

# Modificación de superficie activa de electrodos con complejo de base de Schiff

Perla Elizondo Martínez, Blanca Nájera Martínez,  
Cecilia Rodríguez de Barbarín, Leonor María Blanco Jerez  
Facultad de Ciencias Químicas, UANL  
perlaelizondomx@hotmail.com

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y estudios de selectividad del ligando macrocíclico de base de Schiff *N-N'*-bis(2-nitrobenzil)etilendiimino (L). El estudio de selectividad del ligando con el ion Ni(II) se llevó a cabo determinando la concentración del ión metálico unida al ligando, por Absorción Atómica. También se determinó la constante de formación del complejo formado. El complejo de sulfato de *N-N'*-bis(2-nitrobenzil)etilendiiminoníquel(II) fue utilizado para modificar la superficie de electrodos de carbón vítreo (CV) y óxido de estaño e indio (ITO) utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. A un pH de 10 se observa que el electrodo de CV modificado (CVM) tiene la capacidad para detectar el derivado fenólico 2,4-diclorofenol y electrocatalizar la degradación anódica de este compuesto.

## PALABRAS CLAVE

Complejos de níquel base de Schiff, modificador de electrodos, voltamperometría.

## ABSTRACT

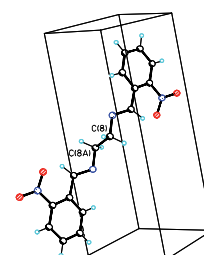
This work presents the synthesis, characterization, and selectivity studies of the macrocyclic ligand of Schiff base *N-N'*-bis(2-nitrobenzyl)ethylenediimine (L). The preliminary results of the ligand with the ion Ni(II) were carried out by determining the concentration of the coordinated metal ion using atomic absorption. The formation constant of Ni(II)-L complex were also determined. The complex was used to modify the surface of carbon vitreo electrodes and tin oxide and indium (ITO) using the cyclic voltammetry technique. At pH 10 the CVM is able to detect and degradate the 2,4-dichlorophenol.

## KEYWORDS

Schiff base níquel complexes, electrodes modifiers, voltammetry.

## INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha puesto un gran esfuerzo en la preparación y caracterización de complejos metálicos formados con macroligandos de base de Schiff.<sup>1-6</sup> La característica principal de estos macroligandos, sintetizados a partir de la reacción de dialdehídos y aminocompuestos, es formar complejos



estables, ofreciendo la oportunidad de diseñar nuevos sistemas que sean selectivos para determinados iones metálicos, que pudieran tener aplicaciones específicas en áreas como: electroquímica, bioinorgánica, catálisis, desactivadores metálicos, procesos de separación y química ambiental entre otros.<sup>7-11</sup>

Se han estado sintetizando nuevos macroligandos de base de Schiff,<sup>10-13,14</sup> con la finalidad de realizar estudios de complejamiento y selectividad frente a diversos iones metálicos y por otro lado utilizarlos como precursores para la formación de otros ligandos tanto cíclicos como acíclicos.

Algunos de los intermediarios para la preparación de estos precursores (y los mismos precursores) previamente sintetizados,<sup>13</sup> presentan semejanzas estructurales a las ftalocianinas<sup>7,13-16</sup> ( $N_4$ -macrociclos) y otros compuestos relacionados,<sup>17-22</sup> cuyos complejos metálicos están siendo utilizados como modificadores de la superficie activa de electrodos, con la finalidad de mejorar su actividad catalítica en la detección selectiva de contaminantes orgánicos y en el atrapamiento de metales.<sup>7,13,14,18-24</sup>

En este contexto surge el interés primero: de realizar estudios de selectividad y de la capacidad de complejamiento del  $N,N'$ -bis(2-nitrobenzil) etilendiimina (L), con el Ni(II) y luego estudiar la potencialidad de este complejo en el desarrollo de electrodos químicamente modificados y posteriormente aplicarse en la detección de contaminantes.

Actualmente el complejo  $[Ni(II)L]SO_4$  se está estudiando como posible modificador de la superficie activa de electrodos. Bajo ciertas condiciones se ha logrado polimerizar este compuesto electroquímicamente sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo (CV) y sobre una superficie de vidrio recubierto con óxido de estaño e indio (ITO) respectivamente. Estos electrodos químicamente modificados se están probando en la detección y degradación de contaminantes organoclorados.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico de la marca Aldrich Chemical Co. sin posterior purificación.

## EQUIPOS:

- Espectrómetro de IR Nicolet 5PC.
- Espectrómetro de RMN de protón, Bruker ACF-250-250 MHz.
- Medidor de punto de fusión Electrothermal 9100.
- Analizador Orgánico Elemental CHNS/O, Perkin Elmer Instruments Series II 2400.
- Analizador Térmico, TA-Instruments Model SDT-2960.
- Conductímetro Orion Modelo 162.
- CV (potenciostato CV-50W (BAS).
- Galvanostato LG-50 (BAS).
- Diractómetro de Rayos X de Monocristal, Siemes modelo P4.

## Obtención del $N,N'$ -bis(2-nitrobenzil)etilendiimina (L)

El ligando L se obtuvo por una condensación de base de Schiff a partir del 2-nitrobenzaldehído y etilendiamina con un rendimiento del 83%. La naturaleza de L fue comprobada caracterizándolo por las técnicas espectroscópicas de IR y RMN, por punto de fusión y por Rayos X de monocristal.

## Reacción de formación del complejo

La reacción de complejamiento entre el  $N,N'$ -bis(2-nitrobenzaldehído)etilendiimina (L) con el ion Ni(II), ver figura 1, se llevó a cabo por reacción

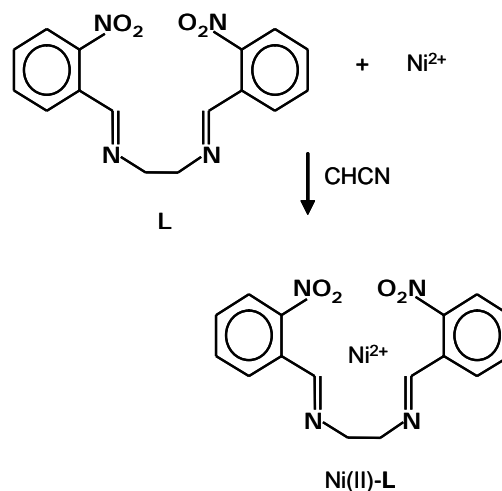


Fig. 1. Reacción de formación.

directa, a reflujo durante dos horas y con agitación. Se mezclaron, 0.1 mol de L en 50 mL de acetonitrilo con 0.1 mol de la sal de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aislándose un compuesto azul que se caracterizó como  $[\text{Ni(II)-L}]\text{SO}_4$ .

### Determinación de la constante de formación

Se determinó la constante de formación con base en concentraciones del complejo de Ni(II) por conductimetría utilizando un conductímetro marca Orion modelo 162. Se midieron las conductancias específicas ( $\sigma$ ) en el conductímetro, previamente calibrado con una disolución de conductividad conocida, de una serie de disoluciones del complejo  $[\text{Ni(II)-L}]$ , utilizando una celda de conductividad de  $1\text{cm}^2$  de área (A) y de 1cm de longitud (l).

### Preparación de electrodos químicamente modificados

Se utilizaron como conductores electrónicos el Carbón Vítreo (CV) y el dióxido de estaño e indio (ITO) y como agente modificante el complejo  $[\text{Ni(II)-L}]\text{SO}_4$ . Antes de iniciar la experimentación, se dio un tratamiento de limpieza a los electrodos de CV e ITO.

Las celdas electroquímicas utilizadas consistieron en un sistema de tres electrodos: electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ , KCl, electrodo de trabajo los cuales eran CV e ITO y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

### Modificación de los electrodos

Con objeto de encontrar las mejores condiciones para la modificación de los electrodos, se realizaron estudios de pH, velocidad de barrido, números de ciclos, concentración de agente modificante e intervalo de potencial. Cada una de las pruebas realizadas se llevó a cabo a temperatura ambiente en la celda electroquímica conectada al potencióstato. En la celda se colocó la disolución de agente modificante, en la cual se sumergió el sistema de los tres electrodos: el de trabajo (CV o ITO), el de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ ) y auxiliar (Pt) que se conectaron al potencióstato para realizar las medidas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El ligando L se obtuvo como un sólido cristalino con un rendimiento del 83% logrando aumentarlo con respecto al obtenido en la bibliografía.<sup>13</sup>

La naturaleza del ligando fue comprobada por espectroscopía IR y RMN así como por análisis de difracción de rayos X de monocristal. Los resultados del análisis por infrarrojo verifican que la reacción de condensación de base de Schiff fue exitosa, debido a la presencia de bandas correspondientes al grupo imino a  $1637$  y nitro a  $1335$  y  $1516\text{ cm}^{-1}$ , así como la ausencia de señales características a los grupos carbonilo y amino presentes en el material de partida. Tabla I.

Tabla I. Asignación de bandas para L y  $[\text{Ni(II)-L}]$ .

Compuesto	Grupo $-\text{NO}_2$ u $\text{cm}^{-1}$	Grupo $>\text{C}=\text{N}$ u $\text{cm}^{-1}$	Grupos $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{NH}_2$ u $\text{cm}^{-1}$	Anión $\text{SO}_4$ u $\text{cm}^{-1}$
L	1335 , 1516 (s)	1637	Ausencia	
$[\text{Ni-L}]\text{SO}_4$	1350 , 1530 (w)	1657	Ausencia	1100

Con respecto al complejo,  $[\text{Ni(II)-L}]\text{SO}_4$  el análisis por IR, muestra que el espectro, es consistente con la presencia del grupo imino exhibiendo una banda en  $1657\text{ cm}^{-1}$ , con un desplazamiento de 20 unidades de frecuencia con respecto a la del ligando. Se observó, también, un desplazamiento de las bandas del grupo nitro, y una disminución en la intensidad de las mismas, lo que pudiera sugerir la coordinación del metal con los átomos de N. El espectro también muestra una banda intensa a  $1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al sulfato. La precipitación instantánea de los iones sulfato con una disolución de bario y de plomo (II) sugiere que el sulfato está fuera de la esfera de coordinación.

El espectro  $^1\text{H}$  RMN del ligando diimino L presenta señales en el intervalo de 8.75-8.85 p.p.m correspondiente al  $\text{CH}=\text{N}$  señal que determina la integridad del producto. Los datos de resonancia para el ligando son consistentes con la estructura propuesta.

Se obtuvieron cristales para el ligando L determinando su estructura por difracción de rayos

X de monocristal. Ésta se muestra en la figura 2 donde se observa que L pertenece a un sistema Monoclinico.

Los datos de las reflexiones de los cristales fueron medidos usando la radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å), y la técnica  $\omega$ -scan, se corrigieron los efectos de Lorentz y de polarización pero no de absorción, la estructura fue resuelta por métodos directos, que revelaron la posición de todos los átomos distintos de hidrógeno, y se refinó por el procedimiento de

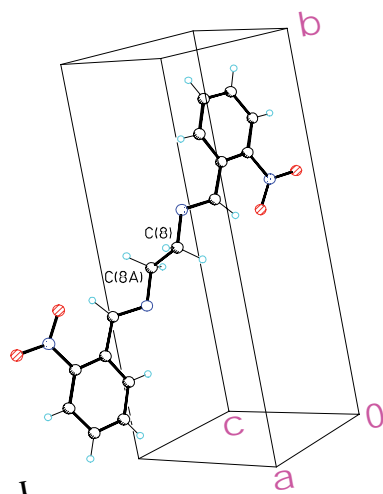


Fig. 2. Estructura de L determinada por difracción de Rayos X de monocristal.

mínimos cuadrados de F2 usando parámetros de desplazamiento anisotrópicos para todos los átomos excepto los hidrógenos, que fueron incluidos en sus posiciones calculadas y refinados con un modelo rígido. Los datos cristalográficos para L se aprecian en la tabla II.

El complejo  $[\text{Ni(II)-L}]\text{SO}_4$  se obtuvo como un sólido azul con un 45% de rendimiento.

Se caracterizó por Análisis Elemental (AE) mostrando a continuación una comparación con el obtenido y el teórico esperado % experimental (% teórico) C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S, 49.1(49.2)% C, 3.3(3.5)% H, 14.5(14.3)% N. Este resultado concuerda con el teórico de la estructura esperada, siendo una evidencia de la misma.

Se realizó un estudio de la interacción del ligando con el ión metálico por absorción atómica, determinándose la concentración de ión metálico que quedó sin reaccionar, obteniéndose un 62% molar del

Tabla II. Datos cristalográficos para L.

Fórmula empírica	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Color y forma	Amarillo prismático
Tamaño del cristal	0.36 x 0.20 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2(1)/c
Dimensiones de la celda unitaria	a= 7.4290 (10) Å b=15.503(2) Å c=7.083(10)Å α= 90.00° β=108.65(2)° γ=90.00°
Volumen	772.93(18) Å <sup>3</sup>
Peso fórmula	139.2
Densidad (calc.)	1.402g/cm <sup>3</sup>

Ni(II) unido a L. Este resultado muestra la afinidad del ligando por el ion metálico.

Además, se estudió el comportamiento del complejo en disolución por conductimetría, mostrándose los resultados en la tabla III. De acuerdo con los resultados de dicho estudio y

Tabla III. Determinación de la constante de formación de  $[\text{NiL}_2]\text{SO}_4$  por conductimetría.

Concentración Molar $[\text{NiL}_2]\text{SO}_4$	$\mu\text{S/m}$	$\wedge_{\text{eq}}$	C $\wedge$	1/ $\wedge$
5x10 <sup>-4</sup>	1180	2360	1.18	4.24x10 <sup>-4</sup>
2x10 <sup>-4</sup>	930	4650	0.93	2.15x10 <sup>-4</sup>
8x10 <sup>-5</sup>	650	8125	0.65	1.23x10 <sup>-4</sup>
3x10 <sup>-5</sup>	420	14000	0.42	7.14x10 <sup>-5</sup>
2x10 <sup>-6</sup>	350	175000	0.35	5.71x10 <sup>-6</sup>
Kf = 1.25*10 <sup>6</sup>				
$\frac{1}{\wedge} = \frac{C\wedge}{K_f \wedge_0^2} + \frac{1}{\wedge_0}$ ecuación 1				
$\wedge$ Conductividad equivalente				
$\wedge_0$ Conductividad equivalente a dilución infinita				
C Concentración molar del compuesto				

aplicando la ecuación 1<sup>25</sup>, se determinó la constante de disociación del complejo, el inverso del valor conduce a la constante de formación propuesta de  $K_f = 1.25 \times 10^6$ . Teniendo en cuenta este valor se puede decir que la estabilidad termodinámica del complejo se hace evidente.

En la medición del punto de fusión del complejo de L con Ni(II), se observó que a la temperatura de 87°C ocurre un cambio de color; dado que esta temperatura es menor a 100°C, se puede pensar que dicho cambio se debe a la eliminación de agua no esencial del tipo higroscópica o de hidratación. Al seguir aumentando la temperatura, el compuesto permanece estable hasta más allá de los 300°C en donde se da la descomposición del compuesto.

En el análisis de los termogramas (figura 3) obtenidos del estudio térmico realizado al complejo, se observa, en el caso de termogravimetría, señales debidas a la pérdida en peso del compuesto a la temperatura de aproximadamente 90°C y un pico endotérmico para el caso del termograma diferencial. Como es bien sabido, los compuestos a esa temperatura pierden agua no esencial, probablemente del tipo higroscópico y/o de hidratación, tal es el caso del complejo de níquel(II), por lo que la posibilidad de que el agua se encuentre coordinada al elemento central es poco probable.<sup>26</sup>

Se realizaron estudios electroquímicos sobre el complejo  $[Ni(II)L]SO_4$ , éste logró polimerizarse en la superficie de electrodos de CV (carbono vítreo) e ITO (óxido de indio y estaño) comprobándose la modificación química en la superficie de los mismos

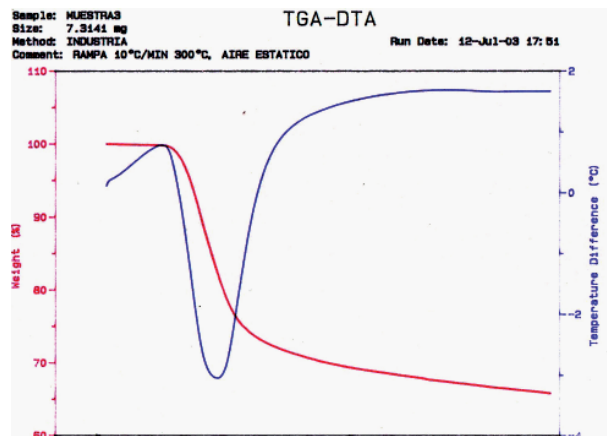


Fig. 3. Termogramas realizados al complejo  $[Ni(II)-L]SO_4$ .

por la presencia de picos de oxidación y reducción característicos del par redox  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  al aplicar la técnica de voltamperometría cíclica en barridos de 30 ciclos.

Se probaron diferentes condiciones en cuanto a las velocidades de barrido y pH para modificar químicamente ambos electrodos. De acuerdo a los voltamperogramas obtenidos, las mejores condiciones se encontraron a pH 10 y velocidad de barrido de 250 mV/s, como se muestra en las figuras 4 y 5.

La modificación del CV (CVM) y del ITO (ITOM) se comprobó sumergiendo cada electrodo modificado en una disolución libre de complejo, con sulfato de sodio 0.1 M como electrolito soporte, a pH 10. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 250mV/s, a 1 ciclo, con un barrido de potencial de 0 a 1000mV.

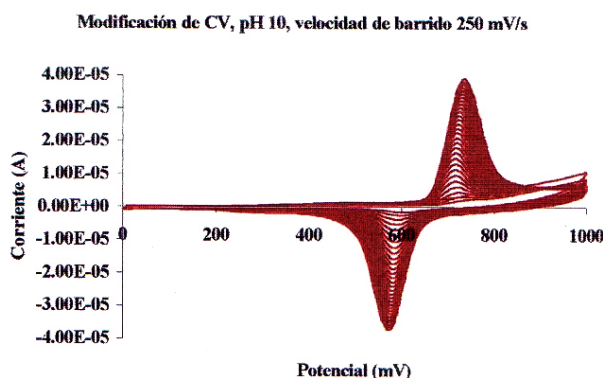


Fig. 4. Modificación de CV, pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 30 ciclos. Disolución 1mM  $[Ni(II)-L]SO_4$ , 0.1 M  $Na_2SO_4$ , barrido de potencial de 0 a 1000mV.

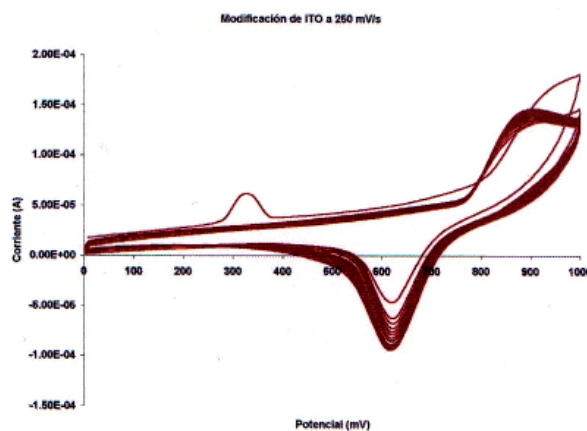


Fig. 5. Modificación de ITO, pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 30 ciclos. Solución 1mM  $[Ni(II)-L]SO_4$ , 0.1 M  $Na_2SO_4$ , barrido de potencial de 0 a 1000mV.

En los voltamperogramas obtenidos (figuras 6 y 7) se muestran los picos de oxidación y reducción del par Ni(II)/Ni(III), lo que pone en evidencia la presencia de este metal en la superficie del electrodo, por lo que se puede sugerir que la modificación de los electrodos se llevó a cabo con éxito.

Para la realización de la prueba de CV modificado como sensor del 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), se llevaron a cabo los experimentos a pH 10 considerando que fueron los mejores resultados para la modificación del electrodo. Primeramente se realizó el experimento en ausencia del 2,4-DCF utilizando solamente el electrolito soporte con el CVM, no observándose ninguna señal importante. Posteriormente se llevó a cabo el experimento en

presencia del 2,4-DCF, encontrándose un pico de oxidación y uno de reducción que se atribuyen al compuesto clorado (figura 8).

En la figura 8 se puede apreciar, un pico de oxidación después del pico de oxidación del 2,4-DCF, el cual se cree que pertenece a la oxidación del níquel, aunque desplazado a potenciales más positivos.

Igualmente se observa otro pico de reducción antes del pico de reducción del 2,4-DCF, que probablemente pertenece a la reducción del níquel pero al igual que el pico de oxidación, desplazado a potenciales más positivos. Esto sugiere que a pH 10 el electrodo CVM es sensible al compuesto 2,4-DCF pero la película del complejo se destruye o se pasiva, esto sienta las bases para un estudio más profundo sobre la potencialidad del complejo de níquel como modificador de electrodos.

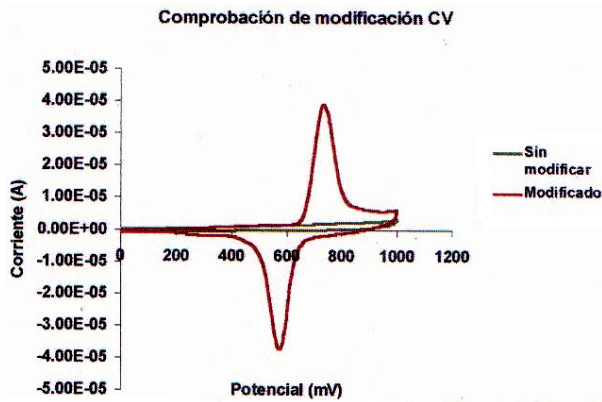


Fig. 6. Comprobación de la modificación del electrodo de CV. Disolución, 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 1 ciclo, barrido de potencial de 0 a 1000mV.

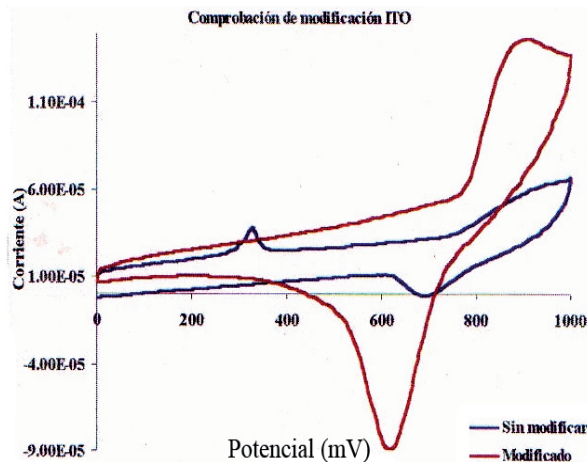


Fig. 7. Comprobación de la modificación del electrodo de ITO. Disolución, 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 1 ciclo, barrido de potencial de 0 a 1000mV.

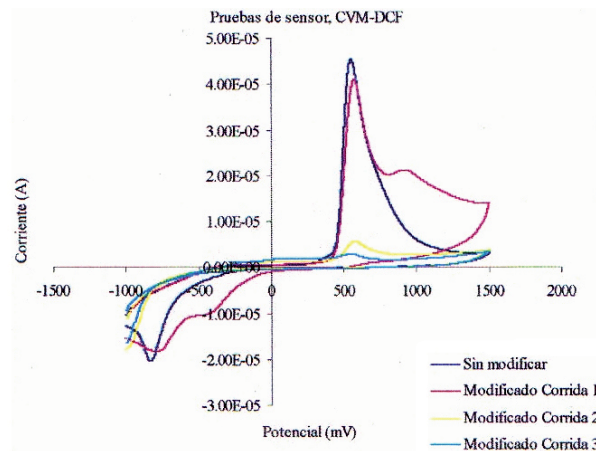


Fig. 8. Prueba del CVM como sensor del 2,4-DCF. Disolución, 3mM de 2,4-DCF, 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 1 ciclo, barrido de potencial de -500 a 1500mV.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, la condensación de base de Schiff es adecuada para la síntesis del ligando L. Del estudio de la interacción del macroligando N,N'-bis(2-nitrobenil) etilendiimina con el Ni(II) llevado a cabo por Absorción Atómica, se puede deducir la afinidad que presenta dicho ligando hacia el ion metálico, lo que se corrobora con los resultados obtenidos de la caracterización del producto que indican la formación del complejo metálico correspondiente. El estudio por conductimetría para

la determinación de la constante de formación del complejo, ( $K_f = 1.25 \times 10^6$ ) indica su estabilidad termodinámica. El complejo  $[\text{Ni(II)L}]\text{SO}_4$  se polimeriza electroquímicamente modificando la superficie activa de electrodos de carbono vítreo y de ITO, los resultados de los análisis muestran que la modificación se ve más favorecida en el conductor de CV que en el de ITO.

De acuerdo a los resultados preliminares el electrodo de CV modificado tiene la capacidad para detectar el derivado fenólico 2,4-diclorofenol y electrocatalizar la degradación anódica de este compuesto, sin embargo es necesario encontrar las condiciones bajo las cuales no se destruya o inhíba al electrodo de su actividad electroquímica por interacción con el 2,4-DCF.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo con el proyecto PAICYT.

A la administración de la Facultad de Ciencias Químicas por el apoyo brindado en la realización de este proyecto.

Por último muy especialmente a las estudiantes de la Carrera de Licenciado en Química Industrial, Perla Martínez Cedillo por la realización de algunos de los experimentos y a Olga Inira Espinosa Saldaña por la realización de los estudios de Voltamperometría Cíclica.

## REFERENCIAS

1. Adams, H. and Nájera, B. A.; "The Interaction of  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Zn}^{II}$  and  $\text{Pb}^{II}$  with a pyridinyl-derived  $\text{N}_5$ -macrocycle." *J. Coord. Chem.*, 56, 14 (2003) 1215-1222.
2. Nájera, B. Schiff base Macrocycle Ligands and their Complexes, University of Sheffield, thesis for the Degree of the Doctor oh Philosophy, U.K. (1999).
3. Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Kitchen, S. J.; and Nájera, B. A.; "The interaction of  $\text{Cu}^{II}$  and  $\text{Ni}^{II}$  with a pyridinyl-derived  $\text{N}_5$ -macrocycle." *Anales de Química*; 93 (1997) 3-6.
4. Fenton, E.D. & Nájera, B.; A new Expanded Schiff-Base Cryptand. *J. Coordination Chemistry*, 54, 3-4, (2001) 239-246.
5. Atria, A.M. Moreno, Y. Spodine, E Garland, T.. Baggio, R "A Discrete Dinuclear  $\text{Cu(II)}$ - $\text{Gd(II)}$  Complex Derived from a Schiff Base Ligand,  $[\text{CuGd(ems)(NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cu(ems)(ems: N,N'-ethylene-bis-5-methoxy salicylaldimine)}$ , *Inorganic Chimica Acta*, 335 (2002) 1-6.
6. Y. Sunatsuki, Y. Motoda, and N. Matsumoto, "Copper(II) cComplexes with multidentate Schiff base ligands containing imidazole groups: ligand-complex or self-complementary molecule", *Coordination Chemical Reviews*, 226, 1-2 (2002) 199-209.
7. F. Bedioui and G. Gutierrez, and C.B. Charreton "Metalloporphyrin, metallophthalocyanine and related macrocycle complex-base film modified electrodes: Review of selected significant designs and applications to the electrochemical detection of pollutants", *Recent Res Devel. Electrochemical, Reviews París*. 2 (1999) 91-108.
8. S Trevin, F. Bedioui and M. G. Gómez, and C.B. Charreton, Electropolymerized Nickel Macroyclic Complex-Bases Films Design and Electrocatalytic Application, *J. Mater . Chem*, 7, 6 (1997) 923-928.
9. Raman, N. Ravichandran, S. Thangaraja, C. "Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II), Zinc(II) Complexes of Schiff base derived from benzil-2,4-dinitroprnylhidrazone with aniline". *J.Chem. Sci.*; 4 (2004) 215-219.
10. Adams, H. Nájera, B.A. "The Interaction of  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  and  $\text{Pb(II)}$  with a Pyridinyl-Derived  $\text{N}_5$ -Macrocycle", *J. Coord.Chem*, 56,14 (2003) 1215-1222.
11. Raman, N. Muthuraj, Y. Ravichandran, S, Kuilandaisamay, A. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Behaviour of "Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II), Zinc(II) Complexes Acetylacetone and p-anisidine". *Proc. Indian. Acad.Sci.(Chem. Sci)*. 115 (2003) 161-167.
12. Reza, M. Emami, M. Niasart, M. S. "Novel Copper(II)-Selective Sensor Based on a New Hexadentates Schiff's Base" *Bull. Korean Chem. Soc.*; 23, 10 (2002) 1394-1398.

13. Obregón Solís, E.; Rodríguez de Barbarín, C.; Elizondo de Cota, P.; y Nájera Martínez, B.; "Estudio cristalográfico de los intermediarios del N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano." *Ciencia UANL*; 4, 4 (2001) 435-440.
14. E. Trollund, P. Ardiles, M. J. Aguirre, S. Biaggio, and R. C. Rocha, "Spectroelectrochemical and Electrical Characterization of Poly(cobalt-tetraaminophthalocyanine)-modified Electrodes: Electrocatalytical Oxidation of Hidrazine", *Polyhedron*, 19, 22-23 (2000) 2303-2312.
15. N.R Armstrong, "Porphyrins and Phthalocyanines as Materials" *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. ; 4, 4 ( 2000) 414-417.
16. M. Ebadi, A.B.P. Lever, "Electroreduction of Nitrite Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Phthalocyanine Modified Graphite Electrode", *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. ; 7, 8 ( 2003) 529-533.
17. J. Losada, I. Del Peso and L. Beyer, "Electrochemical and spectroelectrochemical Properties of Copper(II) Schiff Base Complexes" *Inorganic Chimica Acta*; 321, 1-2 (2001) 107-115.
18. A. Alatorre, J. Manriquez, F.J. Acevedo, S. Gutiérrez, F. Bedioui. "Electrocatalysis of the Reduction of Organic Halide Derivatives at Modified Electrodes Coated by Cobalt and Iron Macrocyclic Complex-Based Films: Application to the Electrochemical Determination of Pollutants", *Analisis*; 28 (2000) 228-244.
19. J. Manriquez, J.L. Bravo, S. Gutierrez, S. Succar, B.C. Charreton, F. Alatorre Abedioui, Electrocatalysis of the oxidation of alcohol and phenol derivative pollutants at vitreous carbon electrode coated by nickel macrocyclic complex-based films *Analytica Chimica Acta*, 378 1-3 (1999) 159-168.
20. Ferrer, S.J. Gutiérrez, S. Bedioui F. Alatorre, A. "Amperometric Detection of Urea in Aqueous Solution by Poly(Ni-cyclam) Film-modified Glassy Carbon Electrode ", *Electroanal*, 15 (2003) 70-74.
21. M. Shamsipur, M. Yousefi, G.M. Reza, and M. Faal-Rastgar, "Highly Selective Sulfate PVC-Membrane Electrode Based on 2,5-diphenyl-1,2,4,5-tetraaza-bicyclo[2,2,1]heptane as a Neutral Carrier" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82, 1 (2002) 105-110. A.
22. Silva, A.R. Martins, M. Freitas, M.A. Valente, A. Freire, C.. de Castro, B. Figueiredo, J.L "Immobilisation of Amine-Functionalised Nickel(II) Schiff Base Complexes Onto Activated Carbon Treated With Thionyl chloride". *Microporous and Mesoporous Materials*. 55, 3 ( 2002) 275-284.
23. Ortiz, B. Park, S-M. "Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Cobalt Salen and Salophen as Oxygen Reduction Catalysts" *Bull Korean.Chem.Sov.* 21, 4 (2000) 405-411.
24. Simon, E. Sablé, E. Handel H. L'Her M. "Electrodes Modified by Conducting Polymers Bearing Redox Sites: Ni- and Co-Cyclam Complexes on Polypyrrole". *Electrochimica Acta*; 45, 6 (1999) 855 – 863.
25. Skoog, D. Holler, J. Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental*; ed. 5; España; McGraw-Hill; (2001); ISBN: 8448127757.
26. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*; ed. 6; U.S.A.; Wiley Interscience; (1999); ISBN: 0-471-19957-5.