

3



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“QUIMICA DE COORDINACION DEL PLOMO (II) EN MEDIO ACUOSO EN RELACION CON SU TOXICIDAD. ESTUDIO PARTICULAR DE LA INTERACCION PB-AMINOACIDO”.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C A**

**P R E S E N T A :**

**FABIOLA BARRIOS LANDEROS**



MEXICO, D.F.

2001



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).

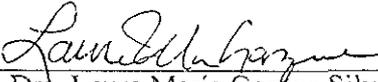
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

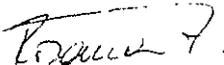
## Jurado asignado:

Presidente: Prof. Hugo Torrens Miquel  
Vocal: Profra. Laura María Gasque Silva  
Secretario: Prof. Sigfrido Escalante Tovar  
1<sup>er</sup> Suplente: Profra. Silvia Elena Castillo Blum  
2<sup>o</sup> Suplente: Profra. Rosana Elena Ferrari Zijlstra

Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab. 216, Departamento de Química Inorgánica,  
División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química, U.N.A.M.

  
Dra. Laura María Gasque Silva  
Ascsora

  
Rosana Elena Ferrari Zijlstra  
Supervisor Técnico

  
Fabiola Barrios Landeros  
Sustentante

## **Dedicatoria y agradecimientos.**

A Dios.

A mi mamichi, María del Carmen, porque con tu amor, dedicación y ejemplo has forjado la persona que soy. Eres mi guía y mi motivo para volver siempre a casa.

A mi papá, Ernesto, gracias porque siempre has sido un trabajador incansable y ahora recibo la mejor de las herencias, mi carrera universitaria.

A mi chiquito Iván, gracias por hacerme tan feliz. ¡Eres mi héroe!

A mi hermano Benjamín.

A mis abuelos Mere, Flor y Juvenal, y en especial a mi primer gran amor, abuelita Lupita.

A Esperanza, por tu apoyo, constante presencia y preocupación por la familia, gracias por mantenernos unidos.

A todos mis tíos y primos.

A los miembros del H. SUPU ojalá nos reunamos pronto en NH, CT.

Una especial dedicatoria a Pablo Daniel, socio fundador del SUPito (Soy el Único Primito), porque tu llegada trajo gran alegría a la familia.

A los hermanos que he escogido a lo largo de mi carrera y que sin su apoyo y compañía esto no hubiera sido tan increíblemente divertido. Gracias Edgar, gracias Sergio, gracias Iván.

A los compañeros con los que he compartido momentos inolvidables a lo largo de mi carrera. Siempre los recordaré con mucho cariño, Sandra, Brenda, Itzia, Paula Ximena, Gibrán, Luis A., Felipe, Edgar '97, Erika y Mariana.

A mis amigos de McGill, que hicieron más amigable mi estancia en Canadá. Pierre, Sophie, Uri, Mma y Dan.

# Índice

Antecedentes y objetivo del proyecto	1
Introducción	3
El plomo en el planeta	3
El plomo en la historia de la humanidad	4
Fuentes principales de exposición al plomo	9
Abundancia y usos	10
Toxicidad	13
Peligro para la salud	13
Tratamiento para combatir la intoxicación por plomo	14
Química acuosa del plomo (II)	21
Solubilidad de compuestos de plomo (II) en agua	21
Química de coordinación del plomo (II)	21
Reacción de hidrólisis	23
Constantes de estabilidad con aminoácidos	24
Ácidos y bases duros y blandos	26
Comportamiento intermedio del catión plomo (II)	27
Estructuras cristalinas y efecto del par inerte	29
Características estructurales de compuestos de plomo (II) aislados de disolución acuosa	29
El par inerte	30

El efecto del par inerte en compuestos de plomo	31
Revisión de estructuras cristalinas	36
Desarrollo experimental	54
Reactivos y equipos empleados	54
Desarrollo experimental	56
Resultados	59
Estructuras cristalinas	76
Leucina nitrato de plomo (II)	76
Perclorato de pentakisvalina plomo (II) dihidratado	81
Ángulos y distancias de enlace	85
Conclusiones	88
Apéndice I. Datos de difracción de rayos X	89
Apéndice II. Constantes de estabilidad de complejos de $Pb^{2+}$ con algunos L-aminoácidos	97
Apéndice III. Recuperación y tratamiento de residuos que contienen plomo (II)	104



*El plomo atrajo la atención  
de los alquimistas,  
quienes lo asociaron con  
el planeta Saturno.*

*Algunos dicen  
que por ser  
el primer metal conocido,  
lo relacionaron  
con el dios más anciano  
del Monte Olimpo.*

*Otros señalan  
que por la creencia de que  
el plomo absorbía otros  
metales,  
se le representó  
con el símbolo  
del dios Saturno  
quien había devorado a sus  
hijos.*

---

---

## ANTECEDENTES Y OBJETIVO DEL PROYECTO

El plomo ha sido utilizado por el hombre desde tiempos ancestrales y su toxicidad se conoce también desde la antigüedad. El avance de la investigación clínica para combatir la intoxicación por plomo es muy limitado, pues también es limitado el conocimiento que se tiene sobre las interacciones del plomo con biomoléculas.

Un obstáculo en el área de la investigación del plomo en sistemas biológicos es que su química de coordinación es difícil de predecir tanto en geometría como en preferencias para unirse a diferentes átomos donadores.

Por ejemplo, se sabe que tiene una afinidad muy alta por los grupos azufrados, actuando como un ácido blando, pero que también se acumula en los huesos en sitios con abundantes donadores por oxígeno, donde actúa como un ácido duro.

Algunos estudios concluyen que el plomo entra al organismo a través de una proteína llamada Calbindina encargada del transporte y absorción del calcio en el intestino, pero las interacciones que guarda con la proteína se desconocen.

A partir de esto se detectó la necesidad de estudiar y entender en primer lugar cómo interactúa el plomo (II) con sitios de unión a calcio de proteínas transportadoras de los cuales se eligió, en principio, el sitio II de la Calbindina, el cual está constituido por 12 aminoácidos, característico de la mayoría de los sitios de unión a Ca de las proteínas

También se detectó otra deficiencia en la literatura, la cual motivó este proyecto: no estaban reportados ninguna estructura cristalina ni espectros vibracionales donde el plomo estuviera coordinado a aminoácidos.

La importancia de este proyecto radica en que al conocer mejor las interacciones que pueden existir entre el plomo (II) y los aminoácidos aislados, se tendrán mejores herramientas para estudiar cadenas de péptidos y proteínas cada vez más complicados.

El objetivo de este trabajo es, entonces, sintetizar compuestos de plomo(II) con aminoácidos, caracterizarlos por espectroscopía de IR y determinar su estructura de rayos X en los casos donde se logren obtener monocristales útiles para la difracción.

La tesis se divide en tres partes: una sección de revisión bibliográfica sobre antecedentes históricos y toxicidad del metal, una revisión bibliográfica de química de plomo en agua y la sección de trabajo y resultados experimentales.

## EL PLOMO EN EL PLANETA.<sup>1</sup>

El plomo es por mucho el más abundante de los metales pesados en la corteza terrestre (13 ppm). Esta abundancia tan alta se debe a que 3 de sus 4 isótopos naturales (206, 207 y 208) son productos finales y estables de series radioactivas. El único que no tiene un origen radiogénico es el  $^{204}\text{Pb}$  que representa sólo el 1.4%. Lo anterior trae como consecuencia que el peso atómico del plomo tenga una precisión limitada.

La mena más importante de Pb contiene un mineral negro y muy pesado llamado *galena* ( $\text{PbS}$ ). Otros minerales que contienen plomo son la *anglesita* ( $\text{PbSO}_4$ ), la *cerusita* ( $\text{PbCO}_3$ ), la *piromorfita* ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) y la *mimetesita* ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ).

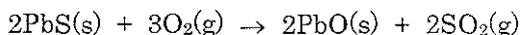
Se conocen otros minerales de plomo sin importancia económica; invariablemente el plomo se encuentra en estado de oxidación II. Las menas de plomo están distribuidas ampliamente y hay más de 50 países que las explotan.

El plomo es el elemento con número atómico 82 y pertenece al grupo 14 en la tabla periódica (familia IVA), es un metal color gris azulado muy maleable y muy denso. Algunas de sus propiedades son:

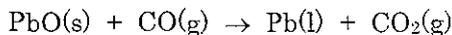
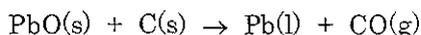
Masa atómica	207.2
Configuración electrónica	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Densidad	11.4 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	327.5 °C
Punto de ebullición	1740 °C
Radio atómico	1.75 pm
Radio iónico del catión $\text{Pb}^{2+}$	1.20 pm
Primera energía de ionización	716 kJ/mol

Segunda energía de ionización	1451 kJ/mol
Electronegatividad	1.9
Potencial estándar de reducción.	-0.13 V
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	

El plomo metálico se obtiene tostando primero el sulfuro de la galena en presencia de aire:



Entonces el óxido se reduce con coque en un horno:



El plomo se obtiene con muchas impurezas metálicas indeseables principalmente Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As y Sb. Estos metales se remueven en etapas posteriores del proceso por diferencia en sus puntos de fusión, solubilidad u oxidación preferencial.

## EL PLOMO EN LA HISTORIA DE LA HUMANIDAD.

La historia de la utilización del plomo a través de los siglos y su impacto en el medio ambiente se pueden rastrear con diferentes técnicas.<sup>2</sup> Inger Renberg de la Universidad de Umeå, Suecia, se especializa en el análisis de sedimentos que se asientan en el fondo de lagos. En ellos se encuentra un registro del polvo atmosférico que año con año ha sido arrastrado hasta el lago por la lluvia o la nieve y este registro puede ir hacia atrás varios miles de años. En 1994 Renberg se sorprendió al encontrar evidencia de contaminación ambiental por plomo en una época mucho más antigua a la revolución industrial, la cual comenzó hace unos 250 años

Claude Boutron de la Universidad Domaine de Grenoble, Francia, confirmó los hallazgos de Renberg sobre contaminación atmosférica, analizando la nieve que se acumula en Groenlandia, la cual se conserva como hielos que proveen información al igual que los sedimentos de lagos. Él encontró que el nivel de plomo aumentó de 0.5 ppt que correspondería al nivel natural hasta 2 ppt durante el primer siglo D.C.; el culpable fue el imperio Romano. En ese entonces el Imperio se encontraba en su apogeo y seguía expandiéndose; el plomo era entonces un material vital y valorado; su producción alcanzaba 80,000 toneladas al año.

Cuando los romanos conquistaron las islas británicas en el año 43 D.C. descubrieron depósitos ricos en plomo y comenzaron una industria que duraría unos mil años, hasta la Edad Media. Roma floreció alrededor de los años 350 A.C. a 400 D.C. y el plomo era un metal que se utilizaba comúnmente en techos, tuberías, cisternas y en la fabricación de vajillas. Los romanos también fabricaron pintura blanca con plomo, y usaban jarabe de azúcar de plomo como edulcorante.<sup>2</sup> Acostumbraban hervir el jugo de uva en recipientes de plomo hasta obtener un jarabe concentrado dulce. El jarabe contenía sales como acetato de plomo, el cual es tan dulce como la sacarosa. Ya que el plomo afecta al cerebro y a todo sistema nervioso, se cree que estos edulcorantes, junto con muchos otros utensilios que contenían plomo, fueron una de las causas que condujeron al imperio a su ruina.<sup>3</sup>

Pero el plomo entró en la historia de la humanidad mucho antes que el imperio romano. Se han encontrado ornamentos fabricados con este metal en Huyuk, Turquía que datan del séptimo milenio A.C. En la edad de los metales al principio de la era neolítica unos 3500 años A.C., algunos minerales de plomo como la galena (PbS) se aprovechaban para extraer plata que se encuentra combinada con el plomo. La separación se hacía por cupelacion, el proceso metalúrgico más antiguo conocido. Se fundía la

mezcla de los metales y con aire se oxidaba el plomo. El PbO se removía por medios mecánicos y la plata se obtenía casi pura. Este proceso incluso se menciona en la Biblia en el libro de Jeremías (capítulo 6, versículo 29).

El plomo se utilizó hace unos 4000 años en la construcción de los jardines colgantes de Babilonia y en la misma época se empezó a añadir cerusita (carbonato de plomo) en barnices de cerámica vidriada y en cosméticos para blanquear el rostro. El uso de cosméticos con alto contenido de plomo (hasta en un 80%) es una práctica común en la actualidad en países como La India y Pakistán donde se aplican Surma alrededor de los ojos.

En Grecia, Hipócrates documentó por primera vez síntomas que se pueden atribuir a casos de intoxicación por plomo (siglos V ó VI A.C.) en sujetos que trabajaban en contacto con este metal.<sup>4</sup> Además, los griegos consumían vino endulzado con plomo, y aunque la bebida era muy popular, también era popular su reputación de provocar abortos.

En la Edad Media los vinateros adulteraban el vino barato con plomo, algunas veces se presentaban casos misteriosos y locales de calambres estomacales, constipación, cansancio excesivo, anemia, enfermedades mentales y muertes lentas.<sup>2</sup>

La era moderna adoptó también el uso del plomo. Se utilizaron placas de plomo para recubrir techos de catedrales y edificios públicos en Inglaterra, Francia e Italia durante el Renacimiento. En el arte de fabricación del vidrio se utilizó el plomo para mejorar su brillo y resonancia y para construir vitrales. El plomo fue un material básico para las planchas de impresión que utilizó Gutenberg, con las cuales revolucionó el arte de imprimir.<sup>1</sup>

En el siglo XVIII en Gran Bretaña, se presentaron muchas muertes entre los aficionados a la cidra, hasta que George Baker, el médico de la

reina, determinó que la causa eran las prensas de manzanas que tenían un recubrimiento de plomo.

El siglo veinte fue testigo de la mayor contribución de contaminación atmosférica por plomo cuando el tetraetil plomo se empezó a añadir al petróleo. En 1921, Thomas Midgley descubrió que mejoraba el desempeño de los motores al adicionar al combustible tetraetil plomo. Para 1960 todos los automóviles circulaban utilizando gasolina con plomo. Los niveles atmosféricos de plomo se dispararon y alcanzaron un máximo de 300 ppt a finales de la década de los setenta. Los niveles están disminuyendo en la actualidad gracias a las nuevas formulaciones de la gasolina sin plomo.<sup>2</sup>

El uso más sorprendente que ha tenido el plomo a través de la historia es el farmacéutico. Se han encontrado descripciones en algunos tratados de medicina tradicional de China y la India que datan de 2000 años A.C. y en papiros egipcios se han encontrado manuscritos sobre este tema que datan del año 1500 A.C. En el tiempo de los romanos se utilizaba para curar diarrea, constipación, para detener hemorragias y para inducir abortos.

A principios del siglo XVI se tomó la decisión de incluir al plomo en la farmacopea. Paracelso fabricó pastillas de opio con plomo para curar la diarrea, las cuales se utilizaron durante varios siglos.

Al principio del siglo XX los tratados de farmacología incluían descripciones de preparaciones, soluciones y ungamentos con plomo; y en libros de texto de Inglaterra, Francia e Italia se mencionan algunas aplicaciones terapéuticas del plomo: como astringente para quemaduras, antiséptico local, en inyecciones para el tratamiento de la gonorrea; para el tratamiento de la diarrea; para detener hemorragias de pulmones, riñones y útero; y para el tratamiento del cáncer. En los mismos tratados se

recomendaba que el uso no debía ser prolongado, pues podrían surgir síntomas de envenenamiento.<sup>4</sup>

Todavía más sorprendente, en México algunas personas recurren al azarcón,  $Pb_3O_4$  (polvo rojo-naranja); albayalde,  $PbCO_3$  (polvo blanco); y la greta,  $PbO$  (polvo amarillo), para tratar el empacho en niños. Grupos originarios de Laos utilizan Pay-loo-ah, un polvo rojo-naranja que contiene hasta 90% de plomo, como remedio contra la fiebre y erupciones en la piel. En la india y Pakistán se utiliza Kushta, que contiene hasta 73% de plomo, para enfermedades del corazón, cerebro, hígado y estómago e incluso se le atribuyen propiedades afrodisíacas.<sup>5</sup>

El plomo también tiene un lugar en biografías de algunas figuras célebres. En mayo de 1845, Sir. John Franklin zarpó de Inglaterra para emprender una expedición al ártico en busca del Pasaje del Noroeste; pero ni él ni sus hombres regresaron. Durante las siguientes décadas se buscaron pistas que explicaran lo sucedido. A través de estudios forenses en tumbas y por los utensilios que se encontraron esparcidos en los hielos del Ártico, se concluyó que el envenenamiento por plomo fue la principal causa del trágico desenlace de esta expedición. Gran cantidad de la comida que llevaron estaba conservada en latas selladas con soldadura de plomo. Este tipo de envenenamiento era desconocido por los médicos de la tripulación y confundieron los síntomas. Es irónico que la comida enlatada era producto de lo mejor de la industria europea de esa época.<sup>6</sup>

Miguel Ángel, el genio renacentista que pintó el techo de la Capilla Sixtina, sufría gota provocada por intoxicación con plomo. El diagnóstico se obtuvo a partir de un fresco de Rafael titulado "Escuela de Atenas"; donde se aprecia su rodilla alargada y deformada con protuberancias. El problema pudo ser causado por la obsesión del artista por su trabajo y lo mucho que descuidaba su dieta. Pasaba días enteros a pan y vino, probablemente

contaminado con plomo, además de estar en contacto continuo con pinturas que contenían plomo.<sup>7</sup>

Benjamín Franklin estaba relacionado con el negocio de la imprenta, las prensas estaban recubiertas con plomo y en las tintas había una gran cantidad de plomo. La intoxicación por este metal causa daños a nivel renal y esto puede aumentar la concentración de urea en sangre, lo que produce gota. Benjamín Franklin firmó la declaración de la independencia de los Estados Unidos descalzo, ya que padecía de gota saturnica y la hinchazón tan aguda de sus dedos ya le impedía usar zapatos.<sup>8</sup>

## FUENTES PRINCIPALES DE EXPOSICIÓN AL PLOMO.

- ❖ Respirar o ingerir suelos, polvo, agua o aire contaminados. Algunas fuentes son: tiraderos de basura que con frecuencia contienen plomo, uso de combustibles fósiles con compuestos antidetonantes de plomo, fundición para extraer el metal de sus minerales, e industrias relacionadas.
- ❖ Ingerir pinturas con plomo. Estas pinturas, cuando se hacen viejas y se degrada tanto en interiores como en exteriores, pueden ocasionar altos niveles de plomo en la sangre. La ingestión de pedacitos de esta pintura es peligrosa en especial entre niños.
- ❖ Beber agua que haya pasado por tubería de plomo o que contengan uniones soldadas con plomo.
- ❖ Consumir alimentos cultivados en suelos contaminados con plomo o que se han almacenado en latas con soldadura de plomo.
- ❖ Exposición laboral. Este caso es bastante común en la producción y reciclaje de baterías y acumuladores; construcción de

barcos y procesamiento de hierro; pintura, recubrimiento y demolición de estructuras de acero; reparación y producción de radiadores; desecho de metales y producción de lastre para pesca; producción de vidrio plomado; producción y fundido de minerales de plomo; quema de pastos y operaciones de reciclaje.<sup>9</sup>

## **ABUNDANCIA Y USOS.**

El volumen de producción mundial de plomo extraído de minas aumentó entre 1994 y 1999 de 2.8 a 3 millones de toneladas. México ocupa el sexto lugar a nivel mundial con una producción que oscila alrededor de las 165 mil toneladas anuales. Los primeros lugares los ocupan Australia, China, Estados Unidos, Perú y Canadá. En México los principales estados productores son Chihuahua, Zacatecas, Hidalgo, Durango, Guerrero y San Luis Potosí<sup>10</sup>. Más de 5.5 millones de toneladas se refinan al año por reproceso en todo el mundo.<sup>1</sup>

El plomo es el metal más ampliamente utilizado después del hierro. La mayor aplicación de este metal se le da en la industria de las baterías, donde el soporte del agente oxidante ( $PbO_2$ ) y el agente reductor ( $Pb$  poroso) está fabricado con una aleación de 91%  $Pb$  y 9%  $Sb$ . Ambos electrodos están inmersos en una solución de ácido sulfúrico. Estos acumuladores son recargables y los materiales se recuperan invirtiendo la reacción electroquímica. Más del 70% del plomo de las baterías se recicla. El mal manejo y desecho de las baterías viejas es una fuente importante de contaminación y un riesgo para los trabajadores en contacto con estos dispositivos.<sup>11</sup> El  $PbO_2$  como agente oxidante fuerte se utiliza también en la fabricación de productos químicos, tintes, cerillos y fuegos pirotécnicos.

Los pigmentos de plomo se utilizan en pinturas para inhibir la corrosión. El plomo rojo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) es el *primer* tradicional, pero el  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  está utilizándose cada vez más para el acero galvanizado. El cromato de plomo ( $\text{PbCrO}_4$ ) es un pigmento amarillo intenso que se utiliza en pinturas para carreteras y para plásticos coloridos. Otros pigmentos conocidos son el  $\text{PbMoO}_4$  (rojo-naranja), litargirio  $\text{PbO}$  (amarillo canario), y el carbonato básico de plomo  $\sim 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (blanco).

La industria de los plásticos polivinílicos utiliza compuestos de plomo como estabilizadores (Sulfato tribásico de plomo,  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); y la industria de la cerámica utiliza óxidos de plomo y compuestos con silicio en azulejos vidriados (por ejemplo,  $\text{PbSi}_2\text{O}_5$ ).

El plomo también se añade a muchas aleaciones como latón y bronce y en soldaduras. Está presente en revestimientos de cables, implementos de plomería, municiones y en la fabricación de aditivos de petróleo (compuestos de plomo alquilados como  $\text{PbEt}_4$  y  $\text{PbMe}_4$ ).<sup>1</sup>

Este metal absorbe bien el ruido y se usa también como escudo de radiación alrededor de los equipos de rayos X. Una pantalla de televisión contiene alrededor de 2 kg de silicatos de plomo en el vidrio del tubo de rayos catódicos. Un foco común contiene hasta 1 g de plomo en sus soldaduras y entre 0.5 y 1g de silicato de plomo en el vidrio. El óxido de plomo se adiciona al vidrio conocido como "cristal de plomo" y el arsenato de plomo es un pesticida.<sup>12</sup>

<sup>1</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth Heinemann, 1997.

<sup>2</sup> J. Emsley, *Molecules at an exhibition*, Oxford University Press, 1998.

<sup>3</sup> E. Selinger, *Chemistry in the Market place*, 5<sup>th</sup> edition, Harcourt Brace, 1998.

<sup>4</sup> N. Castellino, P. Castellino, N. Sannolo, *Inorganic Lead Exposure*, Lewis Publishers, 1995.

<sup>5</sup> R. M. Stapleton, *Lead is a Silent Hazard*, Walker and Company, 1994.

<sup>6</sup> <http://www.cronab.demon.co.uk/frank5.htm>

<sup>7</sup> [http://www.sbu.ac.uk/~stafflag/michelangelo.html#Press cuttings](http://www.sbu.ac.uk/~stafflag/michelangelo.html#Press%20cuttings)

<sup>8</sup> P. L. Wolf, If Clinical Chemistry Had Existed Then..., *Clin. Chem.* 40/2, 328-335 (1994);

<http://www.abc.net.au/rn/talks/8.30/helthrpt/hstories/hr251201.htm>

<sup>9</sup> <http://www.epa.gov/oia/tips/lead2.htm>

<sup>10</sup> Intituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, *La Minería en México*, edición 2000.

<sup>11</sup> R. Chang, *Química*, 4ª edición, McGraw Hill, 1992.

<sup>12</sup> <http://www.itcilo.it/english/actrav/telearn/osh/kemi/ctm7.htm>

## PELIGRO PARA LA SALUD.<sup>1,2</sup>

El plomo puede ser absorbido por el organismo a través del tracto respiratorio o el estómago. Algunos compuestos de plomo penetran a través de la piel como el tetraetil plomo, que es un agente antidetonante que se adiciona a los combustibles. Se absorbe un tercio del plomo inhalado y una décima parte del plomo ingerido.

Una vez que el plomo entra al organismo causa efectos adversos.

Se combina con la hemoglobina causando anemia; también se acumula en huesos sustituyendo al calcio, además se puede encontrar también en el hígado y los riñones.

El envenenamiento por plomo es una amenaza a la salud pública por que sus signos y síntomas pueden variar. Los síntomas primarios son fatiga persistente, irritabilidad, pérdida del apetito, malestar estomacal, pérdida de la atención, insomnio y constipación. No tratar el envenenamiento por plomo en sus etapas iniciales puede causar a la larga daños permanentes a la salud. Por desgracia estos síntomas pueden aparecer por muchas otras causas y en general no se sospecha de envenenamiento.

El plomo se excreta muy lentamente a través de la orina, sudor, las uñas y el cabello.

En adultos, la intoxicación por plomo puede causar irritabilidad, coordinación motora pobre, y daño nervioso a órganos de los sentidos y nervios de control motor. Puede aumentar la presión arterial, producir impedimentos de la visión o la audición y problemas reproductivos (como la disminución en la cantidad de espermatozoides).

En caso de embarazo, el plomo también pasa a través de la placenta de la madre hacia el feto y se encuentra asimismo en la leche materna.

Incluso niveles relativamente bajos de plomo pueden retrasar el desarrollo fetal.

En niños, la intoxicación por plomo puede causar daño cerebral, retraso mental, problemas del comportamiento, anemia, daño al hígado y los riñones, pérdida de la audición, hiperactividad, retrasos en su desarrollo, otros problemas físicos y mentales y en casos extremos la muerte. Aunque es un peligro potencial que concierne a todos, los niños pequeños de entre 0 y 7 años son el grupo de más alto riesgo.

## **TRATAMIENTO PARA COMBATIR LA INTOXICACIÓN POR PLOMO.**

### **Terapia de quelatación .<sup>3</sup>**

El tratamiento de quelatación requiere por lo general hospitalización prolongada y se realiza en ciclos, por lo cual se requiere que la dosis administrada sea muy bien tolerada. Al final de cada ciclo el nivel de plomo en sangre cae debajo de 25 µg/dl. Pero el cuerpo tiende a equilibrarse y el plomo que estaba acumulado en los huesos es liberado al torrente sanguíneo y el nivel aumenta de nuevo. Se miden de nuevo los niveles del metal en la sangre y si es necesario el tratamiento se reanuda

## Estructura y principio químico de los agentes quelatantes.<sup>4</sup>

Un agente quelatante es un compuesto orgánico capaz de unirse a iones metálicos y formar una estructura compleja con anillos llamados quelato.

El ion plomo en el organismo es tóxico por que es capaz de unirse a biomoléculas esenciales para las funciones fisiológicas normales, causando con frecuencia la inactividad de éstas. Los agentes quelatantes previenen que el ion  $Pb^{2+}$  se una a estas moléculas vitales, e incluso bajo ciertas condiciones, pueden remover los iones que ya están unidos.

Un agente quelatante ideal deberá tener las siguientes características:

- Tener un alta afinidad por el metal que debe ser removido.
- Ser capaz de competir con los grupos quelatantes naturales que se encuentran en los sistemas biológicos.
- Establecer una unión estable con el metal.
- Resistir las biotransformaciones, es decir que no pueda ser biodegradado.
- Poseer una distribución biológica similar a la del metal que se desea remover.
- Ser altamente soluble en agua para facilitar su excreción.
- Formar un complejo metal ligante menos tóxico que el ión metálico libre.
- Tener baja afinidad por metales esenciales como  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ .

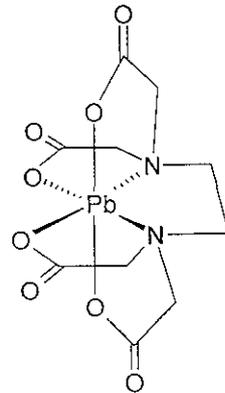
Los agentes quelatantes tienen dos mecanismos de acción. El primero es aumentar la excreción del metal para disminuir los niveles del metal

acumulado y el segundo es limitar la absorción del metal cuando aún se encuentra en el tracto gastrointestinal; por lo tanto es importante que el complejo formado sea insoluble o no se pueda absorber, de otro modo estaría facilitando la absorción del metal por el intestino.

**EDTA (CaNa<sub>2</sub>EDTA).** Etilendiamin tetraacetato de disodio y calcio. También se le conoce como versenato.

Se ha utilizado ampliamente como agente quelatante desde la década de 1950. Cuando se administra por vía oral sólo se absorbe el 20% y su distribución se limita a fluidos intersticiales e intra vasculares y no penetra membranas celulares. Cuando se administra por vía intravenosa, el EDTA desaparece exponencialmente del torrente sanguíneo con un tiempo de vida media de 50 a 60 minutos; 40% a 50% se excreta por la orina durante la primera hora y hasta el 90% después de 6 a 8 horas. Algunos estudios que se llevaron a cabo con EDTA marcado con <sup>14</sup>C confirmaron que tan sólo del 1% al 2% permanece en el cuerpo después de 24 horas y 0.5% después de 48 horas. Menos de 0.1% del isótopo introducido se detectó en el CO<sub>2</sub> de la respiración lo que señala que su biodegradación es despreciable.

Cuando se administra la sal de sodio (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA) produce hipocalcemia, por eso se ha optado por utilizar la sal combinada de sodio y calcio. Los principales efectos adversos del CaNa<sub>2</sub>EDTA son a nivel de riñones porque produce necrosis de células tubulares; pero estas lesiones desaparecen una vez que se suspende el tratamiento.

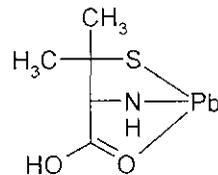


Otro efecto colateral indeseable se debe a su habilidad para unirse a metales esenciales que se encuentran en el organismo como el Zn, por lo que este metal se debe administrar junto con el tratamiento de EDTA. También se puede detectar un aumento en la concentración de manganeso, vanadio y cadmio en la orina.<sup>4</sup>

El uso de esta droga aumenta la excreción urinaria de plomo por un factor de 20 a 50. El tratamiento no debe prolongarse más de 5 días y se deja un descanso de 2 a 5 semanas entre cada ciclo. En los casos con niveles sanguíneos de plomo en sangre superiores a los 70  $\mu\text{g}/\text{dl}$  se debe administrar primero un tratamiento con BAL.<sup>3</sup>

**Penicilamina (D-PA).** También se le conoce con el nombre de Cupramina.

Es un medicamento que no está aprobado por la FDA para tratamiento de intoxicación con Pb (aunque sí está aprobado para otros usos). Se utiliza en algunas clínicas para tratar intoxicaciones con niveles de plomo en sangre inferiores a 45  $\mu\text{g}/\text{dL}$ .<sup>3</sup> Es un



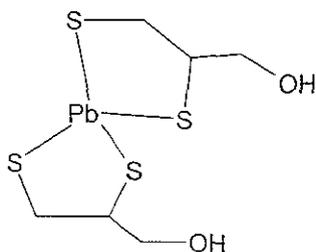
aminoácido sulfurado que se obtiene a partir de la hidrólisis de la penicilina. Contiene en su estructura un carbono asimétrico, por lo que existe en dos formas ópticas, pero para el tratamiento sólo se utiliza la forma D. Fue identificada por primera vez por Walsh en 1953, este aminoácido se encontró en la orina de pacientes hepáticos que tomaban tratamientos de penicilina. Más adelante (1956) se identificó su habilidad para remover cobre. Un año después Boulding y Baker lo utilizaron por primera vez para tratar la intoxicación crónica de plomo.

Está disponible como clorhidrato en cápsulas de 150mg. Su principal ventaja con respecto a otros agentes como el EDTA y el BAL es que puede

ser absorbido por el tracto gastrointestinal y por ello se puede administrar oralmente. Es capaz de atravesar membranas, pero esto no tiene ventajas terapéuticas, ya que al entrar a las células es oxidada por una enzima llamada D-aminooxidasa.

Se puede suministrar por periodos prolongados. Se debe vigilar de cerca la posibilidad de daño a los riñones y está contraindicada en casos de sensibilidad a la penicilina.<sup>1</sup>

**BAL.** Se le conoce también como Dimercaprol. En tiempos de la segunda guerra mundial se intensificó la investigación en antídotos contra las armas químicas. Se sabía que la lewisita, conocida como gas arsénico (dicloro 2-clorovinil arsina o  $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ ), es muy afín a grupos SH. El dimercaprol resultó ser el mejor antídoto, ya que el arsénico se une a los dos grupos SH de



la molécula y forma un anillo quelato de cinco miembros muy estable. A partir de entonces tomó el nombre de BAL (British Anti-Lewisite). Más adelante se empezó a utilizar en casos de intoxicación por Hg, Au y para Pb. El BAL elimina menos metales esenciales que el EDTA y la penicilamina.

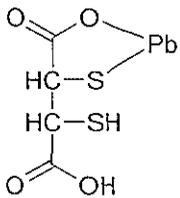
Después de la inyección, 80% de la dosis llega al torrente sanguíneo y permanece allí por lo menos 2 horas. Su tiempo de vida media es de 4 horas y su efecto terapéutico cesa; por ello se debe administrar cada 4 horas. El BAL no es muy estable dentro del organismo, puede sufrir oxidación para producir un ciclo con un enlace S-S. Una dosis toma de 6 a 24 horas para ser excretada por completo. Como es una sustancia liposoluble traspasa

membranas y puede llegar a todos los tejidos del organismo, aunque se concentra especialmente en hígado y riñones.

Tiene efectos secundarios reversibles y pasajeros como taquicardia y sudoración después de la inyección, así como vómito, dolor de cabeza, *sensación de quemadura en las mucosas y lagrimeo*.<sup>4</sup>

Este compuesto se extrae de aceite de cacahuete. Favorece la excreción de plomo a través de la orina y materia fecal. Como ya se mencionó, se utiliza en casos donde el nivel sanguíneo de plomo es superior a los 70 µg/dl y el tratamiento se combina con EDTA. No está contraindicado aún en casos donde exista daño en riñones y se debe evitar en pacientes alérgicos a los cacahuates o con deficiencia de glucosa.<sup>3</sup>

**meso-DMSA (ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico).** También se le conoce como succimer. Fue aprobado por la FDA en 1991 para tratamiento de intoxicación por plomo con niveles sanguíneos superiores a 45 µg/dL. Aumenta la excreción de plomo a través de la orina.



Sus ventajas son que se puede administrar por vía oral y no remueve otros metales benéficos para el organismo. Se administra cada 8 horas por un periodo de 19 días y el ciclo se reanuda después de 2 semanas.<sup>3</sup>

**Clasificación de intoxicación por plomo  
según la CDC (U.S. Centers for Disease Control)<sup>3</sup>**

Clase	Nivel de Pb en sangre ( $\mu\text{g}/\text{dL}$ )	Descripción
I	inferior a 10	Dentro del promedio, no se considera envenenamiento.
IIA	10 – 14	Cerca del límite, pero no se requiere intervención médica.
IIB	15 – 19	Los efectos del envenenamiento, aunque sutiles, se pueden identificar cuando hay exposición prolongada. En niños podría haber trastornos del desarrollo y el comportamiento y incluso la pérdida de puntos de Coeficiente Intelectual (IQ).
III	20 – 44	Se requiere intervención médica. Es el intervalo entre envenenamiento ligero y agudo. En niños se debe evaluar si existe algún trastorno auditivo o del aprendizaje.
IV	45 – 69	Es posible que haya síntomas físicos evidentes. En niños se debe evaluar la historia de su desarrollo.
V	superior a 69	Se considera como una emergencia médica. Puede existir ya daño cerebral.

<sup>1</sup> <http://www.epa.gov/superfund/programs/lead/lead.htm#Lead>

<sup>2</sup> <http://www.itcilo.it/english/actrav/telearn/osh/kemi/ctm7.htm>

<sup>3</sup> R. M. Stapleton, *Lead is a Silent Hazard*, Walker and Company, 1994.

<sup>4</sup> N. Castellino, P. Castellino, N. Sannolo, *Inorganic Lead Exposure*, Lewis Publishers, 1995.

## QUÍMICA ACUOSA DEL PLOMO (II)

### **Solubilidad de compuestos de plomo (II) en agua.**

Los compuestos de plomo son en general insolubles, por lo que a nivel laboratorio y para hacer reacciones en disolución las materias primas que se pueden utilizar como fuente de plomo son limitadas.

Para ilustrar esto, se incluye en la Tabla 1 los compuestos de plomo más comunes, junto con su solubilidad en agua a diferentes temperaturas, así como peso molecular y color de los compuestos.

### **Química de coordinación del plomo (II)**

Gran número de enfoques para estudiar la química se basan en clasificar o agrupar comportamientos y fenómenos que más adelante serán útiles para sistematizar la información y llegar a comprenderlos.

La química de coordinación es, a fin de cuentas, química ácido-base que se apega a las definiciones de Lewis donde participan moléculas neutras o iones que tienen al menos un par de electrones no compartido (ligantes) y especies que tienen al menos un orbital vacante donde pueden acomodarse los pares de electrones (cationes metálicos).

Los cationes metálicos también presentan diferente reactividad frente a diferentes bases, Pearson definió estas preferencias para combinarse como

Nombre de la sal	Fórmula	PM	Color	Solubilidad (g en 100 mL de agua)	
Acetato de plomo	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	325.28	blanco	20°C 44.3	50°C 221
Acetato de plomo trihidratado	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379.33	blanco	15°C 45.61	100°C 200
Bromato de plomo hidratado	$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	481.02	incoloro	20°C 1.38	
Bromuro de plomo	$\text{PbBr}_2$	367.01	blanco	0°C 0.4554	20°C 0.8441
				100°C 4.71	
Carbonato básico de plomo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	775.60	blanco	insoluble en agua	
Carbonato de plomo	$\text{PbCO}_3$	267.20	incoloro	20°C 0.00011	
Clorato de plomo	$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$	374.09	incoloro	100°C 142.86	
Clorato de plomo trihidratado	$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	392.11	incoloro	18°C 151.3	80°C 171
Cloruro de plomo	$\text{PbCl}_2$	278.10	blanco	20°C 0.99	100°C 3.34
Fluoruro de plomo	$\text{PbF}_2$	245.19	incoloro	0°C 0.057	20°C 0.064
Hidróxido de plomo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	241.20	blanco	20°C 0.0155	
Iodato de plomo	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	557.00	blanco	2°C 0.0012	
Ioduro de plomo	$\text{PbI}_2$	461.00	amarillo	0°C 0.044	
Nitrato básico de plomo	$\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$	286.20	blanco	19°C 19.4	
Nitrato de plomo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.20	incoloro	0°C 37.65	100°C 133.3
Oxido de plomo	$\text{PbO}$ (litargirio)	223.21	amarillo	20°C 0.0017	
Perclorato de plomo trihidratado	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	460.14	blanco	25°C 499.7	
Sulfato de plomo	$\text{PbSO}_4$	303.25	blanco	25°C 0.00425	

Tabla 1. Solubilidad en agua de algunas sales comunes de plomo(II)

dureza o blandura de las especies e hizo una clasificación general con la que se puede predecir la estabilidad relativa de compuestos.

De modo que, para estudiar la química de coordinación de cualquier sistema se tienen herramientas para explicar y poder predecir ciertos aspectos sobre reactividad o estabilidad de los compuestos desde el punto de vista ácido-base.

El catión plomo(II) posee un comportamiento único que hace difícil colocarlo en las clasificaciones existentes para el resto de los cationes metálicos postransicionales. Esto trae como consecuencia que su comportamiento dentro de la química de coordinación también sea difícil de estudiar y predecir.

### **Reacción de hidrólisis.**

La reacción de hidrólisis tiene lugar cuando la acidez del catión es suficientemente grande como para provocar la ruptura de uno de los enlaces O-H de una de las moléculas de agua de su esfera de hidratación para producir iones  $H^+$ .

La acidez del catión depende de la relación carga/tamaño, así como de su electronegatividad.

La correlación entre el  $pK_h$  (menos logaritmo de la constante de hidrólisis) y  $Z^2/r$  (cuadrado de la carga entre el radio del catión) es buena para los elementos de los grupos representativos y los lantánidos; pero medianamente buena para los elementos de transición y postransición, especialmente los más pesados.

$Z^2/r$ ( $e^2 \text{ \AA}^{-1}$ )	$\chi$	Catión	$pK_h$
2.68	0.89	Ba <sup>2+</sup>	13.82
3.00	1.87	Pb <sup>2+</sup>	7.78
3.03	0.95	Sr <sup>2+</sup>	13.18
3.51	1.00	Ca <sup>2+</sup>	12.70

**Tabla 2. Ejemplo de la desviación a la tendencia que presenta el plomo(II)**

Algunos cationes como el Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> presentan anomalías dentro de esta tendencias.

Lo que ilustra la Tabla 2 significa que el plomo es mucho más ácido comparado con cationes que poseen la misma

carga y aproximadamente el mismo radio iónico. La diferencia en la acidez es una consecuencia de su alta electronegatividad con respecto a estos cationes; esto favorece la reacción y hace que la constante de hidrólisis del plomo (II) sea mucho más grande.

### **Constantes de estabilidad de complejos de Pb<sup>2+</sup> con algunos L-aminoácidos.**

Para discutir un poco sobre el comportamiento en agua de complejos de plomo (II) con aminoácidos como ligantes, nos dimos a la tarea de recopilar constantes de estabilidad de la literatura<sup>1</sup>, así como de la SC-database de la IUPAC.

Las tablas con las constantes de formación se encuentran en el Apéndice II.

Si se analizan las constantes, se aprecia que el orden aproximado de la estabilidad del primer complejo de aminoácidos con plomo (ML) es el siguiente:

Cys>>His>Asp>Glu>Gly, Leu>Trp, Ala, Ser>Gln>Phe>Met>Asn, Tre>Val

Las constantes de estabilidad reciben una gran influencia de la cadena lateral de los aminoácidos.

Por ejemplo, la cisteína forma los complejos más estables pues contiene en la cadena lateral un grupo tiol capaz de desprotonarse rápidamente en presencia del catión plomo (II) y coordinarse a través del azufre al plomo (II).

La histidina tiene un tercer sitio de coordinación a través de uno de los nitrógenos que se encuentran en el heterociclo de la cadena lateral.

Por otro lado, tanto el ácido aspártico como el glutámico tienen un segundo grupo carboxílico en la cadena lateral, pero el ácido aspártico puede formar anillos con un miembro menos que serán más estables con respecto a los del glutámico.

El orden de estabilidad del resto de la serie resulta difícil de justificar basándose solamente en la estructura y átomos donadores de sus cadenas laterales; además, existe una alta probabilidad de que los ligantes se encuentren interactuando con más de un metal a la vez.

Vale la pena destacar que las constantes de estabilidad con la cisteína tienen valores de 6 a 8 unidades logarítmicas por encima de las constantes del resto de los aminoácidos. La mayoría de los  $\log \beta$  del primer complejo para todos los aminoácidos se encuentran en un rango de 4 a 6.5 aproximadamente, mientras que el de la cisteína esta por encima de 12. En presencia de este aminoácido, el plomo actúa como un ácido más blando que el protón y de este modo lo desplaza para unirse al azufre, el cual forma parte de una base blanda.

Lo anterior no significa que el catión plomo (II) no se pueda unir al grupo amino o al carboxilo del aminoácido, sino que primero se unirá fuertemente al azufre y una vez coordinado tiene la opción de formar un

quelato ya sea desprotonando al grupo  $\text{NH}_3^+$  o con los oxígenos del carboxilato: pero el hecho de formar con tanta facilidad esa primera unión con el azufre favorece la formación de los complejos.

## ACIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.

En 1968 Pearson<sup>2</sup> trató de sistematizar la reactividad de los ácidos de Lewis y creó un sistema donde clasifica, estudiando el comportamiento de los compuestos conocidos, a las bases y a los ácidos como duros o blandos.

Los ácidos de Lewis duros tienen átomos aceptores pequeños, poseen electronegatividades que van, por lo general, de 0.7 a 1.6. Son con frecuencia aceptores pequeños ( $r < 90 \text{ pm}$ ) y pueden presentar carga positiva alta ( $\geq +3$ ). No tienen pares no compartidos en sus capas de valencia y son iones con baja polarizabilidad.

Los ácidos de Lewis blandos se caracterizan por una alta electronegatividad en el rango de 1.9 a 2.54. Son átomos aceptores de gran tamaño, baja carga positiva y alta polarizabilidad, y suelen contener pares de electrones no compartidos ( $p$  o  $d$ ) en su capa de valencia.

Las bases duras, son por lo general moléculas con donadores oxígeno y flúor. Estos átomos se caracterizan por ser muy electronegativos (3.44 y 3.98) y pequeños.

Las bases blandas tienen electronegatividad moderada (2-3) y son átomos de gran tamaño, los átomos donadores característicos son: C, P, As, S, Se, Te, Br y I.

La regla que rige esta clasificación es: los ácidos duros prefieren unirse a bases duras y los ácidos blandos prefieren unirse a las bases

blandas. Las bases o ácidos que se consideran intermedios pueden reaccionar con ácidos o bases tanto duros como blandos.

Es importante recordar que para evaluar un sistema desde esta perspectiva siempre se debe considerar que las especies están en competencia.

El plomo, dentro de esta clasificación, se cataloga por algunos autores como un ácido blando<sup>3,4</sup> mientras que otros lo consideran como intermedio<sup>2,5</sup>. Dentro de este modelo de estabilidad relativa, la química ácido base del plomo (II) es muy difícil de predecir, ya que este catión intermedio a veces se comporta como ácido duro o a veces como ácido blando.

### Comportamiento intermedio del catión plomo (II)

En la tabla Tabla 3 se muestran cuatro halogenuros de plomo en orden ascendente de valor de  $pK_s$ , junto con la clasificación de su base según el criterio de Pearson.

La ecuación que representa la constante de solubilidad es un equilibrio de competencia entre el halogenuro sólido y los iones solvatados:



Lo que es interesante notar de los datos que se muestran, es que los dos halogenuros más insolubles están formados tanto con la base más dura como con la más blanda.

Sal	$pK_s$ <sup>6</sup>	Clasificación de la base <sup>5</sup>
PbBr <sub>2</sub>	4.41	Intermedia
PbCl <sub>2</sub>	4.79	Dura
PbF <sub>2</sub>	7.57	Dura
PbI <sub>2</sub>	8.15	Blanda

Tabla 3. Relación de la solubilidad con la dureza o blandura de la base.

En el  $\text{PbF}_2$  el plomo (II) está actuando como un ácido más duro que el agua, de modo que el anión fluoruro prefiere unirse al plomo que estar rodeado de moléculas de agua. Por otro lado en  $\text{PbI}_2$  el plomo está actuando como un ácido más blando que el agua, de modo que el yoduro prefiere quedarse unido al plomo (II).

La solubilidad de los halogenuros de plomo sirve para ilustrar el comportamiento intermedio que puede presentar el plomo frente a cualquier otro ligante y que puede actuar como un ácido duro o un ácido blando.

En el estudio con aminoácidos que se está llevando a cabo, tenemos en los ligantes átomos donadores O, N y S. Las bases con átomos O como donadores se consideran duras, con N se consideran intermedias y con S son consideradas bases blandas.

La conclusión a todo esto es que es difícil predecir, bajo la clasificación de ácidos y bases de Pearson, por cuál de los átomos donadores preferirá unirse el plomo.

---

<sup>1</sup> G. Berthon, *Pure & Appl.Chem.*, vol.67, No. 7, pp. 1117-1240, 1995.

<sup>2</sup> R. G. Pearson, *J.Chem.Ed.*, (45),9,1968.

<sup>3</sup> G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000

<sup>4</sup> G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, Pearson Educación, segunda edición, 2000.

<sup>5</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, fourth edition, 1993

<sup>6</sup> J. A. Dean, *Lange Manual de Química*, 13ª edición, volumen II, McGraw Hill, 1989

## CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS DE PLOMO (II) AISLADOS DE DISOLUCIÓN ACUOSA.

Este capítulo pretende hacer una exposición, a través de estructuras cristalinas, de la poca sistematización que puede hacerse sobre la geometría de los compuestos de coordinación del plomo (II).

Se buscaron estructuras cristalinas de compuestos de plomo con ayuda del sistema STN Columbus; así como en otros buscadores<sup>1</sup> y en las referencias de esos artículos. La búsqueda se enfocó en complejos de plomo (II) que se hubieran obtenido en presencia de agua con ligantes orgánicos y biomoléculas, esto es con el fin de ilustrar los comportamientos estructurales que podría presentar el plomo dentro de organismos vivos.

Los ejemplos que se analizaron presentan números de coordinación que van desde el 4 hasta el 9; con geometrías muy diversas y con diferentes átomos donadores, aunque se nota una marcada preferencia por el oxígeno.

La mayoría de los artículos hacen referencia a la falta de información acerca de la química de coordinación del plomo y a la variabilidad del ion plomo en cuanto a su número de coordinación y estereoquímica.

Los compuestos de plomo presentan características estereoquímicas especiales por efecto del par inerte. Antes de describir las estructuras de algunos de los compuestos estudiados se explicará qué es el par inerte y cuál es su influencia en compuestos de plomo.

**EL PAR INERTE.<sup>2</sup>**

Entre los metales postransicionales más pesados se presentan algunas anomalías que rompen con las tendencias periódicas del estado de oxidación. Estos metales presentan un estado de oxidación dos unidades menor al que correspondería de acuerdo al grupo al que pertenecen. En el grupo 14 (IV A) el estaño presenta estados de oxidación IV y II, mientras que el estado de oxidación de mayor importancia del plomo es el II. Lo mismo ocurre con el Tl (grupo III A, 13) y con el Bi (grupo V A, 15), cuyos estados de oxidación más estables son el I y el III respectivamente.

Estos estados de oxidación corresponden a la pérdida de los electrones *np* y la retención de los electrones *ns* como un par inerte. La explicación para este fenómeno no es trivial; pues si se analizan las energías de ionización correspondientes a este par de electrones, se puede concluir que no poseen ninguna estabilidad fuera de lo común. Por el contrario, los electrones 5s del Ga y Ge requieren más energía para ser arrancados y sin embargo estos elementos no presentan el fenómeno del par inerte.

Elementos del grupo III A	IE <sub>2</sub> + IE <sub>3</sub> kJ/mol	Elementos del grupo IV A	IE <sub>3</sub> + IE <sub>4</sub> kJ/mol
B	6,087	C	10,843
Al	4,561	Si	7,587
Ga	4,942	Ge	7,712
In	4,526	Sn	6,873
Tl	1,849	Pb	6,165

Se toma como un criterio para determinar la presencia del efecto del par inerte la tendencia para que la siguiente reacción (donde X=halógeno) esté favorecida hacia la derecha:

$$MX_n \rightarrow MX_{n-2} + X_2$$

### **El efecto del par inerte en compuestos de plomo.<sup>3</sup>**

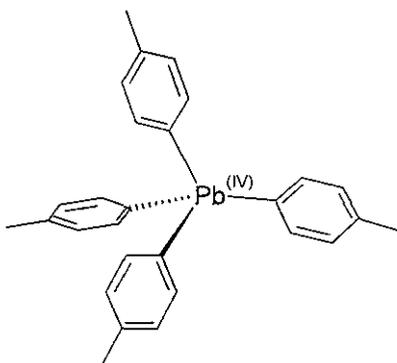
En 1998, Liat Shimoni-Livny, Jenny P. Gluster and Charles W. Bock clasificaron y sistematizaron las tendencias en la geometría alrededor del átomo central en compuestos que contenían plomo. Para realizar esta clasificación se basaron en 329 estructuras cristalinas seleccionadas de la Cambridge Structure Database (CSD); 255 con Pb(II) y el resto con Pb(IV). Su trabajo arrojó varias conclusiones sobre los factores que determinan la distribución de los ligantes alrededor del plomo.

En los compuestos de plomo los ligantes distribuidos alrededor del átomo central se pueden clasificar en dos grupos: holodirigidos y hemidirigidos.

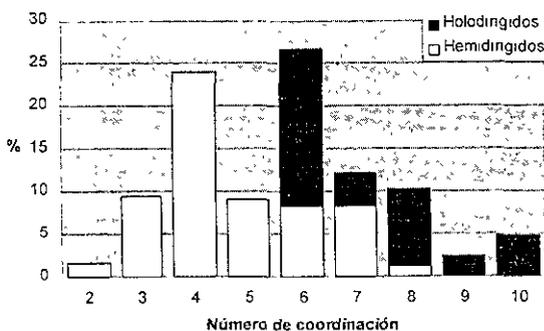
**Holodirigidos:** Si se dibuja una esfera imaginaria alrededor del metal, los ligantes se distribuyen homogéneamente en todo el espacio.

**Hemidirigidos:** Si se dibuja una esfera imaginaria alrededor del metal, los ligantes están distribuidos sólo en una sección de ese espacio y se puede apreciar un hueco.

Todos los compuestos de Pb(IV) tienen una geometría de coordinación holodirigida, ya que en este caso el metal no cuenta con un par de electrones libre. Por ejemplo, en un compuesto como el tetra-*p*-tolil plomo, con número de coordinación 4, la geometría alrededor del átomo central será tetraédrica. En compuestos con ligandos diferentes entre sí, los ángulos podrían ser diferentes a los de un tetraedro ideal por efecto estérico de los sustituyentes.



Por otro lado, los compuestos con Pb(II) pueden presentar ambas opciones de geometría de coordinación. Para números de coordinación de 2 a 5 todos los compuestos de Pb(II) presentan geometría hemidirigida. En los casos con números de coordinación 9 y 10, aunque son escasos, todos los compuestos de Pb(II) tienen geometría holodirigida. Para números de coordinación 6, 7 y 8 se encuentran reportadas ambas geometrías.



Porcentajes de compuestos de Pb(II) con diferentes números de coordinación.  
Tamaño de muestra: 255 estructuras cristalinas.

### Identidad de los ligantes.

- ^ Para cualquier número de coordinación los enlaces  $Pb^{II}-C$  son muy raros.
- ^ En los números de coordinación 2, 3, 9 y 10 hay una marcada ausencia de ligantes halogenuro.
- ^ Para números de coordinación 6 a 8 la distribución hemidirigida es rara cuando los ligantes son halógenos blandos; pero sí se da con azufre, a pesar de que también se le considera como un ligante blando.
- ^ Por el impedimento estérico esperado, es sorprendente la alta proporción de estructuras con ligantes hemidirigidos para el número de coordinación 7. En estos casos es común la presencia del enlace  $Pb-O$ .
- ^ Ningún compuesto de  $Pb(IV)$  presenta moléculas de agua de cristalización; 5.5% de las estructuras de  $Pb(II)$  tienen sólo una, y 3.5% dos aguas de cristalización. Ninguna estructura tiene más de dos moléculas de agua de cristalización; lo cual concuerda con la baja solubilidad de la mayoría de los compuestos de plomo.
- ^ Para los números de coordinación 6 y 7, los donadores por oxígeno o nitrógeno prefieren la distribución hemidirigida.
- ^ La distribución holodirigida la prefieren los halogenuros ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) para número de coordinación 6; y los donadores nitrógeno y oxígeno para número de coordinación 7.
- ^ El impedimento estérico entre ligantes favorece la geometría holodirigida.
- ^ Las interacciones atractivas o repulsivas entre los ligantes también juegan un papel importante en la determinación de la estereoquímica de los complejos de  $Pb(II)$ .

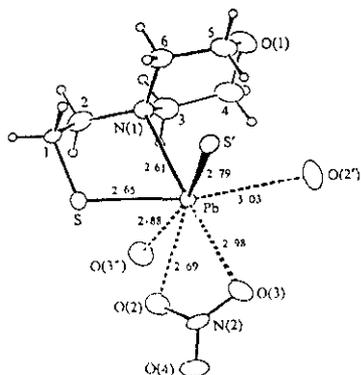
## Distancias de enlace $Pb^{II}-X$

Para determinar la existencia de un par inerte estereoquímicamente activo, muchos autores consideran como evidencia suficiente la distribución hemidirigida de los ligantes o un acortamiento de los enlaces  $Pb-X$  opuestos al hueco. Sin embargo, estas distancias no son determinantes, pues también podrían variar por cambios en la naturaleza de los ligantes y por el número de coordinación del metal.

En complejos homolépticos de  $Pb(II)$  hexacoordinados (es decir, donde los seis ligantes son idénticos), con un arreglo simétrico alrededor del ion central, se puede clasificar al par de electrones libre como estereoquímicamente inactivo.

Existen otros ejemplos de esta clase de complejos donde hay tres enlaces adyacentes  $Pb-L$  cortos y tres enlaces adyacentes  $Pb-L$  largos; estas diferencias en distancia se atribuyen a un par de electrones libres estereoquímicamente activo. En el caso de los complejos heterolépticos homodirigidos, desafortunadamente, estas diferencias no son tan claras y no es posible determinar el efecto de un par de electrones libre sobre las distancias de enlace.

Los compuestos de  $Pb(II)$  hemidirigidos, donde el par libre es estereoquímicamente activo, presentan una diferencia de 0.3 a 1.2 Å entre los enlaces  $Pb-L$  y  $Pb-pl-L$ ; donde este último es la distancia entre  $Pb$  y el ligante que está en la misma dirección del par libre y opuesto a



Pb-L, sin importar de que ligantes se trate. Por ejemplo, en esta figura el par libre está ubicado entre los átomos de ligantes O(2'), O(3) y O(3''), los enlaces que se dirigen a esa región (líneas punteadas) son más largos que los enlaces con S, S' y N(1) que se encuentran en la posición opuesta al par electrónico libre.

Cuando esta diferencia en distancias es despreciable la coordinación es considerada holodirigida.

**Resumen de factores que favorecen las geometrías holodirigida o hemidirigida en compuestos de coordinación de Pb(II).**

Holodirigida	Hemidirigida
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de coordinación alto</li> <li>• Ligantes blandos</li> <li>• Interacciones repulsivas entre los ligantes</li> <li>• Mayor transferencia de electrones (de los ligantes al Pb(II))</li> <li>• Enlaces más covalentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de coordinación bajo</li> <li>• Ligantes duros</li> <li>• Interacciones de atracción entre los ligantes</li> <li>• El par libre tiene carácter <math>p</math></li> <li>• Pocos electrones transferidos (de los ligantes al Pb(II))</li> <li>• Enlaces más iónicos</li> </ul>

Pb-L, sin importar de que ligantes se trate. Por ejemplo, en esta figura el par libre está ubicado entre los átomos de ligantes O(2'), O(3) y O(3''), los enlaces que se dirigen a esa región (lineas punteadas) son más largos que los enlaces con S, S' y N(1) que se encuentran en la posición opuesta al par electrónico libre.

Cuando esta diferencia en distancias es despreciable la coordinación es considerada holodirigida.

**Resumen de factores que favorecen las geometrías holodirigida o hemidirigida en compuestos de coordinación de Pb(II).**

Holodirigida	Hemidirigida
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de coordinación alto</li> <li>• Ligantes blandos</li> <li>• Interacciones repulsivas entre los ligantes</li> <li>• Mayor transferencia de electrones (de los ligantes al Pb(II))</li> <li>• Enlaces más covalentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de coordinación bajo</li> <li>• Ligantes duros</li> <li>• Interacciones de atracción entre los ligantes</li> <li>• El par libre tiene carácter <i>p</i></li> <li>• Pocos electrones transferidos (de los ligantes al Pb(II))</li> <li>• Enlaces más iónicos</li> </ul>

## REVISIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

**Diacuopiridín-2,6-dicarboxilato de Pb(II) ácido piridin-2,6-dicarboxílico monohidrato.<sup>4</sup>****[(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> dipicolinato Pb] • ácido dipicolínico • H<sub>2</sub>O**

El anión del ácido piridín-2,6-dicarboxílico (dipicolinato) tiene interés biológico pues lo producen todas las esporas bacterianas y algunos hongos. La resistencia a la temperatura y el control metabólico de las esporas parece depender de la sal de calcio de este ácido.

La estructura cristalina del compuesto con Pb(II) está constituida por complejos dimericos cuyas unidades asimétricas tienen un metal con un ligante y dos moléculas de agua coordinadas; así como un agua y otro ligante como moléculas de cristalización.

El piridín-2,6-dicarboxilato se encuentra coordinado al plomo a través del nitrógeno del heterociclo y por un oxígeno de cada ácido carboxílico; las unidades están unidas a través de dos puentes de oxígeno.

La geometría de los ligantes alrededor del átomo de plomo es aproximadamente la de una pirámide

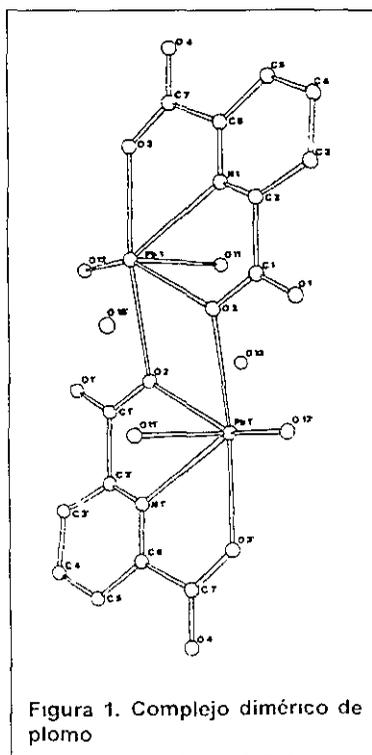


Figura 1. Complejo dimerico de plomo

pentagonal. El O(11) está en el ápice de la pirámide y el par de electrones libres, que es estereoquímicamente activo, está debajo de la base de la pirámide.

Número de coordinación	6
Átomos donadores	O, N
Geometría alrededor del metal	Pirámide pentagonal
Tipo	Complejo dimérico unido por dos puentes de oxígeno. El centro de los puentes es un centro de inversión.
Anillos	Se forman 2 anillos de 5 miembros alrededor de cada metal.
Par libre	Estereoquímicamente activo

### Acuobis(p-nitrosalicilato-O,O) de plomo (II).<sup>5</sup>



En este compuesto cada catión está unido a cuatro átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de dos ligantes y a una molécula de agua; además está unido a través de interacciones débiles al oxígeno de un grupo carboxilo y al de un grupo hidroxilo que pertenecen a moléculas vecinas. La estructura es polimérica y presenta dos puentes de hidrógeno intermoleculares y dos intramoleculares.

La geometría alrededor del plomo es bastante irregular y la esfera de coordinación tiene una región vacía, que se le puede atribuir al par de electrones libre estereoquímicamente activo.

Se han caracterizado algunos compuestos de plomo con ligantes relacionados, donde se aprecia la diversidad de estructuras que puede adquirir el plomo a pesar

de la similitud entre los ligantes. El catión  $Pb^{2+}$  forma una estructura monomérica con ácido *p*-nitrobenzoico, una estructura dimérica con ácido *p*-hidroxibenzoico y la estructura del compuesto aquabis salicilato de plomo (II) consiste en hélices poliméricas.

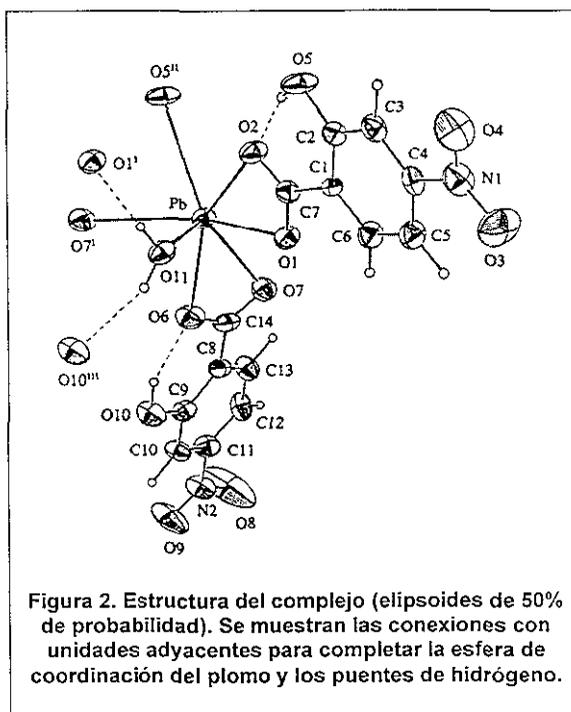


Figura 2. Estructura del complejo (elipsoides de 50% de probabilidad). Se muestran las conexiones con unidades adyacentes para completar la esfera de coordinación del plomo y los puentes de hidrógeno.

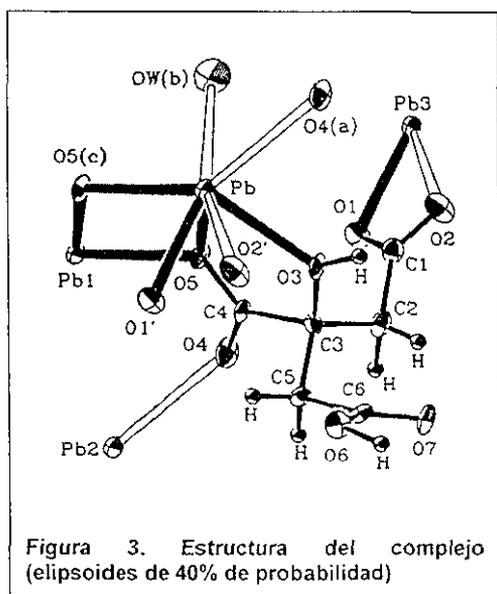
Número de coordinación	7
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Irregular
Tipo	Polimérico
Anillos	Se forman 2 anillos de 4 miembros alrededor del metal.
Par libre	Estereoquímicamente activo

Citrato de plomo en medio acuoso.<sup>6</sup>

El citrato es una de las moléculas orgánicas que tienen la habilidad de solubilizar iones metálicos en el plasma y aumentan su absorción.

En esta estructura los ligantes están separados en dos grupos de acuerdo a su distancia M-L; cuatro oxígenos dentro de la esfera de coordinación cuyas distancias van de 2.397 a 2.527 Å. Los ligantes junto con el par de electrones libre forman una bipirámide trigonal distorsionada; los O(3) y O(5c) ocupan las posiciones axiales, mientras que O(1') y O(5) junto con el par inerte se encuentran en el plano ecuatorial.

El cristal tiene unidades  $\text{Pb}_2\text{O}_2$  con forma rombohedral plana, los



oxígenos puente son del carboxilo interno de los ligantes. Estas unidades diméricas forman cadenas, pues están unidas a través de los carboxilos terminales de los ligantes citrato doblemente desprotonados.

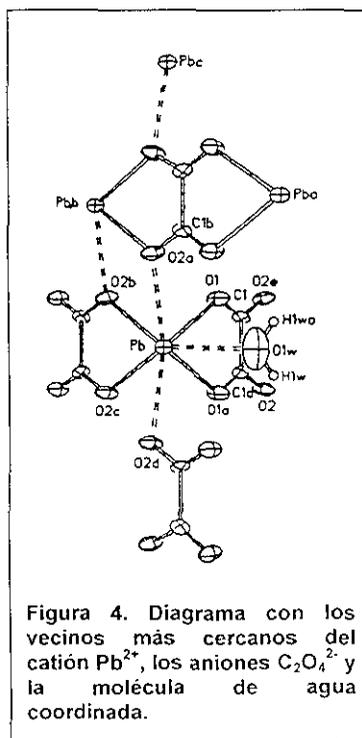
Si se considera a los otros tres oxígenos de la esfera de coordinación, cuyas distancias van de 2.805 a 2.883 Å, la estructura se puede ver como una red bidimensional de unidades  $\text{Pb}_2\text{O}_2$ .

Número de coordinación	4
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Sube y baja
Tipo	Está constituido por unidades diméricas interconectadas por los grupo carboxilato terminales, lo que produce una cadena infinita.
Anillos	Se forma 1 anillo de 5 miembros
Par libre	Estereoquímicamente activo en posición ecuatorial de la bipirámide trigonal.

### Oxalato de plomo (II) dihidratado.<sup>7</sup>

La estructura de este compuesto es polimérica. Cada catión  $Pb^{2+}$  está unido a 4 átomos de O que pertenecen a dos moléculas de oxalato perpendiculares entre sí; además está débilmente unido a dos átomos de oxígeno de otras dos moléculas de oxalato y a un agua. Los siete átomos de oxígeno coordinados forman un antiprisma cuadrangular distorsionado al que le falta un vértice; hacia donde probablemente está dirigido el par de electrones no compartido.

El oxalato es prácticamente plano y se encuentra unido a 4 átomos del metal. Con dos de los cationes se coordina formando quelatos y con los otros dos

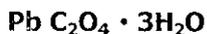


presenta interacciones más débiles.

Los antiprismas que rodean a diferentes cationes comparten aristas y forman canales donde se localizan las moléculas de agua de cristalización.

Número de coordinación	7
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Antiprisma cuadrado distorsionado sin un vértice.
Tipo	Estructura polimérica con canales, donde se localizan las moléculas de agua de cristalización
Anillos	Se forman 2 quelatos de 5 miembros.
Par libre	Estereoquímicamente activo, ocupa un vértice del antiprisma cuadrado.

### Oxalato de plomo (II) trihidratado.<sup>8</sup>



Cada catión de plomo está rodeado por 7 átomos de oxígeno, cinco de los cuales pertenecen a tres ligantes y los otros dos son de moléculas de agua. El poliedro de coordinación se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada, donde O(3) y O(6) ocupan las posiciones axiales. Hay una tercera agua que forma parte de la red como agua de cristalización.

Además de la coordinación bidentada que presentan dos de los ligantes oxalato, uno de ellos (formado por C(2), O(3), O(4), C(2d) y O(3d)) puentea simétricamente dos átomos de plomo, formando dos anillos fusionados de cinco miembros; el otro forma uniones trans monodentadas con otros dos átomos de plomo (a través de O(1) y O(1b)), formando así anillos de cuatro miembros  $\text{Pb}_2\text{O}_2$ .

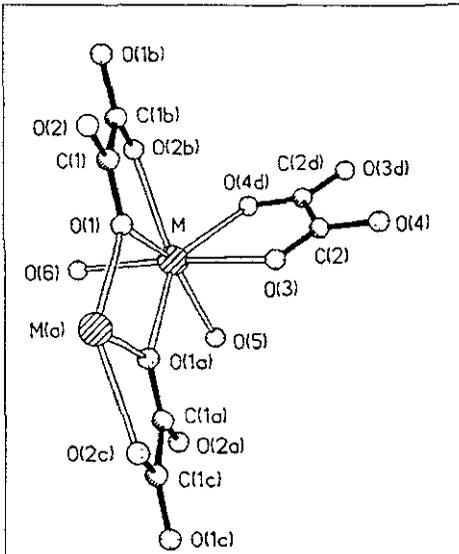


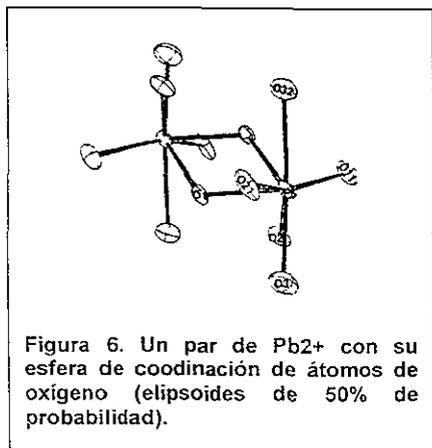
Figura 5. Vista en perspectiva de la geometría de coordinación alrededor del metal.

Los poliedros de coordinación forman capas que están interconectadas por los puentes oxalato. Tanto las aguas de coordinación como los ligantes forman puentes de hidrógeno entre las capas generando una estructura tridimensional.

Número de coordinación	7
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Bipirámide pentagonal distorsionada
Tipo	Poliedros de coordinación interconectados por puentes oxalato formando capas, las cuales se unen a su vez a través de puentes de hidrógeno.
Anillos	Se forman 2 anillos quelato de 5 miembros entre el metal y los ligantes y anillos de 4 miembros $Pb_2O_2$ a lo largo de las capas.
Par libre	No activo

**2,4,6-trinitro-1,3-bencendiolato de plomo monohidratado.<sup>9</sup>**  
**catena(acuo-( $\mu_3$ -2,4,6-trinitro-bencen-1,3-ditiolato)de plomo).**

Los cationes plomo (II) en este complejo están coordinados a siete átomos de oxígeno; seis de los cuales pertenecen a tres ligantes y el séptimo a una molécula de agua, la cual también se une al ligante a través de puentes de hidrógeno. Dos oxígenos puentean dos átomos de plomo formando una especie de dímero con un centro de simetría.



Cabe destacar el hueco en la esfera de coordinación que se aprecia en la parte opuesta al centro de simetría, ocasionado probablemente por el par de electrones libre del

cación metálico. Los ligantes están acomodados en planos aproximadamente paralelos unidos por átomos de plomo.

Número de coordinación	7
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Octaedro rematado (octaedro monoapuntado)
Tipo	Está constituido por unidades diméricas interconectadas por O1.
Anillos	Se forman 3 anillos de seis miembros alrededor de cada catión.
Par libre	Estereoquímicamente activo en posición opuesta al centro de simetría.



Número de coordinación	8
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Antiprisma cuadrangular distorsionado
Tipo	Polímero. Todos los ligantes están puentesando a 5 cationes.
Anillos	Alrededor de cada metal hay dos quelatos de 5 miembros.
Par libre	Estereoquímicamente activo, aunque su influencia es pequeña.

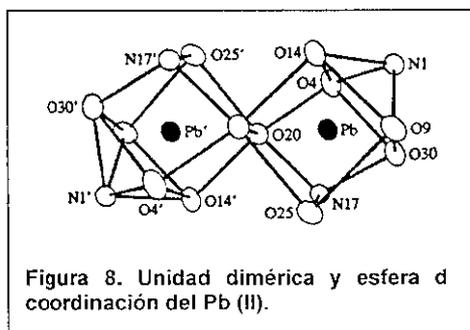
### Nitrato de bis(N,N',N''-trimetilnitrilo- $\kappa$ N-triacetamida- $\kappa^3$ O,O',O'') plomo (II).<sup>11</sup>



Este ligante tiene aplicaciones potenciales en materiales para remediación de residuos tóxicos.

Este complejo tiene número de coordinación nueve. El metal está unido a 7 átomos de oxígeno y de 2 nitrógeno. Los átomos donadores de los ligantes se acomodan alrededor del plomo en una geometría de cubo distorsionado. Los cubos forman dímeros compartiendo una arista (O20-O20') donde está el centro de simetría.

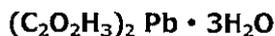
Todos los grupos amino y los iones nitrato participan, a través de puentes de hidrógeno, en la formación de una red tridimensional.



El par de electrones libre del átomo de plomo no es estereoquímicamente activo.

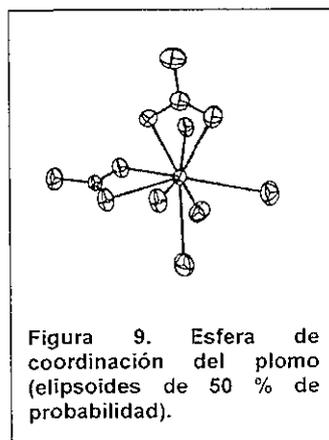
Número de coordinación	9
Átomos donadores	O, N
Geometría alrededor del metal	Cubo distorsionado
Tipo	Dímeros simétricos que forman parte de una red tridimensional a través de puentes de hidrógeno.
Anillos	Cada metal esta coordinado por 6 anillos quelato de 5 miembros.
Par libre	Estereoquímicamente inactivo.

### Acetato de plomo trihidratado.<sup>12</sup>



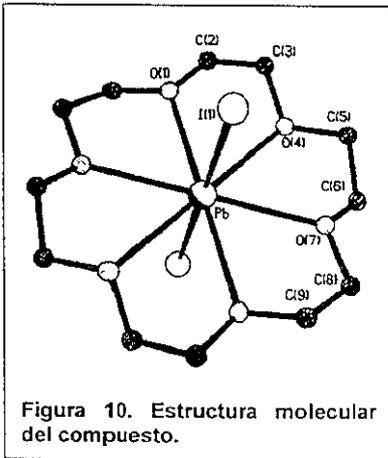
El átomo de plomo tiene número de coordinación nueve y se encuentra unido a dos grupos acetatos bidentados, tres moléculas de agua y dos oxígenos que puentean con dos moléculas de acetato vecinas. Esta interacción da como resultado una cadena lineal de unidades de acetato de plomo.

Los grupos acetato de cada molécula no son equivalentes, ya que uno de ellos además de ser bidentado también puentea a otro metal a través de uno de los oxígenos.



Número de coordinación	9
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Irregular
Tipo	Complejos puenteados por oxígenos de los ligantes, formando cadenas.
Anillos	Cada metal tiene 2 anillos quelato de 4 miembros.
Par libre	No presenta actividad estereoquímica

### 18-corona-6 diyodo plomo(II).<sup>13</sup>



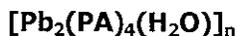
Los éteres corona forman complejos muy estables con el ion plomo (II), esta habilidad los hace objetos de estudio para sistemas de extracción de halogenuros de plomo que se encuentran en medio acuoso. Se conocen los complejos equivalentes de plomo con cloruros, bromuros, yoduros.

El complejo con yodo tiene una estructura molecular centrosimétrica, donde el plomo ocupa la posición del

centro de inversión y está coordinado a los seis átomos de oxígeno del éter y a dos iones yoduro. El polhedro de coordinación es una bipirámide hexagonal.

Número de coordinación	8
Átomos donadores	O,I
Geometría alrededor del metal	Bipirámide hexagonal
Tipo	Complejo molecular
Anillos	Cada metal tiene 6 anillos quelato de 5 miembros.
Par libre	Estereoquímicamente no activo.

***Catena* - $\mu$ - [acua bis(fenoxiacetato-*O*) plomo(II) - bis(fenoxiacetato) plomo(II)].<sup>14</sup>**

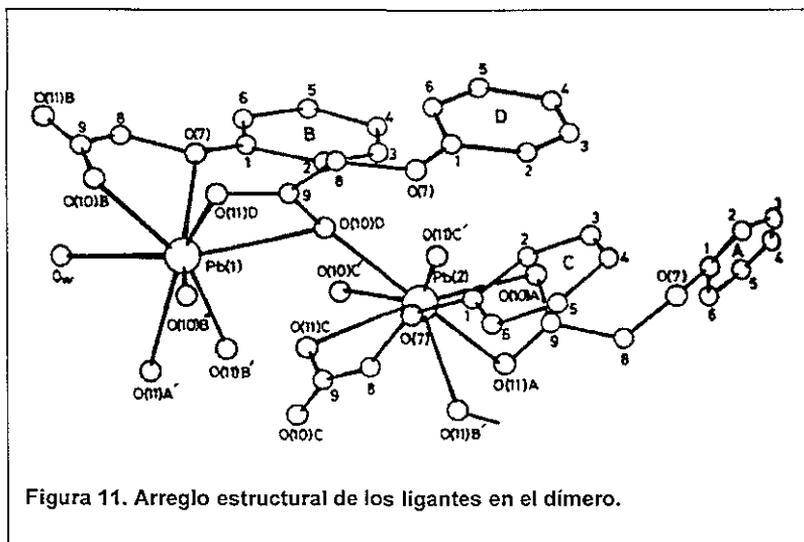


Este compuesto presenta una estructura polimérica bidimensional, que se puede describir como una repetición de dímeros con dos centros metálicos independientes.

La esfera de coordinación alrededor de Pb(1) consiste en ocho átomos donadores: Un oxígeno de una molécula de agua (Ow); un oxígeno de carboxilo (O(10)B) y uno del éter (O7) del ligante B; tres oxígenos de carboxilo de un ligante A (O(11)A) y de otros dos ligantes B (O(11)B' y O(10)B'') y por último los dos oxígenos del carboxilo de un ligante D.

La esfera de coordinación alrededor de Pb(2) consiste en siete átomos de donadores: los dos oxígenos carboxílicos de los ligantes A y C' y tres oxígenos carboxílicos pertenecientes a los ligantes D, C y B'. (O(10)D, O(11)C y O(11)B').

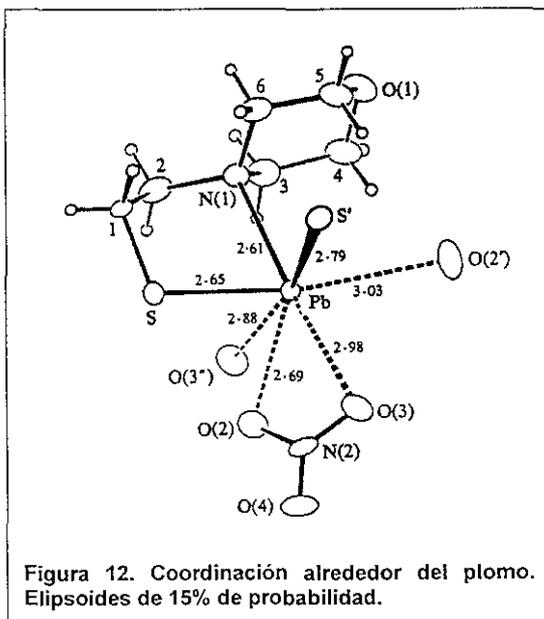
El Pb(1) está unido al Pb(1)' a través de un centro de simetría por el oxígeno del carboxilo O(10)B. O(11)A también puentea a un Pb(1) con un Pb(2).



Número de coordinación	7 y 8
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Irregular
Tipo	Polímero bidimensional con unidades diméricas que se repiten.
Anillos	Anillos de 3 y 5 miembros alrededor del metal.
Par libre	No activo

**Nitrato de 2-(morfolín-4-il)etanotiolato plomo (II).<sup>15</sup>**

La estructura cristalina de este compuesto contiene una cadena de átomos de plomo y azufre alternados. Cada ligante está coordinado a través de la amina terciaria a un plomo (II). Los iones nitrato puentean cationes metálicos a través de asociaciones débiles de dos de sus oxígenos, las cuales se representan por medio de líneas punteadas en la figura 12. Todos los ligantes se encuentran de un lado de la cadena Pb—Pb y los nitratos en el lado opuesto.



El número de coordinación es 7 y la geometría alrededor del plomo(II) es la de un prisma trigonal rematado distorsionado. El N y los S están a una distancia de  $\sim 2.6$  Å mientras que los O se encuentran a distancias que van de  $\sim 2.7$  a 3 Å.

El hueco en la esfera de coordinación provocado por el par electrónico libre se ubica opuesto al triángulo que forman al S, S' y N(1).

Número de coordinación	7
Átomos donadores	S, N y O
Geometría alrededor del metal	Prisma trigonal rematado distorsionado
Tipo	Cadena de cationes plomo(II) unidos por medio de átomos de S
Anillos	Cada metal forma un anillo de 5 miembros con el ligante y uno de 3 con el nitrato.
Par libre	Estereoquímicamente activo

### Aspartato nitrato de plomo(II)

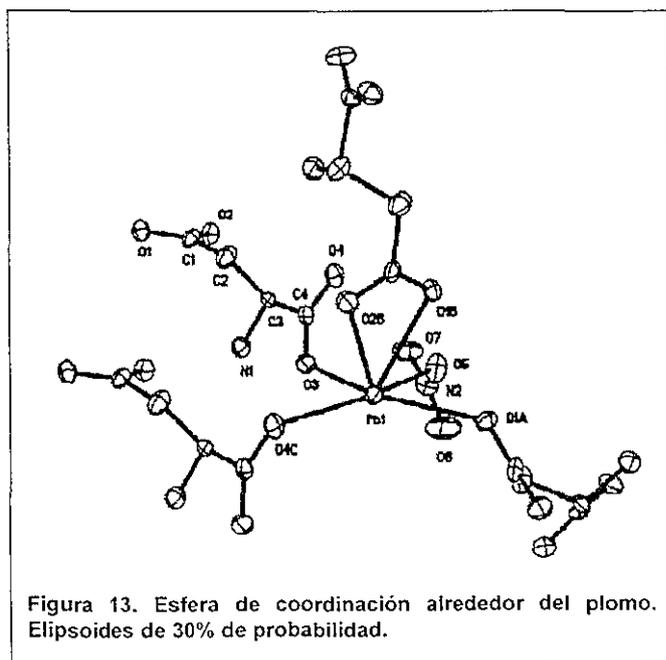
#### $\text{Pb}(\text{aspH})(\text{NO}_3)^{16}$

Este cristal tiene especial relevancia, por que los ligantes son aminoácidos. Hasta la fecha, esta es la única estructura cristalina reportada de un complejo de plomo con algún aminoácido.

La estructura cristalina del compuesto es la de una red tridimensional, ya que cada grupo carbonilo se coordina a dos cationes metálicos, además de que un solo átomo de oxígeno también puede puentear a dos cationes metálicos. Cada metal está unido también a un anión metálico monodentado.

El número de coordinación es seis y la geometría alrededor del metal se le puede considerar como una pirámide de base cuadrada distorsionada que presenta dos átomos de oxígeno en el ápice. El hueco debajo de la base de la pirámide se le atribuye al par electrónico libre.

Número de coordinación	6
Átomos donadores	O
Geometría alrededor del metal	Pirámide cuadrada distorsionada con dos átomos en la posición apical.
Tipo	Polímero tridimensional unido a través de grupos carboxilo.
Anillos	Alrededor del metal se forma un anillo de tres miembros, y dentro de la red se forman anillos de 18 miembros que contienen 3 plomos(II) y tres ligantes
Par libre	Estereoquímicamente activo debajo de la base de la pirámide



- <sup>1</sup> Science Citation Index; ChemWeb.
- <sup>2</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, HarperCollins, 1993.
- <sup>3</sup> Shimoni-Livny L, et al., Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds, *Inorg. Chem.* 37, 1853-1867, 1998.
- <sup>4</sup> K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.* 57(18), 2498-503, 1979.
- <sup>5</sup> M. N. Tahir, D. Ülkü, E. M. Mövsümov, *Acta. Cryst.* C52(10), 2436-2439, 1996.
- <sup>6</sup> M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta.* 297(1-2), 134-138, 2000.
- <sup>7</sup> A. V. Virovets, *Acta. Cryst.* C49(11), 1882-4, 1993.
- <sup>8</sup> H. Sheng-Hua, W. Ru-ji, T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 20(2), 99-104
- <sup>9</sup> M.A. Pierce-Butler, *Acta. Cryst.* (1984), C40(1), 63-5, 1990.
- <sup>10</sup> S. Norberg, G. Svenson, J. Albertsson, *Acta. Cryst.* C55(3), 356-358, 1999.
- <sup>11</sup> E. Skrzypczak-Jankun, D. A. Smith, *Acta Cryst.* C53(21), 579-581, 1997.
- <sup>12</sup> R. G. Bryant, V. P. Chacko, M. C. Etter, *Inorg. Chem.* 23, 3580-3584, 1984.
- <sup>13</sup> A. Y. Nazarenko, O. I. Kronikovski, M. S. Fonari, V. C. Kravtsov, Y. A. Simonov, T. J. Malinovski, *Supramol. Chem.* 4(4), 259-63, 1984.
- <sup>14</sup> T. C. W. Mak, W. Yip, E. J. O'reilly, G. Smith, C. H. L. Kennard, *Inorg. Chim. Acta* 100(2), 267-73, 1985.
- <sup>15</sup> I. G. Dance, P. J. Guernsey, *Aust. J. Chem.* 34(1), 57-64, 1981.
- <sup>16</sup> L. Gasque, S. Bernès, R. Ferrari, C. R. Barbarín, M. J. Gutiérrez, G. Mendoza-Díaz, *Polyhedron* 19, 649-653, 2000.

## Objetivo Experimental.

Sintetizar en medio acuoso complejos del ión  $Pb^{2+}$  con L-aminoácidos como ligantes, y caracterizarlos por medio de espectroscopía IR y análisis elemental; así como difracción de rayos X en los casos donde se pudiera obtener un monocristal del compuesto.

## Reactivos y Equipos empleados.

Como ligantes para la síntesis de los compuestos se utilizaron los siguientes aminoácidos:

Aminoácido	Proveedor
L-Glicina	Sigma Chemical Company
L-Alanina	Sigma Chemical Company
L-Valina	Sigma Chemical Company
L-Isoleucina	Merck
L-Leucina	Merck
L-Prolina	Sigma Chemical Company
L-Fenilalanina	Aldrich Chemical Company
L-Tirosina	Merck
L-Triptófano	Sigma Chemical Company
L-Metionina	Sigma Chemical Company
L-Cisteína	Nutritional Biochemicals Corporation
L-Serina	Sigma Chemical Company
L-Treonina	Aldrich Chemical Company
L-Asparagina	Aldrich Chemical Company

L-Aspártico	Sigma Chemical Company
L-Glutámico	Sigma Chemical Company
L-Histidina	Sigma Chemical Company
L-Arginina	Merck

Otros reactivos que se utilizaron:

Reactivo	Proveedor
$Pb(NO_3)_2$	Merck
$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Aldrich Chemical Company
$HNO_3$	Mallinckrodt
$HClO_4$	Mallinckrodt
KI	Mallinckrodt
Acetona	J.T.Baker

Equipos que se emplearon:

Técnica	Equipo
IR (KBr)	Espectrofotómetro Nicolet 540
IR (nujol)	Espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Unidad de Servicios de Apoyo a a investigación, Facultad de Química, UNAM
IR lejano (polietileno)	Espectrofotómetro Nicolet 740 FTIR
Difracción de Rayos X (monocristal)	Centro de Química, IC-UAP, Puebla. Difractómetro Bruker P4.
Difracción de Rayos X (polvos)	Unidad de Servicios de Apoyo a a investigación, Facultad de Química, UNAM.
Análisis Elemental	Desert Analytics, Tucson, AZ

## Desarrollo Experimental.

El trabajo experimental consistió en 4 series de experimentos con todos los aminoácidos antes mencionados:

Serie	Estequiometría sal de plomo: aminoácido)	Fuente de plomo
1	1:1	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
2	1:1	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	1:3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
4	1:3	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para todas las reacciones y soluciones se utiliza agua destilada y hervida. El agua se hierve por lo menos 1 hora para degasificarla y minimizar la precipitación de carbonato de plomo en las mezclas de reacción.

Todos los complejos se intentaron sintetizar a través del mismo procedimiento.

Para las series con estequiometría 1:1 la escala que se utilizó fue de 5 mmol de aminoácido y 5 mmol de la sal de plomo; para la estequiometría 1:3 se emplearon 9 mmol del aminoácido y 3 mmol de la sal de plomo.

Con calentamiento y agitación a reflujo se solubiliza el aminoácido en agua. Por separado se solubiliza la sal de plomo, y una vez que están listas ambas soluciones se mezclan, vertiendo la solución de plomo sobre la del aminoácido. Se continúa agitando y se mide el pH de la mezcla (con papel indicador). Se eleva el pH goteando NaOH 1N, hasta que se aprecie que el precipitado blanco ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) que se forma cuando cae la gota ya no se redisuelve con facilidad. Se deja agitando con calentamiento a reflujo el

tiempo necesario para que la mezcla vuelva a estar cristalina, lo cual ocurre generalmente en menos de 20 minutos. Si la mezcla sigue turbia se agrega una gota de ácido ( $\text{HNO}_3$  o  $\text{HClO}_4$ , dependiendo del experimento) cada 5 minutos, hasta que la mezcla esté cristalina.

La reacción se trasvasa a un tubo con rosca, se tapa bien y se coloca dentro de un Frasco Dewar que contiene agua caliente ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) y se deja ahí hasta que alcanza la temperatura ambiente, lo cual toma aproximadamente 24 horas. Si no hay precipitación en los tubos, la mezcla de reacción se transfiere a vasos de precipitados, se tapan con parafilm y se quedan 3 días reposando a temperatura ambiente, si no hay formación de ningún precipitado se meten al refrigerador ( $4^\circ\text{C}$ ) y se dejan reposar el tiempo necesario para que el complejo cristalice.

Cuando se forma algún precipitado o cristales, se extrae una pequeña porción, se enjuaga con agua y acetona y se seca. Se realiza la prueba de yoduro de potasio para verificar la presencia de Pb en el sólido. Se obtiene un espectro de IR para verificar si se trata de un complejo con aminoácidos coordinados al plomo o sólo de alguna sal inorgánica de plomo.

Si se detecta que el precipitado es carbonato de plomo, oxonitrato de plomo (lo cual es muy frecuente en las reacciones a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) o hidróxido de plomo, el sólido se redisuelve con agitación y calentamiento y se reajusta el pH ligeramente más ácido.

Si lo que cristaliza o precipita presenta bandas, aunque desplazadas, características del aminoácido, el producto se manda a análisis elemental y en los casos de tener cristales a difracción de rayos X. También se obtienen los espectros de IR en la zona del lejano y las bandas se analizan y asignan comparándolos con espectros de muestras deuteradas.

**Procedimiento para la deuteración de muestras.**

Se pesa una muestra de aproximadamente 50 mg, se coloca en un vial y se le agregan 1.5 ml de agua deuterada. La mezcla se somete a ultrasonido intermitentemente, por intervalos de una hora, durante dos días. El vial se coloca toda la noche en un desecador al vacío con  $P_2O_5$ . Después de doce horas se vuelve a agregar un mililitro de  $D_2O$ , se somete a ultrasonido durante el día y se vuelve a poner a secar en la noche. Esto se repite otro día y por último las muestras se dejan secando 24 horas, antes de obtener los espectros.

## RESULTADOS

A partir de las cuatro series de experimentos que se realizaron, se consideró que hay once compuestos que representan una aportación útil y que vale la pena reportar y analizar.

En el resto de los ensayos se precipitaban sales de plomo poco solubles, como oxonitrato de plomo o carbonato de plomo, o la materia prima y en otros casos no precipitó nada.

A continuación se enlista bajo qué condiciones se aislaron estos compuestos, así como el análisis de sus espectros de IR tanto cercanos ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) como lejanos ( $600-100\text{ cm}^{-1}$ ), el resultado de su análisis elemental y las hipótesis sobre su composición y estructura.<sup>1</sup>

De entre los compuestos obtenidos se pudo determinar la estructura cristalina de dos de ellos **(1)** y **(2)**. Para analizar el desplazamiento de las bandas de los espectros de infrarrojo y hacer hipótesis sobre la asignación y la posible estructura del compuesto, se analizaron los espectros comparándolos con los de estas estructuras ya conocidas.

En la asignación de bandas, no se especifica el modo vibracional de la molécula, sino solamente el grupo funcional al que pertenece. Las bandas de las cadenas laterales no se mencionan en el análisis de los espectros.

El nombre de cada compuesto indica la sal que se utilizó como fuente de plomo, el aminoácido que se usó como ligante y la estequiometría del experimento (aa).

## Características generales de las bandas de los espectros de IR y sus desplazamientos al coordinarse.<sup>2</sup>

Todos los ligantes que se emplearon son aminoácidos, de modo que en todos los espectros de las materias primas se deben observar las bandas características de los grupos  $\text{NH}_3^+$  y  $\text{COO}^-$ . Las bandas a estudiar de dichos grupos se localizan en los siguientes números de onda:

- $\text{COO}^-$
- banda intensa en  $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$
  - bandas finas, de intensidad media a baja, una entre  $540\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , dos entre  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  y una en  $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$
- $\text{NH}_3^+$
- banda muy ancha entre  $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$
  - banda de baja intensidad, ancha pero bien definida, entre  $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ .
  - a los costados de la de banda intensa del  $\text{COO}^-$  el  $\text{NH}_3^+$  tiene dos bandas. La izquierda ( $1640\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) aparece como un hombro sobre la banda del carboxilato y la derecha ( $1550\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ ) es delgada y bien definida. Ambas son de intensidad media a fuerte.

Cuando la coordinación del metal al aminoácido se hace a través del grupo amino desprotonado, las bandas del  $\text{NH}_3^+$  desaparecen y se aprecian, entre otras, tres o cuatro bandas características de una amina primaria  $\text{NH}_2$  ( $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ).

Cuando el metal está coordinado a través de uno o ambos oxígenos del carboxilato su banda sufre desplazamientos y variaciones en su intensidad pero que difieren en cada caso. Para todos los experimentos se asume que el

carboxilo está desprotonado y que al menos un oxígeno participa en la coordinación, pero no se puede predecir si es monodentado, bidentado o incluso si está puenteando dos metales.

Por otro lado, de acuerdo con la literatura<sup>3</sup>, dentro de la región del IR lejano se ubica una banda de vibración Pb-NH<sub>2</sub>. Para poder identificar cuál es la banda que le corresponde a esta vibración, en el caso de que el complejo se coordine a través del grupo amino, se adquieren los espectros de las muestras tanto deuteradas como no deuteradas.

Para casi todos los aminoácidos los hidrógenos del grupo amino son los únicos intercambiables, el peso molecular del grupo cambiará y por lo tanto su frecuencia de vibración Pb-ND<sub>2</sub>. La banda se desplaza unos 20 cm<sup>-1</sup> hacia números de onda más pequeños.

### **Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Leu 1:1**

### **(1)**

Se obtuvieron cristales incoloros, útiles para difracción de rayos X, dejando reposar la mezcla de reacción en el refrigerador durante de 12 horas. El compuesto es soluble en agua.

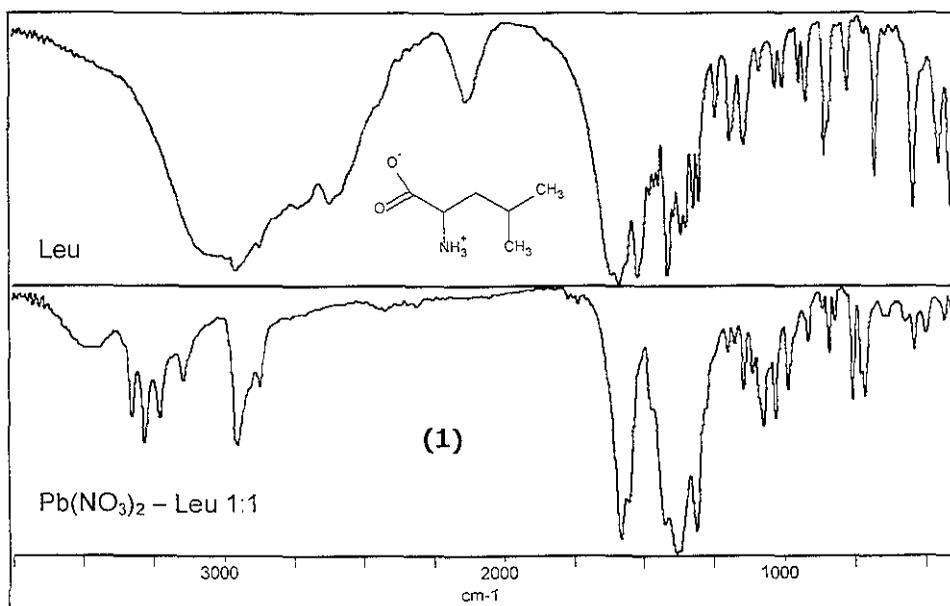
De acuerdo con su estructura cristalina<sup>4</sup> se sabe que en **(1)** cada catión plomo (II) está unido a un ligante aniónico a través del nitrógeno del grupo amino y un oxígeno del carbonilato ; así como a un oxígeno del anión nitrato.

Las diferencias principales entre el espectro de la materia prima Leu y el compuesto, es la desaparición de las bandas característica del grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, y la aparición de las del NH<sub>2</sub> en 3324, 3280, 3227 y 3144 cm<sup>-1</sup>. Las

<sup>4</sup> Las estructuras cristalinas de (1) y (2) se describirán con detalle en el siguiente capítulo.

bandas intensas alrededor de  $1380\text{ cm}^{-1}$  le corresponden al ion  $\text{NO}_3^-$ . Estas bandas presentan además un desdoblamiento característico de anión nitrato coordinado de forma monodentada.

En la región del IR lejano la banda  $361\text{ cm}^{-1}$  se asignó como la de la vibración  $\text{Pb-N}$ , pues en la muestra deuterada esta banda se desplaza a  $340\text{ cm}^{-1}$ .



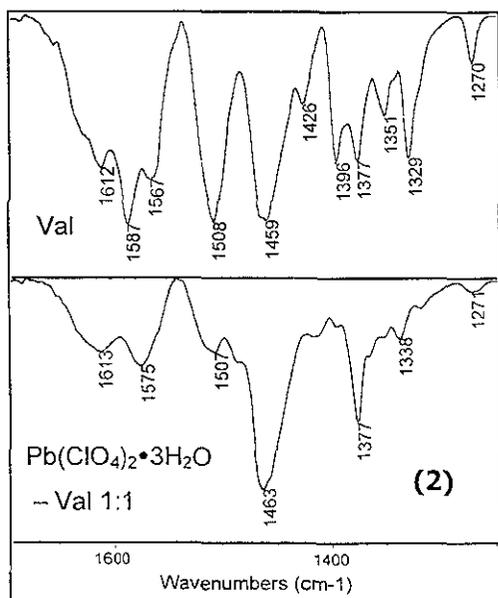
### Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O - Val 1:1

(2)

Después de dos meses durante los cuales la mezcla de reacción se había quedado en refrigeración y no había cristalizado nada, la disolución se concentró a la tercera parte de su volumen y se dejó reposar de nuevo en el refrigerador. En aproximadamente 10 días se encontraron cristales que

resultaron útiles para la difracción de rayos X<sup>c</sup>. Este compuesto es muy soluble en agua.

En el espectro de IR del compuesto, adquirido en pastillas de KBr, se ve una banda muy intensa que corresponde al ión perclorato, pero el resto de las bandas son idénticas a las de la materia prima. Se repitió el IR en nujol, en este caso sí se aprecian diferencias.



Las bandas en 1612 y 1567 son del grupo  $\text{NH}_3^+$  y se conservan; las bandas del carbonilo en 1587 y 1396  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen. Esto concuerda con la estructura, pues el complejo conserva los grupos amino protonados y está coordinado al carboxilo de tal modo que en el compuesto están presentes 5 tipos de carboxilos no equivalentes, esto debilita la intensidad relativa de sus bandas con respecto a las de la

amina. En el IR lejano no se aprecia que ninguna banda se desplace después de que la muestra se deutera, lo que concuerda con que el compuesto no presente interacciones Pb-N, como se observa en la estructura cristalina determinada.



Compuestos que se sintetizan con estequiometría 1:1 a partir de nitrato de plomo o perclorato de plomo y fenilalanina. En el caso del nitrato el compuesto precipita como hojuelas transparentes mientras se está ajustando el pH en el sistema a reflujo. El perclorato también precipita cuando se ajusta el pH, pero lo hace como un polvo fino blanco. Las hojuelas se recrystalizaron en agua, pero los cristales no fueron útiles para difracción de rayos X. El compuesto es soluble en agua a ebullición y con agitación prolongada.

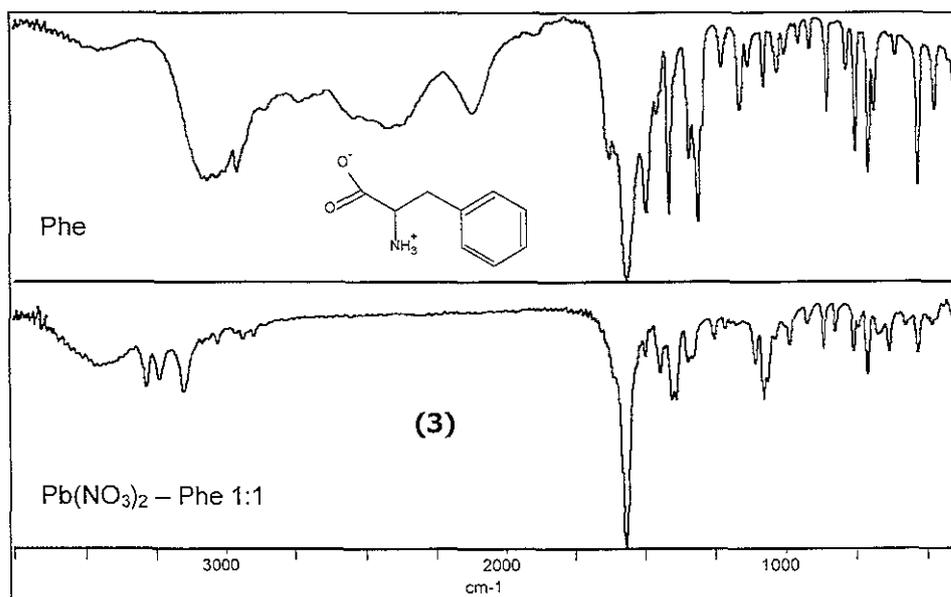
Los espectros IR de los compuestos (3) y (4) son idénticos, lo que sugiere que se trata de un compuesto donde no está presente el contraión de la sal de plomo.

Analizando el espectro, se aprecia la desaparición de las bandas de  $\text{NH}_3^+$  y la aparición de las de  $\text{NH}_2$  en 3284, 3239 y 3154  $\text{cm}^{-1}$ . La hipótesis para este caso es que se trata de un compuesto sin contraión, coordinado al metal a través del nitrógeno y un oxígeno del carboxilo de los ligantes.

En la zona del IR lejano se asignó la banda en 333  $\text{cm}^{-1}$  como la vibración Pb-N, pues se desplaza a 312  $\text{cm}^{-1}$  cuando la muestra se deutera.

El análisis elemental calculado para (3)  $\text{Pb}_2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_7$  es C:36.11, H:4.55 y N:4.68. el resultado experimental es C:35.90, H:3.44 y N:5.58. Es notoriamente alto el porcentaje para nitrógeno, por lo que se sospecha que el compuesto contenía residuos del nitrato de la materia prima.

El análisis elemental calculado para la composición de (4) propuesta  $\text{Pb}_2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_7$  es C:37.23, H:4.34 y N:4.83, el resultado experimental es C:36.98, H:3.25 y N:4.89

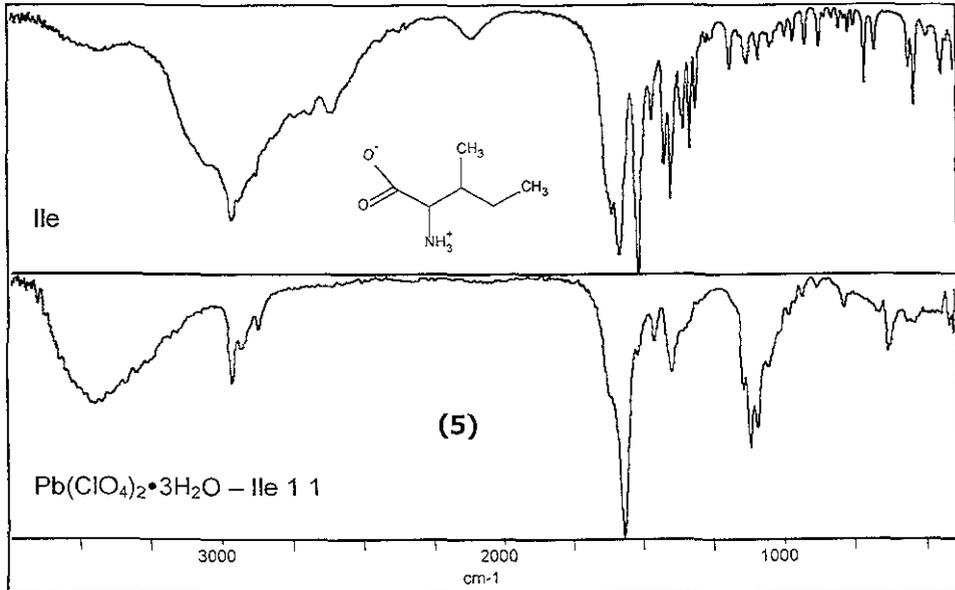


**Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O - Ile 1:1 (5)**

Después de la reacción y de que el compuesto se enfrió hasta temperatura ambiente, se apreciaba un poco de precipitado fino. El tubo se agitó con ultrasonido, pero en vez de solubilizar el precipitado se formó mucho más, que resultó contener tanto plomo como aminoácido. Este compuesto es parcialmente soluble en agua.

En el espectro del compuesto desaparecen las bandas de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, pero no se aparecen las bandas de NH<sub>2</sub> en la región de 3400-3100 cm<sup>-1</sup>, posiblemente porque fueron ocultas por la humedad. Están presentes las bandas del ión perclorato 630 y ~1110 cm<sup>-1</sup>, esta última dividida en tres bandas (1140, 1117 y 1091 cm<sup>-1</sup>), que se presentan cuando el ión perclorato

está coordinado de forma bidentada<sup>2</sup>. La banda en la región del IR lejano que le corresponde a la vibración Pb-N está en  $401\text{ cm}^{-1}$ , la cual se desplaza a  $380\text{ cm}^{-1}$ .



De acuerdo al análisis elemental, las aguas de cristalización en la composición propuesta podrían variar desde 1 hasta 4 y los errores relativos para C y N se conservarían debajo de 4.3%. El análisis elemental calculado de la composición que se eligió para **(5)**  $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_3(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$  es C:22.56, H:4.42 y N:4.39, el resultado experimental es C:22.44, H:3.72 y N:4.43.

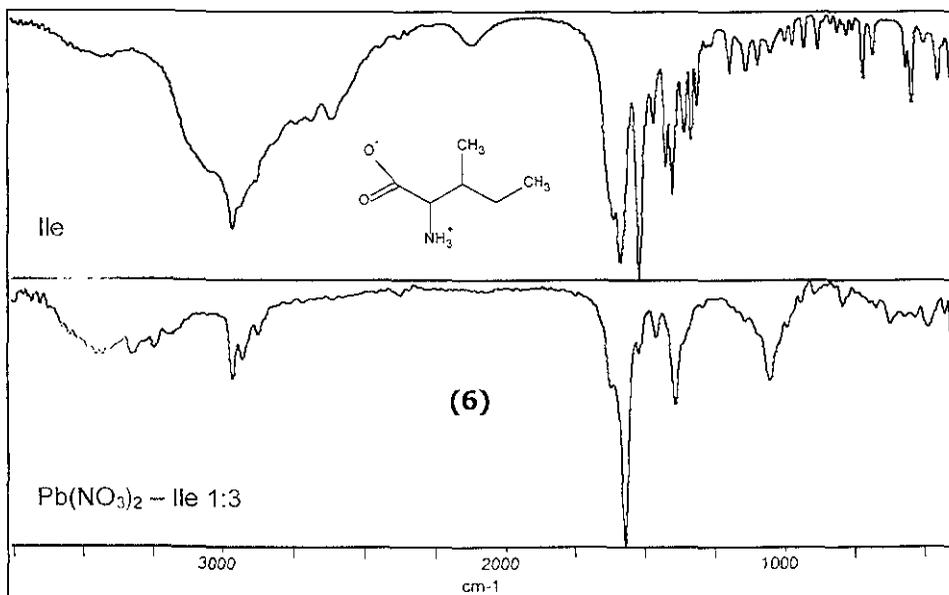
Las intensidades relativas de las bandas del aminoácido con respecto a las del perclorato coinciden con la hipótesis de que haya 3 ligantes por cada anión perclorato.

**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Ile 1:3****(6)**

Este compuesto precipitó como hojuelas mientras se ajustaba el pH de la mezcla de reacción. El compuesto es parcialmente soluble en agua.

En su espectro de IR desaparecen las bandas del grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> y aparecen las del NH<sub>2</sub> en 3330, 3315 y 3248 cm<sup>-1</sup>. La banda de vibración Pb–N en la región del IR lejano está en 408 cm<sup>-1</sup>, esta banda se desplaza a 391 cm<sup>-1</sup> cuando se deutera la muestra.

El análisis elemental calculado para **(6)** Pb<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O) es C:30.24, H:5.29 y N:5.88, el resultado experimental es C:29.92, H:4.60 y N:6.16.



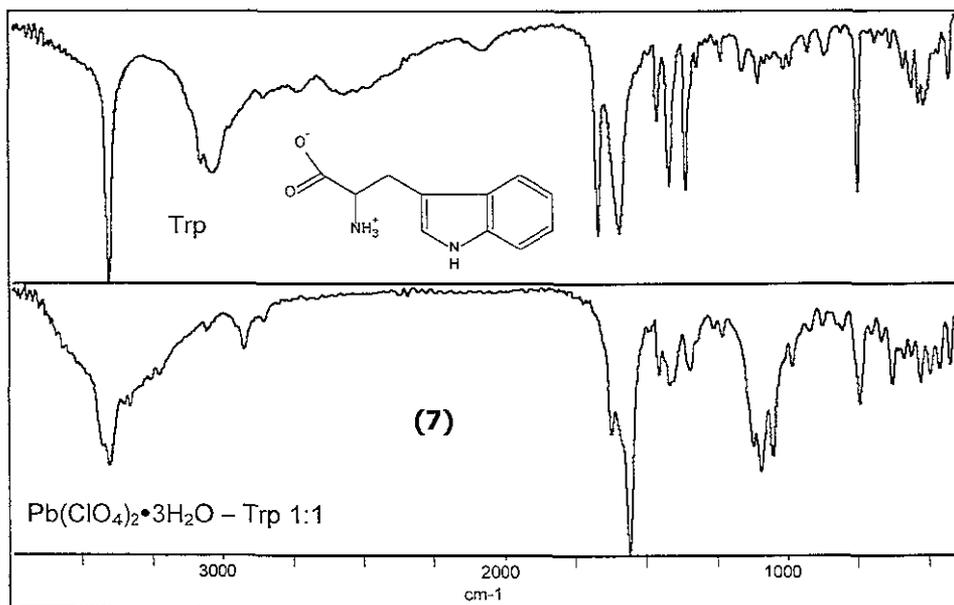
**Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O – Trp 1:1****(7)**

Cuando la mezcla de reacción se deja reposar para alcanzar la temperatura ambiente se observa el crecimiento de una especie de semiesferas de ~1mm de diámetro que se adhieren a las paredes del material de vidrio. Bajo el microscopio se aprecia que están formadas de agujas blancas cristalinas.

En el IR del compuesto no se aprecian bien las bandas del NH<sub>2</sub>, pero desaparecen las que correspondían al grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. La intensidad de las bandas del COO<sup>-</sup> que se encontraban en 1414 y 745 cm<sup>-1</sup> disminuye y la banda en 1591 cm<sup>-1</sup> se desplaza hasta 1558 cm<sup>-1</sup>. La banda ancha y desdoblada en 1119, 1092 y 1050 cm<sup>-1</sup> es evidencia de la presencia de un ion perclorato coordinado de forma bidentada<sup>2</sup>.

De acuerdo al análisis elemental, las aguas de cristalización en la composición propuesta podrían variar desde 0 hasta 4 y los errores relativos para C y N en cualquier caso se conservarían debajo de 4%. El análisis elemental calculado de la composición que se eligió para **(7)** Pb<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> es C:34.18, H:3.22 y N:7.25, el resultado experimental es C:34.43, H:2.69 y N:7.26.

La intensidad más baja de la banda de perclorato con respecto a la del carboxilo de los ligantes coincide con la proporción 3:1, ligante:perclorato que tendría el complejo.

**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Trp 1:1****(8)**

Este compuesto empezó a cristalizar mientras la mezcla de reacción se llevaba a temperatura ambiente. Primero sólo fueron semiesferas en las paredes del recipiente que estaban mezcladas con materia prima, pero en las aguas madres que se dejaron en el refrigerador crecieron cúmulos de color beige, formados a su vez de agujas cristalinas. El compuesto es parcialmente soluble en agua.

En el IR de este compuesto se aprecian tres bandas de NH<sub>2</sub> en 3318, 3290 y 3244 cm<sup>-1</sup> y desaparecen las bandas de vibración del NH<sub>3</sub><sup>+</sup> que están entre 3100 y 2050 cm<sup>-1</sup> así como la que se encontraba en 1666 cm<sup>-1</sup>.

Las bandas del COO<sup>-</sup> presentan un comportamiento que no se observa en ninguno de los otros compuestos. La banda intensa de 1591 cm<sup>-1</sup> se

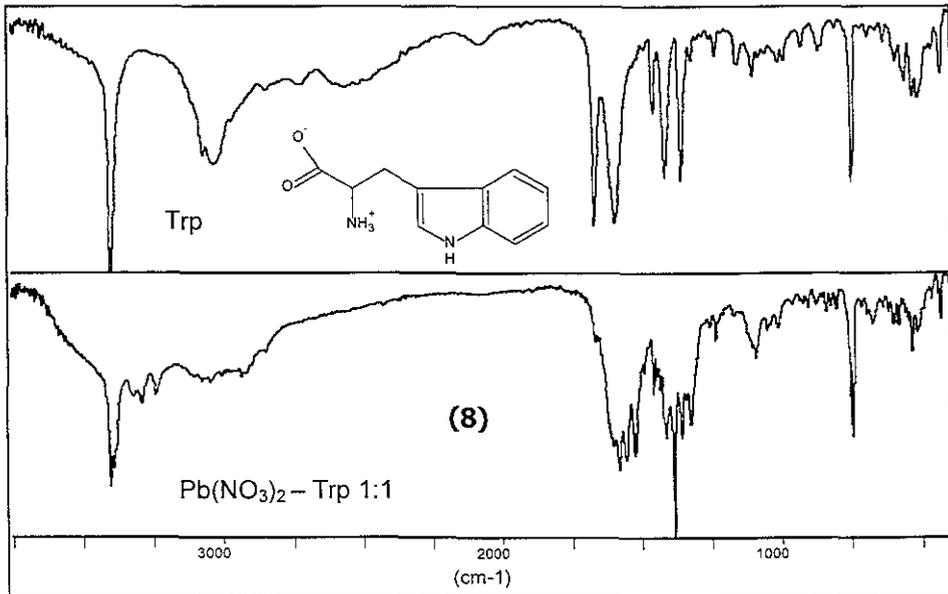
desdobla en tres (1579, 1555 y 1524  $\text{cm}^{-1}$ ) y la que está en 745  $\text{cm}^{-1}$  se desdobla en dos (751 y 740  $\text{cm}^{-1}$ ).

Estos desdoblamientos podrían ser el resultado de que los átomos coordinados están unidos suficientemente fuerte como para variar la frecuencia de vibración de los enlaces vecinos. Otra hipótesis es, que una vez coordinados, los grupos carboxilos de los ligantes no sean equivalentes como sucede en **(2)** y por ello presentan vibraciones a diferentes longitudes de onda.

Las bandas entre 1460 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  se ensanchan a nivel de su base debido quizá a una impureza de nitrato que aparece en el espectro como una banda muy fina en 1384  $\text{cm}^{-1}$ .

En la región del IR lejano se asignó la banda en 358  $\text{cm}^{-1}$  como la vibración Pb-N pues se desplaza a 338  $\text{cm}^{-1}$  en el IR de la muestra deuterada.

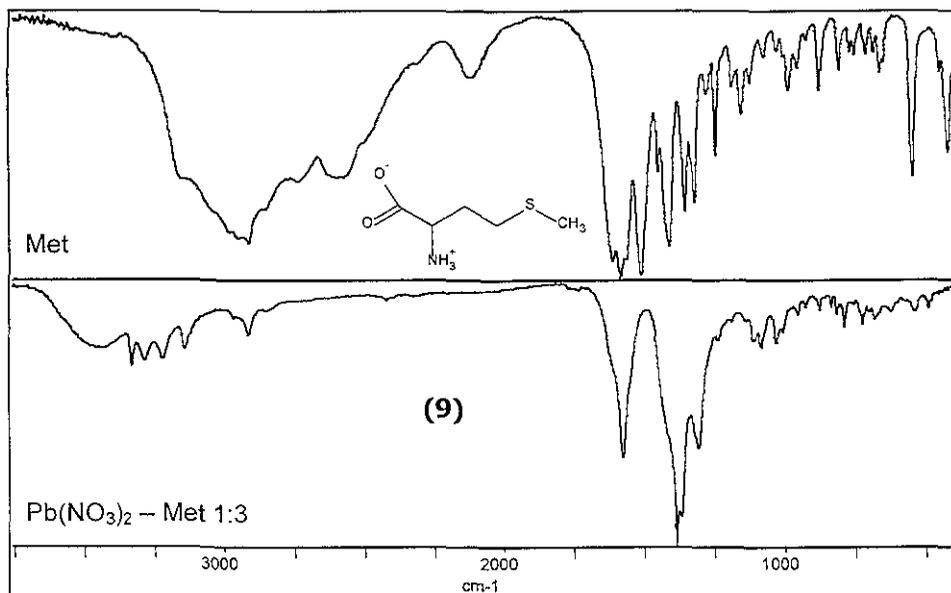
El análisis elemental calculado para la composición de **(8)** propuesta  $\text{Pb}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$  es C:42.44, H:3.72 y N:9.00, el resultado experimental es C:42.99, H:3.73 y N:10.71. Hay un error por exceso de nitrógeno proveniente del nitrato residual que contenía la muestra.

**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Met 1:3****(9)**

Este compuesto cristaliza como agujas, que se empiezan a formar mientras la mezcla de reacción está llegando a temperatura ambiente. En el refrigerador, las aguas madres continúan formando agujas de mejor tamaño, pero desafortunadamente no fueron útiles para determinar su estructura por difracción de rayos X.

En el espectro IR del compuesto, desaparecen las bandas del  $\text{NH}_3^+$  y aparecen bandas de  $\text{NH}_2$  en 3328, 3286, 3222 y 3143  $\text{cm}^{-1}$ . La banda fina e intensa en 1384  $\text{cm}^{-1}$  representa iones nitrato no coordinados. En la región del IR lejano se puede asignar una banda en 362  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración Pb-N, pues en la muestra deuterada, esta banda se desplaza a 343  $\text{cm}^{-1}$ .

La composición que mejor se ajusta a los resultados del análisis elemental incluye carbonato de plomo. La composición calculada para  $(C_5H_{10}NO_2S)_6(NO_3)_8Pb_7 \cdot PbCO_3 \cdot H_2O$  es C: 11.93, H: 2.00, N: 6.28, mientras que el resultado experimental fue C: 11.96, H: 1.89, y N: 6.21.



### $Pb(NO_3)_2 - Cys\ 1:2$

(10)

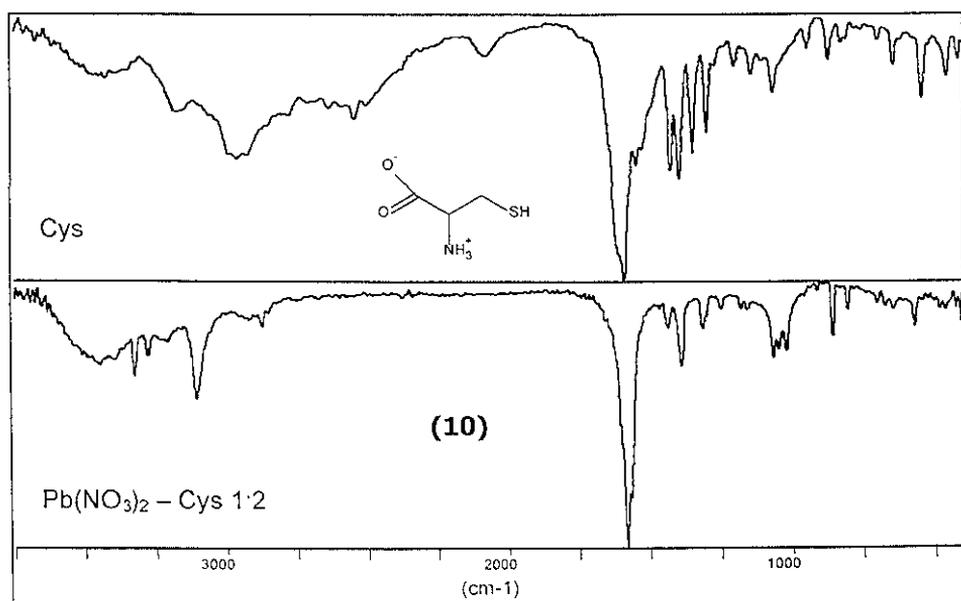
Este experimento fue un intento aislado con estequiometría 1:2. El grupo tiol de la cisteína le confiere a este aminoácido un comportamiento químico muy diferente del resto de los aminoácidos. Cuando se adiciona la solución de la sal de plomo, el pH baja hasta  $\sim 2$ , mientras que con el resto de los aminoácidos el pH queda en 4.5–5.5. Esta diferencia se debe a que el

tiol es más ácido que el grupo  $\text{NH}_3^+$  ( $\text{pK}_a \text{ SH} = 8.4$ ,  $\text{pK}_a \text{ NH}_3^+ = 10.7$ ) y en presencia del plomo ocurre la desprotonación del SH.

En cuanto se adiciona el plomo se forma un precipitado amarillo. Cuando se ajusta el pH este precipitado cambia de color hasta sepia. El compuesto es sumamente insoluble en agua y no tiene apariencia cristalina.

El espectro de IR del compuesto muestra la desaparición de las bandas del grupo  $\text{NH}_3^+$  y aparecen las de la amina desprotonada en 3327, 3280, 3211 y 3107  $\text{cm}^{-1}$ . El contraíón no aparece en el IR y desaparece la pequeña banda en 2550  $\text{cm}^{-1}$  de la vibración S-H.

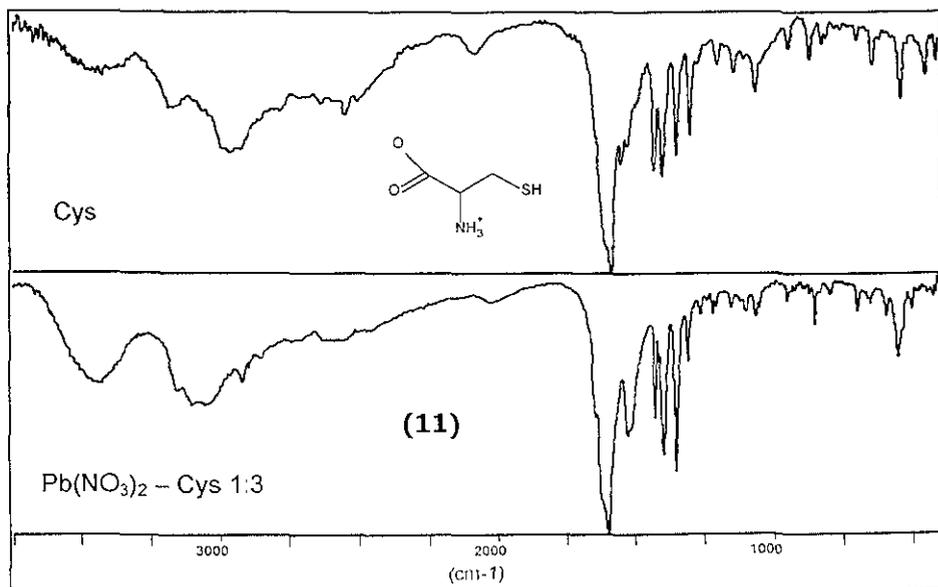
La hipótesis es que el aminoácido se encuentra doblemente desprotonado y coordinado a un plomo(II) a través del nitrógeno y del azufre. El análisis elemental calculado para  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{S})$  es C:11.04, H:1.54 y N:4.29, el resultado experimental es C:10.99, H:1.57 y N:4.34.



**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Cys 1:3****(11)**

Como se observó que en los experimentos con cisteína la adición del plomo producía que el pH bajara demasiado, en este experimento se modificó un poco el procedimiento. La adición de la solución de la sal de plomo se intercaló con NaOH 1N, de tal manera que el pH se mantuviera en ~6. Desde que se inicia la adición de plomo se aprecia la formación de un sólido que continúa precipitando durante toda la adición. El compuesto es cristalino y amarillo pálido bastante insoluble en agua, de modo que fue imposible recrystalizarlo.

El espectro de IR del compuesto sigue mostrando las bandas del NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, desaparece la banda de vibración S-H (2550 cm<sup>-1</sup> de intensidad muy baja) y el contraíón no está presente en el espectro.



La conclusión es que el grupo amino está protonado y no participa en la coordinación, mientras que el metal está unido al COO<sup>-</sup> y al S<sup>-</sup>.

El análisis elemental calculado para Pb(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> es C:16.10, H:2.70 y N:6.26, el resultado experimental es C:16.48, H:2.61 y N:6.37.

---

<sup>1</sup> El ajuste de los resultados de los análisis elementales fue realizado con ayuda del programa `elem` (versión 0.1), escrito por Iván Tubert. <http://zarbi.chem.yale.edu/~ivan/elem/>

<sup>2</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, 1986.

<sup>3</sup> L. Gasque, S. Bernès, R. Ferrari, C. R. de Barbarín, M. de J. Gutiérrez, G. Mendoza-Díaz, Complexation of lead(II) by L-aspartate: crystal structure of polymeric Pb(aspH)(NO<sub>3</sub>), *Polyhedron* 19, 649-653, 2000.

## ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

Uno de los objetivos de este proyecto es la determinación de la estructura de los complejos sintetizados; para conocer un poco más de la química de coordinación del plomo (II) en medio acuoso con ligantes de importancia biológica.

Sabemos que la obtención de un monocristal útil para determinar su estructura a través difracción de rayos X no es trivial. A pesar de la aplicación de diversas técnicas recomendadas para la obtención de monocristales susceptibles de difracción de Rayos X<sup>1</sup>, sólo fue posible determinar las estructuras de dos compuestos de coordinación de plomo (II) con aminoácidos.

El primero es el compuesto con leucina y nitrato de plomo, el segundo es el compuesto con valina y perclorato de plomo, ambos sintetizados y cristalizados en agua. Los ángulos y distancias de enlace alrededor del átomo central se enlistan al final de este capítulo.

**[Pb NO<sub>3</sub> Leu]**

**Leucina nitrato de plomo (II)**

**(1)**

En este compuesto, el catión plomo (II) tiene número de coordinación cuatro y es hemidirigido. Los ligantes aminoácido están desprotonados y el metal está enlazado tanto al nitrógeno del grupo amino como a un oxígeno del grupo carboxilo. También tiene un ión nitrato monocoordinado y el oxígeno del carboxilo de un complejo vecino (O(1)). Este último forma un puente oxígeno entre dos metales, por lo que el compuesto presenta una estructura polimérica.

La geometría de coordinación alrededor del plomo (II) es la de un tetraedro distorsionado donde los ligantes están empujados por el par electrónico libre del metal que en este caso es estereoquímicamente activo hacia un lado de la esfera de coordinación, dejando en la parte opuesta de los ligantes un hueco en la esfera de coordinación.

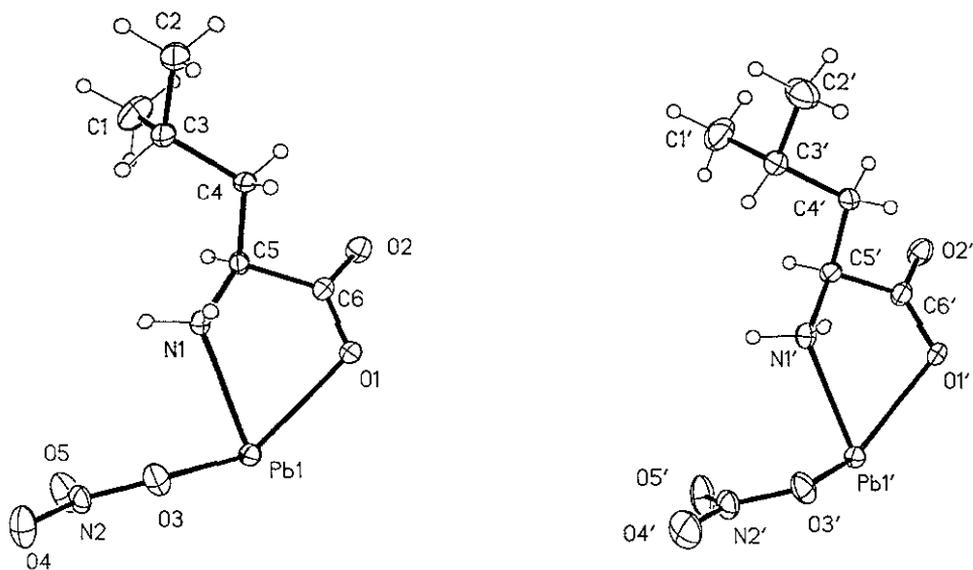


Figura 1. Elipsoides de 30% probabilidad donde se muestran las dos subunidades casi equivalentes que participan en la formación de la cadena lineal del compuesto.

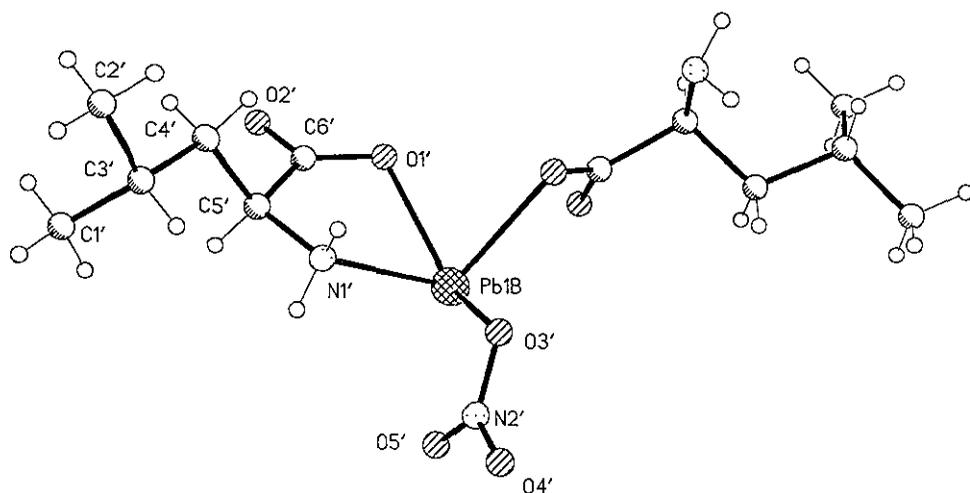


Figura 2. Centro metálico con la esfera de coordinación completa. Se muestra una subunidad y el cuarto átomo donador que proviene de un complejo vecino.

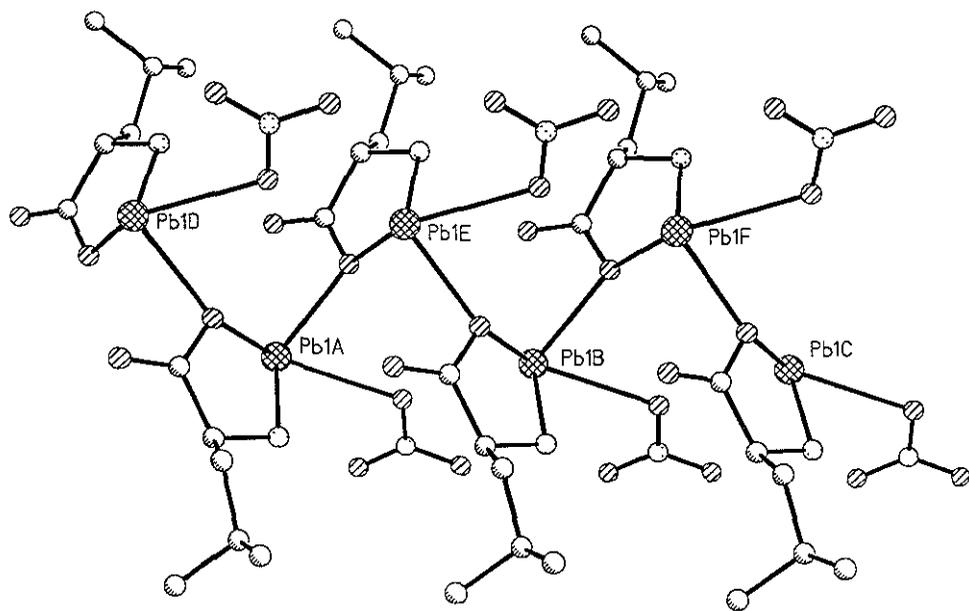


Figura 3. Ilustración del arreglo en cadena lineal de las subunidades.

ESTADÍSTICO SANITARIO  
DEL MUNICIPIO DE...

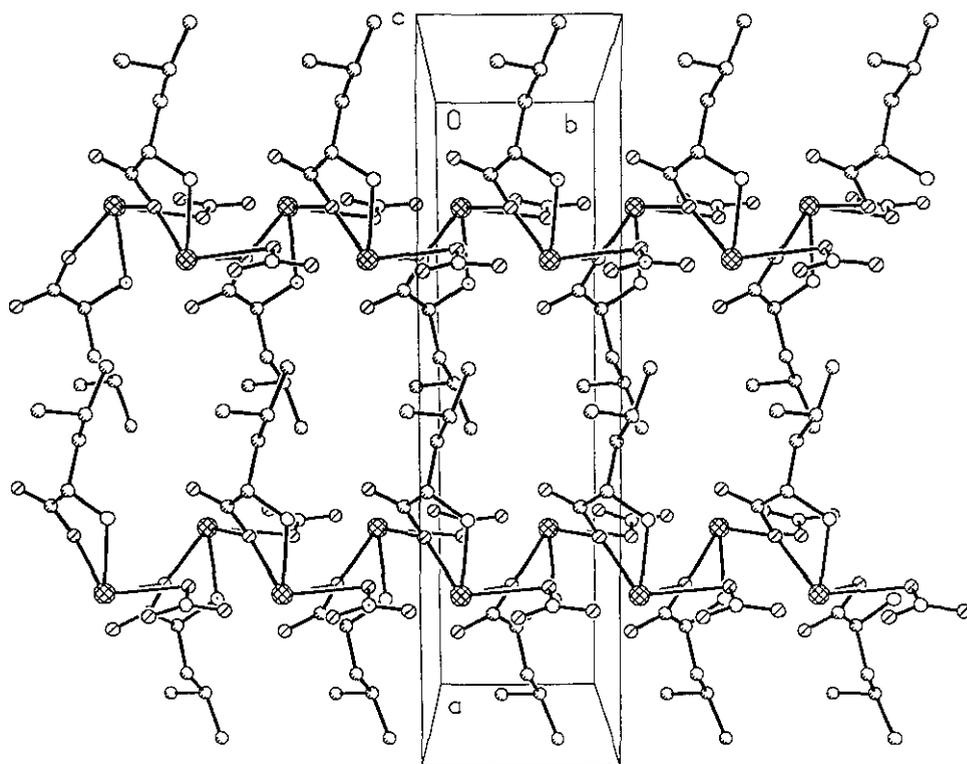


Figura 4. Cadenas lineales que crecen perpendiculares al eje c de la celda unitaria



**Perclorato de pentakisvalina plomo (II) dihidratado.**

**(2)**

Compuesto constituido por unidades asimétricas formadas a su vez por dos subunidades diméricas catiónicas casi equivalentes. Cada dímero contiene dos cationes plomo (II) y cinco ligantes valina en su forma zwitteriónica; es decir, que el grupo amino del aminoácido se encuentra protonado y el carboxilo desprotonado. Cada catión dimérico complejo está rodeado de 4 aniones perclorato y dos aguas de cristalización.

Los cationes metálicos se encuentran coordinados a cinco átomos de oxígeno de forma hemidirigida, provenientes de los grupos carboxilos de los ligantes. El Pb1 está unido a un oxígeno de un ligante (O21) y los dos oxígenos de otros dos ligantes (O1,O2 y O11,O12). Dos de estos átomos coordinados están unidos a su vez al segundo centro metálico (Pb2) formando dos puentes oxígeno (O2 y O12). El Pb2 también está unido a otros dos ligantes; con uno de forma monodentada (O42) y con el otro de forma bidentada (O31 y O32).

La geometría alrededor de Pb1 es el de una pirámide de base cuadrada muy distorsionada con un hueco causado por el par de electrones libre opuesto al triángulo que forman los oxígenos 2, 12 y 21. El O21 ocupa la posición apical.

La geometría de coordinación alrededor de Pb2 es la de una pirámide de base cuadrada, donde O42 ocupa la posición apical. Debajo de la base de la pirámide se aprecia un hueco en la esfera de coordinación causado por el par de electrones libre que también presenta actividad estereoquímica.

Los cationes metálicos Pb1 y Pb3 se pueden considerar equivalentes, al igual que Pb2 y Pb4, ya que ambas subunidades difieren principalmente

en el acomodo de las cadenas laterales de los aminoácidos y no en el modo ni geometría de coordinación.

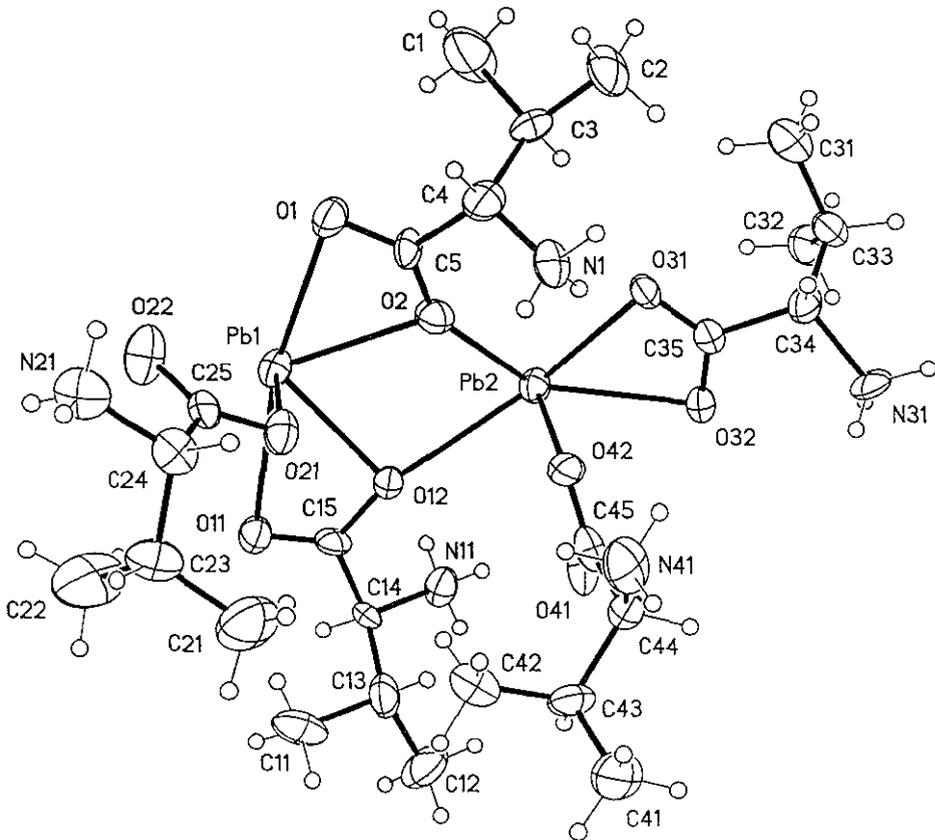


Figura 5. Primer catión complejo. Elipsoides de 30% de probabilidad.

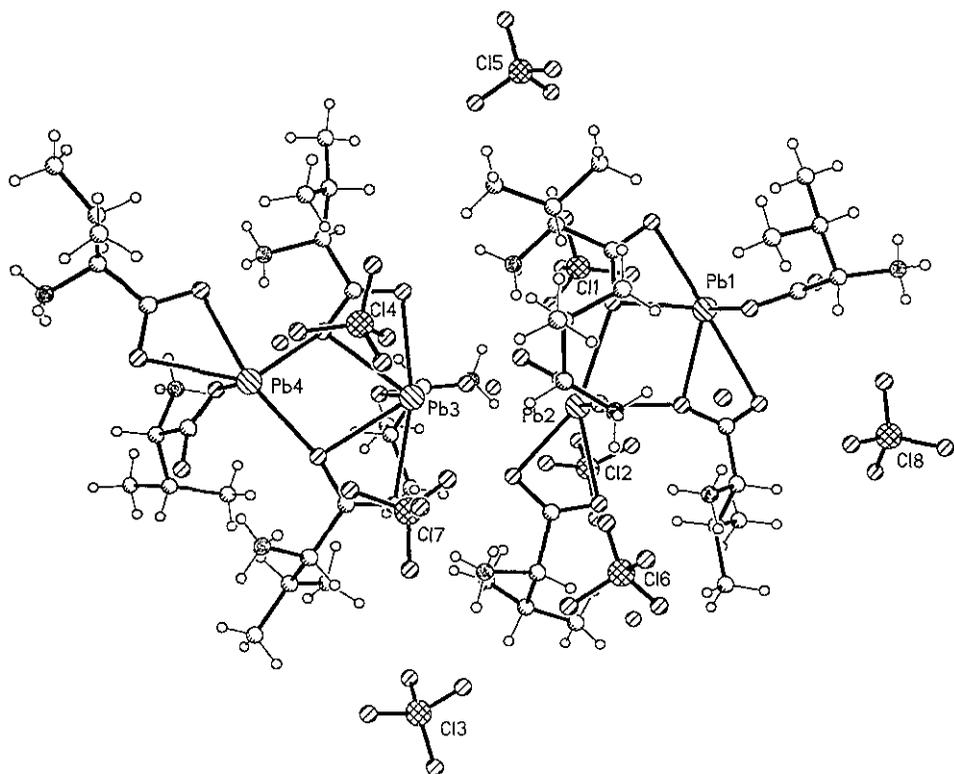


Figura 6. Unidad asimétrica completa: 2 cationes diploma (II), 10 ligantes valina protonados, 8 aniones perclorato y 4 moléculas de agua.

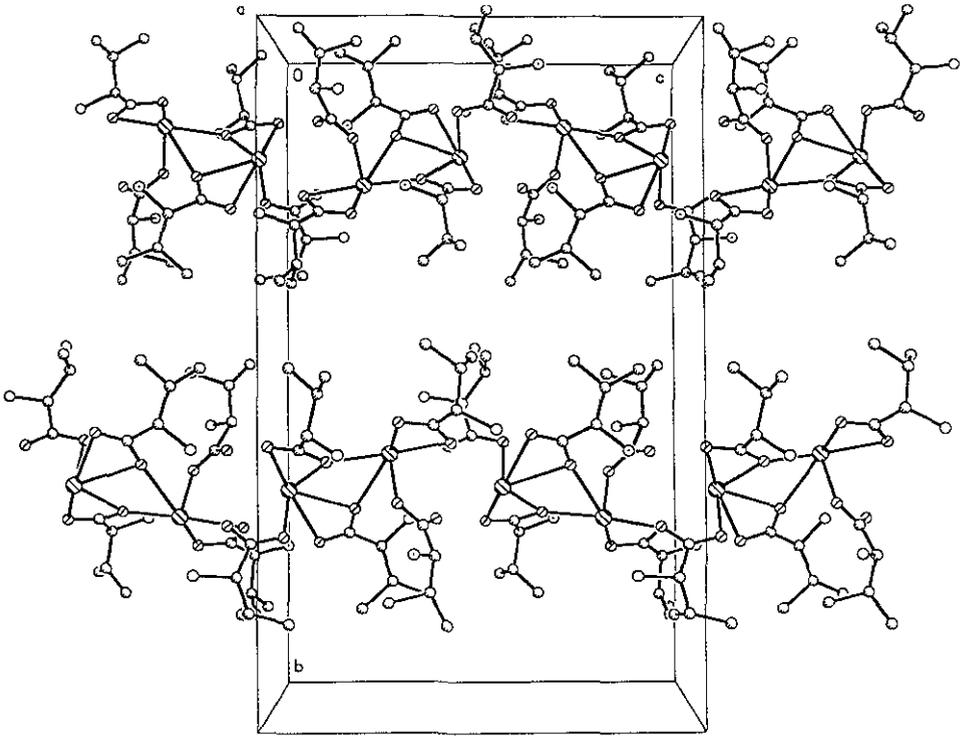


Figura 7. Empaquetamiento de los cationes complejos, perpendicularmente al eje *a* de la celda unitaria.

## ÁNGULOS Y DISTANCIAS DE ENLACE ALREDEDOR DEL ÁTOMO CENTRAL

A continuación se presentan los ángulos y distancias de enlace del plomo(II) con los átomos donadores que lo rodean en la esfera de coordinación.

[Pb NO<sub>3</sub> Leu]

(1)

Pb1

Ángulo X-Pb-Y		
X	Y	ángulo
O(1)	N(1)	66.9°
O(1)#1	O(3)	70.7°
N(1)	O(3)	73.8°
O(1)	O(1)#1	76.10°
N(1)	O(1)#1	100.0°
O(1)	O(3)	122.1°

Distancias Pb-L	
L	Å
O(1)	2.419
N(1)	2.420
O(1)#1	2.590
O(3)	2.693

Pb1'

Ángulo X-Pb-Y		
X	Y	ángulo
O(1')	N(1')	67.1°
O(1')#3	O(3')	69.8°
N(1')	O(3')	74.1°
O(1')	O(1')#3	76.16°
N(1')	O(1')#3	99.2°
O(1')	O(3')	122.4°

Distancias Pb-L	
L	Å
O(1')	2.410
N(1')	2.423
O(1')#3	2.582
O(3')	2.699



(2)

**Pb1**

Ángulo O-Pb-O		
Oxígenos		ángulo
01	02	48.0°
11	12	49.3°
02	12	71.5°
02	21	77.5°
01	21	80.7°
11	21	83.1°
12	21	86.9°
02	11	118.3°
01	12	119.5°
01	11	161.0°

Distancias Pb-O	
Oxígeno	Å
21	2.43
12	2.552
02	2.631
11	2.681
01	2.73

**Pb2**

Ángulo O-Pb-O		
Oxígenos		ángulo
31	32	53.0°
02	12	70.0°
32	42	74.6°
02	42	75.5°
12	42	76.1°
31	42	76.9°
02	31	78.9°
02	32	127.6°
12	32	139.0°
12	31	142.8°

Distancias Pb-O	
Oxígeno	Å
42	2.35
31	2.502
02	2.550
32	2.551
12	2.725

**Pb3**

Ángulo O-Pb-O		
Oxígenos		ángulo
51	52	48.8°
61	62	49.4°
52	62	69.3°
52	71	73.8°
51	71	76.7°
62	71	80.1°
61	71	82.5°
52	61	117.2°
51	62	117.7°
51	61	157.7°

Distancias Pb-O	
Oxígeno	Å
71	2.43
51	2.619
52	2.636
62	2.646
61	2.648

**Pb4**

Ángulo O-Pb-O		
Oxígenos		ángulo
81	82	52.0°
52	62	72.0°
82	92	73.6°
81	92	77.0°
62	92	77.5°
52	92	78.9°
52	81	80.1°
52	82	128.6°
62	82	138.7°
62	81	145.2°

Distancias Pb-O	
Oxígeno	Å
92	2.31
81	2.448
52	2.491
82	2.582
62	2.618

<sup>1</sup> <http://laue.chem.ncsu.edu/GrowXtal.html> Paul D. Boyle, *Growing Crystals That Will Make Your Crystallographer Happy* .

## CONCLUSIONES

De las cuatro series de experimentos que se llevaron a cabo con 18 diferentes aminoácidos sólo se pudieron aislar y caracterizar 11 complejos de 7 aminoácidos diferentes. Entre estos 7 aminoácidos se encuentran los cinco que están clasificados como aminoácidos con cadena lateral hidrofóbica<sup>1</sup> (Val, Leu, Ile, Phe y Met), lo que sugiere que son las interacciones repulsivas con el agua, más que la estabilidad de los complejos en solución, las que ayudan a que los complejos se precipiten.

Aunque en la revisión de estructuras en agua se aprecia una marcada preferencia del plomo(II) por coordinarse al oxígeno, en los resultados obtenidos el plomo se encuentra coordinado siempre al oxígeno, pero también al nitrógeno del grupo amino.

La cisteína como ligante tiene un comportamiento químico muy diferente al resto de los aminoácidos que le confiere el grupo tiol presente en su cadena lateral. En los ensayos con cisteína como ligante se obtuvieron dos complejos en rendimiento muy alto. Esto se explica, porque además de la estabilidad del complejo con Pb(II) en disolución, se sabe que los tiolatos de plomo son muy insolubles.

La obtención de cristales para la determinación de su estructura en este tipo de sistemas se complica por la insolubilidad de sus compuestos.

Las estructuras cristalinas que sí se lograron determinar presentan puentes de oxígeno de carboxilo que son muy comunes en compuestos de plomo; así como el efecto del par inerte característico para compuestos de plomo(II) con números de coordinación bajos. Ambos son hemidirigidos, lo que coincide con los antecedentes conocidos para los compuestos de plomo (II) con número de coordinación 4 y 5<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. Stryer, *Biochemistry*, 4<sup>th</sup> edition, ed. Reverté, 1995.

<sup>2</sup> L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock. Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 1853-1867.

## DIFRACCIÓN DE RX.

### Información del cristal del compuesto (1).

Fórmula empírica	$C_6 H_{12} N_2 O_5 Pb$
Hábito, color	prisma regular, incoloro
Tamaño del cristal	0.44 x 0.20 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C_2$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 19.8637(12)$ $b = 5.2297(4)$ $c = 19.6208(16) \text{ \AA}$ $\beta = 98.644(4)^\circ$
Volumen	2015.1(3) Å <sup>3</sup>
$Z$	8
Masa molar	399.37
Densidad (calc.)	2.633 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	16.745 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1472

### Adquisición de los datos.

Difractómetro empleado	Bruker P1
------------------------	-----------

Sistema empleado	XSCAnS, versión 2.21
Colectado en	IC-UAP, Puebla
Radiación	Mo- $K_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Corriente de alto voltaje y corriente del tubo	50 KV, 30 mA
Temperatura	300(2) K
Monocromador	Cristal de grafito altamente orientado
Intervalo $2\theta$	4.14 – 55.00°
Tipo de barrido	$\omega$
Velocidad de barrido	Velocidad variable, 3 a 40 °. mn <sup>-1</sup> en $\omega$
Intervalo de barrido ( $\omega$ )	1.12 ° + separación entre las posiciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$
Medición del blanco	Cristal y contador estacionarios al principio y fin del barrido, cada uno de 25% del tiempo total de escaneado.
Reflexiones estándar	3 medidas cada 97 reflexiones: -11 1 3, -11 -1 3, 1 1 2
Corrección de los estándares	Min: 0.98. max: 1.02
Intervalos en los índices	-25 $\leq h \leq 1$ , -1 $\leq k \leq 6$ , -25 $\leq l \leq 25$
Reflexiones colectadas	3323
Reflexiones independientes <sup>(a)</sup>	3006 ( $R_{int} = 3.47 \%$ )
Completez	99.7 % a $2\theta = 55.00$ °
Reflexiones con $I_o > 4 \sigma(I_o)$	2830

< $I / \sigma(I)$ > (todos los datos)	20.92
Correcciones de absorción	<i>Gaussian face indexed</i> (6 caras + 8 esquinas)
Factores de transmisión	min = 0.062, max = 0.213

**Solución y refinamiento.**

Sistema empleado	SHELXTL 5.10 y SHELX 97-2
Estadística de Wilson	< $ E^2 - 1 $ > = 0.782
Solución	Métodos directos y mapas de diferencias de Fourier
Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados
Cantidad minimizada	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Configuración absoluta	Parámetro de Flack: -0.015(14)
Corrección por extinción	$x = 0.00070(5)$ donde $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{1/4}$
Átomos de hidrógeno	Posiciones idealizadas, modelo Riding con U isotrópica fija.
Restricciones <sup>(b)</sup>	1
Esquema de pesos	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0351 P)^2 + 0. P]^{-1}$ donde $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parámetros refinados	254
Índices R finales [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 2.48 \%$ , $wR_2 = 6.14 \%$
Índices R finales [todos los datos] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 2.85 \%$ , $wR_2 = 6.29 \%$
Bondad de ajuste en $F^2$ <sup>(a)</sup>	$S = 1.083$

$\Delta/\sigma$ mayor y promedio	0.001, 0.000
Razón datos/parámetros	3066 / 254
Máxima diferencia pico-valle	1.160 e.Å <sup>3</sup> (cerca de Pb1), -1.128 e.Å <sup>3</sup>
Solución y refinamiento	Sylvain Bernès, IC-UAP, Puebla.

(a)

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para  $R_{\text{int}}$ , ambas sumatorias involucran todas las reflexiones input para las cuales se promedia más de una simetría equivalente. Para  $S$ ,  $m$  es el número de reflexiones observadas y  $n$  es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos distintos al hidrógeno.

### Información del cristal del compuesto (2).

Fórmula empírica	$[(C_5 H_{11} N O_2)_5 Pb_2] (ClO_4)_4 (H_2O)_2$
Hábito, color	incoloro irregular
Tamaño del cristal	0.70 x 0.46 x 0.42 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.075(4)$

	$b = 25.569(9)$
	$c = 15.854(5) \text{ \AA}$
	$\beta = 90.87(3)^\circ$
Volumen	$4894(3) \text{ \AA}^3$
$Z$	4
Masa molar	1433.95
Densidad (calc.)	$1.946 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$7.179 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	2800

### Adquisición de los datos

Difractómetro empleado	Bruker P4
Sistema empleado	XSCAnS, versión 2.21
Colectado en	Centro de Química, IC-UAP, Puebla
Radiación	$\text{Mo-K}_\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Corriente de alto voltaje y corriente del tubo	50 KV, 30 mA
Temperatura	300(2) K
Monocromador	Cristal de grafito altamente orientado
Intervalo $2\theta$	$3.02 - 50.02^\circ$
Tipo de barrido	$\omega$
Velocidad de barrido	Velocidad variable, 3.50 a 45.00 $^\circ$ . $\text{mn}^{-1}$ en $\omega$

Intervalo de barrido ( $\omega$ )	1.08 ° + separación entre las posiciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$
Medición del blanco	Cristal y contador estacionarios al principio y fin del barrido, cada uno de 25% del tiempo total de escaneado.
Reflexiones estándar	3 medidas cada 97 reflexiones: 2 0 4, 1 $\bar{2}$ $\bar{4}$ , $\bar{2}$ 3 $\bar{2}$
Corrección de los estándares	Min: 0.99, max: 1.04
Intervalos en los índices	$-14 \leq h \leq 4$ , $-1 \leq k \leq 30$ , $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones colectadas	12648
Reflexiones independientes <sup>(a)</sup>	9090 ( $R_{\text{int}} = 7.88 \%$ )
Completez	97.9 % a $2\theta = 50.02^\circ$
Reflexiones con $F_o > 4 \sigma(F_o)$	7001
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (todos los datos)	12.64
Correcciones de absorción	12 $\psi$ - barridos con $\chi$ cercana a $90^\circ$
Factores de transmisión	min = 0.0268, max = 0.0479

### Solución y refinamiento.

Sistema empleado	SHELXTL 5.10 y SHELX 97-2
Estadística de Wilson	$\langle  E^2 - 1  \rangle = 0.799$
Solución	Métodos directos y mapas de diferencia de Fourier
Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados

Cantidad minimizada	$\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Configuración absoluta	Parámetro de Flack: 0.000(14)
Corrección por extinción	No aplica
Átomos de hidrógeno	Posiciones idealizadas, modelo Riding con U isotrópica fija. Se omitieron los átomos de hidrógeno para las moléculas de agua O901 a O904.
Restricciones <sup>(b)</sup>	111 restricciones: C1-C3, C2-C3, C3-C4 y distancias de enlace similares se restringieron a 1.52(2) Å para grupos <i>i</i> -Pr. En grupos ClO <sub>4</sub> las distancias de enlace Cl-O se restringieron a 1.39(2)Å y las separaciones O...O se restringieron a 1.39(2)
Esquema de pesos	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.1036 P)^2 + 32.8900 P^{-1}]$ donde $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$
Parámetros refinados	1155
Índices R finales [ $I > 2 \sigma(I)$ ] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 6.58 \%$ , $wR_2 = 16.17 \%$
Índices R finales [todos los datos] <sup>(a)</sup>	$R_1 = 9.06 \%$ , $wR_2 = 18.06 \%$
Bondad de ajuste en $F^2$ <sup>(a)</sup>	$S = 1.018$
$\Delta/\sigma$ mayor y promedio	0.226, 0.012
Razón datos/parámetros	9090 / 1155
Máxima diferencia pico-valle	2.062 e.Å <sup>-3</sup> , - 1.912 e.Å <sup>-3</sup>
Solución y refinamiento	Sylvain Bernès, IC-UAP, Puebla.

(a)

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para  $R_{\text{int}}$ , ambas sumatorias involucran todas las reflexiones input para las cuales se promedia más de una simetría equivalente. Para  $S$ ,  $m$  es el número de reflexiones observadas y  $n$  es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos distintos al hidrógeno.

## CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS DE $Pb^{2+}$ CON ALGUNOS L-AMINOÁCIDOS.

### Abreviaturas y unidades:

Aminoácidos: todas las constantes se refieren a los aminoácidos L.

Medio: concentración expresada en moles por litro.

T: temperatura en °C

### Complejo:

ML	Catión metálico con un ligante desprotonado
ML <sub>2</sub>	Catión metálico con dos ligantes desprotonados
ML <sub>3</sub>	Catión metálico con tres ligantes desprotonados
MLH	Catión metálico con un ligante zwitteriónico
ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Catión metálico con dos ligante zwitteriónicos
ML <sub>2</sub> H	Catión metálico con un ligante zwitteriónico y uno desprotonado
MLH <sub>-1</sub>	Catión metálico con un ligante desprotonado y un OH <sup>-</sup>
ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub>	Catión metálico con dos ligantes desprotonados y un OH <sup>-</sup>

### Método:

Pol	Polarografía
Gl	Electrodo de vidrio
Sp	Espectrofotometría
EMF	Fuerza Electromotriz
ISE	Electrodo Selectivo de Iones
Vlt	Voltamperometría
Sol	Solubilidad
Dis	Distribución

$\log \beta$ : constante de formación del complejo a partir de los ligantes y el catión metálico libre.

Aminoácido	Metodo	Medio	T	Complejo	log $\beta$	Ref.
Cisteína	Pol	0.15 KNO <sub>3</sub>	25	ML	12.20	1955Lma, 1995B
Cisteína		0.15 Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25	ML	12.75	
Cisteína	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	25	ML	12.20	1955LMa
Cisteína	Gl	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	11.39	1964LMa, 1995B
Cisteína	Gl	0.1 NaClO <sub>4</sub>	20	ML	12.75	1965D, 1995B
Cisteína				ML <sub>2</sub>	16.91	
Cisteína				ML <sub>3</sub>	19.50	
Cisteína	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	13.16	1973CTb, 1995B
Cisteína				ML <sub>2</sub>	19.20	
Cisteína				ML <sub>3</sub>	22.47	
Cisteína	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	13.36	1973CTb
Cisteína				ML <sub>2</sub>	19.20	
Cisteína				ML <sub>3</sub>	22.47	
Cisteína	Gl	0.1 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	11.45	1974RMa
Cisteína	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	12.21	1976CWa, 1995B
Cisteína				ML <sub>2</sub>	18.57	
Cisteína				MLH	17.35	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H	27.48	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub>	7.33	
Cisteína	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	10	ML	13.58	1976CWb, 1995B
Cisteína				MLH	17.97	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H	28.42	
Cisteína			25	ML	13.21	
Cisteína				MLH	17.43	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H	27.30	
Cisteína			40	ML	12.83	
Cisteína				MLH	16.97	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H	26.45	
Cisteína	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	12.20	1982BMb, 1995B
Cisteína				ML <sub>2</sub>	15.90	
Cisteína				MLH	16.16	
Cisteína				ML <sub>2</sub> H	25.10	
Cisteína				MLH <sub>-1</sub>	2.04	
Cisteína	Sp	0.5 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	12.21	1982NAb, 1995B
Metionina	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	25	ML	4.40	1955LMa, 1995B

Aminoácido	Método	Medio	T	Complejo	log β	Ref.
Serina	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	37	ML	4.41	1967S, 1995B
Serina				ML <sub>2</sub>	7.51	
Serina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.05	1973CTb, 1995B
Serina				ML <sub>2</sub>	8.27	
Serina				ML <sub>3</sub>	9.96	
Serina	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.86	1979KMa, 1995B
Serina				MLH	11.00	
Serina				MLH <sub>-1</sub>	-3.15	
Serina		15% DMF (v/v)		ML	4.78	1979SGa, 1995B
Serina				ML <sub>2</sub>	8.48	
Serina				ML <sub>3</sub>	10.91	
Serina		15% DMSO (v/v)		ML	5.18	
Serina				ML <sub>2</sub>	8.81	
Serina				ML <sub>3</sub>	11.25	
Serina	Gl	0.5 KNO <sub>3</sub>	25	ML	4.48	1979SGc
Serina				ML <sub>2</sub>	8.00	
Serina				ML <sub>3</sub>	10.69	
Serina	Pol	0.7 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.71	1986CS, 1995B
Serina				ML <sub>2</sub>	7.88	
Serina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.25	1988BFa
Serina				ML <sub>2</sub>	8.40	
Serina				MLH	10.88	
Serina				ML <sub>2</sub> H	15.5	
Serina				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	21.2	
Serina	Pol	0.1 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.80	1989SC, 1995B
Serina				ML <sub>2</sub>	7.90	
Serina	Gl	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	4.66	1990RAb
Serina				MLH <sub>-1</sub>	-3.53	
Serina		10% p/p EtOH/H <sub>2</sub> O		ML	4.89	
Serina				MLH <sub>-1</sub>	-3.57	
Serina		25% p/p EtOH/H <sub>2</sub> O		ML	5.25	
Serina				MLH <sub>-1</sub>	-3.53	
Treonina	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	37	ML	4.43	1967S, 1995B
Treonina				ML <sub>2</sub>	7.20	

Aminoácido	Método	Medio	T	Complejo	log β	Ref.
Treonina	Pol	0.5 KNO <sub>3</sub>	20	ML	2.61	1973RG, 1995B
Treonina		20% DMF		ML	2.75	
Treonina		20% DMSO		ML	2.92	
Treonina	Pol	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.74	1989SC, 1995B
Treonina				ML <sub>2</sub>	7.80	
Asparagina	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.36	1964RSe
Asparagina				ML <sub>2</sub>	6.23	
Asparagina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.91	1973CTb, 1995B
Asparagina				ML <sub>2</sub>	7.82	
Asparagina				ML <sub>3</sub>	8.82	
Asparagina	Pol	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML <sub>2</sub>	6.42	1986SSa, 1995B
Asparagina			35	ML <sub>2</sub>	6.09	
Asparagina			45	ML <sub>2</sub>	5.75	
Asparagina	EMF (Pb/Hg)	1.0 NaCl	25	ML	3.60	1996BFa
Asparagina				ML <sub>2</sub>	5.29	
Asparagina				MLH	8.50	
Asparagina				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	18.70	
Glutamina	Pol	0.6 NaNO <sub>3</sub>	25	ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub>	10.16	1969LC, 1995B
Glutamina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.70	1973CTb, 1995B
Glutamina				ML <sub>2</sub>	8.37	
Glutamina				ML <sub>3</sub>	10.12	
Ac. Aspártico	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	5.88	1964RSe
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub>	7.38	
Ac. Aspártico	Vlt	0.3 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	6.03	1971KTd
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub>	8.18	
Ac. Aspártico	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	6.67	1973CTb
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub>	9.43	
Ac. Aspártico				MLH	12.28	
Ac. Aspártico	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	6.02	1979KMa
Ac. Aspártico	ISE	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	6.08	1985DVa
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub>	8.51	
Ac. Aspártico	EMF	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	6.0	1989BFa
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub>	8.30	
Ac. Aspártico				MLH	11.5	
Ac. Aspártico				MLH <sub>2</sub>	14.33	
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub> H	16.3	

Aminoácido	Método	Medio	T	Complejo	log β	Ref.
Ac. Aspártico				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	22.35	
Ac. Glutámico	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.6	1964RSe
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub>	6.22	
Ac. Glutámico	Vlt	0.3 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.7	1974KOc
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub>	8.55	
Ac. Glutámico	ISE	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.57	1985DVa
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub>	7.75	
Ac. Glutámico	EMF	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.6	1989BFa
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub>	6.8	
Ac. Glutámico				MLH	11.49	
Ac. Glutámico				MLH <sub>2</sub>	14.36	
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub> H	15.18	
Ac. Glutámico				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	22.2	
Histidina	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	25	ML	6.84	1955LMa
Histidina	Gl	0.15 KNO <sub>3</sub>	37	ML	5.96	1967PSd
Histidina				ML <sub>2</sub>	8.96	
Histidina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	6.9	1973CTb
Histidina				ML <sub>2</sub>	9.81	
Histidina	Gl	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.95	1976PSb
Histidina				ML <sub>2</sub>	10.11	
Histidina				ML <sub>2</sub> H	17.13	
Histidina				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	23.39	
Glicina	Gl	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML <sub>2</sub>	7.7	1955MMa
Glicina	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	5.11	1964RSe
Glicina				ML <sub>2</sub>	7.08	
Glicina	Gl	0.5 KNO <sub>3</sub>	25	ML	4.36	1969HLa
Glicina				ML <sub>2</sub>	7.62	
Glicina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.6	1975CMa
Glicina				MLH	11.396	
Glicina				MLH <sub>-1</sub>	2.142	
Glicina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.75	1976CWb
Glicina				MLH	11.88	
Glicina				MLH <sub>-1</sub>	1.89	
Glicina	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.78	1978BSb
Glicina				ML <sub>2</sub>	7.66	
Glicina				MLH	10.75	
Glicina				ML <sub>2</sub> H	14.7	
Glicina				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	21.15	
Glicina	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.46	1979KMa
Glicina				ML <sub>2</sub>	9.32	

Aminoácido	Método	Medio	T	Complejo	log β	Ref.
Glicina				MLH	12.60	
Glicina				MLH <sub>-1</sub>	-2.77	
Glicina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.28	1979MTa
Glicina				ML <sub>2</sub>	8.32	
Glicina				MLH	11.41	
Glicina	ISE	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.0	1980NWa
Glicina				ML <sub>2</sub>	7.73	
Glicina	Vlt	1.5 KNO <sub>3</sub>	25	ML	4.28	1984LSa
Glicina				ML <sub>2</sub>	6.58	
Glicina	ISE	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.63	1985DVa
Glicina				ML <sub>2</sub>	8.1	
Alanina	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.18	1964RSe
Alanina				ML <sub>2</sub>	6.83	
Alanina	Gl	0.37 KNO <sub>3</sub>	20	ML	4.15	1966SWa
Alanina				ML <sub>2</sub>	9.39	
Alanina	ISE	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.4	1977BOa
Alanina				MLH	10.74	
Alanina				ML <sub>2</sub> H	15.2	
Alanina				ML <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	21.2	
Alanina	Gl	1.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	5.43	1982BMb
Alanina				ML <sub>2</sub>	9.22	
Alanina				MLH	12.71	
Alanina				MLH <sub>-1</sub>	3.02	
Alanina	ISE	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.43	1985DVa
Alanina				ML <sub>2</sub>	7.0	
Valina	Vlt	1.0 KNO <sub>3</sub>	30	ML	4.02	1964RSe
Valina				ML <sub>2</sub>	5.89	
Leucina	Dis	0.1 NaClO <sub>4</sub>	35	ML	5.2	1985SRa
Leucina				ML <sub>2</sub>	8.7	
Leucina	Gl	0.1 KNO <sub>3</sub>	25	ML	5.07	1990RAb
Leucina				MLH <sub>-1</sub>	-3.64	
Fenilalanina	Gl	0.37 KNO <sub>3</sub>	20	ML	4.01	1966SWa
Fenilalanina				ML <sub>2</sub>	8.84	
Fenilalanina	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.63	1973CTb
Fenilalanina				ML <sub>2</sub>	8.35	
Triptófano	Gl	0.37 NaNO <sub>3</sub>	20	ML	5.07	1971WSa
Triptófano				ML <sub>2</sub>	9.62	
Triptófano	Gl	3.0 NaClO <sub>4</sub>	25	ML	4.89	1973CTb
Triptófano				ML <sub>2</sub>	10.27	

## Referencias:

- 1955LMa N Li, R Manning; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5225 (1955)  
 1955MMa H Mackenzie, D Mellor; *Australian J. Chem.*, 14, 562 (1955)  
 1964LMa G Lenz, A Martell; *Biochemistry*, 3, 745; 750 (1964)  
 1964RSe G Rao, R Subrahmanya; *Proc. Indian Acad. Sci.*, 60, 165; 185 (1964)  
 1965D D.A. Doornbos; Thesis, University of Rijks, Groningen, Netherlands (1965)  
 1966SWa V Simeon, O Weber; *Croat. Chem. Acta*, 38, 161 (1966)  
 1967PSd D Perrin, V Sharma; *J. Chem. Soc. (A)*, 724 (1967)  
 1967S VS Sharma, Biochi; *Biophys. Acta*, 148, 31 (1967)  
 1969HLa D Hopgood, D Leussing; *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3740 (1969)  
 1969LC TT Lai, MC Chen; *Talanta*, 16, 544 (1969)  
 1971KTd M Kodama, S Takahashi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 697 (1971)  
 1971WSa O Weber, V Simeon; *Biochim. Biophys. Acta*, 244, 94 (1971)  
 1973CTb AM Corrie, MLD Touche and DR Williams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2561 (1973)  
 1973RG PC Rawat, CM Gupta; *Indian J. Chem.*, 11, 186 (1973)  
 1974KOc M Kodama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1547 (1974)  
 1974RMa S Ramamoorthy, P Manning; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1671 (1974)  
 1975CMA A Corrie, G Makar, D Williams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 105 (1975)  
 1976CWA A Corrie, M Walker, D Williams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1012 (1976)  
 1976CWB A Corrie, D Williams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1068 (1976)  
 1976PSb L Pettit, J Swash; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 588 (1976)  
 1977BOa E Bottari; *Ann. Chim. (Rome)*, 67, 329 (1977)  
 1978BSb E Bottari, C Severini; *J. Coord. Chem.*, 8, 69 (1978)  
 1979KMa Y Khayat, M Cromer-Morin, J Scharff; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1496 (1979)  
 1979MTa M Maeda, Y Tanaka, G Nakagawa; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 705 (1979)  
 1979SGa NP Sachan, CM Gupta; *Indian J. Chem.*, 17A, 622 (1979)  
 1979SGc NP Sachan, CM Gupta; *Indian J. Chem.*, 18A, 83 (1979)  
 1980NWA G Nakagawa, H Wada, T Sako; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1303 (1980)  
 1982BMB Y Bizri, M Cromer-Morin, J Scharff; *J. Chem. Res. (S)*, 7, 192 (1982)  
 1982NAb A Napoli; *Ann. Chim. (Rome)*, 72, 575 (1982)  
 1984LSa Liu Qitao, Song Kuiyuan, Song Ximing; *Acta Chimica Sinica*, 1145 (1984)  
 1985DVA R Diez-Caballero et al; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 688 (1985)  
 1985SRa S Singh, B Radna Pani, M Vyas, K Yadava; *Pol. J. Chem.*, 59, 1021 (1985)  
 1986CS MM Correia Dos Santos, MLS Somoês Gonçalves; *J. Electroanal. Chem.*, 208, 137 (1986)  
 1986SSa S Sharma, KK Saxena, RS Saxena; *Trans. SAEST*, 21, 127 (1986)  
 1989BFa E Bottari, M Festa, R Jasonowska; *J. Coord. Chem.*, 20, 209 (1989)  
 1989SC RK Saxena, CPS Chandel, CM Gupta; *Indian J. Chem.*, 28A, 625 (1989)  
 1990RAB F Rey, J Antelo, F Arce, F Penedo; *Polyhedron*, 9, 665 (1990)  
 1995B G Berthon, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 7, pp. 1117-1240, (1995)  
 1996BFa E Bottari, M Festa; *Chem. Speciation Bioavail.*, 8, 75 (1996)

## RECUPERACIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS QUE CONTIENEN PLOMO (II).

Este trabajo de tesis no podría omitir una sección de tratamiento de residuos, tomando en cuenta que se trabajaron con sales y óxido de plomo durante todo su desarrollo experimental.

El primer paso para tratar cualquier clase de residuos se debe tomar antes de generarlos. Se debe planear cuál será la mejor forma de almacenarlos y decidir si hay algún compuesto en específico que no se deba mezclar con el resto de los residuos. Para tratar un metal específico es importante tener cuidado al clasificarlo y separarlo, para que la recuperación tenga mínimas interferencias de otros metales.

La mezcla de residuos que se generó durante este trabajo contenía aminoácidos, sales de plomo (nitrato y perclorato), así como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{KI}$ . Todos los residuos, tanto sólidos como solubles, se almacenaron juntos.

A continuación se sugiere un método para recuperar el metal en forma de una sal reutilizable, nitrato de plomo:

Primero, se debe estar seguro de que los residuos contengan plomo con una prueba de  $\text{KI}^*$ .

Si la mezcla contiene plomo se trata primero con una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ó  $\text{NaHCO}_3^*$  y en seguida se observa la precipitación de un sólido blanco ( $\text{PbCO}_3$ ). La disolución de carbonato o bicarbonato de sodio

---

\* La prueba se lleva a cabo en medio neutro o ligeramente ácido. Se pone una gota de la solución problema y una gota de solución de  $\text{KI}$ . La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado amarillo intenso ( $\text{PbI}_2$ ).

\* Estos reactivos pueden ser grado técnico.

se agrega hasta que ya no se observe más precipitación. El sólido formado se filtra y enjuaga con agua fría.

El  $\text{PbCO}_3$  separado se suspende en un volumen muy pequeño de agua, que apenas lo cubra, entonces se adiciona poco a poco  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta que todo el carbonato haya reaccionado<sup>†</sup>. La mezcla se pone a agitar y calentar de nuevo por 10 minutos.

La disolución resultante se filtra en caliente. Si después de filtrar la solución tiene mucho color, se puede agregar un poco de carbón activado y agitar con calentamiento 10 minutos para adsorber las impurezas coloridas. Después de este proceso la mezcla se vuelve a filtrar en caliente.

La solución resultante se enfría para inducir la cristalización de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Para favorecer la cristalización, además de enfriar, se puede añadir etanol en proporción aproximada 1:1; es decir añadir un volumen de etanol equivalente al volumen de la disolución acuosa que se tenga.

La sal cristalizada se filtra, se enjuaga con etanol frío, se seca y se almacena para su posterior utilización. Si se considera necesario el nitrato de plomo se puede recrystalizar.

Se debe repetir la prueba para verificar el contenido de plomo en las aguas madres que quedan como residuo de esta recuperación. Es muy probable que la prueba resulte positiva; entonces se debe evaporar el volumen de la solución hasta la tercera parte para inducir nuevamente la cristalización. Este proceso se repite hasta que la prueba ya no dé positiva, lo cuál seguramente ocurrirá después de la primera evaporación.

Con ayuda de la técnica de difracción de polvos se determinó que la sal recuperada era  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  puro.

---

<sup>†</sup> Es importante que la adición sea lenta y se haga en la campana, por que la reacción produce burbujeo abundante y violento; además de despedir vapores producto de la oxidación de algunos componentes de la mezcla (por ejemplo, vapores de  $\text{I}_2$  o  $\text{NO}$ .)