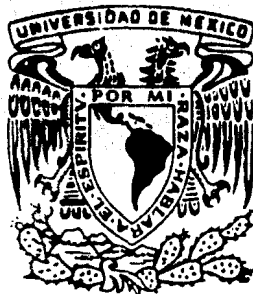


2 Ej. No. 5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
QUIMICA

ESTABILIDAD DE COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE

T E S I S
que para obtener el título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a :
ROSA ISABEL GADEA LACASA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

1. Prólogo-----	1
2. Antecedentes-----	3
2.1. Introducción-----	3
2.2. Importancia de los complejos mixtos-----	4
2.3. Caracterización de la estabilidad de complejos mixtos-----	6
2.4. Factores que intervienen en la estabilidad----	9
2.5. Complejos mixtos de Cu^{2+} -----	10
2.6. Aminoácidos-----	13
3. Resultados y discusión	
3.1. Introducción-----	17
3.2. Justificación del método-----	19
3.3. Método para la determinación de constantes de estabilidad-----	23
3.4. Resultados y discusión-----	28
4. Conclusiones-----	40
5. Parte experimental-----	42
6. Bibliografía-----	46
Abreviaturas-----	49

ABREVIATURAS

bipi	2,2-bipiridina
fen	1,10-fenantrolina
gli	glicina
ala	alanina
ser	serina
fala	fenilalanina
tir	tirosina
M	ión metálico
A,B	ligantes
MB	complejo binario Cu(aminoácido) ⁺
MAB	complejo ternario Cu(fen)(amino- ácido) ⁺
MA ⁻ B	complejo ternario Cu(bipi)(amino- ácido) ⁺
H	protón H ⁺

CAPITULO 1

PROLOGO

El objetivo de este trabajo es el estudio de algunos complejos ternarios, que pueden ser importantes dentro de los procesos biológicos que se llevan a cabo en las células. Se escogió el cobre ya que además de ser un metal esencial para los organismos, es fácil su estudio ya que casi siempre forma complejos con número de coordinación de 4, lo cual implica que tratándose de ligantes bidentados, sólo se complejará con 2, el primer ligante es una amina aromática (bipi) o (fen), y el otro un aminoácido.

El presente trabajo se refiere al estudio de diferentes complejos, especialmente su estabilidad. El capítulo 2 se dedica a la revisión de los antecedentes, allí se muestra la importancia de su estudio, mencionando algunas reacciones y sistemas donde participan de manera activa los complejos de iones metálicos en general, y en particular dentro de sistemas biológicos. En este mismo capítulo, se explica en qué consiste la estabilidad, la forma en que ésta nos ayuda a la caracterización de los complejos ternarios, y algunos factores de los que depende. Por último se habla más concretamente de los complejos de cobre, ya que son de este metal los estudiados en el trabajo. Aunque todavía más específicos pero de importancia aquí, son las partes dedicadas a $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$, y a los aminoácidos.

El siguiente capítulo, el 3, está dedicado a los resultados y discusión, se empieza por dar la justificación del método empleado para la medición y el cálculo de estabilidad, a conti-

nuación se explica el método seguido, para por último dar los resultados y el análisis detallado de los mismos.

En el capítulo 4 llamado conclusiones, se resumen los resultados obtenidos, y basándose en el análisis se dan las conclusiones.

El capítulo 5 contiene la parte experimental, en él se expone como se llevó a cabo el experimento, la preparación de los reactivos, el montaje del equipo y la realización de las mediciones.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

Lo conocido es finito, lo desconocido infinito; desde el punto de vista intelectual estamos en una pequeña isla en medio de un océano ilimitable de inexplicabilidad.

T.H. Huxley (1887)

En los últimos años se ha desarrollado notablemente la bioinorgánica, como una rama de la química que estudia las interacciones de los iones metálicos con los sistemas vivos. De acuerdo a esta interacción se pueden clasificar los iones metálicos en:

a) Esenciales: Aquellos que cumplen una función específica dentro de las reacciones metabólicas y sin los cuales dicha función no se lleva a cabo, entre ellos están: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} .

b) No esenciales: Ayudan a que las reacciones se efectúen más rápidamente por ejemplo, pero su deficiencia no tiene consecuencias graves: V^{2+} , Cr^{2+} y Sn^{2+} .

c) Tóxicos: Son los que inhiben alguna función metabólica, ejemplo: Cd^{2+} , As^{2+} , Hg^{2+} , Be^{2+} y Pb^{2+} . [6]

Los iones metálicos cumplen con variadas funciones dentro de los procesos biológicos, al respecto existen innumerables ejemplos, algunos de ellos los siguientes: En plantas, para llevar a cabo la fotosíntesis, se requiere de una molécula capaz de ab-

sorber eficientemente fotones, y transferir dicha energía también eficientemente, la molécula es la clorofila y contiene Mg. En animales se requiere de una molécula transportadora de oxígeno, esta es la hemoglobina con Fe. En algunos animales inferiores, la molécula es la hemocianina con Cu. La gran mayoría de las reacciones fisiológicas necesitan de una enzima, generalmente son metaloenzimas con diferentes iones metálicos: rubredoxinas y ferredoxinas con Fe, anhidrasa carbónica y carboxipeptidasa con Zn, ácido ascórbico oxidasa y tirosinasa con Cu, xantina oxidasa y nitrogenasa con Mo, entre otras. Ocasionalmente además de la enzima las reacciones requieren de una coenzima, como es la cobalamina o vitamina B₁₂ con Co. Iones de Na⁺ y K⁺ son acarreadores de carga, y además controlan las funciones de la pared celular mediante la bomba de sodio. El control de mecanismos activadores de enzimas, es realizado por iones de Ca²⁺ y Mg²⁺. Los anteriores ejemplos prueban que los iones metálicos son indispensables en los procesos biológicos.[1,2]

2.2 Importancia de los complejos mixtos

Los complejos mixtos son aquéllos en los que se tienen dos o más ligantes diferentes unidos a un mismo ión metálico. En fluidos biológicos es frecuente encontrar este tipo de compuestos, ya que se encuentran millones de ligantes potencialmente compitiendo por los iones metálicos. Dentro de los complejos mixtos los más sencillos son los ternarios, o sea los que consisten en el ión metálico y dos ligantes diferentes. Estos complejos ternarios

juegan un papel importante en los procesos biológicos; son los responsables de la formación de estructuras específicas, están involucrados en el transporte activo de sustancias a través de las membranas celulares, y además son parte de gran cantidad de enzimas, que requieren del ión metálico para ser catalíticamente activas, formando un complejo enzima-ión metálico-sustrato. Se ha demostrado que las reacciones enzimáticas ocurren dentro de la esfera de coordinación del ión metálico, por lo que se sugiere que es en gran parte el ión metálico, el que le da a las enzimas su especificidad y selectividad. Como ejemplo de las reacciones orgánicas que se efectúan en los organismos vivos gracias a las metaloenzimas están: La hidrólisis de ésteres de α -aminoácidos, formación de bases de Schiff, descarboxilación selectiva y oxidación de aminoácidos, entre otras. [1,2,3,4,5]

Ya que los complejos ternarios tienen un papel tan importante es necesario su estudio. Una de las propiedades que nos da gran información es la estabilidad, ésta da el criterio para deducir si la formación de un complejo dado está favorecida, o si se puede desplazar fácilmente un ligante por otro. Este último aspecto es particularmente importante en la activación e inactivación de enzimas, porque si un inhibidor forma un complejo más estable con el ión metálico que la propia enzima, la metaloenzima se inactiva, si la enzima catalizaba una reacción ésta se detendrá. Un ejemplo más práctico es aplicar el inhibidor que forma complejos muy estables con un virus, con ello logramos que algunas de las reacciones que llevaba a cabo queden interrumpidas, si eran reacciones vitales, acabamos con el virus y la enfermedad que provo-

ca. Sin embargo, para poder llegar a controlar las reacciones metabólicas, se requiere de un estudio sistemático de gran cantidad de complejos mixtos, algunos ya han sido estudiados, pero es una pequeñísima parte dentro de la infinidad de complejos que se pueden formar, debido a la gran variedad de ligantes.

2.3 Caracterización de la estabilidad de complejos mixtos

La forma más general de expresar la ecuación de formación de un complejo mixto, es a través del siguiente equilibrio:



M es el ión metálico y A, B los ligantes. Su correspondiente constante de estabilidad es:

$$\beta_{MAB}^M = \frac{[MAB]}{[M][A][B]} \text{-----} (2)$$

El valor de la constante nos indica cuando se desplaza la reacción a uno u otro lado de la ecuación de equilibrio, en otras palabras indica en qué cantidad se forma el complejo, en este caso un complejo ternario.

Tanto en la ecuación anterior como en las subsiguientes se omitieron las cargas, ello se hizo para dar a las expresiones mayor claridad y generalidad.

Para obtener el complejo ternario, se puede partir de M, A y B por separado como en la ecuación (1), o bien de cualquiera

de los dos complejos binarios, de tal manera se deben considerar dos constantes más:



$$K_{MAB}^{MA} = \frac{[MAB]}{[MA][B]} \quad \text{-----} \quad (4)$$



$$K_{MAB}^{MB} = \frac{[MAB]}{[MB][A]} \quad \text{-----} \quad (6)$$

Cada complejo binario tiene a su vez una reacción de formación, con su respectiva constante de estabilidad:



$$K_{MA}^M = \frac{[MA]}{[M][A]} \quad \text{-----} \quad (8)$$



$$K_{MB}^M = \frac{[MB]}{[M][B]} \quad \text{-----} \quad (10)$$

En adelante se trabajará con logaritmos de las constantes, tanto para K como para β , porque hacen más fácil el manejo de los números.

Usando las ecuaciones (2,8,10) se reescriben las ecuaciones (4,6), obteniéndose las expresiones siguientes:

$$\text{Log } K_{MAB}^{MA} = \text{Log } \beta_{MAB}^M - \text{Log } K_{MA}^M \text{ ----- (11)}$$

$$\text{Log } K_{MAB}^{MB} = \text{Log } \beta_{MAB}^M - \text{Log } K_{MB}^M \text{ ----- (12)}$$

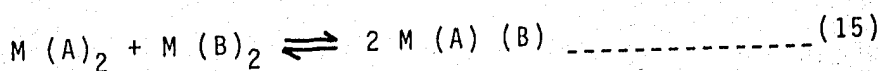
Mediante estas últimas dos ecuaciones se puede ir comparando la estabilidad de los complejos binarios y ternarios. H. Sigel ha desarrollado un parámetro para estos fines, que es ΔLogK , [8,9], y se expresa como:

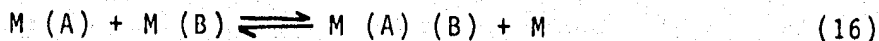
$$\Delta \text{LogK} = \text{Log } K_{MAB}^{MA} - \text{Log } K_{MB}^M = \text{Log } K_{MAB}^{MB} - \text{Log } K_{MA}^M \text{ (13)}$$

$$\Delta \text{LogK} = \text{Log } K_{MAB}^M - (\text{Log } K_{MA}^M + \text{Log } K_{MB}^M) \text{ ----- (14)}$$

El ΔLogK compara la entrada de un ligante a un ión metálico libre, con la entrada al mismo ión metálico ya coordinado con un primer ligante. En muchos casos el valor del parámetro es negativo, debido a que por lo general cada vez que entra un ligante se hace más difícil que se coordine otro, en otras palabras, el ión libre se encuentra más desprotegido. La relación entre sus constantes de estabilidad será, $K_{ML}^M > K_{ML_2}^M$, sin embargo existen algunos casos en los que por ciertos factores, que dan estabilidad adicional, el valor de ΔLogK es positivo.

Otras ecuaciones que se han empleado para caracterizar la estabilidad de complejos mixtos son:





2.4 Factores que intervienen en la estabilidad

Son muchos los factores que contribuyen a la estabilidad de un complejo mixto, pueden ser del medio como; la fuerza iónica, el disolvente, la temperatura, el factor estadístico, y factores internos de la molécula por ejemplo; la neutralización de cargas, formación de enlaces π , formación de enlaces de hidrógeno, interacción entre ligantes, simetría del complejo, formación de bases de Schiff, factor estérico, etc... Algunos de los factores antes mencionados serán ampliados a continuación, por ser los que aportan mayor contribución a la estabilidad, sobre todo tomando en cuenta los complejos de este trabajo.

a) Fuerza iónica

Es un factor que influye considerablemente en la estabilidad de los complejos, en complejos ternarios con la misma carga que los binarios, la estabilidad se incrementa proporcionalmente a la fuerza iónica. En los casos donde cambia la carga la estabilidad decrece al aumentar la fuerza iónica [1]. Dependiendo de la sustancia que se utilice para lograr que permanezca constante la fuerza iónica, variará la constante de estabilidad, los valores que se obtienen experimentalmente si se usan soluciones de $I=0.1M$ en un caso con KNO_3 y otro con $NaClO_4$ son diferentes [10,4]. Por todo lo anterior se debe especificar al reportar una constante de estabilidad, las condiciones de fuerza iónica, tanto de molaridad como de sustancia con la que se le dió dicha fuerza iónica.

b) Factor estadístico

Factor que se refiere a la posibilidad de que se forme el complejo mixto, respecto a cualquier otra combinación. En general la tendencia a la formación de los complejos mixtos dada por este factor se cumplen, aunque los cálculos para las constantes de estabilidad encontradas teóricamente tomando en cuenta solo este factor, no coinciden con los hallados experimentalmente. De ello se deduce que se tienen que considerar otros factores, sobre todo si se quieren datos cuantitativos. [1,2,11]

c) Formación de enlaces π

La presencia de ligantes con sistemas π , en la formación de los complejos mixtos con metales es importante, pues le confiere estabilidad adicional. Ello se explica por la formación de retroenlaces π entre los orbitales π de antienlace vacíos del ligante, y los orbitales d semillenos del metal (orbitales 3d en el caso del cobre).

La existencia de retroenlaces π además de los sigma, le dan una mayor estabilidad, ya que su interacción será mayor. Cuando introducimos un segundo ligante, su entrada también estará favorecida si se trata de un ligante que posee sistemas π , lo que sucede es que se forma una retrodonación entre todas las especies, con lo que la estabilidad se incrementa.

Otra explicación de la estabilidad de complejos ternarios con ligantes aromáticos o sea con sistemas π , como serían (bipi) y (fen), está basada en el principio de "ácidos y bases, duros y blandos" de Pearson, el cual nos dice que ácidos duros prefieren asociarse a bases duras, mientras que los ácidos blandos prefie-

ren las bases blandas. El cobre es un ácido ni blando ni duro, los ligantes aromáticos que mencionamos tienen grupos que son bases intermedias, ya que ambos son intermedios y de acuerdo al principio de Pearson, se forma un complejo estable. Al formarse la nueva especie, da lugar a una molécula más dura por el retro-enlace π , por eso forma especies muy estables con ligantes que contienen oxígeno. También forma especies estables con otras moléculas que aunque no contienen oxígeno para coordinarse, son relativamente duras, o contienen también orbitales π disponibles.

[7]

d) Neutralización de carga

Es de esperarse que en la formación de complejos donde exista neutralización de cargas, se incremente la estabilidad, esto es cierto y efectivamente se forman complejos por atracción electrostática, sin embargo, se ha demostrado que no es un factor fundamental, o sea que en comparación con los demás factores es pequeño. [3]

2.5 Complejos mixtos de Cu^{2+} . ($\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$)

El cobre en su estado de oxidación $2+$ tiene una configuración d^9 , presentando una geometría molecular octaédrica distorsionada, con cuatro enlaces cortos en el plano y dos más largos en posición trans. Los complejos ternarios con el ión Cu^{2+} , muestran una fuerte tendencia a conformar estructuras cuadradas (octaedro muy distorsionado). [1,2,12]

Para las reacciones catalíticas en las que el Cu^{2+} inter-

viene, se ha desarrollado un modelo también aplicable a otros metales, enzima-ión metálico-substrato basado en la formación de un complejo ternario. La estabilidad de dichos complejos determina que las reacciones que catalizan se llaven a cabo, y en qué condiciones. Complejos como $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$ entre otros, son especialmente efectivos como catalizadores, por ejemplo en la descomposición catalítica del agua oxigenada, la descarboxilación de oxaloacetato, hidrólisis de diisopropil fluorofosfato, etc... En todas las reacciones anteriores la acción catalítica se incrementa con la coordinación del ión metálico al ligante aromático, comparado con la acción del ión metálico acuoso. [13,14]

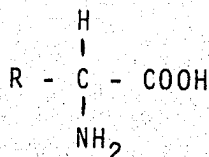
Las bases nitrogenadas aromáticas como son los ligantes (bipi) y (fen), dan a sus respectivos complejos ternarios con Cu^{2+} características de estabilidad propias. Se sabe que cuando el segundo ligante es un donador de oxígenos, se obtiene un complejo muy estable, por lo contrario en los casos en que el segundo ligante se trata de un donador de nitrógeno decrece la estabilidad, el caso intermedio sería aquél en que el ligante tenga donadores oxígeno y nitrógeno. En este último caso la estabilidad es intermedia entre los puramente donadores de oxígeno y los de nitrógeno.

Además del tipo de átomo que se coordinará directamente al ión metálico, hay que tomar en cuenta otras interacciones como la formación de retroenlaces π . Tanto (bipi) como (fen) poseen sistemas π , y si el segundo ligante también los tiene, ocurre un efecto de cooperatividad entre ambos sistemas, resultando de ello mayor estabilidad. [1,13,16,15,3]

2.6 Aminoácidos

Todos los sistemas vivos están constituidos por proteínas, que a su vez están conformados por aminoácidos, es por ello que son los ligantes potenciales más importantes para la formación de complejos ternarios en organismos, ya que siempre están presentes.

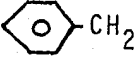

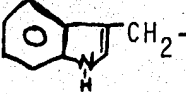
Los aminoácidos son moléculas con un grupo amino y uno ácido, dependiendo la colocación de estos dos grupos, el aminoácido puede ser α , β ó γ . Los que se hallan en las proteínas son únicamente α -aminoácidos, se les llama α cuando tienen el grupo amino, en el carbono α respecto al carbonilo, o sea en el carbono unido al carbonilo:

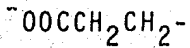
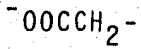
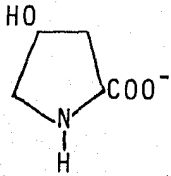
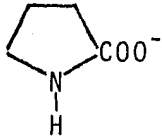
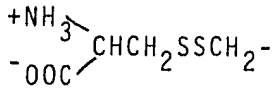
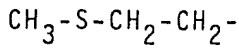
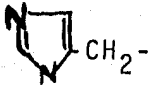
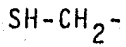


Los aminoácidos presentes en los organismos vivos, y que por ello son de interés biológico están en la TABLA 1.

Los aminoácidos tienen propiedades ácido-base características, a valores bajos de pH se encuentran como ácidos dibásicos ($^+\text{NH}_3\text{CHR}\text{COOH}$). A medida que aumenta el pH pierde un protón del grupo carboxilo, dando lugar a la especie eléctricamente neutra ($^+\text{NH}_3\text{CHR}\text{COO}^-$). Un mayor incremento en el pH provoca la pérdida de otro protón, formándose la especie iónica ($\text{NH}_2\text{CHR}\text{COO}^-$). La primera ionización se realiza generalmente entre valores de pH (2.0-2.5), la segunda entre (9.0-10.0), si además el radical

TABLA 1

<u>R</u>	<u>NOMBRE</u>
H-	Glicina
CH ₃ -	Alanina
(CH ₃) ₂ -CH-	Valina
(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -	Leucina
CH ₃ -CH ₂ -CH- CH ₃	Isoleucina
OH-CH ₂ -	Serina
 -CH ₂	Fenilalanina
OH-  -CH ₂ -	Tirosina
CH ₂ -CH ₂ - OH	Treonina
 -CH ₂ -	Triptofano
O C-CH ₂ -CH ₂ - NH ₂	Glutamina
+NH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	Lisina
O C-CH ₂ - NH ₂	Aspargina
H ₂ N=N- NH(CH ₂) ₂ -CH ₂ - +H ₂ N-	Arginina
H ₃ N-CH-(CH ₂) ₂ -CH ₂ - OH	Hidroxilisina



Cisteína

Histidina

Metionina

Cistina

Prolina

Hidroxiprolina

Acido aspártico

Acido glutámico

R, tiene grupos ionizables presentará una tercera ionización, con su respectivo valor de pH para dicha ionización (pK_a). Las propiedades ácido-base son indispensables en el estudio de los complejos ión metálico-aminoácido, puesto que la especie activa para complejarse, es decir la que actúa como ligante, es únicamente la iónica ($NH_2CHRCOO^-$).

Los α -aminoácidos presentan estereoisómeros, por ser su carbono α asimétrico, en los sistemas vivos sólo se hallan presentes los levorotatorios, o sea L- α -aminoácidos. Tomando en cuenta que sólo los estereoisómeros "L" son importantes biológicamente hablando, son los que se estudian en este trabajo.

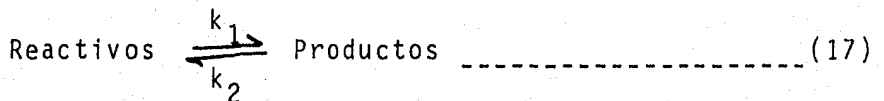
Para acabar con este capítulo hay que mencionar, que tanto las aminas aromáticas como (bipi) o (fen), como los aminoácidos son quelatos bidentados, es decir que se coordinan al metal por dos átomos, dando lugar a la formación de anillos quelato.

Como regla general, un complejo que contiene anillos quelato de 5 ó 6 miembros (como son los de este trabajo), tienen mayor estabilidad, su constante de formación es mayor que para un complejo que carezca de dichos anillos. Este efecto quelato, es un factor más que contribuye a la estabilidad de complejos como: $Cu(bipi)^{2+}$ o $Cu(fen)^{2+}$, además de los mencionados anteriormente en este mismo capítulo.

CAPITULO 3
RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Introducci3n

La estabilidad de un complejo est1 dada por el equilibrio qu1mico, entre la reacci3n de formaci3n de 3ste y la de descomposici3n. El equilibrio se establece cuando las velocidades de ambas reacciones se igualan:



k_1 y k_2 son las constantes de velocidad para la formaci3n y descomposici3n del complejo respectivamente. De acuerdo a las ecuaciones cin3ticas, la velocidad de la reacci3n de formaci3n se expresa mediante la siguiente ecuaci3n:

$$r_1 = k_1[\text{reactivos}] \text{ ----- (18)}$$

Para la de descomposici3n se tiene:

$$r_2 = k_2[\text{productos}] \text{ ----- (19)}$$

En el equilibrio las velocidades de estas dos reacciones se deben igualar:

$$r_1 = r_2 \text{ ----- (20)}$$

es decir:

$$k_1[\text{reactivos}] = k_2[\text{productos}] \text{-----} (21)$$

y reordenando:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]} \text{-----} (22)$$

Se sabe además que el segundo término de la última ecuación, equivale a la constante de equilibrio de la reacción, por lo tanto la podemos escribir como:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \text{-----} (23)$$

Cuando las concentraciones de los productos y reactivos son iguales, $k_1 = k_2$ y $K = 1$, sin embargo si hay un desplazamiento a alguno de los lados de la ecuación, el valor cambia. Cuando $k_1 \gg k_2$ entonces $K \gg 1$, y la reacción se halla desplazada a la derecha o sea que se favorece la formación de productos. Viceversa si $k_2 \gg k_1$ entonces $K \ll 1$, en ese caso se va hacia los reactivos. [23]

Existen varios métodos para calcular la estabilidad de complejos, entre ellos los que se basan en mediciones de pH, espectrofotometría y conductividad eléctrica, el más usado es el primero que aprovecha las propiedades ácido-base de los ligantes. [17]

Para hacer el estudio de la estabilidad de un complejo binario, es decir aquél en el que se tiene el ión metálico y un sólo ligante, Bjerrum desarrolló un método en el cual se define una función "ñ" que indica el grado de formación del complejo. El mé-

todo permite obtener las constantes de estabilidad, partiendo de datos que pueden provenir de titulaciones potenciométricas de pH, a los valores se les da un tratamiento relativamente sencillo para obtener el valor de las constantes. Sin embargo, cuando se trata de complejos ternarios, el problema se complica porque intervienen dos ligantes en competencia por el metal. En ciertos casos uno de los dos ligantes se compleja totalmente con el metal, entonces se puede simplificar el caso de complejos ternarios a binarios, tomando como metal al complejo metal-ligante, y estudiando la entrada del segundo ligante. [18,20]

3.2 Justificación del método

El método empleado para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos ternarios en este trabajo, es el desarrollado por Bjerrum para complejos binarios, considerando las especies $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$ como el ión metálico, estudiando la entrada del segundo ligante, un aminoácido. El método ha sido empleado ampliamente por H. Sigel y A.E. Martell, entre otros investigadores, para estudiar complejos similares a los nuestros.

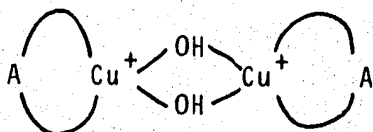
Para poder hacer la simplificación y tratar el problema como complejo binario, hay que demostrar que la formación del complejo 1:1 de $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ o $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$ es completa. [13,14,16]. En la demostración se usan datos de titulaciones potenciométricas de pH para: el ligante ya sea (bipi) o (fen) con un equivalente de ácido, el ligante con un equivalente de metal y uno de ácido, ambas curvas se comparan con la valoración de un e-

equivalente de ácido solo. FIGURAS 1 y 2.

Analizando las FIGURAS 1 y 2, llamando A al ligante (bipi) o (fen) según el caso, se observa que la valoración de AH^+ con NaOH presenta una curva característica de ácido débil, sin embargo la titulación de la mezcla 1:1 de Cu^{2+} y AH^+ , corresponde con la del ácido sólo H^+ hasta el punto de equivalencia, ésto quiere decir que todo el ácido H^+ está libre o sea que todo el ligante se encuentra acomplexado. Así se demuestra que cuando se tiene en solución un equivalente de Cu^{2+} y un equivalente de A se forma completamente el complejo 1:1 de CuA^{2+} .

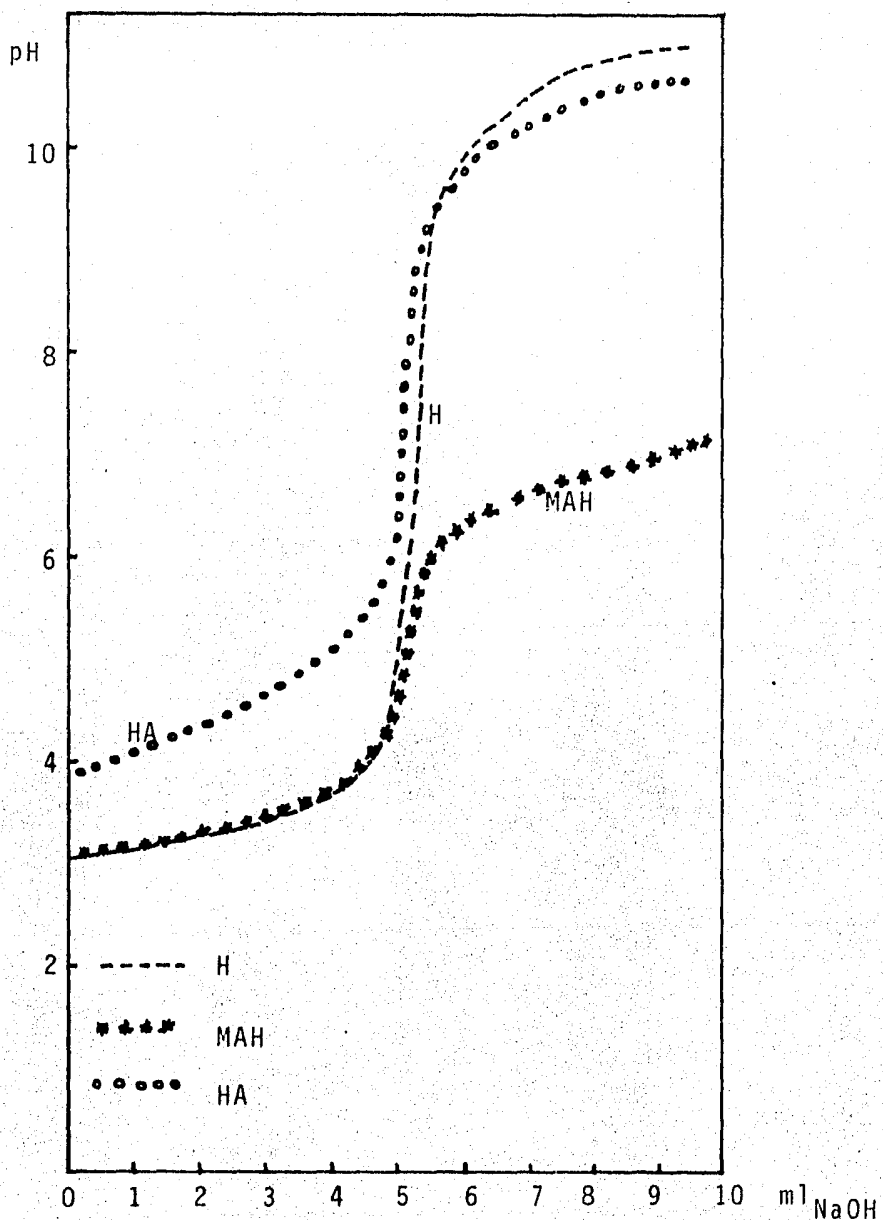
Después del punto de equivalencia el pH para la curva del ácido aumenta mucho más, debido a que su pH va a estar dado por la base fuerte OH^- proveniente de NaOH con la que se valora, en cambio para la curva del complejo CuA^{2+} el pH lo da una nueva especie, proveniente de la hidrólisis del complejo al agregar un exceso de NaOH. La especie formada es un dímero del $CuOHA^+$, que sería el complejo esperado con la pérdida de un protón del $[CuA(H_2O)_4]^{2+}$. [21,22]

La nueva especie tiene la siguiente estructura:



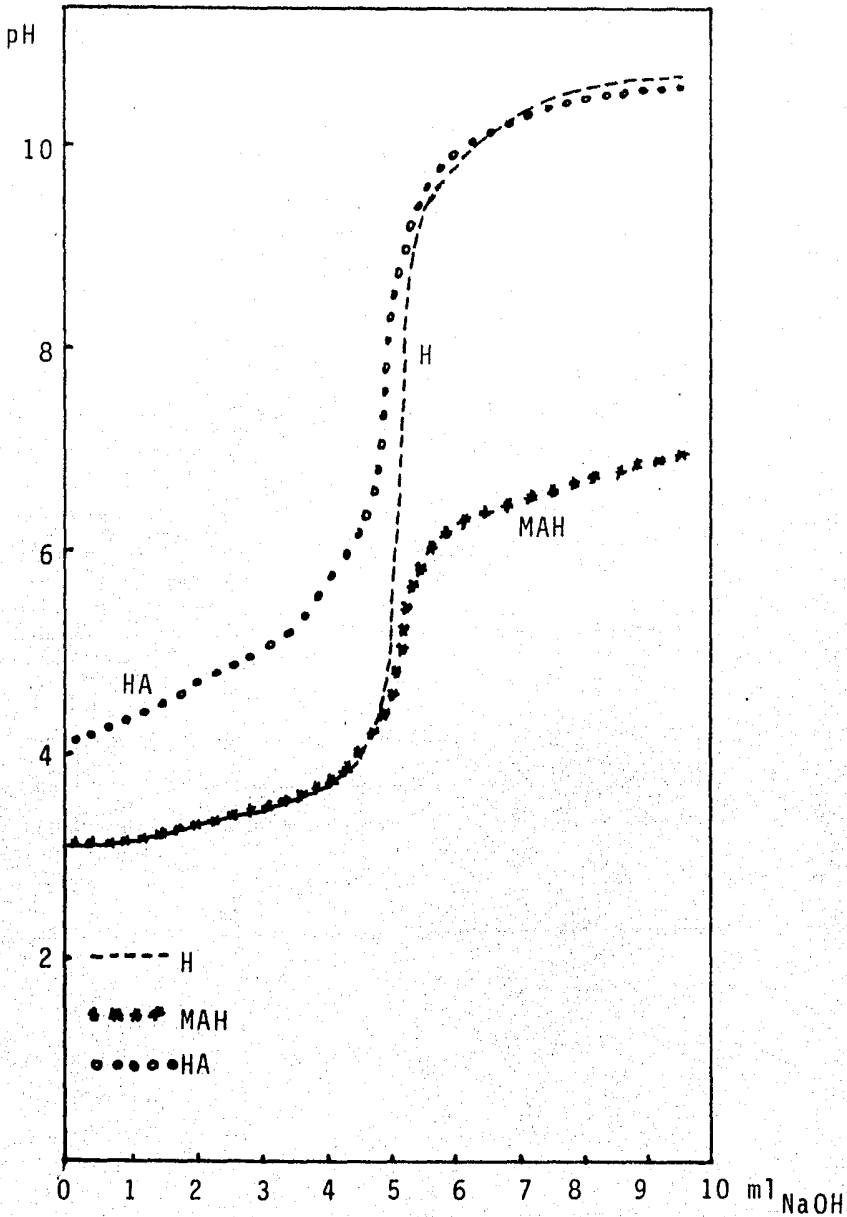
El dímero comienza a ser importante arriba de $pH=6.6$ para (bipi) y $pH=6.9$ para (fen) [21]. Cuando como en nuestro caso se están estudiando los complejos ternarios partiendo de CuA^{2+} , no se debe de tomar en cuenta valores de pH en los que el complejo

FIGURA 1



Titulación potenciométrica de 2,2-bipiridina con NaOH $10^{-2}M$ a $25^{\circ}C$ y $I=0.1M(KNO_3)$; A=(bipi); MA=complejo 1:1 de Cu^{2+} y (bipi); la concentración de las especies es $10^{-3}M$.

FIGURA 2



Titulación potenciométrica de 1,10-fenantrolina con NaOH $10^{-2}M$, a $25^{\circ}C$ y $I=0.1M(KNO_3)$; A=(fen); MA=complejo 1:1 de Cu^{2+} y (fen); la concentración de las especies $10^{-3}M$.

hidrolizado cobre importancia, ya que se considera como una especie parásita y por lo tanto no debe estar presente.

3.3 Método para la determinación de constantes de estabilidad

El método que se usará es el desarrollado por Bjerrum [19], considerando la especie CuA^+ como el ión metálico y encontrando la constante de estabilidad de la entrada del ligante B, que tiene propiedades ácido-base, en este trabajo se trata de un aminoácido, siendo su especie activa el ión B^- .

Se busca la constante para la reacción:



$$K = \frac{[\text{MB}^+]}{[\text{M}^{2+}][\text{B}^-]} \quad \text{-----} \quad (26)$$

En todo momento se manejarán las concentraciones de las especies, por lo tanto la constante obtenida quedará en función de la fuerza iónica, en este trabajo $I=0.1\text{M}$.

El ligante por sus propiedades ácido-base da lugar a la siguiente reacción de disociación. De tal manera que es uno de los factores de los que depende la constante de estabilidad del complejo ternario:



$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} \text{-----} (28)$$

Para determinar la constante de estabilidad el método propone una función " \bar{n} ", definida como los moles de ligante B^- que están formando parte del complejo, entre el total de moles del metal:

$$\bar{n} = \frac{\text{moles de } B^- \text{ enlazados con el metal}}{\text{moles totales de metal}} \text{-----} (29)$$

$$\bar{n} = \frac{[MB^+]}{[M^{2+}] + [MB^+]} \text{-----} (30)$$

Sustituyendo en la ecuación (30) la (28), se llega a la expresión:

$$\bar{n} = \frac{K[B^-]}{1 + K[B^-]} \text{-----} (31)$$

Además sabemos que el ligante puede estar libre, ya sea protonado o sin protonar, o bien formando enlace con el metal, de tal manera que " \bar{n} " se puede expresar también como:

$$\bar{n} = \frac{B_{\text{tot}} - [HB] - [B^-]}{M_{\text{tot}}} \text{-----} (32)$$

Como B_{tot} y M_{tot} son las moles iniciales (concentración a-

nalftica) del ligante y del metal respectivamente, se conoce su valor. Para calcular " \bar{n} " se requieren conocer tambien $[HB]$ y $[B^-]$, y para su determinación se usan las siguientes expresiones:

$$H^+_{\text{enlazados}} = [HB] = (H^+ \text{añadidos como ácido}) + (H^+ \text{de la disociación del agua}) - H^+_{\text{libre}} \quad (33)$$

$$[HB] = C_H - [OH^-] - [H^+] \quad (34)$$

C_H es la concentración de ácido inicial (cantidad conocida), $[OH^-]$ y $[H^+]$ se pueden saber de las medidas de pH y los volúmenes de NaOH añadido, en cada punto de la valoración. Con la ecuación (34) se calcula $[HB]$. Para el valor de $[B^-]$ se sustituye la ecuación (34) en la (28), después de reorganizarla se obtiene:

$$[B^-] = \frac{K_a}{[H^+]} (C_H + [OH^-] - [H^+]) \quad (35)$$

Por último sustituyendo (34) y (35) en (32), se logra calcular " \bar{n} " en terminos de los valores experimentales:

$$\bar{n} = \frac{B_{\text{tot}} - (1 + K_a / [H^+]) (C_H + [OH^-] - [H^+])}{M_{\text{tot}}} \quad (36)$$

Para cada punto de la valoración se obtienen los valores de " \bar{n} " y $[B^-]$, mediante las expresiones (35) y (36). Los resultados son graficados poniendo en las abscisas el $\text{Log}[B^-]$ y en las ordenadas " \bar{n} ". Se grafica el $\text{Log}[B^-]$ para obtener una curva más parecida a una recta, en lugar de la curva logarítmica, logrando con ello trabajar más fácilmente. Una gráfica típica sería la FIGURA 3.

De la FIGURA 3 se estima el valor para la constante de estabilidad, para ello se analizan las ecuaciones (26) y (30), en donde cuando $[M^{2+}] = [MB^+]$ la ecuación (26) queda como:

$$K = \frac{1}{[B^-]} \text{-----} (37)$$

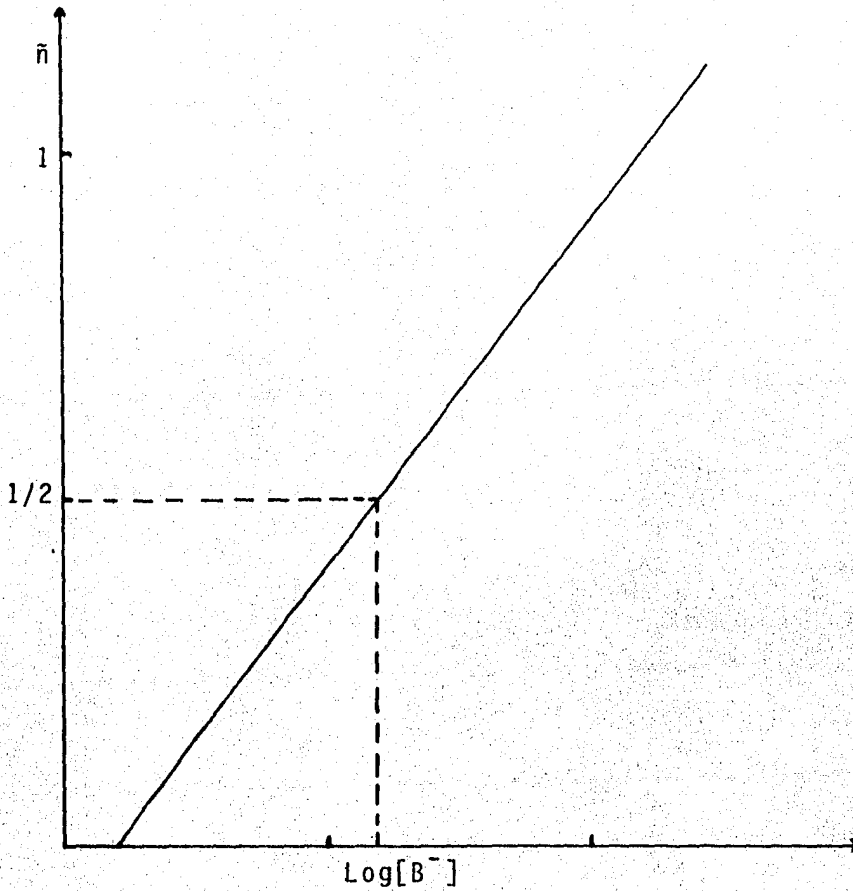
Y la ecuación (30):

$$\bar{n} = 1/2 \text{-----} (38)$$

Con lo anterior se deduce que si se obtiene el valor de $\text{Log}[B^-]$ cuando $\bar{n}=1/2$, se conoce entonces el valor de $[B^-]$ y por tanto el de K.

El valor se calcula por medio de la interpolación lineal en la FIGURA 3, [17,19]. El cálculo analítico de $-\text{Log}[B^-]$, cuando $\bar{n}=1/2$, nos da un mejor valor que de la interpolación gráfica. El cálculo analítico se realiza por mínimos cuadrados, tomando en cuenta los valores de la recta en el intervalo de $\bar{n}(0.2-0.7)$, y dándoles el tratamiento mencionado se saca la constante de esta-

FIGURA 3



Gráfica de $\text{Log}[B^-]$ vs \bar{n} , para interpolar de ella el valor de la constante de estabilidad.

bilidad.

La gráfica de $\text{Log}[B^-]$ vs \bar{n} experimental, no es estrictamente una recta en todo el intervalo de \bar{n} , la ecuación muestra un intervalo lineal solo en un rango, pero en los extremos cambia, además tampoco es conveniente tomar todo el intervalo pues abajo de $\bar{n}=0.2$, la pequeña cantidad de complejo formado puede provocar mediciones imprecisas, y arriba de $\bar{n}=0.7$ la desviación se puede deber también a la aparición de especies hidrolizadas.

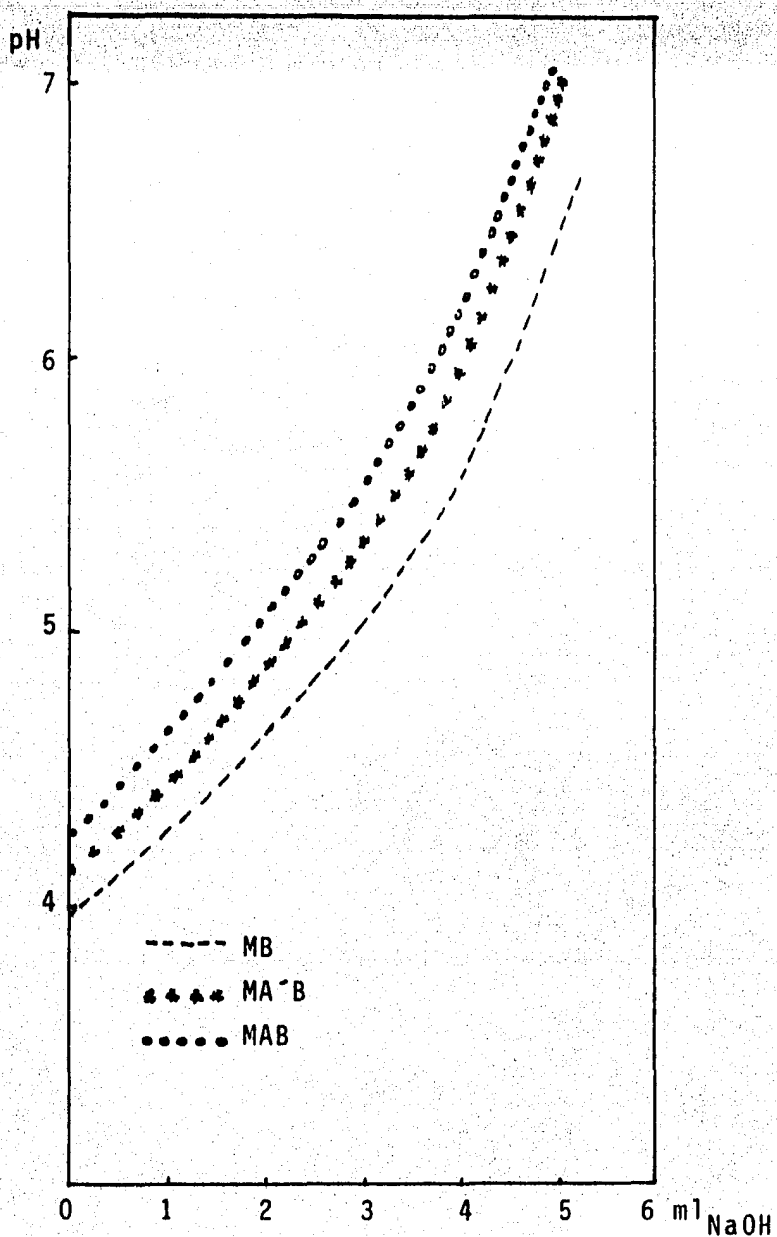
3.4 Resultados y Discusión

Las constantes de estabilidad para los complejos mixtos estudiados en el presente trabajo, se obtuvieron a partir de mediciones potenciométricas del pH, usando el método descrito en la sección 3.3. Los complejos estudiados han sido sintetizados y aislados por Kwik, W.L. y Ang, K.P. [15], con lo que se puede decir que realmente existen.

Los valores de pH a cada volumen de NaOH añadido se grafican, son las FIGURAS 4,5,6,7 y 8. Con dichos datos y las constantes de acidez de los aminoácidos [24], se hacen los cálculos de los constantes de estabilidad, TABLA 2.

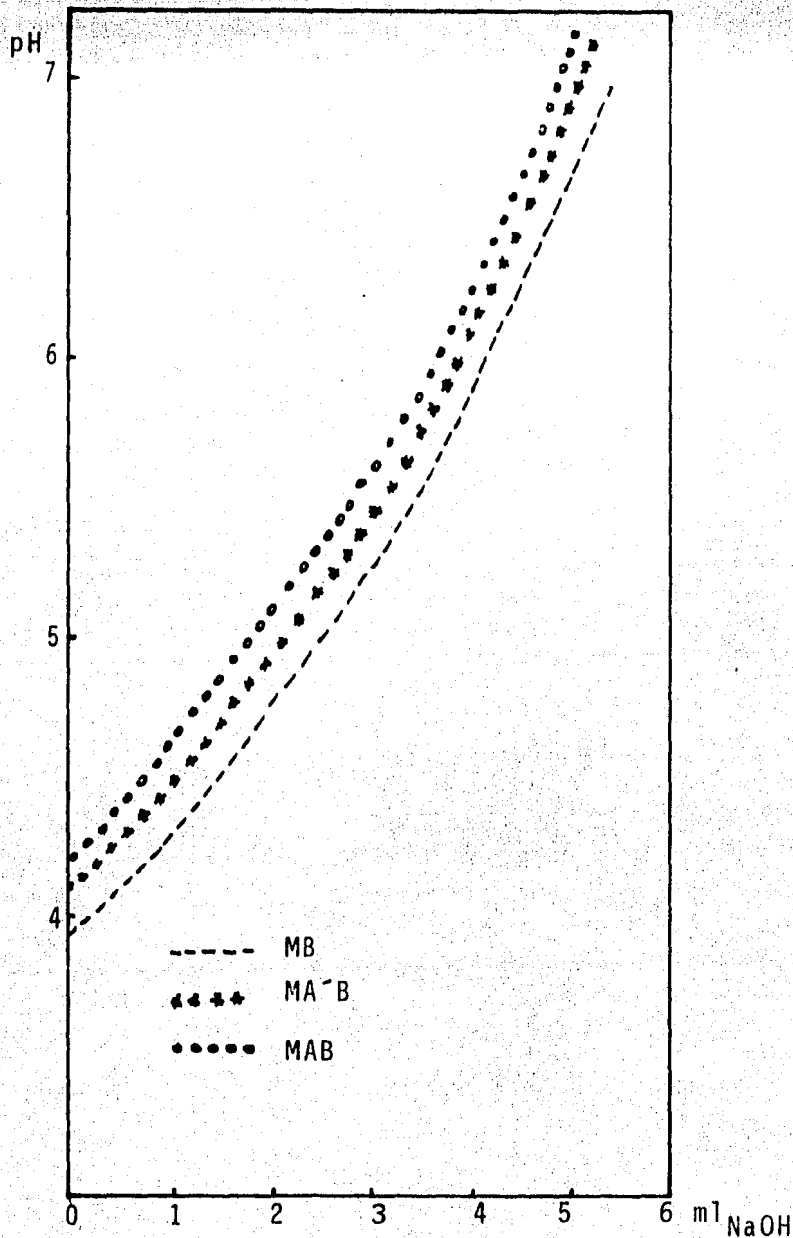
Las constantes para los complejos $\text{Cu}(\text{bipi})(\text{gli}^-)^+$ y $\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ala}^-)^+$, habían sido calculados con anterioridad por Sigel, H. y Martell, A.E. [1]. Se han recalculado para obtener los valores con los aparatos y condiciones usados específicamente, además para comprobar si los valores de los autores menciona-

FIGURA 4



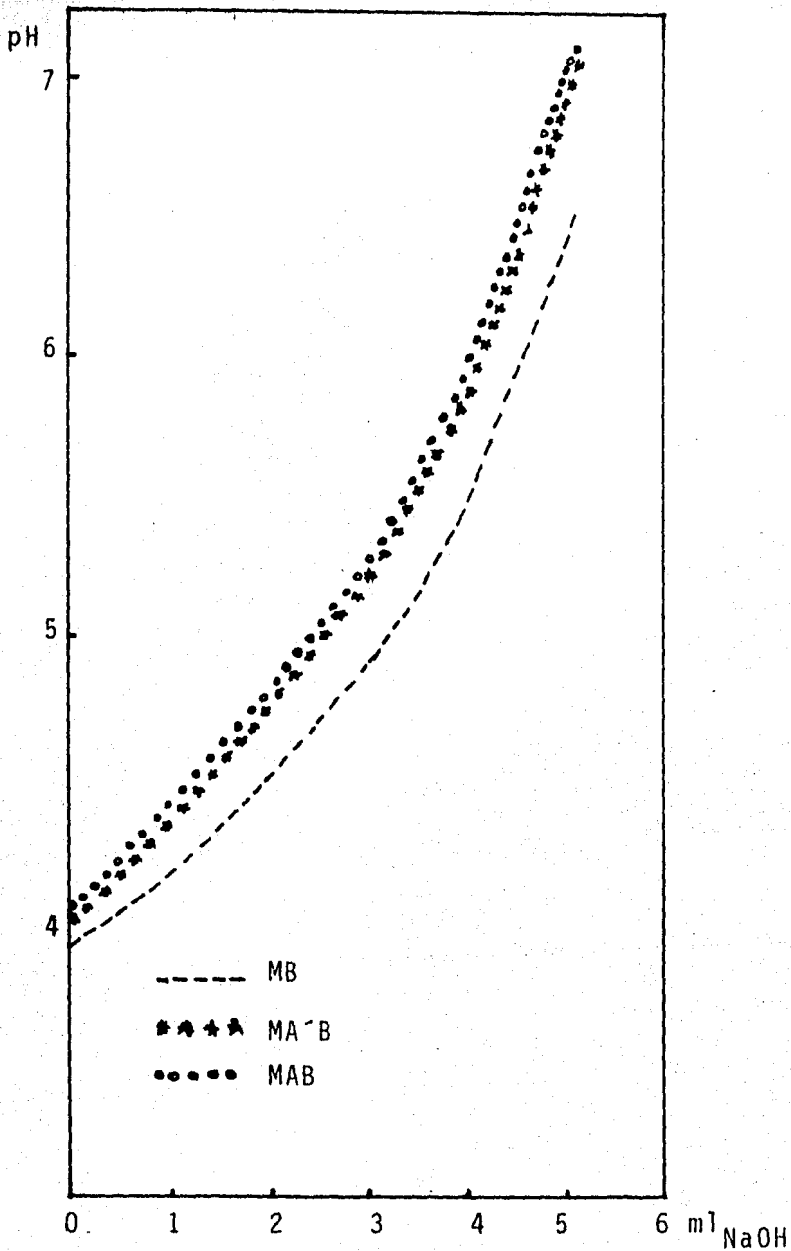
Titulación potenciométrica con NaOH $0.97 \times 10^{-2} M$, a $25^{\circ}C$
 y $I=0.1M$; valoración de: --- $Cu^{2+} + gliH$, *** $Cu(bipi)^{2+} + gliH$,
 ooo $Cu(fen)^{2+} + gliH$; la concentración de las especies $10^{-3}M$.

FIGURA 5



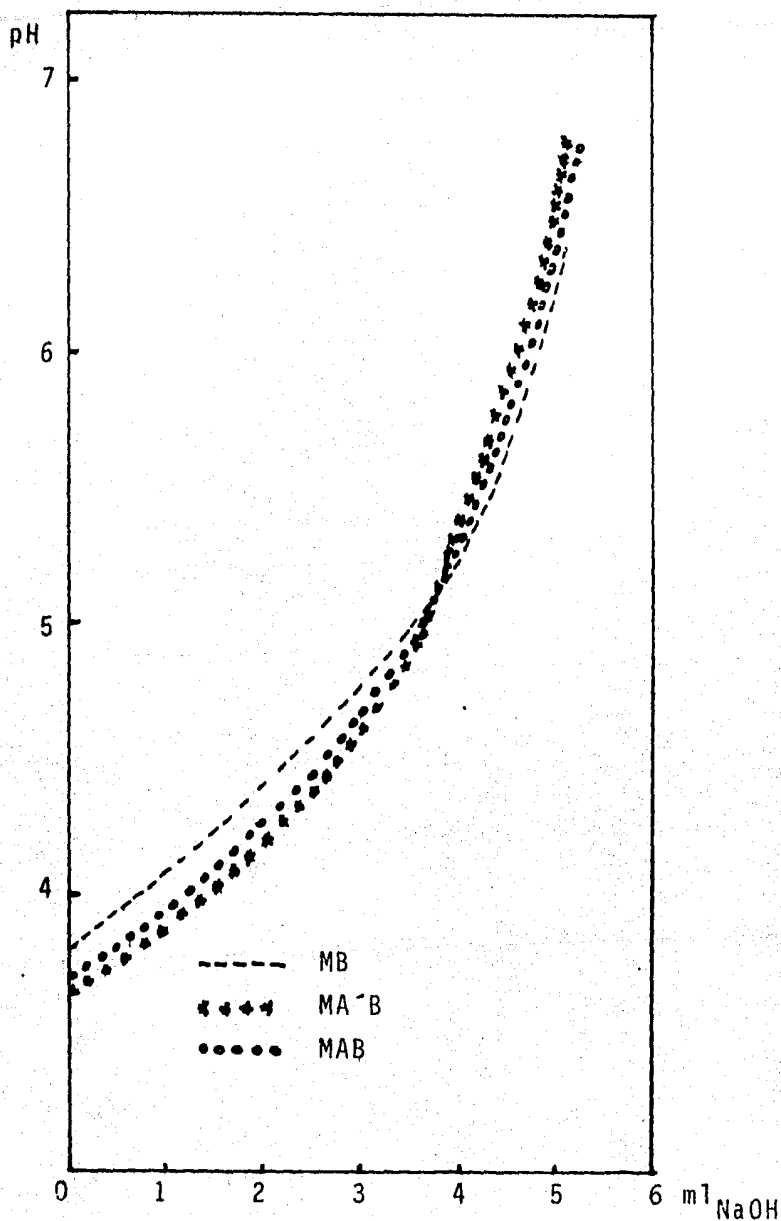
Titulación potenciométrica con NaOH $0.97 \times 10^{-2} M$, a $25^{\circ}C$ y $I=0.1M$; valoración de: --- $Cu^{2+} + alaH$, *** $Cu(bipi)^{2+} + alaH$, °°° $Cu(fen)^{2+} + alaH$; la concentración de las especies $10^{-3} M$.

FIGURA 6



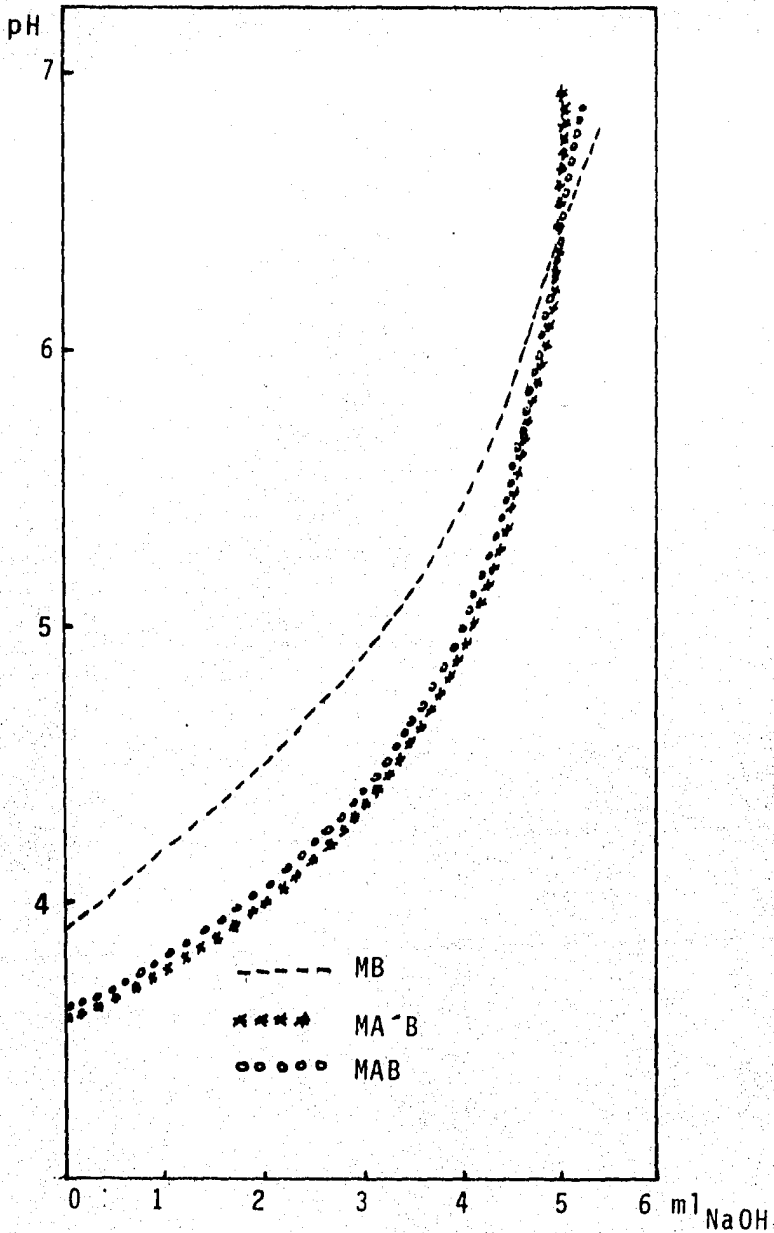
Titulación potenciométrica con $\text{NaOH } 10^{-2}\text{M}$, a 25°C y $I=0.1\text{M}$; valoración de: --- $\text{Cu}^{2+} + \text{serH}$, *** $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+} + \text{serH}$,
 ooo $\text{Cu}(\text{fen})^{2+} + \text{serH}$; la concentración de las especies 10^{-3}M .

FIGURA 7



Titulación potenciométrica con NaOH 10^{-2} M, a 25°C y $I=0.1\text{M}$; valoración de: --- $\text{Cu}^{2+} + \text{falaH}$, *** $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+} + \text{falaH}$,
 °°° $\text{Cu}(\text{fen})^{2+} + \text{falaH}$; la concentración de las especies 10^{-3}M .

FIGURA 8



Titulación potenciométrica con NaOH 10^{-2} M, a 25°C y $I=0.1$ M; valoración de: --- Cu^{2+} tirH, *** $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ + tirH, ooo $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$ + tirH; la concentración de las especies 10^{-3} M.

dos concordaban con los realizados en este trabajo, resultó cierto dentro del margen de error experimental propio de las mediciones

En las FIGURAS 4,5,6,7 y 8, se ilustra la formación de: el complejo con el aminoácido MB, el complejo ternario con (bipi)-aminoácido MA⁻B, y el complejo ternario con (fen)-aminoácido MAB. Observando detenidamente las figuras, las podemos separar en dos grupos: el primero que consta de las FIGURAS 4,5 y 6, y el otro de las 7 y 8.

Las FIGURAS 4,5 y 6 presentan características comunes entre sí, la curva inferior corresponde en todas a la valoración del complejo MB, en orden y hacia arriba encontramos la curva para el complejo MA⁻B y por último la curva superior es la del complejo MAB: Ahora lo importante es saber que trae consigo lo anterior.

El hecho de que la curva presente valores más bajos de pH, o sea que se encuentre por debajo indica que existen un mayor número de protones libres, que se pueden adjudicar a una mayor formación de complejo, ya que como se ha tratado anteriormente la especie activa es el ión B⁻, formado al disociarse en su forma básica y dejando un protón H⁺ libre en el medio. En otras palabras la presencia de H⁺ se traduce en una mayor cantidad de complejo formado. La presencia de éste es consecuencia de su estabilidad. Volviendo a las gráficas, ahora se puede decir que en comparación, el orden de estabilidad para los complejos de las FIGURAS 4,5 y 6 es:



La secuencia anterior es la observada en gran parte de los estudios sección 2.3, en donde la entrada de un segundo ligante es más difícil, (refiriéndonos a un ligante bidentado donador de oxígeno y nitrógeno). En las gráficas que se analizan por el momento, resulta que para la formación del complejo binario MB, donde B implica la entrada de un primer ligante, su constante de estabilidad es mayor que para la formación del MAB o MA'B, donde B es un segundo ligante en la esfera de coordinación.

No sólo se puede evaluar la estabilidad por medio de las gráficas, es más, la observación gráfica nos proporciona los órdenes relativos de estabilidad, o sea información cualitativa, dado que la química es una ciencia exacta que requiere en la mayoría de los casos de datos cuantitativos, para ello se cuenta con los resultados de la TABLA 2. En la tabla se tienen los valores de las constantes de estabilidad para los complejos de las gráficas respectivamente, además también se reporta el parámetro ΔLogK , que como se recordará de la sección 2.3 es igual a:

$$\Delta \text{LogK} = \text{LogK}_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \text{LogK}_{\text{MB}}^{\text{M}} \quad \text{-----} \quad (40)$$

De esta expresión se deduce que un valor negativo para el parámetro, es consecuencia de que la constante de $\text{LogK}_{\text{MB}}^{\text{M}}$ es mayor que la de $\text{LogK}_{\text{MAB}}^{\text{MA}}$, o sea que el complejo MB es más estable. Para glicina, alanina y serina los valores de ΔLogK son negativos, ello nos indica que sus complejos binarios son más estables que los ternarios con (bipi) o (fen). Es la misma conclusión a la que se había llegado del análisis gráfico de las FI-

TABLA 2

Ligante B	glicina	alanina	serina	fenil-alanina	tirosina
pK_{HB}^H *	9.57	9.69	9.06	9.14	9.04
pK_{CuB}^{Cu}	8.19	8.11	7.78	7.88	7.82
$\text{Log}K_{Cu(bipi)B}^{Cu(bipi)}$	7.9	7.97	7.56	8.17	8.16
$\Delta \text{Log}K(bipi)$	-0.29	-0.14	-0.22	0.29	0.34
$\text{Log}K_{Cu(fen)B}^{Cu(fen)}$	7.69	7.8	7.42	8.09	8.04
$\Delta \text{Log}K(fen)$	-0.5	-0.31	-0.36	0.21	0.22
FIGURA	4	5	6	7	8

Constantes de estabilidad de los complejos binarios de $\text{Cu}(\text{aminoácido})^+$, y de los complejos ternarios con bipi y fen; a 25°C y $I=0.1M$ (KNO_3).

* Ref.[24]

GURAS 4,5 y 6, correspondientes a los mismos aminoácidos.

La tendencia a la estabilidad de los tres aminoácidos que se han estudiado por el momento es la misma, se complejan más fácilmente al Cu^{2+} libre que a los complejos de $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ o $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$, sin embargo cuantitativamente los valores obtenidos para cada uno de ellos son diferentes. La constante de estabilidad de sus complejos ternarios tiene el siguiente orden:

$$\text{Log}K_{\text{CuA}(\text{ala})}^{\text{CuA}} > \text{Log}K_{\text{CuA}(\text{gli})}^{\text{CuA}} > \text{Log}K_{\text{CuA}(\text{ser})}^{\text{CuA}} \quad \text{---(41)}$$

siendo A (bipi) o (fen).

Analizando estos resultados podemos decir que el complejo con alanina es el más estable, se le puede atribuir a la influencia del radical ($-\text{CH}_3$), que tiene un efecto inductivo cediendo densidad electrónica al resto de la molécula, dando como resultado un complejo ternario más estable. Para la serina sucede lo contrario, el radical ($-\text{OH}$) provoca disminución de la estabilidad, ya que jala densidad electrónica por su efecto inductivo negativo.

El orden para $\Delta \text{Log}K$ es:

$$\Delta \text{Log}K(\text{gli})^- < \Delta \text{Log}K(\text{ser})^- < \Delta \text{Log}K(\text{ala})^- \quad \text{----(42)}$$

El hecho que $\Delta \text{Log}K$ en valor absoluto, sea mayor para la glicina indica que es más notorio el cambio de estabilidad para, la complejación con Cu^{2+} respecto a la de CuA^{2+} , que para los complejos con serina o alanina.

El efecto del radical es diferente cuando se trata de la formación del complejo binario, que cuando es del ternario. Para los binarios el más estable o sea aquél cuya constante de formación es mayor, es la glicina, el efecto cambia cuando se forman los ternarios con (bipi) o (fen), en esos casos el de mayor constante de estabilidad resulta ser la alanina. Como se puede ver las aminas aromáticas (bipi) o (fen), dan a sus complejos con Cu^{2+} características de acomplejación muy diferentes que el Cu^{2+} libre.

Discutidas y analizadas las FIGURAS 4,5 y 6, con sus respectivos valores de la TABLA 2, se pasará al segundo grupo correspondiente a las FIGURAS 7 y 8. Observándolas detenidamente se nota gran diferencia respecto a las primeras. Las curvas para los complejos binarios y ternarios tienen un orden distinto, el complejo binario MB presenta valores de pH más altos, o sea es la curva superior, hacia abajo se tienen las curvas de MAB y luego MA'B. Utilizando los datos de la TABLA 2 correspondientes a fenilalanina y tirosina, se observa que el parámetro ΔLogK tiene valores positivos. De ambos resultados lo que se deduce es que el complejo ternario, ya sea con (bipi) o (fen) es más estable que el binario, para estos dos aminoácidos aromáticos, la mayor estabilidad produce valores positivos para ΔLogK , y valores más bajos de pH para los compuestos ternarios durante la valoración.

Cabe la pregunta de porqué la diferencia en comportamiento de éstos dos aminoácidos, respecto a los otros tres anteriormente estudiados. Si se sigue el razonamiento usado para el primer

grupo de aminoácidos, el resultado no es el esperado, pero recordando algunos factores que dan estabilidad adicional a un complejo, sección 2.4, allí se encuentra el factor de retrodonación π . Los aminoácidos fenilalanina y tirosina son aromáticos, poseen sistemas π al igual que (bipi) o (fen), de tal manera que se forman sistemas de retrodonación π abarcando toda la molécula, confiriéndole al complejo ternario una extraordinaria estabilidad.

Se ha discutido ampliamente el comportamiento a complejante de los aminoácidos estudiados, ya sea con Cu^{2+} libre y con los complejos $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ o $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$, pero no se ha analizado las diferencias entre ellos. Pasando a este punto se observa que el comportamiento es igual para todos los aminoácidos, independientemente de la clase del complejo binario a partir del cual se forma, en todas las gráficas, el complejo ternario formado con (fen) tiene valores de pH superiores a los formados con (bipi). Esto quiere decir que en todos es más estable el complejo con (bipi). El resultado es congruente con los obtenidos para otros complejos mixtos [1].

Se han analizado los resultados desde dos aspectos, las gráficas que nos dan los órdenes relativos de estabilidad, y las constantes de estabilidad que proporcionan la posibilidad de cuantear. Es dependiendo del interés particular que serán más útiles unos u otros, pero para el análisis completo se necesitan los dos.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

De los compuestos escogidos se hicieron estudios de su estabilidad, característica que resulta fundamental, porque indica si el complejo tiene o no posibilidades de formarse, en que cantidad se formará, y si se puede desplazar un ligante por otro. Las estabilidades encontradas para los complejos estudiados, se discutieron ampliamente en la sección 3.4.

En términos generales las conclusiones son las siguientes:

La constante de formación del complejo binario, partiendo de Cu^{2+} para ligantes del tipo aminoácido alifático, es mayor a la constante de formación del ternario partiendo del complejo $\text{Cu}(\text{amina aromática})^{2+}$.

Cuando se hace la misma comparación anterior, pero para ligantes del tipo de aminoácidos aromáticos, es mayor la formación del complejo ternario.

Los ligantes con alguna de las aminas aromáticas, dan a sus complejos con Cu^{2+} características propias, modificando sus interacciones con otros ligantes, por ejemplo, comparando la estabilidad de glicina, alanina y serina, al acomplejarse con Cu^{2+} el más estable resulta ser glicina, sin embargo cuando se acompleja a $\text{Cu}(\text{amina aromática})^{2+}$, el más estable es el de alanina. Lo anterior quiere decir que el radical de alanina y serina, tiene efectos diferentes frente a Cu^{2+} , que frente a $\text{Cu}(\text{a-$

mina aromática)²⁺.

Los complejos ternarios de los aminoácidos con Cu(bipi)²⁺, son más estables que los respectivos con Cu(fen)²⁺.

Las gráficas de valoración de los complejos, ayudan a saber las estabildades relativas, curvas a pH más bajos son el resultado de complejos más estables, que a su vez tendrán constantes de estabilidad mayores. El conocer las constantes es importante, ya que dan la información cuantitativa, pudiendo calcular a partir se ellos la cantidad de un determinado complejo en solución.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones de estabilidad de complejos ternarios, se hicieron a partir de datos potenciométricos, midiendo las variaciones en el pH de las soluciones de los complejos al añadir volúmenes específicos de NaOH, teniendo cuidado de conservar constantes la temperatura y la fuerza iónica, condiciones experimentales de las que depende la estabilidad.

La temperatura de trabajo fué 25°C, para lograr que se mantuviese constante durante todas las mediciones, se usó un baño de agua, la temperatura era corroborada dentro de la solución a valorar por un termómetro de mercurio "Termo Schneider", con precisión de $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Para controlar la fuerza iónica se preparó una solución de KNO_3 0.1M, con ella se preparaban todas las soluciones a valorar, de ese modo se mantenía prácticamente constante la fuerza iónica, ya que las disoluciones de estudio tenían concentraciones por debajo de 10^{-2}M .

Antes de montar el equipo y realizar las valoraciones, se preparan las soluciones a valorar, pero hay que preparar soluciones de reactivos más concentradas, para con ellas hacer las primeras.

Preparación de soluciones de reactivos:

Solución de cobre; Se preparó partiendo de una ampollita "Titrisol Merck", que contenfa 1g de Cu^{2+} y se aforó a 100 ml, la solución de cobre resultante es de 0.15798M (como cloruro).

Soluciones de (bipi) y (fen) 0.1M; Se pesaron 0.1 moles de

(bipi) "Matheson Coleman & Bell Division" o (fen) "Merck", se disolvieron en un poco de etanol, ya que en agua no son muy solubles, y luego se aforó a 100 ml con agua.

Soluciones de glicina, y de estereoisómeros "L" de alanina, serina y fenilalanina 10^{-2} M; Se pesaron 0.1 moles del aminoácido "Merck", aforando a 100 ml con agua.

Solución de L-tirosina 10^{-3} M; En este caso no se pudo preparar una solución más concentrada, por problemas de solubilidad de la tirosina en agua. Para su preparación se pesaron 2×10^{-3} moles de tirosina "Merck", y se aforaron a 500 ml.

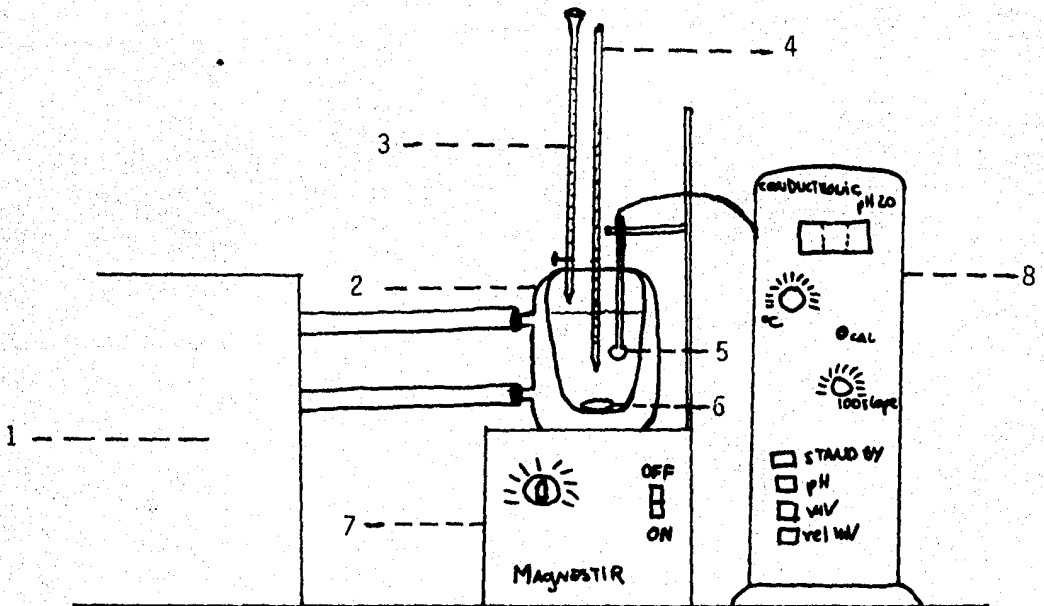
Las soluciones anteriores se usaron para preparar las de los complejos a valorar, tomando en cada caso con una pipeta especial de ± 0.01 ml de precisión, los ml de las soluciones de reactivos que se necesitaban y aforando a 50 ml con la solución de KNO_3 0.1M. Las molaridades que se trabajaron para cada complejo fueron 10^{-3} M y 2×10^{-3} M, excepto para los complejos de tirosina que por problemas de solubilidad solo se hizo 10^{-3} M, obteniéndose en esos casos un volumen inicial un poco mayor.

Como valorante se uso NaOH de aproximadamente 10^{-2} M, la solución se preparó partiendo de una ampollita "Titrisol Merck", la cual disuelta en 1000 ml de agua da una molaridad de 10^{-1} M. A partir de la solución 10^{-1} M, se prepara la de 10^{-2} M. Para tener su concentración bien determinada, se valora periódicamente con una solución de ácido clorhídrico 10^{-1} M, preparada de una ampollita "Titrisol Merck".

Ya listas las soluciones se hace la valoración, para ello se monta el equipo como en el ESQUEMA 1.

ESQUEMA 1

- 1.-Baño de agua
- 2.-Celda de valoración
- 3.-Bureta
- 4.-Termómetro
- 5.-Electrodo combinado
- 6.-Barra magnética
- 7.-Agitador magnético
- 8.-Potenciómetro (pHmetro)



Montaje del equipo para llevar a cabo la valoración potenciométrica del pH de los complejos estudiados.

La bureta contiene la solución valorante de NaOH, la precisión que nos da en los volúmenes a añadir es de ± 0.05 ml. El electrodo es un "Beckman pH combinado" modelo 39501, que conectado al pHmetro "Conductronic pH 20" mide el pH, la precisión de las lecturas de pH es de ± 0.01 unidades de pH.

Listo el equipo se calibra el pHmetro, usando para ello dos buffers de pH 3.0 y de 7.0 preparados con ampolletas "titrisol Merck". Ya calibrado se lleva a cabo la valoración, la solución a valorar se coloca en la celda, se van agregando de 0.25 en 0.25 ml de valorante, leyendo el pH cada vez.

CAPITULO 6
BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.E. Martell, H. Sigel et all, METAL IONS IN BIOLOGICAL SYSTEMS, Vol II MIXED LIGAND COMPLEXES, Marcel Dekker Inc, New York (1973)
- 2.- A.L. Lehninger, BIOQUIMICA, Ediciones Omega, S.A., Barcelona (1981)
- 3.- H. Sigel, ANGEW. CHEM. INTERNAT. EDIT., 14, 394, (1975)
- 4.- I. Po Ting and G. Nancollas, INORG. CHEM., 11, 2414, (1972)
- 5.- H. Sigel, B. Fischer and B. Prijs, J. AM. CHEM. SOC., 99, 4489, (1977)
- 6.- Cuadernos de Postgrado 5, Química Inorgánica II, Facultad de Química, UNAM (1982)
- 7.- R. Griesser and H. Sigel, INORG. CHEM., 9, 1238, (1970)
- 8.- H. Sigel, CHIMIA, 21, 489, (1967)
- 9.- H. Sigel and D.B. McCormick, ACCOUNTS CHEM. RES., 3, 161, (1966)
- 10.- P. Daniele, C. Rigano and S. Sammartano, TALANTA, 30, 81, (1983)
- 11.- V.S. Sharma and J. Schubert, J. CHEM. ED., 46, 506, (1969)
- 12.- F.A. Cotton and G. Wilkinson, QUIMICA INORGANICA BASICA, Ed. Limusa S.A., México (1978)
- 13.- B.E. Fischer and H. Sigel, INORG. CHEM., 18, 425, (1979)
- 14.- H. Sigel, K. Becker and D.B. McCormick, BIOCHIMICA ET BIOPHISICA ACTA, 148, 655, (1967)
- 15.- W.L. Kwik and K.P. Ang, J. INORG. CHEM., 42, 303, (1980)
- 16.- H. Sigel et all, INORG. CHEM., 18, 1198, (1973)

- 17.- H. Rossotti, THE STUDY OF IONIC EQUILIBRIA, Longman, Great Britain (1978)
- 18.- C.W. Childs and D.D. Perrin, J. CHEM. SOC.(A), 1039,(1969)
- 19.- R.J. Angelici, SYNTHESIS AND TECHNIQUE IN INORGANIC CHEMISTRY, W.B. Saunders Company, USA (1977)
- 20.- G.A. L'Heureux and A.E. Martell, J. INORG. NUCL. CHEM., 28, 481,(1966)
- 21.- F.A. Walker, H. Sigel and D.B. McCormick, INORG. CHEM.,11, 2756,(1972)
- 22.- D.D. Perrin and V.S. Sharma, J. INORG. NUCL. CHEM., 28, 1271, (1966)
- 23.- I.N. Levine, FISICOQUIMICA, McGraw-Hill Latinoamericana, S.A. Colombia (1978)
- 24.- R.M. Smith and A.E. Martell, CRITICAL STABILITY CONSTANTS, Plenum Press, New York (1975)
- 25.- I. Sovago, E. Farkas and A. Gergely, J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., 2159,(1982)
- 26.- P.R. Huber, R. Griesser and H. Sigel, INORG. CHEM., 10, 945, (1971)
- 27.- R. Griesser and H. Sigel, INORG. CHEM., 10, 2229,(1971)
- 28.- H. Sigel, P.R. Huber and R.F. Pastennack, INORG. CHEM., 10, 2226,(1971)
- 29.- K.P. Anderson, W.O. Greenhalgh and R.M. Izatt, INORG. CHEM., 5, 2106,(1966)
- 30.- A.F. Pearlmutter and J. Stuehr, J. AM. CHEM. SOC., 90, 858, (1968)
- 31.- R.M. Izatt, J.J Christensen and V. Kothari, INORG. CHEM.,

3, 1565, (1964)

32.- R.M. Izatt, H.D. Johnson and J.J Christensen, J.C.S.DALTON.,
1152, (1972)

33.- H. Sigel, R. Caraco and B. Prijs, INORG. CHEM., 13, 462,
(1974)

34.- H. Gampp, H. Sigel and A.D. Zuberbühler, INORG. CHEM., 21,
1190, (1982)

35.- B.E. Fischer and H. Sigel, J. AM. CHEM. SOC., 102, 2998,
(1980)