

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas
y Biotecnológicas
Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



**OBTENCIÓN DE DOS IMINAS DERIVADAS DE BENZALDEHÍDO CON
FENILAMINA Y 2-AMINOFENOL POR SÍNTESIS VERDE COMO
POTENCIALES QUIMIOSENSORES PARA DETECTAR METALES PESADOS
EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Tesis presentada por la Bachiller:

Charaja Apaza, Diana Corazón

Para optar el Título Profesional de:

Ingeniero Biotecnólogo

Asesor:

PhD. Cárdenas García, Jaime Dante

Arequipa - Perú

2021

DICTAMEN APROBATORIO

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
INGENIERIA BIOTECNOLOGICA
TITULACIÓN CON TESIS
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 22 de Octubre del 2021

Dictamen: 004007-C-EPIB-2021

Visto el borrador del expediente 004007, presentado por:

2012202522 - CHARAJA APAZA DIANA CORAZON

Titulado:

**OBTECIÓN DE DOS IMINAS DERIVADAS DE BENZALDEHÍDO CON FENILAMINA Y
2-AMINOFENOL POR SÍNTESIS VERDE COMO POTENCIALES QUIMIOSENSORES PARA
DETECTAR METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**2346 - MOLINA RODRIGUEZ FREDY NICOLAS
DICTAMINADOR**



**2394 - CORDOVA BARRIOS CINTHIA CAROL
DICTAMINADOR**



**2632 - GOMEZ VALDEZ BADHIN
DICTAMINADOR**



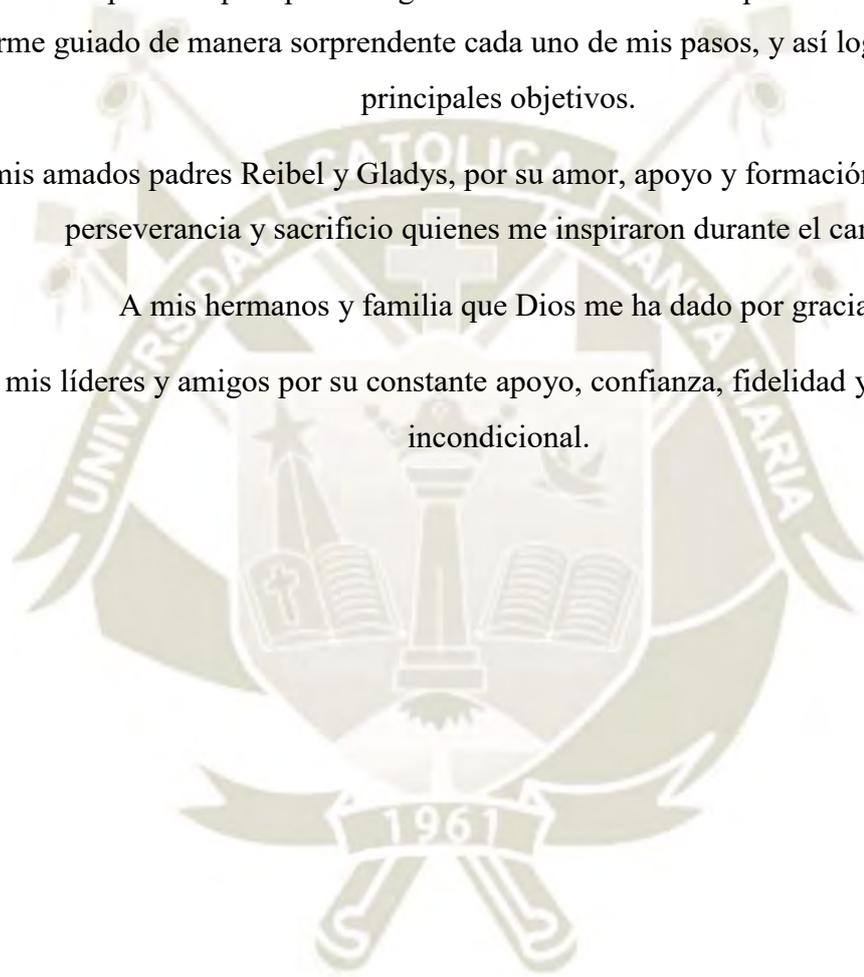
DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida, por ser mi fuerza, equilibrio e inspiración para poder llegar hasta este momento importante de mi vida. Y por haberme guiado de manera sorprendente cada uno de mis pasos, y así lograr uno de mis principales objetivos.

A mis amados padres Reibel y Gladys, por su amor, apoyo y formación en esfuerzo, perseverancia y sacrificio quienes me inspiraron durante el camino.

A mis hermanos y familia que Dios me ha dado por gracia.

A mis líderes y amigos por su constante apoyo, confianza, fidelidad y motivación incondicional.



AGRADECIMIENTO

Agradezco al Dr. Jaime Cárdenas por su constante apoyo, asesoramiento y confianza desde el comienzo de este trabajo, a mi amigo y coasesor Derly Ortiz por su paciencia, constante apoyo y colaboración durante el proceso de mi proyecto de tesis. Al Dr. Ricardo por su colaboración y apoyo en los equipos y materiales durante el desarrollo de los experimentos y al equipo del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la universidad Católica Santa María: Rodrigo, Tiffany. Al laboratorio de vicerrectorado de investigación F-402 por facilitar el laboratorio. Al Dr. Saul Pérez por su motivación durante la redacción de esta tesis. Y amigos en general nombre por nombre, muchas gracias.

A mis amados padres, Reibel y Gladys Charaja que a pesar de que pasamos por pruebas difíciles de salud me inspiraron a perseverar aun en medio de las circunstancias difíciles. Un enorme agradecimiento por respaldarme papa Reibel, por ser mi apoyo incondicional y mi mamita Gladys por su cuidado y protección, por estar siempre pendiente de mí y de la realización de mi tesis.

A J. Gabriel Solano por ser mi amor, fiel compañero, apoyo, admirable amor y cariño, sobre todo por su constante motivación personal y espiritual durante etapa importante de mi vida, le agradezco mucho por su paciencia y perseverancia.

Un especial agradecimiento a mi casa de estudios Santa Mariana, a la directora Ing. Cinthia Córdova y a todo su equipo de docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica por mi formación como profesional competitivo, que me brindó una formación en principios y valores en ciencias.

A laboratorios “Portugal”, por el apoyo en facilitar la realización de los análisis de identificación estructural por espectroscopia infrarroja (IR).



“...Buena es la ciencia con herencia, y provechosa para los que ven el sol...”

(Eclesiastés 7:11)

ÍNDICE

DICTAMEN APROBATORIO.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xi
INTRODUCCION.....	1
HIPOTESIS.....	2
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO.....	1
1. Química Verde.....	4
2. Importancia y desarrollo en la síntesis química.....	5
3. Características.....	5
4. Iminas.....	7
4.1. Química de las iminas.....	7
4.2. Propiedades químicas.....	8
4.3. Propiedades físicas.....	10
4.4. Métodos de obtención de iminas.....	10
4.5. Nomenclatura.....	13
5. Quimiosensores.....	14
5.1. Definición.....	14
5.2. Clasificación.....	15
5.2.1. Sensores químicos cromogénicos.....	15
5.2.2. Sensores químicos fluorogénicos:.....	16
5.2.3. Sensores electroquímicos.....	17
6. Metales pesados.....	18
6.1. Definición IUPAC.....	18

6.2. Clasificación	20
7. Importancia y repercusión en medio ambiente	22
8. Impactos ambientales de los metales pesados.....	23
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS	25
1. Lugar de ejecución.	25
2. Materiales.....	25
2.1. Material de laboratorio.....	25
2.2. Equipos:	25
2.3. Reactivos.....	26
2.4. Otros:	26
3. Métodos.....	27
4. Métodos de obtención.	27
4.1. Síntesis de IL ₁	27
4.1.1. Reacción de síntesis.....	27
4.1.2. Procedimiento experimental.....	27
4.1.3. Porcentaje de rendimiento.	28
4.2. Síntesis de IL ₂	29
4.2.1. Reacción.	29
4.2.2. Procedimiento experimental.....	29
4.2.3. Porcentaje de Rendimiento.....	30
5. Métodos de separación y purificación.....	30
5.1. Procedimiento experimental.	30
5.2. Métodos de verificación de pureza y caracterización estructural.	31
5.2.1. Cromatografía en capa fina (CCF) de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.....	31
5.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).	32
5.2.3. Espectro infrarrojo IR de N-1-difenilmetanimina	32
5.2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	33
5.2.5. Espectroscopia de RMN de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.....	34
6. Estudio de detección selectiva.....	34

6.1. Detección selectiva de 2-bencil-ideneamino-fenol con diferentes iones metálicos.	
34	
6.1.1. Procedimiento experimental.....	35
6.2. Estudio por titulación espectral UV-Vis.....	35
6.2.1. Titulación espectral UV-Vis.....	36
6.2.2. Procedimiento Experimental.....	36
7. Mediciones estequiométricas.....	38
7.1. Método de Job.....	38
7.2. Fundamento teórico.....	38
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION.....	41
1. Obtención de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.....	41
2. Espectro IR de <i>N</i> -1-difenilmetanimina.....	42
3. Espectro de RMN ¹ H de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.....	45
4. Estudio de detección selectiva del ligando en presencia de iones metálicos.....	46
5. Titulación espectral UV-Vis de 2-(1-fenilmetanamino)fenol con cationes de Fe ⁺⁺⁺ ...	49
CONCLUSIONES.....	54
RECOMENDACIONES.....	55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
ANEXOS.....	66
ANEXO N° 1 PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.	
ANEXO N° 2 CORRELACIÓN DEL ORDEN ENLACE CON TIPO DE ENLACE Y LA FRECUENCIA	
ANEXO N° 3 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA	
ANEXO N° 4 OBTENCIÓN DE 2 BENCIL-IDENEAMINO-FENOL	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Metales de Clase A, Clase B y límites.....	21
Tabla. 2.1. Preparación de soluciones iónicas de Fe^{+++} para la titulación espectral UV-Visible.....	37
Tabla. 3.1. Estudio de detección selectiva de IL_2 en presencia de cationes a una concentración de 100ppm.....	47
Tabla. 3.2. Soluciones complejo metálico ($Fe^{+++}IL_2$) para la titulación espectral UV-Visible.....	51



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.1.1. Grupo funcional imina o base de schiff.	7
Figura 1.2. Síntesis de iminas.	8
Figura 1.3. Reacción de hidrólisis de iminas.	9
Figura 1.4. Reacción de reducción de iminas.	9
Figura 1.5. Método convencional de síntesis de iminas.	11
Figura 1.6. Adición de reactivos de Grignard a los grupos nitrilo.	11
Figura 1.7. Condensación de nitrosocompuestos aromáticos y un grupo metileno activado	11
Figura 1.8. Oxidación de aminas.	12
Figura 1.9. Reducción de alcoxiázidas.	12
Figura 1.10. Reducción de oximas.	12
Figura 1.11. Mecanismo de reacción de condensación de amina primaria y sustrato carbonílico.	12
Figura 1.12. Nomenclatura IUPAC para iminas.	14
Figura 1.13. Tabla periódica de la clasificación de metales, Clase A: metales duros, Clase B: metales blandos y Limítrofes: metales intermedios.	22
Figura 2.1. Síntesis de <i>N</i> -1-difenilmetanimina.	27
Figura 2.2. Sistema para síntesis de iminas.	28
Figura 2.3. Síntesis de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.	29
Figura 2.4. Espectrómetro FT-IR Varian 640.	33
Figura 2.6. Soluciones de Fe ⁺⁺⁺ a 40 ppm a diferentes volúmenes.	37
Figura 3.1. Cristales obtenidos de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.	41
Figura 3.2. Espectro FT-IR de <i>N</i> -1-difenilmetanimina.	43
Figura 3.3. Estructura de <i>N</i> -1-difenilmetanimina.	44
Figura 3.4. Espectro RMN de la 2-(1-fenilmetanamino)fenol.	45
Figura 3.5. Estructura del 2-(1-fenilmetanamino)fenol.	46

Figura 3.6. Estudio de detección selectiva del quimiosensor IL₂ como respuesta de afinidad y selectividad del compuesto sintetizado en presencia de Fe⁺⁺⁺47

Figura 3.7. Obtención de interacción entre soluciones metálicas de Fe⁺⁺⁺ y la solución IL₂.49

Figura 3.8. Titulación espectrofotométrica UV-Vis del complejo (Fe⁺⁺⁺IL₂).....51



LISTADO DE ABREVIATURAS

CDCl ₃ :	Cloroformo deuterado.
CHEF:	Activación de la fluorescencia mejorada por quelación.
C-M _m L _n :	Complejo ligando-metal.
Fe ⁺⁺⁺ IL ₂ :	Complejo hierro con ligando imina dos
FMAF:	2-(1-fenilmetanamino)fenol
¹ H:	Núcleos de hidrógeno 1 o protón.
I:	Imina.
IL ₁ :	Ligando imina uno.
IL ₂ :	Ligando imina dos.
IR:	Espectroscopia infrarroja.
L:	Ligando.
M _m L _n :	Ligando-metal
NDFMI:	<i>N</i> -1-difenilmetanimina.
RMN:	Resonancia magnética nuclear.
UV-Vis:	Espectroscopia Ultravioleta-Visible

RESUMEN

La presente investigación tuvo como finalidad sintetizar dos iminas derivadas de benzaldehído, fenilamina y 2-aminofenol, mediante síntesis verde haciendo uso de la química sostenible, para tal fin se hizo reaccionar en condiciones anhidras al benzaldehído (0,01 mol) con anilina (0,01 mol) para obtener *N*-1-difenilmetanimina, mientras que para la obtención de 2-(1-fenilmetanamino)fenol se hizo reaccionar benzaldehído (0,04 mol) con 2-aminofenol (0,02 mol), asimismo, se hizo reaccionar estos compuestos a condiciones similares. Luego se caracterizó las estructuras de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia IR y de RMN de ^1H , para lograr una mejor identificación de los productos de reacción. Consecuentemente se realizó un ensayo de detección selectiva del ligando imina (IL_2) con iones metálicos monovalentes, divalentes y trivalentes, para determinar la capacidad de afinidad y selectividad del IL_2 mediante un fenómeno colorimétrico a simple vista. Se evidenció un cambio de color de la solución a tiempo real, entonces se pudo confirmar que el ligando imina (IL_2) es afín y selectivo con el catión Fe^{+++} . Por consiguiente, se evaluó las propiedades quimiosensoras del compuesto seleccionado (IL_2) mediante una titulación espectral UV-Visible con la finalidad de evaluar las propiedades selectivas de unión del ligando imina (IL_2) tras la adición de Fe^{+++} en agua ultrapura y metanol a una concentración conocida previamente seleccionada, respectivamente. Como resultado, los espectros absorción exhibieron un desplazamiento de banda ancha centrada en el espectro visible, con una longitud de onda máxima de absorción a 401nm. Los resultados indicaron que 2-(1-fenilmetanamino)fenol posee propiedades colorimétricas, razón por la cual este compuesto imina IL_2 podría ser utilizado como potencial quimiosensor para detectar metales pesados en solución.

Palabras clave: síntesis verde, iminas, detección selectiva, iones metálicos, quimiosensor IL_2 .

ABSTRACT

The present research aimed to synthesize two imines derived from benzaldehyde, phenylamine and 2-aminophenol, by means of green synthesis using sustainable chemistry, for this purpose benzaldehyde (0.01 mol) was reacted with aniline (0,01 mol) to obtain N-1-diphenylmethanimine, while to obtain 2- (1-phenylmethanamino) phenol, benzaldehyde (0.04 mol) was reacted with 2-aminophenol (0.02 mol), likewise reacted these compounds under similar conditions. Then the structures of the synthesized compounds were characterized by IR and ^1H NMR spectroscopy, to achieve a better identification of the reaction products. Consequently, a selective detection assay for the imine ligand (IL_2) was carried out with monovalent, divalent and trivalent metal ions, to determine the affinity and selectivity capacity of IL_2 by means of a colorimetric phenomenon with the naked eye. A color change of the solution was evidenced in real time, so it can be confirmed that the imine ligand (IL_2) is related and selective with the Fe^{+++} cation. Consequently, the chemosensor properties of the selected compound (IL_2) were evaluated by means of a UV-Visible spectral titration in order to evaluate the selective binding properties of the imine ligand (IL_2) after the addition of Fe^{+++} in ultrapure water and methanol at a concentration previously selected known, respectively. As a result, the absorption spectra exhibited a broadband shift centered in the visible spectrum, with a maximum absorption wavelength at 401nm. The results indicated that 2- (1-phenylmethanamino) phenol has colorimetric properties, which is why this imine IL_2 compound could be used as a potential chemosensor to detect heavy metals in solution.

Keywords: green synthesis, imines, selective detection, metal ions, IL_2 chemosensor.

INTRODUCCION

Las diversas actividades del ser humano para su crecimiento y desarrollo tecnológico, ha llevado a la generación de problemas medioambientales, como es el caso de la contaminación del agua, generalmente provocada por los efluentes de las actividades antropogénicas tales como la minería, fundición, producción, uso doméstico, uso agrícola, eliminación indiscriminada de residuos comerciales e industriales y entre otras actividades; lo que ha incrementado la contaminación de recursos hídricos. Se reportó la presencia de metales pesados en fuentes de abastecimiento a partir de aguas superficiales y subterráneas e incluso en agua potable¹. Asimismo, la contaminación por metales pesados en los recursos hídricos, se planteó como uno de los más severos problemas que comprometen la seguridad alimentaria y salud pública a nivel nacional, regional y local, debido a que afectan los parámetros de calidad del agua². Por consiguiente, es crucial que las autoridades competentes lleven un control periódico y monitoreo de metales pesados y metaloides en los efluentes, en los puntos de descarga que afecten la calidad de agua para consumo humano². Continuamente, se ha reportado la presencia de metales pesados provenientes de la minería formal e informal, de actividades legales e ilegales artesanales en los cuerpos de agua^{3,4}. Entonces, la detección de metales pesados como principales contaminantes son de gran importancia en las ciencias químicas, biológicas y ambientales debido a su impacto tóxico en el medio ambiente y en la salud humana⁴.

Existe la posibilidad de sintetizar compuestos orgánicos mediante la química verde que presenten propiedades quimiosensoras, capaces de detectar metales pesados en solución. La química verde busca la producción sostenible de productos químicos, cuya finalidad es la optimización de los procesos, uso de reactivos y solventes menos contaminantes y el reciclaje de los residuos generados⁵. Tras promover el avance de la química verde se destaca como principales actores, a los biotecnólogos, como referencia para enfocar el desarrollo de la química verde durante los próximos años⁶. Por lo tanto, se propone sintetizar compuestos que presenten propiedades quimiosensoras colorimétricas capaces de detectar metales pesados en solución, razón por la cual, se procedió a sintetizar compuestos imina, cuya estructura presentó afinidad y selectividad por los iones férricos Fe^{+++} mediante la formación de un complejo metálico. Con el propósito de mejorar y proponer alternativas viables, acorde a nuestra realidad nacional y local, la obtención de nuevos compuestos fortalece las competencias de la investigación en la química, de tal manera que contribuyan con el desarrollo del país.

HIPOTESIS

Dado que compuestos orgánicos como las iminas poseen propiedades de reconocimiento colorimétrico frente a diferentes iones metálicos, es probable obtener por síntesis verde iminas derivadas de benzaldehído, fenilamina y 2- aminofenol como potenciales quimiosensores para detectar metales pesados en solución.

OBJETIVOS

1. Sintetizar dos compuestos de imina *N*-1-difenilmetanimina y 2-(1-fenilmetanamino)fenol a partir del benzaldehído, fenilamina y 2-aminofenol
2. Caracterizar estructuralmente a *N*-1-difenilmetanimina y 2-(1-fenilmetanamino)fenol por espectroscopia infrarroja (IR) y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H .
3. Evaluar las propiedades quimiosensoras del compuesto obtenido seleccionado con iones metálicos, mediante titulación espectral UV-Visible.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. Química Verde

El término química verde, según la definición más extendida y reconocida internacionalmente promovida por la EPA (Environmental Protection Agency, USA), es el diseño de productos y procesos químicos que implica una reducción o eliminación del empleo de sustancias peligrosas en un proceso químico y la generación de productos peligrosos o tóxicos; además incluye materia prima, reactivos, solventes, productos y subproductos^{7,8}. “La química verde o sostenible, es un nuevo concepto que surgió a principios de la década de 1990, se refiere al desarrollo de procesos y tecnologías que dan como resultado reacciones químicas más eficientes que generan pocos desechos y menos emisiones ambientales que las reacciones químicas "tradicionales"^{9,10}. A demás reducen los impactos negativos en la salud humana y el medio ambiente en relación con las prácticas actuales de la industria¹⁰.

La química sostenible consiste en un conjunto de doce principios que busca reducir, eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y aplicaciones de productos químicos. Bajo estos principios se busca la prevención de la contaminación y la disminución del riesgo en la salud y medio ambiente. Según lo establecido por García, “las tecnologías medioambientales incluyen todas aquellas tecnologías que sean menos dañinas para el medio ambiente que las alternativas tecnológicas que se emplean en la actualidad. Siguiendo estas tendencias, la química sostenible pretende sustituir los procesos actuales más contaminantes por aquellos que ofrezcan soluciones más ecológicas y ecoeficientes”^{11,12}

Entonces a lo largo de los años se han ido proponiendo diferentes principios que pueden usarse para el diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos químicos; estos principios permite que tanto los investigadores e ingenieros protejan y beneficien la salud humana, medio ambiente y a la economía, de tal manera puedan encontrar formas creativas e innovadoras para reducir los residuos tóxicos, para conservación de la energía, reducción de desechos y las consideraciones del ciclo de

vida, tales como el uso de materias primas más sostenibles o renovables, descubrir reemplazos para no utilizar sustancias peligrosas⁹.

La química sostenible tiene como objetivo evitar en lo posible generar contaminantes en el proceso de producción, y las tecnologías del final de proceso, busquen conseguir una reducción de la emisión al medio ambiente de los contaminantes que se hayan generado, también propician el uso de nuevos materiales, de procesos de producción más eficientes respecto a las materias primas y la energía, de conocimientos y requerimientos medioambientales y de nuevos métodos de trabajo¹².

2. Importancia y desarrollo en la química verde.

El papel fundamental de la química verde es garantizar que nuestra próxima generación de diseño de productos, procesos químicos, se reduzca o elimine el uso o la producción de sustancias peligrosas de tal manera que el empleo de materias primas y energía sea más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente que la generación actual (6). Por lo tanto, la demanda mundial de los procesos químicos sostenibles con el medio ambiente requiere el desarrollo de enfoques novedosos y rentables para la prevención de la contaminación. La química verde está considerada como una ciencia interdisciplinaria que está en una continua evolución. Se están publicando investigaciones que intenten reducir el impacto ambiental de la empresa química mediante el desarrollo de una base tecnológica que no sea tóxica para la salud y el medio ambiente^{9,13}.

3. Características.

La química verde busca proponer soluciones científicas innovadoras para resolver problemas ambientales planteados en el laboratorio. En 1991, Anastas P. T. y Warner J. C. propusieron y desarrollaron doce principios de la química verde. Estos principios se pueden agrupar en reducir riesgos y minimizar la huella ambiental⁸.

A continuación, se describen los doce principios:

- **Prevención**, evitar la generación de residuos que tratarlos después de ser formados. No generar residuos intermediarios.
- **Economía del átomo**, el diseño de los métodos de síntesis debe ser de modo que el producto final, contenga la proporción máxima de los materiales de partida.

- **Síntesis químicas menos peligrosas o tóxicas**, procurar diseñar metodologías de síntesis que usen y generen sustancias o productos con toxicidad reducida para ser humano y para el medio ambiente.
- **Diseño de productos químicos más seguros**, se deben diseñar nuevos productos químicos que sean completamente efectivos y reduzcan su toxicidad.
- **Usar solventes, auxiliares más seguros y condiciones de reacción**, evitar utilizar solventes tóxicos, agentes de separación u otros productos químicos auxiliares, usar los más seguros.
- **Aumentar la eficiencia energética**, disminuir el consumo de energía, ejecutar reacciones químicas a temperatura y presión ambiente, es lo más recomendable según sea el caso.
- **Usar de materias primas renovables**, utilizar material de partida que sean renovables en lugar de agotables, las fuentes de materias primas regularmente son agrícolas o los desechos de otros procesos. Las fuentes agotables de materia prima son los combustibles fósiles o las operaciones mineras.
- **Reducción de productos derivados químicos**, evitar usar derivados es decir reactivos adicionales que generen residuos.
- **Potenciación de la catálisis**, emplear catalizadores, reutilizables en lo posible, minimizar los desechos usando reacciones catalíticas, los catalizadores son efectivos en pequeñas cantidades y pueden llevar a cabo una sola reacción la mayoría de las veces.
- **Generar productos biodegradables**, diseñar productos químicos para descomponerlos en sustancias inocuas y que después de su uso no se acumule en el medio ambiente.
- **Análisis de contaminantes en tiempo real**, desarrollar metodologías analíticas para monitorear y controlar en tiempo real del proceso, para minimizar o eliminar la formación de subproductos.
- **Minimización de riesgos de accidentes químicos**, elegir sustancias químicas utilizadas en los procesos químicos para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluye las explosiones, incendios y emisiones al medio ambiente¹¹.

4. Iminas

Las iminas son compuestos orgánicos derivados del grupo carbonilo, presentan un doble enlace carbono-nitrógeno, estos compuestos forman el siguiente grupo funcional $R_2-C=N-R_1$, denominado “imina”. Llamados también análogos de aldehídos o cetonas, porque presentan la estructura $N-R_1$ doblemente unido al átomo de carbono, y estos pueden formar las “aldiminas” que tienen la estructura $R-H-C=N-R$, estos compuestos son derivados de los aldehídos y las “cetiminas” que tienen la estructura $R_2-C=N-R$ (R no es hidrógeno)¹⁴. Sin embargo, a este grupo de compuestos se incluyen a las azometinas o bases de schiff (Figura 1.1).



Figura.1.1. Grupo funcional imina o base de schiff¹⁴

Las bases de schiff fueron determinadas por el alemán Hugo Schiff, estos compuestos se sintetizan mediante la adición nucleofílica de una amina con un compuesto carbonílico para formar primeramente un hemiaminal, y luego una deshidratación para formar el grupo azometino o base de schiff, que es un grupo funcional que presenta un doble enlace $C=N$, cuando el N se une a un grupo alquilo, o a un compuesto orgánico, pero nunca a un hidrogeno, cuya fórmula general es $R_1R_2-C=N-R_3$, donde R_3 es el grupo alquilo cuya presencia hace que la base de schiff se comporte como imina estable¹⁵.

4.1. Química de las iminas

La química de las iminas es similar a la de los aldehídos y cetonas y al mismo tiempo únicas, su preparación se lleva a cabo de forma clásica por medio de la reacción de condensación de aldehídos y cetonas con aminas, específicamente con aminas primarias, esta reacción fue descubierta por Hugo Schiff por lo que estos compuestos fueron llamados comúnmente bases de Schiff por su carácter básico y se le atribuye a su descubridor, otro nombre común pero igualmente utilizado es azometinas¹⁴.

Las iminas forman compuestos con el amoniaco y con las aminas primarias, en el caso del amoniaco forma iminas inestables, mientras que con las aminas primarias dan lugar a la formación de las iminas. Cuando el sustituyente del nitrógeno es un anillo aromático se consideran estables y se les conoce como bases de schiff. El termino base de schiff considera aquellas iminas en las que R es un grupo alquilo, R' es una hidrogeno y R'' es un grupo alquilo. Las bases de schiff deberían designar iminas en las que R₁ y R₂ son alifáticos, aromáticos o hidrogeno, y R₃ es un fenilo o grupo fenilo sustituido¹⁶.

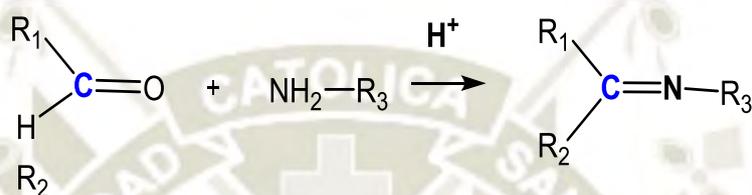


Figura 1.2. Síntesis de iminas ¹⁶

Cuando los aldehídos son alifáticos, el proceso se convierte en una reacción competitiva en donde además de la formación de la imina también se produce al mismo tiempo otra especie conocida como “aldol”. Si el medio de reacción es un solvente orgánico la formación de la imina es inevitable y cuando el medio es acuoso se puede hidrolizar el aldehído y llegar al alcohol. Por ejemplo, la reacción del benzaldehído con una amina primaria aromática y es capaz de formar iminas, en presencia de anilina se obtiene *N*-1-difenilmetanimina. En el caso de reacción de aldehídos de bajo peso molecular con aminas alifáticas generan carbinolaminas. Además de la reacción de aldehídos con aminas, las iminas también pueden formarse a partir de nitrilos con compuestos organometálicos, deshidrogenación de aminas, reacción de fenoles con nitrilos, reducción de compuestos C-N¹¹.

4.2. Propiedades químicas

Las propiedades químicas resaltantes de las iminas son las siguientes:

Se forman a partir de aldehídos y cetonas, principalmente con aminas primarias. Si el carbono o nitrógeno del doble enlace de imina presenta un sustituyente aromático, se considera lo suficientemente estable. Tal es el caso de H₂-C=N-H es altamente inestable debido a la falta de sustituyentes, pero Ph-H-C=N-H es lo suficientemente estable como para ser identificado por técnicas o métodos

espectroscópicas. Las iminas se hidrolizan fácilmente a compuestos carbonilo y amina en medio ácido acuoso, en algunos casos, pero en su mayoría no necesitan un ácido o una base para hidrolizarse.

Una de las reacciones más importantes son las reacciones de adición de aminas primarias, hidrogenación catalítica e hidrolisis de iminas. Sabiendo que la obtención de iminas a partir de compuestos carbonilo, se pueden obtener mediante hidrolisis de los compuestos iniciales como inversa a la condensación de los mismos¹¹.

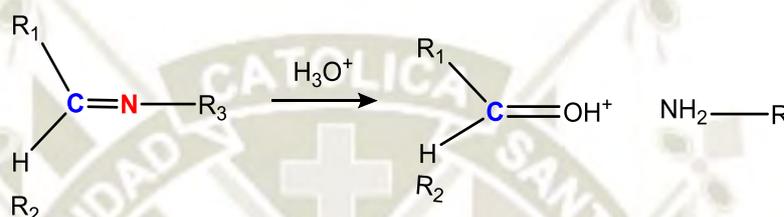


Figura 1.3. Reacción de hidrólisis de iminas¹¹.

En cuanto a la reacción de reducción de iminas a aminas puede llevarse a cabo mediante la hidrogenación catalítica, agentes químicos reductores y entre otros. Por hidrogenación se obtienen aminas secundarias, utilizando como catalizadores para este tipo de reacción el platino (Pt) y el níquel (Ni) y los agentes químicos reductores que se utilizan para hidrogenar a las iminas, tales como el sodio (Na) en reflujo con alcohol, hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), magnesio en solución con metanol (CH₃ OH), zinc en ácido acético (CH₃ COOH), amalgamas de sodio o boro Na (Hg), hidruro de sodio (NaH)¹⁷.

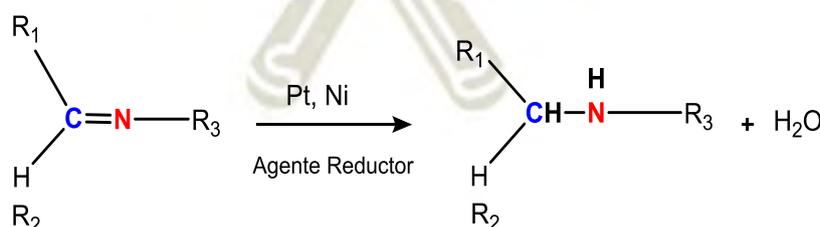


Figura 1.4. Reacción de reducción de iminas¹⁷

Debido a las diversas aplicaciones de las iminas se han diseñado otras rutas sintéticas alternativas para la preparación de bases de Schiff. Dentro ellas incluyen la reducción de oximas, oxidación de aminas y la adición de reactivos de Grignard a los nitrilos.

Por otro lado, durante la reacción de condensación de Schiff, se puede producir reacciones secundarias dentro de ellas las reacciones de aldolización, formación de productos de doble adición, diiminas o compuestos cíclicos, pero la más probable es la hidrólisis, catalizada por ácidos y bases. Y en cuanto a la estabilidad de la base de Schiff aumentan cuando presentan los sustituyentes aromáticos en el carbono o el nitrógeno respectivamente^{17,18}.

4.3. Propiedades físicas

Se ha reportado que ciertas iminas se presentan como cristales líquidos, estos compuestos se le denomina *N*-bencilidenanilinas sustituidas. Además, algunas iminas presentan fototropía y termotropía, estos compuestos se denominan *N*-saliciliden-anilinas^{19,20,21}.

En cuanto a los espectros UV-visible de las iminas dependen de sus sustituyentes. Ahora bien, los espectros de Raman como de las *N*-alquiliden-alquilaminas que se presentan en la región cercana a 1670 cm^{-1} que corresponde al doble enlace del grupo imina $\text{C}=\text{N}$. Para Cantarel, presentan una banda de absorción en el espectro IR que se ubica en la región entre 1650 a 1670 cm^{-1} que corresponde al doble enlace en $\text{C}=\text{N}$. Cabe resaltar que el espectro IR para las iminas presenta una banda de absorción a 3400 a 3000 cm^{-1} que corresponde al enlace N-H y una banda de absorción a 3400 - 3095 que corresponde a la presencia del grupo imina $\text{C}=\text{N}$ ^{19,22}.

Everard y Sutton informaron que el momento dipolar del enlace $\text{C}=\text{N}$ es $1,4\text{ D}$ para las aldiminas alifáticas, y es menor comparado con el momento dipolar de para las cetonas que es $2,5\text{ D}$ ²². La energía del enlace $\text{C}=\text{N}$ se expresa como 94 kcal por Pauling²³ 132 kcal por Palmer²⁴, y $139,5\text{ kcal}$ por Syrkin²⁵.

4.4. Métodos de obtención de iminas

El método convencional para la preparación de iminas se realiza mediante la condensación de compuestos carbonílicos y con aminas, tales como los aldehídos, cetonas con aminas primarias respectivamente. Asimismo, para la formación de imina mediante el método convencional tiene como requisito el uso de agentes deshidratantes y catalizadores ácidos Lewis (Figura 1.5).

Los primeros ensayos de H. Schiff se centraron en el estudio de la reacción de condensación entre la anilina y diferentes aldehídos alifáticos y aromáticos:

benzaldehído, n-pentanal, etanal, 2-propenal, trans-3-fenil-2-propenal, n-heptanal y 4-isopropilbenzaldehído²⁶

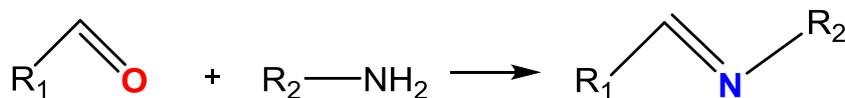


Figura 1.5. Método convencional de síntesis de iminas²⁷

Debido al interés de los químicos sintéticos han desarrollado distintos métodos de síntesis para las iminas. Según lo establecido por Layer manifestó algunas alternativas de obtención de iminas, entre las cuales puede citarse la adición de reactivos de Grignard a grupos nitrilo, la condensación de un nitroscompuesto aromático y un grupo metileno activado, la oxidación de aminas y reducción de oximas o alcoxiázidas¹⁹, Las Fig.1.6 hasta la Fig. 1.10 ilustran los métodos alternativos para la formación de iminas.

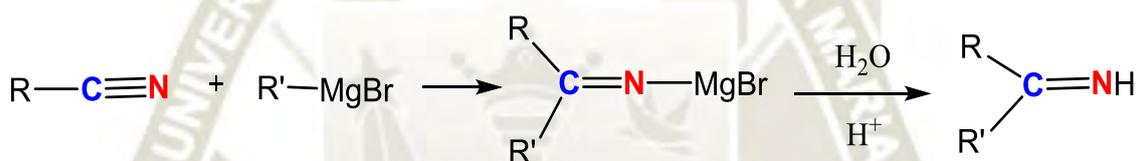
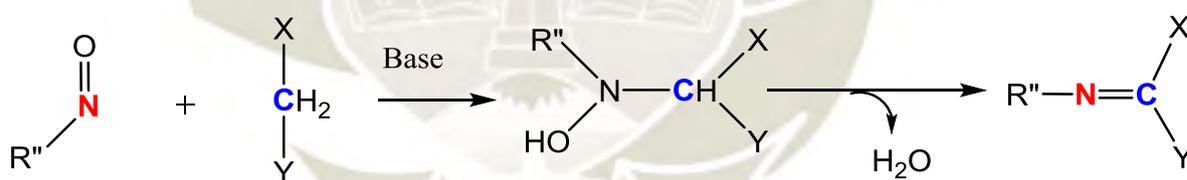


Figura 1.6. Adición de reactivos de Grignard a los grupos nitrilo¹⁹



X, Y= grupos electroatrayentes

R'' = arilo

Figura 1.7. Condensación de nitrosocompuestos aromáticos y un grupo metileno activado²⁸

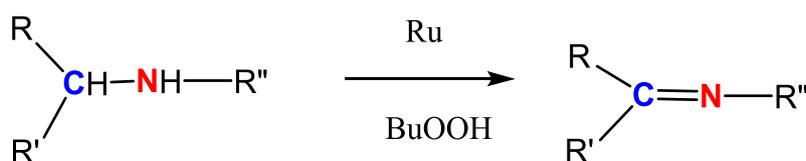


Figura 1.8. Oxidación de aminas²⁸

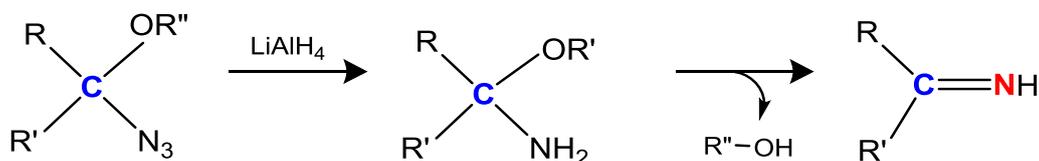


Figura 1.9. Reducción de alcoxiázidas²⁹.

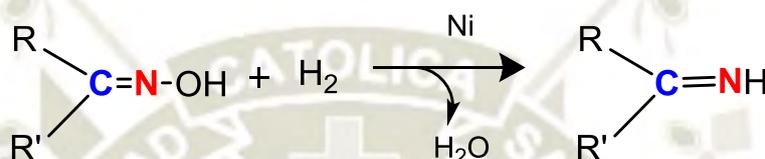
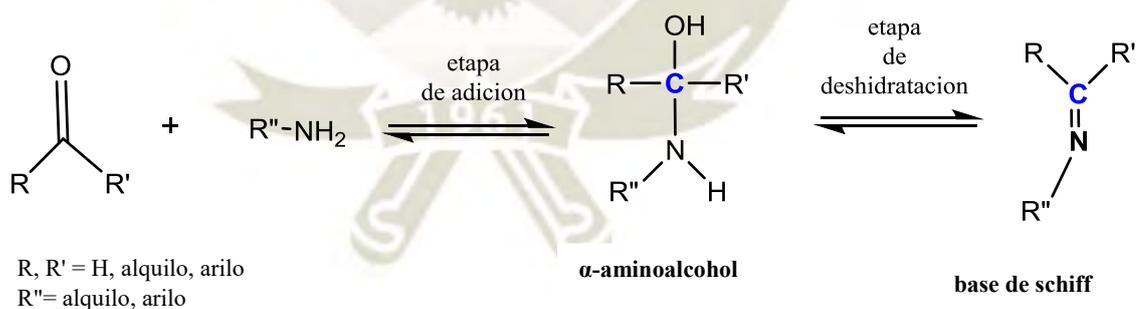


Figura 1.10. Reducción de oximas³⁰

La Fig.1.11 presenta el mecanismo de reacción de la síntesis de bases de schiff, que consta de dos etapas, ambas son reversibles. En la primera etapa consiste en una adición, donde se realiza el ataque nucleofílico del grupo amina amina al grupo carbonilo, para generar un intermedio tetraédrico α -aminoalcohol, y la segunda etapa de deshidratación del hemiaminal, de tal manera que se forme un doble enlace entre carbono y nitrógeno^{17,31,32}.



Aldiminas: R o R' = H
Cetiminas: R, R' \neq H

Figura 1.11. Mecanismo de reacción de condensación de amina primaria y sustrato carbonílico³²

Sin embargo, han surgido nuevos enfoques para la síntesis de iminas. Según Chen et al³³ han revisado tres nuevas rutas de síntesis de iminas y son: acoplamiento cruzado de alcoholes con aminas, autoacoplamiento de aminas

primarias y la deshidrogenación oxidativa de aminas secundarias, empleando materiales de partida fácilmente disponibles y un oxidante verde como el oxígeno molecular o aire (O_2 , aire) pueden servir como oxidante terminal^{34,33}.

4.5. Nomenclatura

El término “base de schiff”, incluye a las iminas que contienen al menos un sustituyente aromático. De acuerdo con la normativa de la IUPAC³⁵, este término se destina a aquellas iminas $RR'C=NR''$ donde R y R' representa un hidrogeno o un grupo arilo o alquilo, y R'' designa un alquilo o un arilo ($R'' \neq$ hidrogeno). Por otro lado, el vocablo “imina” es más amplio, pues también engloba los casos donde R'' es hidrogeno. Asimismo, el término “azometino” se refiere a los compuestos con formula general $RR'C=NR''$ y $RCH=NR''$ (R, R' y R'' \neq hidrogeno), de manera que abarca la familia de las oximas, bases de schiff, semicarbazonas e hidrazonas³⁶.

Las iminas se dividen en dos tipos aldiminas y cetiminas, esta clasificación se basa en que son análogos estructurales de las cetonas y aldehídos. Las aldiminas son iminas análogas de los aldehídos cuya fórmula general es $RR_1-HC=N-R_2$ donde R es un grupo alquilo o arilo y R_1 es un hidrogeno, en el caso de las cetiminas son aquellas iminas análogas de las cetonas en donde R y R_1 son grupos alquilo o arilo en ambos casos y R_2 es también un alquilo o arilo¹⁹.

La nomenclatura de los compuestos químicos es sistemática, ya que los nombres y fórmulas se construyen a partir de unidades manipuladas para proporcionar información sobre la composición y estructura, en este caso según una de las recomendaciones de la IUPAC en P-62.3.1.1 indica lo siguiente: “Todas las iminas se nombran sustitutivamente usando el sufijo “imina”, la presencia de varios grupos característicos “imina” se denota por los prefijos numéricos de multiplicación di, tri, etc. Cuando hay una opción para la numeración, se recomienda la metodología descrita en P-62.2.4.1 para generar aminas preferidas en nombres IUPAC³⁶. En el caso del prefijo “imino” para $=NH$ se usa para grupos característicos que tengan antigüedad sobre las aminas. Por ejemplo, ver Figura 1.

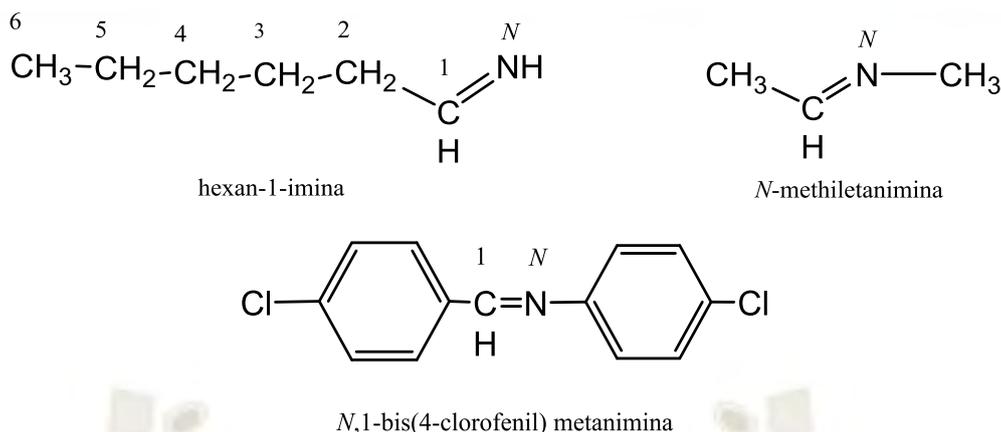


Figura 1.12. Nomenclatura IUPAC para iminas ³⁶

Según Hellwinke, estos compuestos se denominan iminas cuando no están presentes como sustituyentes, pero de lo contrario se denominan “ilidenaminas”. Cuando existen grupos funcionales más importantes se usa como prefijo “imino” y como sufijo “imina”³⁷.

5. Quimiosensores

5.1. Definición

Un quimiosensor o sensor químico es definido como una estructura molecular que posee complejos orgánicos o inorgánicos, tiene la capacidad de enlazarse de forma selectiva y reversible a un analito, se utiliza para su detección y para producir una señal o un cambio detectable de la interacción receptor-analito³⁸. La acción del quimiosensor se fundamenta en la interacción que ocurre a nivel molecular con un analito determinado, además se comporta como un receptor capaz de reconocer, de forma selectiva, y unirse a un determinado analito³⁸.

Según la definición de Cambridge “los sensores químicos son dispositivos miniaturizados que pueden entregar información en tiempo real sobre la presencia de compuestos o iones específicos e inclusive en muestras complejas”^{39,40,41}.

Para Hulanicki y sus colaboradores hicieron referencia sobre los sensores químicos, indicando que un sensor químico es un dispositivo que transforma información química, desde la concentración de un componente de muestra específica hasta el análisis de la composición total, en una señal analíticamente útil⁴².

Generalmente los sensores químicos, se componen de dos subunidades que se describen a continuación: i) una subunidad coordinante y II) una subunidad indicadora⁴³. En la subunidad coordinante, se da la coordinación selectiva con un analito específico, para su diseño se tiene en cuenta los principios de coordinación y de química supramolecular. La unidad coordinadora modula la propiedad física de la unidad indicadora, de tal manera que es capaz de transformar la coordinación del analito en una señal macroscópica fácilmente detectable⁴⁴.

El funcionamiento de un quimiosensor consiste en la unión con el analito de forma reversible, además la concentración del analito se puede medir en equilibrio mediante la detección óptica de la especie unida al quimiosensor. Permite también monitorear la respuesta óptica dinámica a las concentraciones cambiantes del analito⁴⁵.

5.2. Clasificación

Los quimiosensores dan respuesta distinta ante la interacción con un analito, debido a su naturaleza y de esta manera permite clasificarlos según la función del sistema indicador, entre estos tenemos a los principalmente utilizados, se clasifican en 3 grupos: cromogénicos, fluorogénicos y electroquímicos o llamados también sistemas redox activos. El mecanismo de funcionamiento de esta clase de quimiosensores consiste en la transformación el fenómeno de coordinación en una señal detectable y medible, que se manifiesta mediante el cambio de color, variación en la emisión de fluorescencia o modificación en el potencial redox, respectivamente. Asimismo, los quimiosensores cromogénicos y fluorogénicos forman parte del grupo de los sensores ópticos^{46,43,47,48}.

5.2.1. Sensores químicos cromogénicos

Son aquellos sensores químicos, que se caracterizan por una respuesta muy rápida y detectable a simple vista, debido a que al interactuar el ligando con el analito se produce un cambio de color. Esta clase de quimiosensores están compuestos por dos componentes básicos, una unidad coordinadora y otra unidad indicadora cromogénica, y tienen la capacidad de señalar la coordinación mediante un cambio de coloración. Las variaciones se pueden observar a simple vista o también usando el espectrofotómetro, donde el

cambio de color es un efecto directo de la presencia o ausencia, aumento o disminución de la intensidad o desplazamiento de las bandas de absorción. Asimismo, es crucial mencionar que un cromóforo consiste en un grupo de átomos que se encargan de la absorción en las regiones UV-Vis, además los sistemas con electrones π son cromóforos en las regiones UV-Vis y los sistemas con electrones σ , son cromóforos que corresponden a la región del UV-lejano^{43,49}.

La absorción de las radiaciones ultravioleta y visible en ambas regiones provoca la excitación de electrones a niveles de energía superiores. Para excitar a los electrones fuertemente unidos, se requiere de longitud de onda corta, y para electrones débilmente unidos pueden excitarse con radiación de longitud de onda larga.

5.2.2. Sensores químicos fluorogénicos:

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Una de sus características de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, por las especies excitadas cuando se relajan al estado fundamental, liberan su exceso de energía en forma de fotones⁴⁴.

En las últimas décadas se han diseñado moléculas con capacidad de detectar iones metálicos utilizando la fluorescencia como técnica de medición, que por consiguiente a este tipo de moléculas sintéticas se les llaman quimiosensores fluorogénicos o llamados también fluorescentes, son aquellos que están constituidos por dos entidades moleculares interconectadas como una unidad coordinante y una unidad indicadora, este sistema está compuesto por: 1) un receptor (unidad coordinante) o ionóforo responsable de reconocer y captar el analito y 2) un fluoróforo señala el evento de reconocimiento y se une covalentemente a un receptor. Esta unidad coordinante es la encargada de la selectividad y eficiencia de coordinación con un ion determinado^{50,44}.

La selectividad y eficiencia depende de tres factores: la naturaleza de unidad coordinante, características químicas del ion y disolvente en la interacción. Durante la interacción del ion con la unidad coordinante contribuye en los

procesos fotoluminiscentes de la unidad indicadora donde se producen cambios para la detección del analito. Al adicionar el ion, puede provocar la presencia o ausencia de fluorescencia, desplazamiento de una banda de emisión y cambios en la intensidad de fluorescencia⁴⁴.

5.2.3. Sensores electroquímicos

Este tipo de sensores poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuestas muy cortos, es de fácil mantenimiento y manejo. Estos sensores pueden clasificarse según el grupo redox-activo presente reducción u oxidación. Dentro de este tipo de sensores están los potenciométricos, amperométricos y conductimétricos. Además, se han generado la síntesis de receptores moleculares redox-activo próximo al sitio unión, estos sistemas han sido diseñados para reconocer electroquímicamente cationes, aniones y especies neutras. La mayor parte de los receptores redox-activos son los éteres corona que están diseñados para detectar cationes metálicos del IA y IIA⁵¹.

Importancia y utilidad

Los sensores químicos desempeñan un papel fundamental en el monitoreo y el control ambientales en agua y aire, con la finalidad de una mejor calidad de vida. El aumento progresivo en el uso global de energía y la liberación descontrolada de contaminantes al medio ambiente ha llevado a la necesidad de proponer y desarrollar tecnologías de monitoreo avanzadas para la protección, remediación y restauración ambiental. Actualmente estos sistemas se han convertido de forma indispensable en nuestra sociedad impulsada por la tecnología, cuyas aplicaciones se encuentran dentro del monitoreo ambiental, control de procesos químicos, farmacéuticos, alimenticios, biomédicos, de seguridad industrial y para el cuidado de la salud⁴⁴.

Por consiguiente, es importante detectar y cuantificar los iones metálicos, aun cuando se encuentren en bajas concentraciones, para evaluar riesgos en la salud y para un monitoreo ambiental constante⁵⁰.

Las tecnologías de los sensores químicos han surgido para identificar y cuantificar analitos específicos para amenazas ambientales, de seguridad y

humanas; estos sensores pueden ser miniaturizados que pueden ser aplicados específicamente. Estos sensores químicos son económicos y una alternativa portátil comparando con los sistemas voluminosos analíticos para una variedad de aplicaciones.

6. Metales pesados

Los metales se definen químicamente como elementos conductores de electricidad, que poseen un brillo metálico, tienen la capacidad de perder electrones para formar iones positivos; son maleables y dúctiles, generalmente forman cationes, óxidos básicos. Se les identifica mejor considerando sus propiedades químicas, poseen un carácter electropositivo, tienden a tener bajas energías de ionización y normalmente se oxidan, es decir pierden electrones durante las reacciones químicas. Hay diferentes definiciones que han sido propuestas en base a la densidad, número o peso atómicos y algunas en sus propiedades químicas o de toxicidad. Generalmente los metales pesados son tóxicos para los seres humanos ya que los metales no pueden descomponerse en componentes menos dañinos, porque no son biodegradables, estos elementos se introducen en los sistemas acuáticos, producto de la erosión de los suelos y rocas, de las erupciones volcánicas y de una variedad de actividades antropogénicas relacionadas con las operaciones de minería y fundición, la producción y el uso industrial, uso doméstico, agrícola de metales y compuestos químicos que contengan metales⁵².

6.1. Definición IUPAC

Según el informe técnico de la IUPAC, Duffus menciona las definiciones sobre los metales pesados que se puede definir “metal pesado” o “metal tóxico” a todo un grupo de metales y semimetales, estos asociados a la contaminación y que contienen una gran toxicidad o eco- toxicidad potencial. Sin embargo, su definición parece depender en gran medida del ámbito en el que se aplica. “Los metales pesados son considerados un grupo de elementos de origen natural que tienen un peso atómico elevado y una densidad relativamente alta que es 5 veces mayor que la del agua. Muchas estas definiciones se basan en la densidad, número atómico, peso atómico y algunas propiedades químicas o de toxicidad”⁵².

Asimismo, las normas legales a menudo especifican una lista de metales pesados a los que se requiere ser controlados a los que se aplican, pues son considerados

elementos potencialmente tóxicos, describe su naturaleza tóxica en términos de fluctuaciones de concentración, límites de exposición y variedades de especiación para un organismo dado⁵³.



6.2. Clasificación

Para una clasificación química funcional de los metales para aplicación científica, política y profesionales en monitoreo, debe estar relacionada con los procesos biológicos y ambientales. Los elementos metálicos interaccionan con sistemas vivos, que está dado principalmente por las propiedades de los iones metálicos como ácidos de Lewis.

A continuación, se describe la clasificación química basada en el comportamiento de acidez Lewis. Los ácidos de Lewis se definen como especies elementales con un orbital molecular desocupado bajo disponible (LUMO). Cualquier especie elemental con una carga neta positiva se comporta como un ácido Lewis porque puede actuar como un aceptor de electrones y una especie con carga negativa se comporta como donador de electrones denominado base Lewis.

Por lo tanto, para la clasificación de metales debe evaluarse el comportamiento de los iones metálicos como aceptores de electrones, debido a que determina la probabilidad de formación de complejos. Esta clasificación en términos de acidez diferencial de Lewis tiene más de 40 años, los iones metálicos se pueden clasificar como Clase A, Clase B y limítrofe, según la afinidad observada por diferentes ligandos^{54,55}.

Cabe recalcar que la clasificación se refiere a cada ion específico, ya que existen casos en el que el metal puede presentar más de un estado de oxidación, es decir cada forma iónica se debe tratar por separado. El ion con estado de oxidación más alto es más pequeño y menos polarizable y presentan un carácter de clase A, mientras que, en el estado de oxidación más bajo, el ion es grande y más polarizable. Tal es el caso de ion Fe^{+3} se encuentra dentro de la categoría clase A, este ion se une por afinidad a ligandos como donante de oxígeno, dentro de estos tenemos a los grupos fenolato o carboxilato en ácidos húmicos y fúlvicos. La clasificación de los metales por su acidez de Lewis permite predecir los ligandos en las propiedades de los complejos metálicos⁵².

Tabla 1.1. Metales de Clase A, Clase B y limítrofes⁵⁶

Clasificación de metales según el comportamiento de acidez de Lewis
Metales de clase A (duros)
Ácidos de Lewis (aceptores de electrones) de pequeño tamaño y baja polarización (deformabilidad de la vaina de electrones o dureza)
Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Fe (III), Rb, Sr, Y, Zr, Cs, Ba, La, Hf, Fr, Ra, Ac, Th.
Metales de clase B (blandos)
Ácidos de Lewis (aceptores de electrones) de gran tamaño y alta polarización (suavidad)
Cu (I), Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, Hg, Ti, Pb (II).
Metales limítrofes (intermedios)
V, Cr, Mn, Fe (II), Co, Ni, Cu (II), Zn, Rh, Pb (IV), Sn.

La figura 1.14. presenta la clasificación de los metales por su acidez de Lewis, el cual permite predecir los ligandos y las propiedades de los complejos metálicos formados. En el bloque s, los metales son ultra duros, se unen solo a ligandos blandos y forman complejos unidos iónicamente con ligandos duros, tal es el caso de las moléculas que tienen átomos de oxígeno que son capaces de actuar como base Lewis como donante de electrones; además la unión es primordialmente iónica, estos iones metálicos fácilmente se desplazan. Los metales del bloque p son usualmente más blandos, a excepción del ion Al^{+3} porque se considera miembro del bloque s, son los que presentan número atómico (Z) elevado, muestran una fuerte afinidad por los ligandos blandos, tal es el caso del sulfuro y forman complejos altamente covalentes y difícilmente se desplazan; son relativamente inmóviles en el medio ambiente porque tienden a acumularse por su toxicidad en los organismos vivos, porque no se eliminan con facilidad. Tanto la clase A y B son categorías similares al de la clasificación geoquímica

más antigua de los metales en su forma iónica como es el caso de litófilos o calcófilos^{57,52}.

1		Class A										Class B					18
H	2	Borderline										B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe(III) Fe(II)	Co	Ni	Cu(II) Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb(IV) Pb(II)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110								
* lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
# actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 1.13. Tabla periódica de la clasificación de metales, Clase A: metales duros, Clase B: metales blandos y Limítrofes: metales intermedios⁵².

7. Importancia y repercusión en medio ambiente

En los últimos años, ha habido una creciente importancia y preocupación ecológica y de salud pública mundial asociada con la contaminación ambiental por estos metales, dada la exposición humana ha aumentado drásticamente como resultado de un aumento exponencial de su uso en las múltiples aplicaciones industriales, domésticas, agrícolas, médicas y tecnológicas⁵⁸, y las fuentes notificadas de metales pesados en el medio ambiente incluyendo fuentes geogénicas, industriales, agrícolas, farmacéuticas, efluentes domésticos y atmosféricos, de las cuales se han propiciado una amplia distribución en el medio ambiente, además cabe mencionar que las fuentes antropogénicas de metales pesados, los introducen en grandes cantidades en diferentes compartimentos ambientales. Esto conlleva a que la capacidad del medio ambiente para fomentar la vida se reduzca a medida que la salud humana, animal y vegetal se ve amenazada. Esto ocurre debido a la bioacumulación en las cadenas alimenticias como resultado del estado no degradable de los metales pesados. La contaminación con metales pesados es introducida en los ecosistemas; mediante las

industrias, estos son tóxicos tales como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn, se liberan principalmente en los efluentes de las aguas residuales y causan una gran contaminación ambiental. Varias de las contaminaciones por metales pesados son el resultado de desechos industriales, junto con la extracción y quema de combustibles fósiles, lo que lleva a la contaminación del agua y el suelo.

Las concentraciones de estos elementos son peligrosas para el medio ambiente y la salud humana, dentro de ellos tenemos al mercurio (Hg), cadmio (Cd), plomo (Pb) y cromo (Cr). La contaminación ambiental con metales pesados es muy prominente en áreas de fuentes puntuales como minería, fundiciones, y operaciones industriales basadas en metales^{53,59}.

8. Impactos ambientales de los metales pesados

La presencia de metales pesados en el medio ambiente genera una serie de impactos adversos. Dichos impactos afectan todas las esferas del medio ambiente, es decir, la hidrosfera, la litosfera, la biosfera y la atmósfera. Mientras no se aborden los impactos, estallan problemas de salud y mortalidad, así como la perturbación de las cadenas y redes alimentarias, simbolizan las relaciones entre los organismos⁵³.

Uno de los recursos naturales más afectados es el agua, cuya fuente de contaminación es la industrialización y la urbanización, estos son los principales causantes del aumento del nivel de contaminación del agua con metales pesados. Mayormente estos pueden entrar en las aguas como en los ríos, lagos, mares y aguas subterráneas, entre los más peligrosos tenemos al plomo (Pb), cadmio (Cd) y mercurio (Hg), que pueden causar graves enfermedades.

Los metales pueden ser transportados por escorrentías de industrias, municipios y áreas urbanas, pues la mayoría de estos metales terminan acumulándose en el suelo y los sedimentos de los cuerpos de agua. Se pueden encontrar en trazas en las fuentes de agua, son muy tóxicos y generan serios problemas de salud a los humanos y otros ecosistemas. Esto se debe a que el nivel de toxicidad de un metal depende de factores como los organismos que están expuestos a él, su naturaleza, su función biológica y el período en el que los organismos están expuestos al metal^{53,59}.

En ciertas condiciones, la toxicidad inducida se produce cuando los metales se encuentran en forma de cationes que tienden a unirse a determinadas biomoléculas, volviéndose tóxicos para los organismos. La mayoría de los metales pesados son

metales de transición. La toxicidad de los metaloides o metales ligeros varía según el estado de oxidación del metal y su concentración. Algunos metales pesados en un estado de oxidación específico son oligoelementos, mientras que en otro estado de oxidación se vuelven altamente tóxicos. Por tanto, no todos los metales pesados son tóxicos para los organismos. Algunos metales pesados en concentraciones más bajas son elementos esenciales y realmente se vuelven tóxicos estos elementos cuando aumenta su concentración. Sin embargo, hay algunos metales pesados, como el Pb y el Hg, que son muy tóxicos en bajas concentraciones, además la toxicidad de algunos metales pesados existe cuando se encuentra en forma soluble, en forma de cationes que les permite unirse a proteínas y otras biomoléculas, la mayoría de los metales no son esenciales, tienden a bioacumularse gradualmente en el tejido del organismo más rápido de lo que pueden metabolizarse y sirven como bioindicadores de la contaminación ambiental⁶⁰.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Lugar de ejecución.

La presente investigación se realizó en las instalaciones de la Universidad Católica de Santa María, en los laboratorios de Control de Calidad y de Química Orgánica ubicados en los pabellones (H-204) y (F-303) respectivamente, y en el laboratorio del Vicerrectorado de Investigación (F-202).

2. Materiales.

2.1. Material de laboratorio.

- Matraz fondo redondo, 50mL.
- Pipetas de 1, 2, 3 y 5 mL.
- Pipetas volumétricas 1mL, 2mL
- Fiolas de 10, 25,50 y 100mL
- Vasos de precipitado 50,100 y 250 mL.
- Probeta de 10,50 y 100 mL
- Balones de 25,50 y 100 mL
- Matraz de Kitasato de 250 mL
- Refrigerante a reflujo
- Baguetas
- Capilares
- Embudo büchner
- Frascos de vidrio ámbar con tapa
- Placas de sílica gel
- Viales transparentes
- Soporte universal
- Espátulas
- Pinzas

2.2. Equipos:

- Balanza Analítica OHAUS PIONEER PA-214
- Espectrómetro FT-IR Varian 640
- Espectrómetro Spinsolve 80-Carbon-Magritek.

- Espectrofotómetro SHIMADZU UV-1700
- Lámpara UV
- pHmetro

2.3. Reactivos.

- Fenilamina (p.s. Merck)
- 2-Aminofenol (p.s. Merck)
- Acetonitrilo (p.a. Merck)
- Agua ultrapura
- Agua destilada
- Acetona (grado HPLC Merck)
- Benzaldehído (p.s. Riedel-de Haen)
- Metanol (p.a. Merck)
- Acetato de etilo (p.a. Merck)
- Cloroformo (p.a. Merck)
- Cloroformo deuterado (p.a. Merck)
- Cloruro de sodio (p.a. Merck)
- Cloruro de potasio (p.a. Merck)
- Etanol grado absoluto $\geq 99.66\%$ (p.a. Merck)
- Hidróxido de sodio al 10%
- Solución estándar de aluminio (p.a. Merck)
- Solución estándar de cadmio (p.a. Merck)
- Solución estándar de cromo (p.a. Merck)
- Solución estándar de hierro (p.a. Merck)
- Solución estándar de litio (p.a. Merck)
- Solución estándar de mercurio (p.a. Merck)
- Solución estándar de plomo (p.a. Merck)

2.4. Otros:

- Micropipetas de 100 uL, 250 uL, 1000 uL
- Tips azules (1000 uL) y amarillos (250 uL)
- Tubos falcón de 15mL

3. Métodos.

Para la obtención de los compuestos en estudio se utilizó benzaldehído y anilina, para la obtención de la IL₁ y para la obtención del IL₂ se utilizó benzaldehído y 2-aminofenol. El solvente que se utilizó para el procedimiento de la síntesis verde, fue el etanol de grado absoluto 99.50%, y además se utilizó como catalizador de reacción hidróxido de sodio al 10% para la reacción¹⁵.

4. Métodos de obtención.

4.1. Síntesis de IL₁.

4.1.1. Reacción de síntesis.

Para la obtención del IL₁, se llevó a cabo por condensación en cantidades equimolares del benzaldehído y una amina aromática “fenilamina”, a reflujo con etanol grado absoluto, cuyo producto fue *N*-1-difenilmetanimina o llamado también *N*-bencilidenanilina como producto de reacción de síntesis (Fig. 2.1).



Figura 2.1. Síntesis de *N*-1-difenilmetanimina¹⁵.

4.1.2. Procedimiento experimental.

- i. Se mezcló un 1mL de benzaldehído ($1,0 \cdot 10^{-2}$ mol) con 1mL de fenilamina ($1,0 \cdot 10^{-2}$ mol), ambos compuestos se disolvieron en 20mL etanol grado absoluto 99.50%, se añadieron unas gotas de hidróxido de sodio al 10% para ajustar el pH y la mezcla de reacción se calentó a reflujo a una temperatura no mayor a 180 °C con agitación durante 4 horas^{61,15}.
- ii. Se tomó una pequeña alícuota para monitorear la reacción con una placa de sílica-gel para TLC (Cromatografía en capa fina); tomando tiempos de (t_0 , $t_{1/2}$ de la reacción, t_{final}) con la finalidad de identificar el mecanismo

de reacción de la síntesis. Para la fase móvil se usó Cloroformo: Metanol 7:1 y como revelador se usó la lámpara UV.

Para la síntesis del compuesto se procedió a ensamblar un equipo de reflujo (Fig.2.2).

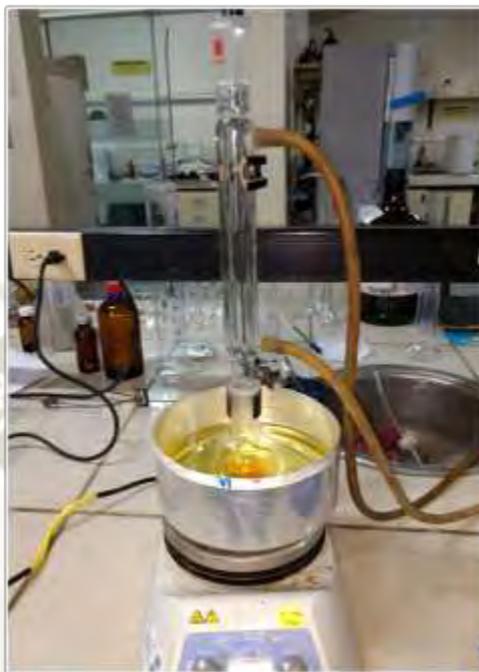


Figura 2.2. Sistema para síntesis de iminas

4.1.3. Porcentaje de rendimiento.

El rendimiento es la cantidad (en gramos) de producto puro y seco que se obtuvo del proceso sintético.

El porcentaje de rendimiento de la reacción se calculó mediante la aplicación de la siguiente ecuación (2.1).

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{rendimiento obtenido}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100$$

(2.1)

4.2. Síntesis de IL₂.

De la misma manera se procedió a realizar el proceso de síntesis adecuado para la IL₂, se requiere que los reactivos de partida tengan un elevado grado de pureza, para obtener como producto de la reacción al 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

Se ensambló el equipo para la síntesis tal como se muestra en la Fig.2.2 con el material de vidrio esmerilado y un baño de aceite, para lograr las condiciones de reacción requeridas.

4.2.1. Reacción.

La Fig.2.3 presenta la reacción de condensación entre el benzaldehído y el 2-aminofenol para obtener 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

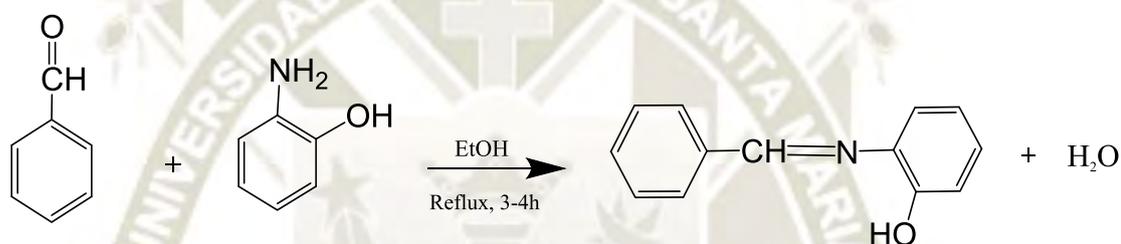


Figura 2.3. Síntesis de 2-(1-fenilmetanamino)fenol¹⁵.

4.2.2. Procedimiento experimental.

- i. Se disolvió 2,5 gr. de 2-aminofenol ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol) en 40 ml de etanol grado absoluto 99,96% en un matraz de fondo redondo y se añadió un 4 ml de benzaldehído ($4,0 \cdot 10^{-2}$ mol) a la disolución, se añadieron unas 3 gotas de NaOH 10% y la mezcla de reacción se llevó a calentar a reflujo a una temperatura no mayor de 180° con agitación durante 3 a 4 horas¹⁵.
- ii. Se monitorizó la síntesis tomando una pequeña alícuota, la cual se sembró en una placa de sílica-gel para TLC (Cromatografía en capa fina); tomando tiempos de reacción (t_0 , $t_{1/2}$, t_f) con la finalidad de identificar el mecanismo de reacción de la síntesis. Para la fase móvil se usó cloroformo: metanol 7:1 y como revelador se usó la lámpara UV.

4.2.3. Porcentaje de Rendimiento.

Se calculó el porcentaje de rendimiento de la síntesis de 2-(1-fenilmetanamino)fenol utilizando la ecuación (2.1).

5. Métodos de separación y purificación

Entre los métodos de separación y purificación de compuestos orgánicos en estado sólido, se encuentran la cristalización y la recristalización.

Cristalización

La cristalización es uno de los métodos más efectivos en la purificación de sustancias sólidas y se da cuando se produce la formación de cristales de un compuesto sólido a partir de una solución madre^{63,64}. Por lo tanto, es considerada una técnica para purificar sustancias impuras mediante la separación de las moléculas de interés de una mezcla y se basa en el hecho de que todos los compuestos orgánicos son más solubles en solventes calientes que en fríos; para la cristalización de un compuesto sólido se elige el solvente a utilizar mediante una prueba de solubilidad, de acuerdo con la solubilidad del compuesto sólido. Este compuesto se llega a disolver al calentarlo y se recupera al enfriar⁶². Los cristales se pueden obtener a partir del fundido (fase líquida bien enfriada) o a partir de una solución sobresaturada⁶⁵.

Recristalización

La recristalización es uno de los principales métodos más utilizados para purificar compuestos sólidos, que tienden a ser más soluble en líquidos calientes que en líquidos fríos⁶². También es conocida como cristalización fraccionada, es considerada una técnica para separar dos sustancias por medio de una cristalización repetida⁶⁵. El proceso consiste en que a partir del material cristalino que se disuelve en un solvente caliente, vuelve a cristalizar nuevamente en el solvente enfriado. Su éxito va a depender del incremento de la solubilidad de los cristales en el solvente caliente y su disminución de solubilidad cuando la solución se enfría, lo que provocará la recristalización del compuesto⁶².

5.1. Procedimiento experimental.

- i. Primeramente, se seleccionó un solvente, mediante una prueba de solubilidad, de tal forma que la muestra o el compuesto sólido sea cinco veces más soluble en solvente caliente que en solvente frío. Se colocó una cantidad

pequeña de muestra de sólido para que se disuelva por completo. Si es necesario se añade más solvente, poco a poco, hasta disolver por completo la muestra. Se emplea la cantidad mínima de solvente para disolver la muestra^{65,66}.

- ii. Se dejó enfriando la solución saturada resultante de la síntesis de imina, a temperatura ambiente para la formación de los cristales, luego se llevó a 4°C para obtener mayor cantidad de cristales durante un periodo de tiempo de 48 a 72 horas.
- iii. Posteriormente se filtró la solución en frío, aplicando filtración al vacío haciendo uso de un embudo Buchner con papel filtro^{65,66}.
- iv. Se lavaron los cristales con el mismo solvente que se utilizó en la síntesis (etanol grado absoluto).
- v. Se dejó secando los cristales en el desecador de 24 a 48 horas en el desecador^{65,66}.

5.2. Métodos de verificación de pureza y caracterización estructural.

5.2.1. Cromatografía en capa fina (CCF) de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

Es considerada la técnica más rápida, fácil y común para evaluar y comprobar la pureza de los compuestos orgánicos. También es utilizada para seguir el curso de una reacción^{67,64}.

5.2.1.1. Procedimiento experimental.

- i. Después de una previa prueba de solubilidad para la IL₂, se seleccionaron los siguientes solventes como fase móvil: cloroformo y metanol (7:1), disolviendo una cantidad pequeña de la sustancia desconocida que contengan solventes de distinta polaridad.
- ii. Seguidamente se colocó el extremo del tubo capilar para CCF en la solución y dejar que suba por capilaridad.
- iii. Se sembró en la placa para CCF con el extremo del tubo capilar.
- iv. Se añadió una cantidad suficiente de solvente que haya 5mm en el fondo y colocar dentro de la cámara la placa de CCF en posición vertical, se cerró de inmediato para que el solvente ascienda por capilaridad, y esperar hasta que el solvente llegue a la marca superior de la placa.

- v. Se procedió a retirar de la cámara y se dejó secando la placa de CCF con la muestra al ambiente^{66,67}.

5.2.1.2. Revelado de la placa CCF

Como revelador se utilizó luz UV y se marcó con un lápiz el centro de las manchas observadas. Posteriormente se determinó el R_f , que viene de la relación entre las distancias recorridas por el compuesto dado y por el eluyente desde el origen del cromatograma. Para el cálculo del R_f se empleó la ecuación (2.2).

$$R_f = \frac{\text{Distancia recorrida por el compuesto}}{\text{Distancia recorrida por el disolvente}} \quad (2.2)$$

Una vez obtenidos los compuestos por síntesis verde y haber realizado su verificación de pureza, se procedió a su identificación y caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas que se detallan a continuación:

5.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).

La espectroscopia infrarroja es considerada uno de los métodos más importantes porque permite determinar de forma sistemática y segura de las estructuras moleculares de los compuestos orgánicos, es rápido y eficaz para identificar la presencia o ausencia de grupos funcionales de los compuestos obtenidos por síntesis. El espectro infrarrojo medio se extiende desde 4000 a 600 cm^{-1} , es la región en la que aparecen las absorciones de compuestos orgánicos⁶⁴.

5.2.3. Espectro infrarrojo IR de *N*-1-difenilmetanimina

Para la obtención del espectro infrarrojo de *N*-1-difenilmetanimina, el reactivo purificado fue enviado al Departamento de Control de calidad perteneciente a los laboratorios Portugal, ubicado en nuestra ciudad, el cual dispone de un espectrómetro FT-IR Varian 640, tal como lo indica la Fig.2.5.



Figura 2.4. Espectrómetro FT-IR Varian 640.

A. Procedimiento experimental.

Se aplicó una gota de *N*-1-difenilmetanimina sobre el cristal del equipo IR-ATR, cubriéndolo completamente, una vez finalizado el análisis de la muestra se limpió la superficie del cristal, para que el equipo quede listo para detectar nuevos espectros⁶⁸.

5.2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es el método más eficiente para la determinación estructural de compuestos orgánicos. El principio del método RMN depende de los cambios de energía cuantificados que se inducen en las moléculas cuando interactúan con la radiación electromagnética. La energía necesaria para el RMN se encuentra en el rango de radiofrecuencia del espectro electromagnético, pues es una energía mucho menor que necesitan otros métodos espectroscópicos⁶⁴.

Se utiliza pequeñas cantidades de muestra, y no es destruida durante el análisis. Por otro lado, el espectro RMN proporciona una gran cantidad de información sobre la estructura de los carbonos y sobre los átomos de hidrógenos unidos al carbono.



Figura 2.5. Espectrómetro Spinsolve 80-Carbon-Magritek.

5.2.5. Espectroscopia de RMN de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

Espectro de RMN ^1H

Para obtener el espectro de protón ^1H -RMN. Antes de insertar la muestra en el tubo para RMN, se deberá preparar por separado como mínimo una solución de 500uL de muestra.

B. Procedimiento experimental.

Para la obtención del espectro de protón (^1H -RMN) se pesó entre 40 mg del producto sólido obtenido, para preparar una solución en 500uL de CDCl_3 .

Luego se procedió a colocar 500uL de la muestra en el tubo para RMN, seguidamente se procedió a correr la muestra en el espectrómetro Spinsolve 80-Carbon-Magritek para que se puede realizar el respectivo análisis de protón H^+ .

6. Estudio de detección selectiva.

6.1. Detección selectiva de 2-(1-fenilmetanamino)fenol con diferentes iones metálicos.

A partir de soluciones estándar de iones metálicos de $\text{Li}(\text{NO}_3)$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solubles en ácido nítrico a 0,5 M. Las soluciones estándar presentaron una concentración de 1000 mg/L respectivamente. Tanto sodio como potasio, se disolvieron en ácido nítrico.

Por consiguiente, se prepararon soluciones a diferentes concentraciones partiendo desde 20ppm, 40ppm, 60ppm y 100ppm a partir de estas soluciones estándar de

la solución L, donde previamente se seleccionó el compuesto imina IL₂ denominado 2-(1-fenilmetanamino)fenol. Asimismo, se seleccionó una concentración óptima para realizar posteriormente el estudio de detección selectiva del ligando IL₂ con los cationes metálicos anteriormente mencionados.

6.1.1. Procedimiento experimental.

- i. Se tomó 9 matraces volumétricos de 10mL para preparar las soluciones de iones metálicos a 40 ppm en agua ultrapura y metanol (V/V,9:1) de los siguientes cationes metálicos Li⁺, Na⁺, K⁺, Cd⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ respectivamente, en medio ácido a pH 3⁶¹.
- ii. Se preparó 100mL de la solución estándar de IL₂ a 1000 ppm. Consecuentemente, se tomó 1mL de la solución estándar para preparar 10mL una siguiente solución a 100ppm en agua ultrapura y etanol (V/V, 3:1)⁶¹.
- iii. Se añadió aleatoriamente un volumen determinado de la solución IL₂ de 100ppm a las soluciones de iones metálicos Fe⁺⁺⁺ a 40ppm. Se añadió un buffer pH 3 para regular el pH de la solución, a cada una de las soluciones de interacción entre el ligando-ion metálico.

6.2. Estudio por espectrofotometría UV-Visible.

Con el objeto de evaluar la longitud de onda de mayor absorbancia, además los espectros de absorción son útiles para la cuantificación del analito o muestra a investigar^{68,69}.

La espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las técnicas analíticas que se utiliza para medir la absorbancia de la luz en los rangos de la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La absorción de la luz funciona como una herramienta analítica para la caracterización y determinación cuantitativa de analitos⁷⁰.

Los picos de absorción se pueden utilizar para cuantificar los analitos en una muestra en función de sus características de absorción. Debido a que cada sustancia absorbe la luz de una diferente, hay una relación única y específica entre la sustancia y su espectro UV-Vis, este espectro se puede usar para identificar o cuantificar un analito⁶⁹.

6.2.1. Titulación espectrofotométrica UV-Visible.

La titulación espectrofotométrica es una técnica que consiste en el proceso donde se añaden diferentes volúmenes de una solución titulante estándar en varios matraces volumétricos que tienen el mismo volumen de la solución del analito hasta que se alcance el punto final. En una titulación espectrofotométrica no se utilizan equipos de titulación ni reactivos espectrofotométricos. En la investigación este método se utilizó para evaluar las propiedades quimiosensoras mediante el seguimiento de los espectros de absorción UV-Visible, tras la adición de los diferentes volúmenes del ligando IL₂ en 5 viables que contenían el mismo volumen de 2mL del ion férrico (Fe⁺⁺⁺) a concentraciones conocidas de 100ppm para la solución IL₂ y de 40ppm para solución Fe⁺⁺⁺ en una mezcla de solventes de agua ultrapura y metanol.

6.2.2. Procedimiento Experimental.

Los experimentos de titulación espectral UV-Vis se realizaron para investigar las propiedades de unión del IL₂ con los cationes de Fe⁺⁺⁺ a 40 ppm en agua ultrapura y metanol.

- i. Para construir la gráfica de titulación espectral UV-Vis, se preparó 50mL de una solución iónica de Fe⁺⁺⁺ a 40ppm en una mezcla de agua ultrapura y metanol (V/V,9:1).
- ii. Luego de hacer previas pruebas de selectividad y afinidad del L con el ion metálico Fe⁺⁺⁺. Se pudo seleccionar una concentración a 100ppm de la solución L, cuya concentración fue selectiva y afin para detectar Fe⁺⁺⁺ a tiempo real.
- iii. Consecuentemente, se preparó una solución L a 100ppm para los estudios posteriores de titulación espectral UV-Vis.
- iv. Seguidamente, se seleccionó 5 volúmenes aleatoriamente de la solución L según los resultados de selectividad y afinidad del estudio de detección selectiva de la solución L a 100ppm y Fe⁺⁺⁺ a 40ppm.

- v. Se tomaron 6 viales de 10mL para realizar el ensayo colorimétrico e inmediatamente proceder hacer la titulación espectral UV-VIS en el espectrofotómetro Shimadzu UV-1700.

En la tabla 2.1. se describe la preparación de soluciones para la respectiva titulación espectral UV-Visible, se mantuvo un volumen constante de 2ml de la solución iónica de Fe^{+++} para añadir un volumen aleatorio de la solución ligando IL_2 .

Tabla. 2.1. Preparación de soluciones iónicas de Fe^{+++} para la titulación espectral UV-Visible.

N° Estándar	Solución Fe^{+++} 40ppm (mL)	Solución IL_2 100ppm (mL)
a	2,00	0,50
b	2,00	1,00
c	2,00	1,50
d	2,00	2,00
e	2,00	2,50

La Fig.2.6 presenta la preparación de las soluciones de iones metálicos Li^+ , Na^+ , K^+ , Cd^{++} , Hg^{++} , Pb^{++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Al^{+++} en agua ultrapura y etanol. Las soluciones iónicas del Fe^{+++} a 40 ppm según la preparación mencionada en la Tabla 2.1 a diferentes volúmenes seleccionados de forma aleatoria.



Figura 2.6. Soluciones de Fe^{+++} a 40 ppm a diferentes volúmenes

Posteriormente se llevaron las soluciones del complejo M_mL_n (IL_2-Fe^{+++}) para la titulación espectral UV-Vis respectiva en el espectrofotómetro SHIMADZU UV-1700, equipado con una celda de cuarzo de 1cm de longitud de trayectoria para obtener los espectros UV-Visible para así realizar la titulación espectrofotométrica. Los espectros de se obtuvieron entre 300 a 600 nm, con resolución de 1nm, con intervalo de muestreo de 0,5 y de longitud de onda de cambio de fuente de luz a 340,8 nm.

7. Mediciones estequiométricas.

7.1. Método de Job.

Llamado también método de variación continua es un método que se utiliza en la química analítica con la finalidad de determinar la estequiometría de unión, se basa en relación de unión óptima de los reactivos que ocurre durante una reacción química. Además, es de gran de interés en la química organometálica, porque provee conocimientos cualitativos y cuantitativos sobre las estequiometrías a la asociación de “m” moléculas de la sustancia A y n moléculas de la sustancia B para formar un complejo A_mB_n , tal como se muestra en la ecuación (2.3)⁷¹.



Generalmente, su aplicación de los gráficos de Job es para el estudio asociaciones moleculares, complejos que se forman a partir de las interacciones metal-ligando. También es aplicado en análisis instrumental e investigación sobre equilibrio químico avanzado^{71,72}.

7.2. Fundamento teórico.

En una reacción química donde dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto, en solución hay una sustancia A y una sustancia B. En algunos casos, más de la sustancia A se unirá a la B. Una forma de determinar la cantidad de A ligada a B es mediante el uso de un diagrama de Job. Que consiste en la suma de las concentraciones molares de los componentes de unión se mantienen constante pero sus fracciones molares varían, por ejemplo, una proteína con un ligando o un metal con un ligando. Para elaborar una gráfica de Job necesitamos la fracción molar de la sustancia A (X_A) y la propiedad física (P), se mide para

entender la formación del complejo. Generalmente, la propiedad física puede ser la absorbancia UV⁷¹.

En la Fig.2.6 se observa la representación simple de un gráfico de Job, que se deriva de un complejo 1:1, que demostró que al graficar la absorción de UV frente a la fracción molar X_A de $Tl(NO_3)$ en mezclas de $Tl(NO_3)$ con NH_3 , el cual proporcionó una gráfica idealizada donde se deriva de un complejo 1:1 según la ecuación (2.4). Se obtuvo un máximo en la curva en función de la propiedad física, en la fracción molar de A, de $X_A=0,5$ ^{71,73}.

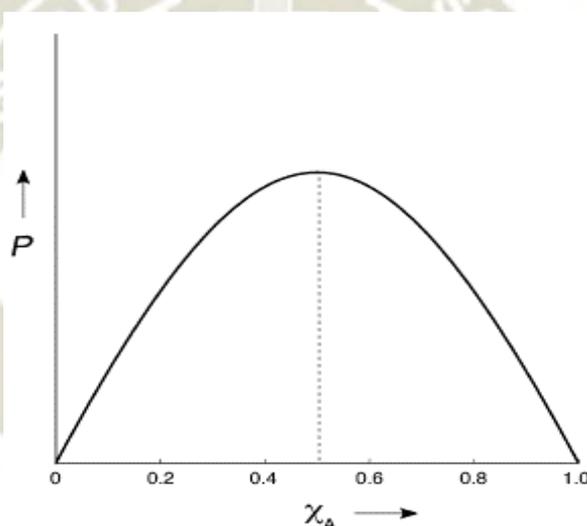
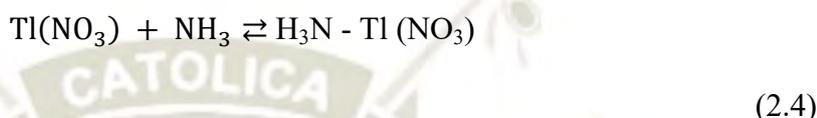


Figura 2.6. Representación de un diagrama de Job ⁷¹

En un estudio se evaluó un quimiosensor selectivo de Al^{+++} y Fe^{+++} en etanol, a través de un método de activación de fluorescencia mejorada por quelación (CHEF) y de respuestas colorimétricas. Mediante el grafico de Job y la espectrometría de masas evidenciaron que el sensor L formó un complejo 2:1 con Al^{+++} y Fe^{+++} ⁷⁴.

La Fig.2.7 presenta el grafico de Job del estudio realizado mencionado anteriormente, se utilizó el método de Job para determinar la estequiometria del sensor L y Fe en etanol, donde la concentración total del L y Fe fue de $27,0\mu M$, y cuya longitud de onda de excitación de fluorescencia fue de $\lambda_{ex} = 500 nm$ ⁷⁴.

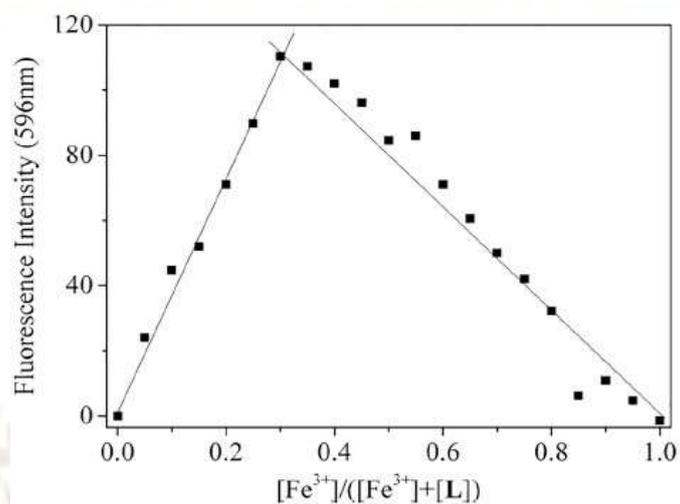


Figura 2.7. Gráfico de Job para determinar estequiometría del sensor (L) y Fe⁺⁺⁺ en etanol⁷⁴

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Obtención de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

Una vez sintetizado el 2-(1-fenilmetanamino)fenol por síntesis verde, se obtuvo el compuesto siguiendo la metodología detallada en el apartado del capítulo II, obteniendo un sólido en forma de cristales de color amarillo brillante con un porcentaje de rendimiento de 50.3%, el cual es un indicador que las impurezas que pudieron estar presentes han sido removidas por cristalización.

La Fig.3.1. presenta los cristales del segundo compuesto obtenido 2-(1-fenilmetanamino)fenol.



Figura 3.1. Cristales obtenidos de 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

Algunos autores mencionan que para sintetizar iminas no se requiere de un sistema de reflujo, debido a que optaron por otras metodologías de la química verde para sintetizar compuestos orgánicos; cuyo enfoque es diseñar productos y procesos químicos para reducir el impacto ambiental de la generación de sustancias peligrosas al sintetizar compuestos químicos¹⁵.

Usualmente las iminas se purifican mediante recristalizaciones sucesivas, en algunos casos, por cromatografía en columna⁷⁵. No obstante, se ha reportado un mayor número de iminas que presentan problemas de purificación por cromatografía en columna o destilación^{76,77,78}.

Además, se ha de tener presente que, durante el mecanismo de reacción de síntesis de iminas aromáticas, frente a un electrófilo, las aminas con anillos aromáticos o aminas

aromáticas son menos reactivas que las aminas primarias alifáticas, ya que su aromaticidad en su estructura le disminuye el poder nucleofílico al átomo de nitrógeno. Por lo general, para optimizar la síntesis de iminas se ha requerido la adición de un catalizador, para este caso se añadió 3 gotas de hidróxido de sodio al 10%¹⁵ como catalizador debido a que en los últimos años se han desarrollado otras síntesis que se acercan a los principios de la química verde, pues utilizan la radiación microondas y un soporte sólido que cumple la función de adsorbente y catalizador respectivamente^{79,80}.

En un amplio estudio de síntesis con el método clásico de iminas y diiminas, se prepararon las *N*-1-difenilmetaniminas o llamadas también *N*-bencilidenanilinas, y se obtuvieron en como compuestos sólidos estables al aire y se obtuvo un rendimiento elevado de 80% y se consideraron aptos para los análisis elementales^{81,82}. En nuestra investigación se sintetizó una *N*-1-difenilmetanimina, se utilizó una síntesis que se acerca a los principios de la química verde. Se obtuvo un 50.3% de rendimiento del compuesto sintetizado. Comparando las metodologías de síntesis utilizadas en el estudio anteriormente mencionado, es posible sustituir los métodos clásicos de síntesis por métodos de la química verde como una alternativa atractiva desde un punto de vista medioambiental y económico, por tratarse de fuentes renovables, inocuidad, bajo coste y en otras ventajas sustentables^{72,83}.

2. Espectro IR de *N*-1-difenilmetanimina.

Con la finalidad de identificar los principales grupos funcionales de *N*-1-difenilmetanimina, se realizó un barrido por espectroscopia infrarroja tal como se indicó en el numeral del capítulo anterior.

Asimismo, en la Fig.3.2 se presenta el espectro infrarrojo obtenido de *N*-1-difenilmetanimina, a la vez se describen los espectros IR.

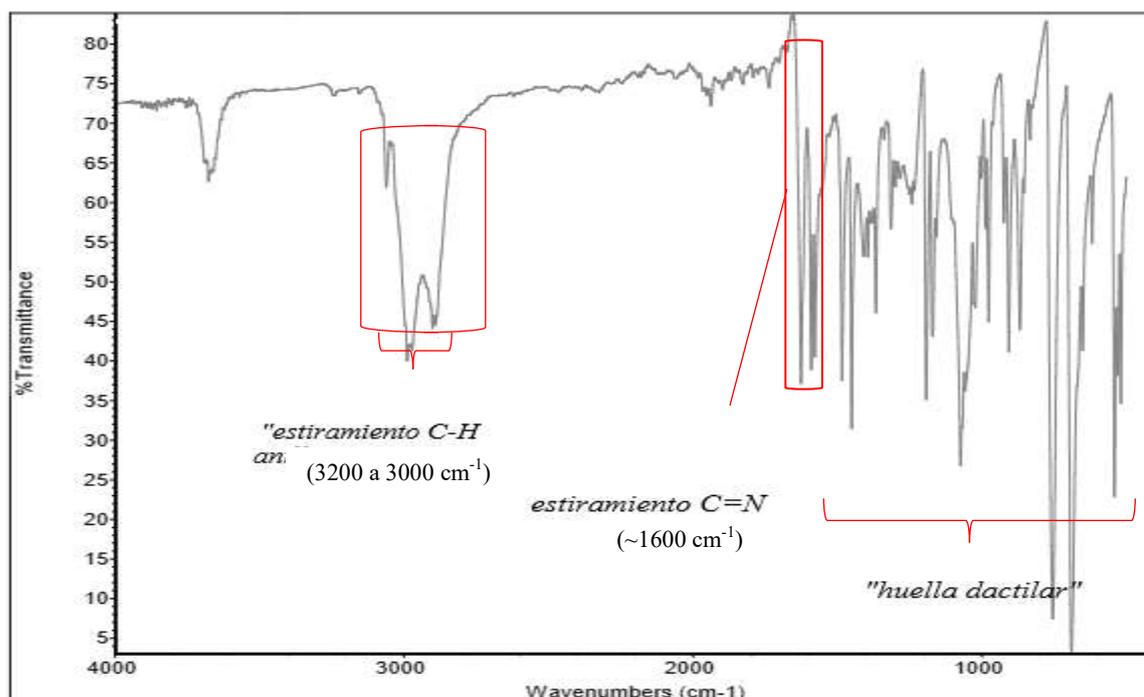


Figura 3.2. Espectro FT-IR de *N*-1-difenilmetanimina.

El espectro IR para un mejor estudio se le asigno en tres regiones importantes:

- La región de “huella dactilar” ($1500-900\text{ cm}^{-1}$) que es bastante compleja⁶⁴, que se utiliza para comparar banda por banda del espectro de un compuesto conocido con el espectro de un compuesto desconocido, con la finalidad de identificar al que nos interesa⁶⁸.
- La región de los “grupos funcionales” ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$), la mayor cantidad de los grupos funcionales absorben⁶⁴. Las bandas en esta región se identifican como intensas (i), moderadas (m) o débiles (d), entonces la región del grupo funcional está libre de superposición o de alguna interferencia⁶⁸.
- La región “aromática” ($900-600\text{ cm}^{-1}$), nos da la información sobre el patrón de sustitución de bencenos y otros compuestos aromáticos⁶⁴.

En el espectro de la Fig.3.2 se puede observar dos zonas bien definidas, la primera zona corresponde al estiramiento del enlace C=N propio del grupo “imina” alrededor de $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, con la presencia de bandas de absorción entre $1.649-1.641\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión o estiramiento del enlace C=N del grupo funcional imina. De acuerdo con la bibliografía, las *N*-bencilidenanilinas o llamadas también *N*-1-difenilmetaniminas según la nomenclatura IUPAC, presentan una banda aguda en el intervalo de $1620-1635\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de tensión del

enlace -C=N del grupo funcional imina. En comparación con las bandas análogas de las diiminas que se encuentran a ($1635-1653\text{ cm}^{-1}$) es decir, se sitúan a energías sensiblemente menores, debido a la diferente naturaleza de los sustituyentes del nitrógeno del grupo imina y por la presencia de un anillo aromático quita la densidad electrónica del doble enlace C=N disminuyendo su orden de enlace⁸⁴.

Asimismo, se observa dos señales moderadas alrededor de los 3200 y 3000 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento C-H propio de los anillos aromáticos, que se aprecia en la zona de los grupos funcionales ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$), los cuales se encuentran ligeramente movidos hacia la derecha de la zona indicada por encontrarse dentro de una estructura con dobles enlaces conjugados. De esta manera, se puede afirmar que nos encontramos frente a la estructura de *N*-1-difenilmetanimina (IL₁) que se aprecia en la Fig.3.3.

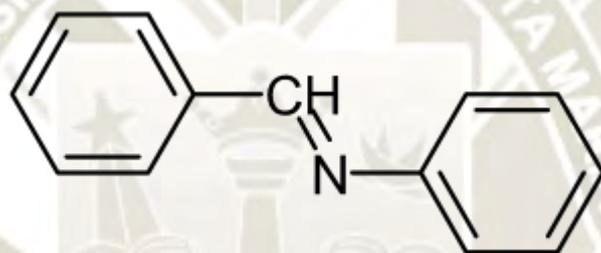


Figura 3.3. Estructura de *N*-1-difenilmetanimina.

La Tabla 3.1 describe de forma ordenada las señales de los grupos funcionales identificados en el espectro IR de *N*-1-difenilmetanimina.

Tabla 3.1. Frecuencias de absorción IR de los grupos funcionales de *N*-1-difenilmetanimina

Tipo de vibración	Absorción (cm^{-1})	Intensidad
Tensión enlace =C-H “anillo aromático”	3200 – 3000	Débil (d)
Tensión C=N “grupo imina”	1.649–1.641	Moderada (m)

3. Espectro de RMN ^1H de 2-(1-fenilmetanamino)fenol

Un espectro de RMN ^1H , proporciona información muy útil para conseguir la elucidación estructural de un compuesto sintetizado, que incluye:

- i. Los distintos tipos de protones se expresan en el número de señales.
- ii. La intensidad de señales expresada por el área bajo cada pico, que evidencia los diferentes tipos de protones.
- iii. La multiplicidad o desdoblamiento de cada señal indica el número de protones vecinos que está proporcionando cada señal⁶⁸.

La Fig.3.4 presenta el espectro de 2-(1-fenilmetanamino)fenol, a la vez se describen los espectros RMN ^1H .

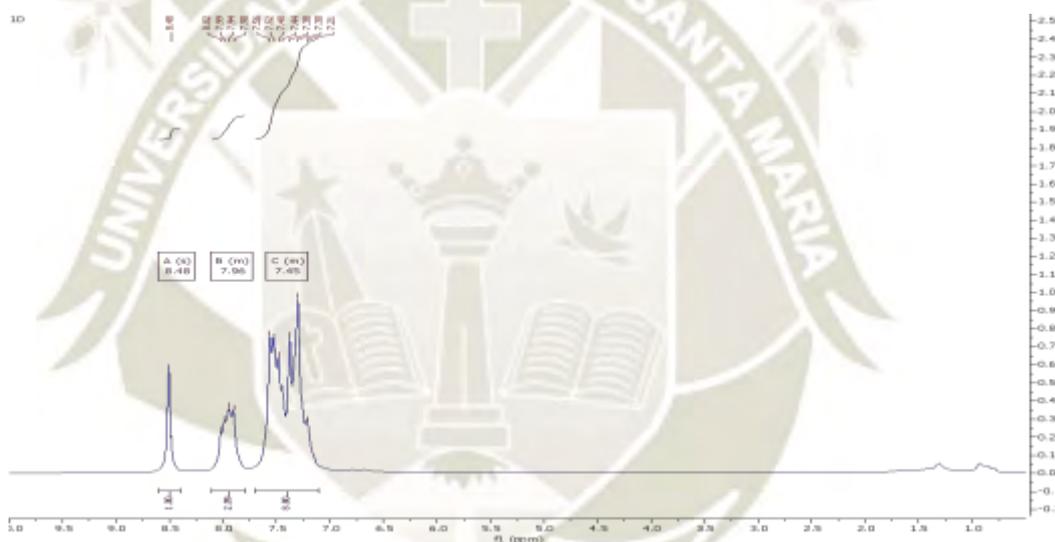


Figura 3.4. Espectro RMN de la 2-(1-fenilmetanamino)fenol

En el espectro de la Fig.3.4 se puede apreciar las señales bien definidas. Las señales correspondientes a un multiplete (m), tienen un desplazamiento entre 7,0 y 7,5 ppm corresponden a los desplazamientos de los protones del anillo aromático unido al átomo de carbono. Asimismo, las señales del otro multiplete (m) en 8,0 ppm, que corresponden al desplazamiento de los protones del anillo aromático unido al átomo de nitrógeno. Además, se observa una señal bien marcada en forma de singulete (s) con su desplazamiento del protón a 8,5 ppm, por lo tanto, nos indica la presencia de un hidrógeno que no posee hidrógenos vecinos y que corresponde al H del carbono perteneciente al grupo imina. De esta forma, se calcula el número de hidrógenos del

singulete (s) y del multiplete (m) que son 1.00, 2.09, 8.80 respectivamente, y el resultado de la suma total de los hidrógenos integrados que se obtuvo fue de 11.89; este resultado obtenido del número de hidrógenos integrados es muy similar al área teórica que es 11.00. Entonces podemos afirmar que nos encontramos frente a la estructura de 2-(1-fenilmetanamino)fenol sintetizada que se aprecia en la Fig.3.5.

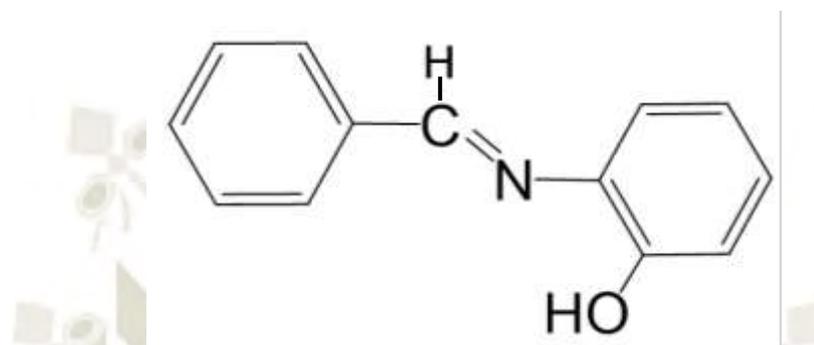


Figura 3.5. Estructura del 2-(1-fenilmetanamino)fenol.

4. Estudio de detección selectiva del ligando en presencia de cationes metálicos.

Para este estudio se realizaron varias pruebas con diferentes cationes metálicos monovalentes, divalentes y trivalentes para determinar la selectividad y afinidad del compuesto denominándose como ligando imina (IL_2), tras la unión con los iones Fe^{+++} a simple vista. Por lo tanto, dando como resultado la selectividad y afinidad del compuesto imina IL_2 por los iones Fe^{+++} , basándose en la coordinación metal-ligando (M_mL_2) dado el principio de interacción hospedador-huésped, tras la formación de un complejo metálico⁸⁵.

La Tabla. 3.1. presenta ordenadamente los resultados obtenidos del estudio de detección selectiva del ligando (2-(1-fenilmetanamino)fenol) por los cationes metálicos tal como se indicó en el numeral 6.1.1 del capítulo anterior. Por lo tanto, se pudo evidenciar la afinidad y selectividad del L por el catión Fe^{+++} , producto de un fenómeno colorimétrico entre ligando y catión trivalente a simple vista y a tiempo real.

Tabla. 3.1. Estudio de detección selectiva de IL₂ en presencia de cationes a una concentración de 100ppm

N° Estándar	Metales	Reacción
1	Sodio (Na ⁺)	Negativo
2	Litio (Li ⁺)	Negativo
3	Potasio (K ⁺)	Negativo
4	Cadmio (Cd ⁺⁺)	Negativo
5	Plomo (Pb ⁺⁺)	Negativo
6	Mercurio (Hg ⁺⁺)	Negativo
7	Hierro ((Fe⁺⁺⁺))	Positivo
8	Cromo (Cr ⁺⁺⁺)	Negativo
9	Aluminio (Al ⁺⁺⁺)	Negativo
10	Control (Agua ultrapura)	-

En la Fig.3.6 se puede apreciar la afinidad y selectividad del IL₂ por el ion Fe⁺⁺⁺, mediante un fenómeno colorimétrico.



Figura 3.6. Detección selectiva del compuesto imina IL₂ en presencia de iones Fe⁺⁺⁺

La reacción entre los iones Fe⁺⁺⁺ con el IL₂, se evidenció con un cambio de color significativo, dando como resultado una solución de color rojiza, que se puede detectar a simple vista a tiempo real. Asimismo, no se observó ningún cambio de color en las soluciones, tras la adición del IL₂ hacia los otros iones metálicos de Li⁺, Na⁺, K⁺, Cd⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺, tal como se observa en la Fig.3.6⁸⁶.

Por consiguiente, mediante este estudio se evidencia que los iones Fe^{+++} formaron exitosamente un complejo metálico con el ligando imina IL_2 , debido a su selectividad, capacidad coordinante, alta afinidad del grupo imina (H-C=N-) y el grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) adyacentes a estos iones metálicos⁸⁷. Mientras que la solución de IL_2 no mostró ningún cambio de color significativo al añadir a los demás iones metálicos Li^+ , Na^+ , K^+ , Cd^{++} , Hg^{++} , Pb^{++} , Cr^{+++} , Al^{+++} . Esto explicaría que los elementos de transición muestran una gran tendencia en formar complejos, debido a que aumenta la capacidad de los iones metálicos en formar complejos con ligandos, a medida que incrementa la carga positiva del catión⁸⁸.

La formación de complejo metal-ligando (Fe-IL_2) obtenido, se debe a que el grupo imina presenta un par de electrones no compartidos por parte del átomo de nitrógeno, además de la presencia del grupo hidroxilo como sustituyente en el anillo bencénico en el compuesto imina, son heteroátomos con capacidad de donar electrones, entonces los compuestos imina, han sido usados como compuestos de coordinación o llamados también ligandos, que son compuestos que contienen a los metales de transición tras la formación de complejos, tras la unión de uno o más grupos coordinados a un elemento central metálico⁸⁹.

El ligando imina (IL_2) seleccionado, como sistema cromogénico, el estudio reveló la aplicación exitosa de un quimiosensor selectivo para iones Fe^{+++} en solución acuosa. Dado que con los demás iones metálicos monovalentes y divalentes no hubo afinidad ni selectividad por parte del ligando IL_2 , por consiguiente, no mostró ningún cambio de color significativo. El IL_2 funciona como un sistema cromogénico compuesto por dos componentes uno de unión y el otro de señalización. Asimismo, el ligando imina actúa como un enlace de transducción de señal con el analito, en este caso el ion metálico, de tal manera que se forma un complejo metálico (Fe-IL_2), de esta manera se genera una modulación electrónica y en consecuencia un cambio de color en la solución, que se puede observar a simple vista⁸⁶.

El compuesto obtenido IL_2 , se considera un ligando bidentado, porque tiene la capacidad de coordinarse con los iones metálicos de hierro a través del átomo de nitrógeno del grupo imina⁹⁰. Además, se ha reportado que los compuestos que contienen los grupos amino, tiol, hidroxilo o carboxilo adyacentes al grupo funcional imina, dado que presentan una alta afinidad y capacidad de coordinación con los iones metálicos⁸⁸.

La Fig.3.7 presenta las soluciones obtenidas producto de la interacción entre IL₂ (2-(1-fenilmetanamino)fenol) a 100ppm y los cationes de Fe⁺⁺⁺ a 40 ppm.



Figura 3.7. Obtención de las soluciones complejo formadas entre las soluciones iónicas de Fe⁺⁺⁺ y el compuesto imina IL₂.

Bin Li y colaboradores, sintetizaron un nuevo sensor basado en una base de Schiff compuesto de quinolina y anisidina para la detección altamente selectiva de Fe⁺⁺⁺ sobre otros iones metálicos competitivos. Gracias a la transferencia de electrones al hierro por parte del grupo (C=N) de la quinolina, ya que mostró una mejor fluorescencia por el comportamiento de transferencia de electrones fotoinducida (PET) inducida por Fe⁺⁺⁺. Para evaluar las propiedades de detección del sensor hacia Fe⁺⁺⁺, la sensibilidad del sensor por Fe⁺⁺⁺, obtuvieron una respuesta de encendido colorimétrico para la solución del sensor que cambió de color de incolora a marrón en presencia de Fe⁺⁺⁺⁹¹. En la presente investigación se obtuvo una imina que también tiene un adecuada afinidad y selectividad por Fe⁺⁺⁺ a una concentración de 40ppm. Y también se evaluó las propiedades quimiosensores colorimétricas de nuestro compuesto IL₂ hacia el Fe⁺⁺⁺, se obtuvo como respuesta un cambio de coloración en la solución de incolora a marrón en presencia de Fe⁺⁺⁺. Sin embargo, otros iones metálicos no mostraron ningún cambio de color. Por consiguiente, el Fe⁺⁺⁺ se logró detectarse fácilmente entre todos los demás iones metálicos a simple vista.

5. Titulación espectrofotométrica UV-Visible de 2-(1-fenilmetanamino)fenol con iones Fe⁺⁺⁺

El compuesto 2-(1-fenilmetanamino)fenol seleccionado por su selectividad y afinidad por los iones Fe⁺⁺⁺ denominándolo ligando imina IL₂.

Dados los resultados del estudio de detección selectiva del ligando imina IL₂ en presencia de iones metálicos, se pudo evaluar las propiedades quimiosensoras del IL₂, mediante el seguimiento de cinco espectros de absorción UV-Visible tras la adición de diferentes volúmenes del ligando (IL₂) a la solución de ion férrico Fe⁺⁺⁺ en una mezcla de agua ultrapura y metanol a temperatura ambiente.

Alorabi y sus colaboradores sintetizaron un compuesto ligando bidentado denominado a 1- (2-tiofenilimino) -4- (N-dimetil) benceno, que presentó grupos funcionales azometino y el grupo tiol, capaces de coordinarse con metales formando complejos metálicos coloreados, este compuesto ligando imina se evaluó como un quimiosensor colorimétrico, porque mostró propiedades colorimétricas con iones de Fe⁺⁺⁺, Fe⁺⁺, Cr⁺⁺⁺ y Hg⁺⁺, obtuvieron picos o bandas de absorción en 434,447,570 y 663 nm después de añadir los iones metálicos a la solución ligando respectivamente⁸⁷.

La Fig.3.8 presenta la gráfica de la titulación espectrofotométrica UV-Vis, con los respectivos espectros de absorción en la región UV-visible del compuesto IL₂ con los iones Fe⁺⁺⁺, después de haber formado un complejo metálico (Fe⁺⁺⁺IL₂). Se puede observar en la gráfica los picos de absorción “a, d y e” a una longitud de onda máxima de 401nm.

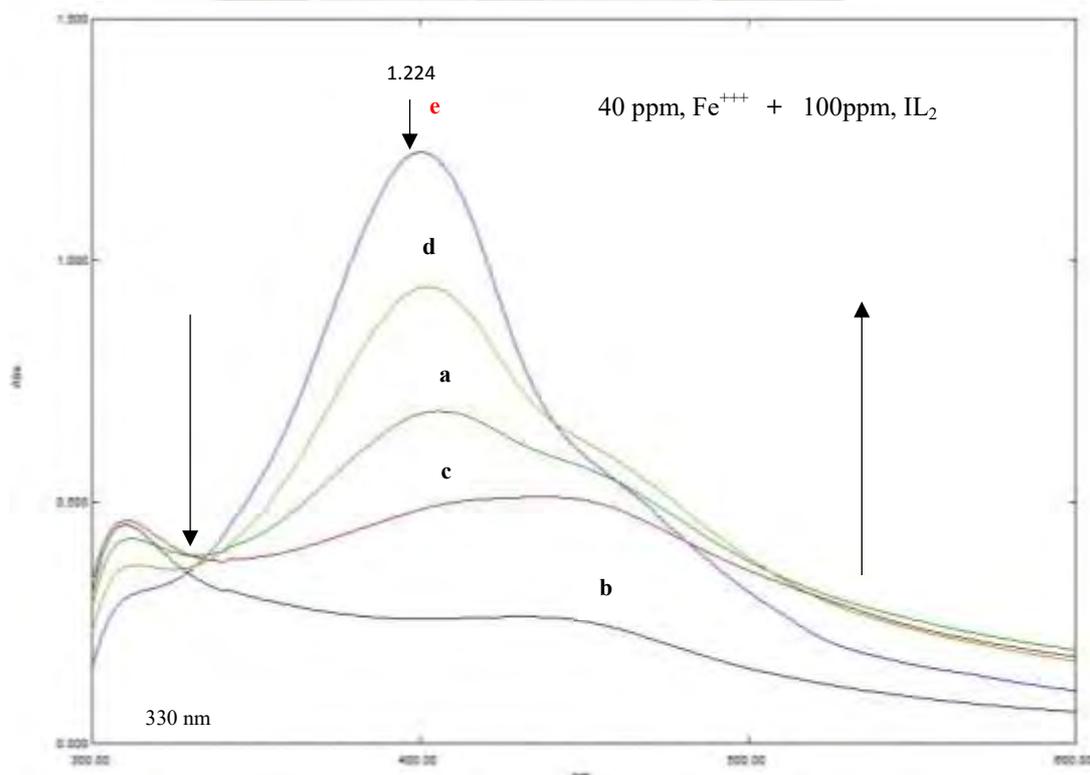


Figura 3.8. Titulación espectrofotométrica UV-Visible del complejo ($\text{Fe}^{+++}\text{IL}_2$)

En la gráfica de titulación espectrofotométrica UV-Vis, se observó la aparición de nuevas bandas o picos de absorción, debido a la coordinación entre el ligando imina (IL_2) y los iones Fe^{+++} . Dado que el grupo imina genera una transferencia de carga intramolecular más fuerte desde el átomo de nitrógeno del grupo imina ($-\text{C}=\text{N}-$) y del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), como sustituyente de un átomo de hidrogeno unido al anillo aromático, como donadores de electrones para los iones metálicos para la formación del complejo ligando-metal⁸⁰.

En la Tabla 3.2. presenta las soluciones complejo metálico que se usaron para la titulación espectrofotométrica UV-Visible.

Tabla. 3.2. Soluciones del complejo metálico ($\text{Fe}^{+++}\text{IL}_2$) para la titulación espectrofotométrica UV-Visible.

Nº Estándar	Solución del complejo metálico $\text{Fe}^{+++}\text{IL}_2$ (mL)
a	2,50
b	3,00
c	3,50
d	4,00
e	4,50

Dong y sus colaboradores reportaron la síntesis de un compuesto imina a partir de benzaldehído y éter corona, asimismo, lo propusieron como un quimiosensor colorimétrico y fluorescente para la detección de Al^{+++} y Fe^{+++} en etanol. El sensor evidenció un fuerte pico de absorción a 387 nm, y cuando se añadieron 10 equivalentes de iones (Al^{+++}) y (Fe^{+++}) a la solución del sensor o llamado también ligando, donde el pico de absorción de 387 nm se redujo significativamente. Mientras que un nuevo pico de absorción se observó a una longitud de onda de 491 nm correspondiente al complejo metálico. Entonces, concluyeron que el ligando puede usarse como sensor selectivo colorimétrico para la detección de los iones metálicos de Al^{+++} y Fe^{+++} respectivamente⁹². En esta investigación durante la titulación espectrofotométrica UV-Visible, se obtuvieron los espectros de absorción

del complejo metálico, el cual permanecieron entre los 300nm hasta los 600nm, y se evidenció un pico de absorción a longitud de onda de máxima de 401 nm del complejo metálico. Comparando con la investigación de Alorabi y sus colaboradores, obtuvieron un pico de absorción a 434 nm para el complejo del ligando con el ion Fe^{+++} , dada la aparición de estos picos se debió a la coordinación entre ligando de base de Schiff y los iones metálicos ⁹³. En ambos casos se utilizó el método de titulación espectrofotométrica UV-Visible con un enfoque directo para monitorear las interacciones ligando-metal.

En el estudio de Alorabi. sintetizaron y evaluaron un ligando imina, que contenía un grupo azometino ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}_3$) y un grupo tiol (-SH), que después lo determinaron como un quimiosensor colorimétrico, dado que presentaba propiedades de coordinación con metales para formar complejos metálicos coloreados, cuyos resultados indicaron que el ligando presentaba una entidad de coordinación apropiada y que podría desarrollarse para su uso como quimiosensor para la detección de múltiples iones Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} y Hg^{++} metálicos en solución ⁹³.

En nuestra investigación se evaluó las propiedades colorimétricas del compuesto imina IL_2 por titulación espectrofotométrica UV-Visible. Mediante este método se pudo evaluar mediante el monitoreo del comportamiento del compuesto imina IL_2 con propiedades quimiosensoras, se realizó un seguimiento de los espectros de absorción UV-Visible tras la adición de diferentes volúmenes del ligando IL_2 como solución titulante al ion Fe^{+++} como analito, en solución acuosa a temperatura ambiente. Por consiguiente, se obtuvo que el compuesto imina obtenida, presenta alta selectividad y afinidad solo por el ion Fe^{+++} en comparación con los otros compuestos ligando de base Schiff mencionados anteriormente.

Los compuestos ligando anteriormente mencionados, poseen sitios de unión similares al de nuestro ligando imina sintetizado (IL_2), porque poseen el grupo imina ($\text{H}-\text{C}=\text{N}-$) y el grupo hidroxilo (-OH) son ligandos bidentados, pero en el caso de esta investigación el compuesto ligando posee el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y el átomo de nitrógeno del grupo imina como sitios de unión para con los cationes de hierro (Fe^{+++}) para luego formar complejos metálicos.

En cuanto a la formación del complejo ($\text{Fe}^{+++}\text{IL}_2$), se debe a que el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo adyacente al grupo imina, se comprobó que tiene una alta

afinidad de unión a los cationes metálicos de Fe^{+++} , a través de una fuerte interacción entre el átomo de oxígeno y el ion metálico, dando como resultado la formación de un complejo metálico, entonces se evidenció un cambio inmediato de coloración en la solución⁹³.

Tras la formación del complejo metálico ($Fe^{+++}IL_2$), se debe a la transferencia de carga de ligando imina al metal, ya que solo absorben enlaces π conjugados de los grupos que tienen la propiedad de absorber luz, que son llamados “cromóforos”. En los resultados se demostró que 2-(1-fenilmetanamino)fenol posee propiedades quimiosensoras colorimétricas porque se puede identificar fácilmente a simple vista, razón por la cual este compuesto podría ser utilizado como un potencial quimiosensor para detectar y monitorear cationes metálicos de hierro (Fe^{+++}) en solución.

CONCLUSIONES

Primera. Se sintetizaron dos compuestos imina por síntesis verde denominados *N*-1-difenilmetanimina y 2-(1-fenilmetanamino)fenol respectivamente, con rendimiento a partir de benzaldehído, anilina y 2-aminofenol. Para su purificación se utilizó la cristalización y recristalización como técnicas empleadas para purificar sólidos, es decir para separar el compuesto de sus impurezas. Por consiguiente, se obtuvo cristales puros de los compuestos imina sintetizados luego de una filtración al vacío y cuyo rendimiento fue significativo para el 2-(1-fenilmetanamino)fenol denominado posteriormente ligando imina IL₂.

Segunda. Se caracterizó las estructuras de los dos compuestos imina obtenidos por síntesis verde. El compuesto *N*-1-difenilmetanimina se caracterizó por espectroscopia infrarroja (IR) con la finalidad de identificar sus principales grupos funcionales que produjo espectros infrarrojos en las tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano. El compuesto 2-(1-fenilmetanamino)fenol se elucidó estructuralmente por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de isotopo de hidrogeno ¹H (RMN-¹H) respectivamente, donde se observó la presencia de señales del espectro a diferentes intensidades para determinar los grupos funcionales a través del número de átomos de hidrogeno que da origen a cada señal.

Tercera. Se evaluó las propiedades quimiosensoras del compuesto IL₂ (2-(1-fenilmetanamino)fenol) con iones metálicos y se encontró que es selectivo para el catión Fe⁺⁺⁺. Asimismo, mediante la titulación espectrofotométrica UV-Visible, se pudo monitorear el comportamiento del compuesto imina tras la adición de diferentes volúmenes hacia los iones Fe⁺⁺⁺ seleccionado dada la selectividad y afinidad del mismo, luego de la unión entre el ligando imina con el metal a temperatura ambiente.

RECOMENDACIONES

Primera. Dadas propiedades quimiosensoras del ligando imina IL_2 evaluadas en esta investigación, es posible diseñar un quimiosensor colorimétrico, dedicados al desarrollo y aplicación de un sensor químico para la detección de hierro en solución acuosa, gracias a los avances en sensores químicos y métodos analíticos relacionados para la detección de contaminantes metálicos, tal es el caso del uso masivo del hierro en las plantas de tratamiento de agua potable y su procedencia de fuentes externas como resultado de los efluentes industriales como los residuos mineros, que en ocasiones llegan a los cuerpos de agua. Por lo tanto, el hierro debe ser constantemente monitoreado y observado por las autoridades competentes a fin de que se cumpla con la normativa vigente, para controlar y regular el límite máximo permisible de hierro permitido en agua potable, de esta manera se pueda mantener la calidad del agua y preservar la salud de la población.

Segunda. La importancia de las propiedades de los complejos metálicos de imina en esta investigación, radica en que podría aplicarse para el tratamiento de infecciones bacterianas, dada la importancia en sus actividades biológicas de estos complejos metálicos de imina derivados de aldehídos y cetonas. Asimismo, la investigación y el desarrollo en el campo de la química bioinorgánica, química supramolecular que han ido incrementando el interés en los complejos de imina, ya que muchos de estos complejos formados pueden ser aplicados en diferentes áreas de interés. Por lo tanto, el desarrollo de posibles agentes quimioterapéuticos a partir de complejos metálicos de iminas de múltiple uso, están dirigidos al área de investigación y desarrollo tecnológico en el sector químico y el sector biotecnológico.

Tercera. Los complejos metálicos de iminas derivadas pueden ser ampliamente utilizados como catalizadores organometálicos en los procesos industriales. Debido a la importancia que tienen estos complejos organometálicos con fines industriales en la industria química, farmacéutica, textil y entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Olguín E. J. González-Portela R. E. Sánchez-Galván G. Zamora-Castro J. & Owen T. Contaminación de ríos urbanos: El caso de la subcuenca del río Sordo en Xalapa Veracruz México. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*. 2010. 1(2) 178-190.
2. Reyes Yulieth et al. Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*. 2016 vol. 16 no 2 p. 66-77.
3. Autoridad Nacional del Agua - ALA: Chillón-Rimac-Lurín. Informe del primer monitoreo participativo 2015 de la Calidad de Agua Superficial en la Cuenca del Río Chillón. Lima: Ministerio de Agricultura y Riego. 2015.
4. Contreras Blanco Leonidas Fernando. La Contaminación por Hierro-Plomo y su afectación en parámetros de Calidad del Agua en el río Chillón estación San Diego– Noviembre 2018. 2019. 2019.
5. United States Environmental Protection Agency. Basics of Green Chemistry. [Online].; 2021. Available from: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry>.
6. SusChem-España. SusChem. [Online].; 2021. Available from: <https://www.suschem-es.org/>.
7. López J García. Biotecnología para una química verde respetuosa con el medio ambiente. Laboratorio de Alternativas. 2009.
8. Anastas Istva'n T. Horváth. Green Chemistry. *Chemical Reviews*. 2007; 107(6).
9. Anastas PT Warner JC. Teoría y práctica de la química verde. Nueva York: Oxford University Press 1998. 10-55.
10. Ivanković A Dronjić A A M Bevanda TS. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *International Journal of Sustainable and Green Energy*. 2017; 6(3): p. 49-48.
11. Garcia M. Identificación de los productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído en un reactor semibatch a 20 30 y 40 °C. [Tesis]. México: Universidad

- Autónoma Del Estado De México [Tesis para obtener el título de ingeniero químico]; 2018.
12. Gold Victor - Compendium of chemical terminology _ IUPAC recommendations- Blackwell Scientific Publications. 1987.
 13. Henri A Favre Warren H Powell International Union of Pure and Applied - Nomenclature of Organic Chemistry_ IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013-Royal Society of Chemistry. 2013.
 14. Binghe Wang Eric V. Anslyn. Quimiosensores : principios estrategias y aplicaciones Georgia State University: University of Texas; 2011.
 15. Rao V. Koteswara et al. Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates. Green Chemistry Letters and Reviews. 2010 vol. 3 no 3 p. 217-223.
 16. Prades A Peris E; Albrecht M. Organometallics 2011 30 1162 –1167 Organometallics Vol. 30. 2011.
 17. Rodríguez L. Síntesis y reactividad de iminas y diiminas ciclopaladadasuna aproximación a los metalociclos hidrosolubles [Tesis doctoral].Barcelona:Universitat de Barcelona. 2013.
 18. Robertson G. Imines and their N-Substituted Derivatives: NH NR and N-Haloimines» (chap. 10). In Comprehensive Organic Functional Group Transformations (vol. 3) A. R. Katritzky O. Meth-Cohn and C. W. Rees (Eds.) Elsevier: Cambridge. 1995.
 19. Robert W. Layer. The Chemistry of Imines. Chemical Reviews. ACS. 1963; Vol. 63 (5). P. 489–510. .
 20. De Gaouck V.; Le Fevre R. J. W. 310. The phototropy of anils and a note on the phototropy of solutions of the leuco-cyanides of malachite-and brilliant-greens. Journal of the Chemical Society (Resumed) 1939. p. 1457-1465.
 21. Brewster C. M.; Millam L. H. Phototropic and thermotropic anils from 5-bromosalicylaldehyde. Journal of the American Chemical Society 1933 vol. 55 no 2. p. 763-766.

22. Everard K. B.; Sutton L. E. The stereochemistry of some aromatic ethers. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1949. p. 2312-2318.
23. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. (Vol. 260 pp. 3175-3187). Ithaca NY: Cornell university press. 1960.
24. Palmer W. G. "Valency" Cambridge Univ. Press. 1946.
25. Syrkin Ya. K. *Russ. J. Phys. Chem.* 17 347 (1943). *Chem. Abstr.* 38 5701. 1944.
26. Schiff Hugo. *Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen*. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1864 vol. 131 no 1 p. 118-119.
27. Yi Hong et al. *Green Oxidative Synthesis of Amines Amides and Imines*. *Green Oxidation in Organic Synthesis* 2019. p. 181-197.
28. Dobbs G. Rossiter S. *Imines and their N-Substituted Derivatives: NH NR and N-Haloimines»* (chap. 10) and references cited therein. In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II* (vol. 3) A. R. Katritzky and R. J. K. Taylor (Eds.). Elsevier: United Kingdom 2005.
29. Murahashi Shun-Ichi; Naota Takeshi; Taki Hiroshi. *Ruthenium-catalysed oxidation of secondary amines to imines using t-butyl hydroperoxide*. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* 1985 no 9. p. 613-614.
30. Chu Guobiao; Li Chunbao. *Convenient and clean synthesis of imines from primary benzylamines*. *Organic & biomolecular chemistry* 2010 vol. 8 no 20. p. 4716-4719.
31. Sollenberger P. Y and Martin R. B. *The Chemistry of the amino Group*. Jhon Wiley and Sons. 1968 p 629-711.
32. Carey FASundberg RJ. *Reacciones de adición condensación y sustitución de compuestos carbonílicos*. *Advanced Organic Chemistry*. 4ª ed. Boston MA: Springer; 2007. p. 629-711.
33. Chen B Wang L Gao S. *Avances recientes en la oxidación aeróbica de alcoholes y aminas a iminas*. *ACS Catal.* 2015. Vol.5(10). 5851-5876.
34. Hao H Zhang L Wang W Zeng S. *Modification of Heterogeneous Photocatalysts for Selective Organic Synthesis*. *RSC.* 2018. Vol. 6 (1): 1-308.

35. International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC. Compendio de terminología química 2ª ed. (el "Libro de oro"). Compilado por AD McNaught y A. Wilkinson. Publicaciones científicas de Blackwell Oxford; 1997.
36. Favre H and Powell W International Union of Pure and Applied. Nomenclature of Organic Chemistry IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013. Cambridge UK: The Royal Society of Chemistry. 2014.1612 p..
37. Hellwinkel D. Systematic Nomenclature of Organic Chemistry: A Directory to Comprehension and Application of its Basic Principles. Heidelberg: Springer-Verlag Berlín Heidelberg. 2001.238 p..
38. Wu Di; Sedgwick Adam C.; Gunnlaugsson Thorfinnur; Akkaya Engin U.; Yoon Juyoung; James Tony D. Quimiosensores fluorescentes: pasado presente y futuro. 2017.
39. Cammann G. G.; Guilbault E. A.; Hal H.; Kellner R.; Wolfbeis O. S. The Cambridge Definition of Chemical Sensors Cambridge Workshop on Chemical Sensors and Biosensors; Cambridge University Press: New York. 1996.
40. Wolfbeis O. S. Fibre Optic Chemical Sensors and Biosensors; CRC Press: Boca Raton. 1991; Vols. 1 and 2.
41. Orellana Guillermo; Moreno-Bondi Maria Cruz (ed.). Frontiers in chemical sensors: novel principles and techniques. Springer Science & Business Media. 2006.
42. Hulanicki Adam; Glab Stanislav; Ingman Folke. Chemical sensors: definitions and classification. Pure and applied chemistry 1991 vol. 63 no 9; p. 1247-1250.
43. Martinez-Manez Ramon; Sancenon Felix. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. Chemical reviews 2003 vol. 103 no 11. p. 4419-4476.
44. Ábalos T. Sensores químicos cromogénicos y fluorogénicos para la detección de cationes y aniones Valencia: [Tesis doctoral] Universidad Politécnica de Valencia Departamento de Química; 2011.
45. Wang Binghe; Anslyn Eric V. Quimiosensores: principios estrategias y aplicaciones: John Wiley & Sons; 2011.

46. Daly Brian; Ling Jue; De Silva A. Prasanna. Current developments in fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors and switches. *Chemical Society Reviews* 2015 vol. 44 no 13. p. 4203-4211.
47. Beer Paul D. et al. Anion interaction with ferrocene-functionalised cyclic and open-chain polyaza and aza-oxa cycloalkanes. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 2000 no 11. p. 1805-1812.
48. Lloris J. M. R. Martínez-Máñez ME Padilla-Tosta T. Pardo J. Soto PD Beer J. Cadman and DK Smith. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999 p. 2359-2370.
49. Amendola V. & Bonizzoni M. (2006). D. Esteban-Gómez L. Fabbrizzi M. Licchelli F. Sancenón A. Taglietti. *Coord. Chem. Rev* 250. 1451.
50. Faúndez Reyes E. Efecto de dimetil-[beta]-ciclodextrina en la interacción de moléculas heterocíclicas con ADN y metales de transición de importancia biológica. [Tesis para optar el título profesional de Químico]. 2016.
51. Beer P. D. (1989). Meldola Medal Lecture. Redox responsive macrocyclic receptor molecules containing transition metal redox centres. *Chemical Society Reviews* 18. 409-450.
52. John H. Duffus ""Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)" *Pure and Applied Chemistry* 2002 Vol. 74; pp. 793-807.
53. Fergusson JE editor. *Los elementos pesados: química impacto ambiental y efectos sobre la salud.* Oxford: Pergamon Press; 1990.
54. Lewis Gilbert Newton. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules.* Chemical Catalog Company Incorporated. 1923.
55. Ahrland S. Chatt J. & Davies N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews Chemical Society* 12(3). 265-276.
56. Da Silva J. F. & Williams R. J. P. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* Oxford: Oxford University Press; 1993.
57. Faure. *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry* Macmillan New York; 1991.
58. Bradl H. *Metales pesados en el medio ambiente: origen interacción y remediación*

- Volumen 6. Londres: Academic Press; 2002.
59. He ZL Yang XE Stoffella PJ. Oligoelementos en agroecosistemas e impactos en el medio ambiente. *J Trace Elem Med Biol.* 2005; 19 (2-3); 125-140.
60. Vhahangwele M.; Khathutshelo L. M. Environmental contamination by heavy metals. *Heavy Met* 2018; doi:10.5772/intechopen.76082.
61. Su Qiuchen et al. A simple fluorescence turn-on chemosensor based on Schiff-base for Hg²⁺-selective detection. *Tetrahedron Letters.* 2016 vol. 57 no 38 p. 4297-4301.
62. Ahluwalia V. K.; Bhagat Pooja; Aggarwal Renu. *Laboratory techniques in organic chemistry.* IK International Pvt Ltd. 2013.
63. Mohrig J. R. Hammond C. N. & Schatz P. F. *Techniques in organic chemistry.* Macmillan. 2010.
64. Mohrig J. R. Alberg D. Hofmeister G. Schatz P. F. & Hammond C. N. *Laboratory techniques in organic chemistry (p. 528).* New York: WH Freeman. 2014.
65. Shriner R. L. & Fuson R. C. *Identificación sistemática de compuestos orgánicos (No. 547.072 S4).* 1966.
66. Shriner R. *Identificación sistemática de compuestos orgánicos (p. 195).* Mexico: Limusa. 2013.
67. Keese R. Müller R. K. Toube T. P. & Gallegos Gallegos R. M. *Métodos de laboratorio para Química Orgánica.* 1990.
68. Ortiz Romero D. D. *Síntesis Caracterización y Evaluación de la Actividad Antisolar In Vitro de 4-(4-Metoxifenil)-3-Buten-2-Ona y 1 5-DI (4-Metoxifenil)-1 4-Pentadien-3-Ona.* 2018.
69. De Caro C. & Haller C. *UV/VIS spectrophotometry-fundamentals and applications.* Mettler-Toledo International 4-14. 2015.
70. Polster J. & Lachmann H. *Spectrometric titrations: analysis of chemical equilibria.* Wiley-VCH. 1989.
71. Renny Joseph S. et al. *Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry.* *Angewandte Chemie International Edition.* 2013 vol. 52 no 46 p. 11998-12013.

72. Huang Charles Y. Determination of binding stoichiometry by the continuous variation method: The job plot. En *Methods in enzymology*. Academic Press. 1982. p. 509-525.
73. Job P. Formation and stability of inorganic complexes in solution. *Ann. chim.* 9(113). 1928.
74. Guangcui Dong KDQZZL. A new colorimetric and fluorescent chemosensor based on Schiff basephenyl-crown ether for selective detection of Al³⁺ and Fe³⁺. *Inorganica Chimica Acta*. 2019;; p. 322–330.
75. Van Den Ancker Tania R.; Cave Gareth WV; Raston Colin L. Benign approaches for the synthesis of bis-imine Schiff bases. *Green Chemistry*. 2006 vol. 8 no 1 p. 50-53.
76. Kobayashi Shū. Asymmetric catalysis in aqueous media. *Pure and Applied Chemistry*. 2007 vol. 79 no 2 p. 235-245.
77. Semwal Abha; Nayak Sandip K. Copper (II) Bromide–Catalyzed Imino Diels–Alder Reaction: Synthesis of Pyrano [3 2- c]- and Furo [3 2- c] tetrahydroquinolines. *Synthetic communications*. 2006 vol. 36 no 2 p. 227-236.
78. Ravinder K. et al. CAN catalyzed one- pot synthesis of α - amino phosphonates from carbonyl compounds. *Synthetic communications*. 2004 vol. 34 no 9 p. 1677-1683.
79. Rawal M. K. et al. Microwave assisted synthesis of some Schiff bases on NaY zeolite: a green chemical approach. *International Journal of ChemTech Research*. 2009 vol. 1 no 4 p. 1182-1185.
80. Gupta Girish; Rani Nidhi; Kumar Vinod. Microwave assisted synthesis of imidazoles-A review. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 2012 vol. 9 no 3 p. 270-284.
81. Tipson R. Stuart; Clapp Mary A. Note On Some azomethines from p-dialkylaminobenzaldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1946 vol. 11 no 3 p. 292-295.
82. Titinchi Salam JJ; ABBO Hanna S.; Saeed Ali AH. Synthesis spectroscopic and molecular structures investigations of some carboxylated schiff bases. *Journal of molecular structure*. 2004 vol. 705 no 1-3 p. 121-126.

83. Zhou Jin; Li Xiaoyan; Sun Hongjian. An efficient and recyclable water-soluble cyclopalladated complex for aqueous Suzuki reactions under aerial conditions. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010 vol. 695 no 2 p. 297-303.
84. Pretsch P. Bühlmann C. Affolter A. Herrera and R. Martínez. *Determinación estructural de compuestos orgánicos Barcelona (Spain): Masson; 2004.*
85. Patil Amit; Salunke-Gawali Sunita. Overview of the chemosensor ligands used for selective detection of anions and metal ions (Zn^{2+} Cu^{2+} Ni^{2+} Co^{2+} Fe^{2+} Hg^{2+}). *Inorganica Chimica Acta*. 2018 vol. 482 p. 99-112.
86. Santos-Figueroa Luis E. et al. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the years 2010–2011. *Chemical Society Reviews*. 2013 vol. 42 no 8 p. 3489-3613.
87. Alorabi A. Q. Abdelbaset M. & Zabin S. A. Colorimetric Detection of Multiple Metal Ions Using Schiff Base 1-(2-Thiophenylimino)-4-(N-dimethyl)benzene. *Chemosensors*. 2019; 8(1): p. 2-10.
88. Jeong Uiseok; KIM Younghun. Colorimetric detection of heavy metal ions using aminosilane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015 vol. 31 p. 393-396.
89. Hobday M. D.; Smith T. D. Reaction of indium (III) and gallium (III) halides with transition-metal ion Schiff-base complexes. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. 1972 no 20 p. 2287-2289.
90. Arunachalam S. et al. Ruthenium (II) Schiff base: complexes physico-chemical spectrometric microbial and DNA binding and cleaving studies. *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol*. 2011 vol. 2 no 3 p. 370-377.
91. Li B Tian J Zhang D Tian F. A novel colorimetric fluorescence sensor for Fe^{3+} based on quinolone Schiff base. *Luminescence*. 2017;1–7.
[hdoi.org/10.1002/bio.3361](https://doi.org/10.1002/bio.3361).
92. Guangcui Dong K. D. A new colorimetric and fluorescent chemosensor based on Schiff base phenyl-crown ether for selective detection of Al^{3+} and Fe^{3+} . *Inorgánica Chimica Acta* 322–330. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.036>.
93. Shellaiah Muthaiah et al. A pyrene based Schiff base probe for selective fluorescence

- turn-on detection of Hg 2+ ions with live cell application. *New Journal of Chemistry*. 2015 vol. 39 no 4 p. 2523-2531.
94. Jencks William P. Studies on the mechanism of oxime and semicarbazone formation1. *Journal of the American Chemical Society* 1959 vol. 81 no 2. p. 475-481.
95. Young Paul R.; Howell Larry G.; Owen Terence C. Pyruvamide semicarbazone formation. Kinetics mechanism and pertinence to pyruvamide-dependent histidine decarboxylase. *Journal of the American Chemical Society* 1975 vol. 97 no 22. p. 6544-6551.
96. Sayer J. M.; Peskin M.; Jencks W. P. Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration. *Journal of the American Chemical Society* 1973. vol. 95 no 13 p. 4277-4287.
97. Frausto da Silva and R. J. P. Williams. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* Oxford: Oxford University Press; 1993.
98. Santos Figueroa L. Estudio de la preparación y evaluación de receptores cromogénicos a partir de derivados de tiosemicarbazonas para ser empleados como sensores de aniones: [Tesis para obtener el título profesional de ingeniero químico]; 2012.
99. Comité de nuevas tecnologías de sensores: materiales y aplicaciones. Ampliando la visión de los materiales de los sensores. In Chapter 6: Chemical Sensors. Washington DC; 1995. p. 73-80.
100. García. *Biotecnología para una química verde respetuosa con el medio ambiente*. Fundación Alternativas. 2009.
101. Seong Youl Lee JJLKHBSYKaCK. Highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for detection of Co2+ in a near nearperfect. *RSC Adv.* 2016; 6: p. 28081–28088.
102. Ali Q. Alorabi MAAZ. Colorimetric Detection of Multiple Metal Ions Using Schiff Base 1-(2-Thiophenylimino)-4-(N-dimethyl)benzene. *Chemosensors*. 2019; 8(1): p. 2-10.

- ¹⁰³. Sekhar Praveen Kumar et al. Chemical sensors for environmental monitoring and homeland security. The Electrochemical Society Interface 2010 vol. 19 no 4; p. 35.
- ¹⁰⁴. Rajendra D. Patil Subbarayappa Adimurthy Catalytic Methods for Imine Synthesis Volume2 Issue9 September 2013. Pages 726-744.
- ¹⁰⁵. Musilova J Arvay J Vollmannova A Toth T Tomas J. Environmental contamination by heavy metals in region with previous mining activity. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2016; 97:569-575.
- ¹⁰⁶. Joseph S. M. Samec Alida H. Éll Dr. Jan- E. Bäckvall Prof. Dr Efficient Ruthenium- Catalyzed Aerobic Oxidation of Amines by Using a Biomimetic Coupled Catalytic System Chem. Eur. J. Volumen 11 Núm. 8 08 de abril de 2005. Pages 2327-2334.
- ¹⁰⁷. Ishida Tamao et al. One-pot N-alkylation of primary amines to secondary amines by gold clusters supported on porous coordination polymers. Gold Bulletin 2009 vol. 42 no 4. p. 267-274.
- ¹⁰⁸. Lordello LGE. 80 anos a Serviço da Pátria. Anais Da Escola Superior De Agricultura Luiz De Queiroz. 1981; 38(1).

ANEXOS

ANEXO N° 1

PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.

Se calculó el rendimiento de la reacción de síntesis de la imina I, aplicando la ecuación (2.1)

$$\text{Rendimiento} = \frac{0.5515 \text{ g}}{1.87 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = 29.50\%$$

Se calculó el porcentaje de rendimiento de la síntesis de 2-(1-fenilmetanamino)fenol utilizando la ecuación (2.1).

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{rendimiento obtenido}}{\text{rendimiento teorico}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{0.9914 \text{ g}}{1.97} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = 50.33 \%$$

ANEXO N° 2

CORRELACIÓN DEL ORDEN ENLACE CON TIPO DE ENLACE Y LA
FRECUENCIA ⁶³

Orden de enlace	Tipo de enlace	Frecuencia de estiramiento (cm ⁻¹)
1	C-C, C-O, C-N	1300-800
2	C=C, C=O, C=N	1900-1500
3	C≡C, C≡N	2300-2000

ANEXO N° 3

FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE ABSORCIÓN
INFRARROJA ⁶⁸

Enlace	Tipo de Compuesto	Tensión (cm ⁻¹) Intensidad	Flexión (cm ⁻¹)
C – H	Alcanos	2960–2850 (i)	1470–1350 (i)
C – H	Alquenos	3080–3020 (m)	1000–675 (i)
C – H	Aromáticos	3100–3000 (v)	870–675 (v)
C – H	Aldehídos	2900, 2700 (m, 2b)	
C – H	Alquinos	3300 (i)	
C ≡ C	Alquinos	2260–2100 (v)	
C ≡ N	Nitrilos	2260–2220 (v)	
C = C	Alquenos	1680–1620 (v)	
C = C	Aromáticos	1600–1450 (v)	
C = O	Cetonas	1725–1705 (i)	
C = O	Aldehídos	1740–1720 (i)	
C = O	Cetonas α, β	1685–1665 (i)	
C = O	insaturadas Aril–cetonas	1700–1680 (i)	
C = O	Ésteres	1750–1735 (i)	
C = O	Ácidos	1725–1700 (i)	
C = O	Amidas	1690–1650 (i)	
C = N	Iminas y oximas	1690–1640 (m-i)	
O – H	Alcoholes (sin puente H)	3650–3590 (v)	1620–1590 (v)
O – H	Alcoholes (con puente H)	3600–3200 (i, ancha)	1655–1510 (i)
O – H	Ácidos	3000–2500 (i, ancha)	
N – H	Aminas	3500–3300 (m)	
N – H	Amidas	3500–3350 (m)	
C – O	Alcoholes, éteres y ésteres	1300–1000 (i)	
C – N	Aminas alifáticas	1220–1020 (d)	
C – N	Aminas aromáticas	1360–1250 (i)	
NO ₂	Nitroderivados	1560–1515 (i) 1385–1345 (i)	

Dónde:

i = absorción intensa

d = absorción débil

m = absorción media

v = absorción variable

ANEXO N°4 Obtención del ligando imina, 2-(1-fenilmetanamino)fenol

