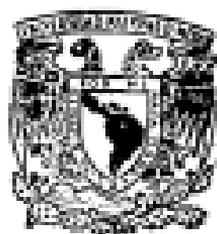


10 2rj



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

CINÉTICA Y MECANISMO DE LA  
REACCIÓN DE CUTPEN<sup>2+</sup> CON CU<sup>2+</sup>  
Y CARACTERIZACIÓN DEL  
PRODUCTO



LABORIO PROFESIONALES  
D.F. DE QUÍMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
Q U Í M I C O  
P R E S E N T A  
GERARDO FERRER SUETA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## SUMARIO

	PÁG
SUMARIO	5
TABLA DE ABREVIATURAS	6
1. RESUMEN	7
2. OBJETIVOS	10
3. INTRODUCCIÓN	12
3.1 COMPLEJOS MULTINUCLEARES DE $\text{Cu(II)}$	13
3.2 EL TRON Y SU INTERACCIÓN CON COBRE	15
3.3 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE COMPLEJOS DE COBRE	20
3.4 ESPECTROS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE) EN COMPLEJOS DE $\text{Cu}$	23
3.5 CINÉTICA Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO	26
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
5. RESULTADOS	36
5.1 EXPERIMENTOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	37
5.2 EXPERIMENTOS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)	58
5.3 REACTIVIDAD DE $\text{Cu(II)en}^{2+}$ FRENTE A $\text{Cu(II)}$	61
5.4 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO	65
5.5 EXPERIMENTOS DE CINÉTICA	90
6. DISCUSIÓN	98
6.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO	99
6.2 ESPECTROS DE RPE	95
6.3 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN	96
6.4 MECANISMO DE LA REACCIÓN	97
6.5 CONSTANTE DE EQUILIBRIO	99
7. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES	101
7.1 CONCLUSIONES	102
7.2 CONSIDERACIONES FINALES	104
8. BIBLIOGRAFÍA	105

## TABLA DE ABBREVIATURAS

$A_{\text{m}}, A_1$	absorbancia de la muestra 1
$A_{\text{m}}, A_0$	absorbancia de la muestra de $[\text{Ca}^{2+}] = 0$
ENH	electrodo normal de Hidrógeno
$E_0$	potencial inicial
$E_{\text{max}}$	potencial máximo
$E_{\text{min}}$	potencial mínimo
$E_{\text{pa}}$	potencial de pico anódico
$E_{\text{pc}}$	potencial de pico catódico
$E_{1/2}$	potencial de media onda
$I_a$	corriente de pico anódico
$I_c$	corriente de pico catódico
$I_p$	corriente de pico
IR	infrarrojo
$K_a$	constante de acción
$k_1$	constante de velocidad de la reacción 1
$K_{\text{est}}, K_1$	constante de estabilidad
$k_{\text{for}}$	constante de velocidad de reacción hacia la derecha
$k_{\text{obs}}$	constante de velocidad observada
$k_{\text{rev}}$	constante de velocidad de reacción hacia la izquierda
$K_s$	constante de solubilidad
$k_1$	constante de velocidad de la reacción 1
$r$	coeficiente de correlación
RPE	resonancia paramagnética electrónica
$\sigma$	derivado estándar
TEAP	perclorato de tetraetilamonio
$\omega$	velocidad de barrido

## 1. RESUMEN

Se estudió la reacción de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  con  $\text{Cu}^{2+}$  mediante varias técnicas analíticas:

- 1.- Se verificó mediante el método de Job que la reacción tiene una estequiometría 1:1 tanto en agua como en acetonitrilo.
- 2.- Mediante voltamperometría cíclica se hizo evidente que tanto en agua como en dimetilsulfóxido las especies  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y la mezcla equimolar de ambas tienen comportamientos electroquímicos diferentes, en disolución acuosa solamente la especie  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  presenta un sistema de oxidoreducción cuasirreversible atribuido a la reacción:



el potencial de media onda de este sistema es de  $-102 \text{ mV/ENH}$  a  $\text{pH} = 3.5$ , con  $\text{NaCl}$   $0.3 \text{ M}$  como electrolito soporte y  $25^\circ\text{C}$ ; en DMSO cada una de las tres especies presenta un solo sistema cuasirreversible pero con diferentes potenciales de media onda y diferentes grados de reversibilidad, los tres sistemas se atribuyen a la reducción del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

- 3.- Se caracterizaron los dos números cuánticos de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  mediante resonancia paramagnética electrónica y se encontró que sus espectros son diferentes del de la especie binuclear  $\text{Cu}_2(\text{pen})^{4+}$  que se propone como producto de la reacción en estudio para los tres compuestos antes mencionados se determinaron los valores de  $g$  mediante experimentos con muestras microcrioscópicas a  $77$  y  $298 \text{ K}$ .

- 4.- Se efectuó el estudio cinético de la reacción en agua a  $25^\circ\text{C}$  en un medio de cloruro de sodio  $0.3 \text{ M}$ , en un intervalo de  $\text{pH}$  de  $2.5$  a  $4.36$  y mediante la técnica de espectrofotometría de "stopped flow", a partir del cual se propone el siguiente mecanismo de reacción:



los valores de  $k_1$  y  $k_2$  determinados son:

$$k_1 = 80.58 ; k_2 = 40758$$

- 5.- Se determinó la constante de equilibrio de la reacción a 25°C en medio de cloruro de sodio 0,3 M en un intervalo de pH de 2,5 a 4,8, mediante espectrofotometría en la región del visible; se encontró que dicha constante es independiente del pH en este intervalo y tiene un valor de  $10^{27}$ .
- 6.- Se propone un nuevo método de síntesis del complejo  $\text{Ca}_2(\text{spec})\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}$  y se encontró que el análisis elemental del producto obtenido coincide con la fórmula antes mencionada.

## 2. OBJECTIVES

El objetivo principal de el presente trabajo es el de evidenciar la existencia de la especie binuclear  $\text{Cu}_2(\text{pm})^{2+}$  propuesta en trabajos anteriores<sup>1,2</sup> tanto en disolución como en estado sólido.

Para alcanzar este objetivo es necesario estudiar la reacción que espontáneamente produce este compuesto desde varias puntos de vista. Hace falta conocer la estequiometría de la reacción en estudio para proponer una fórmula plausible del complejo. Es preciso conocer la constante de estabilidad del compuesto binuclear para encontrar las condiciones más favorables para su síntesis. Se debe estudiar la cinética de la reacción para proponer un mecanismo que lleve a la especie binuclear.

Una vez conocida a fondo la reacción se hace necesario caracterizar el producto de reacción, en primer lugar para demostrar que la reacción sí conduce a un compuesto nuevo y, en segunda instancia, para conocer propiedades que permitan establecer aunque sea parcialmente la fórmula y la estructura del producto obtenido.

En resumen, los objetivos de este trabajo son:

- 1.- Determinar la estequiometría de la reacción de  $\text{Cu}(\text{pm})^{2+}$  con  $\text{Cu}^{2+}$  mediante el método de Job o de las variaciones continuas tanto en agua como en un disolvente no acuoso (se empleó acetatrilol).
- 2.- Determinar la constante de equilibrio de la reacción en estudio como una función del pH en disolución acuosa para estudiar la dependencia de la formación del complejo binuclear en relación con esta variable.
- 3.- Determinar la constante de la velocidad de reacción como una función del pH en disolución acuosa para poder establecer un mecanismo de reacción.
- 4.- Estudiar el comportamiento electroquímico tanto de los reactivos como de los productos de la reacción para poder establecer una diferencia entre los estados inicial y final de la reacción. Esta parte del estudio se realizó tanto en disolución acuosa como en dimetilsulfoxido, ya que este disolvente permite estabilizar compuestos de  $\text{Cu}(\text{II})$  y presenta un intervalo de potenciales de trabajo más amplio.
- 5.- Obtener los espectros de resonancia paramagnética electrónica para caracterizar tanto reactivos como productos y asignar una geometría tentativa del complejo binuclear en estado sólido.

### 3. INTRODUCCION

### 3.1 COMPLEJOS MULTIMOLECULARES DE $\text{Cu(II)}$

Desde hace al menos veinte años los químicos inorgánicos han mostrado un gran interés hacia los complejos binucleares de cobre, ya que ofrecen representaciones modelos potenciales para sitios activos varias proteínas de transporte de electrones y de oxígeno<sup>1,2</sup>. Para que un complejo binuclear de cobre pueda funcionar como modelo para el sitio activo de proteínas tales como la citocromo *c*, la lacasa o la hemocianina debe reunir una serie de características. En primer lugar, la forma oxidada ( $\text{Cu}^{2+}$ ) debe tener un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones metálicos. En segundo término el conjunto de átomos donadores alrededor de los dos cobses debe estar compuesto únicamente por oxígeno y/o nitrógeno. Finalmente, el potencial de oxidoreducción de los complejos binucleares debe ser bastante alto, por ejemplo, se sabe que el valor de  $E^0$  del par  $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$  es de 0.54 V/ENH en la hemocianina<sup>3</sup>, el cual resulta grande si se lo compara con el potencial normal del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  en agua, que es de 0.16 V/ENH<sup>4</sup>.

De esta manera, si el trabajo del químico inorgánico se aleja al estudio de modelos de metaloenzimas de cobre, se deben diseñar compuestos manejando las características posibles: tipo de átomos donadores, número de coordinaciones del metal y capacidad de formar compuestos binucleares, y determinar los demás parámetros con el fin de determinar la posible utilidad del compuesto en cuestión como modelo de sitios activos de proteínas. Este es uno de los objetivos que se plantea en el presente trabajo; una vez conocida la existencia de un nuevo complejo binuclear de  $\text{Cu(II)}$ , se deben estudiar propiedades como su potencial redox, sus propiedades magnéticas y finalmente sus propiedades catalíticas.

El potencial de oxidoreducción resulta particularmente importante cuando se supone que los sistemas pueden funcionar como activadores de la molécula de oxígeno, ya que el paso de la molécula de  $\text{O}_2$  a un intermediario reactivo que funcione como oxidante se da mediante el intercambio de electrones<sup>5</sup>.

En la literatura se encuentra un gran número de complejos binucleares de cobre en los estados de oxidación I y II que permiten reproducir algunas de las características observadas en los sitios activos de proteínas naturales; entre estos trabajos cabe destacar el de Simmons et al<sup>6</sup> en el cual se informa

de un complejo binuclear de CoII capaz de coordinar de manera reversible a la molécula de  $O_2$ . Pero este no es el único trabajo en ese campo, se pueden mencionar también los de Karlin et al.<sup>1,2,3</sup>. Una de las conclusiones importantes de los estudios de Karlin y sus colaboradores es que no es necesario un grupo que actúe como puente entre los dos iones cobre para que éstos puedan unirse reversiblemente al oxígeno.

Entre otras publicaciones que vale la pena destacar están la de Casella<sup>4</sup> que informa acerca de un complejo binuclear de CoII que se une reversiblemente a monóxido de carbono; la de Böhn<sup>5</sup>, donde se estudia la interacción de cuatro diferentes complejos binucleares de cobre con catecoles sustituidos y su similitud con la interacción con la molécula de oxígeno.

Hasta el momento no se ha podido sintetizar un compuesto que imite de manera satisfactoria el sitio activo de las proteínas de cobre, el caso más estudiado es el de la hemocianina, una proteína de transporte de oxígeno de la que se sirven algunas moluscos y crustáceos. Esta proteína es una molécula muy grande e incluso se conocen variedades diferentes que llevan el mismo nombre. Una limitación fundamental para la síntesis de complejos modelo de esta proteína es que ni siquiera se conoce con exactitud la estructura del sitio activo, la mejor aproximación lograda hasta el momento es una estructura de rayos X lograda con una resolución de 3.2 Å y reportada en 1994<sup>6</sup>.

### 3.2 EL TPEN Y SU INTERACCIÓN CON COBRE.

El ligante empleado en este trabajo es el N, N, N', N' tetraakis-(2-metilpiridil)etano diamina (en adelante mencionado como tpen). Fue sintetizado por primera vez por Anderegg y Weir en 1967<sup>12</sup>, desde entonces se han realizado estudios muy variados acerca del ligante y sus complejos, sobre todo con metales de la primera serie de transición. La estructura del ligante (ver la figura 3.1) le permite presentarse en cuatro formas en el intervalo de pH de 1 a 14, estas constantes de protonación fueron determinadas por Anderegg<sup>12</sup> y son las siguientes:

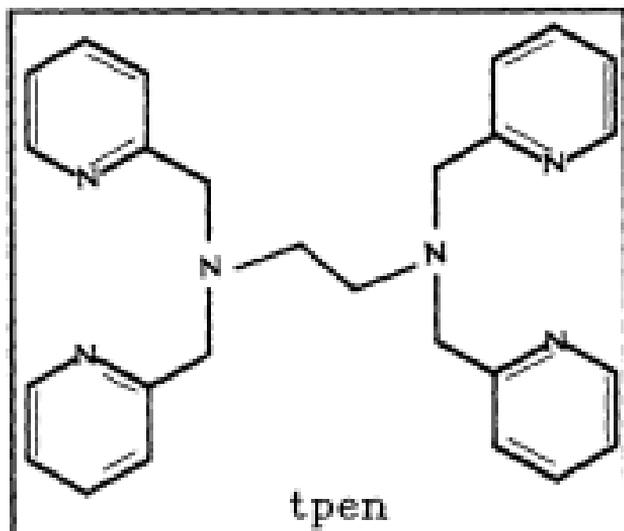


Figura 3.1 N, N, N', N' tetraakis (2-metilpiridil)etano diamina = tpen.

Estas constantes de protonación hablan de aminas poco básicas, lo cual es coherente con la estructura de rayos X informada por nuestro grupo<sup>13</sup>. En esta estructura, de un cristal obtenido a partir de una disolución del tipo a pH = 2, se observa que solamente se protonan los nitrógenos de las piridinas.

A pesar de la debilidad relativa del tipo como base respecto a otras aminas análogas, un valor de  $pK_a$  muy grande de los ligandos donadores de nitrógeno es un indicador muy pobre de la capacidad coordinante de los mismos. Se ha informado de ligandos con valores de  $pK_a$  que varían entre -2 y -14 y es necesario hacer notar que los valores de la basicidad de los ligandos no son por fuerza proporcionales a la fuerza de coordinación con los iones metálicos<sup>14</sup>.

El tipo ha demostrado ser un excelente agente coordinante con cationes metálicos, y en particular se ha trabajado mucho con los de la primera serie de transición. El primero de estos estudios lo llevó a cabo Anderson<sup>15</sup> y en él informa de las constantes de estabilidad de los complejos de tipo con cationes metálicos de transición (ver la tabla 3.1).

Tabla 3.1 Constantes de estabilidad de algunos complejos metálicos con tipo.

Metál	$\log K(\text{en } 1)$
Mn <sup>2+</sup>	10.09
Fe <sup>2+</sup>	14.36
Co <sup>2+</sup>	16.20
Ni <sup>2+</sup>	21.20
Cu <sup>2+</sup>	20.22
Zn <sup>2+</sup>	15.42

Desde la determinación de estas constantes de estabilidad hasta el momento los estudios realizados con el tipo como ligante son muchos y muy diversos; se han llevado a cabo estudios de propiedades magnéticas y espectroscópicas de algunos complejos<sup>16</sup>; determinaciones de espectros de masas<sup>17</sup>; estudios de resonancia magnética nuclear de protón de alta resolución y bidimensional (en particular para el complejo de Co(III)<sup>18</sup>; estudios estructurales de diferentes complejos con metales de la primera serie de transición en estado de oxidación II<sup>13,21,22</sup>. El tipo ha sido utilizado al menos en dos experimentos relaciona-

dos con la terapia del cáncer<sup>19,20</sup> en ambos casos se hace uso de la capacidad del opes como base libre a pH biológico (pH = 7) de atravesar la membrana celular y de coordinar a los metales presentes dentro de la célula.

Dentro del trabajo de nuestro grupo se determinó la estructura de rayos X de complejos con metales de Mn a Zn<sup>21,22</sup>. El compuesto de Mn<sup>2+</sup> presenta hexacoordinación con geometría de bipirámide pentagonal con una molécula de agua en posición axial. Con los metales de Fe(II), Co(II), Ni(II)<sup>23</sup>, Cu(II)<sup>24</sup> y Zn(II)<sup>25</sup> se presentan dos formas octaédricas, una con centro de simetría y su correspondiente número axial y otra sin tal centro de simetría (ver la figura 3.2a) cuando el anión es perclorato. Para el caso del Cu(II)<sup>24</sup>, cuando el anión es hexafluoroarsato se encuentra una estructura pentacoordinada con uno de los nitrógenos de piridina del ligante se encuentra definitivamente fuera de la esfera de coordinación, en este último caso la geometría alrededor del cobre es intermedia entre bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada (ver la figura 3.2b). En experimentos posteriores se ha demostrado que al cristalizar el compuesto de  $\text{Cu}(\text{perClO}_4)_2$ , si bien en primera instancia se presentan cristales de los dos complejos con diferente número de coordinación, con el paso del tiempo existe una lenta conversión hacia la forma pentacoordinada.

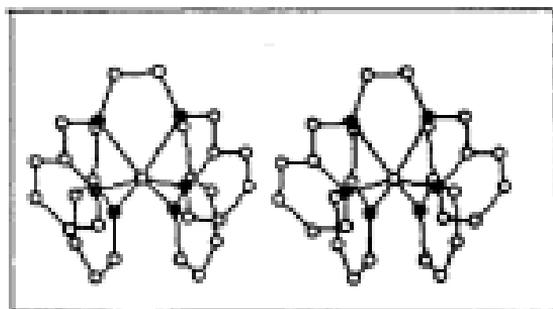


Figura 3.2a Vista estereoscópica del  $\text{Cu}(\text{perClO}_4)_2$  con cobre hexacoordinado<sup>24</sup>

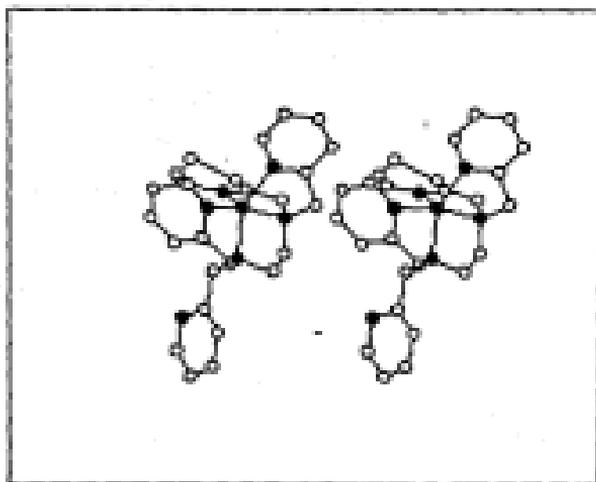


Figura 3.2b Vista estereoscópica del  $\text{Cu}(\text{tpn})_2$  con cobre pentacoordinado<sup>21</sup>

El tpen no es un caso típico de ligante formador de complejos binucleares, e incluso no se lo menciona dentro de una familia de ligantes análogos cuya única diferencia es el número de carbonos en la cadena alifática, siendo que estos ligantes sí se caracterizan como ligantes formadores de complejos binucleares<sup>1</sup>.

Los estudios realizados con complejos multinucleares con tpen como ligante resultan muy importantes para el presente trabajo, en particular el de Gagne<sup>22</sup> en el cual se informa de dos complejos binucleares de tpen con cobre en estado de oxidación  $+1$ ; el primer complejo presenta una fuerte interacción de los dos centros metálicos con una distancia Cu-Cu de 277.9 pm (2.779 Å) en el segundo complejo, que de hecho es un aducto con dos moléculas de monóxido de carbono no hay interacción entre los dos átomos de cobre. Es importante hacer notar que ninguno de estos dos complejos es capaz de unirse al oxígeno, sino que ambos experimentan oxidaciones en presencia de la molécula de  $\text{O}_2$ .

Como trabajo de síntesis de complejos binucleares con tpen como ligante lo desarrolló Neves<sup>21</sup> quien preparó dos compuestos binucleares de vanadio con fórmulas  $\text{V}_2\text{Cl}_2(\text{tpn})$  y  $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{tpn})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  y determinó la estructura de rayos X del último.

Marin<sup>23</sup> propone la formación de un complejo heterobinuclear como intermediario en la reacción de intercambio metálico entre  $\text{Zn}(\text{Cupen})^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

El primer indicio de la posible reacción entre el complejo de Cupen<sup>2+</sup> con  $\text{Cu}^{2+}$  lo encontró Rafael Moreno y lo informa en su tesis doctoral<sup>24</sup>; el indicio consiste en el aumento de la absorbancia en la región del visible de una disolución de Cupen<sup>2+</sup> cuando se le añade un exceso de  $\text{Cu}^{2+}$ , este indicio se ilustra en la figura 3.3, donde se muestran los espectros visibles de Cupen<sup>2+</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  (en forma de cloruro) y la mezcla equimolar de ambas especies. Resulta evidente que el espectro de la mezcla no es igual a la suma de los otros dos.

A raíz de este hallazgo, Moreno<sup>24</sup> determinó la estequiometría de la reacción, la constante del equilibrio de formación del complejo binuclear  $\text{Cu}_2(\text{Cupen})^{2+}$  así como la constante de velocidad de la reacción invertida; los resultados obtenidos en estos dos últimos estudios son diferentes de los que se encuentran en el presente trabajo y eso puede atribuirse a las condiciones empleadas para estas determinaciones, ya que en este trabajo se empleó un amortiguador de pH de ácido acético/acetato el cual aparentemente interfiere con la reacción (ver más adelante en el capítulo 4).

Las características estructurales del tipo en la formación de un complejo binuclear hacen pensar en una forma abierta en la cual cada uno de los iones metálicos está coordinado por dos piridinas y un nitrógeno alifático. Esta posible estructura se parece bastante a la reportada por Chio y Julian<sup>25</sup> para unos complejos que catalizan la hidrólisis de ésteres a pH = 7 y 25°C, se merece que de tener tal estructura, el complejo binuclear de cobre con tipo podría presentar esta misma actividad catalítica.

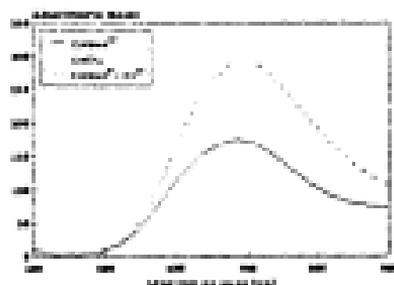


Figura 3.3 Espectros electrónicos en la región visible de las especies Cupen<sup>2+</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  (en forma de cloruro) y  $\text{Cu}_2(\text{Cupen})^{2+}$  (mezcla equimolar).

### 3.3 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE COMPLEJOS DE COBRE

La voltamperometría cíclica es un método ampliamente utilizado desde hace unos veintidós años para caracterizar especies desde el punto de vista de su comportamiento electroquímico. El principio del método es la aplicación de un potencial que varía en forma controlada y se registra la corriente producida por el sistema estudiado. El potencial se varía de manera lineal respecto al tiempo desde un potencial de inicio ( $E_i$ ) hasta un potencial máximo ( $E_{max}$ ); al llegar a  $E_{max}$  se invierte la dirección del avance del potencial hasta llegar hasta un potencial mínimo ( $E_{min}$ ) donde nuevamente se invierte la dirección del avance del potencial. Estos ciclos de potencial se pueden continuar hasta donde se desee y se tiene como resultado que la señal de excitación típica es un una onda de potencial de forma triangular<sup>28</sup>. Los parámetros más importantes que se hacen variar durante una caracterización por voltamperometría cíclica son los potenciales ( $E_i$ ,  $E_{max}$  y  $E_{min}$ ) y la velocidad de barrido. Mediante este tipo de estudios es posible conocer los potenciales de oxidación/reducción de la especie en estudio así como algunas características de estas reacciones de oxidación/reducción.

Existen dos tipos principales de ondas de oxidación/reducción en voltamperometría cíclica, las ondas reversibles o semirreversibles y las irreversibles. Las ondas semirreversibles se producen cuando el sistema está controlado únicamente por difusión y no hay reacciones laterales de las especies producidas en el electrodo, de esta manera, la especie reducida en el barrido catódico (a un potencial  $E_{pr}$ ) se vuelve a oxidar en el barrido anódico (a un potencial  $E_{pa}$ ). La onda de oxidación/reducción de un sistema reversible tiene las siguientes características<sup>29</sup>:

$$1. I_p = nFAC_{ox}^{*} \left( \frac{\pi D_{ox}}{4} \right)^{1/2} \nu^{1/2} \chi(\alpha E)$$

$$2. \Delta E_p = |E_{pa} - E_{pr}| = 2.28T/nF = 57/n \text{ mV a } 298 \text{ K}$$

$$3. E_p - E^{\circ} = 1.18T/nF = 28.5/n \text{ mV a } 298 \text{ K}$$

4.  $E_p$  y  $\Delta E_p$  son independientes de la velocidad de barrido (el valor exacto esperado para  $\Delta E$  con un número finito de barridos es de aproximadamente 50/n mV).

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $C_{ox}^*$  es la concentración de la especie oxidada en el seno de la disolución,  $d$  es proporcional a la velocidad de barrido ( $\text{m}^2/\text{s}/RT$ ) y  $\psi(x)$  es una cantidad adimensional que es función de  $\frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^*}{C_{ox}}$ , esta función determina la forma de la onda.

Existen criterios para diagnosticar una onda irreversible de voltamperometría cíclica, estos son los siguientes<sup>28</sup>:

1.  $i_p = nFA C_{ox}^* \left( \frac{RT}{nF} \right)^{1/2} \psi(x)$
2.  $\frac{E_p}{E^*} = E^* = \frac{-RT}{nF} \left[ 0.78 + \ln \left( \frac{D_{ox}^{1/2}}{k_s} \right) + \ln \frac{(nF^2 a)^{1/2}}{RT} \right]$
3.  $\frac{dE_p}{d \log a} = -30/\text{mV}$  a 298 K
4.  $i_p(\text{irrev})/i_p(\text{rev}) = 1.1 a^{1/2}$

donde  $\psi(x)$  es nuevamente una función que depende del potencial y  $a$  es un parámetro de transferencia de carga.

Los sistemas cuasirreversibles pertenecen a una categoría intermedia entre los dos anteriores y de hecho no se cuenta con una definición exacta de la diferencia entre irreversible y cuasirreversible. Desde un punto de vista práctico, un sistema cuasirreversible se puede tratar como reversible sin cometer errores considerables.

El dispositivo más usual para la determinación de voltamperogramas cíclicos consta de una celda de tres electrodos, uno de referencia que varía según las necesidades, uno de trabajo (normalmente inerte) y uno auxiliar. La celda contiene un dispositivo que permite burbujear nitrógeno en la disolución a estudiar para eliminar el oxígeno y un agitador que se detiene durante la determinación del voltamperograma. Los aparatos modernos tienen además un potenciostato automatizado y un registrador que en algunos casos puede estar en comunicación con una computadora. En la figura 3.1 se presenta un esquema simplificado de una celda para voltamperometría cíclica.

Existe gran cantidad de información publicada acerca de ejemplos de ceros caracterizados mediante este método; para este trabajo resultan particularmente importantes los resultados de Zanillo et al.<sup>29</sup>, ya que en su trabajo presenta un sistema con un comportamiento similar al que se observa en los voltamperogramas cíclicos de  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>17</sup>, es decir se presentan dos ondas irreversibles de reducción y una onda de  $\text{Cu}^2$  adsorbido en el electrodo. Por otra

parte, Niklas<sup>21</sup> informa de los potenciales de oxidorreducción de complejos de Celsof con tetraaminas alifáticas y aromáticas que podrían considerarse análogos al tipo, por ejemplo, con el ligando póntico  $N,N'$ -bis (2-metilpiridil)etanolamina (ver la figura 3.5) se obtiene un potencial redox de  $-196$  mV/DNH en disolución acuosa.

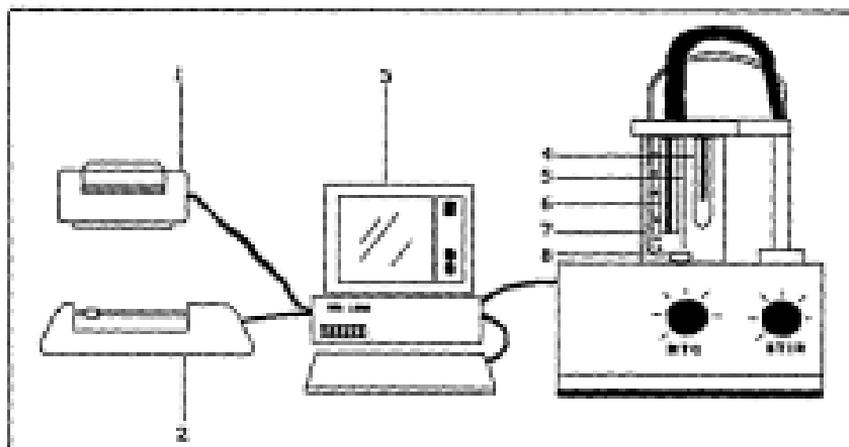


Figura 3.4 Esquema de una celda electroquímica como la empleada en el presente trabajo.

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Impresora            | 2. Graficador                                 |
| 3. Computadora          | 4. Electrodo de referencia ( $Ag/AgCl/Cl^-$ ) |
| 5. Electrodo auxiliar   | 6. Electrodo de trabajo (Pt)                  |
| 7. Entrada de nitrógeno | 8. Agitador                                   |



Figura 3.5 El ligando póntico.

### 3.4 ESPECTROS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE) EN COMPUESTOS DE CU

El Cu(II) y en particular sus complejos bisacuarenes, han sido ampliamente estudiados mediante el método de resonancia paramagnética electrónica (RPE). En estos estudios se ha puesto particular énfasis en el fenómeno de acoplamiento antiferromagnético debido a que los complejos presentes en los sistemas biológicos contienen compuestos de Cu(II) que no dan señal en este tipo de resonancia debido a este tipo de acoplamiento. En el caso de la hemocianina una proteína de transporte de oxígeno presente en algunos moluscos y crustáceos la ausencia de paramagnetismo se atribuye a un acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones Cu(II) a través de un puente peroxo<sup>20</sup>. Desde que se encontró esta explicación al comportamiento magnético se ha intentado sintetizar un complejo bisacuarene de Cu(II) con un acoplamiento antiferromagnético similar; para reproducir este comportamiento se han utilizado puentes de halógeno<sup>21,22,24</sup>, hidrato<sup>23</sup> y ácido<sup>25</sup>. La cualidad principal del método radica en la posibilidad de determinar la geometría alrededor del metal central a partir de parámetros experimentales como  $A$  y  $g$  obtenidos mediante este tipo de determinación.

La técnica de RPE estudia una serie de interacciones entre los electrones desparejados y su ambiente, de estas interacciones, las más importantes son:

#### 1. Interacciones con el campo magnético aplicado,

Las interacciones del espín electrónico con el campo magnético aplicado son las que constituyen el principio fundamental del método, en principio es posible determinar el espectro de RPE de cualquier especie que tenga espín fraccionario, para el caso de espines enteros, los espectros pueden determinarse bajo condiciones especiales.

#### 2. Acoplamiento espín-órbita

El factor de desdoblamiento espectroscópico  $g$  se puede despejar de la condi-

ción de resonancia para una transición de espín permitido:

$$\nu = g\beta H_0$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de microondas,  $\beta$  es el magnetón de Bohr y  $H_0$  es el campo magnético aplicado. En un experimento sencillo de RPE es posible determinar el valor de  $g$  ya que el hecho de los valores son conocidos.

### 3. Interacciones con espines electrónicas de átomos vecinos

Cuando un metal contiene más de un electrón desapareado, los espines electrónicos interactúan para producir un momento de espín global.

### 4. Interacciones con los espines nucleares

Las interacciones de los espines electrónicos con los espines nucleares da lugar a desdoblamientos conocidos como superhiperfina, los cuales permiten identificar los núcleos vecinos al electrón desapareado<sup>37</sup>.

Para Cu(II) pentacoordinado existen dos geometrías límite las cuales pueden reconocerse a partir de su espectro de RPE<sup>38</sup> dado que para bipyramides trigonales:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2.00 \text{ y } |A_{\perp}| \approx |A_{\parallel}| \approx 160 - 1000 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

y para pirámides de base cuadrada:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} \text{ y } |A_{\perp}| \approx |A_{\parallel}| \approx 100 - 350 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

En el caso de geometrías octaédricas distorsionadas se sabe que para un octaedro alargado:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} \text{ y } |A_{\perp}| < |A_{\parallel}| \approx 100 - 2000 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

y para un octaedro comprimido:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2.0023 \text{ y } |A_{\perp}| > |A_{\parallel}|$$

A menudo el componente perpendicular de  $A$  en los octaedros alargados es tan pequeño que no se puede detectar experimentalmente<sup>39</sup>.

Sin embargo, este tipo de información estructural solamente puede obtenerse a partir de muestras diluidas (o dopadas) con complejos similares pero de carácter diamagnético, cuando se investiga una muestra paramagnética pura,

por lo general hay interacciones de intercambio entre los diferentes iones del cristal, y si la diferencia entre el campo de resonancia de un par de iones es más pequeña que la interacción de intercambio, sólo se observa una línea asignada por el intercambio. Este es caso general cuando se trata de complejos de Cu(II), de manera que los espectros de EPR de complejos puros sin diluir producen valores de  $g$  que sólo se deben utilizar para obtener información estructural de manera muy cautelosa<sup>10</sup>.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### Síntesis del ligando

El ligando **1pm** se sintetizó empleando la reacción de Anderson<sup>12</sup> con modificaciones propuestas por Marcos<sup>13</sup>, el esquema de síntesis se presenta en la Figura 4.1.

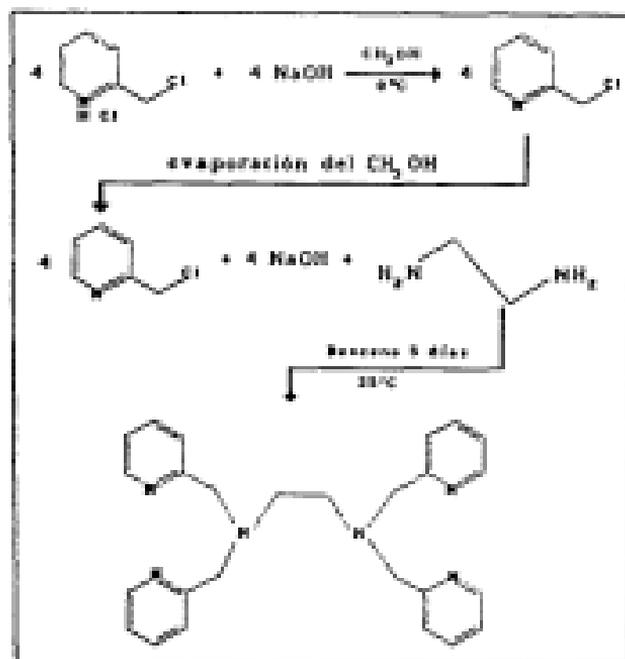


Figura 4.1 Esquema de síntesis del ligando **1pm**

De manera detallada, la síntesis fue la siguiente:

#### 1. Neutralización del cloruro de cloruro de 2-metilpiridina

En un marcapipas de 150 ml se disuolven 9.678 g (58.6 mmol) de la materia prima cloruro de cloruro de 2-metilpiridina, Aldrich en la mínima canti-

dad de metanol y se neutraliza con una disolución de hidróxido de sodio  $\approx 2$  M. La adición se hace con una burbuja y sobre baño de hielo hasta que se presenta una coloración rojo naranja. El baño de hielo se emplea para evitar que el  $\text{OH}^-$  del hidróxido de sodio reaccione con el cloruro de alquilo de la molécula. Cabe hacer notar que durante el transcurso de la adición se presenta un precipitado blanco de cloruro de sodio, el cual es poco soluble en metanol y puede separarse de esta manera.

### II. Aislamiento del cloruro de perclorato

La disolución rojo naranja proveniente de la neutralización se enfría en baño de hielo y se filtra para eliminar la mayor cantidad posible de cloruro de sodio. A continuación se evapora en baño de agua y a presión reducida hasta un tercio del volumen inicial. Se enfría y se filtra nuevamente y se vuelve a evaporar ahora hasta que no se aprecia condensación en el refrigerante del rotavapor.

### III. Formación del ión

El residuo rojo viscoso que ya no se evapora en baño de agua y a presión reducida se disuelve en benceno y se filtra. La disolución se pone a agitar en baño de hielo y se agregan poco a poco 0.70 ml de clorobenceno y después de unos minutos 2.045 g de hidróxido de sodio en lestejas. Esta mezcla se deja agitando a temperatura ambiente por cinco días, durante los cuales se puede observar la disolución paulatina de las lestejas de NaOH y la formación de un precipitado fino blanco amarillento.

### IV. Aislamiento del ión como tetraacetato

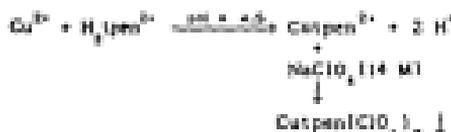
Cuando la disolución de las lestejas es total, la mezcla de reacción se filtra y el benceno se evapora a sequedad en baño de agua y a presión reducida. La mezcla acética resultante se disuelve en la mínima cantidad de ácido perclórico  $\approx 2$  M y a esta disolución se le añade una disolución saturada de perclorato de sodio hasta alcanzar un volumen 1.5 veces mayor que el original. De inmediato se observa la precipitación de cristales de color café amarillo paja y café claro. Estos cristales se filtran y se lavan con agua fría y acetona y se recristalizan dos veces de ácido perclórico 2 M utilizando carbón activado como decolorante. El producto final es un polvo microcristalino de color amarillo pálido de fórmula  $\text{H}_4(\text{perClO}_4)_4$ . El rendimiento de la reacción

Fee del 44,82.

El producto de la reacción se caracterizó mediante su espectro infrarrojo y por el espectro ultravioleta-visible del complejo de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\lambda_c = 10400$  ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )).

#### Síntesis del complejo Cuppen<sup>2+</sup>

El complejo Cuppen<sup>2+</sup> se sintetizó en todas las ocasiones en forma de perclorato mezclando dos disoluciones equimolares de tipo (a pH = 4.5 ajustado con acetato de sodio) y  $\text{Cu}^{2+}$  en forma de cloruro o de perclorato. La precipitación del complejo se logra añadiendo una disolución saturada de perclorato de sodio de un volumen igual a la mitad del volumen inicial de la mezcla de reacción; la precipitación es inmediata y completa. Este tipo de precipitación violenta produce una mezcla de los dos isómeros estructurales de  $\text{Cuppen}(\text{ClO}_4)_2$  mencionados en el capítulo anterior (ver la figura 3.21). La reacción es la siguiente:



El polvo microcristalino así obtenido se recristaliza de agua dos veces. Este producto se caracteriza mediante sus espectros infrarrojo y visible ( $\lambda_c = 175$  ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )) y mediante análisis elemental; los resultados obtenidos por esta técnica se presentan a continuación en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resultados de análisis elemental obtenidos para el complejo Cuppen<sup>2+</sup>.

Resultado	% C	% N	SH
teórico ( $\text{Cuppen}(\text{ClO}_4)_2$ )	45.45	12.24	4.08
experimental	45.84	12.03	4.38

Cuando se quiere preparar cada uno de los isómeros del Cuppen<sup>2+</sup> por separado, se deja cristalizar lentamente una disolución concentrada de la especie en agua. De esta disolución se obtiene una mezcla de cristales azules claros

(complejo hexacoordinado) y azules oscuros (complejo pentacoordinado), estos dos tipos diferentes de cristales se pueden separar manualmente con un microscopio. Cabe mencionar que si se deja la mezcla de cristales en contacto con la disolución por un tiempo prolongado (meses), aumenta tanto el número como el tamaño de los cristales oscuros mientras que los cristales azul claro tienden a disolverse, esto hace pensar que la forma pentacoordinada es más estable en estado sólido.

#### Síntesis del complejo $\text{Cu}_2(\text{tpen})^{2+}$

El complejo  $\text{Cu}_2(\text{tpen})^{2+}$  se prepara de manera análoga al mononuclear, con la excepción de que la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  agregada es entre cinco y diez veces mayor que la de tpen. Esta síntesis solamente se llevó a cabo para obtener los espectros de resonancia electrónica de spin con muestras policristalinas ya que resulta particularmente difícil obtener la especie binuclear en formas pías. Para obtener cristales de la especie  $\text{Cu}_2(\text{tpen})^{2+}$  se emplea una disolución saturada de  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  a la cual se agrega una disolución saturada de  $\text{CuClO}_4$  del mismo volumen; al cabo de un día se aprecia la aparición de cristales aciculares de color azul oscuro, los cuales eflorescen en contacto con el aire. La reacción es la siguiente:



Estos cristales se dejan secar durante dos días en un horno de vacío a  $65^\circ\text{C}$  y se obtiene un polvo azul oscuro cuyo análisis elemental se presenta en la tabla 4.2.

De manera alternativa se puede obtener un complejo binuclear de cobre con tpen en disolución de acetronitrilo y como cloruro como anión. Para esto se necesitan una disolución saturada de  $\text{Cu}(\text{tpenClO}_4)_2$  en acetronitrilo con un gran exceso de una disolución de  $\text{CuCl}_2$  (anhídrido) en el mismo disolvente. Se obtiene un polvo microcristalino de color café oscuro cuyo espectro infrarrojo corresponde al de tpen coordinado y en el cual se aprecia el anión  $\text{ClO}_4^-$ ; este sólido café produce disoluciones azules en agua. A partir de los datos de IR se sugiere que la fórmula del compuesto café es  $\text{Cu}_2(\text{tpenCl})_2$  y se propone que los iones  $\text{Cl}^-$  se encuentran coordinados al  $\text{Cu}^{2+}$  lo cual explicaría el color café.

Tabla 4.2 Resultados de análisis elemental obtenidos para uno de los complejos de  $\text{Cu}_2\text{Open}^{2+}$  sintetizados

Resultado	% C	% N	% H
teórica ( $\text{Cu}_2\text{Open}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )	30.56	9.22	3.52
experimental	29.61	9.89	3.98

Como ya se mencionó, el complejo binuclear se sintió en estado sólido únicamente para llevar a cabo los experimentos de resonancia electrónica de spin con muestras policristalinas, en ese caso se empleó la primera forma de fórmula mencionada.

#### Condiciones experimentales generales en disolución

En todos los casos de disoluciones acuosas se fijó la fuerza iónica en 0.3 utilizando cloruro de sodio como electrolito soporte. El pH se ajustó mediante la adición de una disolución diluida de HCl hasta el valor deseado, este valor se determinó mediante un potenciómetro con electrodo de vidrio combinado. En ninguno de los experimentos se utilizó disolución amortiguadora de pH.

En los casos de disoluciones en dimetilformida, la fuerza iónica se ajustó a 0.3 utilizando perclorato de tetraetilamonio y no se determinó el pH. Finalmente, en las disoluciones utilizadas para determinar los espectros de resonancia electrónica de spin no se ajustó la fuerza iónica del medio.

#### Justificación de las condiciones experimentales

Se usó NaCl como electrolito soporte para fijar la fuerza iónica debido a que:

- 1) el ion perclorato en concentraciones de 0.3 M provoca la precipitación del complejo  $\text{CuOpen}^{2+}$ ,
- 2) el ion  $\text{K}^+$  puede llegar a precipitar en forma de perclorato si la concentración del complejo  $\text{CuOpen}^{2+}$  (y por lo tanto de  $\text{ClO}_4^-$ ) es suficientemente alta (la  $K_p$  del  $\text{KClO}_4$  es  $1.1 \times 10^{-2}$ )<sup>45</sup>,
- 3) el pH se ajustó utilizando ácido clorhídrico diluido en lugar de una diso-

buñe amortiguadora debido a que la constante de formación esperada para el complejo  $\text{Cu}_2(\text{pen})^{2+}$  (con base en el trabajo de Marco<sup>25</sup>) se encuentra en el orden de  $10^7$  a  $10^8$  y estos valores son muy parecidos a los de la complejación de cobre con los aniones de los amortiguadores factibles de ser utilizados en el intervalo de pH estudiado<sup>25</sup> (ver la tabla 4.3).

El intervalo de pH estudiado se vio limitado por dos reacciones que interferían con el desarrollo normal de los experimentos: en el límite superior, la reacción:



La  $K_s$  del hidróxido de cobre(II) tiene un valor<sup>26</sup> de  $10^{-20.4}$  a partir de la cual es posible trazar un diagrama de solubilidad que relaciona la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  con el pH, este diagrama se muestra en la figura 4.2.

En el límite inferior se tiene la reacción:



La constante de este equilibrio no ha sido determinada, sin embargo, debido a la gran estabilidad del complejo  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  es de esperar que esa reacción interfiera únicamente a valores de pH muy pequeños.

Tabla 4.3 Constantes de complejación de algunas bases con  $\text{Cu}^{2+}$

par ácido base	Intervalo del amortiguador	log $K_s$		
		$\text{CuL}$	$\text{CuL}_2$	$\text{CuL}_3$
acético/acetato	3.76 - 5.76	1.7	2.7	3.1
citríco/citrato	2.13 - 4.13	12.0		
oxálico/oxalato	3.29 - 5.29	6.25		
salicílico/ salicilato	1.98 - 3.98	10.6	18.5	
tartráico/ tartrato	2.04 - 5.37	3.2	5.1	4.8

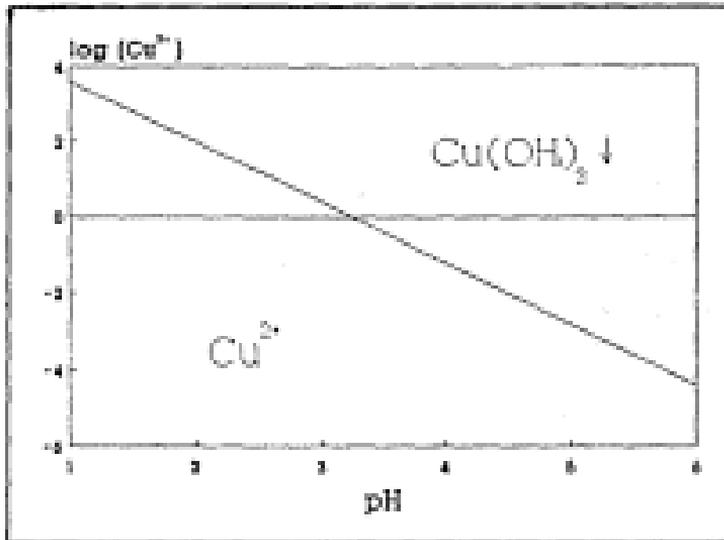


Figura 4.2 Diagrama de solubilidad del Cu<sup>2+</sup> en función del pH

#### Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico o del mayor grado de pureza disponible y se utilizaron sin mayor purificación. Se empleó clorhidrato de cloruro de metilpiridina Aldrich, hidróxido de sodio y etilendiamina Merck y para las disoluciones de cloruro de cobre y las disoluciones de ácido clorhídrico empleadas para ajustar el pH se usaron reactivos de J. T. Baker. En el caso de los compuestos sintetizados en el laboratorio, se purificaron mediante dos recristalizaciones sucesivas.

#### Instrumental

En el transcurso del trabajo experimental se utilizaron diferentes instrumentos en los diversos lugares donde se llevó a cabo:

Espectros UV-visible en los experimentos de Job: Espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer 562 Fax; Seán del departamento de Bioquímica Vegetal de la DEFC.

Experimentos de resonancia electrónica de spin de muestras policristali-

nas: Espectrómetro de RES RMN modelo DR200 de la Universidad de Texas en El Paso.

Experimentos de resonancia electrónica de spin de muestras en disolución EPR spectrometer Varian 917500-24 del Instituto de Investigaciones Nucleares de la UNAM.

Experimentos de voltamperometría cíclica; se utilizó un analizador electroquímico BAS 100A del laboratorio 210 de la DCEg.

Espectros UV-visible en la determinación de la constante de equilibrio; espectrofotómetro Hewlett Packard de arreglo de diodos de la Universidad de Texas en El Paso.

Experimentos para la determinación de la constante de velocidad; espectrofotómetro Dames de Stopped Flow de la Universidad de Texas en El Paso.

Para la determinación de pH se empleó un potenciómetro digital Knicel Perlamis 751 Calmetec equipado con un electrodo combinado Conducta 300 y un sensor de temperatura integrado del laboratorio 210 de la DCEg.

## 5. RESULTADOS

## 5.1 EXPERIMENTOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En los experimentos de voltamperometría cíclica se trabajó en varios medios, en primera instancia se intentó caracterizar a los reactivos de la reacción en estudio en disolución acuosa y en DMSC, cuando fue posible se determinaron los potenciales de media onda. En disolución acuosa se llevaron a cabo adicionalmente experimentos con disoluciones que contenían diferentes proporciones de concentración  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  para observar las modificaciones que esto provoca en el comportamiento electroquímico del sistema.

Para cada uno de los experimentos realizados se corrieron voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de entre 5 y 5000  $\text{mV s}^{-1}$  y se observó el efecto de la velocidad sobre la corriente de los picos.

### Comportamiento del $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ en agua

En la figura 5.1 se presenta el voltamperograma cíclico de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  en agua con una velocidad de barrido de 50  $\text{mV s}^{-1}$  y un intervalo de barrido de -750  $\text{mV}$  a 750  $\text{mV}$ .

Este voltamperograma se caracteriza por un sistema cuasirreversible (picos A y A') con un  $\Delta E$  de 110.8  $\text{mV}$ , el potencial de media onda de este sistema se encuentra en -246  $\text{mV}$  contra el electrodo de plata, cloruro de plata/cloruro de sodio 3 M (cuyo potencial es de 194  $\text{mV}$  contra el electrodo normal de hidrógeno); en adelante todos los potenciales se referirán a este electrodo. A pesar de que este sistema tiene un  $\Delta E$  de más de 59  $\text{mV}$ , el comportamiento de la corriente en función de la velocidad de barrido es lineal tanto para la corriente anódica como para la catódica y el cociente de las dos corrientes es cercano a uno en velocidades moderadas. Este comportamiento se muestra en la tabla 5.1.

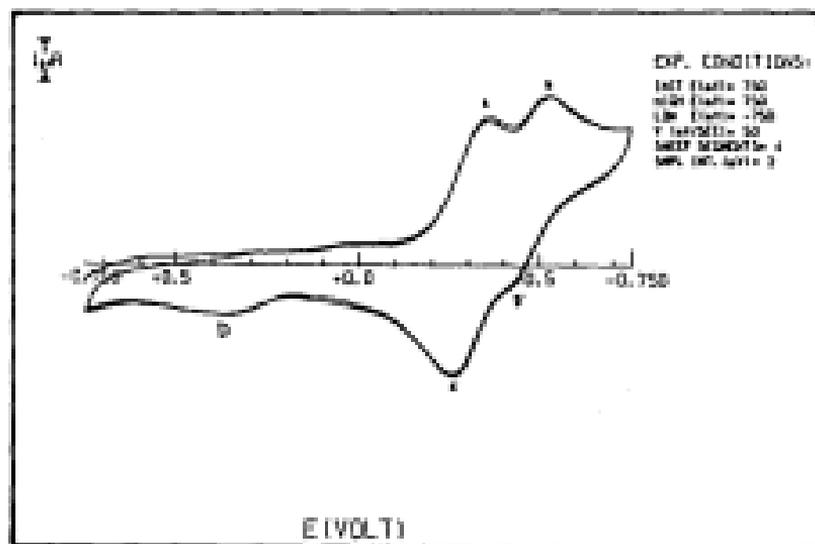


Figura 5.1. Voltamperograma cíclico de  $\text{Cu(PS)}_2$  en un intervalo de 750 a  $-750 \text{ mV}$  ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

Tabla 5.1 Comportamiento del sistema A A' del  $\text{Cu(PS)}_2$  en agua.

$\nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$E_{pa} \text{ (mV)} (i_p \text{ (}\mu\text{A)})$	$E_{pc} \text{ (mV)} (i_p \text{ (}\mu\text{A)})$	$i_{pa}/i_{pc}$
5	-223 [0.10]	-252 [0.83]	0.12
10	-227 [0.87]	-243 [1.03]	0.84
25	-244 [1.45]	-242 [1.50]	0.96
50	-244 [2.14]	-243 [2.05]	1.04
100	-253 [2.88]	-243 [2.01]	0.95
200	-235 [4.34]	-249 [3.54]	1.23
500	-241 [6.71]	-250 [5.74]	1.17
1000	-242 [9.25]	-250 [8.05]	1.15
2000	-245 [13.33]	-253 [10.27]	1.29
5000	-245 [20.38]	-274 [16.62]	1.22

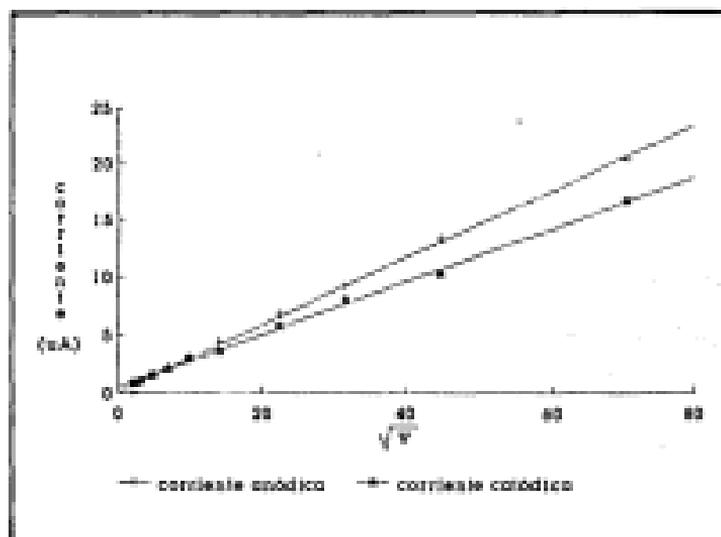


Figura 5.2 Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para el sistema A A' del Cuipen<sup>2+</sup>. Rectas de regresión

$$i_a = 0.2927 \sqrt{v} + 0.0312 \quad r = 0.9993$$

$$i_c = 0.2285 \sqrt{v} + 0.4419 \quad r = 0.9990$$

Por otra parte se observa linealidad de la corriente anódica o catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad, esta gráfica se presenta en la figura 5.2.

Además de este sistema cuasirreversible se observan otros tres picos: un sistema cuasirreversible (B B') difícil de detectar ya que se encuentra cerca del sistema A A' y otro pico anódico irreversible (DI) cercano a 350 mV. Al parecer la aparición del sistema B B' depende del  $E_{msa}$  ya que desaparece gradualmente al recortar el intervalo por el lado de los potenciales positivos, esto se aprecia claramente en la figura 5.3, en la cual el voltamperograma está corrido entre 0 y -750 mV.



### Comportamiento del $\text{CuCl}_2$ en agua

En la figura 5.4 se presenta el voltamperograma cíclico de una disolución de  $\text{CuCl}_2$  en agua.

Este sistema no presenta picos reversibles, sino solamente cuatro picos irreversibles aislados. Los picos de reducción A y E, y los picos C y D de oxidación. El pico C presenta el comportamiento típico de un pico de adsorción sobre el electrodo y su corriente varía con la extensión del intervalo hacia los potenciales negativos.

La posición de los picos observados así como su corriente varían en esta serie de voltamperogramas con la velocidad de barrido y los resultados que se obtienen al cambiar este parámetro experimental se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Potencial y corriente de los picos observados en la voltamperometría cíclica de  $\text{CuCl}_2$  en agua (las corrientes están en  $\mu\text{A}$  entre paréntesis)

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{mV}$ ) ( $i$ ( $\mu\text{A}$ ))			
	pico E	pico A	pico C	pico D
5	— <sup>a</sup>	-254 (0.99)	-45 (1.4)	248 (1.24)
10	—	-263 (1.23)	-53 (13.57)	263 (2.15)
25	-45 (0.424)	-272 (1.41)	-57 (14.64)	279 (2.24)
50	-54 (0.79)	-288 (1.36)	-60 (16.91)	286 (3.25)
100	-64 (1.53)	-315 (1.11)	-70 (18.59)	292 (5.90)
200	-79 (2.13)	-323 (0.35)	-77 (22.49)	305 (7.46)
500	-90 (2.52)	—	-91 (24.54)	308 (13.41)
1000	-104 (1.91)	—	-99 (4.75)	321 (18.08)
2000	-118 (1.15)	—	—	352 (23.06)
5000	—	—	—	382 (27.45)

<sup>a</sup> Los resultados que se aparecen en la tabla no fueron registrados por el aparato.

### Comportamiento de las mezclas $\text{Cu}^{2+}$ + $\text{Ca}^{2+}$ en agua

En esta parte del estudio se prepararon disoluciones acuosas con una concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  constante (igual a  $1 \times 10^{-3}$  M) y concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  que varían entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M. La atención se centró en la región que se encuentra entre -400 y 0 mV, es decir donde se encuentra el sistema

cuasireversible del  $\text{Cu}^{2+}$ . Los resultados observados se presentan en las figuras 5.5 a 5.11.

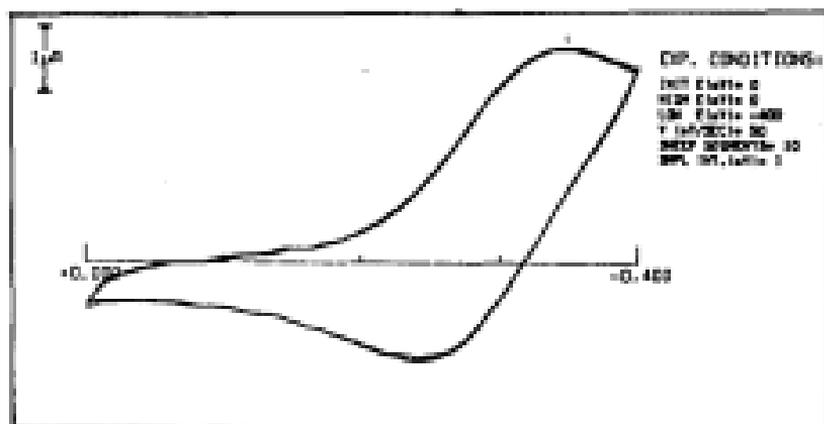


Figura 5.5 Voltamperograma cíclico de  $\text{Cu}^{2+} 10^{-3}$  M en agua en un intervalo de  $-900$  a  $0$  mV ( $v = 30$  mV s $^{-1}$ ).

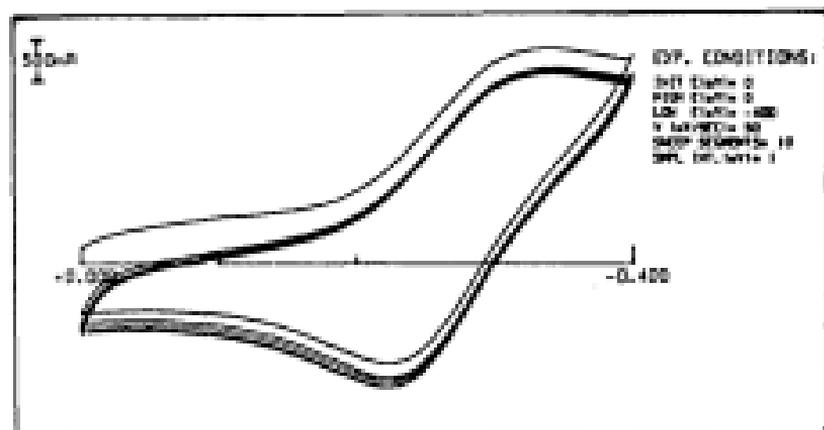


Figura 5.6 Voltamperograma cíclico de una mezcla de  $\text{Cu}^{2+} 10^{-3}$  M y  $\text{Cu}^{+} 10^{-6}$  M en agua en un intervalo de  $-900$  a  $0$  mV ( $v = 30$  mV s $^{-1}$ ).

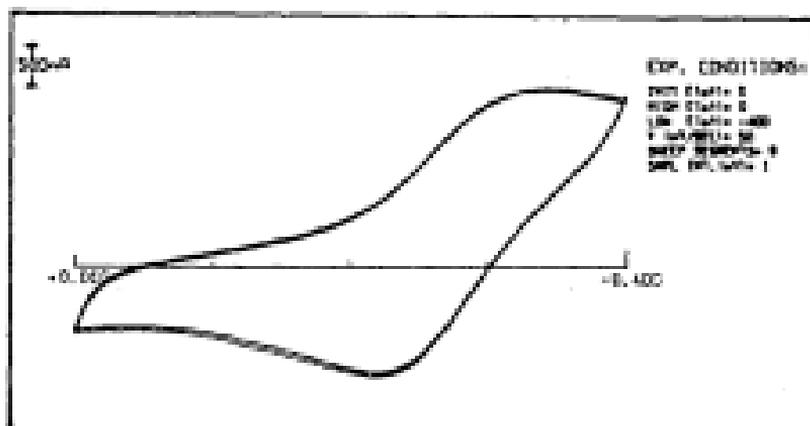


Figura 5.3 Voltamperograma cíclico de una mezcla de  $\text{Cu}^{2+}$   $20^{-3}$  M y  $\text{Cu}^{+}$   $2 \times 10^{-4}$  M en agua en un intervalo de -400 a 0 mV ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

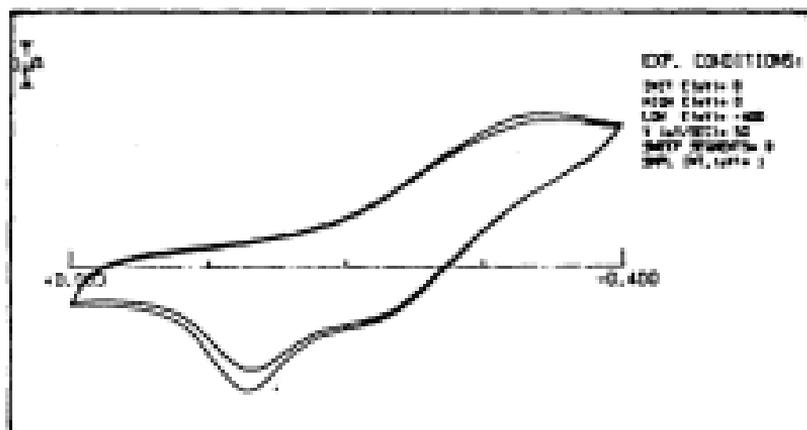


Figura 5.8 Voltamperograma cíclico de una mezcla de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-3}$  M y  $\text{Cu}^{+}$   $4 \times 10^{-4}$  M en agua en un intervalo de -400 a 0 mV ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

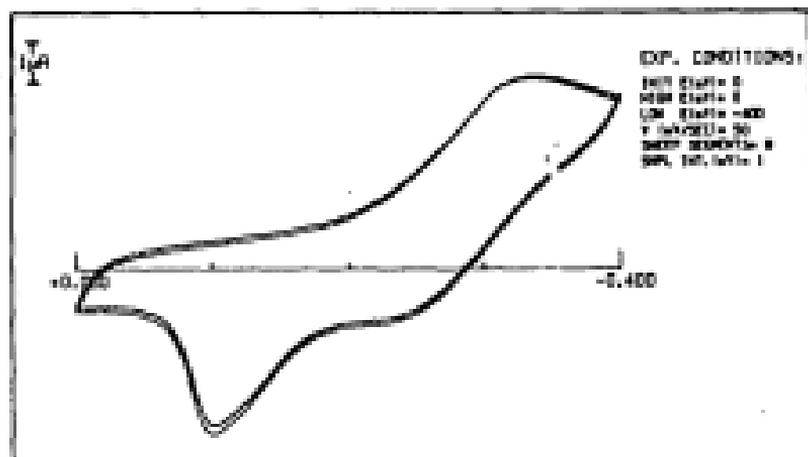


Figura 5.9 Voltamperograma cíclico de una mezcla de  $\text{Cu(II)} 10^{-3} \text{ M}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}$   $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  en agua en un intervalo de  $-400$  a  $0 \text{ mV}$  ( $\mu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

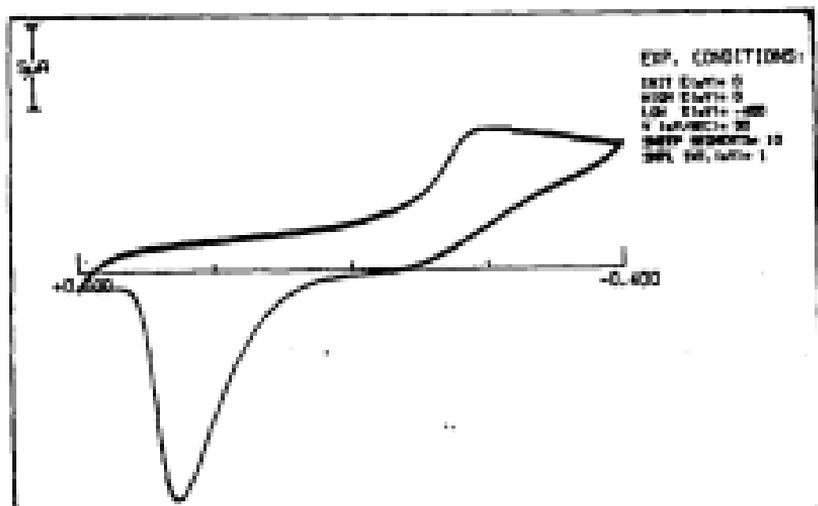


Figura 5.10 Voltamperograma cíclico de una mezcla de  $\text{Cu(II)} 10^{-3} \text{ M}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}$   $10^{-3} \text{ M}$  en agua en un intervalo de  $-400$  a  $0 \text{ mV}$  ( $\mu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ )

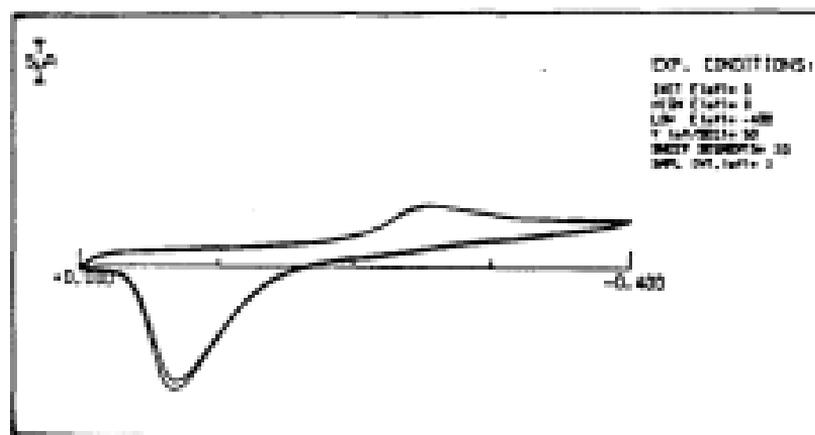


Figura 5.11 Voltamperograma cíclico de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-2}$  M en agua en un intervalo de  $+400$  a  $0$  mV (a  $= 50$  mV  $\text{s}^{-1}$ )

Los resultados se pueden resumir de la siguiente manera:

- Al incrementar la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  en exceso se produce una pérdida gradual de la reversibilidad del sistema A A'.
- Aparece poco a poco un pico que se encuentra en la misma posición que el pico C del voltamperograma de  $\text{CuCl}_2$  en agua y además tiene la misma forma característica de la adsorción sobre el electrodo.
- Debido a la aparición de este pico deja de detectarse el pico A' ya que ambos están muy cercanos.
- El pico correspondiente al  $\lambda$  del Cuipen<sup>2+</sup> se desplaza de una manera más bien crítica hacia potenciales más negativos. Este desplazamiento se muestra en la Figura 5.12.
- Desaparece gradualmente el sistema B B' del Cuipen<sup>2+</sup>. Para cuando las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  y Cuipen<sup>2+</sup> son iguales, este sistema ha desaparecido por completo.

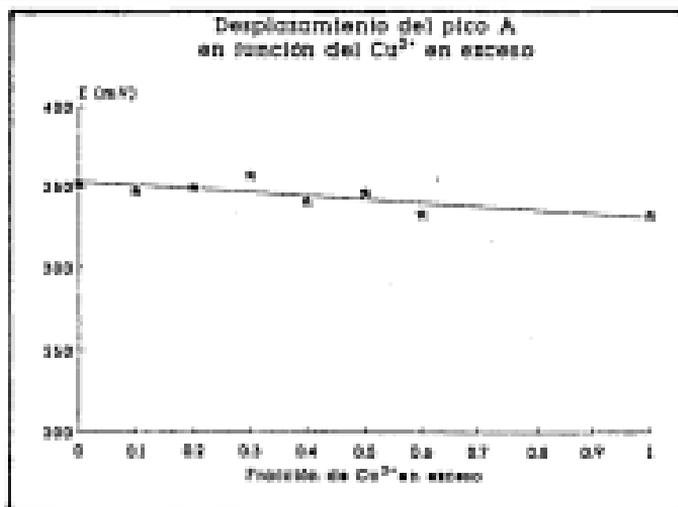


Figura 5.12 Desplazamiento del pico correspondiente al A de  $\text{Cu}^{2+}$  en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en exceso (todos los potenciales se determinaron con  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

En el voltamperograma con el mayor intervalo de potencial que se tomó de este especie (es decir de  $-750$  a  $750 \text{ mV}$ ) se aprecian, además de las modificaciones antes mencionadas la aparición de dos picos que podrían basarse corresponden a los E y D del voltamperograma de  $\text{CuCl}_2$ . Esta aparición es gradual pero está muy marcada en la disolución que contiene concentraciones equivalentes de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{CuCl}_2$ . En el pico E la corriente es mayor que para el caso de  $\text{CuCl}_2$  solo y en el caso del pico D, este no se encuentra en la misma posición que para  $\text{CuCl}_2$ . Este voltamperograma se presenta en la figura 5.13.

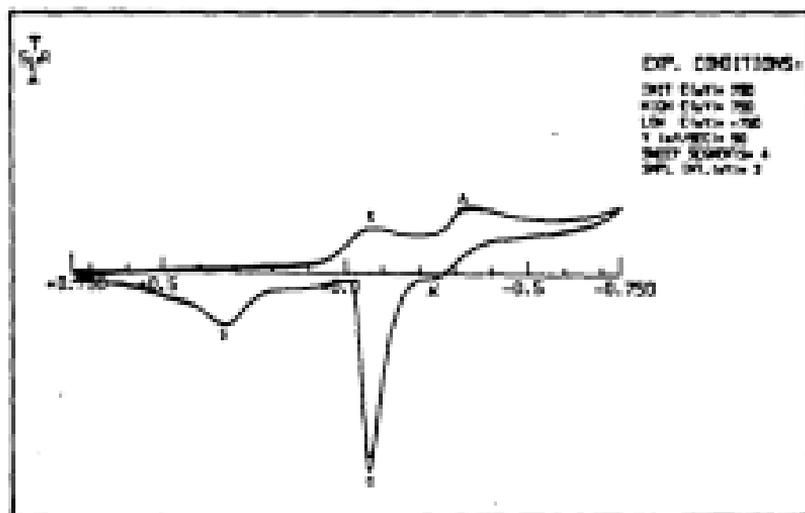


Figura 5.13 Voltamperograma cíclico de una disolución que contiene  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{CuCl}_2$  ambos con una concentración  $10^{-2}$  M. El intervalo fue de  $-750$  a  $750$  mV y la velocidad de barrido  $50$  mV  $\text{s}^{-1}$ .

A partir de la información con que se cuenta hasta el momento respecto a la electroquímica de estos sistemas se puede hacer la comparación que se encuentra en la tabla 5.2.

Tabla 5.3 Comparación del comportamiento encontrado en las disoluciones de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+} + \text{CuCl}_2$  (1:1). Todos los valores se determinaron en un intervalo de  $-750$  a  $750$  mV y con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Disolución		$\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$	$\text{CuCl}_2$	$\text{Cu}(\text{pen})^{2+} + \text{CuCl}_2$
Pico				
A	$E(\text{mV})$	-357	-288	-338
	$i(\mu\text{A})$	2.385	1.36	3.13
A'	$E(\text{mV})$	-355	ausente	no detectado
	$i(\mu\text{A})$	0.876	—	—
B	$E(\text{mV})$	-526	ausente	ausente
	$i(\mu\text{A})$	0.284	—	—
B'	$E(\text{mV})$	-443	ausente	ausente
	$i(\mu\text{A})$	0.194	—	—
C	$E(\text{mV})$	ausente	-60	-61
	$i(\mu\text{A})$	—	16.91	16.5
D	$E(\text{mV})$	no detectado	366	333
	$i(\mu\text{A})$	—	3.745	3.79
E	$E(\text{mV})$	no detectado	-54	-73
	$i(\mu\text{A})$	—	0.79	3.70

En esta tabla se distingue entre los picos que se aparecen formalmente y los que no alcanzan a ser detectados por el aparato (no detectados) pero que pueden verse en la gráfica. Por otra parte los resultados presentados en esta tabla provienen de los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  ya que a esta velocidad es cuando se encuentra la mejor separación de picos en el sistema cuasireversible.

#### Comportamiento del $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ en DMSO

El comportamiento electroquímico del  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  en DMSO es un poco más complejo:

do que en agua, en las figuras 5.14 y 5.15 se presentan las gráficas de los voltamperogramas obtenidos. Intervalos de potencial de 800 a  $-1400$  mV y de  $-300$

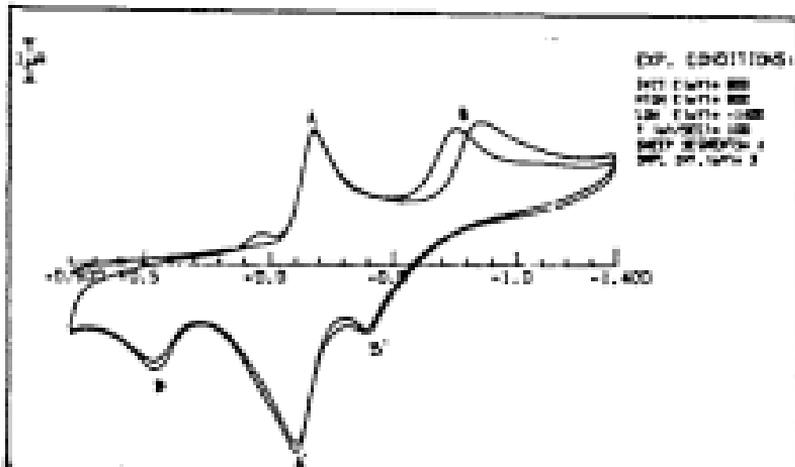


Figura 5.14 Voltamperograma cíclico de  $\text{Cupec}^{2+}$  en DM50 en un intervalo de potencial de  $-1400$  a  $800$  mV, velocidad de barrido  $100$  mV  $\text{s}^{-1}$ .

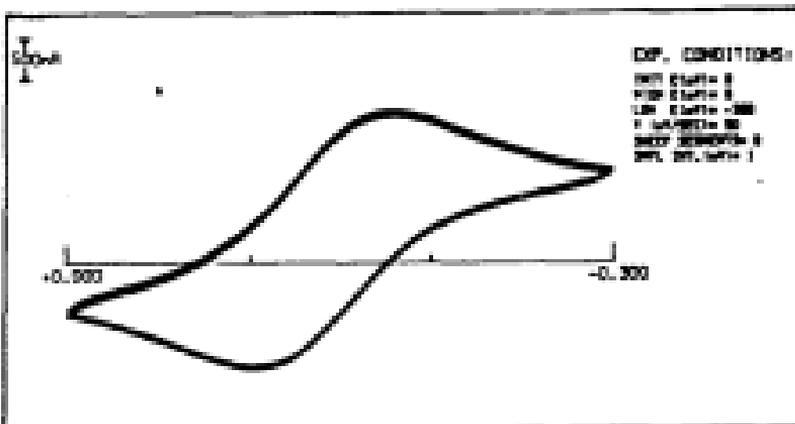


Figura 5.15 Voltamperograma cíclico de  $\text{Cupec}^{2+}$  en DM50 en un intervalo de potencial de  $-300$  a  $0$  mV, velocidad de barrido  $50$  mV  $\text{s}^{-1}$ .

En la figura 5.15 se observa un sistema reversible cerca de  $-150$  mV (picos A y A'), cuyos valores de potencial y corriente se presentan en la tabla 5.4, el potencial de media onda de este sistema es de  $-149$  mV.

Tabla 5.4 Comportamiento del sistema A A' del Cutpen en DMSO.

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$E_{pa}$ (mV) [ $i_p$ ( $\mu$ A)]	$E_{pc}$ (mV) [ $i_c$ ( $\mu$ A)]	$i_p/i_c$
5	-182 [0.451]	-98 [0.505]	0.899
10	-175 [0.883]	-104 [0.855]	1.050
25	-178 [0.924]	-104 [0.898]	1.050
50	-180 [1.13]	-101 [1.18]	0.941
100	-176 [3.59]	-103 [1.70]	0.904
225	-174 [2.42]	-105 [2.54]	0.952
400	-175 [3.23]	-104 [3.34]	0.966
900	-186 [4.47]	-96 [4.31]	1.037
2500	-198 [5.87]	-89 [6.01]	0.977
3600	-201 [6.66]	-85 [6.51]	1.023
4900	-208 [7.10]	-81 [6.66]	0.934

En la figura 5.16 se muestra que la corriente, tanto la anódica como la catódica tienen un comportamiento lineal respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y a partir de esta regresión lineal se puede calcular el coeficiente de difusión de la especie Cutpen<sup>2+</sup> en DMSO.

Además de este sistema reversible, el Cutpen<sup>2+</sup> presenta un par de picos irreversible (uno de reducción cerca de  $-750$  mV y uno de oxidación cerca de  $-370$  mV) marcados como B y B' en la figura 5.14 y un solo pico de oxidación irreversible cerca de  $500$  mV (pico C).

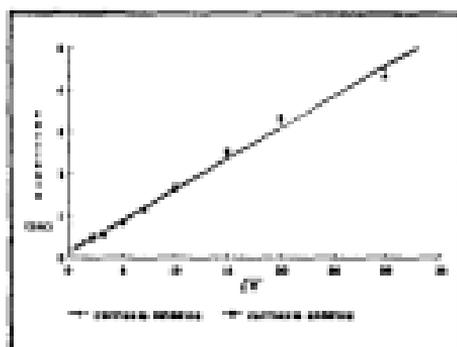


Figura 5.16 Regresión lineal de la corriente catódica y anódica de los picos A y A' del Cupecen<sup>2+</sup> en DMSO. Rectas de regresión:

$$i_a = 0.0798 \sqrt{v} - 0.4363 \quad r = 0.9868$$

$$i_c = 0.0794 \sqrt{v} - 0.2914 \quad r = 0.9848$$

#### Comportamiento del $\text{CuCl}_2$ en DMSO

En las figuras 5.17 y 5.18 se muestran los voltamperogramas cíclicos de  $\text{CuCl}_2$  en DMSO en el intervalo de  $-1400$  a  $800$  mV y de  $0$  a  $800$  mV respectivamente.

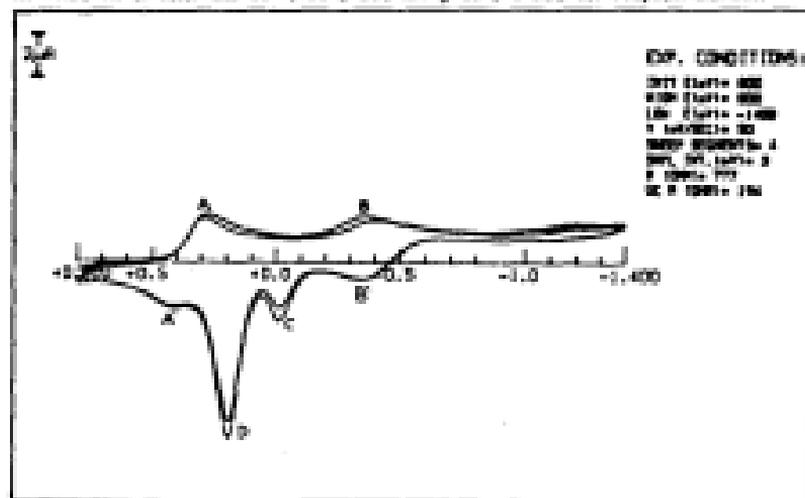


Figura 5.17 Voltamperograma cíclico de  $\text{CuCl}_2$  en DMSO, intervalo de barrido  $-1400$  a  $800$  mV, velocidad de barrido  $50$  mV  $\text{s}^{-1}$ .

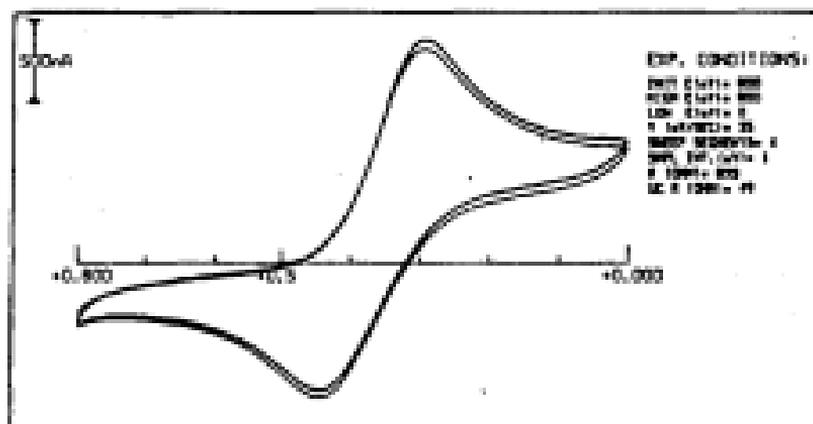


Figura 5.18 Voltamperograma cíclico de  $\text{CuCl}_2$  en DMF. Intervalo de barrido 0 a 800 mV, velocidad de barrido  $25 \text{ mV s}^{-1}$ .

El sistema de  $\text{CuCl}_2$  en DMF presenta un sistema cuasireversible con un potencial de media onda en 370 mV (pícos A y A'), los valores de potencial y corriente obtenidos para este sistema se presentan en la tabla 5.5 y la regresión lineal de la corriente (anódica y catódica) está en la figura 5.17.

Adicionalmente, el  $\text{CuCl}_2$  tiene un pico de reducción irreversible (pico B, a -380 mV) y tres de oxidación (pico B' a +400 mV, pico C a +8 mV y pico D a +300 mV) estos dos últimos picos pueden atribuirse a la adsorción del cobre metálico sobre el electrodo.

Tabla 5.5 Comportamiento del sistema A A' del  $\text{CuCl}_2$  en DMF.

$\nu$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{pa}$ (mV) [ $i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )]	$E_{pc}$ (mV) [ $i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )]	$i_{pa}/i_{pc}$
5	282 (0.538)	425 (0.425)	1.266
10	284 (0.745)	433 (0.609)	1.223
25	287 (1.185)	443 (0.803)	1.476
50	281 (1.637)	456 (1.041)	1.567
100	277 (2.301)	469 (1.183)	1.567
225	264 (3.42)	492 (0.895)	3.821
400	247 (4.42)	496 (3.35)	1.319
900	234 (6.85)	517 (4.74)	1.403
1600	215 (8.90)	543 (5.92)	1.503
2500	208 (10.94)	546 (7.09)	1.543

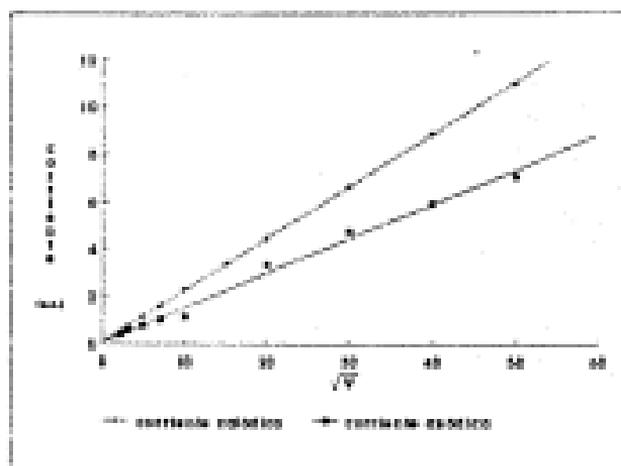


Figura 5.19 Regresión lineal de la corriente catódica y anódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad para el sistema  $A/A'$  del  $\text{CuCl}_2$  en DMSO,

$$i_c = 0.166 \sqrt{v} - 0.0619 \quad r = 0.9903$$

$$i_a = 0.204 \sqrt{v} + 0.143 \quad r = 0.9998$$

#### Comportamiento de $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ en DMSO

Cuando se analiza una mezcla equimolar de  $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en DMSO se obtiene un patrón como el que se presenta en la figura 5.20.

En esta figura se aprecian tres picos de reducción y tres picos de oxidación todos aparentemente irreversibles, sin embargo, cuando se recorta el intervalo de trabajo hasta uno entre  $-300$  y  $0$  mV se aprecia que el pico catódico (pico A en la figura 5.18) es en realidad la parte catódica de una sistema reversible ( $A/A'$ ) cuyo potencial de media onda se encuentra en  $-143$  mV. Las demás señales observadas pertenecen efectivamente a sistemas irreversibles. En la figura 5.21 se presenta el voltamperograma cíclico de la mezcla equimolar  $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  en DMSO con un intervalo de barrido de  $-300$  a  $0$  mV con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

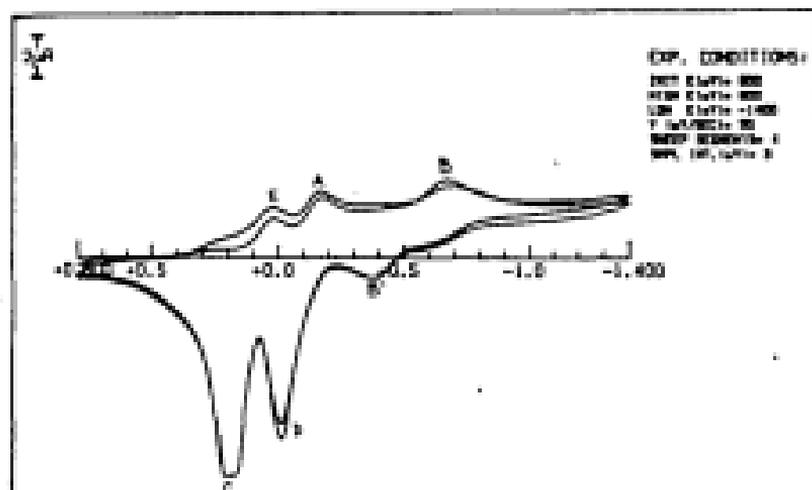


Figura 5.20 Voltamperograma cíclico de una disolución que contiene  $\text{Cupec}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  ambos en concentración  $10^{-3}$  M en DMSO en un intervalo de barrido de  $-1400$  a  $800$  mV ( $v = 50$  mV s $^{-1}$ ).

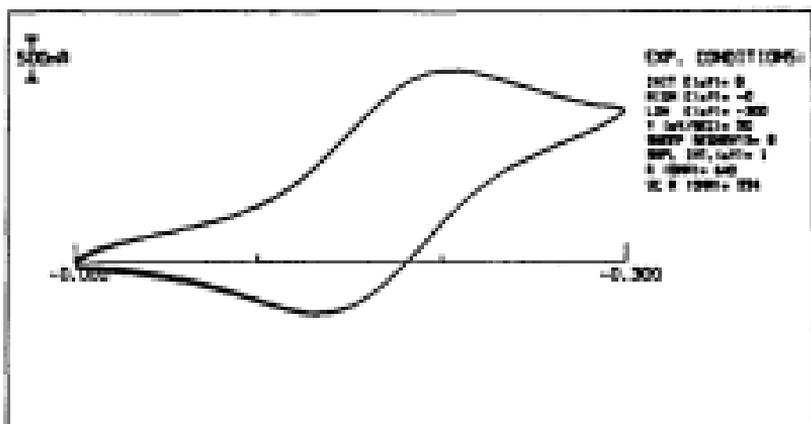


Figura 5.21 Voltamperograma cíclico de una disolución que contiene  $\text{Cupec}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  ambos en concentración  $10^{-3}$  M en DMSO en un intervalo de barrido de  $0$  a  $-300$  mV ( $v = 50$  mV s $^{-1}$ ).

En la tabla 5.6 se presentan los valores obtenidos de potencial y corriente para el sistema  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+} / \text{Cu}^{2+}$  en DMF0, así como el valor del cociente de  $i_c/i_a$ .

Tabla 5.6 Comportamiento del sistema A/A' de la mezcla equimolar de  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+} / \text{Cu}^{2+}$

$v$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$E_{pa}$ (mV) ( $i_a$ $\mu\text{A}$ )	$E_{pc}$ (mV) ( $i_c$ $\mu\text{A}$ )	$i_c/i_a$
5	-179 (0.547)	-81 (0.518)	1.046
10	-211 (0.611)	-130 (0.525)	1.164
25	-205 (0.969)	-132 (0.773)	1.254
50	-203 (1.275)	-132 (1.150)	1.109
100	-199 (1.480)	-131 (1.660)	0.892
225	-200 (2.17)	-131 (2.67)	0.813
400	-200 (2.8)	-131 (3.52)	0.79
900	-172 (3.93)	-89 (5.57)	0.70
1600	-177 (5.27)	-85 (7.15)	0.739
2500	-181 (6.38)	-82 (8.35)	0.764
4900	-175 (7.17)	-76 (10.32)	0.703

A partir de los resultados que se presentan en esta tabla se puede realizar una regresión lineal de la corriente anódica y catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La gráfica de esta regresión lineal se muestra en la figura 5.22.

Con los resultados obtenidos para los tres sistemas se puede abordar una comparación de los sistemas; esta comparación se encuentra en la tabla 5.7.

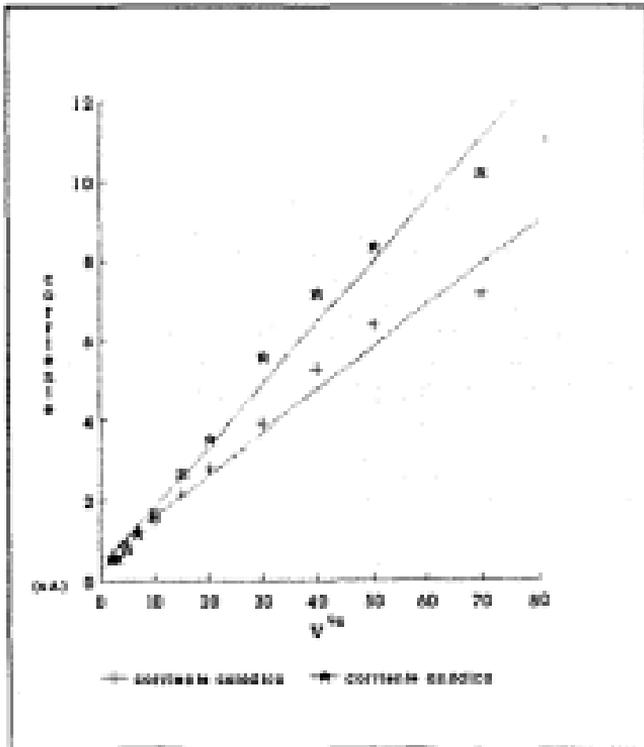


Figura 5.22 Regresión lineal de la corriente anódica y catódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad para el sistema A-A' de la especie  $Cu^{2+} + Cu^0$ .

Rectas de regresión:

$$i_a = 0.126 \sqrt{v} + 0.529$$

$$r = 0.9836$$

$$i_c = 0.155 \sqrt{v} + 0.218$$

$$r = 0.9912$$

Tabla 5.7 Comparación del comportamiento encontrado en las disoluciones de  $\text{Cu}(\text{ac})_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{ac})_2 + \text{CuCl}_2$  (1:1) en DMF. Todos los valores se determinaron con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Disolución Pico		$\text{Cu}(\text{ac})_2$	$\text{CuCl}_2$	$\text{Cu}(\text{ac})_2 + \text{CuCl}_2$
A	E(mV)	-100.25	291	-205
	I( $\mu\text{A}$ )	1.114	1.63	0.969
A'	E(mV)	-100.8	455.5	-132
	I( $\mu\text{A}$ )	1.182	3.04	3.15
B	E(mV)	-722	-492.5	-680.5
	I( $\mu\text{A}$ )	0.545	3.92	0.851
B'	E(mV)	-376	no registrado	no detectado
	I( $\mu\text{A}$ )	2.81	—	—
C	E(mV)	ausente	0	-0.5
	I( $\mu\text{A}$ )	—	8.35	7.49
D	E(mV)	no registrado	217	215.5
	I( $\mu\text{A}$ )	—	8.02	7.09
E	E(mV)	ausente	ausente	-19
	I( $\mu\text{A}$ )	—	—	1.423

## 5.2 EXPERIMENTOS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Los experimentos de resonancia paramagnética electrónica se realizaron en dos niveles. En el primero se llevaron a cabo experimentos paramente cualitativos en disolución, a través de los cuales fue posible distinguir el comportamiento de la especie  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  respecto a la especie propuesta  $\text{Cu}(\text{pen})^{+}$ . Con este fin se prepararon disoluciones con  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en concentración  $10^{-3}$  M cada uno y una disolución que contenía  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  solo. Como disolventes se utilizaron metanol, acetonitrilo y dimetil sulfoxido. Adicionalmente se tomó el espectro de una disolución de  $\text{CuCl}_2$  en acetonitrilo con el fin de comparar el espectro de la mezcla con la suma de los otros dos. En esta parte los resultados obtenidos indican que hay por lo menos tres especies, una de las cuales solamente aparece en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ .

Los espectros de RPE en acetonitrilo se presentan en las figuras 5.23 y 5.24.

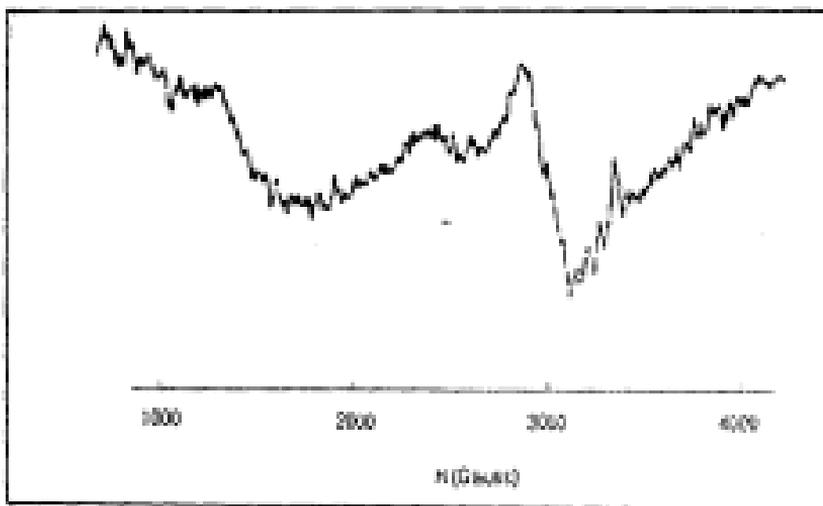


Figura 5.23 Espectro de RPE de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$   $10^{-3}$  M en acetonitrilo.

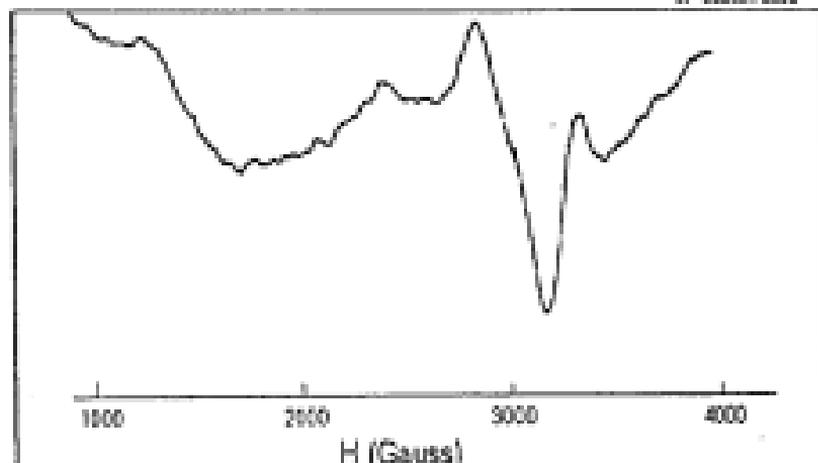


Figura 5.24 Espectro de RPE de la mezcla  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  ( $10^{-2}$  M) y  $\text{CuCl}_2$  ( $10^{-2}$  M) en acetonitrilo.

La segunda parte del estudio de RPE se desarrolló en estado sólido con muestras policristalinas y a dos temperaturas diferentes: 298 y 77 K. Las muestras estudiadas fueron:  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (hexacoordinado),  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (pentacoordinado) y  $\text{Cu}_2(\text{pen})^{4+}$ . En las figuras 5.25 y 5.26 se presentan los espectros comparados de las tres especies a las dos temperaturas diferentes.

A partir de estos espectros y mediante la técnica propuesta por Kosubski<sup>42</sup> se determinaron los datos que permitirán hacer una estimación de la geometría del complejo binuclear propuesto; estos datos se encuentran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Resultados de los experimentos de RPE en muestras policristalinas a 77 K.

Muestra	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ (pentacoordinado)	2.299	1.952
$\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ (hexacoordinado)	2.154	2.016
$\text{Cu}_2(\text{pen})^{4+}$	2.206	2.096

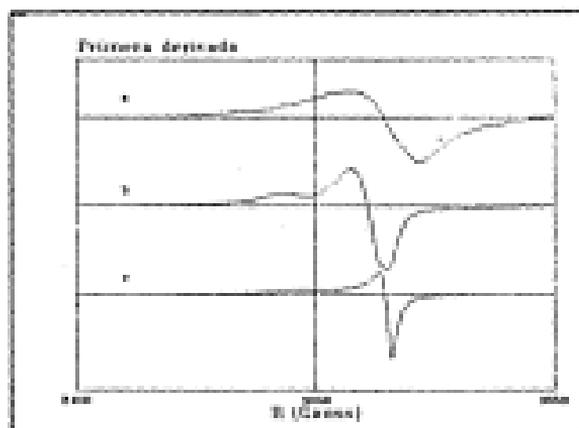


Figura 5.25 Espectros de RPE a 77 K de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  hexacoordinado, (b)  $\text{Cu}^{2+}$  pentacoordinado y (c)  $\text{Cu}_2^{2+}$ .

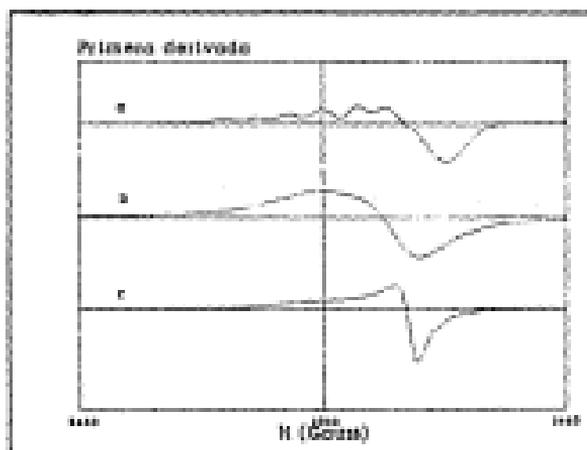


Figura 5.26 Espectros de RPE a 298 K de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  hexacoordinado, (b)  $\text{Cu}^{2+}$  pentacoordinado y (c)  $\text{Cu}_2^{2+}$  a 298 K.

### 5.3 REACTIVIDAD DE $\text{CuPen}^{2+}$ FRENTE A $\text{Cu}^{2+}$

Cuando se notó que el complejo de  $\text{CuPen}^{2+}$  reaccionaba con un exceso de  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución, fue necesario determinar la estequiometría de esta reacción. Con este fin se llevaron a cabo dos experimentos con el método de Job o de las variaciones continuas<sup>46</sup>, en el cual se preparan dos conjuntos de disoluciones, uno en agua y otro en acetato-triilo, con la condición de que:

$$[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuPen}^{2+}] = \text{constante}$$

Este método resulta muy cómodo y fácil de emplear y como se observa, produce excelentes resultados.

Las disoluciones preparadas fueron las siguientes:

En agua:

Disolución	$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (M)}$	$[\text{CuPen}^{2+}] \text{ (M)}$
1	$8 \times 10^{-3}$	0
2	$7.2 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$
3	$6.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$
4	$4.8 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$
5	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
6	$3.2 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$
7	$1.6 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-3}$
8	$8 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-3}$
9	0	$8 \times 10^{-3}$

En acetato-triilo:

Disolución	$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (M)}$	$[\text{CuPen}^{2+}] \text{ (M)}$
1	$4 \times 10^{-3}$	0
2	$3.6 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$
3	$3.2 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$
4	$2.4 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$
5	$2 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
6	$1.6 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$
7	$8 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-3}$
8	$4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-3}$
9	0	$4 \times 10^{-3}$



Tabla 5.10 Resultados de los experimentos de Job en acetonitrilo

Disociación	Y						
	$\lambda$ (nm)						
	425	462	505	550	600	700	750
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.1498	0.2630	0.0250	0.0246	0.0162	0.0138	0.0079
3	0.2736	0.4830	0.0390	0.0662	0.0326	0.0446	0.0124
4	0.4982	0.9360	0.1310	0.1524	0.1305	0.1092	0.0291
5	0.5610	1.1810	0.2010	0.2320	0.2079	0.1810	0.0754
6	0.4788	0.9040	0.1220	0.1466	0.1283	0.1088	0.0317
7	0.3334	0.4530	0.0620	0.0708	0.0602	0.0524	0.0124
8	0.1182	0.2260	0.0310	0.0204	0.0156	0.0112	0.0063
9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Con estos resultados es posible trazar curvas de Y en función de la fracción molar de  $\text{Cu}^{2+}$  o de  $\text{Cu(en)}^{2+}$  y determinar la estequiometría de la reacción de acuerdo con el máximo de la curva. Estas gráficas se muestran en las figuras 5.27 y 5.28 y en ellas se puede apreciar que para todas las longitudes de onda existe un máximo cuando la fracción molar de ambos componentes es 0.5. Esto indica una estequiometría 1:1.

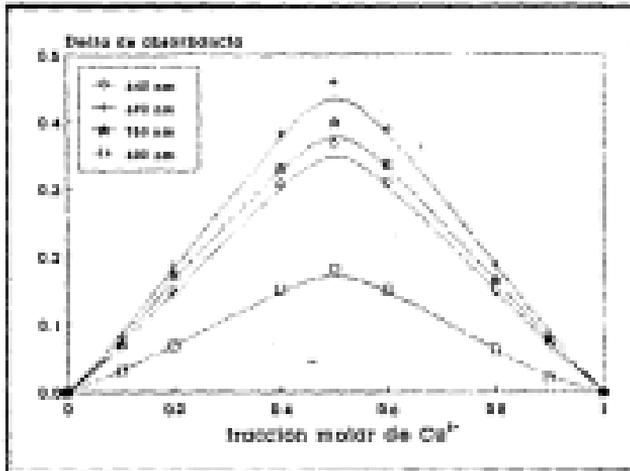


Figura 5.27 Curva de  $\Delta Y$  em função de fração molar de  $\text{Ca}^{2+}$  a diferentes comprimentos de onda em água.

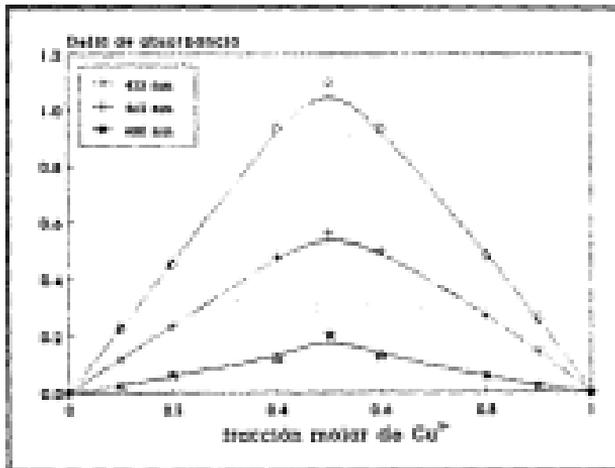


Figura 5.28 Curva de  $\Delta Y$  em função de fração molar de  $\text{Ca}^{2+}$  a diferentes comprimentos de onda em acetato de cálcio.

## 5.4 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Una vez conocida la estequiometría de la reacción se determinó la constante de equilibrio de la reacción, para lo cual se prepararon dos disoluciones patrón, una de  $\text{Cu}^{2+}$  (aproximadamente  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) y otra de  $\text{Cu}(\text{pep})_2^{2-}$  (aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$ ) ambas de concentración conocida.

Con estos dos patrones se preparó el siguiente conjunto de disoluciones para cada uno de los valores de pH estudiados:

Disolución	Relación aproximada $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cu}(\text{pep})_2^{2-}]$
1	0:0
2	0:1
3	0,1:1
4	0,2:1
5	0,4:1
6	1:1
7	2:1
8	4:1
9	8:1
10	16:1
11	20:1
12	20:0

La disolución 1 que solamente contiene  $\text{NaCl}$   $0,3 \text{ M}$  se utilizó como blanco en todos los casos y las absorbancias molares de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{pep})_2^{2-}$  se calcularon a partir de las absorbancias de las disoluciones 2 y 12.

Se determinó la absorbancia de cada disolución a 640, 670 y 692 nm y estos datos se alimentaron a un programa basado en el algoritmo de búsqueda "pit mapping" que ajusta de manera iterativa no lineal, por el método de mínimos cuadrados, los puntos experimentales a la ecuación:

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{blanco}} + \frac{K_f [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Cu}(\text{pep})_2^{2-}]_0}{1 + K_f [\text{Cu}^{2+}]_0}$$

En la figuras 5-29 a 5-32 se muestran la gráfica y los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos.

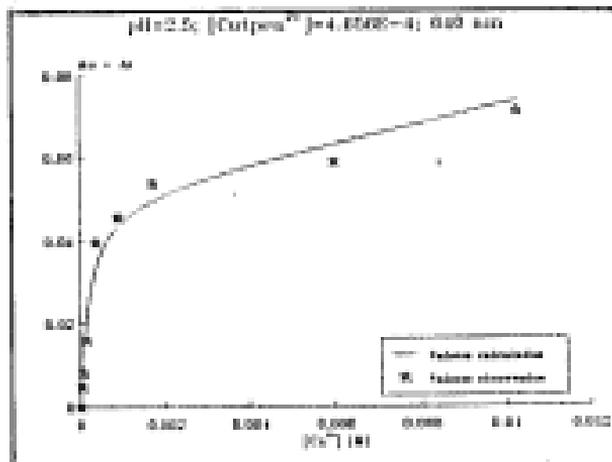


Figura 5.29 Curva de  $(Abs_1 - Abs_0)$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 2.5 y 640 nm.

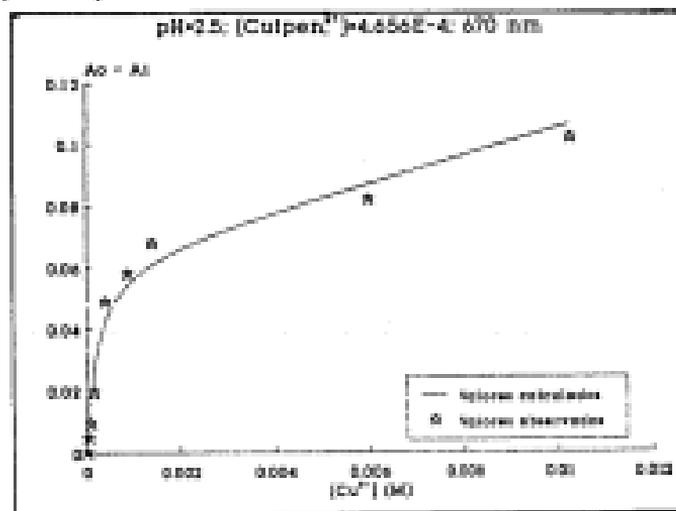


Figura 5.30 Curva de  $(Abs_1 - Abs_0)$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 2.5 y 670 nm.

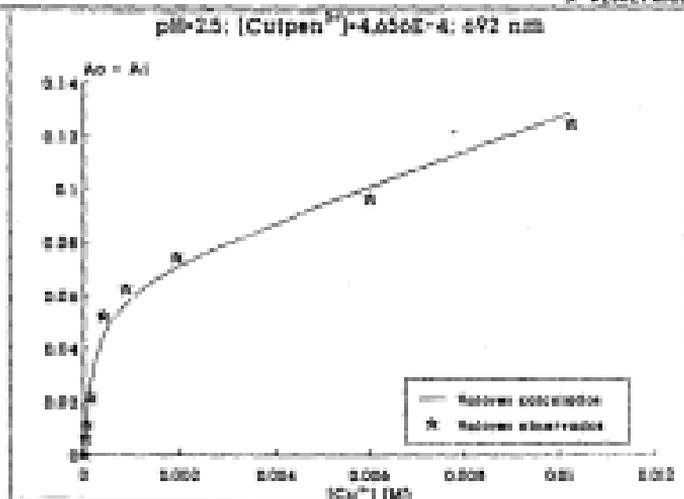


Figura 5.30 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  as función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 2.5$  y  $692 \text{ nm}$ .

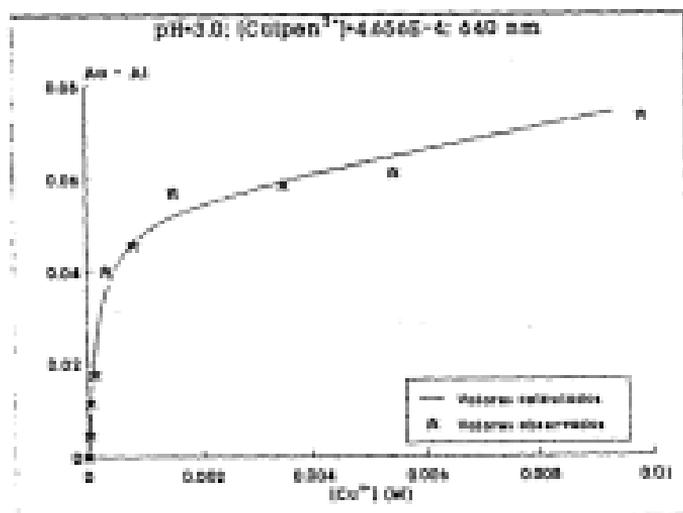


Figura 5.32 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  as función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 3.0$  y  $640 \text{ nm}$ .

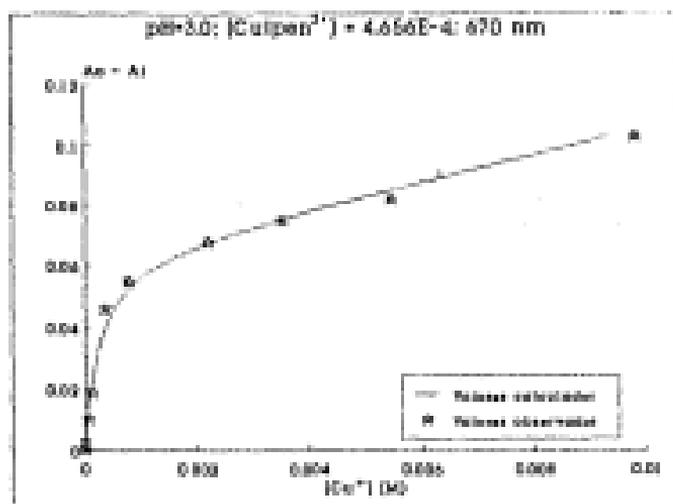


Figura 5.33 Curva de  $[A_{670} - A_{670}]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 3.0 y 670 nm.

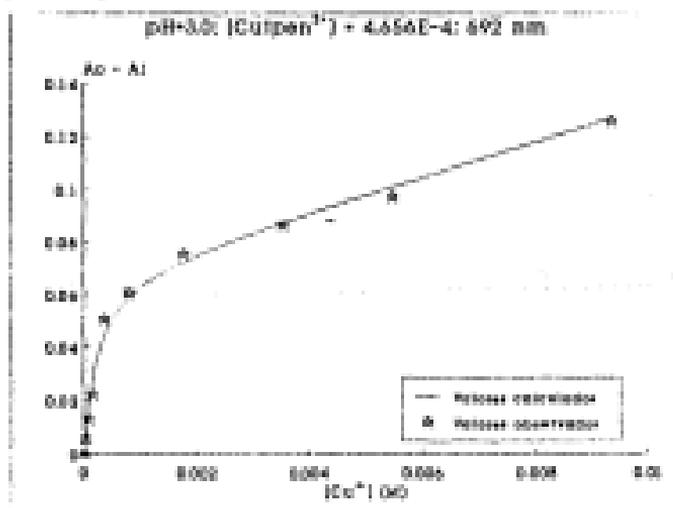


Figura 5.34 Curva de  $[A_{692} - A_{692}]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 3.0 y 692 nm.

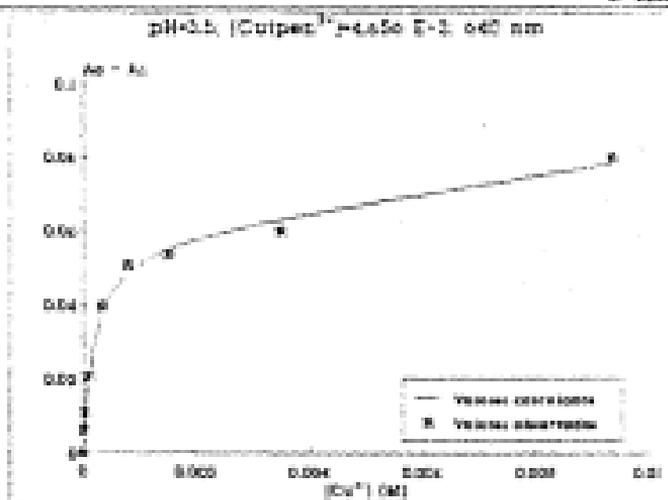


Figura 3.25 Curva de  $(A_{0\lambda_1} - A_{1\lambda_1})$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 3.5 y 640 nm.

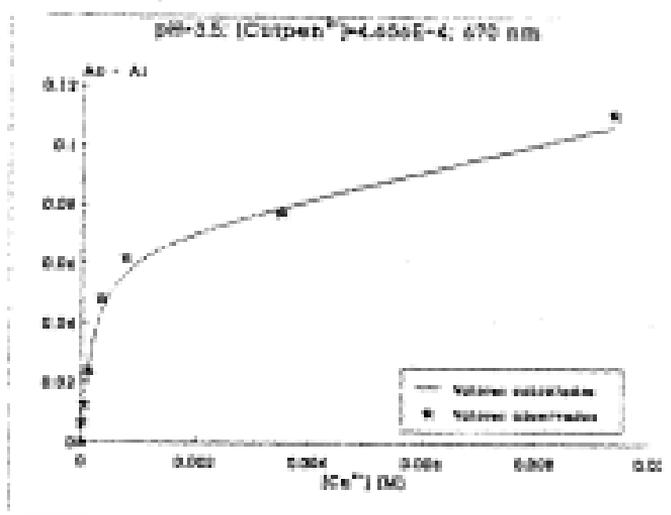


Figura 3.26 Curva de  $(A_{0\lambda_1} - A_{1\lambda_1})$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 3.5 y 670 nm.

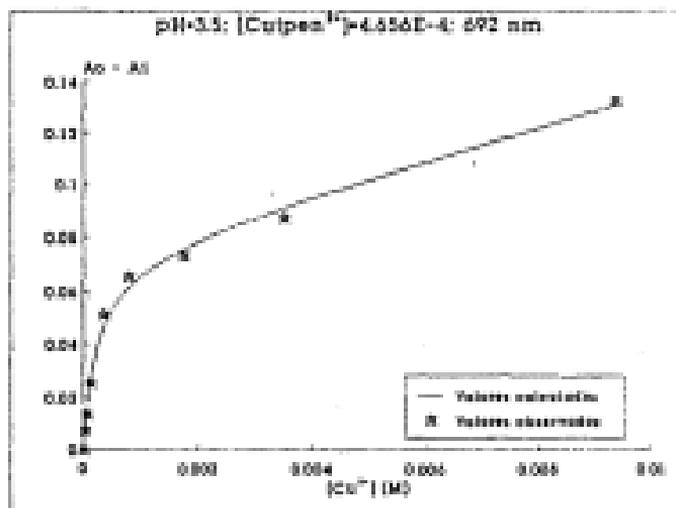


Figura 5.27 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 3.5$  y  $592 \text{ nm}$ .

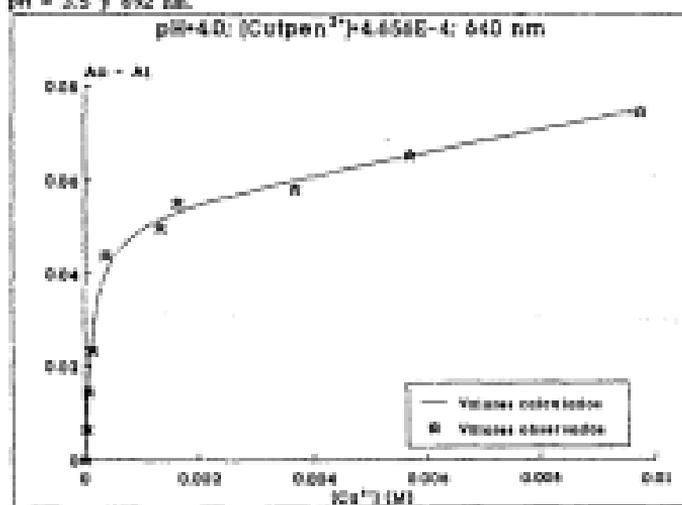


Figura 5.28 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 4.0$  y  $640 \text{ nm}$ .

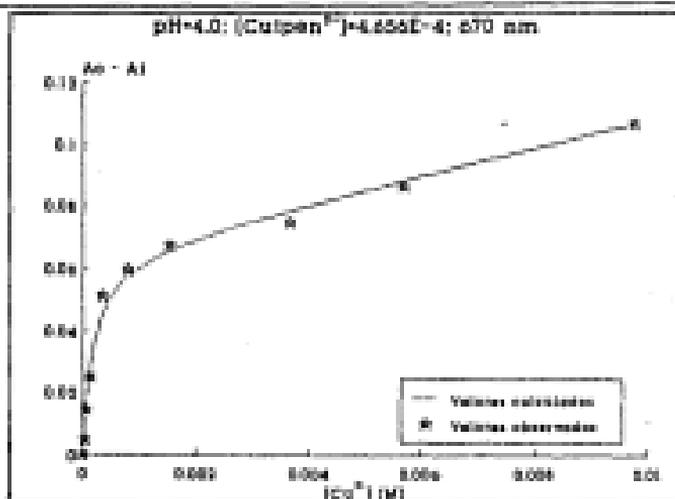


Figura 5.39 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 4.0 y 670 nm.

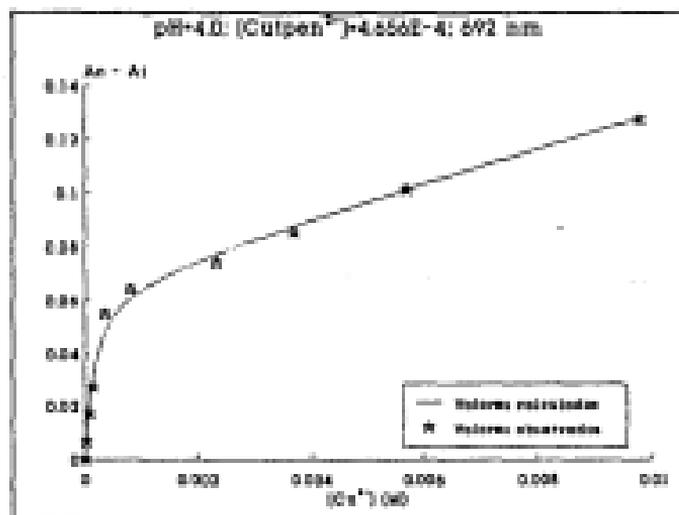


Figura 5.40 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 4.0 y 692 nm.

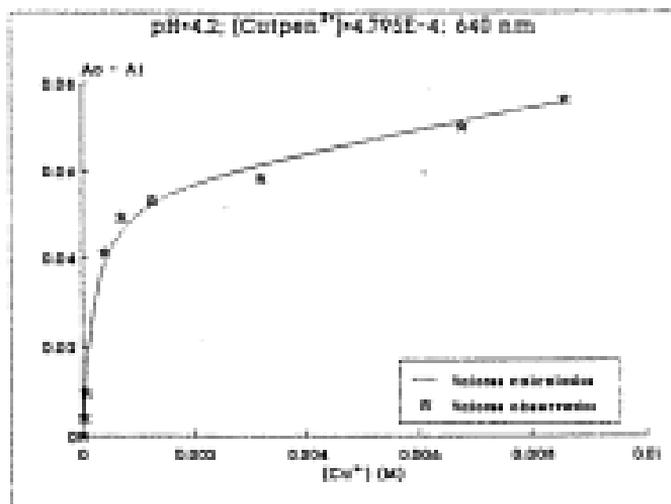


Figura 5.41 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 4.2 y 640 nm.

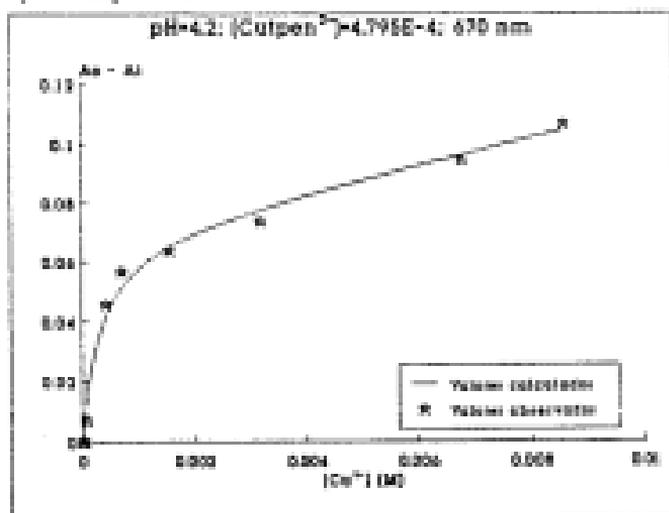


Figura 5.42 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a pH = 4.2 y 670 nm.

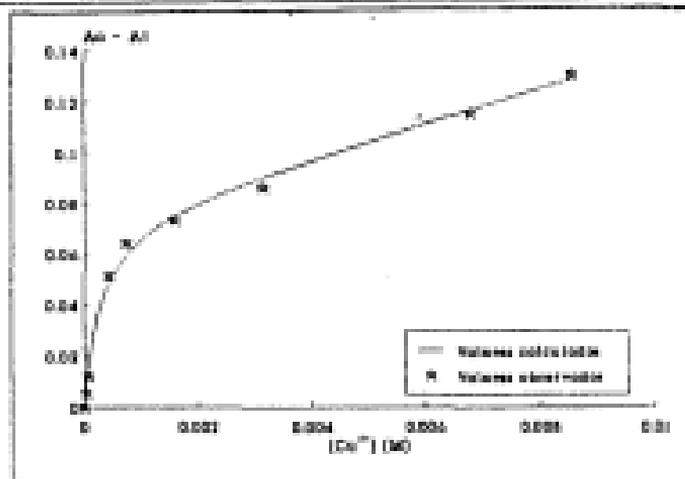


Figura 5.43 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a  $pH = 4.2$  y  $640$  nm.

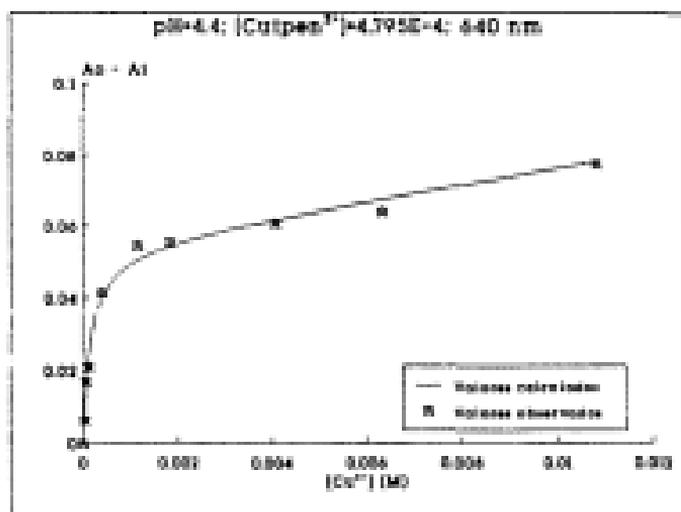


Figura 5.44 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a  $pH = 4.4$  y  $640$  nm.

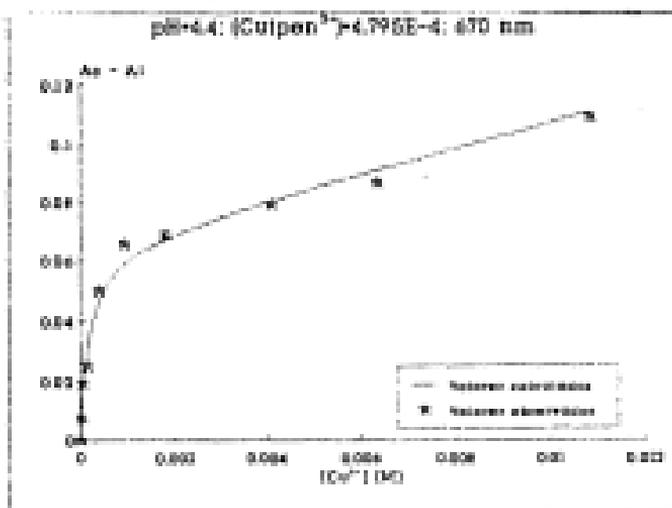


Figura 5.45 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 4.4$  y  $670 \text{ nm}$ .

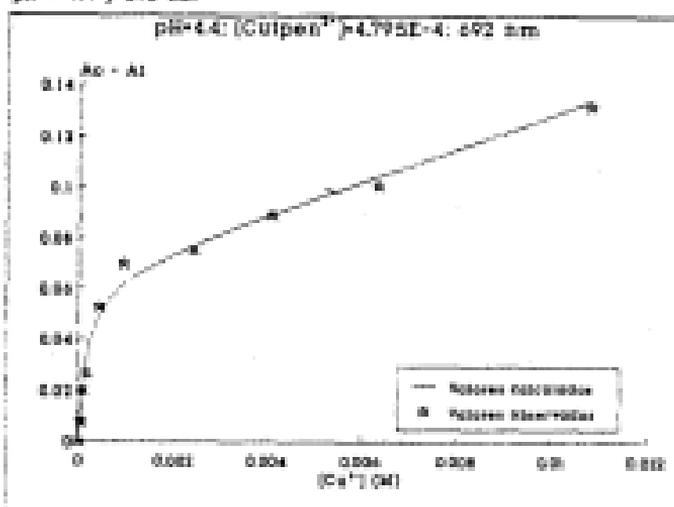


Figura 5.46 Curva de  $(A_{0\lambda} - A_{1\lambda})$  en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 4.4$  y  $692 \text{ nm}$ .

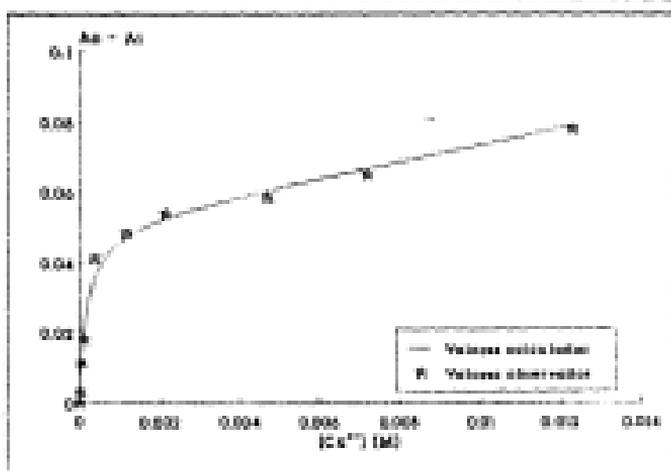


Figura 5.47 Curva de  $|Abs_1 - Abs_2|$  en función de la concentración de  $Ca^{2+}$  a  $pH = 4.6$  y 640 nm.

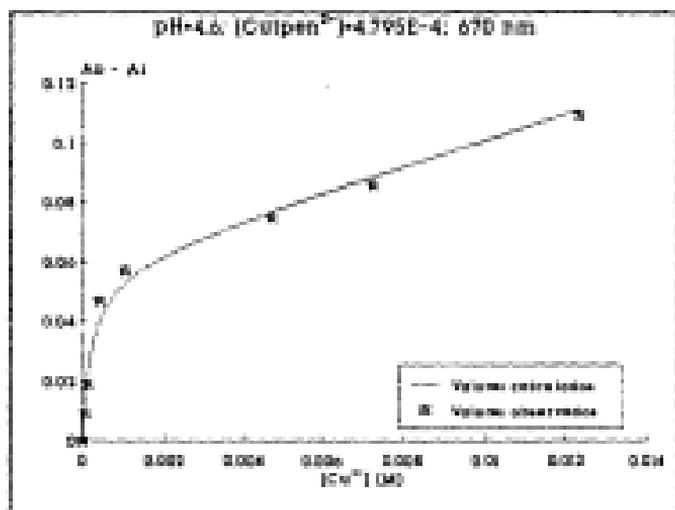


Figura 5.48 Curva de  $|Abs_1 - Abs_2|$  en función de la concentración de  $Ca^{2+}$  a  $pH = 4.6$  y 670 nm.

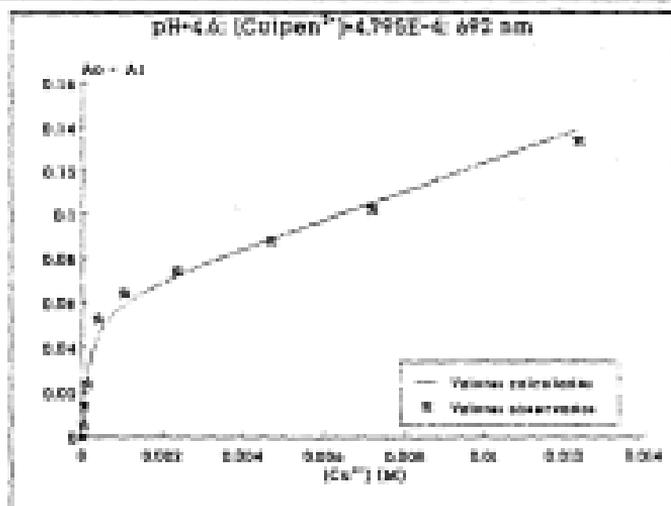


Figura 5.49 Curva de  $[A_{\lambda_1} - A_{\lambda_0}]$  en función de la concentración de  $Co^{2+}$  a pH = 4.6 y 692 nm.

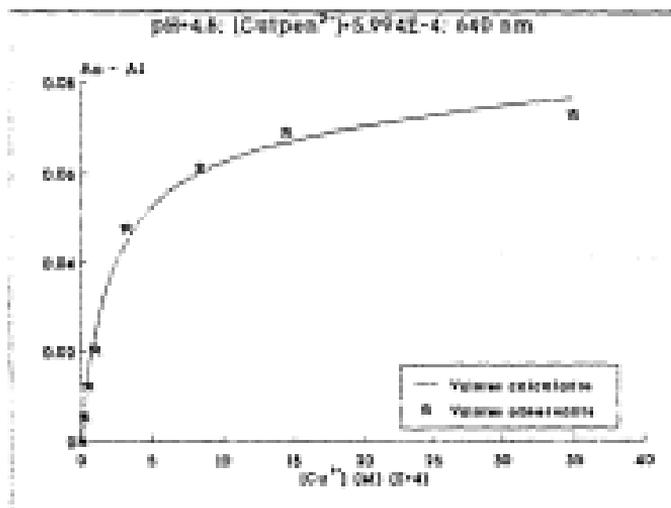


Figura 5.50 Curva de  $[A_{\lambda_1} - A_{\lambda_0}]$  en función de la concentración de  $Co^{2+}$  a pH = 4.8 y 640 nm.

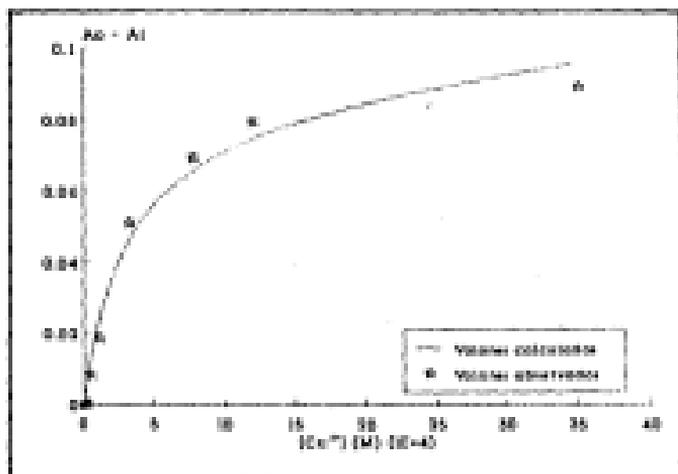


Figura 5.51 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a  $pH = 4.8$  y  $670$  nm.

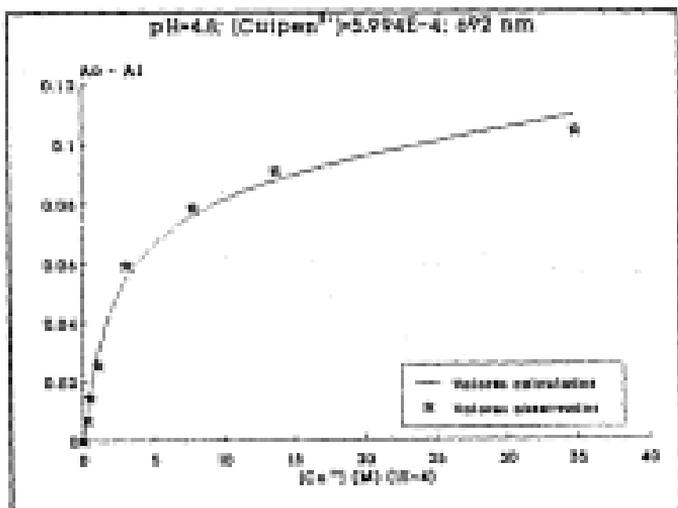


Figura 5.52 Curva de  $[Abs_1 - Abs_0]$  en función de la concentración de  $Cu^{2+}$  a  $pH = 4.8$  y  $692$  nm.

Los resultados del programa indican el valor de la constante de equilibrio  $K_p$  y la absorbancia molar del complejo  $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ .

Una vez obtenidas las razones de  $K_p$  a cada longitud de onda se procedieron los tres correspondientes al mismo pH. Esta son los valores que se presentan a continuación en la tabla 5.11

Tabla 5.11 Constantes de equilibrio determinadas.

pH	Ángulo	$K_p$	$K_p$ (promedio)	$\log K_p$ (promedio)
2.5	660	4966	4916	3.46
	670	4947		
	680	4926		
3.0	660	5606	4841	3.47
	670	4807		
	680	4240		
3.5	660	5186	4670	3.67
	670	4781		
	680	4147		
4.0	660	3857	4374	3.60
	670	3447		
	680	3760		
4.2	660	4707	3690	3.57
	670	2687		
	680	3274		
4.4	660	3436	3163	3.71
	670	3700		
	680	4049		
4.6	660	5439	5124	3.71
	670	4577		
	680	5256		
4.8	660	4764	4866	3.61
	670	3237		
	680	4134		

Estos valores se utilizaron para determinar la influencia del pH sobre la constante de equilibrio, para lo cual se trazaron las gráficas de  $K_p = f(\text{pH})$  y  $\log K_p = f(\text{pH})$ , que se presentan en las figuras 5.53 y 5.54 respectivamente.

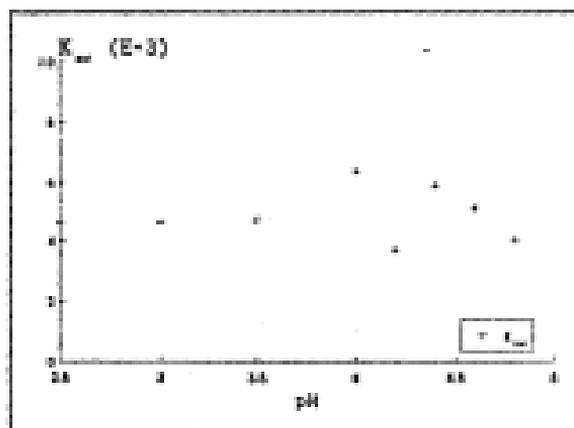


Figura 5.33 Curva de  $K_y$  en función del pH.

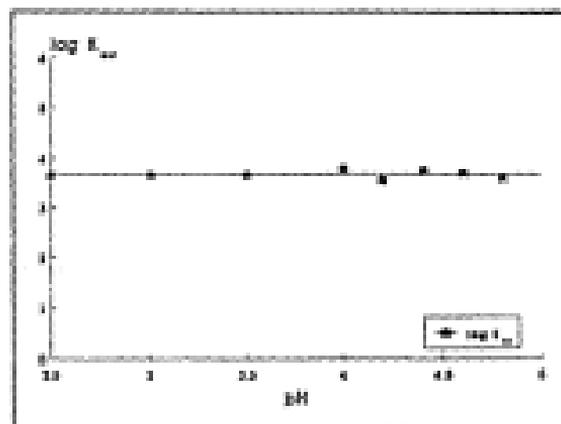


Figura 5.34 Curva del  $\log K_y$  en función del pH.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## 5.5 EXPERIMENTOS DE CINÉTICA

Para determinar la constante de velocidad de la reacción:



se prepararon dos disoluciones stock una de concentración  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.15 \text{ M}$  y otra  $[\text{Cuipen}^{2+}] = 4.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ , a partir de las cuales se hacen a cabo diluciones para obtener un conjunto de disoluciones a cada uno de los valores de pH estudiados con las siguientes relaciones de concentración:

Dilución	Relación aproximada $[\text{Cuipen}^{2+}] : [\text{Cu}^{2+}]$
1	1 : 0
2	0 : 10
3	0 : 15
4	0 : 20
5	0 : 25
6	0 : 50
7	0 : 62.2
8	0 : 0

Cada una de estas disoluciones contiene el cloruro de sodio suficiente para asegurar una fuerza iónica de 0.3 y el pH se ajusta en cada conjunto. Una vez estandarizadas estas variables se hacen a cabo los experimentos de cinética de la siguiente manera:

- Se mezclan de manera mecánica dos alícuotas de igual volumen de las disoluciones I y II y se mide el cambio de absorbancia respecto al tiempo a 700 nm para verificar que no exista reacción del  $\text{Cuipen}^{2+}$  consigo mismo. Este experimento se repite diez veces y los resultados se promedian.

En la Figura 5.55 se muestra un ejemplo de la curva de  $\Delta A = f(t)$  para uno de estos experimentos.

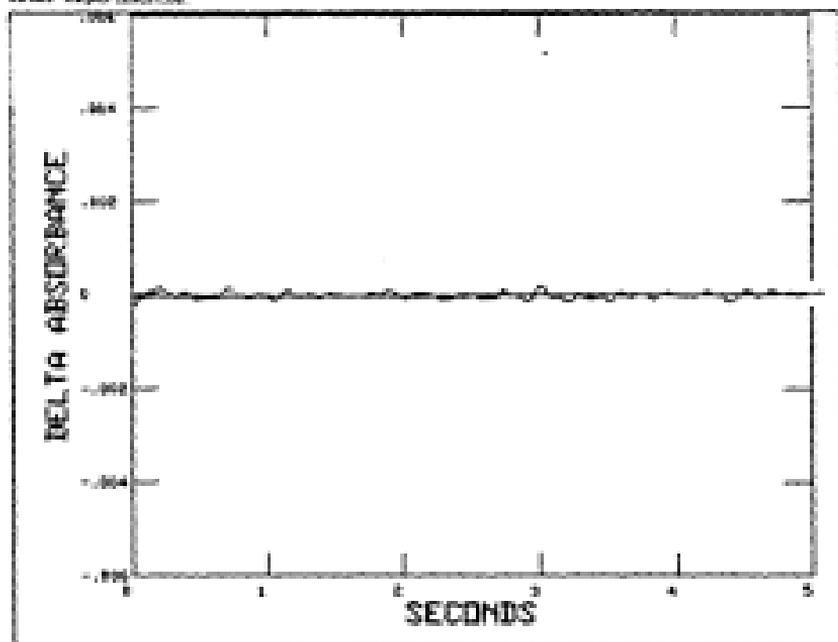


Figura 5.55 Curva de  $\Delta A$  en función del tiempo para la mezcla de las disoluciones 1 y 8 a pH = 2.42 y 680 nm.

- Se mezclan de manera mecánica dos alícuotas de igual volumen, una de la disolución 1 con una de una de las disoluciones 2 - 7 (una a la vez) y se mide el cambio de absorbancia a 680, 700 y 720 nm. Este experimento se repite once veces y diez veces para cada longitud de onda y los resultados se promedian para cada una de ellas.
- El promedio de  $\Delta A = f(t)$  para cada longitud de onda y cada concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  se procesa mediante un programa de regresión no lineal que forma parte del software del espectrofotómetro de stopped-flow. Este programa calcula la constante de velocidad de la reacción ( $k_{\text{obs}}$ ).

En la figura 5.56 se muestra un ejemplo de la curva de  $\Delta A = f(t)$  para el experimento a  $\text{pH} = 2.42$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 15 \text{ mM}$ ,  $480 \text{ nm}$ , con su regresión no lineal.

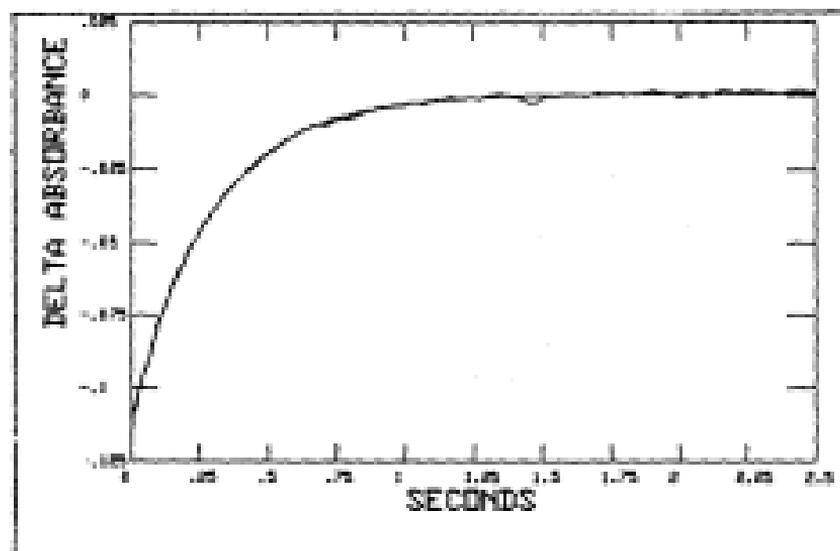


Figura 5.56 Curva de  $\Delta A$  en función del tiempo para la reacción Cu-pH<sup>2+</sup> ( $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ ) + Cu (15 mM) pH = 2.42 y 480 nm.

En la tabla 5.12 se presentan los resultados obtenidos para todas las corridas realizadas a  $\text{pH} = 2.42$ .

- Se hizo a su vez la regresión lineal de  $k_{\text{obs}} = f([\text{Cu}^{2+}])$  lo cual permite saber la constante de velocidad hacia uno y otro lado de la reacción ( $k_{\text{for}}$  y  $k_{\text{rev}}$ )

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{for}}[\text{Cu}] + k_{\text{rev}}$$

En la figura 5.57 se presentan los resultados de las regresiones lineales realizadas para cada uno de los valores de pH estudiados.

Tabla 5.12

$[Cu^{2+}]$ (mM)	$k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )	$\rho$ ( $s^{-1}$ )	$\lambda$ (cm)	$t$ (s)	corridos
6	1.66	0.0166	680	3.0	10
6	1.68	0.0096	700	3.0	10
6	1.71	0.0126	720	3.0	10
9	2.50	0.0147	720	2.0	10
9	2.52	0.0172	700	2.0	10
9	2.54	0.0141	680	2.0	10
12	3.36	0.0199	680	1.5	10
12	3.37	0.0255	700	1.5	10
12	3.41	0.0368	720	1.5	10
15	4.25	0.0263	720	1.25	10
15	4.07	0.0215	700	1.25	11
15	4.03	0.0196	680	1.25	10
20	7.23	0.0298	680	0.75	10
20	7.52	0.0419	700	0.75	10
20	7.45	0.0610	720	0.75	10
28	10.28	0.0761	720	0.5	10
28	10.31	0.0913	700	0.5	12
28	10.28	0.111	680	0.5	10

- Adicionalmente se realizó un experimento también en condiciones de pseudo primer orden pero con el Cupras<sup>2+</sup> como reactivo en exceso (de 6 a 25 veces respecto a  $Cu^{2+}$ ), el pH en este caso fue de 2.62, las concentraciones de reacción fueron:

Reacción	$[Cupras^{2+}]$ (mM)	$[Cu^{2+}]$ (mM)
1	0.0	0.1
2	0.6	0.1
3	0.8	0.1
4	1.0	0.1
5	1.2	0.1
6	1.4	0.1
7	2.0	0.1
8	2.5	0.1

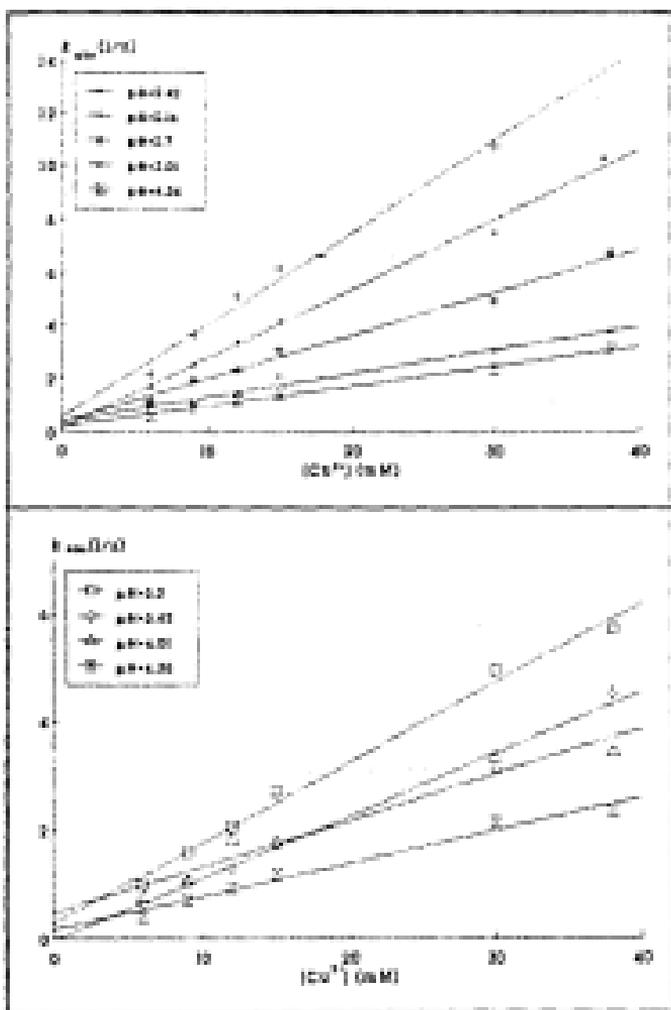


Figura 5.53 Regresión lineal de  $k_{obs} = f([Cu^{2+}])$  para cada uno de los valores de pH estudiados. Los valores de  $k_{obs}$  obtenidos al mismo pH pero a diferente longitud de onda están promediados.

Para estos experimentos se obtienen curvas de  $\Delta A = f(t)$  con mucho ruido debido a que el cambio en la absorbancia era muy pequeño y la sensibilidad del espectrofotómetro debía incrementarse. A causa de esto se realizaron treinta corridas para cada reacción a una sola longitud de onda 1730 nm. Para cada reacción se hizo a cabo una regresión no lineal que permite calcular la  $k_{obs}$ . Los resultados son los que se presentan en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 Valores de  $k_{obs}$  obtenidos a diferentes valores de pH

[Catapen <sup>®</sup> ] (mM)	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (s)	corridos
0.6	0.123	$2.58 \times 10^{-3}$	35	30
0.8	0.164	$2.49 \times 10^{-3}$	30	30
1.0	0.238	$2.93 \times 10^{-3}$	35	30
1.2	0.305	$3.47 \times 10^{-3}$	20	30
1.6	0.403	$4.40 \times 10^{-3}$	15	30
2.0	0.642	$8.16 \times 10^{-3}$	10	30
2.5	0.691	$7.64 \times 10^{-3}$	7.5	30

Cuando se traza la gráfica de  $k_{obs} = f([Catapen^{\text{®}}])$  se obtiene un línea recta de cuya regresión es posible obtener la  $k_{cat}$  para esta reacción, esta regresión lineal se presenta en la figura 5.58.

• Con estas regresiones, es decir  $k_{obs}$  en función de la concentración del reactivo en exceso (figuras 5.57 y 5.58), se obtienen constantes de velocidad para cada valor de pH.

En la tabla 5.14 se muestran los valores de  $k_{cat}$  y el valor de pH al que corresponde.

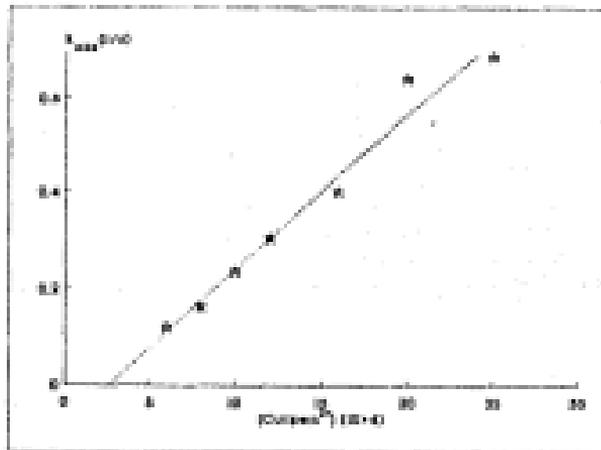


Figura 5.08 Regresión lineal de los resultados de  $k_{obs}$  en función de la concentración de  $CaCl_2^{2+}$ .

Recta de regresión:

$$k_{obs} = 323.7 [CaCl_2^{2+}] - 0.082 \quad r = 0.9955.$$

Tabla 5.04 Valores de  $k_{pw}$  obtenidos a diferentes valores de pH.

pH	$[H^+]$	$k_{pw}$
2.16	$6.918 \times 10^{-2}$	346.93
2.42	$3.801 \times 10^{-2}$	257.94
2.68	$2.406 \times 10^{-2}$	323.7
2.9	$1.995 \times 10^{-2}$	164.4
3.01	$9.772 \times 10^{-3}$	148.36
3.2	$6.31 \times 10^{-3}$	89.65
3.42	$3.802 \times 10^{-3}$	102.57
4.26	$4.467 \times 10^{-3}$	74.302
4.36	$4.294 \times 10^{-3}$	62.415

Con estos valores de  $k_{1m}$  se puede trazar una gráfica de esta constante en función de la concentración de protones y para hacerlo se desecha el valor correspondiente a la reacción en la que el  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  se encuentra como reactivo en exceso dado que no encaja dentro del comportamiento de todas las demás (esta gráfica se presenta en la discusión). En la discusión se intentará explicar por qué este valor se aleja de la tendencia general.

## 6. DISCUSSION

## 5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO

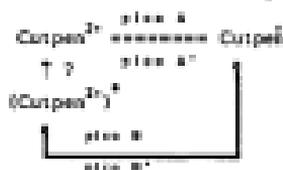
### Comportamiento en agua

Los experimentos llevados a cabo en disolución acuosa revelan que el único pico que subsiste al variar la proporción de  $\text{Cu}^{2+}$  presente es el que se ha denominado A, los demás no se detectan o desaparecen al aumentar o disminuir la proporción de  $\text{Cu}^{2+}$ . En la figura 5.5 ya se presentó el comportamiento del potencial del pico A en función de la fracción de  $\text{Cu}^{2+}$  en exceso. Cabe mencionar que el comportamiento aparentemente lineal de este potencial corresponde únicamente a la adición de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cuipen}^{2+}$ , mientras que el potencial del pico A del  $\text{Cu}^{2+}$  solo se sale de la recta observada (este potencial no aparece en la figura 5.5).

### Asignación de picos

Para el voltamperograma de  $\text{Cuipen}^{2+}$  se propone la asignación que se presenta en el esquema 5.1.

Esquema 5.1 Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{Cuipen}^{2+}$  en agua.



La aparición de dos sistemas muy similares como el A A' y el B B' lleva a pensar que puede existir un pequeño cambio en la estructura del complejo y la dependencia de la existencia del sistema B B' respecto a  $E_{\text{red}}$  conduce a que el cambio ocurra en potenciales similares. La naturaleza misma de este cambio se ignora hasta el momento por lo cual se ha indicado con un interrogante en el esquema anterior. La aparición del pico B tampoco ha sido explicada, sin

embargo es posible que guarde relación con la aparición del sistema B B'.

En el caso del  $\text{CuCl}_2$  en agua, la asignación de los picos se presenta en el esquema 6.2.

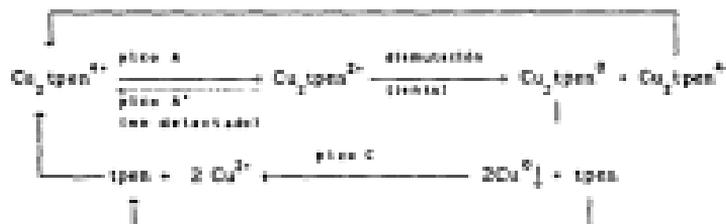
Esquema 6.2. Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{CuCl}_2$  en agua.



Se aprecia en esta asignación que se pierde la reversibilidad del sistema  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ , esta es normal en disoluciones acuosas que no contienen un ligante que estabilice al cobre en este estado de oxidación. Adicionalmente el  $\text{Cu}^0$  producido por la dismutación del  $\text{Cu(I)}$  se deposita en el electrodo y da lugar a un pico característico de adsorción.

Para el caso de la mezcla de  $\text{Cu(II)}$  con  $\text{Cu}^{2+}$  la asignación es bastante similar aunque no igual y se presenta en el esquema 6.3.

Esquema 6.3. Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{Cu(II)} + \text{Cu}^{2+}$  en agua.



Se observa que aunque se hay aparición de picos característicos de la especie  $\text{Cu}_2\text{tpen}^{2-}$ , el voltamperograma presenta algunas diferencias notables, por ejemplo:

• la dismutación del complejo de  $\text{Cu(I)}$  propuesto debe ser lenta y no alcanza a

- completarse ni siquiera a las velocidades de barrido más lentas;
- el pico denominado A se encuentra corrido a un valor intermedio entre los de  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  solo y  $\text{Cu}^{2+}$  solo, a un valor que no es el promedio de los dos anteriores, por el contrario, el pico C se encuentra en un valor de potencial virtualmente igual que el de  $\text{Cu}^{2+}$  solo lo cual implica una ruptura del complejo devida a la reducción;
  - la desaparición completa del sistema B B' hace pensar que el  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  sólo está presente en cantidades muy pequeñas.

Resulta claro a partir de estos resultados que el voltamperograma cíclico de la mezcla de  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  no es la suma de los de las especies por separado. Por otra parte, la presencia del  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  estabiliza un poco al  $\text{Cu}^{2+}$  presente lo cual implica una interacción entre estas dos especies para formar una tercera en la cual ninguno de los dos iones metálicos se encuentra tan protegido como en el  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  solo.

#### Comportamiento en DMSO.

El comportamiento en dimetilsulfóxido resulta bastante más complejo que en agua, sin embargo es posible extraer información muy valiosa a partir de los sistemas en este disolvente.

#### Asignación de picos

El  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  en DMSO presenta dos picos catódicos y tres anódicos para los cuales se ha propuesto la asignación que se presenta en el esquema 6.4.

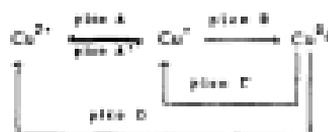
Esquema 6.4 Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{Cu}(\text{phen})^{2+}$  en DMSO.



El sistema A A' es reversible, mientras que el B B' no lo es, esto hace pensar que la presencia del ligando en DMSO no es suficiente como para estabilizar a la especie de  $\text{Cu}^0$ , sin embargo, implica que el metal se deposita sobre el electrodo. Existe un quinto pico anódico igual B0 que no ha sido asignado.

Para el sistema de  $\text{CuCl}_2$  en DMSO se propone la asignación que se muestra en el esquema 6.5.

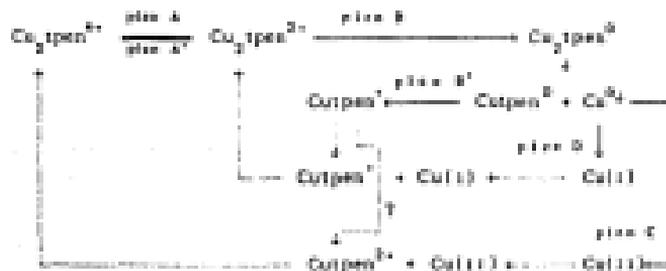
Esquema 6.5 Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{CuCl}_2$  en DMSO.



La adsorción del  $\text{Cu}^0$  sobre el electrodo se hace presente en DMSO en dos picos anódicos, esto se debe a que, a diferencia del agua, la especie  $\text{Cu(I)}$  es relativamente estable y se disuelve apreciablemente, sin embargo, la velocidad de barrido fue en todos los casos demasiado rápida como para que todo el  $\text{Cu}$  depositado se redisoliera, de manera que se presentaron los dos picos (E y C) en los cuales existe la reacción  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu(I)}$  y  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu(II)}$  respectivamente.

Para la disolución que ocurre  $\text{Cu(pen)}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en concentraciones equivalentes se propone la asignación que se muestra en el esquema 6.6.

Esquema 6.6 Asignación propuesta de los picos de voltamperometría cíclica para el sistema  $\text{Cu(pen)}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  en DMSO.



Se puede observar en el esquema anterior que el mecanismo de oxidaciones y reducciones se complica bastante al tener tantas especies estables preexistentes en disolución, sin embargo, a excepción de las flechas punteadas, es posible

explicar los datos antes.

El sistema A A' que es reversible, pero no tanto como el del  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  solo (ver las figuras 5.16 y 5.20) y que se ve enmascarado en el mismo potencial en estratigo a la reacción  $\text{Cu}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{I})$ , el complejo con Cu en estado de oxidación I+ se reduce hasta  $\text{Cu}(\text{I})$  sin embargo, al parecer, la especie  $\text{Cu}_2(\text{pen})^0$  no es lo suficientemente estable y se descompone para formar  $\text{Cu}(\text{pen})^0$ , el cual sí es estable como se demuestra en el esquema 5.4. El  $\text{Cu}(\text{pen})^0$  se oxida a  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  en el pico F', el cual es muy similar al pico F' del voltamperograma de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  solo (ver las figuras 5.14 y 5.20). Por su parte, el  $\text{Cu}^0$  se deposita en el electrodo y sufre dos oxidaciones diferentes (picos C y D), se puede pensar que el  $\text{Cu}^0$  producido en el pico F' se combina con el  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  producido en el pico D para formar la especie binuclear de  $\text{Cu}(\text{II})$ . Por otro lado, también es factible (aunque no se ha demostrado) que el  $\text{Cu}(\text{pen})^0$  se oxida a  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  y que éste se combine con  $\text{Cu}^{2+}$  para regenerar la especie  $\text{Cu}_2(\text{pen})^{4+}$  e incluso que el  $\text{Cu}(\text{pen})^0$  no se oxida y se forme un complejo binuclear de naturaleza mixta.

Además de los picos presentados en el esquema 5.5, el sistema  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  (II) tiene pico de reducción (pico E, ver la figura 5.12) similar a uno que apenas aparece en el voltamperograma de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (ver la figura 5.14).

En las tres disoluciones se presenta un sistema reversible o cuasirreversible y, para fines de comparación, en la tabla 5.1 se presentan los valores de potencial de media onda de estos sistemas (denominados en los tres casos A A').

Tabla 5.1 Comparación de los valores de potencial de media onda en DMF obtenidos para el sistema A A' de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ ,  $\text{CuCl}_2$  y la mezcla equimolar de ambos.

Disolución	$E_{1/2}$ (mV)
$\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$	- 149
$\text{CuCl}_2$	+ 370
$\text{Cu}(\text{pen})^{2+} + \text{CuCl}_2$	- 143

De esta manera se aprecia que en el comportamiento electroquímico, la especie propuesta  $\text{Cu}_2\text{pe}^{2+}$  se parece mucho más al  $\text{Cu}(\text{pe})^{2+}$  en DMSO que en agua y sin embargo, sigue presentando algunas diferencias y un comportamiento electroquímico mucho más complejo.

## 8.2 Espectros de RPE

A través de los resultados de los espectros de RPE obtenidos tanto en disolución como en muestras policristalinas es posible afirmar que la especie formada por la reacción de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  es diferente a los reactivos, esto se hace evidente a partir de la forma de los espectros y de los valores de  $g$ .

Los valores del factor  $g$  encontrados para las tres especies estudiadas en muestras policristalinas presentan la característica común de que  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . Las geometrías de los complejos  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (hexacoordinado) y  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (pentacoordinado) se conocen por el trabajo de Morosco et al.<sup>20</sup>, de manera que los valores obtenidos se pueden correlacionar con ellas.

Para el  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (hexacoordinado) se tienen dos geometrías dentro de la misma celda unitaria, una octaédrica y otra octaédrica irregular, en esta última los nitrógenos azules están más lejos del cobre que los oxianíoles, por lo cual se cumple lo mencionado en la introducción acerca de los valores de  $g$  para complejos octaédricos elongados<sup>21</sup>.

En el caso del  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$  (pentacoordinado) la geometría es de pirámide de base cuadrada distorsionada y también se cumple la regla propuesta por Benoit et al.<sup>22</sup> ya que  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ .

Finalmente para el  $\text{Cu}_2(\text{pen})^{2+}$  resulta difícil asignar una estructura ya que se desconoce el número de ligandos que rodean a cada cobre, a partir de la fórmula obtenida mediante el análisis elemental (ver la tabla 4.2) se puede pensar que el número de coordinación del  $\text{Cu}(\text{I})$  es de cinco, en ese caso, la geometría sería de pirámide de base cuadrada.

### 6.3 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN

Como lo indican los dos experimentos realizados por el estudio de las variaciones continuas la estequiometría de la reacción es 1 a 1, esto es evidente a partir de que tanto la curva en acetonitrilo como la que se llevó a cabo en agua tienen un máximo cuando las concentraciones de ambos reactivos son iguales; por lo tanto se propone la reacción siguiente:



Por otra parte se pudo observar que la banda característica del  $\text{CuCl}_2$  en acetonitrilo (403 nm) desaparece por completo al tener en la disolución cantidades equivalentes de  $\text{Cu}(\text{pep})_2^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , esto parece indicar que la reacción en acetonitrilo tiene una constante de estabilidad mayor que en agua.

## 6.4 MECANISMO DE LA REACCIÓN

En la gráfica que se presenta en la figura 6.1 se observa que la constante de velocidad tiene un comportamiento lineal respecto a la concentración de  $H^+$  lo cual es coherente con una constante de velocidad de la forma<sup>60</sup>:

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H^+]$$

Estos resultados llevan a pensar que existen dos reacciones capaces de producir el complejo  $Cu_2(pca)^{2+}$ , a saber:

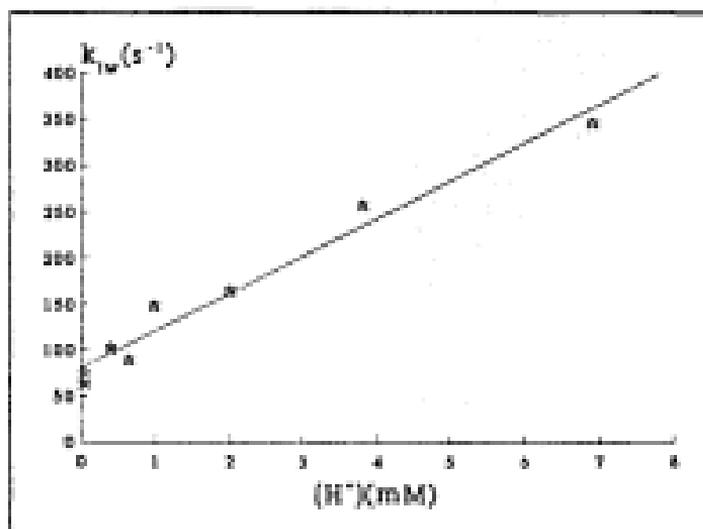


Figura 6.1 Corro de  $k_{obs}$  en función de  $[H^+]$ .

Recta de regresión  $k_{obs} = 80.59 + 43756 [H^+]$

$r = 0.9941$

A partir de los experimentos de cinética se advierte que la reacción del complejo Cuipen<sup>2+</sup> con cobre se lleva a cabo mediante un mecanismo que involucra a dos especies reactivas, a saber el propio Cuipen<sup>2+</sup> y la especie protonada HCuipen<sup>2+</sup>, de estas dos como era de esperarse, la última es más reactiva debido a que repulsiona entre las cargas positivas del protón y el ion Cu<sup>2+</sup> hace que la estructura del complejo se encuentre más abierta y por lo tanto sea más accesible al ion Cu<sup>2+</sup> entrante.

Los valores encontrados experimentalmente para k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> son 80.59 s<sup>-1</sup> y 40756 s<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup> respectivamente, por lo que se puede expresar la constante de velocidad de la reacción estudiada como:

$$k_{\text{ta}} = 80.59 + 40756 [\text{H}^+]$$

En este tratamiento se ha considerado que la velocidad del equilibrio de protonación del complejo



es muy grande y por lo tanto no afecta a la velocidad de formación del complejo binuclear.

En resumen, para la reacción entre Cuipen<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> se puede proponer el mecanismo que se presenta en el esquema 6.7.

Esquema 6.7 Mecanismo propuesto para la reacción entre Cuipen<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.



Finalmente, se puede considerar que en el caso de los experimentos realizados con Cuipen<sup>2+</sup> como reactivo en exceso, la especie HCuipen<sup>2+</sup> es en realidad la que está reaccionando con el Cu<sup>2+</sup>, dado que su velocidad es más rápida, y por el predominio anormal de esta reacción sobre la otra, se encuentra una constante de velocidad más grande que la esperada.

## 5.5 CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La constante de equilibrio de la reacción estudiada presenta un comportamiento independiente del pH en todo el intervalo estudiado. Esto es coherente con la reacción propuesta:



El valor de la constante de este equilibrio es, a partir de la gráfica de la figura 5.48 aproximadamente  $10^{8.8}$ .

Sin embargo los experimentos de cinética antes discutidos hacen pensar que existe la siguiente reacción en competencia:



En la reacción (1) la constante de equilibrio tiene la siguiente expresión:

$$K_f = \frac{[\text{Cu}_2(\text{pen})^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{pen})^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]}$$

la cual es independiente de la concentración de  $\text{H}^+$ .

Para la reacción (2) la constante de formación se puede expresar de la siguiente manera:

$$K_{\text{form}} = \frac{[\text{Cu}_3(\text{pen})^{2+}] [\text{H}^+]}{[2\text{Cu}(\text{pen})^{2+}] [\text{Cu}^{2+}]} \quad (3)$$

Para ponerla en función de la concentración de  $\text{Cu}(\text{pen})^{2+}$ , se utiliza la constante de protonación del complejo.

El equilibrio es:



de donde se tiene la constante de protonación:

$$K_a = \frac{[Ca^{2+}][H^+]}{[HCa^{2+}]}$$

Si se despeja el valor de  $[HCa^{2+}]$  de esta expresión se obtiene:

$$[HCa^{2+}] = \frac{[Ca^{2+}][H^+]}{K_a}$$

Si se sustituye este valor en la ecuación (3) se tiene que:

$$K_{\text{form}} = \frac{K_a [Ca^{2+}]^2 [H^+]}{[Ca^{2+}][Ca^{2+}][H^+]}$$

y en esta expresión puede observarse que  $K_{\text{form}}$  también es independiente de la concentración de  $H^+$ . Si la constante de protonación  $K_a$  tiene un valor cercano a uno se aprecia que  $K_{\text{form}} = K_a$  y por lo tanto la constante de formación aparecerá como única en todo el intervalo de pH.

## 7. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

## 7.1 CONCLUSIONES

Con los datos obtenidos a partir de todos los experimentos realizados se puede proponer la existencia de una nueva especie binuclear de Cu(II) con  $\text{I}^-$  que es cual es diferente a las reactivas empleados en su síntesis.

Los resultados de voltamperometría cíclica llevan a la conclusión de la existencia de esta especie en particular por los tres potenciales de oxidorreducción diferentes encontrados en disolución de dimetilformamida. Por otra parte se puede proponer una primera aproximación a la estructura del complejo binuclear en este disolvente, si se considera la reversibilidad de las ondas en voltamperometría cíclica, se hace evidente que el metal en el complejo mononuclear, el cual se encuentra completamente rodeado por el ligante, tiene un comportamiento muy reversible como lo indica el que las regresiones lineales de  $i = f(\sqrt{v})$  sean prácticamente iguales para la reducción y para la oxidación (ver la figura 5.16). Por otra parte, el metal solvatado presenta una reversibilidad mucho más pobre considerando las rectas de regresión correspondientes (ver la figura 5.15), además se sabe a partir del voltamperograma de la figura 5.17 que el Cu(II) disueta parcialmente en DMFO y esto disminuye la reversibilidad. Para el complejo binuclear se tiene una reversibilidad intermedia, lo cual hace pensar que la esfera de coordinación de cada cobre está formada por una parte del ligante y otra del disolvente lo cual le confiere al metal en estado de oxidación (i) una estabilidad mayor que la del ion solvatado pero menor que la del ion completamente coordinado por el ligante.

Este efecto no se puede observar en disolución acuosa debido a que la única especie de Cu(II) suficientemente estable como para ser detectada en el barrido anódico es la del complejo mononuclear.

Estas evidencias electroquímicas, así como el análisis elemental del complejo sólido obtenido, hacen pensar que los iones cobre se encuentran coordinados por tres nitrógenos del ligante y posiblemente dos moléculas del disolvente, el ligante, de ser, así actuaría como puente y evitaría la interacción entre los dos centros metálicos.

Se puede concluir muy poco acerca de la estructura del complejo  $\text{Cu}_2(\text{penCO}_2)_4$  a partir de los resultados de resonancia electrónica de spins dado que se desconoce tanto la geometría alrededor de cada ion  $\text{Cu}^{2+}$  como su número de coordinación, sin embargo las diferencias en los espectros obtenidos permiten afinar la estructura de una nueva especie y la certeza de interacción Cu-Cu corroboraría la propuesta de un ligando actuando como puente de manera que no se puedan presentar acoplamientos entre los spins sueltos.

El mecanismo de reacción propuesto (esquema 6.3) indica que la reacción procede por la desquilitación parcial del primer cobre seguida por la formación del complejo entre una parte del ligando y el segundo ion  $\text{Cu}^{2+}$ , esta hipótesis por qué la reacción de  $\text{Cu}^{2+}$  con el complejo protonado  $\text{HCuPen}^{2+}$  es mucho más rápida que cuando el complejo no está protonado, es de esperar que el complejo protonado tenga una estructura similar a la del complejo  $\text{CuPen}^{2+}$  pentacoordinado (ver la figura 3.21, es decir, que la estructura esté más abierta y por lo tanto más accesible al ion entrante. Esta hipótesis se ve también apoyada por la magnitud de la constante de velocidad, se sabe<sup>48</sup> que las constantes de velocidad de formación de complejos con ligandos multidentados donadores por nitrógeno son muy grandes para el caso del ion  $\text{Cu}^{2+}$ , de manera que no se pueden observar mediante el método empleado; lo mismo ocurre con la constante de velocidad de formación del complejo hexaacuocobrenino, de manera que el paso determinante, el único suficientemente lento como para observarse, es el de la desquilitación del primer ion  $\text{Cu}^{2+}$  para formar un complejo abierto al cual pueda acceder el segundo ion.

La independencia encontrada entre la constante de equilibrio de la reacción y el pH en los valores estudiados hace pensar que, si bien el complejo  $\text{HCuPen}^{2+}$  existe en disolución acuosa, su constante de acidez es muy pequeña (cerca de 1) de manera que no hace variar e valor de la constante de formación del complejo binuclear.

## 7.2 CONSIDERACIONES FINALES

Al concluir con este trabajo queda la impresión de que aún hay mucho por hacer respecto a la reacción estudiada, se pueden también proponer varios experimentos al respecto. Por ejemplo sería importante determinar la constante de estabilidad del complejo binuclear en un disolvente apolar y en particular en acetronitrilo ya que los experimentos de Job indican que la reacción en este disolvente tiene una constante de estabilidad mayor. El mismo criterio se puede aplicar a la determinación de la constante de velocidad de la reacción.

Respecto a la electroquímica de estos complejos sería interesante determinar de una manera cuantitativa el grado de reversibilidad, es decir la velocidad de la reacción de intercambio de electrones, esto se puede efectuar por voltamperometría cíclica y de esta manera sería más fácil evaluar qué tanto protege el ligando a los iones metálicos del parámetro en el complejo binuclear por comparación con las velocidades de oxidoreducción del ion solamente hidratado y del ion completamente quelatado. Otro punto importante a realizar en cuanto a la electroquímica sería identificar el origen de los picos que no se pueden asignar con este estudio y verificar o rectificar de esta manera las asignaciones y los mecanismos propuestos en la discusión.

Un punto fundamental de este trabajo que no se ha podido observar es la obtención de un monocristal de la especie binuclear para realizar la elucidación de su estructura mediante difracción de rayos X, este punto presenta el problema antes mencionado de que los cristales obtenidos pierden agua en contacto con el aire y se rompen.

Finalmente, independientemente de si se puede realizar el análisis estructural por rayos X se podría realizar un estudio de desdoblamiento superhiperfino por resonancia electrónica de spin para estudiar de cerca el acortamiento del  $\text{Cu}^{2+}$  en el complejo binuclear. Esta técnica es más accesible desde el punto de vista económico ya que este estudio se puede efectuar con muestras microcristalinas y no es necesario aunque sí sería conveniente obtener un monocristal.

## B. BIBLIOGRAFIA

1. Karlin, K.D.; Coltnch, Y.; Binding and activation of molecular oxygen by copper complexes; *Progress in Inorganic Chemistry*; **35**; p. 209.
2. Salonen, E. L.; "Binuclear Copper Active Site"; in Spiro, T. G.; *Copper*; John Wiley & Sons; New York, 1980; pp. 49-108.
3. Reed, C. A.; "Homospans Cooperativity: A Copper Coordination Chemistry Perspective"; in Karlin, K. D. and Zubieta, J. *Bioinorganic and Inorganic Copper Chemistry*; Adenine Press; 1985; pp. 61-73.
4. Urbeck, F. L.; "The properties of binuclear copper centers in model and natural compounds"; in Siegel, H. (editor) *Model ions in Biological Systems*; vol 13; Copper proteins; Marcel Dekker Inc., New York, 1981; pp. 229-258.
5. Kimura, H.; et al; *Inorganica Chimica Acta*; **56**; 83; (1981).
6. Simmons, H.G.; et al; *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*; p. 1827; (1981).
7. Karlin, K. D.; et al; *Journal of the American Chemical Society*; **107**; 5828; (1985).
8. Karlin, K. D.; *Journal of Coordination Chemistry*; **11**; 61; (1981).
9. Casella, L. and Ghelli, S.; *Inorganic Chemistry*; **22**; 2458; (1983).
10. Belis, D. and Vigeo, G. S.; *Inorganica Chimica Acta*; **57**; 19; (1982).
11. Gaykema, W.P.J. et al; *Nature*; **228**; 23; (1984).
12. Andergg, G. und Werk, T.; *Helvetica Chimica Acta*; **58**; 2339.
13. Moroso-Esparza, R. et al; *Acta Crystallographica*; enviado para su publicación.
14. Reedijk, J.; Heterocyclic Nitrogen-donor Ligands; in *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G.(editor); Vol 2; Section 13.2; pp. 73-98; Pergamon Press; Oxford; (1987).
15. Andergg, G. et al; *Helvetica Chimica Acta*; **50**; 11; 123; (1977).
16. Talford, H. and Yde-Anderson, S.; *Acta Chimica Scandinavica*; **A28**; 575; (1981).
17. Bojinos, G. *Organic Mass Spectrometry*; **20**; 16; 413; (1985).
18. Masdel, J. B.; Maricondi, C. and Douglas, B. D.; *Inorganic Chemistry*; **23**; 2990; (1986).
19. Arslan, F. et al; *Journal of Biological Chemistry*; **260**; (51); 2719; (1985).
20. Doroshov, J. H.; *Biochemical and Biophysical Research Communications*; **125**; 11; 300; (1984).
21. Moroso-Esparza, R.; et al; *Acta Crystallographica*; enviado para su publicación.

22. Mirero-España, R., et al, *Afijados*, estado para su publicación.
23. Caper, R. B. et al, *Inorganic Chemistry*, **21**, 254, (1982).
24. Niren, A. et al, *Inorganica Chimica Acta*, **220**, 183, (1988).
25. Marín-Becerra, Armando, Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México, (1988).
26. Marín-España, Rafael, Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, México, (1988).
27. Cox, J. and Adrian, V., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 879 (1984).
28. Klotzger, P. E. and Hesterman, W. R.; *Journal of Chemical Education*; **62**, 191, 702, (1985).
29. Gripe., W. E., *Progress in Inorganic Chemistry*; vol 13, p.275.
30. Zaslav, P., et al, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 893, (1982).
31. Miller, B. F., Powers, M. J. and Urbach, L.; *Inorganic Chemistry*; **23**, 2076, (1985).
32. Moss, T. H. et al; *Biochemistry*, **12**, 2848, (1973).
33. Meguroshi-Belousov, M.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*; **32**, 1181, 2424, (1959).
34. Meguroshi-Belousov, M. and Nishida, M. A.; *Inorganic Chemistry*; **15**, 3776, (1980).
35. Brodski, J., Kostich, D. and Njemenkalje, R.; *Inorganica Chimica Acta*; **5**, 568, (1971).
36. Sklar, S.; Bouché-Rauchoy, I. and Kahn, O.; *Inorganic Chemistry*; **23**, 490, (1984).
37. Fee, J. A.; "Transition Metal Electron Paramagnetic Resonance Related to Proteins"; in: *Mrs. C.N.W. and Tomashoff, S.; Methods in Enzymology* Vol 51/52, p. 52; Academic Press, New York, (1978).
38. Benini, A. et al, *Inorganic Chemistry*; **17**, 1111, (1978).
39. Bertini, I. et al; *Coordination Chemical Reviews*; **25**, 67, (1979).
40. Fasella, J. R. and Margerum, D. W.; *Analytical Chemistry*; **31**, 171, 206, (1959).
41. Mirero-España, R.; *resultados sin publicar*.
42. Englebe, A.; *Exposición de química en química analítica*, Editorial Alambra, Madrid, (1983).
43. Kurohshi, F. K.; *Journal of Chemical Physics*, **23**, 141, 1974, 1963.
44. Argente, R. J.; *Técnicas y métodos en química inorgánica*; Mexico, Editorial Reverte, S.A.; (1978).

45. Gupta, K. N. y Gupta, Y. K.; *Journal of Chemical Education*; **66**, 1163, 1972.
46. Wilson, R. G.; *The State of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; Allyn and Bacon, Inc.; Boston; 1974.