



UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORIA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN ANALÍTICA DE
COMPLEJOS METÁLICOS DE LA PRIMERA SERIE DE
TRANSICIÓN CON BASES DE SCHIFF”**

ALMA ISABEL CHEN AROSEMENA

**TESIS PRESENTADA COMO UNO
DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR
AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS QUÍMICAS CON
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA**

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

1999

AGRADECIMIENTO

Expreso mi agradecimiento a:

El Dr. René Araúz, por sus sabias orientaciones, su apoyo constante y sus estímulos durante la realización de la Tesis.

Al Profesor Orlando Leone, por su acertada dirección, su especial interés y su total dedicación demostradas en la ejecución de esta Tesis. Mil gracias Profesor.

A mis padres Horacio e Isabel por su apoyo y comprensión, que me facilitaron el tiempo para dedicarme a la realización de este trabajo.

A los licenciados Juan Palacios y Marisol Austin, por sus análisis de espectroscopía atómica.

Al Dr. Enrique Murillo, por su desinteresada e incondicional colaboración.

A la Licenciada Yira de Araúz y sus colaboradores, por la determinación de los espectros IR

A todos los compañeros y amigos del Departamento de Química Analítica por su desinteresada e incondicional colaboración, su comprensión y solidaridad.

GRACIAS A TODOS.

DEDICATORIA

*A Hassel y Eber quienes son mi
motivación y esperanza*



INDICE

	Página Nº
Indice de Tablas.....	iv
Indice de Figuras.....	v
Lista de Abreviaturas.....	vii
SUMARIO.....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	7
2.1. Preparación de los compuestos de partida.....	7
2.1.1. Obtención de la base de schiff saldien.....	7
2.1.2. Obtención de la base de schiff saltrien.....	8
2.2. Purificación.....	8
2.3. Técnicas usadas en la caracterización de los compuestos.....	9
2.3.1. Análisis por cromatografía de gases.....	9
2.3.2. Análisis por HPLC.....	9
2.3.3. Análisis potenciométrico.....	10
2.3.4. Espectroscopía UV-VIS.....	10
2.3.5. Absorción Atómica.....	10
2.3.6. Obtención de los espectros infrarrojos.....	11
2.4. Preparación de los compuestos de coordinación con la base de schiff saldien.....	11
2.4.1. Síntesis del complejo CoSaldien.....	11
2.4.2. Síntesis del complejo NiSaldien.....	12

	Página Nº
2.4.3. Síntesis del complejo MnSaldien.....	12
2.5. Preparación de los compuestos de coordinación con la base de schiff saltrien.....	13
2.5.1. Síntesis del complejo CoSaltrien.....	13
2.5.2. Síntesis del complejo NiSaltrien.....	13
2.5.3. Síntesis del complejo MnSaltrien.....	13
2.6. Análisis de los compuestos de coordinación.....	14
2.6.1. Prueba de solubilidad.....	14
2.6.2. Determinación de los espectros IR.....	14
2.6.3. Determinación del contenido de metal en los compuestos de coordinación.....	15
2.7. Determinaciones espectroscópicas de la base de schiff saldien.....	17
2.7.1. Espectros sin control del pH.....	17
2.7.2. Espectros a pH controlado.....	18
2.8. Determinación de la constante de solubilidad de los complejos.....	18
2.8.1. Determinación de la concentración molar del metal en el complejo por Absorción Atómica.....	19
2.8.2. Determinación de la concentración molar de la base de schiff saldien en el complejo por espectroscopía UV-VIS.....	20
2.8.3. Determinación de la constante de solubilidad de los complejos.....	20
2.9. Determinación del pKa de la base de schiff saldien.....	21

	Página N°
2.9.1. Determinación potenciométrica de la base de schiff saldien, en alcohol etílico al 40%.....	21
2.9.2. Determinación espectroscópica del pKa de la base de schiff saldien, en alcohol etílico al 40%.....	23
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	25
3.1. Preparación de ligandos.....	25
3.2. Preparación de los complejos.....	30
3.3. Análisis de los compuestos de coordinación.....	30
3.4. Determinación de la cantidad de metal en los compuestos de coordinación por Absorción Atómica.....	36
3.5. Determinaciones analíticas espectroscópicas de la base de schiff saldien.....	37
3.6. Determinación de la constante de solubilidad molar.....	42
3.7. Estudios analíticos de la base de schiff saldien.....	44
4. CONCLUSIONES.....	50
5. RECOMENDACIONES.....	53
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

INDICE DE TABLAS

	Página Nº
Tabla I. Soluciones de trabajo.....	17
Tabla II. Datos de HPLC para las bases de schiff.....	28
Tabla III. Interpretación de espectros de infrarrojos de las bases de schiff.....	28
Tabla IV. Estudio de las solubilidades relativas de los complejos en diferentes medios.....	31
Tabla V. Interpretación de espectros infrarrojos en los compuestos de coordinación.....	32
Tabla VI. Interpretación de espectros infrarrojos en los compuestos de coordinación (Continuación)	34
Tabla VII. Determinación del contenido de metal en los compuestos de coordinación.....	37
Tabla VIII. Estudio de la precisión a diferentes pH de la base saldien a 335 nm.....	39
Tabla IX. Validación a pH óptimo de la base saldien.....	42
Tabla X. Estudio de las solubilidades.....	43
Tabla XI. Valoración de la base saldien con HCl 0,1 M.....	44
Tabla XII. Determinación por triplicado del pKa del saldien por potenciometría (en alcohol 40%).....	46
Tabla XIII. Estudio de la absorbancia a distintos pH de la base de schiff saldien a 376 nm.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página Nº
Figura 1 Adición nucleofílica de una amina primaria a un grupo carbonilo	2
Figura 2 Protonación del grupo alcohol y eliminación de agua.....	3
Figura 3 Ecuación general para la síntesis de las bases de schiff.....	25
Figura 4 Saldien Crom. Gas.....	26
Figura 5 Saldien Crom. Gas.....	26
Figura 6 Saldien HPLC.....	27
Figura 7 Saldien HPLC.....	27
Figura 8 Saldien espectro infrarrojo.....	29
Figura 9 Saldien espectro infrarrojo.....	29
Figura 10 CoSaldien espectro infrarrojo.....	32
Figura 11 MnSaldien espectro infrarrojo.....	33
Figura 12 NiSaldien espectro infrarrojo.....	33
Figura 13 CoSaldien espectro infrarrojo.....	35
Figura 14 MnSaldien espectro infrarrojo.....	35
Figura 15 NiSaldien espectro infrarrojo.....	36
Figura 16 Regresión lineal de saldien sin control de pH.....	38
Figura 17 Espectros de absorbancia vs longitud de onda a diferentes pH.....	39
Figura 18 Variación de m, CV(m) y LOD(90%) vs pH.....	40
Figura 19 Regresión lineal a pH 6.....	41
Figura 20 Determinación del pKa del saldien por potenciometría	

	(en alcohol 40%).....	45
Figura 21	Absorbancia vs pH para la base saldien.....	47
Figura 22	Estructura probable para los complejos con Mn y Ni.....	48

Lista de Abreviaturas

<i>dien</i>	dietilentriamina
<i>trien</i>	trietilentetramina
<i>sal</i>	salicilaldehído
<i>saldien</i>	salicilaldietilentriamina
<i>saltrien</i>	salicilaltrietilentetramina
<i>F</i>	frío
<i>C</i>	caliente
<i>s</i>	soluble
<i>i</i>	insoluble
<i>∂s</i>	parcialmente soluble
<i>mps</i>	muy poco soluble
<i>IR</i>	Infrarrojo
<i>UV-VIS</i>	Ultravioleta Visible
<i>CG</i>	Cromatografía de Gases
<i>HPLC</i>	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
<i>v</i>	frecuencia de tensión
<i>I</i>	fuerza iónica
<i>Kps</i>	constante de solubilidad del producto de actividades
<i>Qps</i>	constante de solubilidad experimental del producto de concentración.
<i>f</i>	coeficiente de actividad aproximado según Davies.

<i>pKa</i>	constante de disolución
<i>CV(m)</i>	coeficiente de variación de la pendiente
<i>LOD</i>	límite de detección
<i>LOQ</i>	límite de cuantificación

en los espectros de IR

<i>gr</i>	grueso
<i>f</i>	fuerte
<i>m</i>	media
<i>h</i>	hombro
<i>d</i>	débil

SUMARIO

SUMARIO

“Síntesis, Caracterización y Aplicación Analítica de Complejos Metálicos de la Primera Serie de Transición con Bases de Schiff”.

Lic. Alma I. Chen

La reacción directa de las aminas dietilentriamina

(dien): $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ y

trietilentetramina (trien): $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ con salicialdehído $o-OHC_6H_4CHO$, da como resultado las correspondientes bases de schiff

saldien: $o-HOC_6H_4CH=NCH_2CH_2NHCH_2CH_2N=CH-C_6H_4-OH-o$ y

saltrien: $o-HOC_6H_4-CH=NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2N=CHC_6H_4-OH-o$ con altos rendimientos. La pureza se determina mediante CG y HPLC. La reacción de estos ligandos con iones de metales de la primera serie de transición genera los compuestos de coordinación MSaldien ($M=Co^{+2}$; Mn^{+2} ; Ni^{+2}) y MSaltrien ($M=Co^{+2}$; Mn^{+2} ; Ni^{+2}). La caracterización de los compuestos se realiza mediante pruebas de IR y pruebas analíticas que incluyen el estudio de las solubilidades molares de la saldien y del metal, además del porcentaje del metal en el complejo.

La determinación espectroscópica y potenciométrica de parámetros de interés analíticos como pKa, Ka, pH óptimo, puntos isobésticos, solubilidad molar y Kps, con sus correspondientes tratamientos estadísticos de datos se lleva a cabo al ligando aislado saldien.

Se propone una posible estructura de fórmula general $M(saldien)_2$ para $M= Mn$ y Ni .

SUMMARY

"Synthesis, Characterization and Analytic Application of Metallic Complexes derived from schiff Bases and First Transition Row of Metals".

Alma I. Chen

The direct reaction of the diethylenetriamine

(dien): $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

and triethylenetetramine (trien): $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ with

salicylaldehyde *o*- $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, gives the corresponding schiff bases *saldien*:

o- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}-\text{o}$ and

saltrien: *o*- $\text{HOC}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4-\text{OH}-\text{o}$ with high performance. The purity of the bases is determined by GC and HPLC.

The reaction of these ligands with metals ions of the first transition serie generates the coordination compound *MSaldien* ($\text{M}=\text{Co}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) and *M Saltrien* ($\text{M}=\text{Co}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$). The characterization of the compounds is carried out by IR spectroscopy and analytical tests that include the study of the molar solubility of the *saldien* and of the metal, and the percentage of the metal in the complex.

The spectroscopic and potentiometric determination of analytical parameters such as *pKa*, *Ka*, *pH*, isobestic point, molar solubility and *Ksp*, with their corresponding statistical data treatments are carried out for *saldien*.

A possible structure of general formula $\text{M}(\text{saldien})_2$ for $\text{M} = \text{Mn}$ and Ni is proposed.

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

Las bases de schiff, son ligandos de especial interés por su habilidad para formar compuestos de coordinación⁽¹⁾.

La adición de un grupo carbonilo (aldehídico o cetónico) a una amina primaria forma una imina sustituida estable llamada base de schiff y el proceso recibe el nombre de sustitución acil nucleofílica. El mecanismo de formación de la imina es un proceso de dos etapas.

La primera etapa implica la adición de la amina (nucleófilo) al carbono carbonílico, seguido de la pérdida de un protón del nitrógeno y la protonación del oxígeno como se describe en la figura 1.

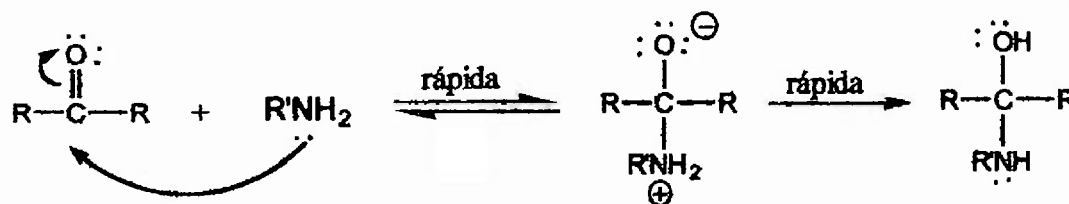


Figura 1. Adición nucleofílica de una amina primaria a un grupo carbonilo

En la segunda etapa ocurre la protonación del grupo OH, el cual se pierde posteriormente como agua mediante una reacción de eliminación (ver figura 2).

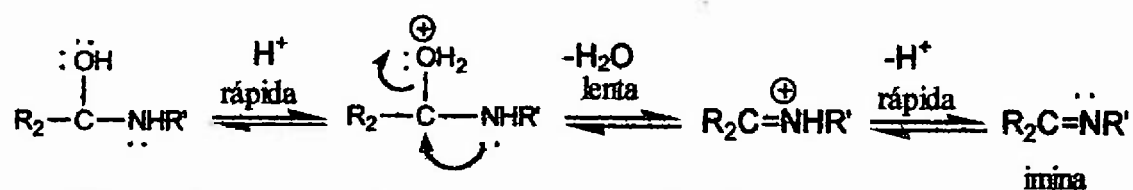


Figura 2. Protonación del grupo alcohol y eliminación de agua

La pérdida de agua es la etapa que controla la velocidad del proceso. La reacción depende del pH y el pH óptimo, es aquel en el cual la velocidad de la reacción total es la máxima ⁽⁹⁾.

Las bases de schiff son compuestos coloreados que pueden o no precipitar en forma cristalina, tienen la capacidad de teñir y se utilizan en la electrónica, perfumería e insecticidas ⁽⁷⁾.

En investigaciones anteriores, como el trabajo de R. Araúz ⁽¹⁾, se presenta la preparación de bases de schiff utilizando salicilaldehído con etilendiamina y N-propilamina, obteniéndose respectivamente N, N'-disaliciletilendiamina (Salen) y N-salicilpropilamina (Salpn). Los ligandos obtenidos se aíslan para luego hacerlos reaccionar con iones de metales de transición en disolución. Estos complejos metálicos se les caracteriza por diversos métodos, entre otros podemos mencionar: espectroscopía infrarroja, espectroscopía visible, absorción atómica y método gravimétrico.

De igual manera, el trabajo de E. Villarreal y S. Lombardo⁽⁵⁾, presenta la formación u obtención de la base derivada de la acetilacetona con etilendiamina, es decir, Acen $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3=\text{NCH})_2]_2$ y la derivada de acitilacetona con dietilentriamina, o sea, Acedien: $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}$. Estas bases se hacen reaccionar con sales de metales de la primera serie de transición como el Co, Mn, Cu, Ni y Fe, obteniéndose los compuestos de coordinación respectivos.

En los dos trabajos citados, se laboró en condiciones de atmósfera normal. Por el contrario, el trabajo desarrollado por D. Castillo y M. Flores⁽²⁾, presenta la síntesis en forma aislada y en atmósfera inerte de las bases de schiff, haciendo reaccionar acetilacetona con etilendiamina y dietilentriamina, obteniéndose la N,N'-etilenbis (acetilacetoniimina), y la N,N''-dietilenbis (acetilacetoniimina), respectivamente. Posteriormente se realiza la síntesis de los compuestos de coordinación haciendo reaccionar a las bases con sales de hierro (II) e hierro (III) en atmósfera normal e inerte.

En el presente trabajo se aborda la síntesis de las bases de schiff obtenidas a partir del salicilaldehído y las aminas dien y trien. Además se presenta la síntesis de los correspondientes compuestos de coordinación de dichas bases con iones metálicos de la primera serie de transición Co^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} .

Sin embargo, nuestro interés se enfoca al estudio analítico de los compuestos sintetizados. Haciendo uso de técnicas tales como IR, UV-VIS, absorción atómica, cromatografía de gases, HPLC y potenciometría, se determinan parámetros analíticos de interés sustentados en los análisis estadísticos de los datos inherentes a estos parámetros, como se verá en los siguientes apartados.

PARTE EXPERIMENTAL

2 PARTE EXPERIMENTAL

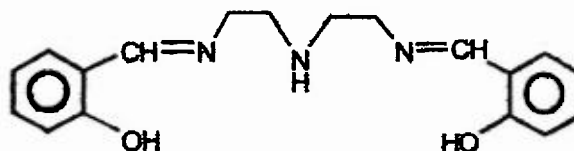
La síntesis de las sustancias que se describen en este apartado se realizan en condiciones ambientales normales.

Los reactivos utilizados son previamente destilados al vacío y verificada su pureza con la técnica de cromatografía de gases y HPLC.

2.1 Preparación de los compuestos de partida:

En la síntesis de las bases de schiff se utilizan los métodos reportados en el trabajo de R. Araúz⁽¹⁾, con algunas variantes.

2.1.1 Obtención de la base de schiff saldien



A 10,5 mL (0,10 mol) de salicilaldehído se añaden, lentamente y con agitación continua a temperatura ambiente, 5,39 mL (0,05 mol) de dietilentiamina. Se prosigue la agitación para reducir el vigor de la reacción. El compuesto se purifica (ver sección 2.2), se seca y se guarda protegiéndolo de la luz. Es un aceite de color naranja.

Rendimiento: 7,65 g (98,0%)

Las muestras para cromatografía de gases se preparan utilizando las bases y disolviéndolas en etanol absoluto. La fase estacionaria usada es polietilenglicol en columna capilar.

En el caso del HPLC se disuelven las bases en etanol absoluto y la fase móvil usada es etanol al 95% y diclorometano al 5%.

En cuanto a la purificación de los complejos metálicos, estos fueron recristalizados. Los cristales se guardan en un desecador, protegidos de la luz.

2.3 Técnicas usadas en la caracterización de los compuestos.

2.3.1 Análisis por cromatografía de gases

Se utiliza un cromatógrafo Shimatsu, Modelo GC-17A con detector FID, columna Capilar Supelco Wax 10, de 30 m y 0,32 de diámetro interno. El software de manejo es el CHROMPACK. La fase usada es el polietilenglicol (alta polaridad). Se realiza el cromatograma isotérmicamente.

2.3.2 Análisis por HPLC

Los estudios mediante esta técnica se realizan en un cromatógrafo HPLC HEWLETT PACKARD, con detector multicanal de arreglo de diodo y software de manejo HPCHEM computacional.

La columna usada es de la marca Vydac de 25 cm empacada con ODS 5 μ . La fase usada es 95% etanol y 5% diclorometano. Las muestras son analizadas simultáneamente a diferentes longitudes de onda para corroborar la pureza del compuesto.

2.3.3 Análisis potenciométrico

Los análisis potenciométricos se efectúan en un medidor de pH 340 Corning, usando un electrodo combinado y el Programa TRATVAL⁽⁴⁾, para la filtración de datos algorítmicos obtenidos en las valoraciones y procesamiento de los datos analíticos. Se determinan los puntos experimentales manualmente después de cada adición y equilibrio.

2.3.4 Espectroscopia UV-VIS

Los estudios mediante espectroscopia UV-VIS, se llevan a cabo en un espectrofotómetro METROLAB 1700; con celdas de cuarzo rectangular, en un rango de longitud de onda de 200-1000 nm. El instrumento permite, vía procesamiento computacional y el software SF-170, procesar los espectros obtenidos. De igual modo permite la autocalibración para la longitud de onda y la intensidad de radiación.

2.3.5 Absorción Atómica

Los análisis mediante absorción atómica se realizan en un PERKIN-ELMER 560; con mechero de llama acetileno – aire de 10 pulgadas y lámparas

de cátodo hueco para cada elemento. Los estándares se preparan a partir de patrones certificados de 1000 ppm de la casa J.T. Baker.

2.3.6 Obtención de los espectros infrarrojos

La obtención de los espectros infrarrojos se realiza en un espectrofotómetro IR470u, Shimatsu de doble haz con procesamiento digital por microprocesador. Se preparan pastillas a partir de KBr grado espectroscópico. El rango de aplicación es de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

2.4 Preparación de los compuestos de coordinación con la base de schiff saldien

Una vez obtenidos los ligandos, se procede a sintetizar los compuestos de coordinación. Se toma para ello como referencia el procedimiento del CoSaldien, reportado en ⁽¹⁾. Se utilizan las sales de algunos metales de la primera serie de transición: Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} .

2.4.1 Síntesis del complejo CoSaldien

Se pesan 2,68 g ($8,60 \times 10^{-3}$ mol) de saldien, 0,79 g de hidróxido de sodio y 0,05 g de acetato de sodio. Se disuelven en 30,0 mL de una solución etanólica al 40%; la cual está en ebullición. Se agita constantemente durante 5 minutos. Una vez que todo el material se disuelve, se añade una solución caliente de 2,38 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de cloruro de cobalto II hexahidratado, en 5,0 mL de agua. Se forma un precipitado de color chocolate.

Esta mezcla se cubre con 1 cm de agua y se deja en reposo 15 minutos. Se filtra al vacío. El sólido se coloca en un vaso químico y se añade 150,0 mL de agua, obteniéndose una suspensión uniforme. Se filtra nuevamente y se lava con 100,0 mL de agua. Los cristales se llevan al horno al vacío por 2 horas a 100°C y 20 pulgadas de vacío. Los cristales secos, son de color chocolate marrón.

Rendimiento: 2,84 g.

2.4.2 Síntesis del complejo NiSaldien

Se procede en forma similar a la del cobalto. A los 30,0 mL de solución del ligando se le añade 2,38 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de la sal cloruro de níquel hexahidratado, disuelta en 5,0 mL de agua caliente, obteniéndose una pasta amarilla. El compuesto se separa, se lava y se seca al igual que en el CoSaldien. El NiSaldien seco es un sólido cristalino de color mostaza.

Rendimiento: 2,40 g.

2.4.3 Síntesis del complejo MnSaldien

A una solución de saldien similar que en los casos anteriores, se adiciona una solución caliente de 1,98 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de cloruro de manganeso II tetrahidratado en 5,0 mL de agua. El precipitado se lava y filtra al igual que los demás. Se seca y se obtienen cristales de color café, brillantes.

Rendimiento 2,79 g.

2.5 Preparación de los compuestos de coordinación con la base de schiff saltrien

2.5.1 Síntesis del complejo CoSaltrien

A 30,0 mL de una solución etanólica al 40% en ebullición, se añaden 2,68 g ($7,60 \times 10^{-3}$) de Saltrien, 0,79 g de hidróxido de sodio y 0,05 g de acetato de sodio, con agitación constante. Al obtenerse la disolución completa, se agrega una solución caliente de 2,38 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de cloruro de cobalto II hexahidratado en 5,0 mL de agua. Al igual que en los complejos de saldien, se lavan, secan y se obtienen cristales de color chocolate claro.

Rendimiento 1,76 g.

2.5.2 Síntesis del complejo NiSaltrien

Se sigue el proceso del CoSaltrien. Se adiciona a la solución caliente de 2,38 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de cloruro de níquel hexahidratado en 5,0 mL de agua, la solución del ligando; se separa el precipitado, se lava, filtra y seca por dos horas en el homo a 100° C y 20 pulgadas de vacío. Se obtienen cristales de color amarillo verdoso.

Rendimiento: 1,60 g.

2.5.3 Síntesis del complejo MnSaltrien

A la solución del ligando en ebullición se le adiciona una solución caliente de 1,98 g ($1,00 \times 10^{-2}$ mol) de cloruro de manganeso II tetrahidratado en 5,0 mL.

de agua. Se forma una pasta de color naranja. Se lava, filtra y seca a 100° C y 20 pulgadas de vacío por dos horas. Se obtienen unos cristales de color naranja ladrillo.

Rendimiento: 2,37 g.

2.6 Análisis de los compuestos de coordinación

2.6.1 Prueba de solubilidad

Se toman 0,03 g de cada complejo, se colocan en tubos de ensayo, se les adiciona 1,0 mL del disolvente y se agita vigorosamente. Después de 2 minutos de reposo se aprecia visualmente su solubilidad. Luego se prueba la solubilidad en caliente, calentando el contenido de los tubos hasta ebullición. Las observaciones se recogen en la Tabla IV.

2.6.2 Determinación de los espectros IR

En el caso de los compuestos sólidos, la muestra se prepara en pastillas con KBr. Para ello se pesan 0,003 g de la muestra y 0,10 g de bromuro de potasio grado espectroscópico, se comprimen con una prensa hidráulica y se llevan al espectrofotómetro IR para la correspondiente lectura.

Para el caso particular de las muestras líquidas, se preparan colocando una película de las muestras disueltas en cloroformo sobre la pastilla de KBr y después de secarlas se procede a la realización de su espectro.

Se registra la zona comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Las abreviaturas utilizadas en los espectros infrarrojos son las siguientes:

gr = gruesa; d= débil; f= fuerte; h= hombro; m= media.

2.6.3 Determinación del contenido de metal en los compuestos de coordinación

Las muestras de todos los complejos se preparan de la siguiente forma:

Se pesan con precisión de 0,20 a 0,50 g del compuesto; se les agrega en 3 porciones de 6,0 mL, 18,0 mL de ácido clorhídrico concentrado y en 3 porciones de 4,0 mL, 12,0 mL de ácido nítrico concentrado. Se calienta la mezcla a ebullición durante media hora, hasta que cese la producción de gas pardo NO_2 .

Después de enfriar la muestra, se añade 10,0 mL de agua desionizada y se filtra directamente a un matraz volumétrico de 100,0 mL. Se lava el papel filtro con agua y luego se afora el matraz. Para la determinación de la cantidad de metal en cada uno de los compuestos sintetizados, se utiliza el método de absorción atómica por atomización en llama de aire-acetileno. Las longitudes de onda para cada elemento son:

Co = 240,7 nm; Ni = 232 nm; Mn = 279,5 nm.

En la preparación de la curva de calibración, se emplean estándares certificados del metal que se va a determinar.

Como base para la preparación de los diferentes patrones, se prepara una solución madre de 100 ppm y por disolución se preparan las disoluciones patrones de 1,0, 5,0, y 10,0 ppm.

Para la preparación de las muestras de trabajo, se prepara una solución madre de 100 ppm y posteriormente se preparan las disoluciones de trabajo de 10, 20, y 30 ppm.

Basándose en las concentraciones de las muestras obtenidas de las curvas de calibración, se realizan los cálculos correspondientes para la obtención de los porcentajes de los metales en los compuestos de coordinación de la siguiente manera:

$$g_{metal} = V_{sol} \times ppm \times b$$

b = factor dilución y conversión en gramos

$$\% \text{ Experimental} = \frac{g_{metal}}{g_{muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ Teórico} = \frac{PA}{PM} \times 100$$

PA = Peso atómico del metal

PM = Peso molecular del compuesto

Los resultados están contenidos en la Tabla VII de la sección de discusión.

2.7 Determinaciones espectroscópicas de la base de schiff saldien

2.7.1 Espectros sin control del pH

Se prepara la solución madre de saldien a partir de 1,0 g de la base de schiff y se disuelve hasta 25,0 mL con etanol absoluto. A partir de ella se preparan soluciones de trabajo a distintas concentraciones.

Tabla I Soluciones de trabajo

Soluciones	Concentración (mol/L)
L1	$5,82 \times 10^{-3}$
L2	$2,33 \times 10^{-4}$
L3	$9,30 \times 10^{-6}$
L4	$2,79 \times 10^{-5}$
L5	$4,66 \times 10^{-5}$
L7	$6,52 \times 10^{-5}$
L10	$9,32 \times 10^{-5}$
L13	$1,21 \times 10^{-4}$
L15	$1,39 \times 10^{-4}$
L17	$1,58 \times 10^{-4}$

Con el espectrofotómetro UV-VIS, se leen las muestras utilizando etanol al 40% como blanco y se procede a la realización del espectro en un rango de 200 a 1000 nm, se guarda la información obtenida en la computadora para su posterior análisis.

2.7.2 Espectros a pH controlado

A las soluciones de trabajo se les adicionan 10,0 mL de buffer y se aforan con etanol al 40%, hasta 25,0 mL. A cada muestra de trabajo se le repite el procedimiento con cada uno de los buffer utilizados. Se utilizan buffer a pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, preparados según el procedimiento detallado en el Manual Práctico de Laboratorio de Químico y Farmacéutico ⁽⁶⁾.

Se leen las muestras en el espectrofotómetro UV-VIS en un rango de 200 a 1000 nm y se guarda la información recopilada para las 100 muestras en la computadora para su posterior análisis.

2.8 Determinación de la constante de solubilidad de los complejos

En la determinación de la constante de solubilidad de los complejos se utilizan dos técnicas, la técnica de Absorción Atómica en la determinación de la concentración molar del metal en el complejo y la técnica UV-VIS en la determinación de la concentración molar de la base de schiff en el complejo.

Se prepara una solución saturada del complejo añadiendo aproximadamente 0,1 g de la muestra sólida en un vaso químico de 100,0 mL y se añadió 50,0 mL de agua desionizada. Se agita constantemente por una hora y se deja en reposo hasta el día siguiente. La solución saturada se decanta y se filtra.

2.8.1 Determinación de la concentración molar del metal en el complejo por Absorción Atómica

A partir de los patrones certificados de Co, Ni y Mn de concentración (1000 ppm), se preparan, estándares de 1,0, 5,0 y 10,0 ppm, para trazar la curva de calibración.

Las muestras problemas preparadas en la Sección 2.8 de Co, Mn y Ni saturadas se diluyen hasta una concentración aproximada de 20,0 ppm cada una y se leen en el aparato como en la sección 2.6.3.

Basándose en los datos obtenidos, se realizan los cálculos para la determinación de la concentración molar del metal en el complejo de la siguiente manera:

$$g_{metal} = ppm \times V_{disolución} \times b$$

$$Solubilidad\ del\ metal\ en\ el\ complejo = \frac{g_{metal} / PM_{metal}}{V_{(Lsolución)}}$$

b = factor de dilución conversión en gramos .

Los resultados se encuentran en la Tabla X.

2.8.2 Determinación de la concentración molar de la base de schiff saldien en el complejo por espectroscopía UV-VIS.

La solución madre de saldien se prepara diluyendo 1,02 g de la base de schiff en 25,0 mL de etanol absoluto. A partir de la solución madre, se preparan las muestras con las concentraciones señaladas en la Tabla I. En cada matraz de 25,0 mL, se adicionan 10,0 mL de una solución Buffer a pH = 6, y se afora con etanol al 40%. Una fracción de la solución saturada de los complejos se prepara de igual manera.

Se realizan las lecturas en un rango de 200 a 1000 nm y la información se recopila en la computadora. El blanco usado es etanol al 40%.

Se traza una curva de concentración vs absorbancia a una longitud de onda constante de 325 nm, utilizando el programa computacional para regresión lineal⁽²⁴⁾, se calculan las concentraciones de la base de saldien y diferentes variables analíticas. Los resultados se encuentran en la Tabla X.

2.8.3 Determinación de la constante de solubilidad de los complejos

En el cálculo de la constante de solubilidad termodinámica (Kps) a partir de la constante de solubilidad experimental del producto de concentración (Qps)

y el coeficiente de actividad (f), hay que considerar diferentes posibilidades según las relaciones base – metal.

Si la razón es 1:1

$$K_{ps} = Q_{ps} \times f_2^2$$

Si la razón es 2:1

$$K_{ps} = Q_{ps} f_2 \times f_1^2$$

en donde

$$Q_{ps} = S_m \times S_b \quad (1:1)$$

$$Q_{ps} = S_m \times (S_b)^2 \quad (2:1)$$

Q_{ps} = Constante de solubilidad experimental del producto de concentración.

K_{ps} = Constante de solubilidad del producto de actividades.

S_m = solubilidad molar del metal en el complejo.

S_b = solubilidad molar de la base de schiff en el complejo.

f = coeficiente de actividad aproximado según Davies⁽¹³⁾.

Los valores calculados se incluyen en la Tabla X

2.9 Determinación del pKa de la base de schiff saldien

2.9.1 Determinación potenciométrica de la base de schiff saldien, en alcohol etílico al 40%

Se toman 10,0 mL de la solución madre de la base de schiff en etanol al 40%, se añaden 50,0 mL de etanol al 40% y se llevan a un vaso químico de

250,0 mL que contiene un agitador magnético; se sumerge el electrodo combinado y se titula añadiendo fracciones constantes de 0,5 mL de HCl (etanol 40%) estandarizado 0,1 M. Leemos el pH una vez equilibrada la lectura. Un registro de las lecturas se presenta en la Tabla XI de la sección de Discusión.

Este procedimiento se repite 3 veces para obtener datos estadísticos.

Los resultados de las valoraciones se procesan en un programa diseñado por el departamento de Química Analítica⁽⁴⁾ el cual procesa estos valores, obteniéndose la gráfica de valoración, el volumen de equivalencia y pQa.

Haciendo uso de estos valores se determinan los valores de la fuerza iónica (I), para posteriormente obtener los valores de los coeficientes de actividad (f) utilizando el programa de Debye Huckell⁽²⁴⁾. Los valores de Qa₂ y Ka₂ se obtuvieron de la siguiente manera:

$$I = \frac{V_{\text{equivalencia}(1/2)}}{V_{\text{Total}}} \times [HCl]$$

$V_{\text{equivalencia}(1/2)}$ = volumen a la mitad del punto de equivalencia

$$V_{\text{Total}} = 60,0 \text{ mL} + V_{\text{de equiv.}(1/2)}$$



$$Q_{a2} = \frac{[H^+] \times [N]}{[HN]}$$

$$K_{a2} = Q_{a2} \times \frac{f_1}{f_2}$$

$$K_{a2} = Q_{a2}$$

$$pQ_{a2} = pK_{a2}$$

Los valores están contenidos en la Tabla XII.

2.9.2 Determinación espectroscópica del pKa de la base de schiff saldien, en alcohol etílico al 40%

A partir de los espectros registrados en la computadora y obtenidos en la determinación espectroscópica UV-VIS a pH controlado, (sección 2.7.7), se realiza la determinación espectroscópica del pKa de la base de schiff saldien graficando absorbancia vs pH a una longitud de onda constante de 376 nm. Ver Figura 21.

La curva logarítmica obtenida se procesa por medio del programa desarrollado en el departamento de Química Analítica⁽⁴⁾.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para llevar una secuencia del trabajo realizado, se discuten los resultados obtenidos a partir de cada objetivo planteado:

1. La síntesis de los compuestos de partida.
2. La preparación de los complejos metálicos.
3. Las determinaciones analíticas estudiadas en el desarrollo del mismo.

3.1 Preparación de ligandos

Es conocido que a partir de aminas primarias y aldehídos, se producen iminas estables que son llamadas base de schiff⁽⁸⁾.

Una vez hechas las variantes descritas en la parte experimental, se obtienen los ligandos Saldien y Saltrien sin mayores problemas y con rendimientos aceptables.

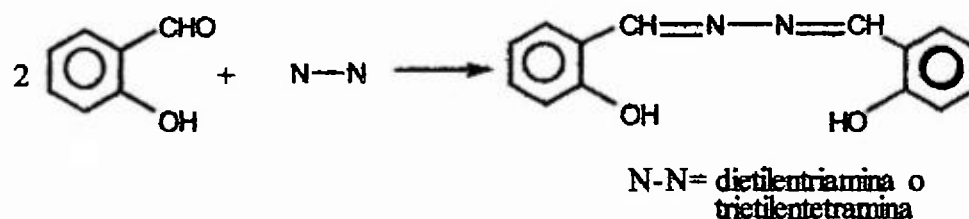


Figura 3 Ecuación general para la síntesis de las bases de schiff

Una verificación de la pureza se hace necesaria por lo que se someten estas bases a lavados y separaciones exhaustivas con la finalidad de obtener compuestos puros. La eficiencia del método de purificación la "verificamos" con la utilización de la cromatografía de gases, que nos permite detectar la ausencia de los reactivos iniciales.

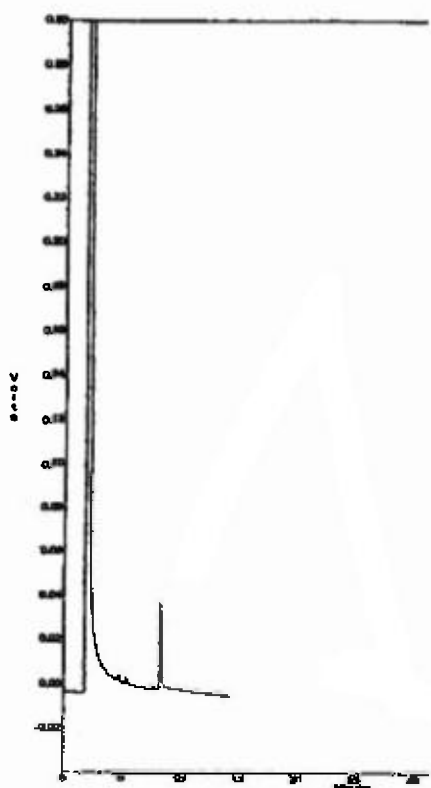


Figura 4 Saldien Crom. Gas

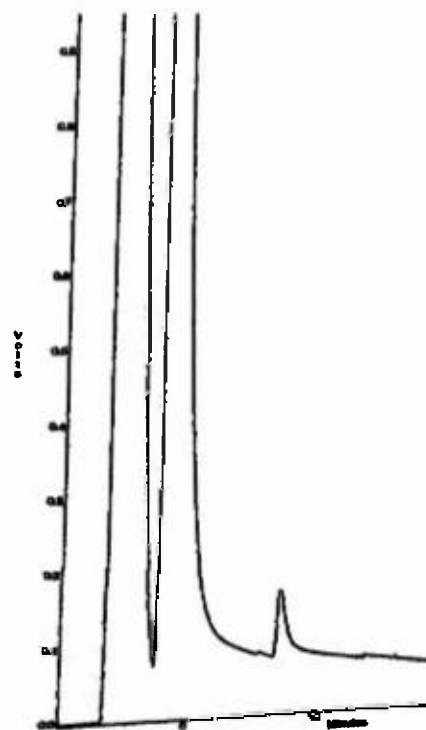


Figura 5 Saltrien Crom. Gas

En la Figura 4 se muestra el espectro de cromatografía de gases de la saldien donde no se observan impurezas. Nótese que hasta los 5 minutos no hay nada representativo, teniendo en cuenta que todos los reactivos de partida salían antes de los 5 minutos.

En el caso de la Saldrien, Figura 5 se observa gran cantidad de impurezas en las zonas de 0 a 5 minutos. Lo que señala que el método usado para purificarla no fue efectivo.

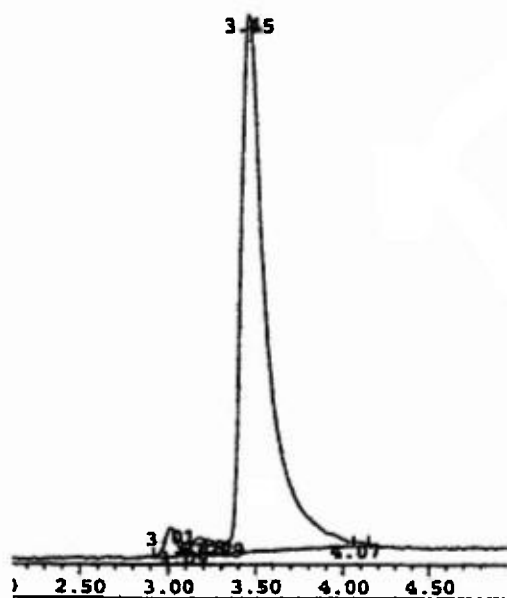


Figura 6 Saldien HPLC

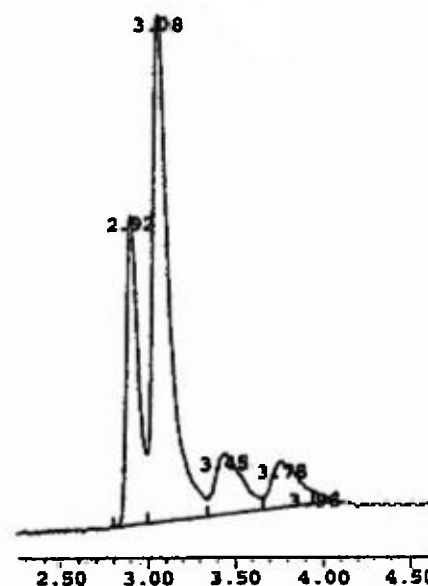


Figura 7 Saldrien HPLC

El HPLC indica la pureza del compuesto final. La Figura 6 nos muestra el espectro de la Saldien donde se indica una pureza máxima de 94,2 % (ver Tabla II).

En la Saldrien, Figura 7, todos los porcentajes relativos son significativos, corroborando así los datos del cromatógrafo de gases, que este ligando está impuro.

Tabla II Datos de HPLC para las bases de schiff

Base	λ	% Relativo			
Saldien	258	91,7			
	300	92,7			
	400	94,2			
Saltrien	258	50,6	35,5	6,9	6,6
	300	35,3	4,59	8,9	9,1
	400	24,4	55,5	10,9	8,1

Los estudios hechos con la espectroscopia IR, para las bases de schiff, (Figuras 8 y 9), nos muestran disminución y desplazamiento de las bandas N-H de las aminas primarias y la aparición de la banda C=N de la imina. La banda C=O del aldehído desaparece, lo que nos indica la formación de los ligandos.

Además en la Tabla III, asignamos otras bandas características como: C-O, C-H alifático, C-N de las aminas, C-H del anillo o-sustituido.

Tabla III Interpretación de espectros de infrarrojos de las bases de schiff

Compuesto	Banda N°	Asignación	N° de onda cm^{-1}
Saldien	1	$\nu(\text{N-H})$	3350(gr)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1620(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$ alifático	1485, 1450, 1330, 740 (d)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1270(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)
Saltrien	1	$\nu(\text{N-H})$	3400-3300(h)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1620(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$ alifático	1485, 1450, 1360, 1330, 740(d)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1270(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)

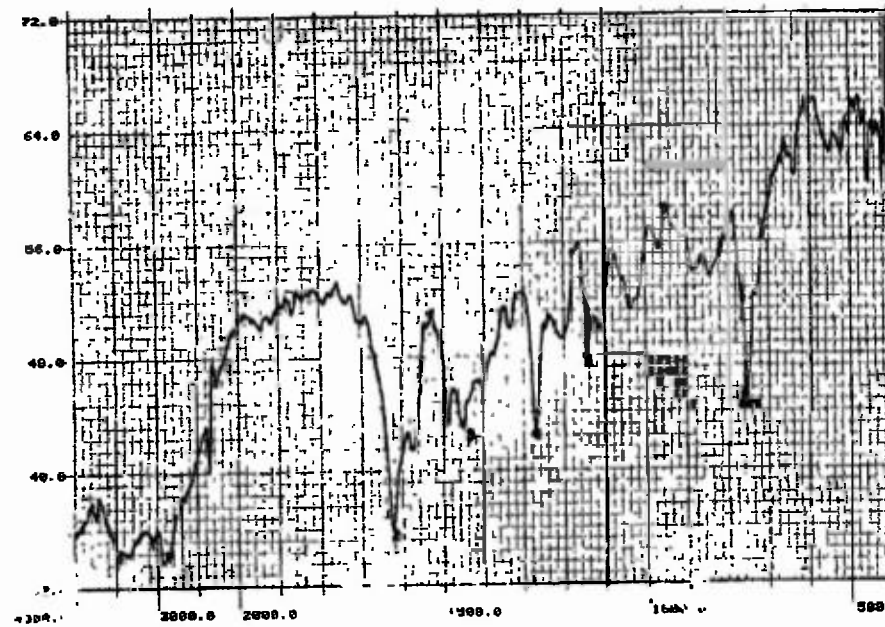


Figura 8 Saldien espectro infrarrojo

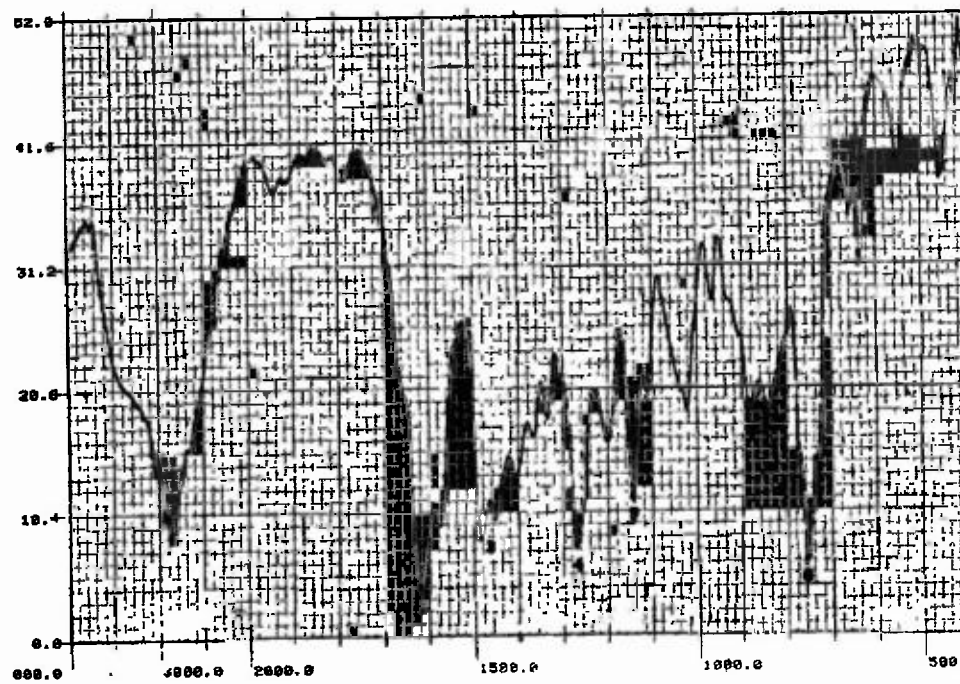


Figura 9 Saltien espectro infrarrojo

Tabla V Interpretación de espectros infrarrojos en los compuestos de coordinación

Compuesto	Banda N°	Asignación	N° de onda cm^{-1}
CoSaldien	1	$\nu(\text{N-H})$	3450(gr)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1610(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1500, 1445, 1400, 1360, 1340, (d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1280(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)
MnSaldien	1	$\nu(\text{N-H})$	3450(g)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1615(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1530, 1460, 1440, 1390 (d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1290(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)
NiSaldien	1	$\nu(\text{N-H})$	3400(gr)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1640(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1520, 1460, 1405, 1350, 720(d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1220(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1150(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(d-m)

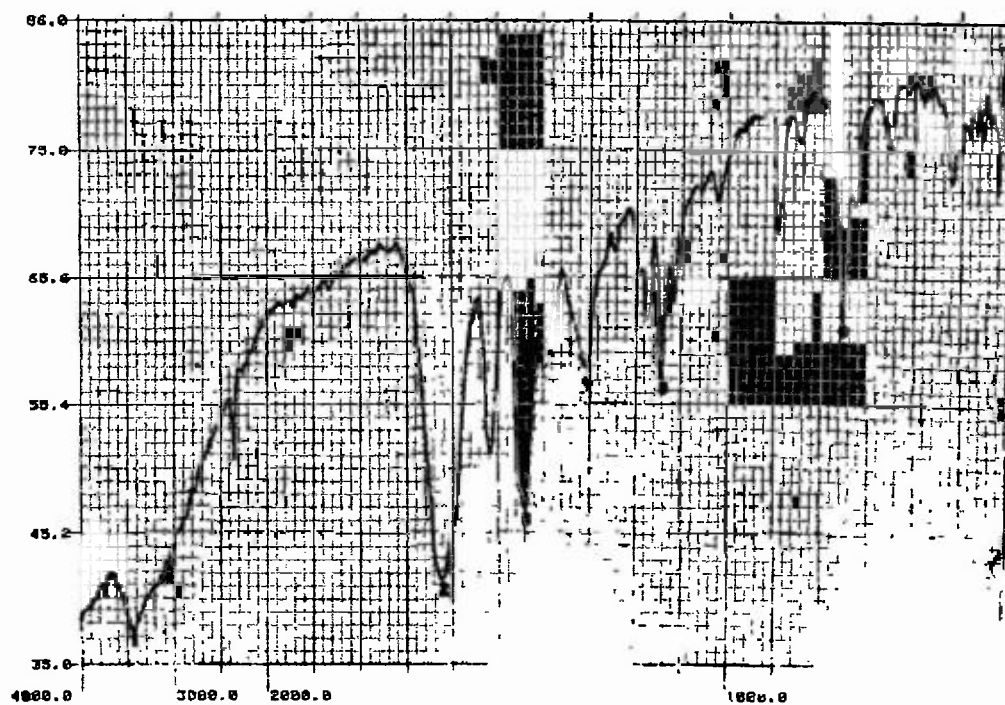


Figura 10 CoSaldien espectro infrarrojo

3.2 Preparación de los complejos

Como es sabido por ensayos primarios con bases de schiff^(1,2,5), la reacción de estos ligandos con metales divalentes genera compuestos de coordinación estables.

Así la reacción de la base de schiff salicilaldietilentriamina con sales de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} produce los correspondientes complejos.

Como se ha descrito, la síntesis de los complejos se lleva a cabo en dos etapas. En la primera se aísla la base de schiff y en un segundo proceso la disolución del metal se hace reaccionar con la base en caliente y agitación constante.

3.3 Análisis de los compuestos de coordinación

Como se deriva de la Tabla IV la solubilidad relativa de los complejos es limitada. Por ejemplo son insolubles en compuestos como: agua, tetracloruro de carbono, benceno, metanol, acetonitrilo, acetato de etilo y son parcialmente solubles en etanol, acetona y diclorometano.

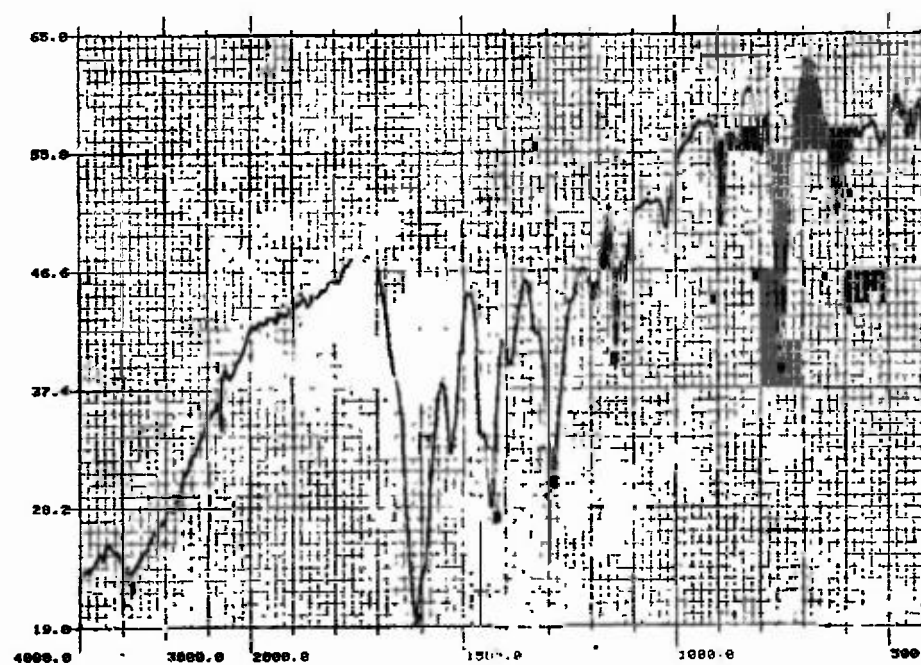


Figura 11 MnSaldien espectro infrarrojo

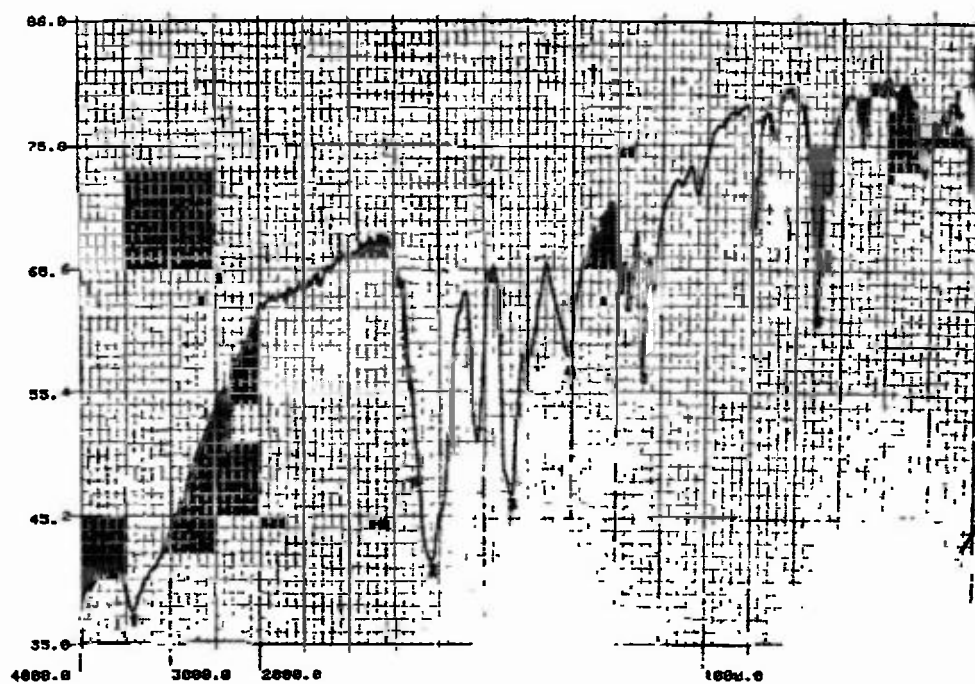


Figura 12 NiSaldien espectro infrarrojo

Las asignaciones de las bandas para los complejos con saltrien se resumen en la Tabla VI.

Tabla VI. Interpretación de espectros infrarrojos en los compuestos de coordinación (Continuación)

Compuesto	Banda N°	Asignación	N° de onda cm^{-1}
CoSaltrien	1	$\nu(\text{N-H})$	3450(gr)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1620(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1520, 1440, 1400, 1350, 752(d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1310(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)
MnSaltrien	1	$\nu(\text{N-H})$	3400(g)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1620(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1530, 1460, 1420, 1390(d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1290(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(m)
NiSaltrien	1	$\nu(\text{N-H})$	3350(gr)
	2	$\nu(\text{C=N})$	1640(f)
	3	$\delta(\text{C-H})$	1520, 1460, 1405, 1350, 720(d-m)
	4	$\nu(\text{C-O})$	1320(m)
	5	$\nu(\text{C-N})$	1140(m)
	6	$\omega(\text{C-H})$ anillo o-sustit	750(d-m)

Al igual que con el ligando saldien, los complejos formados a partir del ligando saltrien (Figuras 13, 14 15) Co-Saltrien, Mn-Saltrien y Ni-Saltrien, respectivamente presentan los esperados desplazamientos de sus bandas hacia mayores longitudes de onda.

Las determinaciones de las bandas específicas (M-N) y (M=O), que aparecen en la región de 700 cm^{-1} a 200 cm^{-1} (12), no se pudieron realizar.

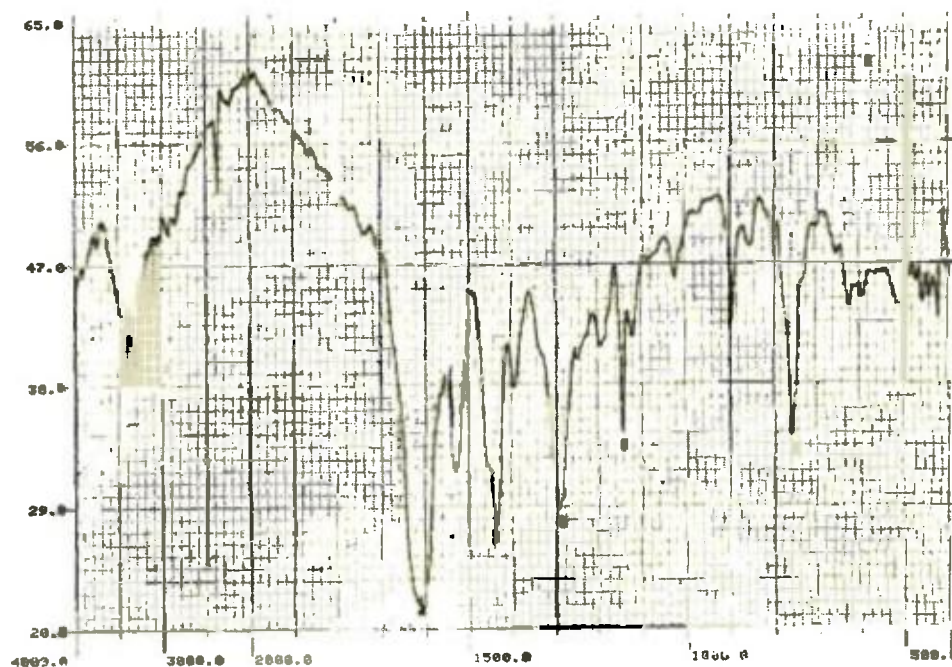


Figura 13 CoSaltrien espectro infrarrojo

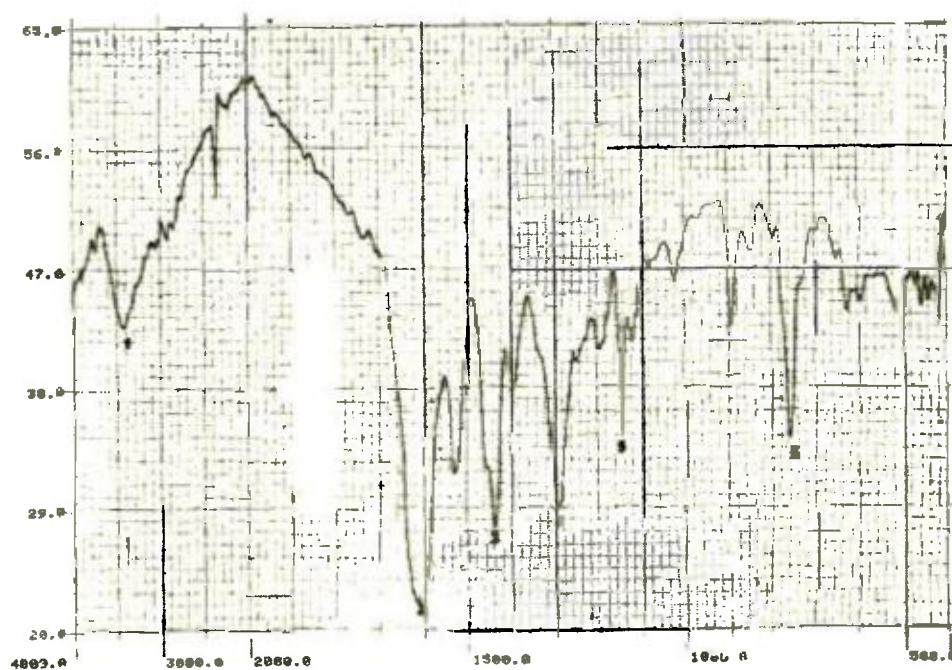


Figura 14 MnSaltrien espectro infrarrojo

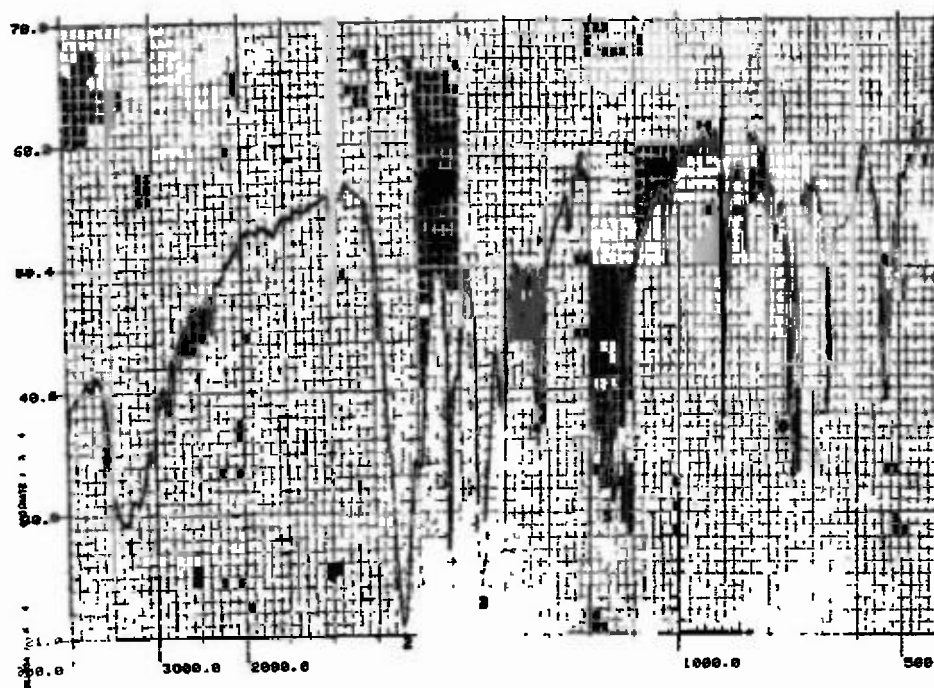


Figura 15 NiSaltrien espectro infrarrojo

3.4 Determinación de la cantidad de metal en los compuestos de coordinación por Absorción Atómica

Tal como se deriva de los datos de la Tabla VII, el estudio de las cantidades de metal en el complejo, indica una proporción 1:2 para metal-saldien.

En el caso de los complejos M-Saltrien los valores señalados, corroboran la existencia de impurezas en el ligando, de allí que las proporciones de reactivos usadas no son las mismas, y por ende los valores señalados en la Tabla VII no son confiables.

Como consecuencia de este resultado, sucesivamente los estudios se centran en los complejos con las bases de schiff saldien.

Tabla VII *Determinación del contenido de metal en los compuestos de coordinación*

Compuesto	% Teórico (1:1)	% Teórico (1:2)	% Experimental
CoSaldien	16,0	9,93	8,00
MnSaldien	15,1	9,32	9,00
NiSaldien	16,0	9,89	8,33
CoSaltrien	14,3	7,76	9,33
MnSaltrien	13,5	7,27	15,3
NiSaltrien	14,3	7,73	4,67

3.5 Determinaciones analíticas espectroscópicas de la base de schiff saldien:

Este estudio nos muestra que no existe un comportamiento lineal entre la absorbancia y las concentraciones en soluciones no tamponadas, tal como lo muestra la Figura 16.

Como no es posible analizar estos datos, sin tendencias aparentes, se hace necesario realizar el estudio a pH controlado

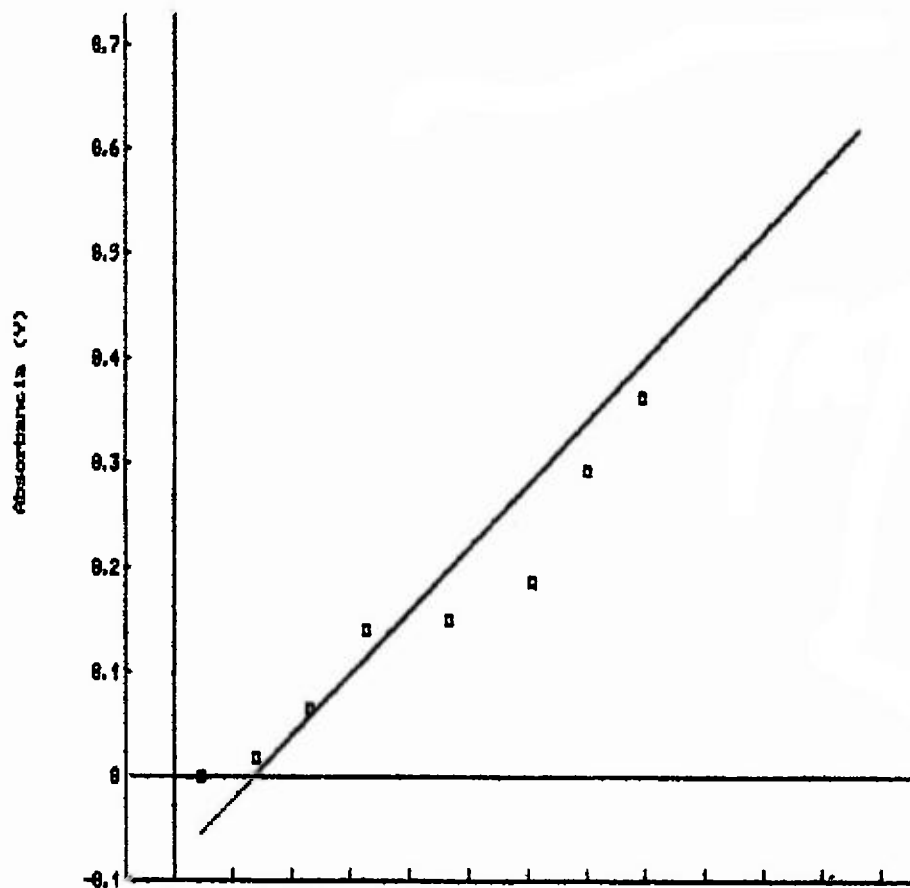


Figura 16 Regresión lineal de saldien etanol al 40% sin control de pH

A partir de disoluciones a pH controlados, se hicieron diversos estudios espectrofotométricamente. El estudio de la base de schiff saldien nos indica que puede existir un pH óptimo en los puntos de poca variación de la absorbancia con el pH a concentración fija. La Figura 17, presenta una superposición de espectros UV-VIS, de la base saldien a la misma concentración $4,66 \times 10^{-5}$ mol/L y a diferentes pH (5, 7, 9, 11), donde se observan puntos isobésticos a 292 nm y 335 nm, en donde la absorbancia es independiente del pH.

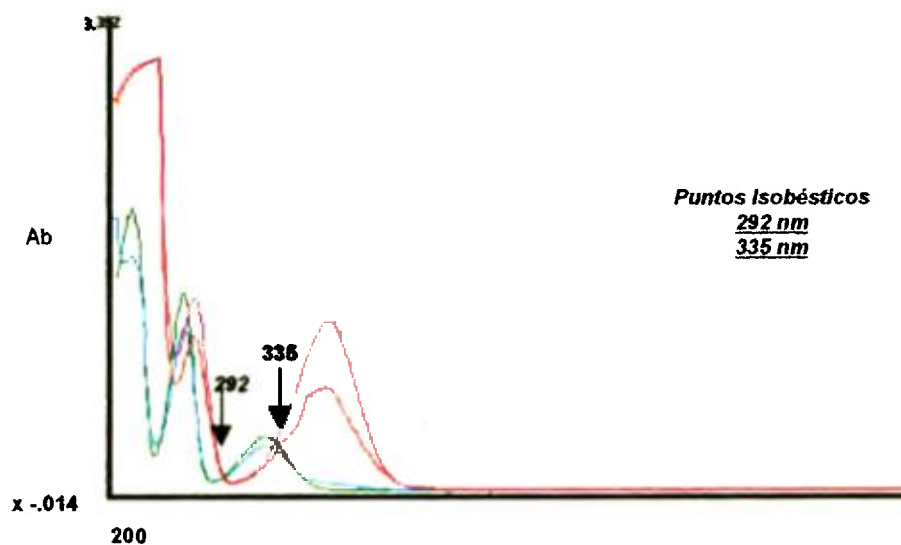


Figura 17 Espectros de absorbancia vs. Longitud de onda

A partir de los datos obtenidos espectrofotométricamente a 335 nm, a diversos pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), se realizaron estudios estadísticos de la precisión a diferentes pH de la base saldien. En la Tabla VIII, se muestran los valores calculados de los parámetros de precisión como la pendiente (m que es la sensibilidad del método), el coeficiente de variación de la pendiente, CV (m) y el límite de detección (LOD que es la cantidad mínima que se puede reportar).

Tabla VIII Estudio de la precisión a diferentes pH de la base saldien a 335 nm

pH	$m(\varepsilon) \times 10^3$	CV (m) (%)	LOD(90%) $\times 10^{-6}$
3	4,13	4,9	13
4	4,44	9,0	24
5	5,10	2,2	5,9
6	5,28	1,2	2,6
7	4,52	1,5	3,3
8	2,84	3,7	8,3
9	17,1	8,2	17
10	9,03	3,4	6,9
11	9,74	3,4	9,2
13	11,4	3,0	8,0

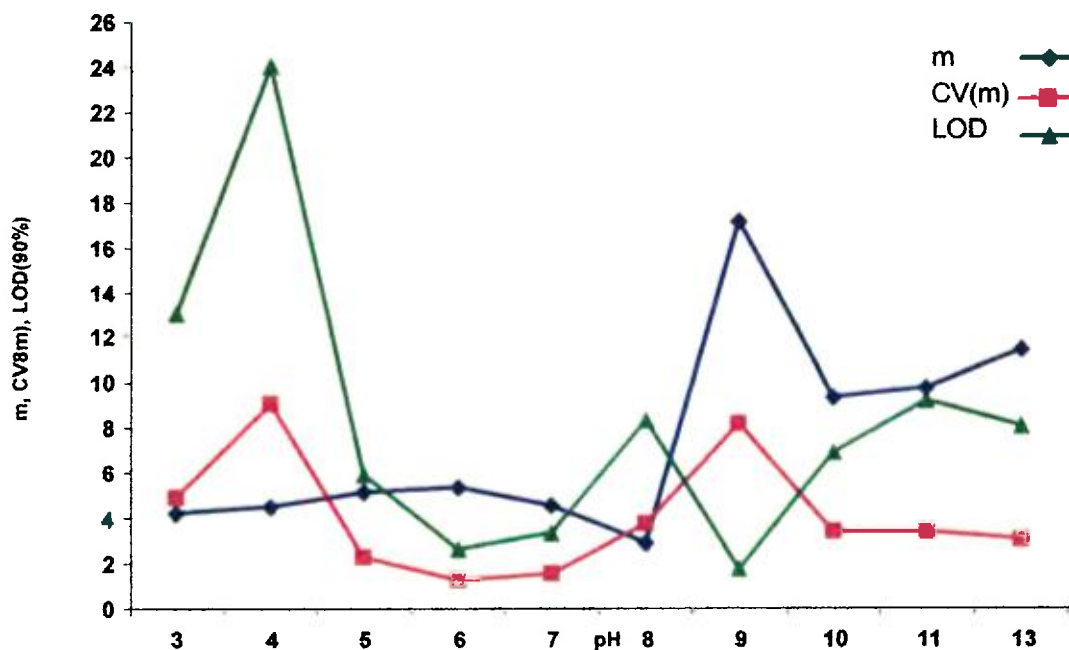


Figura 18 Variación de m , $CV(m)$ y LOD .

Con los valores obtenidos del estudio de la precisión a distintos pH, se grafica la variación de m , $CV(m)$ y LOD (90%) vs el pH (Fig. 18), donde se observan los valores mínimos del coeficiente de variación de la pendiente y el valor mínimo del límite de detección los cuales coinciden a un mismo valor de $pH=6$. Este es el pH óptimo

La recta de calibración a $pH=6$ de la base de schiff saldien en etanol al 40%, está representada en la Figura 19, donde se observa un buen alineamiento de los puntos experimentales con la línea de regresión lineal.

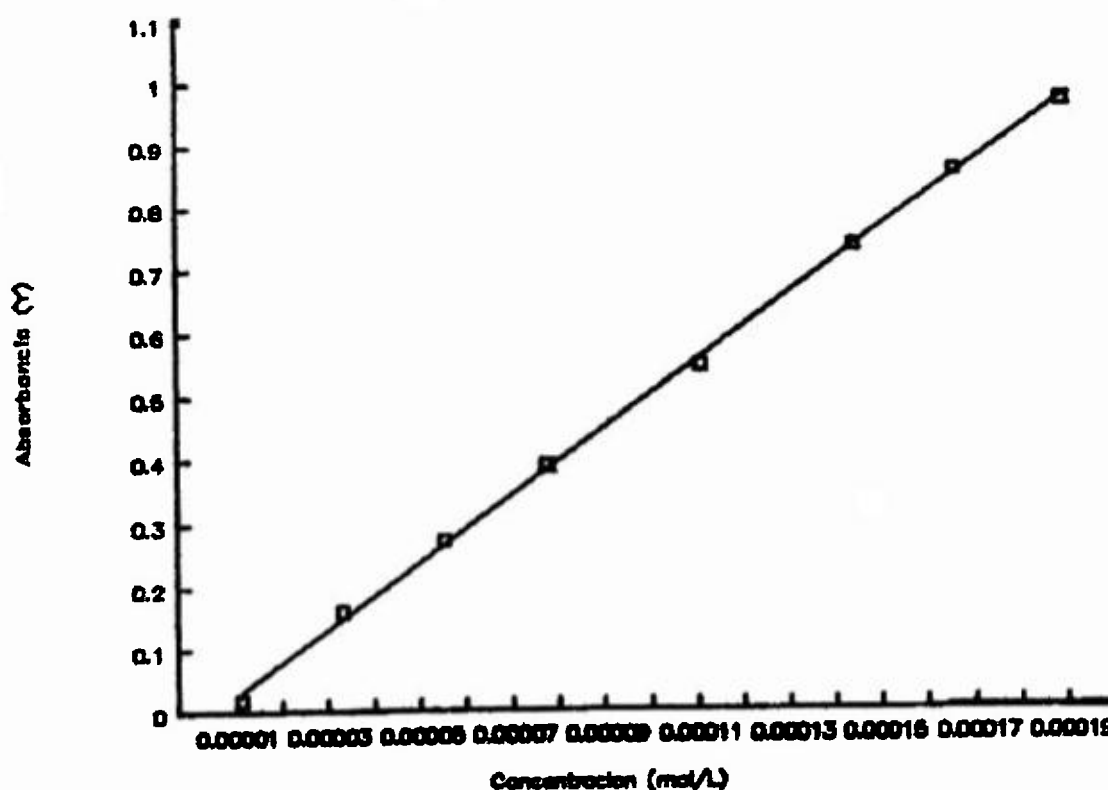


Figura 19 Regresión lineal a pH = 6

La validación a pH óptimo de la base saldien está contenida en la Tabla IX donde se contemplan parámetros estadísticos como el número de puntos de calibración (n), la pendiente (m), la desviación estándar de la pendiente $\pm s(m)$, el coeficiente de variación de la pendiente CV(m) que es 1,2 %, el intersepto (b), la variación del intersepto $\pm s(b)$, el coeficiente de variación del intersepto CV(b), el coeficiente de correlación (r), el coeficiente de determinación (r^2), el límite de detección (LOD al 90%) y el límite de cuantificación (LOQ al 90% que es la cantidad mínima que se puede reportar con precisión). Los valores

correspondientes a estos parámetros son buenos y acordes con los valores permitidos en los procesamientos estadísticos

Tabla IX Validación a pH óptimo de la base saldien

Parámetro	Valor
n	8
m	$5,28 \times 10^3$
$\pm s(m)$	$6,11 \times 10^1$
CV(m)	1,2%
b	-0,03
$\pm s(b)$	0,01
CV(b)	-26,1%
r	0,9996
r^2	0,9992
LOD(x)90%	$2,59 \times 10^{-6}$ mol/L
LOQ(x)90%	$5,14 \times 10^{-6}$ mol/L

3.6 Determinación de la constante de solubilidad molar

Usando las técnicas de UV-VIS y absorción atómica, se realiza el estudio para el cálculo de las solubilidades molares.

La solubilidad depende del pH de la disolución. El Kps indica la solubilidad de un compuesto; mientras más pequeño sea menos soluble será el compuesto.

La Tabla X presenta el estudio de las solubilidades; contiene los valores calculados de las variaciones de la solubilidad molar de la base en el complejo, y del metal en el complejo; además de los valores del producto de concentración o

Qps y el valor de la constante de solubilidad Kps para cada complejo metálico con el ligando saldien, corregidos por fuerza iónica.

De acuerdo con los valores presentados para el Kps, el complejo menos soluble es el NiSaldien, luego el MnSaldien y el más soluble es CoSaldien.

Tabla X. Estudio de las solubilidades

Compuesto	Base/Complejo S±s (x10 ⁻⁴)	Metal/Complejo (x10 ⁻⁴)	Base/Metal (x 10 ⁻⁴)	Qps±s	Kps±s
CoSaldien	5,0±0,6	4,5±0,1	1	(2,2±0,3) x 10 ⁻⁷	(2,1±0,3) x 10 ⁻⁷
MnSaldien	5,2±0,6	2,3±0,2	2	(6,1±0,7) x 10 ⁻¹¹	(5,8±0,7) x 10 ⁻¹¹
NiSaldien	4,7±0,7	2,5±0,2	2	(5,5±0,7) x 10 ⁻¹¹	(5,1±0,7) x 10 ⁻¹¹

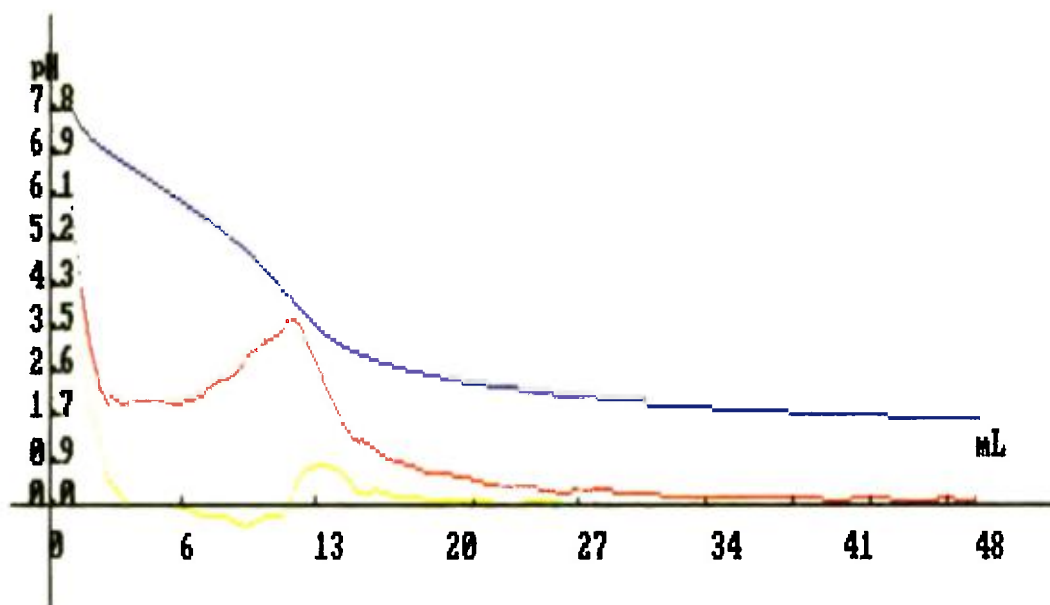
3.7 Estudios analíticos de la base de schiff saldien

Las valoraciones de la base saldien con ácido clorhídrico 0,1M en etanol al 40% presentan un punto de inflexión en el pH que indica el punto de equivalencia. Esto lo demuestran los resultados de la valoración contenidos en la Tabla XI.

Tabla XI Valoración de la base saldien con HCl 0,1 M

mL	pH	mL	pH	mL	pH	mL	pH	mL	pH
0,0	8,62	11,0	6,48	22,0	3,17	33,0	2,32	44,0	2,06
0,5	8,43	11,5	6,39	22,5	3,09	33,5	2,31	44,5	2,06
1,0	8,25	12,0	6,30	23,0	3,01	34,0	2,29	45,0	2,05
1,5	8,14	12,5	6,14	23,5	2,94	34,5	2,27	45,5	2,04
2,0	7,99	13,0	6,01	24,0	2,88	35,0	2,26	46,0	2,04
2,5	7,88	13,5	5,84	24,5	2,82	35,5	2,24	46,5	2,03
3,0	7,79	14,0	5,51	25,0	2,77	36,0	2,23	47,0	2,02
3,5	7,69	14,5	5,21	25,5	2,74	36,5	2,22	47,5	2,01
4,0	7,60	15,0	4,85	26,0	2,68	37,0	2,21	48,0	2,00
4,5	7,51	15,5	4,59	26,5	2,66	37,5	2,19	48,5	2,00
5,0	7,44	16,0	4,38	27,0	2,61	38,0	2,18	49,0	1,99
5,5	7,35	16,5	4,21	27,5	2,58	38,5	2,17	49,5	1,98
6,0	7,24	17,0	4,09	28,0	2,55	39,0	2,16	50,0	1,98
6,5	7,18	17,5	3,99	28,5	2,52	39,5	2,15		
7,0	7,14	18,8	3,89	29,0	2,49	40,0	2,14		
7,5	7,06	18,5	3,78	29,5	2,47	40,5	2,13		
8,0	6,97	19,0	3,70	30,0	2,44	41,0	2,12		
8,5	6,92	19,5	3,60	30,5	2,42	41,5	2,11		
9,0	6,83	20,0	3,52	31,0	2,40	42,0	2,10		
9,5	6,67	20,5	3,42	31,5	2,38	42,5	2,09		
10,0	6,58	21,0	3,34	32,0	2,36	43,0	2,08		
10,5	6,55	21,5	3,26	32,5	2,34	43,5	2,07		

Estos valores fueron procesados en el Programa TRATVAL⁽⁴⁾, el cual fue confeccionado por el Departamento de Química Analítica, cuya finalidad es procesar datos de curvas potenciométricas dándonos valores del pQa para el compuesto.



Principio I derivada, $x=46.54999$ $y=1.756294$ (rojo)
Principio II derivada, $x=46.5$ $y=1.756294$ (amarillo)

Figura 20 Determinación del pKa del saldien por potenciometría (en alcohol 40%)

La Figura 20 presenta una curva de valoración donde el procesamiento de los datos analíticos se realiza a través del programa TRATVAL⁽⁴⁾. Este programa ejecuta la filtración de los resultados a través de un tratamiento matemático, utilizando un algoritmo apropiado dando los valores del punto de equivalencia (s), pQa y la concentración del analito, además de presentar las curvas según los modelos mono y bilogarítmicos.

A partir de estos valores se realizan los cálculos de Qa_2 (Sección 2.9.1) y posteriormente el cálculo de la constante de disociación para ácidos Ka_2 que

13. **RAMETTE, R.** 1983. Equilibrio y análisis químico. Fondo Educativo Interamericano. 393-398, 447.
14. **SKOOG, D. WEST, D. HALLER, J.** 1995. Química analítica. 6^{ta} Edición, Mc Graw Hill. 237, 427, 436.
15. **SKOOG, D. LEARY, J.** 1998. Instrumental analysis. 5th Ed. Mc Graw Hill. 142-144, 173-174, 297, 750, 731.
16. **WILLIAMS, D. FLEMING, I.** 1980. Spectroscopic methods in organic chemistry. 3th Ed. 42-61.
17. **SINK, C. HARDY D.** Anal. Chem. 1994, **66**, 1334-1338.
18. **EICHHORN, G. BAILOR Jr, J.** J. Am. Chem. 1953. **75**, 2905.
19. **GARCIA, JULIAN, ANTON, GALVES.** J. Chem. Educ. 1996. **73**, 792-793.
20. **HATHAWAY, B. OLESEN, B.** Chem. Educ. 1993. **70**, 953-955.
21. **JACKMAN D. RILLEMA D.** J. Chem. Educ. 1989, **66**, 343.
22. **CAWLEY, J.** J. Chem. Educ. 1995, **72** 88-90.
23. **HUANG, Y. GLADYUSZ I.** J Chem. Educ. 1988, **65** 298-303.
24. **LEONE, O.** 1998. Programa de regresión lineal y otras aplicaciones para hoja electrónica. Departamento de Química Analítica. Universidad de Panamá.

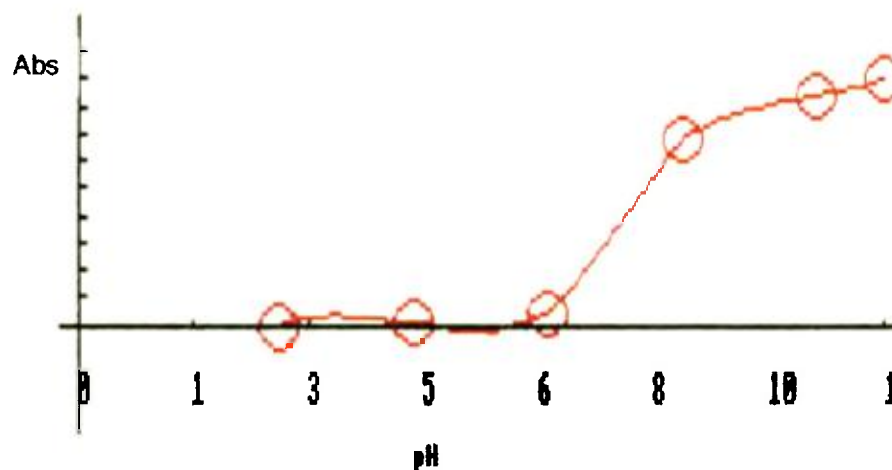


Figura 21 Absorbancia vs. pH para la base saldien

La variación de absorbancia tiene un comportamiento logarítmico con el pH, en donde en el punto de equivalencia, el pH es igual al pQa; el pQa encontrado para el ligando saldien es 8,80. Este valor se calcula a partir del gráfico de la Figura 21, utilizando el programa TRATVAL⁽⁴⁾, en la subrutina manual.

Como resultado de los análisis de cantidad de metal y estudios espectroscópicos de infrarrojo, proponemos la estructura más probable (Figura 22) para los complejos con Mn y Ni, donde el metal se une a dos moléculas de ligandos a través de los oxígenos.

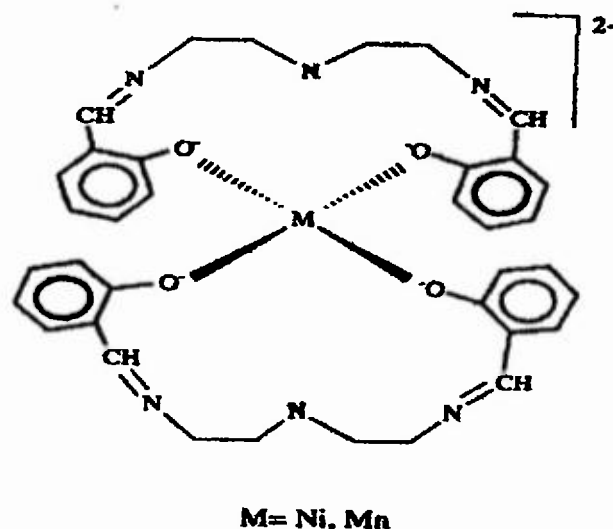


Figura 22 Estructura probable para los complejos con Mn y Ni

La estructura permite la interacción a través de los oxígenos dentro de la molécula ligando con el metal

Utilizando el Programa Alchemy (programa de tratamiento de estructura química), que toma en cuenta la forma, el tamaño, efectos estéricos de los átomos y moléculas. Se aplicó en las moléculas planar y en la tetrahédrica, obteniéndose energías relativas de 10⁵ y 43 respectivamente, lo que nos sugiere que el mejor modo de coordinación del ion central es el tetrahédrico.

El complejo CoSaldien presenta la razón 1:1 según el cálculo a partir de las solubilidades (Sección 3.6) y de 1:2 según el cálculo a partir del porcentaje del metal (Sección 3.4). Debido a esta incongruencia, no se presenta un modelo del complejo.

CONCLUSIONES

4 CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan del presente trabajo se enumeran a continuación:

1. Se ha logrado la optimización de la síntesis de nuevos ligandos, saldien y saltrien.

2. Se prepararon nuevos compuestos de coordinación estables.

CoSaldien

MnSaldien

NiSaldien

CoSaltrien

MnSaltrien

NiSaltrien

3. Se aplicaron las siguientes técnicas analíticas a los compuestos saldien y saltrien:

- a). Espectroscopía UV-VIS.
- b). Espectroscopía IR.
- c). Espectroscopía Absorción Atómica.
- d). C G.
- e). HPLC.
- f). Potenciometría.

4. Se lleva a feliz término la implementación del tratamiento digital de los datos experimentales utilizando un programa (Software) de aplicación dedicada.
5. Se ha logrado la determinación de los parámetros analíticos siguientes para el ligando saldien: punto isobéstico, K_a , K_{ps} , linealidad, pH óptimo.

RECOMENDACIONES

5 RECOMENDACIONES

- En la síntesis del Salfrien utilizar compuestos de partida perfectamente puros.
- Verificar por una tercera técnica analítica diferente e independiente, el valor del pKa de la base de schiff saldien.
- Utilizar una técnica analítica diferente para la comprobación de la estructura 1:1 o 1:2 del complejo CoSaldien.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ARAÚZ, R.** 1980. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación obtenidos a partir de ligantes con oxígeno y nitrógeno como átomos donadores. Guanajuato, México. Tesis. Universidad de Guanajuato. 98 Pags.
2. **CASTILLO, D. FLORES, M.** 1992. Síntesis, estabilización y caracterización de compuestos de coordinación formados a partir de bases de schiff y sales de hierro. Panamá. Tesis. Universidad de Panamá.
3. **ROMERO, V. TORRES, C.** 1991. Aplicaciones de la computación en la espectroscopía gamma. Panamá. Tesis. Universidad de Panamá.
4. **SALAZAR, G.** 1999. Aplicación de la computación en la química analítica. Panamá. Tesis. Universidad de Panamá. Por publicar.
5. **VILLARREAL, E. LOMBARDO, S.** 1988. Síntesis e identificación de compuestos de coordinación formados a partir de bases de schiff con metales de la primera serie de transición. Panamá, Universidad de Panamá.
6. **CALMET, J. GARCIA, J.** Manual práctico de laboratorio químico y farmacéutico. D y V: Calmet Fontané. Barcelona. 230-231.
7. **CHANG, R.** 1992. Química. 4^{ta} Edición. Mc Graw Hill. 946
8. **CHARLOT, G.** 1971. Química analítica general. Poray-Masson. S.A. Barcelona. 51-64, 189-212, 249-254.
9. **FESSENDEN, R. FESSENDEN, J.** 1986. Química orgánica, Grupo Editorial Iberoamérica. Wadsworth Internacional/ Iberoamérica. 536-537.
10. **LEWIS, R. SOX, N.** 1985. Condensed chemical dictionary. New York. Van Nostrand Reinhold. 524.
11. **MEIR, P. ZÜND, R.** 1993. Statistical methods in a analytical chemistry. A Wiley – Interscience Publication. 7-9, 104-105.
12. **NAKAMOTO, K.** 1970. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, 2nd Ed. Wiley- Interscience.

13. **RAMETTE, R.** 1983. Equilibrio y análisis químico. Fondo Educativo Interamericano. 393-398, 447.
14. **SKOOG, D. WEST, D. HALLER, J.** 1995. Química analítica. 6^{ta} Edición, Mc Graw Hill. 237, 427, 436.
15. **SKOOG, D. LEARY, J.** 1998. Instrumental analysis. 5th Ed. Mc Graw Hill. 142-144, 173-174, 297, 750, 731.
16. **WILLIAMS, D. FLEMING, I.** 1980. Spectroscopic methods in organic chemistry. 3th Ed. 42-61.
17. **SINK, C. HARDY D.** Anal. Chem. 1994, **66**, 1334-1338.
18. **EICHHORN, G. BAILOR Jr, J.** J. Am. Chem. 1953. **75**, 2905.
19. **GARCIA, JULIAN, ANTON, GALVES.** J. Chem. Educ. 1996. **73**, 792-793.
20. **HATHAWAY, B. OLESEN, B.** Chem. Educ. 1993. **70**, 953-955.
21. **JACKMAN D. RILLEMA D.** J. Chem. Educ. 1989, **66**, 343.
22. **CAWLEY, J.** J. Chem. Educ. 1995, **72** 88-90.
23. **HUANG, Y. GLADYUSZ I.** J Chem. Educ. 1988, **65** 298-303.
24. **LEONE, O.** 1998. Programa de regresión lineal y otras aplicaciones para hoja electrónica. Departamento de Química Analítica. Universidad de Panamá.