

117
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

RELACION ESTRUCTURA-POTENCIALES DE
REDUCCION DE COMPUESTOS DE COORDINACION
DE COBRE CON BASES DE SCHIFF

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A:
MARTHA LETICIA OTERO LOPEZ



FACULTAD DE QUIMICA

TESIS CON MEXICO, D. F.
FALLA DE ORIGEN

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Saloma Terrazas Miguel
Vocal	Prof. Bascuñan Blaset Natalio Anibal
Secretario	Prof. Aguilar Martinez Martha
1er. Suplente	Prof. Carranco Peréz Ana Isabel
2do. Suplente	Prof. Guevara Soto Gustavo

Sitio donde se dearrolló el tema:

Laboratorio 110, Departamento de Fisicoquímica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Asesor: Dra. Martha Aguilar Martinez

Supervisor Técnico: Dr. Juan Manuel Fernández González.

Sustentante: Martha Leticia Otero López.

AGRADECIMIENTOS.

A ustedes Mamá y Papá por todo el apoyo y amor que me han brindado en todo momento, porque me han permitido que alcance mis metas.

A Jorge y Dany por todo el cariño y apoyo que siempre he tenido de ustedes.

A Paco con mucho cariño por todo el inmenso amor y apoyo que he recibido siempre, porque en las buenas y en las malas has estado a mi lado y cuando ya no he tenido fuerzas para seguir adelante me has ayudado a levantarme.

A la Dra. Martha Aguilar por su asesoría y valiosos consejos en la realización de este trabajo

Al Dr. Miguel Saloma y al Dr. Anibal Bascuñan por sus valiosas aportaciones para el mejoramiento de este trabajo.

Al Dr. Juan Manuel Fernández por sus consejos y apoyo en la realización de este trabajo.

Al M.C. Santiago Capella por su valiosa ayuda y apoyo cuando más lo necesite.



Indice.

	Página
Glosario de abreviaturas y símbolos.	
1.Introducción.	6
2.Objetivo y Justificación del tema.	8
3.Antecedentes.	
3.1. Compuestos de coordinación.	10
3.2. Importancia del cobre en sistemas biológicos	12
3.3. Conceptos Generales de Electroquímica.	14
3.4. Clasificación de los Principales Métodos Electroquímicos de Análisis.	15
3.4.1.Voltamperometria.	16
3.5. Fenómenos de Transporte involucrados en Electroquímica.	21
3.6. Tipos de Electroodos.	20
3.6.1.Electrodos de referencia.	23
3.7. Disolventes y Electrólitos Soporte.	24
3.8. Caracterización de compuestos utilizando Voltamperometria Cíclica.	27
3.9. Pruebas estadísticas para la evaluación de los resultados.	27
4.Parte Experimental.	
4.1. Aparatos y Reactivos.	29
4.2. Limpieza del Material.	31
4.3. Técnica del pulido del electrodo.	31
4.4. Preparación del capilar de Luggin.	32

4.5. Preparación del Electrodo de Referencia.	33
4.6 Furga de Nitrógeno.	34
4.7 Preparación del electrolito soporte.	35
4.8 Purificación del Disolvente.	35
4.9 Celda Electroquímica.	37
4.10 Determinación de los Potenciales de Oxido-Reducción por VC	38
4.11 Complejos estudiados.	39
5.Resultados y Discusión.	43
6. Conclusiones.	73
7. Sugerencias.	75
8. Bibliografía.	76

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

A°	Angstroms
AN	Acetonitrilo
C _s	Concentración en el seno de la solución
C _{e1}	Concentración en la superficie del electrodo
F	Constante de Faraday
R	Constante Universal de los gases
ipa	Corriente de pico anódico
ipc	Corriente de pico catódico
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
°C	Grados centígrados
g	Gramos
nBu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetra,n-butilamonio
μ	Micras
μA	Microamperes
mm	Milímetros
mL	Mililitros
mV/s	Milivolts por segundo
M	Molaridad
Ω	Ohms
ppm	Partes por millón
nBu ₄ NCIO ₄	Perclorato de tetra,n-butilamonio
E ₂	Potencial de cambio
E _{eq}	Potencial de equilibrio
E _{1/2}	Potencial de media onda
E _{p/2}	Potencial de medio pico
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
E°'	Potencial Normal Condicional
E°	Potencial Normal Estándar
nBu ₄ NBF ₄	Tetrafluoroborato de tetra,n-butilamonio
v	velocidad de barrido
V	Volts

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha reconocido el papel tan importante que desempeñan los iones metálicos en la función de las enzimas. Como es bien conocido, las enzimas son proteínas elaboradas por las células a partir de los aminoácidos. Algunas enzimas operan solas, mientras que otras necesitan de la cooperación de un cofactor, un ion metálico o una molécula orgánica. Las enzimas que necesitan un ion metálico como cofactor se denominan metalo-enzimas. Muchas de estas metalo-enzimas son importantes en los sistemas biológicos debido a que sus funciones están relacionadas con la actividad catalítica en reacciones tales como: el intercambio de hidrógeno, la hidrólisis de ésteres, fluorofosfatos, nitrilos o amidas, en la formación de bases de Schiff y la carboxilación.

El hierro y el cobre son algunos de los iones metálicos que desempeñan varios papeles vitales en los procesos de la vida, debido a la disponibilidad de sus estados de oxidación en condiciones biológicas.

Estas metalo-enzimas se pueden considerar como complejos de coordinación de acuerdo con su estructura, porque presentan un ion metálico unido a grupos de moléculas o átomos denominados ligantes.

Algunas respuestas catalíticas del complejo se pueden incrementar o disminuir debido a pequeños cambios en la estructura del ligante. También se ha observado que las funciones del ion metálico están directamente ligadas a la naturaleza de la esfera de coordinación y al acómodo estructural entorno a éste.

Lo último que se ha reportado es que el cambio en la estructura del ligante está relacionado a la actividad redox del ion metálico.

Debido al interés que despierta el estudio de sistemas sencillos en los cuales se pueden evaluar las alteraciones estructurales de un ligante y el comportamiento redox

del ion metálico, y con este conocimiento poder extrapolarlos a los sistemas biológicos complejos, se presenta el siguiente trabajo en el cual se evalúan diez complejos con centros metálicos de cobre, los cuales poseen diferencias en la estructura del ligante.

Como se pretende correlacionar las diferencias estructurales de los ligantes con los potenciales rédox se utilizó la técnica electroanalítica de voltamperometría cíclica, para determinar principalmente los potenciales rédox del ion metálico. Esto es posible debido a la gran capacidad que posee esta técnica para distinguir los diferentes estados de oxidación.

Los resultados mostraron que el ion metálico presenta dos subsecuentes etapas de reducción en las que se transfieren dos electrones. La primera etapa es electroquímicamente cuasi-reversible y la segunda etapa es irreversible y los cambios encontrados en los valores de estos potenciales para los diferentes compuestos se deben a efectos de densidad electrónica y tamaño del ligante. También se encontró que la posición del sustituyente en el anillo muestra dependencia con el potencial.

OBJETIVO.

- Utilizar la técnica electroanalítica de Voltamperometría cíclica para determinar el efecto que tienen los cambios del tamaño estérico, posición del sustituyente y arreglo estructural sobre los potenciales rédox de diez compuestos con centro metálico de cobre.
- Encontrar la correlación existente entre el efecto en el cambio del ligante sobre los potenciales rédox de estos compuestos.

JUSTIFICACIÓN DEL TEMA DE TESIS.

Conforme se va completando el conocimiento de los procesos biológicos, se va reconociendo el papel clave que desempeñan los iones metálicos en la función de las enzimas, en reacciones de óxido-reducción y en muchos otros procesos, además de los ya conocidos como los que ocurren en la clorofila y la hemoglobina. Estas enzimas están relacionadas con la actividad catalítica de muchos de estos procesos biológicos. Los últimos estudios en bioinorgánica han demostrado que las funciones del ion metálico en estas enzimas están determinadas por la esfera de coordinación y el arreglo estructural en la vecindad del ion metálico.

OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN DEL TEMA

El cobre es uno de estos iones metálicos de mucha importancia y debido a esto el objetivo perseguido en el presente trabajo es el estudio del efecto del cambio estructural del ligante sobre el potencial rédox.

3

ANTECEDENTES

3.1 Compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación son de gran interés teórico y práctico, ya que debido a su naturaleza son poseedores de propiedades especiales que han motivado una gran cantidad de investigaciones. Estos representan una parte fundamental de la química que combina el conocimiento clásico y el moderno.

La primera etapa para la comprensión de los compuestos de coordinación^[1, 2, 3] es definir algunas características y términos comunes:

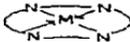
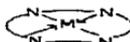
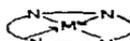
- Entidad de coordinación. Puede definirse como una molécula o ion en el que hay un átomo o ion metálico unido a otros átomos o grupos.. Estos átomos o grupos se denominan ligantes.
- El átomo metálico es llamado átomo central, o centro de coordinación. Los átomos directamente unidos al átomo central se denominan átomos donadores.
- Las características importantes del ion metálico son su tamaño, la naturaleza del metal y la magnitud de su carga.
- Si un metal forma un ion complejo ML_n , el número máximo de ligantes unidos constituye el número de coordinación del ion metálico. Sin embargo, un ion metálico puede tener más de un número de coordinación característico dependiendo de la valencia del átomo central y de la naturaleza del ligante coordinado.

ANTECEDENTES.

- Un ligante que se encuentra unido al ion metálico en un solo punto se denomina *monodentado*. Las moléculas orgánicas o iones que contienen dos o varios centros de unión se denominan *bidentados* o *multidentados*, respectivamente.
- Un ligante puede estar unido al metal mediante dos o más dientes en cuyo caso se forma una estructura anular. Estos compuestos anulares se denominan *quelatos* y los reactivos multidentados, agentes quelantes
- Los quelatos se caracterizan por poseer una estabilidad notablemente elevada en comparación con los complejos formados por reactivos monodentados que contienen grupos funcionales similares. La razón de la estabilidad adicional debida a la quelación depende a menudo de factores geométricos más que electrónicos; así, los alcoholes simples no son buenos agentes acomplejantes, mientras que los *cis*-glicoles, por ejemplo, forman complejos de elevada estabilidad.
- Algunas propiedades de los compuestos de coordinación se deben a la naturaleza del ligante, el número de átomos donadores y la carga del ligante. Los átomos donadores más comunes son: nitrógeno, oxígeno y azufre.

Todas estas características en conjunto con todas las aplicaciones que se han encontrado para los compuestos de coordinación los hacen importantes en muchos campos de la ciencia. La bioinorgánica es la ciencia que ha encontrado en los compuestos de coordinación la clave para el entendimiento de muchos procesos biológicos en los seres vivos. Se ha encontrado que muchos de los compuestos de coordinación forman parte de las denominadas metalo-enzimas y metalo-proteínas, que están relacionadas con la actividad catalítica en reacciones de procesos biológicos. Se ha encontrado que la actividad catalítica de una metalo-enzima o metalo-proteína está relacionada con la actividad redox del centro metálico⁽⁴⁾, y la evaluación cuantitativa del efecto del potencial redox sobre el cambio estructural del ligante representa un interesante problema en química bioinorgánica. Este estudio se ha hecho en complejos macrocíclicos y bases de Schiff con centros metálicos de cobalto(II) y cobre(II)^(4,5).

Tabla 3.1. Compuestos de coordinación que son sustancias muy importantes en sistemas biológicos

Representación		
Hemoglobina		$M = Fe^{II}$
Vitamina B ₁₂		$M = Co^{III}$
Hemocianina		$M = Cu^I$
Clorofila		$M = Mg^{II}$

3.2 Importancia del cobre en sistemas biológicos.

Fundamentalmente la química de la vida puede reducirse a dos procesos químicos: 1) el uso de la energía radiante del sol, para inducir las reacciones químicas que producen oxígeno y compuestos orgánicos reducidos a partir de dióxido de carbono y agua y, 2) la oxidación de los productos de 1), con la producción de dióxido de carbono, agua y energía. Por otra parte, los organismos vivos se han definido como sistemas capaces de reducir su propia entropía a expensas de su ambiente (el cual debe ganar entropía). Todos estos sistemas son termodinámicamente inestables y pasarían inmediatamente a dióxido de carbono y agua si el sistema llegara al equilibrio termodinámico. Esta es una característica importante de los seres vivos, la estabilidad cinética que poseen. Los procesos de la vida dependen de la capacidad para restringir estas tendencias termodinámicas mediante un control cinético que produce energía en la medida en la que

ANTECEDENTES.

se necesita^[6]. Dos aspectos importantes de la vida son: 1) la capacidad para capturar energía solar; 2) la habilidad para emplear catalizadores para la liberación controlada de dicha energía. Las enzimas son ejemplos de tales catalizadores ya que controlan la síntesis y degradación de las moléculas biológicamente importantes. Se conoce que un gran número de enzimas dependen de un ion metálico para su actividad. Los compuestos que contienen metales son también importantes en el proceso de transferencia química y energética, en las reacciones que comprenden el transporte de oxígeno al sitio de oxidación dando lugar a diversas reacciones redox. Ciertos metales posiblemente en grandes o pequeñas cantidades, son esenciales, en el sentido de que son absolutamente indispensables para los procesos de la vida. Los metales que influyen en las enzimas son sobre todo los de la primera serie de transición, siendo los más importantes: el hierro y el cobre, al igual que los elementos relativamente ligeros, tales como: sodio, potasio, magnesio, calcio, carbono, nitrógeno, fósforo, oxígeno, cloro y por supuesto hidrógeno.

El cobre tiene importancia por estar presente en muchos sistemas biológicos, que como ya se había mencionado a estos sistemas se les da el nombre de metalo-enzimas. Las metalo-enzimas juegan un papel muy importante en funciones biológicas, por ejemplo: la hemocianina^[7], la tirosinasa^[7] y el ácido ascórbico oxidado son miembros de un grupo de metalo-enzimas que contienen iones de cobre clasificados como cobre del tipo III^[8]. Algunos de estos actúan como aceptores de dos electrones y son importantes en la reducción del oxígeno en agua.

Algunas de estas metalo enzimas ya han sido estudiadas y se han visto sus efectos de estructura-reactividad, tales como en: cobre azul, azurina y amicianina^[9].

Se mencionan a continuación productos de la interacción del cobre con una amplia variedad de ligandos de importancia relevante para la industria y la medicina: a) drogas antiinflamatorias como: tolmetino, ibuprofeno y naproxeno desprotonado con Cobre(II)^[10], interacciones del Cobre (II) con el herbicida acifluorofeno^[11] y el agente mutagénico 5-bromouracilo^[12], los complejos cinéticamente estables de tetrazomacrociclo-monoclonal que contienen cobre-64 y cobre-67 se ha encontrado que tienen efectos sobre tumores cancerosos^[13,14] y finalmente el estudio de algunos complejos de cobre con tiosemicarbazonas, encontrando propiedades fungicidas^[15].

 ANTECEDENTES.

La voltamperometría cíclica (VC) ha sido una herramienta muy popular en los últimos 50 años para el estudio de reacciones electroquímicas. Los inorgánicos han utilizado la voltametría cíclica para evaluar los efectos de los ligantes en los potenciales de óxido-reducción del centro metálico en complejos y compuestos multinucleares.

Este tipo de información juega una parte integral en algunas de las aproximaciones directas hacia la conversión de la energía solar y en el estudio de modelos de catálisis enzimáticas.

El conocimiento de la electroquímica de un metal puede ser útil en la selección del agente oxidante apropiado al colocar al complejo metálico en un estado intermedio de oxidación^{116,171}.

3.3 Conceptos Generales de Electroquímica.

Se supone una disolución que contenga el sistema redox: $Ox + ne \leftrightarrow Red$. Cuando se introduce un hilo conductor inatacable en esta disolución, por ejemplo un electrodo de platino, se produce un cambio incesante de electrones entre el electrodo y las sustancias, oxidantes y reductoras, que chocan con el electrodo. Se establece al final un equilibrio durante el cual el cambio Oxidante + $ne \rightarrow$ Reductor se hace a la misma velocidad que el cambio inverso, Reductor - $ne \rightarrow$ Oxidante. En este momento la composición de la disolución en las proximidades del electrodo permanece constante y el electrodo adquiere un potencial de equilibrio expresado por la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

donde E° , es una constante característica del sistema redox considerado, que llamamos potencial normal; R, es la constante de los gases; T, la temperatura absoluta; n, el número de electrones intercambiados en la reacción; F, el Faraday, y [Ox] y [Red], las actividades del oxidante y del reductor.

Sustituyendo las letras por sus valores a 20°C obtenemos:

 ANTECEDENTES.

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0.058}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si se impone al electrodo un potencial $E' > E_{eq}$, se rompe el equilibrio entre éste y la disolución, empezando el intercambio de electrones entre la disolución y el electrodo, hasta que el potencial de la disolución alcance el mismo valor que el del electrodo.

Si por el contrario se impone un valor de $E' < E_{eq}$, entonces tiene lugar una reducción.

En resumen imponiendo un cierto potencial al electrodo se provoca una reacción de oxidación o reducción.

3.4 Clasificación de los principales métodos electroquímicos de análisis.

1.- Métodos indicadores.- En estos métodos se emplean unas cantidades de electricidad muy pequeñas o nulas que no cambian la composición de la solución.

A.- En régimen estacionario.- Las variables son la intensidad de corriente, el potencial y las concentraciones de las sustancias en solución. Se tiene $f(i, E, C) = 0$.

a) Voltamperometría.- En este caso se hace un barrido de potencial y como consecuencia fluye una corriente a una concentración dada, es decir $f(i, E) = 0$. Es una generalización de la polarografía, reservándose este nombre en el caso de que se utilice el electrodo de gota de mercurio.

b) Amperometría.- En este caso se fija el potencial y se determina la corriente.

c) En las valoraciones amperométricas se sigue la variación de la intensidad durante el transcurso de una reacción, $i = f(C)$.

d) Potenciometría.- En esta técnica se fija la intensidad y se determina el potencial. En las valoraciones potenciométricas se siguen las variaciones de potencial durante el transcurso de una reacción. $E = f(C)$.

B.- En régimen no estacionario.- Estos métodos utilizan los fenómenos que ocurren durante el período transitorio que precede al establecimiento del régimen estacionario, o bien se provoca en régimen variable en función del tiempo. El tiempo es una variable suplementaria.

ANTECEDENTES.

2.- **Culombimetría.**- Se realiza en reacciones electroquímicas que ponen en juego la totalidad de las sustancias a medir. La determinación de la cantidad de electricidad necesaria para realizar completamente la reacción permite calcular la cantidad de las sustancias electrolizadas.

3.4.1 Voltamperometría.

•**Voltamperometría cíclica.** Es un método simple y directo para la medición de *potenciales formales* de una media reacción, cuando ambas formas oxidada y reducida son estables durante el tiempo requerido para obtener un voltagrama.

En la voltamperometría cíclica^[17,18] se utiliza un pequeño electrodo estacionario (< 1 cm² de superficie) sumergido en una solución de una concentración 1mM de reactivo en un disolvente y un electrólito. El potencial del electrodo se varía linealmente con el tiempo en una dirección positiva y negativa. La corriente resultante se mide durante el experimento y el resultado es una curva corriente-potencial llamada curva voltamperométrica o voltamograma. La posición de los picos en el eje de las abscisas, que representa el potencial, está relacionado de una manera simple con el potencial formal del proceso redox. La altura y el ancho de los picos nos da información acerca de la concentración del reactivo y del número de electrones transferidos en la media reacción, por ejemplo la altura de la corriente de pico puede usarse para determinar la concentración del reactivo en el seno de la solución.

La voltametría cíclica tiene parámetros importantes característicos:

- 1) Los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y de pico anódico (E_{pa}).
- 2) Las corrientes de pico catódica (i_{pc}) y de pico anódica (i_{pa}).
- 3) El potencial de medio pico ($E_{p/2}$), y
- 4) El potencial de media onda ($E_{1/2}$).

La definición del potencial de media onda ($E_{1/2}$) ha sido tomada de la polarografía clásica, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}$$

 ANTECEDENTES.

donde E° es el potencial formal perteneciente a la fuerza iónica de la solución utilizada, D_O y D_R son los coeficientes de difusión de las formas oxidada y reducida y n es el número de electrones intercambiados en la media reacción.

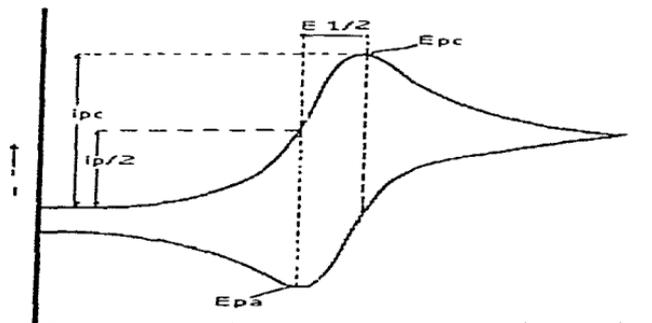


Figura.3.1. Voltamperograma ciclico para un proceso reversible.

En la figura 3.1 se puede observar que el potencial de media onda ($E_{1/2}$), es un término aplicable a los procesos reversibles y se sitúa exactamente a medio camino entre el E_{pa} y el E_{pc} .

•Determinación del potencial formal de reducción.

En la práctica es común reportar el promedio de los potenciales de pico de la reacción hacia la derecha y de la reacción hacia la izquierda como el potencial formal de reducción para el par redox.. La razón conveniente de equilibrio que da el potencial está determinada por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right)_{x=0}$$

ANTECEDENTES.

donde O es la forma oxidada y R la forma reducida.

Algunos sistemas experimentan reversibilidad cuando las velocidades de barrido son bajas, pero a velocidades de barrido altas el ΔE_p parece ser mayor que $58/n$ mV. La reversibilidad es entonces cuestión de grado y será función de la velocidad de barrido utilizada.

Matsuda y Ayabe^[20] indican que para los barridos voltamétricos algunas desviaciones en el comportamiento reversible serán imperceptibles si el valor de k° (en cm/s) es mayor que el valor numérico de $0.3v^{1/2}$ (donde v es la velocidad de barrido en V/s).

Los pares redox cuyos picos se separan cada vez más con el incremento de la velocidad de barrido se definen como cuasi-reversibles. Hay algunos casos en los cuales los picos están muy separados ($k^\circ \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s) estos son conocidos como "totalmente irreversibles".

Otra característica de los sistemas reversibles es la dependencia de la altura de los picos sobre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

A 25°C la corriente de pico es:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$$

la corriente se expresa en Amperes cuando, A está en cm^2 , D_0 está en cm^2/s , v en V/s y C_0^* en moles/ cm^3 , siendo D_0 el coeficiente de difusión y C_0^* la concentración de la especie oxidada respectivamente.

La corriente de pico para un sistema cuasi-reversible no es proporcional a $v^{1/2}$, y cuando los picos están muy separados el sistema es más apropiadamente descrito como totalmente irreversible.

•Potencial de medio pico.

La forma en que se determina el potencial de medio pico ($E_{p/2}$) para un par redox reversible a 25°C está relacionado con el valor polarográfico $E_{1/2}$ en la siguiente ecuación:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 28/n \text{ mV.}$$

ANTECEDENTES.

donde el signo positivo es para un proceso de reducción.

Algunas de las reacciones en el electrodo incluyen etapas puramente químicas, las que tienen lugar en la solución cercana al electrodo y se ha observado que pueden ocurrir antes, seguida o interpuestas entre las etapas de la transferencia de electrones (reacciones químicas acopladas).

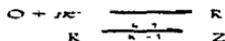
La VC es una poderosa técnica para la detección y caracterización de tales reacciones químicas acopladas. En estas reacciones la etapa electroquímica se denomina como E, y la etapa en donde ocurre la reacción química se denomina como C. Con la VC se puede conocer de la etapa química si la reacción es reversible o irreversible, o si pertenece a una reacción de 1er. o 2do. orden. De esta forma existen esquemas complejos que son designados como EC, ECE, ECEC, EEC, etc. Estos esquemas algunas veces denotan reversibilidad, orden de reacción y otras características especiales. Por ejemplo, los casos donde el producto de la reacción del electrodo se pierde por la reacción química son particularmente fáciles de identificar por voltametría cíclica (VC). En estos casos el pico de regreso será reducido en la misma magnitud si algo de la reacción química ocurre, y será completamente ausente si la vida media de la reacción es mucho menor que la duración del barrido, tal esquema se designa como EC.

Según Nicholson y Shain^[21] estos son los mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas:

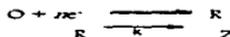
I. Transferencia de electrones reversible, sin reacción química.



II. Transferencia de electrones seguida de una reacción química reversible, mecanismo E_rC_r.

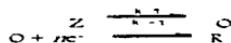


III. Transferencia de electrones seguida de una reacción química irreversible, mecanismo E_rC_i.

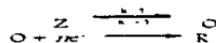


ANTECEDENTES.

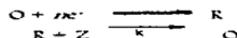
IV. Reacción química reversible que precede una transferencia de electrones reversible, mecanismo C_rE_r.



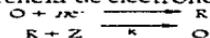
V. Reacción química reversible que precede una transferencia de electrones irreversible, mecanismo C_rE_i.



VI. Reacción catalítica con transferencia de electrones reversible.



VII. Reacción catalítica con transferencia de electrones irreversible.



VIII. Transferencia de electrones múltiple con reacción química acoplada, mecanismo ECE.

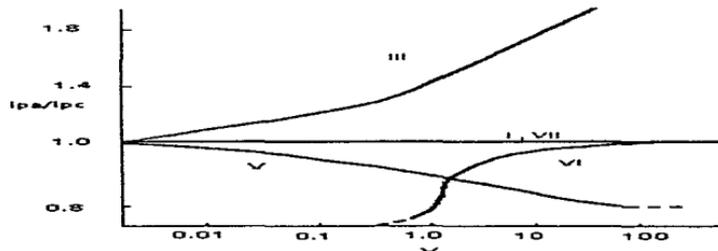
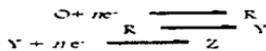


Figura 3.2. Diagrama de i_{pa}/i_{pc} vs. velocidad de barrido (v) para varios mecanismos electroquímicos.

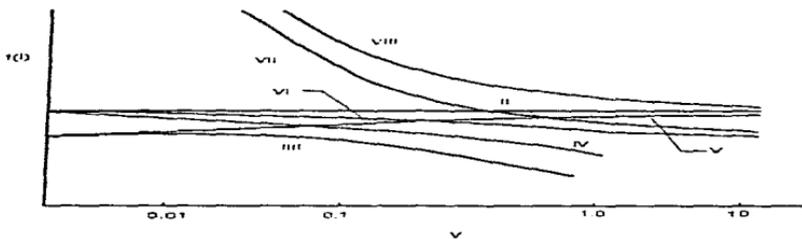


Figura 3.3. Diagrama de función de corriente catódica ($i_{pc}/V^{1/2}$) vs. velocidad de barrido (v) para varios mecanismos electroquímicos.

3.5 Fenómenos de transporte de materia involucrados en electroquímica.

Formas de transporte. Existen tres formas de transporte de materia en solución:

A.- Migración. En cualquier instante la corriente que pasa por el circuito de electrólisis es constante en todos los puntos de dicho circuito. En particular, si en un instante determinado pasan n cargas eléctricas elementales (electrones) por un punto del circuito metálico, en este momento se cambian también n electrones en la superficie de cada uno de los electrodos. Además en la disolución deben pasar igualmente n cargas eléctricas que son transportadas por los iones. Los iones están pues, en movimiento en la disolución; los aniones (cargados negativamente) se desplazan en el mismo sentido que los electrones fuera de la disolución, y los cationes (cargados positivamente) en sentido contrario. El conjunto de este movimiento de cargas se llama migración y corresponde al "paso de la corriente" en la disolución.

B.- Difusión. Durante la electrólisis la reacción electroquímica provoca una variación de la concentración de las especies electrolizadas en la proximidad del electrodo. Este gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución

ANTECEDENTES.

produce un movimiento de estas especies del punto de mayor concentración al de menor concentración. Este fenómeno se denomina difusión.

C.- Convección. Las sustancias también pueden desplazarse en la disolución por la influencia de diferentes factores: diferencias de densidad, de temperatura, por agitación de la disolución, etc. Incluyéndose todos estos fenómenos como convección, la agitación mecánica de la disolución es la forma más importante del movimiento por convección.

3.6 Tipos de Electroodos.

Entre dos electroodos siempre se puede medir una diferencia de potencial.

Estrictamente hablando cualquier electroodo puede llamarse *electroodo de trabajo* siempre que se tenga un flujo de corriente neta hacia la celda. En voltametría cíclica, la clasificación como electroodo de trabajo puede reservarse para el electroodo en el cual ocurre la primera reacción polarográfica. El término será usado frecuentemente para electroodos de platino, oro y otros materiales.

Según Adams^[22] los diferentes tipos de electroodos de trabajo pueden funcionar como:

- A. Electroodo Estacionario
 - 1.-En solución estacionaria.
 - 2.-En solución agitada.
 - 3.-En electrolito móvil.
- B. Electroodo Rotatorio
 - 1.-A velocidad convencional.
 - 2.-A muy alta velocidad de rotación.
- C. Electroodo en sistemas vibratoriales

Los *electroodos de referencia* o de comparación son los que tienen un potencial constante, independiente de la composición de la solución estudiada. La medida de la diferencia del potencial entre un electroodo indicador y un electroodo de referencia permite seguir las variaciones de potencial del electroodo indicador.

En las celdas electroquímicas frecuentemente se emplea un sistema de tres electroodos: un electroodo de trabajo, un electroodo auxiliar y un electroodo de referencia. El electroodo auxiliar o contraelectroodo debe su nombre a que es el electroodo opuesto al de trabajo, esto es, si el de trabajo actúa como cátodo el auxiliar lo hará como ánodo. La

ANTECEDENTES.

corriente pasa entre el ánodo y el cátodo y se puede seguir el potencial de cada uno de ellos por relación a un electrodo de referencia.

El potencial de los electrodos de referencia es conocido por relación con el electrodo normal de hidrógeno (ENH). Todos los potenciales se dan por referencia a este último electrodo.

3.6.1 Electrodos de referencia.

Un electrodo de referencia es un electrodo en que el potencial es rigurosamente constante y conocido con una precisión de ± 1 mV ó ± 0.1 mV; dicha precisión no se obtiene sino en condiciones muy particulares. La corriente que pasa a través de él debe ser sumamente pequeña.

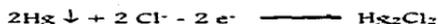
En la práctica de las reacciones electroquímicas, tal rigurosidad no es necesaria, y es suficiente disponer de electrodos en que las variaciones de potencial no sean superiores a 5 ó 10 mV durante todo el tiempo de medición, y que pueda pasar por ellos una corriente apreciable.

En la superficie de estos electrodos tiene lugar una reacción electroquímica rápida, sin limitación alguna por parte de los fenómenos de difusión (disolución concentrada o compuestos poco solubles). Es importante que su superficie sea grande frente al electrodo indicador.

Los electrodos de referencia más utilizados son: calomelanos, sulfato mercurioso, cloruro de plata, etc.

• Electrodo de Calomelanos o de calomel.

Está constituido por mercurio en contacto con cloruro mercurioso y una disolución de cloruro potásico de concentración fija. Las reacciones que se producen en el electrodo son:



ANTECEDENTES.

El potencial de equilibrio es:

$$E_{eq} = E^{\circ} - 0.058 \log [Cl^-]$$

En la práctica solamente se utilizan dos tipos de electrodos calomelanos:

- Electrodo de calomel y cloruro de potasio saturado ("Electrodo de calomel saturado, ESC"), en el que el electrólito es una disolución saturada de cloruro potasio.
- Electrodo normal de calomel. En este caso, el electrólito es una disolución molar de cloruro de potasio.

Tabla 3.2. Potencial de los electrodos de referencia frente al Electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Electrodo de referencia	25°C	20°C
Electrodo de Calomel Saturado	+0.24 V	+0.25 V
Electrodo Normal de Calomel	+0.28 V	+0.28 V
Hg, Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ sat.	+0.65 V	
Hg, HgO, NaOH 1M	+0.14 V	
Ag, AgCl, KCl 1M	+0.22 V	+0.22 V

3.7 Disolventes y electrólitos soportes.

Todos los fenómenos electroquímicos ocurren en un medio, el cual generalmente consiste de un disolvente que contiene un electrólito soporte.

Para la selección del disolvente se utilizó el criterio según Kissinger y Heineman^[23]. Ellos parten de la premisa de que no hay un disolvente universal, por lo tanto la elección del disolvente dependerá de las condiciones requeridas y la aplicación particular del experimento. Primero se tienen que evaluar las propiedades químicas y electroquímicas del electrodo y observar si este reacciona de alguna manera con el disolvente afectando nuestro sistema.

Además el disolvente debe de tener las siguientes características:

- Debe ser electroquímicamente inerte.
- Debe ser buen conductor eléctrico.

ANTECEDENTES.

- c) Debe ser un buen disolvente en un amplio rango de sustancias, con una concentración aceptable
- d) Debe ser químicamente inerte.
- e) Que en un amplio rango de temperaturas, cercanas a la temperatura ambiente, sea líquido.
- f) Que no tenga un costo alto.
- g) Que no sea tóxico.
- h) Que no sea inflamable.

Aunque las dos últimas características no las cumplen la mayoría de los disolventes orgánicos, con una buena ventilación y manejo adecuado puede trabajarse sin incidentes.

Por otra parte, los electrólitos recomendados son hexafluorofosfato de tetra, n-butilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) o tetrafluoroborato de tetra, n-butilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$), porque ambos son fácilmente obtenidos en su forma pura, también son altamente solubles en disolventes como el acetonitrilo (AN) y son estables a potenciales muy positivos y muy negativos. El $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ y el $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ son muy buenos electrólitos para usarse con disolventes orgánicos.

La N,N-dimetilformamida (DMF), el acetonitrilo (AN) y el dimetilsulfóxido (DMSO) son excelentes disolventes para la reducción electroquímica de compuestos orgánicos. Probablemente el más ampliamente utilizado de los disolventes orgánicos para la química catódica es la DMF, este disolvente presenta un número conveniente de propiedades pero se debe tomar en cuenta que es bastante tóxico ya que experimenta reacciones no deseables bajo condiciones de almacenamiento (libera ácido fórmico y dimetilamina), además de ser muy higroscópico.

En un gran número de casos se simplifica el fenómeno de migración de la sustancia de interés, añadiendo a la solución un exceso del electrólito indiferente; este toma parte en el transporte de la corriente por migración.

La contribución de los iones electrolizados por este modo de transporte de corriente es apenas apreciable, por lo que la casi totalidad de la corriente procede de la oxidación o la reducción de los iones transportados únicamente por difusión. La velocidad del transporte por difusión de las sustancias electrolizadas es proporcional al gradiente de concentración.

ANTECEDENTES.

Llamando C_s a la concentración en el seno de la disolución y C_{el} a la concentración en la superficie del electrodo, la corriente de difusión es entonces proporcional a la diferencia ($C_s - C_{el}$):

$$j_D = k_D (C_s - C_{el}); \text{ donde } k_D \text{ es el coeficiente de proporcionalidad.}$$

Como ya se ha visto en presencia de un electrólito indiferente $\neq j_D$ teniendo además en cuenta el signo, se puede escribir:

$$j_D = \pm k_D (C_s - C_{el})$$

En el caso de una corriente de oxidación, se pone el signo + a todas las sustancias que llegan al electrodo y el signo - a todas las sustancias que se alejan de él. Para una reducción se pone el signo - a las sustancias que llegan al electrodo y el signo + a las sustancias que se alejan. Si se representa la reacción electroquímica por



$$i = k_{Red} ([Red]_s - [Red]_{el}) = -k_{Ox} ([Ox]_s - [Ox]_{el})$$

Se observa que la corriente de difusión, en las condiciones experimentales adoptadas, tiende hacia un valor límite cuando C_{el} se anula, por lo que la expresión anterior se convierte en cero: $i_{limite} = \pm k_D C_s$; a ésta la denominaremos corriente límite de difusión.

En el coeficiente de difusión k_D intervienen:

- La movilidad de las sustancias que se difunden, que es del mismo orden de magnitud para numerosas sustancias; si bien algunos iones como los OH^- y más particularmente H^+ se desplazan más rápidamente.
- También interviene el número de electrones puestos en juego por un ion o molécula que llega por difusión al electrodo y son oxidados o reducidos. Así, en la reducción $aA + bB + ne \rightarrow mM + nN$, k_A será proporcional a n/a , k_B a n/b , etc.

3.8 Caracterización de complejos utilizando voltamperometría cíclica.

Los procesos electroquímicos reversibles presentan una diferencia de potenciales de pico anódico y catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 58/n \text{ mV}$) y está no varía con la velocidad de barrido de potencial (v). La corriente de pico i_p es proporcional a la concentración y varía linealmente con $v^{1/2}$. En esta descripción se asume que la velocidad de transferencia de los electrones es rápida, sin embargo hay procesos electroquímicos en donde el ΔE_p es mayor a $58/n \text{ mV}$ y por lo tanto se consideran procesos cuasi-reversibles. La cuasi-reversibilidad de algunos procesos puede ser atribuida a cambios estructurales que acompañan a la transferencia de electrones^[24]. Sin embargo la reversibilidad no implica necesariamente que no haya cambios estructurales. Este punto es particularmente importante en el estudio de complejos que contienen más de un átomo metálico central, ya que la transferencia de electrones puede provocar cambios en las distancias metal-metal.

Para el estudio de los procesos cuasi-reversibles^[25] es muy recomendable estudiar un par redox conocido, por ejemplo el par ferroceno/ferrocinio, bajo las mismas condiciones de estudio que el sistema desconocido.

Cuando un proceso es irreversible debido a una reacción química posterior a la transferencia de electrones (proceso EC), este proceso puede algunas veces, hacerse reversible aumentando la velocidad de barrido.

También es importante mencionar que un ligante se considera lábil cuando la reacción de sustitución es mucho más rápida que la reducción del complejo^[26].

3.9 Pruebas estadísticas para la evaluación de resultados.

Los resultados experimentales se someten a un análisis de varianza con el objeto de hacer más evidente la relación que tiene el potencial con las diferentes características estructurales del ligante y observar que característica estructural afecta más importantemente al potencial.

ANTECEDENTES.

El análisis de varianza^[27] (conocido como ANOVA, del inglés Analysis of Variance) “es una técnica estadística muy poderosa que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación. Se puede utilizar para separar la variación debida al error aleatorio de cualquier otra variación provocada al cambiar el factor de control. De esta manera, probar si una alteración del factor de control ocasiona diferencias significativas entre los valores medios obtenidos”.

Dentro de este análisis la variable de respuesta es el potencial y los factores que se variaron fueron: cambio de sustituyente, cambio de ligante y cambio de posición (1,2 y 2,3). Todas las fórmulas del ANOVA de dos factores y su procedimiento matemático están reportados en la bibliografía^[27-30].

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Aparatos y reactivos.

Los voltamperogramas se hicieron en un equipo BAS modelo 100B/W conectado a una computadora marca Gateway2000 modelo 4DX-33 y una impresora HP LaserJet 4F. El software utilizado para el equipo BAS fue un BAS100W. El nitrógeno utilizado para las voltametrías fue marca Linde de alta pureza. La celda electroquímica es marca BAS, y se instaló dentro de un Cell Stand modelo C2 (Figura 4.1).

La dimetilformamida utilizada fue marca Aldrich grado HFLC, los desecantes utilizados para la destilación del disolvente fueron: P_2O_5 anhidro marca Merck, $CuSO_4$ anhidro marca Merck, CaH_2 marca Aldrich y Malla molecular tamaño 3A marca Merck. La malla molecular se secó en una estufa de vacío marca VWR Scientific modelo 1410.

Todo lo que fue necesario pesar se pesó en una balanza analítica marca Sartorius modelo 1S72.

El electrodo de trabajo de platino fue marca BAS, el pulido de éste se hizo con Alúmina tamaño de partícula 0.05μ marca Leco[®], la acetona utilizada fue de la marca Mallinckrodt. Para el electrodo de referencia se utilizó cloruro de potasio grado analítico marca Merck, cloruro de mercurio (I) grado analítico marca Merck y mercurio tridistilado.

El electrólito tetrafluoroborato de tetra,*n*-butilamonio (nBu_4NBF_4) tiene 99% de pureza y fue marca Aldrich. El electrólito se secó en un rotavapor Büchi[®] modelo RE 120.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la limpieza del material y del electrodo de trabajo se utilizó un aparato de ultrasonido Cole-Farmer® modelo S851.

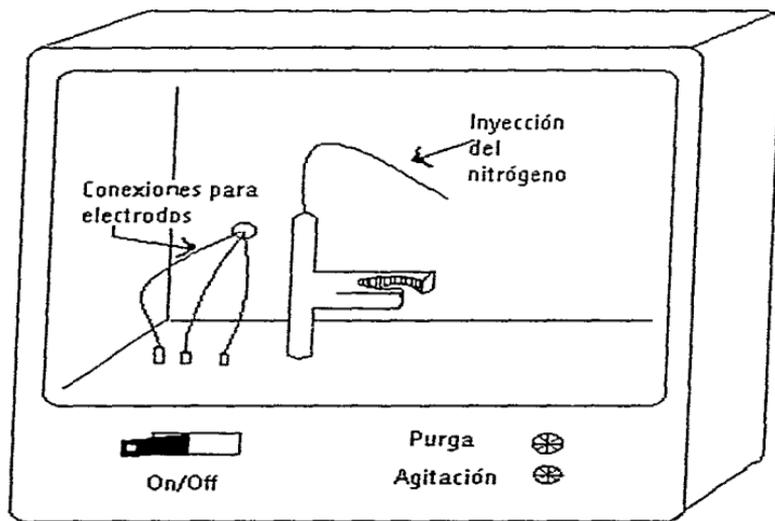


Figura 4.1. Cell Stand utilizado para la voltametría.

4.2 Limpieza del material.

Estos compuestos se trabajaron en medio aprótico, es decir libre de protones, por lo que se requirió que el material utilizado estuviera libre de agua. Por esto se requirió una limpieza especial y condiciones de trabajo lo más anhidras posibles.

El material después de utilizado se lava con agua y jabón. Una vez limpio se introduce unos 2 ó 3 minutos en el lavador de ultrasonido, después se seca y se enjuaga con agua destilada y posteriormente con acetona, o en su defecto con etanol absoluto, y después se deja secar en la estufa hasta ser utilizado.

4.3 Técnica de pulido del electrodo.

Primeramente se prepara una pasta con alúmina y agua destilada, sobre esta pasta se coloca la superficie del electrodo y con movimientos circulares se pule durante 2 ó 3 minutos, después el electrodo se enjuaga con suficiente agua destilada y se lava durante 3 minutos en el lavador de ultrasonido, esto para desprender algunas partículas de alúmina que se pudieron adsorber sobre la superficie del electrodo durante el pulido, finalmente el electrodo se enjuaga con acetona o etanol absoluto. La limpieza del electrodo en el ultrasonido se efectúa al comenzar los voltamperogramas y el pulido con alúmina y enjuagado con acetona se realizó después de cada voltamperograma, debido a que los compuestos con los que se trabajaron fácilmente se absorben en la superficie del electrodo. En algunas ocasiones no fue suficiente este pulido, sino que, fue necesario que el electrodo se acondicionará, para esto se utilizó como electrólito $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$. Durante 30 segundos al electrodo sumergido en el electrólito se le hizo pasar una corriente de 1.0 volts, después de sacó de esta solución y se volvió a pulir. Con esto los voltagramas pudieron ser reproducibles.

4.4 Preparación del capilar de Luggin.

El uso de disolventes no acuosos puede aumentar la resistencia (caída óhmica o caída IR) en la celda hasta 20,000 Ω , la cual para una corriente de 20 μA daría una caída óhmica de -0.4 V, ocasionando un error en los datos termodinámicos. Para evitar esto es necesario el uso de tres electrodos, con esto el potencial del electrodo indicador se refiere a un electrodo de referencia que no lleva corriente.

De esta forma el arreglo más conveniente es el uso de un capilar de Luggin^[31], el cual es normalmente construido con un tubo de vidrio o de plástico, ya que estos materiales actúan como aislantes si la punta del capilar de Luggin es de 1mm o está muy cercano a la superficie del electrodo, entonces el electrólito dentro del capilar no contribuye a la pérdida de IR porque la corriente no fluye y el potencial en la superficie del electrodo es efectivamente referido al electrodo de referencia.

Para la elaboración del capilar de Luggin se utilizó un dispositivo de vidrio, con las siguientes especificaciones (figura 4.2).

En la parte inferior del capilar se coloca el vidrio poroso (un vicor con dimensiones de 2 mm de diámetro y 2 mm de grosor) y se sujeta con una membrana de plástico, se mete a la estufa en un vaso de precipitados con la parte inferior hacia arriba (evitando que choque con las paredes) durante 4 horas a una temperatura entre 70 - 80°C hasta que la membrana al contraerse con el calor haya quedado completamente fija al capilar. Para realizar los voltamperogramas el capilar se llena con una solución 0.1 M de disolvente (DMF) y electrólito ($n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$), la punta del vidrio poroso (vicor) se introduce a la celda y en la parte superior del capilar se introduce el electrodo de referencia (ESC). Al finalizar el trabajo diario el capilar de Luggin se introducía en DMF pura para quitar la muestra impregnada en el vidrio poroso, y cuando no se utilizaba se dejaba en DMF pura todo el tiempo.

- 1.- Parte inferior del tubo Luggin con el vócor de 2 mm de diámetro y 2 mm de grosor en su extremo.
- 2.- Parte superior
Lugar donde se introduce el electrodo de referencia (ESC).

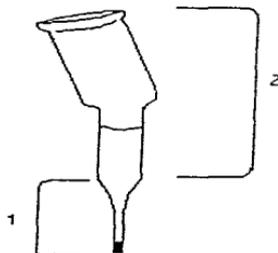


Figura 4.2. Capilar de Luggin

4.5 Preparación del electrodo de referencia.

Para la elaboración del ESC se requirió de un dispositivo de vidrio en forma de "H", con las siguientes especificaciones (figura 4.3).¹³²¹

En la parte derecha de la "H" (1) se colocó aproximadamente 1 cm de mercurio puro tridistilado hasta cubrir el alambre de platino ocluido en el vidrio. Se preparó una suspensión con 2 g de Hg_2Cl_2 (sal de calomel) en aproximadamente 5 mL de una solución saturada de KCl, que se depositó sobre el mercurio (Hg). Una vez que todas las partículas de calomel suspendidas se han depositado en la superficie del Hg, se llenan los dos compartimentos (1) y (3) de la "H" con solución saturada de KCl y se tapan ambos compartimentos, para evitar que la solución se evapore. Se deja estabilizar durante 24 horas con la punta del vidrio poroso (vócor) sumergida en una solución saturada de KCl. Cuando no está en uso el electrodo de calomel, la punta del vidrio poroso debe estar siempre sumergida en la solución de KCl saturado.

 PARTE EXPERIMENTAL.

- 1.- Tubo de vidrio de 5.0 cm de largo por 10mm de diámetro.
- 2.- Tubo de vidrio de 1.5 cm de largo por 5 mm de diámetro.
- 3.- Tubo de vidrio de 7.5 cm de largo por 5 mm de diámetro.
- 4.- Vidor (vidrio poroso de 2mm de diámetro y 2mm de grosor)
- 5.-Alambre de platino.

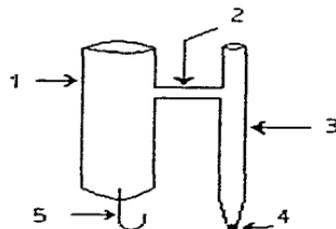


Figura 4.3. Esquema del electrodo de Calomel utilizado.

4.6 Purga de nitrógeno.

El mayor empleo del nitrógeno es el de actuar como una manta gaseosa que excluye el oxígeno y la humedad. Para esto debe de estar seco y tener un contenido de oxígeno extraordinariamente bajo (menor 10 ppm)^[23]. El tanque de nitrógeno que se utilizó para la realización de los voltamperogramas tiene un muy bajo contenido de oxígeno así que se utilizó sin ninguna trampa. Para conectar el nitrógeno a la celda previamente la corriente de nitrógeno se hace pasar por un tubo que contiene DMF grado HPLC y malla molecular activada. El sistema queda como se muestra en la figura 4.5.

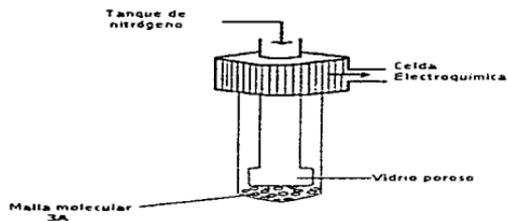


Figura 4.5. Purga de nitrógeno para eliminar O_2 y humedad.

4.7 Preparación del electrolito.

El electrolito que se utilizó, de acuerdo a las recomendaciones de Kissinger y Heineman^[23] y con las pruebas que se realizaron en el laboratorio, fue tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamonio (nBu_4NBF_4).

Antes de la realización de las voltamperometrias el nBu_4NBF_4 se dejó secando en un rotavapor durante 8 horas aproximadamente a una temperatura entre 55 y 60 °C.

4.8 Purificación del disolvente.

Se eligió como disolvente *N,N*-dimetilformamida (DMF) tomando en cuenta las siguientes características y comprobando que los compuestos estudiados son solubles en ésta. La *N,N*-dimetilformamida es un líquido volátil, incoloro miscible en agua y disolventes orgánicos^[24-40]. El ligero olor a amina se deriva de la hidrólisis que se lleva a cabo al absorber agua. La DMF es un disolvente muy poderoso, térmicamente estable y altamente polar. Thomas y Rochow^[41] encontraron que se descompone ligeramente a su punto normal de ebullición y se descompone a temperatura ambiente cuando se pone en contacto con sustancias muy básicas tales como, sodio metálico e hidróxido de potasio. Es poco sensible a la radiación ultravioleta; la dimetilamina y el formaldehído son los principales productos de descomposición.

 PARTE EXPERIMENTAL.

Se ha observado que los resultados son mucho mejores si al hacer la destilación a presión reducida el disolvente se agita durante algunas horas con algún agente desecante.

Si la DMF se deja en contacto con sodio sólido, hidróxido de sodio o potasio o con hidruro de calcio por unas pocas horas a temperatura ambiente produce una cantidad considerable de dimetilamina. Considerando el agua como una impureza, hay evidencia para la adición del compuesto $\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Se ha encontrado que cuando 20% de agua se añade a la DMF a temperatura ambiente, una interacción química tiene lugar y la temperatura asciende a 20°C. Tales consideraciones vuelven muy inciertas las destilaciones simples para remover el agua de la DMF. Es difícil ver como las condiciones de temperatura y presión de la destilación podrían tener mucho efecto en el proceso. Por tanto es importante el uso de un método químico para remover el agua y otras impurezas protónicas de la DMF, y sobre todo elegir un método que no cause la descomposición del disolvente.

Tabla 4.2. Eficiencia de desecantes en el secado de DMF.

	Desecante	Contenido en agua, ppm		
		6 h	24 h	72 h
Malla molecular 3A	500	167	98	1.5 (después de una destilación simple)
P_2O_5	879	105		2 (0.286% en peso del desecante)
CaH_2	641	227	102	94 (0.286% en peso del desecante)
Malla molecular 4A	454	134	108	303 (0.286% en peso del desecante)
KOH (en polvo)	1360	1100		890 (a reflujo por 24 h seguido de una destilación)
B_2O_3				
BaO	2060	1520	1140	
CaO	2090			
Al_2O_3	1970			
CaSO_4	2310	2030	1420	
K_2CO_3	2500			

Con lo anterior se decidió probar algunos métodos para obtener el disolvente en óptimas condiciones, los métodos que se escogieron fueron:

- Destilación a presión reducida sobre CuSO_4 anhidro ⁽³⁵⁾.
- Destilación a presión reducida sobre P_2O_5 anhidro ⁽³⁵⁾.
- Destilación a presión reducida sobre CaH_2 ⁽³⁵⁾.
- Destilación a presión reducida con malla molecular 3A ⁽³⁵⁾.

Los mejores resultados se obtuvieron con la destilación a presión reducida sobre malla molecular 3A, guardando el disolvente en seguida de destilado en atmósfera de argón.

4.9 Celda electroquímica.

La celda electroquímica utilizada fue una celda de vidrio sin separación con una tapa de teflón que tiene orificios para colocar los tres electrodos y la entrada del nitrógeno. Los electrodos utilizados fueron: 1) como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (ESC); 2) Electrodo de trabajo de platino; y 3) como electrodo auxiliar un alambre de platino (ver figura 4.6). Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente.

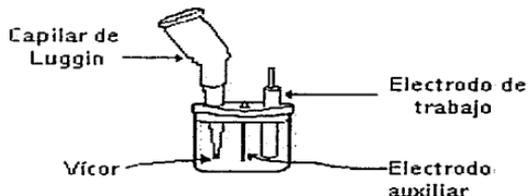


Figura 4.6: Celda electroquímica utilizada en la voltametría cíclica.

4.10 Determinación de los potenciales de óxido-reducción por voltametría cíclica.

Para la determinación de los potenciales de óxido-reducción primeramente se estudiaron los electrolitos perclorato de tetra,*n*-butilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$) y tetrafluoroborato de tetra,*n*-butilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$), obteniéndose para el $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ una ventana con límite anódico de 1.5 V y un límite catódico de -2.0 V y para $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ un límite anódico de 1.5 V y un límite catódico de -2.1 V, con la desventaja de que el perclorato es más difícil de manejar debido a que estas sales cuando están muy secas son potencialmente explosivas^[2,43]. Por lo tanto, el electrolito elegido fue tetrafluoroborato de tetra,*n*-butilamonio.

En todos los experimentos se utilizó un electrodo de platino como electrodo de trabajo, como electrodo auxiliar un alambre de platino y un electrodo de calomel saturado (ESC) como electrodo de referencia.

Se preparó un medio con tetrafluoroborato de tetra,*n*-butilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$) 0.1 M en dimetilformamida (DMF).

a) Compuestos estudiados.

Los voltamperogramas cíclicos de los compuestos estudiados se corrieron a las velocidades de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 701, 800, 902, 1003, 1505, 2007, 2528, 3011, 3531, 4015, 4551, 5120, 6023, 7062, 8192, 9309 y 10240 mV/s. Además se eligió como patrón la velocidad de 100 mV/s, realizándose a esta velocidad barridos en dirección catódica y dirección anódica con varios ciclos utilizándose concentraciones 1mM, 2mM y 3mM, también se hizo uso de varios E_c (potenciales de cambio) con el propósito de identificar la naturaleza de los picos.

Estas muestras presentaron una importante oxidación anódica debida al ligante, para el análisis de esta parte se corrieron voltamperogramas cíclicos (utilizando la misma técnica) del ligante sal-IADA, debido a que algunos de los compuestos estudiados contienen en su estructura dicho ligante. Las velocidades a las que se hizo el

análisis del sal-1ADA fueron 10, 30, 60, 90, 100, 300, 600, 1003, 3011, 6023 y 9309 mV/s, también se trabajó con varios E_s repetidos a la velocidad de 100 mV/s.

b) Ferroceno

Fue necesario la utilización de un sistema de referencia para la comparación de nuestro sistema, por lo tanto se utilizó como sistema de referencia ferroceno 1mM en DMF. Se utilizó el mismo procedimiento para la realización de estos voltamperogramas.

Los voltamperogramas se corrieron a las velocidades de 10, 30, 60, 90, 100, 300, 600, 1003, 3011, 6023 y 9309 mV/s.

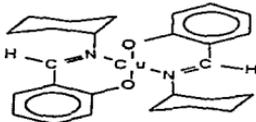
4.11 Complejos estudiados.

Los complejos estudiados se agruparon de la siguiente forma para encontrar la correlación que nos ayudará a entender su comportamiento redox. Grupo A : Cu-sal-N-cyh (compuesto padre), Cu-1,2-N-cyh y Cu-2,3-N-cyh; Grupo B : Cu-sal-N-1ADA (compuesto padre), Cu-1,2-N-1ADA y Cu-2,3-N-1ADA, y Grupo C: Cu-2,3-N-*ipr*, Cu-2,3-N-*cp*, Cu-2,3-N-cyh, Cu-2,3-N-*chp*, Cu-2,3-N-*cyo* y Cu-2,3-N-1ADA.

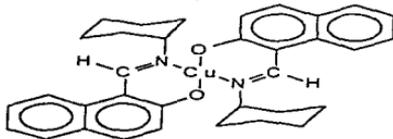
Tabla 4.3. Grupo A.

CompuestoCu-sal-N-cyl

Bis{N-Ciclohexil-Salicylideneaminato} Cobre (II)

Cu-1,2-N-cyl

Bis{(Ciclohexil)[(2-Oxo-1H-Naft-1-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)

Cu-2,3-N-cyl

Bis{(Ciclohexil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)

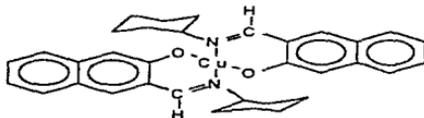
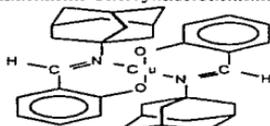


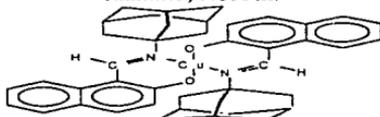
Tabla 4.4. Grupo B.

Compuesto**Cu-sal-N-IADA**

Bis{N-1-Adamantil-Salicilideneaminato} Cobre(II)

**Cu-1,2-N-IADA**

Bis{(1-Adamantil)[(2-Oxo-1H-Naft-1-Yliden)-Metil]-Aminato} Cobre (II)

**Cu-2,3-N-IADA**

Bis{(1-Adamantil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Yliden)-Metil]-Aminato} Cobre (II)

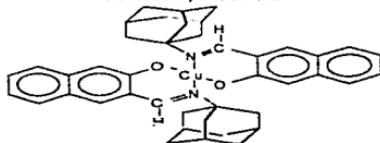
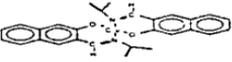
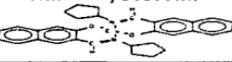
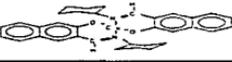
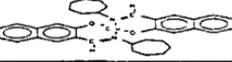
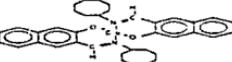
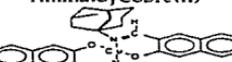


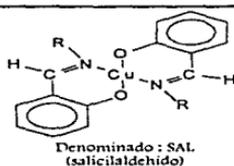
Tabla.4.5.Grupo C.

Compuesto
<p>Cu-2,3-N-ppr Bis{(Ciclopropil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 
<p>Cu-2,3-N-cp Bis{(Ciclopentil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 
<p>Cu-2,3-N-cvh Bis{(Ciclohexil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 
<p>Cu-2,3-N-cho Bis{(Cicloheptil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 
<p>Cu-2,3-N-cvo Bis{(Ciclooctil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 
<p>Cu-2,3-N-IADA Bis{(1-Adamantil)[(2-Oxo-3H-Naft-3-Ylideno)-Metil]-Aminato} Cobre(II)</p> 

Resultados y Discusión.

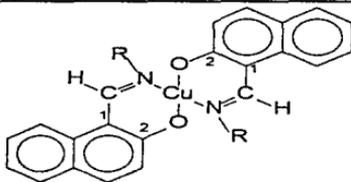
El estudio de estos compuestos se realizó en medio aprótico ($n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF), los barridos se iniciaron a un potencial de 0.0 V con una velocidad de barrido de 100 mV/s en dirección anódica hasta 1.5 V vs. ESC, y en dirección catódica desde -1.7 V hasta 0.0 V.

Los compuestos estudiados poseen un ion metálico de cobre unido a un ligante bidentado, que de un lado posee un átomo de nitrógeno y del otro un átomo de oxígeno. A este tipo de coordinación se le denomina CuN_2O_2 . En general las estructuras son las siguientes:



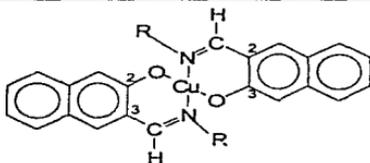
Sustituyente (R)	Peso molecular (g/mol)
Ciclohexilo	83
1-ADA	133

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



Denominado: 1,2.

Sustituyente (R)	Peso molecular (g/mol)
Ciclohexilo	83
1-ADA	133



Denominado: 2,3.

Sustituyente (R)	Peso molecular (g/mol)
isopropilo	41
ciclopentilo	69
ciclohexilo	83
cicloheptilo	97
ciclooctilo	111
1-ADA	133

Resultados

Las características físicas de los complejos estudiados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5.1. Características físicas de los compuestos estudiados.

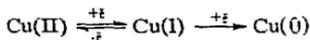
Compuesto	PM (g/mol)	Color del cristal	Forma	Solubilidad en DMF	Color en solución
Cu-sal-Neyh	467.05	café rojizo	pequeñas agujas	poco soluble	ámbar
Cu-1,2-Neyh	567.5	verde nacarado	pequeñas agujas	poco soluble	ámbar
Cu-2,3-Neyh	567.5	verde oscuro	microcristales	muy soluble	verde oscuro rosa
Cu-sal-N-1ADA	572.12	verde oscuro	pequeñas agujas	poco soluble	
Cu-1,2-N-1ADA	672.38	café rojizo	microcristales	muy soluble	rojo
Cu-2,3-N-1ADA	672.38	verde amarillento	microcristales	muy soluble	verde amarillento
Cu-2,3-Nipr	483.5	verde oscuro	pequeñas agujas	soluble	ámbar
Cu-2,3-Ncp	539.5	café rojizo	pequeñas agujas	poco soluble	amarillo
Cu-2,3-Nchp	595.5	verde oscuro	pequeñas agujas	poco soluble	ámbar
Cu-2,3-Nevo	623.5	verde olivo	microcristales	poco soluble	amarillo

Los voltamperogramas correspondientes al Cu-sal-N-cyh (figura 5.1), muestran dos picos catódicos localizados en los potenciales -0.971 y -1.671 V, y cinco picos anódicos en -0.658, 0.234, 1.06 y 1.25 V. El barrido de regreso mostró dos picos catódicos en 0.186 y -0.198 V.

Al hacerse un corte catódico desde 0.0 V hasta -1.8 V vs. ESC se encontraron los picos catódicos en -0.971, -1.671 y -0.658 V. Para encontrar la correspondencia entre los picos se trabajó con varios E_{λ} encontrándose que el pico localizado en -0.658 V está asociado al pico en -0.971 V, formando entre sí un sistema cuasi-reversible con un $\Delta E_p = 0.313$ V, que de acuerdo a lo reportado por Zanella^[44-46], corresponde al

 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

cambio rédox Cu(II)/Cu(I). El pico catódico localizado en -1.671 V corresponde a un sistema irreversible de la etapa Cu(I)/Cu(0).



Esquema A. Subsecuentes etapas de reducción del ion metálico.

La figura 5.2 muestra un voltamperograma ciclico de Cu-1,2-N-cyh a 100 mV/s, en el cual se observan dos picos catódicos en -0.96 y -1.648 V, y cinco picos de oxidación en -0.566, 0.222, 0.612, 0.983 y 1.12 V. Al hacer el cambio de polaridad en el electrodo de trabajo se observaron los picos de reducción en 0.168 y -0.228 V.

El pico de reducción localizado en el potencial -0.960 V y el pico de oxidación localizado en -0.566 V están asociados y corresponden al sistema cuasi-irreversible Cu(II)/Cu(I). El pico de reducción localizado en -1.648 V pertenece a la reducción del par Cu(I)/Cu(0), y esta reducción es irreversible.

La figura 5.3 muestra el voltamperograma ciclico del compuesto Cu-2,3-N-cyh. Los picos localizados en -0.854 y -1.640 V son producto de una reacción de reducción, el pico anódico, localizado en -0.570 V está directamente asociado al primer pico, formando un sistema cuasi reversible con un $\Delta E_p = 0.284 \text{ V}$, que de acuerdo con lo reportado en la literatura corresponde a la reducción Cu(II)/Cu(I). El pico localizado en -1.640 V representa la reducción irreversible del Cu(I)/Cu(0), la evidencia de que este sistema es irreversible es que al hacer el barrido inverso no existe un pico anódico acoplado al pico de reducción.

Los voltamperogramas obtenidos muestran una transferencia de carga cuasi-reversible para el sistema -0.854 V y -1.640 V vs. ESC.

Los picos anódicos localizados a -0.088, 0.609 y 1.052 V y el pico catódico localizado en 0.204 V corresponden al ligante. Los picos -0.088, 0.609 y -0.204 V están asociados al pico de oxidación localizado en 1.052 V.

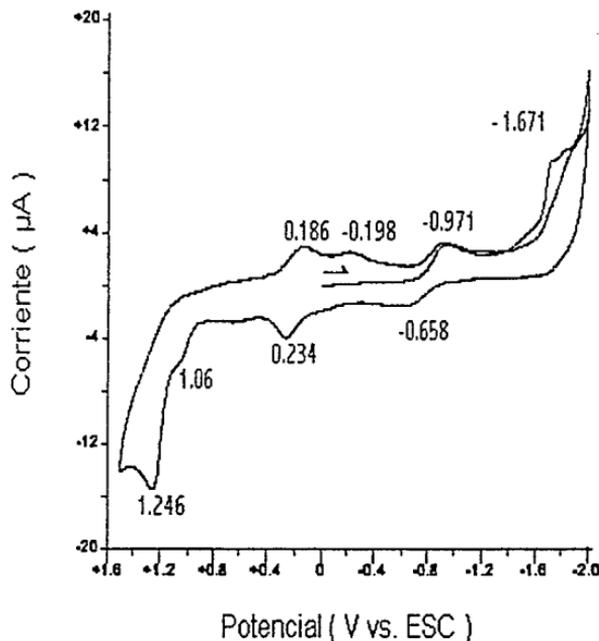


Figura 5.1. Voltamperograma cíclico de Cu-sal-N-cyh 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

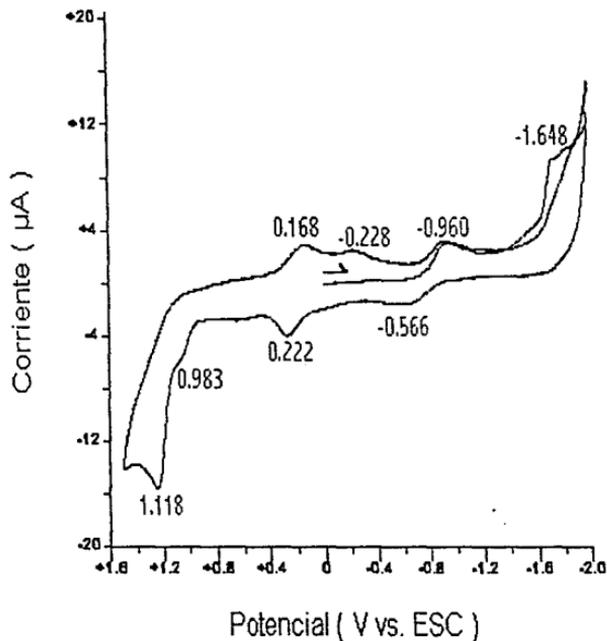


Figura 5.2. Voltamperograma cíclico de Cu-1,2-N-cyl 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

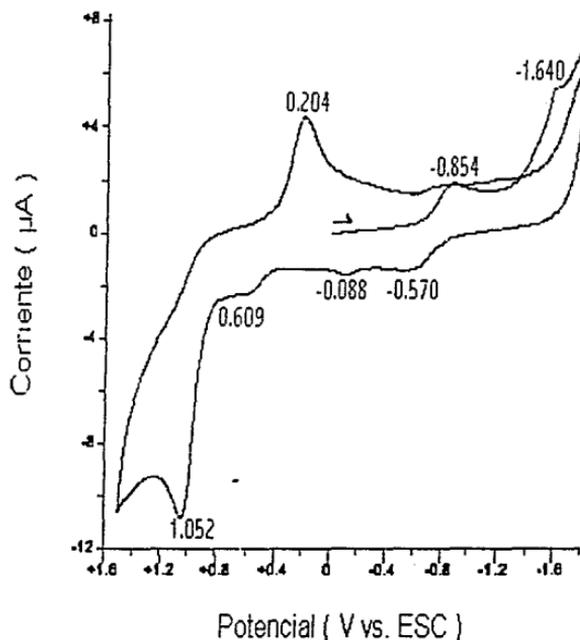


Figura 5.3. Voltamperograma cíclico de Cu-2,3-N-cyl 1mM en una solución de nBu₄NBF₄ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

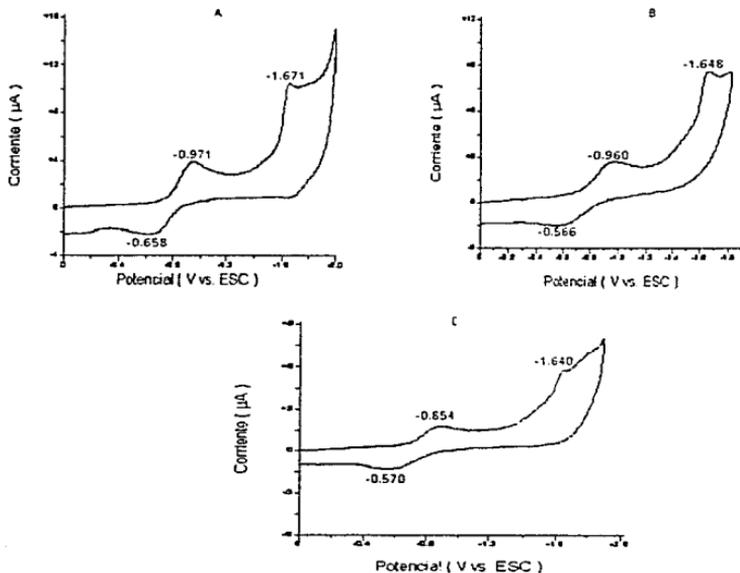
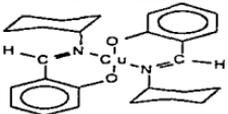
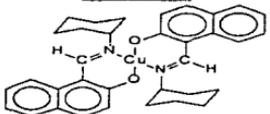
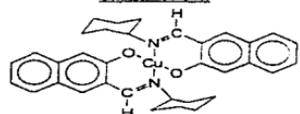


Figura 5.4. Voltamperogramas cíclicos de barrido catódico con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.8 V. Velocidad de barrido 100 mV/s. A) Cu-sal-N-cyl 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF. B) Cu-1,2-N-cyl 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF. C) Cu-2,3-N-cyl 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 5.2. Valores de los potenciales de pico obtenidos para los complejos del grupo A, de barridos catódicos con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.8 V vs. ESC. Concentración de las muestras 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF a una velocidad de 100 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt. Electrodo de referencia: ESC.

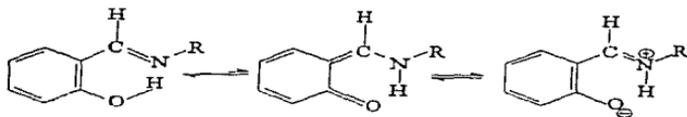
Compuesto	E_{pc1} (V)	E_{pa1} (V)	ΔE_p (V)	E_{pc2} (V)
<p><u>Cu-5a1-N-cylh</u></p> 	-0.971	-0.658	0.313	-1.671
<p><u>Cu-1,2-N-cylh</u></p> 	-0.960	-0.566	0.394	-1.648
<p><u>Cu-2,3-N-cylh</u></p> 	-0.854	-0.570	0.284	-1.640

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La figura 5.5 muestra un voltamperograma cíclico del compuesto Cu-sal-N-1ADA. Las señales que se localizan en -0.835 V y -1.787 V son producto de la reacción de reducción del ion metálico en el complejo. El pico catódico localizado en -0.606 V está asociado al primer pico de reducción. Esto da evidencia de un sistema cuasi-reversible con un $\Delta E_p = 0.229$ V. El pico de reducción en -1.787 V es claramente irreversible, el que seguramente está asociado a la separación del ion metálico del ligante, ocasionando una reacción química de ruptura del complejo. El estudio realizado a diferentes velocidades, de 0 a -2.0 V, muestra que conforme la velocidad de barrido aumenta, el pico en -1.787 V desaparece, esto indica que la reacción de reducción que se lleva a cabo produce la especie Cu(I), que es inestable en solución y puede estar sufriendo una reacción química^{46,47}. También esto pone en evidencia el aumento en la irreversibilidad del sistema Cu(II)/Cu(I).

La señal anódica localizada en 1.212 V muestra la oxidación del ligante sal-1ADA, a la cual están asociadas las señales en 0.054 y 0.280 V. Esto se comprueba al comparar los potenciales del compuesto Cu-sal-N-1ADA con los del ligante, observándose que los potenciales del compuesto coordinado son más positivos que los del ligante, también esto confirma que existen efectos de densidad electrónica dentro del complejo que promueven que la oxidación se efectúe a potenciales más positivos además de poner en evidencia el tamaño del ligante.

Como se muestra en la figura 5.9 el ligante sal-1ADA da una señal anódica en 1.236 V a la que están asociados los picos catódicos en 0.783 y -0.477 además del pico anódico en -0.297 V. La señal en 1.236 V, como se observa en los voltamperogramas, es la evidencia de la oxidación irreversible que experimenta la base de Schliff¹⁴⁷. El esquema B muestra la tautomería imina-enamina característica de este tipo de compuestos.



Esquema B. Tautomería imina-enamina.

Las señales que presenta el Cu-1,2-N-IADA se muestran en la figura 5.6. Se observan dos picos de reducción en -0.824 y -1.775 V que corresponden a la reducción del ion metálico en dos etapas, como se muestra en el esquema B. Al pico catódico localizado en -0.824 V está asociado el pico anódico localizado en -0.543 V, lo que conforma un sistema cuasi-reversible con un $\Delta E_p = 0.281$ V.

En el caso del Cu-2,3-N-IADA (figura 5.7) se observa una primera reacción de reducción, y la segunda de reducción se presenta en -1.936 . El primer pico catódico da una señal en -0.790 V y su pico anódico correspondiente se localiza en -0.569 V, estos dos picos forman un sistema cuasi-reversible con un $\Delta E_p = 0.221$ V, que corresponde a la transferencia electrónica de un electrón de Cu(II) a Cu(I). También se presenta una señal anódica localizada en 1.034 V y una señal catódica en 0.210 V.

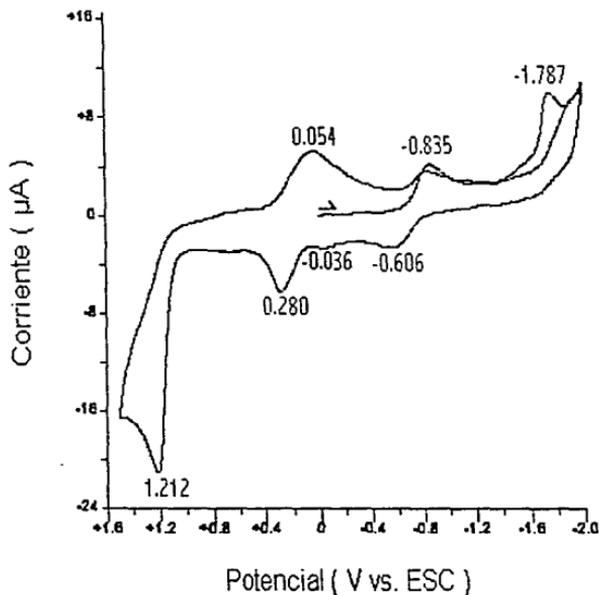


Figura 5.5. Voltamperograma cíclico de Cu-sal-N-1ADA 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

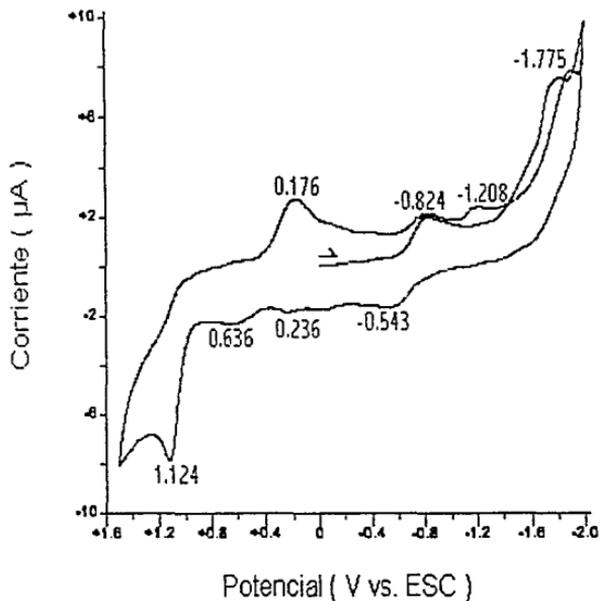


Figura 5.6. Voltamperograma cíclico de Cu-1,2-N-1ADA 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

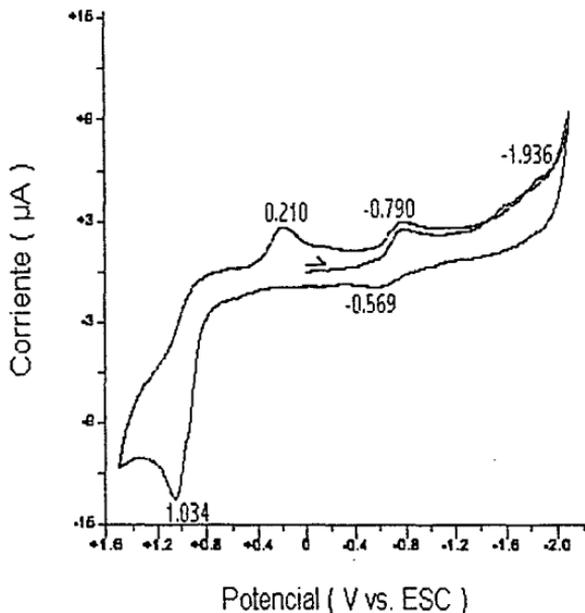


Figura 5.7. Voltamperograma cíclico de Cu-2,3-N-1ADA 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

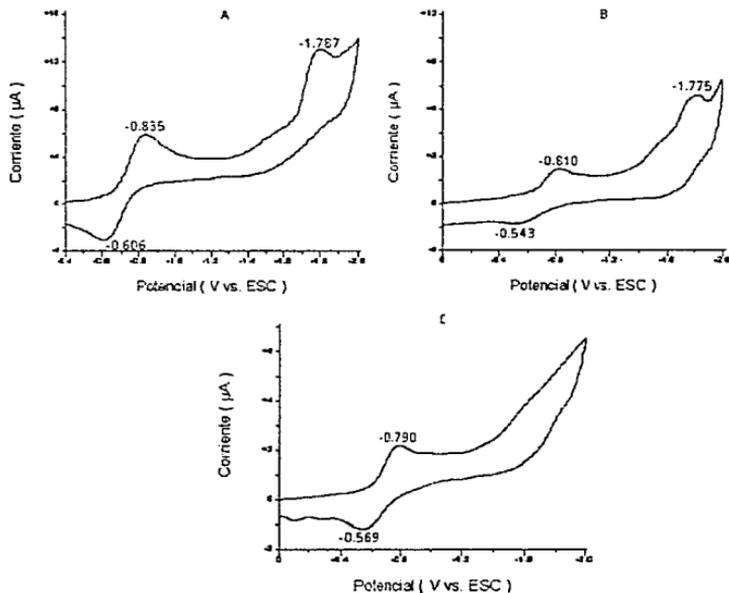


Figura 5.8. Voltamperogramas cíclicos de barrido catódico con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.5 V. Velocidad de barrido 100 mV/s. A) Cu-sal-N-1ADA 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF. B) Cu-1,2-N-1ADA 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF. C) Cu-2,3-N-1ADA 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

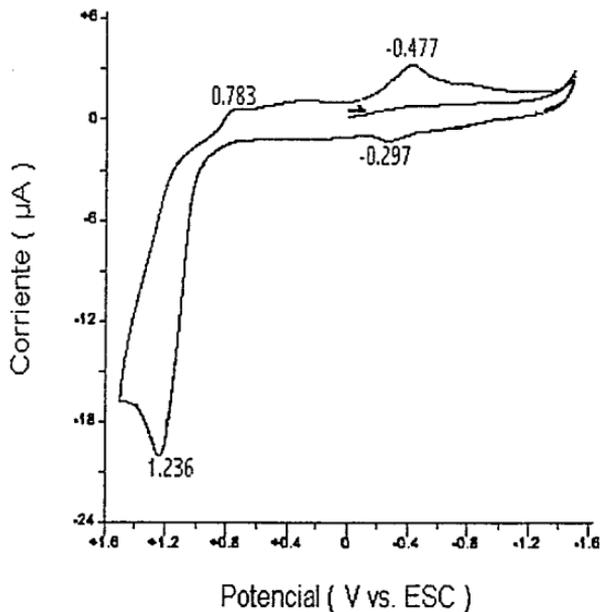
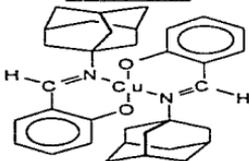
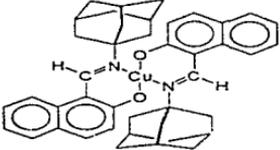
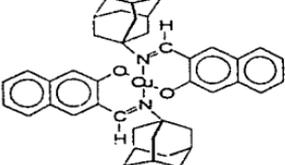


Figura 5.9. Voltamperograma cíclico del ligante sal-1ADA 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 V a 100 mV/s en dirección catódica

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 5.3 Valores de los potenciales de pico para los complejos del grupo B, obtenidos de barridos catódicos con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.8 V vs. ESC. Concentración de la muestra 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF a una velocidad de 100 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt. Electrodo de referencia: ESC.

Compuesto	E_{pc1} (V)	E_{pa1} (V)	ΔE_p (V)	E_{pc2} (V)
<p>Cu-sal-N-1ADA</p> 	-0.835	-0.606	0.229	-1.787
<p>Cu-1,2-N-1ADA</p> 	-0.824	-0.543	0.281	-1.775
<p>Cu-2,3-N-1ADA</p> 	-0.790	-0.569	0.221	-1.936

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La figura 5.10 muestra un voltamperograma cíclico del Cu-2,3-N-*ipr*, este compuesto muestra dos subsecuentes etapas de reducción del ion metálico. La primera etapa de reducción se localiza en -0.817 V y la segunda etapa en -1.699 V, existe un pico anódico que está asociado a la primera etapa de reducción (-0.817 V), localizado en -0.609 V, y forma un sistema cuasi-reversible con un $\Delta E_p = 0.208$ V. La segunda etapa de reducción del metal es irreversible ocasionada por la desmetalación rápida seguida de una segunda transferencia electrónica. También se presenta la señal anódica localizada en 1.052 V y a esta señal están asociados los picos localizados en 0.246 V (pico anódico) y en 0.182 V (pico catódico).

Las figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran los voltamperogramas cíclicos de los compuestos Cu-2,3-N-*cp*, Cu-2,3-N-*chp* y Cu-2,3-N-*cyo*, respectivamente. En estos voltamperogramas se observa que la parte metálica del complejo se reduce en dos subsecuentes etapas representadas en el esquema A, en las que en cada etapa se transfiere un solo electrón. También presentan la señal anódica caracterizada por la señal irreversible que presentan las iminas mencionada por Weinberg^[48].

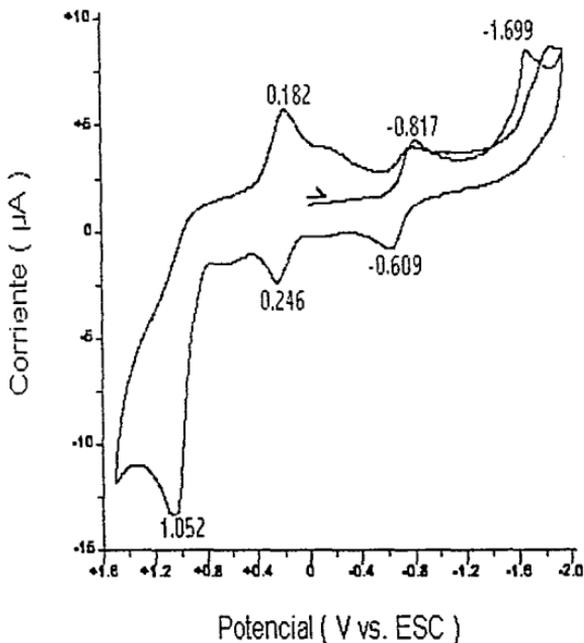


Figura 5.10. Voltamperograma ciclico del Cu-2,3-N-ipur 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 a 100 mV/s en dirección catódica.

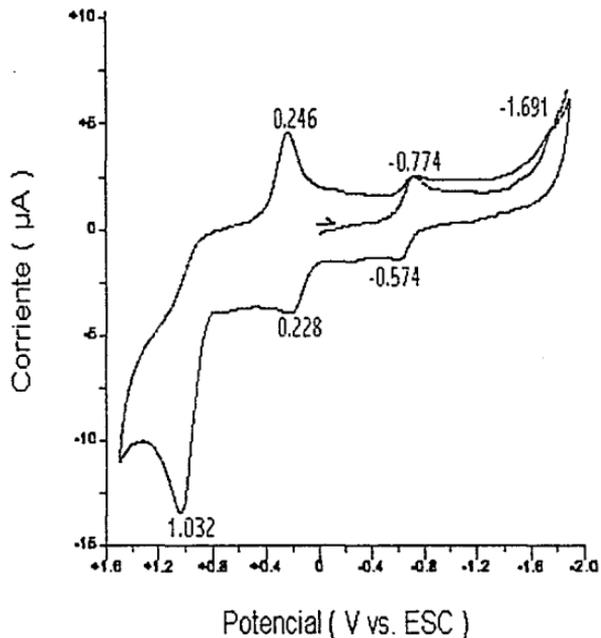


Figura 5.11. Voltamperograma cíclico del Cu-2,3-N-cp 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 a 100 mV/s en dirección catódica.

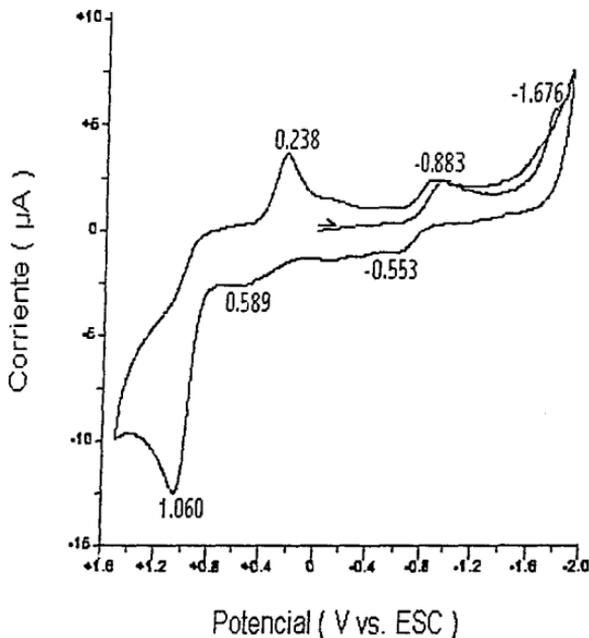


Figura 5.12. Voltamperograma cíclico del Cu-2,3-N-chp 1mM en una solución de nBu₄NBF₄ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 a 100 mV/s en dirección catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

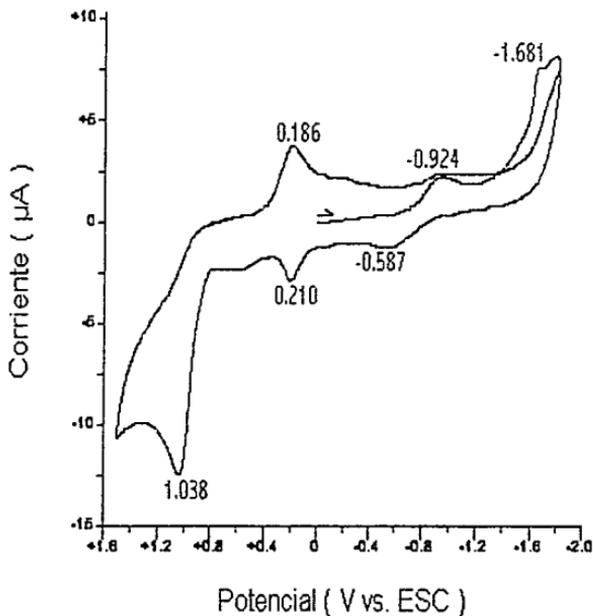


Figura 5.13. Voltamperograma cíclico del Cu-2,3-N-cyo 1mM en una solución de nBu₄NBF₄ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Pt. El barrido se inicia en 0.0 a 100 mV/s en dirección catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

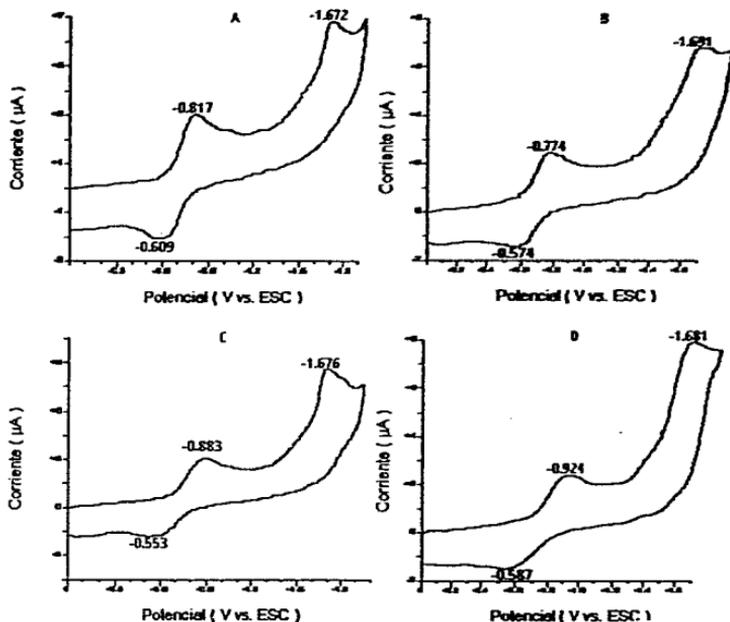
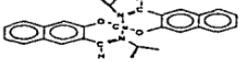
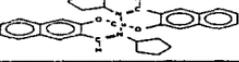
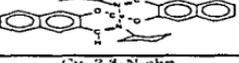
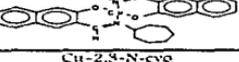
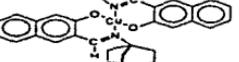


Figura 5.14. Voltamperogramas cíclicos de barrido catódico con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.9 V. Velocidad de barrido 100 mV/s. A) Cu-2,3-N-*ipr* 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{nBF}_4$ 0.1 M en DMF. B) Cu-2,3-N-*cp* 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{nBF}_4$ 0.1 M en DMF. C) Cu-2,3-N-*chp* 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{nBF}_4$ 0.1 M en DMF. D) Cu-2,3-N-*cyo* 1 mM en $n\text{Bu}_4\text{nBF}_4$ 0.1 M en DMF.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 5.5. Valores de los potenciales de pico para los complejos del grupo C, obtenidos de barridos catódicos con un potencial inicial de 0.0 hasta -1.8 V vs. ESC. Concentración de la muestra 1 mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en DMF a una velocidad de 100 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt. Electrodo de referencia: ESC.

Compuesto	E_{pc1} (V)	E_{pa1} (V)	ΔE_p (V)	E_{pc2} (V)
<p>Cu-2,3-N-jpr</p> 	-0.817	-0.609	0.208	-1.699
<p>Cu-2,3-N-cp</p> 	-0.774	-0.574	0.200	-1.691
<p>Cu-2,3-N-cyh</p> 	-0.854	-0.570	0.284	-1.608
<p>Cu-2,3-N-chnp</p> 	-0.883	-0.553	0.330	-1.676
<p>Cu-2,3-N-cyc</p> 	-0.924	-0.587	0.337	-1.681
<p>Cu-2,3-N-IADA</p> 	-0.790	-0.569	0.221	-1.936

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se observa que todos los compuestos muestran dos subsiguientes etapas de reducción del ión metálico. El número de electrones involucrados en cada etapa no pudo ser determinado experimentalmente mediante coulombimetría, debido a que se observaron efectos de electrodeposición de cobre metálico. Sin embargo, la comparación con la altura de pico de una solución equimolar de ferroceno indican que la primera etapa de reducción intercambió un electrón. Para la segunda etapa las alturas no corresponden porque en la región de potencial donde se localiza esta señal también se encuentra una señal correspondiente al medio electrolítico, que no se pudo eliminar, lo que ocasiona que las corrientes se sumen y se observe un pico mucho mayor. Sin embargo está informado¹⁵⁾ que se intercambia un electrón en cada paso electroquímico.

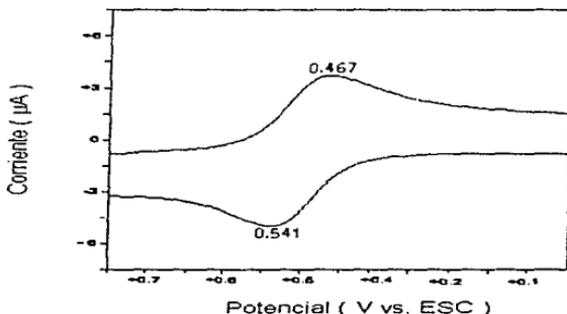


Figura 5.15. Voltamperograma cíclico de ferroceno 1mM en una solución de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en DMF. Electrodo de trabajo: Ft. El barrido se inicia en 0.0 a 100 mV/s en dirección catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados se sometieron a un análisis de varianza de dos factores con réplicas y a un nivel de significancia del 95 %. El criterio utilizado para saber si existe relación entre las variables es: a) Si $F_{\text{cal}} > F_{\text{critica}}$ existen diferencias significativas entre los valores al cambiar las variables, por tanto si se ven afectadas; b) Si $F_{\text{cal}} < F_{\text{critica}}$ no existen diferencias significativas al cambio de variables, es decir, que el cambio de estas no afecta a la variable principal.

Este análisis muestra la relación que existe entre el potencial y el efecto al cambio de ligante, sustituyente o posición. A continuación se presentan cada una de las tablas con las diferentes variables que se analizan y los resultados que arroja su ANOVA correspondiente. Los valores de potencial con los que se hizo el análisis son los que se leyeron de los voltamperogramas más reproducibles que se pudieron obtener.

Tabla 5.6. Datos para el análisis de varianza observando el efecto sobre el potencial al cambio del sustituyente y del ligante.

Epc (mV)		Variable: Sustituyente	
Variable: Ligante	Ciclohexilo	1-ADA	
sal	-0.971	-0.835	
	-0.918	-0.852	
1,2	-0.960	-0.824	
	-0.934	-0.810	
2,3	-0.854	-0.790	
	-0.860	-0.770	

Resultados del ANOVA con réplicas a un nivel de significancia del 95 %.

	Distribución F calculada	Distribución F crítica	Fcalc. > Fcrítica
Ligante	17.93	5.14	Si
Sustituyente	86.12	5.98	Si
Interacción	1.92	5.14	No

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 5.7. Datos para el análisis de varianza observando el efecto sobre el potencial al cambio del sustituyente y del ligante.

Variable: Ligante	Variable: Sustituyente		
	Epa (mV)	Ciclohexilo	1-ADA
sal		-0.658	-0.606
		-0.646	-0.610
1,2		-0.566	-0.543
		-0.596	-0.570
2,3		-0.570	-0.569
		-0.546	-0.606

Resultados del ANOVA con réplicas a un nivel de significancia del 95 %.

	Distribución F calculada	Distribución F crítica	Fcalc. > Fcritica
Ligante	17.93	5.14	Si
Sustituyente	86.12	5.98	Si
Interacción	1.92	5.14	No

Tabla 5.8. Datos para el análisis de varianza observando el efecto sobre el potencial al cambio de posición y del sustituyente.

Variable : Posición	Variable: Sustituyente		
	Epc(mV)	Ciclohexilo	1-ADA
1,2		-0.96	-0.824
		-0.934	-0.810
2,3		-0.854	-0.790
		-0.86	-0.766

Resultados del ANOVA con réplicas a un nivel de significancia del 95 %.

	Distribución F calculada	Distribución F crítica	Fcalc. > Fcritica
Posición	44.85	7.71	Si
Sustituyente	117.74	7.71	Si
Interacción	7.01	7.71	No

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 5.9. Datos para el análisis de varianza observando el efecto sobre el potencial al cambio de posición y del sustituyente.

Variable: Posición	Variable: Sustituyente	
	Ciclohexilo	1-ADA
1,2	-0.566	-0.543
	-0.596	-0.570
2,3	-0.570	-0.569
	-0.546	-0.606

Resultados del ANOVA con réplicas a un nivel de significancia del 95 %.

	Distribución F calculada	Distribución F crítica	Fcalc. > Fcritica
Posición	0.072	7.71	No
Sustituyente	0.030	7.71	No
Interacción	3.264	7.71	No

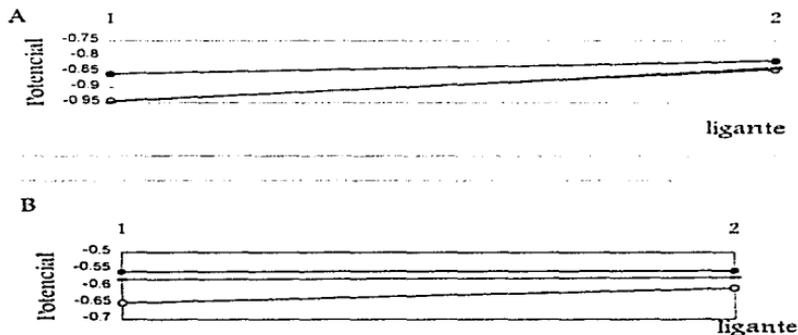


Figura 5.16. Relación entre Epc(A) y Epa(B) en función del tipo de ligante (ciclohexilo (1) y 1-ADA (2)) y sustituyente. (● = ligante 2,3; - = ligante 1,2; ○ = ligante sal).

Se hace evidente un efecto sobre el potencial al cambio del ligante *szl* con respecto al ligante 2,3. Los potenciales de reducción son más positivos para la estructura que contiene como ligante al denominado *szl*. Cuando se analizan los efectos sobre el potencial del ligante *szl* al ligante 1,2 no se observan diferencias significativas, esto seguramente porque no existe cambio en la posición del nitrógeno que está unido al ion metálico y también se pone en evidencia que el tener un anillo aromático o dos no tiene un efecto directo sobre el potencial redox del ion metálico.

Este análisis muestra que existe un cambio significativo sobre el potencial al cambio de posición (de la posición 1,2 a la posición 2,3), este efecto es causado por densidades electrónicas dentro del ligante.

El análisis sobre el ΔE_p que es un parámetro importante para reconocer sistemas reversibles, muestra que si hay efecto significativo al cambio de sustituyente. Cuando el tamaño del sustituyente aumenta el sistema es más reversible. Es importante mencionar que los sustituyentes ciclopropile y adamantilo se desvían de este comportamiento, por esta razón no son incluidos en la figura 5.17.

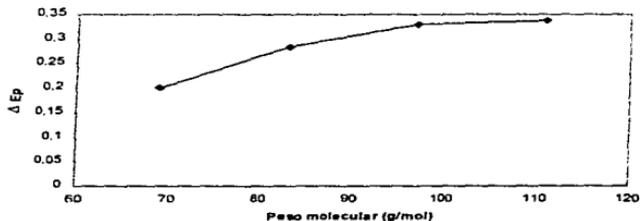


Figura 5.17. Relación entre el ΔE_p con el incremento en el tamaño de los sustituyentes.

Tabla 5.10. Efecto sobre el potencial con respecto al cambio de variable.

	<u>Variable</u>			
	Ligante	Sustituyente	Posición	Interacción
Epa	Si	Si	No	No
Epc	Si	No	Si	No
ΔE_p	No	Si	Si	No

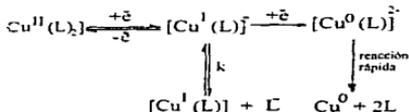
Cabe señalar que este análisis de varianza fue una herramienta útil para hacer más evidente la relación que existe entre el potencial y las diferentes características estructurales que poseen estos compuestos.

6

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados presentados las conclusiones que se obtienen son:

- ⊛ Dos subsiguientes señales catódicas son evidencia de la reducción del ion metálico (Cu(II)). La primera etapa de transferencia electrónica $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ es electroquímicamente cuasi-reversible, el ΔE_p del sistema no cumple con la regla de 58 mV. La segunda transferencia electrónica $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L} \rightarrow \text{Cu}^{\text{O}}\text{L}$ es irreversible. Esta probablemente acompañada de la desmetalización rápida del complejo seguida de una segunda transferencia electrónica. La evidencia de esta segunda transferencia electrónica es el pico anódico asociado a la primera etapa de reducción.
- ⊛ Este sistema que comprende la primera etapa de reducción se va haciendo más irreversible conforme aumenta la velocidad de barrido. Lo que indica que la especie Cu(I) es inestable en solución y puede estar sufriendo una reacción química. El mecanismo de reacción que se sugiere es el siguiente:



- ⊛ El pico anódico localizado entre 1.0 V a 1.2 V es evidencia de la oxidación irreversible que sufre el ligante acompañada seguramente de una reacción química acoplada.
- ⊛ Los cambios encontrados en los valores de estos potenciales en los diferentes compuestos se deben a efectos de densidad electrónica y tamaño del ligante.

CONCLUSIONES

- ☉ Se observa que al incrementar el tamaño del sustituyente los potenciales de reducción del ion metálico son más positivos, seguramente esto se debe a que al incrementar el tamaño del sustituyente ocurren en la estructura del complejo distorsiones tetrahedrales significativas que hacen que el ion metálico tenga más facilidad para reducirse.
- ☉ También se observa una dependencia del potencial sobre la posición del sustituyente en el anillo aromático del ligante.
- ☉ Para todos los complejos estudiados la desviación de la reversibilidad aumenta conforme se aumenta la velocidad de barrido.

Todo lo anterior indica que los efectos más importantes sobre el potencial para estos complejos son: a) el aumento en el tamaño del sustituyente, porque este está relacionado con la densidad electrónica dentro del ligante afectando directamente al ion metálico y b) el cambio en la posición del carbono y el oxígeno en el anillo aromático. Con esto se afirma que la característica estructural que más afecta al potencial son las propiedades electrónicas en la esfera de coordinación íntimamente ligada con el arreglo estructural en la vecindad del ion metálico y la densidad electrónica dentro del ligante.

SUGERENCIAS

Es conveniente realizar un estudio de los mismos compuestos, pero modificando el electrólito soporte de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ a $n\text{Et}_4\text{NBF}_4$ para observar si el sistema de Cu(II) a Cu(I) se torna más reversible, por esta razón se sugiere continuar trabajando con otros electrólitos soportes para observar este fenómeno.

BIBLIOGRAFIA.

1. -Martin, D.F. & Martin, B., Coordination Compounds, Ed. McGrawHill, Nueva York, 1964, cap. 1, 2 y 3.
2. -Bailar, J.C., Jr. & Busch, D.H., The Chemistry of the Coordination Compounds (J.C. Bailar, Jr., ed.), Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1956, cap 1.
3. -Farry, R.W. & Keller, R. N., The Chemistry of the Coordination Compounds (J.C. Bailar, Jr., ed.), Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1956, cap 3.
4. -Araya, L.M.; Vargas, J.A. & Costamagna J.A., Transition Met. Chem., 1986, 11, 312.
5. -Patterson, G.S. & Holm, R.H., Bioinorganic Chem., 1975, 4, 257.
6. -Phillips, C.S.G. & Williams, R.J.P., Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Londres, 1965, vol. I, 639-646.
7. -Beltramini, M.; Santamaria, M.; Salvato, B. & Lerch K., Biol. Met., 1990, 3, 93.
8. -Malkin, A. & Malmström, B.G., Advan. Enzymol., 1970, 33, 177.
9. -Casella, L.; Gullotti, M.; M. Pintar, A.; Pincirolli, F. & Viganò R., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989, 1161.
10. -Canfers, G.W.; Lommen, A.; Van de Kamp, M. & Hoitink C.W.G., Biol. Met., 1990, 3, 67. b) Lommen, A. & Canfers, G.W., J. Biol. Chem., 1990, 265, 2768.
11. -Dendrinou-Samara, C.; Kessissoglou, D.F.; Manoussakis, G.E.; Mentzavos, D. & Terzis, A., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 959.
12. -Kozłowski, H.; Fusino, A.; Swiatek, J.; Glowiak, T.; Micerka, G. & Gessa, C., J. Agric. Food Chem., 1990, 38, 1989.
13. -Singh, U.P.; Ghose, R. & Ghose, A.K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 1226.
14. -Morphy, J.R.; Parker, D.; Katakly, R.; Eaton, M.A.W.; Millican, A.T.; Alexander, R.; Harrison, A. & Walker, C., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1990, 50, 7895.
15. -Moi, M.K.; De Nardo, S.J. & McEares, C.F., Cancer Res., 1990, 50, 573.
16. -West, D.X.; Carlson, C.S.; Whyte, A.C. & Libertà, A.E., Transition Met. Chem. (Londres), 1990, 15, 43.
17. -Mabbott, G.A., J. Chem. Education, 1983, 60, 697.
18. -Evans, D.H., & col., J. Chem. Education, 1983, 60, 290. b) Evans, D.H., Accounts of Chemical Research, 1977, 10, 313.
19. -Fletcher, D. A. First Course in Electrode Processes, Ed. The Electrochemical Consultancy, 1991, 158-180.
20. -Masutda, H. & Ayabe, Y., Z. Electrochem., 1955, 59, 494.
21. -Nicholson, R.S., & Shain I., Anal. Chem., 1964, 36, 706.
22. -Adams, Ralph N., Electrochemistry at Solid Electrodes, Ed. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1969, 67-114.

BIBLIOGRAFÍA

- 23.-Kissinger, P.T., & Heineman W., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Ed. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1984, 367-374..
- 24.-Geiger, W.E., Inorg. Chem., 1985, 33, 275.
- 25.-Bott, W.A., Current Separations, 1991, 10, 139.
- 26.-Chanon, M.; Juillard, M.; Poite, J.C. (eds.), Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity, Catalysis, 1989.
- 27.- Miller, J.C. y Miller, J.N., Estadística para Química Analítica. Ed. Addison Wesley Iberoamericana, México, 1993, Cap. 6 y 7
- 28.- Walpole, R.E. y Myers, R.H., Probabilidad y Estadística para Ingenieros. Ed. McGrawHill, México, 1991, Cap. 11.
- 29.-Miller, I. y Freund, J.E., Probabilidad y Estadística para Ingenieros. Ed. Reverté, México, 1980.
- 30.-Kreyszig, E. Introductory Mathematical Statistics. Principles and Methods. Ed. John Wiley & sons, Nueva York, 1970.
- 31.-Sawyer, D.T. & Roberts, J.L. Jr., Experimental Electrochemistry for Chemists. Ed. John Wiley & sons., 1974, 346-348.
- 32.-Catalogo Bionaltical Systems Inc., West Lafayette, Indiana. Reprinted by Remission.
- 33.-Austin, G.T., Manual de Procesos Químicos, Ed. McGrawHill, 1988, 137.
- 34.-Miller, et. al., J. Chem. Soc., 1952, 632.
- 35.-Burfield, D.R. & Smithers, R.H., J. Org. Chem., 1978, 43, 3966.
- 36.-Lagowski, J., The Chemistry of non Aqueous Solvents. Ed. Academic, Nueva York, 1970, vol. II, 242.
- 37.-Riddick & Bunger, Organic Solvents. Ed. Academic, Nueva York, 1980, vol. II, 836.
- 38.-DMF Brochure, ICI Billingham, 1965.
- 39.-Buckley, J., Chem. Eng. News, 1982, 60, 5.
- 40.-DeWail, G., Chem. Eng. News, 1982, 60, 43.
- 41.-Thomas, A. & Roehow, E., J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1843.
- 42.-Koyama, K.; Susuki, T. & Taitsumi, S., Tetrahedron, 1987, 23, 2665.
- 43.-Sax, J.N. & Lewis, F.J., Hazardous Chemical Desk Reference. Ed. Van Nostrand Reinhold, 1987, 703.
- 44.-Zoeteman, M.; Bouwman, E.; de Graaff, R.A.G.; Driessen, W.L.; Reedijk, J. & Zanello, F., Inorg. Chem., 1990, 29, 3487.
- 45.-Casella, L.; Gullotti, M.; Pintar, A.; Pinciroli, F. & Viganó, R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1989, 1161.
- 46.-Zanello, F., Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds Bernal, I. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1991, vol. IV
- 47.-Costamagna, J.; Vargas, J.; Latorre, A.; Alvarado & Mena, G., Coordination Chemistry Reviews, 1992, 119, 67.
- 48.-Weinberg, N. L., Technique of Electroorganic Synthesis. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1975, vol. V, parte II.