

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS TIPO SALEN  
5-NITROSUSTITUIDOS Y 5-NITRO-3-BROMOSUSTITUIDOS Y SU ESTUDIO COMO  
CATALIZADORES EN LA ELECTROOXIDACIÓN DE CITRAL**



**OMAR MIGUEL PORTILLA ZÚÑIGA**

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

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS TIPO SALEN  
5-NITROSUSTITUIDOS Y 5-NITRO-3-BROMOSUSTITUIDOS Y SU ESTUDIO COMO  
CATALIZADORES EN LA ELECTROOXIDACIÓN DE CITRAL**

Trabajo de Grado presentado como  
requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas

**OMAR MIGUEL PORTILLA ZÚÑIGA**

Directora:

**OLGA LUCÍA HOYOS SAAVEDRA, Ph.D.**

Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)

Asesor:

**GERMAN CUERVO OCHOA, Ph.D.**

Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)

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

**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

---

**Director** \_\_\_\_\_

**Ph.D, OLGA LUCÍA HOYOS SAAVEDRA**

**Jurado** \_\_\_\_\_

**Ph.D, ESPERANZA GALARZA DE BECCERRA**

**Jurado** \_\_\_\_\_

**Ph.D, JUAN CARLOS ARGOTI BURBANO**

**Popayán, 1 de octubre de 2015 (Fecha de sustentación)**

*A mis madres, a quien debo todo lo que soy.*

*A mis hermanas por su cariño y apoyo incondicional.*

*Y a los profes por la paciencia y su apoyo en esta etapa de mi vida.*

## CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	5
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	11
LISTA DE ECUACIONES .....	13
RESUMEN .....	14
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>18</b>
<b>3. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>19</b>
3.1 CITRAL.....	19
3.1.1 Utilidad del citral y sus epóxidos .....	20
3.2 EPOXIDACIÓN DE TERPENOS.....	21
3.2.1 Epoxidación del citral.....	22
3.3 ELECTROEPOXIDACIÓN DE TERPENOS .....	24
3.3.1 Estudios electroquímicos sobre Citral .....	28
3.4 COMPLEJOS M-SALEN COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN .....	29
3.4.1 Ligandos del tipo $H_2Salen$ .....	29
3.4.2 Complejos de coordinación $Salen-M^{n+}$ .....	33
3.4.3 Síntesis Electroquímica de complejos quirales $M-(SALEN)$ .....	34
3.5 CATALIZADORES DEL TIPO SALEN Y ENANTIOSELECTIVIDAD EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN .....	36
3.5.1 Efectos de los sustituyentes sobre los anillos aromáticos en su acción como catalizadores .....	37
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>40</b>
4.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	40
4.1.1 Reactivos.....	40
4.1.2 Disolventes.....	41
4.1.3 Equipos.....	41
4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS.....	43

4.2.1	<i>Resolución de la mezcla racémica (<math>\pm</math>)-trans- de la amina quiral 1,2-diaminociclohexano.</i>	43
4.2.2	<i>Síntesis de las bases de Schiff.</i>	43
4.3	<b>SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO (III)</b>	44
4.3.1	<i>Síntesis química</i>	44
4.3.2	<i>Síntesis electroquímica.</i>	44
4.4	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS Y LOS COMPLEJOS MANGANESO(III)-SALCN</b>	44
4.4.1	<i>Caracterización Física.</i>	44
4.4.2	<i>Espectroscopia FT-IR.</i>	44
4.4.3	<i>Espectroscopia UV-Vis.</i>	45
4.4.4	<i>Rotación específica</i>	45
4.4.5	<i>Análisis termogravimétrico.</i>	45
4.4.6	<i>Análisis electroquímico.</i>	45
4.5	<b>REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE CITRAL</b>	45
4.5.1	<i>Epoxidación química.</i>	45
4.5.2	<i>Electroepoxidación.</i>	46
4.5.3	<i>Optimización de los parámetros de la reacción de epoxidación.</i>	46
4.5.4	<i>Seguimiento de la reacción de epoxidación.</i>	47
<b>5.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>49</b>
5.1	<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS</b>	49
5.1.1	<i>Resolución de la mezcla racémica (<math>\pm</math>)-trans- de la amina quiral 1,2-diaminociclohexano.</i>	49
5.1.2	<i>Síntesis de bases de Schiff H<sub>2</sub>Salcn.</i>	50
5.1.3	<i>Caracterización de los ligandos H<sub>2</sub>Salcn.</i>	53
5.2	<b>SÍNTESIS DE COMPLEJOS MANGANESO-SALCN</b>	69
5.2.1	<i>Caracterización de complejos los [Mn(BronisalcN)]Cl y [Mn(NitrosalcN)]Cl</i>	71
5.3.	<b>EPOXIDACIÓN DE CITRAL</b>	88
5.3.1	<i>Optimización de la reacción de epoxidación química</i>	89
5.3.2	<i>Resultados de la reacción de epoxidación Química</i>	92
5.3.3	<i>Epoxidación electroquímica.</i>	92
5.3.4	<i>Productos de reacción</i>	97
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>109</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>111</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Algunos usos químicos y biológicos de las bases de Schiff.	30
<b>Tabla 2.</b> Efecto de la estructura del catalizador en la epoxidación del ciclohexeno y el 1-octeno.	39
<b>Tabla 3.</b> Condiciones estandarizadas del método para la determinación de citral por cromatografía de gases acoplada a detección espectrometría de masas (CG-MSD).	47
<b>Tabla 4.</b> Parámetros Analíticos Estandarizados.	48
<b>Tabla 5.</b> Propiedades físicas de las sales de amina sintetizadas.	50
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de síntesis para las bases de Schiff Salcn.	52
<b>Tabla 7.</b> Propiedades físicas de los ligandos Salcn.	53
<b>Tabla 8.</b> Análisis elemental de los ligandos H <sub>2</sub> Salcn.	53
<b>Tabla 9.</b> Principales absorciones en el IR para las bases de Schiff Salcn.	55
<b>Tabla 10.</b> Coeficientes de absorptividad molar para las bandas de absorción UV-Vis de las bases de Schiff Salcn en DMSO, CHCl <sub>3</sub> y etanol.	57
<b>Tabla 11.</b> Asignación de las señales observadas (ppm) en los espectros de RMN <sup>1</sup> H en cloroformo para los ligandos obtenidos.	60
<b>Tabla 12.</b> Resultados experimentales del análisis térmico de los compuestos obtenidos.	63
<b>Tabla 13.</b> Rendimientos de los procesos de síntesis para la serie [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.	71
<b>Tabla 14.</b> Propiedades físicas de los compuestos [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.	71
<b>Tabla 15.</b> Principales absorciones en el IR para los complejos [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.	73
<b>Tabla 16.</b> Coeficientes de absorptividad molar para las bandas de absorción UV-Vis de [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl.	76
<b>Tabla 17.</b> Datos correspondientes al análisis termogravimétrico de los complejos [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.	78

<b>Tabla 18.</b> Análisis elemental para los complejos $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ y $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ .	81
<b>Tabla 19.</b> Potenciales de pico (E) y onda media ( $E_{1/2}$ ) en mV, para los complejos $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ .	83
<b>Tabla 20.</b> Conversión de citral a 4, 8 y 16 h de reacción siguiendo la metodología química usando $[\text{Mn}(t\text{-Salcn})]\text{Cl}$ racémico como catalizador (5%).	89
<b>Tabla 21.</b> Conversión de citral a 4 y 8 h de reacción siguiendo la metodología química usando las formas quirales de los complejos $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ y $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ como catalizadores.	90
<b>Tabla 22.</b> Conversión de citral a 8 h de reacción siguiendo la metodología química usando los catalizadores obtenidos.	92
<b>Tabla 23.</b> Conversión de citral mediante metodología electroquímica a 4, 8 y 16 h usando $[\text{Mn}(trans\text{-Salcn})]\text{Cl}$ .	93
<b>Tabla 24.</b> Conversión de citral a 8 h y 4 h de reacción siguiendo la metodología electroquímica con los catalizadores $[\text{Mn}(R,R\text{-Nitrosalcn})]\text{Cl}$ y $[\text{Mn}(R,R\text{-Bronisalcn})]\text{Cl}$ .	94
<b>Tabla 25.</b> Conversión de citral para los blancos de reacciones químicas y electroquímicas.	95



## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Isómeros de Citral	19
<b>Figura 2.</b> Esquema de celda bifásica de un compartimiento para reacciones de electroepoxidación.	26
<b>Figura 3.</b> Productos obtenidos en la electroepoxidación de estireno, $\alpha$ -metilestireno e indeno según la metodología de Zhao y colaboradores.	27
<b>Figura 4.</b> Electroepoxidación de limoneno bajo las condiciones de Inês M. y colaboradores.	28
<b>Figura 5.</b> Transformaciones electroquímicas de citral bajo las condiciones de Rajapakse y colaboradores.	29
<b>Figura 6.</b> Síntesis del Ligando N N-bis (saliciden)etilendimina [H <sub>2</sub> Salen]	31
<b>Figura 7.</b> Síntesis de los complejos metálicos con el ligando H <sub>2</sub> Salen	33
<b>Figura 8.</b> Compuestos azometínicos tridentados a) electrosíntesis, b) síntesis tradicional.	35
<b>Figura 9.</b> Ligandos SALEN a) bis(saliciden)etilendiimina b)bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina	36
<b>Figura 10.</b> Epoxidación de estilbeno y estireno usando un complejo Salen- Fe(III)	34
<b>Figura 11.</b> Grupos susceptibles de sustitución en la estructura carbonada del ligando H <sub>2</sub> Salen	38
<b>Figura 12.</b> FT-IR para las bases de Schiff H <sub>2</sub> Nitrosalcn (7b) y H <sub>2</sub> Bronisalcn (7c)	54
<b>Figura 13.</b> Espectro UV-Vis en DMSO para las bases de Schiff Salcn	56

<b>Figura 14.</b> Espectros RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) para las bases de Schiff a) $\text{H}_2\text{Salcn}$ , b) $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ , c) $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$ .	59
<b>Figura 15.</b> Enlace de hidrógeno intramolecular en las base de Schiff $\text{H}_2\text{Salcn}$	59
<b>Figura 16.</b> Comportamiento térmico del compuesto $\text{H}_2\text{Salcn}$	61
<b>Figura 17.</b> Comportamiento térmico del compuesto $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$	62
<b>Figura 18.</b> Comportamiento térmico del compuesto $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$	62
<b>Figura 19.</b> Voltamperograma cíclico para el ligando $\text{H}_2\text{Salcn}$ 3.0 mM en $\text{LiCl}$ 0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s	64
<b>Figura 20.</b> Reducción de los grupos imino a radicales aniónicos	64
<b>Figura 21.</b> Reducción de radicales aniónicos a dianiones	65
<b>Figura 22.</b> Voltamperograma cíclico para el ligando $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ 3.0 mM en $\text{LiCl}$ 0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s	65
<b>Figura 23.</b> Reducción sucesiva de los grupos $\text{R-NO}_2$ del ligando $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ hasta $\text{R-NO}_2\text{H}^\bullet$	66
<b>Figura 24.</b> Reducción de las especies biradicales $\text{R-NO}_2\text{H}^\bullet$ originadas a partir de $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ hasta hidroxilamina.	66
<b>Figura 25.</b> Especies originadas a partir de la reducción de los grupos hidroxilamina en el ligando $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$	67
<b>Figura 26.</b> Acoplamiento de las especies reducidas del ligando $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ formadas a -1.20 V.	68
<b>Figura 27.</b> Voltamperograma cíclico para el ligando $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$ 3.0 mM en $\text{LiCl}$ 0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s	68
<b>Figura 28.</b> Espectro UV-Vis en DMSO para a) $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ y b) $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$	75

<b>Figura 29.</b> Espectros de reflectancia difusa del UV-Vis a) $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ y b) $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ .	77
<b>Figura 30.</b> Comportamiento térmico del compuesto $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , a) Enantiómero ( <i>R,R</i> )-, b) Enantiómero ( <i>S,S</i> )-	79
<b>Figura 31.</b> Comportamiento térmico del compuesto $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , a) Enantiómero ( <i>R,R</i> )-, b) Enantiómero ( <i>S,S</i> )-	80
<b>Figura 32.</b> Complejos derivados de $\text{H}_2\text{Salcn}$ a) $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ , b) $[\text{Mn}(\text{R,R-Salcn})]\text{Cl}$	82
<b>Figura 33.</b> Voltamperograma cíclico representativo para los complejos $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ y $[\text{Mn}(\text{R,R-Salcn})]\text{Cl}$ , $(\text{t-but})_4\text{NClO}_4$ en ACN (0.1 M), HMDE, 200 mV/s.	83
<b>Figura 34.</b> Complejos a) $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , b) $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$	84
<b>Figura 35.</b> Voltamperograma cíclico representativo para los enantiómeros $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$	85
<b>Figura 36.</b> Tres ciclos para el voltamperograma cíclico de los enantiómeros $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ .	86
<b>Figura 37.</b> Voltamperograma cíclico representativo para los enantiómeros $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$	87
<b>Figura 38.</b> Tres ciclos para el voltamperograma cíclico de los enantiómeros $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$	88
<b>Figura 39.</b> Porcentaje de conversión químico del Citral vs mol Catalizador empleadas en la reacción de epoxidación de citral y la masas en mg del mismo.	89
<b>Figura 40.</b> Espectro ultravioleta para el oxidante en la reacción catalizada por $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ durante 8 horas.	91
<b>Figura 41.</b> Espectro ultravioleta para el oxidante en la reacción catalizada por $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ durante 8 horas.	92
<b>Figura 42.</b> Espectro ultravioleta para la fase acuosa de la reacción catalizada por $[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$ durante 8 horas.	94

<b>Figura 43.</b> Espectro ultravioleta para la fase acuosa de la reacción catalizada por $[\text{Mn}(\text{R,R-BronisalcN})]\text{Cl}$ durante 8 horas	94
<b>Figura 44.</b> Cromatogramas representativos para los productos del blanco de reacción de la epoxidación electroquímica.	95
<b>Figura 45.</b> Esquema de la participación de los catalizadores $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ en los procesos de oxidación de citral.	96
<b>Figura 46.</b> Cromatograma obtenido para el extracto de los productos de reacción de epoxidación de citral por vía electroquímica a 4 horas de reacción.	97
<b>Figura 47.</b> Espectro de masas por impacto electrónico a) pico 1( $t_r=8.66$ ) (epóxido de neral) y b) pico 2( $t_r=9.79$ ) (epóxido de geranial).	99
<b>Figura 48.</b> Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de neral	100
<b>Figura 49.</b> Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de Geranial	101
<b>Figura 50.</b> Cromatograma obtenido para el extracto de los productos de reacción de epoxidación de citral catalizada por $[\text{Mn}(\text{S,S-NitrosalcN})]\text{Cl}$ por vía química a 8 horas de reacción.	103
<b>Figura 51.</b> Espectro de masas por impacto electrónico a) pico 1( $t_r=8.05$ ) y b) pico 2( $t_r=8.39$ ), epóxidos 2,3 de citral.	104
<b>Figura 52.</b> Patrón de fragmentación del epóxido 2,3 de citral.	105

## LISTA DE ACRÓNIMOS

<b>%R</b>	Porcentaje de rendimiento
<b>(<i>t</i>-but)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub></b>	Perclorato de tetrabutilamonio
<b>[<math>\alpha</math>]<sub>589</sub><sup>25</sup>(<i>c</i> 0.300, H<sub>2</sub>O)</b>	Rotación específica a 25°C con lámpara de sodio a una concentración 0.3% en solución acuosa
<b>[Mn(BronisalcN)]Cl</b>	Cloruro de <i>N,N'</i> -Bis(3,3'-bromo-5,5'-nitrosaliciden)-1,2-Ciclohexanodiiminatomanganeso (III)
<b>[Mn(NitrosalcN)]Cl</b>	Cloruro de <i>N,N'</i> -Bis(5,5'-nitrosaliciden)-1,2-Ciclohexanodiiminatomanganeso (III)
<b>[Mn(SalcN)]Cl</b>	Cloruro de <i>N,N'</i> -Bis(saliciden)-1,2-Ciclohexanodiiminatomanganeso (III)
<b>[Mn(<i>t</i>-SalcN)]Cl</b>	Cloruro de <i>N,N'</i> -Bis(saliciden)- <i>trans</i> -1,2-Ciclohexanodiiminatomanganeso (III)
<b>ACN</b>	Acetonitrilo
<b>Amb.</b>	Ambiente
<b>BMI<sub>6</sub>PF<sub>6</sub></b>	Hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio
<b>C</b>	Cuasirreversible
<b>DMDO</b>	Dimetildioxirano
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DTA</b>	Análisis Térmico Diferencial
<b>E</b>	Potencial de pico
<b>E<sub>1/2</sub></b>	Potencial de onda media
<b>E<sub>pA</sub></b>	Potencial de pico anódico
<b>E<sub>pC</sub></b>	Potencial de pico catódico
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b>H<sub>2</sub>BronisalcN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(3,3'-bromo-5,5'-nitrosaliciden)-1,2-Ciclohexanodiimina
<b>H<sub>2</sub>NitrosalcN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(5,5'-nitrosaliciden)-1,2-Ciclohexanodiimina
<b>H<sub>2</sub>SalcN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(saliciden)-1,2-Ciclohexanodiimina
<b>H<sub>2</sub>Salen</b>	<i>N,N'</i> -Bis(saliciden)-etilendiimina
<b>H<sub>2</sub>Salophen</b>	<i>N,N'</i> - <i>orto</i> -fenilenebis(salicilaldimina)
<b>HMDE</b>	Electrodo de gota colgante de mercurio
<b>I</b>	Irreversible
<b>LC</b>	Límite de cuantificación

<b>LD</b>	Límite de detección
<b>LL</b>	Límite lineal
<b>MCPBA</b>	Ácido m-cloroperbenzoico
<b>MTO</b>	Metiloxorenio
<b>MRSA</b>	Bacteria resistente a la meticilina
<b>No. e<sup>-</sup></b>	Número de electrones
<b>R</b>	Reversible
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>SALEN</b>	<i>N,N'</i> -Bis(saliciden)-etilendiiminato
<b>t</b>	Tiempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>Tf</b>	Temperatura final
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>Ti</b>	Temperatura inicial
<b>T<sub>máx.</sub></b>	Temperatura de máxima descomposición
<b>tr</b>	Tiempo de retención
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>VC</b>	Voltamperometría Cíclica
<b>Δm(%)</b>	Variación de masa

## LISTA DE ECUACIONES

		Pág.
<b>Ecuación 1.</b>	Representación de celda para la síntesis de hipoclorito	46
<b>Ecuación 2.</b>	Resolución de la amina racémica <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano con ácido tartárico	49
<b>Ecuación 3.</b>	Condensación de tartrato de ciclohexanodiamina con aldehídos sustituidos	51
<b>Ecuación 4.</b>	Coordinación L-Mn(II)	69
<b>Ecuación 5.</b>	Oxidación Mn(II)L a [Mn(III)L]Cl	69
<b>Ecuación 6.</b>	Oxidación anódica de manganeso	70
<b>Ecuación 7.</b>	Reducción electroquímica de L a L <sup>2-</sup>	70
<b>Ecuación 8.</b>	Coordinación L-Mn(II)	70
<b>70cuación 9.</b>	Oxidación Mn(II)L a [Mn(III)L]Cl	70
<b>Ecuación 10.</b>	Reducción electroquímica del complejo [MnL]Cl	85
<b>Ecuación 11.</b>	Reducción de grupos nitro en L <sup>2-</sup> hasta R-NO <sub>2</sub> H•	85
<b>Ecuación 12.</b>	Reducción de grupos R-NO <sub>2</sub> H• hasta R-NO	85
<b>Ecuación 13.</b>	Reducción de grupos R-NO hasta R-NHOH	86

## RESUMEN

Los epóxidos son intermediarios importantes en la elaboración de productos comerciales modernos tales como resinas epóxicas, textiles, revestimientos de superficies y reactivos biológicos. En la actualidad a escala industrial, estos compuestos se preparan partiendo de olefinas, oxígeno, peróxidos y perácidos, sin embargo, es necesario mejorar la selectividad en la síntesis de sustancias ópticamente puras. Para este fin se han estudiado muchos compuestos metálicos como catalizadores de la epoxidación de gran variedad de alquenos, pero estos procesos hasta el momento generan subproductos que no son ambientalmente amigables, con los cuales generalmente no se alcanzan altos rendimientos, ni excesos enantioméricos. En este trabajo, se evaluó la epoxidación electroquímica de citral usando complejos Mn(III)-Salcn derivados de ligandos 5,5'-nitrosustituídos y 3,3'-bromo-5,5'-nitrosustituídos, con el objetivo de conseguir una mayor regioselectividad en el proceso de epoxidación mediante la aplicación de la tecnología electroquímica, disminuyendo además el impacto ambiental.

Los ligandos quirales (R,R)- H<sub>2</sub>Salcn, (R,R)- y (S,S)-H<sub>2</sub>Nitrosalcn, (R,R)- y (S,S)- H<sub>2</sub>Bronisalcn se sintetizaron por condensación de la forma quiral correspondiente del tartrato de amina con el salicilaldehído en etanol, comparando el rendimiento del proceso con la síntesis en medio acuoso. La caracterización de los ligandos obtenidos se realizó mediante polarimetría, termogravimetría, espectrofotometría UV-Vis, FT-IR, voltamperometría cíclica y RMN <sup>1</sup>H corroborándose la estructura de los compuestos deseados. La electrosíntesis de los complejos de manganeso se realizó por el método de disolución anódica directa, estableciendo sus ventajas sobre el procedimiento químico convencional con rendimientos por encima del 90% para las formas enantioméricas de [Mn(Nitrosalcn)]Cl y una disminución de una hora en el tiempo de reacción para todos los complejos. Los compuestos con fórmula general [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl se obtuvieron como sólidos de color marrón y fueron caracterizados por rotación específica, termogravimetría, espectrofotometría UV-Vis, FT-IR, análisis elemental y voltamperometría cíclica.

La epoxidación de citral [2-(E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-octadienal] se probó con los complejos obtenidos como catalizadores. La reacción se llevó a cabo en un sistema bifásico, el sustrato y el catalizador se disolvieron en diclorometano y el hipoclorito de sodio se usó como agente oxidante en solución acuosa, adicionándose al sistema por medio de dos metodologías distintas: una en forma directa a la solución del sustrato y la otra generado *in situ* mediante electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio con electrodos de platino (oxidación electroquímica). Las conversiones de citral en epóxido



se monitorearon por medio de CG-MS. Los ensayos electrocatalíticos indican que no existe efecto de la configuración de los catalizadores en la conversión de citral, obteniéndose una reducción del 66% de citral frente a un 50% obtenido por el método químico cuando el catalizador es  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y de 74% frente a 37% cuando el catalizador es  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , evitándose el uso de agente oxidante en exceso y en el mismo período de tiempo (8h).

**PALABRAS CLAVE:** Electrosíntesis, electroepoxidación, citral,  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ ,  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La oxidación de terpenos como el citral, es de interés particular dentro de la industria farmacéutica, dado que además de potenciar la actividad biológica, también es posible transformarlos en derivados como los epóxidos, compuestos usados como material de partida para obtener diferentes moléculas de gran interés comercial. Los métodos comunes de oxidación de estas sustancias generan subproductos no deseados, puesto que son poco selectivos ante la amplia variedad estructural y tipo de grupos oxidables. No obstante, se ha encontrado que la selectividad puede mejorarse con la intervención de diferentes catalizadores metálicos quirales. Revisten especial importancia los complejos de manganeso del tipo  $[\text{Mn}(\text{Salen})]\text{Cl}$  donde se ha demostrado que la sustitución sobre los anillos aromáticos del ligando por grupos generalmente desactivantes como el -Br o el grupo -NO<sub>2</sub>, induce cambios significativos sobre su actividad catalítica<sup>1</sup>.

Las desventajas de las reacciones clásicas de oxidación al igual que la síntesis de los catalizadores metálicos, es que constan de varios pasos, generan gran cantidad de residuos y requieren de metodologías rigurosas para alcanzar rendimientos aceptables, que suelen ser muy bajos cuando se desean obtener derivados de alto grado de pureza. Desde esta perspectiva, la electroquímica se presenta como una tecnología limpia, que puede dirigir un proceso de síntesis hacia el producto deseado, garantizando su pureza y dirigiendo la selectividad. En la síntesis de complejos metálicos se evita la presencia de iones e intermediarios durante la reacción, que posteriormente se constituyen en impurezas del producto final. En el caso de la obtención de productos de oxidación de terpenos, como las condiciones para el proceso son bastante suaves, cuando se desean obtener compuestos quirales no existe el riesgo de racemización de los mismos, ya que no se utilizan calentamientos prolongados o condiciones que favorezcan el cambio de configuración. Así mismo, como la metodología electroquímica pretende generar *in situ* el agente oxidante, se evita el cuidado en el manejo de estas sustancias que pueden ser costosas, inestables y de difícil eliminación.

En este trabajo se estudiará la oxidación del terpeno citral, mediante catálisis con complejos de Manganeso quirales electrosintetizados, con sustituyentes nitro y bromo en los anillos aromáticos del ligando Salen. Se pretende establecer el efecto de estos sustituyentes sobre su actividad, y además confirmar que las técnicas electroquímicas representan una alternativa de síntesis de compuestos

---

<sup>1</sup> Jacobsen E. N., Zhang W., Güler M. L., Electronic tuning of asymmetric catalysts. J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) pp. 6703-6704

tanto inorgánicos como orgánicos, siendo un procedimiento seguro, eficiente, selectivo, económico y limpio.

## 2. OBJETIVO GENERAL

Establecer las diferencias en la capacidad electrooxidante sobre citral de complejos  $[Mn(Salcn)]Cl$  no sustituidos, con 5,5'-dinitrosustitución y 5,5'-dinitro-3,3'-dibromosustitución en los anillos aromáticos del ligando  $H_2Salcn$ .

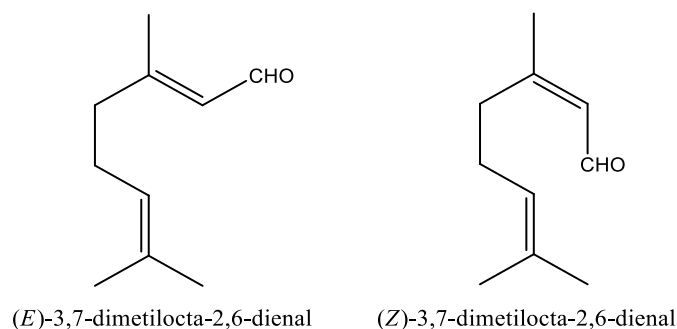
### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar la síntesis de cuatro ligandos quirales del tipo Salen, vía condensación de (*R,R*) y (*S,S*)-1,2-ciclohexanodiamina con salicilaldehídos sustituidos en la posición 5-nitro y 5-nitro-3-bromo.
2. Estimar la eficiencia de la electrosíntesis de los complejos de manganeso (III) con los ligandos tipo SALCN obtenidos.
3. Establecer las condiciones del proceso de oxidación de citral teniendo en cuenta el rendimiento, conversión y relación costo/beneficio de la reacción.
4. Evaluar el efecto de los grupos  $-NO_2$  y  $-Br$  como sustituyentes del ligando frente al ligando no sustituido, en la eficiencia de la reacción de oxidación de citral.

### 3. ESTADO DEL ARTE

#### 3.1 CITRAL

El 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al (cital,  $C_{10}H_{16}O$ ) es un terpeno que se presenta como una mezcla de dos aldehídos denominados geranial (isómero *E* o citral A) y neral (isómero *Z* o citral B) (Figura 1). Estos son compuestos oxigenados acíclicos isoprenoides cuya característica principal es su fuerte olor a limón<sup>2</sup>. Una de las principales fuentes naturales del citral es el limoncillo o limonaria (*Cymbopogon citratus*) que se cultiva en numerosos países del mundo para la obtención de su aceite esencial<sup>3</sup> conocido como lemongrass de gran importancia para la industria, es utilizado en grandes cantidades para su extracción puesto que el citral es el principal constituyente del aceite (76 %). Los aceites esenciales ricos en citral son bien conocidos también por sus propiedades bactericidas y fungicidas<sup>4</sup>. El citral es un aroma químico común siendo un importante material para la perfumería, confitería y licorería y se emplea como materia prima o intermediario en la preparación de una amplia variedad de sustancias<sup>5</sup> e ingredientes activos<sup>6</sup>; tal es el caso de la síntesis de las iononas, sustancias aromáticas con fuerte olor a violetas y en la síntesis de vitamina A.



**Figura 2.** Isómeros de Citral

Al ser un aldehído  $\alpha, \beta$ -insaturado, es atractivo como material para síntesis, pero al mismo tiempo debido a su alta reactividad<sup>2</sup>, tiene tendencia a sufrir reacciones colaterales como isomerizaciones. Por tanto, para dirigir las reacciones en que este terpeno participa se parte de sus epóxidos, ya que por la gran tensión del anillo de tres miembros son especialmente reactivos, permitiendo aprovechar

---

<sup>2</sup> Bauer K.; Garbe D.; Surburg H., Common fragrance and flavor materials: preparation and uses. Fourth Edition. Wiley-VCH, Alemania, (2001)

<sup>3</sup> Guenther E. The essential oils. D. Van Nostrand; New York (1950)

<sup>4</sup> Soto Ortiz R., Vega Morrelo G., Tamajón Navarro S. L., Efecto de diferentes densidades de plantación en *Cymbopogon citratus* Stapf, Rev. Cubana Plant. Med., 8 (2003) versión On-line ISSN 1028-4796

<sup>5</sup> Ito H.; Sasaki H.; Tsuji M.; Kohjiya S., Penetration of multifunctional epoxide into wool and its effect on shrink resistance, Text. Res. J., 69 (1999) pp. 473-476

<sup>6</sup> Paul S., Surface coatings; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, U.K. (1996)

su apertura. Este proceso en un epóxido asimétrico tiene una regioquímica diferente según el medio de reacción empleado, lo que hace que la obtención de epóxidos de citral con alta pureza y buenos rendimientos sea una importante materia de investigación.

### 3.1.1 Utilidad del citral y sus epóxidos

El citral ha sido usado durante mucho tiempo como aromatizante dado su agradable aroma a hierba limón o limoncillo como aditivo de detergentes, lociones, perfumes y diferentes industrias del hogar y cosméticas. Se trata además de una feromona que las abejas obreras segregan para marcar las flores aptas para libar<sup>7</sup>.

Este terpeno presenta una amplia actividad biológica, por lo que ha sido utilizado como anticlastogénico<sup>8</sup> donde los resultados muestran que tiene un efecto significativo en la disminución de la frecuencia de micronúcleos inducidos por tres clastógenos en la médula ósea y eritrocitos de ratones. Su efecto inhibitorio en el crecimiento sobre las hifas de *Magnaporthe grisea*<sup>9</sup> (un hongo común de la planta de arroz) lo posiciona como un potencial fungicida sin los problemas que conlleva el uso de fungicidas químicos sintéticos como su toxicidad y bioacumulación. Por último, cabe mencionar que el citral ha sido probado como antioxidante, antibacteriano, antiinflamatorio, alelopático y como repelente de mosquitos<sup>10</sup>. Los epóxidos derivados de citral por su parte, también muestran actividad biológica, el epóxido 6,7 muestra una mayor actividad antibacteriana que antibióticos como el ácido nalidíxico, ampicilina y nitrofurantoína. Además inhibe el crecimiento de la bacteria resistente a la meticilina *Staphylococcus aureus* (MRSA, por sus siglas en inglés) y muestra mayor actividad antifúngica que el citral contra *Penicillium italicum* y *Rhizopus stolonifer*<sup>11</sup>.

En química fina el citral es apreciado por ser usado en la síntesis de  $\beta$ -iononas, mediante condensación aldólica en medio básico o utilizando sólidos básicos como óxido de magnesio o de

---

<sup>7</sup> Shearer D.A. y Boch R., Citral in the Nassanoff pheromone of the honey bee, J. Insect. Physiol., 12 (1966) pp.1513-1521

<sup>8</sup> Rabbani S. I., Devi K. y Zahra N., Anti-clastogenic effects of citral, IJPT, 4 (2005) pp.28-31

<sup>9</sup> Rong-Yu Li, Xiao-Mao Wu, Xian-Hui Yin y colaboradores, The natural product citral can cause significant damage to the hyphal cell walls of *Magnaporthe grisea*, Molecules, 19 (2014) pp. 10279-10290

<sup>10</sup> Ganjewala D., Gupta A. K. y Muhury R., An update on bioactive potential of a monoterpene aldehyde citral, JBAPN, 2(2012) pp.186-199

<sup>11</sup> Saddiq A. A., Khayyat S. A., Chemical and antimicrobial studies of monoterpene: Citral, Pestic. Biochem. Phys., 98 (2010) pp. 89-93

calcio<sup>12</sup>. Las  $\beta$ -iononas derivadas de citral se aprovechan en la síntesis de vitaminas A y E, dos de las vitaminas de mayor importancia industrial<sup>13, 14</sup>. Por su parte, los epóxidos del citral son utilizados como precursores para la obtención de moléculas de interés bioquímico; en el caso del epóxido 6,7 se usa en la síntesis de 1,2-epoxicarotenoides como el 1,2-epoxilicopeno y el 1,2,1',2'-diepoxilicopeno<sup>15</sup> conocidos por su función como antioxidantes y mediadores inflamatorios. También en la síntesis de derivados heterocíclicos complejos que han permitido estudiar mecanísticamente reacciones carbocatiónicas<sup>16</sup>. El epóxido 2,3- es también un importante precursor para la síntesis de diferentes benzofuranos de interés por la actividad biológica de sus derivados<sup>17</sup>.

### 3.2 EPOXIDACIÓN DE TERPENOS

Los oxiranos son estructuralmente definidos como éteres intramoleculares o heterociclos de tres eslabones, catalogados como muy reactivos y potencialmente transformables en otras funciones. Se generan mediante la adición de oxígeno a dobles enlaces y para ello habitualmente se emplean agentes oxidantes, tales como el ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos, carato, dimetildioxirano (DMDO), etc. Únicamente los óxidos de etileno y propileno pueden obtenerse por oxidación directa con oxígeno<sup>18</sup>.

La característica más destacada de la función epóxido es su elevada reactividad derivada de la facilidad de apertura del anillo sometido a una gran tensión. Esta particularidad es aprovechada para la obtención de surfactantes y detergentes (tensoactivos), agentes antiestáticos y anticorrosión, aceites lubricantes, aditivos textiles, cosméticos y en la síntesis fina de moléculas orgánicas, empleando en particular epóxidos ópticamente activos como intermediarios en la producción de compuestos con actividad biológica y como bloques en la construcción de diversas moléculas

---

<sup>12</sup> Noda C., Alt G. P., Werneck R. M. y colaboradores, Aldol condensation of citral with acetone on basic solid catalysts, *Braz. J. Chem. Eng.*, 15 (1998)

<sup>13</sup> Mercier C. y Chabardes P., Organometallic chemistry in industrial vitamin A and vitamin E synthesis, *Pure & Appl. Chem.*, 66 (1994) pp. 1509-1518

<sup>14</sup> United States Patent Office. Process for preparation of methyl ionones. Inventores: Peter S. Gradeff, Andover, N.J., asignado a Rhodia Inc., Patentado Oct. 8, 1974

<sup>15</sup> Pfander H., Kamber M. y Battagay-Nussbaumeferi Y., Synthese von 1,2-epoxy-lycopin und 1,2, 1', 2'-diepoxylycopin, *Helv. Chim. Acta.*, 63 (1980) pp.1367-1376

<sup>16</sup> Yarovaya O.I., Salomatina O.V., Korchagina D.V. y colaboradores, Transformations of 6,7-epoxy derivatives of citral and citronellal in various acidic media, *Russ. J. Org. Chem.*, 38 (2002) pp.1594-1605

<sup>17</sup> Zou Y., Lobera M., y Snider B. B., Synthesis of 2,3-dihydro-3-hydroxy-2-hydroxylalkylbenzofurans from epoxy aldehydes. one-step syntheses of brosimacutin G, vaginidiol, vaginol, smyrindiol, xanthoarnol, and avicenol A. Biomimetic Syntheses of Angelicin and Psoralen, *J. Org. Chem.*, 70 (2005) pp.1761-1770

<sup>18</sup> Rebsdatt S., Ethylene oxide, ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2012)

quirales<sup>19</sup>. En este campo se destaca el trabajo de Sharpless, uno de los científicos más sobresalientes de los últimos treinta años, distinguido por la contribución al conocimiento de la epoxidación asimétrica, siendo por este motivo acreedor al premio nobel en el 2001. Actualmente el alcance de la metodología desarrollada por Sharpless ha superado grandes proporciones, permitiendo la obtención de productos farmacéuticos, tales como antibióticos, fármacos antiinflamatorios y otras medicinas<sup>19,20</sup>. Las metodologías químicas de oxidación de terpenos han sido ampliamente usadas y aparecen diversas publicaciones en el tema<sup>21,22</sup>.

Siendo los terpenos olefinas, se caracterizan por la presencia de uno o más dobles enlaces C-C. Su gran versatilidad sintética los hace atractivos como materias primas en la obtención de una amplia variedad de productos químicos orgánicos, tanto intermedios como finales; por su disponibilidad en condiciones de alta pureza y precios relativamente bajos. El estudio de los terpenos y sus derivados en la química moderna, se debe a su polifuncionalidad, a la versatilidad de su reactividad y su aplicación en diversos campos de la actividad humana, por ejemplo, medicina y perfumería<sup>23</sup>. Es muy prometedora la investigación sobre epóxidos de terpenos, que pueden transformarse en alcoholes, aldehídos, cetonas y compuestos heterocíclicos. Los monoterpenos más investigados son el limoneno, carvona, carveol y alcohol perílico, especialmente desde el punto de vista quimioterapéutico<sup>24</sup>.

### 3.2.1 Epoxidación del citral

Dentro de los primeros estudios sobre la oxidación del citral se encuentra su epoxidación con peróxido de hidrógeno<sup>25</sup>. Desde esa fecha hasta la actualidad se han realizado numerosas modificaciones a las reacciones de epoxidación de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, no obstante son

---

<sup>19</sup> (a) Besse, P. y Veschambre, Chemical and biological synthesis of chiral epoxides. *H. Tetrahedron*, 50 (1994) pp. 8885-8927. (b) Bonini, C. y Righi G., A critical outlook and comparison of enantioselective oxidation methodologies of olefins. *Tetrahedron*, 58 (2002) pp. 4981-5021

<sup>20</sup> Li, A.-H., Dai, L.-X. y Aggarwal, V. K., Asymmetric ylide reactions: epoxidation, cyclopropanation, aziridination, olefination, and rearrangement, *Chem. Rev.*, 97 (1997) pp. 2341-2372

<sup>21</sup> Monteiro J. L. F. Y. Veloso C. O, Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals, *Top. Catal.*, 27 (2004) pp.169-180

<sup>22</sup> Silva J. M. De S., Vinhado F. S., Mandelli D. y colaboradores, The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations. *J. Mol. Catal.A: Chem.*, 252 (2006) pp. 186-193

<sup>23</sup> Swift K.A., Catalytic Transformations of the major terpene feedstocks, *Top. Catal.*, 27 (2004) pp.143-155

<sup>24</sup> Nakajima H., Takase S., Terano H. y colaboradores, New antitumor substances, FR901463, FR901464 and FR901465, *J. Antibiot.*, 50 (1997) pp. 96-99

<sup>25</sup> a) Payne, G., Notes. Alkaline epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, *J. Org. Chem.*, 26 (1966) pp 250-252. b) Honwad, V. K. y Rao A. S., citral epoxide, *Curr. Sci.*, 35 (1966) pp. 333



relativamente escasas las publicaciones sobre el citral. Se han alcanzado epoxidaciones eficientes del citral, limoneno, carvona y linalol con peróxido de hidrógeno en acetonitrilo a temperatura ambiente en presencia de ácidos carboxílicos utilizando el compuesto dinuclear de Mn (IV)  $[\text{LMn}(\text{O})_3\text{MnL}](\text{PF}_6)_2$  (L=1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) como catalizador<sup>26</sup>.

También se ha estudiado la síntesis de peróxidos e hidroperóxidos de citral, pulegona y canfeno por oxidación fotoquímica<sup>27</sup>. Para el citral, la epoxidación fotoquímica con  $\text{H}_2\text{O}_2$  produjo una mezcla de epóxidos en los dobles enlaces  $\text{C}^2=\text{C}^3$  y  $\text{C}^6=\text{C}^7$ ; por oxidación térmica con ácido *m*-cloroperoxisulfónico a temperatura ambiente se obtuvo únicamente epóxidos 6,7 como una mezcla de isómeros *E* y *Z* con respecto al doble enlace  $\text{C}^2=\text{C}^3$  y aplicando una oxigenación fotosensibilizada en presencia de tetrafenilporfirina, rosa de Bengala o clorofila, se obtuvo una mezcla de dos hidroperóxidos isómeros, (2*E*)-6-hidroperoxi-3,7-dimetilocta-2,7-dienal y (2*E*,5*E*)-7-hidroperoxi-3,7-dimetilocta-2,5-dienal. La epoxidación regioselectiva del doble enlace  $\text{C}^6=\text{C}^7$  del 2-(*E*, *Z*)-citral con clorito de sodio fue reportada por Zhang y colaboradores<sup>28</sup> sin el uso de catalizador quiral con un rendimiento del 53%. Este hecho se explica teniendo en cuenta que este doble enlace tiene una densidad electrónica relativamente mayor que el doble enlace en  $\text{C}^2=\text{C}^3$ .

La epoxidación de citral también ha sido llevada a cabo mediante el uso de sistemas bifásicos con Metiltioxorenio (MTO)<sup>29</sup> como catalizador. La bifase se compone por una solución en diclorometano de citral y catalizador (1% mol / sustrato), lo que garantiza la estabilidad de epóxidos sensibles a procesos de apertura o hidrólisis para la formación de dioles. Bajo estas condiciones es posible obtener en un tiempo de tres horas la conversión directa al epóxido 6,7 con un 100% de rendimiento.

---

<sup>26</sup> Woitiski C. B., Kozlov Y. N., Mandelli D. y colaboradores, Oxidations by the system “hydrogen peroxide–dinuclear manganese(IV) complex–carboxylic acid” : Part 5. Epoxidation of olefins including natural terpenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 222 (2004) pp. 103–119

<sup>27</sup> Elgendy, E. M. y Khayyat, S. A., Oxidation studies on some natural monoterpenes: Citral, pulegone, and camphene, *Russ. J. Org. Chem.*, 44 (2008) pp. 814–822

<sup>28</sup> Xue-Li Geng, Zhi Wang, Xiao-Qiang Li y colaboradores, A simple method for epoxidation of olefins using sodium chlorite as an oxidant without a Catalyst, *J. Org. Chem.*, 70 (2005) pp. 9610–9613

<sup>29</sup> Rudler H., Gregorio J.R., Denise B., Deloffre A., Bregeault J. M., Assessment of MTO as a catalyst for the synthesis of acid sensitive epoxides. Use of the biphasic system  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with and without bipyridine and influence of the substituents on the double bonds, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 133 (1998) pp. 255–265

### 3.3 ELECTROEPOXIDACIÓN DE TERPENOS

La síntesis electroquímica de compuestos orgánicos o inorgánicos implica la aplicación de un potencial en presencia de la superficie activa de un electrodo y el flujo de corriente resultante dirige la oxidación o la reducción de los reactivos. En este sentido, es posible realizar procesos de oxidación de alquenos como la formación de epóxidos mediante estas metodologías. Hay varias características de estos procesos que se citan a menudo como ambientalmente favorables, entre ellas están<sup>30</sup>:

- Los electrones fluyendo como corriente, pueden considerarse como uno de los reactivos.
- Las reacciones pueden darse a bajas temperaturas, reduciendo el consumo de energía, riesgo a la corrosión, falla de materiales y accidentes.
- Las reacciones pueden ocurrir en medios de baja o ninguna volatilidad.
- Los electrodos pueden considerarse como catalizadores heterogéneos que se separan fácilmente de los productos.
- El electrolito soporte y especies mediadoras electroquímicamente activas, podrían regenerarse electroquímicamente y recuperarse.
- Aumento de rendimientos.
- Incremento en la velocidad de reacción.

Por tanto, la electroquímica puede proporcionar métodos sostenibles y ambientalmente amigables para la producción de sustancias químicas, sin embargo, aún no están siendo ampliamente utilizados. Esta metodología ha sido investigada tanto para la epoxidación de alquenos naturales, como sintéticos, dando resultados que muestran sus ventajas como una ruta alternativa para la síntesis de epóxidos<sup>30</sup>.

Los alquenos pueden oxidarse electroquímicamente en disolventes nucleófilos tales como alcoholes, acetonitrilo o ácido acético usando una celda de un compartimiento, los productos aislados, son el resultado de la desactivación por nucleófilos de los iones carbonio intermediarios. La mayoría de los alquenos, muestra una onda de dos electrones con un electrodo de disco rotatorio, debida a la formación del catión radical y su posterior reacción. Los potenciales de oxidación de alquenos se

---

<sup>30</sup>Matthews M.A., Green electrochemistry. Examples and Challenges. Pure Appl. Chem., 73 (2001) pp.1305–1308

vuelven menos positivos cuando existe sustitución alquílica, los éteres enólicos se oxidan más fácilmente que los alquenos no sustituidos y la conjugación con un anillo arílico u otro doble enlace también tiene el mismo efecto<sup>31,32</sup>.

Los procesos de oxidación electroquímica de olefinas pueden ser desarrollados de dos maneras, de forma directa, oxidando los sustratos directamente sobre el ánodo, y de manera indirecta, utilizando un transportador de electrones, que corresponde usualmente a una sal haloidea, que al oxidarse se convierte en un agente oxidante y posteriormente actúa sobre el sustrato o activa un catalizador. El primer método suele ser usado para oxidaciones completas o carbonizaciones en húmedo, pero para los procesos de oxidación más suaves como la epoxidación, se escoge el segundo<sup>33</sup>.

El método se puede llevar a cabo en una o dos fases (Figura 2), en el segundo caso, el sistema se compone de una solución acuosa con un transportador de electrones y un solvente orgánico inmiscible (diclorometano<sup>34</sup> o un líquido iónico<sup>35</sup>) con un catalizador y el sustrato. Para que el proceso se lleve a cabo, la fase acuosa cuenta con una concentración elevada del transportador de electrones, que puede ser un par redox de una especie metálica o una sal haloidea (en el ejemplo, cloruro de sodio), la electrólisis de esta solución con electrodos inertes (usualmente de platino) genera el agente oxidante (ión hipoclorito). Cuando el oxidante generado se difunde a la interfaz agua - solvente orgánico, se produce la activación del catalizador que promueve la oxidación de la olefina a epóxido. Este proceso se ha llevado a cabo usando los catalizadores del tipo H<sub>2</sub>Salen como el catalizador de Jacobsen para la obtención de epóxidos de estireno e indeno, controlado bien de manera galvanostática o potencioestática, siendo la última la que produce condiciones superiores de selectividad.

---

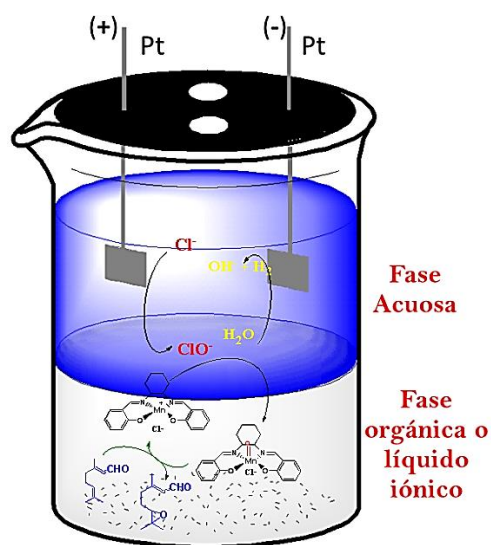
<sup>31</sup>Kandzia C. y Steckhan E., Electrochemical epoxidation of electron-poor olefins using silver bipyridine based redox mediators. *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) pp. 3695-3698

<sup>32</sup>Grimshaw J., *Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry*. Elsevier (2000) pp. 404

<sup>33</sup>Eberhard S., "Electrochemistry, 3. Organic electrochemistry", *ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry*. 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

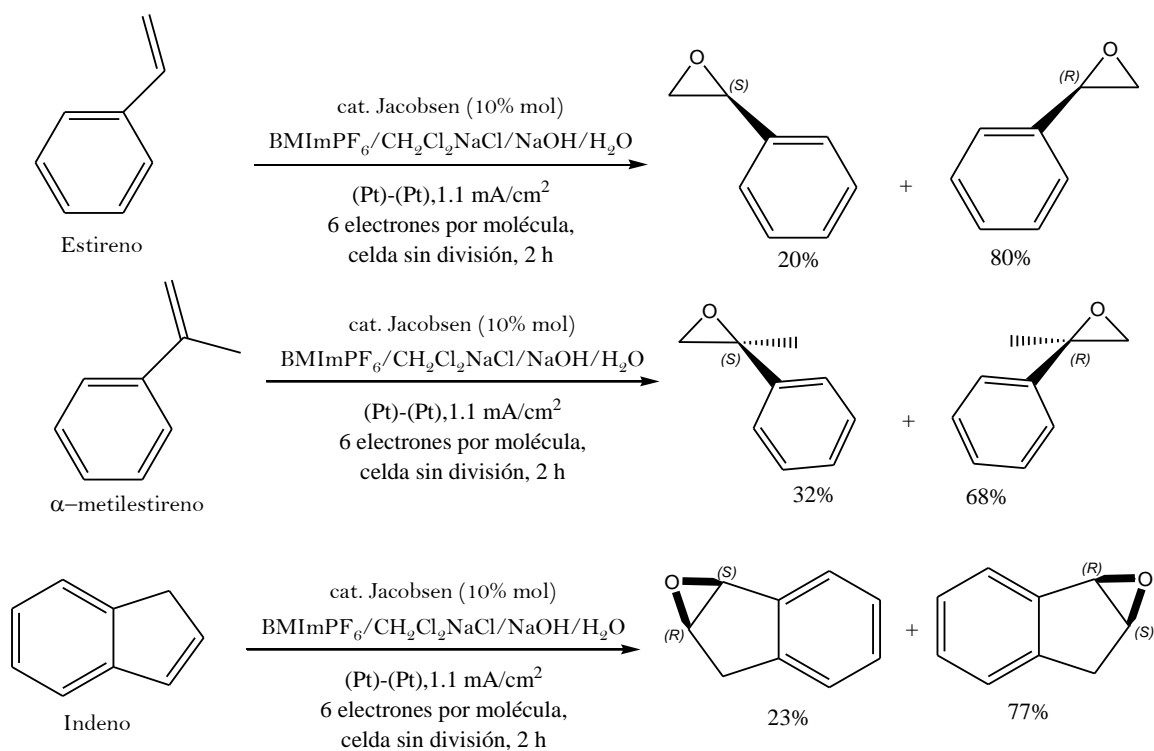
<sup>34</sup>Tanaka H., Kuroboshi M., Takeda H., Kanda H., Torii S., Electrochemical asymmetric epoxidation of olefins by using an optically active Mn-salen complex. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) pp. 75-81

<sup>35</sup>Zhao R., Tang Y., Wei S., Xu X., Shi X., Zhang G., Electrosynthesis of sodium hypochlorite in room temperature ionic liquids and in situ electrochemical epoxidation of olefins. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 106 (2012) pp.37-47



**Figura 2.** Esquema de celda bifásica de un compartimiento para reacciones de electroepoxidación.

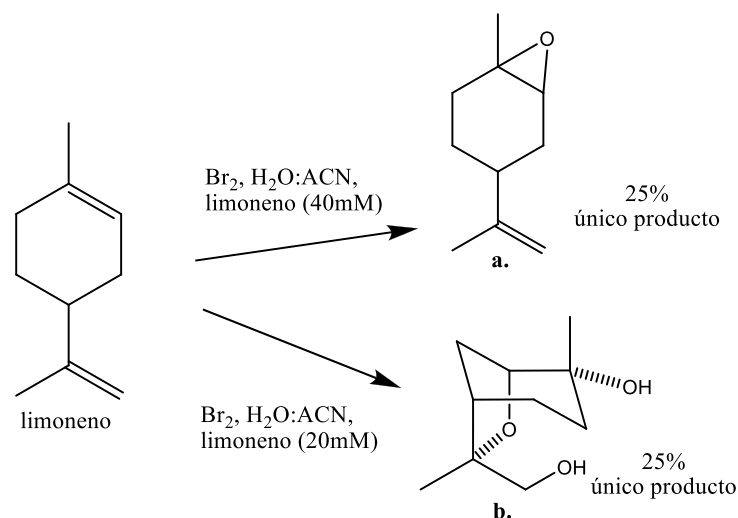
Tanaka y colaboradores<sup>34</sup> desarrollaron la técnica optimizando el tipo de transportador de electrones, el pH, la densidad de corriente y la temperatura de reacción para usar como mediador el catalizador de Jacobsen, frente a diferentes sustratos y reportaron conversiones hasta del 90% para el  $\beta$ -metilestireno con un exceso enantiomérico en el epóxido del 80%. El trabajo de Tanaka, fue retomado por Zhao y su grupo de trabajo<sup>34</sup>, usando el catalizador de Jacobsen soportado en líquidos iónicos para la electroepoxidación de estireno,  $\alpha$ -metilestireno e indeno, alcanzando conversiones y excesos enantioméricos (%ee) de 94 y 80%, 82 y 68% y 83 y 77% respectivamente cuando el líquido iónico es hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMImPF<sub>6</sub>) y la condiciones son galvanostáticas (Figura 3). La principal ventaja en este trabajo se centra en la recuperación del catalizador y la disminución del tiempo de reacción de 16 a 2 horas, probablemente por el incremento de la movilidad iónica.



**Figura 3.** Productos obtenidos en la electroepoxidación de estireno,  $\alpha$ -metilestireno e indeno según la metodología de Zhao y colaboradores.

El proceso también se ha llevado a cabo en ausencia de catalizadores. Sin embargo, cuando no se usan el transportador de electrones se producen especies del tipo X<sup>+</sup> (X=Cl, Br) que al interactuar con el sustrato forman productos halogenados<sup>36</sup>, siendo la obtención de epóxidos dependiente de la concentración de sustrato. Para el terpeno limoneno, Inês y colaboradores<sup>24</sup> han probado la oxidación electroquímica dirigiendo el proceso a la formación de epóxidos evitando el uso de concentraciones elevadas de agentes oxidantes fuertes que pueden generar sobre-oxidaciones. Ellos investigaron la oxidación electroquímica indirecta del limoneno con Br<sub>2</sub> generado *in situ* a partir de ión bromuro en un medio de acetonitrilo (ACN)/agua, con una conversión del 25% a una concentración de 40 mM del terpeno a las formas *cis*-/*trans*- endocíclicas del epóxido (Figura 4. a). Cuando la concentración es menor se aísla con el mismo rendimiento un compuesto heterocíclico (Figura 4. b) debido a la variación en la aparición de bromo en el sistema durante el proceso electrólisis del medio.

<sup>36</sup> Inês M., Mendonça A. J., Esteves A. P. y colaboradores, Electroepoxidation of natural and synthetic alkenes mediated by sodium bromide., C. R. Chimie, 12 (2009) pp. 841-849



**Figura 4.** Electroepoxidación de limoneno bajo las condiciones de Inês M. y colaboradores.

En el Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)<sup>37</sup> se ha conseguido el epóxido 6,7 de citral con un rendimiento del 44% mediante el uso del catalizador cloruro de *trans*-(±)-N, N'-bis(saliciliden)-1,2-ciclohexanodiaminomanganeso (III) ( $[\text{Mn}(t\text{-Salcn})]\text{Cl}$ ) y su forma (*R,R*)-, utilizando como agente oxidante el ión hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) generado *in situ* electroquímicamente. El proceso se desarrolla en un sistema bifásico, compuesto por una solución de citral y catalizador (5% mol/sustrato) en diclorometano y una solución de cloruro de sodio 1M tamponada a pH 11 con buffer de fosfatos la cual se electroliza a 20 mA/cm<sup>2</sup> en una celda como la que se esquematiza en la Figura 2.

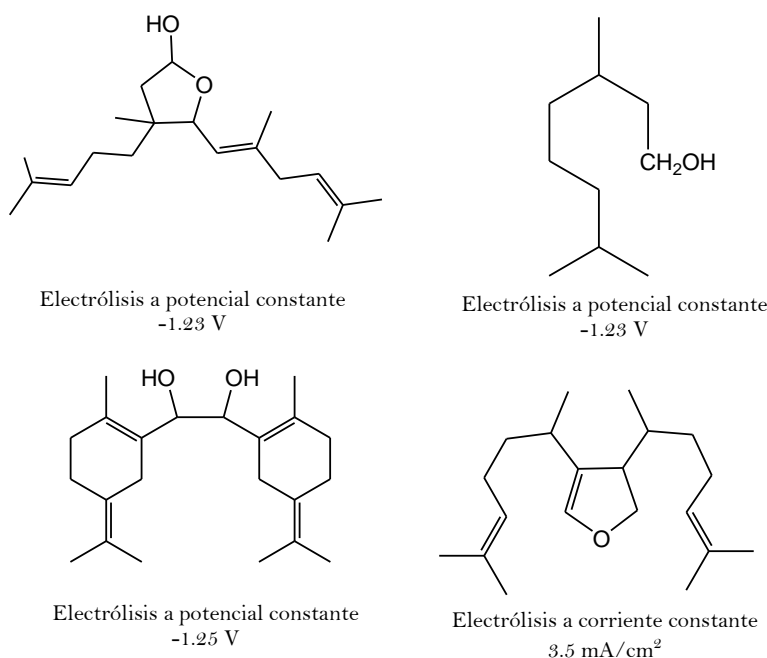
### 3.3.1 Estudios electroquímicos sobre Citral

La reducción electroquímica del compuesto ha sido realizada por Gulytai y Strelets<sup>38</sup>. El citral fue probado sobre electrodos de Hg, Au, Pt, Cu y carbón vítreo en soluciones de dimetilformamida y ácido acético. Se comprobó que la hidrogenación catalítica de citral fue la ruta de reacción predominante sobre los electrodos de Pt y Cu mediante una adición de hidrógeno siguiendo un mecanismo 1,2 y 1,4. Rajapakse y colaboradores por su parte, comprobaron que se pueden obtener diferentes derivados reducidos de citral mediante electrólisis de soluciones acuosas tamponadas con

<sup>37</sup> a) Mosquera Ramírez M. F., Determinación del rendimiento de la reacción de epoxidación de citral por vía electroquímica empleando un catalizador tipo manganeso-salen (Mn-Salen), trabajo de grado para optar al título de químico, Universidad del Cauca, Colombia, 2014, pp. 57, b) Portilla Zúñiga O.M. (Joven investigador), Cuervo Ochoa G. (Tutor), Informe extenso proyecto "Epoxidación de citral con un catalizador quiral Mn-Salen ID: 3602" (2014), Universidad del Cauca, pp. 30

<sup>38</sup> Gulytai V.P. y Strelets V.V., Electrochemical hydrogenation of citral 6. Voltametric measurements in DMF solutions of citral and acetic acid. Russ. Chem. Bull., 48 (1999) pp. 202-204

acetato variando condiciones de potencial y corriente<sup>39</sup>, con adición de etanol al medio de reacción pueden obtenerse varios compuestos heterocíclicos y con ácido perclórico se obtienen rendimientos cuantitativos de 3,7-dimetiloctanol (Figura 5)



**Figura 5.** Transformaciones electroquímicas de citral bajo las condiciones de Rajapakse y colaboradores.

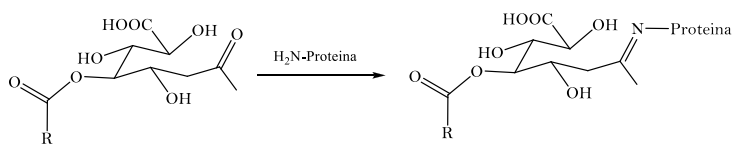
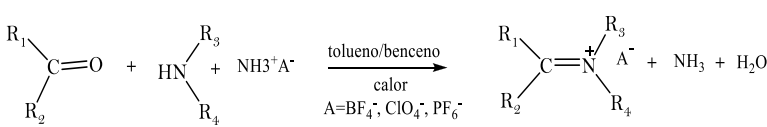
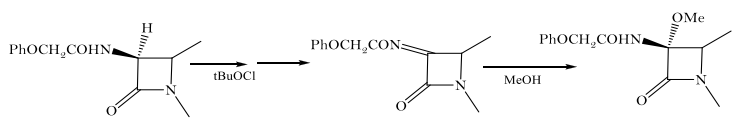
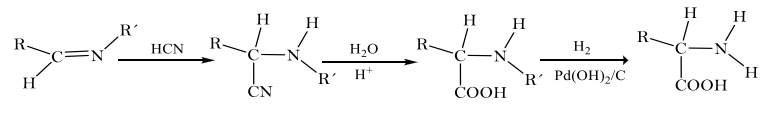
### 3.4 COMPLEJOS M-Salen COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

#### 3.4.1 Ligandos del tipo H<sub>2</sub>Salen

Las bases de Schiff son compuestos que presentan el grupo funcional imino  $-C=N-R$ , donde el grupo  $-R$  corresponde a un grupo alquilo o arilo y no un átomo de hidrógeno. Son producto de la condensación de una amina primaria y un aldehído, mediante una reacción reversible que puede ser catalizada por un ácido o una base y que generalmente se realiza con calentamiento. Las bases de Schiff (también llamadas azometinas o iminas) derivadas de aldehídos aromáticos son más estables que las que provienen de aldehídos alifáticos, dado que la aromaticidad permite la conjugación efectiva en la estructura del derivado imínico. Aquellas originadas por aldehídos alifáticos son relativamente inestables y pueden ser polimerizadas con facilidad. Estos compuestos tienen gran importancia química y biológica (Tabla 1) por lo que son tema frecuente de investigación.

<sup>39</sup> Rajapakse R.M.G., Perera J.S.H.Q. y Nawas M.I.M, Electrochemical modification of citral, J. Natn. Sci. Coun. Sri Lanka, 24 (1996) pp. 133-140

**Tabla 1.** Algunos usos químicos y biológicos de las bases de Schiff

Reacción	Ejemplo	Importancia
Acilación		Síntesis de productos naturales <sup>40</sup>
Hidrólisis de sales de iminio o de iminas		Síntesis de Aminas <sup>41</sup> , Aldehídos por los métodos de Sommelet, Sommelet-Muller y Gatterman <sup>42</sup>
Adición de alcóxidos a iminas para la obtención de $\alpha$ -alcoxi amino compuestos		Síntesis estereoespecífica "one-pot" para la obtención de derivados de cefalospirina <sup>43</sup>
Adición de cianuro de hidrógeno		Síntesis de aminoácidos (Reacción de Strecker) <sup>44</sup>

<sup>40</sup> Wang J., Davis M., Li F. y colaboradores, A novel approach for predicting acyl glucuronide reactivity via Schiff base Formation: Development of rapidly formed peptide adducts for LC/MS/MS measurements, Chem. Res. Toxicol., 17 (2004) pp.1206-1216

<sup>41</sup> O'Connor D., Lauria A., Bondi S.P. y colaboradores, Direct Leuckart-type reductive amination of aldehydes and ketones: a facile one-pot protocol for the preparation of secondary and tertiary amines, Tetrahedron Lett., 52 (2011) pp. 129-132

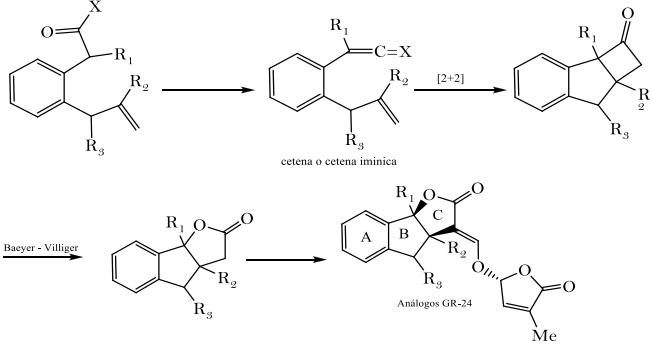
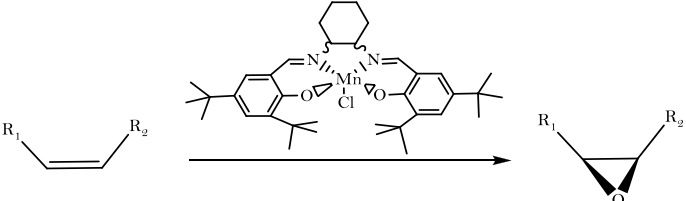
<sup>42</sup> Wang Z., Gatterman aldehyde synthesis, John Wiley & Sons, Inc. (2010)

<sup>43</sup> a) UNITED STATES PATENT. Process for preparing 7  $\alpha$ -alkoxycephalosporin derivatives. Inventores: Yanagisawa H., Ando A., Fukushima M., Nakao H., Fecha de solicitud: 30 oct 1975. Estados Unidos, patente de investigación, US 1977/4048155, 13, septiembre, 1977, b) UNITED STATES PATENT. Process for preparing alkoxyated derivatives of cephalosporin compounds. Inventores: Yanagisawa H., Ando A., Fukushima M., Nakao H., Fecha de solicitud: 3 jul 1975. Estados Unidos, patente de investigación, US 1977/4051320, 27, septiembre, 1977

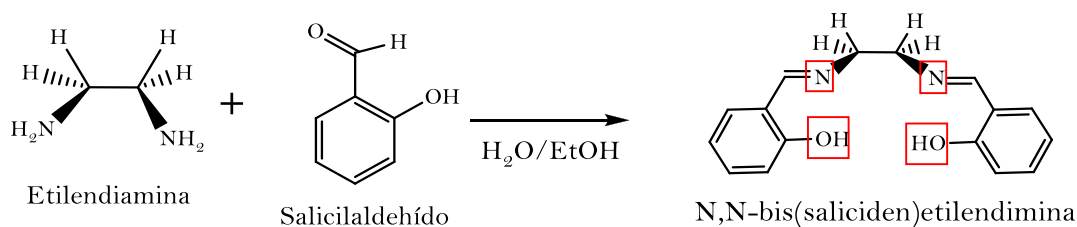
<sup>44</sup> Harada K. y Okawara T., Sterically controlled synthesis of optically active organic compounds. XVIII. Asymmetric synthesis of amino acids by addition of hydrogen cyanide to the Schiff bases, J. Org. Chem., 38 (1973) pp. 707-710



**Tabla 1.** Algunos usos químicos y biológicos de las bases de Schiff (Continuación).

<p>Cicloadiición [2+2]</p>	 <p>cetena o cetena iminica</p> <p>Baeyer-Villiger</p> <p>Análogos GR-24</p>	<p>Síntesis de estrigolactonas<sup>45</sup></p>
<p>Síntesis de complejos</p>		<p>Catalizadores para reacciones orgánicas de oxidación, adición, apertura, etc.<sup>46-47</sup></p>

En química de coordinación las azometinas más utilizadas como ligandos son las sintetizadas a partir de la condensación de salicilaldehído y diaminas alquílicas, quirales o arílicas. Los compuestos obtenidos se caracterizan por presentar dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno como potenciales donadores de electrones (ligando tetradentado). La palabra SALEN es un acrónimo ampliamente usado para denotar una familia de bisiminas que tienen una estructura derivada del *N,N'*-bis(saliciden)etilendiamina [H<sub>2</sub>Salen] que se obtiene a partir de la etilendiamina<sup>40</sup> y el salicilaldehído, siendo el ejemplo más representativo de las bases de este tipo y es también el ligando más sencillo dentro de su clase (Figura 6).



**Figura 6.** Síntesis del Ligando *N,N'*-bis(saliciden)etilendimina [H<sub>2</sub>Salen]

<sup>45</sup> Lachia M., Wolf H.C. y De Mesmaeker A., Synthesis of strigolactones analogues by intramolecular [2+2] cycloaddition of ketene-iminium salts to olefins and their activity on *Orobanche cumana* seeds, Biorg. Med. Chem. Lett., 24 (2014) pp. 2123-2128

<sup>46</sup> Baleizao C. y García H., Chiral salen complexes: An overview to recoverable and reusable homogeneous and heterogeneous catalysts, Chem. Rev., Vol. 106, (2006) pp. 3987-4043

<sup>47</sup> Gupta K.C. y Kumar Sutar A., Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, Coord. Chem. Rev., 252 (2008) pp.1420-1450

Dentro de este tipo de compuestos también se encuentran los ligandos *N,N'*-orto-fenilenebis(salicilaldimina), ( $H_2$ Salophen) y *N,N'*-ciclohexilen-bis-(salicilaldimina) ( $H_2$ Salcn) este último, cuenta con actividad óptica al igual que el obtenido a partir de la 1,2-difeniletildiamina.

La síntesis de estos ligandos se ha desarrollado generalmente usando solventes como metanol, etanol, tolueno o cloroformo. En todos los casos los períodos de reacción se reportan desde 60 minutos hasta tres o más horas a temperaturas entre 60 y 120 °C. Actualmente, debido al auge de la química verde y el desarrollo de métodos de síntesis menos contaminantes y rápidos, se están estudiando diferentes metodologías más amigables que el procedimiento clásico, con el fin de reducir el impacto de la síntesis de iminas simples y bisiminas. Tal es el caso de la implementación de la sonoquímica y la mecanoquímica para la obtención del compuesto derivado de la *p*-toluidina y el metoxisalicilaldehído con rendimientos mayores al 95% en tiempos de 10 a 13 minutos a 45 °C<sup>48</sup>. El ultrasonido y las microondas también muestran resultados importantes para los derivados de nicotinhidracida, aminas aromáticas y varios aldehídos sustituidos en tiempos que van desde 2 a 25 minutos a temperaturas entre 60 y 90 °C. En todas las investigaciones la principal dificultad corresponde a que el rendimiento del producto depende en gran medida de la temperatura y la potencia de las ondas a la cual se somete la mezcla de reacción<sup>49,50</sup>. Otro de los principales inconvenientes en este tipo de síntesis es el uso de solventes altamente contaminantes como metanol, tolueno y cloroformo que la hacen poco práctica, haciendo que se aparte de los principios de la química verde.

Dentro de este contexto, el agua como solvente verde constituye un medio de síntesis con el cual se minimiza el impacto ambiental negativo, puesto que es posible incrementar las velocidades de formación de diferentes compuestos imínicos sin necesidad de activación térmica o de otro tipo. Uno de los estudios más representativos de esta nueva metodología de síntesis<sup>51</sup>, indica la obtención de 18 bisiminas diferentes derivadas tanto de aldehídos aromáticos como de alquídicos, en los que el

---

<sup>48</sup> Bendale A. R., Bhatt R., Nagar A. y colaboradores, Schiff base synthesis by unconventional route: An innovative green approach, *Der Pharma Chem.*, 3 (2011) pp. 34-38

<sup>49</sup> Thalla N., Devineni S. R., Parimi B. N. y colaboradores, A Facile, Catalyst-free green synthesis for Schiff's bases in aqueous medium under ultrasonic irradiation conditions and their antimicrobial activity, *Der Chem. Sinica*, 3 (2012) pp. 808-816

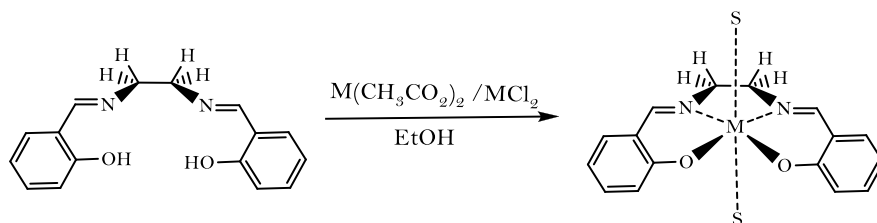
<sup>50</sup> Bhagat S., Sharma N. y Chundawat T. S., Synthesis of some salicylaldehyde-based Schiff bases in aqueous media, *E- J. Chem.*, 2013, Article ID 909217, 4 pages

<sup>51</sup> Koteswara V., Subba Reddy S., Krishnaa B. S. y colaboradores, Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates, *Green Chem. Lett. Rev.*, 3 (2010) pp. 217-223

proceso de síntesis además de desarrollarse a temperatura ambiente disminuye el tiempo de reacción desde 4 horas a 5 minutos en algunos casos.

### 3.4.2 Complejos de coordinación Salen-M<sup>n+</sup>

En los complejos formados por ligandos análogos al H<sub>2</sub>Salen con metales de transición, el ligando tetradentado coordina por sus átomos de nitrógeno y oxígeno, ubicando al centro metálico en una cavidad cuadrado planar. Los complejos así formados exhiben una geometría octaédrica, con un octaedro distorsionado con moléculas de disolvente apicales que pueden ser desplazadas para anclar sustratos, por lo que la gran mayoría cuenta con propiedades catalíticas para diferentes tipos de reacciones orgánicas<sup>43</sup>. Con el ligando H<sub>2</sub>Salen y ligandos relacionados además de los compuestos de Ti, Fe y Mn, son conocidos compuestos tipo salen de Co<sup>52, 53, 54</sup>, Ni<sup>44</sup>, Zr<sup>55</sup>, Cr<sup>44, 56</sup>, V<sup>44, 57</sup>, Cu<sup>44, 58</sup>, Ru<sup>44</sup>, Pd, Zn, Mg y Al, además de derivados de tierras raras como el U, La<sup>59</sup> y Gd<sup>60</sup>. El método de síntesis más común para su obtención es la condensación entre el ligando y una sal metálica en solventes próticos como etanol o metanol (Figura 7).



**Figura 7.** Síntesis de los complejos metálicos con el ligando H<sub>2</sub>Salen

<sup>52</sup>Katsuki T., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2, 2nd Edition. Edited by M. Beller and C. Bolm, WILEY-VCH (2004)

<sup>53</sup>Wezenberg S. J., Kleij A. W., Cooperative Activation in the Hydrolytic Kinetic Resolution of Epoxides by a Bis-Cobalt (III)salen-Calix[4]arene Hybrid. *Adv. Synth. Catal.*, 352 (2010) pp. 85 – 91

<sup>54</sup>Zhang R., Ma J., Wang W., Wang B. y Li R., Zeolite-encapsulated M(Co, Fe, Mn)(SALEN) complexes modified glassy carbon electrodes and their application in oxygen reduction. *J. Electroanal. Chem.*, 643 (2010) pp. 31–38

<sup>55</sup>Watanabe A., Uchida T., Irie R. y colaboradores, Zr[bis(salicylidene)ethylenediaminato]-mediated Baeyer–Villiger oxidation: Stereospecific synthesis of abnormal and normal lactones. *PNAS*, 101 (2004) pp. 5737–5742

<sup>56</sup>Clarke E.F., McGarrigle E. M. y Gilheany D. G., Cr-Salen mediated asymmetric epoxidation of alkenes: rational complex design and substrate scope of catalyst. *General Papers ARKIVOC*, Vol.1 (2005) pp. 30-38

<sup>57</sup>Kianfar A.H. y Mohebbi S., Synthesis and Electrochemistry of Vanadium(IV) Schiff Base Complexes, *J. Iran. Chem. Soc.*, 4 (2007) pp. 215-220

<sup>58</sup>Rajagopal G., Selvaraj S. y Dhahagani K., Asymmetric cyanosilylation of ketones catalyzed by recyclable polymer-supported copper(II) salen complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 21 (2010) pp. 2265–2270

<sup>59</sup>Yao L., Wang L., Pan X. y colaboradores, Synthesis, characterization and catalytic activity of Salen-(sodium)<sub>2</sub> and (Salen)<sub>2</sub>-lanthanum-sodium complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 373 (2011) pp. 219-225

<sup>60</sup>Gao T., Yan P., Li G., Zhang J. y colaboradores, Correlations between structure and magnetism of three N,N'-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) gadolinium complexes. *Solid State Sci.*, 12 (2010) pp. 597–604

La configuración del ligando alrededor del metal es consecuencia directa del método de síntesis empleado y puede ser alterada por las condiciones en las que se lleve a cabo su coordinación al metal.

### 3.4.3 Síntesis Electroquímica de complejos quirales M-(SALEN)

A pesar de que la síntesis química es la primera opción para la preparación de complejos, la síntesis electroquímica, es un método preparativo que cuenta con ventajas ambientales y de costos que pueden superar la síntesis clásica. Consiste en la oxidación electrolítica del metal en estado de oxidación cero (ánodo) en un solvente orgánico que se hace conductor mediante el uso de electrolitos de fondo y que contiene al ligando disuelto. La celda electroquímica se completa con un cátodo de un metal noble como el platino, trabajándose usualmente sin control de potencial pero si de corriente, se determinan entonces, los parámetros del tiempo requerido para el proceso y la eficiencia de la corriente basados en el desgaste del ánodo de sacrificio<sup>61</sup>.

Los complejos metálicos que pueden obtenerse incluyen todos los compuestos de coordinación; aductos moleculares, quelatos metálicos, complejos  $\pi$ , estructuras di-, tri-, homo y heterometálicas, así como algunos compuestos organometálicos  $\sigma$ . Sin embargo la mayoría de complejos sintetizados electroquímicamente corresponden a las primeras dos clases mencionadas antes<sup>62</sup>. Los complejos azometínicos (con bases de Schiff) de Mn (II) y Mn (III) han sido sintetizados por vía electroquímica obteniéndose altos rendimientos y pureza del producto algo complicado cuando se trata de un metal con capacidad oxidante tan elevada<sup>36</sup>. De la misma forma se han sintetizado complejos de Zn, Co, Cd, Ni y Cu con ligandos azometínicos tridentados<sup>63</sup> obteniéndose solo quelatos mononucleares que no se generan por la síntesis usual (reflujo de una sal del metal en un solvente con el ligando), con altos rendimientos (entre el 83-95%) y con la ausencia de aniones (Figura 8).

De esta manera también ha sido posible preparar compuestos con ligandos bases de Schiff tridentadas, siendo del tipo donador N, N, N para Ni y Zn<sup>64</sup>, y compuestos con bases de Schiff y

---

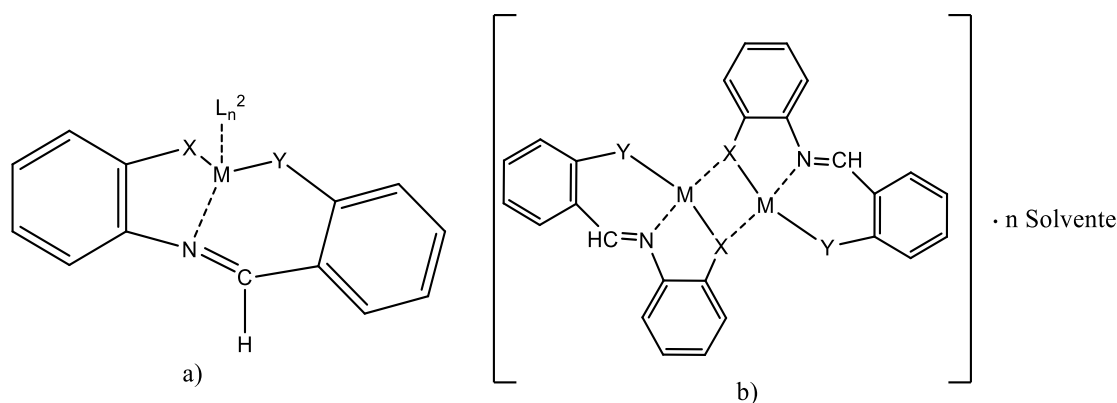
<sup>61</sup> Hoyos Saavedra. Olga Lucía., Síntesis de complejos metálicos como posibles modelos de las metaloenzimas, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, España, 2000

<sup>62</sup> Garnovskii A. D. y Kharisov B. I., Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds, Cap 2, Elsevier, 1999, ISBN: 978-0-444-72000-9

<sup>63</sup> Kharisov B.I., Garnovskii D.A, Blanco L.M. y colaboradores, Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands, Polyhedron, 18 (1999) pp.985-988

<sup>64</sup> Garnovskii D.A., Guedes da Silva M.F.C., Kopylovich M.N. y colaboradores, Electrochemical synthesis of adducts of 2-aminopyridine or methanol in metal chelates of a N,N,N-tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures of the Ni(II) and Zn(II) derivatives. Polyhedron, 22 (2003) pp.1335-1340

donadores azufrados<sup>65</sup> para el cobalto. También una serie de complejos de zinc con pirimidina-2-tionato y sus aductos con donores N, N (bipiridina y fenantrolina)<sup>66</sup>.



**Figura 8.** Compuestos azometínicos tridentados a) electrosíntesis, b) síntesis tradicional.

La síntesis electroquímica de compuestos del tipo SALEN, llevadas a cabo en nuestro grupo<sup>36, 67</sup>, ha alcanzado buenos rendimientos para metales de la primera serie de transición y para el complejo de manganeso obtenido a partir de las formas trans y la forma meso del ligando *N,N'*-bis(saliciden)-1,2-cilohexanidiimina, con las ventajas de pureza, reducción de costos, tiempo y volumen de residuos para la obtención del producto.

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

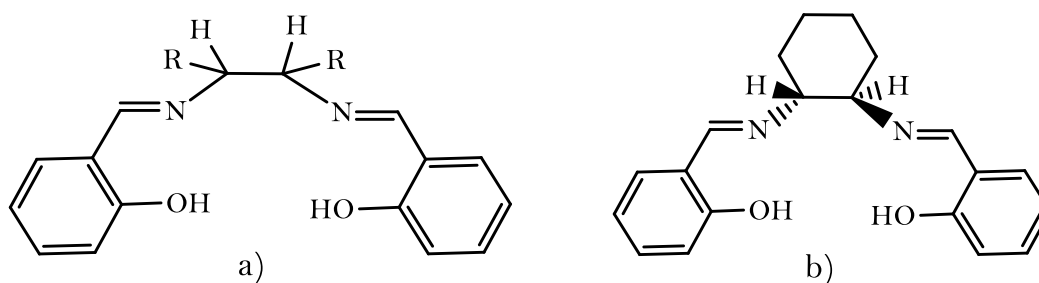
<sup>65</sup>García-Vázquez J.A., Romero J., Durán M.L. y colaboradores, Electrochemical synthesis of metal (II) complexes of Schiff base 2-tosylamino (2'-pyridyl)aniline: the crystal structure of bis-[2-tosylamino(2'-pyridyl) anilinato] cobalt(II). *Polyhedron*, 17 (1998) pp. 1547-1552

<sup>66</sup>Rodríguez A., Sousa-Pedrares A., García-Vázquez J. A. y colaboradores, Electrochemical synthesis and characterization of zinc(II) complexes with pyrimidine-2-thionato ligands and their adducts with N,N donors, *Polyhedron*, 28 (2009) pp.2240-2248

<sup>67</sup>Portilla Zúñiga, Omar Miguel, "Electrosíntesis y caracterización de complejos de Fe(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando *N,N'*-bis(saliciden)etilendiimina", trabajo de grado para optar al título de Químico, Universidad del Cauca, Popayán, 2012

### 3.5 CATALIZADORES DEL TIPO SALEN Y ENANTIOSELECTIVIDAD EN LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN

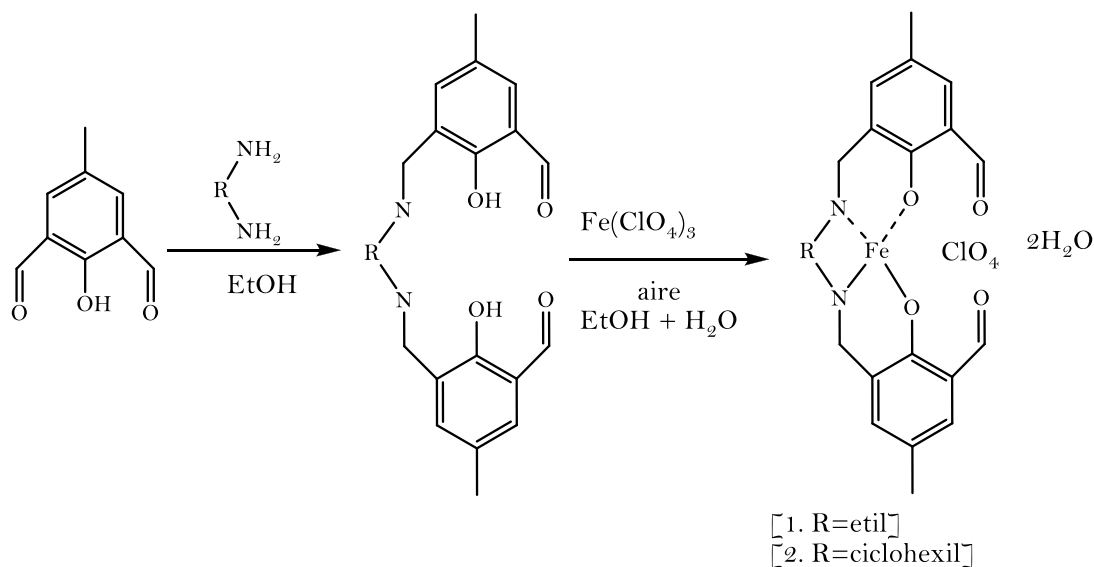
Los catalizadores clásicos para los procesos de oxidación selectiva de compuestos proquirales como son algunos terpenos, son complejos derivados de análogos del ligando  $H_2Salen$  (bis(saliciden)etilendiimina) con carbonos quirales en el puente imino ubicado entre los dos grupos aromáticos. La amina comúnmente usada es el 1,2-diaminociclohexano, en cualquiera de sus formas enantioméricas (Figura 9).



**Figura 9.** Ligandos SALEN a) bis(saliciden)etilendiimina b)bis(saliciden)-1,2-ciclohexanodiimina

La posibilidad de usar diferentes tipos de aminas y salicilaldehídos sustituidos para la obtención de ligandos con características estructurales definidas, ha permitido el desarrollo de catalizadores en los que varía no solo la actividad del compuesto si no también la selectividad de la reacción. Por ejemplo los complejos Salen-Fe (III) usados como agentes oxidantes por Chattopadhyay y Das<sup>68</sup> con ligandos derivados del 2,6-Diformil-4-metilfenol y etilendiamina o ciclohexanodiamina (Figura 10) muestran actividad para la epoxidación de dobles enlaces en estireno y estilbena con iodosilbenceno como fuente de oxígeno.

<sup>68</sup>Chattopadhyay T. y Das D., Studies of the catalytic activity of Fe (III) (salen) complexes as epoxidation catalysts. *J. Coord. Chem.*, 62 (2009) pp. 845–853



**Figura 10.** Epoxidación de estilbeno y estireno usando un complejo Salen- Fe(III)

El compuesto más representativo para oxidaciones asimétricas de olefinas es el catalizador de Jacobsen<sup>10</sup>, un quelato de Mn(III) con *N,N'*-bis-3,5-diterbutilsaliciden-1,2-ciclohexanodimina, usado como catalizador en las reacciones de oxidación de olefinas en presencia de diferentes oxidantes (desde el hipoclorito hasta el oxígeno molecular). El catalizador de Jacobsen-Katsuki (una variación del anterior), obtenido a partir de la condensación de 3,5-diterbutilsalicilaldehído y la amina quiral 1, 2-ciclohexanodiamina o una dietilamina sustituida quiral, también ha permitido alcanzar rendimientos aceptables en la epoxidación enantioselectiva de alquenos naturales como los terpenos y sintéticos como el estireno y el estilbeno <sup>69,70</sup>.

### 3.5.1 Efectos de los sustituyentes sobre los anillos aromáticos en su acción como catalizadores

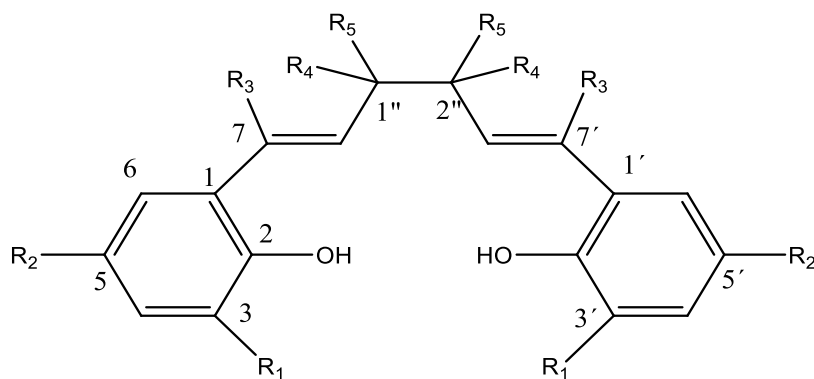
La estructura del ligando H<sub>2</sub>Salen puede variarse con sustituyentes tanto en el puente imino como en los grupos aromáticos (Figura 11), lo que tiene influencia directa en su acción como catalizador. Las investigaciones han demostrado que sustituyentes voluminosos en las posiciones 3,3' del

<sup>69</sup>Katsuki T., Fascination of metallocalen complexes: Diverse catalytic performances and high asymmetry-inducing ability. *TCIMAIL*,124 (2006) pp. 2-12

<sup>70</sup>Katsuki T., Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen) manganese (III) complexes as catalysts. *Coord. Chem. Rev.*,140 (1995) pp. 189-214

ligando favorecen la enantioselectividad de los procesos de oxidación<sup>71</sup> puesto que limitan los posibles acercamientos del sustrato a la forma activa del catalizador debido al efecto estérico inducido por la estructura orgánica. Este aumento de selectividad también depende de la conformación del sustrato, ya que se observó un dramático efecto en la enantioselectividad de la epoxidación de olefinas *cis*-disustituídas<sup>72</sup> como el  $\beta$ -metilestireno y la 2-ciclohexen-1-ona. En los trabajos de Cubillos<sup>73</sup> y Dariva Pinto<sup>74</sup> sobre R-(+)-limoneno y L-(-)-limoneno se confirma que la configuración espacial también influye en el rendimiento, observándose inducción asimétrica en la que los mayores rendimientos se obtienen cuando la forma quiral del catalizador de Jacobsen coincide con la del limoneno.

Se reporta además que la modificación de los sustituyentes en las posiciones 5, 5' afectan también las selectividades de las reacciones de epoxidación<sup>75</sup> ya que se ve modificado el entorno electrónico del metal variando entonces su acción como ácido de Lewis y por tanto la fortaleza del enlace M=O en la forma activa del catalizador. Los grupos sustituyentes más comúnmente usados en este tipo de compuestos corresponden a grupos terc-butilo, nitro, halógenos y alcóxidos.



**Figura 11.** Grupos susceptibles de sustitución en la estructura carbonada del ligando H<sub>2</sub>Salen

<sup>71</sup> Cavallo L. y Jacobsen H., Electronic effects in (salen)Mn-based epoxidation catalysts. *J. Org. Chem.*, 68 (2003) pp. 6202-6207

<sup>72</sup> Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R., Jacobsen E. N., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) pp. 2801-2803

<sup>73</sup> Cubillos J., Vásquez S., Montes de Correa C., Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation. *Appl. Catal., A*, 373 (2010) pp. 57-65

<sup>74</sup> Dariva Pinto L., Dupont J., F. de Souza R., Bernardo-Gusmao K., Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids. *Catal. Commun.*, 9 (2008) pp. 135-139

<sup>75</sup> Jacobsen E. N., Zhang W., Güler M. L., Electronic tuning of asymmetric catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) pp. 6703-6704



En un estudio realizado por Srinivasan y colaboradores<sup>76</sup>, se comprobó que los sustituyentes sobre los anillos aromáticos en el ligando H<sub>2</sub>Salen derivado de etilendiamina y salicilaldehído, según su tendencia a la activación o desactivación del complejo- $\pi$  en el anillo aromático, modulan la actividad del catalizador sobre el ciclohexeno y el 1-octeno, siendo los grupos desactivantes en las posiciones 5,5' en la estructura del catalizador los que producen un incremento considerable de su actividad sobre los sustratos (Tabla 2).

**Tabla 2.** Efecto de la estructura del catalizador en la epoxidación del ciclohexeno y el 1-octeno.

(SALEN)-Mn(III)	Ciclohexeno		1-Octeno
	Epóxido (%)	Alcohol (%)	Epóxido (%)
5,5'-dimetoxi	36	trazas	12
3,3'-dimetoxi	56	trazas	25
7,7'-difenil	40	trazas	15
5,5'-dicloro	57	3	41
5,5'-dinitro	67	4	59
3,3', 5,5'-tetranitro	61	trazas	No determinado

Dependiendo del tipo de sustrato el efecto de los sustituyentes afecta su actividad, en el caso del estireno los porcentajes de conversión varían si se usan como sustituyentes grupos terc-butilo donadores que aumentan abruptamente el impedimento estérico o átomos de bromo que no bloquean el centro activo, pero que desactivan débilmente los grupos aromáticos como lo demuestran Horváth y colaboradores<sup>77</sup>.

Los autores explican la variación en la actividad con base en el cambio de la solubilidad en el medio de reacción de los complejos obtenidos según los sustituyentes, siendo el complejo menos soluble Mn(III)Br<sub>2</sub>Salen el que presenta menor consumo de oxígeno y por tanto presenta la menor conversión.

<sup>76</sup> Srinivasan K., Michaud P. y Kochi J. K., Epoxidation of Olefins with Cationic (salen)Mn<sup>III</sup> Complexes. The Modulation of Catalytic Activity by Substituents. *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1986) pp. 2309-2320

<sup>77</sup> Zsigmond Á., Horváth A., Notheisz F., Effect of substituents on the Mn(III)Salen catalyzed oxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 171 (2001) pp. 95-102

## 4. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de este trabajo se divide en tres partes:

- Síntesis de los ligandos quirales base de Schiff
- Síntesis de complejos quirales de manganeso (III)
- Reacción de epoxidación química y electroquímica de citral

La síntesis de los ligandos se desarrolló siguiendo el procedimiento clásico de condensación de una amina con salicilaldehído tanto en medio etanólico como en medio acuoso, con el objetivo de establecer las ventajas en cuanto a tiempo de reacción y rendimiento con la sustitución del solvente. Los productos purificados y caracterizados, fueron utilizados en la síntesis química y electroquímica de complejos de coordinación quirales de Mn(III), cuya caracterización se realizó mediante técnicas analíticas comunes. Por último, se probó la actividad catalítica de los complejos obtenidos en la reacción de epoxidación de citral en un sistema bifásico diclorometano-agua mediante el uso de hipoclorito de sodio como agente oxidante, siguiendo dos metodologías diferentes para su adición al medio de reacción. A continuación se detallan los aspectos experimentales.

### 4.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

**4.1.1 Reactivos.** Todas las sustancias químicas utilizadas fueron grado analítico y se usaron sin pasos de purificación previa.

- Acetato de manganeso(II) tetrahidratado, ACS (Merck)
- Ácido clorhídrico para análisis (37%) (Carlo Erba)
- Ácido perclórico para análisis (70%) (Merck)
- Ácido nítrico (65%) (Carlo Erba)
- Ácido L-(+)-tartárico grado puriss. p.a. reag. ISO, reag. Ph. Eur. (99.5 -101.0%) (Fischer Scientific)
- Ácido D-(-)-tartárico grado puriss. p.a., unnatural form, ( $\geq 99.9\%$ ) (Aldrich)
- Bromuro de potasio para espectroscopia (Merck)
- Bromuro de tetrabutilamonio (99.99%) (Fluka)
- 3-Bromo-2-hidroxi-5-nitro-benzaldehído (Maybridge Chemical)
- Bromuro de tetrabutilamonio 95% (Aldrich)
- ( $\pm$ )-*trans*-1,2-diaminociclohexano 99.5% (Merck)
- Citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal, mezcla de isómeros E y Z) 95% (Aldrich)
- Etilendiamina, 99.5% (Merck)

- Eugenol (2-metoxi-4-(2-propenil)fenol) ≥98%, FCC, FG (Aldrich)
- Hidróxido de litio 99% (Merck)
- Manganeso, ojuelas <1.5 mm, 99% (Aldrich)
- 5-Nitro-2-hidroxibenzaldehído (Maybridge Chemical)
- Nitrógeno grado analítico
- Platino en hilos y láminas (0.3mm) 99.99% (Merck)
- Salicilaldehído >95% grado CG-MS (Aldrich)

**4.1.2 Disolventes.** Todos se usaron directamente sin purificación, a excepción del acetonitrilo que se secó usando un 5% m/v de cloruro de calcio anhidro durante 24 horas.

- Acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific)
- Agua grado HPLC (Fischer Scientific)
- Alcohol etílico absoluto P.A. (Fischer Scientific)
- Alcohol metílico absoluto P.A. (Fischer Scientific)
- Cloroformo para análisis (Merck)
- Diclorometano grado HPLC (Merck)
- Dimetilsulfóxido, 99% (Pancreac)
- *N,N*-dimetilformamida (DMF) 99% (Merck)

**4.1.3 Equipos.** Se relacionan a continuación, indicando el espacio de ubicación:

- Analizador elemental marca Thermo modelo FLASHEA1112 (Laboratorio de Espectroscopia Universidad del Valle)
- Balanza analítica, Precisa XT 220<sup>a</sup>, (220 g/0.0001 g) (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)
- Centrifuga Hermle Z300 (Departamento de Química, Unicauca)
- Conductímetro, Thermo orion modelo 162A con electrodo de grafito de cuatro celdas DuraProbe™ de constante 0.475 cm<sup>-1</sup> (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)
- Cromatógrafo de gases HP6890 (Hewlett-Packard) Series G1530A, equipado con un sistema de inyección Split/Splitless y detector de espectrometría de masas HP5973 (MSD), columna HP-Innowax 0.25 mm x 30 m x 0.10 μm (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)

- Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A, equipado con un sistema de inyección Split/Splitless, columna HP-Innowax 0.25 mm x 30 m x 0.10  $\mu\text{m}$  y detector FID (Laboratorio de Catálisis, Unicauca)
- Cromatógrafo de gases Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, equipado con inyector de líquidos Shimadzu AOC-20i y acoplado a espectrómetro de masas, columna Agilent DB-1ht 0.25 mm x 30 m x 0.10  $\mu\text{m}$  (Laboratorio de Espectroscopia, Universidad del Valle)
- Equipo para termogravimetría, TGA-Q500, TA Instruments (Laboratorio de Reología, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Unicauca)
- Espectrofotómetro Cary-5E Varian UV-Vis con esfera de integración para la detección de radiación difusa reflejada en el rango 250-800 nm (Laboratorio de Nanoquímica, UNAM)
- Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier Thermo electron Nicolet IR200 (Laboratorio de Catálisis, Unicauca)
- Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier Thermo electron Nicolet IR6700 (Laboratorio de Espectroscopia, Universidad del Valle)
- Espectrofotómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu IRAffinity-1S con corrección ATR (Laboratorio de Espectroscopia, Universidad del Valle)
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Bruker de 300 MHz (Laboratorio de Espectroscopia Universidad del Valle)
- Espectrofotómetro Ultravioleta Visible Thermo, Genesys 6 (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)
- Estufa, Fisher Scientific (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)
- Fuente de poder, GW-Instek (0-250V) (Departamento de Química, Unicauca)
- Fusiómetro, Electrothermal 9100 (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)
- Polarímetro Jasco P2000 (Laboratorio de Espectroscopia Universidad del Valle)
- Polarógrafo, Metrohm 746VA Trace Analyzer con celda de tres electrodos Metrohm 747 VA Stand (Unidad de Análisis industriales, Departamento de Química, Unicauca)

## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

### 4.2.1 Resolución de la mezcla racémica ( $\pm$ )-*trans*- de la amina quiral 1,2-diaminociclohexano.

Se partió de la mezcla racémica de la amina quiral, por lo que fue necesario separar cada enantiómero. A una solución acuosa de ácido L-(+)-tartárico (0.05 mol) (o el ácido D-(-)-tartárico)<sup>78</sup> se adicionó por goteo 1,2-diaminociclohexano (0.1 mol). El precipitado obtenido se disolvió sometiendo la mezcla a calentamiento en baño maría a 70 °C. En tal punto, se acidificó con 5 mL de ácido acético glacial y se elevó la temperatura del baño a 90 °C durante 2 horas con agitación constante, después de lo cual apareció un sólido blanco. La mezcla se enfrió en un baño de hielo/agua por dos horas. El precipitado se filtró al vacío y se lavó con agua fría y metanol a temperatura ambiente (3x10 mL)<sup>79</sup> y se secó a 70 °C por 12 horas. El producto se caracterizó mediante punto de fusión y rotación específica.

**4.2.2 Síntesis de las bases de Schiff.** En este trabajo se prepararon las bases de Schiff derivadas de salicilaldehído, 5-nitro-2-hidroxi-3-bromo-benzaldehído y de 5-nitro-2-hidroxi-benzaldehído con 1,2-diaminociclohexano. Para obtener *N,N'*-bis(saliciden)-*trans*-(1,2)-ciclohexanodimina ( $H_2$ Salcn) que se usará con fines comparativos en la caracterización espectroscópica, térmica y electroquímica. Además de las formas enantioméricas de *N,N'*-bis(5-nitrosaliciden)-*trans*-(1,2)-ciclohexanodimina ( $H_2$ Nitrosalcn) y *N,N'*-bis(3-bromo-5-nitrosaliciden)-*trans*-(1,2)-ciclohexanodimina ( $H_2$ Bronisalcn) siguiendo dos metodologías distintas que se describen a continuación:

**4.2.2.1 Síntesis clásica.** Se mezcló con agitación en 10 mL de agua el correspondiente tartrato de 1,2-diaminociclohexano (7.5 mmol) y carbonato de potasio (2 mmol) hasta total disolución y se adicionó etanol (60 mL). A la mezcla etanólica, se agregó gota a gota una solución del salicilaldehído correspondiente durante 30 minutos (15 mmol) y se dejó en reflujo a 70 °C por 2 horas. El precipitado obtenido se filtró al vacío y se purificó por recristalización en etanol caliente; se pesó y se secó a 70 °C por 12 horas. El producto se caracterizó según se describe en el apartado 5.4.

**4.2.2.2 Síntesis en medio acuoso.** El respectivo tartrato de 1,2-ciclohexanodiamina (7.5 mmol) y acetato de sodio (15 mmol) se mezclaron con agitación fuerte en 30 mL de agua hasta total disolución. Se agregó el salicilaldehído correspondiente (15 mmol) y la mezcla se mantuvo con agitación constante durante 45 min a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se filtró al

---

<sup>78</sup>Cubillos J., Montilla I. y Montes C., Separación del catalizador de Jacobsen en la epoxidación enantioselectiva de *cis*- cinamato de etilo bajo condiciones homogéneas. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 47 (2009) pp. 9-19

<sup>79</sup>Schanz H., Linseis M. A. y Gilheany D. G., Improved resolution methods for (R,R)- and (S,S)-cyclohexane-1,2-diamine and (R)- and (S)-BINOL. Tetrahedron: Asymmetry, 14 (2003) pp. 2763–2769

vacío, se lavó con agua, se secó a 70°C por 12 horas y se pesó. El producto se caracterizó según se describe en el apartado 5.4.

### 4.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO (III)

**4.3.1 Síntesis química**<sup>80</sup>: Cada una de las bases de Schiff (0.2 mmol) fueron disueltas en etanol absoluto y calentadas a baño maría a 80 °C y seguidamente se adicionó cloruro de manganeso (II) (0.2 mmol). Las mezclas se mantuvieron en reflujo con agitación constante por dos horas, después de transcurrido este tiempo se burbujeó aire por una hora más sin suspender el calentamiento a reflujo. Los sólidos formados se recuperaron por filtración, se lavó con etanol absoluto y éter etílico. Los cuatros complejos se secaron a 70 °C durante 12 horas y se pesaron, su caracterización se realizó según se describe en el apartado 5.4.

**4.3.2 Síntesis electroquímica.** Cada uno de los ligandos (0.2 mmol) y la cantidad estequiométrica de cloruro de litio (0.2 mmol) se disolvieron en 30 mL de una solución de perclorato de tetrabutilamonio (0.1 M) en acetonitrilo. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en un sistema abierto a corriente continua (20 mA) aplicada por 2h, en una celda que consistió en un vaso de precipitados, con un ánodo de sacrificio de manganeso y un hilo de platino como cátodo. Los cuatros complejos se secaron a 70°C durante 12 horas y se pesaron, su caracterización se realizó según se describe en el apartado 5.4.

### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS Y LOS COMPLEJOS Manganeso(III)-Salcn

**4.4.1 Caracterización Física.** Los compuestos obtenidos por las diferentes metodologías se caracterizaron mediante sus propiedades físicas punto de fusión, solubilidad y conductividad (en DMSO a 10<sup>-3</sup> M).

**4.4.2 Espectroscopia FT-IR.** Los espectros fueron obtenidos en KBr en una concentración aproximada de 10% entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. También fueron registrados mediante la técnica de Reflexión Total Atenuada (RTA) entre 4000 y 500 cm<sup>-1</sup>. El KBr y los complejos se secaron durante 12 horas a 105 °C, después de lo cual se mantuvieron en desecador con CaCl<sub>2</sub> hasta el momento de la toma de espectros.

---

<sup>80</sup> Zhang W. y Jacobsen E., Asymmetric epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by readily available chiral Mn(III) salen complexes. *J. Org. Chem.*, 56 (1991) pp. 2296-2298

**4.4.3 Espectroscopia UV-Vis.** Los espectros UV-Vis de los ligandos y complejos se determinaron en solución de DMSO, en el rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm a una concentración de 1000 ppm, que corresponde a aproximadamente 3 mM. Los coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) para las cada una de las absorciones de cada complejo, se determinaron por triplicado para concentraciones entre 0.001 y 0.03  $\mu$ M. También se registraron espectros en estado sólido mediante Reflectancia Difusa del Ultravioleta entre 190 y 900 nm.

**4.4.4 Rotación específica.** Se estableció para cada complejo y ligando por triplicado en una celda de 1 dm<sup>3</sup> para una solución 0.3 % en DMSO.

**4.4.5 Análisis termogravimétrico.** Se evaluó para una masa de aproximadamente 5 mg de cada complejo y ligando a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en una capsula de platino abierta bajo atmósfera inerte de nitrógeno a 60 mL/min entre 25 °C y 600 °C. Los datos fueron interpretados usando la derivada de la curva TGA (DTG).

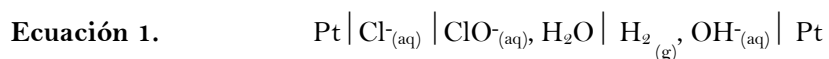
**4.4.6 Análisis electroquímico.** Los ligandos y complejos se sometieron a estudios de voltamperometría cíclica, con el objetivo de determinar sus potenciales de oxidación-reducción, así como para conocer la reversibilidad de estos procesos. En todos los casos se usó como electrodo de trabajo un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), como electrodo auxiliar una varilla de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El procedimiento general consistió en la desgasificación de 10 mL del cloruro de litio acuoso (0.10 M) con flujo constante de nitrógeno por 5 minutos, después de realizar un barrido de potencial se adicionaron 200  $\mu$ L de una solución de 1000 ppm de cada complejo o ligando en DMF. Cada experimento fue realizado por triplicado.

## 4.5 REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE CITRAL

Con el ánimo de establecer la eficiencia como catalizadores de los complejos obtenidos en la epoxidación de citral, esta reacción se estudió en presencia de los cuatro complejos sintetizados: [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl en sus formas enantioméricas (*S,S*)- y (*R,R*)- utilizando un procedimiento clásico y otro electroquímico tal como se describe a continuación.

**4.5.1 Epoxidación química.** Una solución acuosa de hipoclorito de sodio 0.2 M tamponada a pH 11 se agitó con una solución de citral en diclorometano (0.2 M) con el respectivo catalizador a temperatura ambiente por 4 h. Después de este tiempo, las fases se separaron y se extrajo el medio acuoso con hexano (2x10 mL). El extracto orgánico se centrifugó durante 15 minutos a 4000 rpm para separar el catalizador y se aforó con hexano a 50 mL.

**4.5.2 Electroepoxidación.** El proceso se desarrolló usando un medio bifásico controlado galvanostáticamente, conformado por una solución de citral en diclorometano (0.2 M) con el respectivo catalizador y una solución acuosa de cloruro de sodio (1M) tamponada a pH 11. La fase acuosa fue sometida a un proceso de electrolisis durante 8 horas con una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> a través de dos láminas de platino (1cm<sup>2</sup>) para generar hipoclorito de sodio a partir de la sal haloidea (Ecuación 1). Todo el sistema se mantuvo a temperatura ambiente y agitación constante. Después de transcurrido el tiempo, se separó la fase acuosa y se extrajo con hexano (2x10 mL). El catalizador se separó de la fase orgánica por centrifugación (15 minutos a 4000 rpm) y se aforó a 50 mL.



Con el objetivo de optimizar el tiempo de reacción y cantidad de catalizador se llevaron a cabo varias reacciones con el complejo racémico [Mn(Salcn)]Cl como se describe en el apartado 4.5.3.

**4.5.3 Optimización de los parámetros de la reacción de epoxidación.** Se realizó mediante la medición de la conversión de citral usando como catalizador la forma racémica del complejo [Mn(Salcn)]Cl. Con el fin de evaluar las condiciones para la reacción se determinaron como variables el tiempo de la reacción y la concentración del catalizador. Mientras las concentraciones de agente oxidante (ClO<sup>-</sup>, 0.2 M) y la de sustrato (0.2 M) se mantuvieron constantes y equimolares, con el fin de garantizar estequiométricamente la oxidación de una de las insaturaciones del citral, ya sea en posición 2,3 o en 6,7.

Determinación del porcentaje molar del catalizador (%mol). se determinó realizando ensayos con concentraciones en un intervalo entre 1% y 15% y manteniendo constantes las concentraciones de los demás constituyentes de la fase oxidante y la fase de diclorometano. El volumen de reacción de la fase orgánica fue 10 mL y se fijó el tiempo de reacción en 4 horas, igual al reportado por Tanaka y colaboradores<sup>33</sup>.

Determinación del tiempo de reacción. Se determinó realizando ensayos de la reacción con un porcentaje de 5% de catalizador a 4, 8 y 16 h.

Una vez establecidas las condiciones de % mol de catalizador y tiempo de reacción adecuadas para el proceso de epoxidación del citral (5 % y 8 h respectivamente), se llevaron a cabo réplicas de las reacciones de oxidación usando cada complejo, determinándose el porcentaje de conversión de citral con cada uno como intermediario de la reacción de epoxidación. Para ello se fijó la concentración de



citral a tiempo cero (reacción a 0 h) 0.2 M, la cual hace referencia a la concentración inicial de citral presente en la fase orgánica antes de entrar en contacto con la fase oxidante.

**4.5.4 Seguimiento de la reacción de epoxidación.** Fue monitoreado por cromatografía de gases con detección de masas (Tabla 3) cuantificando la disminución de citral mediante curvas de calibración previamente construidas con soluciones estándar aplicando la metodología de patrón interno (eugenol)<sup>36</sup>.

**Tabla 3.** Condiciones estandarizadas del método para la determinación de citral por cromatografía de gases acoplada a detección espectrometría de masas (CG-MSD).

<b>Condiciones cromatográficas</b>	
Temperatura del inyector	250°C
Modo de inyección	Split (50:1)
Gas portador	He
Flujo	1.0 mL /min
Horno	120°C (1')-180°C (0') V= 5°C/min
Columna	HP-Innowax
Interfaz auxiliar	250°C
Temperatura del cuadrupolo	150°C
Temperatura de la fuente	230°C

La solución obtenida de la fase orgánica en las reacciones de epoxidación se fortificó con eugenol (0.019 M) y se realizaron inyecciones de 1 uL, reportando el resultado como promedio de tres mediciones. El citral remanente después de la reacción fue determinado usando el estándar interno. Los principales productos de reacción fueron identificados con base en los fragmentogramas en modo escan del detector. Para la estandarización del proceso de cuantificación del citral, se determinaron experimentalmente mediante la construcción de curvas de calibración, los parámetros analíticos de mérito; como el intervalo lineal y límite de linealidad. La determinación del límite de detección (LD) se llevó a cabo por medio de concentraciones molares (mol/L) de citral en orden de magnitud decreciente, en busca de la concentración para la cual la señal de los isómeros del terpeno era indistinguible del ruido. El límite de cuantificación (LC) se obtuvo mediante la determinación de la concentración molar a la cual el sistema de integración puede integrar el área bajo los picos obtenidos para los isómeros. El límite de linealidad (LL) del método se determinó mediante el uso de curvas de calibración construidas a concentraciones elevadas de sustrato. Los parámetros estandarizados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros Analíticos Estandarizados

<b>LD</b>	$1.0 \times 10^{-5}$ Mol/L
<b>LC</b>	$1.5 \times 10^{-5}$ Mol/L
<b>LL</b>	$9.5 \times 10^{-2}$ Mol/L
<b>Intervalo lineal</b>	$1.0 \times 10^{-5}$ M - $9.5 \times 10^{-2}$ M

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

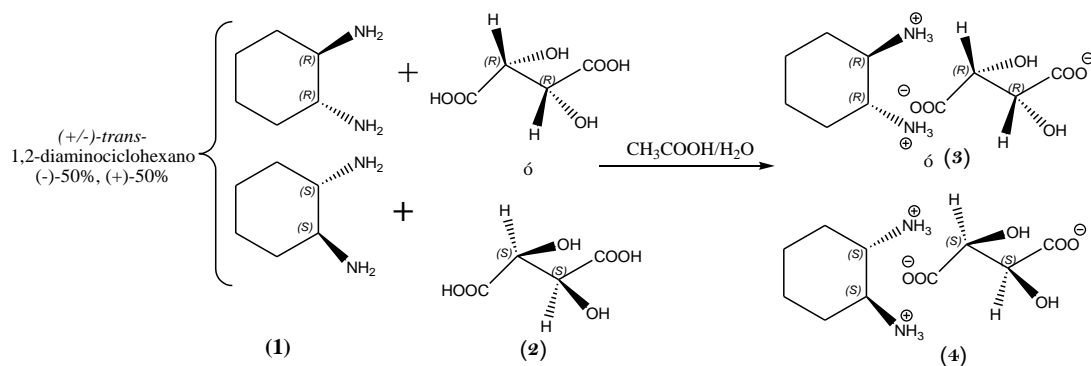
### 5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

#### 5.1.1 Resolución de la mezcla racémica ( $\pm$ )-*trans*- de la amina quiral 1,2-diaminociclohexano.

Los enantiómeros de ( $\pm$ )-*trans*-1,2-diaminociclohexano son los inductores quirales más usados en la estructura carbonada de los diferentes ligandos C2 conocidos como ligandos privilegiados<sup>81, 82, 83</sup>. Al igual que otros compuestos ópticamente activos, solo se diferencian entre sí por la dirección en la que desvían el plano de la luz polarizada y su forma de reaccionar con otras sustancias quirales. La basicidad de esta amina le permite reaccionar con un ácido quiral para la resolución de sus enantiómeros partiendo de mezclas racémicas, lo que resulta más económico que usar las formas puras de la amina para la síntesis de los ligandos.

El ácido L-(+)-tartárico es un compuesto quiral que se consigue con alta pureza, se encuentra en la naturaleza y es barato comparado con otros agentes de resolución<sup>82</sup>. Su reacción con la forma (*R,R*)- de la amina quiral permitió la resolución de la mezcla racémica (1), mediante la interacción efectiva de la forma protonada de la amina y la base conjugada del ácido (3). Siguiendo el mismo procedimiento, la forma sintética del ácido tartárico, el enantiómero D-(-)- se usó para la separación de la forma (*S,S*)- de la diamina (4) (Ecuación 2).

#### Ecuación 2.



Las propiedades físicas de los tartratos de amina aislados se resumen en la Tabla 5, se obtienen como sólidos blancos, pulverulentos, solubles en agua, con puntos de fusión y rotación específica consistentes con los reportados<sup>81</sup>.

**Tabla 5.** Propiedades físicas de las sales de amina sintetizadas.

Compuesto	Punto de Fusión	$[\alpha]_{589}^{25}$ ( <i>c</i> 0.300, H <sub>2</sub> O)
L-tartrato de (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> )-(+)-diaminociclohexano	262.9 - 266.2°C	+41.97
D-tartrato de (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> )-(-)-diaminociclohexano	263.0 - 265.1°C	- 31.23

Los rendimientos obtenidos de 76.26% para el L-(+)-tartrato de (1*R*, 2*R*)-diaminociclohexano y del 60.5% para el producto aislado a partir de la reacción con ácido D-(-)-tartárico son superiores que los obtenidos por otros autores<sup>82</sup>, debido a que corresponde a la recuperación de dos cristalizaciones del sólido después de la primera filtración<sup>83</sup>.

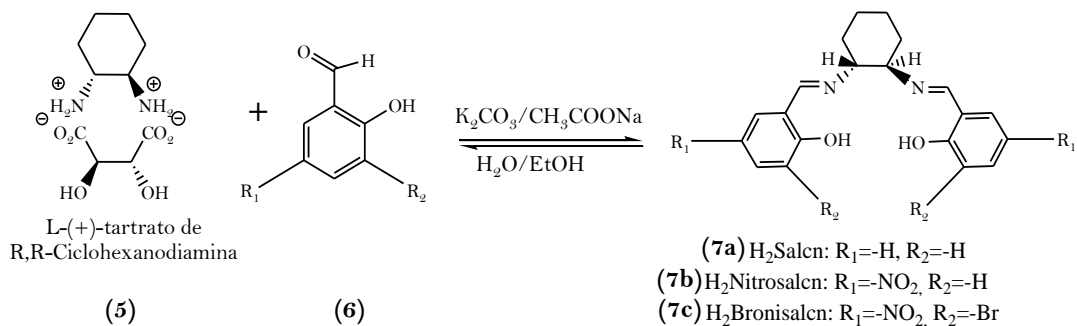
**5.1.2 Síntesis de bases de Schiff H<sub>2</sub>Salcn.** Los ligandos se obtuvieron vía condensación tartrato de amina (5) –aldehído (6) en relación 1:2 (ecuación 3), previa desprotonación de la amina mediante carbonato de potasio o acetato de sodio. El grupo –R de la función imino –C=N-R de las bases de Schiff (7) se deriva del grupo arilo correspondiente al aldehído; 2-hidroxibenzaldehído, 5-nitro-2-hidroxi-3-bromo-benzaldehído o 5-nitro-2-hidroxi-benzaldehído. El nombre de cada base de Schiff es un acrónimo del aldehído y la amina precursora indicando el número de protones que pierde antes de coordinarse, por ejemplo, para el derivado de salicilaldehído (2-hidroxibenzaldehído) y ciclohexanodiamina el nombre es H<sub>2</sub>Salcn, las demás indican los sustituyentes sobre el anillo aromático, lo que origina los nombres H<sub>2</sub>Bronisalcn y H<sub>2</sub>Nitrosalcn. El proceso llevado a cabo, corresponde a una reacción reversible realizado con calentamiento a reflujo con trampa Dean-Stark para conseguir el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los ligandos y con el uso de base como catalizador.

<sup>81</sup> (a)Sigma-Aldrich, cis-1,2-diaminocyclohexane sulfate, [texto en línea], Enero de 2013, [07 de mayo de 2014], disponible en la web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/r750832>, (b) Sigma-Aldrich, (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-Diaminocyclohexane L-tartrate, [texto en línea], Enero de 2013, [07 de mayo de 2014], disponible en la web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/416932>, (c) Sigma-Aldrich, (1*S*,2*S*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexane D-tartrate [texto en línea], Enero de 2013, [07 de mayo de 2014], disponible en la web: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/416940>

<sup>82</sup> Schanz H., Linseis M. A. Y Gilheany D. G., Improved resolution methods for (*R,R*)- and (*S,S*)-cyclohexane-1,2-diamine and (*R*)- and (*S*)-BINOL. *Tetrahedron: Asymmetry*, 14 (2003) pp. 2763–2769

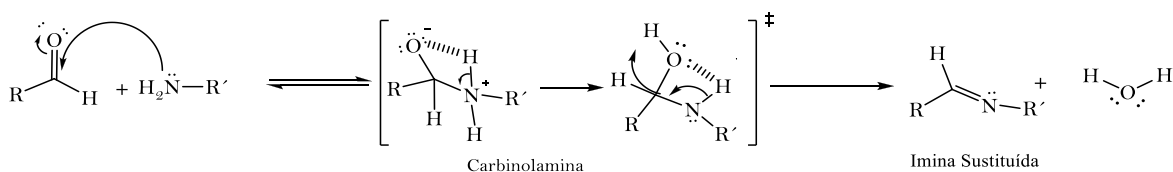
<sup>83</sup> Saito R., Kidani Y., Preparative separation of cis- and trans-1,2-diaminocyclohexane mixture by means of the selective nickel (II) complex formation, *Chem. Lett.*, 2 (1976) pp. 123-126

### Ecuación 3.



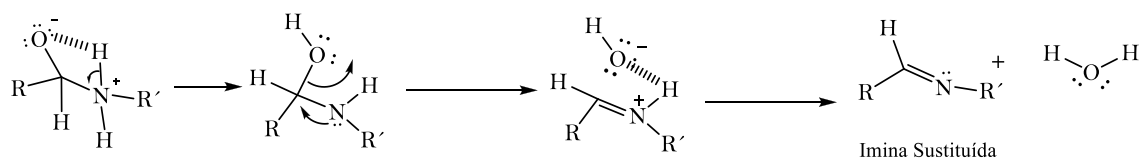
El mecanismo de reacción involucra una adición nucleofílica de la amina al carbonilo en el aldehído, que genera un intermediario carbinolamina que por deshidratación, origina la base de Schiff (Esquema 1).

### Esquema 1.



La deshidratación de la carbinolamina corresponde al paso determinante de la velocidad de reacción a través de un intermediario iónico (Ecuación 5). La reacción de formación de una base de Schiff puede considerarse entonces como la secuencia de dos tipos de reacciones; una adición seguida por una eliminación<sup>84</sup>.

### Esquema 2.



El mecanismo de reacción es independiente del tipo de disolvente usado, sin embargo existe una disminución sustancial del tiempo de reacción cuando el solvente es agua. Por esta razón y buscando implementar procedimientos ambientalmente más amigables, se utilizó agua como disolvente para la obtención de los ligandos alcanzando altos rendimientos en un tiempo menor (Tabla 6) en un

<sup>84</sup> Ramani. Vaibhav N., Studies on nitrogen and oxygen containing heterocyclic compounds, Tesis Doctoral, Saurashtra University, India, 2011

sistema abierto a temperatura ambiente tal como reportan otros autores para compuestos similares<sup>47-50</sup>. Se debe destacar que es el primer reporte de la síntesis de estos compuestos en medio acuoso.

**Tabla 6.** Parámetros de síntesis para las bases de Schiff Salcn

Base de Schiff	Síntesis Clásica			Síntesis en medio acuoso		
	%R	t (min)	T (°C)	%R	t (min)	T(°C)
H <sub>2</sub> Salcn	95.0	150	70	96.5	30	Amb.
H <sub>2</sub> (R,R)-Bronisalcn	88.9	180	70	94.7	30	Amb.
H <sub>2</sub> (R,R)-Nitrosalcn	94.7	180	70	95.7	45	Amb.
H <sub>2</sub> (S,S)-Bronisalcn	85.4	180	70	95.2	30	Amb.
H <sub>2</sub> (S,S)-Nitrosalcn	96.2	180	70	96.9	45	Amb.

\*t: tiempo, T=temperatura, Amb.: Ambiente

El incremento de la velocidad de reacción observado en medio acuoso se relaciona con:

1. El efecto hidrofóbico. Existe una tendencia de las especies no polares a agregarse en solución con el objetivo de disminuir el área interfacial hidrocarburo-agua, lo que es indicativo de la alta energía de cohesión entre las moléculas de agua <sup>85-86</sup>. En este caso, las bases de Schiff ya formadas, son insolubles en medio acuoso, de esta manera se logra desplazar el equilibrio a su formación, ya que el producto se elimina como sólido del medio de reacción.
2. Enlaces de hidrógeno intensificados en el estado de transición. Selectivamente se estabiliza mucho más la base de Schiff como producto menos soluble que el reactante (salicilaldehído y 1,2-diaminociclohexano) por lo que se favorece su obtención. En este caso la única posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno se da entre las moléculas del disolvente<sup>87</sup>. A pesar de que en el mecanismo de formación de las bases de Schiff existen intermediarios iónicos (ecuación 4), en el proceso de deshidratación de la carbinolamina, la cadena carbonada del intermediario es bastante hidrofóbica y el agua no interacciona con esta especie, induciendo a la separación del ligando del medio de reacción y reduciendo la vida media de los estados transitorios.

Estos procesos son en los que prima la hidrofobicidad de las bases de Schiff obtenidas y son a la vez responsables de que la vida media de los intermediarios involucrados en la reacción, sea corta con

<sup>85</sup> Breslow R., Hydrophobic effects on simple organic reactions in water, *Acc. Chem. Res.*, 24 (1991) pp. 159-164

<sup>86</sup> Lubineau A., Augé J., Water as solvent in organic synthesis, *Top. Curr. Synthesis*, 206 (1999) pp. 2-19

<sup>87</sup> Chandrasekhar J., Shariffskul S., Jorgensen W.L., QM/MM simulations for Diels-Alder reactions in water: contribution of enhanced hydrogen bonding at the transition state to the solvent effect, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pp.8078-8085

respecto a lo que se da en etanol. Esto ocasiona que se disminuya la velocidad de reacción y por tanto que el tiempo de obtención de estos compuestos en medio acuoso sea menor. En todos los casos, los rendimientos de las bisiminas es superior al 80% (Tabla 4), siendo competitivos con los de la síntesis clásica, con la gran ventaja del uso de agua como solvente, la disminución del tiempo de reacción y el desarrollo del proceso a temperatura ambiente.

**5.1.3 Caracterización de los ligandos H<sub>2</sub>Salcn.** Para cada base de Schiff, independientemente del procedimiento de obtención, se determinaron las mismas propiedades físicas, espectroscópicas, térmicas y electroquímicas. Las especies quirales se identificaron por su comportamiento óptico.

**5.1.3.1 Propiedades físicas.** Los puntos de fusión (Tabla 7) y la solubilidad son consistentes con los reportados<sup>74, 76</sup>. Todas las bases de Schiff son de color amarillo, intensificándose con el incremento de la sustitución en los anillos aromáticos. El compuesto H<sub>2</sub>Salcn es soluble en disolventes orgánicos de polaridad alta (EtOH, ACN, DMSO y DMF) y media (CLO), siendo demasiado polar para solubilizarse en hexano y muy poco para hacerlo en agua. El compuesto H<sub>2</sub>Nitrosalcn es insoluble en agua y etanol, y soluble en ACN, DMSO y DMF, por su parte H<sub>2</sub>Bronisalcn es ligeramente soluble en ACN, insoluble en CLO y agua pero soluble en DMSO y DMF, ambas bases de Schiff son insolubles en hexano.

**Tabla 7.** Propiedades físicas de los ligandos Salcn

Base de Schiff	Punto de fusión (°C)	$[\alpha]_{589}^{20}$ (c 0.300, DMSO)
H <sub>2</sub> Salcn	113,3-124,6	---
H <sub>2</sub> (R,R)-Nitrosalcn	176,6-185,4	-263.08
H <sub>2</sub> (S,S)-Nitrosalcn	175,6-184,4	+265.00
H <sub>2</sub> (R,R)-Bronisalcn	226,3-232,8	-215.00
H <sub>2</sub> (S,S)-Bronisalcn	225,3-231,8	+251.84

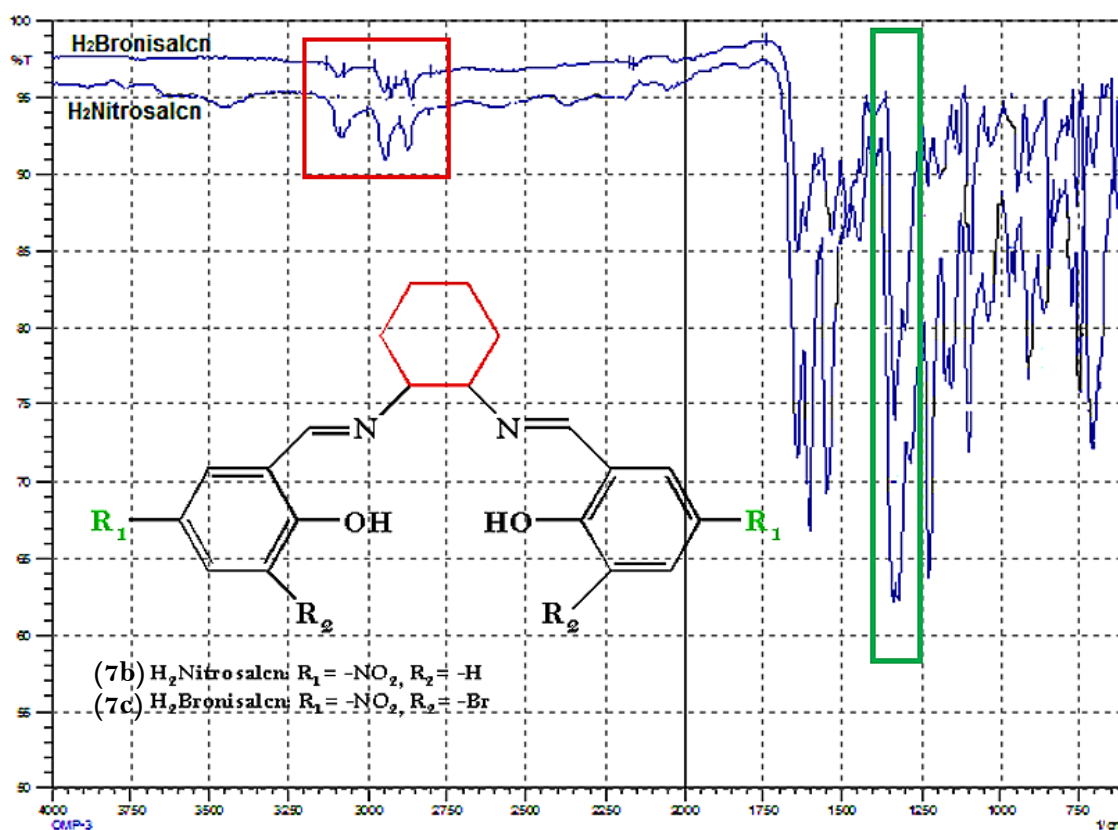
El análisis elemental para los compuestos se ajusta a las fórmulas moleculares calculadas, indicando igual composición de los ligandos obtenidos por los dos métodos de síntesis, además refleja el alto grado de pureza con que se obtienen por ambas metodologías (Tabla 8).

**Tabla 8.** Análisis elemental de los ligandos H<sub>2</sub>Salcn

Base de Schiff	Peso Molecular (g/mol)	%N (teórico)	%C (teórico)	%H (teórico)	%O (teórico)
H <sub>2</sub> Salcn (C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	322.40	8.58 (8.69)	74.54 (74.51)	6.87 (6.88)	10.01 (9.93)
H <sub>2</sub> Nitrosalcn (C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	412.40	12.62 (13.59)	57.07 (58.25)	4.58 (4.89)	25.73 (23.28)
H <sub>2</sub> Bronisalcn (C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	570.19	9.85 (9.83)	41.78 (42.13)	3.64 (3.18)	-----

**5.1.3.2 Análisis Espectroscópico.** La caracterización estructural de los ligandos sintetizados se realizó mediante los siguientes estudios espectroscópicos:

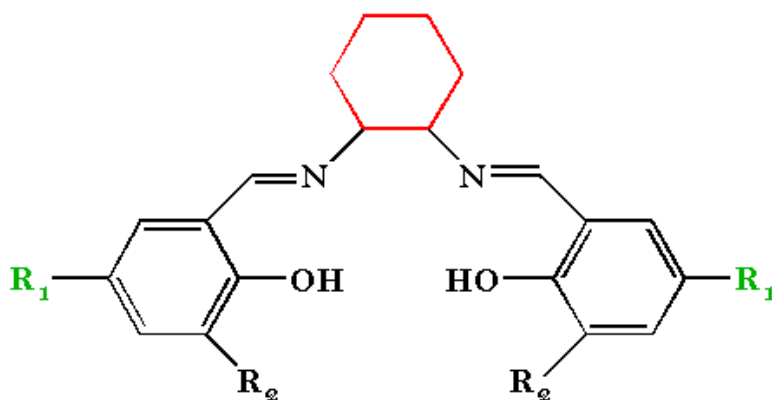
Espectroscopia de Infrarrojo. Los espectros de las formas enantioméricas de base de Schiff presentan el mismo perfil y las mismas absorciones. Los datos obtenidos para cada ligando se compararon con el de la base de Schiff sin sustituyentes sobre los anillos aromáticos ( $H_2Salcn$ ) con el objetivo de determinar las diferencias derivadas de los sustituyentes. Con respecto a esta base, no se observa una gran variación, ni desplazamientos importantes en los espectros de las bases de Schiff nitradas. La diferencia principal, radica en la aparición de las absorciones de los grupos nitro y la variación en la intensidad de las vibraciones de los grupos metileno ( $-CH_2-$ ) en el anillo del ciclohexano (Figura 12).



**Figura 12.** Espectro de FT-IR para las bases de Schiff  $H_2Nitrosalcn$  (7b) y  $H_2Bronisalcn$  (7c)



**Tabla 9.** Principales absorciones en el IR para las bases de Schiff Salcn



(7b)  $H_2$ Nitrosalcn:  $R_1 = -NO_2$ ,  $R_2 = -H$

(7c)  $H_2$ Bronisalcn:  $R_1 = -NO_2$ ,  $R_2 = -Br$

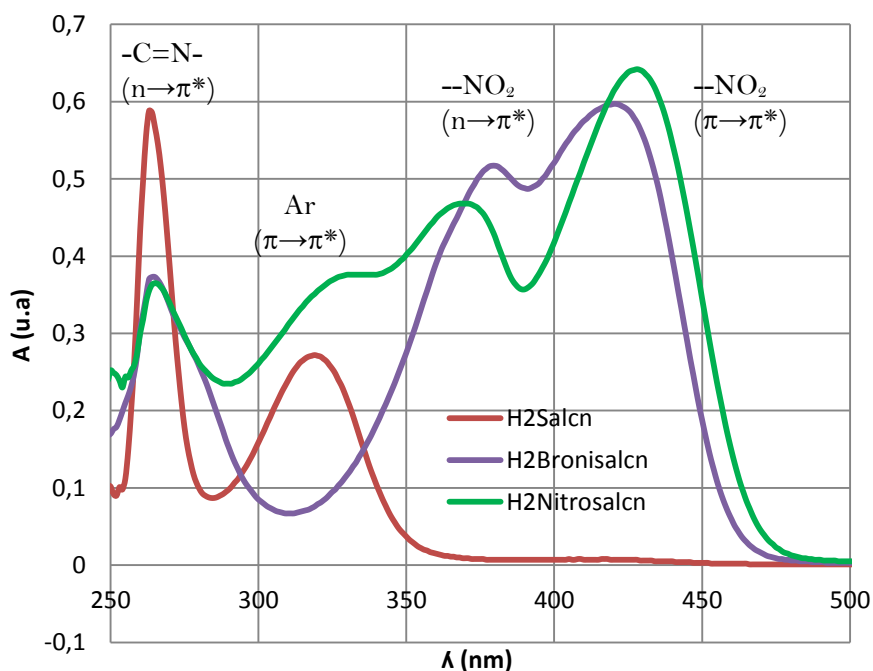
Vibración ( $\nu$ $cm^{-1}$ )	$H_2$ Salcn	$H_2$ Nitrosalcn	$H_2$ Bronisalcn
$\nu(-OH)$	3500 (f)	3430 (f)	3437 (f)
$\nu_{al}(-CH_2-)$	-----	-----	-----
$\nu(C=N)$	1627 (mf)	1610 (mf)	1633 (mf)
$\nu(C-O)$	844 (f)	833 (m)	852 (m)
$\nu_{ar}(=C-H)$	762 (mf)	798 (d)	742 (m)
$\nu_{ch}(-C-H)$	2930(m)	2935 (d)	2937 (d)
$\nu_{ch}(-CH_2-)$	2855 (m)	2860 (d)	2864 (d)
$\nu(C=C)$	1499 (m)	1479 (d)	1436 (d)
$\nu_{as}(NO_2)$	-----	1539 (f)	1539 (m)
$\nu(C-NO_2)$	-----	1330 (f)	1332 (f)
$\nu_s(NO_2)$	-----	1298 (f)	1276 (d)

\*Convenciones, as: asimétrica, s: simétrica, ch: ciclohexano, ar: aromático, al: alifático, d: débil, a: ancha, m: media, mf: muy fuerte, f: fuerte.

Espectroscopia Ultravioleta. Los espectros obtenidos para las formas *R,R*- y *S,S*- del ligando  $H_2$ Salcn y sus derivados no presentan diferencias. En dimetilsulfóxido (DMSO) se observa en todos los casos dos absorciones (Figura 13) que se relacionan con los dobles enlaces del grupo imino y el sistema  $\pi$  de los anillos aromáticos:

- Transición  $n \rightarrow \pi^*$ . Correspondiente a la absorción a menor longitud de onda, es debida a transiciones de electrones no enlazantes y orbitales  $\pi^*$  antienlazantes del grupo C=N (Tabla 10), su alto coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon = 1.6 \times 10^3$   $cm^{-1}Lmol^{-1}$ ) indica la mayor probabilidad de transiciones electrónicas hasta los orbitales  $\pi$  antienlazantes por la

conjugación con los dobles enlaces del anillo aromático. En las bases nitrosustituídas disminuye notoriamente la magnitud de esta absorción entre 262 y 264 nm (Figura 13), a causa de la pérdida de densidad electrónica en el sistema  $\pi$  de los anillos aromáticos por la sustracción electrónica que ejercen los grupos nitro en las posiciones 5, 5'.



**Figura 13.** Espectro UV-Vis en DMSO para las bases de Schiff Salcn

- Transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Correspondiente a la absorción a mayor longitud de onda es debida a transiciones de los electrones de los dobles enlaces en los anillos aromáticos entre orbitales de enlace y antienlace, siendo coherente con valores de  $\epsilon$  menores o iguales a  $8.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ . La conjugación facilita la transición electrónica por lo que la absorción aparece a mayores longitudes de onda siendo menos energética, por una disminución en la separación de los orbitales del grupo amino y los que forman parte del anillo aromático. Esta transición en los derivados nitrados se ve afectada por la superposición con las absorciones del grupo nitro.

**Tabla 10.** Coeficientes de absorptividad molar para las bandas de absorción UV-Vis de las bases de Schiff Salcn en DMSO y CHCl<sub>3</sub>.

Compuesto	UV $\lambda$ (nm)/ $\epsilon$ (Lcm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )		
	Transición	DMSO	CHCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>
<b>H<sub>2</sub>Salcn</b>	n→ $\pi^*$ , C=N	266 / 14500	259 / 11599
	$\pi$ → $\pi^*$ , Ar	318 / 6700	320 / 4569
<b>H<sub>2</sub>Nitrosalcn</b>	n→ $\pi^*$ , C=N	263 / 7438	249 / 24830
	$\pi$ → $\pi^*$ , Ar	325 / 7768	261 / 17471
	$\pi$ → $\pi^*$ , NO <sub>2</sub>	362 / 7960	320 / 8794
	n→ $\pi^*$ , NO <sub>2</sub>	427 / 13243	
<b>H<sub>2</sub>Bronisalcn</b>	n→ $\pi^*$ , C=N	264 / 10657	---
	$\pi$ → $\pi^*$ , Ar, NO <sub>2</sub>	380 / 14771	---
	n→ $\pi^*$ , NO <sub>2</sub>	420 / 17057	---

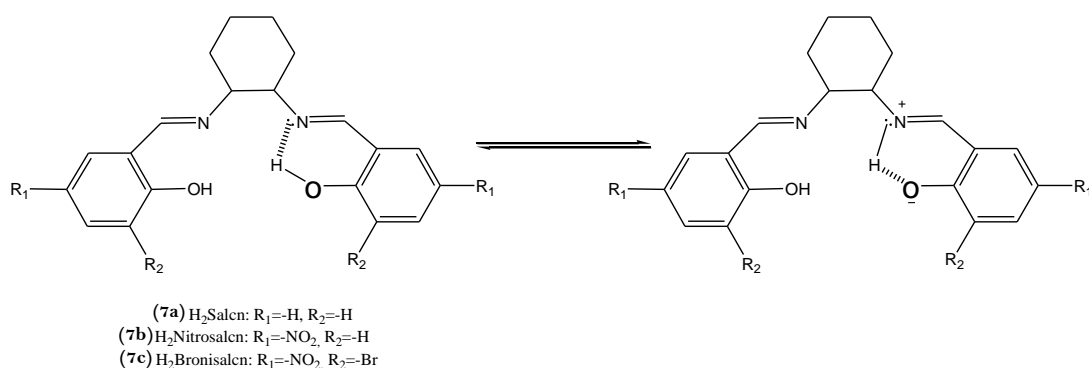
Aparte de estas dos transiciones en los derivados nitrados existen absorciones características del grupo nitro:

- Transición n→ $\pi^*$  en el grupo nitro. Se localiza por encima de 400 nm (H<sub>2</sub>Nitrosalcn 427 nm y H<sub>2</sub>Bronisalcn 420 nm), lo que genera un gran cambio en el espectro tomando como referencia el comportamiento del H<sub>2</sub>Salcn (Figura 13) ya que corresponden a las bandas con mayor coeficiente de absorptividad molar.
- Transición  $\pi$ → $\pi^*$  en el grupo nitro. Para H<sub>2</sub>Nitrosalcn se observa a 365 nm cercana a la transición  $\pi$ → $\pi^*$  en los anillos aromáticos (Tabla 10). La banda correspondiente en H<sub>2</sub>Bronisalcn se desplaza hasta 380 nm solapándose a la transición aromática comportamiento derivado de los efectos desactivantes combinados del átomo de bromo en posición 3,3'.

En cloroformo se generan desplazamientos hipsocrómicos para estas transiciones siendo más prominentes para las n→ $\pi^*$ ; cuando se registra el espectro del derivado H<sub>2</sub>Nitrosalcn en cloroformo, existe un brusco cambio en los coeficientes de absorptividad molar y un desplazamiento importante hacia longitudes de onda menores para las bandas; la absorción más intensa a 249 nm hasta 320 nm corresponde a la transición n→ $\pi^*$  en el grupo C=N, el mismo tipo de desplazamiento ocurre con la transición  $\pi$ → $\pi^*$  de los anillos aromáticos ubicándose a 261 nm (Tabla 10). Debido a que H<sub>2</sub>Bronisalcn es insoluble en cloroformo no es posible registrar si sigue el mismo comportamiento.

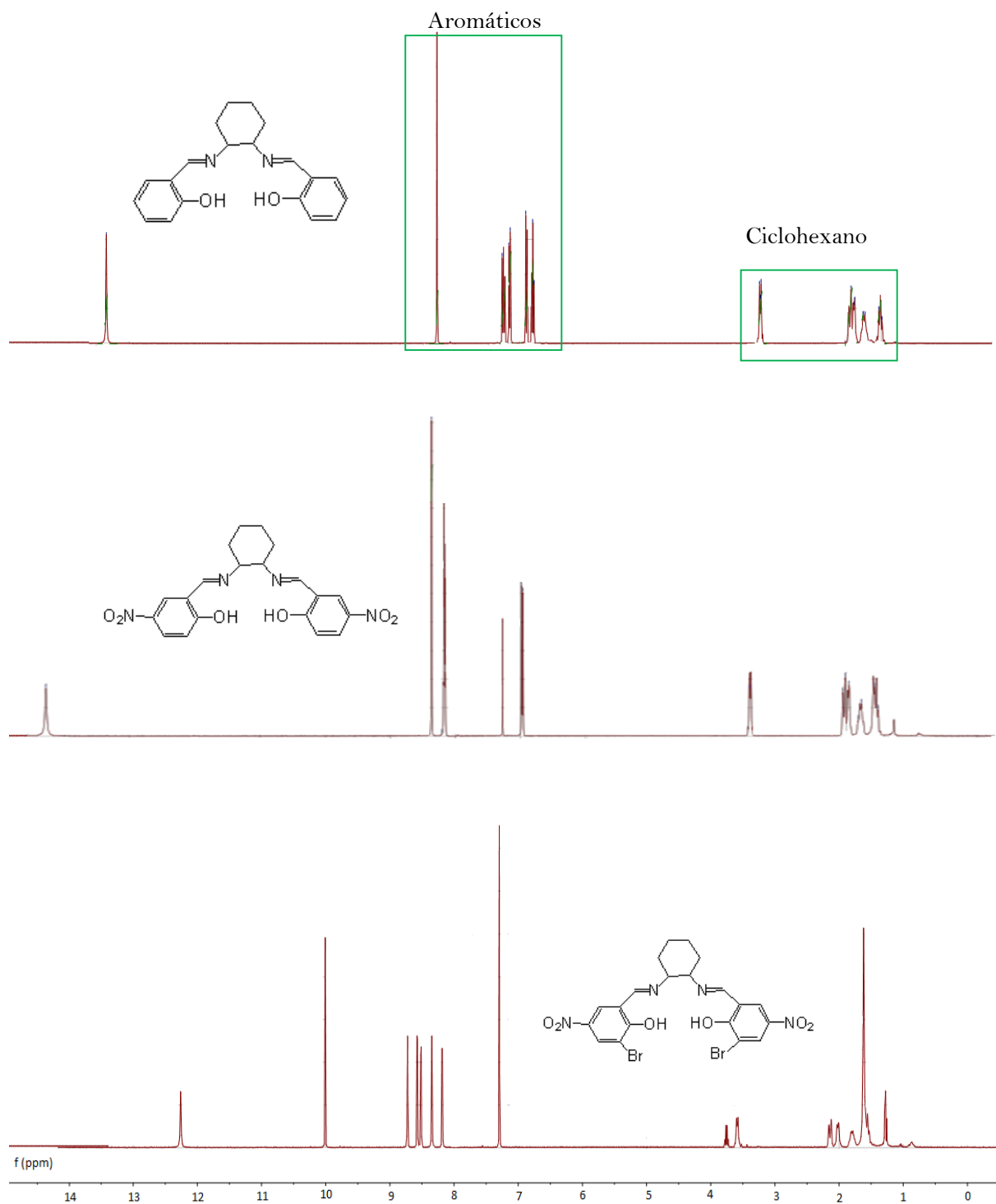
Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ). Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  son consistentes con la estructura molecular de los compuestos (Figura 14). Tomando como referencia el espectro RMN  $^1\text{H}$  de la base de Schiff  $\text{H}_2\text{Salcn}$  se observó de que forma se afecta el entorno electrónico de la estructura carbonada por la sustitución con los grupos nitro, siendo los principales afectados los protones aromáticos en las bases  $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$  y  $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$ . Para todas ellas, la integración para los protones de los grupos hidroxilo es menor de dos, lo que evidencia la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN para el compuesto  $\text{H}_2\text{Salcn}$ , se observa la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares siguiendo un mecanismo de equilibrio tautomérico como lo reportan diferentes fuentes<sup>88</sup> (Figura 15). Este mismo comportamiento se observa para las formas nitradas, existiendo variación en el desplazamiento químico de la señal como consecuencia del efecto protector o desprotector de los sustituyentes. Cuando el sustituyente es sólo el grupo nitro, la señal del hidrógeno fenólico se desplaza hasta 14.28 ppm. Sin embargo, la presencia de los grupos nitro y bromuro tiene un efecto protector sobre el átomo de hidrógeno por lo que la señal se desplaza hasta 12.26 ppm dado que el aporte de densidad electrónica proveniente del haluro de alguna manera compensa el efecto sustractor del grupo nitro, por lo que se produce un desplazamiento químico hasta 13.35 ppm el cual es incluso menor que el que ocurre para el compuesto no sustituido. En la Tabla 11 se resumen los desplazamientos químicos para los hidrógenos de cada carbono en la estructura de los compuestos Salcn.



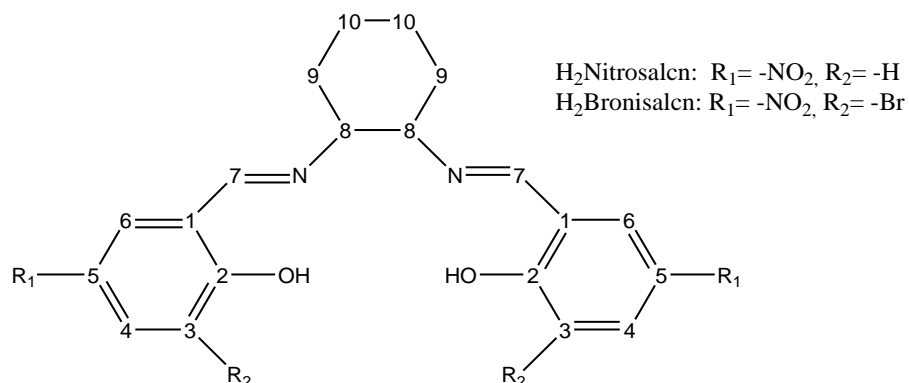
**Figura 15.** Enlace de hidrógeno intramolecular en las base de Schiff  $\text{H}_2\text{Salcn}$

<sup>88</sup> Condorelli C., Fragalá I., S. Giuffrida, Cassol A., Lanthanide compounds with Schiff bases and with copper (II) Schiff base complexes as ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 412 (1975) pp.251-257



**Figura 14.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) para las bases de Schiff a)  $\text{H}_2\text{Salcn}$ , b)  $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$ , c)  $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$ .

**Tabla 11.** Asignación de las señales observadas (ppm) en los espectros de RMN <sup>1</sup>H en cloroformo para los ligandos obtenidos



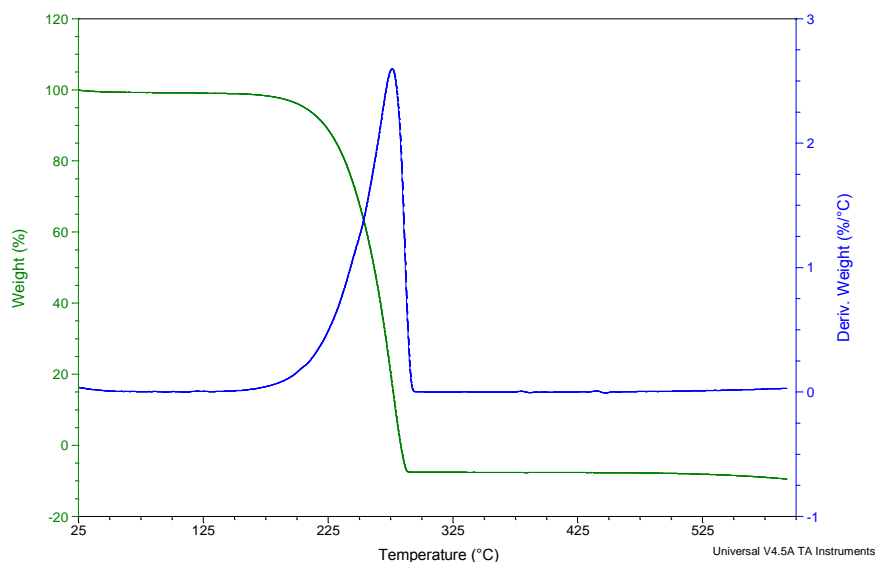
	<i>trans</i> - $H_2$ Salcn		<i>trans</i> - $H_2$ Nitrosalcn		<i>trans</i> - $H_2$ Bronisalcn	
	$\delta$ (ppm)	Integración	$\delta$ (ppm)	Integración	$\delta$ (ppm)	Integración
(OH)	13.35	1H, s	14.28	1 H, s	12.26	1 H, s
-N=C <sub>7</sub> (H)-	8.29	2H, s	8.37	2 H, s	10.01	2 H, s
N-C <sub>8</sub> H	3.36-3.34	2 H, m	3.48 ( $J = 3.4$ Hz)	2 H, d	3.58-3.76	2 H, m
C <sub>9</sub> H	1.96-2.05	2 H, mc	1.51-1.56	2 H, mc	2.08	2 H, m
C <sub>9</sub> H	1.90-1.91	2 H, mc	1.96-2.06	2 H, mc	1.80	2 H, m
C <sub>10</sub> H	1.75-1.78	2 H, mc	1.82 ( $J = 2.2$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	2 H, dd	1.59	2 H, m
C <sub>10</sub> H	1.49-1.53	2 H, mc	1.77 ( $J = 2.2$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	2 H, dd	1.26-1.29	2 H, m
C <sub>4</sub> H	7.30 ( $J = 7.6$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz)	2 H, ddd	7.28	2 H, s	7.30	2 H, s
C <sub>6</sub> H	7.25 ( $J = 7.6$ , $J = 1.6$ Hz)	2 H, dd	8.21	2 H, m	8.18-8.73	2 H, mc
C <sub>3</sub> H	6.93 ( $J = 8.4$ Hz, $J = 0.4$ Hz)	2 H, dd	6.96-6.99 ( $J = 8.9$ Hz)	2 H, d	---	---
C <sub>5</sub> H	6.81 ( $J = 7.2$ Hz, $J = 0.8$ Hz)	2 H, dt	---	---	---	---

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

Los dos protones de los grupos azometinos N=C<sub>7</sub>(H)- aparecen como un singlete que integra por dos ya que se trata de protones equivalentes y desplazados a campo bajo por la desprotección derivada del efecto inductivo del átomo de nitrógeno. Para los dos protones del carbono 8 (Tabla

11), el apantallamiento es fuerte por la nube aromática y por los átomos de nitrógeno, por lo que aparecen a campo alto y son desdoblados como multipletes complejos por los hidrógenos aromáticos y los del ciclohexano. Los ocho protones del ciclohexano (C9-C10) se desdoblan debido a la interacción vecinal y geminal, siendo posible observar diferencias entre ellos por la configuración del ciclohexano. Los desdoblamientos de los protones aromáticos, son consistentes con las interacciones exclusivas con los vecinos del anillo.

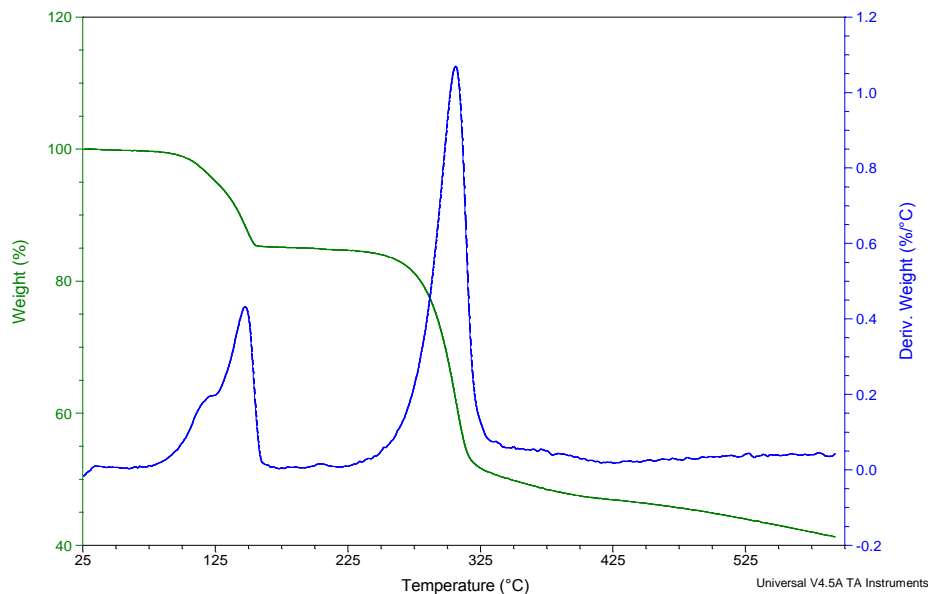
**5.1.3.3 Comportamiento térmico.** El comportamiento térmico para cada base de Schiff es el mismo independientemente del enantiómero que se analice. En el termograma para el compuesto H<sub>2</sub>Salcn (Figura 16) se observa una pérdida de masa del 100% en un solo paso de descomposición<sup>89</sup> con un pico máximo a 276°C en la derivada (DTG) (Tabla 12), que corresponde a la descomposición completa a CO<sub>2</sub>, agua y óxidos de nitrógeno.



**Figura 16.** Comportamiento térmico del compuesto H<sub>2</sub>Salcn

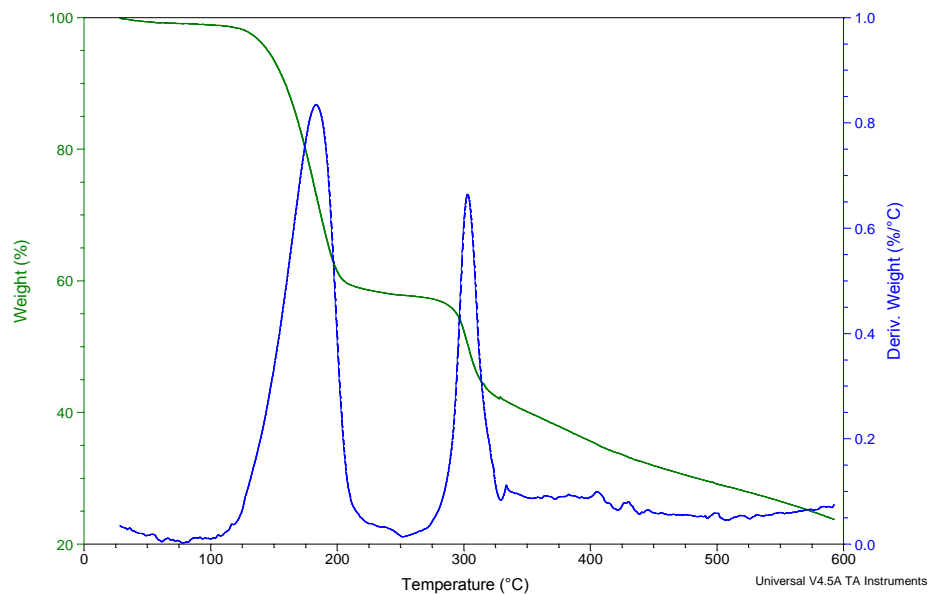
Para el ligando H<sub>2</sub>Nitrosalcn la descomposición se produce en varios pasos (Figura 17) la eliminación de agua adsorbida durante la síntesis y retenida por los grupos nitro altamente polares inicia en 59°C (Tabla 12). La descomposición del compuesto continúa hasta los 306°C con una pérdida de masa total del 58%, que incluye la pérdida completa de carbono e hidrógeno. La fracción que no se descompone probablemente corresponde a un residuo N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

<sup>89</sup> Dogan F., Ulusoy M, Öztürk Ö. F., Kaya I, Salih B., Thermal studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of N,N'-bis(3,5-Di-*t*-butylsalicylidene)ethylenediamine, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 96 (2009) pp. 267–276



**Figura 17.** Comportamiento térmico del compuesto H<sub>2</sub>Nitrosalcn

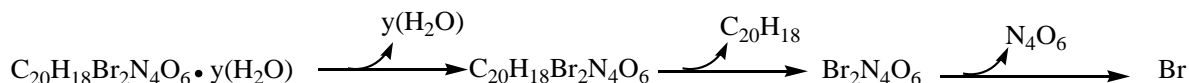
El compuesto H<sub>2</sub>Bronisalcn (Figura 18) muestra una pérdida inicial de masa del 41%, que comienza en 28°C y termina en 234°C (Tabla 12) lo que es consistente con la eliminación de agua adsorbida y la pirólisis de la estructura carbonada. En un segundo paso de descomposición se pierde hasta un 35% de la masa inicial del compuesto, para una disminución total del 75%, según lo cual el mecanismo de la descomposición implica la pérdida inicial de H y C (41-45%), seguida de la eliminación de óxidos de nitrógeno y parte del ión bromuro (27-34%) para finalizar con un residuo que principalmente corresponde a Bromo (25-32%) (Esquema 3).



**Figura 18.** Comportamiento térmico del compuesto H<sub>2</sub>Bronisalcn



### Esquema 3.



El comportamiento térmico de las bis-iminas sintetizadas permite establecer un orden de estabilidad térmica según las temperaturas a las cuales se inicia su descomposición, siendo los compuestos nitrados los de menor estabilidad según el orden  $\text{H}_2\text{Bronisalcn} < \text{H}_2\text{Nitrosalcn} < \text{H}_2\text{Salcn}$ . Por los rangos de temperatura a los cuales ocurren estos cambios se puede establecer entonces que el punto de fusión para estos compuestos corresponde también al inicio de su ruptura térmica y explica el oscurecimiento observado durante su determinación (Tabla 12).

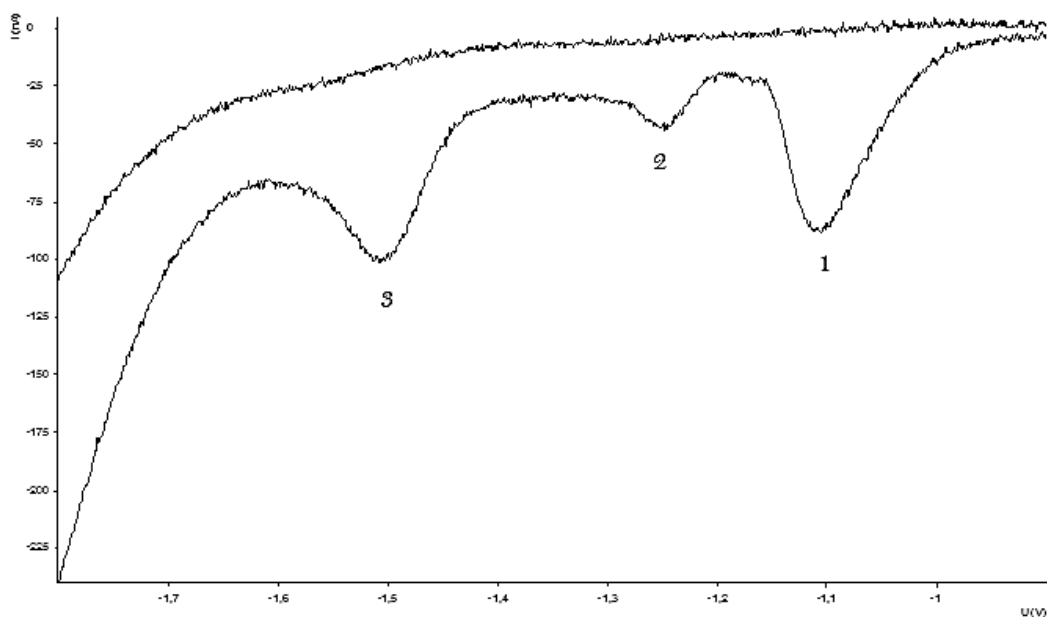
**Tabla 12.** Resultados experimentales del análisis térmico de los compuestos obtenidos

Compuesto	Etapas	Ti(°C)	Tf(°C)	Tmáx.(°C)	Δm(%)
H <sub>2</sub> Salcn	1	120.27	352.39	276.11	100
	1	59.88	126.32	118.22	4.87
H <sub>2</sub> Nitrosalcn	2	126.32	203.06	147.35	10.01
	3	203.6	541.1	306.10	43.58
H <sub>2</sub> Bronisalcn	1	28.33	234.67	183.08	41.66
	2	234.67	591.64	302.65	34.03

**5.1.3.4 Comportamiento electroquímico.** El estudio de la actividad redox de los ligandos sintetizados, es importante porque permite establecer la influencia de las estructuras orgánicas con los procesos de transferencia electrónica que presentan en los complejos. Este tipo de estudios ha sido desarrollado para muchos ligandos en medios orgánicos apróticos como DMSO, ACN y diclorometano<sup>90</sup>. En este trabajo, la voltamperometría cíclica se realizó en una solución acuosa de cloruro de litio registrando primero un barrido anódico desde -0.1 V hasta -1.70 V y posteriormente invirtiendo el barrido a una velocidad de 200 mV/s utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE, por sus siglas en inglés).

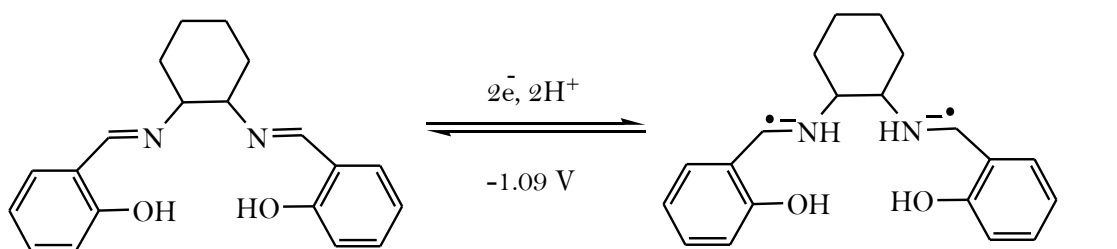
En el voltamperograma del ligando H<sub>2</sub>Salcn se pueden observar tres picos de reducción (Figura 19). La señal 1 (-1.09 V) se relaciona con la reducción del grupo azometino en un electrón, que en solventes no próticos se ha reportado como la reducción para generar un anión radical facilitada por la transferencia de protón desde el grupo hidroxilo al grupo imino<sup>90</sup> (Figura 20).

<sup>90</sup> Isse A. A., Cennaro A., Vianello E., Electrochemical reduction of Schiff base ligands H<sub>2</sub>Salen and H<sub>2</sub>Salophen, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) pp. 2065-2071



**Figura 19.** Voltamperograma cíclico para el ligando  $H_2Salcn$  3.0 mM en  $LiCl$  0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s

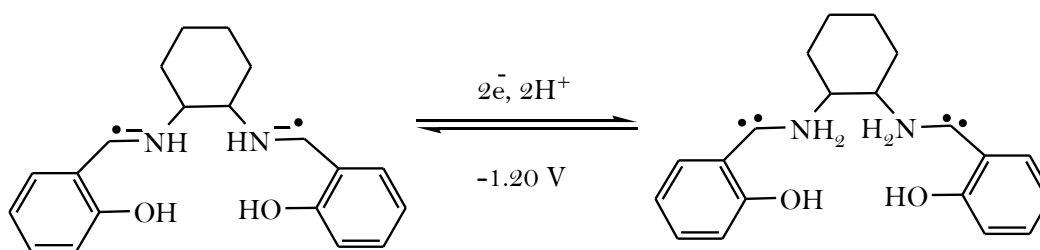
En medio acuoso, la presencia de iones hidronio permite la protonación del grupo imino, favoreciendo su reducción y desplazando la señal a potenciales menos negativos con respecto a los valores reportados para otros solventes.



**Figura 20.** Reducción de los grupos imino a radicales aniónicos

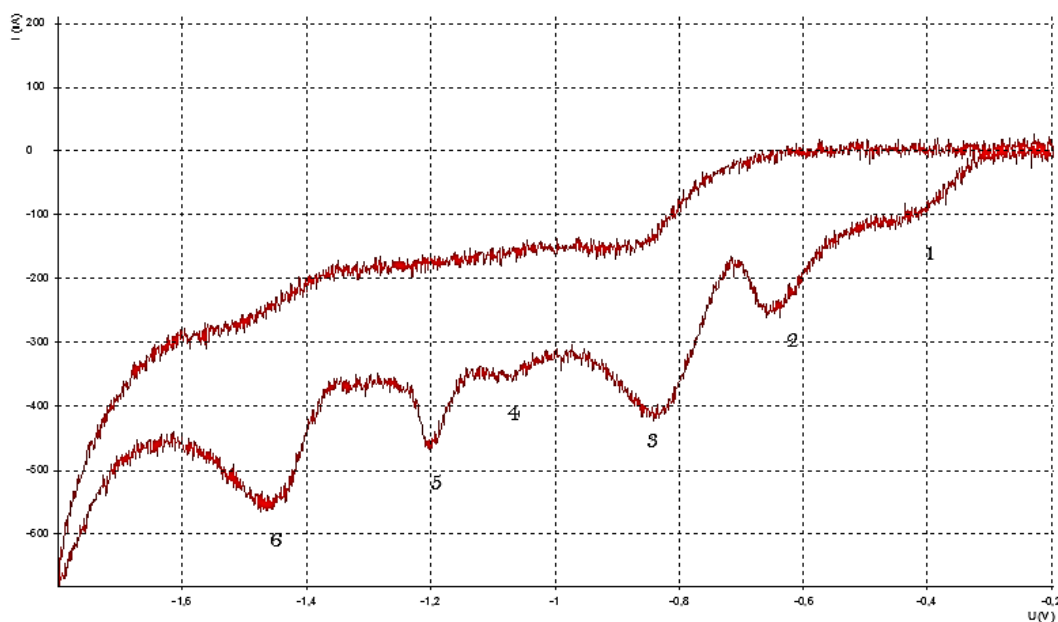
La señal 2 (-1.20 V) es consistente con la reducción en un electrón de los aniones radicales formados en la primera reducción. La señal 3 (-1.48 V) se ha interpretado como la reducción de productos de acoplamiento generados a partir de los dos procesos de reducción previos<sup>91</sup> (Figura 21).

<sup>91</sup> Koch R. W., Dessy R. E., Electrochemical reduction of di-Schiff bases. Synthesis of piperazines, indoloindoles, diazepines and diazocines, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) pp. 4452-4459



**Figura 21.** Reducción de radicales aniónicos a dianiones

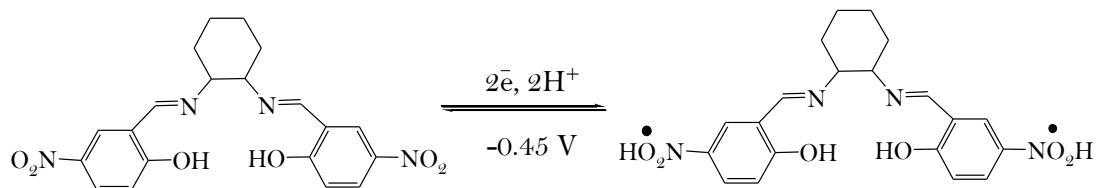
El comportamiento de los ligandos nitrados es más complejo, presentando más ondas de reducción que los originados por la ganancia de electrones en el grupo  $-C=N$  y la posterior señal correspondiente a la transferencia electrónica al radical aniónico formado. Las múltiples señales que se pueden observar corresponden a la reducción del grupo nitro en cada uno de los compuestos.



**Figura 22.** Voltamperograma cíclico para el ligando  $H_2Nitrosalcn$  3.0 mM en  $LiCl$  0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s

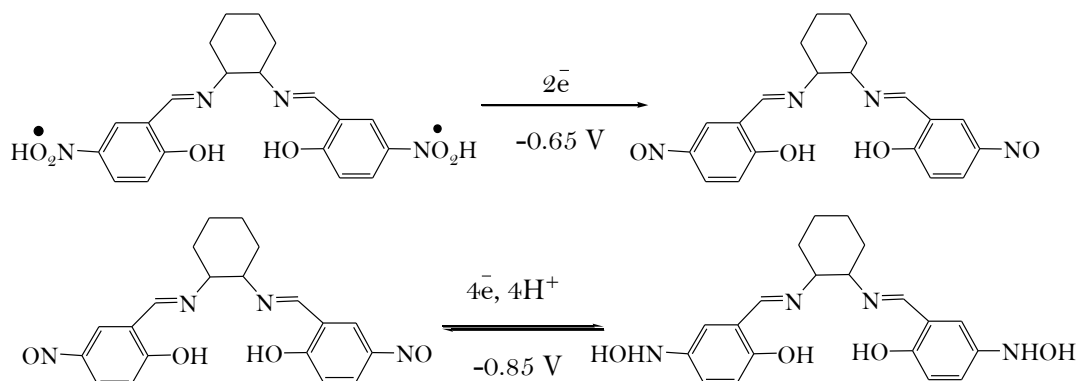
En el caso del  $H_2Nitrosalcn$  (Figura 22), la primera señal de reducción (-0.45 V) que se observa en el voltamperograma corresponde a la ganancia de electrones de los grupos nitro del compuesto, tal

como ha sido reportado para otros compuestos nitrados en medio acuoso<sup>92</sup>, lo que implica la formación de las dos especies  $R\text{-NO}_2\bullet^-$  generando un anión biradical<sup>93</sup>. Antes del segundo paso de reducción, la especie formada se protona generando una nueva especie biradical  $R\text{-NO}_2\text{H}\bullet$  (Figura 23).



**Figura 23.** Reducción de los grupos  $R\text{-NO}_2$  del ligando  $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$  hasta  $R\text{-NO}_2\text{H}\bullet$

Esta especie es susceptible de reducirse, lo que origina la segunda señal (-0.65 V) produciendo la reducción total del grupo nitro a la forma nitroso. La siguiente señal a -0.85 V muestra la reducción completa de los grupos nitroso formados hasta hidroxilamina <sup>20,94</sup> (Figura 24).



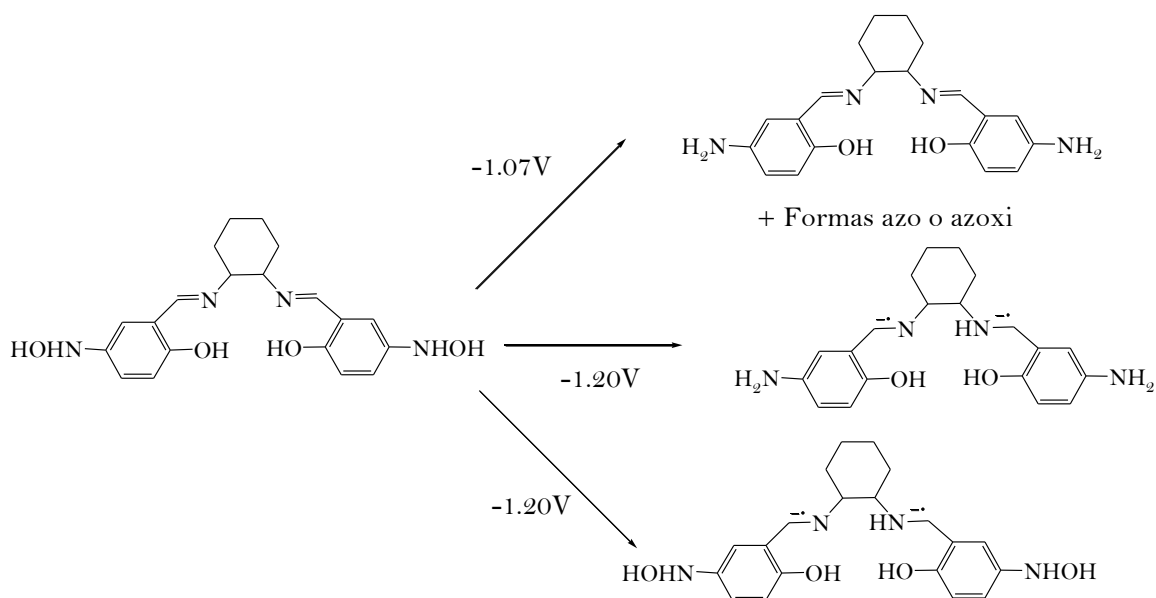
**Figura 24.** Reducción de las especies biradicales  $R\text{-NO}_2\text{H}\bullet$  originadas a partir de  $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$  hasta hidroxilamina.

Existe una señal poco intensa a -1.07 V (señal 4), que puede indicar la reducción parcial de la especie con grupos hidroxilamina hasta la forma amina. En este punto, es posible además la formación de especies azo y azoxi entre las especies originadas por el paso de reducción (Figura 25).

<sup>92</sup> Squella J.A., Bollo S. y Núñez-Vergara L.J., Recent developments in the electrochemistry of some nitro compounds of biological significance, *Curr. Org. Chem.*, 9 (2005) pp.565-581

<sup>93</sup> Kausar Janjua N., Akhter Z., Jabeen F. y Iftikhar B., Cyclic voltammetric investigation of interactions between bisnitroaromatic compounds and ds.DNA, *J. Korean Chem. Soc.*, 58 (2014) pp.153-159

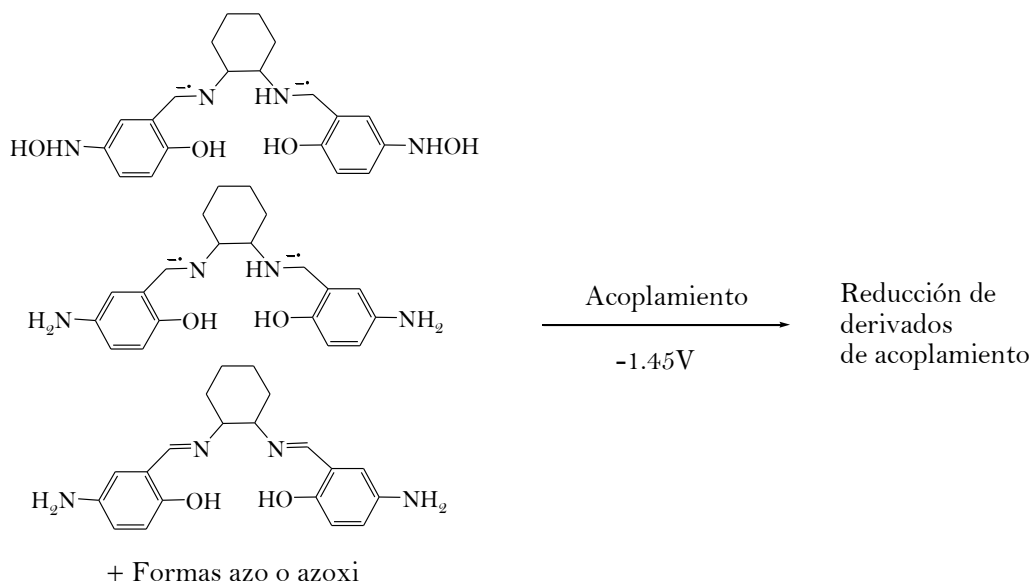
<sup>94</sup> Shreenkanta S.A., Venkatesh T.V., Parameshwara P. N., Shoba K. S., Electrosynthesis, electrochemical behaviour, antibacterial and antifungal activity of novel azo Schiff's bases, *Indian J. App. Res.*, 4 (2014) pp. 91-95



**Figura 25.** Especies originadas a partir de la reducción de los grupos hidroxilamina en el ligando  $H_2Nitrosalcn$

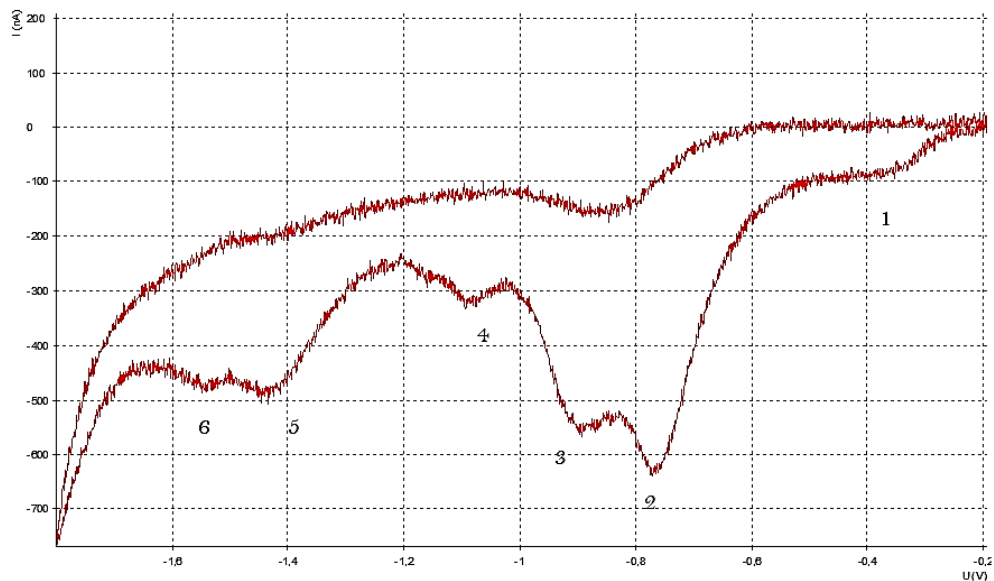
Teniendo en cuenta la formación de estas especies derivadas y tomando como referencia el pico de reducción presentado por el compuesto  $H_2Salcn$  a  $-1.20 V$  es probable que la siguiente señal ( $-1.20 V$ , señal 5) se origine cuando se reducen los grupos imino ( $-C=N$ ) hasta la formación de radicales algo similar se ha planteado para  $H_2Salen$ <sup>90,91</sup>. Por consiguiente, la última señal a  $-1.45 V$  debe consistir en la reducción de posibles productos de acoplamiento de las últimas especies radicalarias formadas (Figura 26)<sup>92</sup>.

El compuesto  $H_2Bronisalcn$ , presenta también seis señales de reducción (figura 27) que son consistentes con el comportamiento del compuesto  $H_2Nitrosalcn$ . En este caso las primeras cuatro señales deben corresponder al mecanismo de reducción del grupo nitro hasta amino, como ocurre con el  $H_2Nitrosalcn$ : señal 1 ( $-0.35 V$ ) formación de birradical por la reducción de  $R-NO_2$  a  $R-NO_2H\cdot$  (Figura 21), Señal 2 ( $-0.75 V$ ) reducción de  $R-NO_2H\cdot$  a  $R-NO$ , señal 3 ( $-0.9 V$ ) reducción de  $R-NO$  a hidroxilamina (Figura 22) y la señal 4 ( $-1.1 V$ ) reducción del grupo hidroxilamina hasta formas amina, azo y azoxi (Figura 23).



**Figura 26.** Acoplamiento de las especies reducidas del ligando H<sub>2</sub>Nitrosalcn formadas a -1.20 V.

La señal 5 (-1.45 V) corresponde a la reducción de las especies azo y azoxi generadas por el acoplamiento de los grupos nitro reducidos junto con la reducción del enlace imínico (-C=N). La última onda 6 (-1.55 V) se relaciona con la reducción completa de los productos de acoplamiento de las especies radicalarias formadas a partir del grupo imino.

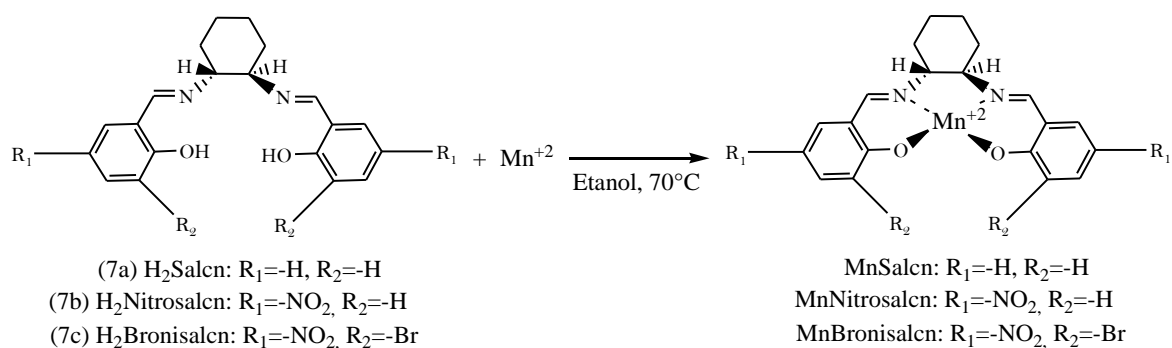


**Figura 27.** Voltamperograma cíclico para el ligando H<sub>2</sub>Bronisalcn 3.0 mM en LiCl 0.1 M, velocidad de barrido 200 mV/s

## 5.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS MANGANESO-SALCN

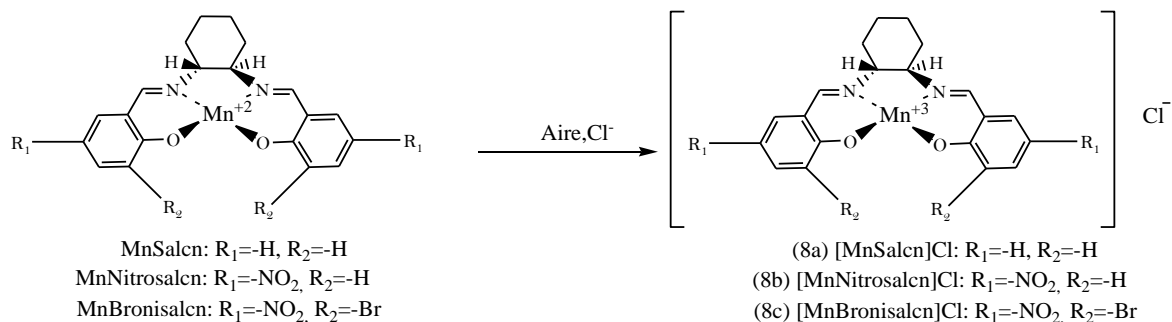
Este tipo de compuestos generalmente se han obtenido en etanol o metanol, solventes próticos que no son muy utilizados en los procesos de electrólisis dado que su reducción produce alcóxidos, que a su vez pueden participar en reacciones colaterales o pasar a formar parte de la estructura de los complejos. La coordinación del L al metal se produce por los átomos de oxígeno y nitrógeno al desprotonarse e involucra en primera instancia la obtención de la especie  $MnL$  con el metal en estado de oxidación (II) (Ecuación 4).

### Ecuación 4.

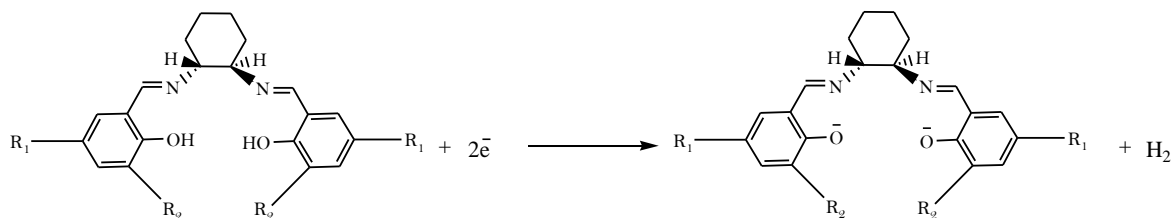


El burbujeo de aire al medio de reacción provoca la oxidación de  $[Mn(II)L]$  a  $[Mn(III)L]^+$ . Este complejo catiónico soluble se electroneutraliza con el ión cloruro proveniente de la sal de manganeso de partida ( $MnCl_2$ ) hasta obtenerse  $[Mn(III)L]Cl$ , la presencia del ión cloruro se determinó mediante su reacción con nitrato de plata (Ecuación 5).

### Ecuación 5.



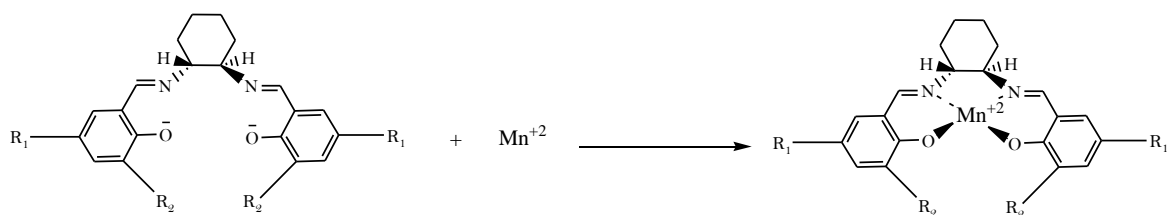
En la síntesis electroquímica el desgaste del ánodo de sacrificio indica que el metal transfiere 2 electrones (Ecuación 6), mientras que el ligando se reduce en el cátodo hasta su forma aniónica (Ecuación 7) para reaccionar con el ión  $Mn(II)$  en solución quelatándolo (Ecuación 8).

**Ecuación 6.****Ecuación 7.**

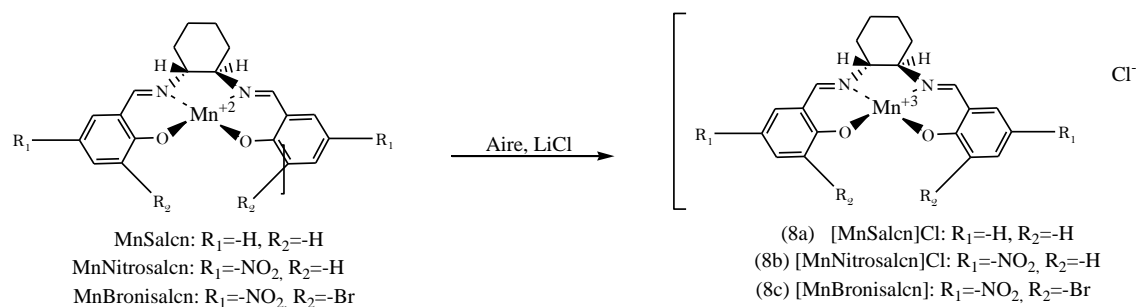
(7a) H<sub>2</sub>Salcn: R<sub>1</sub>=-H, R<sub>2</sub>=-H

(7b) H<sub>2</sub>Nitrosalcn: R<sub>1</sub>=-NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=-H

(7c) H<sub>2</sub>Bronisalcn: R<sub>1</sub>=-NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=-Br

**Ecuación 8.**

El paso final del proceso corresponde a la oxidación de MnL a [MnL]<sup>+</sup> donde igual que en la síntesis química el agente oxidante es el aire, la especie catiónica [MnL]<sup>+</sup> formada se electroneutraliza en este caso por el cloruro de litio presente en la celda (Ecuación 9).

**Ecuación 9.**

En la Tabla 13, se observa que los rendimientos alcanzados para los compuestos derivados de los enantiómeros del ligando H<sub>2</sub>Nitrosalcn son mayores cuando se aplica la tecnología electroquímica, debido a que no es necesario el burbujeo constante de aire en el medio de reacción evitando la



oxidación del manganeso en el complejo a estados de oxidación superiores. Sin embargo, la síntesis de los complejos a partir de H<sub>2</sub>Bronisalcn indica una menor eficiencia, ya que el ligando no es completamente soluble en el acetonitrilo utilizado en la celda de síntesis y se observa su deposición afectando la cantidad estequiométrica de ligando disponible para la reacción.

**Tabla 13.** Rendimientos de los procesos de síntesis para la serie [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl

COMPUESTO	Rendimiento (%)	
	Síntesis Química	Electrosíntesis
[Mn( <i>R,R</i> -Nitrosalcn)]Cl	75.0	90.4
[Mn( <i>S,S</i> -Nitrosalcn)]Cl	79.5	91.9
[Mn( <i>R,R</i> -Bronisalcn)]Cl	78.6	60.4
[Mn( <i>S,S</i> -Bronisalcn)]Cl	77.9	60.9

Es importante resaltar que la síntesis electroquímica permite la obtención de los compuestos usando menos volumen de disolvente en un tiempo de reacción menor. En este sentido, el proceso electroquímico está en consonancia con los principios de química verde<sup>95</sup>; el alto rendimiento del proceso en el caso de la síntesis de [Mn(Nitrosalcn)]Cl garantiza que los reactivos se incorporaron casi cuantitativamente en el producto final (segundo principio), se redujo el uso de sustancias auxiliares como el disolvente, agentes oxidantes fuertes o adsorbentes para purificación (quinto principio) y por último el proceso puede ser considerado económico con base en la disminución del tiempo de reacción y a que se desarrolló a temperatura y presión ambiente (sexto principio).

### 5.2.1 Caracterización de complejos los [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl

**5.2.1.1 Propiedades Físicas.** Para todos los compuestos se observa un oscurecimiento gradual o evolución de gas por encima de los 300 °C indicando el inicio de su descomposición (Tabla 14).

**Tabla 14.** Propiedades físicas de los compuestos [Mn(Bronisalcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.

Compuesto	Conductividad (cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ohm <sup>-1</sup> )	[α] <sub>589</sub> <sup>25</sup> (c 0.300, DMSO)	Punto de Fusión (°C)
[Mn( <i>R,R</i> Nitrosalcn)]Cl	60.54 ± 0.24	- 356.57	325.8 – 330.3
[Mn( <i>S,S</i> -Nitrosalcn)]Cl	61.00 ± 0.26	+430.06	326.4 – 330.5
[Mn( <i>R,R</i> Bronisalcn)]Cl	65.54 ± 0.27	- 325.88	280.7 - 281.4
[Mn( <i>S,S</i> Bronisalcn)]Cl	66.10 ± 0.31	+285.10	280.2 - 281.3

<sup>95</sup> Nudelman N., Química sustentable, Editorial Universidad Nacional del Litoral, Argentina (2004)

Las medidas de rotación específica en DMSO, confirman que se obtuvieron los isómeros ópticos de los derivados de manganeso y son consistentes con las formas (*R,R*)- y (*S,S*)- de las bases de Schiff H<sub>2</sub>Nitrosalcn y H<sub>2</sub>Bronisalcn.

La conductividad de los complejos es consistente para electrólitos del tipo 1:1, indicando la presencia de quelatos catiónicos en una relación 1:1 de [MnL]<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> tal como lo definió Geary<sup>96</sup>. La solubilidad de los compuestos es la esperada para especies de polaridad media<sup>97,98</sup> siendo solubles en cloroformo, DMSO y DMF, insolubles en hexano y medianamente solubles en agua y etanol.

### 5.2.1.2 Análisis espectroscópico

Espectroscopia de Infrarrojo. La vibración del enlace -C=N- se desplaza con respecto a la absorción del mismo grupo en el ligando libre a números de onda menores para los derivados de H<sub>2</sub>Nitrosalcn, desde 1610 cm<sup>-1</sup> hasta 1600 cm<sup>-1</sup> (forma (*S,S*)-) y 1598 cm<sup>-1</sup> (forma (*R,R*)-). En contraste, los complejos de H<sub>2</sub>Bronisalcn sufren un desplazamiento mucho mayor, desde 1633 cm<sup>-1</sup> hasta 1593 (forma *R,R*-) y 1595 cm<sup>-1</sup> (forma *S,S*-), lo que ayuda a confirmar la coordinación por el átomo de nitrógeno. Esto indica que el enlace -C=N- se debilita, efecto causado por la transferencia de carga M→L y la capacidad del doble enlace de actuar como un π aceptor, que disminuye el orden del enlace. La vibración fuera del plano del enlace C-O también se encuentra desplazada hasta números de onda menores. Esta disminución en la frecuencia de tensión de los enlaces -C=N- y C-O es consistente con la disminución de la fortaleza y posibilidad de vibración por el incremento de masa por los enlaces con el metal, siendo un comportamiento común para los enlaces con átomos pesados<sup>99</sup>. En todos los espectros aparecen además las señales correspondientes a la vibración de los enlaces Mn-O entre 439 y 444 cm<sup>-1</sup> y el enlace Mn-N entre 500 y 506 cm<sup>-1</sup>.

La coordinación del ligando al ión metálico se refleja en los espectros IR (Tabla 15), los espectros de los enantiómeros de cada ligando presentan idénticas absorciones. En todos los complejos se observa la banda de absorción de agua, puesto que los compuestos se obtienen en su forma hidratada. Con respecto a las absorciones de los ligandos libres existe principalmente variación en la frecuencia

---

<sup>96</sup> Geary W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) pp. 81-122

<sup>97</sup> Emar A. A.A., Ali A. M., El-Asmy D, El-Sayed A. F., Ragab M., Investigation of the oxygen affinity of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with some tetradentate Schiff bases, aceptado para publicación: *J. Saudi Chem. Soc.*, (2011)

<sup>98</sup> Katsuki T., *Transition Metals for Organic Synthesis*, segunda edición, Wiley-VCH, Estados Unidos (2004)

<sup>99</sup> Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B. Applications I coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*, 6 Ed., Wiley – Interscience, New York (2009).

de absorción para el enlace  $\text{-C=N-}$  y el enlace  $\text{C-O}$ , aparecen además las vibraciones correspondientes al enlace  $\text{N-Mn}$  y  $\text{O-Mn}$ .

**Tabla 15.** Principales absorciones en el IR para los complejos  $[\text{Mn}(\text{BronisalcN})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{NitrosalcN})]\text{Cl}$ .

Vibración ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )	$[\text{Mn}(\text{R,R - NitrosalcN})]\text{Cl}$	$[\text{Mn}(\text{S,S - NitrosalcN})]\text{Cl}$	$[\text{Mn}(\text{R,R - BronisalcN})]\text{Cl}$	$[\text{Mn}(\text{S,S - BronisalcN})]\text{Cl}$
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3372 (d, a)	3373 (d, a)	3373 (d, a)	3415 (d, a)
$\nu_{\text{C=N}}$	1598 (f)	1600 (f)	1593 (f)	1595 (f)
$\nu_{\text{C-O}}$	813 (m)	813 (m)	815 (m)	817 (d)
$\nu_{\text{ar=C-H}}$	754 (d)	754 (d)	767 (d)	765 (d)
$\nu_{\text{al-C-H(ch)}}$	2974 (d)	2930 (d)	2935 (d)	2931 (d)
$\nu_{\text{-H(ch)}}$	2864 (d)	2865 (d)	2862 (d)	2864 (d)
$\nu_{\text{C=C}}$	1456 (d)	1456 (d)	1442 (d)	1442 (d)
$\nu_{\text{-NO}_2(\text{as})}$	1550 (m)	1550 (f)	1543 (m)	1543 (m)
$\nu_{\text{-C-N}}$	1300 (m)	1305 (f)	1328 (m)	1334 (m)
$\nu_{\text{-NO}_2(\text{s})}$	1230 (m)	1228 (m)	1271 (m)	1276 (m)
$\nu_{\text{N-Mn}}$	506 (d)	505 (d)	500 (d)	502 (d)
$\nu_{\text{O-Mn}}$	443 (d)	444 (d)	439 (d)	441 (d)

\*Convenciones, as: asimétrica, s: simétrica, ch: ciclohexano, ar: aromático, al: alifático, d: débil, a: ancha, m: media, mf: muy fuerte, f: fuerte.

Espectroscopia Ultravioleta. Los espectros de los complejos registrados en DMSO muestran absorciones propias de las transiciones en los ligandos, identificadas gracias al coeficiente de absorptividad molar, sin diferencias basadas en la quiralidad. En general se observa la banda característica de las transiciones electrónicas entre los orbitales  $n \rightarrow \pi^*$  en el grupo imino,  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos aromáticos y en de ambos tipos en los grupos nitro.

En el compuesto  $[\text{Mn}(\text{NitrosalcN})]\text{Cl}$  se observan dos absorciones; una a 271 nm ( $\epsilon = 7914 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) que se asigna a la transición electrónica entre pares no enlazantes y orbitales de antienlace  $n \rightarrow \pi^*$  en el grupo  $\text{-C=N-}$  y la otra a 360 nm ( $\epsilon = 12902 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) correspondiente a la transición entre orbitales de enlace y antienlace  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos que se solapa con la transición del mismo tipo en el grupo nitro (Tabla 17). Ambas señales sufren un desplazamiento batocrómico

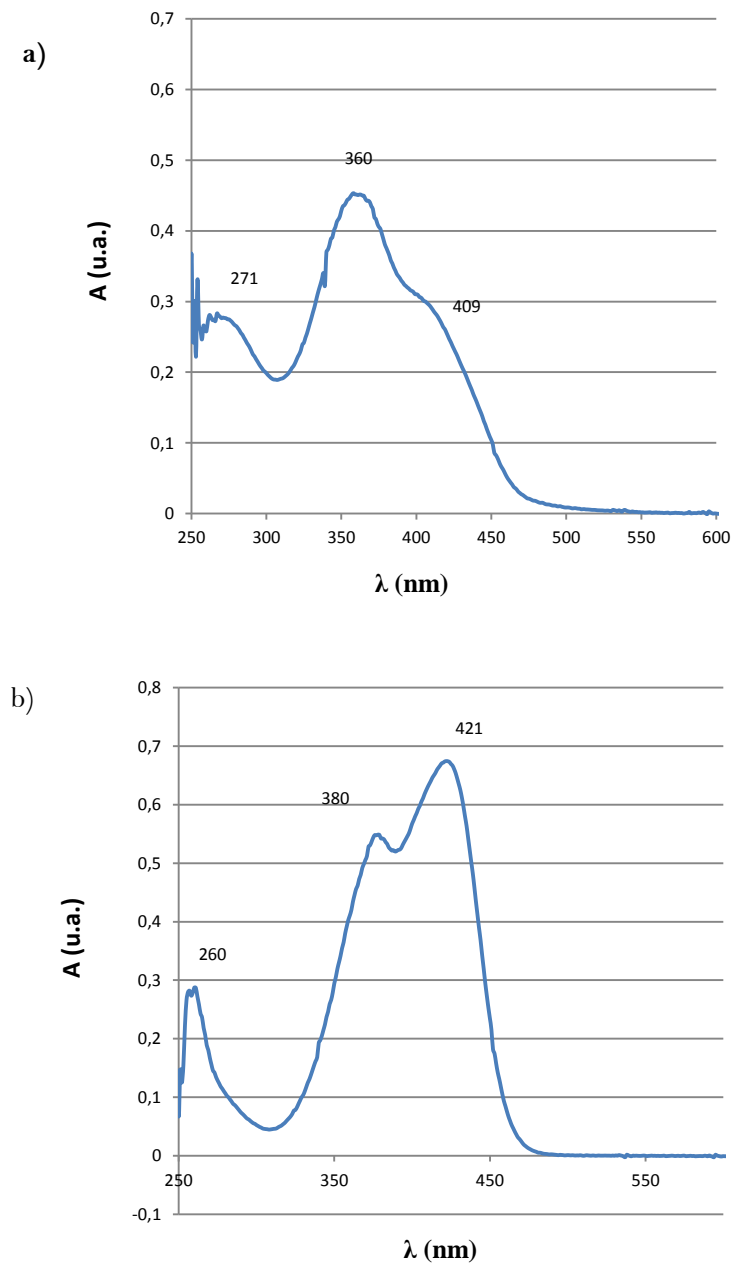
con respecto al ligando libre debido a la expansión de nube causada por la coordinación del metal que provoca perturbaciones en los orbitales  $\pi$  de la estructura orgánica. La última banda de absorción a 409 nm ( $\epsilon = 8400 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo nitro y muestra un desplazamiento hipsocrómico común para este salto electrónico cuando existen efectos inductivos<sup>100</sup>. Por su parte, en el complejo  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , no existen desplazamientos para las absorciones del ligando, siendo el espectro idéntico al de la especie  $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$  (Figura 28. b) comportamiento reportado en complejos en los que el solapamiento entre los orbitales del metal y los del ligando es mínimo<sup>100</sup>.

El hecho de que estos compuestos en solución no cuenten con bandas definidas para transferencias de carga y transiciones  $d-d$  se explica considerándolos como sistemas de spin alto ya que el  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) en un sistema octaédrico, puede tener como estado fundamental un término quintuplete  $^5e_g$  y uno triplete  $^3t_{1g}$  y cuando el sistema es de espín alto los posibles estados fundamentales son dos quintupletes. Por tal razón el espectro observado será siempre una única banda permitida por espín en el visible (cerca a 500 nm como ocurre para el tris(acetilacetato) manganeso (III)) sin embargo, dicha absorción está prohibida por Laporte<sup>100</sup>, de manera que su valor de  $\epsilon$  rondaría los cientos, siendo casi invisible por las fuertes transferencias de carga provenientes de los grupos nitro que aparecen en esa zona. Si el sistema  $d^4$  fuese de espín bajo los estados fundamentales posibles son tripletes, lo cual permitiría observar un espectro con varias bandas  $d-d$  permitidas e intensas bandas de transferencia de carga<sup>100</sup>.

---

<sup>100</sup> Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad, Alfaomega, México (2007)

<sup>101</sup> Sutton D., Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición, Editorial Reverté, Barcelona (1975)



**Figura 28.** Espectro UV-Vis en DMSO para a)  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y b)  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$

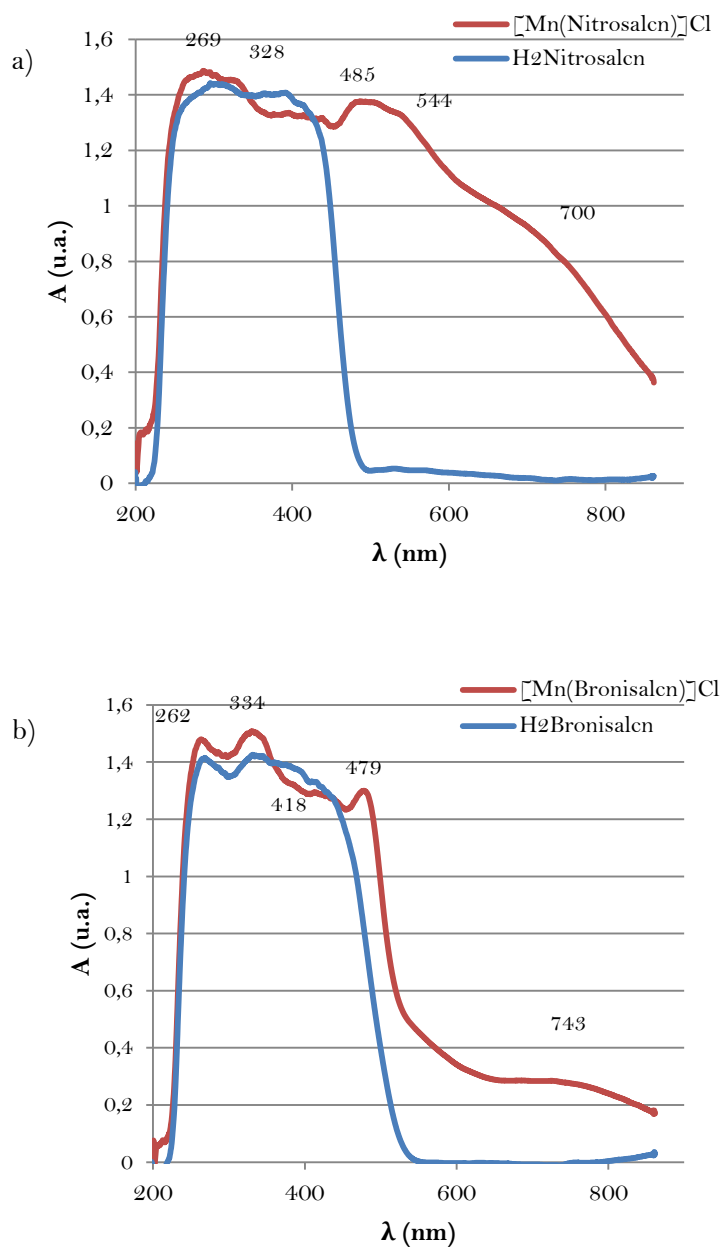
Los espectros UV-Vis fueron también registrados en sólido mediante el uso de reflectancia difusa (Tabla 16) con lo que se determinó que existe influencia del disolvente en el espectro. En ausencia de disolvente, fue posible observar transiciones  $L \rightarrow M$  y transiciones  $d-d$  que se solapan con las absorciones del ligando en solución que sufren desplazamientos hipso y batocrómicos. Así, para  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y el ligando precursor  $\text{H}_2\text{Nitrosalen}$  son coincidentes dos absorciones; la

primera a 260 nm que corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  en los enlaces  $-C=N$  y la segunda a 328 nm consistente con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos aromáticos (Figura 27. a).

**Tabla 16.** Coeficientes de absorptividad molar para las bandas de absorción UV-Vis de  $[Mn(Nitrosalcn)]Cl$  y  $[Mn(Bronisalcn)]Cl$

Compuesto	UV $\lambda(nm)/\epsilon(Lcm^{-1} mol^{-1})$			
	DMSO	Asignación	Sólido	Asignación
$[Mn(Nitrosalcn)]Cl$			269	$n \rightarrow \pi^*$ , C=N
	271 / 7914	$n \rightarrow \pi^*$ , C=N	328	$\pi \rightarrow \pi^*$ , Ar
	360 / 12902	$\pi \rightarrow \pi^*$ , Ar, $NO_2$	485	L→M
	409 / 8400	$n \rightarrow \pi^*$ , $NO_2$	544	L→M
		700	<i>d-d</i>	
$[Mn(Bronisalcn)]Cl$			262	$n \rightarrow \pi^*$ , C=N
	260 / 10657	$n \rightarrow \pi^*$ , C=N	334	$\pi \rightarrow \pi^*$ , Ar
	380 / 14771	$\pi \rightarrow \pi^*$ , Ar, $NO_2$	418	L→M
	421 / 17057	$n \rightarrow \pi^*$ , $NO_2$	479	L→M
			743	<i>d-d</i>

Las bandas por encima de 400 nm sólo se observan en el complejo y no en el ligando. Las tres absorciones en el visible, son consistentes con transferencias de carga L→M y transiciones *d-d*, sin establecerse claramente el tipo de transición que involucra cada una. No obstante, con base en la literatura <sup>27, 28</sup> se puede fundamentar que la transición  ${}^5e_g \rightarrow {}^5t_{2g}$ , se presenta cerca de 500 nm con  $\epsilon$  menor que para las transferencias de carga. Por lo tanto, las señales a 484 y 544 nm pueden ser consideradas transiciones *d-d* con componentes de transferencias de carga de la base de Schiff al  $Mn^{3+}$  y la absorción a 700 nm como una transición *d-d* de baja energía. La misma interpretación puede hacerse para las absorciones a 418, 479 y 744 nm en el complejo  $[Mn(Bronisalcn)]Cl$  (Figura 29. b).



**Figura 29.** Espectros de reflectancia difusa del UV-Vis a)  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y b)  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$

**5.2.1.3 Comportamiento térmico.** El análisis termogravimétrico permitió explorar la estabilidad térmica de los compuestos obtenidos y verificar la presencia de agua de hidratación o coordinación presente en su estructura<sup>102</sup>. Todos los complejos presentan una mayor estabilidad a temperaturas

<sup>102</sup> Ebrahimi H. P., Hadi J.S., Abdalnabi Z. A., Bolandnazar Z., Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes, Spectrochim. Acta A, 117 (2014) pp. 485–492

más altas que las correspondientes bases de Schiff observándose varias etapas de descomposición (Tabla 17).

Las formas enantioméricas del complejo  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  descomponen en siete etapas (Figura 30) con variaciones en las temperaturas máximas de descomposición ( $T_{\text{máx.}}$ ) y diferencias en las pérdidas de masa entre ellos. La descomposición inicia con la pérdida de agua de hidratación y coordinación entre 40 y 300 °C, seguido por la eliminación de  $\text{Cl}_2$  entre 300 y 400 °C y la descomposición la fracción orgánica por encima de 400 °C. Este incremento de la estabilidad térmica del ligando en el complejo, se deriva de la formación de los enlaces de coordinación y la injerencia que estos tienen en la formación de dímeros que influyen en la energía necesaria para la ruptura de enlaces.

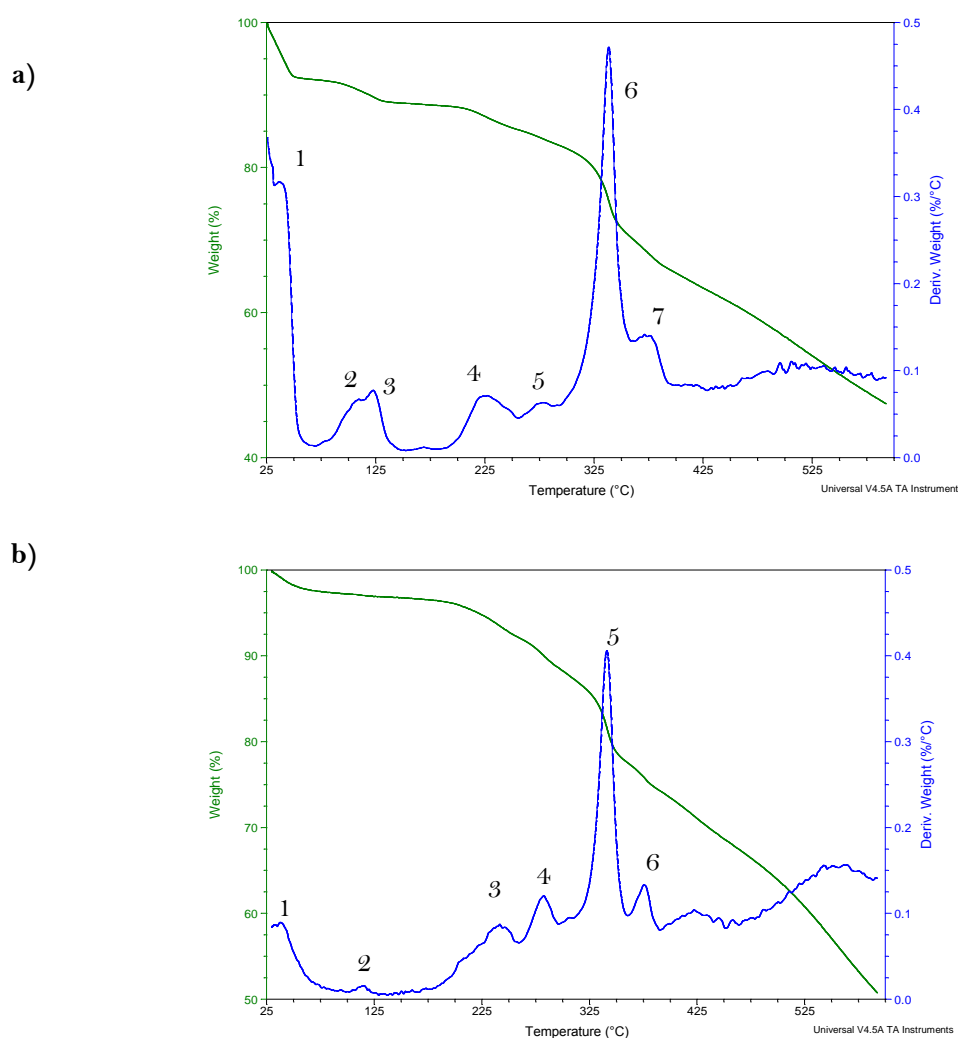
**Tabla 17.** Datos correspondientes al análisis termogravimétrico de los complejos  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$

Compuesto	Etapas	Ti(°C)	Tf(°C)	Tmáx.(°C)	$\Delta$ masa(%)
$[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	1	25.86	65.18	42.08	7.46
	2	83.06	148.41	122.42	3.00
	3	198.19	255.63	219.65	3.14
	4	255.63	293.42	272.52	2.18
	5	293.42	359.28	337.93	12.74
	6	366.46	394.00	381.31	3.38
	7	394.00	591.61	505.57	18.44
$[\text{Mn}(\text{S,S-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	1	33.05	67.09	43.20	1.94
	2	104.37	126.32	115.44	0.25
	3	166.66	260.61	241.32	4.60
	4	260.61	295.33	282.02	3.36
	5	295.33	359.67	340.87	11.10
	6	359.67	390.81	376.14	3.36
	7	390.81	591.48	503.68	23.4
$[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$	1	246.82	359.67	310.88	26.04
	2	359.67	591.99	499.75	27.37
$[\text{Mn}(\text{S,S-Bronisalcn})]\text{Cl}$	1	92.11	213.12	180.32	41.51
	2	215.99	266.74	236.77	6.74
	3	268.78	350.99	308.38	11.58
	4	367.02	592.27	550.71	14.15

Para la forma (R,R)- del complejo  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  la etapa de descomposición 1 corresponde a la pérdida de 2.40 moléculas de agua de hidratación (calculado 7.32%) remanente del ligando y producto de la absorción de la humedad ambiental, seguido por la pérdida de una molécula de agua intersticial (calculado 3.07%). En las etapas 3 y 4 ocurre la pérdida secuencial de dos moléculas de

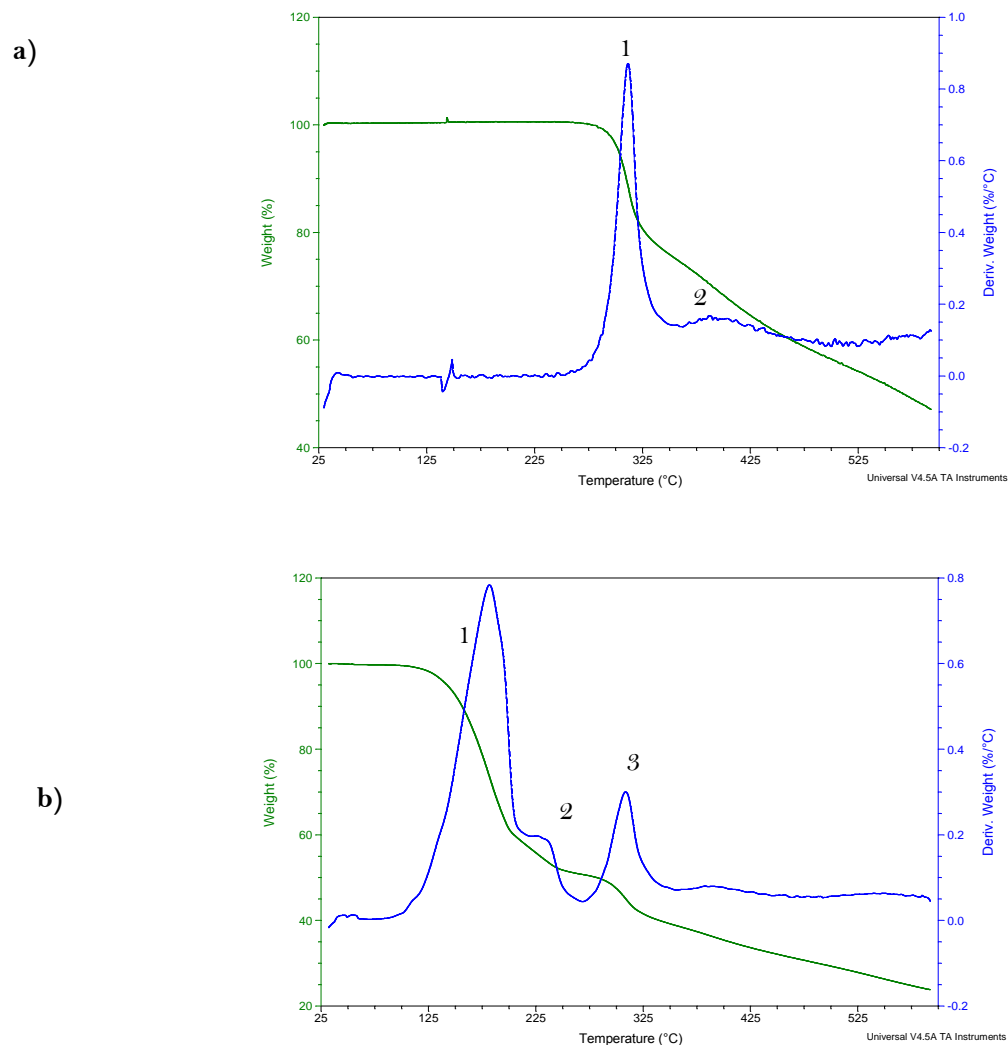


agua de coordinación energéticamente no equivalentes (calculado 6.10%) como se observa en otros derivados de bases de Schiff <sup>102</sup>. En la forma *(S,S)*- de este complejo, el grado de hidratación es distinto, observándose en las etapas 1 y 2 una pérdida menor de agua superficial (calculado 2.26 %). Las etapas 3 y 4 representan la pérdida de agua ligada (calculado 7.50%) tal como ocurre en la forma *-(R,R)*. Para ambos compuestos las pérdidas de masa a partir de la etapa 5 son equivalentes; el paso 5 corresponde a la pérdida de Cl<sub>2</sub> (calculado 12.07%), siguiendo con la descomposición de la estructura orgánica, sin ser claras las fracciones que se pierden en cada una de las etapas. No obstante, el residuo a 600 °C para los dos enantiómeros es cercano al 50% que es consistente con la presencia de carbono y manganeso (calculado: 49.9 % forma *(R,R)*- y 53.2% forma *(S,S)*-).



**Figura 30.** Comportamiento térmico del compuesto  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , a) Enantiómero *(R,R)*-, b) Enantiómero *(S,S)*-

Para  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  (Figura 31), el comportamiento térmico es diferente según que enantiómero se trate. La forma  $(R,R)$ - se descompone en dos etapas definidas, mientras que la forma  $(S,S)$ - lo hace en cuatro con una pérdida mayor de masa.



**Figura 31.** Comportamiento térmico del compuesto  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , a) Enantiómero  $(R,R)$ , b) Enantiómero  $(S,S)$ .

Para la forma levógira  $[\text{Mn}(R,R\text{-Bronisalcn})]\text{Cl}$ , la descomposición inicia por encima de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una reducción inicial que es consistente con la pérdida de  $\text{Br}_2$  (calculado  $24.10\%$ ). La siguiente etapa corresponde a la pirólisis de la estructura orgánica que forma parte del complejo, con pérdida de  $\text{Cl}_2$  y óxidos de nitrógeno (calculado  $28.47\%$ ). La descomposición de la forma  $(S,S)$ - se inicia a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  con pérdidas de agua de cristalización y ligando sin reaccionar, dado que la temperatura de máxima descomposición del proceso coincide con la hallada para el primer paso de disminución de masa en

el ligando H<sub>2</sub>Bronisalcn. El paso 2 corresponde a la eliminación de agua ligada (calculado 5.20%) y los últimos procesos pueden ser interpretados de manera similar a la estructura levógira.

**5.2.1.4 Análisis elemental.** Los análisis de los complejos obtenidos se ajustan a la fórmula general  $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_x]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $x=0-2$ ,  $n=0-5$ ) como se observa en la Tabla 18 y corroboran su comportamiento térmico, ya que confirma en el caso de la forma levógira del compuesto  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  la presencia de cinco moléculas de agua de hidratación más dos moléculas de agua coordinada al centro metálico, en contraste, la forma (*S,S*)- solo cuenta con dos moléculas de agua coordinadas.

**Tabla 18.** Análisis elemental para los complejos  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ .

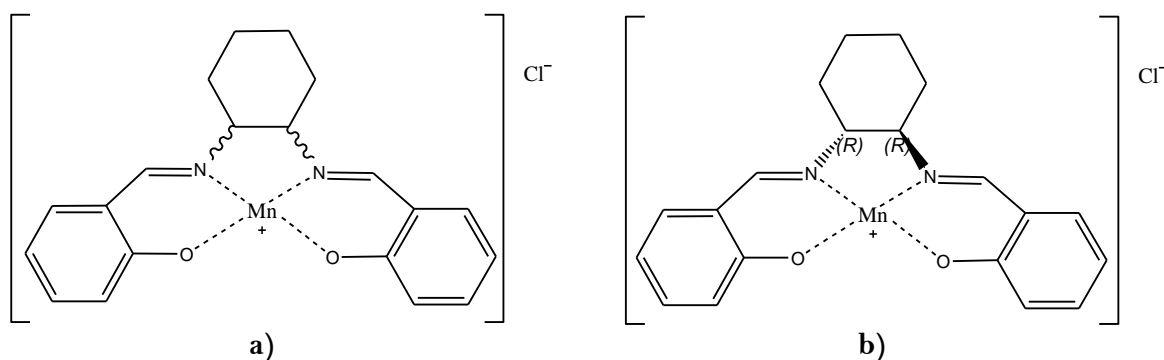
Complejo	%N (teórico)	%C (teórico)	%H (teórico)
$[\text{Mn}(\text{R,R -Nitrosalcn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (MnC <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub> Cl)	8.98 (8.94)	38.37 (38.32)	4.21 (5.66)
$[\text{Mn}(\text{S,S -Nitrosalcn})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (MnC <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl)	10.84 (11.19)	45.13 (47.97)	3.87 (3.62)
$[\text{Mn}(\text{R,R -Bronisalcn})]\text{Cl}$ (MnC <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> Cl)	8.37 (8.34)	37.96 (36.48)	2.45 (2.46)
$[\text{Mn}(\text{S,S -Bronisalcn})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MnC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> Cl)	10.77 (8.07)	41.25 (34.58)	3.03 (2.90)

La desviación significativa en el análisis elemental para el porcentaje de carbono y nitrógeno en el complejo  $[\text{Mn}(\text{S,S-Bronisalcn})]\text{Cl}$ , confirma la presencia de impurezas, probablemente el ligando H<sub>2</sub>Bronisalcn sin reaccionar de lo que se tuvo indicios en los datos de análisis térmico.

**5.2.1.5 Comportamiento electroquímico.** Este estudio se realizó a los complejos obtenidos con el fin de identificar los cambios en las propiedades redox del metal debido a la formación de los complejos y detectar la presencia de metal libre en los compuestos obtenidos. Como las reacciones de epoxidación se planearon en fase acuosa, las pruebas electroquímicas se registraron en solución acuosa 0.1 M de cloruro de litio, sobre un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE). De esta manera se conoció la estabilidad de los complejos a los procesos de reducción y a medios prácticos como el agua.

Para las sales de Mn(II) y Mn(III) no es posible determinar su comportamiento en solución acuosa de cloruro de litio, fenómeno derivado de la reactividad de ambos cationes. El Mn(III) en soluciones

ácidas se desproporciona espontáneamente a Mn(II) y MnO<sub>2</sub> y en soluciones alcalinas, se hidroliza para formar Mn(OH)<sub>3</sub> que no puede ser medido en el electrodo de mercurio. Estos iones tampoco son fáciles de determinar sobre este electrodo<sup>103</sup>, puesto que su solubilidad en este metal es muy baja, sus potenciales de reducción son muy cercanos al del ión hidronio y además se originan diferentes tipos de compuestos intermetálicos inactivos electroquímicamente<sup>104,105,103</sup>. En los complejos [Mn(Salcn)]Cl y [Mn(*R,R*-Salcn)]Cl (Figura 32) tampoco es posible obtener respuesta en solución acuosa, fenómeno comparable al explicado para los cationes Mn(II) y Mn(III). Esto puede además justificarse, como producto de la estabilización que se consigue por la oxidación del [Mn(III)Salcn]<sup>+</sup> a especies diméricas μ-oxo-[Mn(IV)Salcn] que se inactivan por la desproporción en especies oxo inactivas O=Mn(V)<sup>106,107</sup> que se difunden con mayor dificultad hasta el electrodo por su baja solubilidad.



**Figura 32.** Complejos derivados de H<sub>2</sub>Salcn a) [Mn(Salcn)]Cl, b) [Mn(*R,R*-Salcn)]Cl

Por tanto, el comportamiento electroquímico de estos compuestos fue registrado en solución 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio ((*t*-but)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) en acetonitrilo usando como electrodo HMDE, obteniéndose el mismo voltamperograma para ambos compuestos (figura 33); una onda reversible ( $\Delta E_p \approx 60\text{mV}$ ), que se mantiene a pesar del incremento del número de ciclos. La separación de los picos es consistente con la transferencia de 1 electrón, correspondiente al par redox

<sup>103</sup> Slepchenkoa G.B., Gindullina T.M., Deryabina V.I., Smirnovaa Y.N., Nesterov E.A, Voltammetric determination of manganese on organo – modified electrodes, *Procedia Chem.*, 10 (2014) pp. 383 – 390.

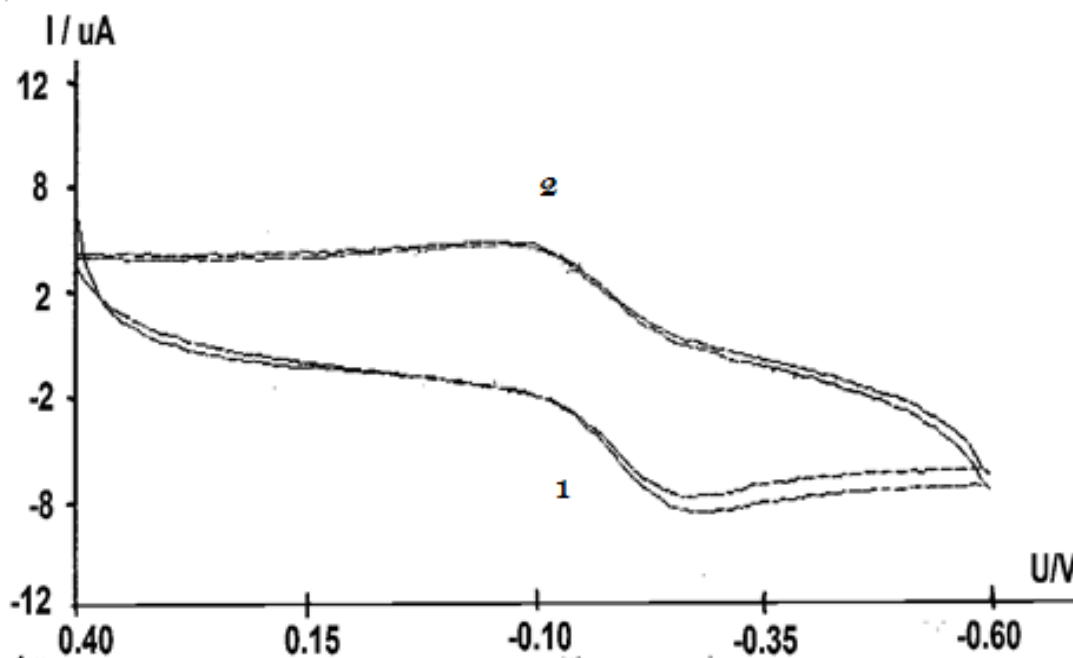
<sup>104</sup> Filipe O.M.S., Brett C.M.A., Cathodic stripping voltammetry of trace Mn(II) at carbon film electrodes, *Talanta*, 61 (2003) pp. 643-650

<sup>105</sup> Issa I. M., El Samahy A. A. y Ghoneim M. M., the polarographic behaviour of Mn(III) in fluoride solutions and in the presence of surfactants. *Electrochim. Acta*, 16 (1971) pp. 1655 - 1662

<sup>106</sup> Skariewski J., Gupta A., Vogt A., Influence of additional ligands on the two-phase epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by (Salen) manganese (III) complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) L63-L68.

<sup>107</sup> Vogt A., Wolowiec S., Prasad R.L., Gupta A., y Skarzewski J., Synthesis and characterization of nickel(II), copper(II), manganese(III) and iron(III) complexes with new chiral salen-type ligand {N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-(1*R*,3*S*)- 1,3-diamine- 1,2,2-trimethylcyclopentane}, *Polyhedron*, 17 (1998) pp. 1231-1240

$[\text{Mn(III)Salcn}]^+ / [\text{Mn(II)Salcn}]$  siendo consistente con diferentes reportes<sup>108,109</sup>. El proceso inicia con la reducción del catión complejo  $[\text{Mn(III)Salcn}]^+$  a  $[\text{Mn(II)Salcn}]$  (Señal 1) y cierra el ciclo con la oxidación de  $[\text{Mn(II)Salcn}]$  a  $[\text{Mn(III)Salcn}]^+$  (Señal 2).



**Figura 33.** Voltamperograma cíclico representativo para los complejos  $[\text{Mn(Salcn)}]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(R,R\text{-Salcn})]\text{Cl}$ ,  $(t\text{-but})_4\text{NClO}_4$  en ACN (0.1 M), HMDE, 200 mV/s.

La reversibilidad de esta transformación, indica que los compuestos  $[\text{Mn(Salcn)}]\text{Cl}$  tienen la capacidad de transportar electrones y regresar a su estado inicial sin cambio en sus propiedades, lo que indica que pueden participar como mediadores en reacciones de oxidación en medios no próticos. En la Tabla 19 se muestran los potenciales de pico y sus características para los procesos electroquímicos de los complejos sin sustitución, se observa como la configuración del ligando afecta los valores de potencial catódico y anódico para cada uno de ellos, comportamiento derivado de la diferencia en las estructuras electrónicas del complejo producto de la configuración espacial del ligando y diferencias de solapamiento. En contraste, en este medio orgánico tampoco es posible encontrar señales para los cationes Mn(II) y Mn(III) por lo que no es posible determinar contaminación por sales.

<sup>108</sup> Moutet J.C. y Ourari A., Electrocatalytic epoxidation and oxidation with dioxygen using manganese(III) Schiff-base complexes, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) pp. 2525-2531

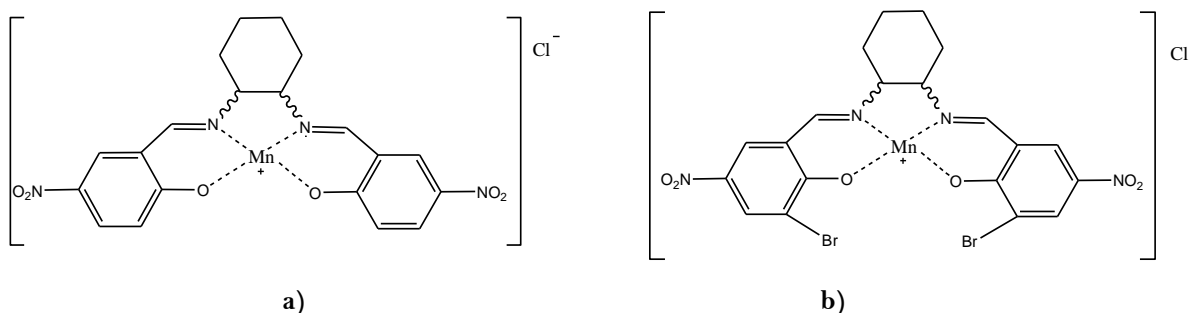
<sup>109</sup> Peng Guo y Kwok-Yin Wong, Enantioselective electrocatalytic epoxidation of olefins by chiral manganese Schiff-base complexes, *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) pp. 559-563

**Tabla 19.** Potenciales de pico (E) y onda media ( $E_{1/2}$ ) en mV, para los complejos  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ .

COMPUESTO	$E_{1/2}$	$E_{pA}$	$E_{pC}$	No. $e^-$	Tipo
$[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$	-0.187	-0.160	-0.215	1	R
$[\text{Mn}((R,R)\text{-Salcn})]\text{Cl}$	-0.168	-0.140	-0.196	1	R

\*Convenciones: ( $E_{1/2}$ ) potencial de onda media, ( $E_{pA}$ ) potencial de pico anódico, ( $E_{pC}$ ) potencial de pico catódico, (No.  $e^-$ ) número de electrones transferido, (R) Reversible, (I) Irreversible, (C) Cuasireversible.

Teniendo en cuenta que los ligandos  $\text{H}_2\text{Nitrosalcn}$  y  $\text{H}_2\text{Bronisalcn}$  son análogos al ligando  $\text{H}_2\text{Salcn}$  la estructura de los compuestos formados conserva los mismos átomos dadores, la geometría y el estado de oxidación del centro metálico (Figura 34), se esperaba que el comportamiento redox de sus complejos fuera también reversible en algún grado. Sin embargo, los compuestos  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  cuentan con procesos irreversibles que si pueden registrarse en solución acuosa 0.1 M de cloruro de litio.



**Figura 34.** Complejos a)  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , b)  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$

Los enantiómeros de  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  tienen la misma actividad (Figura 35) y se observan tres señales de reducción a -0.732 V (1), -1.082 V (2), -1.475 V (3) que pueden interpretarse de dos maneras: en primer lugar, la reducción inicial del átomo de manganeso involucrando la destrucción del complejo con liberación del ligando y formación de diferentes especies de manganeso: con los datos de los voltamperogramas obtenidos se puede plantear que las transferencias electrónicas del complejo  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  (Figura 33) inician a -0.732 V (1) con la reducción del centro metálico hasta especies de manganeso que no pueden ser registradas como  $\text{MnO}_2$  o  $\text{Mn}(\text{OH})_n$ , lo que provoca la desestabilización de los enlaces Mn-L y por tanto, la liberación de la estructura orgánica  $\text{Nitrosalcn}^{2-}$  (Ecuación 10). Las señales posteriores -1.082 V (2), -1.475 V (3) se relacionan con la reducción de los grupos nitro en el ligando aniónico, involucrando la reducción hasta el biradical aniónico  $\text{R-NO}_2^{\bullet-}$  (Ecuación 11), seguido de la formación de la forma nitroso  $\text{R-NO}$  (Ecuación 12).

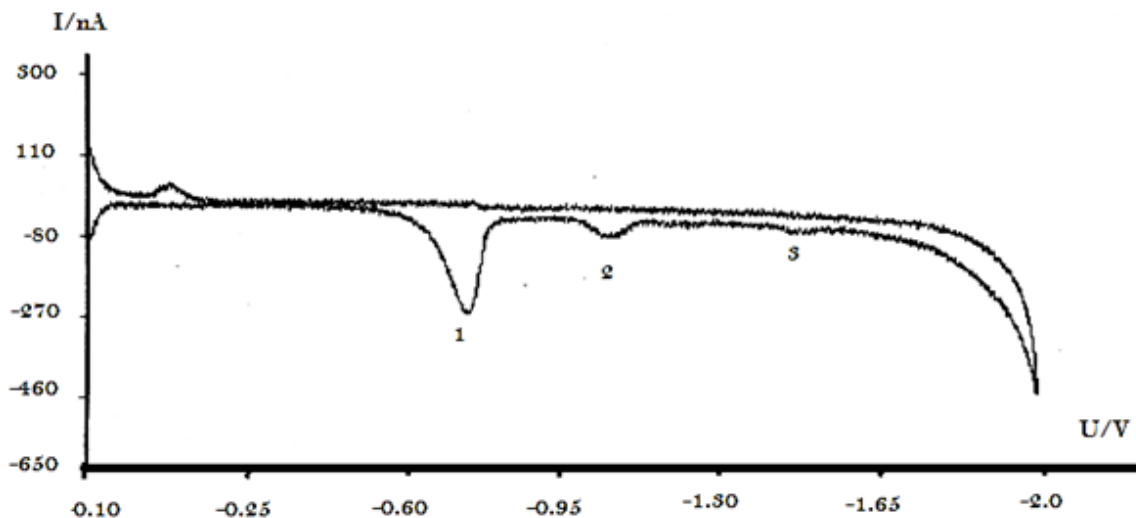
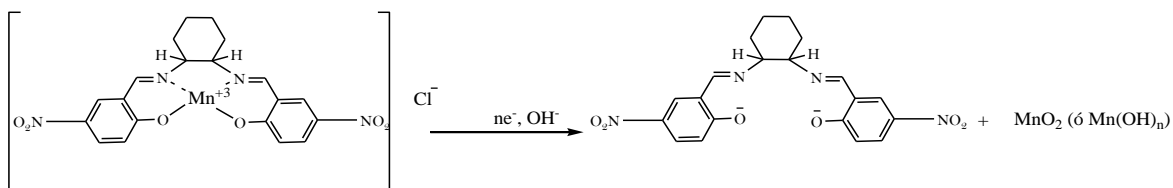
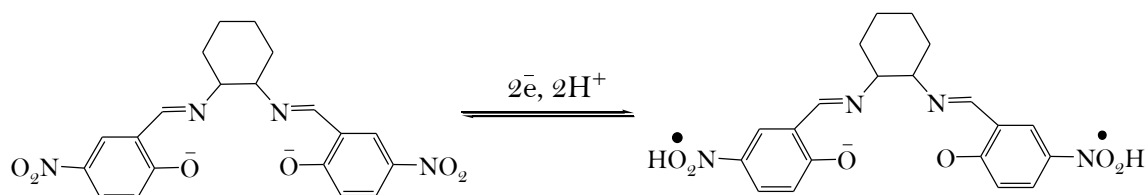


Figura 35. Voltamperograma cíclico representativo para los enantiómeros  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$

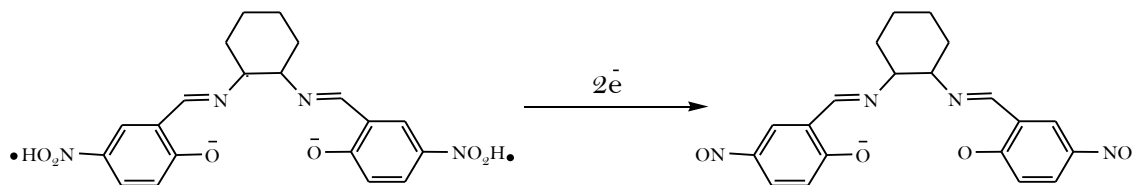
Ecuación 10.



Ecuación 11.

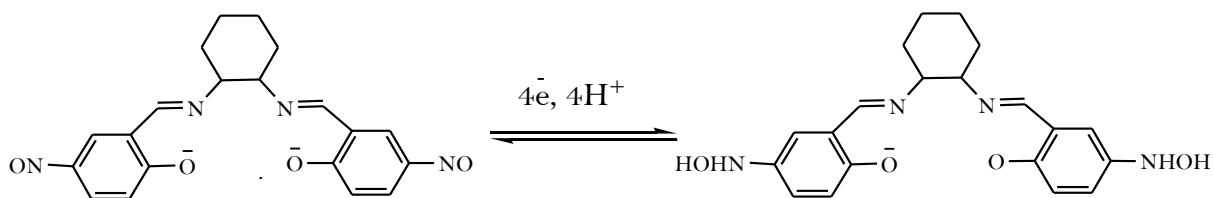


Ecuación 12.

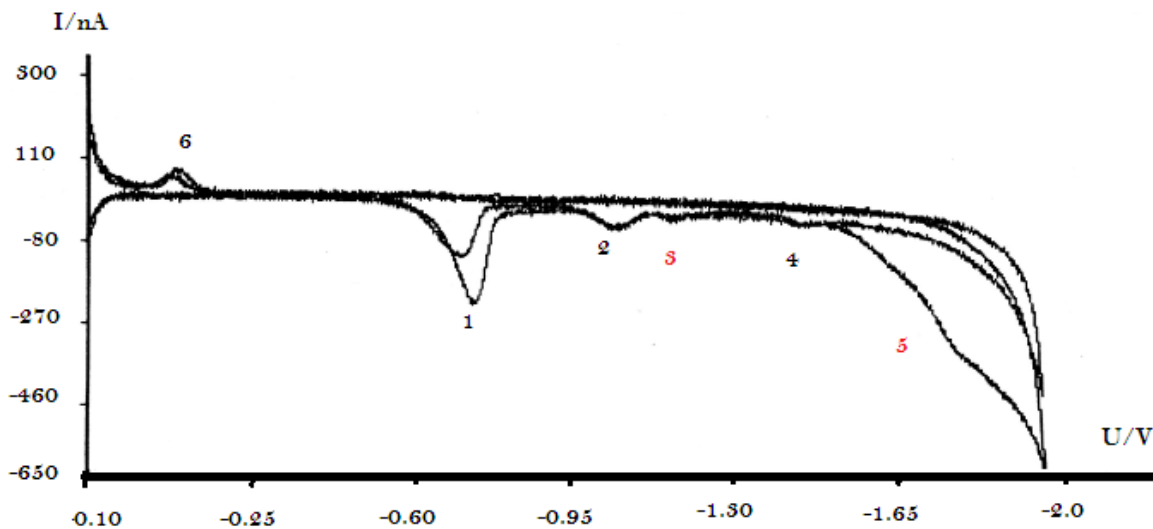


Con el incremento del número de ciclos, aparecen dos señales más (Figura 36) a  $-1.213\text{ V}$  (3) y  $-1.825\text{ V}$  (5) que se relacionan con la reducción de los grupos  $-\text{NO}$  hasta hidroxilamina  $-\text{NHOH}$  (Ecuación 13), tal como ocurre en los procesos de reducción para el ligando libre.

**Ecuación 13.**



En segundo lugar, se puede plantear la formación de especies reducidas del complejo como  $[\text{Mn(I)L}]^-$ ,  $[\text{Mn(III)(L)}]$ ,  $[\text{Mn(III)(L}^-)]^{110}$ , en las que no sólo se reduce el centro metálico sino también la estructura orgánica como ocurre en derivados del ligando  $\text{H}_2\text{Salen}$  con otros metales de la primera serie de transición como níquel y cobalto<sup>111,112</sup>, no obstante, sugerir estos últimos procesos requiere de un estudio mucho más profundo.



**Figura 36.** Tres ciclos para el voltamperograma cíclico de los enantiómeros  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ .

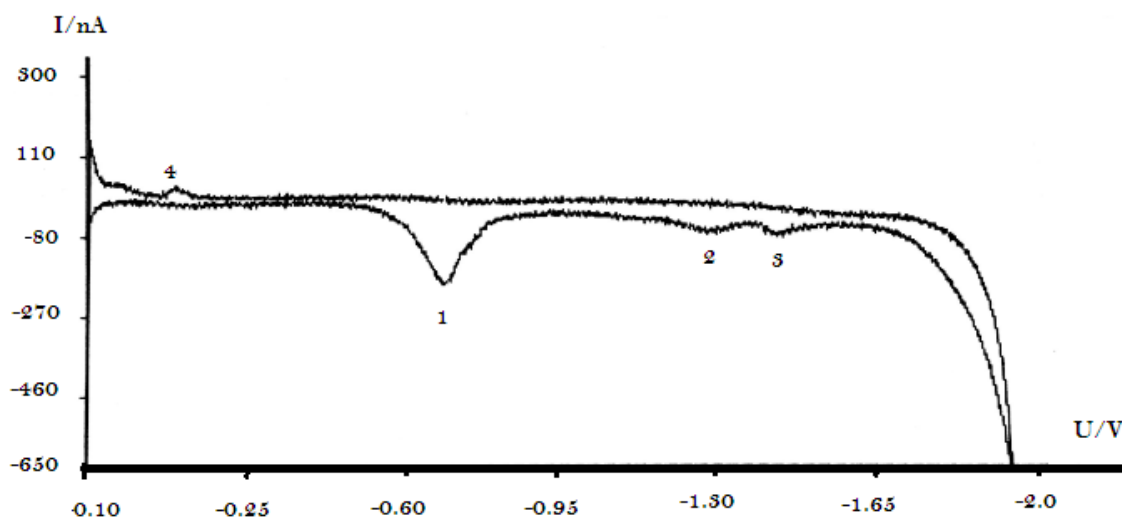
<sup>110</sup> Gosden C., Kerr J.B., Pletcher D. y Rosas R., The electrochemistry of square planar macrocyclic nickel complexes and the reaction of Ni(I) with alkylbromides: tetradentate Schiff base complexes, *J. Electroanal. Chem.*, 117 (1981) pp. 101—107

<sup>111</sup> Isse A. A., Cennaro A., Vianello E., A study of the electrochemical reduction mechanism of Ni(salophen) in DMF, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) pp. 113-118

<sup>112</sup> Isse A. A., Cennaro A., Vianello E., The electrochemical reduction mechanism of  $[\text{N,N}'\text{-1,2-phenylenebis(salicylideneiminato)}]\text{cobalt(II)}$ , *Dalton Trans.*, 14 (1993) pp. 2091-2096



Los enantiómeros del complejo  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  (Figura 37) tienen un comportamiento similar al  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , observándose tres señales de reducción a  $-0.720\text{ V}$  (1),  $-1.344\text{ V}$  (2) y  $-1.519\text{ V}$  (3). La señal 1 ( $-0.720\text{ V}$ ) ocurre a un potencial ligeramente menos negativo que la primera reducción obtenida para  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , involucrando también la formación de especies no electroactivas de manganeso (Ecuación 12), el desplazamiento sufrido demuestra el efecto del sustituyente  $-\text{Br}$  en las posiciones 3 y 3' de la estructura del ligando que aunque pequeño, sigue la tendencia a facilitar el intercambio electrónico debido a la estabilización estérica de la carga negativa generada como ocurre en diversos compuestos nitroaromáticos<sup>113,114</sup>.



**Figura 37.** Voltamperograma cíclico representativo para los enantiómeros  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$

Las señales 2 y 3 se encuentran a un potencial mayor que para los complejos  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y más cercanas entre ellas. Sin embargo, su origen puede interpretarse de igual manera; señales que se derivan de la especie orgánica libre  $\text{Bronisalcn}^{2-}$  producto del proceso de reducción del átomo de manganeso, pero que cuentan con una mayor resistencia a la recepción de electrones como resultado de la protección electrónica derivada de los sustituyentes  $-\text{Br}$ <sup>115, 116</sup>. El proceso de reducción de esta especie orgánica se debe considerar siguiendo un mecanismo similar al que se espera para el ligando

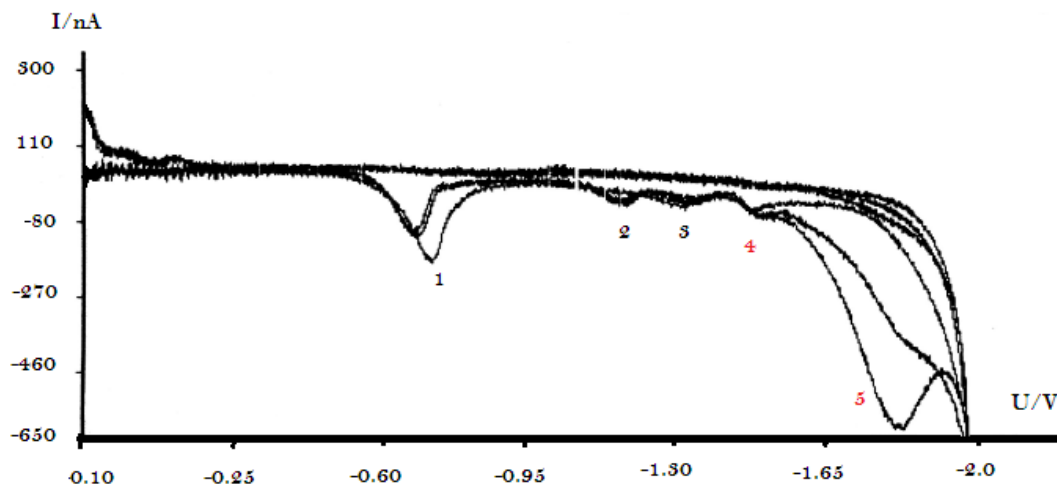
<sup>113</sup> Neta P. y Melse D., Substituent effects on nitroaromatic radical anions in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) pp. 519-524

<sup>114</sup> Danen W. C., Kensler T. T., Lawless J. G., Marcus M. F. y Hawley M. D., Steric effects in the decomposition of halogenated nitrobenzene anion radicals, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) pp. 4389-4391

<sup>115</sup> Teherani T. y Bard A. J., Electrochemistry in liquid ammonia. VII. halonitrobenzenes, *Acta Chem. Scand. B*, 37 (1983) pp. 413-422

<sup>116</sup> Lawless J.G. y Hawley M. D., Mechanistic studies of the decomposition of halonitrobenzene anion radicals, *J. Electroanal. Chem.*, 21 (1969) pp. 365-375

H<sub>2</sub>Bronisalcn, esto es, la formación del biradical R-NO<sub>2</sub>•<sup>-</sup> y luego su conversión a R-NO. Con el incremento del número de ciclos, aparecen nuevas señales (figura 38) a -1.213 (2) y -1.825 V (5), que involucran la reducción de la especie desde nitro hasta hidroxilamina.



**Figura 38.** Tres ciclos para el voltamperograma cíclico de los enantiómeros [Mn(Bronisalcn)]Cl

Dado que el objetivo de este estudio no es la elucidación del mecanismo de reducción en estos complejos, la vía por la cual ocurren estas transformaciones no puede definirse por completo y claramente, haciéndose necesario un estudio que aporte datos más precisos acerca del proceso como la identificación de intermediarios, relación entre las señales, comportamiento bajo diferentes condiciones de pH, etc. Sin embargo, es posible establecer que los complejos obtenidos a partir de las bases de Schiff 5, 5'-nitrosustituídas y 3,3'-bromo-5,5'-nitrosustituídas, muestran una mayor resistencia a la reducción que las bases de Schiff libres y que además, son menos lábiles a procesos de oxidación en medios acuosos.

### 5.3. EPOXIDACIÓN DE CITRAL

El proceso de oxidación de citral se llevó a cabo por la metodología clásica<sup>117,118</sup> y se implementó la tecnología electroquímica mediante la generación *in situ* de hipoclorito como agente oxidante para

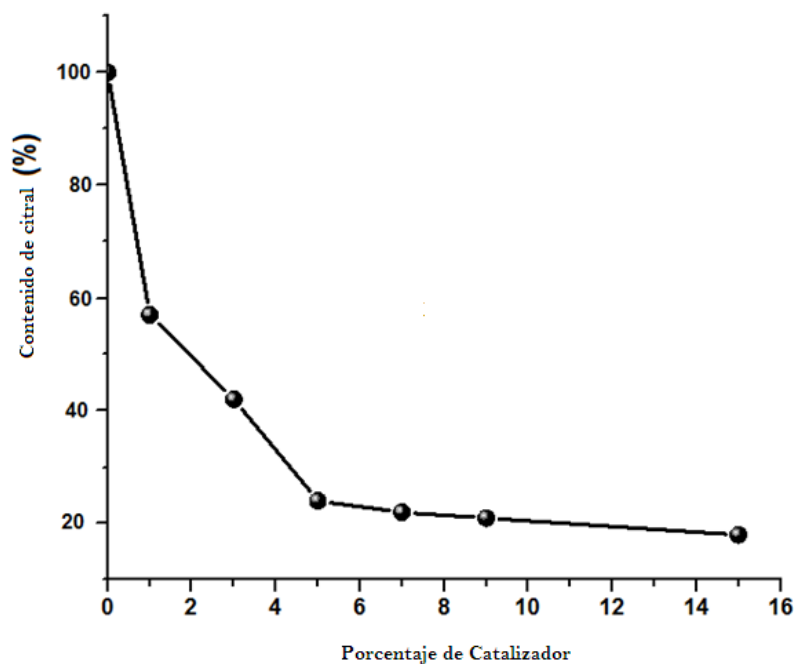
<sup>117</sup> Zhang W. y Jacobsen E.N., Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral Mn(III) salen complexes, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) pp. 2296-2298

<sup>118</sup> Larrow J.F. y Jacobsen E.N., A practical method for the large-scale preparation of *N,N'*-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese (III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) pp. 1939-1942

la activación de los complejos de manganeso<sup>119</sup>, esto permite comparar las ventajas de cada uno de los métodos y los inconvenientes en su aplicación. Como catalizadores se estudiaron la forma *trans*-racémica y la forma (*R,R*)- del complejo [Mn(Salcn)]Cl, y las formas enantioméricas (*S,S*)- y (*R,R*)- de los complejos [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl.

### 5.3.1 Optimización de la reacción de epoxidación química

Determinación del porcentaje molar del catalizador (%mol). En la Figura 39 se observa que la conversión de citral presenta un incremento moderado respecto a concentraciones de catalizador superiores al 5 % mol, tendiendo a ser un valor constante por encima de 15 %mol; sin embargo, esos valores elevados ya no corresponderían a cantidades catalíticas. A porcentajes entre 3 y 5 % mol se observó un aumento significativo en el porcentaje de conversión de citral, razón por la cual la cantidad óptima de catalizador se fijó en 5 % mol.



**Figura 39.** Porcentaje de conversión químico del Citral vs mol Catalizador empleadas en la reacción de epoxidación de citral y la masas en mg del mismo.

Determinación del tiempo de reacción. Se determinó evaluando la reacción en 4, 8 y 16h. El porcentaje mol de catalizador se estableció igual que en las reacciones de síntesis química (5 %mol).

---

<sup>119</sup> Zhao R., Tang Y., Wei S., Xu X., Shi X., Zhang G., Electrosynthesis of sodium hypochlorite in room temperature ionic liquids and in situ electrochemical epoxidation of olefins. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 106 (2012) pp.37-47

El proceso galvanostático fue monitoreado por valoración del  $\text{OCl}^-$  generado con tiosulfato de sodio. De los resultados obtenidos (Tabla 20) se concluye que el tiempo de reacción óptimo es de 8 horas dado que no hay diferencias significativas en la conversión a tiempos superiores.

**Tabla 20.** Conversión de citral a 4, 8 y 16 h de reacción siguiendo la metodología química usando  $[\text{Mn}(t\text{-Salcn})]\text{Cl}$  racémico como catalizador (5%).

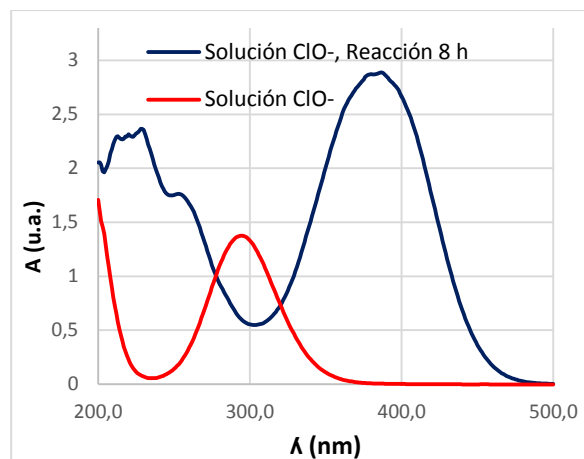
Tiempo de Reacción (h)	% Conversión
4	36.2
8	64.5
16	65.1

Bajo las condiciones óptimas de reacción se utilizó como catalizador la forma  $[\text{Mn}(R,R\text{-Salcn})]\text{Cl}$  del complejo, obteniéndose una conversión máxima de citral que correspondió al 58.4% resultado similar al obtenido por otros autores que utilizan sistemas de manganeso dinucleares para la oxidación del mismo terpeno<sup>25</sup>. De acuerdo con los resultados de la Tabla 21 el tiempo óptimo de reacción para los complejos  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  es de 8 horas con porcentajes de conversión del 50% cercanos a los que se obtienen para la reacción con los complejos  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ . Cuando el catalizador es  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  se observa que independientemente del tiempo de reacción la conversión de citral no supera el 40% con poca variación entre cuatro y ocho horas.

**Tabla 21.** Conversión de citral a 4 y 8 h de reacción siguiendo la metodología química usando las formas quirales de los complejos  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$  como catalizadores.

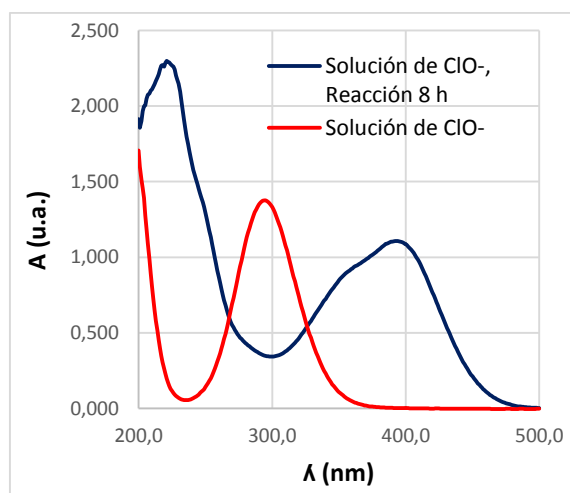
Catalizador	% Conversión	
	4 h	8 h
$[\text{Mn}(R,R\text{-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	36.8	50.4
$[\text{Mn}(S,S\text{-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	38.6	51.4
$[\text{Mn}(R,R\text{-Bronisalcn})]\text{Cl}$	35.8	37.2
$[\text{Mn}(S,S\text{-Bronisalcn})]\text{Cl}$	38.1	36.4

Se concluye que existe descomposición del catalizador en el proceso con base a que sólo se recuperó aproximadamente el 60% del catalizador que se incluyó para desarrollar cada una de las reacciones, lo que implica migración del catalizador a la fase oxidante. Dicho comportamiento pudo confirmarse no sólo por la aparición de color en ella durante el proceso de oxidación sino también por los espectros ultravioleta (Figura 40) registrados después de transcurrido el tiempo definido para el proceso donde se muestran las absorciones características para los complejos alrededor de 400 nm, sino también por la formación de una capa oscura en la interfase solución orgánica-solución acuosa que confirma la formación de derivados de oxidación del complejo.



**Figura 40.** Espectro ultravioleta para el oxidante en la reacción catalizada por  $[Mn(Bronisalen)]Cl$  durante 8 horas.

El comportamiento de migración, también pudo observarse para el catalizador  $[Mn(Nitrosalen)]Cl$ , confirmándose nuevamente mediante espectros UV-Vis (Figura 41) a pesar de que en este caso, pudo recuperarse cerca al 90% del que se incluyó en el proceso.



**Figura 41.** Espectro ultravioleta para el oxidante en la reacción catalizada por  $[Mn(Nitrosalen)]Cl$  durante 8 horas.

El principal inconveniente del proceso corresponde a la concentración de hipoclorito que no se consume en la reacción y que permanece en el medio. La presencia de este agente oxidante en exceso, incrementa la posibilidad de sobreoxidaciones para el sustrato y para los productos de la reacción, además de convertirse en el principal agente reactivo para la formación de productos derivados del catalizador. Así, el exceso de agente oxidante puede considerarse como el principal residuo en el proceso. Se debe tener en cuenta además que para garantizar la estabilidad del ión hipoclorito el pH

de la fase acuosa se encuentra tamponado en 11, lo que induce en el centro activo del catalizador la formación de dímeros e hidróxidos<sup>120,121</sup>.

**5.3.2 Resultados de la reacción de epoxidación Química.** Como se observa en la Tabla 22, las diferencias de conversión global del citral entre las formas enantioméricas para un mismo complejo no son significativas, para el caso de  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$ , tanto en la forma (*R,R*) como en la (*S,S*), la conversión alcanzada es de 50%. Lo mismo ocurre para  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , donde la conversión para los enantiómeros no es superior al 37%. Estos resultados indican que no existe inducción de la configuración de los complejos en la conversión del terpeno, ni tampoco preferencia para el consumo de alguno de los isómeros de citral como ocurre para algunos sustratos quirales como el limoneno<sup>73</sup>. Si bien, el sustrato usado es una mezcla de los isómeros A y B de citral, la relación Citral A/ Citral B de la mezcla (0.6) se mantiene después del proceso, lo que muestra que no existe preferencia a la conversión de alguno de los isómeros.

**Tabla 22.** Conversión de citral a 8 h de reacción siguiendo la metodología química usando los catalizadores obtenidos.

Catalizador	% Conversión
$[\text{Mn}(\text{t-Salcn})]\text{Cl}$	64.5
$[\text{Mn}(\text{R,R-Salcn})]\text{Cl}$	58.4
$[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	51.4
$[\text{Mn}(\text{S,S-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	50.4
$[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$	37.2
$[\text{Mn}(\text{S,S-Bronisalcn})]\text{Cl}$	36.4

**5.3.3 Epoxidación electroquímica.** Los procesos de oxidación mediante la electrogeneración de hipoclorito fueron probados en la reacción catalizada con la forma racémica de  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$  en los mismos rangos de tiempo que en la metodología clásica. Encontrándose que la mayor disminución del sustrato no tiene una diferencia marcada entre cuatro y ocho horas (Tabla 23).

**Tabla 23.** Conversión de citral mediante metodología electroquímica a 4, 8 y 16 h usando  $[\text{Mn}(\text{trans-Salcn})]\text{Cl}$

Tiempo de Reacción (h)	% Conversión
4	42.5
8	45.9
16	37.4

<sup>120</sup> Yamaguchi K. S. y Sawyer D. T., The redox chemistry of manganese (III) and - (IV) complexes, *Isr. J. Chem.*, 25 (1985) pp. 164-176

<sup>121</sup> Bonadies J. A., Kirk M. L., Soo Lah M., Kessissoglou D. P., Hatfield W. E., Pecoraro V. L., Structurally diverse manganese (III) Schiff base complexes: chains, dimers, and cages, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) pp. 2037-2044

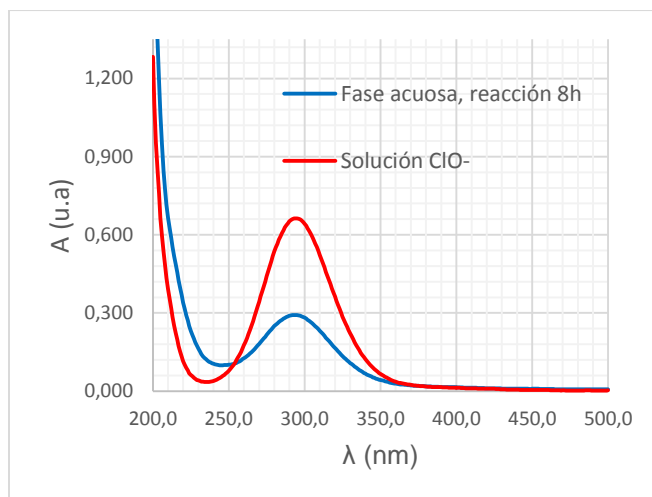
No es claro porque en el mayor tiempo de reacción (16 h) el porcentaje de desaparición se hace menor. El tiempo óptimo para la reacción correspondió a ocho horas y la desaparición del sustrato alcanza el 48.3%, pero no se identificó si la reacción es estereoselectiva en alguna medida. Observándose un menor número de productos que los que pueden observarse en los cromatogramas para la metodología química. Teniendo en cuenta que la conversión de citral usando las formas enantioméricas de los complejos  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , no presentó diferencias importantes, los ensayos electroquímicos se realizaron solo para las formas (*R,R*). Mediante esta metodología se consiguió un mayor porcentaje de conversión para el sustrato (Tabla 24).

**Tabla 24.** Conversión de citral a 8 h y 4 h de reacción siguiendo la metodología electroquímica con los catalizadores  $[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$ .

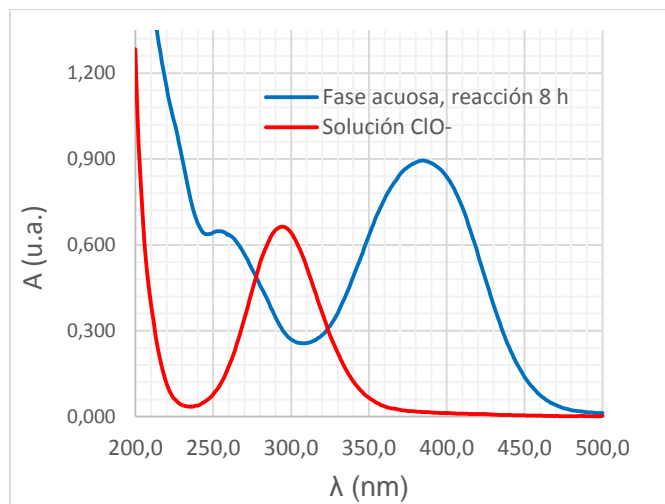
Catalizador	% Conversión	
	4 h	8 h
$[\text{Mn}(\text{R,R-Salcn})]\text{Cl}$	42.5	45.9
$[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$	53.8	66.2
$[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$	49.3	74.2

El comportamiento de la bifase también muestra ser diferente al de la metodología química, observándose una menor migración de los catalizadores hasta la fase acuosa (Figura 42 y Figura 43), de igual manera, después del proceso no fue posible recuperar el catalizador de este medio. En la Figura 40 se observa el espectro UV-Vis para la fase acuosa de la reacción catalizada y electrolizada por 8 horas, existe un bajo nivel de hipoclorito generado en el proceso de electrólisis, pero no se registran las absorciones alrededor de 400 nm que corresponden a absorciones del complejo. En el caso de la reacción catalizada por  $[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$  (Figura 43), hay mayor aparición del complejo en la fase acuosa, un efecto derivado de la mayor labilidad<sup>121,122</sup> para los derivados del ligando *N,N'*-bis(saliciliden)etilendimina ( $\text{H}_2\text{Salen}$ ) ya vista en los experimentos siguiendo la metodología química. En este caso, no se observan residuos de hipoclorito dado que el oxidante se consume por completo dentro de la reacción.

<sup>122</sup> Bermejo M. R., Castiñeiras A., Garcia-Monteagudo J.C. y colaboradores, Electronic and steric effects in manganese Schiff-base complexes as models for the water oxidation complex in photosystem II. The isolation of manganese-(II) and -(III) complexes of 3- and 3,5-substituted *N,N'*-bis(salicylidene)ethane-1,2-diamine ( $\text{Hsalen}$ ) ligands, Dalton Trans., 59 (1996) pp. 2935-2944



**Figura 42.** Espectro ultravioleta para la fase acuosa de la reacción catalizada por  $[\text{Mn}(\text{R,R-Nitrosalcn})]\text{Cl}$  durante 8 horas.



**Figura 43.** Espectro ultravioleta para la fase acuosa de la reacción catalizada por  $[\text{Mn}(\text{R,R-Bronisalcn})]\text{Cl}$  durante 8 horas

Para confirmar la actividad del catalizador dentro de los procesos, se realizó la medición del sustrato en blancos en los cuales no se incluyó el complejo, tanto en la metodología química como en la electroquímica (Tabla 25). Los resultados muestran como en el blanco de reacción química existe un bajo consumo del sustrato en comparación a cuando se utilizan como mediadores los catalizadores  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ . No obstante, el consumo de citral en el proceso electroquímico sin la presencia del

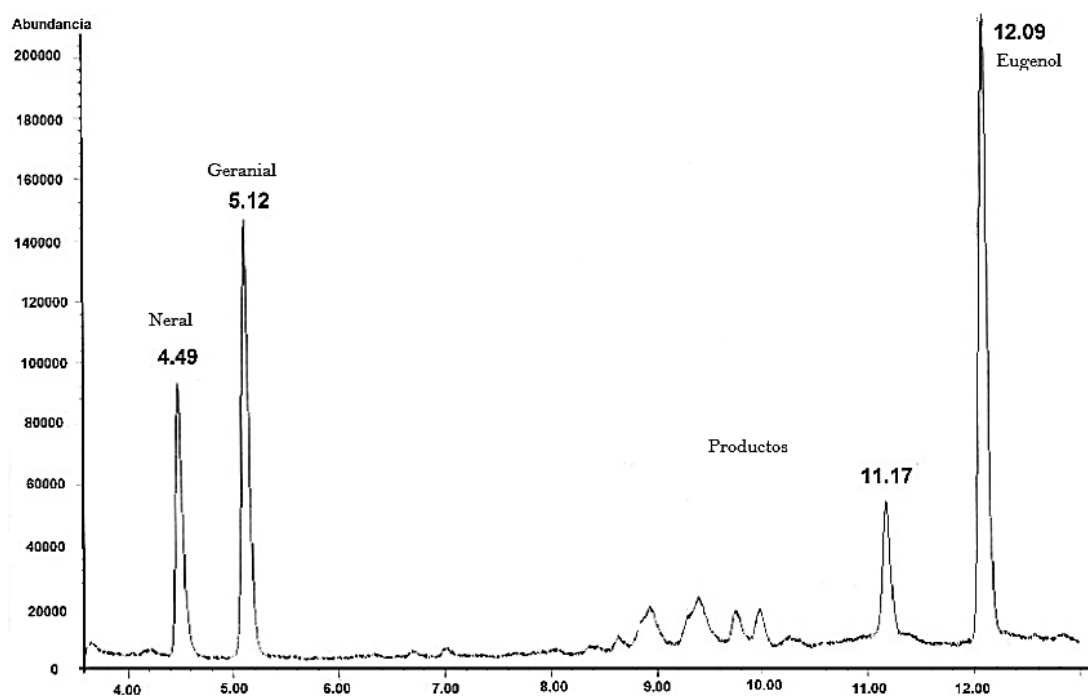


catalizador muestra una alta conversión, lo que puede interpretarse como una oxidación directa del citral sobre el ánodo de la celda y también con el hipoclorito generado en el proceso de electrólisis.

**Tabla 25.** Conversión de citral para los blancos de reacciones químicas y electroquímicas

Tiempo de Reacción (h)	% Conversión (reacción química)	% Conversión (reacción electroquímica)
4	5.7	76.1
8	8.4	68.1
16	25.1	83.3

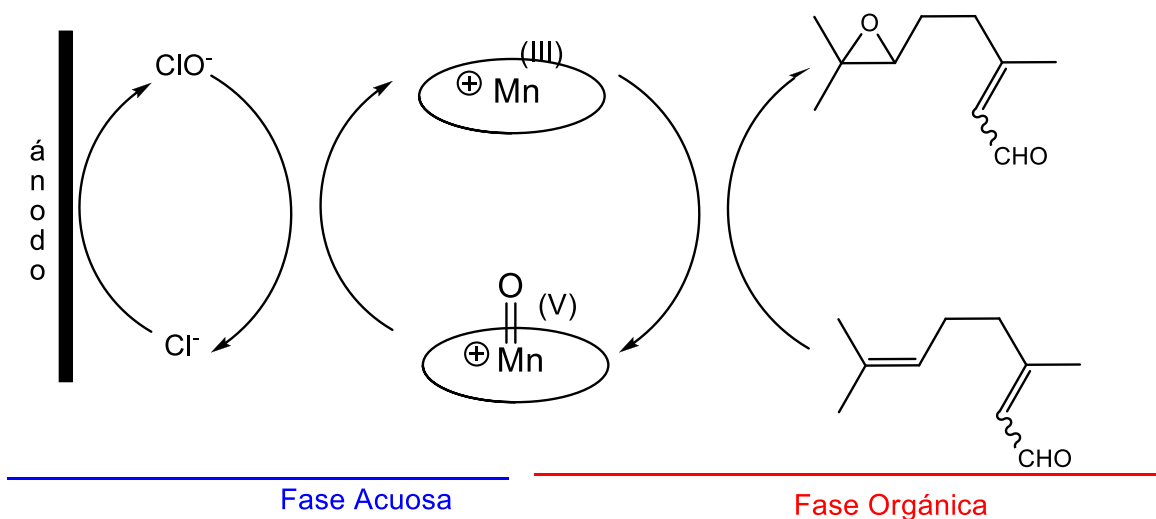
Tanto en la vía química como de la vía electroquímica, los cromatogramas obtenidos evidenciaron la formación de productos diferentes a los epóxidos (Figura 44), los cuales aparecen a tiempos de retención coincidentes con productos no identificados en la reacción química. Se observó la aparición de un producto mayoritario a tr 11.17 minutos, cuyo patrón de fraccionamiento sugiere la oxidación no selectiva de los dobles enlaces de la molécula de citral más allá de la simple epoxidación.



**Figura 44.** Cromatogramas representativos para los productos del blanco de reacción de la epoxidación electroquímica.

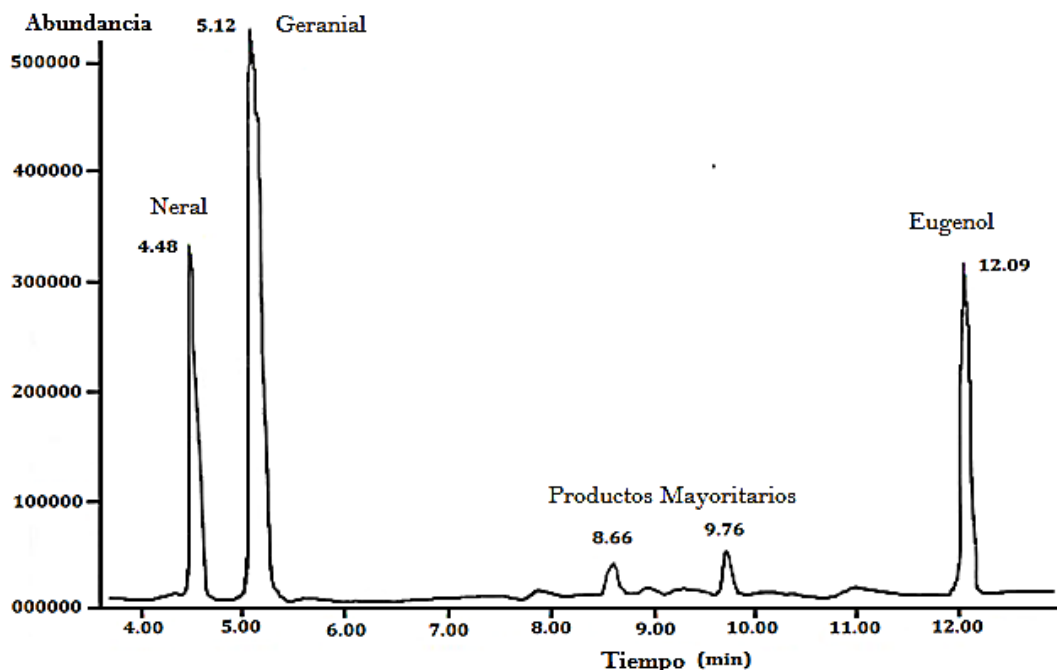
El hecho de que el catalizador incremente la conversión del sistema químico y limite la conversión en el sistema electroquímico se explica porque el catalizador en el medio de reacción actúa como un

agente de transferencia de fase mucho más lábil a la acción del oxidante que el sustrato, mediando su reacción como aceptor último del oxígeno proveniente del agente oxidante, mediante la formación de una especie activa que se ha reportado como una forma oxo de Mn (V) (Figura 45), por lo que una parte de los catalizadores se aisló después de terminado el tiempo de reacción en la fracción acuosa del sistema bifásico.



**Figura 45.** Esquema de la participación de los catalizadores  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$  en los procesos de oxidación de citral.

Cuando se utilizan como catalizadores las formas  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{R,R-Salcn})]\text{Cl}$ , los resultados obtenidos por vía electroquímica muestran una mayor disminución del sustrato a las 4 horas de reacción respecto al método químico, registrándose un porcentaje de reacción de citral de 42.5%. A tiempo mayor de 4 horas se observó un aumento menor del 4%, lo cual es atribuido a la pasivación observada sobre ambos electrodos y la inactivación del catalizador. Las señales observadas a tiempos de 8.66 y 9.76 minutos (Figura 46) corresponden a los productos mayoritarios en la reacción, los cuales aparecen con un área significativamente menor a la que ellos deben tener debido a que, al igual que sucede con los isómeros de citral, existen pérdidas de material en las etapas de extracción de los productos de la reacción. Para el citral, esas pérdidas ascendieron al 14.2 %, mientras que para los productos generados no fue posible establecer el porcentaje de pérdida.



**Figura 46.** Cromatograma obtenido para el extracto de los productos de reacción de epoxidación de citral por vía electroquímica a 4 horas de reacción.

**5.3.4 Productos de reacción.** La identificación de los productos de la reacción se realizó mediante la interpretación de los espectros de masas en modo escan del detector, siendo consistentes con los resultados hallados en el trabajo de Veloza<sup>4,5</sup>. Los fragmentogramas de los productos mayoritarios obtenidos por ionización mediante impacto electrónico son observados en la figura 47 a) y b).

Los epóxidos de citral tienen una fórmula molecular  $C_{10}H_{16}O_2$  consistente con una masa molecular de 168 uma, masa que no es visible en el espectro debido a su resolución, sin embargo, a pesar de contar con igual masa molecular los isómeros de los epóxidos de citral (neral y geranial) presentan procesos de fragmentación diferentes. La principal diferencia consiste en la formación del fragmento base de cada uno de ellos, los cuales corresponden para el neral a 82 m/z y para el geranial a 81 m/z. Los procesos de fragmentación se encuentran relacionados directamente con la orientación espacial del grupo aldehído, como se muestra en la figura 48 y 49. Para el epóxido de neral (*cis*-citral) el carbonilo se encuentra más cercano a la cadena carbonada, razón por la cual en el proceso de fragmentación se favorece la formación de un heterociclo de cinco miembros estable correspondiente al pico base para dicho epóxido (Figura 48. a).

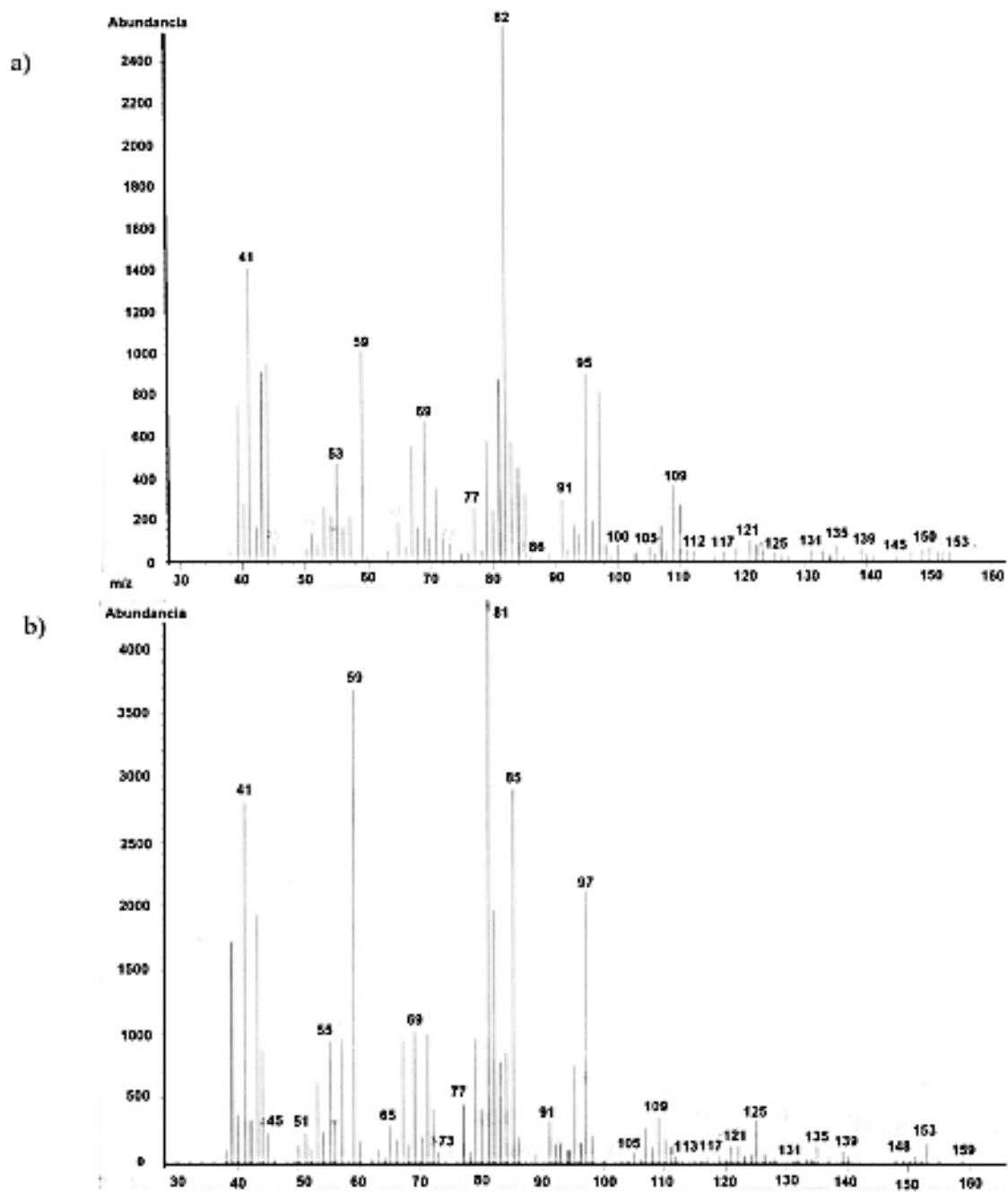
Por otra parte, como se muestra en la figura 49, en el epóxido de geranial (*trans*-citral) el carbonilo se encuentra alejado de la cadena, lo cual impide la formación del heterociclo descrito para el neral

y por consiguiente finaliza el proceso de fragmentación en un pico base distinto (Figura 49. a). Además de esto, se observó para el neral la formación de un fragmento de 95 m/z, mientras que para el geranial se da uno de 97 m/z, fragmentos característicos y explicados de igual manera que el fragmento base por cercanía de la cadena carbonada con el grupo carbonilo del aldehído. En el isómero neral (figura 48. b) se favorece la formación de un heterociclo de seis átomos, mientras que en el epóxido de geranial este acercamiento del carbonilo y la formación del heterociclo se ve impedida, razón por la cual se forma un fragmento lineal como el fragmento estable (figura 49. b).

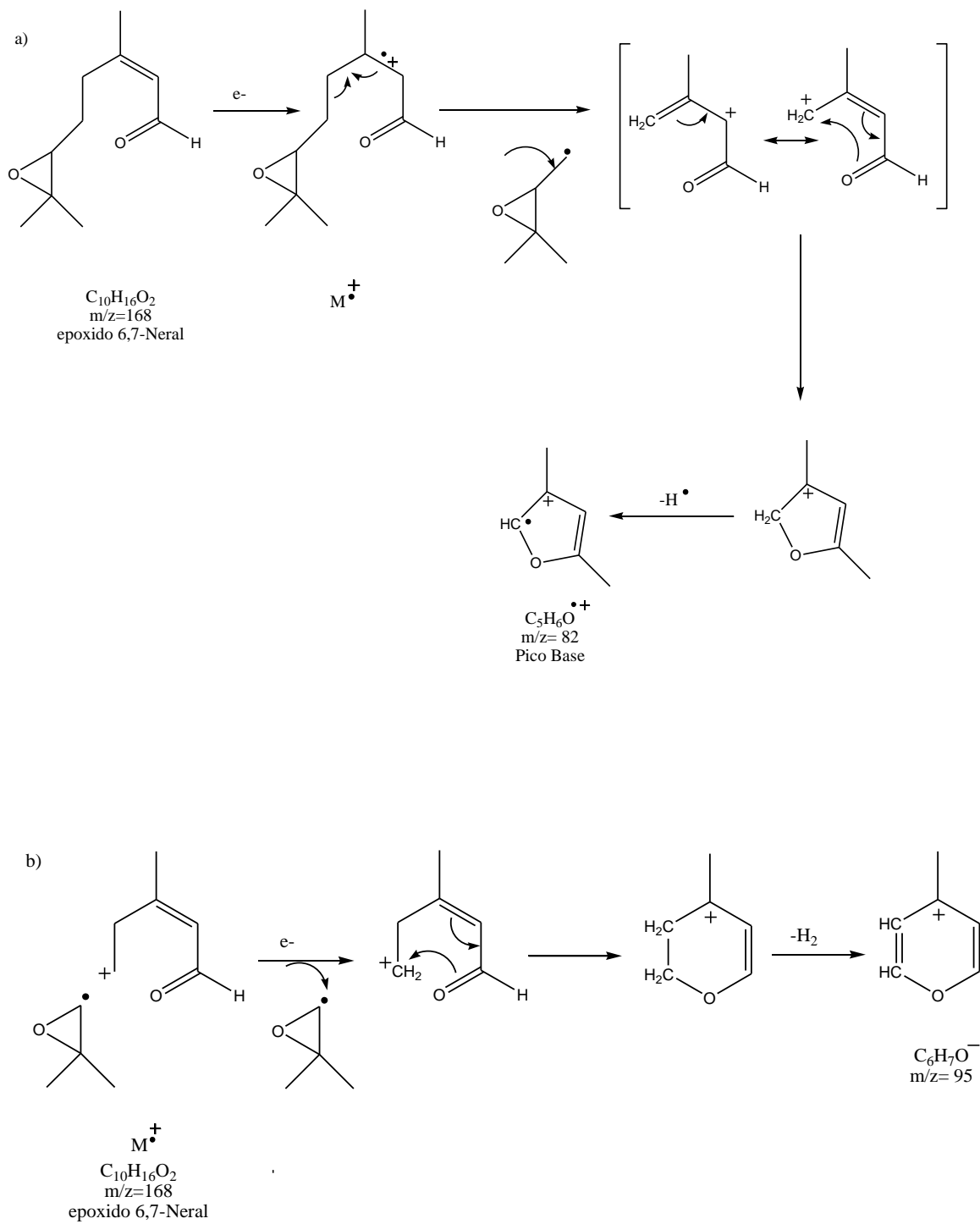
Además de la confirmación de las diferencias entre los fragmentos característicos para cada isómero, el análisis de las señales representativas en el espectro de masas confirma la epoxidación del citral en las posiciones C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, esto basado en los fragmentos en común formados por ambos epóxidos y mostrados en los procesos de fragmentación como fragmentos salientes (85 m/z y 71 m/z) los cuales se explican cómo sistemas heterocíclicos de tres miembros, dos átomos de carbono y uno de oxígeno. A partir de lo anterior se evidencia que las reacciones de epoxidación llevadas a cabo promueven principalmente la oxidación del doble enlace en la posición 6,7 del citral, debido a la selectividad que este enlace presenta frente a la oxidación al contar con mayor densidad electrónica por los grupos alquilo electrodonantes enlazados y de forma homóloga a las epoxidaciones llevadas a cabo con especies peroxo, la especie activa del catalizador tendría una marcada electrofilicidad<sup>123</sup>.

---

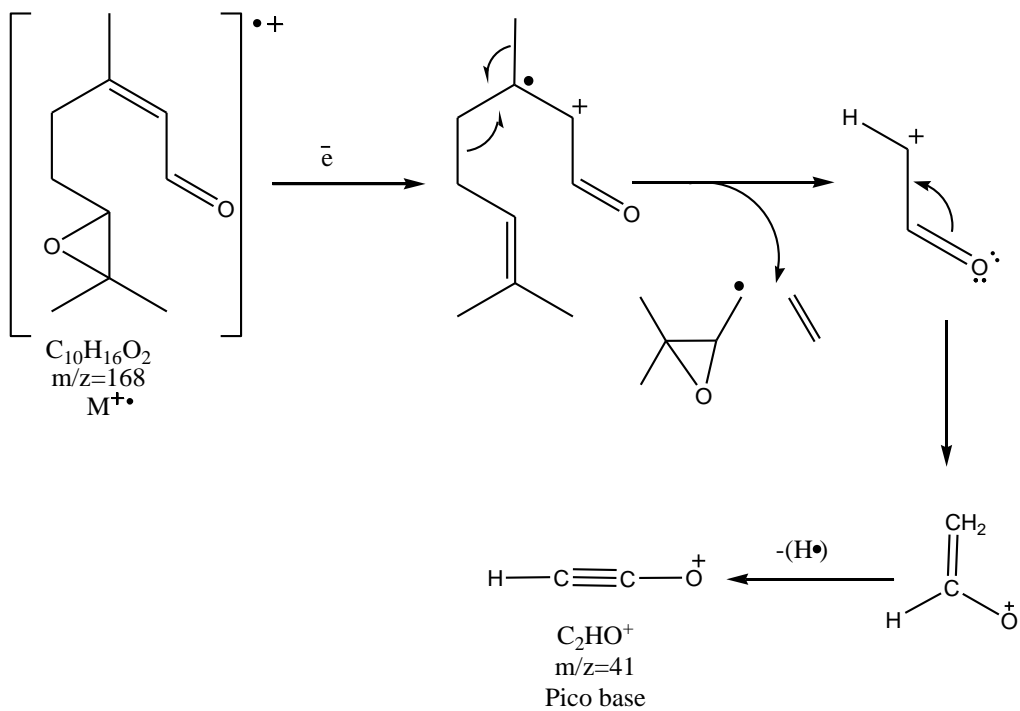
<sup>123</sup> Monteiro J.L.F. , Veloso C.O. , Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals, *Top. Catal.*, 27 (2004) pp. 169-180



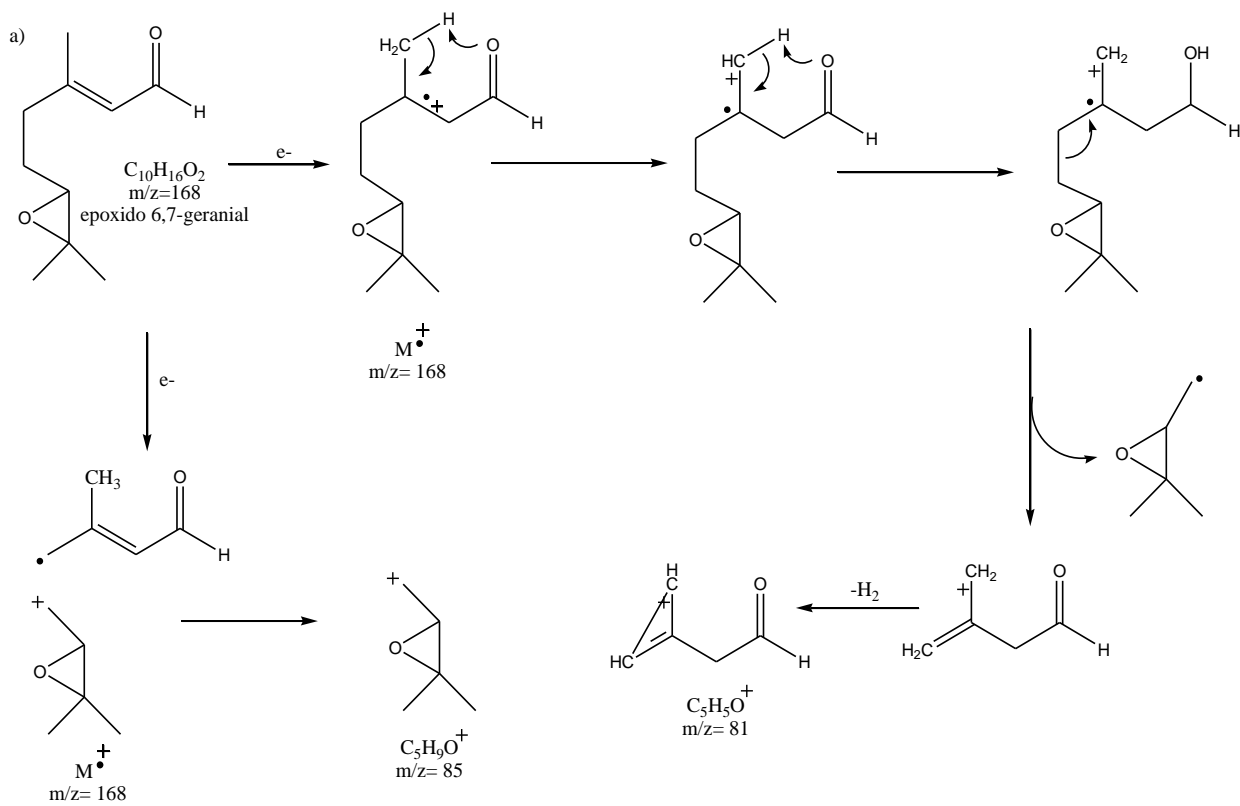
**Figura 47.** Espectro de masas por impacto electrónico a) pico 1( $t_R=8.66$ ) (epóxido de neral) y b) pico 2( $t_R=9.79$ ) (epóxido de geranial).



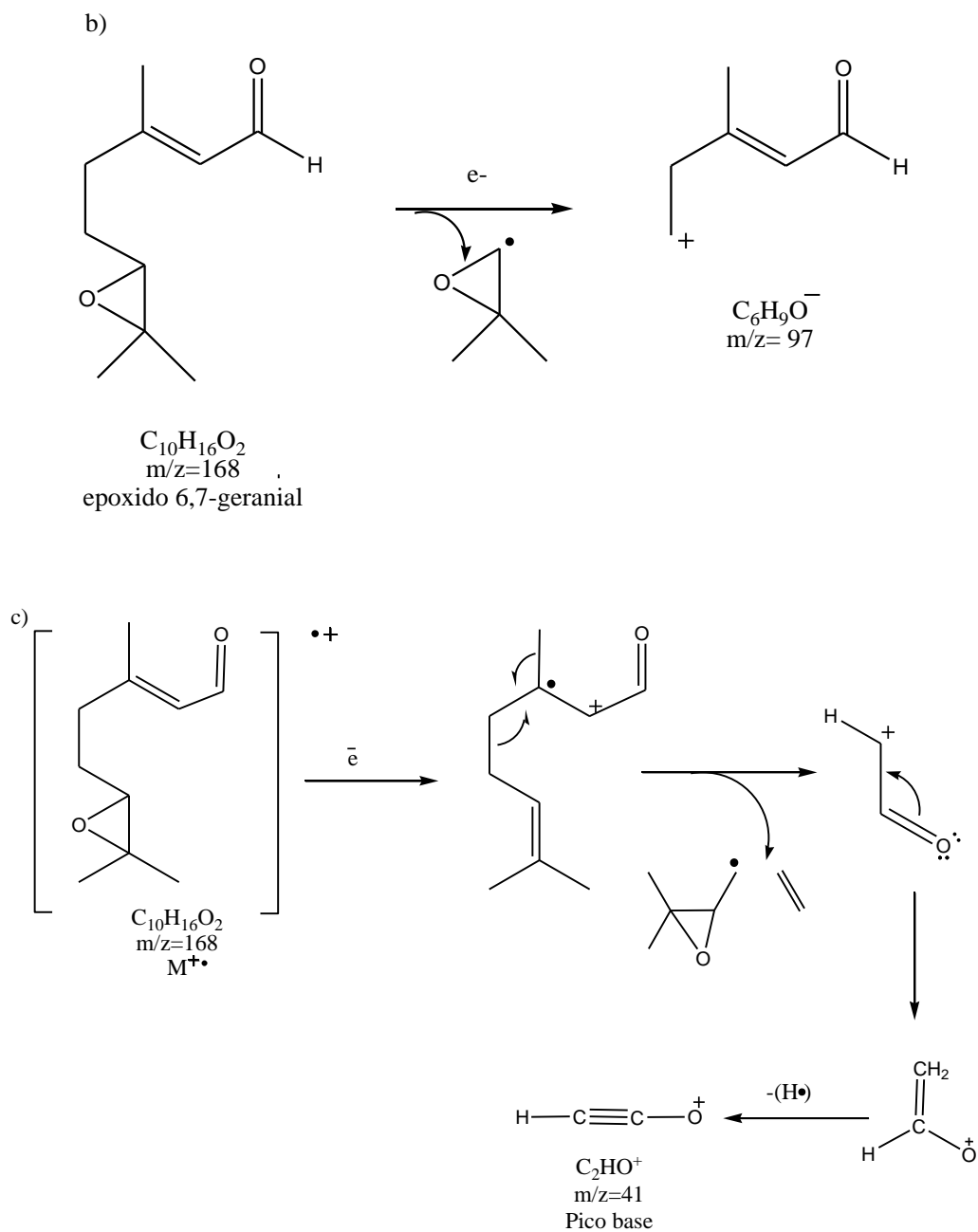
**Figura 48.** Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de neral



**Figura 48.** Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de neral (Continuación).



**Figura 49.** Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de Geranial

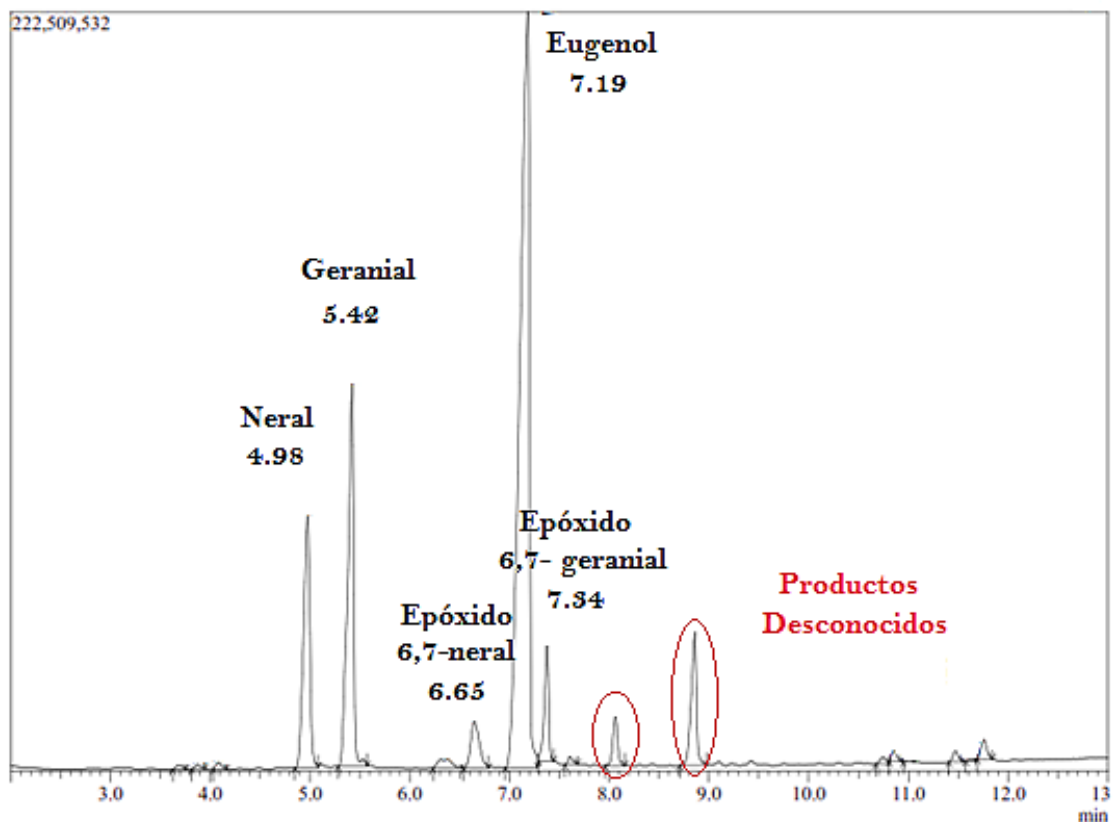


**Figura 49.** Patrón de fragmentación del epóxido 6,7 de Geranial (Continuación).

Las reacciones catalizadas tanto por las formas (R,R)- y (S,S)- de los complejos  $[Mn(Nitrosalcn)]Cl$  y  $[Mn(Bronisalcn)]Cl$  por ambas vías de oxidación, muestran el mismo perfil cromatográfico con una serie de productos entre los que se encuentran los epóxidos 6,7 de neral y geranial identificados por sus patrones de fraccionamiento y dos productos más a tiempos de retención de 8.05 min y 8.83

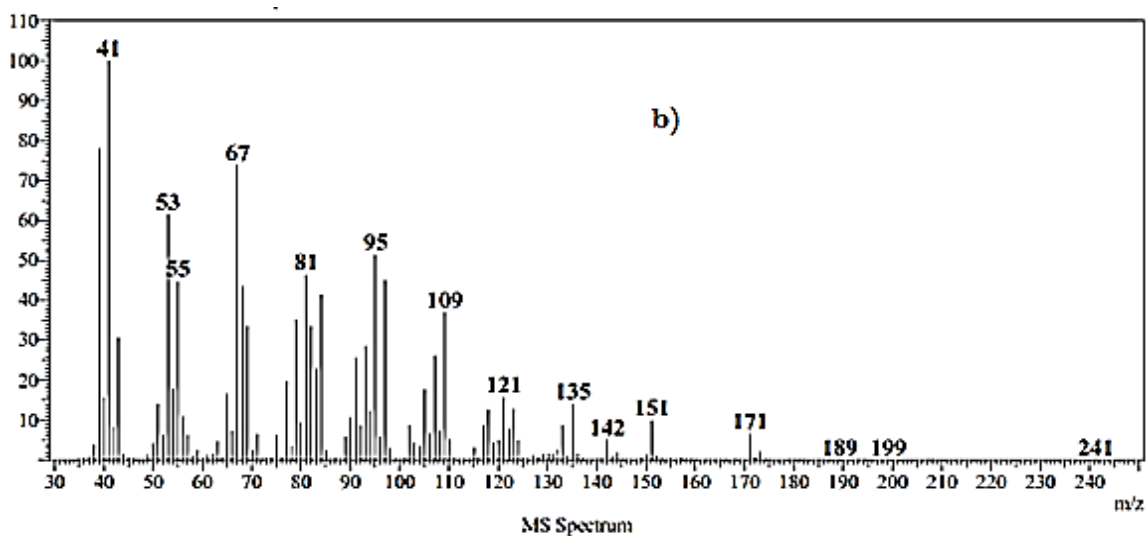
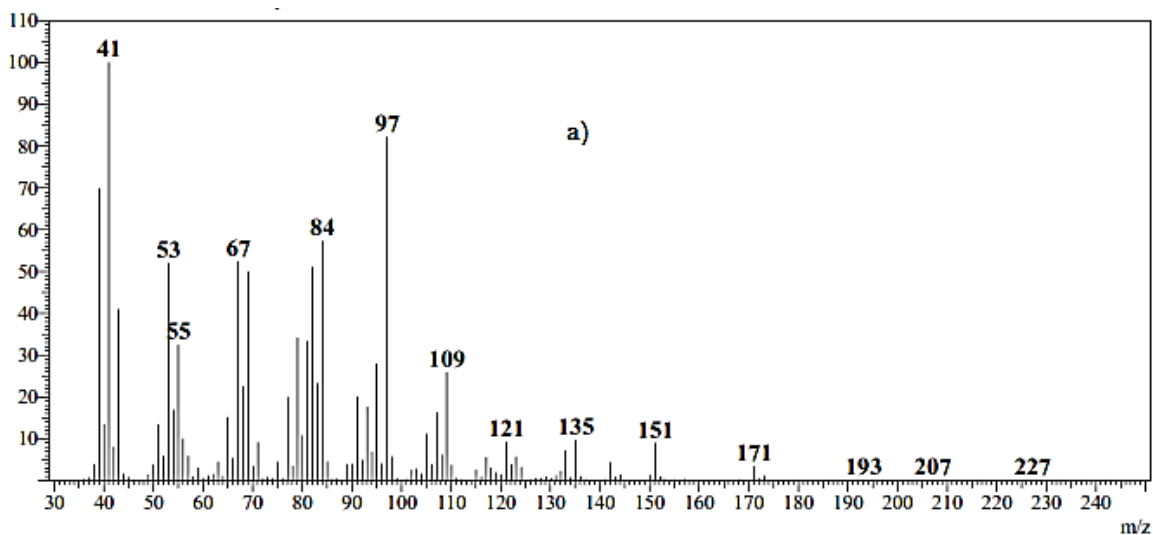


min (Figura 50) que muestran el efecto de la 5,5'-nitro y 3,3'.bromo-5,5'-nitro sustitución en la estructura del ligando de los catalizadores.



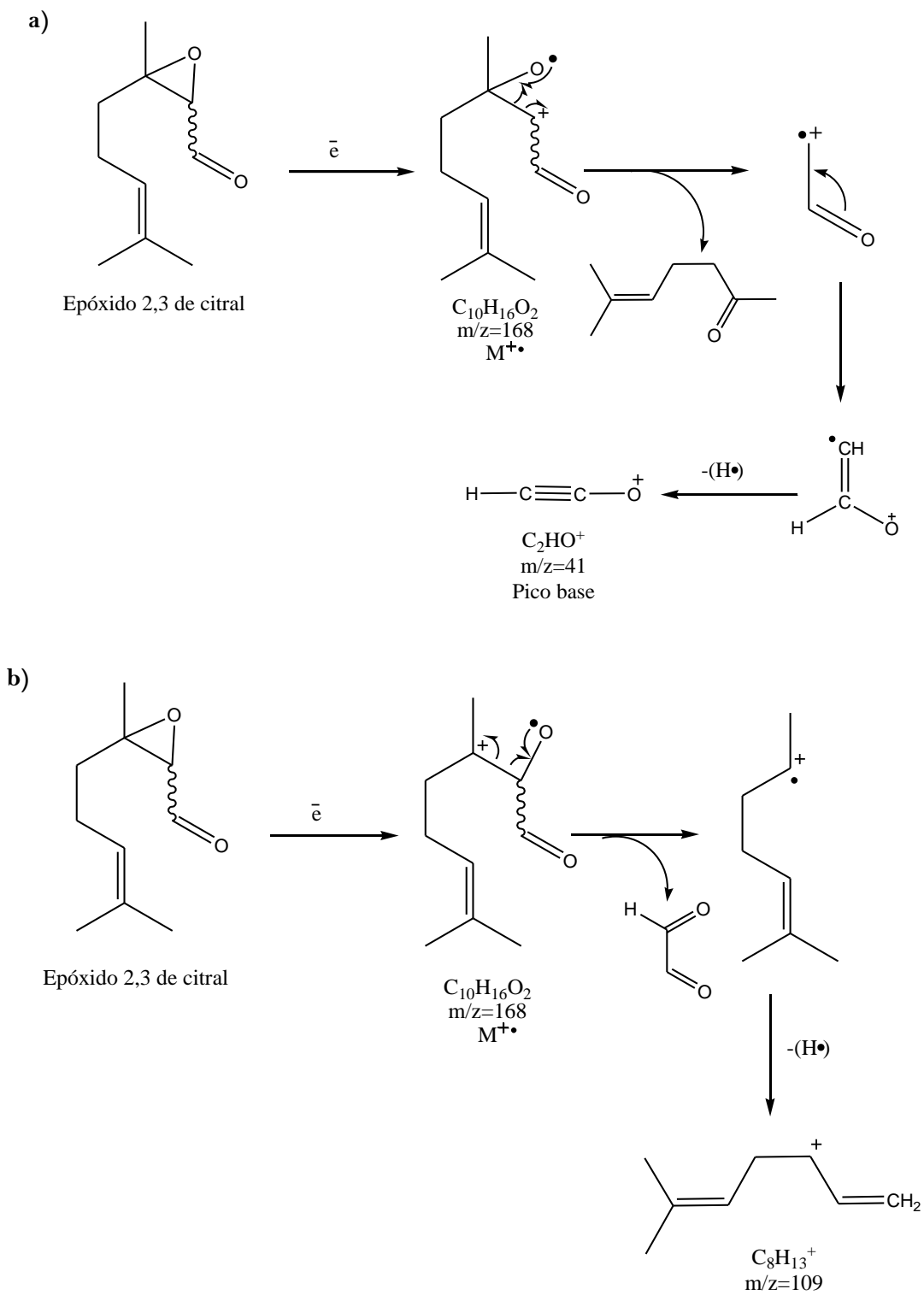
**Figura 50.** Cromatograma obtenido para el extracto de los productos de reacción de epoxidación de citral catalizada por  $[\text{Mn}(\text{S,S-Nitrosalcn})]\text{Cl}$  por vía química a 8 horas de reacción.

Los espectros de masas de los productos no identificados a 8.05 min y 8.83 min (Figura 50), son consistentes con la formación de los epóxidos 2,3 de citral, siendo sus fragmentaciones consistentes con las halladas por Elgendy y colaboradores<sup>26</sup>. Como se observa, las fragmentaciones de los dos productos cuentan con el mismo espectro de masas (Figura 51), pero se encuentran a tiempos de retención distintos, comportamiento consistente con la posición en el espacio para el grupo aldehído, y que explica la diferencia de proporción entre estos compuestos que se observa en el cromatograma (Figura 50).

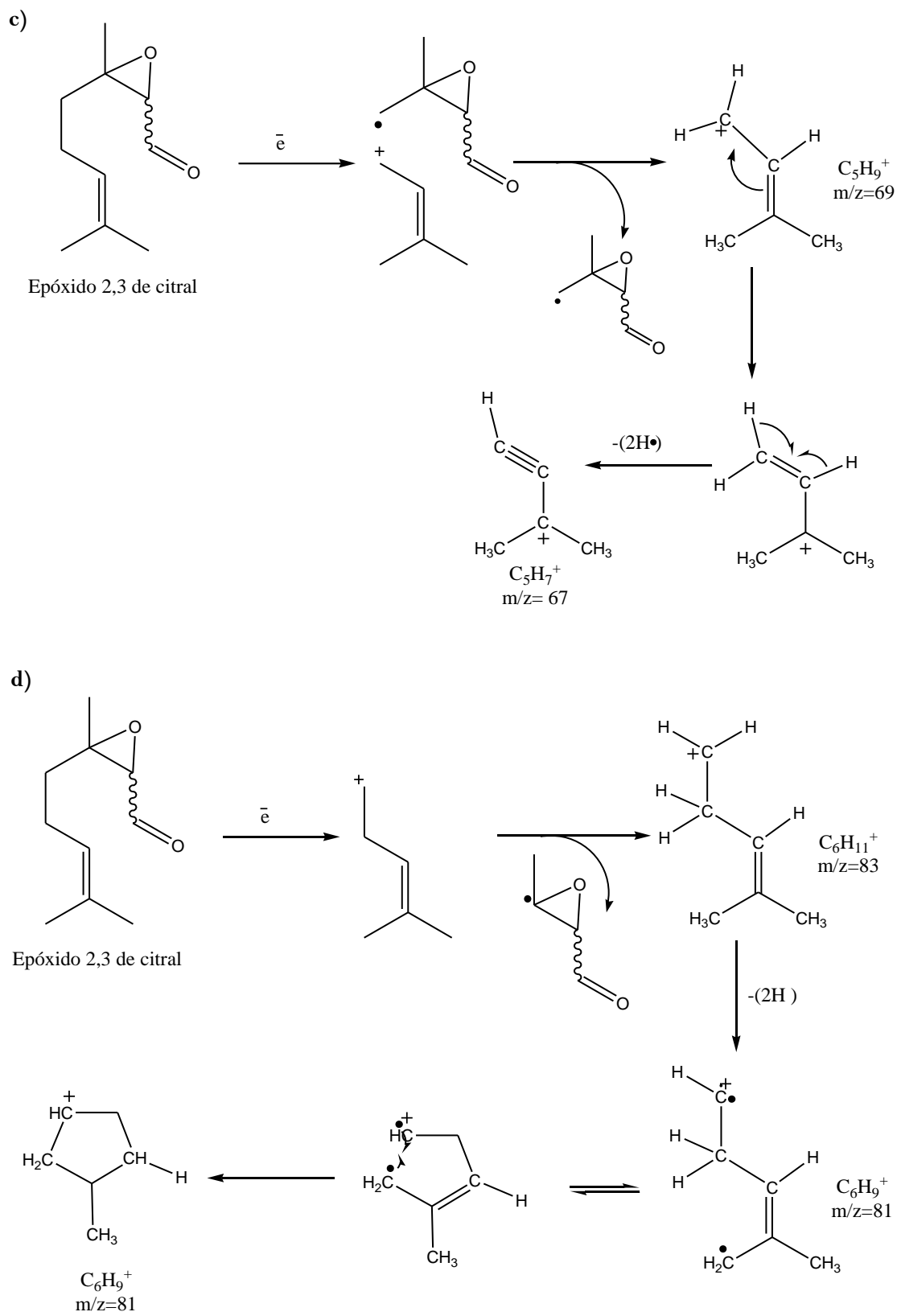


**Figura 51.** Espectro de masas por impacto electrónico a) pico 1( $t_R=8.05$ ) y b) pico 2( $t_R=8.39$ ), epóxidos 2,3 de citral.

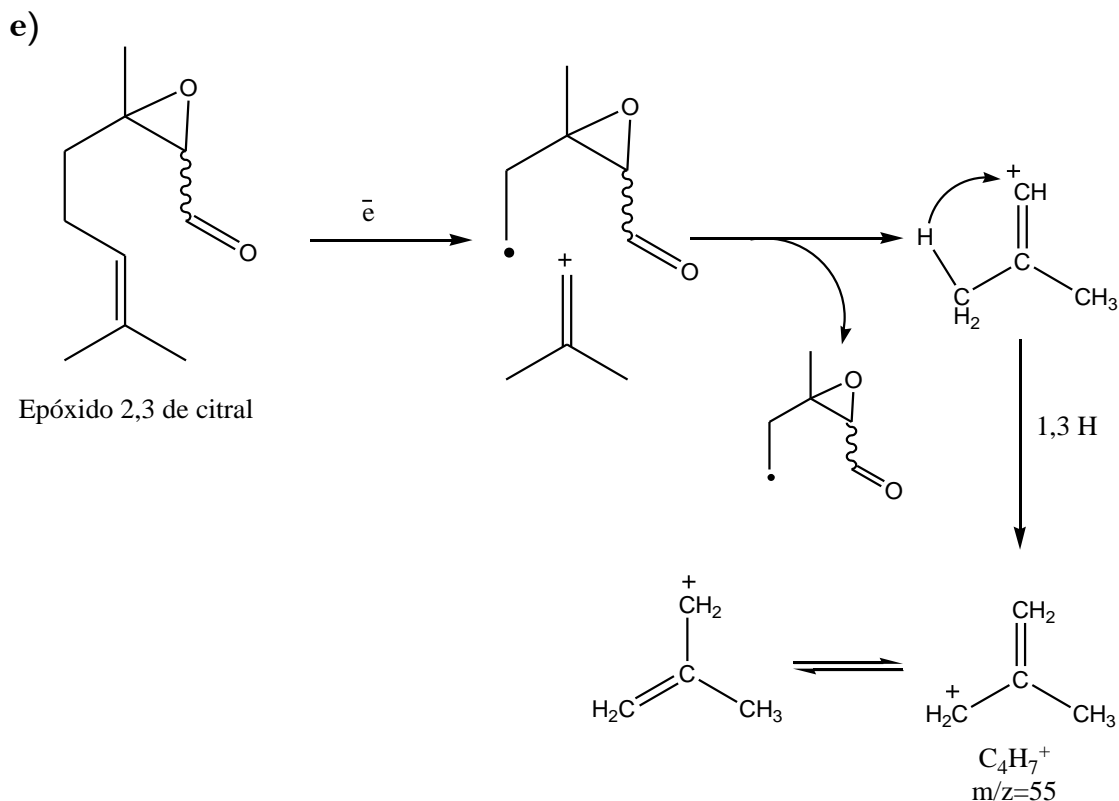
Cuando el catalizador se acerca al doble enlace 2,3 del citral para oxidarlo lo hace con preferencia por la región menos impedida de la molécula, siendo entonces el geranial (isómero E) el isómero de citral más fácilmente oxidado, y por lo tanto su epóxido derivado el de mayor proporción dentro de la mezcla de reacción. El neral (isómero Z), sigue el proceso de oxidación pero al encontrarse el doble enlace más protegido por los sustituyentes la proporción en que se produce este epóxido es menor que la que se consigue para el geranial. Así podría identificarse el pico a 8.05 como correspondiente al epóxido de neral, mientras que el pico a 8.39 como el derivado del isómero geranial (Figura 52).



**Figura 52.** Patrón de fragmentación del epóxido 2,3 de citral.



**Figura 52.** Patrón de fragmentación del epóxido 2,3 de citral (Continuación).



**Figura 52.** Patrón de fragmentación del epóxido 2,3 de citral (Continuación).

El efecto de la sustitución con los grupos desactivantes  $-\text{NO}_2$  y  $-\text{Br}$  en la estructura del ligando orgánico para los catalizadores  $[\text{Mn}(\text{Nitrosalcn})]\text{Cl}$  y  $[\text{Mn}(\text{Bronisalcn})]\text{Cl}$ , muestra como la tendencia de su forma activa no es electrofílica como en el caso del complejo  $[\text{Mn}(\text{Salcn})]\text{Cl}$ , ya que mostró selectividad al doble enlace en posición 6,7 del citral, que cuenta con mayor densidad de carga, a causa de la sustitución por grupos alquilo electrodonantes <sup>36,124</sup>, en este caso, el centro metálico en el catalizador no cuenta con una alta densidad de carga a pesar de que debe involucrar la formación de la especie oxo manganeso ( $\text{Mn}=\text{O}$ ) que es el oxidante final del enlace doble, debido a que existe una nube electrónica deslocalizada en torno al metal y que involucra los grupos imino y los anillos aromáticos en la estructura del ligando, de esta forma, la interacción  $\text{Mn}=\text{O}$  es débil ya que el efecto de repulsión al átomo de oxígeno es fuerte por lo que existe una carga positiva parcial sobre el átomo de manganeso a razón de la mayor distancia  $\text{Mn}-\text{O}$ . Por su parte en los catalizadores nitrados, existe un efecto inductivo causado por la sustracción electrónica de los grupos nitro en posición 5,5'- que retira el exceso de carga y rompe la nube electrónica en la estructura del ligando,

<sup>124</sup> Vinhado F.S., Mandelli D., Schuchardt U., Rinaldi R., The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations, J. Mol. Catal. A: Chem., 252 (2006) pp.186-193

por lo que cuando se da la activación del catalizador la interacción Mn=O es mayor existiendo un efecto de expansión de nube en el complejo por lo que es más afín al doble enlace con menor densidad de carga<sup>75</sup>.

## 6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron en medio acuoso, las bases de Schiff H<sub>2</sub>Nitrosalcn y H<sub>2</sub>Bronisalcn en sus formas (R,R)- y (S,S)-, con alto rendimiento y pureza a temperatura ambiente y en menor tiempo que la síntesis tradicional siendo una metodología ambientalmente más amigable que no usa disolventes tóxicos y minimiza el gasto energético.
- La electrosíntesis de los complejos [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl alcanzó rendimientos iguales los obtenidos por la síntesis química convencional lo que la convierte en una alternativa económica y más limpia.
- Los complejos tienen fórmula general [MnL]Cl.nH<sub>2</sub>O (n =0-7) el átomo de cloro como contraión, se confirmó por medidas de conductividad. Las propiedades ópticas mediante la rotación específica y la estructura mediante el análisis espectroscópico.
- Las condiciones para el proceso de epoxidación química del citral, se establecieron con una concentración del 5 %mol de catalizador y un tiempo de reacción de 8 h, encontrando porcentajes de conversión de citral superiores al 50% cuando se usan como catalizadores [Mn(Salcn)]Cl y [Mn(Nitrosalcn)]Cl.
- Los procesos de oxidación de citral mediante la metodología electroquímica indican un consumo mayor de sustrato en comparación a lo obtenido por la metodología química cuando se usan como catalizadores los complejos [Mn(Nitrosalcn)]Cl y [Mn(Bronisalcn)]Cl, en contraste al comportamiento obtenido para el complejo [Mn(Salcn)]Cl donde la estructura del ligando no presenta sustituciones en los anillos aromáticos.
- Los fragmentogramas de los productos de reacción confirman la formación del epóxido en el doble enlace de la posición 6,7 del citral como uno de los productos de la reacción identificándose el epóxido de neral y el epóxido de geranial. Estos productos son mayoritarios para las reacciones catalizadas por [Mn(Salcn)]Cl por la tendencia nucleofílica que presenta su especie activa (preferencia por el doble enlace que cuenta con grupos alquilo electrodonantes). En contraste, los productos mayoritarios de la reacción catalizada por los complejos con ligandos 5,5'-nitro y 3,3'-bromo-5,5'-nitro sustituidos

son los epóxidos en posición 2,3- observándose una mayor tendencia electrofílica ya que existe selectividad al doble enlace desactivado por el grupo aldehído.

- Para todos los catalizadores estudiados no existe selectividad hacia alguno de los isómeros de citral, encontrando que el citral sin reaccionar conserva la relación neral/geranial inicial del sustrato (0.6).



## 7. RECOMENDACIONES

- Demostrar el efecto de la sustitución con los grupos nitro y otros grupos desactivantes en la estructura del ligando H<sub>2</sub>Salcn mediante un estudio Hammett<sup>125</sup> comparando los resultados con los que se puedan obtener con el catalizador de Sharpless y establecer si existe disminución o no en la conversión del citral mediante el reúso de los complejos probados como catalizadores en los procesos de oxidación.
- Acoplar sistemas como el ultrasonido a la síntesis de los complejos derivados de manganeso<sup>126</sup>, dado que se evitaría la deposición de estos compuestos sobre la superficie de los electrodos consiguiendo que no exista disminución de la eficiencia de la corriente en la celda ni incremento de potencial que genere daños en la estructura del ligando orgánico, así como el desarrollo de la metodología con sistemas que mantengan los solventes usados en el proceso bajo atmósfera inerte dada la labilidad de los compuestos de manganeso al oxígeno.
- Para profundizar en el comportamiento electroquímico es importante realizar un estudio más extenso de los mecanismos de reducción de los ligandos y complejos obtenidos mediante voltamperometría cíclica y otras técnicas electroanalíticas, aprovechando sistemas apróticos como DMSO, ACN y diclorometano<sup>90, 91</sup> para facilitar la interpretación de las señales provenientes de los grupos nitro y las señales que correspondan únicamente a los grupos imino como se reporta en diferentes fuentes, además de poder contrastar los procesos de transferencia electrónica en el centro metálico de los complejos.
- Los estudios de electrooxidación del terpeno citral o de otros sustratos debe considerar el uso de agentes oxidantes con diferente proporción de oxígeno activo como peróxido de

---

<sup>125</sup> Palucki M., Finney N. S., Pospisil P. J., y colaboradores. The mechanistic basis for electronic effects on enantioselectivity in the (salen) Mn (III)-catalyzed epoxidation reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), pp. 948-954

<sup>126</sup> Kharisov B. I., Garnovskii A. D., Kharissova O. V., Ortiz Méndez U., Síntesis vía “electroquímica directa” de ftalocianinas y azometinas: ventajas y desventajas de esta técnica en comparación con los métodos tradicionales, *Revista Cubana de Química*, 19 (2007) pp. 65 - 90

hidrógeno, persulfato de potasio, y ozono<sup>127</sup> que también pueden ser electrogenerados<sup>128</sup> con el objetivo de conseguir la activación del catalizador sin llegar a su descomposición.

---

<sup>127</sup> Corma A., y García H. Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems. *Chem. Rev.*, 102 (2002) pp. 3837-3892

<sup>128</sup> Elliot. Claire., Novel electrochemical synthesis for asymmetric oxidation, Tesis Doctoral, Loughborough University, Reino Unido, 2011