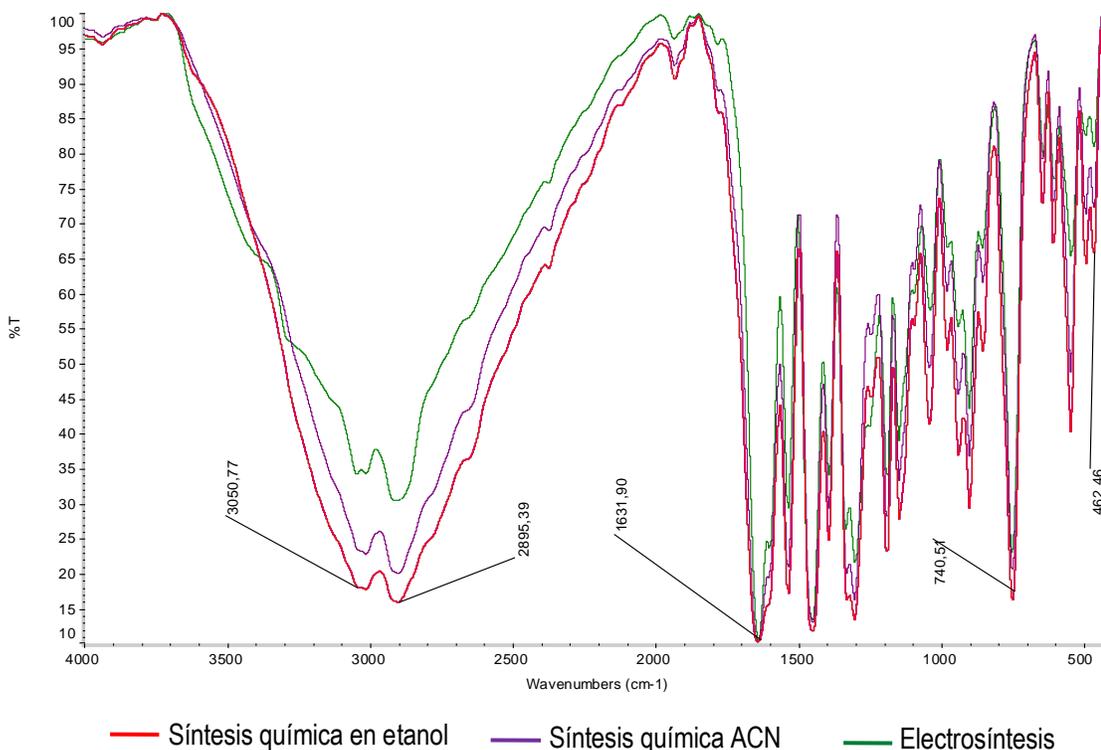
Zn(SALEN). Fué posible determinar que existen diferencias entre los productos obtenidos a mayores concentraciones de TBAB en la celda, puesto que para ellos se pueden observar bandas correspondientes a la tensión O-H en la región entre 3500 y 2200cm^{-1} (Figura 35).

Figura 35. Espectros del complejo Zn(SALEN) obtenido por electrosíntesis a diferentes condiciones de corriente y electrolito soporte



Se llegan a obtener productos con espectro similar a los obtenidos por síntesis química cuando se trabaja a bajas corrientes y mayor concentración de TBAB. En el caso de la síntesis química en etanol y ACN (Figura 36), era de esperarse la aparición de bandas debidas a hidratación ya que el medio de síntesis incluye agua. En el caso de los compuestos sintetizados por electrosíntesis la ganancia de humedad puede ser considerada como producto de la hidratación ambiental antes o durante la toma de espectros.

Figura 36. Comparación entre los espectros del complejo Zn(SALEN) obtenido por electrosíntesis y síntesis química por vía tradicional(etanol) y para comparar condiciones de electrosíntesis (Acetonitrilo)



5.3.6. Espectros UV-Vis. Al igual que en los espectros IR, el comportamiento en el UV-Vis de las soluciones clorofórmicas de los complejos es el mismo que el de los compuestos obtenidos por síntesis química (Tabla 23), solo con pequeñas variaciones de los coeficientes de absorptividad molar.

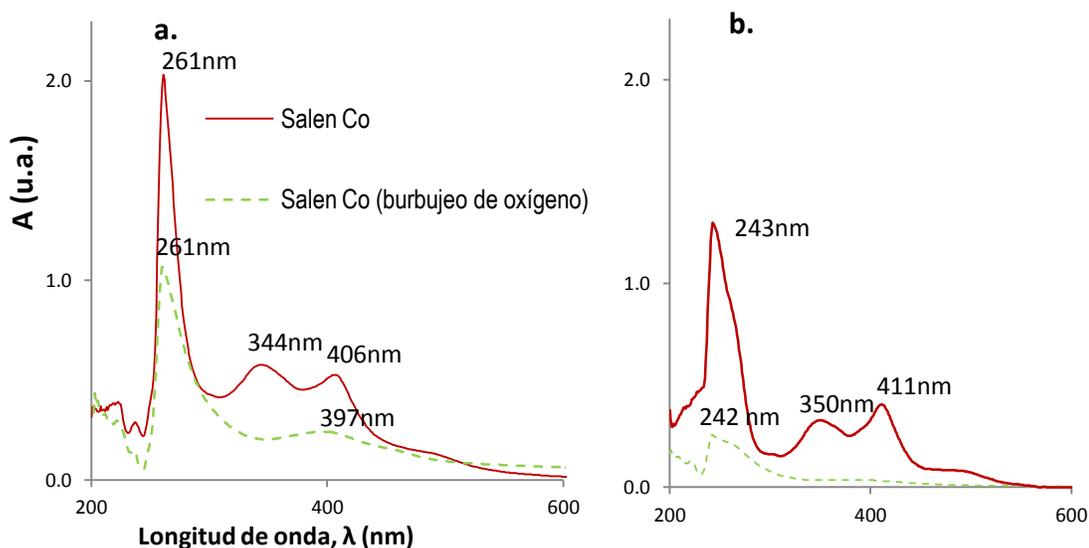
Tabla 23. Comparación de los espectros UV-Vis de los complejos obtenidos por electrosíntesis y síntesis química

Compuesto	Color	Electrosíntesis		Síntesis química	
		CHCl ₃ (ϵ cm ⁻¹ L mol ⁻¹)	DMSO (ϵ L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	CHCl ₃ (ϵ L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	DMSO (ϵ L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
Fe(SALEN)	Naranja	221nm (1x10 ⁷)	---	221nm (1.3x10 ⁷)	---
		243nm (3x10 ⁷)		243nm (2.9x10 ⁷)	
		355nm (8x10 ⁶)		355nm (8.1x10 ⁶)	
Co(SALEN)	Rojo	243nm (41955)	261nm	243nm (41958)	---
		350nm (11232)	344nm	350nm (11230)	
		411nm (16579)	406nm	411nm (16580)	
Cu(SALEN)	Verde	244nm (37691)	---	244nm (37680)	---
		277nm (28175)		277nm (28176)	
		369nm (12175)		369nm (12183)	
		566 nm (421.7)		566 nm (420.2)	

Zn(SALEN)	Crema	---	233nm (2505)	---	233nm (2499)
			260nm (10616)		260nm (10620)
			359nm (8810)		259nm (8805)
SALEN	Amarillo	259 nm (21568)	261nm (20494)	259 nm (21568)	261nm (20494)
		320nm (8302)	317nm (8902)	320nm (8302)	317nm (8902)

Los espectros para los compuestos son los mismos independientemente de la vía de síntesis, incluso los del compuesto Fe(SALEN) más oscuros, los de coloración más intensa en el caso del Zn(SALEN) y los compuesto de cobre sintetizados bajo atmósfera de oxígeno. Sin embargo, los espectros de los de cobalto obtenidos con este tratamiento, dan muestras claras de diferencias, contrastándolos con los obtenidos mediante atmósfera inerte (Figura 37).

Figura 37. Espectros UV-Vis en (a) DMSO y (b) Cloroformo de 60nM del complejo Co(SALEN) obtenidos por electrosíntesis bajo atmósfera inerte y atmósfera de oxígeno



Entre ambos compuestos la primera diferencia notoria es la solubilidad, el complejo obtenido bajo atmósfera inerte es completamente soluble en cloroformo y DMSO, mientras que el compuesto verdoso no es soluble en cloroformo y solo lo es ligeramente en DMF y DMSO. Por lo tanto para poder realizar los espectros se efectuaron dispersiones translúcidas de este último en ambos solventes.

En los espectros en cloroformo (Figura 29, b) se observa para el compuesto verdoso una banda intensa a 242 nm que se asigna a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, esta absorción es importante ya que confirma que el compuesto aislado en efecto se incluye el ligando. Cuando el espectro es obtenido en DMSO, se observa una pequeña banda a 397nm que puede considerarse un desplazamiento hipsocrómico de la banda a 406nm correspondiente a la transición $d \rightarrow \pi^*$ que indica la interacción del metal con el ligando. Estas apreciaciones pueden realizarse teniendo en cuenta que cuando los espectros son

tomados en DMSO y cloroformo las variaciones en el desplazamiento de las bandas en la región de 300 a 450nm no son importantes.

5.3.7. Comportamiento térmico. La tabla 24 muestra los resultados tanto de la curva termogravimétrica (TGA), como de su derivada (DTG) y es posible observar la variación en el número de etapas de descomposición en el compuesto según el medio de síntesis por el cual se obtuvo. Se pueden observar también las pequeñas diferencias en las temperaturas a las cuales se produce la descomposición, que pueden ser atribuidas a los cambios de morfología y tamaño de partícula inherentes al método de síntesis.

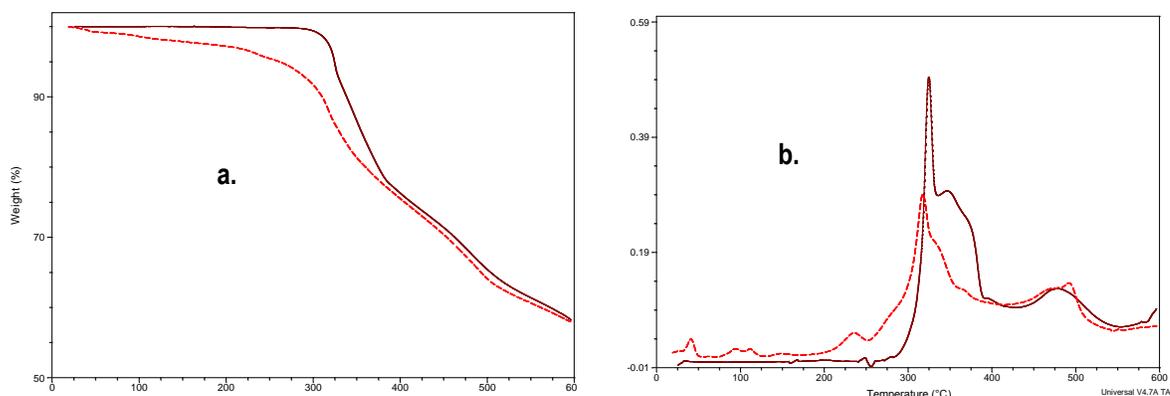
Tabla 24. Comparación de los resultados del análisis térmico de los complejos obtenidos por electrosíntesis y síntesis química

Compuesto	Electrosíntesis					Síntesis química				
	Etapas	Ti(°C)	Tf(°C)	Tmáx.(°C)	Δm(%)	Etapas	Ti(°C)	Tf(°C)	Tmáx.(°C)	Δm(%)
<i>Ligando SALEN</i>	1	217.61	256.08	249.74	98.97	1	217.61	256.08	249.74	98.97
<i>Fe(SALEN)</i>	1	316.85	326.73	324.21	8.56	1	37.17	44.63	40.63	0.76
	2	341.38	364.17	348.61	12.55	2	84.72	95.48	93.75	0.62
	3	364.17	382.30	376.53	9.68	3	104.50	117.88	110.93	1.08
	4	457.23	505.01	477.48	12.16	4	234.15	274.81	235.62	4.57
	---	---	---	---	---	5	308.32	332.76	317.31	14.11
	---	---	---	---	---	6	459.62	503.73	491.38	13.68
<i>Co(SALEN)</i>	1	41.74	109.69	60.66	5.75	1	341.45	354.04	350.35	27.01
	2	318.11	340.95	334.65	23.34	2	457.48	477.79	474.70	8.64
	3	463.43	517.77	479.51	8.88	3	517.28	579.19	520.79	20.36
	4	517.77	585.20	534.97	18.13	---	---	---	---	---
<i>Cu(SALEN)</i>	1	324.81	342.65	337.66	63.49	1	335.17	346.19	342.57	62.95
<i>Zn(SALEN)</i>	1	121.12	132.93	127.69	4.89	1	125.41	144.18	135.61	5.03
	2	218.40	251.68	234.15	2.63	2	395.35	413.10	407.26	25.55
	3	385.16	405.71	399.70	24.51	---	---	---	---	---

Fe(SALEN). Las temperaturas de máxima descomposición son observadas claramente en las curvas DTG (Figura 38, b.), es posible observar entonces varios procesos de pérdida de masa hasta 250°C en el caso del complejo obtenido por síntesis química, teniendo en cuenta las temperaturas a las cuales se producen estas variaciones se puede interpretar de la siguiente manera:

- ❖ Los desprendimientos por debajo de 80°C, son debidos a la pérdida de adsorbatos superficiales, probablemente agua o etanol usado durante la síntesis.
- ❖ Por encima de 80°C hasta llegar a 200°C, los picos se pueden asignar a la pérdida de agua de hidratación y coordinación en el complejo, esto es consistente con el incremento de la absorción debida a la tensión O-H que se observa para el producto de síntesis química en los espectros infrarrojos.

Figura 38. Comportamiento térmico de los compuestos Fe(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG



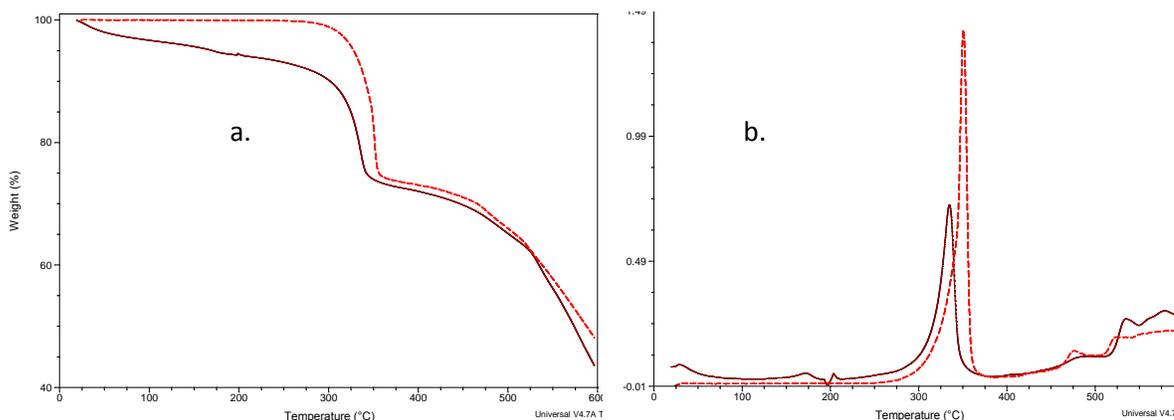
En el caso del compuesto obtenido por electrosíntesis, no se observan dichos picos de descomposición, lo que sugiere que no existe agua enlazada. Por lo tanto, se puede asegurar que estos productos deben encontrarse dimerizados para conseguir una configuración de pirámide pentagonal alrededor de cada átomo metálico. Esto es indicativo de que el complejo se encuentra en estado bastante anhidro y justifica además la diferencia de coloración entre los productos obtenidos por las dos vías. Sin embargo, la pérdida de aproximadamente 5% (Tabla 27) entre 234 y 270°C para el producto de síntesis química aparece reportada [71] como la posible desoxigenación del compuesto ya que corresponde al porcentaje de liberación de dicha molécula (calc.4.97%). Este pico no se observa en el producto obtenido por esta vía electroquímica lo que indicaría que se obtiene más anhidro.

Co(SALEN). Tiene un número distinto de etapas de descomposición dependiendo del tipo de síntesis por la que se obtuvo; cuatro, si se produce por electrosíntesis y tres, por la síntesis tradicional (Tabla 27). La forma del termograma obtenido y los rangos de descomposición coinciden con los reportados por Emara y colaboradores [64]. Cuando el compuesto es obtenido mediante electrosíntesis aparece entre 20 y 200°C una pérdida de 5.75% de masa adicional, que se puede interpretar como la pérdida de oxígeno adsorbido (Figura 39), este comportamiento ha sido estudiado por Johnson [81, 82] quien indica que este cambio se observa en nanopartículas del compuesto, cuya preparación ha sido patentada [83] y se produce por la exposición ésta en atmósferas ricas en oxígeno.

Teniendo en cuenta que los complejos obtenidos por electrosíntesis, se encuentran más anhidros y con un particulado más fino que los que se obtienen por la ruta clásica, esta pérdida de masa puede incluso incluir agua superficialmente ligada, teniendo en cuenta el intervalo de temperaturas tan bajas en las que se produce su liberación. Sin embargo, no se cuenta con un sistema que confirme

esta hipótesis, que se basa en la comparación de porcentaje de pérdida reportado (4-5%) con el que se encontró experimentalmente (5.75%).

Figura 39. Comportamiento térmico de los compuestos Co(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG

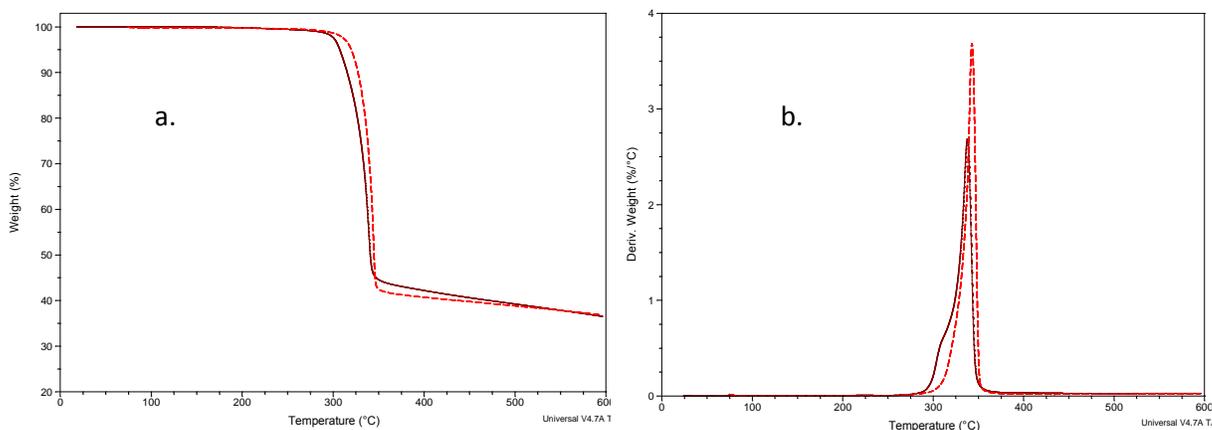


La pequeña diferencia entre los rangos de pérdida de masa de 300°C en adelante entre el producto de electrosíntesis y síntesis química, puede ser atribuida a las diferencias morfológicas. Ya se ha mencionado que existen diferencias, en la apariencia física de los compuestos que se obtienen, y como se evitó el pretratamiento de la muestra con homogenización del particulado antes de realizar las mediciones, este hecho pudo generar las diferencias.

Cu(SALEN). Tiene una descomposición de un solo paso, cerca a los 324°C (Tabla 27), sin mostrar señales de pérdidas de masa en el compuesto que puedan ser asignadas a eliminación de agua de coordinación o hidratación, o a la posibilidad de eliminación de adsorbatos. El comportamiento es similar independientemente del método por el cual fueron obtenidos (Figura 40).

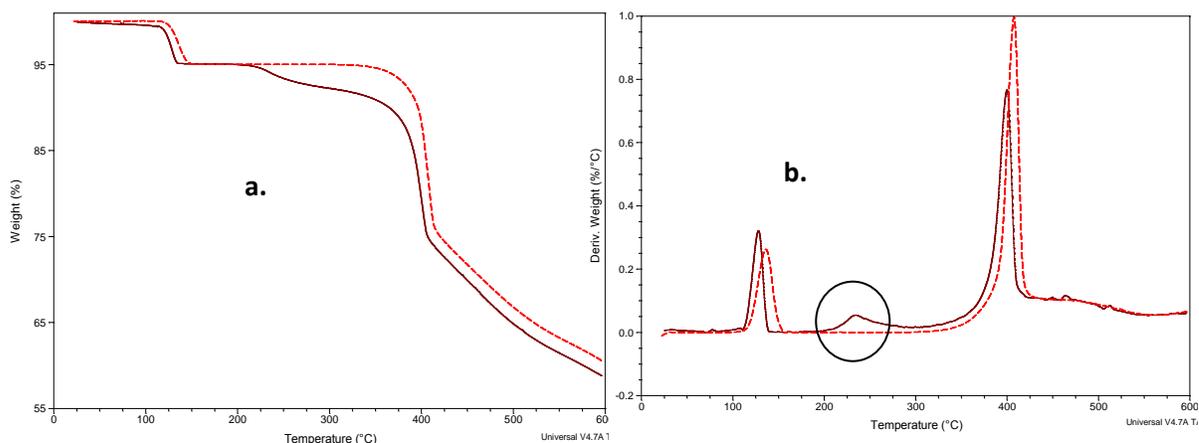
El hecho de que el proceso ocurra solo en una etapa, muestra como la interacción entre el ligando y el cobre es distinta a la que se presenta en el Co(SALEN). Para este último, el comportamiento muestra cierta debilidad del enlace de coordinación, que permite que se reacomode estructuralmente conforme avanza la descomposición del ligando con el calentamiento, y por tanto produce varias señales de descomposición. Tanto los productos de electrosíntesis como de síntesis clásica se comportan igual.

Figura 40. Comparación de las curvas TGA de los compuestos Cu(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG



Zn(SALEN). Las diferencias son más claras en la gráfica DTG de las curvas termogravimétricas (Figura 41, b). En los productos tanto de electrosíntesis como de síntesis química, aparece entre 120 y 140°C una pérdida de masa de aproximadamente 5% correspondiente a agua de hidratación [61, 62]. A partir de 200°C se produce la pérdida de masa debida a la descomposición del ligando produciendo por encima de los 400°C óxido de cinc.

Figura 41. Comportamiento térmico de los compuestos Zn(SALEN) obtenidos, (rojo) síntesis química, (marrón) electrosíntesis, (a) TGA, (b) DTG



En el caso de la síntesis electroquímica se produce además un pico entre la pérdida de agua y la descomposición del complejo (Tabla 27). La máxima descomposición en este punto corresponde a 234°C que es cercana a la señal de descomposición del ligando libre, lo que confirma que la coloración observada en los productos de electrosíntesis es debida al ligando sin reaccionar que los impurifica.

5.3.8. Comportamiento electroquímico. Todos los compuestos obtenidos presentan el mismo comportamiento electroquímico que los que se obtienen por síntesis tradicional, independientemente del tratamiento de electrosíntesis por el cual fueron obtenidos. Los potenciales de pico que muestran, son los mismos que los encontrados en los compuestos que se sintetizaron por la vía química.

Fe(SALEN). La diferencia de potenciales de pico al igual que en la síntesis química, son consistentes con el intercambio de 1 electrón, y además no aparecen señales que puedan ser atribuidas a la presencia de metal libre (por comparación con las ondas producidas por el sulfato de hierro).

Tabla 25. Potenciales de pico para el complejo Fe(SALEN), obtenido por diferentes tratamientos de electrosíntesis

<i>Exp.</i>	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	<i>Elect.</i>	<i>Tipo</i>
1	-0.299	-0.279	-0.319	1(1.5)	R
2	-0.289	-0.274	-0.304	2(1.9)	R
3	-0.304	-0.288	-0.319	1(1.5)	R
4	-0.295	-0.281	-0.309	1(1.2)	R
5	-0.302	-0.292	-0.318	2(2.1)	R
6	-0.319	-0.301	-0.337	2(1.9)	R
7	-0.290	-0.288	-0.328	2(2.2)	R
8	-0.306	-0.289	-0.323	2(1.6)	R
FeSO ₄	-----	-0.157	-0.345	1	I

*Convenciones: ($E_{1/2}$) potencial de onda media, (E_{pA}) potencial de pico anódico, (E_{pC}) potencial de pico catódico, (*Elect.*) número de electrones transferido, (R) Reversible, (I) Irreversible, (C) Cuasireversible.

El compuesto sintetizado en el experimento 5 (Tabla 25, 40mA y 10mg de TBAB), que como se ha indicado en apartados anteriores, posee un color distinto al de los demás compuestos obtenidos y por tanto lleva a considerar un cambio en el estado de oxidación del hierro a Fe³⁺. Sin embargo, muestra el mismo comportamiento electroquímico que el de los productos de otros tratamientos de corriente y electrolito soporte, esto lleva a descartar que esta variación, se deba al cambio en el estado de oxidación y puede ser atribuida a cambios morfológicos o impurezas.

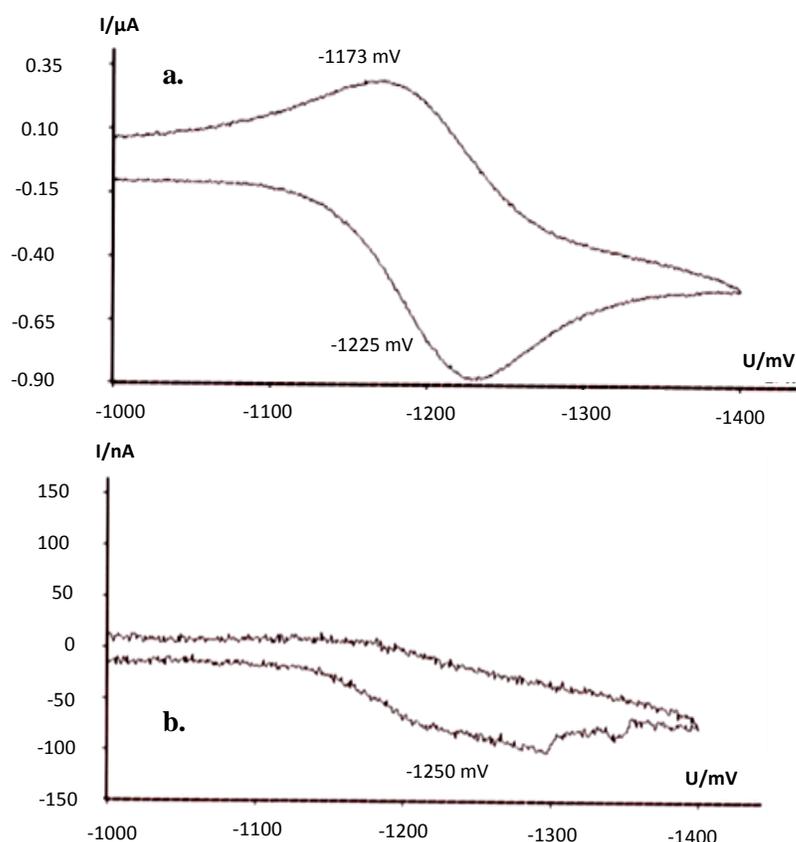
Co(SALEN). El comportamiento es el mismo que en la síntesis química con la misma reversibilidad (Tabla 26). La comparación con el acetato de cobalto permite comprobar que no existe metal libre.

Tabla 26. Potenciales de pico para el complejo Co(SALEN), obtenido por diferentes tratamientos de electrosíntesis

<i>Exp.</i>	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	<i>Elect.</i>	<i>Tipo</i>
1	-1.206	-1.175	-1.237	1(0.95)	R
2	-1.206	-1.175	-1.232	1(1.11)	R
3	-1.204	-1.179	-1.229	1(1.28)	R
4	-1.103	-1.175	-1.231	1(1.06)	R
Co(CH ₃ COO) ₂	-----	-----	-1.250	1	I

Cuando la electrosíntesis se realizó bajo atmósfera de oxígeno, la variación en el voltamperograma demuestra (Figura 42, b.) que el compuesto obtenido es distinto, con una tendencia solo a la reducción. Al no profundizarse en su estudio, este comportamiento no puede ser explicado claramente, pero se puede intuir que se debe al cambio de la relación metal-ligando en el producto, o a la inclusión de oxígeno que ocasiona la oxidación del cobalto por encima del estado 2+ esperado.

Figura 42. Voltamperogramas cíclicos para el complejo Co(II) SALEN en 30mM TBAB en 1:1 ACN/agua(a) y (b) Co(II) SALEN obtenido por electrosíntesis bajo atmósfera de oxígeno, velocidad de barrido 1000mV/s



Para **Cu(SALEN)** (Tabla 27) y **Zn(SALEN)** (Tabla 28), el comportamiento electroquímico es el mismo que en los productos de síntesis química, y en todos los tratamientos de electrosíntesis. Tampoco existe diferencia cuando el compuesto de cobre se sintetiza bajo atmósfera de oxígeno, ni presencia de metal libre en ninguno de los productos obtenidos con tratamientos distintos de electrosíntesis.

Tabla 27. Potenciales de pico para Cu(SALEN) obtenido por diferentes tratamiento de electrosíntesis

Exp.	I Primera Onda (reversible)				II Segunda Onda (cuasireversible)				III Tercera Onda (cuasireversible)			
	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	Elect.	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	Elect.	$E_{1/2}$	E_{pA}	E_{pC}	Elect.
1	0.023	0.035	0.0063	2(2,1)	-0.210	-0.188	-0.233	1(1,3)	-0.592	-0.571	-0.613	1(1,4)
2	0.021	0.037	0.0080	2,0	-0.211	-0.187	-0.235	1(1,2)	-0.593	-0.574	-0.612	1(1,6)
3	0.021	0.036	0.0110	2(2,4)	-0.210	-0.188	-0.232	1(1,3)	-0.593	-0.572	-0.613	1(1,4)
4	0.022	0.037	0.0059	2(1,9)	-0.210	-0.185	-0.235	1(1,2)	-0.592	-0.571	-0.613	1(1,4)
5	0.021	0.037	0.0063	2(1,9)	-0.210	-0.188	-0.233	1(1,3)	-0.592	-0.574	-0.611	1(1,6)
6	0.021	0.037	0.0071	2,0	-0.211	-0.187	-0.234	1(1,3)	-0.595	-0.576	-0.614	1(1,6)
7	0.022	0.037	0.0059	2(1,9)	-0.211	-0.188	-0.233	1(1,3)	-0.596	-0.575	-0.616	1(1,4)
8	0.021	0.037	0.0058	2(1,9)	-0.211	-0.187	-0.234	1(1,3)	-0.592	-0.571	-0.613	1(1,4)

Tabla 28. Potenciales de pico para el complejo Zn(SALEN) obtenido por diferentes tratamientos durante el proceso de electrosíntesis

Exp.	E_{pA} (V)	Elect.	E_{pC}	Exp.	E_{pA} (V)	Elect.	E_{pC}
1	-0.963	2	-1.299	6	-0.939	2	-1.338
2	-0.944	2	-1.244	7	-0.939	2	-1.243
3	-0.941	2	-1.244	8	-0.931	2	-1.244
4	-0.941	2	-1.299	Zn(CH ₃ COO) ₂	-0.963	2	-----
5	-0.939	2	-1.338				

5.3.9. Pureza. La respuesta de los compuestos obtenidos frente a los diferentes métodos de caracterización es la misma. Al no aparecer más absorciones o absorciones diferentes en los espectros UV-Vis e IR a las que se observan para los productos de síntesis química, se confirma que las variaciones de potencial que se producen durante la electrosíntesis no ocasionan cambios en el producto o no provocan la aparición de otros compuestos.

Es válido suponer un posible cambio estructural en los compuestos, ya que si bien, mediante electrosíntesis no se produce calentamientos, el proceso de electrosíntesis puede ser capaz de provocar reacciones de reducción u oxidación en el ligando, o generar especies reactivas que influyen en la obtención del producto o en la aparición de reacciones paralelas que generan impurezas, sin embargo, los espectros son una buena fuente para descartar estas suposiciones.

Mediante voltamperometría cíclica, fue posible confirmar que en los complejos electrosintetizados, no existe presencia de otras especies electroactivas originados por la disolución anódica como iones metálicos en estado libre, óxidos o sales. Si este hubiese sido el caso, con la variación en el potencial entre la señal de los complejos con respecto al metal libre o con la aparición de señales sería posible identificar la contaminación. Con esto se confirma que no existe variación en los compuestos y que estos son obtenidos con un grado de pureza similar al de los que se obtienen por la vía clásica.

El análisis termogravimétrico, mostró algunas diferencias entre los compuestos obtenidos, siendo importante el comportamiento del compuesto Zn(SALEN), obtenido por electrosíntesis que muestra que hay un porcentaje pequeño del precursor en el producto y que por tanto su pureza es algo menor. Por lo que para el proceso de electrosíntesis se hace necesario en este caso la inclusión de

etapas de purificación del producto. Para el complejo Co(SALEN) aparece como se indicó en la discusión una pérdida de masa antes de 100°C que se considera debida a la adsorción de oxígeno, que pudo darse en el compuesto después del proceso de síntesis (ver pág. 68). Para Fe(SALEN), el termograma muestra que el complejo electrosintetizado se encuentra en un estado más anhidro que el obtenido por síntesis química. Demostrándose por lo tanto que los compuestos obtenidos por vía electroquímica cuentan con una pureza similar a la de los compuestos obtenidos por síntesis tradicional.

6. CONCLUSIONES

- ❖ La síntesis electroquímica se presenta como una opción a la síntesis química de complejos de Fe(II), Co(II), Zn(II) y Cu(II) con el ligando SALEN, produciéndose para los dos últimos metales rendimientos >90% que son equivalentes a los que se obtienen por síntesis química. Para el complejo de hierro el rendimiento por electrosíntesis es superior al de la síntesis química (77% frente a 33%), para el compuesto de cobalto el rendimiento es aproximado al de la síntesis química. Sin embargo, la síntesis electroquímica para este último muestra más complicaciones debido a la presentación del metal que se usó como ánodo.
- ❖ Para cada uno de los metales, la dependencia de las variables concentración de TBAB y magnitud de corriente aplicada para el rango escogido fue diferente; la síntesis de Cu(SALEN) muestra una dependencia negativa a la corriente y con preferencia a los niveles bajos y medios de TBAB (10 y 20mg) siendo el punto medio de la corriente(20mA) el que presenta un mayor rendimiento, el Zn(SALEN) tiene un mejor rendimiento en los niveles bajos de las dos variables por lo que el efecto combinado de estas es mayor que la de cada una por separado (el rendimiento es mayor a 10mA y 10mg de TBAB), para el Fe(SALEN) la dependencia es mayor hacia la concentración de TBAB y se produce un mayor rendimiento en su máximo nivel (50mg) y en el mínimo de la corriente (10mA), en este caso el efecto combinado de las variables es de una magnitud similar que el efecto de la variable TBAB. Para los complejos de Fe, Cu y Zn el punto estrella de TBAB afecta negativamente el rendimiento no obstante, favorece la obtención de Co(SALEN).
- ❖ La caracterización de los compuestos obtenidos por electrosíntesis en los diferentes tratamientos de corriente y concentración de TBAB, permite afirmar que si bien estas variables afectan en el rendimiento obtenido para cada compuesto no influyen en la composición del compuesto que se produce, esto es, siempre se obtiene el mismo complejo. Esto aplica también para los compuestos obtenidos por vía química.
- ❖ La injerencia del oxígeno en la síntesis de Cu(SALEN) es positiva ya que participa en la oxidación de Cu^{1+} a Cu^{2+} eso permite que la electrosíntesis de este compuesto pueda ser realizada sin el uso de atmósfera inerte, cuando el burbujeo se realiza para la electrosíntesis del complejo Co(SALEN) este interfiere en la obtención del compuesto y se produce una sustancia con características físicas diferentes a las del compuesto obtenido normalmente.
- ❖ Los espectros IR y UV-Vis de los complejos obtenidos tanto por vía clásica como por vía electroquímica son idénticos lo que confirma que los compuestos obtenidos por la segunda son los esperados. Lo más notorio en los primeros es la absorción de los grupos imino que aparece reportada para todos los compuestos y en los segundos las transferencias de carga intraligando ($n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$) y del metal al ligando ($d \rightarrow \pi^*$) que también se encuentran reportadas.

- ❖ El comportamiento térmico de los complejos obtenidos mediante electrosíntesis es distinto al de los productos del proceso químico; el complejo de cobre tiene el mismo comportamiento sin influir el proceso de síntesis, el compuesto de Zn obtenido electroquímicamente tiene una impureza cuya descomposición se produce a una temperatura cercana a la que ocurre la descomposición del ligando libre, por tanto se dedujo que la impureza corresponde al ligando sin reaccionar y es consistente con la coloración de los productos obtenidos, el compuesto de hierro obtenido por electrosíntesis presenta menor pérdida de masa antes de 340°C lo que indica una menor proporción de adsorbatos y por tanto una mayor pureza, esto confirma además, la aparición de tensión O-H en el IR cuando el compuesto se obtiene por síntesis química, lo que es indicativo entonces de una mayor hidratación que cuando la síntesis se realiza vía electroquímica. El complejo de cobalto electrosintetizado es más lábil a la adsorción de oxígeno que el que se obtiene por síntesis clásica demostrado por la pérdida de masa antes de 100°C y que es consistente con un cambio morfológico en el compuesto.
- ❖ Los complejos obtenidos cuentan con la siguiente estabilidad térmica $Fe(SALEN) < Cu(SALEN) \leq Co(SALEN) < Zn(SALEN)$ que es consistente con el incremento del comportamiento aceptor del ligando como π -ácido que provoca retrodonación esta misma tendencia la sigue la estabilidad a la reducción.
- ❖ Los potenciales de onda media para los complejos vs. Ag/AgCl en medio acuoso son los siguientes para $Cu(SALEN)$ a $-0.210V$ [$Cu(II)SALEN/Cu(I)SALEN$] y $-0.592V$ [$Cu(I)SALEN/Cu(0)+SALEN^{2-}$] tratándose de procesos cuasireversibles, para $Fe(SALEN)$ a $-0.295V$ [$Fe(II)SALEN/Fe(III)SALEN$] un proceso reversible que incluye un proceso de adsorción por lo que el número de electrones involucrado debe ser nuevamente estudiado (se calculó como 2), para $Zn(SALEN)$ a $-0.939V$ un proceso irreversible y para $Co(SALEN)$ a $-1.206V$ [$Co(II)SALEN/Co(III)SALEN$] un proceso reversible.
- ❖ Por el comportamiento en VC es posible afirmar que en los compuestos el estado de oxidación del metal es el mismo independientemente el método de síntesis empleado y que no cuentan con metal libre ya que no aparecen picos que sean indicativos de un proceso redox aparte del producido por cada complejo.
- ❖ El análisis voltamperométrico del ligando $SALENH_2$ y el Ligando BE-EN indica que el proceso de reducción obtenido en buffer de fosfatos para ambos corresponde probablemente a la reducción de los dobles enlaces de los grupos imino a -1.090 y $-1.434V$ para el $SALENH_2$ y entre -0.9 y $-1.4V$ para el BE-EN y no para la reducción del ligando $SALENH_2$ a $SALEN^{2-}$ con liberación de hidrógeno, por tanto los picos de reducción en el complejo $Zn(SALEN)$ deben de corresponder a la reducción de los grupos azometino en el ligando $SALEN^{2-}$.

7. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar un análisis del efecto de otro tipo de electrolito en la celda, dado que se reportan los percloratos como mejores conductores de carga, lo que minimizaría las cantidades necesarias para el desarrollo del proceso, así como el uso de otros solventes que eviten pérdidas por la alta solubilidad de los complejos en ellos, podrían ser considerados los alcoholes variando la síntesis de galvanostática a potencioestática.
- ❖ Acoplar sistemas como el ultrasonido, dado que se evitaría la deposición de los complejos que terminan con la disminución de la eficiencia de la corriente, así como el desarrollo de metodología o sistemas que mantengan los solventes y gases usados en el proceso sin la presencia de oxígeno, sobre todo en el caso de la síntesis de los compuestos más lábiles [Co(SALEN) y Fe(SALEN)].
- ❖ Estudiar más a fondo la razón de la variación de las coloraciones en los compuestos que se electrosintetizan, para confirmar que se deben a diferencias morfológicas. Estas diferencias de morfología pueden generar que los compuestos tengan una actividad distinta, o amplíen su aplicación, tal es el caso del compuesto Co(SALEN), que en apariencia tiene la misma labilidad al oxígeno que las nanopartículas obtenidas por otros métodos lo que hace atractiva la electrosíntesis en el desarrollo de la aplicación de este complejo como sorbente.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HUHEEY J.E., KEITER E.A., KEITER R.L., Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad, México, Alfaomega, 2007, pp.1019. ISBN: 978-970-15-1135-0.
- [2] REVENGA P. M. Síntesis y caracterización de ligandos hidroxilados de base de Schiff aplicación al desarrollo de sensores y biosensores, Memoria para optar al título de doctor en ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2009, pp. 229.
- [3] BALEIZAO C., GARCIA H., Chiral SALEN Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. *Chem. Rev.*, Vol. 106, (2006), pp. 3987-4043.
- [4] ZULAUF A., MELLAH M., HONG X., SCHULZ E. Recoverable chiral SALEN complexes for asymmetric catalysis: recent progress. *The Royal Society of Chemistry 2010 Dalton Trans.*, Vol.39 (2010), pp. 6911–6935.
- [5] RENEHAN M., SCHANZ H., MCGARRIGLE E. M., DALTON C.T., DALY A.M., GILHEANY D.G., Unsymmetrical chiral SALEN Schiff base ligands Synthesis and use in metal-based asymmetric epoxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 231 (2005), pp. 205–220.
- [6] MANORANJAN CHOUDARY M., LAKSHMI KANTAM M., BHARATHI B., REDDY C., REDDY V., Mn (III) SALEN complex: an efficient reusable acylation catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 168 (2001) , pp. 69–73.
- [7] VENKATARAMANAN N. S., KUPPURAJ G., RAJAGOPAL S., Metal–SALEN complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds—synthetic and mechanistic aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 249 (2005), pp.1249–1268.
- [8] KATSUKI T., *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2, 2nd Edition*. Edited by M. Beller and C. Bolm, Copyright © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Cap. 2. ISBN: 3-527-30613.
- [9] WEZENBERG S. J., KLEIJ A. W., Cooperative Activation in the Hydrolytic Kinetic Resolution of Epoxides by a Bis-Cobalt (III)SALEN-Calix[4]arene Hybrid. *Adv. Synth. Catal*, Vol. 352 (2010), pp. 85 – 91.
- [10] ZHANG R., MA J., WANG W., WANG B., LI R., Zeolite-encapsulated M(Co, Fe, Mn)(SALEN) complexes modified glassy carbon electrodes and their application in oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 643 (2010), pp. 31–38.
- [11] WATANABE A., UCHIDA T., IRIE R., KATSUKI T. Zr[bis(salicyl-idene)ethylenediaminato]-mediated Baeyer–Villiger oxidation: Stereospecific synthesis of abnormal and normal lactones. *PNAS*, Vol. 101, No. 16 (2004), pp. 5737–5742.
- [12] CLARKE E.F., MCGARRIGLE E. M., GILHEANY D. G., Cr-SALEN mediated asymmetric epoxidation of alkenes: rational complex design and substrate scope of catalyst. *General Papers ARKIVOC*, Vol.1 (2005), pp. 30-38.
- [13] KIANFAR A.H., MOHEBBI S., Synthesis and Electrochemistry of Vanadium(IV) Schiff Base Complexes, *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 4 (2007), pp. 215-220.
- [14] RAJAGOPAL G., SELVARAJ S., DHAHAGANI K., Asymmetric cyanosilylation of ketones catalyzed by recyclable polymer-supported copper(II) SALEN complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 21 (2010), pp. 2265–2270.

- [15] YAO L., WANG L., PAN X., TANG N., WU J., Synthesis, characterization and catalytic activity of SALEN–(sodium)₂ and (SALEN)₂–lanthanum–sodium complexes. *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 373 (2011), pp. 219-225.
- [16] GAO T., YAN P., LI G., ZHANG J. , SUN W., SUDA M. , EINAGA Y., Correlations between structure and magnetism of three N,N'-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) gadolinium complexes. *Solid State Sciences*, Vol.12 (2010), pp. 597–604.
- [17] KATSUKI T., Fascination of metallosalen complexes: Diverse catalytic performances and high asymmetry-inducing ability. *TCIMAIL* 124.
- [18] KATSUKI T., Catalytic asymmetric oxidations using optically active (SALEN) manganese (III) complexes as catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 140 (1995), pp. 189-214.
- [19] ZHENG-CHANG LIN CHINPIAO CHEN, Asymmetric Synthesis of a New SALEN Type-titanium Complex as the Catalyst for Asymmetric Trimethylsilylcyanation of Aldehydes. *J. Chin. Chem. Soc.*, Vol. 57 (2010) 1-12
- [20] CHATTOPADHYAY T., DAS D., Studies of the catalytic activity of Fe(III)SALEN complexes as epoxidation catalysts. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 62 (2009), pp. 845–853.
- [21] GAZI S., ANANTHAKRISHNAN R., PRADEEP SINGH N.D., Photodegradation of organic dyes in the presence of [Fe(III)-SALEN]Cl complex and H₂O₂ under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 183 (2010), pp. 894–901.
- [22] QU L., WANG D., ZHONG C., ZOU Y., LI J., ZOU D., QIN J., Metal SALEN coordination compounds: A new type of ambipolar charge transport materials, *Synthetic Metals*, Vol. 160 (2010), pp. 2299–2305.
- [23] PUI A., TEODOR M., APOSTU M.O., GREF A., Synthesis and Characterization of New Fe(II) Schiff Bases Complexes. Disponible en la web: [http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/th_30.pdf]
- [24] FLORIANI C., CALDERAZZO F., Oxygen Adducts of Schiff's Base Complexes of Cobalt Prepared in Solution. *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), pp. 943-956.
- [25] YANG Y., ZHANG Y., HAO S., KAN Q., Tethering of Cu(II), Co(II) and Fe(III)tetrahydro-SALEN and SALEN complexes ontoamino-functionalized SBA-15: Effects of salen ligand hydrogenation on catalytic performances for aerobic epoxidation of styrene, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), pp. 1356 –1366.
- [26] 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.
- [27] KERVINEN K., Studies on Veratryl Alcohol Oxidation Catalyzed by Co(SALEN) Type Complexes and Molecular Oxygen in Aqueous Solution. *Disertación académica*, Universidad de Helsinki, Finlandia, 2005, pp. 54.
- [28] KAUFMAN S. A., PHANIJPHAND T., Y FRY A. J., Cobalt(SALEN)-Electrocatalyzed Conversion of Benzotrifluoride Into Tolane. A Triply Catalytic and Overall Quintuple Electrochemical Transformation , *Tetrahedron Letters*, Vol. 37, No. 45, (1996), pp. 8105-8108.
- [29] DUÑACH E., ESTEVES A.P., LEITE L.F.M., LEMOS M.A., MEDEIROS M.J., OLIVERO S., Electrochemical Study of Nickel(SALEN) and Cobalt(SALEN) Derivative Complexes in the Presence of Unsaturated Halides, *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003), pp. 191-196.
- [30] G. C. SALOMAO, M. H.N. OLSEN, V. DRAGO, C. FERNANDES, L. C. FILHO, ANTUNES O.A.C, Oxidation of cyclohexane promoted by [Fe(III)(SALEN)Cl] and [Mn(III)(SALEN)Cl], *Catalysis Communications* 8 (2007), pp. 69–72.

- [31] KHARE S., CHOKHARE R., Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe(SALEN) intercalated α -zirconium phosphate for the oxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 344 (2011), pp. 83–92.
- [32] HAMDAN H., NAVIJANTI V., NUR H., NAZLAN M., Muhid M., Fe(III)-SALEN encapsulated Al-MCM-41 as a catalyst in the polymerisation of bisphenol-A, *Solid State Sciences* 7 (2005), pp. 239–244.
- [33] LIOU Y. W., WANG C. M., Peroxidase mimicking: Fe(SALEN)Cl modified electrodes, fundamental properties and applications for biosensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 481 (2000), pp.102–109.
- [34] KHARE S., CHOKHARE R., Oxidation of cyclohexene catalyzed by Cu(SALEN) intercalated α -zirconium phosphate using dry tert-butylhydroperoxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353–354 (2012), pp. 138–147.
- [35] MIRKHANI V., MOGHADAM M., TANGESTANINEJAD S., MOHAMMADPOOR-BALTORK I., RASOULI N., A comparative study of oxidation of alkanes and alkenes by hydrogen peroxide catalyzed by Cu(SALEN) complex covalently bound to a Keggin type polyoxometalate and its neat counterpart, *Catalysis Communications*, Vol. 9, (2008), pp 2411–2416.
- [36] WU M., JING H., CHANG T., Synthesis of β -amino carbonyl compounds via a Mannich reaction catalyzed by SALEN Zn complex, *Catalysis Communications*, Vol. 8.(2007), pp 2217–2221.
- [37] TUCK D. G., Direct electrochemical synthesis of inorganic and organometallic compounds, *Pure & Appl. Chem.*, Vol.51, (1979), pp. 2005-2018.
- [38] 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 N4 Schiff base ligand, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010), pp. 1284–1288.
- [39] GARNOVSKII A. D., KHARISOV B. I., Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds, Cap 2, Elsevier (1999) ISBN: 978-0-444-72000-9.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] KHARISOV B.I., GARNOVSKII D.A, BLANCO L.M., BURLOV A.S, VASILCHENKO I.S., GARNOVSKII A.D., Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands, *Polyhedron*, Vol. 18, (1999), pp. 985–988.
- [43] GARNOVSKII D.A., GUEDES DA SILVA M.F.C., KOPYLOVICH M.N., A.D. GARNOVSKII, FRAUSTO DA SILVA J.J.R., POMBEIRO A.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.
- [44] GARCIA-VAZQUEZ J.A., ROMERO J., DURAN M.L., SOUSA A., GARNOVSKII A. D., BURLOV A. S. , GARNOVSKII D.A., Electrochemical synthesis of metal (II) complexes of Schiff base 2-tosylamino (2'-pyridyl)aniline : the crystal structure of bis- [2-tosylamino(2'-pyridyl) anilinato] cobalt(II). *Polyhedron*, Vol. 17, (1998), pp. 547-1552.

- [45] RODRÍGUEZ A., SOUSA-PEDRARES A., GARCÍA-VÁZQUEZ J. A., ROMERO J., SOUSA A., Electrochemical synthesis and characterization of zinc(II) complexes with pyrimidine-2-thionato ligands and their adducts with N,N donors, *Polyhedron*, Vol. 28 (2009), pp. 2240–2248.
- [46] CUBILLOS J., MONTILLA I., MONTES C., Separación del catalizador de Jacobsen en la epoxidación enantioselectiva de cis- cinamato de etilo bajo condiciones homogéneas. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, N.º 47, (2009), pp. 9-19.
- [47] GEARY W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 7 (1971), pp. 81-122.
- [49] DIEHL H., HACH C., Bis (*N,N'*-Disalicylathanediamine) – μ -Aquadicobalt(II). *Inorganic Synthesis Vol.III*, Edited by Ludwig F. Audrieth, 1950 by McGraw-Hill Book Company, Inc
- [50] KUEHL R.O., Diseño de experimentos: Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación, 2ed. Thomson editores, México, 2001, pp. 666. ISBN: 0-534-36834-4.
- [51] WILLIAMS D. B., LAWTON M., Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants, *J. Org. Chem.*, Vol. 75, No. 24, (2010), pp. 8351–8354.
- [52] BURFIELD D. R., LEE K., SMITHERS R. H., Desiccant Efficiency in Solvent Drying. A Reappraisal by Application of a Novel Method for Solvent Water Assay, *J. Org. Chem.*, Vol. 42, No. 18, (1977), pp. 3060-3065.
- [53] 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.
- [54] UENO K., MARTELL A. , Infrared studies on synthetic oxygen carriers, *J. Phys. Chem.*, Vol.60, No.9, (1956), pp 1270–1275.
- [55] ChemicalBook, *N,N'*-bis(salicydene)ethylenediamine Basic information, [En línea], Enero de 2008, [17 de agosto de 2011], disponible en la web: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6210740_EN.htm
- [56] Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, bis-Phenol, 2,2'- [1,2 ethane-diylbis (nitrilomethylidyne)], [En línea]. Enero 2011, [04 de agosto de 2011]. Disponible en la web: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=94-93-9&Units=SI>
- [57] SKOOG D.A., HOLLER F.J., NIEMAN T.A. Principios de análisis instrumental. 5 Ed. Madrid, Editorial Mc Graw Hill/interamericana2001, pp. 1028. ISBN: 0-03-002078-6.
- [58] ORTEGA MARTINEZ-LOSA M., Fotoacoplamiento y fotoreducción de iminas. Aplicaciones sintéticas y estudio mecanístico, Memoria para optar al título de doctor en ciencias Químicas, Universidad de la Rioja, España, 2005, pp. 281.
- [59] 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.
- [60] ISSE A. A., CENNARO A., VIANELLO E., Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂SALEN and H₂salophen, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 13-14, (1997), pp. 2065-2071.
- [61] KUMAR D.N., GARG B.S., Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N₂O₂ donor groups, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 64, (2006), pp. 141-147.
- [62] AIELLO I., BELLUSCI A., CRISPINI A., GHEDINI M., PUCCI D., Y SPATARO T., Thermotropic Mesomorphism in SALEN-like Zinc Complexes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 481, (2008), pp. 1–13.
- [63] ORTHIZ B., PARK S.M., Electrochemical and spectroelectrochemical Studies of Cobalt SALEN and Salophen as oxygen reduction catalyst., *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol.21. No.4. (2000), pp. 405-411.

- [64] EMARA A. A.A., ALI A. M., EL-ASMY D, EL-SAYED A. F., RAGAB M., Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases, aceptado para publicación: Journal of Saudi Chemical Society (2011).
- [65] HOBDAI M.D., SMITH T.D., N, N'-ethylenebis(salicylideneimidato)metal ion chelates, Coordination Chemistry Reviews, Vol.9 (1972-1973), pp. 311-337.
- [70] COTTON A., WILKINSON G., Química inorgánica avanzada. 2006, Editorial Limusa-Noriega, México. ISBN: 9-681-81795-8.
- [71] ROY P., DHARA K., CHAKRABORTY J., NETHAJI M., BANERJEE P., Synthesis and crystal structure of an iron(II) dimeric complex, Indian Journal of Chemistry Vol.46A (2007), pp. 1947-1950.
- [72] PEARSON R. G. Hard and Soft Acid and Bases, HSAB, Part I. Fundamental principles, Journal of Chemical Education, Vol. 45, No. 9, (1968), pp 581-587.
- [73] PEARSON R. G. Hard and Soft Acid and Bases, HSAB, Part II. Underlying theories, Journal of Chemical Education, Vol. 45 No. 10, (1968), pp. 643-648.
- [74] 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.
- [75] BROCKNER S, CALLIGARIS M., NARDIN G. y RANDACCIO L., The crystal structure of the form of N,N'-ethylenebis(salicylaldehydeiminato)cobalt (II) inactive towards oxygenation, *Acta Cryst.* (1969). B25, pp.1671-1674.
- [76] SCHAEFER W.P., Oxygen-Carrying Cobalt Compounds. I. Bis(salicylaldehyde)-ethylenediiminecobalt(II) Monochloroformate, *Acta Cryst.* (1969). B25, pp. 1675-1682.
- [77] KHARISOV B.I., GARNOVSKII A.D., KHARISSOVA O.V., ORTIZ MENDEZ U., Síntesis vía "electroquímica directa" de ftalocianinas y azometinas ventajas y desventajas de esta técnica con los métodos tradicionales. Revista Cubana de Química, Vol.19. (2007) pp.65-90.
- [78] IZUTSU K., Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN 3-527-60065-5.
- [79] 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.
- [80] SCHAEFER W. P., MARSH R. E., Oxygen-Carrying Cobalt Compounds. I. Bis(salicylaldehyde) ethylenediimine cobalt(II) Monochloroformate, *Acta Cryst.* (1969), B25, pp. 1675-1682.
- [81] JOHNSON C. A., Functional and Structural Characterization of Nanoparticulate Transition Metal Complexes Prepared Using Precipitation with Compressed CO₂ as an Antisolvent. Memoria para optar al título de doctor en ciencias Químicas, Universidad de Kansas, Estados Unidos, 2008, pp. 145.
- [82] JOHNSON C., OTTIGER S., PINI R., GORMAN E. M., NGUYEN J. G., MUNSON E. J., MAZZOTTI M., BOROVNIK A. S., SUBRAMANIAM B., Near-Stoichiometric O₂ Binding on Metal Centers in Co(SALEN) Nanoparticles, *AIChE Journal*. Vol. 55, No. 4, (2009), pp. 1040-1045.
- [83] UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. Oxygen binding of nanoparticulate metal complexes. Inventores: SUBRAMANIAN B., BOROVNIK A.S, JHONSON C. Fecha de solicitud: 18, octubre, 2008. Estados Unidos, patente de investigación, US 2010/0089236 A1, 15, Abril, 2010.