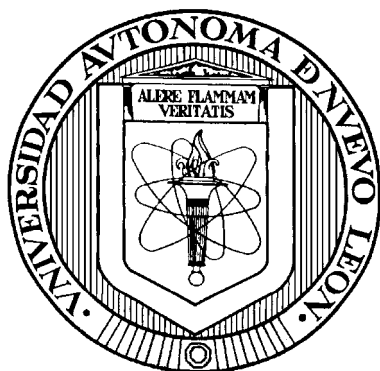


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE UN MACROLIGANDO TIPO POLIAZA

COMO AGENTE DE EXTRACCIÓN

DE METALES PESADOS

Por

ROSA CRISTINA MELÉNDEZ PEÑA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química Analítica**

Noviembre, 2006

**ESTUDIO DE UN MACROLIGANDO TIPO
POLIAZA COMO AGENTE DE
EXTRACCIÓN DE METALES
PESADOS**

Aprobación de la Tesis:

Asesor de la Tesis
Dra. Blanca Nájera Martínez

Jefe de la División de Estudios de Postgrado o
Dr. Juan Manuel Barbarín

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a mi Asesor de Tesis Dra. Blanca Nájera Martínez por darme la oportunidad de colaborar en este proyecto.

A la MC. Perla Elizondo por sus consejos y sugerencias a lo largo de este trabajo.

A Pyosa S.A. de C.V. por el apoyo económico en mis estudios.

En especial a mis padres Rosa Isabel Peña Mancha y Oscar Meléndez Tovar que me han apoyado en todo momento.

Al L.Q.I. Jesús Fiedka López por su ayuda en este estudio.

Y a mis compañeros L.Q.I. Patricia Cerda Hurtado y L.Q.I. Enrique Valdéz.

RESUMEN

Rosa Cristina Meléndez Peña

Fecha de Graduación: Octubre, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: ESTUDIO DE UN MACROLIGANDO TIPO POLIAZA
COMO AGENTE DE EXTRACCIÓN DE
METALES PESADOS**

Número de páginas: 96

Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con especialidad en
Química Analítica

Área de Estudio: Química Analítica

Propósito y Método del Estudio: El objetivo de este trabajo es determinar la interacción del macroligando L N₅ tipo poliaza y los iones metálicos Ag(I), Zn(II) y Pb(II) para evaluar su capacidad como agente de extracción de metales pesados en disolución.

Para lograr tal propósito el trabajo se llevó a cabo en dos etapas. La primera fue síntesis de L por condensación de base de Schiff vía Plantilla, la síntesis de los complejos metálicos vía Directa y la caracterización de dichos compuestos por IR, RMN. UV y Masas. La segunda fueron los estudios en solución que consistieron en la determinación de la preferencia del ligando por los tres iones metálicos mediante reacción directa de L con Ag(I), Zn(II) y Pb(II), establecer un sistema modelo para evaluar la capacidad de L como agente de extracción y además llevar a cabo reacciones de desplazamiento de un metal presente en la esfera de coordinación de un complejo por otro metal, utilizando la técnica de AA. Se estableció la relación M-L por conductimetría y por valoraciones por ¹HMRN de L con los tres iones metálicos.

Contribuciones y Conclusiones: El macroligando L fue sintetizado exitosamente mediante la reacción vía Plantilla utilizando Mn(II) como agente de ciclación. Los complejos AgL, ZnL y PbL fueron formados con rendimientos altos demostrando la gran afinidad que presenta el ligando hacia los iones metálicos. Se demostró que la preferencia del ligando por los iones metálicos en disolución es por Ag(I) >> Zn(II) >> Pb(II). Se demostró la que la preferencia del ligando L por los iones metálicos en disolución está directamente

relacionada con la estructura cristalina de los complejos. La relación molar de los complejos de AgL, ZnL y PbL resultó ser en todos los casos 1:1. De acuerdo a los resultados obtenidos el ligando L mostró tener características potenciales como agente de extracción de metales pesados en muestras modelo reduciendo su concentración a los límites regulados por las normas oficiales para aguas de riego y urbanas.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dra Blanca Nájera Martínez

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Propiedades y Clasificación de los macroligandos.	3
1.2 Métodos de síntesis	6
1.3 Aplicaciones de los macroligandos.	8
1.4 Metales Pesados	11
1.5 Antecedentes.	12
1.6 Hipótesis	20
1.7 Objetivos	21
1.7.1 Objetivo General	21
1.7.2 Objetivos Específicos	21
1.8 Metas.	21
2. METODOLOGÍA	22
2.1 Reactivos, Materiales y Equipos	22
2.2 Obtención del ligando	23
2.3 Obtención de los complejos	24
2.4 Estudios de propiedades en disolución	24
2.5 Metodología Experimental	25
2.5.1 Síntesis de los precursores para la obtención de L	25
2.5.1.1 Obtención de la 2,6-diformilpiridina.	25
2.5.1.2 Obtención del precursor III	27
2.5.2 Síntesis del macroligando L	30
2.5.3 Síntesis de los complejos vía Directa.	32
2.5.4 Estudios en disolución	34
2.5.4.1 Estudio por Absorción Atómica de la selectividad del ligando hacia los iones metálicos Ag(I), Pb(II) y Zn(II).	34

2.5.4.2 Estudio por Absorción Atómica de la cantidad de ion metálico desplazado de la esfera de coordinación de un complejo por otro ion metálico36
2.5.4.3 Determinación de la relación metal-ligado por Conductimetría37
2.5.4.4 Determinación de la relación metal-ligado por valoraciones por ¹ H RMN38
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS40
3.1 2,6-Diformilpiridina.40
3.2 Precursor N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano(III)42
3.3 Macroligando L.49
3.3.1 Complejo Intermediario Mn(II)-LI.49
3.3.2 Ligando Macrocíclico.53
3.4 Reacciones de complejamiento62
3.5 Estudio de la selectividad del ligando por los iones metálicos por AA.75
3.6 Evidencia analítica por Absorción Atómica de la concentración de un ion metálico desplazado de la esfera de coordinación de un complejo por otro ion metálico76
3.7 Determinación de la relación metal-ligado por Conductimetría78
3.8 Determinación de la relación metal-ligado por RMN79
4. CONCLUSIONES83
BIBLIOGRAFÍA85
APÉNDICES90
APÉNDICE A Propiedades de plata, zinc y plomo.91
APÉNDICE B. Técnicas Analíticas Utilizadas92
APÉNDICE C. Curvas de Calibración para mediciones por AA94
APÉNDICE D. Espectros de referencia de 2,6-diformilpiridina y 2,6-dimetanolpiridina96

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructuras de Hemoglobina, Clorofila y Vitamina B ₁₂	2
2. Estructuras de éteres corona.	4
3. Estructura de Porphirina, ejemplo de macroligandos tipo poliaza	5
4. Estructura del Sepulcrato ejemplo de macroligandos tipo poliaza-plioxa	5
5. Mecanismo de la reacción de base de Schiff	6
6. Comparación de la Reacción de ciclación vía Template vs la reacción de condensación polimérica lineal.	8
7. Estructura del DOTA macroligando tipo poliaza utilizado en aplicaciones clínicas	10
8. a) Macrociclo L, b) radios iónicos de Pb ⁺² , Ag ⁺¹ y Zn ⁺²	18
9. Esquema de síntesis de la 2,6-Diformilpiridina	25
10. Esquema de síntesis de Precursor III	28
11. Esquema de síntesis vía Plantilla del macroligando L.	30
12. Esquema de síntesis de complejos vía Directa	32
13. Espectro IR de 2,6-Diformilpiridina.	41

14. Espectro IR del Precursor III	44
15. Estructura del Precursor III.	45
16. Espectro ^1H RMN de Precursor III.	46
17. Espectro de Masas Precursor III.	48
18. Estructura del complejo Mn(II)-LI	49
19. Espectro de UV-Vis de complejo intermedio Mn(II)LI	50
20. Espectro IR de complejo intermedio Mn(II)LI	52
21. Estructura propuesta para L.	53
22. Espectro UV-Vis de Ligando L.	53
23. Espectro IR del Ligando L.	55
24. Estructura de L.	56
25. Espectro ^1H RMN del Ligando L.	58
26. Espectro ^{13}C RMN del Ligando L	60
27. Espectro de Masas del Ligando L.	61
28. Espectro UV de complejos AgL, ZnL y PbL.	63
29. Espectro IR de complejo AgL	65
30. Espectro IR de complejo ZnL	66
31. Espectro IR de complejo PbL	67
32. Espectro ^1H RMN del complejo AgL	72
33. Espectro ^1H RMN del complejo ZnL	73
34. Espectro ^1H RMN del complejo PbL	74
35. Gráfica de Titulaciones conductimétricas M-L para Ag(I), Zn(II) y Pb(II).	78
36. Valoración por ^1H RMN del ligando con el ion Pb(II); a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1	80

37. Valoración por ^1H RMN del ligando con el ion Ag(I) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2: 181
38. Valoración por ^1H RMN del ligando con el ion Zn(II) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2: 182
40. Curva de calibración para Ag94
41. Curva de calibración para Zn95
42. Curva de calibración para Pb95
39. Espectro de referencia 2,6-Diformilpiridina96
40. Espectro de referencia de 2,6-Dimetanolpiridina96

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Condiciones de operación del espectrofotómetro de AA.34
II. Concentraciones en ppm de las soluciones estándar para las curvas de calibración35
III. Cantidades utilizadas en las reacciones de complejamiento.35
IV. Reacciones de desplazamiento.37
V. Señales características del espectro IR del precursor III.43
VI. Resultados de ^1H RMN (CDCl_3) del precursor III.45
VII. Datos de Difracción de Rayos X de monocristal para III47
VIII. Señales principales del espectro IR de Mn(II)-L51
IX. Señales principales del espectro IR de L.54
X. Señales del espectro ^1H RMN de L.57
XI. Señales del espectro ^{13}C RMN de L59
XII. Comparación de las señales de los complejos y el ligando64
XIII. Resultados de análisis elemental y rendimientos de los complejos AgL, ZnL y Pb68
XIV. Comparación de señales del espectro ^1H RMN de L y AgL69

XV. Porcentajes de metal enlazado con ligando L75
XVI. Disminución de metales en aguas modelo.76
XVII. Porcentajes de metal desplazado y porcentajes de metal enlazado con L.77

NOMENCLATURA

$^{13}\text{CRMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbonos
$^1\text{HRMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
AA	Absorción Atómica
Ag(I)	Ion Plata con valencia 1+
AgL	Complejo de Plata
cm^{-1}	centímetros a la -1
DFP	Diformilpiridina
FAB	Bombardeo con átomos rápidos
g	gramos
I	Intermediario I
II	Intermediario II
III	Precursor III
IR	Infrarrojo
KBr disc	pastilla de bromuro de potasio
L	Macroligando
M	Concentración Molar
mA	miliamperes

min	minutos
ml	mililitros
M-L	Metal-Ligando
mmol	milimoles
Mn ²⁺	Ion Manganeso Valencia 2+
Mn(II)L	Complejo de Manganeso
mol	moles
nm	nanómetros
ν	frecuencia de absorción
Pb(II)	Ion Plomo valencia 1+
PbL	Complejo de Plomo
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
Rdto	Rendimiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
uma	unidades de masa atómica
UV	Ultravioleta
Zn(II)	Ion Zinc valencia 2+
ZnL	Complejo de Zinc
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La química de compuestos de coordinación estudia las propiedades y estructura de los ligandos coordinados a un metal central. En la naturaleza existen una gran cantidad de complejos metálicos, entre los que se distinguen los complejos de ligandos macrocíclicos. Este tipo de complejos desempeñan funciones bioquímicas de esencial importancia dentro de procesos biológicos que son fundamentales para la vida humana y vegetal.

Ejemplos de ello son las metaloporfirinas entre las que se encuentran la hemoglobina y la mioglobina, ambas contienen el grupo porfirina-Fe en su estructura lo que las habilita para el transporte de oxígeno en la sangre y los tejidos musculares respectivamente, los citocromos que también contienen porfirina en su estructura lo que les permite llevar a cabo reacciones de óxido-reducción y la clorofila hidroporfirina-Mg, un componente esencial para la fotosíntesis. Por otra parte se encuentran los corrin parte central de la vitamina

B₁₂ corrin-Co o cobalamina, esencial en el organismo ya que participa en varias reacciones metabólicas, antibióticos como valinomicina y nonactina también son derivados del corrin¹. Algunas estructuras se muestran en la Figura 1.

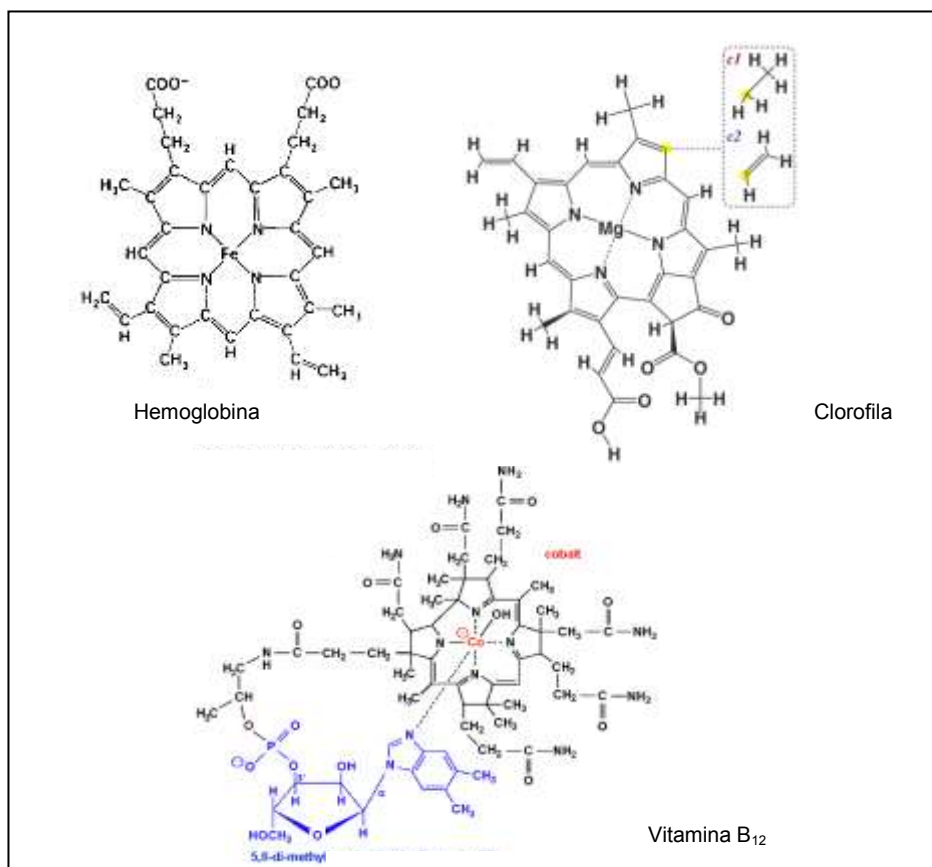


Figura 1. Estructuras de Hemoglobina, Clorofila y Vitamina B₁₂².

Debido a los múltiples y necesarios roles que realizan los complejos macrocíclicos en la vida, captaron el interés de los investigadores desde hace largo tiempo, por lo que han sido estudiados ampliamente.

Entre ellos destacan los macrociclos de base de Schiff tipo poliazas los cuales han sido de gran importancia en la química de coordinación, debido a su

potencial para enlazarse con un gran número de iones metálicos. Complejos formados con estos ligandos son de los primeros que se tiene noticia de haber sido sintetizados por lo que existe una gran variedad de estos que han sido estudiados.

Actualmente por medio de selecciones inteligentes de los ligandos y del control de los estados de oxidación de los iones metálicos se pueden preparar importantes compuestos que pudieran participar en transformaciones químicas útiles con el propósito de ser utilizados en múltiples aplicaciones.

1.1 Propiedades y Clasificación de los Macroligandos

Los ligandos macrocíclicos son grandes moléculas cíclicas con tres ó más átomos donantes potenciales, en un anillo de al menos nueve átomos, el cual rodea al ion metálico ².

Los ligandos macrocíclicos se distinguen por su característica principal de formar complejos más estables que sus similares macroligandos de cadena abierta, esto se conoce como Efecto Macrocíclico ².

El Efecto Macrocíclico se define como el aumento en la estabilidad del complejo cuando un ligando macrocíclico reemplaza a un ligando acíclico en un complejo metálico ².

Existen una gran variedad de elementos que puede funcionar como átomos donantes de electrones en los ligandos, los más comunes son el nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre y halógenos ³. Con base en la naturaleza de los átomos donantes, los macroligandos se pueden clasificar en varios grupos que se mencionan a continuación ⁴.

El primero de ellos consiste en un amplio grupo de compuestos cíclicos que contienen oxígeno como átomos donantes a estos pertenecen los llamados éteres corona (Ver Figura 2). Este tipo de ligandos muestran una fuerte habilidad complejante hacia iones de metales alcalinos, alcalinotérreo y lantánidos ⁵.

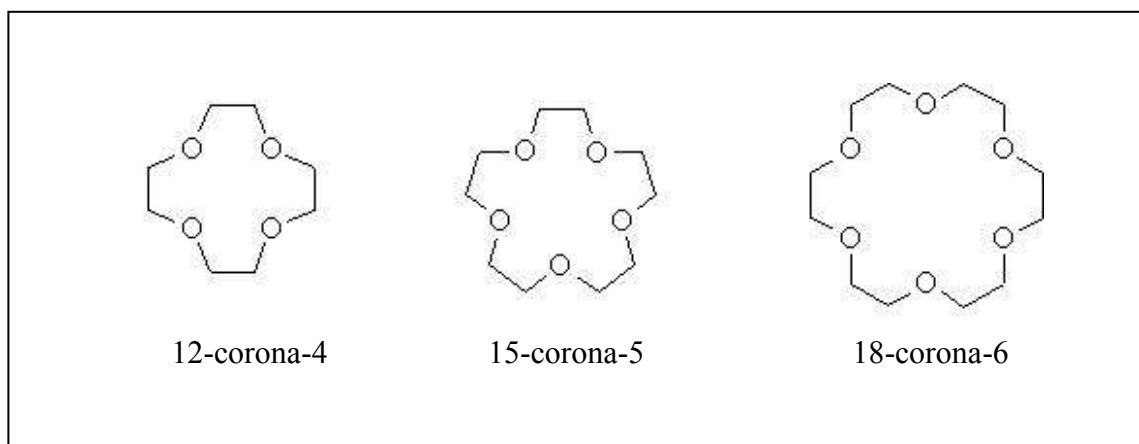


Figura 2. Estructuras de éteres corona ².

El segundo tipo de macroligandos son los sistemas que pueden contener nitrógeno, azufre, fósforo y/o arsénico como átomos donantes. Los que solamente contienen en su estructura nitrógeno se les conoce como poliaza, un

ejemplo de ellos son los derivados de las porfirinas (Figura 3.) Este tipo de compuestos usualmente tiene afinidad por los iones de metales pesados y de transición, y muestra una tendencia menor a formar complejos estables con los iones de metales alcalinos y alcalinotérreos ⁶.

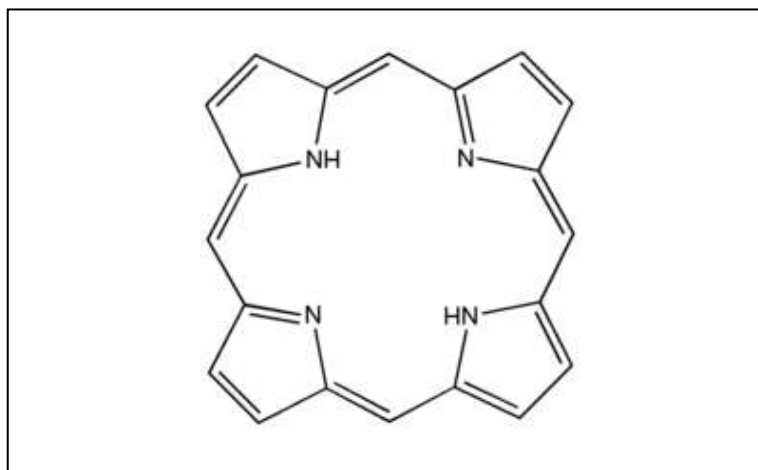


Figura 3. Estructura de Porphirina, macroligando tipo poliaza ².

El tercer grupo son los macroligandos con mezcla de átomos donantes como son los poliaza-polioxa macrociclos (Figura 4) que contienen oxígeno y nitrógeno en su estructura. Este grupo se caracteriza por tener una estructura intermedia entre los anteriores lo que le facilita la selectividad de complejamiento entre un rango más amplio de iones metálicos ⁷.

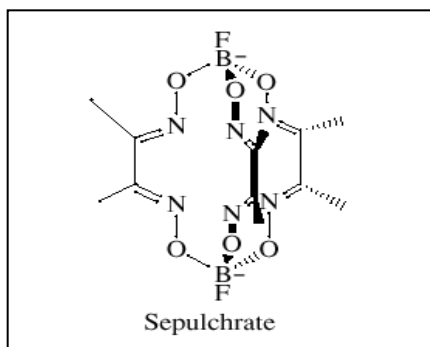


Figura 4. Estructura del Sepulcrato, macroligando tipo poliaza-polioxa ².

La preferencia que tiene un macroligando por un catión en particular está definida por varios factores: ⁸

- Número de sitios de enlace
- Acomodo de los sitios de enlace del ligando
- Tamaño relativo del catión y de la cavidad del ligando
- Tipo de átomo donante y
- Número de átomos donantes

1.2 Métodos de Síntesis

Una de las reacciones más importante para la síntesis de macroligandos tipo poliaza es la reacción de condensación de base de Schiff, la cual consiste en la adición nucleofílica de una amina a un compuesto carbonilo formando un hemiaminal, seguido por deshidratación para generar la imina llamada base de Schiff ^{9, 10}. El mecanismo de reacción se muestra en la Figura 5.

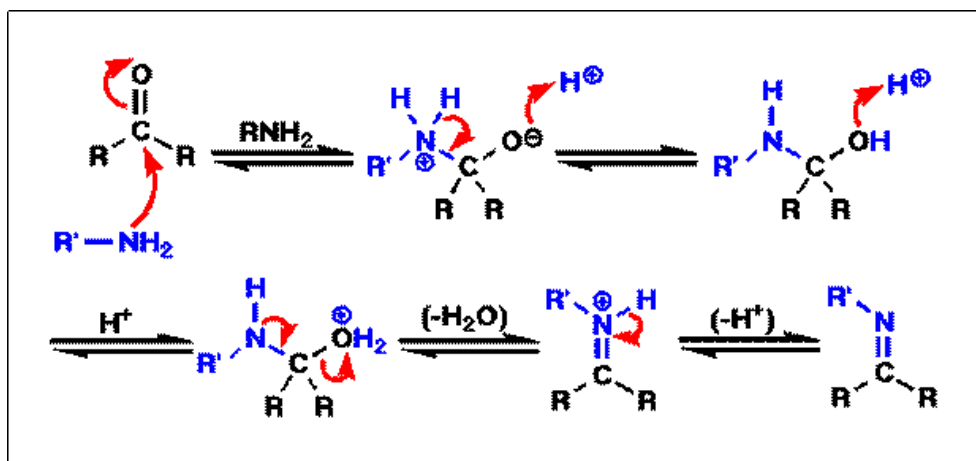


Figura 5. Mecanismo de la reacción de base de Schiff ¹⁰.

Esta reacción puede llevarse a cabo vía directa o por Plantilla.

En el método de Síntesis Directa la ciclación procede por una reacción orgánica convencional en ausencia de un ion metálico. Posteriormente el complejo es formado por la adición del ion metálico requerido al macrociclo previamente sintetizado. Este método tiene como desventaja que la síntesis del macrociclo resulta frecuentemente en bajo rendimiento del producto debido a reacciones laterales principalmente de polimerización ¹¹. Con el propósito de evitar la polimerización y favorecer la condensación, el paso del cierre del anillo en la síntesis debe llevarse a cabo bajo condiciones de alta dilución ^{12, 13}.

La condensación de Base de Schiff vía Plantilla entre compuestos dicarbonilo y diaminas, se encuentra entre los métodos más usados de síntesis de macrociclos ¹⁴⁻¹⁶. En este método la generación de los productos cíclicos está influenciada por la presencia de un catión metálico, el cual juega un rol importante dirigiendo el curso estérico de la reacción, y por consiguiente se incrementa el rendimiento del producto cíclico formado, este efecto ha sido denominado efecto metal-plantilla ^{12, 17}. La principal desventaja es que en algunas ocasiones es difícil separar el metal del macrociclo ya que está coordinado y cuando dicho complejos tiene buena estabilidad frecuentemente la remoción del metal conduce al rompimiento del macrociclo ¹⁸.

En la Figura 6 se observan la reacción vía Plantilla, la cual conduce a la formación exitosa del macrociclo y la síntesis Directa, que puede conducir a la condensación polimérica.

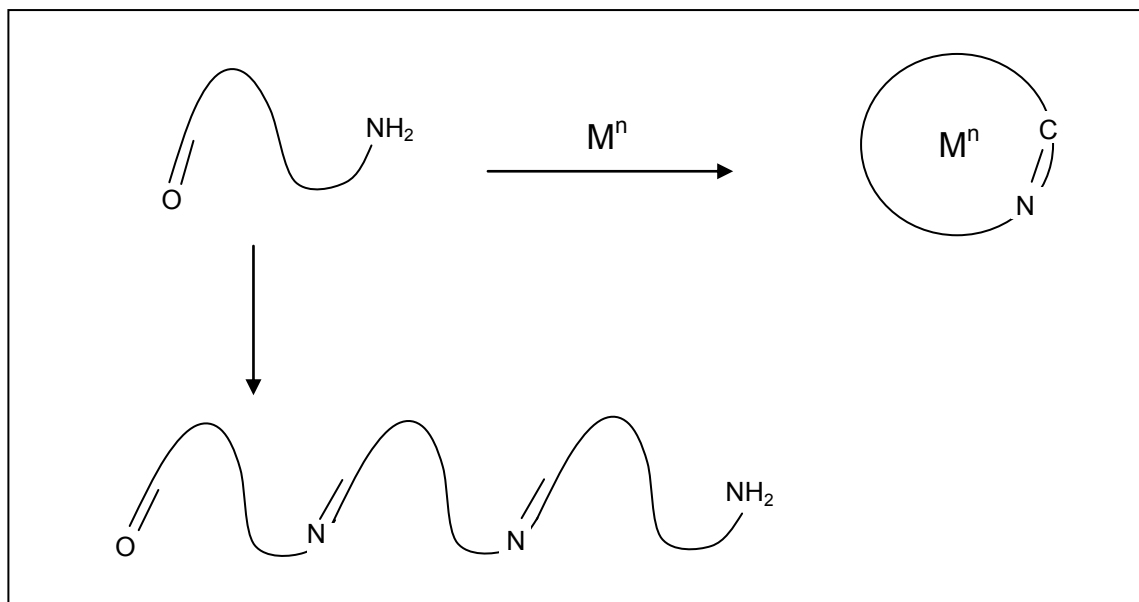


Figura 6. Comparación de la reacción de ciclación vía Plantilla vs la reacción de condensación polimérica lineal ⁸.

1.3 Aplicaciones de los Macroligandos

Al tratar de reproducir las características de los macrociclos que intervienen en los sistemas biológicos, a través del diseño de ligandos con alta selectividad hacia ciertos iones metálicos, se han desarrollado nuevos sistemas que posteriormente han tenido aplicación en diversas áreas como hidrometalurgia, medicina, electroquímica, bioinorgánica, etc.

Un ejemplo de ello es el caso de los procesos hidrometalúrgicos donde se requieren agentes complejantes más selectivos y efectivos que los sistemas convencionales para el tratamiento de desechos y preparación de materiales ¹⁹. Para este fin se han diseñado en forma efectiva macroligandos que tienen la habilidad de separar metales tóxicos y metales valiosos de volúmenes considerables de disolución ²⁰. De la misma manera para la remoción de metales en disolución también se han desarrollado macrociclos tipo poliaza unidos a un soporte de sílica, lo cual los hace selectivos hacia ciertos iones metálicos de acuerdo a su radio iónico ²¹.

Los macroligandos utilizados como agentes de extracción de metales pesados en solución deben contar con las siguientes características:

Tener gran afinidad por los metales que se desee extraer.

Formar complejos que sean fácilmente separables del medio.

Disminuir la concentración de los metales por debajo de los límites permisibles por las regulaciones oficiales.

Que se aplique en una sola operación.

Que no contamine el medio y se pueda recuperar o biodegradar.

Existe también una amplia serie de agentes complejantes macrocíclicos utilizados en aplicaciones clínicas ya que debido a sus características son

usados como vehículos para el transporte de metales radioactivos a sitios tumorales (radioinmunoterapia), y como agentes secuestrantes para remover iones de metales tóxicos como Hg^{2+} y Pb^{2+} , sin intervenir con metales que son biológicamente importantes ²². Por otra parte se utilizan complejos macrocíclicos como reactivos de contraste en imágenes médicas de resonancia ²³.

Los ligandos tipo poliaza han sido de gran utilidad para las aplicaciones clínicas debido a que forman complejos estables con una gran variedad de iones metálicos y son cinéticamente inertes en condiciones fisiológicas normales; ejemplo de ellos es el ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N'',N''' tetraacético (DOTA) y el ácido 1,4,7-triazaciclononano-N,N',N''-triacético (NOTA) ²⁴. La estructura del primero se presenta en la Figura 7.

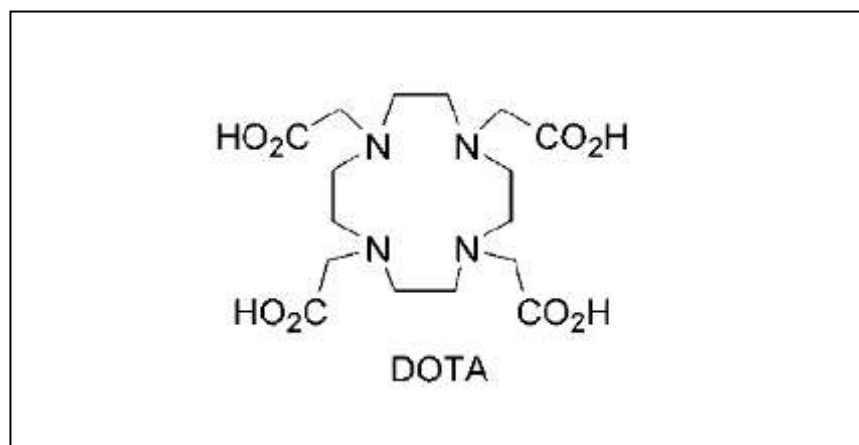


Figura 7. Estructura del DOTA macroligando tipo poliaza utilizado en aplicaciones clínicas ²⁴.

En el área de electroquímica los complejos de base de Schiff derivados de porfirina son utilizados como modificadores químicos de la superficie activa de

electrodos, aumentando así su capacidad de determinar contaminantes orgánicos en aguas residuales ²⁵.

1.4 Metales Pesados

Los metales pesados son un grupo de alrededor de 40 elementos electropositivos entre el cobre y el plomo en la tabla periódica, de propiedades químicas y grados de toxicidad muy diferentes, ejemplos de ellos son plomo, plata, mercurio, cadmio, cobalto, cobre, hierro, molibdeno, níquel, zinc, solo algunos son tóxicos para los seres vivos o venenosos a bajas concentraciones ²⁶. Por ejemplo pequeñas cantidades de zinc, hierro o cobre son esenciales para la vida, pero cada uno es tóxico en cantidades excesivas. El plomo es invariablemente tóxico.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse, la bioacumulación es un incremento en la concentración de un químico en un organismo biológico a través del tiempo, comparado con la concentración química en el ambiente. Los metales pesados se acumulan en organismos vivos al momento de absorberse más rápido de lo que se metabolizan o excretan ²⁷.

Estos metales pueden entrar en el suministro de agua por descargas industriales o por lluvias ácidas que penetren en los suelos y los liberen en corrientes, lagos, ríos y aguas subterráneas²⁸.

En este trabajo se estudió el comportamiento en disolución de un ligando macrocíclico N₅ poliaza frente a los iones Ag(I), Pb(II) y Zn(II) y su aplicación como agente de extracción de los mismos. Las propiedades de plata, zinc y plomo se muestran en el Apéndice A.

1.5 Antecedentes

Los ligandos macrocíclicos de base de Schiff se han estudiado extensamente en las últimas décadas dedicándose a su síntesis, caracterización y a la formación de los complejos que estos forman con los iones metálicos^{29, 30}.

De esta forma se han diseñado nuevos sistemas que son selectivos para determinados iones metálicos, destacando entre ellos los poliaza macrocíclicos, por ser importantes agentes secuestrantes de los mismos, ya que forman complejos muy estables particularmente con los iones metálicos de transición y postrancionales³¹⁻³⁴.

El procedimiento de síntesis de los macrociclos de base de Schiff fue observado por primera vez por N. F. Curtis quien al utilizar acetona en presencia de una sal de níquel obtuvo un par isomérico de complejos tetraazamacrocíclicos de níquel ³⁵.

La síntesis de los macroligandos base de Schiff tipo poliaza se ha llevado a cabo por el método de ciclocondensación vía Plantilla entre diaminas y compuestos dicarbonilos, utilizando un ion metálico como agente de ciclación, para posteriormente obtenerlos libre de metal por una reducción selectiva ³⁰.

Utilizando esta técnica se han obtenido una amplia serie de ligandos con diferentes composiciones, distinto acomodo de átomos donantes y tamaño de la cavidad.

Además se han estudiado las interacciones de dichos ligandos con una variedad de iones metálicos, lo que ha proporcionado importante información del comportamiento selectivo de los ligandos y la relación entre las especies en disolución y en estado sólido.

Algunos trabajos referentes a los compuestos macrocíclicos son mencionados a continuación.

En 1975 L.G. Armstrong y col.⁶ realizaron estudios de la síntesis de macrociclos de base de Schiff del tipo N_2O_2 al reaccionar aldehídos con varias diaminas por procedimiento directo y por Plantilla utilizando el níquel como agente de ciclación, logrando los mejores rendimientos por este método. Se llevaron a cabo reacciones de complejamiento de los macrociclos obtenidos y fueron comparados con sus análogos acíclicos comprobando mayor estabilidad en el caso de los macrocomplejos cíclicos. Además determinaron que la relación M-L es la misma tanto en estado sólido como en disolución.

En 1977 D.H. Cook y col.^{9, 15, 36} llevaron a cabo la síntesis de macroligandos N_4 , N_3O y N_3O_2 por formación de base de Schiff utilizando 2,6-diacetilpiridina o 2,6-diformilpiridina con 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina por vía Directa y por Plantilla en presencia y ausencia de ion metálico, demostrando al igual que Armstrong y col. que los rendimientos son mejores por vía Plantilla que por vía Directa, además de que en muchas situaciones los ligandos no se forman.

En 1983 Neil Bailey y col.³⁷ encontraron que la reacción del 2,6-diacetilpiridina con 1,3-diamino-2-hidroxipropano en presencia del ion Ba^{2+} conduce a la síntesis de un complejo de 20 miembros de bario, mientras que en presencia de Pb^{2+} resulta la contracción del anillo a 18 miembros la cual se facilita por el uso del catión Pb^{2+} más pequeño, el requerimiento de una cavidad menor y las características estructurales del ligando con posibilidades de sufrir

contracción. Bailey y col. demostraron que el tamaño del radio iónico es de extrema importancia para la formación del complejo, ya que el ligando puede adaptarse sufriendo una contracción para coordinarse con el metal si así se lo permite su estructura.

En 1987 Jaroslaw Jazwinski y col.³⁸ determinaron rutas eficientes para la síntesis de ligandos poliamina macrobíclicos vía condensación múltiple. Establecieron la estructura cristalina del macrobíciclo hexa-amino así como las propiedades de enlace de los nuevos ligandos macrobíclicos hacia los iones metálicos, quedando de manifiesto las preferencias de los nitrógenos hacia los iones de los metales de transición.

En 1988 Neil A. Beiley y col.³⁹ lograron establecer la correlación entre las especies en disolución y en estado sólido de un macrociclo dioxatriazamacrociclo con sales de cobre(II) y níquel(II).

En 1990 Reed M. Izatt y col.²¹ sintetizaron los macrociclos poliazas 1,4,7,10-tetraaza-18-corona-6, pentaaza-15-corona-5 y hexaaza-18-corona-6 unidos covalentemente a un soporte de sílica gel a través de un átomo donante nitrógeno. Probaron la capacidad de extracción de metales pesados como Ag(I), Pb(II), Zn(II), Hg(II) Cd(II), Cu(II) y Ni(II) utilizando los macrociclos unidos a la sílica gel y los mismos macrociclos libres; sobre una disolución simulada de agua con estos metales, logrando separarlos a niveles de ppb. Al comparar las constantes de equilibrio de los macrociclos observaron que la selectividad

basada en el tamaño del ion metálico aumenta con la unión al soporte sólido, por introducir un grado de rigidez al normalmente flexible macrociclo poliaza. Iones metálicos con radios similares a la cavidad del macrociclo presentan constantes de interacción muy parecidas con los macroligandos libres y con los unidos a la sílica. Iones metálicos de tamaño intermedio y pequeño tienen constantes de interacción con los macroligandos unidos significativamente menores que con los libres.

En 1991 Neil A. Bailey y col.⁴⁰ investigaron la interacción de los iones metálicos Cu(II) y Ni(II) con macroligandos que contienen grupos donantes N_3O_2 , determinando la estabilidad de los complejos formados y sus estructuras cristalinas. Realizaron la síntesis del macrociclo vía Plantilla utilizando el ion Mn^{2+} como agente de ciclación para posteriormente eliminarlo y obtener el macrociclo libre. Mostraron la efectividad de las técnicas conductimétricas, espectrofotométricas y potenciométricas en la determinación de la relación metal ligando en disolución así como la constante de estabilidad de los complejos.

En 1997 Harry Adams y col.⁴² estudiaron la interacción de un macrociclo- N_5 derivado de la piridina con Cu(II) y Ni(II). Comprobaron la formación de complejos, el tipo de estructura cristalina así como la relación metal ligando que resultó ser 1:1 lo que se confirmó por espectrofotometría, masas y análisis elemental. Posteriormente B. Nájera y col. en el 2003 complementaron este

estudio poniendo de manifiesto la importante interacción del macrociclo con iones de metales de transición.

En 2000 Paolo Dapporto y col.⁴³ reportaron la síntesis y caracterización de dos macrociclos poliaza con diferentes tamaños de la cavidad y un fragmento fenólico en su estructura. Investigaron las capacidades de coordinación de los macrociclos hacia Ni(II), Cu(II) y Zn(II) comprobando que forman complejos mononucleares estableciendo la preferencia de los ligandos por Cu>Ni>Zn. Determinaron que el fragmento fenólico favorece la estabilidad de los complejos al participar en la coordinación en forma del ion fenolato. La estabilidad de los complejos fue mayor en el caso del macrociclo de cavidad más grande que tiene 1 átomo más de nitrógeno en comparación con el de cavidad menor.

En 2003 Blanca Nájera y col.⁴⁴ realizaron el estudio de la síntesis y caracterización de complejos de Ag(I), Pb(II) y Zn(II) con el macrociclo-N₅ derivado de la piridina. En dicha publicación se demostró que la interacción a temperatura ambiente de los iones metálicos y el macroligando-N₅ conduce a la formación de complejos termodinámicamente estables; asimismo se determinaron las estructuras cristalinas de dichos complejos y se realizaron estudios de las propiedades en estado sólido; encontrándose la relación metal-ligando en todos los casos de 1:1. Establecieron que el Pb(II) es el ion que causa mayor distorsión a la estructura del macroligando seguido por Zn(II) y por último Ag(I), esto debido a la relación del tamaño de la cavidad del macroligando y los radios de los iones metálicos donde el ion Ag(I) es el que

presenta mejor acoplamiento con la cavidad del macroligando. Estos resultados han proporcionado valiosa información sobre la capacidad de este ligando para interactuar con diversos metales. En la Figura 8 se observa la estructura del ligando L y los radios iónicos de Pb^{2+} , Ag^{1+} y Zn^{2+} .

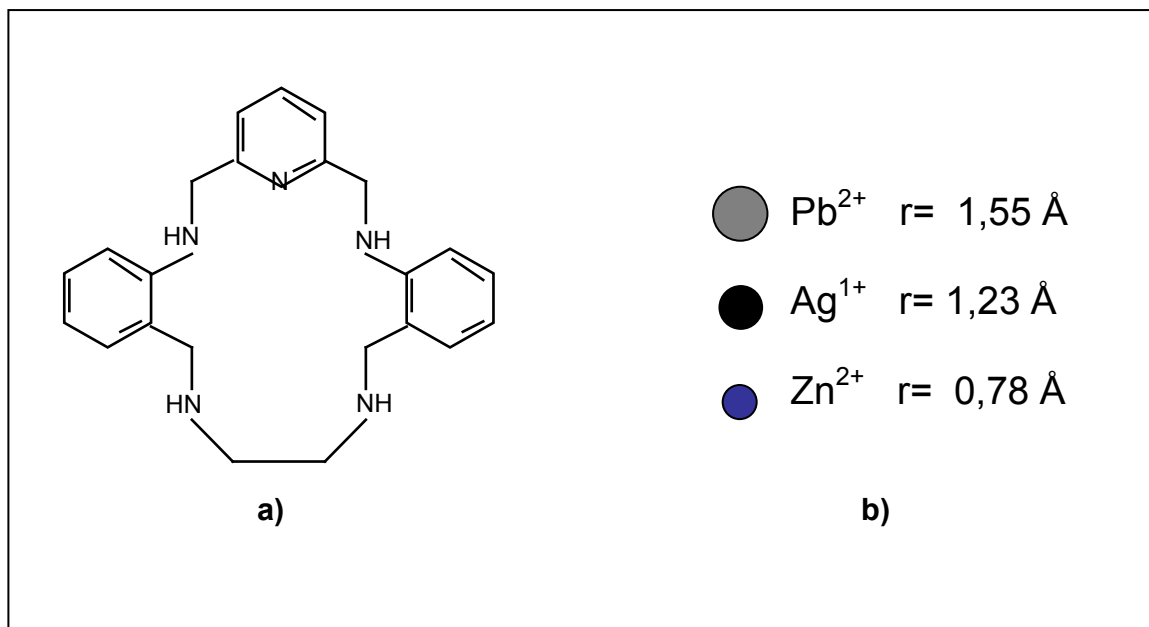


Figura 8. a) Macrociclo L, b) radios iónicos de Pb^{2+} , Ag^{1+} y Zn^{2+} ⁴⁴.

De este artículo surgió el interés en continuar con el estudio de las propiedades en disolución de estos complejos así como estudios de selectividad para evaluar al ligando como agente de extracción de metales pesados y abrir la posibilidad de futuras aplicaciones.

En 2005 Rita Delgado y col. ⁴⁵ llevaron a cabo la síntesis de tres macroligandos hexaaza derivados de la piridina mediante la condensación [2+2] de base de Schiff entre 2,6-piridinadicarbaldehído con 1-4-diaminobutano,

1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano. Efectuaron reacciones de complejamiento con los iones Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Pb(II) y determinaron las constantes de estabilidad de los complejos M-L por potenciometría encontrando que al aumentar el largo de la cadena entre las dos cabezas de piridina disminuía la constante, esto sigue lo esperado para la serie de Irving–Williams: $NiL < CuL \gg ZnL > PbL$.

Debido a los resultados en los trabajos anteriores, quedó bien establecido el éxito en la obtención de nuevos macrociclos vía Plantilla, donde el ion Mn^{2+} se ha utilizado exitosamente como agente de ciclación, dicho método fue el utilizado en el presente estudio.

La hipótesis y metas que establecimos en este trabajo están fundamentadas en lo reportado por los anteriores investigadores quienes determinaron la preferencia que presentan los nitrógenos hacia los iones de los metales de transición y establecieron que la selectividad de los ligandos macrocíclicos hacia los iones metálicos está relacionada con el tamaño de la cavidad del ligando y el radio iónico de los metales, características de extrema importancia para la estabilidad de los complejos.

Por otra parte en trabajos previos se determinó que la relación metal-ligando de un complejo puede ser la misma en estado sólido y en solución, donde para determinar la relación M-L fueron utilizados métodos

conductimétricos. Así mismo en nuestro trabajo fue utilizada la técnica conductimétrica la cual fue complementada con valoraciones por ^1H RMN.

Sin embargo de todos los estudios anteriormente expuestos la publicación principal como antecedente de nuestro trabajo fue la realizada por B. Nájera. La determinación de las estructuras cristalinas de Pb-L, Zn-L y Ag-L que muestran la distorsión de la estructura del macroligando al introducir los iones metálicos y los resultados de la relación metal-ligando en estado sólido así como las preferencias geométricas y el número de coordinación sirvieron de base para la realización de este proyecto y la formulación de la hipótesis.

1.6 Hipótesis

La preferencia del ligando L por los iones metálicos en solución está directamente relacionada con la estructura cristalina de los complejos.

El ligando en disolución tendrá preferencia por los iones metálicos de Ag(I) >> Zn(II) >> Pb(II).

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo General

Estudiar la interacción del macroligando L y los iones metálicos Ag(I), Zn(II) y Pb(II) para evaluar su capacidad como agente de extracción de metales pesados.

1.7.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar el ligando L.
2. Obtener los complejos metálicos AgL, ZnL y PbL.
3. Realizar estudios en disolución de los complejos formados.

1.8 Metas

1. Reproducir síntesis del ligando L y de los complejos AgL, ZnL y PbL.
2. Determinar la relación metal ligando de los complejos en solución.
3. Determinar la selectividad del ligando por los iones metálicos Ag(I), Zn(II) y Pb(II).
4. Determinar la estabilidad de los complejos en disolución.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

La presente investigación fue realizada en las instalaciones del Laboratorio de Síntesis Orgánica del CELAES en la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. Las mediciones analíticas se llevaron a cabo en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Medicina de la U.A.N.L. Los espectros de masas se realizaron en la Unidad de Espectrometría de Masas de la Universidad de Santiago de Compostela.

2.1 Reactivos, Materiales y Equipos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron grado analítico de la marca Sigma Aldrich, sin posterior purificación.

- Espectrómetro de IR Nicolet 550 Modelo Magna-IR
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Flama GBC Scientific Modelo 932

- UV-Vis GBC Scientific Cintra 6.
- Espectrómetro de RMN de protón, Broker ACF-250 MHz
- Electrohermal IA9100
- Conductímetro y célula de conductividad Orion modelo 162
- Equipo Soxhlet
- Evaporador rotativo Labconco
- Analizador Orgánico Elemental CHNS/O, Perkin Elmer Instruments Serie II 2400.
- Espectrómetro de masas Los espectros FAB fueron realizados en los espectrómetros Micromass AUTOSPEC. Los espectros de masas ESI-TOF fueron determinados en un espectrómetro Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3

2.2 Obtención del ligando

Para la síntesis del ligando macrocíclico (L) primeramente se obtuvieron los precursores 2,6-diformilpiridina (DFP) ⁴⁶ y el N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano(III) ^{41,42}, posteriormente L se sintetizó por condensación de base de Schiff y ciclación vía Plantilla utilizando al Mn(II) como agente de ciclación para posteriormente obtenerlo libre de metal por reducción del complejo por modificación de la técnica reportada en la literatura ^{42, 44}.

Los precursores y el macrociclo fueron caracterizados por análisis elemental, punto de fusión y métodos espectrométricos de IR, masas, RMN.

2.3 Obtención de los complejos

Los complejos se obtuvieron por síntesis vía directa entre el ligando L y las sales de perclorato de Ag(I), y Zn(II), y nitrato de Pb(II) ⁴⁴.

La caracterización de los complejos se realizó por análisis elemental y métodos espectrométricos de IR, masas y RMN.

2.4 Estudios de propiedades en disolución

Se llevó a cabo un estudio de selectividad del ligando hacia los iones metálicos por Absorción Atómica encontrando primeramente el % del metal enlazado al ligando. La estabilidad y preferencia del ligando hacia los iones metálicos se determinaron realizando reacciones de desplazamiento de un ion metálico presente en la esfera de coordinación del complejo por otro ion metálico y midiendo en todos los casos la concentración del ion metálico por AA.

Se determinó la relación M-L por conductimetría, y se comprobó por valoraciones de RMN.

2.5 Metodología Experimental

2.5.1 Síntesis de los precursores para la obtención de L

2.5.1.1 Obtención de la 2,6-diformilpiridina.

La DFP fue sintetizada a partir del 2,6-dimetanolpiridina utilizando dióxido de selenio activado como agente oxidante y dioxano como disolvente en condiciones anhidras ⁴⁶. (Ver Figura 9). Otros métodos fueron probados obteniendo menor rendimiento ⁴⁷.

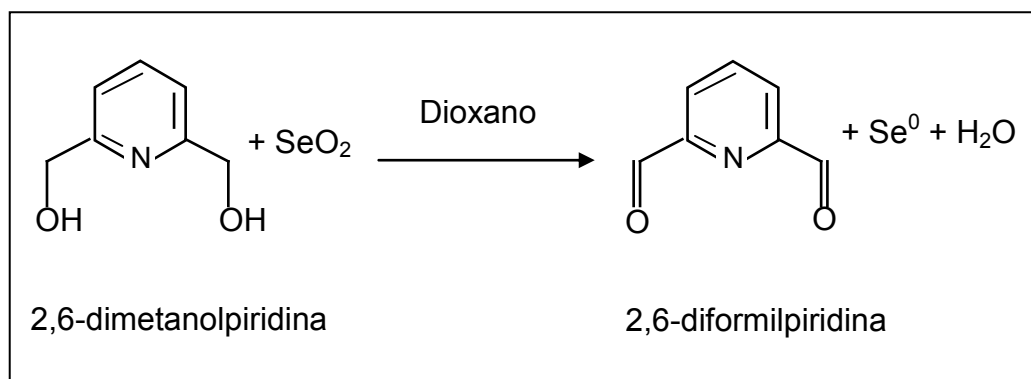


Figura 9. Esquema de síntesis de la 2,6-diformilpiridina ⁴⁶.

Para llevar a cabo la reacción fue necesario utilizar disolvente previamente purificado lo cual se realizó en presencia de sodio metálico y benzofenona, la reacción entre ellos da lugar a la formación del ion cetil-benzofenona (disolución

azul) siendo este un indicador de que el disolvente es anhidro y libre de oxígeno.

El proceso se llevó a cabo adicionando el dioxano a destilar (250 mL) sobre el sodio metálico (3.83 g) y la benzofenona (14.49 g), se mantuvo a reflujo por cuatro horas en atmósfera inerte de nitrógeno y al observarse un cambio de color de amarillo a azul intenso o púrpura en la disolución, se procedió a destilar el disolvente recuperándose sobre una cama de cloruro de calcio anhidro.

Una vez obtenido el disolvente en condiciones anhidras la reacción se lleva a cabo por una oxidación del alcohol hasta el aldehído correspondiente evitando que éste se oxide hasta el ácido carboxílico. Se estableció que las mejores condiciones de reacción son el uso de SeO_2 activado como agente oxidante el cual tiene un área superficial mayor que el grado analítico común, el dioxano debe estar recientemente destilado, la reacción de oxidación debe llevarse a reflujo en un tiempo de cuatro horas, para purificación se realizó utilizando el equipo Soxhlet y posterior recristalización.

El procedimiento a seguir se describe enseguida.

A una disolución de 2,6-dimetanolpiridina (2g, 0.0144 mol) en dioxano anhidro (100 mL) se adicionó SeO_2 activado (1.597g, 0.0144 mol); la reacción se llevó a cabo a reflujo y en agitación por cuatro horas. La mezcla se filtró a temperatura ambiente para separar el selenio elemental generado por la reducción del Selenio(IV), posteriormente se evaporó el disolvente en un

evaporador rotativo y el residuo sólido se purificó por extracción Soxhlet seguido por recristalización en éter de petróleo.

DFP: sólido blanco de olor característico, Rdto 80%, p.f. 122°C, IR (KBr disc): $\nu_{\text{N-H}} = 3387 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 3086 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}} = 2963 \text{ y } 2862$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720$ y $\nu_{\text{C=N}} = 1693 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1577 \text{ cm}^{-1}$.

2.5.1.2 Obtención del precursor III.

El Precursor III se obtuvo por dos procesos de reducción selectiva del N,N'-bis(2-nitrobencil)etilendiimina (I), producto de la condensación entre el 2-nitrobenzaldehído y la etilendiamina en relación 2:1, de acuerdo al procedimiento reportado en la bibliografía ^{41, 42}. Para la primera reducción se utilizó borohidruro de sodio para reducir el grupo imino en I y para la segunda el monohidrato de hidracina para la reducción de los grupos nitro en II. (Ver Figura 10).

La naturaleza de III fue comprobada por punto de fusión, análisis elemental y por las técnicas espectrométricas de IR, ¹H RMN y Masas.

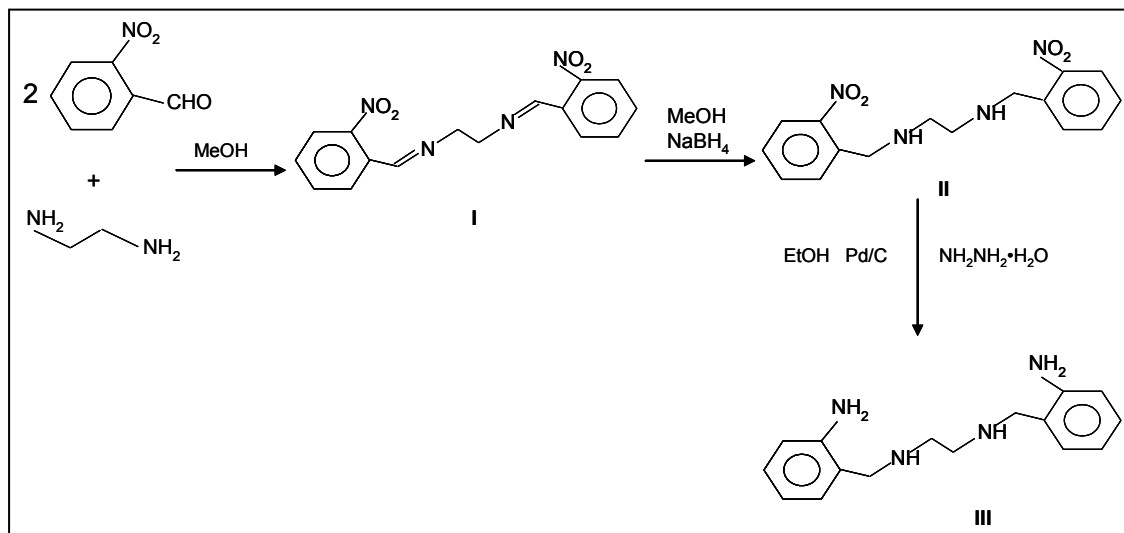


Figura 10. Esquema de síntesis de Precursor III ⁴¹.

Para la obtención de I se adicionó 1,2-diaminoetano (0.02 mol, 1.2 g) a una disolución tibia de nitrobenzaldehído (0.04 mol, 6.04 g) en metanol (40 mL), luego fue agitada la mezcla de reacción por 15 minutos, observándose la precipitación de un sólido color amarillo.

Para la síntesis de II, se adicionó cuidadosamente borohidruro de sodio (0.06 mol, 2.27 g) en pequeñas proporciones a la suspensión del intermediario I. Cuando la efervescencia cesó, el volumen se redujo aproximadamente a 5 mL en un evaporador rotativo, enseguida se agregaron 30 mL de agua y el producto se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y posteriormente se evaporó el disolvente quedando el producto como un aceite rojizo, el cual para su adecuada purificación se convirtió a la sal de hidrocloreuro de la amina formada. El aceite se disolvió en 15 mL de etanol y la sal de hidrocloreuro se precipitó por

adición de ácido clorhídrico concentrado, se filtró y se lavó con etanol y éter etílico, y finalmente se recristalizó en una mezcla de agua-etanol. Obteniéndose la sal de II. Sólido crema, Rdto. 90%.

Para la síntesis de III fue necesario partir de la amina libre del intermediario II, la que fue obtenida por neutralización de su sal de hidrocloreto correspondiente. La sal se disolvió en 5 mL de agua, posteriormente se agregó hidróxido de sodio para neutralizarla, se extrajo en 10 mL de cloroformo y eliminando el disolvente en el evaporador rotativo se recuperó la amina libre II como un aceite rojizo. A una disolución a reflujo del intermediario II (0.01 mol, 3.3g) en etanol absoluto (40 mL) se le agregó, en pequeñas proporciones, monohidrato de hidracina (0.2 mol, 10.32 g) en presencia de paladio en carbón al 10% (0.1 g) utilizado como catalizador. El reflujo se mantuvo por cuatro horas. A temperatura ambiente, se filtró y el volumen del filtrado fue reducido en el evaporador rotativo a unos 5 mL, se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y el disolvente fue eliminado en un evaporador rotativo; al residuo se le agregó etanol frío para precipitar el producto. El sólido obtenido fue filtrado, lavado con etanol y recristalizado en etanol caliente, el compuesto se caracterizó por espectrometría de IR, RMN y masas y Difracción de Rayos X de monocristal.

Precursor III: sólido amarillo, Rdto 55%, IR (KBr disc): $\nu_{\text{N-H}} = 3397$ y 3314 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}} = 2961$ y 2835 cm^{-1} , $\nu_{\text{N-H}} = 1622$ cm^{-1} , $\nu_{\text{ArC=C}} = 1496$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}} = 1269$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}} = 1093$ cm^{-1} , $\nu_{\text{N-H}} = 812$ cm^{-1} ; ^1H RMN (CDCl_3): 7.091 (2H,t), 7.025 (2H,d), 6.655 (4H,m) [8H x ArH]; 4.635 (4H, b, NH_2Ar) 3.797 (4H, s, ArCH_2), 2.771 (4H, s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.35 (2H, b, NH). Espectroscopía de Masas: $(\text{III})^+$ 271 uma.

2.5.2 Síntesis del macroligando L

La síntesis del macroligando L fue llevada a cabo vía Plantilla utilizando el ion Mn^{2+} como agente de ciclación y la posterior demetalación del complejo por reducción del mismo. (Ver Figura 11).

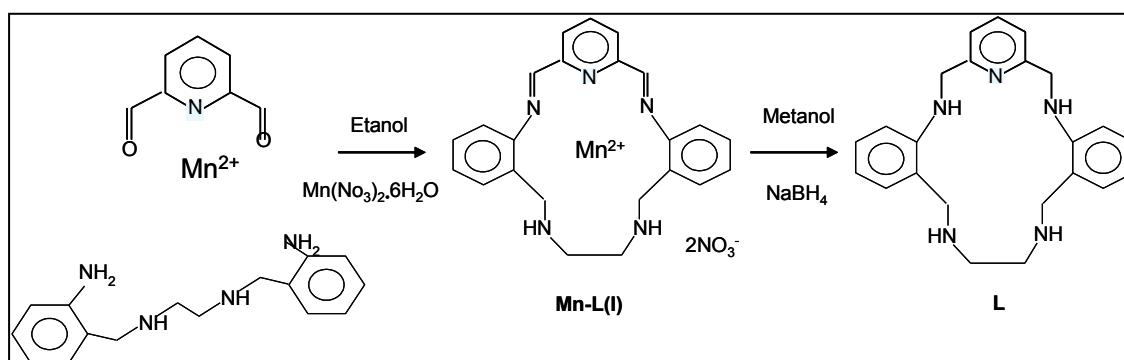


Figura 11. Esquema de síntesis vía Plantilla del macroligando L ⁴².

Esta técnica fue modificada con respecto a la reportada en la bibliografía ^{42, 44} al sustituir el metanol por etanol en la síntesis del complejo de Mn^{2+} , dicho complejo es insoluble en etanol, por lo cual puede ser fácilmente separado por

filtración eliminando los reactivos y productos secundarios insolubles eliminando impurezas del complejo intermediario.

A una disolución en reflujo de nitrato de manganeso (II) (0.01 mol, 2.87 g) y 2,6-diformilpiridina (0.01 mol, 1.35 g) en etanol (400 ml) se le adicionó N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano (0.01 mol, 2.7 g). Se mantuvo a reflujo por 45 min, aislándose el complejo de base de Schiff Mn(II)-LI.

Mn(II)-LI: sólido naranja, Rdto 55%, IR (KBr disc): $\nu_{\text{ArN-H}} = 3427$, $\nu_{\text{ArN-H}} = 3256 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}} = 2868$ y 2920 cm^{-1} , $\nu_{\text{RCH=NR}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1426 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1393$ y 1321 cm^{-1} .

El sólido fue disuelto en metanol (400 mL) a temperatura ambiente y se le adicionó cuidadosamente borohidruro de sodio en exceso. Cuando la efervescencia se detuvo el volumen fue reducido a 50 mL en el evaporador rotativo, después se le agregó agua (200 mL), hidróxido de sodio (8 g) y cloroformo (100 mL), y la disolución fue filtrada a través de un filtro de frita empacado y el producto fue lavado con cloroformo. Las disoluciones de cloroformo de filtración y lavado fueron combinadas y secadas sobre sulfato de magnesio anhidro y el solvente removido por medio de un evaporador rotativo. El producto crudo fue recristalizado en acetato de etilo y luego en etanol. El compuesto se obtuvo como un sólido blanco con consistencia de papel, el cual fue caracterizado por UV-Vis, Infrarrojo, Masas y RMN.

Ligando L: sólido blanco, Rdto 45%, IR (KBr disc): $\nu_{N-H} = 3398$ y 3252 cm^{-1} , $\nu_{C-H} = 2889$ y 2830 cm^{-1} y $\nu_{RC=NR} = 1608$ cm^{-1} . $\nu_{C=C} = 1500$ y 1456 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): 7.63 (1H t, PyrArH), 7.21 (2H, d, PyrH), 7.20-6.71 (8H, m ArH), 4.44 (4H, s, PyrCH₂), 3.88 (4H, s, ArCH₂), 2.74 (4H, s, NHCH₂), 1.52 (4H, b, NH) ppm; ^{13}C RMN (CDCl_3): 157.70, 147.71, 136.67, 129.93, 128.66, 124.05, 121.03, 116.50, 110.86, 53.08, 48.69, 46.31. Espectroscopía de Masas: (L)⁺ 374 uma.

2.5.3 Síntesis de los complejos vía Directa.

A una suspensión del macroligando L (0.067 mmol) en etanol (2 mL) fue adicionada la correspondiente sal del metal(II) (0.067 mmol) a temperatura ambiente con agitación y así se mantuvo por 30 min, obteniéndose en todos los casos sólidos que fueron filtrados, lavados con etanol y secados ⁴⁴. (Ver Figura 12).

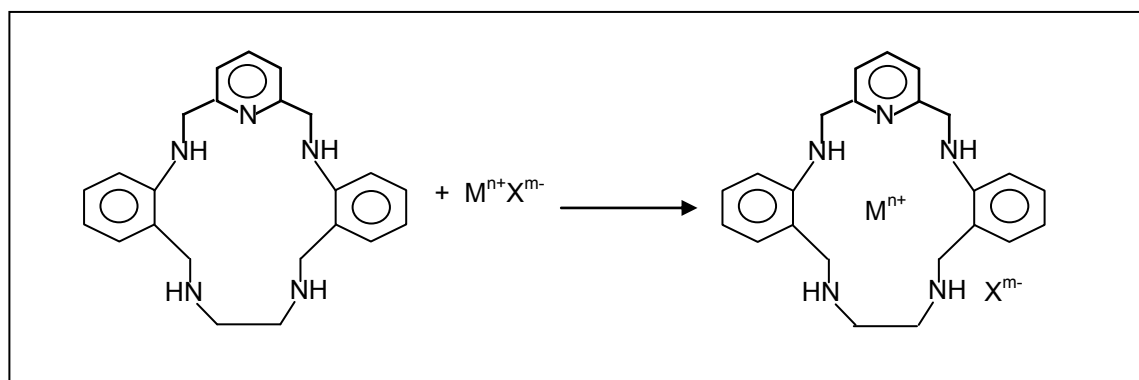


Figura 12. Esquema de síntesis de complejos vía Directa ⁴⁴.

Los complejos fueron caracterizados por UV-Vis, Infrarrojo, Análisis Elemental y ^1H RMN.

$\text{AgL}(\text{ClO}_4)$: sólido crema, Rdto 98.5%, Microanálisis $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{ClAg}$
%experimental(%teórico): 47.6%(47.9%) C, 4.01%(4.02%) H, 12.06%(12.14%)
N; IR (KBr disc): $\nu_{\text{N-H}} = 3341.98 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 2854.41$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1600.35$, $\nu_{\text{ArC=C}} =$
 1505.62 , $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1070 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{ZnL}(\text{ClO}_4)_2$: sólido blanco, Rdto 96.1%, Microanálisis $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Zn}$
%experimental(%teórico): 43.54%(43.59%) C, 3.62%(3.66%) H,
11.01%(11.05%) N; IR (KBr disc): $\nu_{\text{N-H}} = 3290.98 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 2876$, $\nu_{\text{ArN=R}} =$
 1607 , $\nu_{\text{ArC=C}} = 1497.6$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1094.94 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{PbL}(\text{NO}_3)_2$: sólido blanco, Rdto 77.4%, Microanálisis $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_6\text{Pb}$:
%experimental(%teórico): 39.40%(39.43%) C, 3.10%(3.31%) H,
13.82%(13.99%) N; IR (KBr disc): $\nu_{\text{N-H}} = 3283.69 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 2847.6$, $\nu_{\text{ArN=R}} =$
 1600 , $\nu_{\text{ArC=C}} = 1504$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1354.5$ y 1342.4 cm^{-1} .

2.5.4 Estudios en disolución

2.5.4.1 Estudio por Absorción Atómica de la selectividad del ligando hacia los iones metálicos Ag(I), Pb(II) y Zn(II).

El estudio de selectividad se llevó a cabo por Absorción Atómica. Las condiciones de trabajo se muestran en la Tabla I.

TABLA I
CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO DE AA

	Ag	Zn	Pb
λ (nm)	328.1	213.9	283.3
Slit (nm)	0.5	0.5	1
Corriente de la lámpara (mA)	4	5	5
Rango de trabajo óptimo (mg/l)	1.4-5.5	0.4-1.5	2.5-20
Tipo de flama	Aire-acetileno oxidante	Aire-acetileno oxidante	Aire-acetileno oxidante

Las disoluciones estándar de los metales fueron preparadas en las concentraciones que muestra la Tabla II en función de los límites de detección para cada ion.

Se determinaron las curvas de calibración para cada metal (Apéndice C, Figuras 40-42).

TABLA II
 CONCENTRACIONES EN ppm DE LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR
 PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Estándar	[Ag] en ppm	[Zn] en ppm	[Pb] en ppm
1	0.5	0.5	5
2	1	1	10
3	2	1.25	20
4	3	5	25

Se hizo reaccionar el macroligando con la sal del ion metálico de acuerdo al procedimiento de la sección 2.5.3 en la relación descrita en la Tabla III.

TABLA III
 CANTIDADES UTILIZADAS EN LAS REACCIONES DE COMPLEJAMIENTO

Prueba	[L]	[AgClO ₄]	[Zn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O]	[Pb(NO ₃) ₂]
1	0.067 mmol	0.067 mmol	NA	NA
2	0.067 mmol	NA	0.067 mmol	NA
3	0.067 mmol	NA	NA	0.067 mmol
4	0.067 mmol	0.067 mmol	0.067 mmol	NA
5	0.067 mmol	0.067 mmol	NA	0.067 mmol
6	0.067 mmol	NA	0.067 mmol	0.067 mmol
7	0.067 mmol	0.067 mmol	0.067 mmol	0.067 mmol
8	0.2.mmol	0.067 mmol	0.067 mmol	0.067 mmol

NA: No Aplica

El complejo formado se separó por centrifugación y fue lavado con etanol. Los licores de etanol fueron recuperados y concentrados, se acidificaron con ácido nítrico y se aforaron con agua desionizada a 25 mL para las pruebas 1-3 y a 50 ml para las pruebas 4-8. De las disoluciones anteriores se hicieron diluciones de 1/100 mL 1/50 mL, 5/100 mL y 5/50 mL con agua desionizada y se midió la concentración del ion metálico correspondiente por AA. A partir de dichas concentraciones se determinó por diferencia la cantidad de cada metal enlazado al macroligando.

Para evaluar la potencialidad de L como agente de extracción se estableció un sistema modelo siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito pero partiendo de soluciones con una concentración de 1 ppm de cada uno de los iones metálicos, se adicionó la cantidad proporcional de L en relación 1:1 metal-ligando; se aisló y lavó el complejo formado y de los licores se determinó la cantidad de ion metálico removido por el ligando.

2.5.4.2 Estudio por Absorción Atómica de la cantidad de ion metálico desplazado de la esfera de coordinación de un complejo por otro ion metálico.

Las reacciones de desplazamiento se realizaron adicionando un ion metálico a un complejo M:L 1:1 previamente formado con otro ion metálico, el cual fue considerado menos estable que el complejo formado por el ion metálico agregado, según los resultados de la sección anterior 2.5.4.1.

Se llevaron a cabo las reacciones de desplazamiento de un ion metálico por otro tal como se muestra en la Tabla IV.

TABLA IV
REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO

<i>Reacción</i>	<i>Ion Metálico desplazado</i>	<i>Ion Metálico agregado</i>
1	Pb(II)	Zn(II)
2	Pb(II)	Ag(I)
3	Zn(II)	Ag(I)

Se adicionó 0.067 mmol del ion metálico a una dispersión de 0.067 mmol del complejo en etanol y se dejó reaccionar por 30 min con agitación para posteriormente filtrar y lavar con etanol y agua.

Los licores de filtración y lavado fueron analizados por AA para determinar la cantidad de ion metálico desplazado del complejo previamente formado.

2.5.4.3 Determinación de la relación metal-ligando por Conductimetría

Para la determinación de la relación metal-ligando se llevaron a cabo titulaciones conductimétricas de una disolución del ligando de concentración conocida utilizando como titulante la disolución de la sal requerida de concentración conocida.

El conductímetro se calibró con una disolución estándar de NaCl; todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando una célula de conductividad de 1cm^2 de área y de 1cm de longitud.

Para realizar la titulación fueron preparadas las siguientes disoluciones en las que se utilizó etanol como disolvente:

50 mL de AgClO_4 0.001 M

50 mL de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.001 M

50 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.001 M

200 mL de Macroligando L 0.001 M

Se titularon 20 mL de la disolución del ligando L con 50 mL de la disolución de la sal del metal 0.001 M tomando la lectura de conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$ en cada adición de 0.5 mL. La relación metal-ligando se determinó a partir de la curva de valoración (Ver Figura 35).

2.5.4.4 Determinación de la relación metal-ligando por valoraciones por ^1H RMN.

Las valoraciones por RMN de protón fueron realizadas preparando una disolución de macroligando L (0.0268 mmoles) en CHCl_3 (0.7 mL) y una disolución del metal en cuestión (0.0536 mmoles) en metanol (0.7 mL).

En un tubo de resonancia se adicionó la disolución de L (0.0268 mmoles) y se hicieron 4 adiciones de la disolución de la sal del metal en 0.0134 mmoles, 0.0268 mmoles, 0.0402 mmoles y 0.0536 mmoles es decir en las relaciones M-L 0.5:1, 1:1, 1.5:1 y 2:1. Se obtuvieron los espectros de resonancia del ligando puro y después de cada adición del ion metálico correspondiente.

Este procedimiento se repitió para cada uno de los metales obteniéndose los espectros de RMN y de ahí la relación M-L.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 2,6-diformilpiridina

La 2,6-diformilpiridina se sintetizó como un sólido blanco con olor característico con un punto de fusión de 122.2-123°C que coincide con el reportado en la literatura ⁴⁶.

El espectro de Infrarrojo, Figura 13, es similar al espectro de referencia (Apéndice D, Figura 43), en el cual se muestra todas las señales características de este producto siendo las bandas principales a 2862 cm^{-1} que corresponde a estiramientos C-H y a 1720 cm^{-1} correspondiente a estiramientos C=O, señales características de los grupos aldehídos. También se observa la desaparición de la banda de absorción del O-H para los alcoholes, presente en el espectro de referencia para el 2,6-dimetanolpiridina (Apéndice D, Figura 44)

La información anterior comprueba la formación de la 2,6-diformilpiridina.

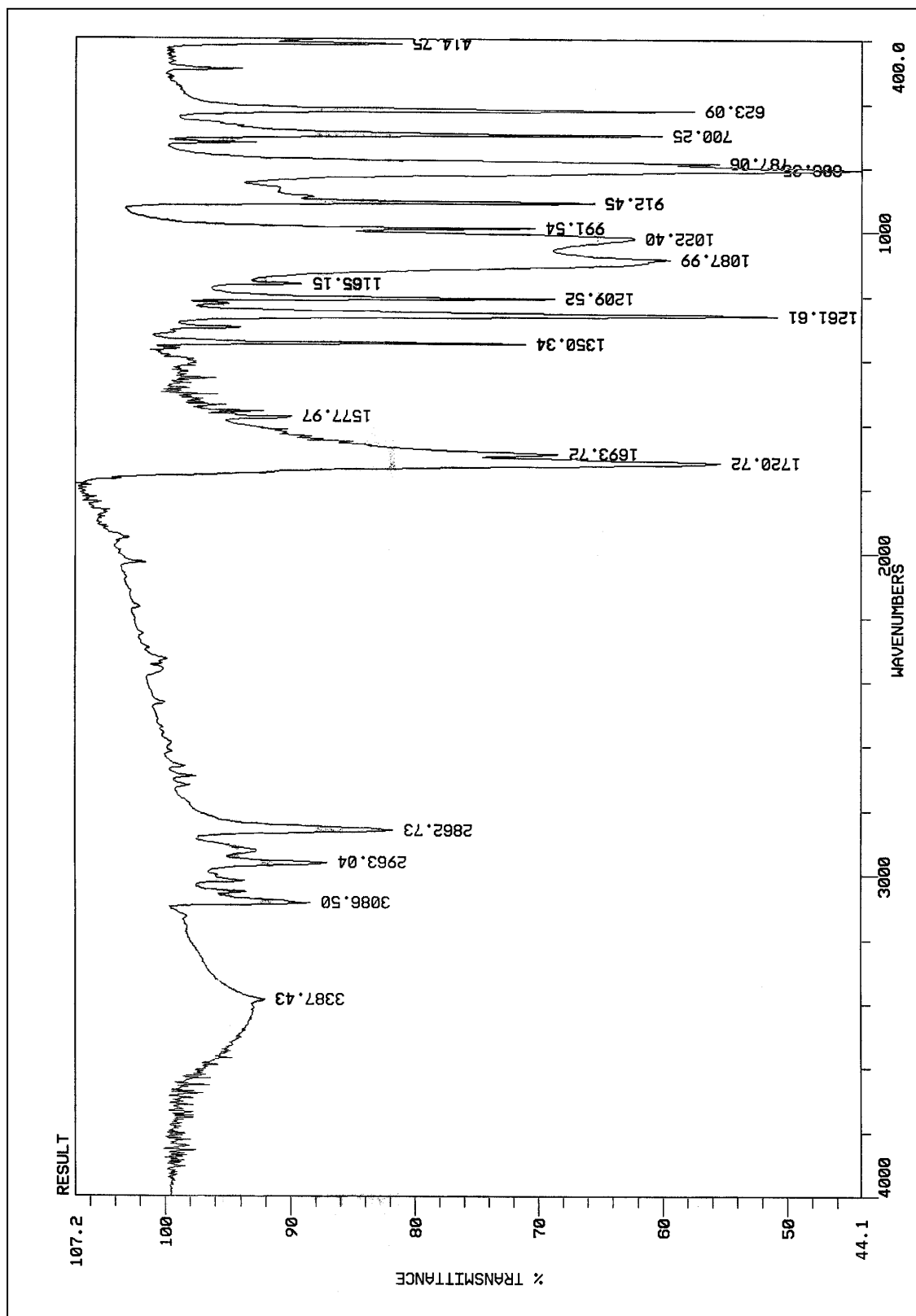


Figura 13. Espectro IR de 2,6-Diformilpiridina

3.2 Precursor N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano(III)

El Precursor III fue obtenido como un sólido amarillo con punto de fusión de 80.5-81.5 °C y un rendimiento de 55%. La naturaleza de III fue comprobada por espectrometría de IR, ¹H RMN, Masas y Rayos X de monocristal.

Los resultados del espectro IR, Figura 14, se resumen en la Tabla V donde se observan las principales señales.

La formación del producto deseado se demuestra con la presencia de las bandas N-H de estiramiento a 3397 y 3314 cm⁻¹ y balanceo correspondientes a las aminas primarias y la ausencia de las bandas de absorción del grupo nitro presente en uno de los reactivos de partida, así como la señal del grupo metileno C-H a 2961 y 2835 cm⁻¹ en y las señales de los grupos aromáticos C=C a 1575 y 1496.95 cm⁻¹ y C-H a 812.13 cm⁻¹.

TABLA V
SEÑALES CARACTERÍSTICAS DEL
ESPECTRO IR DEL PRECURSOR III

Asignación	Grupo funcional	Frecuencia de Absorción (cm ⁻¹)
N-H estiramientos simétrico y asimétrico	Aminas primarias	3397 y 3314
C-H estiramiento	Metilenos	2961 y 2835
N-H balanceo	Aminas primarias	1622
C=C estiramiento	Aromáticos	1496
CH ₂ balanceo	Metilenos	1454
C-N estiramiento	Aminas aromáticas	1269
C-N estiramiento	Aminas alifáticas	1093
C-H balanceo	Aromáticos	812

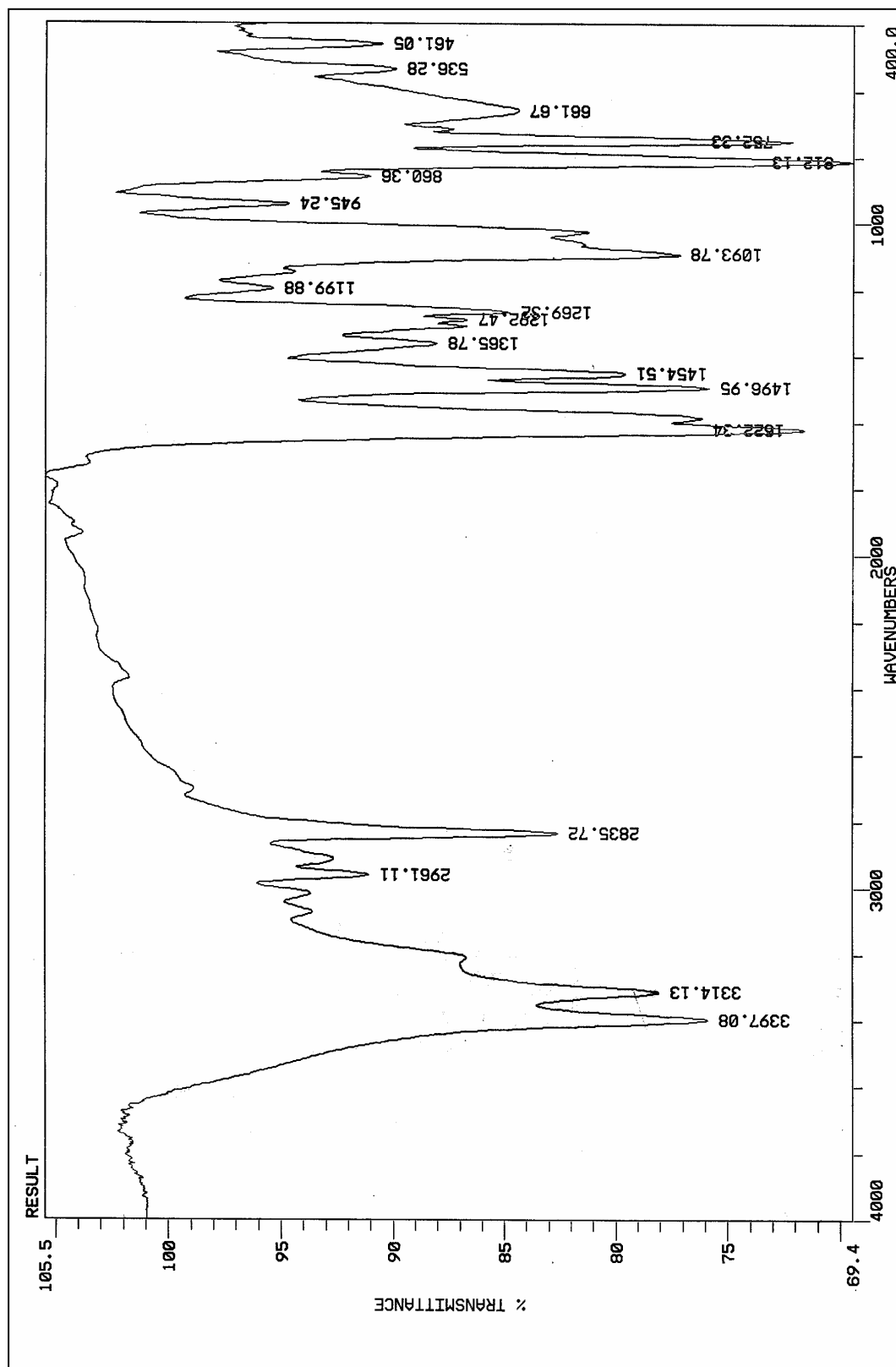


Figura 14. Espectro IR del Precursor III

Los resultados del espectro de ^1H RMN (CDCl_3) Figura 16, se resumen en la Tabla VI donde se observa que el número de señales y su integración concuerda con la estructura esperada (Figura 15), sumando en total 22 protones.

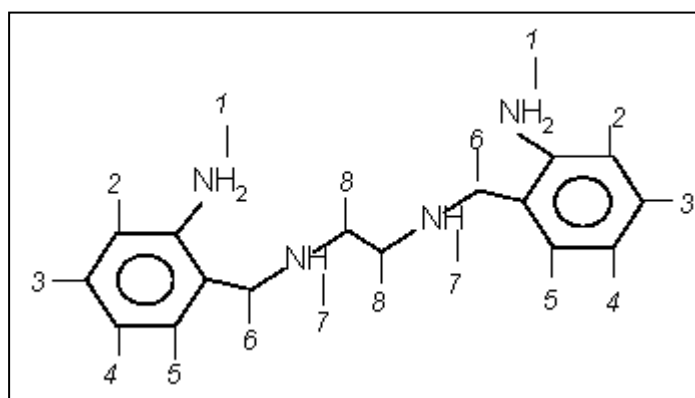
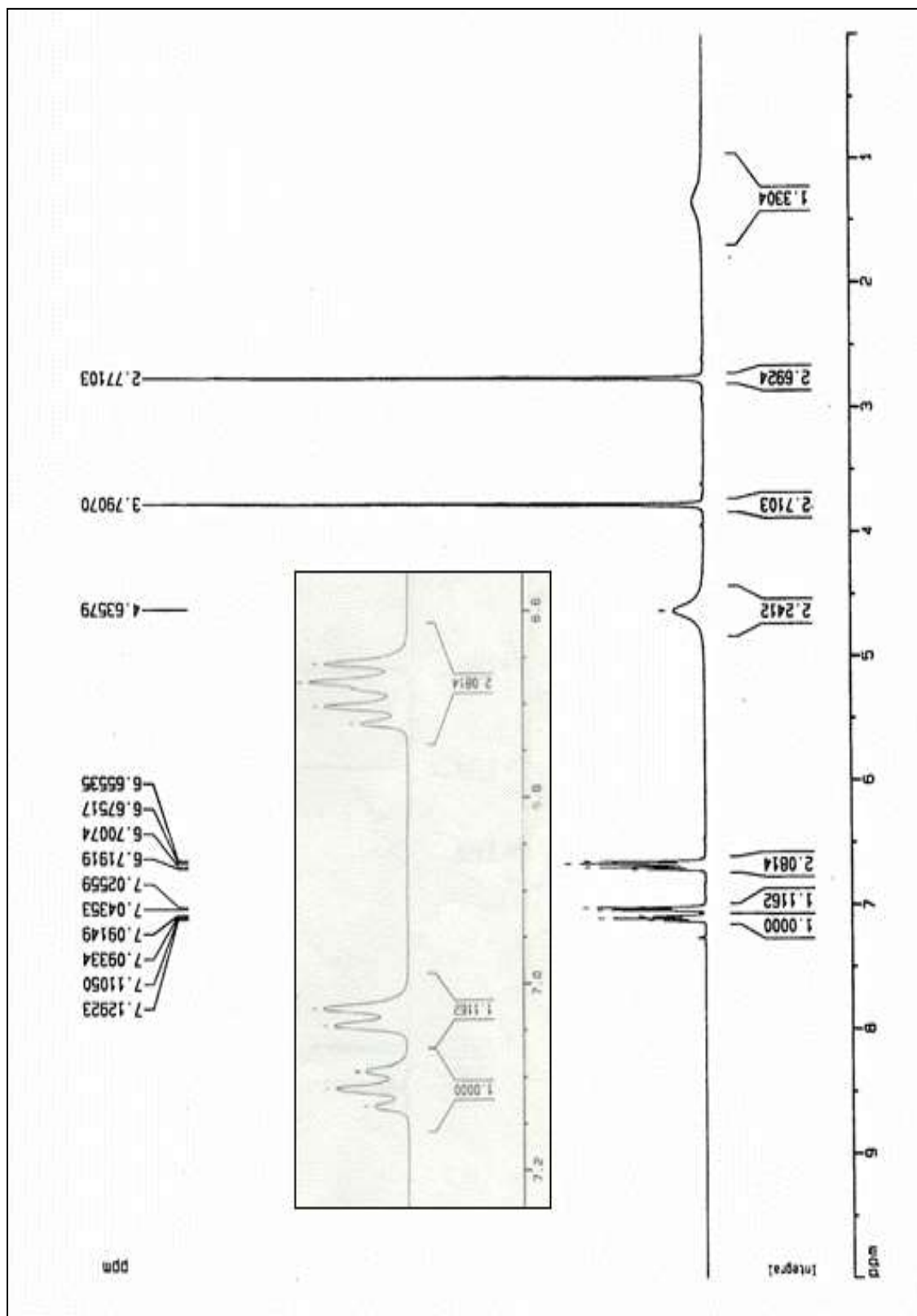


Figura 15. Estructura del Precursor III

TABLA VI

RESULTADOS DE ^1H RMN (CDCl_3) DEL PRECURSOR III

Protón	ppm	grupo	Integración
7	1.35	Aminas secundarias	b, 2H
8	2.771	Metilenos alifáticos	s, 4H
6	3.797	Metilenos aromáticos	s, 4H
1	4.635	Aminas primarias	b, 4H
5, 4	6.655	Aromáticos	m, 4H
2	7.025	Aromáticos	d, 2H
3	7.091	Aromáticos	t, 2H

Figura 16. Espectro ^1H RMN del Precursor III

Por otra parte en el espectro de masas, Figura 17, se muestra uno de los picos principales a 271.4 una correspondiente al peso molecular del compuesto más uno.

Los resultados del análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal, mostrados en la Tabla VII, vienen a comprobar la estructura de III, la que concuerda con los resultados del análisis espectrométrico.

TABLA VII
DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL PARA III

Fórmula Empírica	$C_{16}H_{22}N_4$
Color y Forma	Agujas Amarillas
Tamaño del cristal	0.45 x 0.60 x 0.60 mm ³
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pccn</i>
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.974(3)$ $b = 22.729(7)$ $c = 6.384(2)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volumen	1447.2(8) Å ³
Z, Z'	4, 0.5
Peso molecular	270.38
Densidad (calc.)	1.241 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorción	0.076 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	584

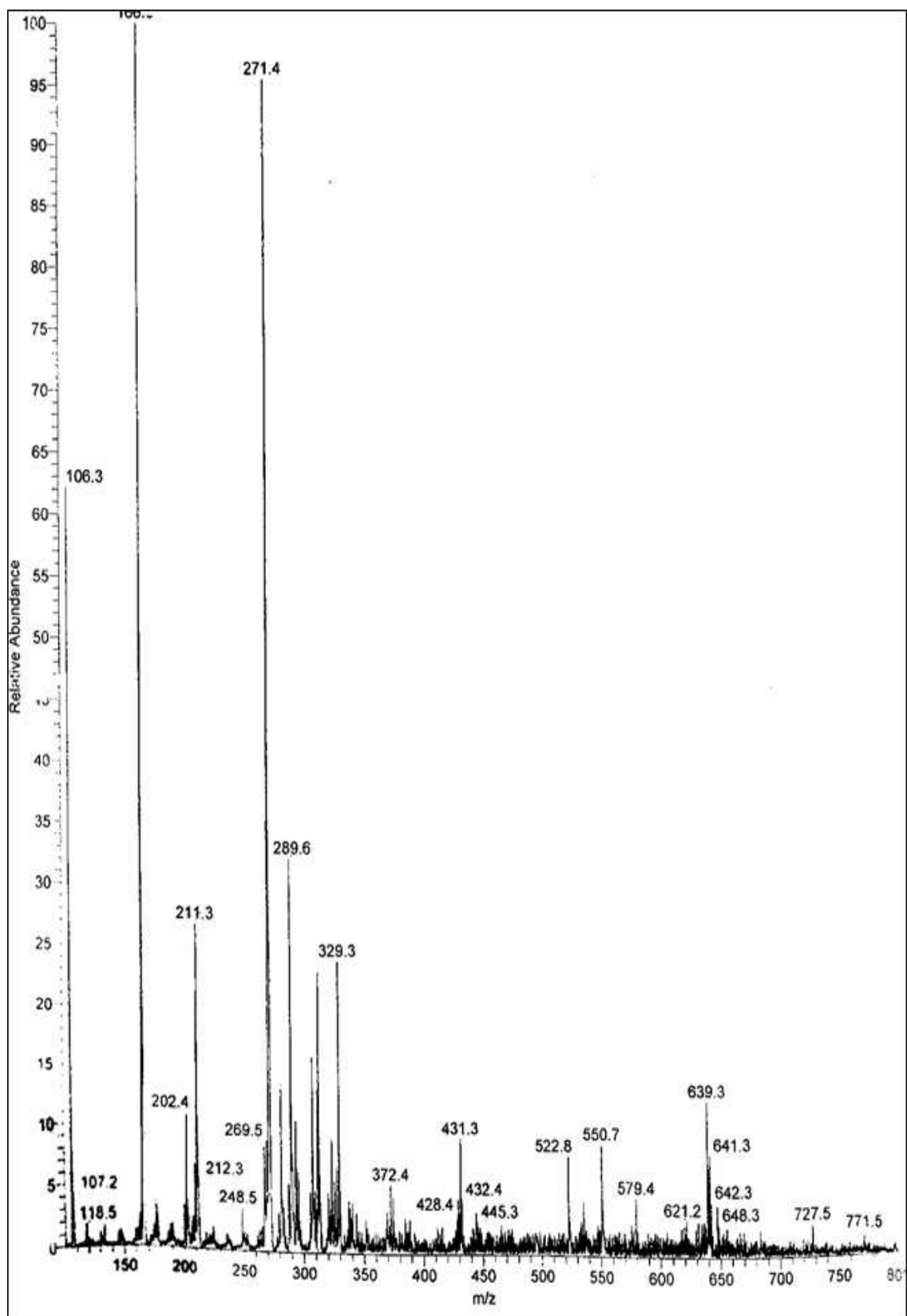


Figura 17. Espectro de Masas Precursor III

3.3 Macroligando L

3.3.1 Complejo Intermediario Mn(II)-LI

Para la obtención del complejo de base de Schiff se realizó un cambio en la técnica reportada en la literatura ⁴⁴ utilizando etanol en lugar de metanol como disolvente en la síntesis, esto favoreció la precipitación del complejo y su aislamiento con un buen rendimiento (55%), lo que garantizó una mayor pureza. El complejo intermediario Mn(II)-LI fue obtenido como un sólido naranja, Figura 18, el cual fue caracterizado por UV-Vis e IR.

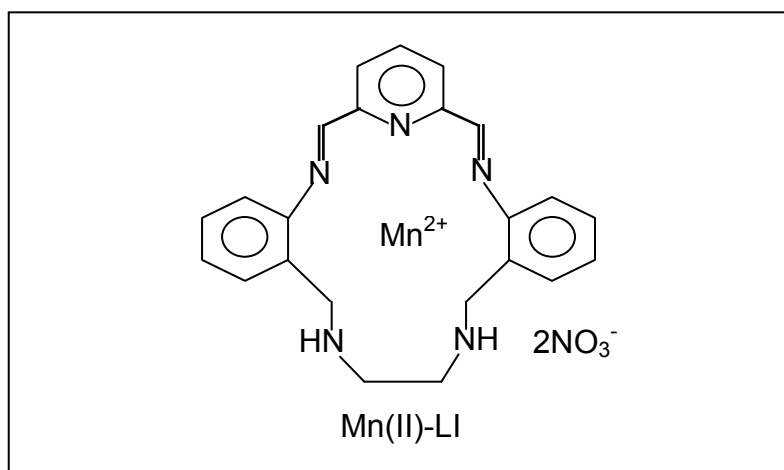


Figura 18. Estructura del complejo Mn(II)-LI

El espectro ultravioleta, Figura 19, muestra una banda de absorbancia cercana a la región del visible a 350.5 nm debido a la presencia del manganeso, también se observan las bandas características de los aromáticos a 209 nm y a 264.5 nm.

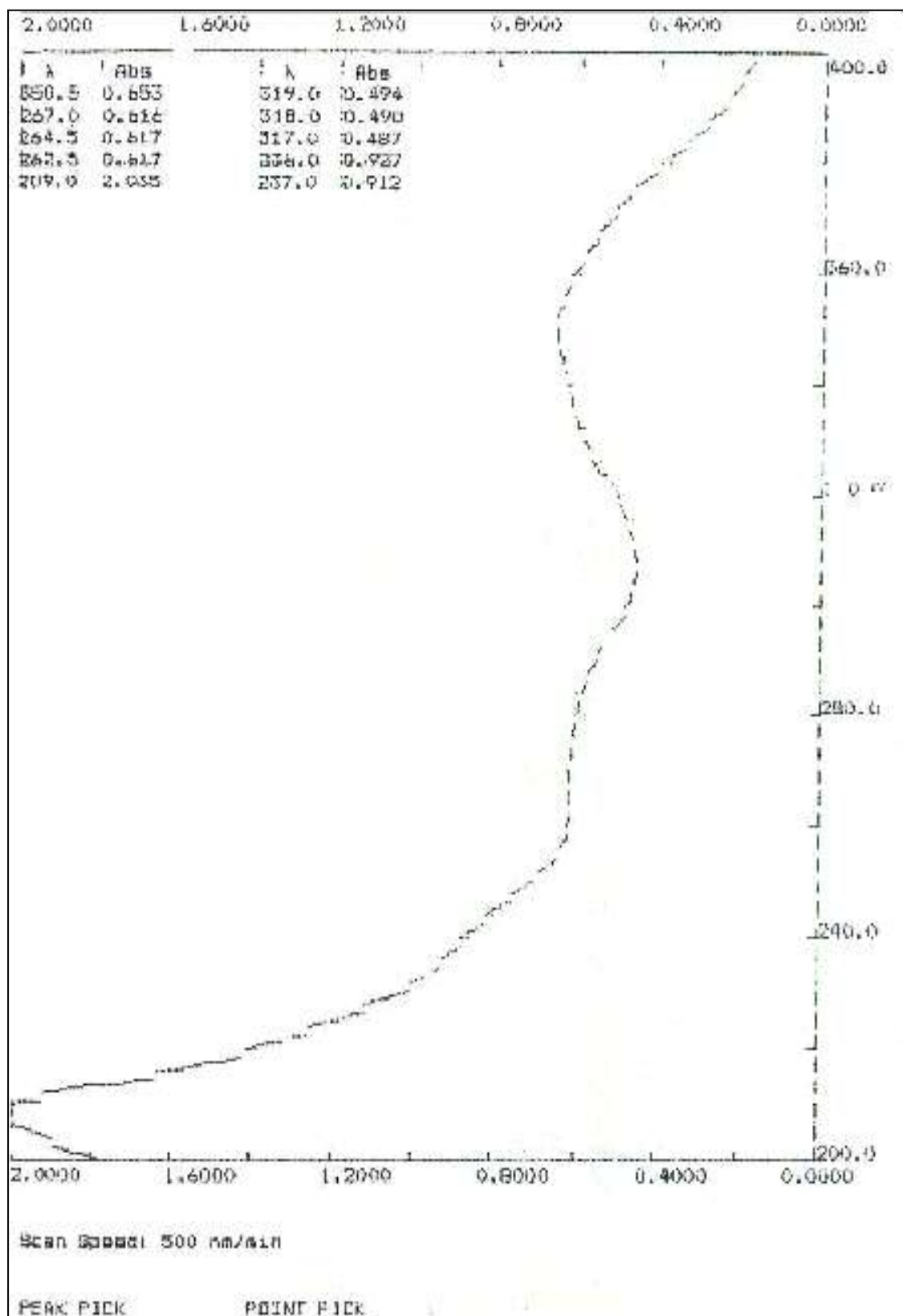


Figura 19. Espectro de UV-Vis de complejo intermedio Mn(II)-LI

El espectro de infrarrojo para el complejo se muestra en la Figura 20, las principales señales del espectro se encuentran resumidas en la TABLA VIII.

En la Tabla VIII se muestran las bandas de estiramiento de aminas secundarias N-H a 3427 y 3256 cm^{-1} , además la presencia de una banda a 1630 cm^{-1} asignable al enlace -C=N nos confirma la obtención del complejo de base de Schiff; asimismo se muestran las intensas señales a 1321 y 1393 cm^{-1} que corresponden al anión nitrato, también se presenta una serie de bandas indicativas del ion nitrato coordinado a 1045, 834 y 781 cm^{-1} .

TABLA VIII
SEÑALES PRINCIPALES DEL ESPECTRO IR DE Mn(II)-LI

Asignación	Grupo funcional	Frecuencia de Absorción (cm^{-1})
N-H estiramiento libre	Aminas secundarias	3427
N-H estiramiento asociado	Aminas secundarias	3256
C-H estiramiento 2950-2800	Metilenos	2920 y 2868
C=N	Piridina	1597
C=N estiramiento	Iminas	1630
C=C estiramiento	Aromáticos	1426
NO_3^-	Anión nitrato	1321, 1393 1045, 834 y 781

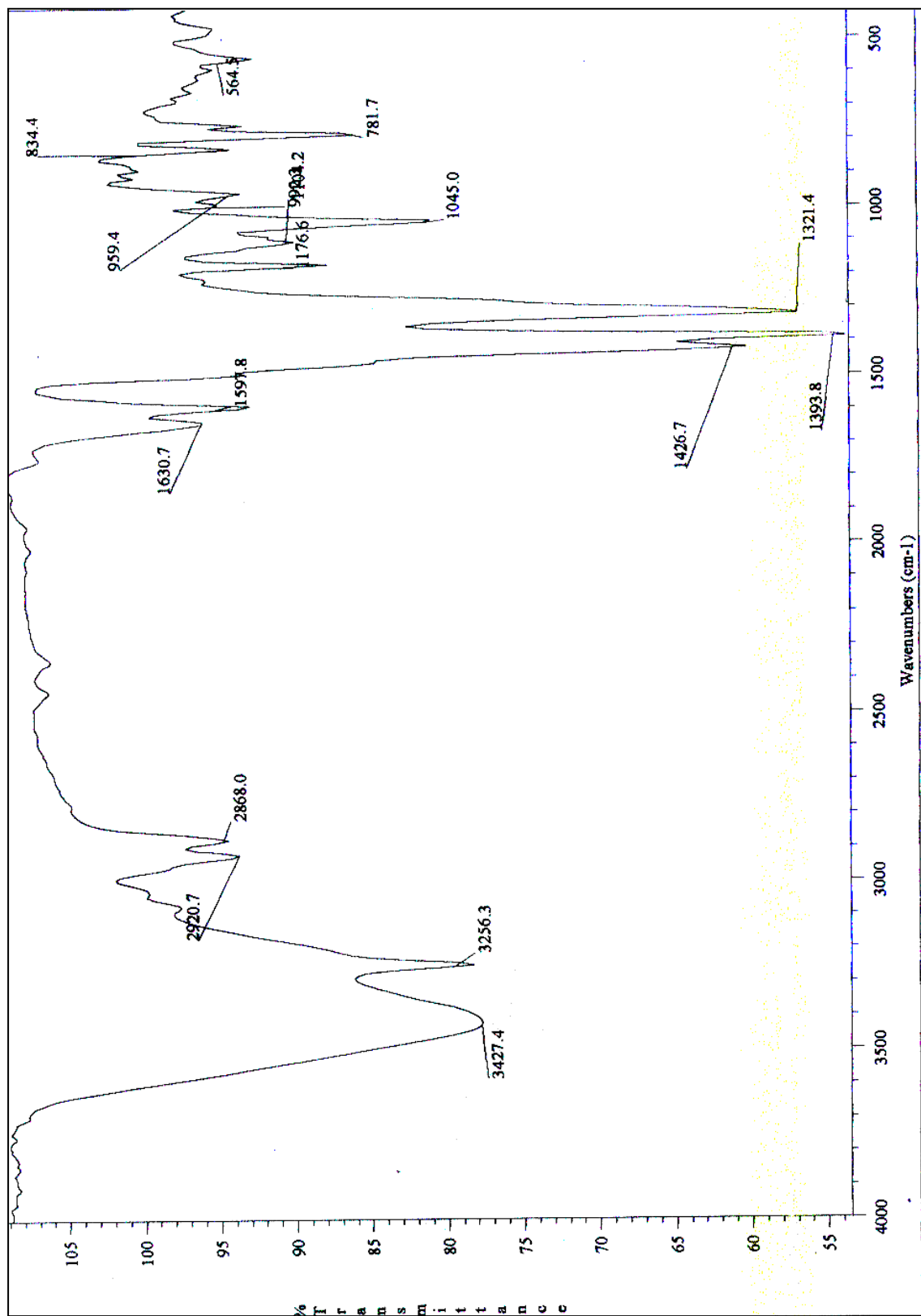


Figura 20. Espectro IR de complejo intermedio Mn(II)-LI

3.3.2 Ligando Macro-cíclico

El ligando L se obtuvo libre de metal por reducción del complejo Mn(II)-LI con borohidruro de sodio, el producto se aisló como un sólido blanco con consistencia de papel. La estructura propuesta se presenta en la Figura 21.

El compuesto fue caracterizado por UV-Vis, IR, Masas, y ^1H RMN.



Figura 21. Estructura propuesta para L

En el espectro UV-Vis se muestra en la Figura 22

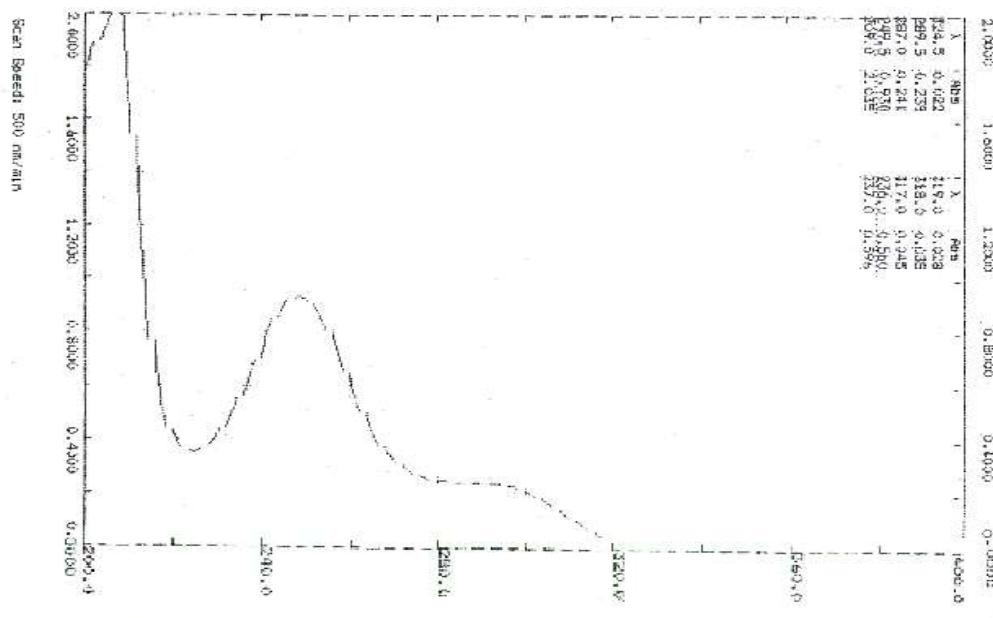


Figura 22. Espectro UV-Vis del Ligando L

En el espectro UV-Vis no aparece una banda cercana a la región del visible atribuible a la remoción del metal, los máximos de absorción se presentan a 209, 249.5 y 289.5 nm bandas características de los anillos aromáticos.

El espectro IR del macroligando, Figura 23, muestra las señales correspondientes a su estructura, las cuales se resumen en la Tabla IX.

TABLA IX
SEÑALES PRINCIPALES DEL ESPECTRO IR DE L

Asignación Movimiento molecular	Grupo funcional	Frecuencia de Absorción (cm^{-1})
N-H estiramiento	Aminas secundarias	3398 y 3252
C-H estiramiento	Metilenos	2889 y 2830
C=N	Piridina	1608
C=C	Aromáticos	1500 y 1456

Las principales señales son las bandas características de las aminas secundarias N-H de estiramiento a 3398 y 3252 cm^{-1} , las señales de los aromáticos C=C de estiramiento a 1500 y 1456 cm^{-1} . Además, la desaparición de las señales del grupo imino y el anión nitrato confirmando que la reducción se llevó a cabo con éxito.

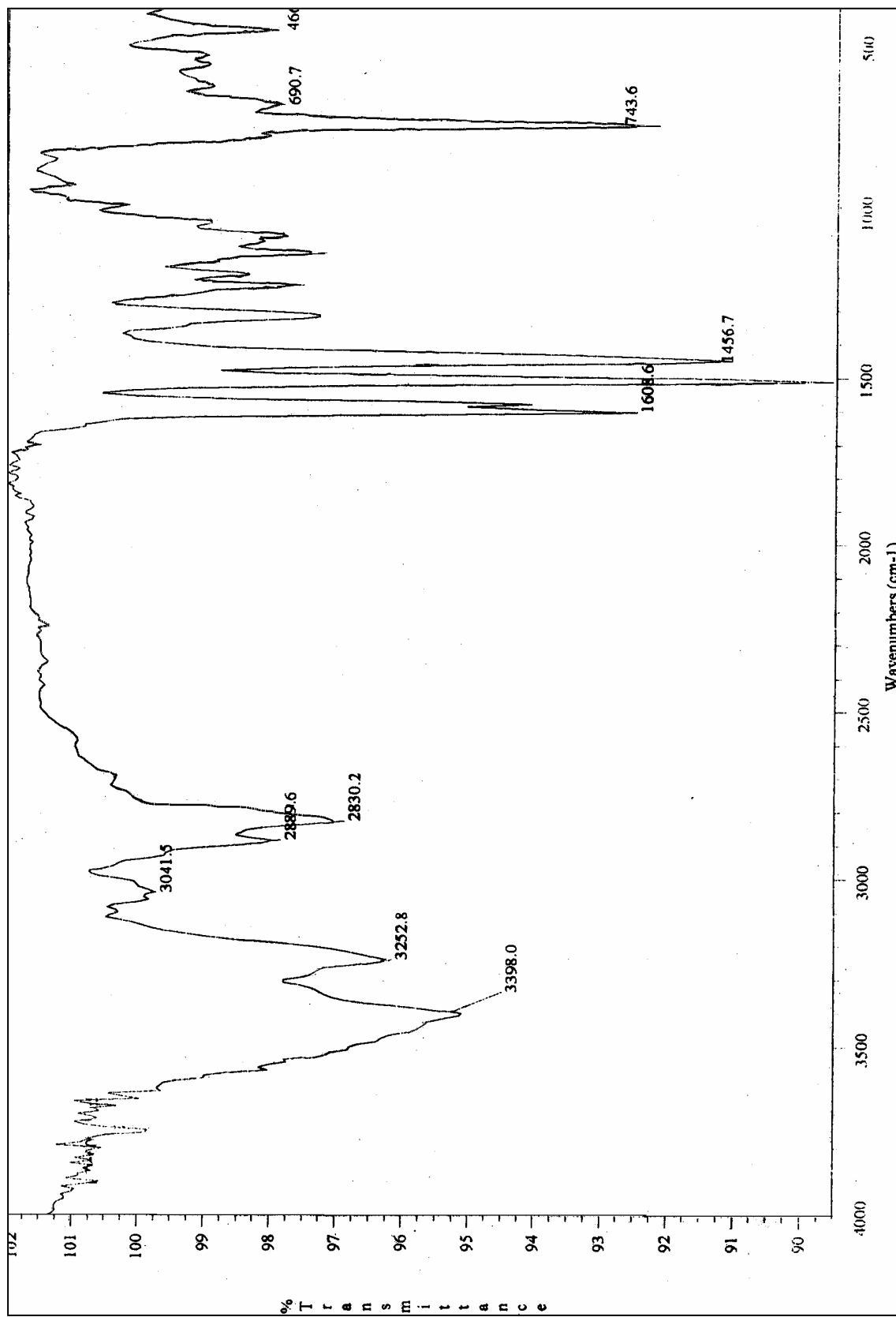


Figura 23. Espectro IR de Ligando L

En el espectro de ^1H RMN (CDCl_3), Figura 25, se observan las señales que corresponden a la estructura esperada. Estos datos se encuentran resumidos en la Tabla X, donde se presenta el desplazamiento, la multiplicidad y la integración para cada uno de los protones presentes en la estructura de L Figura 24.

A campos altos se encuentra la banda de los protones de aminas secundarias y tres singuletes de los protones metilénicos, mientras que a campos bajos se presentan las diferentes señales resultantes de los protones aromáticos y piridínicos. Las integraciones hacen un total de 27 protones, lo que concuerda con la estructura propuesta.

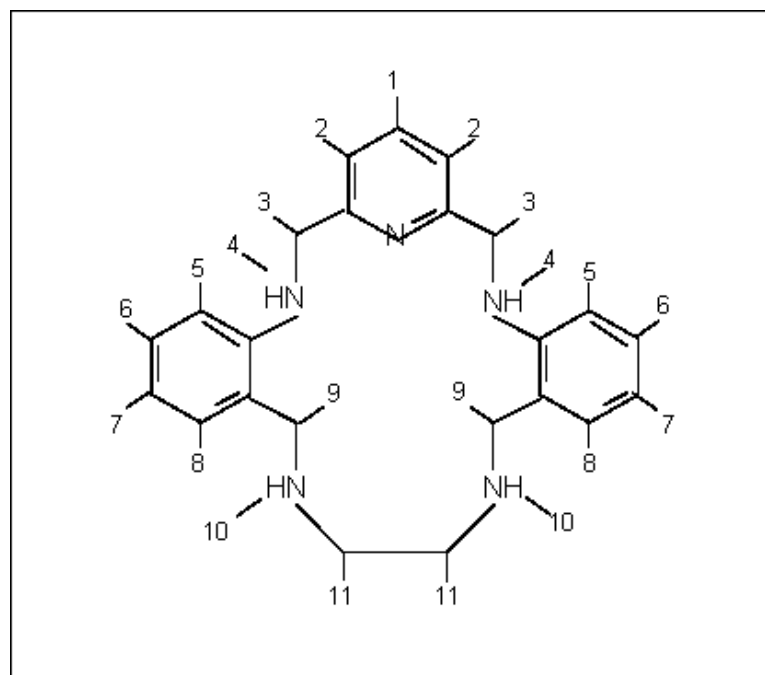


Figura 24. Estructura de L

TABLA X
SEÑALES DEL ESPECTRO ^1H RMN DE L

Protón	ppm	Grupo	Integración
1	7.63	Piridina	t, 1H
2	7.21	Piridina	d, 2H
3	4.44	Metileno piridínico	s, 4H
4 y 10	1.52	Aminas secundarias	b, 4H
5	7.05	Aromático	d, 2H
6	7.20	Aromático	t, 2H
8	6.66	Aromático	t, 2H
7	6.71	Aromático	d, 2H
9	3.88	Metileno aromático	s, 4H
11	2.74	Metileno alifático	s, 4H

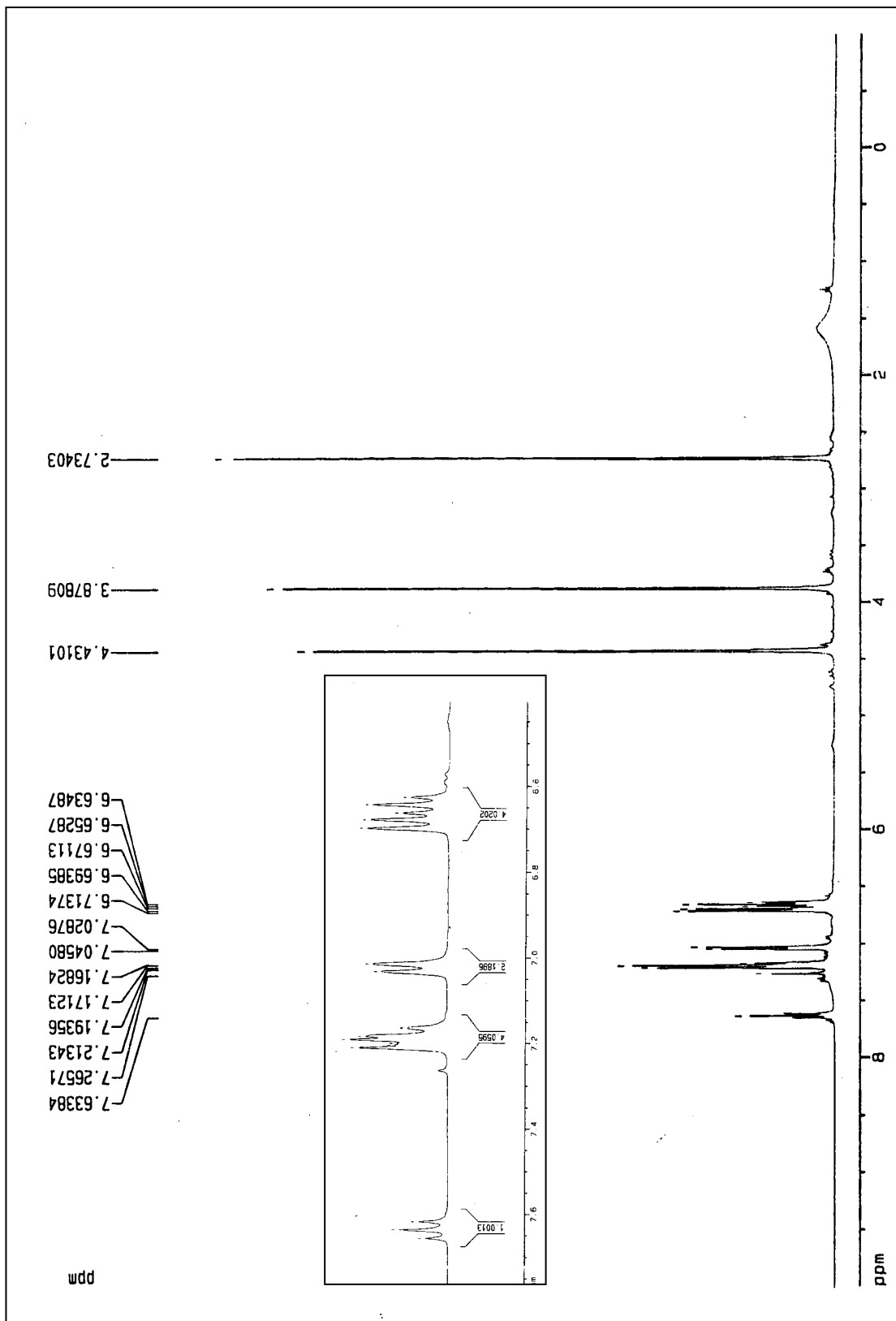


Figura 25. Espectro ^1H RMN del Ligando L.

El espectro ^{13}C RMN presenta las señales correspondientes a los carbonos de la estructura esperada para el macrociclo. (Ver Figura 26).

En la Tabla XI se presentan las señales de los tres carbonos metilénicos, los seis carbonos aromáticos y los tres carbonos piridínicos de la estructura de L.

TABLA XI
SEÑALES DEL ESPECTRO ^{13}C RMN DE L

Carbonos	ppm
Metileno	46.31
	48.69
	53.08
Aromáticos	110.86
	116.50
	121.03
	124.05
	128.66
	129.93
Piridínicos	136.67
	147.71
	157.70

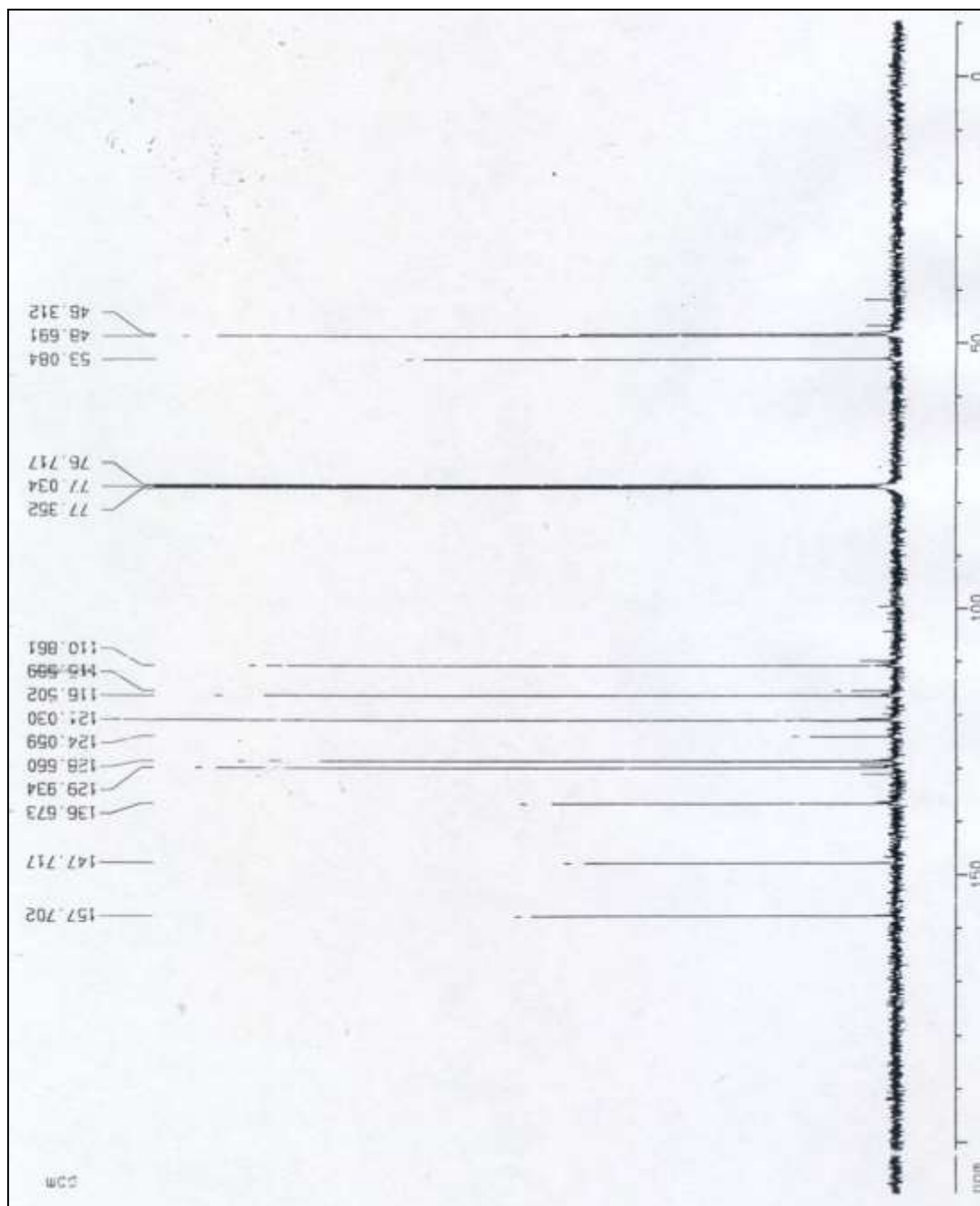


Figura 26. Espectro ^{13}C RMN del Ligando L

En el espectro de masas (FAB) de la Figura 27 se aprecia que el pico de mayor intensidad esta en 374 uma que corresponde al peso molecular del macroligando más uno ($\text{L}^1 + \text{H}^+$).

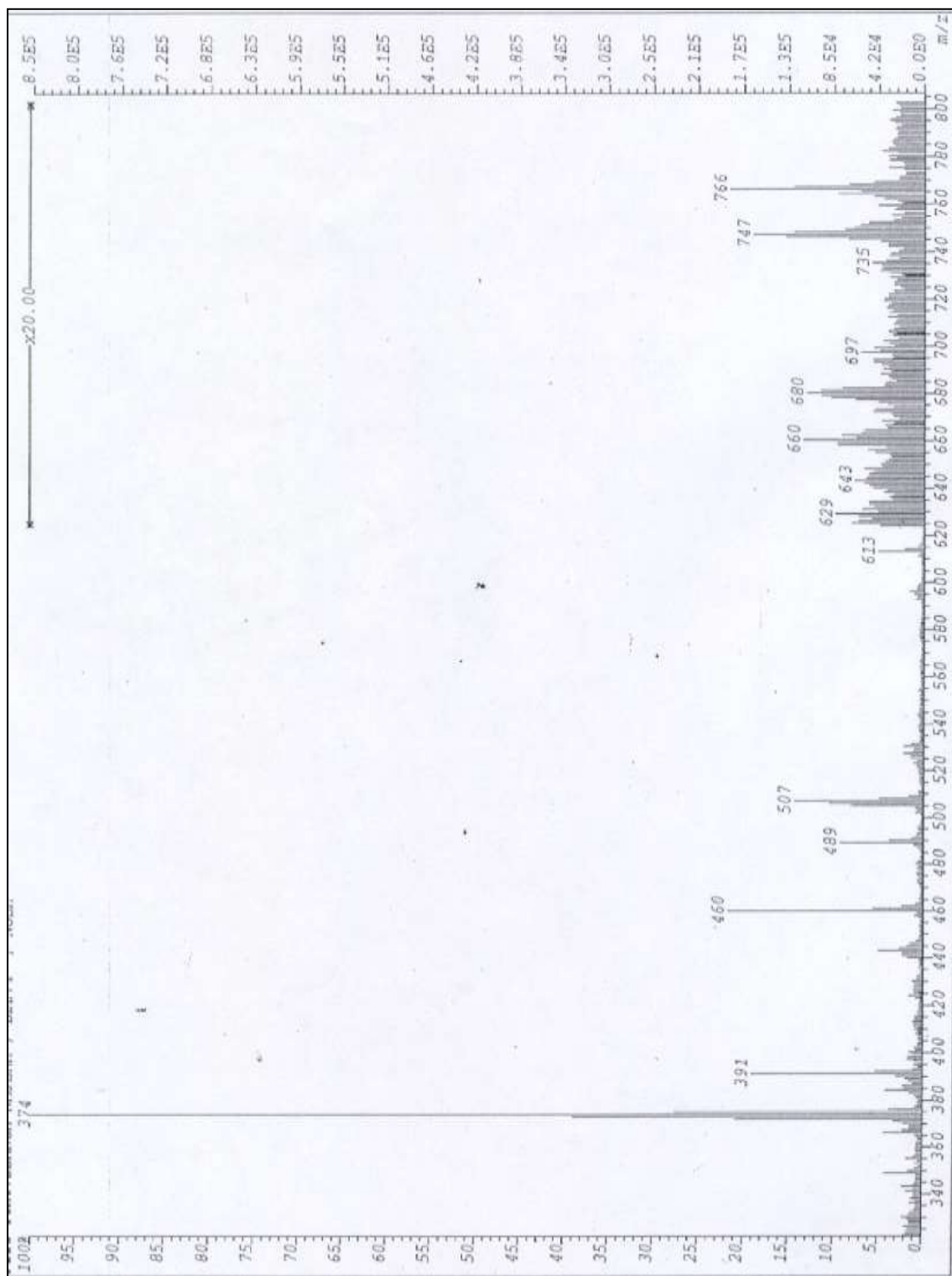


Figura 27. Espectro de Masas del Ligando L

Los resultados anteriormente expuestos son consistentes con la estructura propuesta para el macrociclo.

3.4 Reacciones de complejamiento

La síntesis de los complejos AgL, ZnL y PbL se llevó a cabo vía directa a temperatura ambiente utilizando etanol como disolvente, en los tres casos se observó que inmediatamente que entraban en contacto se formaba un sólido de apariencia distinta a los de inicio, revelando la afinidad del macroligando hacia los iones metálicos.

La estructura de los complejos fue determinada por análisis elemental UV-Vis, IR y RMN.

En los espectros de UV-Vis de los complejos, Figura 29, la banda de absorción de los aromáticos, la cual presenta la mayor intensidad, sufrió un desplazamiento hipsocrómico con relación al espectro de L, y la segunda banda de mayor intensidad en los complejos sufrió un desplazamiento batocrómico, esto debido a la presencia del ion metálico.

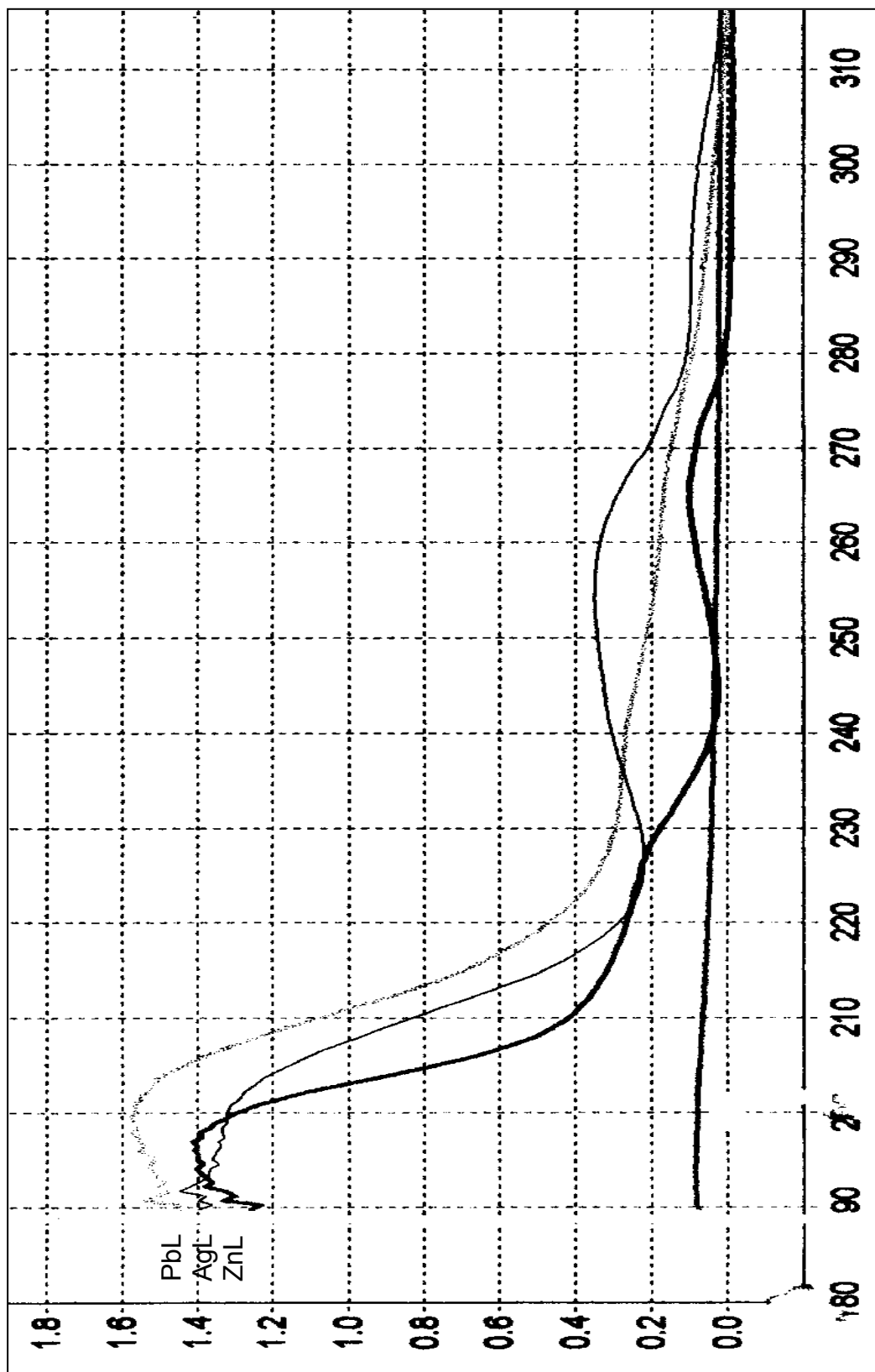


Figura 28. Espectro UV-Vis de complejos AgL, ZnL y PbL

Las señales principales de los espectros de IR de los complejos de AgL, ZnL y PbL, Figuras 29-31, se encuentran resumidas en la Tabla XII.

En los espectros IR de los tres complejos se observa que la banda característica de las aminas secundarias, N-H de estiramiento, es desplazada hacia menor frecuencia con respecto a la misma banda observada en el espectro del ligando, lo que se puede explicar por la coordinación del ion metálico con los electrones no enlazantes del nitrógeno debilitando el enlace N-H, lo que ocasiona el desplazamiento de la señal. Se observan también las bandas características de los aniones para cada complejo, el ion perclorato a 1070 y 1094 cm^{-1} en el caso de los complejos de plata y zinc respectivamente, mientras que la banda del ion nitrato a 1354 y 1342 cm^{-1} para el complejo de plomo.

TABLA XII

COMPARACIÓN DE LAS SEÑALES DE LOS COMPLEJOS Y EL LIGANDO

	Grupo	L	AgL	ZnL	PbL
N-H estiramiento	Aminas secundarias	3398	3341	3290	3283
C-H estiramiento	metilenos	2830	2854	2876	2847
C=N	Piridina	1608	1600	1607	1600
C=C estiramiento	Aromáticos	1500	1505	1497	1504
Anión	NA	NA	1070 $\nu(\text{ClO}_4^{-1})$	1094 $\nu(\text{ClO}_4^{-1})$	1354 y 1342 $\nu(\text{NO}_3^{-1})$

NA: No Aplica

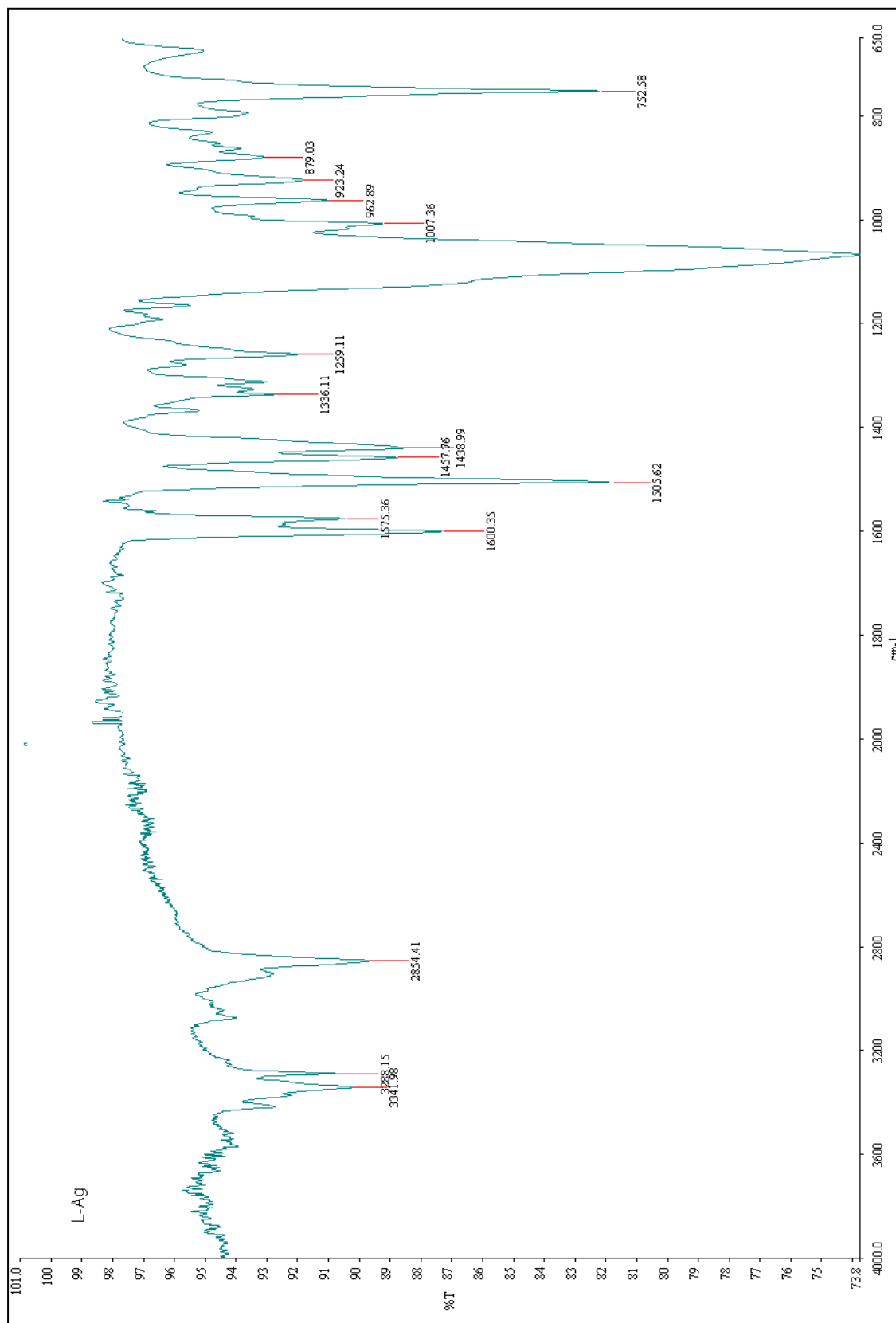


Figura 29. Espectro IR de complejo AgL

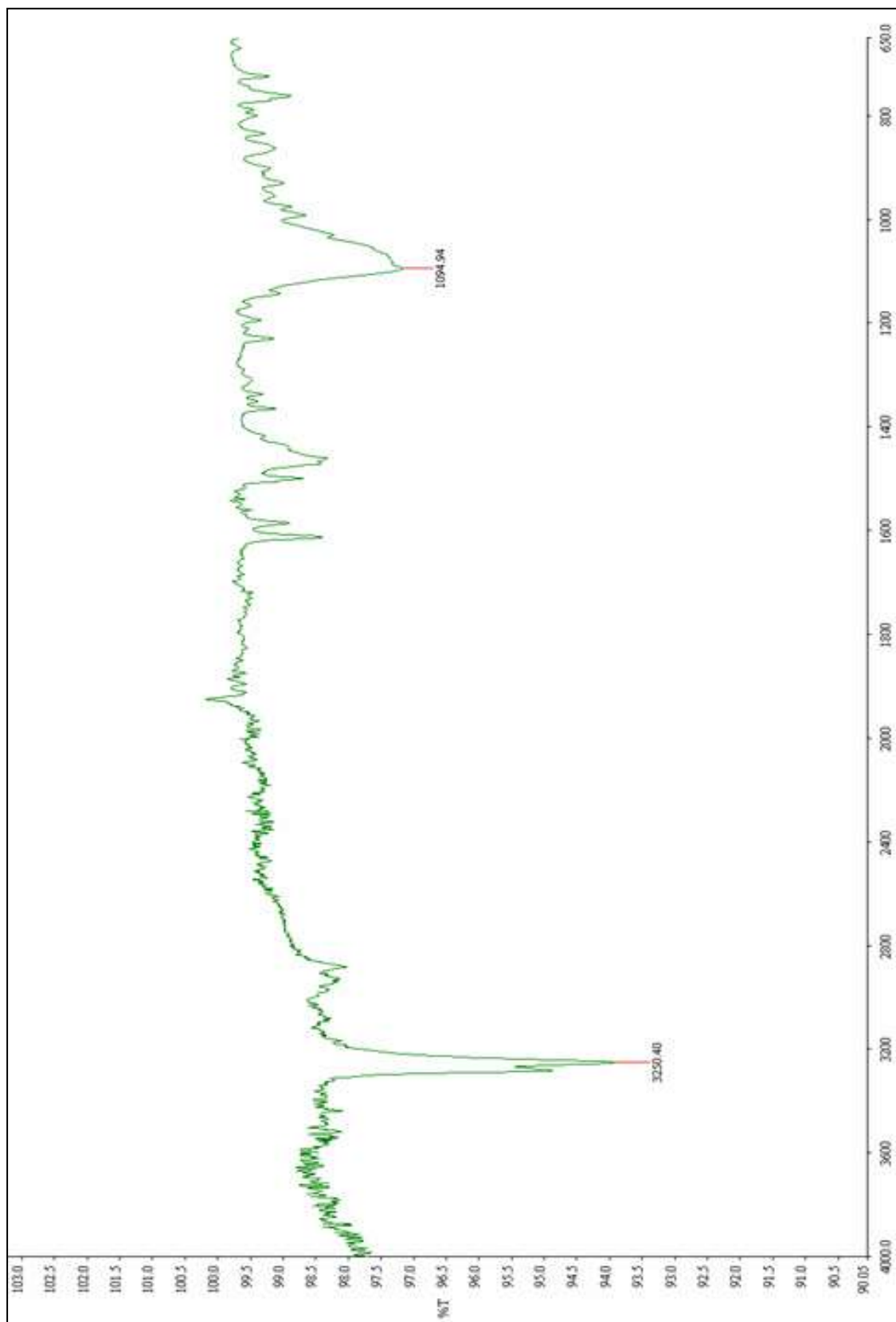


Figura 30. Espectro IR de complejo ZnL

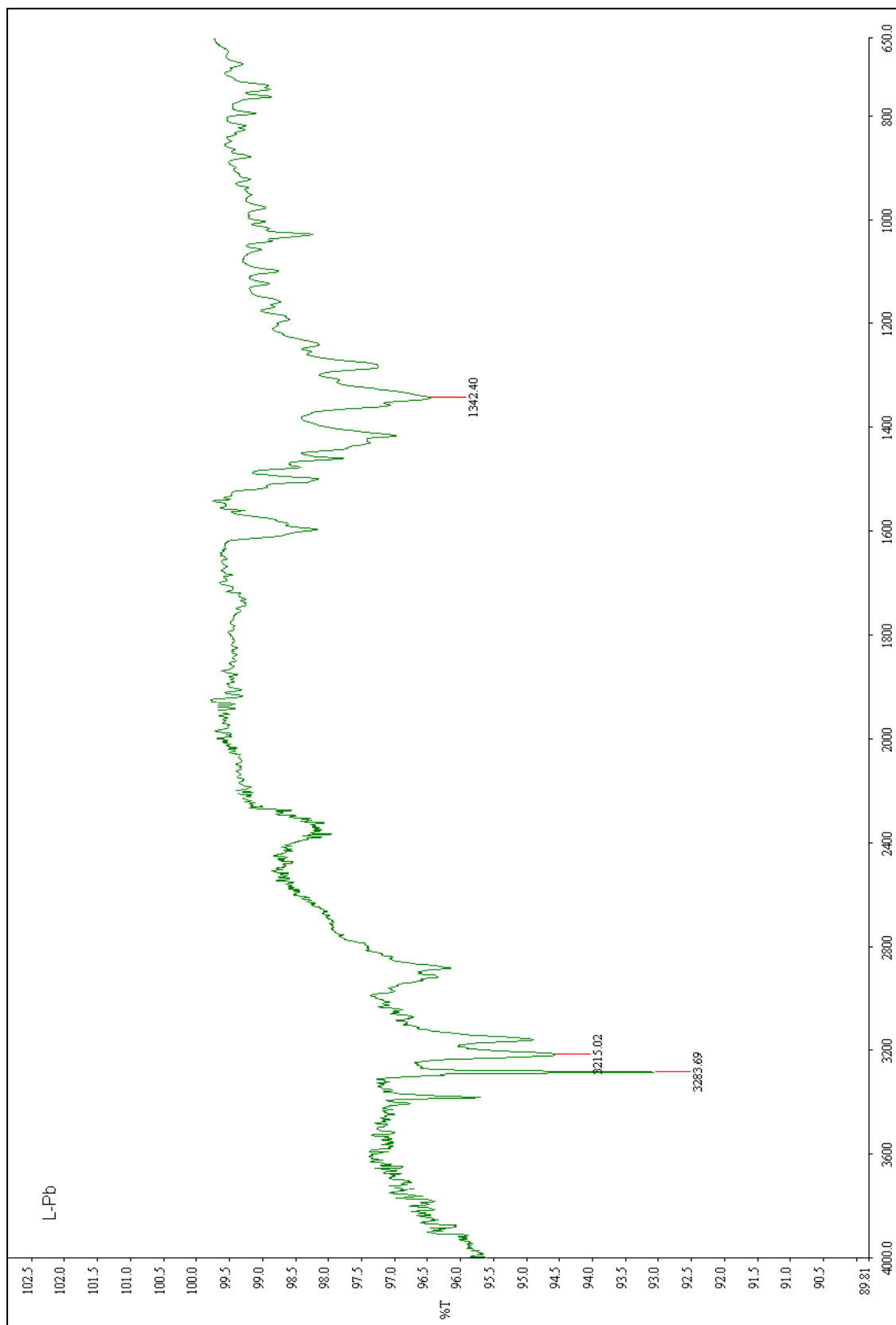


Figura 31. Espectro IR de complejo PbL

Los resultados de análisis elemental de los complejos, son mostrados en la Tabla XIII y comparados con los calculados teóricamente para cada una de las estructuras con las siguientes fórmulas moleculares $C_{23}H_{23}N_5O_4ClAg$, $C_{23}H_{23}N_5O_8Cl_2Zn$ y $C_{23}H_{23}N_7O_6Pb$, donde se observa que son muy similares sugiriendo que la relación metal-ligando es 1:1, lo que concuerda con lo reportado por B. Nájera y col ⁴⁴ para estos mismos complejos.

TABLA XIII
RESULTADOS DEL ANÁLISIS ELEMENTAL Y RENDIMIENTOS
DE LOS COMPLEJOS AgL, ZnL y PbL

Compuesto	P.M. calc	color	Rdto %	%C real(teórico)	% H real(teórico)	% N real(teórico)
[AgL]ClO ₄	576.31	Sólido crema	98.5	47.6 (47.9)	4.01 (4.02)	12.06 (12.14)
[ZnL](ClO ₄) ₂	633.29	Sólido blanco	96.1	43.54 (43.59)	3.62 (3.66)	11.01 (11.05)
[PbL](NO ₃) ₂	700.2	Sólido blanco	77.4	39.40 (39.43)	3.10 (3.31)	13.82 (13.99)

En cuanto al estudio por ¹H RMN los complejos muestran desplazamientos de las señales de los aromáticos y la piridina comparadas con el macroligando.

En el espectro de AgL, Figura 32, se observa que las señales de los aromáticos se desplazan a campos más altos y el doblete y triplete de la piridina

se desplazan a campos más bajos. Por lo anterior todas las señales se observan mucho más definidas que las del ligando. Estos desplazamientos se deben a la introducción del ion plata en la cavidad del ligando, lo que ocasiona un ligero cambio en el ambiente químico de los protones por coordinarse el ion metálico con los nitrógenos, los átomos donantes de la estructura del ligando. La Tabla XIV muestra una comparación de las señales presentadas por L y AgL donde se aprecian los desplazamientos sufridos por la coordinación con Ag(II). Debido a lo complicado de los espectros de ZnL y PbL no se presentan las asignaciones en la tabla.

TABLA XIV

COMPARACIÓN DE LAS SEÑALES DEL ESPECTRO ^1H RMN de L y AgL

Protón	Señales del ligando		Señales de AgL	
	ppm	Integración	ppm	Integración
1	7.63	t, 1H	7.94	t, 1H
2	7.21	d, 2H	7.51	d, 2H
3	4.44	s, 4H	4.39	s, 4H
4 y 10	1.52	b, 4H	2.89	b, 4H
5	7.05	d, 2H	7.13	d, 2H
6	7.20	t, 2H	7.02	t, 2H
8	6.66	t, 2H	6.69	t, 2H
7	6.71	d, 2H	6.41	d, 2H
9	3.88	s, 4H	3.81	s, 4H
11	2.74	s, 4H	3.79	s, 4H

En el espectro de ZnL, Figura 33, las señales tanto de los aromáticos como de la piridina se desplazan a campos bajos. Este espectro se observa mucho menos definido que el de L debido a los acoplamientos a distancia de los protones lo que hace que se observen más señales que en el espectro de L. Esto sugiere una mayor distorsión en la molécula del ligando al introducirse el ion metálico a la cavidad del ligando.

En el caso del PbL, Figura 34, las señales de la piridina y algunas de los aromáticos se desplazan ligeramente hacia campos bajos. Este espectro es el menos definido comparado con los de los complejos anteriores ya que los acoplamientos a distancia de los protones ocasionan más señales que se empalman entre sí observándose bandas en lugar de señales; esto debido a que la coordinación del ion metálico con L provoca que protones que en el ligando son equivalentes tengan un ambiente diferente y aparezcan a distintos desplazamientos químicos complicando el espectro.

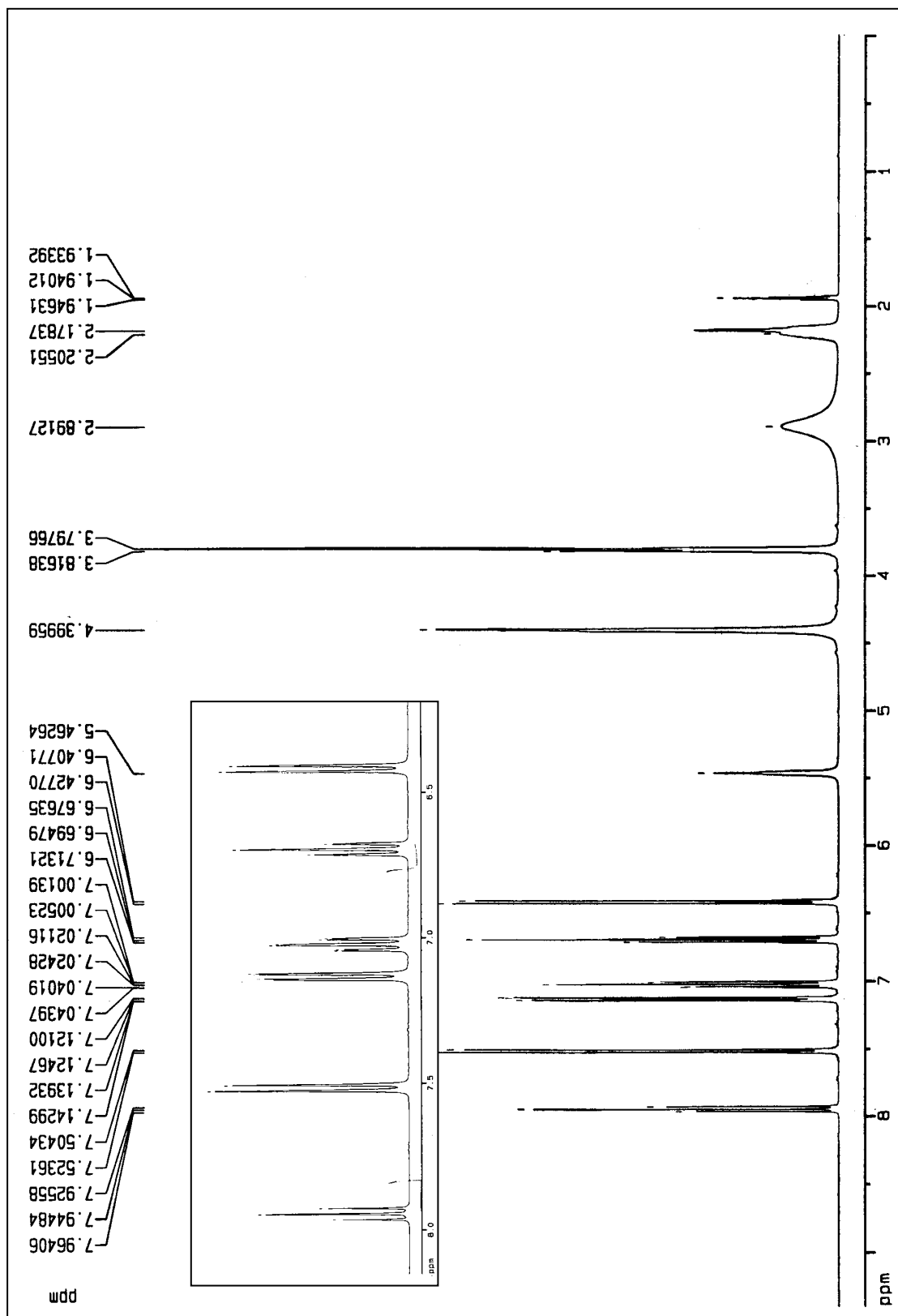
Los espectros muestran la distorsión de la estructura del ligando en los complejos en disolución y esta distorsión se relaciona con sus estructuras en estado sólido.

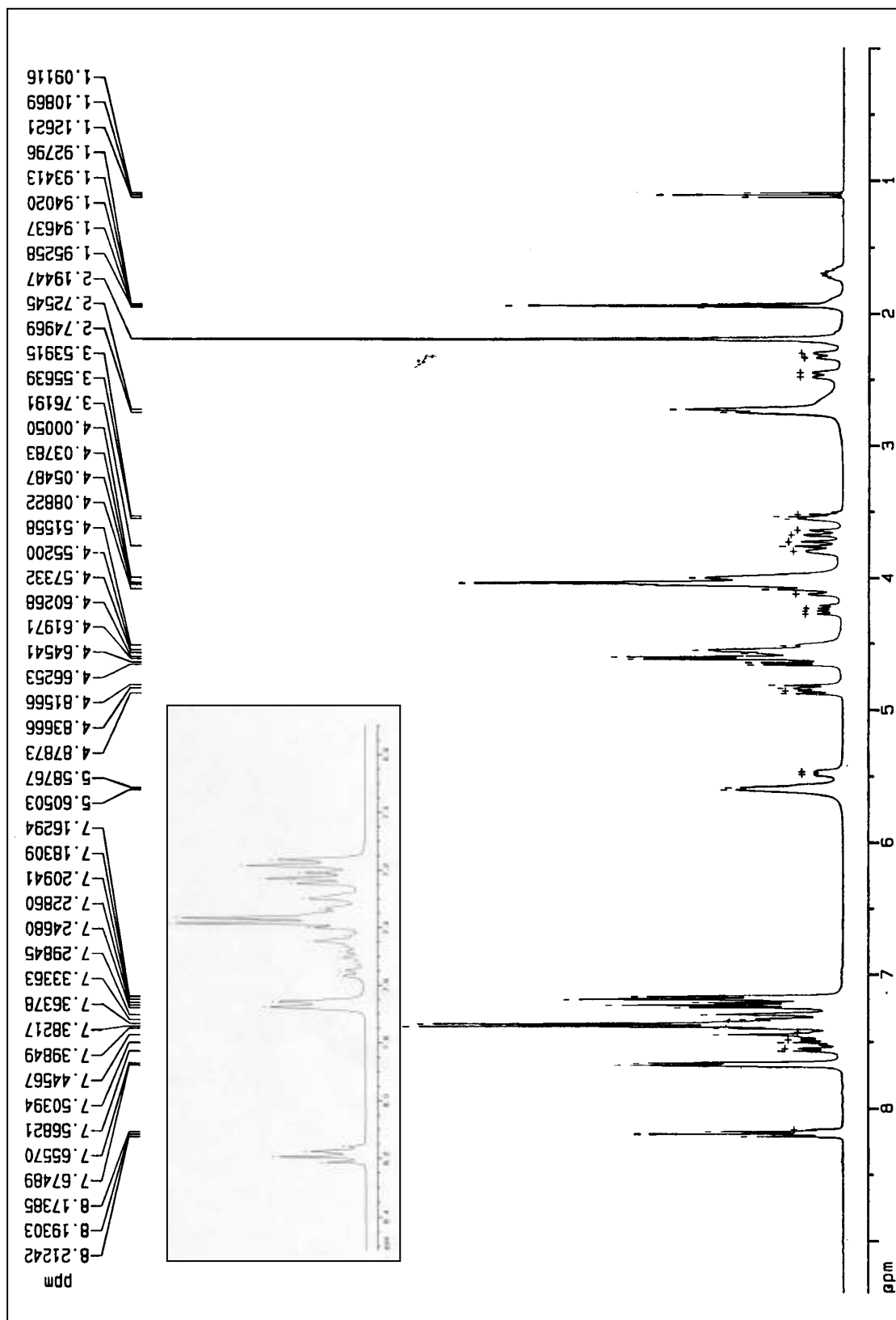
Esta distorsión que observamos en los espectros de los complejos en disolución sigue el mismo patrón que la encontrada por B. Nájera y col.⁴⁴ quien determinó que en estado sólido el ion plata ocasiona la menor distorsión del

macrociclo debido a que el radio iónico y el radio de la cavidad tienen dimensiones muy similares. El ion zinc por ser de tamaño menor que la cavidad ocasiona una deformación de la estructura cristalina mayor que plata pero menor que plomo. De los tres metales el ion plomo, por tener un radio iónico mayor a la cavidad del macrociclo, se coordina con los nitrógenos en forma exomacro-cíclica lo que produce una mayor deformación.

Los resultados de la caracterización de los complejos por las distintas técnicas demuestran que fueron formados exitosamente.

Las interacciones debidas a la coordinación de los iones metálicos con los átomos donantes del macrociclo provocan cambios en la estructura del ligando por modificar el ambiente químico, lo que ocasiona desplazamientos en los espectros de las diferentes técnicas pero principalmente en RMN. Estos cambios son característicos de la formación de los complejos.

Figura 32. Espectro ^1H RMN del complejo AgL

Figura 33. Espectro ^1H RMN del complejo ZnL

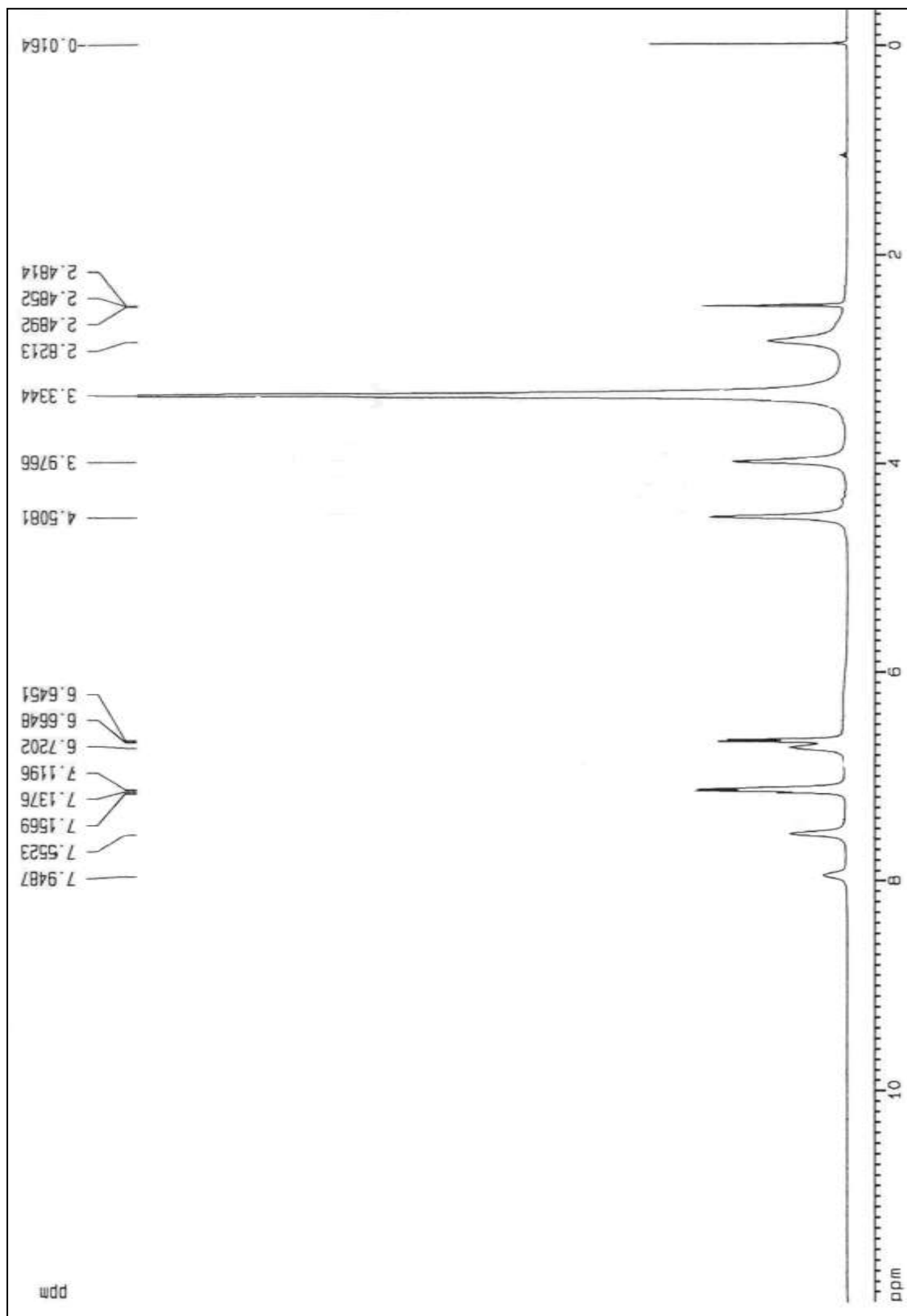


Figura 34. Espectro ^1H RMN del complejo PbL

3.5 Estudio de la selectividad del ligando por los iones metálicos por AA.

Se realizó un estudio de la interacción del ligando con los tres iones metálicos por separado mediante Absorción Atómica, determinando el % de ion metálico enlazado al ligando, encontrándose los siguientes resultados: 98.5% molar de Ag(I), 96.1% molar de Zn(II) y 77.4% molar de Pb(II). Estos resultados demuestran tal y como lo observó Jaroslaw Jazwinski y col.³⁸ que existe una gran afinidad de los nitrógenos del macroligando hacia los iones de metales de transición. (Ver Tabla XV).

Posteriormente se prepararon disoluciones con mezclas de los iones metálicos en estudio, mostrándose los resultados en la Tabla XV, en donde se aprecia las preferencias del ligando hacia los iones metálicos.

TABLA XV

PORCENTAJES DE METAL ENLAZADO CON EL LIGANDO L

No. Reacción	moles	% coordinado		
		Ag	Zn	Pb
1	1L + 1Pb	NA	NA	77.0%
2	1L + 1Zn	NA	96.1%	NA
3	1L + 1Ag	98.5%	NA	NA
4	1L + 1Zn + 1Pb	NA	92.0%	8.0%
5	1L + 1Ag + 1Pb	91.0%	NA	9.0%
6	1L + 1Ag + 1Zn	77.0%	23.0%	NA
7	1L + 1Ag + 1Zn + 1Pb	66.0%	27.0%	7.0%
8	3L + 1Ag + 1Zn + 1Pb	99.0%	78.0%	76.0%

NA: No Aplica

Se puede observar que aunque L tiene una mayor preferencia por coordinarse con el ion Ag(I), los resultados muestran que puede ser un buen agente de extracción de los tres metales ya que en todos los casos los % de metal coordinado con L son altos. Lo que sugiere que pueden ser disminuidos hasta los límites de concentración permisibles por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 para la regulación de aguas de riego y urbanas tal como se muestra en la Tabla XVI.

TABLA XVI

DISMINUCIÓN DE CONCENTRACIÓN DE METALES EN AGUAS MODELO

Metal	Conc nicial mg/L	Conc final mg/L	Aguas para riego agrícola	Aguas para uso urbano
			L.M. P.D. mg/L	L.M. P.D. mg/L
Ag total	1.0	0.016	*	*
Zn total	1.0	0.04	20.0	20.0
Pb total	1.0	0.23	1.0	0.4

- L.M. P.D. = Límite máximo Promedio Diario
- * no se encuentra regulado

3.6 Evidencia analítica por Absorción Atómica de la concentración de un ion metálico desplazado de la esfera de coordinación de un complejo por otro ion metálico

A partir de los resultados obtenidos en el estudio preliminar de la selectividad de los iones metálicos por el ligando se definieron las reacciones de desplazamiento.

Se llevaron a cabo tres reacciones adicionando metal libre a complejos previamente formados, se dejó reaccionar por 30 min y se separaron los licores para posteriormente analizar por AA la concentración del metal agregado y del metal desplazado (Ver Tabla XVII).

Tabla XVII

PORCENTAJES DE METAL DESPLAZADO Y PORCENTAJES DE METAL ENLAZADO CON L

Reacción No.	Ion metálico desplazado	Ion metálico agregado	Zn(II)	Pb(II)	Ag(I)
1	Pb(II)	Zn(II)	30.0%	70.0%	NA
2	Pb(II)	Ag(I)	NA	99.8%	0.20%
3	Zn(II)	Ag(I)	99.3%	NA	0.65%

NA: No Aplica

En la reacción 1 se observa que el % remanente de Pb(II) es mayor que el de Zn(II) infiriendo que es desplazado por el Zn(II) y que el complejo ZnL tiene mayor estabilidad que PbL.

En la reacción 2 se observa que % remanente de Pb(II) es mucho mayor que el de Ag(I) por lo cual se sugiere que Ag(I) desplaza casi completamente al plomo(II) de la esfera de coordinación del complejo PbL, y que el complejo AgL es más estable.

En la reacción 3 el % remanente de Zn(II) resulta ser mucho mayor que el de Ag(I), mostrando el desplazamiento del Zn(II) por Ag(I); y estableciendo que el complejo AgL es más estable que ZnL.

Los resultados anteriores revelan claramente que la estabilidad de los complejos queda establecida en el siguiente orden: $AgL > ZnL > PbL$, así como la preferencia del ligando L por los iones metálicos en solución está directamente relacionada con la estructura cristalina de los complejos, tal y como se plantea en la hipótesis.

3.7 Determinación de la relación metal-ligado por Conductimetría

Para determinar la relación M-L en disolución de los complejos sintetizados, se llevaron a cabo valoraciones conductimétricas. En la Figura 3 se muestran los gráficos obtenidos de dichas valoraciones, en donde se puede apreciar que la relación M-L en las tres situaciones es de 1:1 ya que solo se observa un solo punto de inflexión en esa relación en las curvas de los tres complejos.

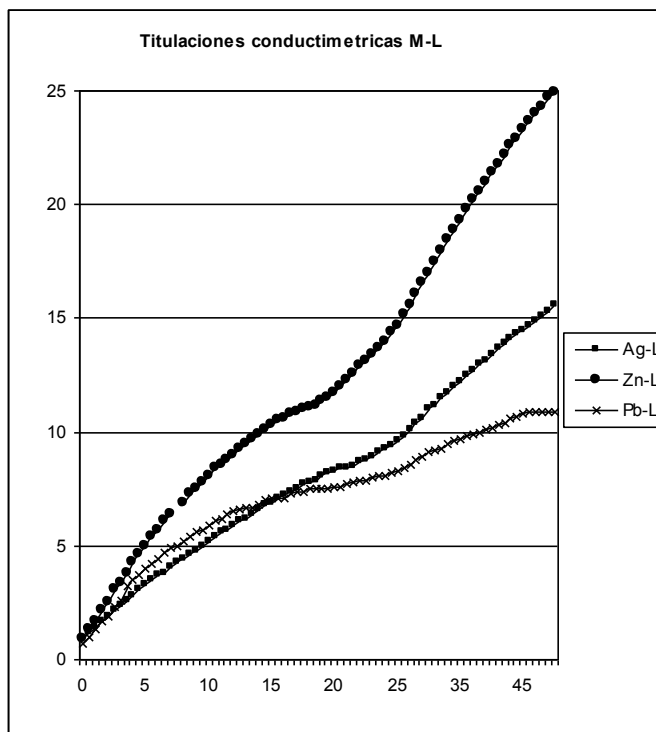


Figura 35. Gráfica de Titulaciones conductimétricas M-L para Ag(I), Zn(II) y Pb(II)

3.8 Determinación de la relación M-L por valoraciones por RMN

Se realizaron valoraciones por resonancia de protones adicionando a una disolución del ligando diferentes cantidades del ion metálico en solución, determinando la relación metal-ligando de los complejos AgL, ZnL y PbL. Esto se hizo con cada uno de los tres iones metálicos por separado.

Las valoraciones se llevaron a cabo en relaciones M-L 0.5:1, 1:1, 1.5:1 y 2:1, los espectros ^1H RMN se observan en las Figuras 36-38.

Las valoraciones con los tres iones metálicos muestran resultados muy similares, el primer espectro que se muestra en cada una de las figuras

siguientes corresponde al ligando puro, después se muestra la primera adición donde la relación metal-ligando es 0.5:1, en este punto el espectro muestra distorsión comparado con el espectro del ligando puro, esto a causa de la parcial formación del complejo y restos de ligando sin reaccionar. Luego a 1:1 el espectro muestra desplazamiento y distorsión de las señales, sin embargo a 1.5:1 y 2:1 ya no se observa cambio significativo en las señales del complejo formado; por lo que se infiere que la relación metal-ligando es de 1:1 ya que después de este punto no se observa modificación en el espectro lo que significa que no hay formación de más especies complejadas.

La relación metal ligando para Ag-L, Zn-L y Pb-L determinada tanto por conductimetría como por valoraciones por ^1H RMN en todos los casos fue de 1:1, misma relación encontrada en los complejos en estado sólido por B. Nájera y col. ⁴⁴. Esto coincide con lo reportado por L.G. Armstrong y col. ⁶ quienes encontraron para otros complejos que la relación M-L es la misma tanto en estado sólido como en disolución.

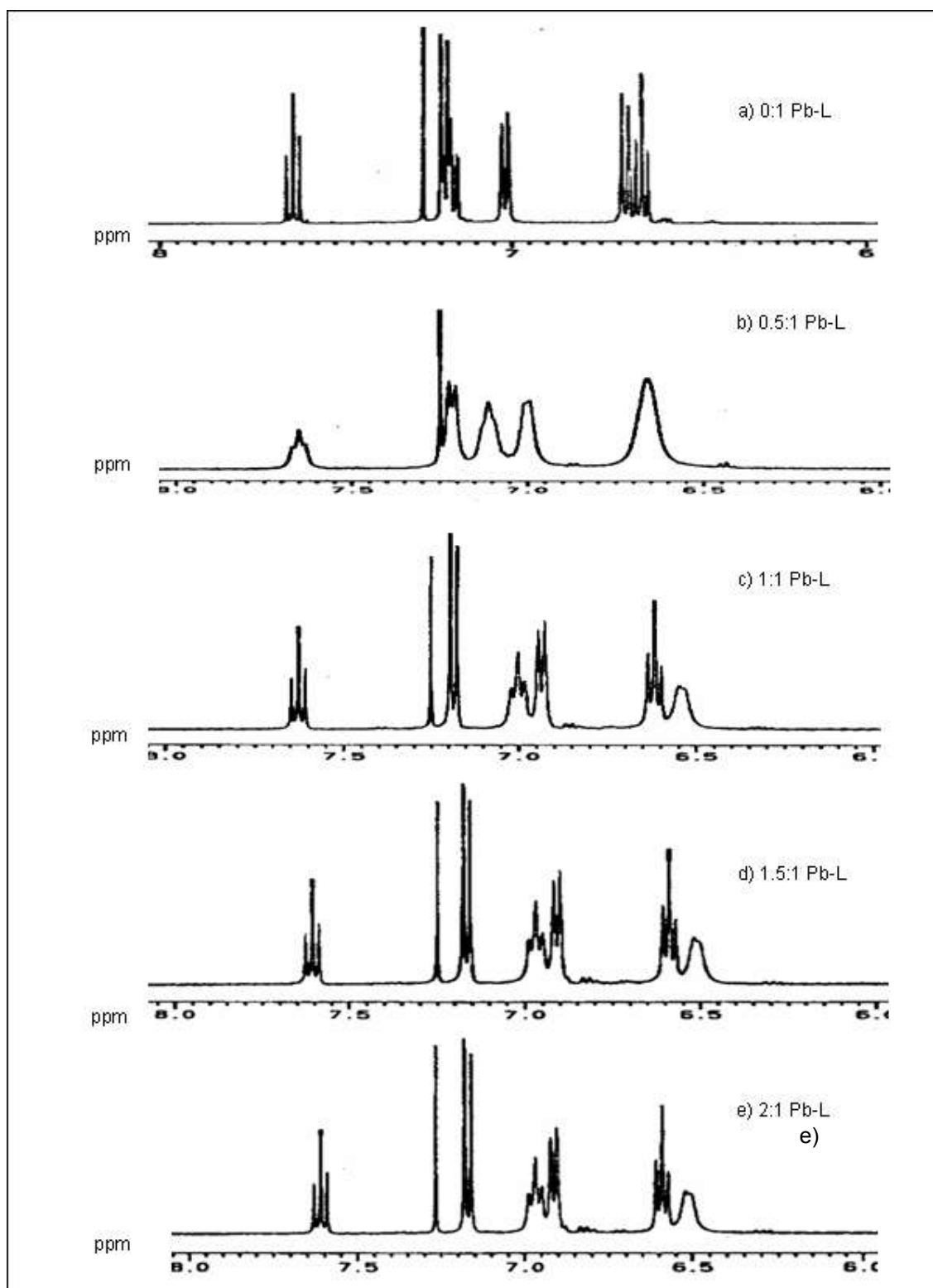


Figura 36. Valoración por ^1H RMN de L con el ion $\text{Pb}(\text{II})$; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1

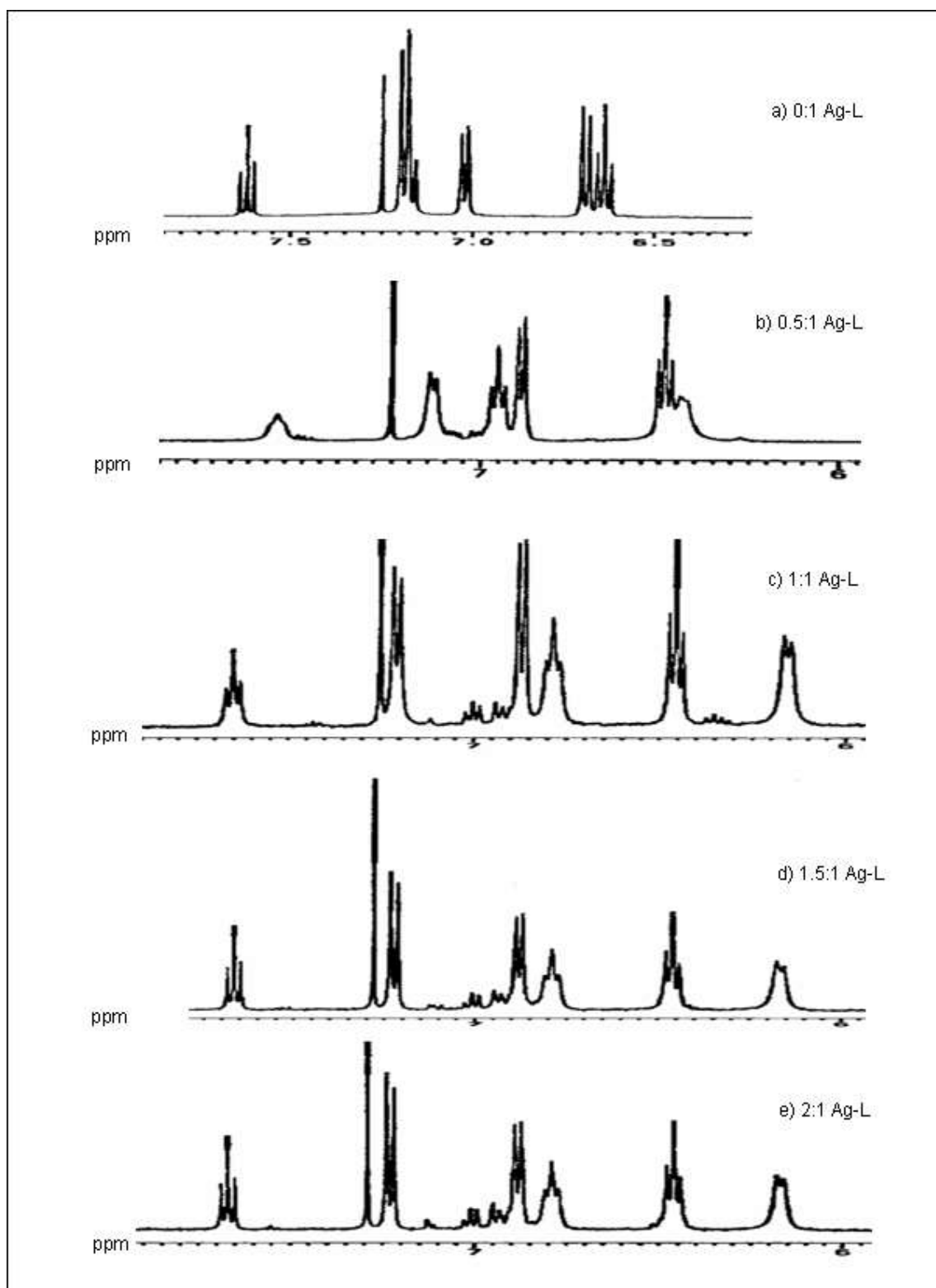


Figura 37. Valoración por ^1H RMN de L con el ion Ag(I) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1

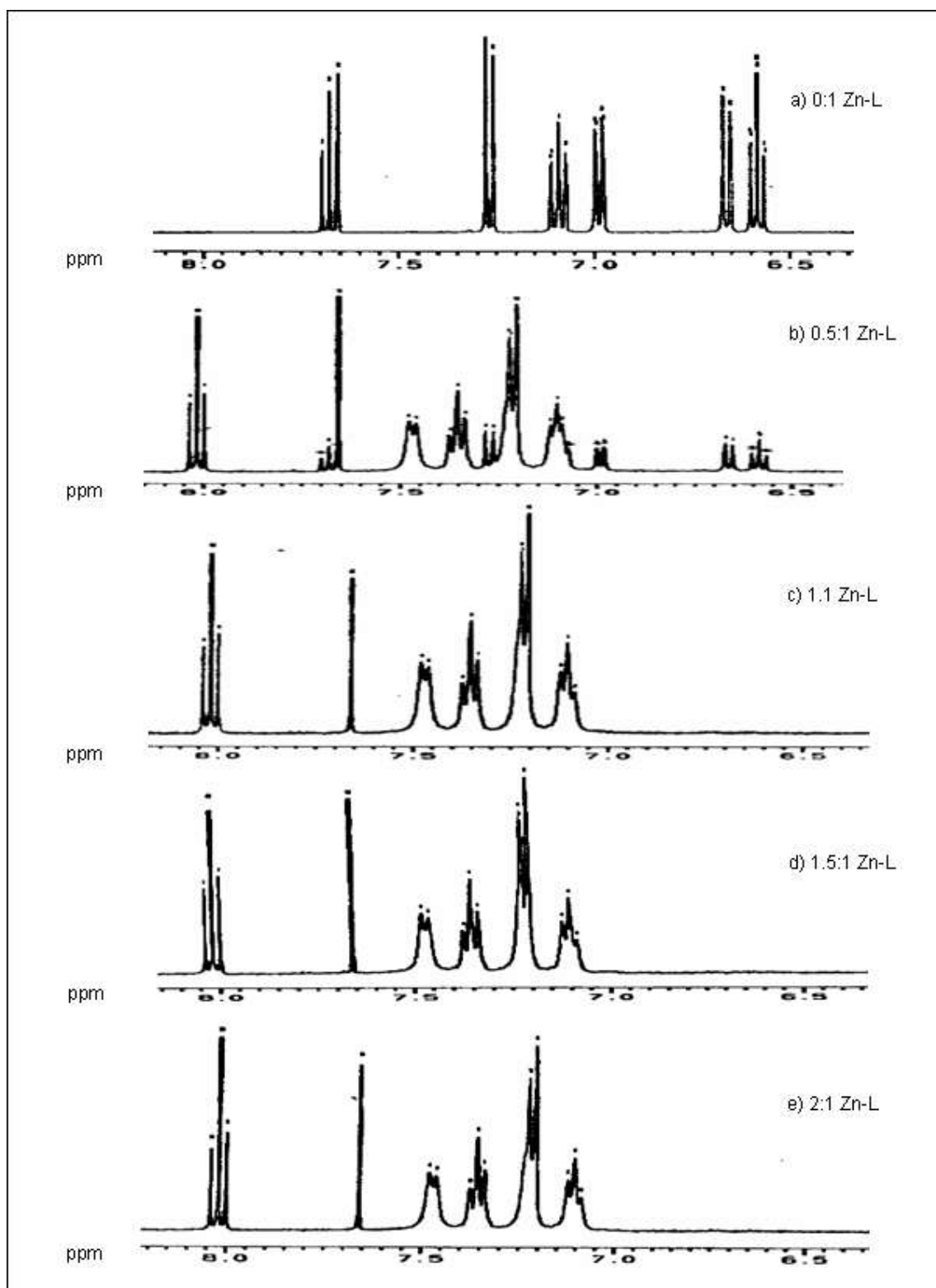


Figura 38. Valoración por ^1H RMN de L con el ion Zn(II); a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

1. La síntesis de la 2,6-diformilpiridina y el Precursor III fue reproducida satisfactoriamente.
2. El macroligando L fue sintetizado exitosamente mediante la reacción vía Plantilla utilizando Mn(II) como agente de ciclación.
3. Los complejos AgL, ZnL y PbL fueron formados con rendimientos altos demostrando la gran afinidad que presenta el ligando hacia los iones metálicos.
4. Se demostró que la preferencia del ligando por los iones metálicos en disolución es por Ag(I) >> Zn(II) >> Pb(II).
5. Se comprobó que la preferencia del ligando L por los iones metálicos en solución está directamente relacionada con la estructura cristalina de los complejos.
6. La relación molar de los complejos de AgL, ZnL y PbL resultó ser en todos los casos 1:1.

7. De acuerdo a los resultados obtenidos, el ligando L mostró tener características potenciales como agente de extracción de metales pesados en muestras modelo reduciendo su concentración a los límites regulados por las normas oficiales para aguas de riego y urbanas.

Recomendaciones

- Determinar las constantes de equilibrio de los complejos AgL, ZnL y PbL.
- Evaluar la capacidad del ligando como agente de extracción en aguas reales.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Química de coordinación* 5/11/2005. Faculty of Chemistry Adam Mickiewicz University, 8/8/2006
<<http://www.quimica.ufpr.br/~leq/Aulas/artigosupraGuimar%E3es.pdf#search='Wanda%20RadeckaParyzek'>>
2. Enciclopedia 4/11/2006 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Macrocycle>>
3. Cotton and Wilkinson; *Advanced Inorganic Chemistry*; ed. 5, Wiley; ISBN: 0-471-84997-9; (1998), pp.: 48-51.
4. Macrocyclics 19/05/2005. Magnetic Resonance Solutions, Inc. 26/10/2006
<<http://www.macrocyclics.com/topics/Macrocylic-ligands.html>>
5. Hancock; R. D.; "*The neutral oxygen donor and macrocyclic chemistry*"; Pure & Appl. Chem., ISSN: 0033-4545; Vol. 65; (1983); 941-946.
6. Armstrong, L. G. y Lindoy, L. F.; "*Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. I. Nickel(II) Complexes of a New Series of a Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde*"; Inorg. Chem., ISSN: 0020-1669; Vol. 14; (1975), 1322-1326.
7. Fenton; D. E.; "*Metal-ion recognition: An assault on natural order*"; Pure & Appl. Chem., ISSN: 0033-4545; Vol. 61; (1989); 1563-1567.
8. Nájera, B. A.; Ph.D. Thesis, University of Sheffield, UK, (1998); pp. 12-15.
9. Cook, D. H. y Fenton, D. E.; "*Seven-coordination in Metal Complexes of Quinquedentate Macrocyclic Ligands. Part 6. Magnesium complexes of macrocyclic ligands containing nitrogen and oxygen donor atoms*"; J. Chem. Soc. Dalton Trans., ISSN: 1472-7773; (1977); 446-450.
10. March, J.; *Advanced Organic Chemistry*; ed 3, Jhon Wiley&Sons; (1985); 796-797; ISBN: 0-471-58589-0
11. Paltas-Iglesias, C.; Esteban, D.; Ojeda, V.; Avecilla, F.; De Blas, A. y Rodriguez-Blas, T.; "*Templating Schiff-Base Lateral Macrobicycles: An Experimental and Theoretical Structural Study of Intermediates*". Inorg. Chem., ISSN: 0020-1669; Vol. 42; (2003), 4299-4307.
12. Fenton, D. E.; Murphy, B. P.; Price, R.; Tasker, P. A. y Winter; D. J.; "*Metal-free macrocycles via Template Method: A Starting point for selective complexation studies*"; Journal of Inclusion Phenomena, ISSN: 0923-0750; Vol. 5; (1987), 143-148.

13. Macrocyclic Ligands, 10/03/2006. Department of Chemistry, University of Wollongong. 26/10/2006
<<http://uow.edu.au/science/chem/staff/sralph/311MacrocyclicBWSRalph2001.pdf>>
14. Keypour, H. y Salehzadeh, S.; "Synthesis and Crystal Structure Determination of Some Asymmetrical and Symmetrical CR-Type Macrocyclic Schiff Base Complexes, with a Single Pendant Coordinating 2-Aminethyl Arm"; Inorg. Chem., ISSN: 0020-1669; Vol. 39; (2000), 5787-5790.
15. Fenton, D. E. y Cook D. H.; "The Pb²⁺ Ion as Template in the Synthesis of Macrocyclic Ligands; X-Ray Structure of 3,15,21-Triaza-6,9,12-trioxabicyclo [15.3.1]heneicosa-1(21),2,15,17,19-pentaene(thiocyanato)(isothiocyanato)lead(II)"; J. Chem. Soc., Chem. Commun., ISSN: 0022-4936; (1977); 274.
16. Abid, K. K.; Fenton, D. E.; Casellato, A.; Vigato, P. A. y Graziani, R.; "The Template Synthesis and Crystal and Molecular Structure of a Schiff-base Macrocyclic Complex of Samarium (III)", Chem. Soc. Dalton Trans., ISSN: 1472-7773; (1984).
17. Fenton, D. E.; "Macrocyclic Schiff Base Complexes of Lanthanides and Actinides"; Chem. Soc. Rev., ISSN: 0306-0012; Vol. 17; (1988); 69- 90.
18. Fenton, D. E.; "Metal ion recognition: The story of an oxa-aza macrocycle"; Pure & Appl. Chem., ISSN: 00334545; Vol. 65, (1993); 1493-1498.
19. Chartroux, C.; Wichmann, K.; Goretzki, G.; Rambusch, T.; Gloe, K.; Müller, U.; Müller, W. y Vögtle, F.; "Preorganized Complexing Agents as tool for Selective Solvent Extraction Processes"; Ind, Eng. Chem. Res., ISSN: 0888-5885; Vol. 39, (2000); 3616-3624.
20. Extraction of Several Toxic Heavy Metals with New Macrocyclic Compounds 10/03/2005. Freie Universität Berlin, Institute for Inorg. And Analyt. Chemistry. 26/10/2006
<<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~rludwig/Cordoba.pdf#search='macrocyclic%20compounds'>>
21. Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J.; Griffin, L. D.; Bruening, M. L.; Krakowiak, K. E. y Bradshaw, J.; "Macrocyclic-metal cation interactions involving polyaza macrocycles bonded to silica gel via a nitrogen donor atom"; Pure & Appl. Chem., ISSN: 0033-4545; Vol. 62, (1990); 1115-1118.
22. Keire, D. A.; Jang, Y. H.; Li, L.; Dasgupta, S.; Goddard III, W. A. y Shively, J. E.; "Chelators for Radioimmunotherapy: I. NMR and Ab Initio Calculations Studies on 1,4,7,10-Tetra(carboxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO4Pr) and 1,4,7-Tris(carboxymethyl)-10-(carboxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO3A1Pr)"; Inorg. Chem; ISSN: 0020-1669; Vol. 40; (2001); 4310-4318.
23. Fernandes, P. A.; Carvalho, A. T.; Marques, A. T.; Pereira, A. L.; Madeira, A. P.; Ribeiro, A. S.; Carvalho, A. F.; Ricardo, E. T.; Pinto, F. J.; Santos, H. A.; Mangericão, H. D.; Martins, H. M.; Pinto, H. D.; Santos, H. R.; Moreira, I. S.; Azeredo, M. J.; Abreu, R. P.; Oliveira, R. M.; Sousa, S. F.; Silva, J. A.; Mourão, Z. S. y Ramos, M.J.; "New Designs in MRI Contrast Agents"; Journal of Computer-Aided Molecular Design, ISSN: 0920-654X; Vol. 17, (2003); 463-473.
24. Chong, H.; Garmestani, K.; Dangshe, M.; Milenic, D. E.; Overstreet, T. y Brechbiel, M. W.; "Synthesis and Biological Evaluation of novel Macrocyclic Ligands with Pendant Donor Groups as Potential Yttrium Chelators for Radioimmunotherapy with Improved Complex Formation Kinetics"; J. Med. Chem., ISSN: 0022-2623; Vol. 45; (2002); 3458.

25. Elizondo, P.; Nájera, B. y Rodríguez, C.; "A Schiff Base Nickel Complex. A New Material as Modifier for Selective Electrodes" *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, ISSN: 1440-0731; Vol. 8; (2006); 41-48.
26. Heavy Metals 12/06/2005. *Journal of Chemical Education*. 9/10/2006
<<http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/1997/Nov/abs1374.html>>
27. Metales Pesados 19/05/2005. Lenntech & purificación del aire Holding B.V. 26/10/2006
<<http://www.lenntech.com/espanol/metales%20pesados.htm>>
28. Metales Pesados 12/06/2005 Instituto Nacional de Ecología. 26/10/2006
<http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/ti_cont_metales.html>
29. Keypour, H.; SalehzadehInorg, S. y Parish, R. V.; "Synthesis of Tow Potentially Heptadentate (N4O3) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris(3-aminopropyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of the Former Ligands"; *Molecules*, ISSN: 1420-3049; Vol. 7, (2002); 140-144.
30. Keypour, H.; SalehzadehInorg, S.; Pritchard, R. G. y Parish, R. V.; "Synthesis and Crystal Structure Determination of Nickel(II) Complex of an Acyclic Pentadentated (N5) Mono Schiff Base Ligand"; *Molecules*; ISSN: 1420-3049; Vol 6, (2001); 909-914.
31. Keypour, H.; Salehzadeh, S.; Pritchard, R. G. y Parish, R. V.; "Nickel(II) complexes of fully and partially condense Schiff-base ligands derived from tris(3-aminopropyl)amine and acetylpyridine"; *Transition. Met. Chem.*, ISSN: 0340-4285; Vol 23, (1998); 605-608.
32. Kirchner, R. M.; Mealli, C.; Baily, M.; House, N.; Torre, L. P.; Wilson, L. J.; Andrews, L. C.; Rose, N. J. y Lingafelter, E. C.; "The variable coordination chemistry of a potentially heptadentate ligand with a series of 3d transition metal ions. The chemistry and structures of $[py_3tren]^{2+}$, where $M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ and Zn and $(py_3tren) = N\{CH_2CH_2N=C(H)(C_6H_4N)\}_3$ "; *Coord. Chem. Rev.*, ISSN: 0010-8545; Vol. 77, (1987); 89-163.
33. Jantti, A.; Wagner, M.; Sountamo, R.; Kolehmainen, E. y Rissanen, K.; "Schiff-base podates X-ray, NMR and Ab initio molecular-orbital studies of the cadmium(II) complexes of linear and three-armed podads in solution and solid state"; *Eur. J. Inorg. Chem.*, ISSN: 1434-1948; (1998); 1555-1562.
34. Keypour, H.; Salehzadeh, S.; Pritchard, R. G. y Parish, R. V.; "Cadmium(II) complex of fully condensed Schiff-base ligands derived from two different symmetrical and asymmetrical tripodal tetraamines and 2-acetylpyridine; the novel observations for heptadentate ligand mono-capped trigonal antiprismatic Schiff-base complexes"; *Polyhedron*, ISSN: 0277-5387; Vol. 19, (2000); 1633-1637.
35. Curtis, N. F.; "Macrocyclic coordination compounds formed by condensation of metal-amine complexes with aliphatic carbonyl compounds"; *Coord. Chem. Rev.*, ISSN: 0010-8545; Vol. 3, (1968); 3.
36. Cook, D. H.; y Fenton, D. E.; "The Synthesis of Macrocycles Derived from Pyridine-2,6-dicarbaldehyde in the Absence of Metal Ions"; *Inorganica Chimica Acta*, ISSN: 0020-1693; Vol. 25, (1977); L95-L96.
37. Bailey, N. A.; Fenton, D.; Jackson, I. T.; Moody, R. y Rodríguez, C.; "Metal Ion Controlled Ring Contraction to Produce an Oxazolidine-containing Schiff Base Macrocyclic and

- the X-Ray Structure of the Pb(NCS)₂ Complex*"; J. Chem. Soc., Commun., ISSN: 0022-4936; (1983); 1463-1465.
38. Jazwinski, J.; Lehn, J. M.; Lilienbaum, D.; Ziessel, R.; Guilhem, J. y Pascard, C.; "Polyaza Macrobicyclic Cryptands: Synthesis, Crystal Structure of a Cyclophane Type Macrobicyclic Cryptand of its Dinuclear Copper(I) Cryptate, and Anion Binding Features"; J. Chem. Soc., Commun., ISSN: 0022-4936; (1987) 1691-1694.
39. Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J.; Tasker, P. A. y Williams, M. G.; "Exomacrocyclic Complexation: The Speciation of Cooper(II) and Nickel(II) Complexes of the Dibenzo-pyrido-macrocycle 3.22-Dioxa-11,14,28-triazatetracyclo-[22.3.1.0^{4,9}.0^{16,21}]octacos-1(28),4,6,8,16,18,20,24,26-nonaene"; J. Chem. Soc., Commun., ISSN: 0022-4936; (1988); 1575-1576.
40. Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Kitche, S. J.; Lilley, T. H.; Williams, M. G.; Tasker, P. A.; Leong, A. J. y Lindoy, L. F.; "Metal-ion Selectivity by Macrocyclic Ligando. Part 1. The Interaction of Ni(II) and Cu(II) with Pyridinyl-derived N₃O₂ Macrocycles; The X-Ray Structures of a Free macrocycle, its Endomacrocyclic Complexes of Ni(II) and Cu(II) anda Exomacrocyclic Nickel(II) Complexes"; J. Chem. Soc. Dalton Trans., ISSN: 1472-7773; (1991); 627-637.
41. Obregón, E.; Rodríguez, C.; Elizondo, P. y Nájera, B.; "Estudio cristalográfico de los intermediarios del N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano." Ciencia UANL, ISSN:1405-9177; Vol. 4, (2001); 435-440.
42. Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J. y Nájera, B. A.; "The interaction of Cu(II) and Ni(II) with a pyridinyl-derived N5-macrocycle"; Anales de Química Int. Ed., Vol. 93, (1997); 3-6.
43. Dapporto, P.; Formica, M.; Fusi, V.; Micheloni, M.; Paoli, P.; Pontellini, R.; Romani, P. y Rossi, P.; "Polyamine Macrocycles Incorporating a Phenolic Function: The Synthesis, Basicity, and Coordination Behavior toward Metal Cations. Crystal Structure of a Binuclear Nickel Complex"; Inorg. Chem., ISSN: 0020-1669; Vol. 39, (2000); 2156-2163.
44. Adams, H. y Nájera, B.; "The Interaction of Ag(I), Zn(II) and Pb(II) with Pyridinyl-Derived N5-Macrocycle"; J. Coord. Chem., ISSN: 0095-8972; Vol. 56, (2003); 1215-1222.
45. Li, F.; Delgado, R.; Costa, J.; Drew, M. G. y Félix, V.; "Ditopic hexaazamacrocycles containing pyridine: synthesis, protonation and complexation studies". Dalton Trans., ISSN: 1472-7773; Vol. 1, (2005); 82-91.
46. Castro, C.; Ramos, J.; Millán, A.; González-Calbet, J. y Palacio, F.; "Production of Magnetic Nanoparticles in Imine Polymer Matrices. Production of Magnetic Nanoparticles in Imine Polimer Matrixes". Chem Mater, Vol. 12; (2000); 3681-3688.
47. Vance, A. L.; Alcock, N. W.; Heppert, J. A. y Busch, D. H.; "Octahedral Template Based on a Bew molecular Turn: Synthesis and Structure of a Model Complex and a Reactive, Diphenolic Ligand and Its Metal Complexes"; Inorg. Chem., Vol. 37, (1998); 6912-6920.
48. Espectros de referencia 4/11/2005. Spectra Database for Organic Compounds SDBS. 6/10/2006 <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng>

APÉNDICES

APÉNDICE A

PROPIEDADES DE PLOMO, PLATA Y ZINC

El plomo tiene una densidad de 11.4 g/mL por lo cual es considerado un metal pesado. Los compuestos del plomo son tóxicos y han producido envenenamiento por una exposición excesiva a los mismos. El mayor peligro proviene de la inhalación del vapor o del polvo. Las mayores concentraciones de plomo que son encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.²⁶

La plata tiene una densidad de 10.5 g/mL. La plata no es tóxica pero la mayoría de sus sales son venenosas y pueden ser carcinógenas.

El Zinc tiene una densidad de 7.14 g/mL. Concentraciones altas de Zinc causan problemas a la salud. Las fuentes industriales o los emplazamientos para residuos tóxicos pueden ser la causa del Zinc en el agua potable llegando a niveles tóxicos.

APÉNDICE B

TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

Técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama

La Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama es una técnica común para la detección de metales y metaloides. La técnica esta basada en el hecho de que los metales absorben luz en longitudes de onda específicas. Los iones metálicos son convertidos a estado atómico por medio de la flama. Luz de longitud de onda específica es suministrada y la cantidad de luz absorbida puede ser medida contra una curva estándar del metal a determinar y puede ser directamente relacionado con la cantidad del elemento.

Técnica de RMN

La Técnica de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear tiene su principal aplicación en la determinación de estructuras orgánicas a partir del análisis de líquidos de baja viscosidad. Los núcleos más comúnmente analizados son el protón (^1H) y el carbono 13 (^{13}C). En este trabajo se hizo el análisis de RMN de protones para apoyar en la caracterización de los compuestos sintetizados y se llevaron a cabo valoraciones por resonancia para la determinación M-L.

Técnica de Conductimetría

La Técnica de Titulación Conductimétrica se basa en el hecho de que se hacen reaccionar especies iónicas y debido a que durante el curso de la titulación la concentración de los iones en disolución está cambiando se producen un cambio neto en la conductancia de la solución. Por este hecho el curso de la reacción puede ser seguido por las mediciones de conductancia. El método es muy exacto en soluciones diluidas y tiene la ventaja que puede ser usada en disoluciones turbias o coloreadas.

APÉNDICE C

CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA MEDICIONES POR AA

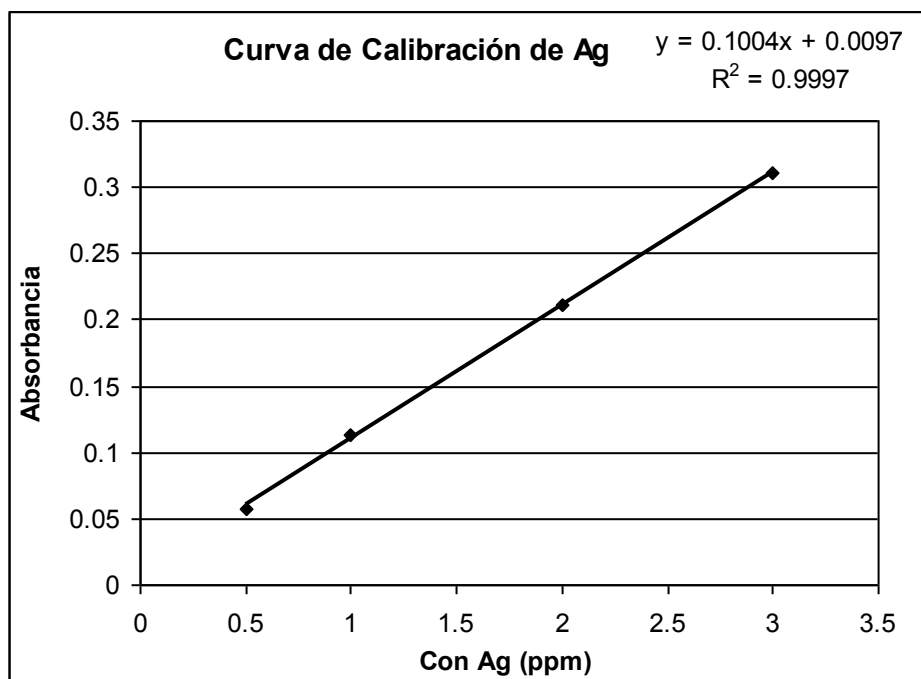


Figura 40. Curva de calibración para Ag

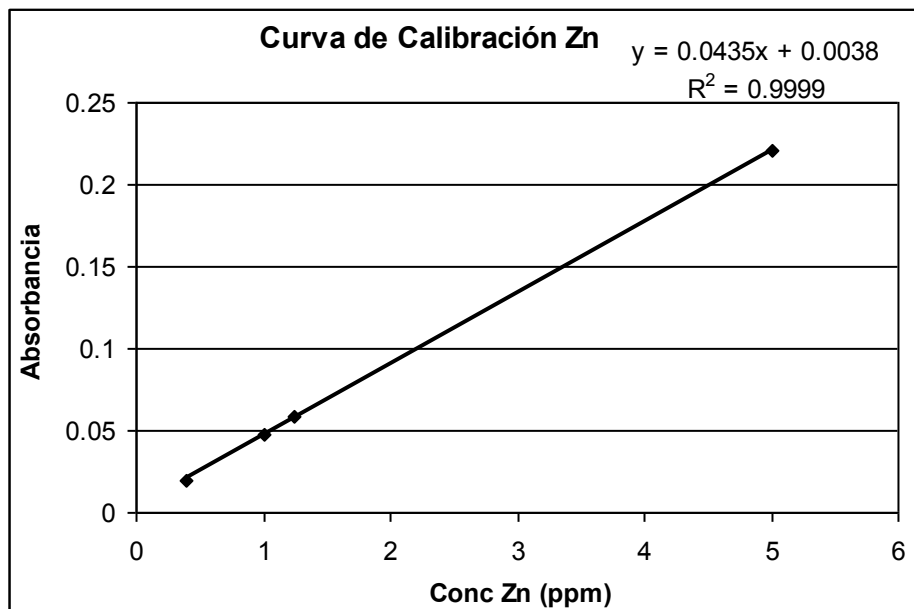


Figura 41. Curva de calibración para Zn

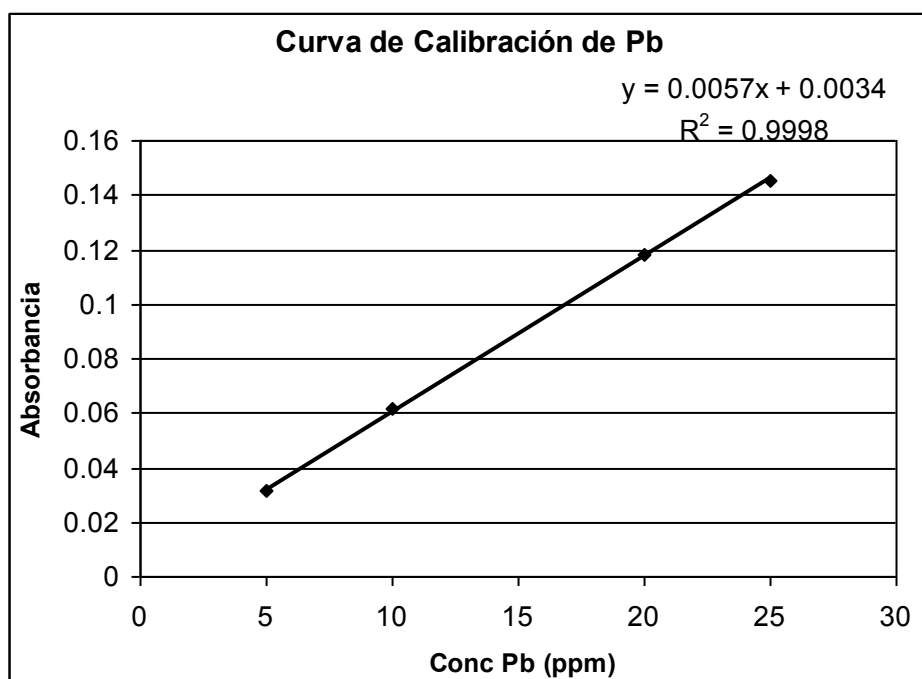


Figura 42. Curva de calibración para Pb.

APÉNDICE D

ESPECTROS DE REFERENCIA DE 2,6-DIFORMILPIRIDINA Y 2,6-DIMETANOLPIRIDINA

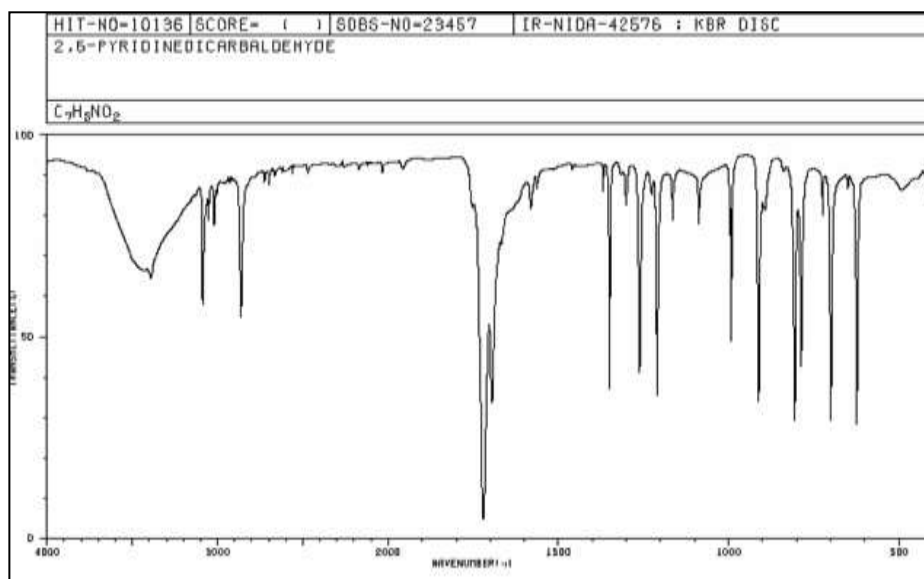


Figura 43. Espectro de 2,6-diformilpiridina ⁴⁸.

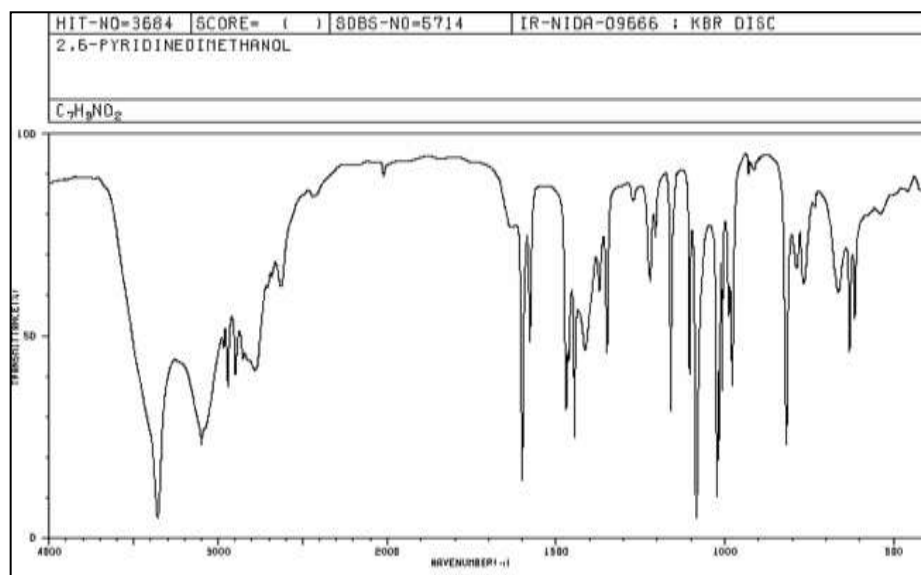


Figura 44. Espectro IR de referencia de 2,6-dimetanolpiridina ⁴⁸.