



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y
CATALÍTICAS DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE COBRE (II)

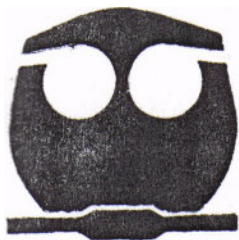
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

INGRID AMARANTA MEMBRILLO SOLIS



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

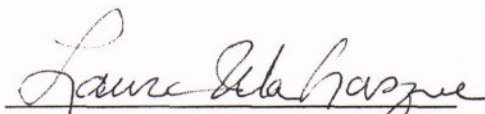
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Laura María Gasque Silva
Vocal	Prof. Armando Marín Becerra
Secretario	Prof. Anatoli Iatsimirski
Primer suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa
Segundo suplente	Prof. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

Sitio donde se desarrolló el tema:

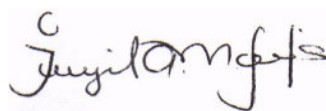
Laboratorio 216, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.



Dra. Laura María Gasque Silva
Asesora



Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar
Supervisor Técnico



Ingrid Amaranta Membrillo Solís
Sustentante

**A Margarita, mi madre
A mis hermanas, Greta y Marlene
A mis abuelos, José Guadalupe y Elvira**

Su cariño, apoyo y confianza,
la luz que resplandece al final del túnel

Agradecimientos

Al programa PAPIIT por el apoyo económico para realizar este proyecto de investigación.

Al subprograma 121, por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

A la Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos por el apoyo económico que me brindaron durante mis estudios de licenciatura.

Al jurado del presente trabajo por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A la Dra. Laura Gasque, por darme la oportunidad de aprender y crecer al lado de una gran académica y de un gran ser humano.

Al Dr. Víctor Ugalde, por brindarme su invaluable e incondicional apoyo durante todo este tiempo, pero sobre todo, por brindarme su amistad.

Al Dr. Ignacio González, por sus valiosos comentarios y sugerencias, y por dedicar parte de su tiempo a la discusión de este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio 216 por los momentos compartidos, y por la ayuda que me brindaron para realizar este trabajo.

A Dios, a mis familiares y amigos, quienes me han acompañado a lo largo de este sinuoso camino: a mis padres y hermanas; a mis abuelos; a mis tías (en especial Irene, Emma y Lety), tíos, primas y primos; a Karen, Chelita, Sandra, Ari, Paulina, Lucero, Humberto, Cesar, Pablo, Lalo, Oscar, Petit John y Quique. ¡Muchas gracias!

Y no tengo palabras para expresar mi profundo agradecimiento a la institución que me ha visto crecer como estudiante y como persona, que me ha regalado muchos de los momentos más gratos de mi vida, y con la que siempre estaré en deuda por todo lo que ha significado y significa ser parte de ella: la máxima casa de estudios, la UNAM.

...pero ella es más importante que todas ustedes; porque yo la he regado; porque la protegí contra el frío con mi campana de vidrio; porque la resguardé contra el viento con el biombo; porque le maté los gusanos (excepto dos o tres que se hicieron mariposas). Porque he escuchado sus lamentos y a veces cómo se envanecía y hasta cómo se callaba. Porque es mi rosa.

[...]

–Lo esencial es invisible a los ojos –repitió el principito para recordarlo

–El tiempo que perdiste con tu rosa es lo que la hace tan importante.

–El tiempo que perdí con mi rosa –repitió el principito a fin de recordarlo.

–Los hombres han olvidado esta verdad –dijo el zorro– Pero tú no debes olvidarla. Eres responsable para siempre de lo que has domesticado. Eres responsable de tu rosa...

“El principito”
Antoine de Saint-Exupéry

**Porque las pequeñas y grandes cosas
que han iluminado este sendero
van mas allá de la casualidad**

Índice

Abreviaturas	9
Introducción	11
Capítulo 1 Antecedentes	13
1.1 Química del cobre	13
1.1.1 Química de coordinación del cobre	13
1.1.2 Propiedades redox del cobre	16
1.1.3 Propiedades catalíticas del cobre	17
1.2 El cobre en los seres vivos	18
1.2.1 Las metaloproteínas de cobre	18
1.2.2 Propiedades y funciones de las metaloproteínas de cobre	20
1.2.3 Tirosinasa y catecol oxidasa	21
1.3 Imitando a las enzimas: los sistemas modelo	23
1.3.1 Descripción de los sistemas modelo	23
1.3.2 Evaluación de la actividad catalítica: el modelo de Michaelis-Menten	24
1.3.3 Electroquímica de los sistemas modelo: voltamperometría cíclica	27
1.3.4 Sistemas modelo de la catecol oxidasa	30
1.4 Complejos de cobre derivados de imidazol, aminas y aminoácidos	31
1.4.1 Aspectos generales	31
1.4.2 Cu ₂ Glimeim	32
1.4.3 Cu ₂ Dimeim	33
Capítulo 2 Objetivos	36
Capítulo 3 Parte experimental	37
3.1 Reactivos	37
3.2 Estudios catalíticos	37
3.2.1 Estudios en MeCN/H ₂ O _{pH}	39
3.2.1.1 Variación del pH	40
3.2.1.2 Variación de la concentración del catalizador	40
3.2.1.3 Variación de la concentración del sustrato	41

3.2.2 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH}	41
3.2.2.1 Variación del pH	42
3.2.2.2 Variación de la concentración del catalizador	43
3.2.2.3 Variación de la concentración del sustrato	43
3.3 Estudios electroquímicos	44
3.3.1 Estudios en MeCN/H ₂ O _{pH}	44
3.3.2 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH}	45
Capítulo 4 Resultados y discusión	48
4.1 Estudios de la actividad catalítica de los complejos dinucleares de cobre	48
4.1.1 Estudios en MeCN/H ₂ O	48
4.1.1.1 Variación del pH	48
4.1.1.2 Variación de la concentración del catalizador	50
4.1.1.3 Variación de la concentración del sustrato	52
4.1.2 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH}	54
4.1.2.1 Variación del pH	54
4.1.2.2 Variación de la concentración del catalizador	55
4.1.2.3 Variación de la concentración del sustrato	56
4.1.3. Comparación de los parámetros cinéticos	58
4.2 Estudios electroquímicos	62
4.2.1 Estudio de Cu(NO ₃) ₂	63
4.2.1.1 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH=7.5}	63
4.2.1.2 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH=8.0}	66
4.2.1.3 Estudios en MeCN/H ₂ O _{pH=7.5}	69
4.2.1.4 Comparación de los parámetros electroquímicos de Cu(NO ₃) ₂	70
4.2.2 Estudios de los complejos dinucleares de cobre	71
4.2.2.1 Estudios en MeCN/H ₂ O _{pH}	71
4.2.2.1.1 Estudios del complejo Cu ₂ Dimeim en MeCN/H ₂ O _{pH=7.5}	71
4.2.2.1.2 Estudios del complejo Cu ₂ Dimeim en MeCN/H ₂ O _{pH=8.0} y MeCN/H ₂ O _{pH=8.5}	74
4.2.2.1.3 Estudios del complejo Cu ₂ Glimeim en MeCN/H ₂ O _{pH=7.5}	78
4.2.2.1.4 Estudios del complejo Cu ₂ Glimeim en MeCN/H ₂ O _{pH=8.0} y MeCN/H ₂ O _{pH=8.5}	81
4.2.2.2 Estudios en MeOH/H ₂ O _{pH}	86
4.2.2.2.1 Estudios del complejo Cu ₂ Dimeim en MeOH/H ₂ O _{pH=7.5}	86
4.2.2.2.2 Estudios del complejo Cu ₂ Dimeim en MeOH/H ₂ O _{pH=8.0}	88

4.2.2.2.3 Estudios del complejo Cu ₂ Glimeim en MeOH/H ₂ O _{pH=7.5}	89
4.2.2.2.4 Estudios del complejo Cu ₂ Glimeim en MeOH/H ₂ O _{pH=8.0}	90
4.2.2.3 Comparación de los potenciales y corrientes de pico	92
4.3 Comparación entre los parámetros cinéticos y electroquímicos	93
Capítulo 5 Conclusiones	95
Referencias	97

Abreviaturas

Dimeim	2,8-dimetil-5,11-di-(dimetiletilendiamina)-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidroimidazo[4,5-h]imidazo[4,5-c][1,6]diazecina]
Glimeim	2,8-dimetil-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidroimidazo[4,5-h]imidazo[4,5-c][1,6]diazecina-5,11-dietanoato
Cu ₂ Dimeim	Complejo dinuclear de cobre con el ligante Dimeim
Cu ₂ Glimeim	Complejo dinuclear de cobre con el ligante Glimeim
DTBC	3,5-di- <i>ter</i> -butilcatecol
DTBQ	3,5-di- <i>ter</i> -butilquinona
MeOH	Metanol
MeCN	Acetonitrilo
H ₂ O _{pH}	Disolución amortiguadora de pH
v/v	Mezcla volumen-volumen
MeCN/H ₂ O	Mezcla acetonitrilo-agua 1:1 (v/v)
MeCN/H ₂ O _{pH}	Mezcla 1:1 (v/v) de acetonitrilo y disolución amortiguadora de pH
MeOH/H ₂ O	Mezcla metanol-agua 1:1 (v/v)
MeOH/H ₂ O _{pH}	Mezcla 1:1 (v/v) de metanol y disolución amortiguadora de pH
MES	ácido (N-[2-morfolino]etanosulfónico)
HEPES	Ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'-[2-etanosulfónico]
TRIS	Tris-(hidroximetil)aminometano
v _o	Velocidad inicial
v _{max}	Velocidad máxima
K _m	Constante de Michaelis-Menten
k _{cat}	Constante catalítica o número de recambio

Cat	Catalizador
VC	Voltamperograma cíclico
$E_{i=0}$	Potencial de circuito abierto
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
ΔE_p	Diferencia de potenciales de pico
$E_{-\lambda}$	Potencial de inversión catódico
$E_{+\lambda}$	Potencial de inversión anódico
Fc ⁺ -Fc	Sistema de referencia Ferricinio-Ferroceno

Introducción

Diversos metales de transición se encuentran en los seres vivos formando parte de un numeroso grupo de proteínas conocidas como metaloproteínas. Estos metales presentan propiedades adecuadas para intervenir en los procesos metabólicos; una de las propiedades más importantes que presentan los metales de transición es sin duda, la capacidad para estabilizar diferentes estados de oxidación. Así, la intervención en procesos de transferencia electrónica, oxidación y reducción, resulta una de las principales funciones que estos metales llevan a cabo en los sistemas biológicos.

El cobre es un ejemplo de los metales de transición que forman parte de las metaloproteínas. El grupo de las proteínas de cobre es uno de los más numerosos, siendo este metal el tercer elemento más abundante del bloque "d" en el ser humano. El cobre se encuentra también ampliamente distribuido entre animales y plantas, llevando a cabo diversas funciones, tales como el transporte de oxígeno, el transporte electrónico en la fotosíntesis, funciones antioxidantes y la catálisis de reacciones, entre otras. A las metaloproteínas que catalizan la velocidad de las reacciones se les conoce como metaloenzimas.

Las metaloenzimas de cobre catalizan un gran número de procesos biológicos, entre los cuales se encuentra la oxidación. La tirosinasa y la catecol oxidasa son metaloenzimas de cobre que participan en la catálisis de este tipo de reacciones. La melanina, por ejemplo, es el pigmento que se encuentra presente en la piel, el cabello y los ojos, y se obtiene a partir de la oxidación de la tirosina, mediante la participación de la enzima tirosinasa.

Debido a la importancia biológica de las metaloenzimas de cobre, desde hace varios años se han realizado trabajos para estudiar sus propiedades físicas y químicas, así como los mecanismos por los cuales procede la actividad biológica de estas biomoléculas, buscando con ello establecer una conexión entre sus propiedades y su actividad. Sin embargo, a causa de la complejidad de estas macromoléculas y a las dificultades que se presentan durante su manipulación experimental, esa labor no ha resultado sencilla.

Con el fin de entender más acerca de la actividad de las metaloenzimas de cobre, y encontrar nuevos catalizadores biomiméticos útiles en reacciones de interés industrial, desde hace varios años se han sintetizado y caracterizado compuestos de coordinación

de bajo peso molecular, que simulan el ambiente de los centros metálicos de las metaloenzimas y, en muchas ocasiones, las funciones que éstas desempeñan. A estos compuestos se les conoce como sistemas modelo. De forma análoga a las enzimas, la actividad catalítica de los sistemas modelo depende de diversos factores tales como el pH, efectos estéricos, la naturaleza del disolvente, el tipo de ligante y las propiedades redox de los complejos, entre otros [1].

En el desarrollo de nuevos sistemas modelo de metaloenzimas de cobre con actividad en la oxidación de catecoles, se han sintetizado y caracterizado ligantes derivados de imidazol, aminas y aminoácidos. A partir de estos ligantes se han obtenido diversos complejos dinucleares de cobre, entre los cuales se encuentran los complejos Cu_2Dimeim [2,3,4] y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ [5,6], que en estudios preeliminares han mostrado actividad catalítica en la oxidación de catecoles.

En el presente trabajo se estudia la actividad catalítica de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$, en la oxidación del 3,5-di-*ter*-butil catecol bajo diferentes condiciones experimentales de trabajo; asimismo, se muestra el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos dinucleares de cobre, con el fin de explicar los resultados obtenidos en la evaluación de sus propiedades catalíticas y determinar, mediante este análisis, algunos de los factores que afectan su actividad.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Química del cobre

1.1.1 Química de coordinación del cobre

El Cu(I), d^{10} , es un ácido blando; este catión forma sus complejos más estables con halógenos pesados, ligantes que incluyen azufre y olefinas. Los compuestos de Cu(I) son diamagnéticos y la mayoría son incoloros; en el caso de compuestos de Cu(I) que presentan color, éste es debido a transferencias de carga, si son dinucleares por transiciones en los orbitales de otro metal, o por transiciones en los orbitales del ligante.

El Cu(I) es relativamente inestable en agua; dicha inestabilidad se debe en parte a las mayores energías de red cristalina y de solvatación, así como a los mayores valores de las constantes de formación de los complejos del ion Cu(II).

El número de coordinación cuatro es el más común entre los compuestos de Cu(I); por lo general, la geometría tetraédrica predomina sobre la geometría cuadrada. Los ligantes de los complejos de Cu(I) son generalmente suaves o altamente conjugados. También existen diversos compuestos de Cu(I) con número de coordinación dos, tres y cinco; los números de coordinación superiores son muy raros (figura 1.1).

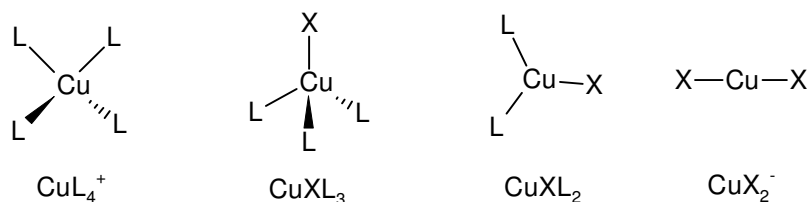


Figura 1.1 Geometría de algunos complejos de Cu (I)

Los complejos de Cu(I) se obtienen generalmente de tres formas: a) por interacción directa de los ligantes con halogenuros o triflatos; b) por reducción de los correspondientes compuestos de Cu(II); c) por reducción de Cu(II) en presencia del ligante o por el ligante mismo.

La estequiometría de los compuestos de Cu(I) proporciona pocos indicios sobre sus estructuras; éstas pueden ser muy complicadas: mononucleares, dinucleares, con puentes de halogenuros, polinucleares con el átomo de cobre bi, tri o tetracoordinado, o cadenas infinitas.

Existe un gran número de sales de Cu(II) de varios aniones, muchas de ellas solubles en agua, así como también, una gran variedad de complejos que contienen este ion. El color y las propiedades magnéticas de los compuestos de Cu(II) se deben a su configuración d^9 ; además, dicha configuración provoca que el ion esté sujeto a una distorsión geométrica si se le coloca en un ambiente de simetría cúbica, como la octaédrica, según el teorema de Jahn Teller [7,8]. Este teorema establece que para una molécula no lineal en un estado de degeneración electrónica, la distorsión debe producirse con objeto de reducir la simetría, eliminar la degeneración y reducir la energía. La distorsión consiste en una elongación a lo largo del eje z, de manera que hay una distribución de cuatro enlaces cortos y dos largos (figura 1.2). En el límite, la elongación conduce a una situación indistinguible entre la coordinación cuadrada y la coordinación “octaédrica” tetragonalmente distorsionada. La versatilidad en la esfera de coordinación de los complejos de Cu(II), generada por el efecto Jahn-Teller, produce una gran variedad de geometrías en dichos complejos. Esto es de gran relevancia ya que los centros de Cu(II) pueden permitir que la geometría sea determinada por el ligante.

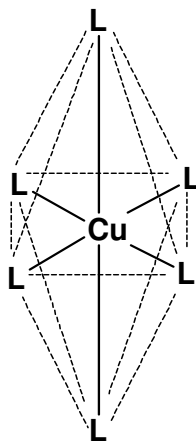


Figura. 1.2 Distorsión de la geometría octaédrica en complejos de Cu (II) originada por el efecto Jahn-Teller

El número de coordinación seis es el más común, sin embargo por el efecto Jahn-Teller se excluye la geometría octaédrica regular. Los complejos de Cu(II) con número de coordinación cinco presentan generalmente una geometría de pirámide de base cuadrada; este arreglo es común en los seres vivos así como en diversos compuestos. En

la geometría piramidal cuadrada el quinto ligante se encuentra a una distancia más grande al plano formado por los otros cuatro ligantes, y el Cu(II) comúnmente se encuentra ligeramente desplazado hacia éste. El arreglo de bipirámide trigonal es poco común.

Para el número de coordinación cuatro la geometría que generalmente se observa es plana cuadrada, sin embargo, en el estado sólido las moléculas de disolvente o moléculas adyacentes se encuentran lo suficientemente cerca del eje perpendicular al plano, de modo que la geometría que mejor describe a estos compuestos es una pirámide cuadrada o una octaédrica distorsionada.

Generalmente los complejos y compuestos de Cu(II) tienen color azul o verde. Las excepciones se pueden producir por fuertes bandas de transferencia de carga, que se encuentran al extremo azul del espectro visible, lo que genera que la sustancia tome una coloración roja o café. Los compuestos azules o verdes presentan una banda de absorción en la región 600-900 nm del espectro.

La mayoría de las sales de Cu(II) se disuelve con facilidad en agua para dar el ion acuoso, que puede escribirse como $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, pero se debe tomar en cuenta que dos de las moléculas de agua están más lejos del ión metálico que las otras cuatro. La adición de ligantes a dichas disoluciones acuosas conduce a la formación de complejos por desplazamiento sucesivo de las moléculas de agua. Por ejemplo, con NH_3 se forman de manera normal las especies $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, pero la adición de la quinta y sexta moléculas de NH_3 resulta difícil. La razón de este comportamiento fuera de lo común está relacionada con el efecto Jahn-Teller; así, las constante de formación K_5 y K_6 son realmente muy pequeñas.

Se pueden aislar muchos complejos de Cu(II) tratando disoluciones acuosas con ligantes; cuando a partir de éstos se obtienen complejos neutros, dichos complejos pueden ser poco solubles, y pueden purificarse por recristalización de disolventes orgánicos; un ejemplo de este tipo de complejos es el bis(salicilaldehidato) de cobre (II) (figura 1.3).

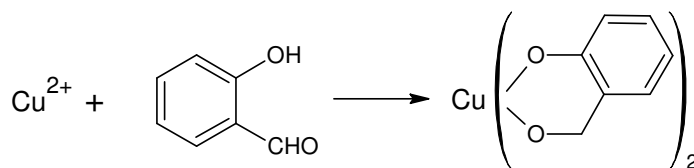


Figura. 1.3 Obtención del complejo bis (salicilaldehidato) cobre (II)

1.1.2 Propiedades redox del cobre

Como cualquier otro catión con estados de oxidación variables, las propiedades redox del cobre están fuertemente influenciadas por el pH, la naturaleza del disolvente, el tipo de ligante y la disposición de éstos en el espacio.

El Cu(I) no tiene existencia en medio ácido debido a su dismutación a Cu^{2+} y Cu^0 ; sin embargo en medio alcalino se puede estabilizar este catión por formación de óxido Cu_2O o por el efecto de agentes complejantes [9].

En la tabla 1.1 se muestran algunos valores de potencial estándar en medio acuoso de pares redox Cu(II)/Cu(I) de diversos compuestos, incluyendo algunos datos bioquímicos [1]:

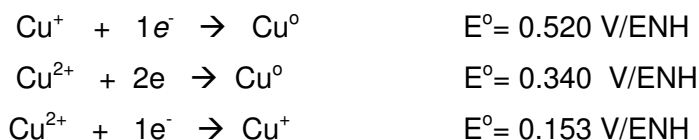
Par redox	E° (V)
Cu(II) CN ⁻ /Cu(I) (CN ⁻) ₂	+1.12
Cu(II)/Cu(I) I ⁻	+0.86
Cu(II)/Cu(I) (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) ₂	+0.59
Cu(II)/Cu(I) en lacasa	+0.42
Cu(II)/Cu(I) (piridina) ₂	+0.34
Cu(II)/Cu(I) piridina	+0.26
Cu(II)/Cu(I) (1,10-fenantrolina) ₂	+0.17
Cu(II)/Cu(I)	+0.15
Cu(II)/Cu(I) (NH ₃) ₂	-0.01
Cu(II)/Cu(I) (glicina) ₂	-0.16

Tabla 1.1 Potenciales de algunos pares redox de compuestos de Cu (II)

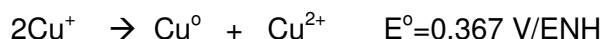
En la tabla es posible observar que el valor más alto de potencial lo presenta el complejo con el ligante más blando, el cual favorece la estabilidad de los compuestos de Cu(I); esto es de gran importancia para los sistemas biológicos en los que se encuentran involucrados ligantes con azufre, por ejemplo. En contraste, los potenciales más bajos los presentan los complejos con ligantes que tienen átomos donadores más duros, que estabilizan mejor a los compuestos de Cu(II).

Por otro lado, la importancia de la estereoquímica es claramente mostrada al comparar al complejo de bis-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina con el complejo de bis-1,10-fenantrolina. El primer ligante, debido al impedimento estérico que presenta, no es capaz de formar un complejo estable de Cu(II) con geometría plana cuadrada, pero si puede formar un complejo tetraédrico con Cu(I).

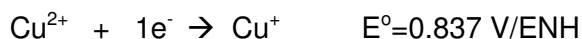
Los potenciales redox de los iones Cu(I) y Cu(II), en disolución acuosa [9], son:



De estos valores se observa que puede ocurrir una reacción de dismutación:



El caso del acetonitrilo es un claro ejemplo de cómo la estabilidad de las especies de cobre puede verse afectada por el disolvente:



El CH₃CN solvata muy efectivamente al ion Cu(I), y los halogenuros de Cu(I) tienen solubilidades relativamente altas en este disolvente contra solubilidades insignificantes en H₂O. Así el Cu(I) es más estable que el Cu(II) en CH₃CN.

1.1.3 Propiedades catalíticas del cobre

Los compuestos de cobre catalizan una serie extremadamente variada de reacciones, incluyendo a menudo aquellas en las que participa el oxígeno; la catálisis de estas reacciones se realiza bajo diversas condiciones: homogénea y heterogéneamente, en fase gaseosa, en disolventes acuosos y no acuosos, por mencionar algunas.

Los compuestos de cobre tienen muchos usos en la química orgánica tales como la catálisis de reacciones de oxidación, acoplamiento, halogenación, entre otras.

En las oxidaciones en disolución acuosa se ha propuesto la participación de radicales peroxo; sin embargo al parecer lo más probable es que los oxidantes sean especies de Cu(II) o Cu(III), y que la función del oxígeno es la de reoxidar el Cu(I) así producido. En el proceso Wacker para producir acetaldehído a partir de etileno por acción de los sistemas de cloruro de Pd-Cu, el objetivo del O₂ parece ser nuevamente la reoxidación de Cu(I).

1.2 El cobre en los seres vivos

1.2.1 Las metaloproteínas de cobre

En los sistemas biológicos el cobre se clasifica como un oligoelemento o elemento traza ya que los seres vivos que lo requieren, necesitan cantidades muy pequeñas de este metal. En el ser humano el cobre es el tercer elemento de transición más abundante, después del hierro y del zinc.

El cobre se encuentra distribuido ampliamente en plantas y animales, formando parte de diversas proteínas conocidas como metaloproteínas; estas proteínas incorporan a su estructura uno o más iones metálicos. En estas biomoléculas, el cobre puede encontrarse en los estados de oxidación (I) y (II).

Existen diferentes formas de clasificar a las metaloproteínas de cobre; comúnmente estas proteínas se clasifican con base en sus propiedades espectroscópicas [10,11,12]; en esta clasificación se distinguen 4 grupos principales, Tipo I, II, III y IV, tres de los cuales incluyen Cu(II) y uno incluye Cu(I):

Las metaloproteínas Tipo I, también llamadas proteínas azules de cobre, presentan un ion Cu(II) y llevan a cabo procesos de transferencia electrónica. Ejemplos de estas metaloproteínas son la plastocianina y la azurina (figura 1.4). Las proteínas Tipo I se caracterizan por tener una banda de absorción muy intensa alrededor de 610 nm; dicha banda puede ser originada por la existencia de uno o más enlaces cobre-cisteína, pero lo más probable es que sea producto de la simetría del sitio.

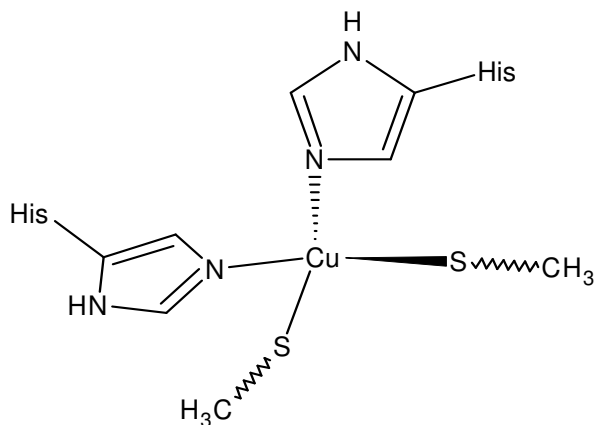


Figura 1.4 Sitio activo de enzimas de cobre Tipo I

Las estructuras cristalinas de estas proteínas indican que sus centros metálicos tienen una esfera de coordinación tetraédrica, distorsionada, que se asocia con un estado intermedio entre las geometrías tetraédrica y cuadrada. Los sitios Tipo I presentan potenciales redox relativamente altos (0.3 a 0.8 V/ENH); dichos valores de potencial pueden atribuirse a enlaces cobre-azufre y a la asimetría de la esfera de coordinación del ion metálico.

Las metaloproteínas Tipo II presentan un ion Cu(II). Estas proteínas son oxidadas, tales como la galactosa oxidasa, y oxigenasas como la dopamina- β -monooxigenasa; en adición a estas proteínas aparece la superóxido dismutasa, la cual presenta un sitio dinuclear Cu-Zn (figura 2.5); la geometría de estas proteínas es prácticamente plana cuadrada, y muestran un comportamiento espectroscópico similar al conocido del hexaacuo complejo de Cu(II). Estas proteínas muestran un comportamiento redox variable.

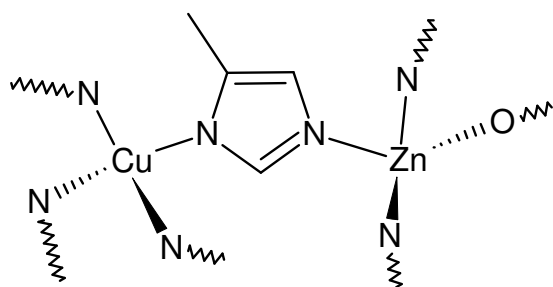


Figura. 1.5 Sitio activo de la superóxido dsimutasa

Los sitios de cobre del Tipo III son particularmente interesantes porque a pesar de tener dos iones Cu(II), estos centros son silenciosos en RPE (resonancia paramagnética electrónica). Este hecho es provocado por la disposición espacial entre los dos centros metálicos, cuya cercanía (alrededor de 3 Å) genera que los electrones desapareados de cada ion se acoplen antiferromagnéticamente, favoreciendo la disminución del paramagnetismo. Estas proteínas presentan una absorción en el espectro UV-visible en aproximadamente 330 nm. Estas proteínas funcionan como enzimas en oxigenación/oxidación. Ejemplos de los sitios Tipo III son la catecol oxidasa y la tirosinasa.

Las proteínas de Tipo IV son aquellas que no pueden clasificarse en alguno de los grupos anteriores. Normalmente presentan iones de Cu(I), o varios átomos de cobre de distintos tipos.

1.2.2 Propiedades y funciones de las metaloproteínas de cobre

Las funciones biológicas que llevan a cabo las metaloproteínas de cobre son el transporte de oxígeno, la transferencia electrónica, y la catálisis de reacciones. A las metaloproteínas que aceleran o catalizan las reacciones se les denomina metaloenzimas; éstas enlazan fuertemente a por lo menos un ion metálico, aún en estado de reposo, y para funcionar requieren la participación de dicho ion.

En las metaloproteínas de cobre, los iones metálicos forman sus enlaces más fuertes y cinéticamente inertes con el nitrógeno imínico de anillos de imidazol de residuos de histidina; en estas proteínas el cobre también puede presentar enlaces con átomos de oxígeno y azufre.

Las metaloenzimas de cobre participan en la catálisis de muchos procesos. Esto se debe en gran medida a la habilidad que tiene el cobre, y en general los metales de transición, para estabilizar diferentes estados de oxidación. Debido a la importancia de las metaloenzimas, en particular de las metaloenzimas de cobre, ha surgido un gran interés en identificar los factores que rigen el comportamiento redox de los centros metálicos de estas moléculas, ya que éstos son en gran medida los responsables de la actividad enzimática; lo anterior ha motivado el desarrollo de diversos trabajos en los cuales [14,15,16] se ha logrado identificar algunos factores:

a) *Los efectos hidrofóbicos*: un ambiente hidrofóbico eleva el potencial redox del par Cu(II)/Cu(I) estabilizando a la especie reducida de menor carga. Las estructuras determinadas por rayos X y RMN muestran que todos los sitios activos de las enzimas Tipo I se encuentran inmersos en una zona altamente hidrofóbica, lo cual puede asociarse con sus potenciales relativamente elevados, sin embargo no se ha determinado una correlación cuantitativa entre la hidrofobicidad y el potencial redox.

b) *La interacción metal-ligante*: el efecto que tiene esta interacción en el potencial redox se ha comprobado mediante estudios de mutagenésis con enzimas de cobre, encontrándose que en general una interacción Cu-O fuerte conlleva al abatimiento del potencial.

c) *La contracción de la proteína*: la proteína puede “doblar” para imponer una geometría muy similar a la del estado de transición involucrado en el proceso catalítico específico. Este factor es muy importante ya que el potencial del sitio puede modularse al dictarse la posición y la orientación de los ligantes, incluso ajustando la fuerza de los enlaces de coordinación.

En la tabla 1.2 se muestran algunos ejemplos de metaloproteínas, su función biológica y los potenciales estándar (E°) determinados para cada proteína [1,10,13]:

Proteínas de Cu	$E^\circ(V)$	Función
• Mononucleares		
Plastocianina	+0.39	Trasferencia electrónica
Azurina	+0.33	Transferencia electrónica
• Polinucleares		
Ascorbato oxidasa	+0.58	Oxidación de ascorbato
Ceruloplasmina	+0.39	Oxidación $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$
Tirosinasa	+0.37	Oxidación de fenoles

Tabla 1.2 Ejemplos de metaloproteínas de cobre, sus potenciales redox y funciones

1.2.3 Tirosinasa y catecol oxidasa

La tirosinasa y la catecol oxidasa son metaloenzimas del Tipo III, cuyos átomos de Cu(II) están coordinados con anillos de imidazol de residuos de histidina (figura 1.6). Se han identificado tres estados de las proteínas, de acuerdo con el estado de oxidación: estado *met*, estado *oxy* y estado *deoxy*. En el estado *met* (Cu(II)-Cu(II)), ambas presentan un acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones de sus sitios activos, así como un puente OH⁻ entre estos iones. El estado *oxy* se forma después de que se une O₂ o peróxido de hidrógeno en los centros metálicos. El estado reducido *deoxy* (Cu(I)-Cu(I)) no muestra un acoplamiento antiferromagnético.

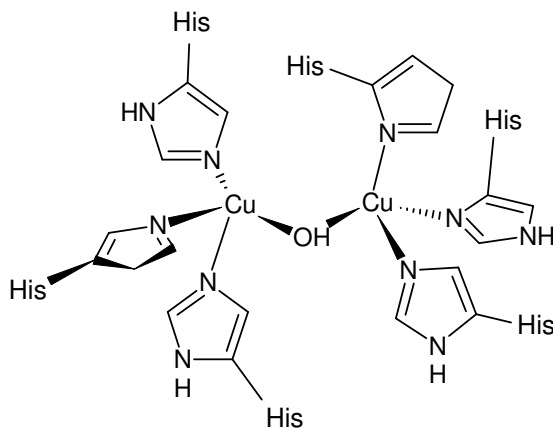


Figura 1.6 Sitio activo de las enzimas catecol oxidasa y tirosinasa.

La tirosinasa cataliza la oxidación aerobia de fenoles a catecoles (actividad cresolasa) y la oxidación de catecoles a quinonas. Esta enzima puede aislarse de una gran variedad de plantas, hongos, bacterias, mamíferos, crustáceos e insectos. La tirosinasa presenta actividad cresolasa mediante el estado *deoxy*. La *oxy*-tirosinasa hidroxila los fenoles para producir catecoles. Al finalizar este proceso la tirosinasa regresa al estado nativo *met*-tirosinasa que contiene dos iones Cu(II). Esta forma es la que está involucrada en la oxidación de los catecoles a quinonas. Esta enzima presenta a pH=7.0 un potencial redox de +0.37 V.

Recientemente se ha caracterizado la catecol oxidasa [17], también conocida como catecolasa u o-difenol oxidasa, que cataliza exclusivamente la oxidación de catecoles a quinonas. Esta enzima se puede aislar de tejidos de plantas, y algunos insectos y crustáceos. La diferencia entre la catecol oxidasa y la tirosinasa no es rigurosa, puesto que en algunas plantas, la catecol oxidasa muestra una ligera actividad en la oxidación de fenoles.

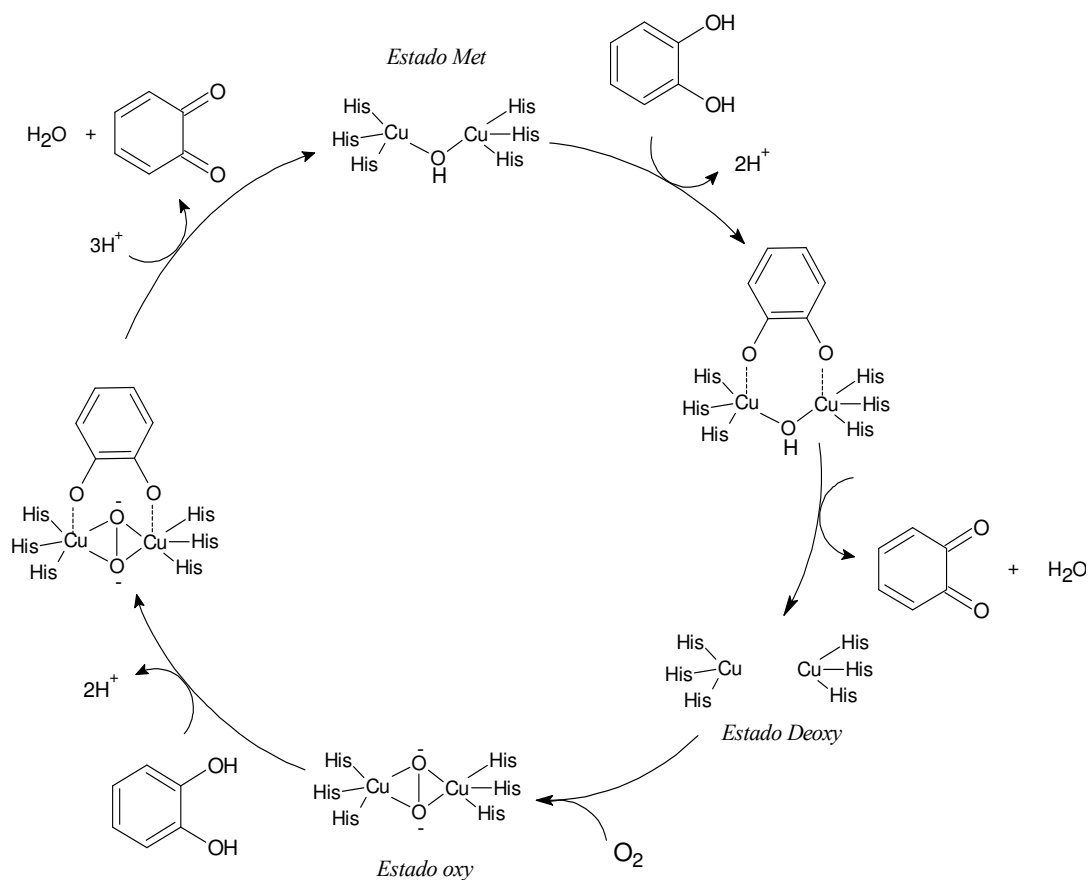


Figura 1.7 Ciclo catalítico de la enzima catecol oxidasa propuesto por Solomon

La enzima es un monómero con una masa molecular de 39 kDa y fue caracterizada por diferentes métodos espectroscópicos. Datos de difracción de rayos X revelaron un número de coordinación de cuatro para cada cobre y se surgieron una distancia de 2.9 Å entre los iones Cu(II) para la forma nativa *met*. La estructura cristalina muestra un puente hidroxilo en el sitio activo Cu(II)-Cu(II) con los dos iones de Cu(II) en una esfera de coordinación $(\mu\text{-OH})\text{Cu}(\text{His})_3$, con una geometría de pirámide trigonal para cada ion.

A partir de diversos estudios realizados sobre la catecol oxidasa y la tirosinasa, Solomon y colaboradores [18] han propuesto un mecanismo para la actividad catecolasa. Así, se ha sugerido que el mecanismo de la actividad catecolasa (figura 1.7) puede comenzar cuando la catecolasa se encuentra en los estados *met* o *deoxy*. Un sustrato difenol se une, por ejemplo, al estado *met*; enseguida se oxida el sustrato a la primera quinona, mientras que la enzima se reduce al estado *deoxy*; la unión de la enzima en el estado *deoxy* con una molécula de dióxigeno da lugar al estado *oxy*, el cual es atacado por una segunda molécula de sustrato; ésta se oxida y la enzima regresa a su estado *met*, cerrando así el ciclo catalítico.

1.3 Imitando a la naturaleza: los sistemas modelo

1.3.1 Descripción de los sistemas modelo

Debido a la importancia biológica de las metaloenzimas de cobre, se han realizado una gran cantidad de estudios para entender la participación de los iones metálicos, y determinar el mecanismo por los cuales se conduce la actividad de este singular grupo de enzimas. Sin embargo, el estudio de las propiedades responsables de la función biológica de las proteínas de cobre resulta complicado por el gran tamaño de estas biomoléculas y por las dificultades experimentales que se presentan durante la manipulación experimental de las metaloenzimas, debido a la alta sensibilidad de estas moléculas a cambios de pH, temperatura, salinidad, entre otros. Por tal razón, se han desarrollado una gran variedad de compuestos de coordinación de bajo peso molecular que reproducen el ambiente de los sitios metálicos de estas metaloproteínas. A estos compuestos se les denomina sistemas modelo.

A través de la simulación del ambiente local de los sitios metálicos, y mediante cambios sistemáticos sobre dicho ambiente, se ha intentado obtener una correlación entre las propiedades fisicoquímicas y las funciones de las metaloenzimas. Se ha propuesto tres tipos de sistemas modelo para los diferentes objetivos de estudio de estos compuestos, análogos de las metaloproteínas [13]:

a) *Modelo especulativo*: ayudan a deducir la estructura del sitio activo, comparando las propiedades espectroscópicas de las enzimas con sus análogos, y de esta forma proponer una estructura de los sitios activos por comparación.

b) *Modelo corroborativo*: contribuye a una mejor comprensión de la estructura y reactividad de los sitios activos en las metaloproteínas.

c) *Modelo funcional*: este tipo de modelos sirven para aplicar el conocimiento de la estructura y propiedades del sitio activo de las metaloproteínas, es decir, reproducir la función del sitio activo.

Al intentar reproducir la función del sitio activo de las metaloenzimas se debe tomar en cuenta que probablemente en las enzimas, la parte protéica que rodea al sitio activo desempeña un papel importante en la catálisis, modulando la conformación de éste para que la catálisis se más efectiva. Evidentemente en los sistemas modelos la modulación de la conformación del sitio activo es menor dado que los modelos son moléculas más pequeñas. Por tanto, un modelo puede reproducir exactamente las propiedades fisicoquímicas del sitio activo, sin embargo esto no significa que pueda reproducir las características funcionales de la enzima.

1.3.2 Evaluación de la actividad catalítica: el modelo de Michaelis-Menten

Comúnmente la actividad catalítica de las enzimas es evaluada utilizando el modelo de Michaelis-Menten [19,20,21,22]. También este modelo ha sido utilizado para evaluar la actividad catalítica de diversos sistemas modelo de metaloenzimas, entre los que se encuentran los sistemas modelo de la *tirosinasa* y la *catecol oxidasa*.

El modelo enzimático de Michaelis-Menten considera que la reacción catalítica global está constituida por dos etapas.

En la primera etapa se forma un complejo entre el catalizador y el sustrato; en la segunda etapa de la reacción, el complejo se descompone al producto y al catalizador:



También este modelo asume que la velocidad de la reacción está limitada por la segunda etapa de la reacción catalítica, es decir por el rompimiento del complejo CatS para obtener el catalizador libre y el producto:

$$\text{velocidad de la reacción} = k_2[\text{CatS}]$$

Para utilizar el modelo de Michaelis-Menten, la velocidad de la reacción debe ser evaluada en los primeros instantes (velocidad inicial), cuando la concentración del producto es pequeña, y por lo tanto la reacción inversa puede considerarse insignificante.

Si se aplica el Principio del Estado Estacionario al complejo CatS [23], entonces se puede considerar que la concentración de este complejo se mantiene constante durante la reacción, por lo que sus velocidades de formación y destrucción son iguales:

$$\text{velocidad de formación de CatS} = \text{velocidad de destrucción de CatS}$$

$$k_1[\text{Cat}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{CatS}]$$

Si se despeja [CatS] de la expresión anterior, y se asume que en la reacción catalítica la concentración del catalizador libre es igual a la concentración inicial del catalizador menos la concentración del catalizador complejado con el sustrato, $[\text{Cat}] = [\text{Cat}]_0 - [\text{CatS}]$, es posible llegar a una expresión para la velocidad inicial de la reacción (v_o), en términos de las concentraciones de sustrato y de catalizador:

$$v_o = k_2[\text{CatS}] = k_2 \left[\frac{[\text{Cat}]_0 [\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\text{S}]} \right]$$

La relación entre las constantes cinéticas se ha definido como la constante de Michaelis-Menten, K_m :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

La velocidad máxima a la que puede llegar la reacción (v_{max}) ocurre cuando todo el catalizador está unido al sustrato, $[Cat]_0 = [CatS]$:

$$v_{max} = k_2[Cat]_0$$

Así finalmente se obtiene la expresión más conocida de la ecuación de Michaelis-Menten:

$$v_o = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

De acuerdo con la ecuación de Michaelis-Menten, la velocidad inicial de la reacción es linealmente dependiente de la concentración del catalizador cuando se mantiene constante la concentración del sustrato. Por otro lado, cuando se mantiene constante la concentración de la enzima, a bajas concentraciones de sustrato la velocidad inicial es linealmente dependiente de dicha concentración, mientras que en altas concentraciones de sustrato la velocidad de la reacción se vuelve constante y tiende a un valor máximo (figura 1.8).

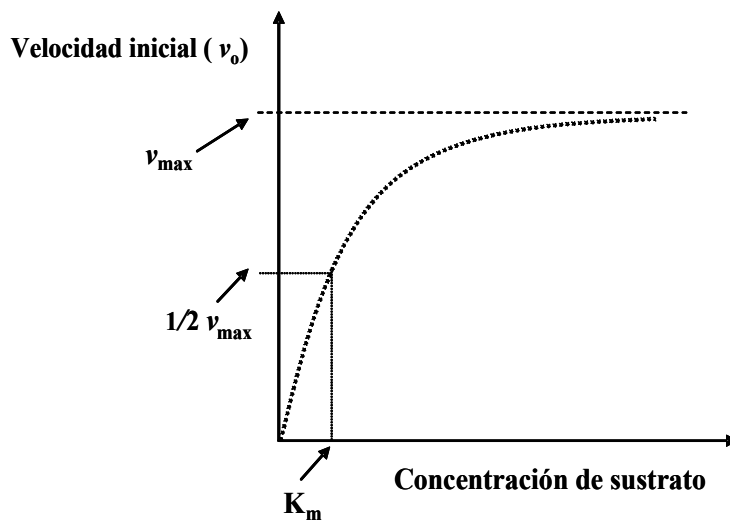


Figura 1.8 Gráfica del comportamiento típico Michaelis-Menten para la velocidad de la reacción enzimática en función de la concentración del sustrato

La constante de velocidad k_2 también es conocida como constante catalítica k_{cat} o número de recambio, es decir el número de moléculas de sustrato transformadas en producto por unidad de tiempo por molécula de catalizador.

La constante K_m , puede utilizarse como un indicador de la afinidad de la enzima por el sustrato; dado que K_m relaciona las constantes cinéticas del proceso catalítico global, si $k_2 \ll k_{-1}$ entonces la constante de Michaelis-Menten se convierte en $K_m = k_{-1}/k_1$,

siendo esta relación equivalente a una constante de disociación del complejo CatS; así, un valor pequeño de K_m indica una gran afinidad del catalizador por el sustrato.

Puesto que K_m y k_{cat} son características diferentes del proceso catalítico, el cociente k_{cat}/K_m es utilizado como una medida de la eficiencia catalítica, de modo que este parámetro resulta muy adecuado para comparar las actividades de diferentes catalizadores frente a un mismo sustrato, o bien, las actividades catalíticas de un mismo catalizador frente a diferentes sustratos. Así, entre mayor sea el valor del cociente k_{cat}/K_m , mayor será la eficiencia catalítica.

1.3.3 Electroquímica de los sistemas modelo: voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica o de barrido triangular es una técnica electroquímica que ha sido ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades redox de diversas metaloenzimas de cobre [14,15,16].

A partir de esta técnica es posible obtener datos termodinámicos, como los potenciales redox, información de la cinética de las reacciones de transferencia electrónica y de reacciones químicas acopladas a estos procesos. Esta técnica también ha sido ampliamente utilizada para obtener información acerca de las propiedades redox de un gran número de sistemas modelo de diversas metaloenzimas de cobre [1,30, 33,36].

En voltamperometría cíclica [24,25], la información sobre una especie química se deduce a partir de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado; en esta técnica se utilizan microelectrodos que tienen áreas superficiales como máximo de unos pocos milímetros, por lo que el consumo de la especie química analizada es mínimo; se realiza un barrido de potencial en forma cíclica entre dos valores: primero el potencial se varía linealmente en función del tiempo hasta un valor máximo; cuando se alcanza este valor, el sentido del barrido del potencial se invierte, y entonces el potencial regresa hasta su valor original (figura 1.9). Los potenciales a los cuales ocurre la inversión del barrido del potencial se denominan potenciales de inversión ($E_{\pm\lambda}$). La dirección del barrido del potencial puede ser en sentido negativo (barrido catódico) o en sentido positivo (barrido anódico).

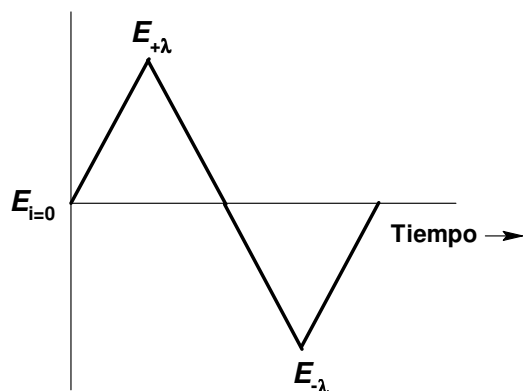


Figura 1.9 Variación del potencial aplicado en función del tiempo, en la técnica de voltamperometría de barrido triangular.

Para el estudio de las reacciones electroquímicas se establecen condiciones de trabajo sistemáticas [26,27]:

- a) Empleo de electrolito soporte; generalmente es una sal completamente ionizada en el disolvente de trabajo y que no se oxida o se reduce con facilidad.
- b) Eliminación del oxígeno disuelto burbujeando nitrógeno en el medio de trabajo; el oxígeno se reduce fácilmente lo que puede interferir en el estudio electroquímico de la especie de interés, por tal razón se elimina mediante el paso de N_2 a través del medio electrolítico.

Antes de comenzar con el estudio electroquímico de la especie que se desea analizar, es necesario determinar el dominio de electroactividad, que es el intervalo de potenciales que se puede establecer en el electrodo de trabajo sin que exista un paso de corriente originada por una electrólisis; éste se encuentra limitado generalmente por dos grandes corrientes, originadas por la reducción y oxidación ya sea del disolvente, del electrolito soporte o bien, del electrodo. A las corrientes de reducción y oxidación que limitan el dominio de electroactividad se les denomina barrera catódica y barrera anódica, respectivamente. Así, el dominio de electroactividad puede variar dependiendo de la naturaleza del electrodo, del electrolito soporte, del disolvente, así como del pH.

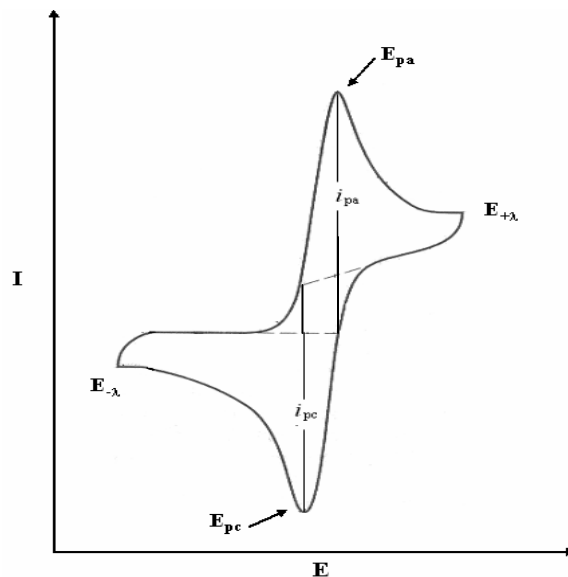


Figura 1.10 Voltamperograma cíclico típico de un sistema reversible

En voltamperometría cíclica, dado que no hay agitación, se observa un régimen de difusión no estacionario. Si el potencial de trabajo cambia respecto al tiempo desde el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) hacia valores negativos, aparecerá una corriente faradaica de reducción, que dependerá de la transferencia de electrones, hasta llegar a un máximo de corriente o pico; posteriormente la corriente no dependerá sólo de procesos faradaicos, sino también de la difusión de la especie electroactiva al electrodo. Finalmente, se observará la total dependencia de la corriente con la difusión de la especie al electrodo. Cuando se alcanzan valores de potencial en donde la corriente se encuentra limitada por la difusión, en la cercanías del electrodo sólo se encontrará la especie que es producto de la electrólisis; si al llegar a esos valores de potencial, el sentido del barrido de potencial se invierte, es posible detectar a dicha especie, obteniéndose así un pico de oxidación de igual magnitud que el primero, si el sistema es rápido o reversible, y no existen reacciones químicas acopladas.

Algunos parámetros electroquímicos importantes que se obtienen en los voltamperogramas cíclicos son el potencial de pico catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (i_{pc}) y la corriente de pico anódica (i_{pa}). A partir de los valores de los potenciales de pico es posible obtener el valor de potencial de media onda, $E_{1/2}$, que se relaciona con el potencial redox del par redox analizado. En la figura 1.10 se muestra un voltamperograma típico de un sistema reversible en el cual no hay reacciones acopladas.

Para una reacción electroquímica reversible el potencial de pico (E_p) se define como:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{ox}^{1/2}}{D_{red}^{1/2}} + 1.109 \frac{RT}{nF}$$

Donde: E^0 =potencial redox estandar; n = número de electrones intercambiados; D = coeficiente de difusión; R =Constante de los gases F = Constante de Faraday y T = temperatura

A 25°C el potencial de media onda

$$E_p = E_{1/2} + 0.285/n$$

$$E_{1/2} = (E_{pa} - E_{pc})/2$$

Para un proceso electroquímico rápido, en donde no hay reacciones químicas acopladas, las corrientes de pico deben ser iguales pero de signo opuesto, por lo que la relación entre las intensidades de corriente (i_{pa}/i_{pc}) es igual a 1; asimismo, la diferencia entre los potenciales de pico $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 0.059/n$ V, además, los valores de E_p no varían con la velocidad de barrido de potencial.

1.3.4 Sistemas modelo de la catecol oxidasa

El primer estudio sistemático de la actividad catecolasa de complejos de cobre lo llevaron a cabo Nishida y colaboradores [29].

Ellos reportaron que un complejo mononuclear de $Cu(II)$, con arreglo geométrico plano cuadrado, mostraba una actividad catalítica pequeña, mientras que un complejo mononuclear de $Cu(II)$ con geometría no plana mostraba una alta capacidad catalítica.

En general, los complejos derivados de ligantes dinucleantes proveen arreglos simétricos, centros de cobre tricoordinados con átomos de nitrógeno. Dado que la catecol oxidasa es una metaloenzima de cobre Tipo III, un buen ligante debe ser capaz de estabilizar al cobre en sus dos estados de oxidación, así como de mantener a los dos iones de cobre a una distancia de 3 a 5 Å y mantener ese arreglo en disolución. Asimismo el ligante debe coordinar al metal con una alta constante de estabilidad, dejando por lo menos un sitio libre para poder llevar a cabo sus diversas funciones.

1.4 Complejos de cobre con ligantes derivados de imidazol

1.4.1 Aspectos generales

Tomando en cuenta que en la mayoría de las proteínas de cobre, con excepción de las metalotioneínas, éste se encuentra coordinado a residuos imidazólicos de histidina, la gran mayoría de los sistemas que se han propuesto como modelos, contienen ligantes con átomos de nitrógeno heteroaromáticos, en especial es muy utilizado el imidazol.

Con el propósito de encontrar nuevos sistemas modelo de la catecol oxidasa se han sintetizado y caracterizado un grupo de ligantes derivados de imidazol, aminas y aminoácidos. Estos ligantes han sido obtenidos a partir de una reacción de Mannich para imidazoles, utilizando 2-metilimidazol, formaldehído, aminas y aminoácidos. Esta reacción se realiza en medio básico para lograr la adición de fomaldehído en las posiciones 4 y 5 del anillo imidazólico. El ligante es un heterociclo de 10 miembros, denominado anillo hexahidro diazecino, con dos anillos de imidazol fusionados (figura 1.11).

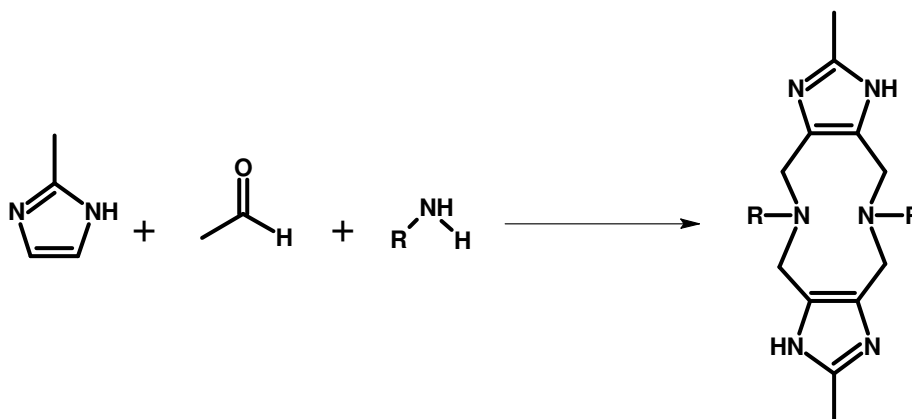


Figura 1.11 Esquema de reacción para la síntesis de ligantes derivados de imidazol, a través de una reacción de Mannich en medio básico.

Los ligantes obtenidos a partir de la reacción de Mannich se han hecho reaccionar con diversas sales de Cu(II), obteniéndose de esta forma los correspondientes complejos dinucleares de Cu(II). Se han obtenido algunos cristales de estos compuestos, los cuales han sido analizados mediante difracción de rayos X. Los ligantes Dimeim y Glimeim son ejemplos de los compuestos obtenidos a partir de esta reacción.

1.4.2 Complejo Cu₂Glimeim

La síntesis y caracterización del ligante 2,8-dimetil-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidroimidazo[4,5-h]imidazo[4,5-c][1,6]diazecina-5,11-dietanoato, denominado Glimeim, fue reportada por Mendoza-Díaz [5] y colaboradores.

Este ligante fue obtenido a partir de la condensación del 2-metilimidazol, formaldehído y glicina (figura 1.12); al hacer reaccionar el Glimeim con Cu(ClO₄)₂·6H₂O en medio acuoso se obtuvo el complejo [Cu₂(Glimeim)(H₂O)₄](ClO₄)₂·H₂O.

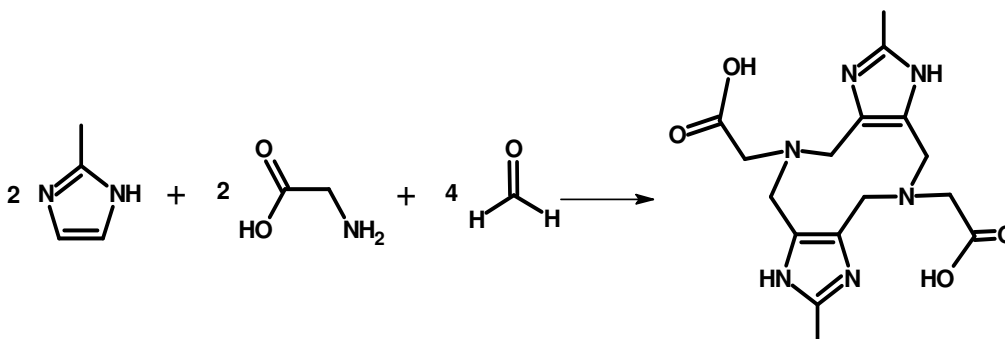


Figura 1.12 Esquema de reacción para la síntesis del ligante Glimeim

En la estructura cristalina del complejo Cu₂Glimeim se observa una red tridimensional formada por unidades de Cu₂Glimeim y moléculas de agua, unidas por puentes de hidrógeno. La celda unitaria del Cu₂Glimeim contiene 8 moléculas de agua. Los átomos de cobre se encuentran en una geometría de pirámide cuadrada con cada átomo de cobre a 0.273 Å arriba del plano de la base de la pirámide. La distancia entre los iones es de 7.445 Å. La distancia intermolecular entre dos iones metálicos es de 5.378 Å.

También se obtuvo el complejo [Cu₂(Glimeim)(H₂O)₄](NO₃)₂ a partir del ligante Glimeim y Cu(NO₃)₂·2.5H₂O [6]. Este compuesto se caracterizó mediante difracción de rayos X. La geometría de este compuesto es de pirámide cuadrada. La distancia entre los iones Cu(II) es de 7.358 Å (figura 1.13). El momento magnético que se obtuvo para este compuesto es de 1.87 MB.

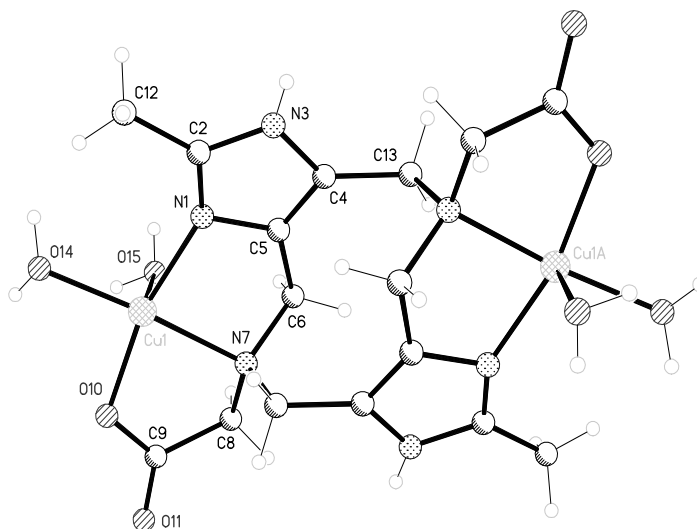


Figura 1.13 Estructura de rayos X del complejo Cu₂Glimeim

1.4.3 Complejo Cu₂Dimeim

La síntesis y caracterización del ligante 2,8-dimetil-5,11-di-(dimetiletilendiamina)-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidroimidazo[4,5-h]imidazo[4,5-c][1,6]diazecina, denominado Dimeim, fue realizada por Olgún-Talavera [2]. Este ligante se obtuvo a partir de la condensación del 2-metilimidazol, formaldehído y N,N-dimetiletilendiamina (figura 1.14).

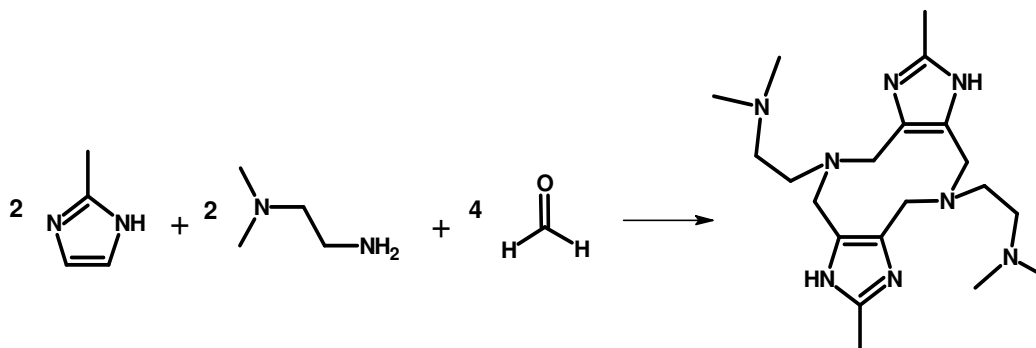


Figura 1.14 Esquema de reacción para la síntesis de ligante Dimeim

Al hacer reaccionar un equivalente de Dimeim con dos equivalentes de Cu(II) de distintas sales en medio ácido se obtuvieron los compuestos dinucleares[2,3,4] [Cu₂Dimeim(H₂O)₄](ClO₄)₄, [Cu₂Dimeim(H₂O)₂(SO₄)₂], [Cu₂Dimeim(H₂O)₄](BF₄)₄, y [Cu₂Dimeim(H₂O)₂(CH₃COO)₂](CH₃COO)₂ (figura 1.15).

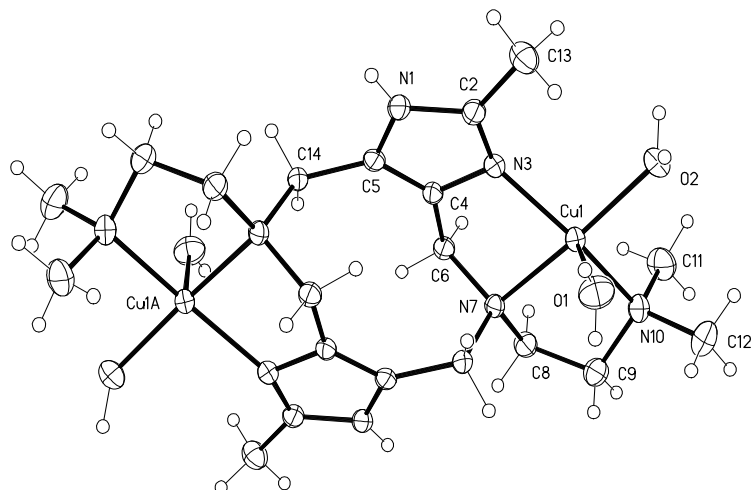


Figura 1.15 Estructura de rayos X del complejo Cu₂Dimeim

Estos compuestos muestran una geometría de pirámide cuadrada, con distorsión Jahn-Teller. En la Tabla 1.3 se muestran las distancias intra e intermoleculares entre dos átomos de cobre.

El complejo hidrolizado [Cu₂Dimeim(H₂O)₂(OH)₂](BF₄)₂ fue obtenido en medio básico a pH 7.5; este compuesto también presenta un número de coordinación de cinco; la geometría observada es de pirámide cuadrada.

Complejo	Distancia Intermolecular [Å]	Distancia intramolecular [Å]
[Cu ₂ Dimeim(H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₄	7.415	7.931
[Cu ₂ Dimeim(H ₂ O) ₄](BF ₄) ₄	7.410	7.442
[Cu ₂ Dimeim(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO) ₂](CH ₃ COO) ₂	7.441	6.527
[Cu ₂ Dimeim(H ₂ O) ₂ (SO ₄) ₂]	7.571	6.902

Tabla 1.3 Distancias intermoleculares para diversos los complejos obtenidos con el ligante Dimeim

El momento magnético que se ha reportado para el complejo [Cu₂Dimeim(H₂O)₄](BF₄)₄ en estado sólido fue de 2.60 MB. Asimismo, a partir del programa Hyperquad, utilizando datos potenciométricos en medio acuoso se determinaron las constantes de formación del ligante Dimeim con Cu(II):

EQUILIBRIO	Log β
$H_3Dimeim + Cu^{2+} \leftrightarrow H_3DimeimCu^{5+}$	4.09
$2Cu^{2+} + Dimeim \leftrightarrow Cu_2Dimeim^{4+}$	20.78
$2Cu^{2+} + Dimeim \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)^{4+} + H^+$	12.43
$2Cu^{2+} + Dimeim \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)_2^{4+} + H^+$	3.43
$2Cu^{2+} + Dimeim \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)_3^{4+} + H^+$	-6.61

Asimismo se obtuvieron las constantes de formación de los complejos hidroxio:

EQUILIBRIO	Log β_{OH}	pKa
$Cu_2Dimeim^{4+} \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)^{3+} + H^+$	5.65	8.35
$Cu_2Dimeim^{4+} \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)_2^{2+} + 2H^+$	10.65	9.0
$Cu_2Dimeim^{4+} \leftrightarrow Cu_2Dimeim(OH)_3^+ + 3H^+$	14.61	10.04

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general

Estudiar y comparar el comportamiento electroquímico y la actividad catecolasa de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en diferentes condiciones experimentales de trabajo, para determinar la correlación entre los parámetros más significativos de ambos estudios.

Objetivos Particulares

- Evaluar la actividad catecolasa de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ mediante el estudio de la reacción modelo de oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol en diferentes medios de reacción.
- Obtener los parámetros cinéticos del modelo de Michaelis-Menten para determinar la eficiencia catalítica de los complejos dinucleares de cobre en la oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol.
- Realizar estudios de voltamperometría cíclica de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en diferentes medios para obtener los parámetros electroquímicos representativos de cada sistema.
- Comparar los resultados de la actividad catecolasa con los parámetros electroquímicos representativos de cada sistema para evaluar la correlación que guardan entre ellos.

Capítulo 3

Parte experimental

En esta sección se presenta una descripción de las metodologías utilizadas durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

3.1 Reactivos

Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma

Hidróxido de sodio, 98.6% J.T. Baker

Ácido nítrico, 62.5% J.T. Baker

Acetonitrilo grado espectroscópico, 99.5%, Aldrich

Metanol 99.9 % grado espectroscópico, Sigma-Aldrich

3,5-di-ter-butyl catecol, 99%, Aldrich

MES, ácido (N-[2-morfolino]etanosulfónico), Sigma

HEPES, ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'-[2-etanosulfónico], 99.5% Sigma

TRIS, Tris, (Tris(hidroximetil)aminometano, Sigma.

3.2 Estudios de la actividad catalítica

A continuación se presenta una descripción de las metodologías empleadas durante la realización de los estudios para evaluar la actividad catalítica de los complejos de cobre.

La actividad catalítica de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ se determinó siguiendo mediante espectrofotometría a diferentes tiempos, la aparición de la 3,5-diterbutilquinona (DTBQ), producto de la oxidación del 3,5-diterbutilcatecol (DTBC). En la figura 3.1 se muestra la reacción de oxidación del DTBC.

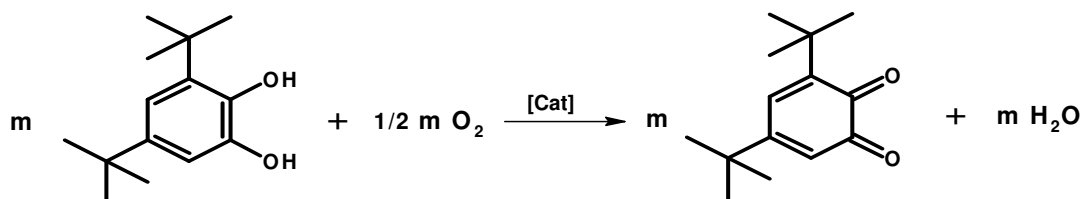


Figura 3.1 Reacción de oxidación del DTBC

La pendiente de la recta que se obtiene al graficar la concentración de DTBQ en los primeros instantes de la reacción, en función del tiempo, es la velocidad inicial de la reacción v_0 (figura 3.2).

Resulta importante mencionar que en estudios cinéticos sobre diversos compuestos modelo se considera que las disoluciones están saturadas de oxígeno, por lo que esta molécula no afecta la velocidad de la reacción catalítica. De modo que en el presente trabajo se han realizado las mismas consideraciones, enfocando el estudio en el DTBC.

La DTBQ presenta una banda de absorción intensa en 400 nm; el coeficiente de absorptividad molar de la DTBQ en las mezclas de disolventes acetonitrilo-agua (MeCN/H₂O 1:1 v/v) y metanol-agua (MeOH/H₂O 1:1 v/v) [2] son $\epsilon=1624.39 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\epsilon=1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [ref] respectivamente. Se utilizó el método de velocidades iniciales para evaluar la velocidad de la reacción de todos los experimentos catalíticos.

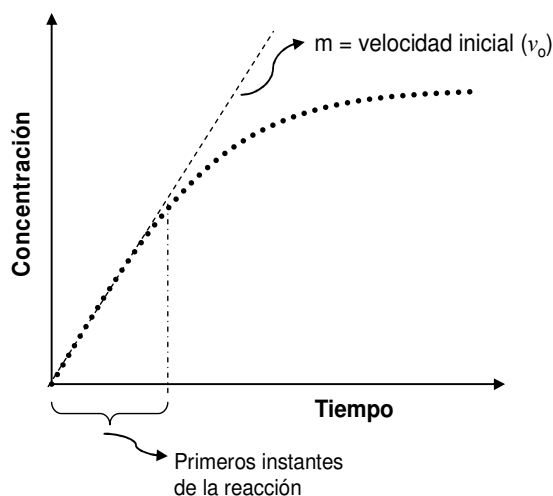


Figura 3.2 Gráfica de la aparición de DTBQ en función del tiempo. La determinación de v_0 se realiza en los primeros instantes de la reacción

Los experimentos en todos los estudios catalíticos se realizaron de la siguiente forma: en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico se adiciona 1 mL de la disolución

del complejo correspondiente, posteriormente se agrega 1 mL de la disolución amortiguadora (utilizando HEPES, MES o TRIS) al pH de trabajo respectivo, y finalmente 1 mL de la disolución de DTBC; la mezcla de reacción se agita y enseguida se procede a la medición espectrofotométrica; el volumen final en la celda de cuarzo fue de 3 mL. En estas determinaciones se utilizó como “blanco” las mezclas MeOH/H₂O_{pH} (metanol y disolución amortiguadora de pH) y MeCN/H₂O_{pH} (acetonitrilo y disolución amortiguadora de pH). Los experimentos se realizaron por triplicado, y en todos se mantuvo la relación de proporciones 1:1 entre los disolventes empleados. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP Agilent modelo 8453.

Se preparó una disolución patrón de Cu(NO₃)₂ 0.1814 M en agua (disolución “A”); a partir de ésta, se prepararon *in situ* las disoluciones de los complejos que fueron utilizadas en los estudios catalíticos. Para preparar los complejos se mezclan 2 equivalentes de Cu²⁺ por cada equivalente de ligante.

3.2.1 Estudios en MeCN/H₂O_{pH}

Se prepararon dos disoluciones 10 mM de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim; para ello se tomó de la disolución “A” una alícuota que contenía aproximadamente 0.2 mmol de Cu²⁺ y se adicionó a un matraz de 10 mL; posteriormente se agregó el mismo volumen de acetonitrilo para tener como disolvente una mezcla MeCN/H₂O 1:1 (v/v). Se pesó la cantidad de ligante necesaria para tener aproximadamente 0.1 mmol, y se adicionó al matraz que contenía Cu²⁺ en la mezcla MeCN/H₂O; se agitó hasta la disolución total del ligante, y enseguida se llevó al aforo con la mezcla de disolventes.

En la Tabla 3.1 se muestran los volúmenes de disolución medidos, así como las cantidades de ligante que fueron utilizadas en la preparación de las disoluciones de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim.

Ligante	Masa ligante [g]	mol ligante x 10 ⁴	Alícuota disolución “A” [mL]	mol Cu ²⁺ añadido x 10 ⁴	Concentración del complejo [mM]
Dimeim	0.0445	1.005	1.105	2.005	10.022
Glimeim	0.0507	1.002	1.105	2.005	10.016

Tabla 3.1 Cantidades de ligante y nitrato de cobre utilizados en la preparación de las disoluciones de los complejos complejos

3.2.1.1 Variación del pH

Se prepararon disoluciones acuosas 0.3 M de los buffer HEPES, MES y TRIS a diferentes valores de pH; para ajustar el pH de cada disolución se utilizó NaOH acuoso y HNO₃ diluido. Los valores de pH de las disoluciones preparadas se muestran en la Tabla 3.2.

pH	Buffer
6.0	MES
6.5	MES
7.0	MES
7.5	HEPES
8.0	HEPES
8.5	HEPES
9.0	TRIS

Tabla 3.2 Valores de pH de las disoluciones H₂O_{pH}

A partir de las disoluciones de los complejos, Cu₂Dimeim 10.022 mM y Cu₂Glimeim 10.016 mM en MeCN/H₂O, se tomaron alícuotas para preparar dos diluciones: 451.0 μM de Cu₂Dimeim y 450.7 μM de Cu₂Glimeim; también se preparó una disolución 30.05 mM de DTBC en acetonitrilo.

Se realizaron dos estudios catalíticos de la variación de pH: 1) en presencia de catalizador de cobre y 2) sin catalizador. Para el estudio del efecto del pH sin el catalizador, en las determinaciones espectrofotométricas se adicionó 1 mL de la mezcla MeCN/H₂O a la celda de cuarzo, en sustitución de 1 mL de la disolución de los complejos.

Para corroborar que el pH de las disoluciones se mantuviera constante, se determinó el valor de pH en mezclas de reacción de cada complejo con cada buffer empleado. Las determinaciones del pH se realizaron al inicio y aproximadamente 1 minuto después de comenzada la reacción. Estas mediciones mostraron los valor de pH en los dos tiempos eran prácticamente iguales.

3.2.1.2 Variación de la concentración del catalizador

A partir de las disoluciones en MeCN/H₂O de Cu₂Dimeim 10.022 mM y Cu₂Glimeim 10.016 mM se prepararon 6 diluciones de cada complejo. Para ello se tomaron alícuotas de las disoluciones y se llevaron al aforo con la mezcla MeCN/H₂O. En la tabla 3.3 se

muestran los valores de las alícuotas tomadas de cada disolución y las concentraciones de las disoluciones preparadas.

Alícuota en 10 mL [mL]	[Cu₂Dimeim] [μM]	[Cu₂Glimeim] [μM]
0.15	150.3	150.2
0.30	300.7	300.5
0.45	451.0	450.7
0.60	601.3	601.0
0.75	751.6	751.2
0.90	902.0	901.4

Tabla 3.3 Alícuotas para preparar disoluciones de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim

Se preparó una disolución de DTBC 30.02 mM en acetonitrilo y dos disoluciones de HEPES 0.3 M a pH 7.5 y 8.5. A partir de estas disoluciones de amortiguador, se prepararon los medios MeCN/H₂O_{pH=7.5} y MeCN/H₂O_{pH=8.5}, para evaluar en ambos medios la actividad catalítica de los complejos.

3.2.1.3 Variación de la concentración de sustrato

En el estudio de la variación de la concentración de sustrato (DTBC) se utilizaron las disoluciones de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim de concentraciones 451.0 μM de y 450.7 μM, respectivamente; para ello se preparó una disolución de DTBC 100.2 mM en acetonitrilo, a partir de la cual se tomaron alícuotas para preparar diluciones; las concentraciones finales fueron 10.53, 12.03, 13.53, 16.53, 21.03, 30.06 y 45.09 mM.

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en los medios MeCN/H₂O_{pH=7.5} y MeCN/H₂O_{pH=8.5}, para lo cual se utilizaron las mezclas de disolventes preparadas en el estudio de la variación del catalizador.

3.2.2 Estudios catalíticos en MeOH/H₂O

Se prepararon disoluciones 10 mM de los complejos de cobre Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim mediante un procedimiento similar al descrito en la sección 4.2.1.1, utilizando metanol en lugar de acetonitrilo.

En la tabla 3.4 se muestran los volúmenes de la disolución de Cu^{2+} y las cantidades de ligante que fueron utilizados en la preparación de las disoluciones de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$.

Ligante	Masa ligante [g]	mol ligante $\times 10^{-4}$	Alícuota disolución "A" [mL]	mol Cu^{2+} $\times 10^{-4}$	Concentración Complejo [mM]
Dimeim	0.0444	1.0009	1.105	2.0045	10.009
Glimeim	0.0512	1.0115	1.105	2.0045	10.022

Tabla 3.4 Cantidades de ligante y nitrato de cobre utilizados en la preparación de las disoluciones de los complejos

3.2.2.1 Estudio de la variación del pH

En el estudio de la variación del pH de la mezcla de disolventes, se prepararon disoluciones 0.3 M de los amortiguadores de pH MES, HEPES y TRIS en agua. Se utilizó NaOH acuoso y HNO_3 diluido para ajustar el pH de las disoluciones amortiguadoras. A continuación se muestran los valores de pH de estas disoluciones así como el *buffer* utilizado en cada una:

Cu_2Dimeim		$\text{Cu}_2\text{Glimeim}$	
pH	Buffer	pH	Buffer
5.6	MES	6.0	MES
6	MES	6.5	MES
6.4	MES	7.0	HEPES
6.8	HEPES	7.5	HEPES
7.2	HEPES	8.0	HEPES
7.6	HEPES	8.5	HEPES
8.4	HEPES	9.0	TRIS
8.8	TRIS		

Tabla 3.5 Valores de pH de las disoluciones $\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ usadas en los estudios catalíticos de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$

Asimismo se preparó una disolución de DTBC 6.03 mM en metanol. Se prepararon dos disoluciones 90.1 μM y 90.2 μM de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$, respectivamente.

Se realizaron dos estudios catalíticos de la variación del pH: uno en presencia de catalizador de cobre y otro sin el catalizador. En el estudio del efecto del pH sin el

catalizador se adicionó 1 mL de la mezcla MeCN/H₂O en lugar de la disolución de los complejos.

3.2.2.2 Variación de la concentración del catalizador

Se prepararon diversas diluciones de los complejos a partir de las disoluciones 10.01 μM de Cu₂Dimeim y 10.02 μM de Cu₂Glimeim. De estas disoluciones se tomaron alícuotas para preparar diferentes diluciones. En la Tabla 3.6 se muestran los volúmenes de las alícuotas y las concentraciones finales de las disoluciones preparadas.

Alícuota en 10 mL [μL]	[Cu ₂ Dimeim] en 10 mL [μM]	[Cu ₂ Glimeim] en 10 mL [μM]
30	30.0	30.1
60	60.1	60.1
90	90.1	90.2
120	120.1	120.3
150	150.1	150.3
180	180.2	180.4

Tabla 3.6 Alícuotas para preparar disoluciones de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim

Asimismo se prepararon dos disoluciones de HEPES 0.3 M a pH 7.5 y 8.0 en agua y una disolución de DTBC 6.08 mM en metanol.

3.2.2.3 Variación de la concentración de sustrato

Para realizar los estudios de la variación de DTBC, se utilizaron las disoluciones de catalizador preparadas en el estudio de la variación de pH en MeOH/H₂O_{pH}; también se preparó una disolución de DTBC 50.02 mM en metanol a partir de la cual se tomaron alícuotas para preparar diversas diluciones; las concentraciones de las disoluciones preparadas de DTBC fueron 1.00, 1.80, 2.10, 2.40, 2.70, 3.33, 4.2, 6 y 10.0 mM.

En este estudios se utilizaron las disoluciones de los *buffers* preparadas en el estudio de la variación del catalizador.

3.3 Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios electroquímicos de los complejos dinucleares de cobre Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$; asimismo se realizaron estudios del nitrato de cobre en los diferentes disolventes. En los estudios electroquímicos se empleó la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando para ello un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos (figura 3.3). Esta celda estaba constituida por un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, una punta de grafito introducido en un compartimiento separado como electrodo auxiliar y un disco de carbón vítreo (área superficial 0.071cm^2) como electrodo de trabajo.

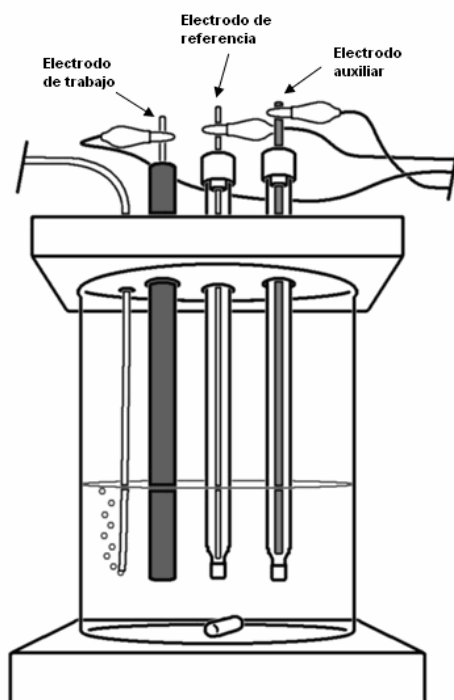


Figura 3.3 Esquema de la celda electroquímica empleada en los estudios voltamperométricos

Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron en un intervalo de potenciales de -1.3 a 0.8 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s, y fueron iniciados en el potencial de circuito abierto ($E_{i=0}$). Los complejos se prepararon *in situ* mezclando las cantidades requeridas de ligante y una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1814 M en las mezclas de

disolventes MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH} 1:1 (v/v), para tener en la celda una concentración 1 mM del complejo.

Las mezclas de disolventes se prepararon con H₂O_{pH}, utilizando HEPES como amortiguador de pH. Estas disoluciones reguladoras de pH también fueron utilizadas como electrolito soporte. Para eliminar el oxígeno del medio, en todos los experimentos se pasó nitrógeno a través de las disoluciones electrolíticas contenidas en la celda electroquímica. Previo a los estudios electroquímicos de los compuestos de cobre, se obtuvieron los voltamperogramas del sistema ferricinio-ferroceno (Fc⁺-Fc) en los medios utilizados, con el fin de referir los valores de potencial a dicho sistema.

3.3.1 Electroquímica en MeCN/H₂O_{pH}

Se realizaron estudios voltamperométricos de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim en mezclas MeCN/H₂O_{pH} 1:1 v/v, para lo cual se prepararon tres disoluciones de HEPES 0.2 M en agua a pH 7.5, 8.0 y 8.5; el pH se ajustó añadiendo NaOH acuoso.

Asimismo se prepararon 3 disoluciones de una concentración aproximadamente 0.01 M de cada complejo. Para preparar cada disolución se tomó una alícuota de la disolución “A”, que contenía aproximadamente 0.2 mmol de Cu(NO₃)₂, y se adicionó a un matraz de 10 mL, junto con un volumen de MeCN igual al de la alícuota de cobre, para mantener la relación 1:1, entre los disolventes; posteriormente se añadieron 5 mL de la mezcla de disolventes, junto con 0.1 mmol de ligante, se agitó hasta disolver todo el ligante, y se llevó esta disolución a un volumen de 10 mL con la mezcla MeCN/H₂O. En la tabla 3.7 se muestran las cantidades de ligante y de nitrato de cobre utilizados.

Ligante	Masa del ligante [g]	mol ligante x10 ⁴	Alícuota Disolución “A” [mL]	mol Cu ²⁺ x10 ⁴	Concentración Complejo [M]
Dimeim	0.0446	1.008	1.105	2.004	10.02
Glimeim	0.0510	1.007	1.105	2.004	10.02

Tabla 3.7 Cantidades de ligante y nitrato de cobre para preparar las disoluciones de los complejos dinucleares en MeCN/H₂O

En una celda electroquímica se añadieron 9 mL de la mezcla MeCN/H₂O_{pH} 1:1 y 1 mL de la disolución 0.01 M del complejo correspondiente. Se burbujeó nitrógeno a cada disolución durante 10 minutos para eliminar el oxígeno.

Antes de comenzar con los estudios electroquímicos de los complejos se realizó un estudio del medio (MeCN/H₂O_{pH}) para determinar el dominio de electroactividad, y verificar que no existieran señales que pudieran interferir con los estudios a los complejos.

Para llevar a cabo los estudios electroquímicos de Cu(NO₃)₂ en MeCN/H₂O_{pH=7.5}, se adicionó en un matraz de 10 mL, una alícuota de 55.5 µL de la disolución “A” y 55.5 µL de acetonitrilo; se llevó al aforo con la mezcla MeCN/H₂O_{pH=7.5}.

3.3.2. Electroquímica en MeOH/H₂O_{pH}

Se realizaron estudios voltamperométricos de los complejos Cu₂Dimeim, Cu₂Glimeim a dos diferentes valores de pH: 7.5 y 8.0.

Se prepararon tres disoluciones de HEPES 0.2 M a pH 7.5 y 8.0; el pH de las disoluciones de HEPES se ajustó añadiendo NaOH acuoso.

Se prepararon 2 mezclas MeOH/H₂O 1:1 v/v utilizando las disoluciones de HEPES. Asimismo se prepararon disoluciones de una concentración aproximadamente 0.01 M de cada complejo. Para preparar cada disolución se tomó una alícuota de la disolución “A”, que contenía aproximadamente 0.2 mmol de Cu(NO₃)₂, y se adicionó a un matraz de 10 mL, junto con un volumen de MeCN igual al de la alícuota de cobre, para mantener la relación 1:1, entre los disolventes; posteriormente se añadieron 5 mL de la mezcla de disolventes, junto con 0.1 mmol de ligante, se agitó hasta disolver todo el ligante, y se llevó al aforo con MeOH/H₂O, a un volumen de 10 mL (Tabla 3.8).

Ligante	Masa del ligante (g)	mol ligante x 10 ⁻⁴	Alícuota Disolución “A” [mL]	mol Cu ²⁺ x 10 ⁻⁴	Concentración del Complejo [M]
Dimeim	0.0445	1.006	1.105	2.004	10.02
Glimeim	0.0507	1.001	1.105	2.004	10.01

Tabla 3.8 Cantidades de ligante y nitrato de cobre para preparar las disoluciones de los complejos dinucleares de cobre en MeOH/H₂O

En una celda electroquímica se añadieron 9 mL de la mezcla MeOH/H₂O_{pH} 1:1 (v/v) correspondiente y 1 mL de la disolución 0.01 M del complejo correspondiente. Se burbujeó nitrógeno a cada disolución durante 10 minutos para eliminar el oxígeno. La concentración del complejo en la celda electroquímica fue 1 mM. Se realizó un estudio del

medio (MeOH/H₂O_{pH}) para determinar el dominio de electroactividad y verificar que no existieran señales que pudieran interferir con los estudios a los complejos.

Se realizaron estudios de Cu(NO₃)₂ en los medios MeCN/H₂O_{pH=7.5} y MeCN/H₂O_{pH=8.0} en un matraz aforado de 10 mL se adicionó una alícuota de 55.5 μL (0.2 mmol) de la disolución "A" y se llevó al aforo con la mezcla correspondiente, MeCN/H₂O_{pH=7.5} o MeCN/H₂O_{pH=8.0}.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Estudios de la actividad catalítica de los complejos de cobre

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica de los complejos dinucleares de cobre Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ (figura 4.1), al variar factores como la naturaleza del disolvente y el pH.

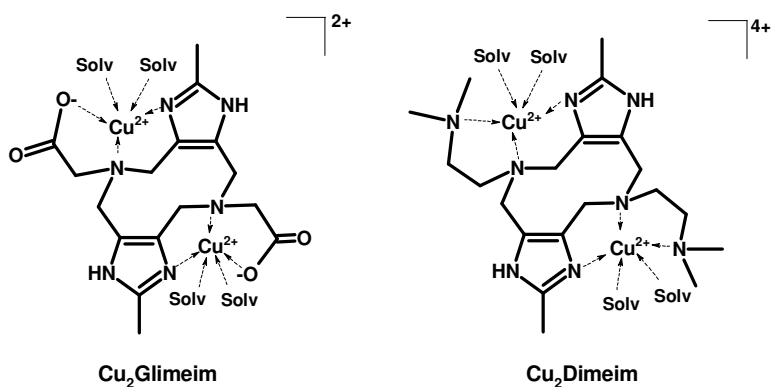


Figura 4.1 Estructuras de los complejos dinucleares de cobre

4.1.1 Estudios en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$

4.1.1.1 Estudios de la variación del pH

Con el fin de determinar la dependencia de la actividad catalítica de los compuestos $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ y Cu_2Dimeim con respecto al pH, se realizaron estudios cinéticos variando el pH de del medio, manteniendo constantes las concentraciones del catalizador y del sustrato. Para determinar el efecto catalítico del medio de reacción en la oxidación del DTBC se realizaron estudios cinéticos sin los catalizadores.

Las concentraciones de los catalizadores Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en la celda de reacción fueron 0.150 mM de y 0.15 mM, respectivamente, y la concentración de DTBC fue 10.02 mM. Las concentraciones de catalizador y de sustrato utilizadas en este medio

son 5 veces mayores que las concentraciones utilizadas en los estudios en MeOH/H₂O. Al realizar los primeros estudios en MeCN/H₂O_{pH}, se determinó una muy baja actividad catalítica de los complejos, en consecuencia, las absorbancias registradas fueron muy pequeñas, aumentando así las fuentes de error en las determinaciones. Por tal motivo fue necesario incrementar las concentraciones para obtener mejores determinaciones.

El pH del medio durante la reacción catalítica se mantuvo constante utilizando los amortiguadores de pH HEPES, MES y TRIS, con una concentración 0.1 M. Cabe mencionar que el pH que se informa en los estudios es el que se fijó en las disoluciones de los amortiguadores de pH, es decir, no se realizó un ajuste al valor del pH de la mezcla de reacción, para considerar la contribución del acetonitrilo a este valor.

En la figura 4.2 se muestra la gráfica de la variación de la velocidad inicial de la reacción en función del pH, en donde se observa que en valores de pH ácido la actividad catalítica de los dos complejos es pequeña, mientras que al aumentar el pH del medio, dicha actividad se incrementa.

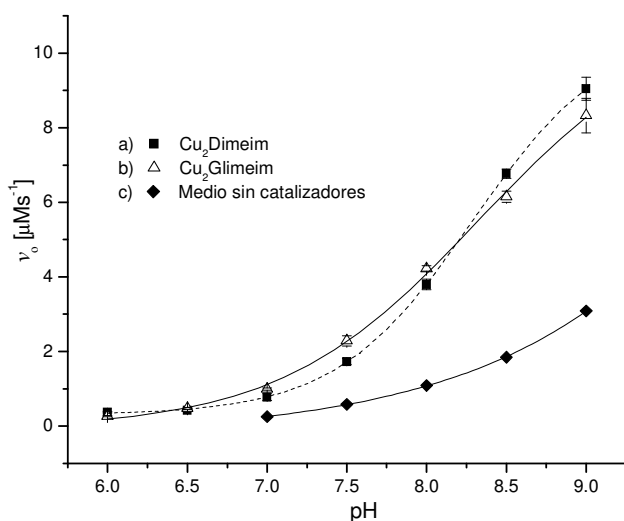


Figura 4.2 Variación de la velocidad inicial de la reacción v_0 en función del pH, utilizando como catalizador a) Cu_2Dimeim ; b) $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$; c) sin catalizador

Como se puede apreciar, en ausencia de los catalizadores ocurre la oxidación del DTBC; asimismo la oxidación del DTBC debida al medio de reacción, depende del pH. A partir de valores de pH iguales o mayores a 8.0 la oxidación del DTBC se favorece, indicando una posible influencia del grupo OH^- en el proceso oxidativo. El pH de actividad óptima se puede sugerir como el pH en el que existe una mayor diferencia entre las velocidades iniciales de la oxidación del DTBC en presencia de los complejos y la

oxidación del DTBC únicamente en el medio de reacción. De este modo es posible minimizar los efectos catalíticos del medio sobre la reacción estudiada, atribuyendo la catálisis principalmente a los complejos de cobre. Así el pH de óptima actividad que se eligió fue 8.5 para ambos compuestos.

Se ha informado sobre diversos sistemas modelo de la catecol oxidasa que presentan actividad catalítica en el intervalo de pH=6 a pH=8, intervalo en el cual existen especies μ -hidroxo [32,33]. Resulta importante mencionar que la catecol oxidasa presenta actividad en el intervalo de pH=5 a pH=8, siendo 8 el de mayor actividad para la enzima; a valores de pH inferiores a 4 y superiores a 10 se observa una inhibición de la actividad catalítica de esta enzima; además se ha informado que en su sitio activo la catecol oxidasa presenta un puente hidroxo entre los dos iones de cobre [17].

En estudios previos realizados al complejo Cu_2Dimeim se informó la obtención, a pH 7.5, de cristales de una especie que presenta grupos hidroxo [2]; con base en dichos resultados y en los resultados obtenidos del estudio de la variación de pH, es posible sugerir que la actividad catecolasa de los complejos Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ se favorezca en valores de pH básico por la presencia de especies dinucleares que presenten grupos hidroxo coordinados.

Los estudios catalíticos posteriores, que incluyen la variación de las concentraciones de sustrato y catalizador, se realizaron a los valores de pH elegidos de máxima actividad catalítica (pH=8.5 en ambos complejos). Dado que a pH=7.5 los compuestos presentan una actividad muy baja, se realizaron estudios a este pH para comparar los valores de los parámetros cinéticos obtenidos con los parámetros obtenidos al pH de máxima actividad.

4.1.1.2 Estudios de la variación de la concentración del catalizador

Para que sea posible utilizar el modelo de Michaelis-Menten y determinar los parámetros cinéticos, es necesario que la reacción siga una cinética de *pseudo*-primer orden con respecto a la concentración del catalizador. Para determinar el orden de reacción, la concentración del sustrato se mantuvo constante y en mayor proporción que la concentración del catalizador. Los estudios se realizaron a pH 7.5 y 8.5 utilizando HEPES para mantener constante el pH de la mezcla de disolventes; la concentración de

sustrato en todos los experimentos fue 10.01 mM y la concentración de los complejos en la celda de reacción varió de 0.05 a 0.30 mM.

En las figuras 4.3 y 4.4 se ilustra el comportamiento de la velocidad de la reacción al variar la concentración de los catalizadores Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$. Estas gráficas muestran un comportamiento lineal (coeficiente de correlación R, mayor a 0.99) o de *pseudo*-primer orden con respecto a la concentración de los catalizadores. Como se había determinado previamente (sección 4.1.1.1), la actividad catalítica a pH=8.5 es mayor que a pH=7.5.

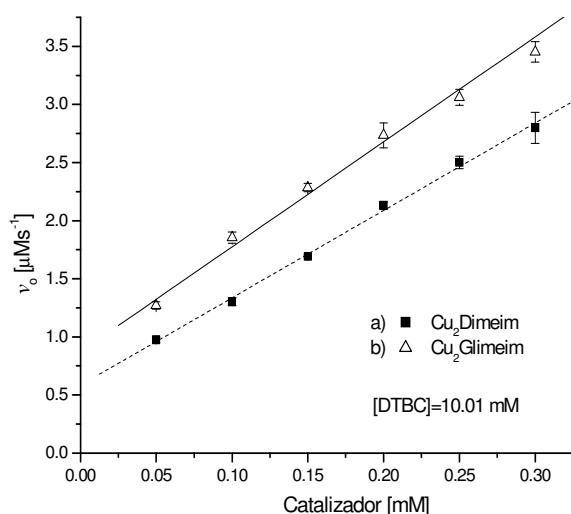


Figura 4.3 Estudio de la variación de la concentración del catalizador a pH 7.5 a) Cu_2Dimeim ; b) $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$.

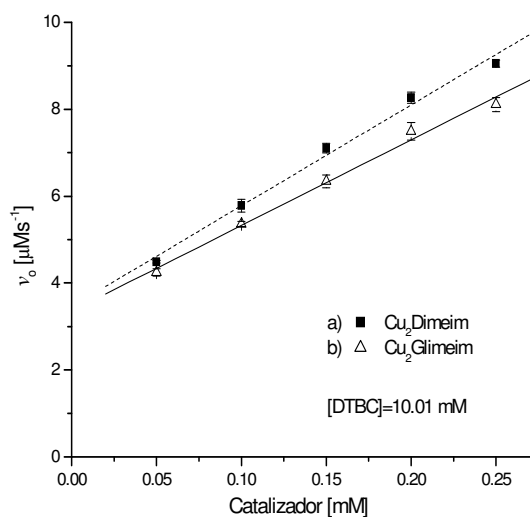


Figura 4.4 Estudio de la variación de la concentración del catalizador a pH 8.5 a) Cu_2Dimeim ; b) $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$.

Estudios catalíticos realizados por Monzani y colaboradores [35,44] muestran que la velocidad de la reacción es linealmente dependiente de la concentración del catalizador cuando los iones de Cu(II) se encuentran relativamente cercanos, mientras que en complejos mononucleares se ha mostrado que la velocidad es dependiente del cuadrado de la concentración de Cu(II) ; asimismo este grupo de investigadores informó la obtención de un aducto catecolato; partir de los resultados obtenidos, ellos proponen un efecto cooperativo entre los centros de cobre del catalizador, es decir que para que ocurra la catálisis es necesaria la unión de los grupos OH^- de una molécula de sustrato a los dos centros metálicos de una molécula de catalizador; este mecanismo es similar al

mecanismo propuesto para la actividad catalítica de la catecol oxidasa propuesto por Solomon [18].

En los complejos descritos en el presente estudio los iones de cobre se encuentran a una distancia relativamente grande (aproximadamente 7 Å), por lo que no resulta factible la coordinación de una molécula de sustrato a los dos centros metálicos. Bajo estas condiciones, y como se ha visto en el estudio cinético de la variación de la concentración del catalizador, la reacción es de *pseudo*-primer orden, de modo que la catálisis se conduce por un mecanismo de oxidación que involucra una molécula de sustrato por cada molécula de catalizador, o bien, que se requieran dos moléculas de catalizador para formar un complejo del tipo Cu-L-Cu-DTBC-Cu-L-Cu, proponiendo entonces que inicialmente dos moléculas de catalizador Cu-L-Cu se encuentren unidas a través de puentes OH^- .

4.1.1.3 Estudios de la variación de la concentración del sustrato

Una vez que se determinó una cinética de *pseudo*-primer orden en la oxidación del DTBC con respecto a la concentración del catalizador, se continuó con los estudios de la variación de sustrato con el fin de determinar los parámetros cinéticos descritos en el modelo de Michaelis-Menten. Los estudios se llevaron a cabo manteniendo constantes la concentración del catalizador y el pH de trabajo, la concentración de los catalizadores Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ fue 0.15 mM, y la concentración de DTBC en la celda varió de 3.5 a 15 mM. Se utilizaron disoluciones de HEPES para mantener constante el pH en la reacción, y para ello se trabajó a dos diferentes valores de pH, 7.5 y 8.5.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran las gráficas de la velocidad inicial en función de la concentración del sustrato. La forma de estas gráficas muestra un comportamiento típico Michaelis-Menten; la velocidad inicial de la reacción depende linealmente de la concentración del sustrato en el intervalo de 0 a 6 mM, pero a medida que aumenta la concentración de sustrato, la velocidad de la reacción tiende asintóticamente a un valor máximo, conocido como v_{max} .

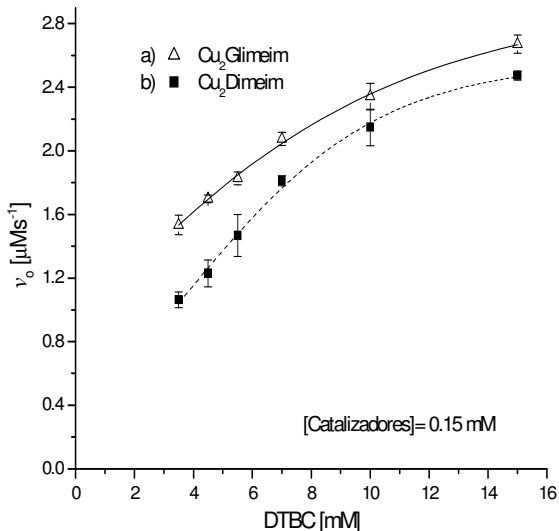


Figura 4.5 Estudio de la variación de la concentración del sustrato a pH=7.5 utilizando como catalizador a) Cu₂Glimeim; b) Cu₂Dimeim.

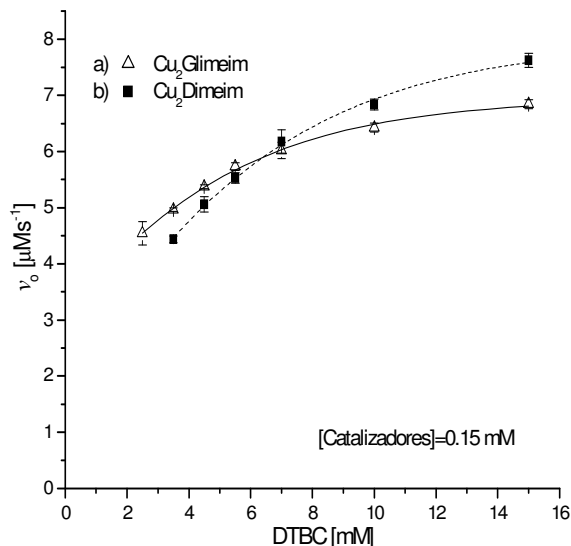


Figura 4.6 Estudio de la variación de la concentración del sustrato a pH=8.5 utilizando como catalizador a) Cu₂Glimeim; b) Cu₂Dimeim.

Para determinar los parámetros cinéticos de la ecuación de Michaelis-Menten se utilizó la gráfica de Lineweaver-Burk o de los doble recíprocos ($1/v_o$ vs. $1/[S]$), cuya ecuación se presenta enseguida:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_m}{v_{max}[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

La expresión anterior es obtenida al invertir la ecuación de Michaelis-Menten; dicha expresión corresponde a la ecuación de una línea recta, de manera que la pendiente de la recta es K_m/v_{max} , mientras que $1/v_{max}$ corresponde a la ordenada al origen. El valor de k_{cat} se obtiene al dividir el valor de v_{max} entre la concentración del catalizador. A partir de las gráficas de velocidad inicial en función de la concentración del sustrato, mostradas en secciones anteriores, se obtuvieron los correspondientes gráficas de Lineweaver-Burk. Los parámetros cinéticos K_m , v_{max} , k_{cat} y k_{cat}/K_m fueron obtenidos de dichas gráficas.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las gráficas de Lineweaver-Burk para los estudios cinéticos de la variación de la concentración del sustrato en MeCN/H₂O. Las gráficas presentan un valor de R² mayor o igual a 0.985. En la sección 4.3 se discutirán los parámetros cinéticos obtenidos en cada medio.

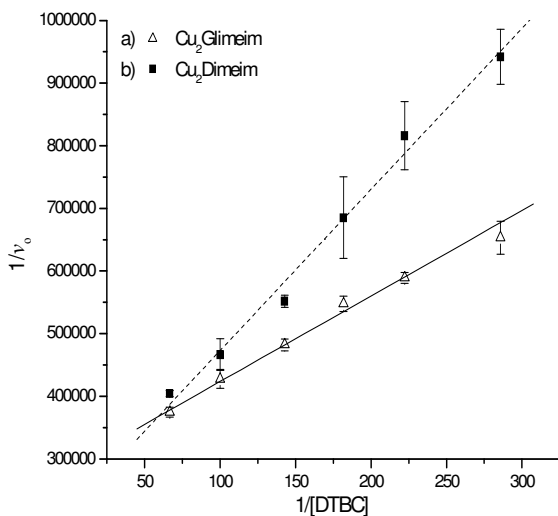


Figura 4.7 Gráfica de Lineweaver-Burk en MeCN/H₂O_{pH=7.5}: a) Cu₂Dimeim; b) Cu₂Glimeim

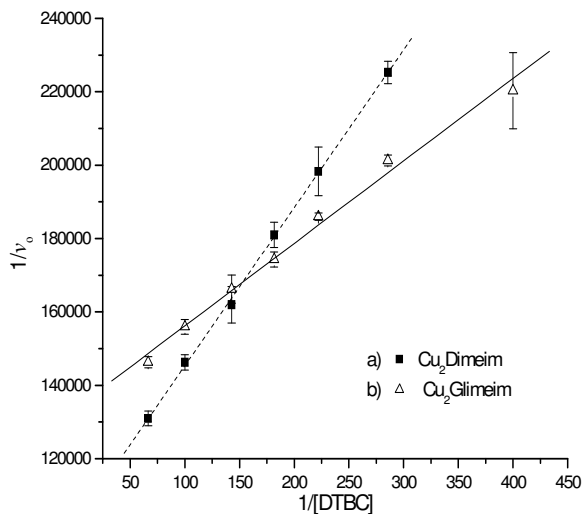


Figura 4.8 Gráfica de Lineweaver-Burk en MeCN/H₂O_{pH=8.5}: a) Cu₂Dimeim; b) Cu₂Glimeim

4.1.2 Estudios en MeOH/H₂O_{pH}

4.1.2.1 Estudios de la variación del pH

En estudio de la variación de pH en el medio MeOH/H₂O, la concentración de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim en la celda de reacción fue 0.03 mM, y la concentración del DTBC fue 2.02 mM. Para mantener el pH constante en la reacción se utilizaron disoluciones de los amortiguadores HEPES, MES y TRIS, con diferentes valores de pH. El valor de pH que se informa en los estudios cinéticos es el que se fijó en las disoluciones de los amortiguadores sin tomar en cuenta la contribución del disolvente orgánico en el valor del pH. También se realizaron estudios cinéticos en la oxidación del DTBC sin los catalizadores para determinar el efecto catalítico medio de reacción.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las gráficas de los estudios de la variación del pH en MeOH/H₂O_{pH}; en las gráficas se aprecia un efecto catalítico del medio en ausencia de los catalizadores; al igual que en MeCN/H₂O_{pH}, al aumentar el pH del medio la velocidad de la reacción se incrementa. El pH de actividad óptima es aquel en el que existe una mayor diferencia entre las velocidades iniciales de la oxidación del DTBC en presencia de los complejos y la oxidación del DTBC únicamente en el medio.

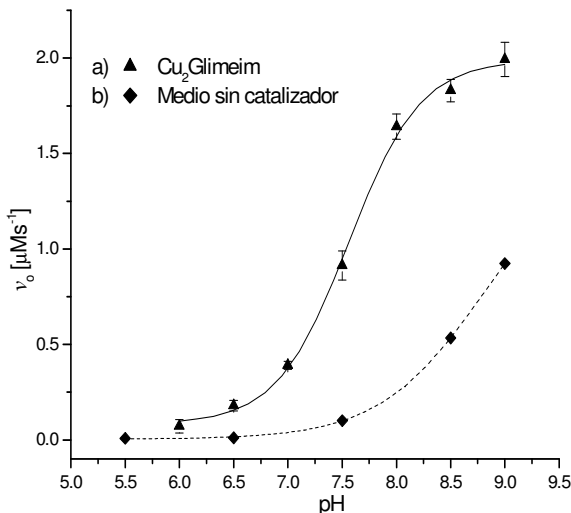


Figura 4.9 Comportamiento de la actividad catalítica del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ al variar el pH; $[\text{DTBC}] = 2.02 \text{ mM}$ y $[\text{Cu}_2\text{Glimeim}] = 0.03 \text{ mM}$

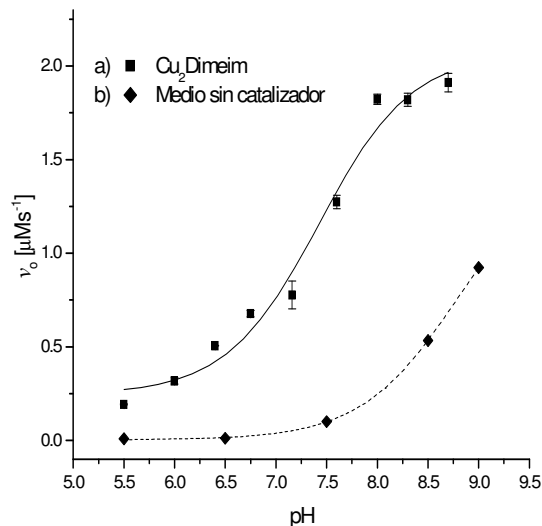


Figura 4.10 Comportamiento de la actividad catalítica del complejo Cu_2Dimeim al variar el pH; $[\text{DTBC}] = 2.02 \text{ mM}$ y $[\text{Cu}_2\text{Dimeim}] = 0.03 \text{ mM}$

Las gráficas de las velocidades iniciales en presencia de los catalizadores muestran un incremento en la actividad catalítica conforme aumenta el pH del medio; el valor de la velocidad inicial de la reacción presenta una disminución e inclusive tiende a un valor constante después de pH 8.0, en ambos catalizadores. Estos resultados fortalecen la propuesta que indica que a pH básico se favorece la presencia de especies dinucleares con grupos hidroxilo, las cuales son las especies activas en la catálisis. El pH de óptima actividad que se eligió fue 8 para ambos complejos de cobre.

4.1.2.2 Estudios de la variación de la concentración del catalizador

Para llevar a cabo el estudio de la variación de la concentración del catalizador, la concentración del sustrato se mantuvo constante y en mayor proporción que la concentración del catalizador. Los estudios se realizaron en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ utilizando HEPES como disolución reguladora de pH. Estos estudios se realizaron para determinar si el orden de la reacción de oxidación del DTBC en el medio $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ es de *pseudo* primer orden. La concentración del sustrato en este medio fue 2.02 mM, mientras que la concentración de los catalizadores en la celda varió de 0.01 a 0.05 mM.

En las figuras 4.11 y 4.12 se ilustra el comportamiento de la velocidad de la reacción al variar la concentración de los catalizadores Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$. Las gráficas muestran un comportamiento lineal (coeficiente de correlación R, mayor a 0.99) o de *pseudo*-primer orden con respecto a la concentración de los catalizadores en los dos valores de pH utilizados.

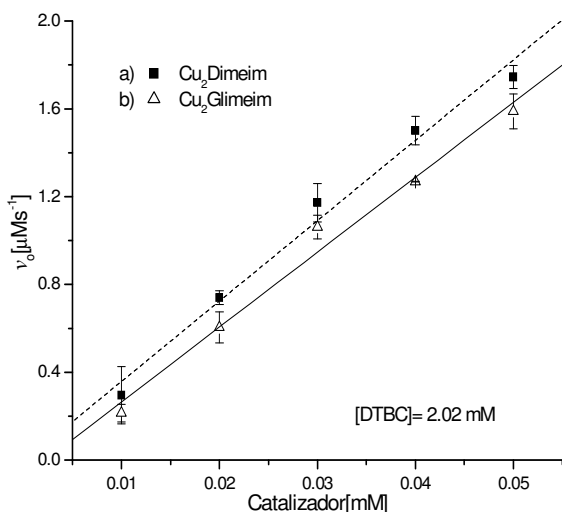


Figura 4.11 Estudio en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ de la variación de catalizador: a) Cu_2Dimeim ; b) $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$

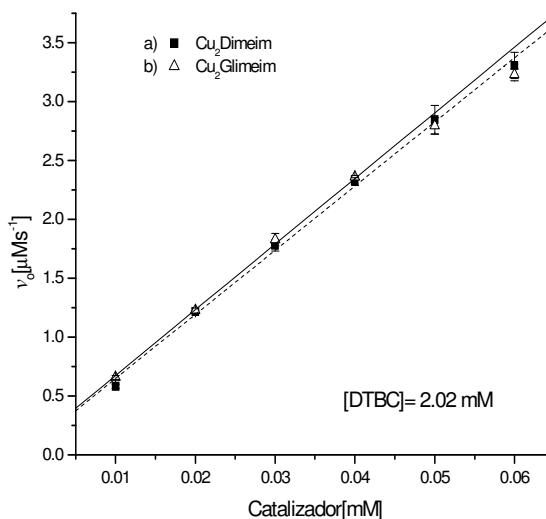


Figura 4.12 Estudio en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ de la variación de catalizador: a) Cu_2Dimeim ; b) $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$

Este comportamiento es el igual al observado en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ en los valores de pH empleados. Por tanto es posible utilizar el modelo de Michaelis-Menten para evaluar la actividad catalítica de los complejos en este medio.

4.1.2.3 Estudios de la variación de la concentración del sustrato

Después de determinar una cinética de *pseudo*-primer orden en la oxidación del DTBC con respecto a la concentración del catalizador, se continuó con los estudios de la variación de sustrato para obtener los parámetros cinéticos descritos en el modelo de Michaelis-Menten. Los estudios se llevaron a cabo manteniendo constantes la concentración del catalizador y el pH de trabajo. La concentración de los catalizadores Cu_2Dimeim y $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en la celda 0.03 mM, y para mantener constante el pH en la reacción se utilizaron disoluciones de HEPES a pH 7.5 y 8.0 Se utilizaron concentraciones de DTBC de 0.33 a 3.2 mM. Con el estudio de la variación de la concentración del

sustrato a dos valores de pH se busca comparar los parámetros cinéticos obtenidos en condiciones de óptima actividad con respecto a los parámetros obtenidos en condiciones en donde la actividad catalítica no es tan alta.

En las figuras 4.13 y 4.14 se muestran las gráficas de la velocidad inicial en función de la concentración del sustrato. Al igual que en el medio MeCN/H₂O, la forma de estas gráficas muestra un comportamiento típico Michaelis-Menten, observándose procesos de saturación a concentraciones altas de sustrato tanto a pH 7.5 como a pH 8.5.

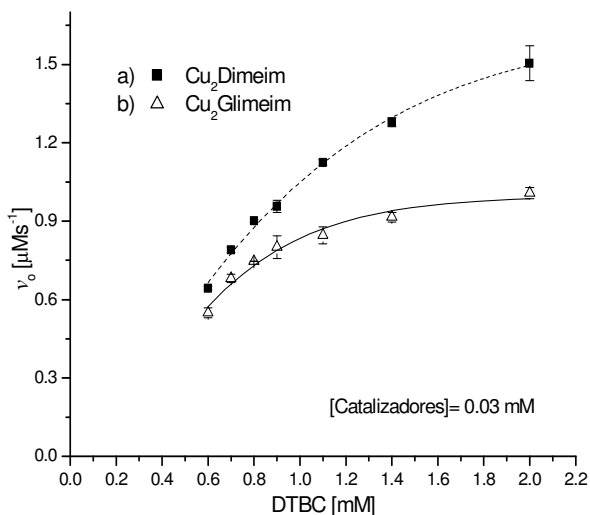


Figura 4.13 Estudio en MeOH/H₂O_{pH=7.5} de la variación de sustrato: a) Cu₂Dimeim; b) Cu₂Glimeim

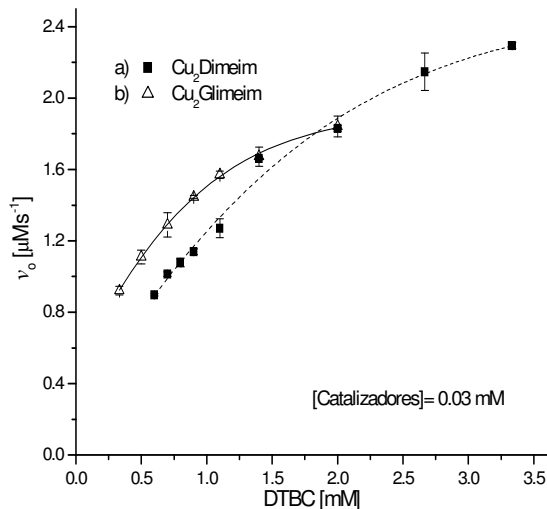


Figura 4.14 Estudio en MeOH/H₂O_{pH=8.0} de la variación de sustrato: a) Cu₂Dimeim; b) Cu₂Glimeim

Las gráficas de Lineweaver-Burk para los dos complejos en MeOH/H₂O se muestran en las figuras 4.15 y 4.16. Estas gráficas presentan un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99.

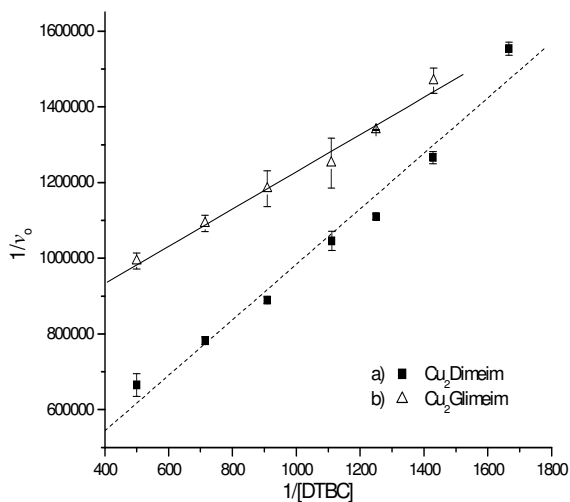


Figura 4.15 Gráfica de Lineweaver-Burk en MeOH/H₂O_{pH=7.5}: a) Cu₂Glimeim; b) Cu₂Dimeim.

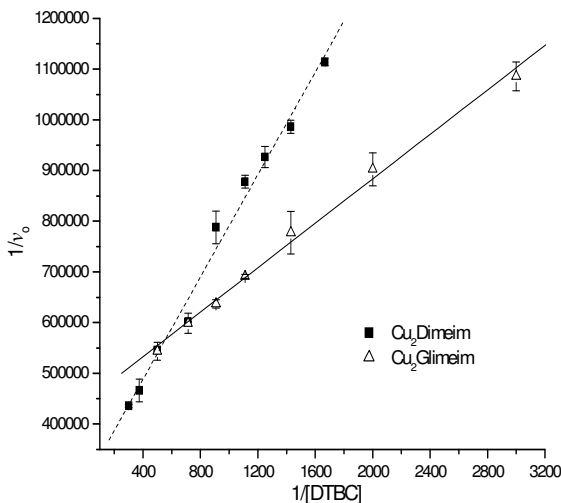


Figura 4.16 Gráfica de Lineweaver-Burk en MeOH/H₂O_{pH=8.0}: a) Cu₂Dimeim; b) Cu₂Glimeim

4.1.3 Comparación de los parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos obtenidos tanto en MeCN/H₂O_{pH} como MeOH/H₂O_{pH} a partir de las gráficas de Lineweaver-Burk se muestran en la Tabla 4.1. La actividad catalítica en los diversos medios se puede comparar en términos de la afinidad del catalizador por el sustrato (K_m), la transformación del sustrato a producto (k_{cat}), la velocidad máxima de la reacción catalítica (v_{max}) y la eficiencia catalítica (k_{cat}/K_m).

Complejo	Medio	$v_{max} \times 10^6$ [Ms ⁻¹]	$K_m \times 10^3$ [M]	$k_{cat} \times 10^2$ [s ⁻¹]	k_{cat}/K_m [M ⁻¹ s ⁻¹]
Cu ₂ Dimeim	MeCN _{7.5}	4.63	11.90	3.09	2.60
	MeCN _{8.5}	9.77	4.19	6.51	15.53
	MeOH _{7.5}	3.05	1.957	10.18	51.99
	MeOH _{8.0}	3.25	1.595	10.829	67.88
Cu ₂ Glimeim	MeCN _{7.5}	3.35	4.29	2.23	5.20
	MeCN _{8.5}	7.49	1.68	4.99	29.62
	MeOH _{7.5}	1.36	0.667	4.53	67.84
	MeOH _{8.0}	2.26	0.473	7.54	152.35

Tabla 4.1 Parámetros cinéticos de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim

Los valores de K_m revelan que el complejo Cu₂Glimeim muestra una mayor afinidad por el sustrato con respecto al complejo Cu₂Dimeim, en los dos medios estudiados; sin embargo, tanto en el complejo Cu₂Glimeim como en el complejo Cu₂Dimeim, la afinidad por el sustrato es mayor en la mezcla MeOH/H₂O_{pH}. También se puede observar que el valor de K_m depende del pH del medio; en el pH de mayor actividad, este valor disminuye lo cual nos indica que la afinidad del catalizador por el sustrato aumenta.

Los valores de v_{max} en los diferentes medios muestran que al aumentar el pH la velocidad máxima de catálisis se favorece. Así, al aumentar el pH aumenta el valor de v_{max} . El incremento en el valor de v_{max} con el pH es más significativo en MeCN/H₂O_{pH} que en MeOH/H₂O_{pH}.

Como ya se ha mencionado, en MeCN/H₂O_{pH} se utilizaron concentraciones de catalizador 5 veces más grandes que las concentraciones en MeOH/H₂O_{pH}. Dado que el valor de v_{max} depende de la concentración del catalizador, en la tabla 4.1 se observan valores de v_{max} más grandes que en MeCN/H₂O_{pH}. Por lo tanto, para hacer una comparación entre los valores de v_{max} en los diferentes medios, es necesario multiplicar

por 5 el valor de v_{max} , en MeOH/H₂O. De esta forma será posible observar que en MeOH/H₂O_{pH} la velocidad máxima que alcanza la reacción es mayor que en MeCN/H₂O_{pH}.

Por otro lado, los valores de la constante catalítica k_{cat} muestran que en MeOH/H₂O los dos complejos presentan una mayor capacidad catalítica para llevar a cabo la transformación de catalizador-sustrato al producto en MeOH/H₂O. El comparar los valores de este parámetro, se observa que el complejo Cu₂Dimeim es el que muestra una mayor capacidad para transformar el complejo catalizador-sustrato en producto.

Al comparar la relación k_{cat}/K_m es posible apreciar que el complejo Cu₂Glimeim presenta una mayor eficiencia catalítica tanto en MeCN/H₂O como en MeOH/H₂O. Si se comparan los valores de este parámetro para un mismo catalizador en los dos medios de trabajo, se observa que la eficiencia catalítica es notablemente superior en MeOH/H₂O. Asimismo, al comparar los valores de k_{cat}/K_m de un mismo catalizador al cambiar el pH del medio, se puede observar que tanto Cu₂Dimeim como Cu₂Glimeim este parámetro es mayor al aumentar el pH del medio, lo que indica una mayor eficiencia catalítica.

Estos resultados muestran que la eficiencia catalítica de estos sistemas modelo dependen en gran medida de las condiciones de trabajo a las cuales se realice la catálisis (figura 4.17). La eficiencia catalítica de los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim es mejor cuando la catálisis se realiza en MeOH/H₂O_{pH=8.5}.

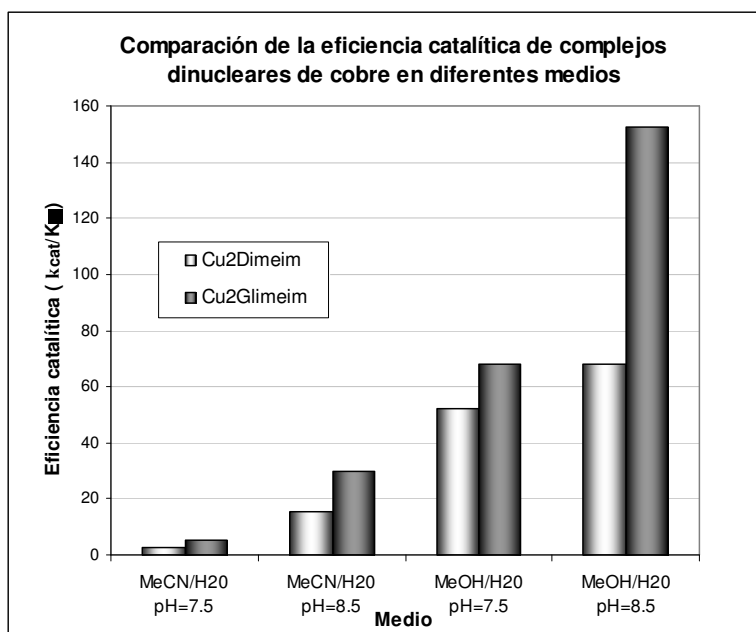
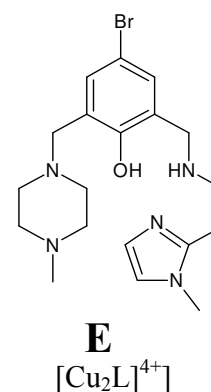
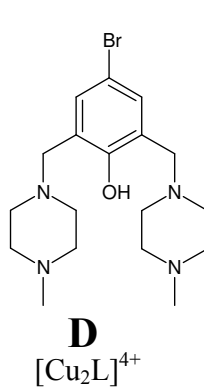
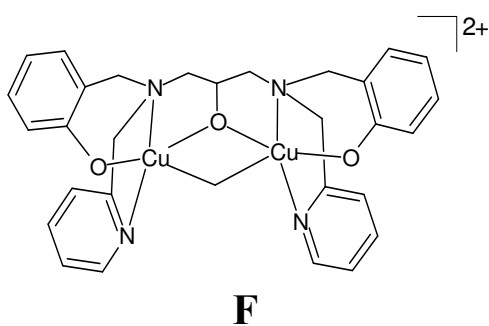
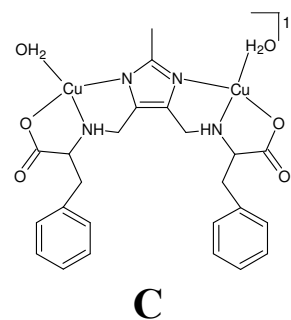
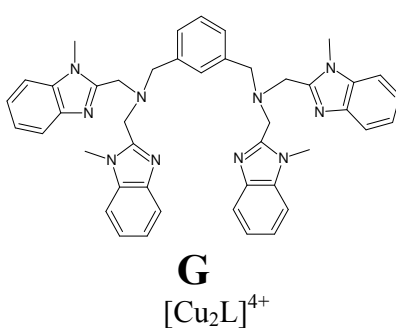
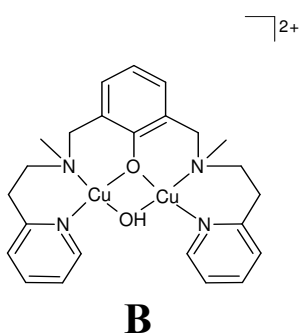
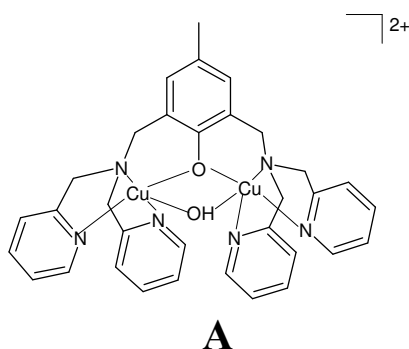


Figura 4.17 Comparación entre los valores de eficiencia catalítica en diversos medios para los complejos dinucleares de cobre Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim

A continuación se muestran los valores de eficiencia catalítica (k_{cat}/K_m) parámetros cinéticos de algunos sistemas modelo reportados en la literatura, así como los medios en los cuales se llevaron a cabo los estudios catalíticos:

Complejo	Referencia	Medio	k_{cat}/K_m [Ms ⁻¹]
A	[33]	CH ₃ CN/H ₂ O a pH=7	2.95
B	[31]	CH ₃ CN	136.02
C	[29]	MeCN/H ₂ O	1.26
D	[20]	MeOH	247.68
E	[20]	MeOH	8.53
F	[24]	MeOH/H ₂ O	6.7
G	[44]	MeOH	140



Al comparar los valores de k_{cat}/K_m de los complejos $Cu_2Dimeim$ y $Cu_2Glimeim$ con los valores de otros compuestos modelo es posible observar que en $MeCN/H_2O$ la eficiencia catalítica de los dos complejos es de intermedia a baja; sin embargo, en $MeOH/H_2O$ los dos complejos aumentan su eficiencia catalítica considerablemente, la cual se encuentra entre los valores intermedios-altos.

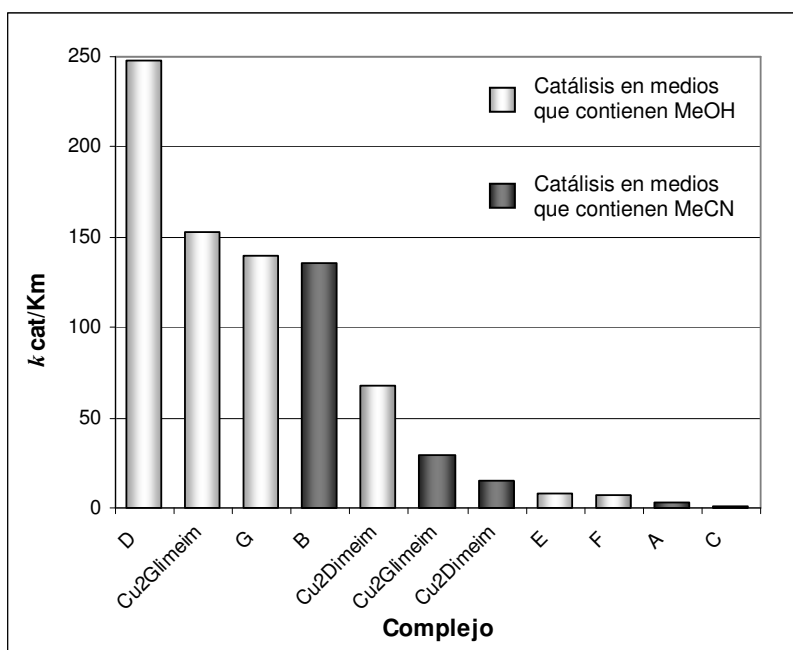


Figura 4.18 Comparación entre los valores de eficiencia catalítica de diversos sistemas modelo

Como puede observarse en la figura 4.18, al comparar la eficiencia catalítica entre los sistemas modelo de la catecol oxidasa, en un mismo disolvente, es posible observar diferencias significativas. Sin embargo, en el caso de los complejos estudiados en el presente trabajo se observaron diferencias consistentes en las eficiencias catalíticas al cambiar de un disolvente a otro. Esto ha motivado la realización de estudios electroquímicos a partir de los cuales pudiera ser posible dar explicación a este comportamiento.

4.2 Estudios electroquímicos

Los estudios de la actividad catecolasa de los complejos dinucleares de cobre, mostraron que la eficiencia catalítica de estos compuestos depende significativamente de dos factores experimentales en disolución: el valor del pH y la naturaleza del disolvente.

Como se ha mencionado previamente, los mecanismos por los cuales se conduce la actividad catalítica de enzimas de cobre no se han determinado por completo. A partir de los estudios realizados sobre la catecol oxidasa y sistemas modelo de esta enzima, se ha sugerido que los iones metálicos Cu(II) participan activamente en la transferencia de electrones, proponiendo así la existencia de especies intermediarias de Cu(I) [18,35,41]; esto permite centrar la atención en las propiedades redox de los iones metálicos, las cuales representan un factor determinante en la actividad catalítica.

Las propiedades redox de los sistemas modelo de cobre pueden ser evaluadas mediante un estudio electroquímico, en donde técnicas como la voltamperometría cíclica presentan alta sensibilidad a las condiciones experimentales de trabajo. En este sentido, algunas de las variables experimentales comúnmente empleadas en este tipo de estudios son, sin duda, el valor de pH y la naturaleza del disolvente, por lo que un estudio sistemático del comportamiento electroquímico de los compuestos dinucleares de cobre, se hace necesario para recabar información que permita comprender mejor los resultados de la actividad catalítica.

De acuerdo con lo anterior, la técnica conveniente para llevar a cabo el estudio electroquímico de los complejos de cobre es la voltamperometría cíclica; en esta técnica las perturbaciones aplicadas a los sistemas estudiados generan respuestas que permiten examinar de manera rápida y cualitativa el comportamiento electroquímico de los mismos.

El estudio electroquímico se llevó a cabo en MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH} 1:1 (v/v). Debido a la complejidad que presentan los voltamperogramas cíclicos de los compuestos dinucleares de cobre, se comenzará con el análisis de disoluciones de nitrato de cobre, buscando de esta forma facilitar la discusión posterior para los complejos. Es importante mencionar que los ligantes Dimeim y Glimeim son sistemas no electroactivos en las condiciones de trabajo empleadas, por lo que el comportamiento electroquímico de los complejos dependerá únicamente de los centros metálicos.

4.2.1. Estudios del compuesto $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

4.2.1.1 Estudio en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$

El estudio voltamperométrico de disoluciones 1 mM de la sal de cobre se inició obteniendo los voltamperogramas en sentido anódico y catódico en el medio electrolítico seleccionado. Previamente se determinó el dominio de electroactividad para la disolución desgasificada de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ (figura 4.19(a)). Debido a que la sal de cobre es parcialmente soluble en este medio, la concentración de $\text{Cu}(\text{II})$ soluble no es exactamente 1 mM. Sin embargo, se realizó el estudio de la fracción soluble para comparar cualitativamente las propiedades redox que presenta esta fracción con las observadas en los complejos dinucleares de cobre.

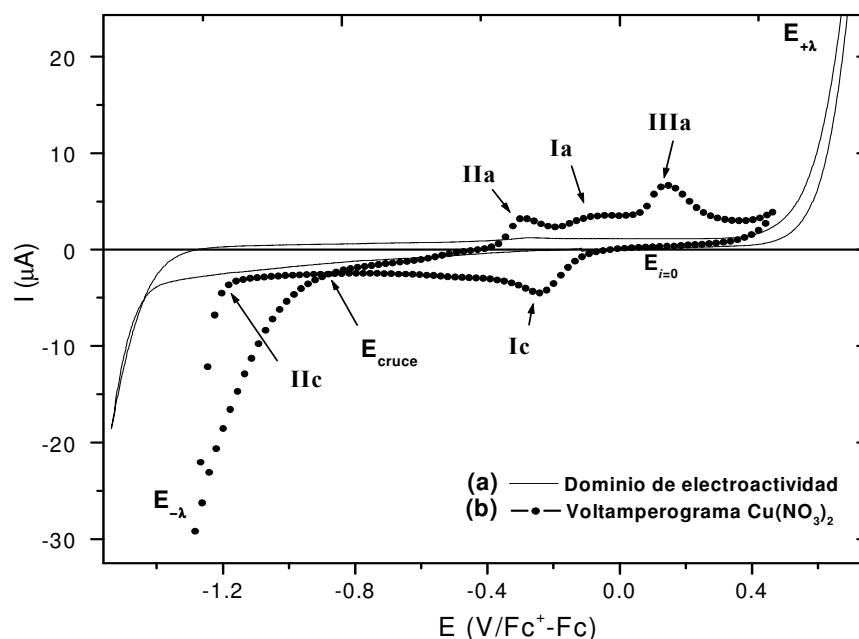


Figura 4.19. (a) Dominio de electroactividad en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ (b) Voltamperograma obtenido en sentido catódico para una disolución saturada de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, $E_{-\lambda} = -1.27 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = 0.01 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

El voltamperograma obtenido cuando se inicia el barrido de potencial en sentido anódico, no muestra procesos de oxidación que puedan asignarse a especies de $\text{Cu}(\text{II})$ en el intervalo comprendido entre el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) y el potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$). Las señales que se observan cuando se invierte el sentido del barrido de potencial, y posteriormente cuando se completa el ciclo, son idénticas a las observadas en el voltamperograma cuyo inicio del barrido de potencial es en sentido

catódico; por esta razón sólo se muestra el análisis para este último voltamperograma (figura 4.19(b)); en éste se observan dos procesos de reducción, **Ic** y **IIc**, en el intervalo de potenciales comprendido entre $E_{i=0}$ y el potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$), con potenciales de pico catódico (E_{pc}) a -0.241 y -1.23 V/Fc⁺-Fc respectivamente.

Cuando se alcanza el valor de $E_{-\lambda}=-1.27$ V/Fc⁺-Fc, y el barrido de potencial es entonces en sentido positivo, se observan tres procesos de oxidación, **Ia**, **IIa** y **IIIa**, con potenciales de pico anódico (E_{pa}) en -0.048 , -0.291 y 0.145 V/Fc⁺-Fc, respectivamente.

La señal de reducción **Ic** podría atribuirse al proceso de transferencia de dos electrones Cu(II)→Cu⁰; al comparar los VC 4.19(a) y 4.19(b), es posible observar una gran similitud entre la forma de la señal correspondiente a procesos de reducción de la barrera catódica (aumento significativo en la corriente de reducción) y la señal **IIc**, por lo que es posible proponer que esta última señal corresponde a procesos de reducción de la barrera catódica. Sin embargo, a partir de este voltamperograma no es posible asignar con exactitud a cada una de las señales, el correspondiente proceso electroquímico. Por esta razón fue necesario realizar un estudio de la variación de $E_{-\lambda}$, ya que dicho estudio permite establecer la dependencia de cada una de las señales de reducción que se observan, y asociar a cada una de ellas su respectiva señal de oxidación. De esta forma la asignación de los procesos electroquímicos para cada señal resulta más confiable.

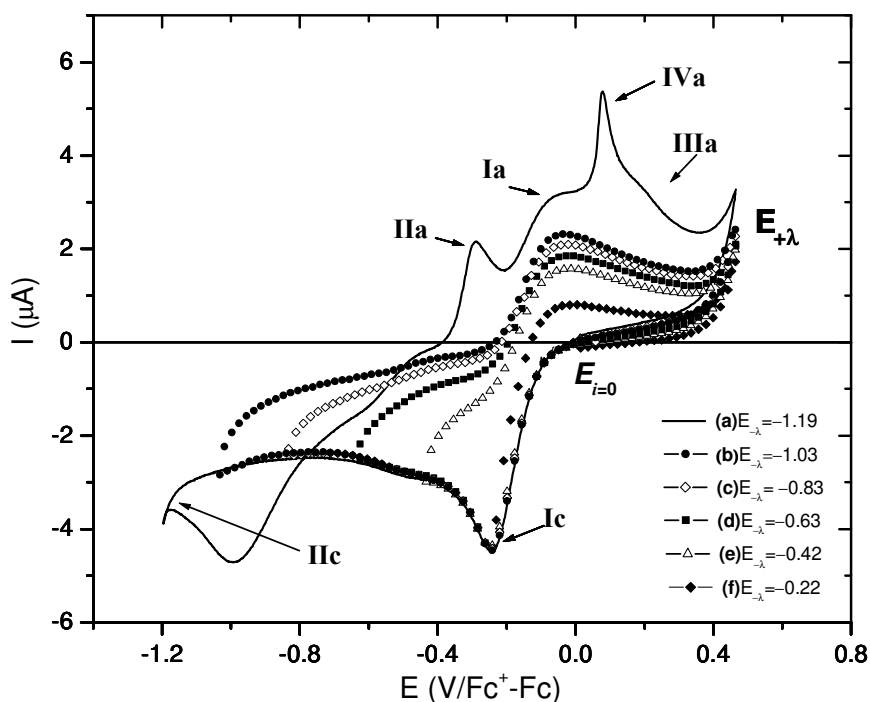


Figura 4.20. Voltamperogramas de Cu(NO₃)₂ en MeOH/H₂O_{pH=7.5} obtenidos variando $E_{-\lambda}$: (a) -1.19 ; (b) -1.03 ; (c) -0.83 ; (d) -0.63 ; (e) -0.42 ; (f) -0.22 V/Fc⁺-Fc; $E_{i=0}=0.01$ V/Fc⁺-Fc

En la figura 4.20 se muestra el estudio de la variación de $E_{-\lambda}$; cuando $E_{-\lambda} = -1.19$ V/Fc⁺-Fc se observa la aparición de la señal anódica **IVa** (0.082 V/Fc⁺-Fc) y una disminución significativa de la señal **IIIa**; también en los voltamperogramas se observa que las señales **IIa**, **IIIa** y **IVa** desaparecen cuando $E_{-\lambda} = -1.03$ V/Fc⁺-Fc (figura 4.20 (b)); lo anterior indica que la señal **IIc** puede estar asociada, ya sea a la reducción de una especie de cobre, a una señal de reducción de la barrera catódica, o bien a ambos procesos.

Si se lleva a cabo la formación de un depósito de cobre sobre la superficie del electrodo, los protones podrían reducirse con mayor facilidad en esa nueva superficie que sobre el electrodo de carbón vítreo, por lo que el sobrepotencial requerido en la reducción de protones disminuye y, en consecuencia, la barrera catódica podría modificarse con respecto a lo que se observa en el dominio de electroactividad. Por otra parte, la aparición de un potencial de cruce en los voltamperogramas está relacionada con la formación de núcleos metálicos al electrodo [45]; en los voltamperogramas de Cu(NO₃)₂ se observa la aparición de un potencial de cruce (aproximadamente en -0.79 V/Fc⁺-Fc) cuando aparece la señal de reducción **IIc**. Por lo tanto, a diferencia de lo que se había propuesto inicialmente, la señal **IIc** es atribuida al proceso Cu^I→Cu⁰ y a la reducción del disolvente (barrera catódica), lo cual origina adicionalmente un cambio en el nivel de acidez al electrodo; entonces la señal **Ic** se atribuye al proceso Cu^{II}→Cu^I.

Así mismo, en los voltamperogramas correspondientes en valores de $E_{-\lambda}$ comprendidos entre -1.19 y -0.22 V/Fc⁺-Fc (figuras 4.20(a)-(f)) se aprecia una dependencia de la señal **Ia** con respecto a la señal **Ic**, por lo cual es posible asociar la señal **Ia** al proceso Cu^I→Cu^{II}. En un proceso electroquímico rápido de transferencia monoeléctronica la diferencia entre E_{pc} y E_{pa} (ΔE_p) debe ser de aproximadamente 0.060 V y el cociente de la intensidad del pico de corriente anódica (i_{pa}) y la intensidad de pico de corriente catódica (i_{pc}) debe ser uno o muy cercana a este valor. Este proceso es cuasirreversible puesto que el valor de ΔE_p de las señales **Ia** y **Ic** es de 0.193 V/Fc⁺-Fc, mientras que el valor de i_{pa}/i_{pc} es 0.457 a $E_{-\lambda} = -0.83$ V/Fc⁺-Fc.

De acuerdo con el análisis anterior, las señales **IIa**, **IIIa**, y **IVa** dependen de la formación de Cu⁰ o del cambio en el pH interfacial originado por la reducción del disolvente. La señal **IIa** se atribuye a la oxidación de Cu⁰, ya que una vez que aparece la señal **IIc** y se invierte el sentido del barrido del potencial, la primera señal que se observa es el pico **IIa**. Las señales **IIIa** y **IVa** entonces podrían estar relacionadas con la oxidación de especies de Cu(I) cuya formación depende del cambio en el nivel de acidez

en la interfase del electrodo. Cuando el sentido del barrido de potencial se invierte en un valor de potencial muy reductor ($E_{-\lambda} = -1.27 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$), se observa únicamente la señal **IIIa**; sin embargo, cuando el sentido del barrido se invierte en un valor de potencial menos reductor ($E_{-\lambda} = -1.19 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ figura 4.20), se observa una disminución significativa de la señal **IIIa** y la aparición de la señal aguda **IVa**; esta última señal se puede asignar a la oxidación de un compuesto insoluble, en este caso $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ o CuOH(s) . La forma de la señal **IVa** corresponde a la oxidación de una especie que se encuentra adherida al electrodo, como en el caso de la señal **Ia**. Puesto que la señal **IIIa** predomina sobre la señal **IVa** cuando se alcanza un potencial que favorece un mayor aumento en el pH interfacial, la señal **IIIa** se podría asignar a la oxidación del hidroxocomplejo soluble, por ejemplo Cu(OH)_2^- ; además, la forma de dicha señal (ancha) corresponde a la oxidación de una especie en disolución, lo cual refuerza la propuesta de la formación de un hidroxocomplejo soluble de Cu(I) .

4.2.1.2 Estudio en $\text{MeOH/H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$

El estudio se inició obteniendo los voltamperogramas, en sentido anódico y catódico, de disoluciones 1 mM de la sal de cobre. Previamente se obtuvo el dominio de electroactividad en este medio. Únicamente se muestra el análisis del voltamperograma que se obtiene cuando se inicia el barrido de potencial en sentido catódico (figura 4.21), ya que el voltamperograma obtenido al iniciar el barrido de potencial en sentido anódico muestra las mismas señales. Debido a que la sal de cobre también es parcialmente soluble en este medio, la concentración de Cu(II) en la disolución no es exactamente 1 mM. Sin embargo, se realizó el estudio de la fracción soluble para comparar cualitativamente las propiedades redox que presenta esta fracción con las observadas en los complejos dinucleares de cobre en estas condiciones. Los voltamperogramas obtenidos en este medio muestran señales muy similares a las observadas en el estudio del nitrato de cobre en la mezcla $\text{MeOH/H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$.

En el voltamperograma mostrado en la figura 4.20 se observan dos procesos de reducción, **Ic** y **IIc**, en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$; estas señales presentan E_{pc} en -0.214 y $-1.20 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ respectivamente. Cuando se alcanza el valor de $E_{-\lambda}$, y el barrido de potencial es en sentido positivo, se observan las señales de oxidación **Ia**, **IIa** y **IIIa** con E_{pa} a -0.087 , -0.322 , y $0.127 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ respectivamente; también se observa un potencial

de cruce en $-1.05 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$. Dada la similitud de las señales que se observan en este voltamperograma con las que aparecen en el voltamperograma del nitrato de cobre en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$, es posible asociar a la señal **IIc**, la formación de un depósito de cobre al electrodo, y a la señal **IIa** la oxidación de dicho depósito; de la misma forma, es posible asociar a las señales **Ic** y **Ia** los procesos $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ y $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$, respectivamente, mientras que la señal **IIIa** podría estar asociada a la formación de una especie de $\text{Cu}(\text{I})$ que se genera por un cambio en el pH interfacial del electrodo.

Para corroborar la validez de las propuestas anteriores y asignar a cada señal el proceso electroquímico que le corresponde, también se realizó un estudio de $E_{-\lambda}$ variable. En la figura 4.22 se muestran los voltamperogramas obtenidos en dicho estudio; las señales **IIa** y **IIIa** desaparecen cuando $E_{-\lambda}$ es igual o más negativo que $-0.84 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$. Así, la señal **IIc** es atribuida tanto al proceso $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ como a la reducción del disolvente, y la señal **Ic** se asigna entonces al proceso $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$.

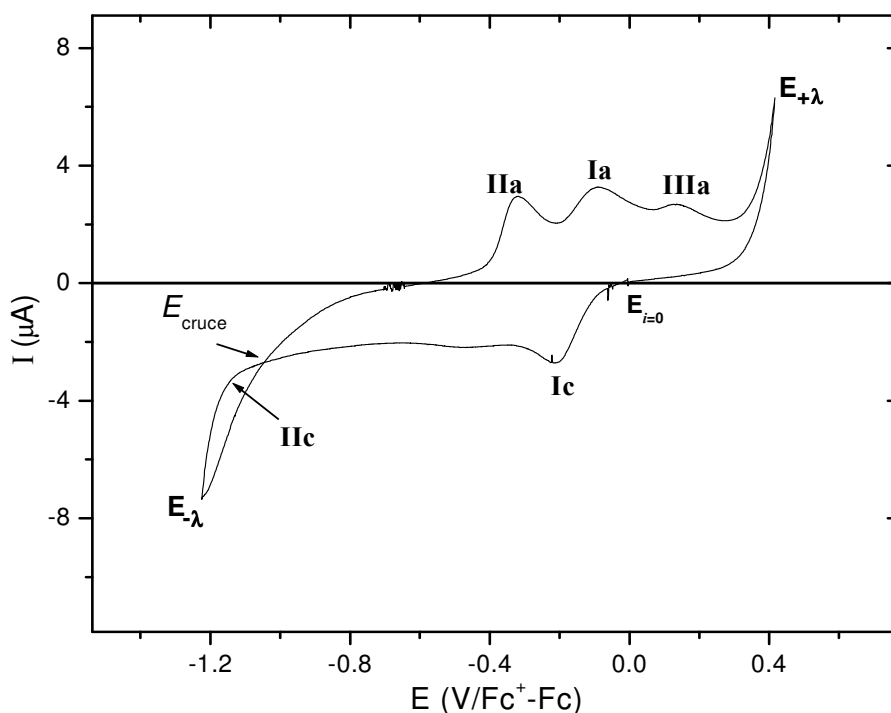


Figura 4.21 Voltamperograma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$, $E_{-\lambda} = -1.22 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.01 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$

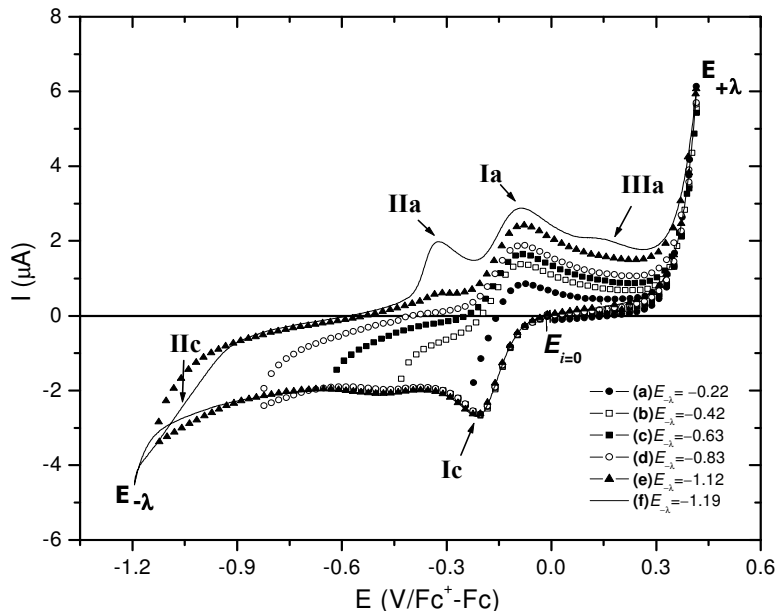


Figura 4.22 Voltamperogramas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ obtenidos variando E_λ : (a) -1.19 ; (b) -1.12 ; (c) -0.83 ; (d) -0.63 ; (e) -0.42 ; (f) -0.22 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.01$ $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

La señal **IIa** corresponde a la oxidación de Cu^0 , ya que esta señal aparece solamente cuando se realiza la reducción $\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^0$ (señal **IIc**) y antes de que ocurra la oxidación de $\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^{II}$, además de que cuando no se observa el cruce de potenciales tampoco se observa dicha señal. La señal **IIIa** entonces se podría atribuir a la oxidación de una especie de $\text{Cu}(\text{I})$, que se forma cuando existe un cambio en el pH interfacial. La forma de la señal **IIIa** corresponde a la oxidación de una especie en disolución; a partir de una comparación entre la señal **IIIa** y las señales de oxidación observadas en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ originadas por un cambio en el pH interfacial, es posible asignar dicha señal anódica a la oxidación de un hidroxocomplejo soluble de cobre, por ejemplo $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$. Posiblemente el pH de la disolución de HEPES que se utiliza en este medio influye para que la única especie que se forme cuando hay un cambio en el pH interfacial sea por ejemplo $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$, y no un compuesto insoluble como $\text{CuOH}(\text{s})$ o $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$. Con estos resultados se confirma que el pH del medio $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ influye en la formación y predominio de una especie determinada de cobre.

En el voltamperograma se observa claramente una dependencia entre la señal de oxidación **Ia** y la señal **Ic**, por lo que la señal **Ia** se asocia al proceso $\text{Cu}^I \rightarrow \text{Cu}^{II}$. El valor de ΔE_p de las señales **Ia** y **Ic** es de 0.127 V, mientras que la i_{pa}/i_{pc} es 0.642 ; lo anterior muestra que el sistema es cuasirreversible.

4.2.1.3 Estudio de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$

El estudio se inició obteniendo los voltamperogramas, en sentido anódico y catódico, de disoluciones 1 mM de nitrato de cobre. El dominio de electroactividad en este medio de trabajo se obtuvo previamente. Únicamente se muestra el análisis del voltamperograma que se obtiene cuando se inicia el barrido de potencial en sentido catódico, ya que el voltamperograma obtenido al iniciar el barrido de potencial en sentido anódico muestra las mismas señales. En este medio de trabajo el nitrato de cobre también es parcialmente soluble, por lo que la concentración de $\text{Cu}(\text{II})$ en la disolución no es exactamente 1 mM. Los voltamperogramas obtenidos en este medio muestran señales muy similares a las observadas en el estudio del nitrato de cobre en los medios de trabajo que anteriormente fueron discutidos.

En el voltamperograma a $E_{-\lambda} = -0.95 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (figura 4.23) se observan dos procesos de reducción, **Ic** y **IIc**, en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$, con E_{pc} a -0.070 y $-0.785 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ respectivamente. Cuando se alcanza este valor de $E_{-\lambda}$, y el barrido de potencial es en sentido positivo, se observan las señales de reducción **Ia** y **IIa** con E_{pa} a 0.155 y $-0.566 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ respectivamente. La señal **IIc** puede asociarse a la formación de un depósito de cobre al electrodo, y la señal **IIa** a la oxidación de dicho depósito; de la misma forma, es posible asignar a las señales **Ic** y **Ia** los procesos $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ y $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$, respectivamente. En este caso la reducción del medio se encuentra a valores de potencial mucho más negativos que los observados en MeOH

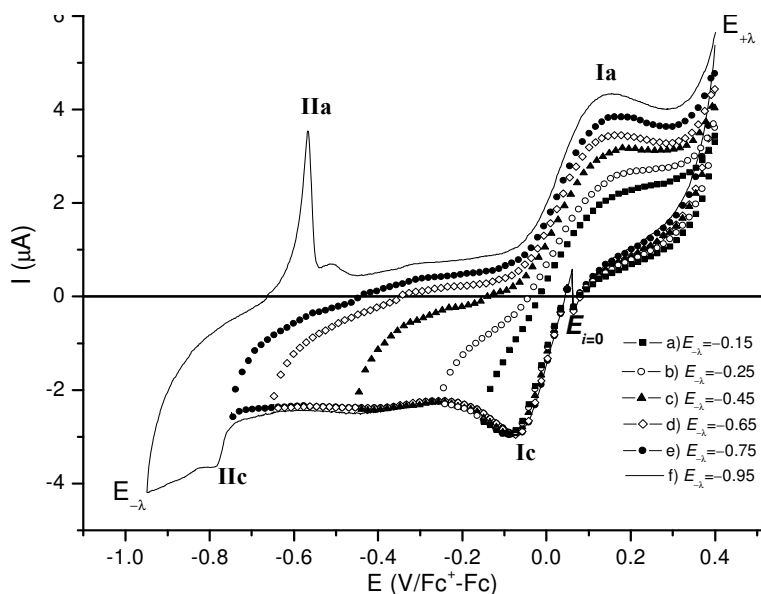


Figura 4.23 Voltamperogramas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.5}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: (a) -0.15 ; (b) -0.25 ; (c) -0.45 ; (d) -0.65 ; (e) -0.75 ; (f) $-0.95 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$; $E_{i=0}=0.06 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$

La señal **IIa**, atribuida a la oxidación de un depósito de cobre, no es observada cuando $E_{1/2}$ es igual o menor a $-0.75 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$. Así, se confirma que la señal **IIc** no sólo corresponde al proceso de reducción $\text{Cu}^1 \rightarrow \text{Cu}^0$. La señal **Ic** se asigna entonces al proceso $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$. En el voltamperograma se observa una dependencia entre la señal de oxidación **Ia** y la señal **Ic**, por lo que la señal **Ia** se asocia al proceso $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$. El ΔE_p de las señales **Ia** y **Ic** es de 0.250 V, mientras que la relación i_{pa}/i_{pc} es 0.701; lo anterior muestra que el sistema es cuasirreversible.

4.2.1.4 Comparación de los estudios del nitrato de cobre

En la Tabla 4.2 se muestran algunos parámetros electroquímicos para comparar el comportamiento del nitrato de cobre en los medios de trabajo utilizados.

Medio	E_{pc} de las señales Ic $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ [V/Fc ⁺ -Fc]	E_{pa} de las señales Ia $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ [V/Fc ⁺ -Fc]	ΔE_p [V/Fc ⁺ -Fc]	$E_{1/2}$	$i_{pa}(\text{Ia})/i_{pc}(\text{Ic})$
MeOH/H ₂ O _{pH=7.5}	-0.241	-0.048	0.193	-0.144	0.457
MeOH/H ₂ O _{pH=8.0}	-0.214	-0.087	0.127	-0.151	0.642
MeCN/H ₂ O _{pH=7.5}	-0.070	0.155	0.225	0.042	0.701

Tabla 4.2 Parámetros electroquímicos del nitrato de cobre. obtenidos en diferentes medios

Efecto del pH: Al comparar los valores de E_{pc} en los medios MeOH/H₂O_{pH=7.5} y MeOH/H₂O_{pH=8.0} se observa que el potencial de reducción de Cu(II) (señal **Ic**) es menos negativo conforme el pH del medio aumenta; lo anterior muestra que la especie Cu(II) es más oxidante cuando aumenta el pH del medio. Por otra parte, los valores de ΔE_p muestran que al aumentar el pH de trabajo esa diferencia disminuye, lo cual indica que el proceso es más reversible. Finalmente al comparar los valores de i_{pa}/i_{pc} se observa una mayor recuperación de Cu(I) al aumentar el pH. Como se ha mencionado anteriormente, en un sistema reversible de transferencia monoelectrónica, ΔE_{pc} debe ser aproximadamente 0.060 V, y la cantidad de especie oxidada debe ser igual a la cantidad de especie reducida, por lo que el cociente i_{pa}/i_{pc} debe ser 1. Así, a partir de estos resultados se muestra que el Cu(II) se vuelve más oxidante, y su oxidación más rápida

conforme el pH del medio aumenta. Como se puede observar en los VC, al aumentar el pH del medio, se estabilizan diferentes especies de cobre.

Efecto del disolvente: Al comparar los valores de E_{pc} en los medios MeOH/H₂O_{pH=7.5} y MeCN/H₂O_{pH=7.5}, se observa que el E_{pc} en MeOH/H₂O_{pH=7.5} es menos negativo que en MeCN/H₂O_{pH=7.5} lo que indica que en el medio que contiene metanol, el nitrato de cobre se reduce con mayor facilidad; los valores de ΔE_p en MeOH/H₂O_{pH} son menores que en MeCN/H₂O_{pH}, lo cual indica que los procesos electroquímicos, Cu^{II}→Cu^I y Cu^I→Cu^{II}, en el medio con acetonitrilo son menos reversibles o más lentos. La recuperación de Cu(I) en acetonitrilo es mayor que en el medio con MeOH, lo que indica que la especie Cu(I) es más estable en el medio con MeCN. Así pues, existe un cambio significativo en el comportamiento electroquímico del nitrato de cobre con respecto a los disolventes empleados.

4.2.2 Estudio electroquímico de los complejos dinucleares

4.2.2.1 Estudios en MeCN/H₂O_{pH}

4.2.2.1.1 Estudios del complejo Cu₂Dimeim en MeCN/H₂O_{pH= 7.5}

Después de haber realizado un análisis del comportamiento electroquímico del nitrato de cobre en los diferentes medios de trabajo utilizados, se continuará con la descripción del comportamiento de los complejos dinucleares de cobre.

El estudio electroquímico de Cu₂Dimeim se inició obteniendo los voltamperogramas, en sentido anódico y catódico, de disoluciones 1 mM de este complejo. Previamente se obtuvo el dominio de electroactividad en este medio. El VC obtenido mediante un barrido en sentido anódico no muestra señales de oxidación en el intervalo comprendido entre $E_{i=0}$ y $E_{+\lambda}$, y cuando se completa el ciclo las señales observadas son idénticas en el VC en sentido catódico; por lo anterior únicamente se muestra el VC en sentido catódico. El voltamperograma típico del complejo Cu₂Dimeim en el medio MeCN/H₂O_{pH=7.5} se muestra en la figura 4.24; en el intervalo de $E_{i=0}$ a $E_{-\lambda}$ se observan las señales I_c y II_c, con E_{pc} en -0.523 y -1.122 V/Fc⁺-Fc respectivamente; cuando se alcanza el valor de $E_{-\lambda}$, y se invierte el sentido del barrido de potencial, se

observa un potencial de cruce en -1.01 V/Fc⁺-Fc, así como la aparición de las señales de oxidación **Ia**, **IIa** y **IIIa**, con E_{pa} en -0.292 , -0.463 y 0.208 V/Fc⁺-Fc respectivamente.

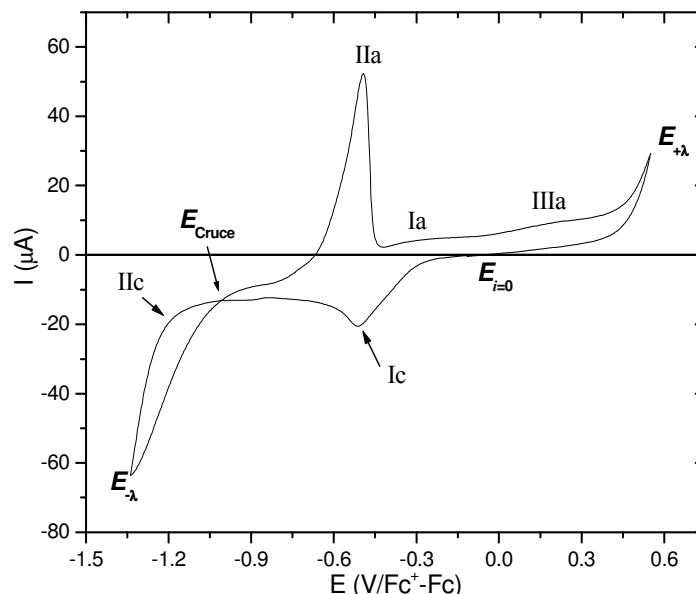


Fig 4.24. VC de un disolución 1 mM del complejo Cu₂Dimeim en MeCN/H₂O_{pH=7.5}; $E_{i=0} = -0.10$ V/Fc⁺-Fc

La señal **IIc** presenta una corriente catódica de magnitud considerable, similar a la señal catódica que se observa cuando se determina el dominio de electroactividad; por tal motivo, la señal **IIc** puede atribuirse a la reducción del disolvente (barrera catódica).

Por otra parte, como fue mencionado en la discusión de los VCs del nitrato de cobre, las señales anódicas agudas tales como la señal **IIa**, son propias de los procesos de oxidación de especies que se encuentran adheridas al electrodo; este hecho junto con la aparición de un potencial de cruce, podrían ser claros indicadores de la formación de núcleos metálicos al electrodo. Así, la señal **IIa** puede asignarse al proceso de oxidación del cobre adherido al electrodo; por lo anterior, la señal de reducción **Ic** podría asignarse a la reducción de los iones Cu(II) a Cu⁰. A pesar de estas propuestas, resulta difícil asignar a las señales **Ia** y **IIIa**, los procesos electroquímicos correspondientes.

Para llevar a cabo una determinación más confiable de los procesos electroquímicos que corresponden a cada señal, y asignar un proceso electroquímico a las señales **Ia** y **IIIa**, se realizó un estudio de la variación de $E_{-λ}$ (figura 4.25).

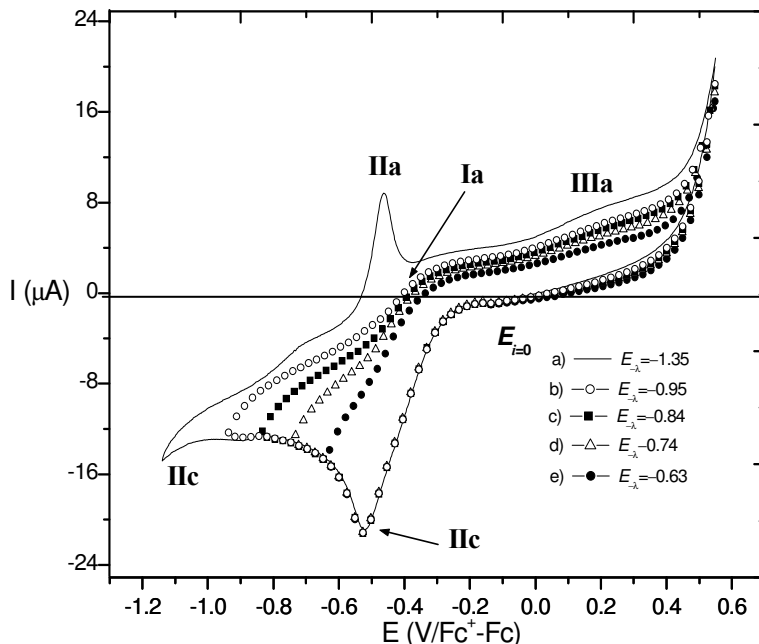


Figura 4.25. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo Cu_2Dimeim en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -1.35 ; b) -0.95 ; c) -0.84 ; d) -0.74 ; e) -0.63 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0}=0.10$ $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

En los VCs de la figura 4.25, la señal **IIc** no se observa cuando $E_{-\lambda}$ presenta valores menos negativos que -0.95 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; en dichos valores de $E_{-\lambda}$, tampoco se observa la señal **IIa**, la cual es atribuida a la oxidación de Cu^0 . Este hecho muestra la dependencia de la señal **IIa** con respecto a la señal **IIc**, por lo que a partir de estas observaciones se puede concluir que la señal de reducción **IIc** corresponde a la formación de un depósito metálico al electrodo, además de corresponder a la señal de reducción del medio electrolítico (barrera catódica).

Con base en las observaciones anteriores, la señal catódica **Ic**, se puede asignar a la reducción $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$. En el complejo hay dos iones $\text{Cu}(\text{II})$, sin embargo en los voltamperogramas sólo se observa una señal ancha para el proceso de reducción de ese ion; por lo tanto, es posible sugerir que los potenciales de pico de la reducción de los dos centros metálicos están muy cercanos, de tal manera que no es posible diferenciar ambas señales. Estos resultados coinciden con las características mostradas por diversos modelos de enzimas de Tipo III, cuyos estudios electroquímicos muestran un sólo proceso que involucra la transferencia de dos electrones; a partir de dichos estudios se ha sugerido que en cada ion de cobre ocurre un proceso de transferencia monoeléctrica al mismo potencial prácticamente [30].

En el caso de la especie dinuclear $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, en los voltamperogramas no se observa la señal de oxidación típica de un sistema reversible; únicamente se observa un pequeño hombro (señal **Ia**) en el potencial en donde se esperaría el pico anódico del proceso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}}$. Por tanto, el complejo de cobre puede tener un comportamiento irreversible o lento, en este medio, o bien las especies electrogeneradas presentan reacciones químicas acopladas rápidas.

La señal **IIIa** se atribuye a la oxidación de $\text{Cu}(\text{I})$ no coordinado al complejo, ya que al comparar este VC con el correspondiente VC del nitrato de cobre en el mismo medio, se observa que la señal **IIIa** se encuentra en un valor de potencial muy cercano al E_{pc} del proceso $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{solv}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}(\text{solv})$ del nitrato de cobre, descrito en la sección 4.2.1.3 del presente trabajo. Este tipo de señales en complejos con ligantes derivados de imidazol ha sido reportado por Sosa y colaboradores [29]. Una vez que el complejo se ha reducido a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, el ligante puede descoordinarse de los iones de $\text{Cu}(\text{II})$; una vez que se descoordina el ligante, estos iones pueden entonces coordinarse enseguida con moléculas de acetonitrilo. De esta manera es posible proponer que cuando se reduce el complejo a $\text{Cu}(\text{I})$, una fracción del complejo sufre la pérdida del ligante, quedando los iones $\text{Cu}(\text{I})$ solvatados con moléculas de acetonitrilo. Como anteriormente se había mencionado, en los VC del complejo obtenidos en sentido anódico no se observaron señales de oxidación entre $E_{i=0}$ y $E_{+\lambda}$, lo cual confirma que sólo hasta que se reducen los iones $\text{Cu}(\text{II})$ del complejo a $\text{Cu}(\text{I})$, se observa la reacción de descoordinación.

4.2.2.1.2 Estudio del Complejo Cu_2Dimeim en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ y $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.5}$

Se obtuvieron los voltamperogramas en sentido catódico de dos disoluciones 1 mM del complejo Cu_2Dimeim , en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ (figura 4.26) y $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.5}$ (figura 4.27); en estos VC se observa que el complejo tiene un comportamiento electroquímico similar al observado en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ (figura 4.25). En ambos medios se observan señales anchas de reducción (señales **Ic**) las cuales, de acuerdo a lo discutido en los VC anteriores, podrían corresponder a las señales de reducción $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{-L-Cu}^{\text{I}}$. La presencia de señales anódicas agudas (señales **IIa**), y de potenciales de cruce, indican la oxidación de núcleos metálicos adheridos al electrodo. En el VC en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ se

observa una señal poco intensa (**IIIa**) que podría ser atribuida a la oxidación de Cu(II) no coordinado al ligante, mientras que en el VC en MeCN/H₂O_{pH=8.5} dicha señal desaparece.

En estos medios también se llevó a cabo un estudio de la variación de $E_{-\lambda}$ (figuras 4.26 (a)-(e) y 4.27 (a)-(e)); los VCs muestran que las señales agudas **IIa**, relacionadas a la oxidación de depósitos metálicos, aparecen únicamente cuando los valores de $E_{-\lambda}$ son suficientemente reductores, a los cuales se observan las señales **IIc**; de este modo las señales catódicas **IIc** pueden asociarse a la reducción de los iones Cu(II) a Cu⁰, además de la reducción del medio electrolítico. Asimismo, se confirma que las señales **Ic** de ambos medios, corresponden a la reducción simultánea de ambos sitios de cobre, Cu^ILCu^{II}→Cu^ILCu^I. En ambos medios únicamente es posible observar un hombro (señales **Ia**), correspondiente al proceso oxidativo Cu^ILCu^I→Cu^{II}LCu^{II}. Así como en MeCN/H₂O_{pH= 7.5}, las oxidaciones de las especies Cu^ILCu^I ocurren de manera irreversible en estos dos medios.

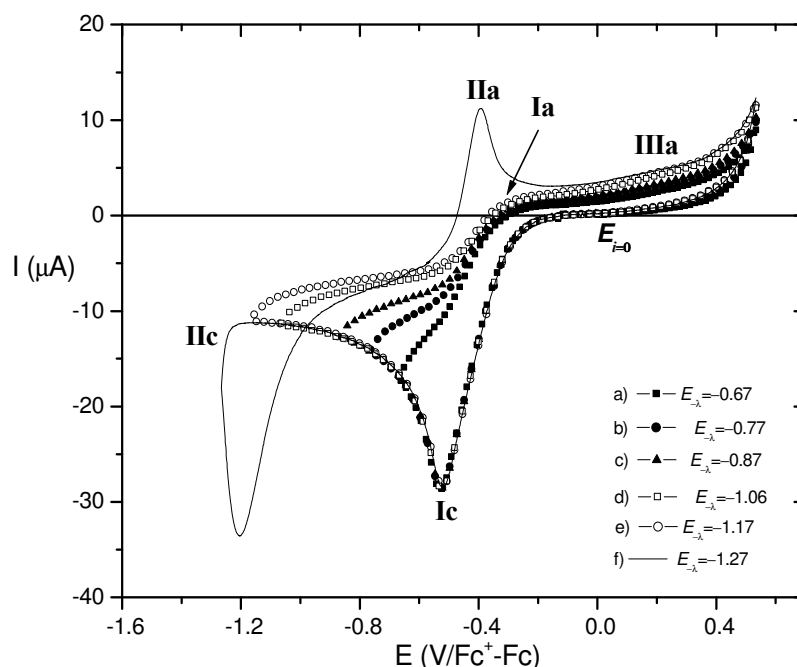


Figura 4.26. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo Cu₂Dimeim en MeCN/H₂O_{pH=8.0} obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.67; b) -0.77; c) -0.87; d) -1.06; e) -1.17; f) -1.27 V/Fc⁺-Fc; $E_{i=0}$ = 0.01V/Fc⁺-Fc

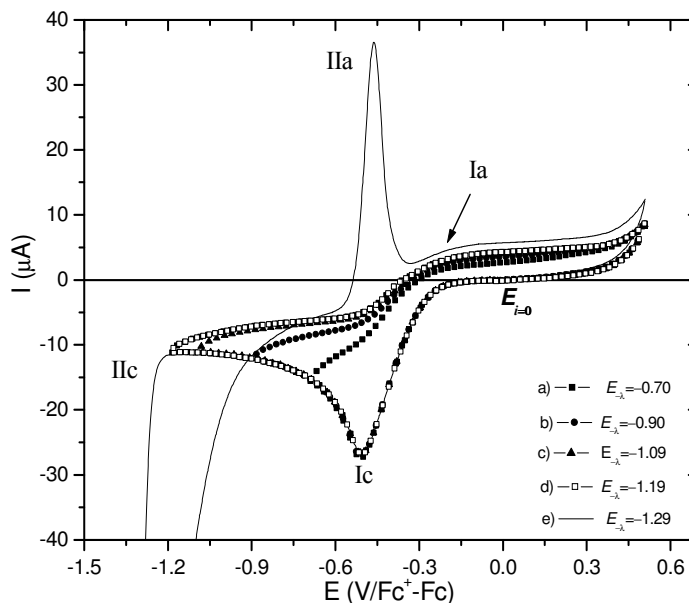


Figura 4.27. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo Cu_2Dimeim en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.5}$ obtenidos variando E_{-s} : a) -0.70 ; b) -0.90 ; c) -1.09 ; d) -1.19 ; e) -1.29 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.03\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

En los medios en los cuales se estudió el comportamiento electroquímico del complejo Cu_2Dimeim ($\text{pH}=7.5, 8.0$ y 8.5), éste es muy similar: el proceso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}}$, presenta bajos valores de corriente, indicando que el sistema es irreversible en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ o que existen reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos estudiados. Como se ha discutido, cuando el complejo se reduce a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, podría ocurrir la descoordinación del ligante de los iones de $\text{Cu}(\text{I})$; sin embargo, el valor de i_{pa} del proceso de oxidación de la especie $\text{Cu}(\text{I})$ (señales **IIIa**) no coordinada, es mucho menor que el valor de i_{pc} para el proceso $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, lo cual sugiere que existen reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos. Estas reacciones podrían incluir cambios en la esfera de coordinación de los centros de cobre en la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$ después de la reducción. Puesto que se sabe que la coordinación de moléculas de acetonitrilo estabiliza el estado de oxidación $1+$ del cobre, se sugiere que:

- i) Antes del proceso electroquímico, los iones $\text{Cu}(\text{II})$ se encuentran coordinados en tres posiciones con el ligante, completando su esfera de coordinación de cinco con moléculas de agua. Cuando se lleva a cabo el proceso de reducción $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, posiblemente alguno de los átomos donadores del ligante es desplazado por moléculas de acetonitrilo, además de reducir su número de coordinación a cuatro. El potencial de oxidación de la nueva especie dinuclear $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$

podría encontrarse más allá del límite de oxidación, por lo que la oxidación de dicha especie no es observada.

- ii) También puede ocurrir una reacción redox, que podría ser por ejemplo una dismutación cuando se forma la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$; la especie reducida podría dismutar para generar Cu^{II} y Cu^0 . La presencia de reacciones redox acopladas a las reacciones electroquímicas de complejos de cobre ha sido reportada por Sosa y colaboradores [29]. En la figura 4.28 se muestra el esquema propuesto para explicar los procesos electroquímicos del complejo Cu_2Dimeim , así como una de las reacciones químicas acopladas que se sugieren.

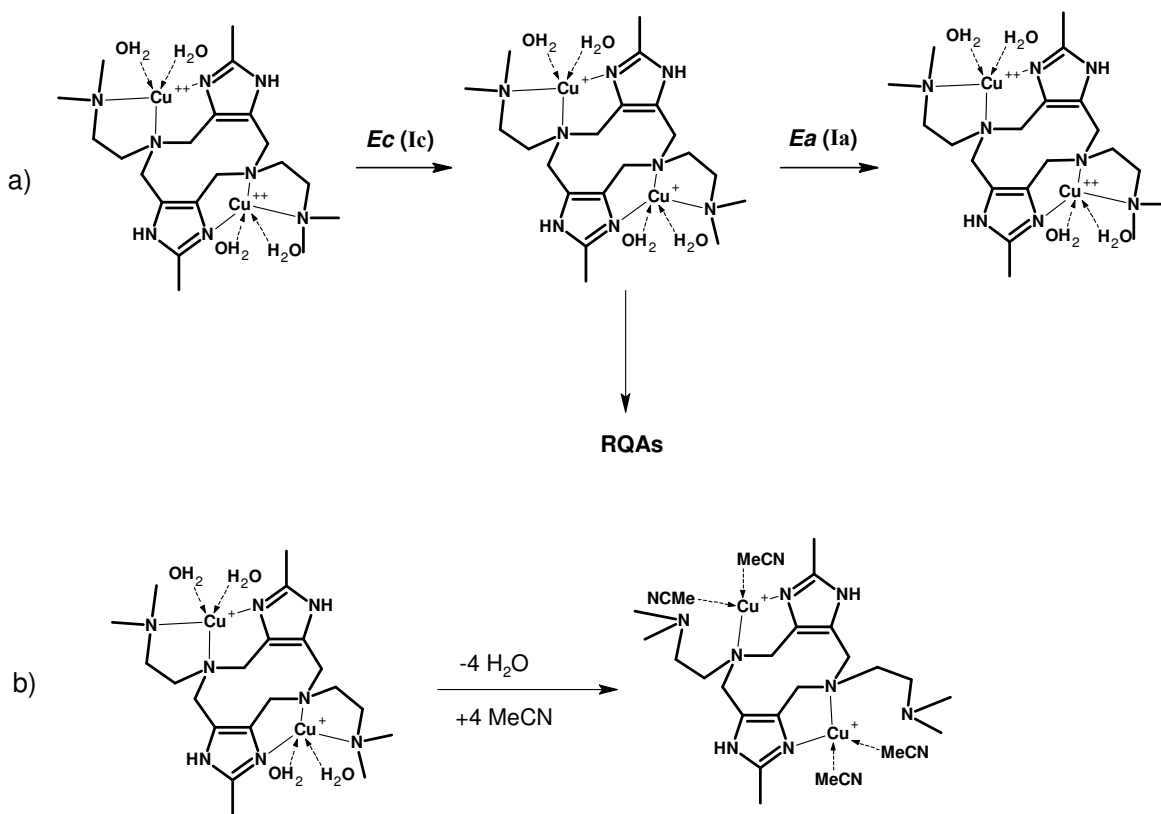


Figura 4.28 a) Esquema de los procesos electroquímicos que sufre el complejo Cu_2Dimeim (RQAs)=reacción química acoplada; b) Propuesta de una de las reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos en donde se muestra la salida de 4 moléculas de agua y la coordinación de 4 moléculas de acetonitrilo

Tanto la coordinación de moléculas de acetonitrilo al complejo, como la presencia de una reacción redox de los iones de cobre, son reacciones acopladas que justifican la escasa ocurrencia del proceso de oxidación de la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$ en este medio.

Al comparar los voltamperogramas del complejo Cu_2Dimeim en diferentes medios (figura 4.29), es posible apreciar que conforme aumenta el pH del medio, el valor de E_{pc} para la reducción de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$ es menos negativo, lo cual indica un ligero

aumento en la capacidad oxidante de la especie $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}}$. La disminución de la intensidad de la señal **IIIa** conforme aumenta el pH, sugiere dos posibilidades a partir de las propuestas mencionadas: i) al aumentar el pH de la reacción se estabiliza en mayor medida alguna especie dinuclear coordinada con moléculas de MeCN; ii) una reacción redox como la dismutación es mucho más cuantitativa, de tal modo que una vez que se forma la especie reducida reacciona y por lo tanto ya no hayan sitios de Cu(I) que pudieran descoordinarse del ligante, y en consecuencia la señal de oxidación de la especie Cu(I) no coordinada disminuya o desaparezca.

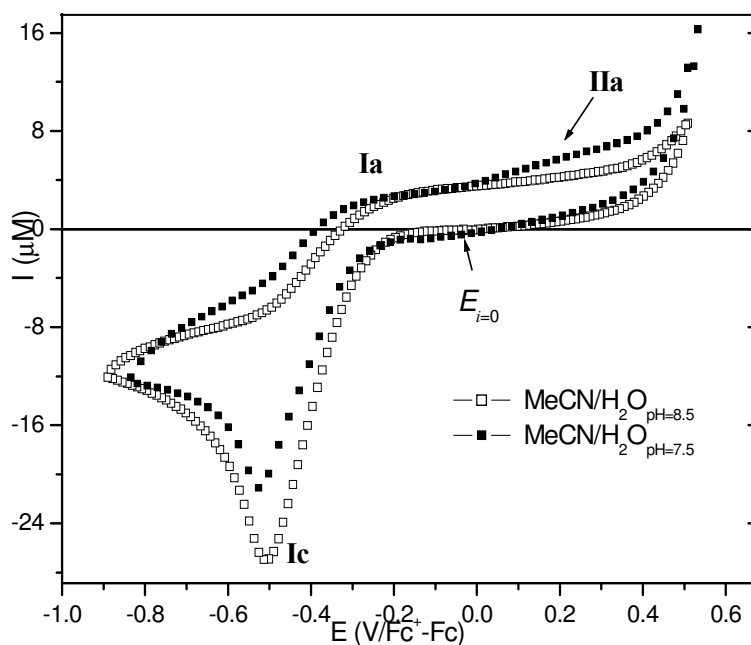


Figura 4.29. Comparación de los voltamperogramas del complejo Cu_2Dimeim a diferentes valores de pH en la mezcla $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$

Asimismo, conforme aumenta el pH del medio se aprecia un aumento en el valor de i_{pa}/i_{pc} (valores de corriente tomados a $E_{-\lambda} = -0.90$) de la oxidación de la especie dinuclear $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, lo cual indica que el sistema es más reversible a valores de pH mayores.

4.2.2.1.3 Estudio del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$

El voltamperograma típico de una disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$, obtenido mediante un barrido de potencial en sentido catódico, se muestra en la figura 4.30. También se obtuvo el VC del complejo mediante un barrido de potencial en sentido anódico; dicho VC no muestra señales de oxidación en el intervalo que va de $E_{i=0}$ a $E_{+\lambda}$.

A diferencia del voltamperograma del complejo Cu_2Dimeim , en el VC de la figura 4.28 se observan tres señales de reducción en el intervalo de potenciales comprendido entre $E_{i=0}$ y $E_{-\lambda}$; estas señales son **Ic**, **IIc** y **IIIc**, que presentan los siguientes valores de E_{pc} : -0.442 , -0.605 y -1.162 V/ Fc^+-Fc , respectivamente; cuando se alcanza el valor de $E_{-\lambda}$ y se invierte el sentido del barrido de potencial, aparecen las señales de oxidación **Ia**, **IIIa** y **IVa**, cuyos valores de E_{pa} son -0.505 , -0.267 y 0.158 V/ Fc^+-Fc , respectivamente; además se observa un potencial de cruce en -1.164 V/ $\text{Fc}-\text{Fc}^+$.

De acuerdo con lo que se ha discutido anteriormente, y debido a la presencia de una señal de oxidación aguda (**IIIa**) y de un potencial de cruce, es posible proponer la formación de núcleos de cobre en la superficie del electrodo. También se observa una señal que probablemente corresponde a la oxidación de especies Cu(I) que no se encuentran coordinadas con el ligante (**IVa**). Para asignar a las demás señales los procesos electroquímicos que les corresponden, fue necesario llevar a cabo un estudio de la variación de los potenciales catódicos de inversión. Los voltamperogramas obtenidos a partir de dicho estudio se muestran en la figura 4.31.

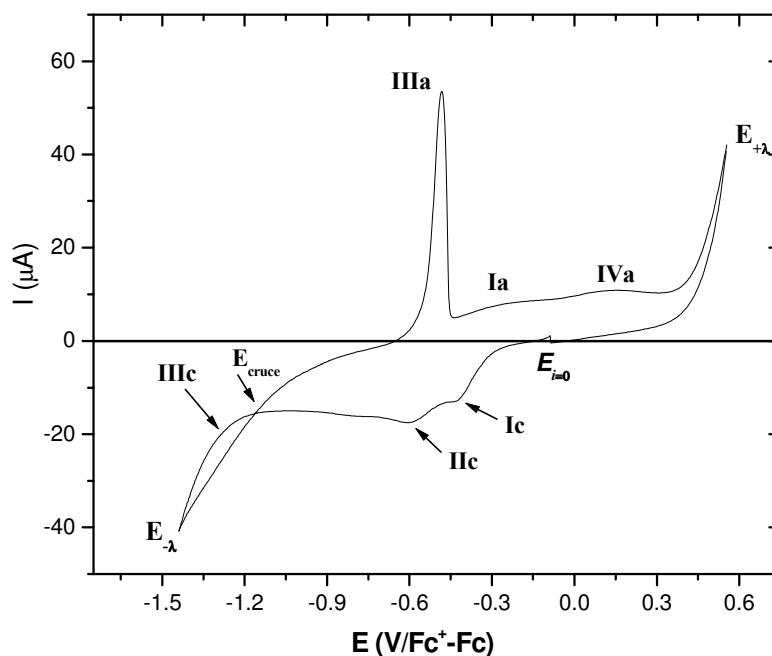


Fig 4.30 VC una disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$; $E_{i=0}=-0.09$ V/ Fc^+-Fc

En estos VCs se aprecia la dependencia de la señal aguda **IIIa**, asociada a la oxidación del depósito metálico, con respecto a la señal de reducción **IIIc**; la señal **IIIc**

corresponde entonces a la formación de núcleos metálicos en el electrodo, así como a una señal de reducción originada por la barrera catódica.

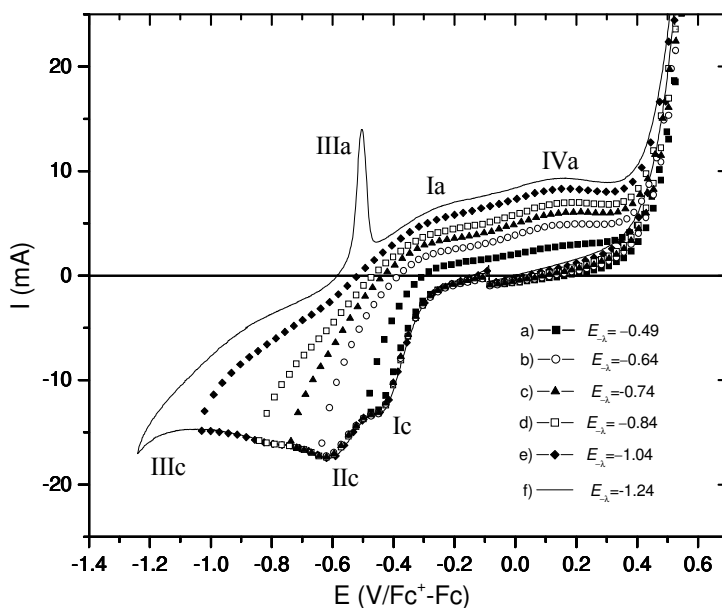


Figura 4.31. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.49 ; b) -0.64 ; c) -0.74 ; d) -0.84 ; e) -1.04 ; f) -1.24 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.09$ $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

Las señales de reducción **Ic** y **IIc**, están relacionadas con las reducciones, a diferente potencial, de los iones Cu(II) del complejo. Así, la señal de reducción **Ic** se asocia al proceso $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{I}}$, mientras que la señal **IIc** está asociada con la reducción $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$. Se ha reportado que los voltamperogramas de diversos complejos bimetálicos con ligantes derivados de imidazol y aminoácidos muestran dos señales de reducción asociadas a la reducción, a diferente potencial, de los iones Cu(II) [29]. En este sistema los potenciales de reducción de los dos iones de Cu(II) se están diferenciando, lo cual no se observa en el complejo Cu_2Dimeim .

Debido a la cercanía del potencial asociado a la señal **Ia** con respecto a los picos **Ic** y **IIc**, es posible atribuir dicha señal a la oxidación de un centro metálico del complejo; dado que ambos iones de cobre presentan potenciales diferentes en la reducción $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, en la oxidación también se esperarían dos señales de oxidación $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$, sin embargo, únicamente se observa una señal de oxidación muy ancha y poco intensa que puede corresponder a la oxidación del primer equivalente de Cu^{I} que se forma al electrodo durante la reducción observada en la señal **Ic**.

Dado que la señal **IVa** se encuentra en un potencial superior al observado para la oxidación **Ia**, se descarta que dicha señal corresponda a la oxidación de alguna de las especies reducidas del complejo. Análogo a los VCs del complejo Cu₂Dimeim, en este caso se observa una señal de oxidación (señal **IVa**) que aparece en el mismo valor de potencial que la señal de oxidación de Cu(I) del nitrato de cobre; este hecho muestra que la señal **IVa** corresponde a la oxidación de Cu(I) no coordinado al ligante. A partir de estos resultados se puede confirmar la existencia de reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos de ambos complejos de cobre en MeCN/H₂O, lo cual representa si duda un factor que influye en su comportamiento catalítico.

La descoordinación del ligante de los centros de Cu(II), es la única reacción acoplada que ha podido ser identificada mediante la presencia de una señal particular en los VCs: la señal de oxidación de Cu(I) solvatado. Sin embargo, dado que la corriente de oxidación de la especie no coordinada más la corriente de oxidación del complejo no son iguales a la **I_{pc}** de la señal **Ic**, es posible proponer que se lleven a cabo, además de la descoordinación de los centros de Cu(I), otro tipo de reacciones químicas acopladas. De acuerdo con la discusión de los VCs del complejo Cu₂Dimeim, estas reacciones acopladas podrían incluir reacciones redox de uno o de ambos sitios de Cu(I), por ejemplo una dismutación, o bien, la coordinación de moléculas de acetonitrilo al complejo, y muy probablemente el cambio en la geometría, que tiene consecuencia en el número de coordinación de los iones de cobre.

4.2.2.1.4 Estudio del Complejo Cu₂Glimeim en MeCN/H₂O_{pH=8.0} y MeCN/H₂O_{pH=8.5}

Al llevar a cabo los estudios electroquímicos del complejo Cu₂Glimeim en estos medios, se observó la formación gradual de un precipitado, por lo cual la concentración del complejo en disolución es menor a 1mM; sin embargo, un estudio cualitativo de la fracción soluble es válido para comparar el comportamiento de los complejos en estos medios. En los voltamperogramas se observa una gradual disminución de la intensidad de corriente originada por el aumento progresivo del precipitado, con la consecuente disminución de la concentración del complejo en disolución y posiblemente la adsorción de precipitado al electrodo. La disminución de la intensidad de corriente se hace más evidente en los voltamperogramas de MeCN/H₂O_{pH=8.5}, medio en el cual se observó la

formación de una mayor cantidad de precipitado. Sin embargo, en los estudios del efecto del pH sobre la actividad catalítica de los complejos en MeCN/H₂O_{pH=8.0} y MeCN/H₂O_{pH=8.5} no se observó la formación de precipitado, ya que la concentración de Cu(II) empleada en los estudios cinéticos es menor a la concentración de los estudios de voltamperometría. Este precipitado podría ser un hidroxocomplejo de cobre neutro, del tipo [Cu₂Glimeim(OH)₂].

Los VCs en ambos medios del complejo Cu₂Glimeim, obtenidos mediante un barrido de potencial en sentido catódico, muestran un comportamiento electroquímico similar al observado en MeCN/H₂O_{pH=7.5}. Las señales catódicas **Ic** y **IIc** en MeCN/H₂O_{pH=8.0} y las señales **Ic** y **IIc** en MeCN/H₂O_{pH=8.5} podrían asociarse a los procesos de reducción de los sitios de Cu(II) del complejo. En el intervalo de potenciales comprendido entre $E_{i=0}$ y E_{λ} aparecen las señales de reducción **IIIc**, las cuales pueden estar asociadas a la formación de núcleos metálicos en la superficie del electrodo, así como a procesos de reducción de la barrera catódica; las señales anódicas agudas **IIIa** corresponden a la oxidación de cobre elemental que se adhiere al electrodo.

Del estudio de la variación del potencial de inversión en MeCN/H₂O_{pH=8.0} y MeCN/H₂O_{pH=8.5} (figuras 4.32 y 4.33) se confirma la dependencia de las señales **IIIa** con respecto a las señales **IIIc**, que corresponden a los procesos de oxidación y formación de depósitos metálicos, respectivamente.

Las señales **Ic** y **IIc** se asocian a los procesos de reducción de Cu(II) a Cu(I); las señales **Ic** corresponden a la reducción de uno de los dos iones Cu(II), Cu^{II}LCu^{II} → Cu^ILCu^{II}, y los picos **IIc** a la reducción Cu^ILCu^{II} → Cu^ILCu^I. Debido a que sólo se observa una sola señal de oxidación (**Ia**) muy ancha en el proceso correspondiente, se propone que los iones de cobre que se redujeron sufren alguna reacción química inmediatamente después de que se han reducido.

Las señales **Ia** corresponden a la oxidación del ion de Cu(I) coordinado al ligante; sin embargo, dado que la intensidad de las señales **Ia** no es igual a la intensidad de las señales **Ic**, debe existir entonces otra reacción acoplada a los procesos electroquímicos de este ion. Por otra parte, las señales **IVa** son señales de oxidación de especies de Cu(I) no coordinadas al ligante, debido a la similitud entre el E_p de esta señal y el E_p de la oxidación de Cu(I) en los VC del nitrato de cobre. En estos medios, también ocurre la salida del ligante de la esfera de coordinación de los sitios de Cu(I).

Otra posibilidad que explica la presencia de reacciones químicas acopladas es si solamente uno de los dos iones en el complejo dismutara una vez que se reduce a Cu(I),

mientras que el otro ion sufriera la descoordinación del complejo; lo anterior podría explicar la presencia de las señales **IVa** en estos medios. En contraste, el complejo Cu_2Dimeim en las mismas condiciones de trabajo muestra una disminución muy significativa de dicha señal.

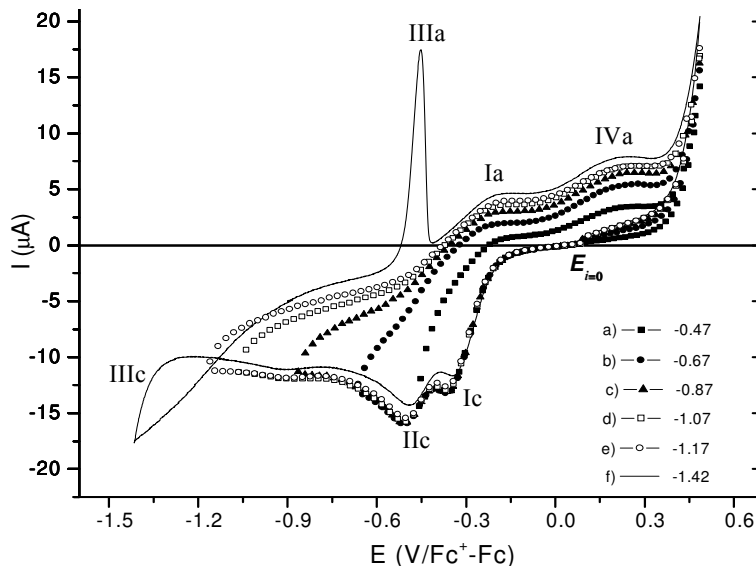


Figura 4.32. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ obtenidos variando $E_{i=0}$: a) -0.47 ; b) -0.67 ; c) -0.87 ; d) -1.07 ; e) -1.17 ; f) -1.42 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0}=0.08\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

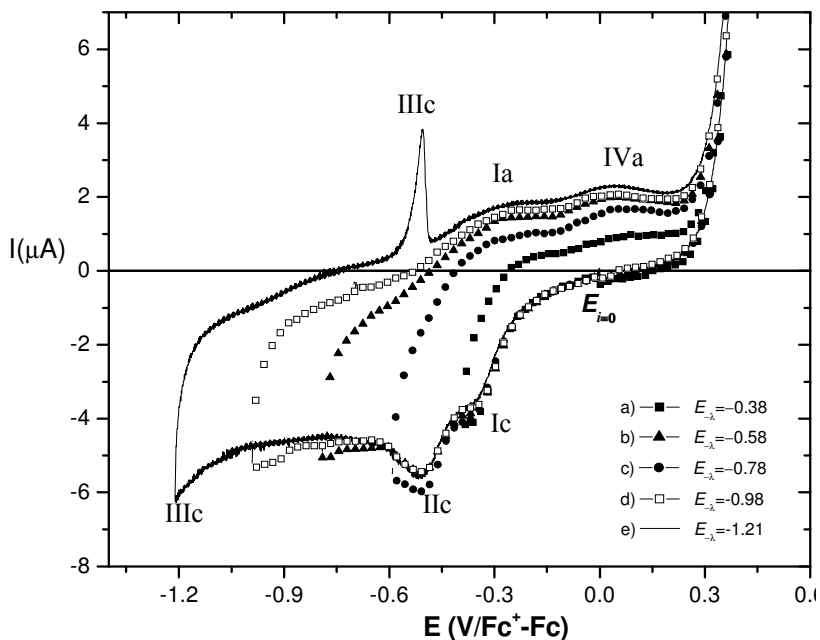


Figura 4.33. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.5}$ obtenidos variando $E_{i=0}$: a) -0.38 ; b) -0.58 ; c) -0.78 ; d) -0.98 ; e) -1.21 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0}=0.00$ $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

De manera semejante al comportamiento electroquímico del complejo Cu_2Dimeim , en los medios anteriormente estudiados ($\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$), el complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ no presenta un comportamiento electroquímico reversible. Como se ha discutido, dicho comportamiento se debe a la existencia de reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos. Una de estas reacciones podría ser la descoordinación del ligante de los centros de $\text{Cu}(\text{I})$, que puede sustentarse en la observación de la señal **IVa**. Sin embargo, para intentar dar una explicación más completa del comportamiento de los complejos, se ha propuesto la existencia de otras reacciones acopladas; las reacciones propuestas son, como ya se ha mencionado, la posible dismutación del ion $\text{Cu}(\text{I})$ y el cambio en la esfera de coordinación de los sitios de $\text{Cu}(\text{I})$ en el complejo reducido.

Al hacer una comparación entre los VC en los medios estudiados (figura 4.34) se aprecia un aumento en la corriente de pico del proceso $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ al aumentar el pH del medio; lo anterior muestra que los complejos presentan un comportamiento más reversible. También se observa que los valores de E_{pc} de la reducción $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ son menos negativos al aumentar el pH, mostrando de esta forma que el complejo es un mejor oxidante cuando el pH del medio aumenta.

Comparando el comportamiento electroquímico de los dos complejos en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ es posible observar algunas diferencias. Por una parte, el complejo Cu_2Dimeim muestra una sola señal de reducción, mientras que en el complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ es posible diferenciar las señales de reducción de los dos sitios metálicos. La presencia de dos señales en los VCs del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ podría indicar una mayor comunicación entre los iones de cobre de este complejo, que en el caso de Cu_2Dimeim .

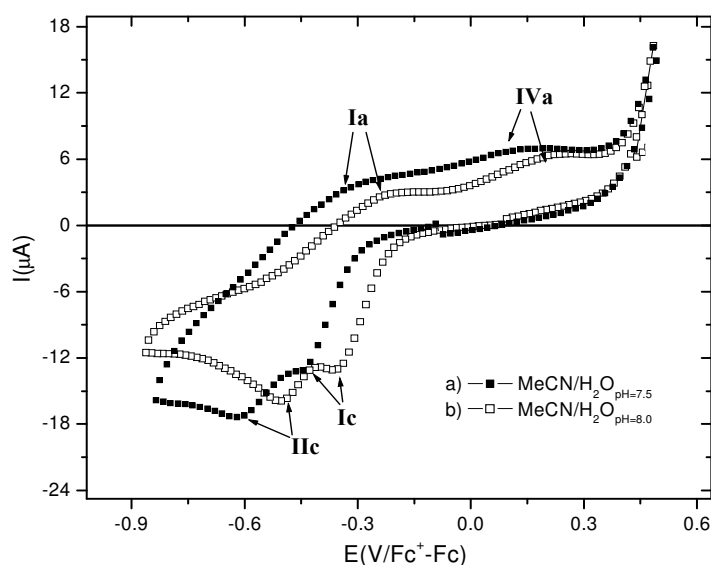


Figura 4.34. Voltamperogramas típicos del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ a) $\text{pH}=7.5$; b) $\text{pH}=8.5$

Al comparar los VCs del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en dos medios (figura 4.34), en ambos se observa una señal de oxidación que sugiere la descoordinación del ligante de los iones de Cu(I) ; sin embargo mientras que en los VCs del complejo Cu_2Dimeim las señal relacionada con la oxidación de Cu(I) solvatado es poco intensa y disminuye al aumentar el pH, en los VCs del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ se observa una mayor intensidad de las señales de oxidación de Cu(I) coordinado, además de que al cambiar el pH del medio, la intensidad de dicha señal no disminuye.

En ambos complejos se observa que conforme aumenta el pH la reversibilidad del proceso $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ aumenta, es decir el porcentaje de recuperación de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$ que se oxida es mayor. Asimismo, cuando el pH del medio aumenta los valores de potencial de pico de las reducciones $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ que se vuelven menos negativos, indicando que los sistemas son mejores oxidantes. Estas observaciones resultan de gran importancia para poder explicar los resultados obtenidos de la actividad catalítica. Así, una mayor reversibilidad y un mayor poder oxidante a valores altos de pH podrían estar relacionados con la mayor eficiencia catalítica observada en dichas condiciones (figura 4.35)

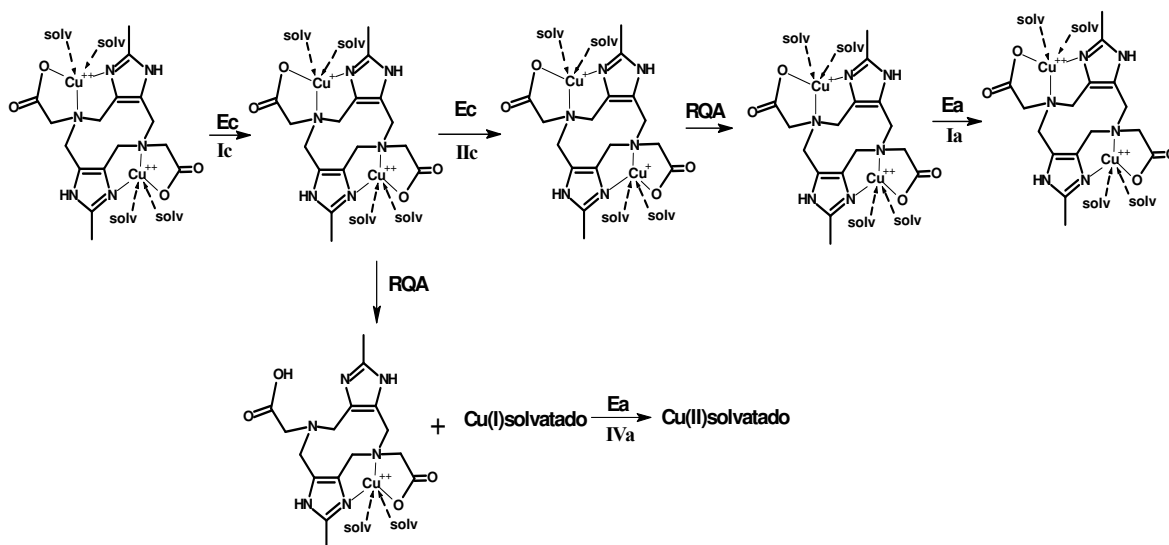


Figura 4.35. Esquema de los procesos electroquímicos del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$

4.2.2.2 Electroquímica de los complejos en MeOH/H₂O_{pH}

4.2.2.2.1 Complejo Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=7.5}

El voltamperograma típico de una disolución 1 mM del complejo Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=7.5}, obtenido mediante un barrido de potencial en sentido catódico, se muestra en la figura 4.36. Las señales catódicas que aparecen en este VC son similares a las que se observan en MeCN/H₂O_{pH}, sin embargo las señales anódicas son diferentes para cada medio; la señal ancha de reducción **I_c** puede estar asociada a la reducción de los dos sitios Cu(II) en potenciales indistinguibles. En este medio, no se observa una señal de oxidación aguda, por lo que a pesar de que se observa un E_{cruce} no hay una señal de oxidación que pudiera indicar la formación de núcleos metálicos al electrodo. Por tanto, las señales **I_a** y **III_a** están relacionadas con la oxidación de especies de Cu(I). Este hecho podría sugerir una mayor estabilidad de las especies de Cu(I) del complejo en este medio comparada con la estabilidad en MeCN/H₂O_{pH}.

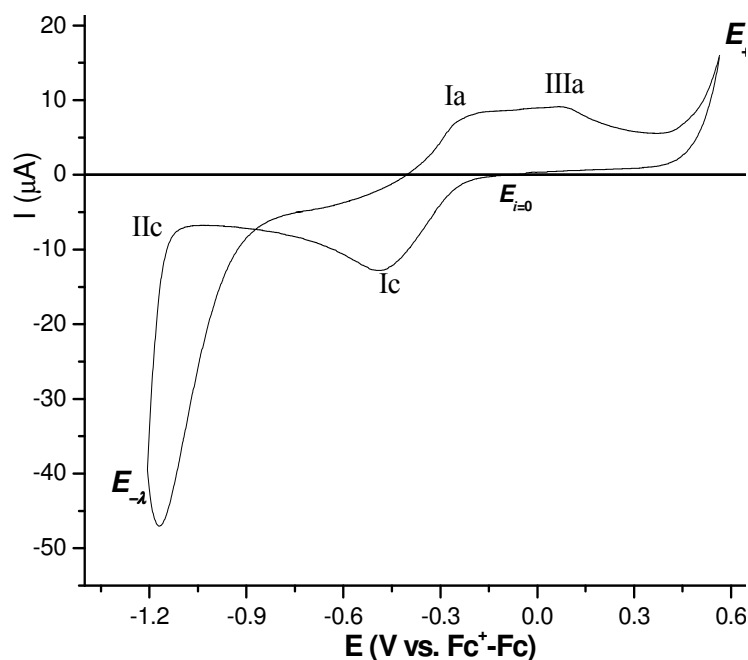


Figura 4.36. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=7.5} con $E_{-\lambda} = -1.21$; $E_{i=0} = -0.04$ V/Fc⁺-Fc

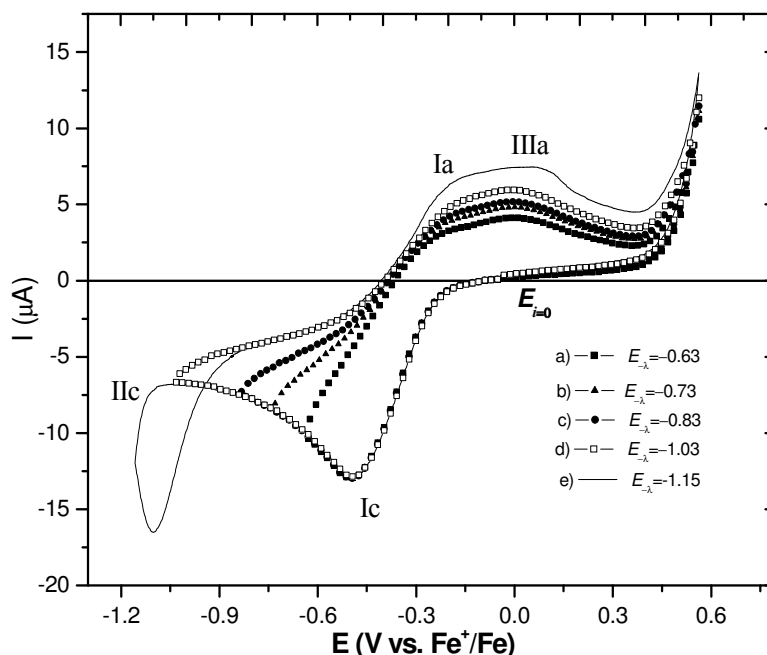


Figura 4.37. Voltamperogramas de una disolución 1mM del complejo Cu_2Dimeim en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.63 ; b) -0.73 ; c) -0.83 ; d) -1.03 ; e) -1.15 $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.04$ $\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

Los estudios de la variación de $E_{-\lambda}$ se muestran en la figura 4.37. La señal **IIc** se asocia a la reducción del medio electrolítico, mientras que la señal **Ic** se asocia a la reducción del complejo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$; como en el caso de la reducción de los sitios $\text{Cu}(\text{II})$ en las mezclas $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$, lo que se propone para esta señal es que la reducción de los dos sitios de cobre ocurra en potenciales muy cercanos, de tal modo que no es posible diferenciar las dos señales de reducción. Asimismo se observa la dependencia de las señales **Ia** y **IIIa** con respecto a la señal **Ic**.

La señal **IIIa** aparece en un potencial parecido al E_{pa} del proceso $\text{Cu}(\text{I})_{\text{sol}} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})_{\text{sol}}$, mostrado en los VC del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ obtenidos en este medio (sección 4.2.1.1.); la señal **IIIa** puede entonces asignarse a la oxidación de una especie de $\text{Cu}(\text{I})$ que probablemente se encuentra descoordinada del ligante, y la señal **Ia** se asigna a la oxidación del complejo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{II}}$.

Como se observa, en este medio hay una mayor recuperación en la corriente de oxidación de la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$, con respecto a la recuperación de corriente en el medio $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$, para el mismo proceso. La oxidación de las especies del complejo de cobre que fueron formadas al electrodo es un proceso cuasirreversible.

4.2.2.2.2 Complejo Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=8.0}

En el VC de la figura 4.38 se observa que el comportamiento electroquímico de Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=8.0} es similar al observado en el medio MeOH/H₂O_{pH=7.5}. En el intervalo comprendido entre $E_{i=0}$ y $E_{-\lambda}$ aparecen las señales de reducción **Ic** (-0.463 V/Fc⁺-Fc) y **IIc** (-1.16 V/Fc⁺-Fc); también se observan las señales de oxidación **Ia** y **IIa** con E_{pa} en -0.175 y -0.036 V/Fc⁺-Fc.

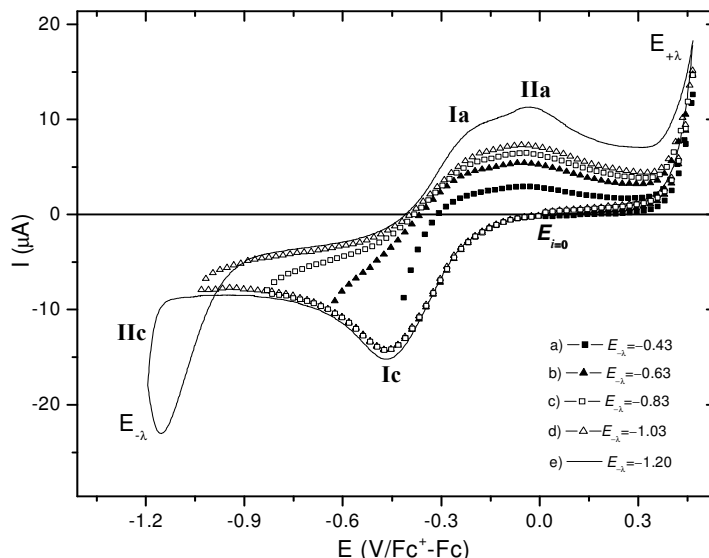


Figura 4.38 Voltamperogramas de una disolución 1 mM del complejo Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH=8.0} obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.43; b) -0.63; c) -0.83; d) -1.03; e) -1.20 V/Fc⁺-Fc; $E_{i=0}$ = 0.00 V/Fc⁺-Fc

Los VCs obtenidos en el estudio de la variación de $E_{-\lambda}$ se muestran en la figura 4.38. En este medio tampoco se observa la formación de depósitos metálicos al electrodo. Así, la señal **IIc** puede asociarse solamente a la reducción del medio electrolítico, mientras que la señal ancha **Ic** se asocia al proceso de reducción del complejo dinuclear de cobre $Cu^I LCu^I \rightarrow Cu^I LCu^{II}$, en donde los dos iones de cobre se reducen en potenciales muy cercanos. La magnitud de la corriente de la señal **Ia** depende de la señal **Ic**, por lo que dicha señal de anódica se asocia a la oxidación de la especie reducida del complejo. También en este medio se observa la oxidación de una especie de cobre que puede estar coordinada parcialmente o no coordinada con el ligante, ya que al comparar el valor de E_{pa} de los estudios de $Cu(NO_3)_2$ con los E_{pa} del complejo dinuclear, se aprecia una gran similitud entre el E_{pa} de la señal **IIa** y el E_{pa} de la oxidación de $Cu(I)solv \rightarrow Cu(II)solv$.

En resumen, en los medios de MeOH/H₂O_{pH} se observa que los sitios de Cu(II) del complejo Cu₂Dimeim se reducen a Cu(I) en potenciales indistinguibles, ya que se observa una sola señal catódica correspondiente a la reducción de especies de cobre. Al aumentar el valor de pH del medio la recuperación de la corriente de oxidación es mayor, lo cual indica que el sistema Cu^{II}LCu^{II}→Cu^ILCu^I es más reversible. La intensidad de la señal de oxidación de especies de Cu(I) solvatadas es mucho mayor que la observada en MeCN/H₂O_{pH}. Lo anterior sugiere que la salida del ligante de la esfera de coordinación de cobre podría ser la única reacción acoplada a los procesos electroquímicos del complejo.

4.2.2.2.3 Complejo Cu₂Glimeim en MeOH/H₂O_{pH=7.5}

El voltamperograma típico del complejo Cu₂Glimeim es mostrado en la figura 4.39; en este medio, el complejo presenta una señal de reducción similar a la del complejo Cu₂Dimeim en el mismo medio, ya que se observa una sola señal de reducción ancha (señal **Ic**).

Las señales de reducción **Ic** y **IIc** presentan valores de *E_{pc}* en -0.465 y -1.40 V/Fc⁺-Fc, respectivamente, y el *E_{pa}* de la señal **IIa** es de 0.209 V/Fc⁺-Fc.

Los VCs correspondientes a la variación del potencial de inversión se muestran en la figura 4.40; cuando *E_{-λ}* es igual o menos negativo que -1.23 V/Fc⁺-Fc, desaparecen las señales **IIc** y **IIa**, por tanto, la señal **IIc** corresponde tanto a procesos de reducción de la barrera catódica, así como a la reducción a una especie de cobre, que pudiera ser cobre metálico. En esos potenciales de inversión, únicamente se observa la señal **Ic**, que es asignada a la reducción de los iones Cu(II) en potenciales muy cercanos. Como se aprecia en los VC, existen reacciones químicas acopladas a la oxidación de la especie Cu^ILCu^I, ya que una vez que se forma, ésta desaparece de la interfase del electrodo, por lo cual ya no es posible detectar su oxidación cuando se invierte el sentido del barrido del potencial. Tampoco se observa la oxidación de especies de Cu(I) que pudieran estar coordinadas parcialmente con moléculas de metanol, como ocurrió en el estudio electroquímico del complejo Cu₂Dimeim.

A partir de estos resultados, es posible proponer que la pérdida de la especie Cu^ILCu^I de la interfase del electrodo se origina por una reacción redox, por ejemplo una dismutación de dicha especie, como lo que se ha propuesto para explicar los VCs de este complejo en MeCN/H₂O_{pH}.

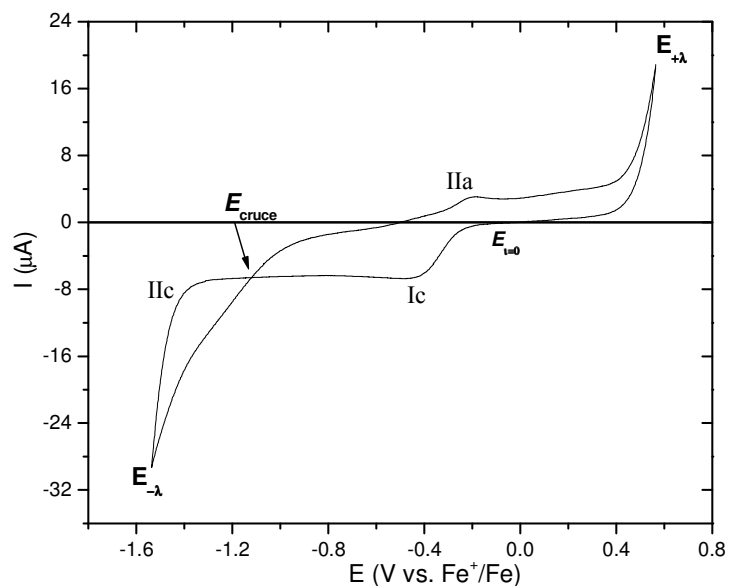


Figura 4.39. Voltamperogramas de una disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ con $E_{-\lambda} = -1.53 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = 0.04 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

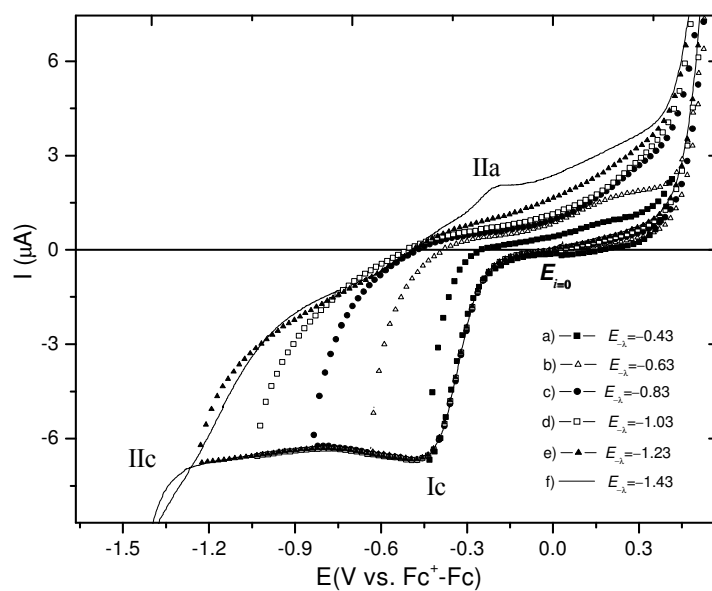


Figura 4.40 Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.43 ; b) -0.63 ; c) -0.83 ; d) -1.03 ; e) -1.23 ; f) $-1.43 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = 0.04 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$

4.2.2.2.4 Complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$

En el VC del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ se aprecian la señales catódicas Ic , IIc y IIIc , con E_{pc} en -0.155 , -0.389 y $-0.568 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$, respectivamente; en

el intervalo de $E_{-\lambda}$ a $E_{+\lambda}$ aparece la señal de oxidación **IIIa** en $0.087\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$. En el estudio de la variación de $E_{-\lambda}$ (figura 4.41) se distinguen dos señales de oxidación más: **Ia** ($-0.366\text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$) y **IVa** ($-0.133\text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$). Al comparar los VC en este medio y en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$, es posible observar diferencias significativas en el comportamiento electroquímico del complejo, las cuales serán discutidas a continuación.

La señal catódica **Ic** se asocia a la reducción del complejo dinuclear para formar la especie reducida $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{II}}$, mientras que la señal **IIc** corresponde al proceso $\text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{LCu}^{\text{I}}$; como se discutió anteriormente, en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=7.5}$ aparece una señal ancha que se relaciona con la reducción de los dos iones de $\text{Cu}(\text{II})$ en el complejo. Con este hecho, el efecto del pH en el medio $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ resulta evidente; en valores de pH bajos únicamente se distingue una señal de reducción, mientras que en un valor de pH mayor, es posible diferenciar el proceso de reducción para cada ion de $\text{Cu}(\text{II})$. En el medio en donde el pH es mayor, los potenciales de los iones de $\text{Cu}(\text{II})$ se encuentran en valores más alejados por lo que es posible distinguir los dos procesos de reducción. Asimismo, la señal **IVa** podría estar relacionada con la oxidación de una especie de $\text{Cu}(\text{I})$ que podría estar coordinada parcialmente o descoordinada del ligante. Este hecho también podría indicar una mayor comunicación entre los iones de cobre, que podría afectar la actividad catalítica de estos complejos.

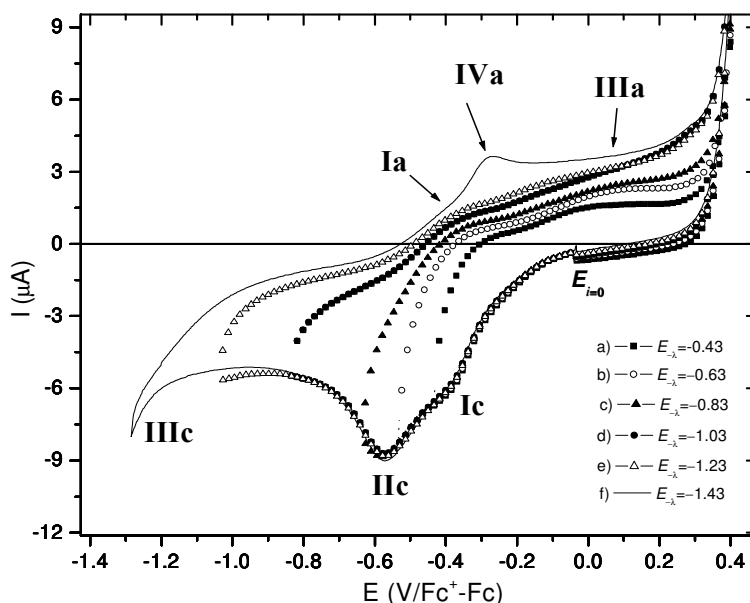


Figura 4.41. Voltamperogramas de un disolución 1 mM del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}=8.0}$ obtenidos variando $E_{-\lambda}$: a) -0.43 ; b) -0.53 ; c) -0.63 ; d) -0.83 ; e) -1.023 ; f) $-1.28\text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$; $E_{i=0} = -0.03\text{V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$.

4.2.2.3 Comparación de los potenciales y corrientes de pico

En sistemas reversibles, uno de los parámetros electroquímicos más utilizados para comparar los comportamientos de los sistemas es el potencial de media onda ($E_{1/2}$); sin embargo, en los medios estudiados, los complejos dinucleares estudiados no presentan un comportamiento rápido o reversible, por lo que a partir de los VC no es posible obtener el valor de $E_{1/2}$. Así, los parámetros electroquímicos que serán útiles para llevar a cabo una comparación entre los comportamientos electroquímicos serán principalmente el primer E_{pc} , así como el cociente i_{pa}/i_{pc} , el cual representa la recuperación de la especie dinuclear reducida. En la tabla 4.3 se muestran los valores de potenciales de pico así como las relaciones de intensidades de corriente en los medios MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH}.

En el caso del complejo Cu₂Glimeim, dado que en la mayoría de los VCs de este complejo presenta dos señales de reducción, en esta tabla sólo se considera el primer E_{pc} de cada voltamperograma con el fin de compararlo con el pico del complejo Cu₂Dimeim, correspondiente al proceso Cu(II)→Cu(I). Lo que se puede observar en casi todos los estudios es una disminución del E_{pc} , conforme aumenta el pH del medio lo cual indica una mayor facilidad para reducirse y, por lo tanto, una capacidad oxidante mayor conforme aumenta el pH del medio.

Disolvente	H ₂ O _{pH}	Complejo	E_{pc} Señales (Ic)	E_{pa} Señales (Ia)	i_{pa}/i_{pc}
MeCN/H ₂ O	7.5	Cu ₂ Dimeim	-0.523	-0.326	0.138
	8.0		-0.525	-0.292	0.175
	8.5		-0.509	-0.223	0.187
	7.5	Cu ₂ Glimeim	-0.442	-0.339	0.275
	8.0		-0.357	-0.234	0.304
	8.5		-0.352	-0.247	0.418
MeOH/H ₂ O	7.5	Cu ₂ Dimeim	-0.489	-0.175	0.445
	8.0		-0.464	-0.186	0.502
	7.5	Cu ₂ Glimeim	-0.437	---	---
	8.0		-0.390	-0.285	0.195

Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos de los complejos dinucleares de cobre

Asimismo al aumentar el pH es posible observar que la relación i_{pa}/i_{pc} , aumenta en ambos medios, tanto en MeCN/H₂O_{pH} (figura 4.42) como en MeOH/H₂O_{pH}; en un sistema reversible esta relación es uno o muy cercana a este valor. Tomando en cuenta

este parámetro, se observa una mayor reversibilidad en la oxidación de iones de Cu(I) en Cu₂Dimeim en MeOH/H₂O_{pH} que en MeCN/H₂O_{pH}; este hecho muestra una dependencia entre los procesos electroquímicos estudiados y el disolvente.

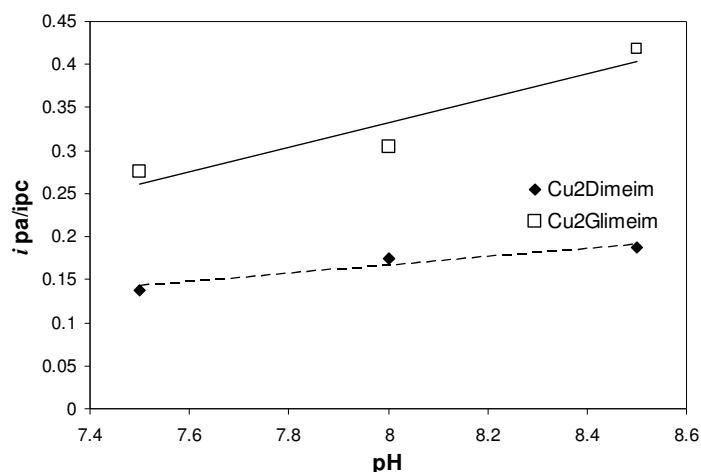


Figura 4.42. Recuperación de corriente en función del pH en MeCN/H₂O

4.3 Comparación entre los parámetros cinéticos y electroquímicos

En la tabla 4.4 se muestran dos parámetros electroquímicos y los valores de la eficiencia catalítica, con el fin de establecer una relación entre ellos. Asimismo se tomarán algunas características importantes de los VCs como el número de señales de reducción observadas para los procesos Cu(II)→Cu(I).

Al comparar los valores de las eficiencias con respecto a los potenciales de pico, se observa para ambos complejos que conforme disminuye el valor del potencial de pico catódico, la eficiencia catalítica aumenta para cada medio. Cuando el valor de E_{pc} se vuelve menos negativo se favorece la catálisis debido a que los complejos se reducen con mayor facilidad, y por lo tanto su poder oxidante aumenta. Sin embargo, el efecto de las reacciones acopladas que dependen del medio es más significativo, ya que el complejo Cu₂Glimeim, que presenta los valores de E_{pc} más bajos en el medio con acetonitrilo, presenta la mayor actividad en MeOH/H₂O_{pH}; es decir, aunque en acetonitrilo este complejo sea el más oxidante, debido a la estabilización de especie de Cu(I), también son muy importantes las reacciones químicas acopladas que pueda tener la especie de Cu(I) formada al electrodo.

En el caso particular del complejo Cu₂Dimeim la recuperación de corriente anódica es pequeña en el medio con acetonitrilo, sin embargo, en el medio con metanol esa

recuperación aumenta. Esto puede explicar también la diferencia entre los valores de eficiencia catalítica, ya que en acetonitrilo resulta más difícil recuperar al catalizador para comenzar nuevamente con un ciclo catalítico, indicando que la gran reactividad de las especies de Cu(I) limita la eficiencia catalítica. Esto es ocasionado por la estabilización de especie dinucleares de Cu(I), una vez que el complejo se reduce.

Complejo	Medio	k_{cat}/K_m [M ⁻¹ s ⁻¹]	i_{pa}/i_{pc}	E_{pc} Cu ^{II} LCu ^{II} → Cu ^I LCu ^{II}
Cu ₂ Dimeim	MeCN/H ₂ O pH=7.5	2.6	0.138	-0.523
	MeCN/H ₂ O pH=8.5	15.53	0.187	-0.509
	MeOH /H ₂ O pH=7.5	51.99	0.445	-0.489
	MeOH/H ₂ O pH=8.0	67.88	0.502	-0.464
Cu ₂ Glimeim	MeCN/H ₂ O pH=7.5	5.2	0.275	-0.442
	MeCN/H ₂ O pH=8.5	29.62	0.418	-0.352
	MeOH/H ₂ O pH=7.5	67.84	0	-0.437
	MeOH/H ₂ O pH=8.0	152.35	0.195	-0.39

Tabla 4.4 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos

En el caso del complejo Cu₂Glimeim, éste es quien presenta la mayor eficiencia catalítica, y además presenta los valores de E_{pc} menos negativos. Con esto puede confirmarse que conforme el valor de E_{pc} se adopta valores menos negativos, la eficiencia catalítica en la oxidación del 3,5-di-ter-butilcatecol aumenta, puesto que el complejo es más oxidante.

A pesar de que en MeOH/H₂O en los VC del complejo Cu₂Glimeim la recuperación de corriente anódica es muy pequeña, es en este medio en donde dicho complejo exhibe la mayor eficiencia catalítica. La baja recuperación de corriente anódica en MeOH/H₂O podría ser originada por una alta reactividad con el medio, o bien un reacción de dismutación. Parece que el factor que se debe tener muy en cuenta para explicar la capacidad catalítica del complejo Cu₂Glimeim es la aparición de dos señales de reducción de los sitios metálicos a Cu(I), ya que podría indicarnos un efecto cooperativo para llevar a cabo la catálisis.

Capítulo 5

Conclusiones

- Los complejos Cu₂Dimeim y Cu₂Glimeim presentan actividad catalítica, en los medios MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH}, en la oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol.
- Existe una influencia clara del pH del medio sobre la actividad catalítica de los complejos en la oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol, observándose un aumento en la actividad catalítica en valores básicos de pH.
- El pH de actividad catalítica óptima para los complejos estudiados, en los dos medios de trabajo empleado, se encuentra en el intervalo de 8 a 8.5.
- Tanto en MeCN/H₂O_{pH} como en MeOH/H₂O_{pH}, los complejos presentan un comportamiento típico del modelo de Michaelis-Menten en la oxidación del DTBC. A partir del análisis de los resultados obtenidos en los estudios cinéticos de la variación de la concentración de sustrato fue posible obtener los parámetros cinéticos v_{max} , k_{cat} , K_m y k_{cat}/K_m .
- Los valores de K_m , k_{cat} y v_{max} revelan que hay una mayor afinidad del catalizador por el DTBC, así como un incremento en la velocidad de la reacción catalítica al aumentar el pH del medio.
- Al comparar los valores de la eficiencia catalítica de los catalizadores de cobre, determinada mediante el cociente k_{cat}/K_m , es posible observar que en el medio MeOH/H₂O_{pH} la actividad catalítica de los complejos es mayor comparada con la actividad catalítica en MeCN/H₂O_{pH}.
- Los estudios electroquímicos en MeCN/H₂O_{pH} muestran que los dos complejos de cobre presentan un comportamiento prácticamente irreversible, el cual se atribuye a la presencia de reacciones químicas acopladas a los procesos electroquímicos, como la estabilización de especies de Cu(I).
- La estabilización de especies de Cu(I) genera una disminución en la eficiencia catalítica de los complejos. En la reacción catalítica, cuando el sustrato es oxidado y el complejo se reduce, éste puede estabilizarse mediante la coordinación de moléculas de acetonitrilo; esto provoca que el catalizador sea reoxidado con mayor dificultad para comenzar nuevamente un ciclo catalítico, disminuyendo así su eficiencia en la catálisis.

- En los medios $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ el complejo Cu_2Dimeim tiene un comportamiento cuasi-reversible, que se relaciona con una mayor eficiencia catalítica en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; sin embargo, en estos mismos medios de reacción, el complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ presenta una mayor irreversibilidad, atribuyéndose dicho comportamiento a una gran reactividad del complejo en este medio, una vez que los sitios de cobre se reducen a Cu(I) .
- El potencial de E_{pc} está relacionado con la eficiencia catalítica de los complejos, pues tanto en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$, cuando el valor de este parámetro electroquímico toma valores menos negativos se observa que la eficiencia catalítica en la oxidación del DTBC se incrementa.
- Tanto, en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ como en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ se observa que conforme aumenta el pH del medio los complejos se reducen más fácilmente, lo cual se refleja en valores menos negativos del E_{pc} . Este hecho puede relacionarse también con una mayor capacidad catalítica de los complejos, ya que si se reducen en potenciales menos negativos, su capacidad oxidante es mayor, y en consecuencia su eficiencia catalítica también aumentará.
- El compuesto $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ presenta una mayor eficiencia catalítica en los medios $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$. La diferenciación de los E_{pc} del complejo $\text{Cu}_2\text{Glimeim}$ podría indicar una mayor interacción entre los dos sitios metálicos del complejo. Este hecho podría estar relacionado con una mayor eficiencia catalítica comparado con la eficiencia catalítica del complejo Cu_2Dimeim .

Referencias

- [1] Cabral, J.O. en *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds*, Pombeiro, A.J.E. y McCleverty, J.A. (Eds.), NATO ASI Series. Kluwer, Holanda, 1993, 667.
- [2] Olguín-Talavera, J.L. *Compuestos dinucleares de cobre con ligantes derivados de imidazol y aminas*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [3] Gasque, L., Olguín, J. and Bernés, S. (2005) *Acta Cryst.* E61. m274-m276
- [4] Gasque, L., Mijangos, L., and Ortiz-Frade, L. (2005) *Acta Cryst* E61 m673-m676
- [5] Mendoza-Díaz, G., Driessen, W., Reedijk, J., Gorter, S., Gasque, L., and Thompson, K. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, 339, 51-59.
- [6] Luna-Ramírez, K.S., *Compuestos dinucleares de cobre con ligantes derivados de imidazol y aminoácidos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2003.
- [7] Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, 4a. edición, Ed. Limusa, México, 1998
- [8] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., *Química Inorgánica*, 4a. edición, Oxford University Press, Harla México
- [9] Burriel, F.M., Arribas, S.J., Lucena, F.C., Hernández, J.M. *Química Analítica Cualitativa*, 18ª. Edición, Paraninfo, México, 2001.
- [10] Fráusto da Silva, J.J.R., Williams, R.J.P., *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [11] Kaine, W., Schwederski, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [12] Gerdemann, C., Eicken, C., Krebs, B., *Acc.Chem.Res.* 2002, 35, 183.
- [13] Fenton, D.E.. *Biocoordination Chemistry*, Oxford Chemistry Primers
- [14] Armstrong, F.A., Hill, H.A.O., Walton, N.J., *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 407
- [15] Li, H., Webb, S.P., Ivanić J.; Jensen L.H., *J Am Chem Soc.* 2004, 126, 8010.
- [16] Bott, A. *Current Separation*, 1999, 18, 47.
- [17] Rompell, A., Fischer, H., Meiwes, D., Büldt-Karentzopoulos, K., Dillinger, R., Tucek, F., Witzel, H., Krebs, B. (1999) *J. Biol. Inorg. Chem.* , 4, 56-63.
- [18] Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E., *Chem. Rev.*, 1996, 96, 2563-2605.
- [19] Segel, I.H. *Enzymes Kinetics*. John Wiley & Sons. New York, 1975.
- [20] Voet, D., Voet, J.G. *Bioquímica*. Ediciones Omega, Barcelona, 1990.

- [21] Stryer, L.J., Berg, M., Tymoczko, J.L. *Bioquímica*. 5a. edición. Ed. Reverté, España , 2004,
- [22] Bohinski R., *Bioquímica*. 5ª. Edición. Adisson Wesley Iberoamericana, México, 1991
- [23] Logan, S.R. *Fundamentos de cinética química*. Adisson Wesley, México, 2000.
- [24] Bard, A.J.; Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, Wiley, Nueva York, 2001
- [25] Skoog, D. A. Holler, F. J. Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5a. edición, Mc. Graw-Hill, España, 2001.
- [26] García-Valdés, J.J., *Electroquímica Analítica de un sistema enzima-sustrato: peroxidasa-H₂O₂/O₂* Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1989.
- [27] Sawyer. D.T., Roberts Jr., J.L, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, Nueva York, 1974.
- [28] Oishi, N., Nishida, Y., Ida, K., Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 54, 2847-50
- [29] Sosa, A.M., Ugalde-Saldívar, V.M., González, I., Gasque, L., *J. Electroanal. Chem.* 2005, 579, 103
- [30] Gagné, R.R.; Koval, C.A.; Smith. T.J.; Cimolino, M.C.,/ *Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4571.
- [31] Mukherjee. M.; Mukherjee, R., *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 337, 429
- [32] Torelli, S., Belle, C., Gautier-Luneau, I., Pierre, J.L., Saint-Aman, E., Latour, J.M., Le Pape, L., Luneau, D., *Inorg. Chem.* 2000, 39, 3526-3536.
- [33] Belle, C., Beguin, C., Gautier-Luneau, I., Hamman, S., Philouze, C., Pierre, J. L., Thomas, F., Torelli, S., Saint-Aman, E., Bonin, M., *Inorg. Chem.* 2002, 41, 479-491.
- [34] Torelli S., Belle, C., Hamman, S., Pierre, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3983-3989.
- [35] Monzani, E., Quinti, L., Perotti, A., Casella, L., Gulloti, M., Randaccio, L., Geremia, S., Nardin, G., Fakschini, P., Tabbi, G. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 553
- [36] . Neves, A., Rossi L.M., Bortoluzzi, A.J., Mangrich, A.S., Haase, W., Werner, R. J. *Braz. Chem. Soc.* 2001, Vol. 12, No. 6, 747-754
- [37] Reim J. y Krebs, B. *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. 1997, 3793-3804.
- [38] Gupta, M., Mathur, P., Butcher, R.J. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 878-885
- [39] Gentshev, P., Möler, N., Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 442-452.
- [40] Gamez, P., Aubel, P.G., Driessen, W.L., Reedijk, *J. Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 316-385.
- [41] Neves, A., Rossi, L.M., Bortoluzzi, A.J, Szpoganicz, B., Wiezbicki, C., Schwingel, E., Haase, W., Ostrovsky, S. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1788-1794

- [42] Malachowski, M.R., Dorsey, B.T., Parker, M.J., Adams, M.E., Kelly, R.S., *Polyhedron*, Vol. 17, No. 8, 1998, 1289-1294.
- [43] Malachowski, M.R., Huynh, H.B., Tomlinson, L.J., Kelly, R.S., Furbee J.W, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 31-36
- [44] Monzani, E., Battaini, G., Perotti, A., Casella, L., Gullotti, M., Santagostini, L., Nardin, G., Randaccio, L., Geremia, S., Zanello, P., Opromolla, G. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5359-5369
- [45] Nila. C. González, I. J. *Electroanal. Chem.* 1996,401, 171.