



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Estudio electroquímico de la reacción de oxidación del H₂DTBC
catalizada por el compuesto *Cu₂Dimp***

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUCERO GONZÁLEZ SEBASTIÁN



TUTOR: Dra. Laura Ma. Gasque Silva

AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química y a la División de Estudios de Posgrado.

A la Dra. Laura Gasque S., por su amistad, asesoría y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. *Muchas gracias.*

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde S., por su amistad y por todas las sugerencias y aportaciones que sin duda hicieron posible el presente trabajo. *Muchas gracias Vic.*

Al Dr. Edgar Mijangos, por su amistad, apoyo y asesoría.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudio de maestría.

Al PAPIIT por el apoyo otorgado al proyecto IN106003.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios y sugerencias durante la revisión de este escrito.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio 216.

Este trabajo se desarrollo en el laboratorio 216 de la división de estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM.

*A mi padre y tía en el otro mundo;
y, en este mundo, a mi mamá y hermanos, los amo.*

Índice

Abreviaturas y símbolos

Índice

Introducción

1 Antecedentes	1
1.1 Enzimas de cobre tipo III	2
1.2 Catecol oxidasa: estructura y función	4
1.2.1 Generalidades	4
1.2.2 Estructuras del sitio activo	4
1.2.2.1 Estado <i>met</i> (Cu ^{II} Cu ^{II})	4
1.2.2.2 Estado reducido deoxy (Cu ^I Cu ^I)	5
1.2.2.3 El aducto de la catecol oxidasa con el inhibidor feniltiourea	5
1.3 Mecanismos de enzimas de cobre que catalizan reacciones de oxidación	6
1.4 Propiedades rédox de las enzimas de cobre	9
1.5 Sistemas modelo del sitio activo de la catecol oxidasa	10
1.5.1 Generalidades	10
1.5.2 Estudios mecanísticos de la reacción de oxidación del H ₂ DTBC catalizada por compuestos modelo	12
1.5.2.1 Resumen de coincidencias mecanísticas informadas por distintos investigadores y que son de relevancia para este trabajo	13
1.5.2.1.1 Electroquímica de los sistemas modelo tipo III	19
1.5.2.1.2 Electroquímica de catecoles	20
1.6 Sistemas modelo de interés en nuestro grupo de trabajo	21
1.6.1 Sistema modelo <i>Cu₂Dimp</i>	23
1.6.1.1 Generalidades	23
1.6.1.2 Estudio cinético del sistema modelo <i>Cu₂Dimp</i>	26
1.7 Voltamperometría cíclica	29

2 Objetivos	32
3 Resultados y discusión	34
3.1 Estudio electroquímico de las especies: <i>Cu₂Dimp</i>, H₂DTBC y O₂.	35
3.1.1 Voltamperometría cíclica del <i>Cu₂Dimp</i>	35
3.1.1.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pH= 7.5	36
3.1.1.2 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pH= 8.5	40
3.1.1.3 Comparación del comportamiento electroquímico en MeCN/H ₂ O a pHs 7.5 y 8.5	41
3.1.1.4 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pH= 7.5	44
3.1.1.4.1 Estudio voltamperométrico del compuesto Cu(NO ₃) ₂	46
3.1.1.5 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pH= 8.5	48
3.1.1.6 Comparación del comportamiento electroquímico en MeOH/H ₂ O a pHs 7.5 y 8.5	49
3.1.1.7 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	51
3.1.2 Voltamperometría cíclica del H₂DTBC	53
3.1.2.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pH 7.5 y 8.5	53
3.1.2.1.1 Estudio voltamperométrico de la DTBQ	56
3.1.2.2 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	62
3.1.2.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	63
3.1.3 Voltamperometría cíclica del O₂	64
3.1.3.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 y MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	64
3.1.3.2 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	67
3.1.4 Elementos que explican la actividad catalítica en la oxidación del H₂DTBC con el complejo <i>Cu₂Dimp</i>	69

3.2 Estudio electroquímico de las mezclas: (<i>Cu₂Dimp</i> + O₂), (H₂DTBC + O₂) y (H₂DTBC + <i>Cu₂Dimp</i>)	70
3.2.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla (<i>Cu₂Dimp</i> + O₂)	70
3.2.1.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pH 7.5 y 8.5	70
3.2.1.2 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	75
3.2.1.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	80
3.2.2 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H₂DTBC + O₂)	81
3.2.2.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	81
3.2.2.2 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	86
3.2.2.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	88
3.2.3 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H₂DTBC + <i>Cu₂Dimp</i>)	89
3.2.3.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	90
3.2.3.2 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	96
3.2.3.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	99
3.3 Estudio electroquímico de la mezcla: (H₂DTBC + O₂ + <i>Cu₂Dimp</i>)	100
3.3.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + <i>Cu₂Dimp</i>)	100
3.3.1.1 Estudios en MeCN/H ₂ O 1:1 a pH 7.5 y 8.5	100
3.3.1.2 Estudios en MeOH/H ₂ O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5	105
3.3.1.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica	109
4 Conclusiones	110
5 Sección experimental	112
5.1 Reactivos y equipos	112

5.2 Estudios electroquímicos	112
5.2.1 Estudio electroquímico de las especies: <i>Cu₂Dimp</i>, H₂DTBC y O₂.	114
5.2.1.1 Voltamperometría cíclica del <i>Cu₂Dimp</i>	114
5.2.1.2 Voltamperometría cíclica del H ₂ DTBC	116
5.2.1.3 Voltamperometría cíclica del O ₂	116
5.2.2 Estudio electroquímico de las mezclas: (<i>Cu₂Dimp</i> + O₂), (H₂DTBC + O₂) y (H₂DTBC + <i>Cu₂Dimp</i>)	117
5.2.2.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla (<i>Cu₂Dimp</i> + O ₂)	117
5.2.2.2 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H ₂ DTBC + O ₂)	117
5.2.2.3 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H ₂ DTBC + <i>Cu₂Dimp</i>)	117
5.2.3 Estudio electroquímico de la mezcla: (H₂DTBC + O₂ + <i>Cu₂Dimp</i>)	120
5.2.3.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H ₂ DTBC + O ₂ + <i>Cu₂Dimp</i>).	120
7 Índice de tablas	121

Introducción

Las metaloenzimas son enzimas que contienen uno o más iones metálicos y son de gran importancia por su participación en diversos procesos biológicos. Dentro de las metaloenzimas más estudiadas se encuentran aquellas que contienen iones de cobre en su sitio activo, por lo que hoy en día se conocen muchas de sus características, tanto estructurales como electrónicas. Una de las características más importantes de este grupo de enzimas radica en la capacidad que tiene el cobre para presentar diferentes estados de oxidación, lo que permite su intervención en procesos de oxigenación, oxidación y transferencia electrónica, entre otros.

En la actualidad, la mayor parte de la investigación que se realiza sobre estas metaloenzimas pretende elucidar los mecanismos de las reacciones que llevan a cabo y de cómo la estructura y las propiedades electrónicas de estas macromoléculas influyen en su actividad. Sin embargo, debido a la complejidad y al gran tamaño que presentan estas moléculas, su estudio se ha dificultado, por lo que gran parte de los estudios mecanísticos que se han llevado a cabo, involucran el uso de sistemas modelo. Con este fin, se han preparado y caracterizado un gran número de compuestos de coordinación de cobre, preparados expresamente para modelar ya sea aspectos estructurales o funcionales de dichos sitios activos y aunque su síntesis no tiene como objetivo reproducir al original, su análisis contribuye a la discusión de una realidad mucho más complicada.

En el estudio particular del mecanismo de la oxidación de catecoles (actividad catecolasa) que llevan a cabo enzimas como la tirosina y la catecol oxidasa, que se caracterizan por tener en su sitio activo dos iones de cobre cercanos entre sí, se han sintetizado y caracterizado diversos compuestos de coordinación dinucleares, resultando ser una alternativa para el entendimiento de estos sistemas biológicos. Los estudios cinéticos de la oxidación de catecoles con distintos complejos dinucleares muestran que, aún cuando la distancia entre ambos centros metálicos es sin duda un factor importante en la actividad catalítica, una distancia grande entre los iones no necesariamente prohíbe la actividad. Para lograr elucidar el mecanismo de reacción de la actividad catecolasa, se han realizado numerosas investigaciones, utilizando distintos enfoques que incluyen

estudios espectroscópicos, cristalográficos, cinéticos y en pocas ocasiones estudios electroquímicos, lo que ha permitido proponer algunos de los pasos del ciclo catalítico y entender algunos de los factores que afectan la actividad.

Con esta finalidad, en nuestro grupo de trabajo se han sintetizado varios sistemas dinucleares de cobre con ligantes derivados de imidazol, aminas o aminoácidos. No obstante que en estos compuestos existe una distancia considerablemente grande entre los iones metálicos, los estudios cinéticos de los complejos han mostrado una importante actividad catalítica en la oxidación de catecoles, y se ha observado una fuerte dependencia del disolvente y del pH en la reacción. Encontrándose que el medio de reacción tiene una mayor importancia sobre otros factores, como la distancia entre los centros metálicos.

Con el propósito de entender la influencia del medio de reacción en la actividad, en este trabajo se presenta un estudio voltamperométrico de la reacción de oxidación de catecoles con un compuesto dinuclear de cobre (*Cu₂Dimp*). Encontrando, que esta aproximación es una herramienta útil y novedosa en el entendimiento no sólo del mecanismo, sino también de cómo éste se ve afectado por el medio.

Abreviaturas y símbolos

Dimp	2,8-dimetil-5,11-di-(2-metilpiridina)-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidro imidazo-[4,5-h]-imidazo[4,5-c][1,6] diazecina
Cu₂Dimp	Complejo dinuclear de cobre(II) con el ligante Dimp
Cat	Catalizador
COx	Catecol oxidasa
DTBQ	3,5-di- <i>ter</i> -butilquinona
DTBSQ^{•-}	3,5-di- <i>ter</i> -butilsemiquinona
E_{i=0}	Potencial de corriente nula o de circuito abierto
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{+λ}	Potencial de inversión en sentido anódico
E_{-λ}	Potencial de inversión en sentido catódico
Fc⁺/Fc	Sistema de referencia ferricinio-ferroceno
Hepes	Ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'[2-etanosulfónico]
H₂DTBC	3,5-di- <i>ter</i> -butilcatecol
H₂Q	Hidroquinona
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
k_{cat}	Constante catalítica
K_M	Constante de Michaelis-Menten
MB	Magnetones de Bohr
MeCN	Acetonitrilo
MeCN/H₂O	Mezcla acetonitrilo/agua 1:1 (v/v)
MeOH	Metanol
MeOH/H₂O	Mezcla metanol/agua 1:1 (v/v)
PTU	Feniltiourea
Q	Quinona

$Q^{\cdot-}$	Radical semiquinona
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
TCC	Tetraclorocatecol
UV	Ultra violeta
VC	Voltamperograma cíclico o voltamperometría cíclica
V_{\max}	Velocidad máxima
v_0	Velocidad inicial
$\Delta E_{p1/2}$	Potencial de pico medio
ϵ_0	Coefficiente de extinción molar estándar

1 Antecedentes

El cobre es un elemento bioesencial y se encuentra presente en los sistemas vivos en concentraciones del orden de partes por millón.¹ Una de las principales características que presenta este metal en los organismos es que no puede existir en cantidades apreciables como ion libre (con excepción del estómago en donde el pH ácido sí lo permite), por lo que casi todo el cobre se encuentra formando parte de complejos con proteínas. Las proteínas que contienen cobre están ampliamente distribuidas tanto en animales como en plantas. Muchas de estas proteínas son enzimas y el cobre es parte de su sitio activo.²

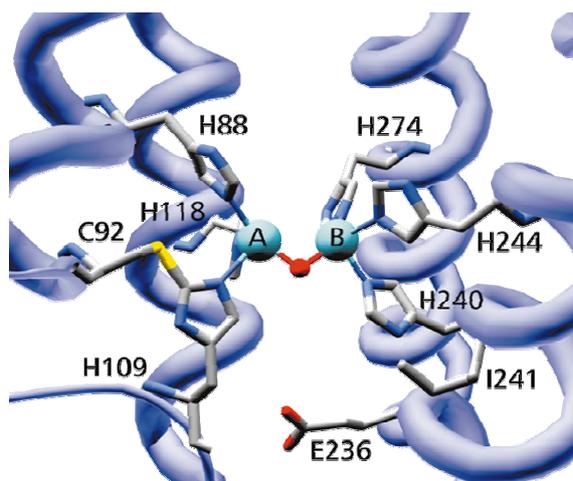


Figura 1.1. Representación de la estructura tridimensional del sitio activo de la catecol oxidasa. Los dos átomos de cobre se distinguen con las letras A y B.

Las enzimas que contienen cobre en su sitio activo usualmente se encuentran involucradas como catalizadores redox en procesos biológicos, tales como la transferencia de electrones, la reducción de O_2 a H_2O_2 y H_2O y la oxidación de sustratos orgánicos por O_2 .

¹ Lippard, S.J. and J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, USA 1994.

² Gerdemann, C., E. Christoph and B. Krebs, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 183-191.

En general, se pueden distinguir cuatro funciones principales de estas proteínas:

- 1) Fijación, almacenamiento y transporte de iones metálicos.
- 2) Transferencia de electrones.
- 3) Fijación, almacenamiento y transporte de oxígeno.
- 4) Catálisis.

Por razones históricas, los sitios activos en las metaloenzimas de cobre se han clasificado en tres clases a partir de sus características espectroscópicas: tipo I o azules de cobre, tipo II o no azules de cobre y tipo III o centros dinucleares acoplados de cobre.^{3,4} Esta clasificación espectroscópica se basa en el estado oxidado del Cu(II). En contraste con los sitios mononucleares del tipo I y II, los sitios tipo III contienen dos átomos de cobre, lo que hace que estos sitios sean sin duda de los más interesantes y por lo tanto de los más estudiados. Existen otros tipos de enzimas de cobre, las cuales no pueden ser clasificadas en los tipos de enzimas mencionados anteriormente debido a que estas contienen más de un tipo de sitios metálicos.

A continuación se describen las principales características observadas en enzimas de cobre tipo III.

1.1 Enzimas de cobre tipo III

Las proteínas de cobre que contienen un sitio activo de tipo III son comúnmente conocidas como proteínas de cobre no activas en RPE. Este grupo es representado por tres enzimas, la hemocianina, la tirosinasa y la catecol oxidasa. El sitio activo de estas enzimas está constituido por dos iones de cobre(II), en el cual cada ion de cobre se encuentra coordinado a tres átomos de N provenientes de residuos de histidina.^{4,5} Otra característica que se presenta en este tipo de enzimas es un acoplamiento antiferromagnético entre los dos iones de cobre, debido a que éstos se encuentran a muy poca distancia o a que están comunicados mediante uno o más ligantes puente que

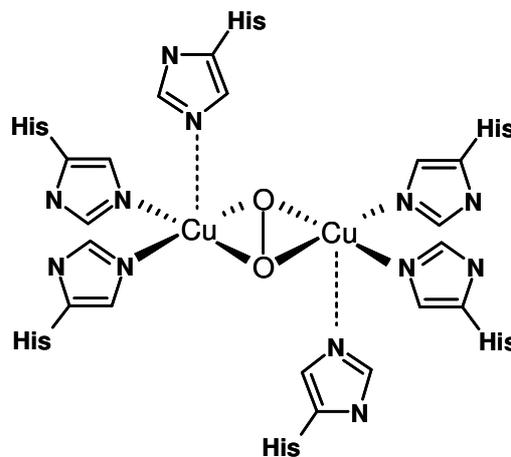
³ Koval, I. A.; Gamez, P.; Belle, C.; Selmeczi, K.; Reedijk, J. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 814-840.

⁴ Solomon, E.I., U.M. Sundaram, and T.E. Machonkin, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2563-2603.

⁵ Etinger, M. J. *Biochemistry* **1974**, 13, 1242-7.

presentan un traslape favorable entre los orbitales magnéticos del metal y los orbitales del ligante, lo que explica que no sean activas en RPE. También se ha observado que los dos iones metálicos en estos sitios pueden reducirse de manera simultánea aceptando dos electrones en un solo paso, aunque la formación de especies con estados de oxidación mixtos no se ha descartado.⁶

Una de las funciones más importantes de estas proteínas es la de fijar O₂ reversiblemente bajo condiciones ambientales. La hemocianina (figura 1.2) es responsable del transporte de oxígeno en algunos moluscos y artrópodos, mientras que la tirosinasa y la catecol oxidasa utilizan dioxígeno para realizar la orto hidroxilación de monofenoles (tirosinasa) y la oxidación de *o*-difenoles a *o*-quinonas (tirosinasa y catecol oxidasa). Hasta el momento se han determinado las estructuras cristalinas de la hemocianina⁷ y de la catecol oxidasa,⁸ mientras que la estructura de la tirosinasa se desconoce todavía.



Hemocianina

Figura 1.2. Representación del sitio activo de la enzima Hemocianina

⁶ Cabral, J.O. en "Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds", Pombeiro, A.J.L. y McCleverty, J.A. (Eds), NATO ASI Series, Kluwer, Holanda, 1993, 667p.

⁷ Volbeda, A.; Hol, W. G. J. *Journal of Molecular Biology* 1989, 209, 249-79.

⁸ Klabunde, T.; Eicken, C.; Sacchettini, J. C.; Krebs, B. *Nature Structural Biology* 1998, 5, 1084-1090.

1.2 Catecol oxidasa: estructura y función

1.2.1 Generalidades

La catecol oxidasa (COx) es una enzima que contiene un sitio activo tipo III que cataliza la oxidación de una amplia gama de *o*-difenoles (catecoles) a sus correspondientes quinonas en un proceso conocido como actividad catecolasa. Las COx se encuentran en tejidos de plantas y crustáceos. En el año de 1937 fue aislada por primera vez una COx.⁹ En 1998, Krebs y colaboradores publicaron la estructura cristalina de la catecol oxidasa aislada de *Ipomoea batatas* (camote) en tres estados catalíticos: el estado nativo *met* (Cu^{II}Cu^{II}), la forma reducida *deoxy* (Cu^ICu^I), y en un complejo con el inhibidor feniltiourea.⁸

1.2.2 Estructuras del sitio activo

1.2.2.1 Estado *met* (Cu^{II}Cu^{II})

En el estado *met* los dos iones de cobre se encuentran a una distancia de 2.9 Å. En la estructura del estado *met* se determinaron, además de seis residuos de histidina, un ion hidroxilo puente a una distancia muy corta de los iones metálicos (CuA-O 1.9 Å y CuB-O 1.8 Å), completando la esfera de coordinación de éstos en una geometría de pirámide trigonal, estos datos se confirmaron con los resultados obtenidos en EXAFS (figura 1.3). Los datos de RPE revelan un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones de cobre, lo cual reafirma la presencia del puente OH⁻ entre los átomos de cobre en el estado *met* de la enzima.

⁹ Mayer, A. M.; Harel, E. *Phytochemistry (Elsevier)* **1979**, *18*, 193-215.

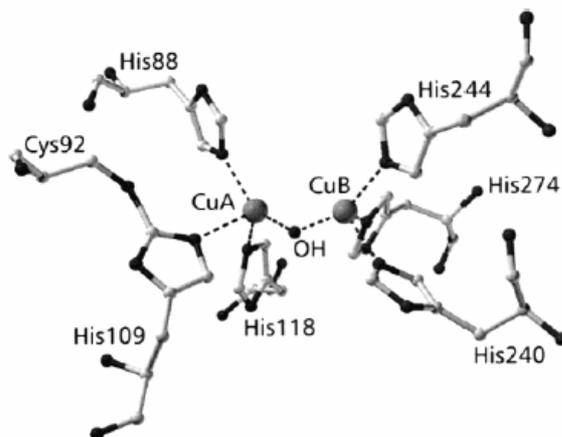


Figura 1.3. Representación de la esfera de coordinación del centro dinuclear de cobre(II) en el estado *met*.

1.2.2.2 Estado reducido deoxy ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$)

En la reducción de los centros de cobre(II) al estado de oxidación 1+, la distancia entre ellos aumenta a 4.4 Å, mientras que los residuos de histidina sólo se mueven ligeramente y no se encuentran cambios significativos en el resto de los residuos de la proteína.⁸ Con base en el mapa de densidad electrónica residual, se propone la presencia de una molécula de agua colocada a una distancia de 2.2 Å del ion de CuA. Así, la esfera de coordinación alrededor del ion de CuA es de una pirámide trigonal distorsionada, con los tres nitrógenos de los residuos de histidina en el plano base, mientras que la esfera de coordinación del CuB se describe mejor como un plano cuadrado con un sitio de coordinación vacante.

1.2.2.3 El aducto de la catecol oxidasa con el inhibidor feniltiourea

La feniltiourea (PTU) se une a la catecol oxidasa remplazando el puente hidroxilo presente en el estado *met*. El átomo de azufre de la PTU se coordina a ambos iones de cobre(II), incrementando la distancia entre ellos a 4.2 Å (figura 1.4). El átomo de nitrógeno interactúa débilmente con el centro de CuB (distancia Cu-N de 2.6 Å), completando su geometría de pirámide de base cuadrada.⁸

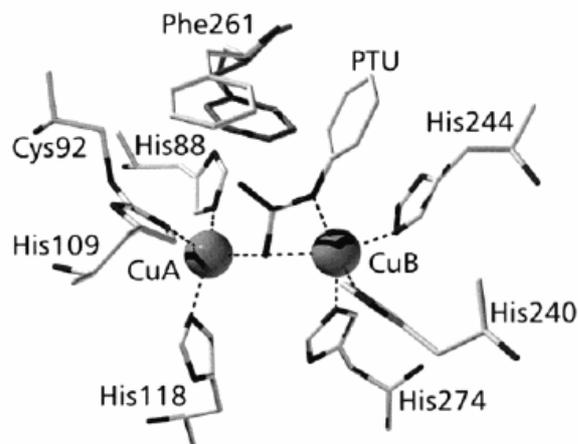


Figura 1.4. Estructura cristalina del aducto del sitio activo de la catecol oxidasa con el inhibidor feniltiourea.

1.3 Mecanismos de enzimas de cobre que catalizan reacciones de oxidación

En la actualidad, existen diferentes propuestas sobre el mecanismo de la actividad catecolasa, sin embargo, el ciclo catalítico de dicha actividad no ha sido elucidado por completo.

Basados en datos bioquímicos,^{4,10} espectroscópicos,¹⁰ y estructurales⁸ Krebs y colaboradores proponen un mecanismo para la actividad catecolasa, el cual se muestra en la figura 1.5. El mecanismo comienza con la forma *met* de la catecol oxidasa. En el primer paso una molécula de catecol se desprotona de uno de los grupos hidróxido y se coordina únicamente al CuB(II) del estado *met*; esto fue propuesto con base en la estructura de la catecol oxidasa con el inhibidor PTU.^{8,2} Posteriormente, el centro dimetálico reacciona con el equivalente de catecol, llevando a la formación de un equivalente de quinona y al estado reducido de CuA(I)CuB(I) de la enzima, llamado estado *deoxy*.^{8,11} Después, una molécula de dioxígeno se une al sitio activo de dicobre(I), seguido de la coordinación de otra molécula de catecol desprotonado nuevamente al

¹⁰ Wilcox, D. E.; Porras, A. G.; Hwang, Y. T.; Lerch, K.; Winkler, M. E.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 4015-27.

¹¹ Eicken, C.; Krebs, B.; Sacchettini, J. C. *Current Opinion in Structural Biology* **1999**, *9*, 77-683.

núcleo de CuB. La previa coordinación del sustrato al sitio *deoxy* antes de la unión del dioxígeno no parece muy factible, ya que en una titulación del estado reducido de la enzima, libre de O₂, con un exceso de catecol no se observó unión del sustrato, lo que reveló una baja afinidad del catecol al sitio de dicobre(I). Datos espectroscópicos de UV-Vis y Raman sugieren que la molécula de dioxígeno se coordina de forma $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ con una distancia cobre-cobre de 3.8 Å, tal como fue determinada por espectroscopia EXAFS.¹⁰ El modo de coordinación del inhibidor PTU sugiere que es posible la unión simultánea del dioxígeno y el catecol. En este complejo ternario COx-O₂²⁻-catecol, se pueden transferir dos electrones del sustrato hacia el grupo peroxo, seguido de la protonación del mismo, la ruptura del enlace O-O, la pérdida de una molécula de agua y la salida de la quinona, junto con la restauración del estado *met*, completando el ciclo catalítico.

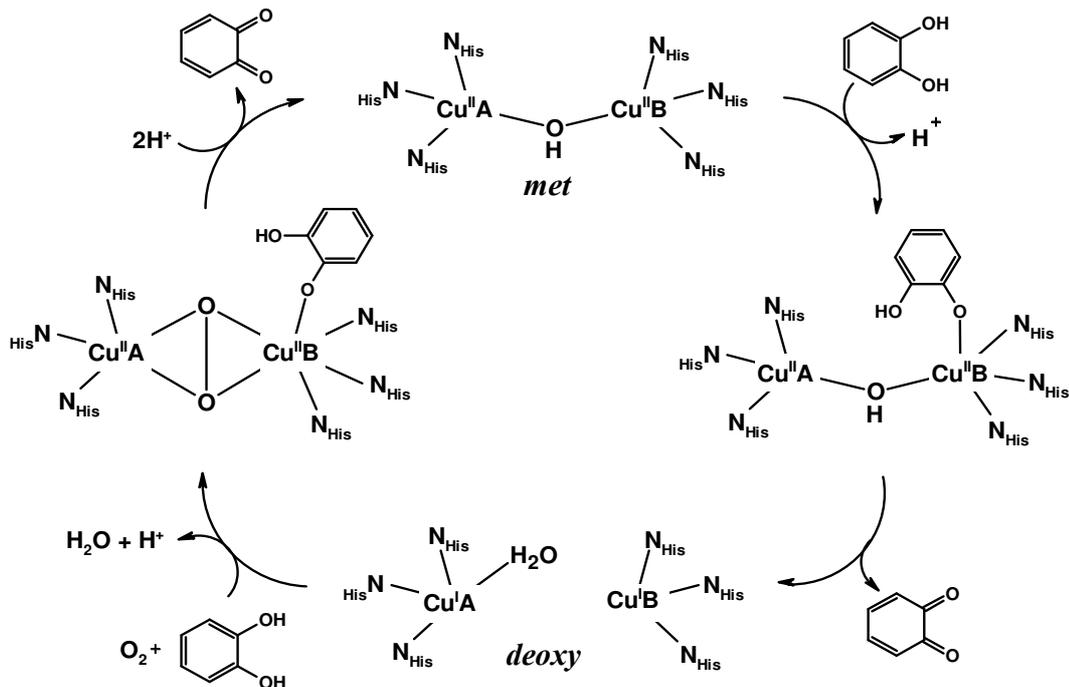


Figura 1.5. Ciclo catalítico de la catecol oxidasa, propuesto por Krebs y colaboradores.

Otro mecanismo propuesto para la actividad catecolasa por Solomon y colaboradores⁴ para la enzima tirosinasa, que cataliza, tanto la hidroxilación de monofenoles, llamada actividad cresolasa, como la oxidación de o-difenoles (actividad

1.4 Propiedades rédox de las enzimas de cobre

Gran parte de las metaloenzimas presentan una alta eficiencia en la catálisis de procesos que involucran transferencias de electrones. Esta eficiencia se debe principalmente a la capacidad de los metales de transición, en el sitio activo, para estabilizar diferentes estados de oxidación. Por esto, identificar las características moleculares que determinan la variación de potencial rédox en estos sistemas, ha motivado el desarrollo de una gran cantidad de trabajos a partir de los cuales se han logrado identificar algunos factores determinantes.^{12,13,14}

- Los efectos hidrofóbicos: un ambiente hidrofóbico eleva el potencial de reducción del par Cu(II)/Cu(I) estabilizando a la especie reducida de menor carga.
- La interacción metal-ligante: se ha comprobado el efecto que tiene esta interacción en el potencial mediante estudios de mutagénesis con enzimas de cobre, encontrándose que en general una interacción Cu-O fuerte conlleva al abatimiento del potencial de reducción.

Entre los métodos más utilizados para elucidar los factores involucrados destaca la voltamperometría cíclica. Esta técnica puede proporcionar información sobre la cinética de las reacciones de transferencia electrónica, cualquier reacción química acoplada, y además, los datos termodinámicos convencionales: potencial redox, constantes de equilibrio, etc. Sin embargo, los estudios voltamperométricos directos de metaloproteínas presentan muchas dificultades, debido a la adsorción y desnaturalización que sufren con frecuencia en la superficie del electrodo; y al hecho de que los iones metálicos del sitio activo generalmente se encuentran “ocultos” en el interior de la proteína y muchas veces son inaccesibles a esta técnica. Además, debido al gran tamaño

¹² Li H; Webb S.P.; Ivancic J.; Jensen J.H., *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 8010

¹³ Armstrong, F.A.; Hill, H.A.O.; Walton, N.J., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 21, 407.

¹⁴ Armstrong, F.A. en. “*Bioinorganic Chemistry, Structure and bonding*”, Springer Verlag, Berlin **1990**, 72, 137- 236

de las metaloproteínas la corriente esta limitada por los pequeños valores de sus coeficientes de difusión.

Para medir el potencial redox de las enzimas se han utilizado otras técnicas, entre ellas la espectroelectroquímica. En ésta, se establece un equilibrio entre la especie oxidada y la reducida del analito a un potencial determinado dentro de una celda espectroscópica. El potencial se logra mediante la adición de un reactivo redox apropiado o mediante la aplicación directa de un potencial constante en la celda. La concentración, que alcanza cada especie a dicho potencial se mide espectrofotométricamente.

Frecuentemente las transferencias electrónicas en las técnicas descritas no se llevan a cabo de manera directa entre el electrodo y el analito; sino que se realizan a través de pequeñas moléculas llamadas mediadores que transportan a los electrones entre el electrodo y el sitio activo de la enzima. Entre los mediadores más comunes se encuentran las quinonas, el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y el metil viologen (cloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridinio) [6a].

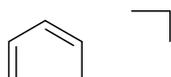
1.5 Sistemas modelo del sitio activo de la catecol oxidasa

1.5.1 Generalidades

El estudio de las enzimas de cobre en las últimas décadas ha sido de gran interés, debido al importante papel que éstas desempeñan en los sistemas vivos, y aunque la estructura de muchas metaloenzimas se conoce, el estudio de la mayoría de estas biomoléculas se ha dificultado por el tamaño y complejidad estructural que presentan. Así, los químicos inorgánicos y los bioquímicos, se han ocupado del estudio de sistemas modelo de bajo peso molecular, los cuales se han sintetizado, basándose en las evidencias espectroscópicas de los sitios activos de las metaloenzimas.¹⁵

Tomando en cuenta que en la mayoría de las proteínas con cobre, éste se encuentra coordinado a residuos imidazólicos de histidina, la mayor parte de los sistemas que se han propuesto como modelos, contienen átomos de nitrógeno heteroaromáticos

¹⁵ W. Kain and J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, , **1996**, 35, 43.



coordinados.^{16,17,18} Considerando también que en un gran número de estas proteínas, la actividad catalítica requiere la presencia de al menos dos átomos de cobre que interactúen íntimamente, gran parte de los modelos propuestos involucran complejos dinucleares; los cuales son de gran importancia para la bioinorgánica, debido a las propiedades redox que presentan como catalizadores en procesos que involucran la transferencia de dos electrones.

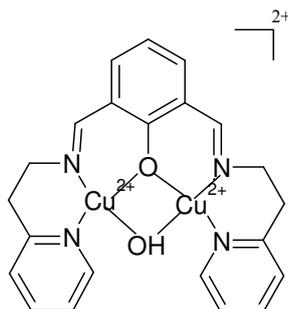


Figura 1.7. Sistema modelo de la enzima tirosinasa reportado en la literatura por J. Mukherjee.

Un gran número de compuestos modelo de enzimas de cobre tipo III se han evaluado en la reacción de oxidación de catecoles (3,5-di-*ter*-butilcatecol, **H₂DTBC**) a *o*-quinonas (3,5-di-*ter*-butilquinona, **DTBQ**) en presencia de oxígeno.¹⁹ En los sistemas biológicos como ya se ha mencionado la actividad catecolasa es realizada por las enzimas catecol oxidasa y tirosinasa, ambas con un centro bimetálico.

¹⁶ J. Reedijk, P.J. Birker, J. Van Rijn, *J. Mol. Cat.*, **1984**, 23, 369.

¹⁷ F. Mani, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 120, 325.

¹⁸ J. Reim, B. Krebs, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1969.

¹⁹ Rockcliffe, D. A.; Martell, A. E. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **1995**, 99, 101-114.

1.5.2 Estudios mecanísticos de la reacción de oxidación del H₂DTBC catalizada por compuestos modelo

Uno de los primeros estudios mecanísticos de la oxidación del catecol con complejos de cobre(II) fue presentado por Demmin, Swerdloff y Rogic^{20,21} en donde los autores destacan los principales pasos en el proceso catalítico: (i) formación del intermediario dicobre(II)-catecolato; (ii) transferencia electrónica del anillo aromático hacia los dos centros de cobre(II), dando como resultado la formación de la *o*-benzoquinona y dos centros de cobre(I); (iii) reacción irreversible de la especie recién formada de cobre(I) con dióxigeno, formando un aducto dicobre(II)-dióxigeno, y (iv) la reacción de este aducto con catecol, regenerando el intermediario dicobre(II)-catecolato y formando agua como subproducto.

Sin embargo, Thompson y Calabrese²² proponen que la reacción catalítica procede vía la transferencia de un electrón del catecol hacia el ion de cobre(II), dando como resultado la formación de una semiquinona como especie intermediaria. Los autores prepararon y caracterizaron el complejo bis(3,5-di-*tert*-butil-*o*-semiquinolato) de cobre(II) mediante la reacción de [Cu₂(py)₂(MeO)₂](ClO₄)₂ con H₂DTBC en condiciones inertes. Interesantemente, no observan la transferencia simultánea de dos electrones para formar la DTBQ y dos centros de cobre(I). Posteriormente, otros autores informaron la formación de la especie semiquinona en el sitio catalítico.^{23,24,25} Desafortunadamente, a pesar del gran interés mostrado por este tema y a la gran cantidad de publicaciones referentes a la actividad catalítica de compuestos de cobre(II), los estudios mecanísticos detallados son escasos.^{26,27,28,29,30} Como consecuencia, los mecanismos propuestos por los

²⁰ Demmin, T. R.; Swerdloff, M. D.; Rogic, M. M. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5795-804.

²¹ Rogic, M. M.; Demmin, T. R.; Hammond, W. B. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 7441-3.

²² Thompson, J. S.; Calabrese, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 1903-7.

²³ Kaizer, J.; Pap, J.; Speier, G.; Parkanyi, L.; Korecz, L.; Rockenbauer, A. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, *91*, 190-198.

²⁴ Kodera, M.; Kawata, T.; Kano, K.; Tachi, Y.; Itoh, S.; Kojo, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 1957-1964.

²⁵ Speier, G. *New Journal of Chemistry* **1994**, *18*, 143-7.

²⁶ Granata, A.; Monzani, E.; Casella, L. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2004**, *9*, 903-913.

²⁷ Balla, J.; Kiss, T.; Jameson, R. F. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 58-62.

²⁸ Chyn, J. P.; Urbach, F. L. *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *189*, 157-63.

diferentes autores son a menudo especulativos y en algunas ocasiones controversiales. Además, los diferentes grupos de investigación han diseñado diversos métodos para explorar la actividad catecolasa y estudiar el mecanismo de reacción, lo que hace que los resultados sean difíciles de comparar entre sí.

1.5.2.1 Resumen de coincidencias mecanísticas informadas por distintos investigadores y que son de relevancia para este trabajo

Las aproximaciones empleadas por los diferentes grupos de investigación para estudiar el mecanismo de la actividad catecolasa se pueden dividir en cuatro grupos principales:^{4,8,11}

1) Coordinación del sustrato.

Este grupo estudia el tipo de unión del sustrato al centro metálico. Incluye la caracterización cristalográfica y/o espectroscópica de aductos de complejos de cobre con catecol(ato), compuestos estructuralmente relacionados y estudios de la interacción de los complejos con catecol en condiciones anaeróbicas. El interés en este tema es incrementado por la disputa contemporánea acerca del modo de enlace del sustrato en el sitio activo de la catecol oxidasa.^{4,8,24}

En 1985 Karlin y colaboradores,³¹ lograron cristalizar el aducto de tetraclorocatecol (TCC) con el compuesto dinuclear de cobre(II) que contiene un ligante dinuclear derivado de fenol, en el cual el anión catecolato se coordina como ligante puente en una conformación *syn-syn* a ambos iones de Cu(II) adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada, con el átomo de oxígeno del grupo catecolato ocupando una de las posiciones de la base, como se observa en la figura 1.8.

²⁹ Selmecezi, K.; Reglier, M.; Speier, G.; Peintler, G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, *81*, 143-151.

³⁰ Selmecezi, K.; Reglier, M.; Giorgi, M.; Speier, G. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *245*, 191-201.

³¹ Karlin, K. D.; Gultneh, Y.; Nicholson, T.; Zubieta, J. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 3725-7.

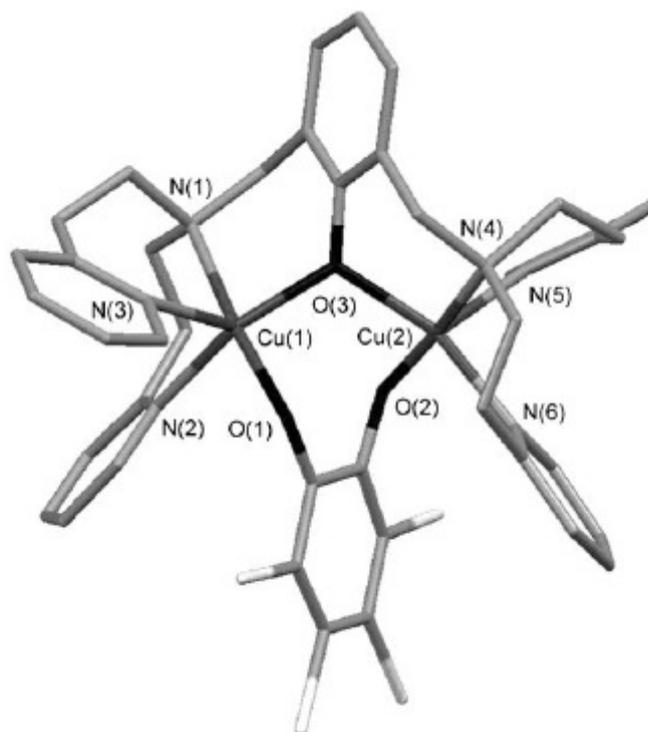


Figura 1.8. Estructura cristalina del catión $[Cu_2(L-O)(TCC)]^+$. LOH: 2,6-bis(*N,N*-bis(2-metilpiridil)fenol. La distancia $Cu \cdots Cu$ es 3.248(2) Å.

Cabe destacar que en este compuesto de dicobre, la distancia entre los iones metálicos es relativamente corta $Cu \cdots Cu$ es 3.248(2) Å, lo que hace posible la coordinación de catecolato a ambos iones. Sin embargo, Meyer y colaboradores³² presentaron la estructura de tres complejos dinucleares de cobre(II), en los cuales el TTC desprotonado se coordina sólo a uno de los dos iones de cobre(II) como quelato bidentado (figura 1.9). Es interesante observar que la separación cobre-cobre en el complejo precursor dicobre(II) excede los 4 Å, lo cual probablemente impide que el catecolato forme un puente entre ambos átomos de cobre.

³² Ackermann, J.; Meyer, F.; Kaifer, E.; Pritzkow, H. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 247-258.

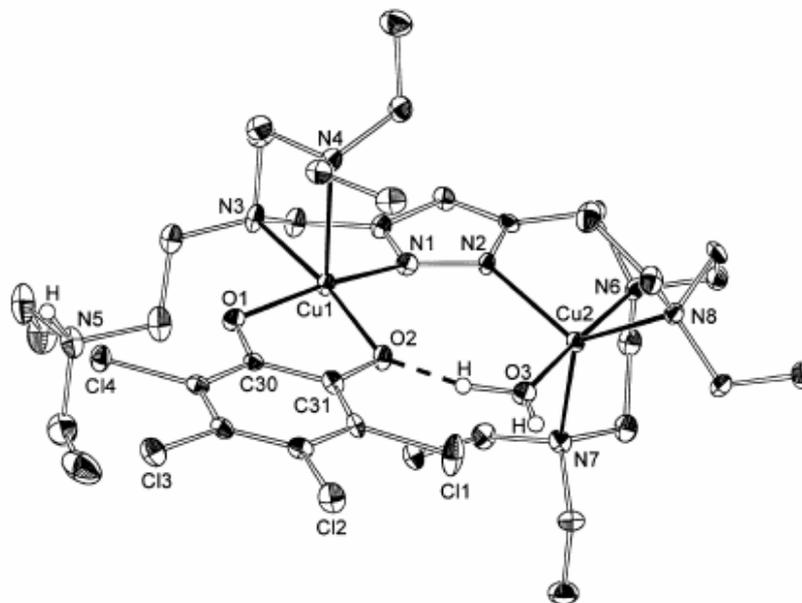


Figura 1.9. Estructura cristalina del aducto dicobre-catecolato cristalizado por Meyer y colaboradores. La distancia Cu...Cu es 4.438(8) Å.

2) Estudios cinéticos

La segunda aproximación incluye estudios cinéticos de la reacción catalítica; se estudia la influencia de varios factores (*e.g.* concentración de sustrato, catalizador y dióxígeno, adición de peróxido de hidrógeno, *etc.*) en la rapidez de reacción y se propone un mecanismo con base en los datos obtenidos.^{26,30,33, 34,35,36,37,38}

3) Identificación de especies intermedias

El tercer grupo incluye ejemplos de oxidación estequiométrica de sustratos por complejos peroxo-dicobre u oxo-dicobre, los cuales son casi siempre propuestos como

³³ Monzani, E.; Battaini, G.; Perotti, A.; Casella, L.; Gullotti, M.; Santagostini, L.; Nardin, G.; Randaccio, L.; Geremia, S.; Zanello, P.; Opromolla, G. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5359-5369.

³⁴ Mukherjee, J.; Mukherjee, R. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 429-438.

³⁵ Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Gorls, H.; Jager, E. G.; Klemm, D. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 2143-2157.

³⁶ Than, R.; Feldmann, A. A.; Krebs, B. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *182*, 211-241.

³⁷ Fernandes, C.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Mangrich, A. S.; Rentschler, E.; Szpoganicz, B.; Schwingel, E. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *320*, 12-21.

³⁸ Neves, A.; Rossi, L. M.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Wiezbicki, C.; Schwingel, E. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1788-1794.

especies intermediarias en la oxidación catalítica de catecol por compuestos de cobre(II).^{8,19,26,33}

4) Relación estructura-reactividad

Finalmente, este grupo incluye la correlación entre la actividad catecolasa de los complejos con la distancia metal-metal en el centro de cobre(II), sus potenciales rédox, propiedades del ligante (propiedades electrónicas, basicidad e impedimento estérico) y la naturaleza del ligante puente entre los dos átomos de cobre. También incluye la dependencia de la actividad con el pH, ya que éste puede inducir cambios en la actividad catalítica de los complejos causados principalmente por cambios estructurales en el centro dimetálico.^{22,34,39}

➤ Distancia metal-metal vs. actividad catecolasa

Tomando en cuenta que la distancia cobre(II)-cobre(II) en el estado *met* de la enzima es muy corta (tan solo 2.9 Å), y comparando este valor con el informado por Karlin *et al.*³¹ en el complejo *o*-catecolato-dicobre(II) (*ca.* 3.25 Å), se puede suponer que la distancia cobre-cobre óptima para la actividad catecolasa está en el intervalo de 2.9-3.2 Å. Kao y colaboradores³⁹ estudiaron la actividad catecolasa en una serie de complejos μ -oxy-dicobre(II) y mostraron que los compuestos con la distancia Cu(II)-Cu(II), más cercana a la observada en el estado *met* de la catecol oxidasa, exhibían la mejor actividad catalítica.

Sin embargo, una separación metal-metal grande no prohíbe la actividad catecolasa. Por ejemplo, Selmezi y colaboradores³⁰ publican la actividad catecolasa de un complejo dicobre(II) con una distancia entre ambos iones de cobre de 7.84 Å, resultando ser uno de los mejores catalizadores que se encuentran descritos en la literatura.

³⁹ Kao, C. H.; Wei, H. H.; Liu, Y. H.; Lee, G. H.; Wang, Y.; Lee, C. J. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2001**, *84*, 171-178.

➤ Influencia del pH en la actividad catecolasa

La enzima en estado natural presenta actividad catecolasa sólo en un intervalo de pH muy limitado (pH 5-8), con una actividad óptima a pH 8 y una pérdida irreversible de actividad en valores de pH menores a 4 y mayores a 10.⁴⁰ Algunos autores han estudiado la influencia del pH en la actividad catecolasa de complejos modelo de cobre(II).^{25,26,37,41,42} Es necesario señalar que los cambios en el pH frecuentemente se encuentran acompañados de cambios en la estructura de los complejos, llevando a diferentes comportamientos catalíticos. Así, Torelli *et al.*⁴² estudiaron la interconversión mediada por el pH de complejos dicobre(II) con una serie de ligantes derivados de fenol y encontraron que el complejo μ -fenoxo- μ -hidroxo-dicobre(II), el cual es estable en pH neutro, se puede interconvertir reversiblemente en las especies μ -fenoxo-bis(acuo)-dicobre(II) y μ -fenoxo-bis(hidroxo)-dicobre(II) en niveles bajos y altos de pH, respectivamente, como se muestra en la figura 1.10. De estas especies, sólo el complejo μ -fenoxo- μ -hidroxo-dicobre(II) presenta actividad catecolasa. La posible razón de esto puede ser la corta distancia cobre-cobre (2.89 Å) en este complejo y la capacidad del grupo hidroxilo puente de asistir en la desprotonación del sustrato, facilitando la coordinación de éste al centro dimetálico.

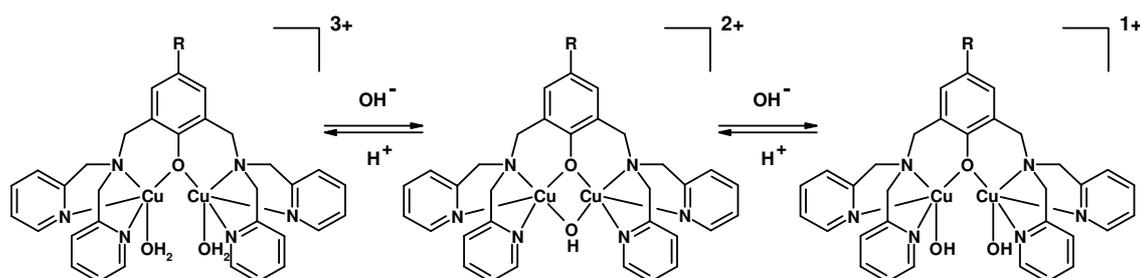


Figura 1.10. Interconversión mediada por el pH de complejos dicobre(II) con una serie de ligantes derivados de fenol HL_R , publicado por Torelli y colaboradores.

⁴⁰ Rompel, A.; Fischer, H.; Meiwes, D.; Buldt-Karentzopoulos, K.; Dillinger, R.; Tucek, F.; Witzel, H.; Krebs, B. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **1999**, *4*, 56-63.

⁴¹ Neves, A.; Rossi, L. M.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Wiezbicki, C.; Schwengel, E. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1788-1794.

⁴² Torelli, S.; Belle, C.; Gautier-Luneau, I.; Pierre, J. L.; Saint-Aman, E.; Latour, J. M.; Le Pape, L.; Luneau, D. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3526-3536.

➤ Propiedades electroquímicas vs. actividad catecolasa

Diferentes grupos de trabajo han intentado correlacionar las propiedades electroquímicas de los complejos de cobre(II) con su actividad catalítica.^{26,32,34,35,36,42, 43,44} Sin embargo, la correlación entre ambas no es fácil de establecer. Por ejemplo, Torelli *et al.*⁴² informan que el complejo catalíticamente inactivo bis-acuo-dicobre(II) con el ligante HL_{CH₃} es más fácil de reducir que su análogo catalíticamente activo μ -hidroxo-dicobre(II). Por otro lado, los mismos autores señalan la existencia de una correlación entre el primer potencial de reducción de una serie de compuestos μ -hidroxo-dicobre(II) con ligantes isoestructurales, HL_R (Figura 1.11) y su actividad catalítica.⁴³

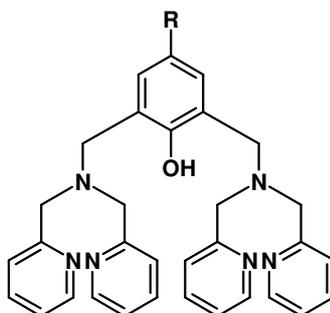


Figura 1.11. Representación del ligante HL_R

Casella y colaboradores²⁶ tuvieron éxito en determinar las rapidezces de reacción de los dos pasos sucesivos del proceso catalítico (una reacción rápida estequiométrica entre el sustrato y el complejo y un proceso catalítico lento), observando una correlación clara entre el potencial de reducción Cu(II)/Cu(I) y la reacción de oxidación estequiométrica del catecol. Por otro lado, la rapidez global de la reacción depende de varios factores, *e.g.* la rapidez de reoxidación de las especies de dicobre(I) por el dioxígeno, la solubilidad del O₂ en el medio, la rapidez de oxidación del catecol por las

⁴³ Belle, C.; Beguin, C.; Gautier-Luneau, I.; Hamman, S.; Philouze, C.; Pierre, J. L.; Thomas, F.; Torelli, S. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 479-491.

⁴⁴ Sosa, A. M.; Ugalde-Saldivar, V. M.; Gonzalez, I.; Gasque, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *579*, 103-111.

especies intermediarias peroxo-dicobre, *etc.*, por lo que se puede esperar que en la mayoría de los casos no se pueda establecer una correlación directa entre la actividad y los potenciales rédox de los complejos.

En este punto resulta interesante mencionar que no sólo las propiedades electroquímicas de los complejos dinucleares intervienen en la actividad catalítica, sino también las del catecol, el oxígeno, *etc.* Sin embargo, la mayoría de los grupos de investigación que estudia el mecanismo de la actividad catecolasa con sistemas modelo, muy pocas veces estudia las propiedades rédox del catecol.

1.5.2.1.1 Electroquímica de los sistemas modelo tipo III

Los modelos para los sitios tipo III deben tener accesibilidad a los dos estados de oxidación de cobre. La voltamperometría cíclica constituye una herramienta útil para determinar si un modelo cumple con dichos requerimientos. Gracias a la versatilidad de esta metodología se han realizado estudios voltamperométricos que incluyen compuestos bimetalicos de Cu(II)^{41,43,45} bimetalicos de Cu(I) e incluso bimetalicos mixtos Cu(II)-Cu(I)⁴⁶ que se preparan mediante reducciones electroquímicas selectivas. Así, en general, se han identificado dos tipos de comportamiento rédox entre los sistemas bimetalicos: un solo proceso de dos electrones, resultado de dos procesos de un electrón que se llevan a cabo prácticamente al mismo valor de potencial, y dos procesos distintos de un electrón cada uno, a diferentes potenciales. Resulta interesante mencionar que algunos autores que han utilizado ligantes muy similares han obtenido resultados distintos en la electroquímica de los complejos. Por ejemplo, Addison reporta una sola señal voltamperométrica de reducción para complejos bimetalicos de cobre con ligantes muy similares a los que utilizan Gagné, Long y Hendrickson^{46,47} quienes reportan dos señales. Addison utiliza acetonitrilo como disolvente en su estudio mientras que los demás autores utilizan dimetilformamida. Con pocas excepciones, los autores tienden a menospreciar la influencia del disolvente o del electrolito soporte, no sólo en los

⁴⁵ Kannappan, R.; Mahalakshmy, R.; Rajendiran, T.M.; Venkatesan, R. y Samvasiva Rao, P., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci)*, **2003**, 115, 1.

⁴⁶ Gagné, R.R.; Koval, C.A.; Smith, T.J.; Cimolino, M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 101, 4571

⁴⁷ Long R.C.; Hendrickson D.N., *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105, 1513.

resultados de los estudios electroquímicos sino también en la vida media de los compuestos.

1.5.2.1.2 Electroquímica de catecoles

Como ya se ha mencionado, la actividad catalítica de la mayoría de los sistemas modelo de enzimas de cobre tipo III es medida en la reacción de oxidación de catecoles, por lo cual resulta importante conocer las propiedades rédox de este tipo de sistemas.

La elucidación del mecanismo rédox por el cual se lleva a cabo la oxidación de catecoles ($\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$) ha tenido muy pocas contribuciones. Dentro de estos estudios se encuentran los de Parker (1969) y Eggins (1973). El estudio más reciente sobre la oxidación electroquímica de catecoles ha sido informado por Astudillo P. D. y colaboradores⁴⁸ (2007), quienes reportan que el comportamiento voltamperométrico de la hidroquinona (H_2Q) muestra una sola señal de oxidación irreversible, en la cual se transfieren dos electrones.

Astudillo P. D. y colaboradores también informan que la oxidación de catecoles (H_2Q) en MeCN, se lleva a cabo inicialmente por una reacción de transferencia monoelectrónica generando a la especie $\text{H}_2\text{Q}^{\bullet+}$ y una reacción de transferencia de protón obteniendo HQ^{\bullet} , el cual es oxidado inmediatamente a la forma (Q), ellos también mencionan que el mecanismo de oxidación de la hidroquinona está fuertemente influenciado por la acidez o basicidad del medio, y que la estabilidad de los intermediarios depende de estos dos factores primordialmente. Estos resultados coinciden con lo informado por Thompson y colaboradores²² quienes proponen que la reacción catalítica del catecol procede vía la transferencia de un electrón del catecol hacia el ion de cobre(II), dando como resultado la formación de una semiquinona como especie intermediaria. Sin embargo, Harmalker S. y colaboradores⁴⁹ por medio de estudios electroquímicos y datos espectroscópicos proponen la formación de intermediarios estables de compuestos dicobre tanto con catecolato como con semiquinona. Los autores informan que la formación de un complejo con catecolato o con semiquinona depende del

⁴⁸ Astudillo P. D.; Jorge T.; Felipe J. González *Journal of electroanalytical Chemistry*, **2007**, 604, 57-64.

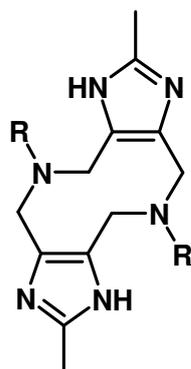
⁴⁹ Harmalker, S.; Jones, S.E. and Sawyer, D.T., *Inorganic Chemistry.*, **1983**, 22, 2790-2794

pH, el disolvente, las propiedades rédox del complejo dicobre y el ligante del complejo dinuclear.

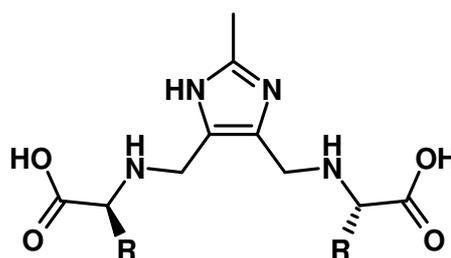
1.6 Sistemas modelo de interés en nuestro grupo de trabajo

La investigación en nuestro grupo se ha desarrollado con el propósito de ampliar la comprensión de los factores estructurales y electrónicos de los complejos dinucleares de cobre que afectan su actividad catalítica. Con este fin, se han sintetizado nuevos ligantes derivados de imidazol y dos residuos de amina o aminoácidos, los cuales se encuentran en un entorno apto para la formación de compuestos dinucleares de cobre.

Los ligantes dinucleantes fueron sintetizados por medio de la reacción de Mannich en medio básico, obteniendo dos tipos diferentes, a los cuales se les ha clasificado como “abiertos” y “cerrados” debido a la estructura obtenida y al tipo de complejo dinuclear que forman.^{50,51,52,53,54,55}



Ligante “cerrado”



Ligante “abierto”

Figura 1.12. Estructuras de los ligantes “cerrados” y “abiertos”, obtenidos en nuestro grupo de trabajo.

⁵⁰ E.E., Mijangos., *Interacción de Cu²⁺ con el ligante 2-metil-bis-4,5-(metil-N-alanil)-imidazol*, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, **2001**.

⁵¹ G. Mendoza-Díaz, D. Willem, J. Reedijk, S. Gorter, L. Gasque, K.R. Thompson. *Inorganica Chimica Acta*. 339, 51, **2002**.

⁵² G. Mendoza-Díaz, W.L. Driessen, J. Reedijk. *Acta Crystallographic*. C52,960, **1996**.

⁵³ J.L., Olguin, *Compuestos dinucleares de cobre con ligantes derivados de imizadol y aminas*, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, **2003**.

⁵⁴ K.S.,Luna, *Compuestos dinucleares de cobre con ligantes derivados de imizadol y aminoacidos*, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, **2003**.

⁵⁵ A.M. Sosa, V.M. Ugalde, I. González, L. Gasque. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579, 103-111, **2005**.

Con los dos tipos de ligante se han obtenido compuestos dinucleares de cobre Cu(II) y se han estudiado sus respectivas estructuras cristalinas.

Con el ligante abierto Fenmeim⁵⁵ derivado del 2-metilimidazol, formaldehído y fenilalanina se obtuvo el complejo dinuclear que se muestra en la figura 1.13 A. La estructura cristalina del $[Cu_2(Fenmeim)(H_2O)_4]NO_3 \cdot H_2O$ muestra que ambos átomos de cobre se encuentran en entornos de coordinación equivalentes, generados por la desprotonación del grupo imidazol. La geometría que presentan es una pirámide cuadrada distorsionada, en cuyo plano se encuentran el nitrógeno imidazólico, el nitrógeno alifático, el oxígeno del carboxilato, y una molécula de agua; en la posición apical hay otra molécula de agua.

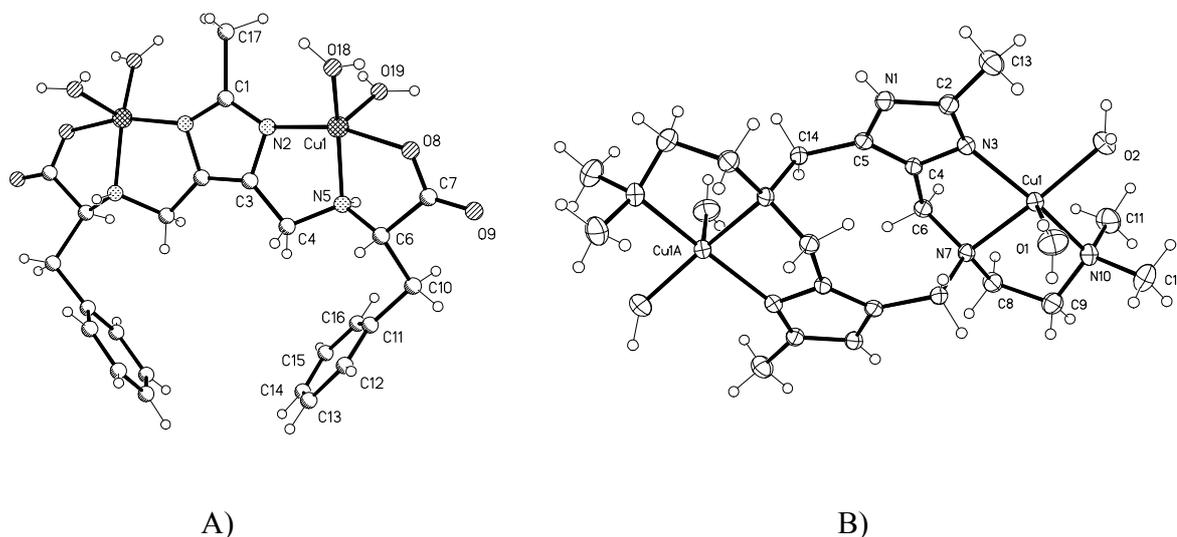


Figura 1.13. Estructuras cristalinas de los complejos
A) $Cu_2(Fenmeim)(H_2O)_4]NO_3 \cdot H_2O$ y B) $[Cu_2(H_2O)_4(Dimeim)](ClO_4)_4$.

Con el ligante cerrado Dimeim⁵³ derivado del 2-metilimidazol, formaldehído y N,N-dimetiletildiamina se han logrado cristalizar varios compuestos semejantes al variar el contraión. En todos los compuestos obtenidos, el entorno de coordinación tiene una geometría de pirámide cuadrada distorsionada. En la base de la pirámide se encuentran tres átomos de nitrógeno del ligante y la cuarta posición la ocupa una molécula de agua o un contraión. La posición apical en todos los casos es ocupada por una molécula de agua.

En la figura 1.13 B se muestra la estructura del catión $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Dimeim})]^{4+}$ obtenido a partir del $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Con este mismo ligante y la sal de cobre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ se lograron obtener cristales de dos compuestos con el mismo contraión, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Dimeim})](\text{BF}_4)_4$ y $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Dimeim})](\text{BF}_4)_2$. El segundo es un producto de hidrólisis del primero y se obtiene a un pH superior.

Para los compuestos cerrados y abiertos se han determinado, en estado sólido, momentos magnéticos muy por debajo de lo esperado para dos átomos de cobre(II), lo que indica una interacción antiferromagnética entre los iones metálicos. Estudios de RPE realizados en disolución muestran que la interacción entre los átomos de cobre es intramolecular a pesar de la gran distancia que existe entre ellos. Esta característica es relevante ya que, como se mencionó, los sitios activos de las enzimas tipo III presentan esta característica.

Adicionalmente, en nuestro grupo de trabajo se han realizado estudios cinéticos con ambos tipos de compuestos dinucleares de Cu(II) encontrándose, en forma general, que la actividad catalítica de los complejos con los ligantes cerrados es considerablemente mayor que la presentada por los complejos con los ligantes abiertos.^{55,56,57} Dentro de los compuestos con ligantes cerrados el complejo Cu_2Dimp derivado de 2-metilimidazol, formaldehído y 2-aminometilpiridina es el que presenta la mayor actividad catalítica.

1.6.1 Sistema modelo Cu_2Dimp

1.6.1.1 Generalidades

El ligante 2,8-dimetil-5,11-di-(2-metilpiridina)-1,4,5,6,7,10,11,12-octahidroimidazo-[4,5-h]-imidazo[4,5-c][1,6] diazecina (*Dimp*) se sintetizó por medio de una reacción de Mannich en medio básico que permite la aminometilación del anillo imidazólico por la condensación de formaldehído y aminas (figura 1.14).⁵⁶

⁵⁶ L. González, Estructura y reactividad del complejo dinuclear de Cu(II) con un ligante derivado de imidazol y piridina, **2005**, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México.

⁵⁷ I. A. Membrillo, Estudio de las propiedades electroquímicas y catalíticas de complejos dinucleares de cobre(II), **2005**, Tesis, Facultad de Química, UNAM, México.

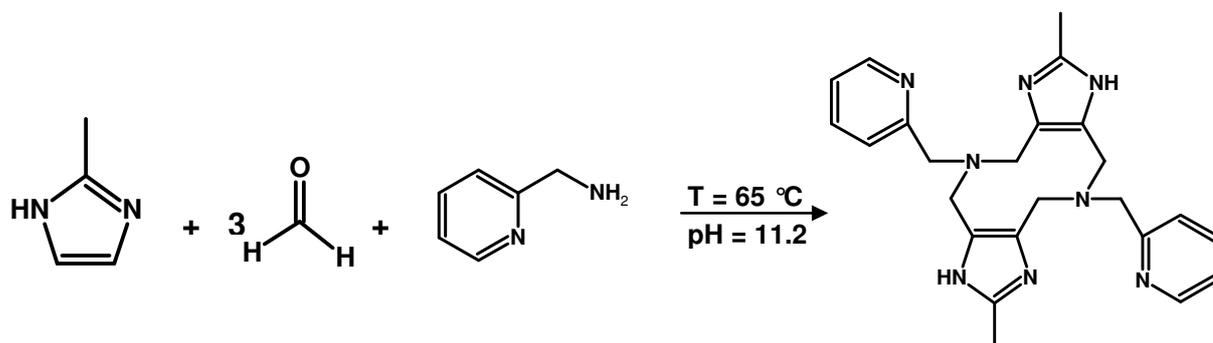


Figura 1.14. Reacción de Mannich para la síntesis de ligante *Dimp*.

Con el ligante *Dimp* “tipo cerrado” se obtuvieron dos complejos dinucleares de cobre(II) semejantes al variar el contraión. De ambos complejos se obtuvieron cristales de calidad adecuada a los cuales se les determinó su estructura molecular y cristalina, en estado sólido, por medio de difracción de rayos X.⁵⁶

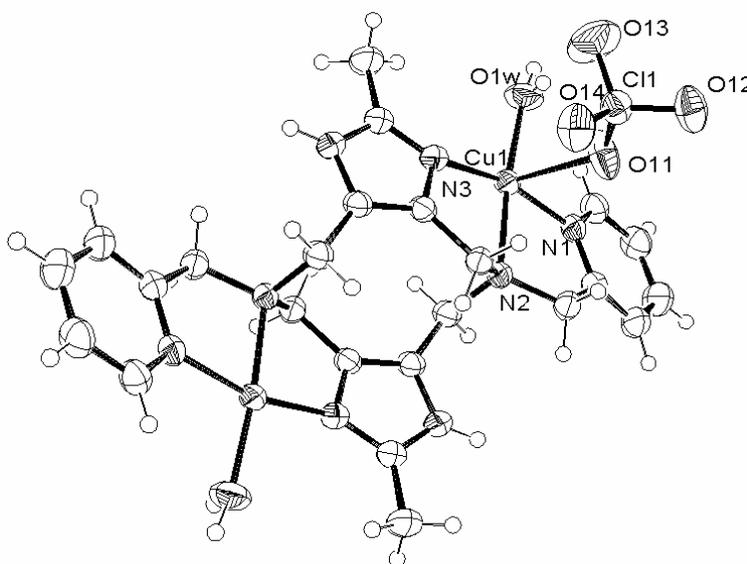


Figura 1.15. Estructura de rayos X del compuesto $[Cu_2Dimp(H_2O)_2](ClO_4)_4$.

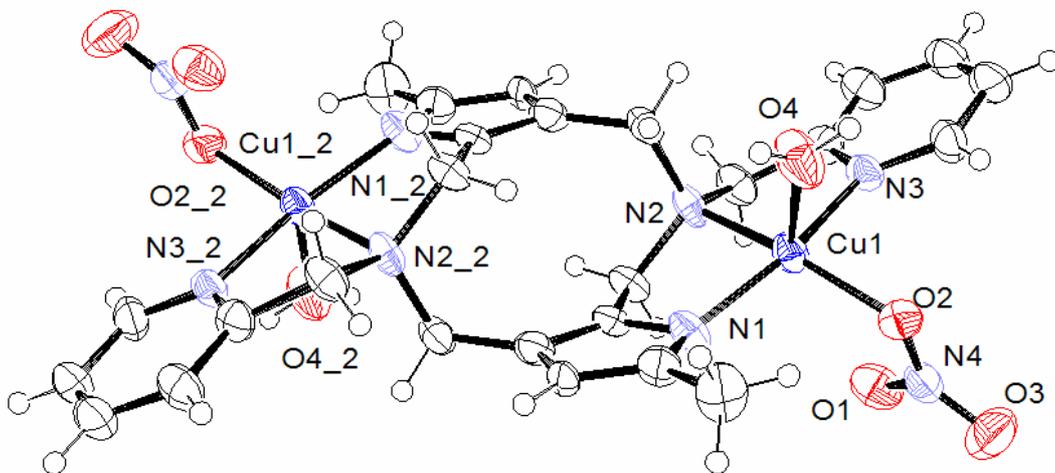


Figura 1.16. Estructura de rayos X del compuesto $[Cu_2Dimp(H_2O)_2](NO_3)_4$.

De acuerdo con los datos presentados se puede observar que los átomos de cobre se encuentran en entornos de coordinación equivalentes, en una geometría tetragonal con interacciones axiales débiles. Los átomos donadores coordinados a los átomos de cobre son los nitrógenos del ligante *Dimp* (N- de la piridina, N-amina terciaria y N-imidazol), y una molécula de agua que ocupa la cuarta posición. En las posiciones axiales se encuentran dos iones perclorato o nitrato a una distancia de enlace mayor que la de los otros átomos coordinados, como se suele esperar en los compuestos de cobre(II) por efecto de Jahn Teller. Cada ion perclorato o nitrato se encuentra puenteando a dos núcleos de cobre de dos moléculas de Cu_2Dimp distintas. La distancia $Cu \cdots Cu$ es 7.36 \AA . Este complejo también presenta un momento magnético muy por debajo de lo esperado, $\mu_{\text{eff}} = 1,29 \text{ MB}$ por átomo de cobre.

1.6.1.2 Estudio cinético del sistema modelo Cu_2Dimp

El estudio cinético del Cu_2Dimp se llevó a cabo siguiendo por UV-vis la reacción modelo⁵⁶ que se presenta en la figura 1.17.



Figura 1.17. Reacción modelo: oxidación del 3,5-di-ter-butilcatecol.

Esta reacción es ampliamente utilizada para medir las propiedades catalíticas de compuestos dinucleares de cobre, debido a que la formación de la 3,5-di-ter-butil-*o*-quinona (DTBQ) que se obtiene como producto es fácil de analizar espectrofotométricamente (absorción característica en 400 nm) y a que el potencial del par rédox para el sistema catecol/quinona es relativamente bajo.^{3,34,37}

Esta reacción de oxido-reducción utiliza como sustrato el 3,5-di-ter-butilcatecol (H₂DTBC), al complejo Cu_2Dimp como catalizador y como agente oxidante al O₂.

El estudio cinético del Cu_2Dimp se realizó en cuatro medios MeCN/H₂O 1:1 ($\epsilon_0 = 1624.39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a pHs 7.5 y 8.5 y en MeOH/H₂O 1:1 ($\epsilon_0 = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a pHs 7.5 y 8.5.

Con el estudio de la variación del pH se obtuvo el valor óptimo para cada una de las mezclas de disolvente MeCN/H₂O ($\text{pH}_{\text{óptimo}} = 8.5$) y en MeOH/H₂O ($\text{pH}_{\text{óptimo}} = 7.5$), figura 1.18. También con este estudio se determinó que aún sin la presencia del catalizador la oxidación del H₂DTBC puede ocurrir mediante una catálisis básica.

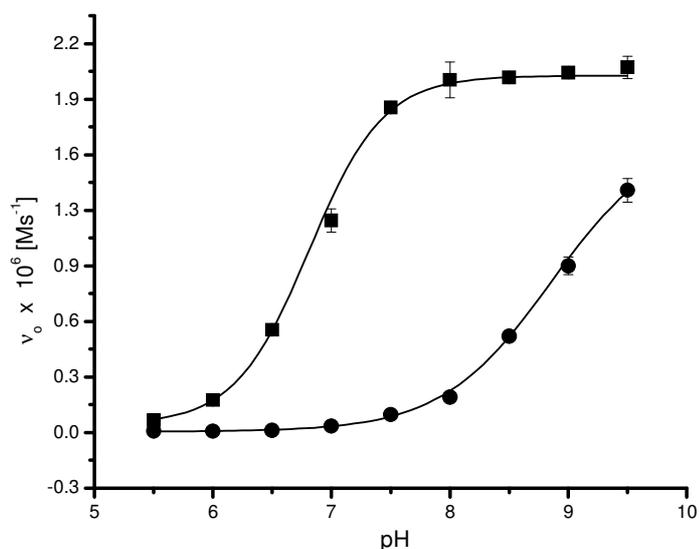


Figura 1.18. Rapidez inicial vs pH en MeOH/H₂O, 1:1. (●) Actividad presentada por el medio. (■) Actividad presentada por el complejo Cu₂Dimp.

Los resultados obtenidos del estudio cinético en los cuatro medios de estudio muestran un comportamiento típico de una cinética enzimática tipo Michaelis-Menten, por lo que este modelo fue empleado para determinar los parámetros cinéticos, tabla 1.1.

Catalizador	pH	Disolvente	V _{max} [Ms ⁻¹]	K _M [M]	k _{cat} [s ⁻¹]	k _{cat} /K _M [M ⁻¹ s ⁻¹]
Cu ₂ Dimp	7.5	MeCN/H ₂ O	7.53 × 10 ⁻⁶	7.26 × 10 ⁻³	0.025	3.4
	8.5		11.47 × 10 ⁻⁶	2.23 × 10 ⁻³	0.038	34.4
	7.5	MeOH/H ₂ O	2.36 × 10 ⁻⁶	0.52 × 10 ⁻³	0.079	152.6
	8.5		3.52 × 10 ⁻⁶	0.48 × 10 ⁻³	0.080	168.3

Tabla 1.1. Parámetros cinéticos obtenidos para el complejo Cu₂Dimp en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5.

En el modelo de catálisis enzimática de Michaelis-Menten, el catalizador se combina reversiblemente con su sustrato para formar el complejo catalizador-sustrato [Cat-S] que subsecuentemente se rompe para formar el producto, hecho que regenera al catalizador. El modelo para una molécula de sustrato se muestra a continuación:



Los valores de los parámetros mostrados en la tabla anterior pueden ser comparados en función de: la inestabilidad del intermediario (K_M), la transformación del sustrato a producto (k_{cat}), la rapidez máxima de reacción (V_{max}) y la eficacia del catalizador (k_{cat}/K_M). Donde:

$$K_M = \frac{(k_2 + k_3)}{k_1}, \quad k_{cat} = k_3 \quad y \quad V_{max} = k_{cat} [Cat]_{Total}$$

Los parámetros cinéticos del estudio catalítico muestran que la eficiencia catalítica (k_{cat}/K_M) del Cu_2Dimp depende en gran parte de las condiciones de trabajo en las cuales se lleve a cabo la catálisis. Obteniéndose una mayor actividad en la mezcla de disolventes MeOH/H₂O y a valores de pH altos. Es importante mencionar que el complejo Cu_2Dimp muestra una eficiencia catalítica intermedia si se compara con otros compuestos dinucleares informados en la literatura a pesar de tener una distancia relativamente grande entre los dos iones de cobre, de 7.36 Å.

Los resultados del estudio cinético de los distintos compuestos dinucleares de cobre que se han obtenido en nuestro grupo de trabajo muestran que la actividad catalítica, en general, es mayor a pHs altos y en la mezcla MeOH/H₂O.

El estudio cinético realizado con distintos compuestos dinucleares de cobre(II) con ligantes de tipo cerrado muestra que el Cu_2Dimp es uno de los más activos,^{56,57} por lo cual se eligió este complejo para llevar a cabo un estudio voltamperométrico de la reacción de oxidación del H₂DTBC (dicho estudio constituye el punto medular de esta tesis) con el objetivo de explicar las diferencias que se observan en la actividad catalítica en los distintos medios. Debido a que las propiedades redox de las especies que participan en la catálisis son de fundamental importancia para el óptimo funcionamiento del ciclo catalítico, se ha llevado a cabo un estudio electroquímico sistemático de cada una de las especies que participan en la reacción de oxidación del H₂DTBC, así como de las mezclas de ellas en los diferentes medios en los que se ha probado su actividad catalítica. El estudio electroquímico de las especies se siguió mediante la técnica de

voltamperometría cíclica (VC), por lo cual resulta oportuno mencionar las características más importantes de esta técnica.

1.7 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica o de barrido triangular es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para llevar a cabo la caracterización electroquímica de diversas especies^{12,13,43,41,46,55,58} Con esta técnica es posible obtener datos termodinámicos, como los potenciales rédox, información de la cinética de las reacciones de transferencia electrónica y de reacciones químicas acopladas a estos procesos.

En voltamperometría cíclica,^{59,60} la información sobre una especie química se deduce a partir de registros de intensidad de corriente en función del potencial aplicado durante un barrido a velocidad constante; 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; el barrido de potencial se realiza 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 1.19). 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).

⁵⁸ Bott, A. *Current Separation*, **1999**, 18, 47.

⁵⁹ Bard, A.J.; Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, Wiley, Nueva York, **2001**

⁶⁰ Skoog, D. A. Holler, F.J. Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5a. edición. Mc. Graw-Hill, España, **2001**

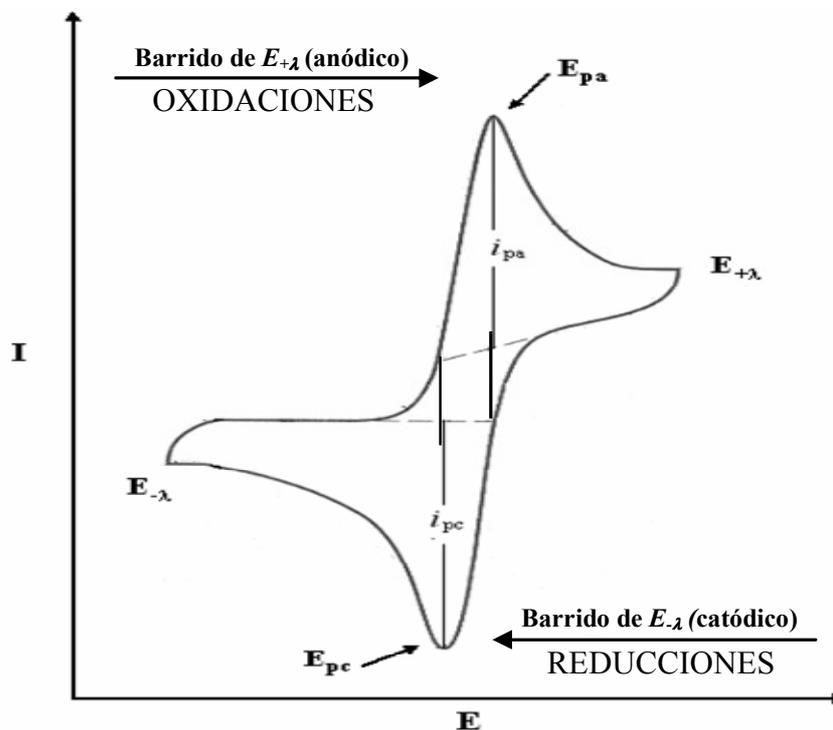


Figura 1.19. Voltamperograma cíclico típico de un sistema reversible.

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 farádica de reducción, que dependerá de la transferencia de electrones, hasta llegar a un máximo de corriente o pico; posteriormente la corriente dependerá 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 se invierte el sentido del barrido, es posible detectar a dicha especie, obteniéndose así un pico de oxidación de igual magnitud que el primero (sistema rápido o reversible sin reacciones químicas acopladas (ver figura 1.19).

Algunos parámetros electroquímicos importantes que se obtienen en los voltamperogramas cíclicos son: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}), corriente de pico catódico (i_{pc}) y corriente de pico anódico (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 rédox del par analizado.

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

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

Donde: E^0 = potencial rédox estándar; n= número de electrones intercambiados; D= coeficiente de difusión; R= constante de los gases F= constante de Faraday y T= temperatura.

El potencial de media onda, $E_{1/2}$, a 25°C esta dado por: $E_{1/2} = (E_{pa} - E_{pc})/2$

$$E_{1/2} = E^0 + 0.285/n$$

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.

2 Objetivos

Hipótesis:

En el ciclo catalítico de la reacción de oxidación del H₂DTBC, las propiedades electroquímicas de las especies que actúan influyen determinantemente. Por lo cual, el estudio electroquímico permitirá explicar los distintos valores obtenidos en la actividad, con uno de los complejos, *Cu₂Dimp*.

- La capacidad oxidante del *Cu₂Dimp* en los distintos medios de estudio influye directamente en la oxidación del H₂DTBC.
- La solubilidad y reactividad del O₂ son de fundamental importancia para mantener el ciclo catalítico.
- Una alta estabilidad de los intermediarios en el ciclo catalítico promueve una baja actividad catalítica.

Objetivo General

- ❖ Realizar por medio de la técnica de voltamperometría cíclica un estudio electroquímico de la reacción de oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol catalizada por el compuesto *Cu₂Dimp* en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5.

Objetivos particulares:

- ❖ Realizar estudios voltamperométricos de las especies que participan en la reacción de oxidación: *Cu₂Dimp*, H₂DTBC y O₂.
- ❖ Evaluar el cambio en el comportamiento voltamperométrico de las especies químicas estudiadas de manera individual y cuando se encuentran en presencia de otra de ellas.
- ❖ Realizar el estudio voltamperométrico de la reacción de oxidación del H₂DTBC, con las tres especies involucradas en el ciclo catalítico.

- ❖ Utilizar los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico para racionalizar la diferencia de actividad catalítica del Cu_2Dimp , en los distintos medios de estudio.

3 Resultados y discusión

El estudio cinético realizado en nuestro grupo de trabajo para distintos complejos dinucleares de cobre muestran que la eficiencia catalítica de éstos, depende primordialmente de dos factores: pH y disolvente.^{53,55,56,57} Uno de estos compuestos es el *Cu₂Dimp*, el cual presenta una importante actividad catalítica en la oxidación de catecoles. La actividad de este sistema varía considerablemente al cambiar la mezcla de disolventes o el pH en el que se lleva a cabo la reacción, siendo mucho más activo en MeOH/H₂O y a valores altos de pH.⁵⁶

Ya que en el ciclo catalítico de la oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol (**H₂DTBC**) se llevan a cabo una serie de reacciones rédox y como las propiedades rédox de las especies que participan en la catálisis y específicamente las del catalizador son de fundamental importancia para el óptimo funcionamiento del ciclo catalítico, se ha llevado a cabo un estudio electroquímico de cada una de las especies, así como de las mezclas de ellas en los diferentes medios en los que se ha probado su actividad catalítica.

El comportamiento electroquímico de las especies se siguió mediante la técnica de voltamperometría cíclica (**VC**), que es una técnica que presenta alta sensibilidad a las condiciones experimentales de trabajo. Esta técnica se eligió porque las perturbaciones de potencial aplicadas a los sistemas estudiados se presentan en forma gráfica, lo que permite una interpretación cualitativa rápida del comportamiento rédox de un sistema.

El estudio electroquímico de las especies que participan en el ciclo catalítico de la oxidación del H₂DTBC se llevó a cabo en tres etapas:

Etapas 1. Estudio electroquímico de cada una de las especies: *Cu₂Dimp*, H₂DTBC y O₂. En esta etapa se estudió a cada una de las especies por separado.

Etapas 2. Estudio electroquímico de las mezclas de dos componentes: (*Cu₂Dimp* + O₂), (H₂DTBC + O₂) y (H₂DTBC + *Cu₂Dimp*).

Etapa 3. Estudio electroquímico de la mezcla de los tres componentes: ($Cu_2Dimp + H_2DTBC + O_2$).

Todos los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en cada uno de los medios en los cuales se midió la actividad catalítica:

- MeCN/H₂O pH= 7.5
- MeCN/H₂O pH= 8.5
- MeOH/H₂O pH= 7.5
- MeOH/H₂O pH= 8.5

3.1 Estudio electroquímico de las especies: Cu_2Dimp , H_2DTBC y O_2

Como una primera aproximación para poder abordar este proyecto, se llevó a cabo el estudio electroquímico de cada una de las especies que participan en el ciclo catalítico: Cu_2Dimp , H_2DTBC y O_2 . Por lo tanto, en esta etapa se analizan los voltamperogramas de las especies mencionadas anteriormente.

3.1.1 Voltamperometría cíclica del Cu_2Dimp

Como se mencionó anteriormente los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la actividad catalítica de enzimas de cobre no se ha elucidado por completo. Sin embargo, a partir de estudios realizados sobre la catecol oxidasa y sobre algunos 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)^{4,33,38} lo que permite centrar la atención en las propiedades rédox de los iones metálicos, las cuales representan un factor determinante en la actividad catalítica.

En esta sección se describen los voltamperogramas obtenidos del complejo Cu_2Dimp en los medios MeCN/H₂O y MeOH/H₂O, ambos a pHs = 7.5 y 8.5.

Características del Cu_2Dimp

Para poder analizar los estudios voltamperométricos del complejo, resulta oportuno mencionar las características más relevantes del Cu_2Dimp . La estructura de este compuesto se muestra en la figura 3.1. El Cu_2Dimp muestra dos sitios de coordinación equivalentes, en los cuales se puede observar que cada átomo de cobre se encuentra coordinado a tres nitrógenos del ligante $Dimp$. De acuerdo con lo previamente reportado,⁵⁶ la estructura de este compuesto se mantiene en disolución observándose en algunos casos únicamente intercambio de los ligantes exógenos. También es importante mencionar que el ligante $Dimp$ es un sistema no electroactivo en las condiciones de trabajo empleadas, por lo que el comportamiento electroquímico del complejo dependerá únicamente de los centros metálicos.

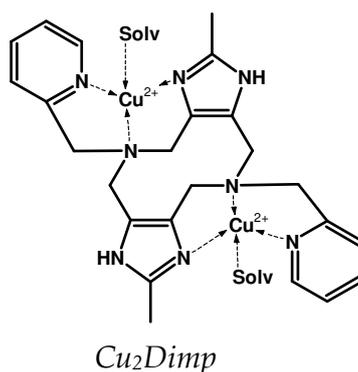


Figura 3.1. Estructura del complejo Cu_2Dimp

3.1.1.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pH= 7.5

El estudio voltamperométrico de una disolución 1 mM de Cu_2Dimp se muestra en la figura 3.2. Los voltamperogramas fueron obtenidos tanto en sentido anódico como catódico. Previamente se obtuvo el dominio de electroactividad en este medio. El VC obtenido 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 de reducción son idénticas a las obtenidas en los VC en sentido catódico; por tal motivo sólo se muestran los VC en sentido catódico. El voltamperograma típico para el Cu_2Dimp presenta una señal de

reducción (**Ic**) con potencial de pico catódico (E_{pc}) en -0.423 V y una señal de oxidación con potencial de pico anódico (E_{pa}) en -0.095 V.

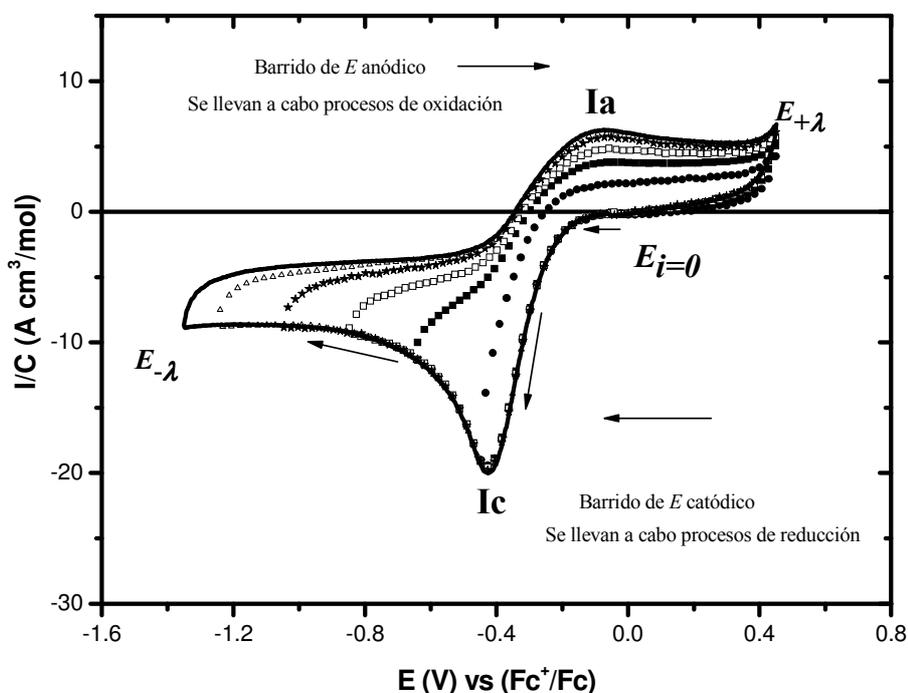


Figura 3.2. Voltamperogramas cíclicos del complejo Cu_2Dimp (1 mM) en $MeCN/H_2O$: 1:1 a $pH= 7.5$ variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo ($7.1 mm^2$) a una velocidad de $0.1Vs^{-1}$, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Con el propósito de explicar la aparición de un solo pico de reducción (**Ic**) para el compuesto bimetalico estudiado, primero se consultaron algunos trabajos reportados con sistemas similares.

Los estudios sobre el comportamiento electroquímico de sistemas bimetalicos son numerosos y sus resultados muy variados.^{38,47} Algunos, como el de Tabbi¹ y sus colaboradores incluyen sistemas bimetalicos de cobre con estructuras simétricas cuya electroquímica presenta una sola señal para las dos reducciones $Cu^{II}LCu^{II} \rightarrow Cu^ILCu^I$, que se llevan a cabo de forma simultánea. En contraste, por ejemplo Gagné⁴⁶ reporta un sistema bimetalico simétrico con dos procesos de reducción sucesivos distinguibles para

¹ Tabbi, G.; Driessen, W.L.; Reedijk, J.; Bonomo, R.P.; Veldman, N. y Spek, A.L., *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1168.

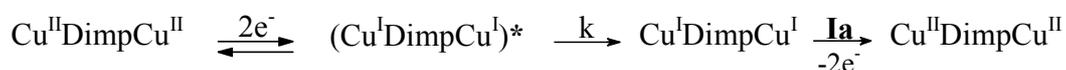
el que incluso, es posible aislar la especie mixta $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCu}^{\text{I}}$. Coughlin² por su parte, observa ambos comportamientos en una serie de compuestos análogos. La variedad en los comportamientos se atribuye al diferente grado de acoplamiento que puede darse entre los dos sitios metálicos o bien a la estabilidad de las especies con estados de oxidación mixtos.

Con base en lo informado y con el estudio de variación de potencial de inversión ($E_{-λ}$) es posible asignar el proceso electroquímico asociado a la señal **Ic**. El complejo Cu_2Dimp tiene dos iones cobre con entornos de coordinación idénticos y en los voltamperogramas sólo se observa una sola señal de reducción, por lo cual se sugiere que los potenciales de reducción de ambos centros metálicos son muy parecidos, de tal forma que no se pueden diferenciar los dos posibles picos de reducción. A partir de esto se puede proponer que el pico **Ic** corresponde a la señal de reducción de los dos iones de cobre, es decir se lleva a cabo el proceso global $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$. Resultados similares han sido reportados para diversos sistemas modelo de enzimas de cobre tipo III, en dichos estudios electroquímicos sólo se observa un proceso de reducción el cual involucra una transferencia de dos electrones, uno por cada cobre, por lo que se propone que se lleva a cabo una transferencia monoelectrónica por cada ion metálico al mismo potencial⁴⁶. El valor del ΔE_p obtenido para el Cu_2Dimp en este medio es 0.097 V, lo que indica que el proceso de transferencia electrónica es lento.

La señal de oxidación **Ia**, como se observa en los voltamperogramas no es una señal típica de un sistema reversible, ya que es una señal ancha y la corriente de pico anódico ($i_{pa}=6.26 \text{ Acm}^3/\text{mol}$) es menor a la corriente de pico catódico ($i_{pc}=18.84 \text{ Acm}^3/\text{mol}$). La asimetría de las señales de reducción (**Ic**) y oxidación (**Ia**) puede asociarse a la intervención de reacciones químicas acopladas que se llevan a cabo con las especies que se generan en el proceso de reducción. Adicionalmente, la señal **Ia** muestra una dependencia con el potencial de inversión $E_{-λ}$, es decir, con el tiempo de electrolisis, por lo que posiblemente la señal de oxidación **Ia** se debe a una especie de cobre (I) que se

² Coughlin, P.; Lippard, S.J., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1446

forma lentamente. De esta forma la señal **Ia** se atribuye a la oxidación de una especie de Cu(I) coordinado al *Dimp*, producto de las reacciones acopladas.



Es importante mencionar que la señal **Ia** se debe a la oxidación de una especie del tipo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$, lo cual se observa claramente cuando se comparan los VC de la sal de $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)\text{PF}_6$ (hexafluorofosfato de tetrakis acetonitril de cobre(I)) con el VC del Cu_2Dimp en las mismas condiciones de trabajo, (figura 3.3). La señales I y II corresponden a los procesos globales: señal **I** $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ y señal **II** $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$.

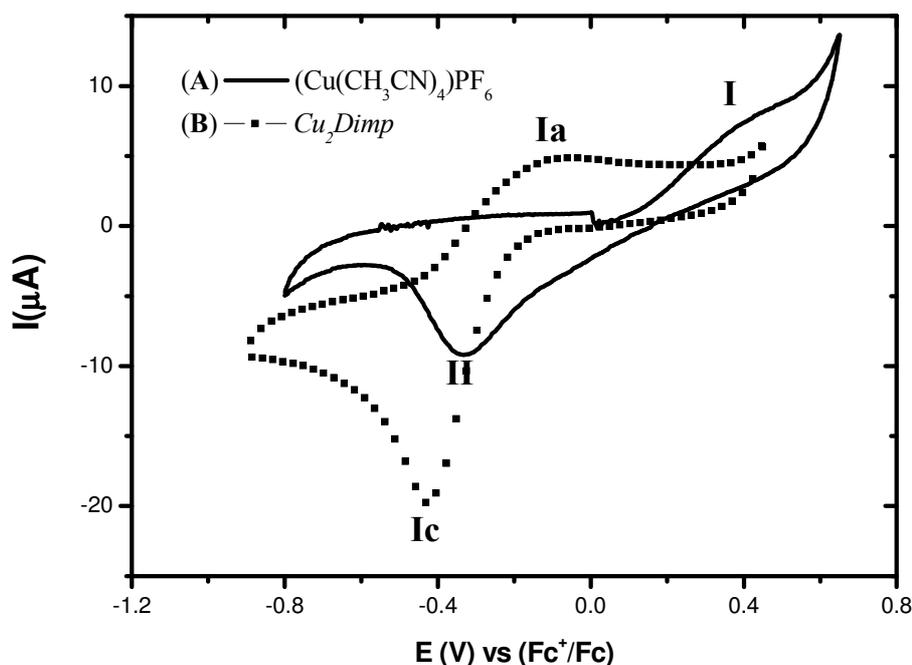


Figura 3.3. Voltamperogramas cíclicos: (A) del complejo Cu_2Dimp (1 mM) y (B) la sal $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)\text{PF}_6$ (1 mM) en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 7.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 V s^{-1} , usando *Hepes* (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

3.1.1.2 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pH= 8.5

El voltamperograma típico de una disolución 1 mM de *Cu₂Dimp* a pH= 8.5 se muestra en la figura 3.4. Los voltamperogramas se obtuvieron en sentido catódico. El comportamiento electroquímico del *Cu₂Dimp* en MeCN/H₂O a pH= 8.5 es muy similar al observado en MeCN/H₂O a pH= 7.5. El VC presenta una sola señal de reducción **Ic** con $E_{pc} = -0.465$ V y una señal muy ancha de oxidación **Ia** con $E_{pa} = -0.080$ V.

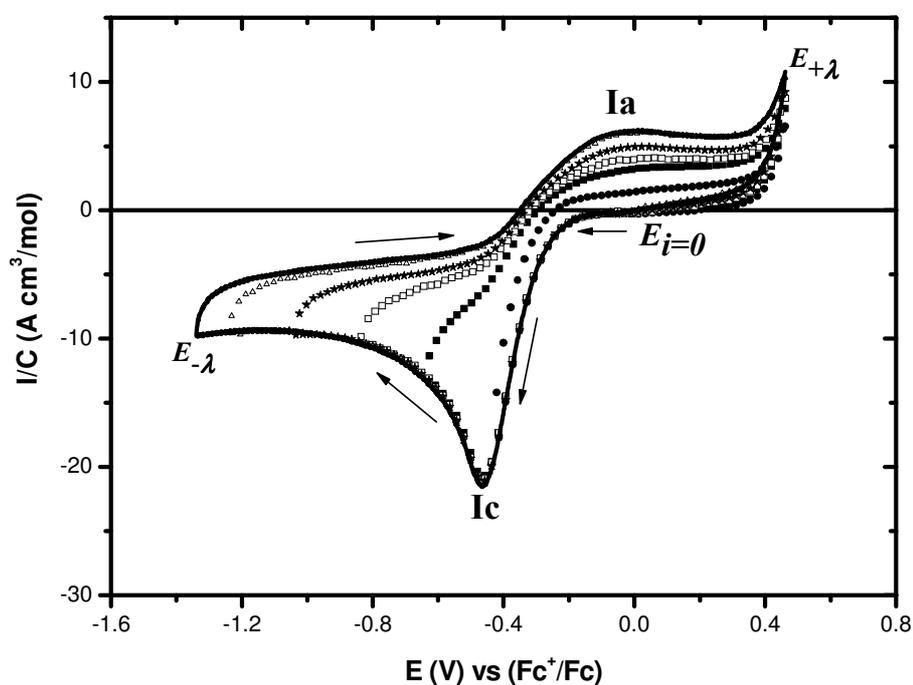


Figura 3.4. Voltamperogramas cíclicos del complejo *Cu₂Dimp* (1 mM) en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 8.5 variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Con base en lo discutido en la sección 3.1.1.1, el pico **Ic** es asignado a la reducción simultánea de los dos iones de cobre de la especie $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}}$. Al igual que en MeCN/H₂O a pH= 7.5 el valor de $i_{pa}/i_{pc} = 0.275$ es menor a uno y el valor de ΔE_p es 0.099 V.

3.1.1.3 Comparación del comportamiento electroquímico en MeCN/H₂O a pHs 7.5 y 8.5

Como se discutió anteriormente el comportamiento electroquímico del Cu_2Dimp en la mezcla MeCN/H₂O, en ambos valores de pH, ocurre por un proceso irreversible. El proceso de reducción ocurre por un proceso de transferencia electrónica lenta con reacciones químicas acopladas (RQAs) a los procesos electroquímicos. Es importante mencionar que para un sistema reversible donde no hay reacciones químicas acopladas, el valor de E_p no varía con la velocidad de barrido de potencial. En el estudio electroquímico del Cu_2Dimp realizado a diferentes velocidades de barrido se observa claramente una variación en el E_{pc} con la velocidad (73 mV/dec.), lo cual sustenta la existencia de RQAs (en todos los estudios voltamperométrico se corrigió la caída ohmica).

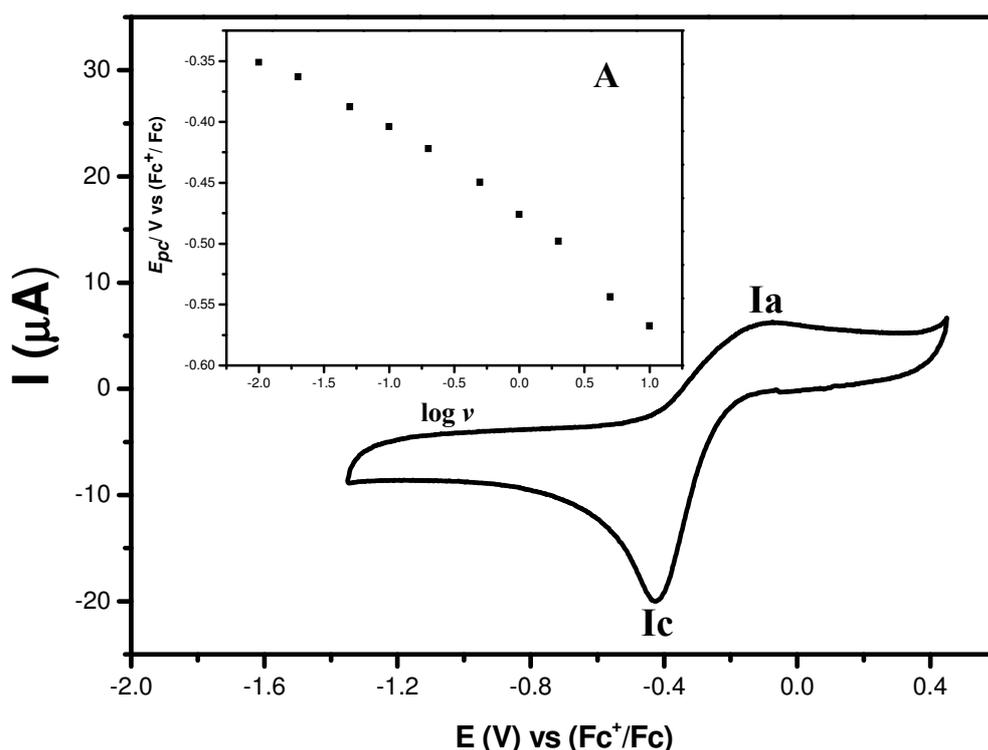


Figura 3.5. Voltamperograma cíclico del complejo Cu_2Dimp (1 mM) en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH. (A) Variación del potencial de pico catódico con la velocidad de barrido.

Estas reacciones acopladas pueden incluir cambios en la esfera de coordinación de los iones de cobre de la especie reducida $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$. Ya que es bien conocido que el acetonitrilo estabiliza al Cu^{I} se puede proponer que:

- Antes de que se realice el proceso electroquímico, cada uno de los iones de cobre(II) se encuentra coordinado a tres átomos de N del ligante *Dimp*, completando su número de coordinación de cinco o seis con dos o tres moléculas de agua. Esta propuesta se hizo con base en que el $\text{Cu}(\text{II})$ se encuentra coordinado a un grupo imidazol, el cual al ser un ligante aceptor π aumentará la dureza relativa de los iones de Cu^{II} favoreciendo así la coordinación de éste con ligantes duros como el agua.

Cuando se lleva a cabo el proceso de reducción para generar la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$, muy posiblemente parte de la especie de Cu^{I} desplaza a las moléculas de agua para coordinarse a moléculas de MeCN, ya que por el principio de ABDB (ácidos y bases duros y blandos), el Cu^{I} al ser un ácido blando se estabilizará más con bases blandas como el MeCN, lo cual explica la asimetría de las señales de reducción y oxidación en el VC del Cu_2Dimp .

- O bien, que el Cu^{I} se descoordine de alguno de los átomos donadores del *Dimp* y éste se coordine a moléculas de acetonitrilo, además de reducir su número de coordinación a cuatro, puesto que se sabe que el Cu^{I} se estabiliza en entornos tetraédricos. En la figura 3.6 se presenta el esquema propuesto para explicar los procesos electroquímicos del Cu_2Dimp .

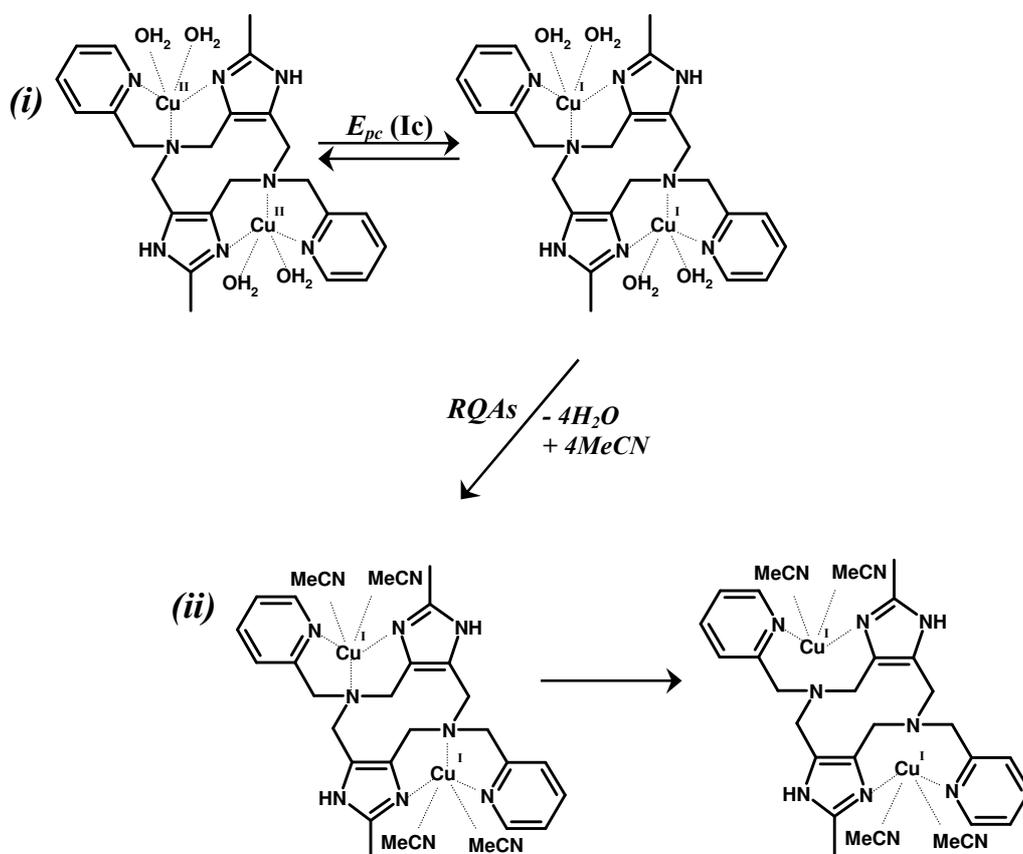


Figura 3.6. (i) Esquema de los procesos electroquímicos que sufre el Cu_2Dimp ; (ii) Propuesta de una de las reacciones químicas acopladas (RQAs) a los procesos electroquímicos en donde se muestra la salida de 4 moléculas de agua y la coordinación de 4 moléculas de acetonitrilo.

Por lo tanto, la coordinación de moléculas de acetonitrilo, como el cambio en el número de coordinación de las especies de Cu^{I} , justifica la irreversibilidad química del Cu_2Dimp en este medio. De acuerdo a los parámetros $\delta E_p / \delta \log v$ y $\Delta E_{p/2}$ se propone que el mecanismo de reducción en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ es secuencial, sin embargo, la descripción detallada de los procesos químicos ligados a las transferencias electrónicas es un tema que se abordará en trabajos futuros por el grupo de investigación involucrado.

Al comparar el efecto del pH en la mezcla $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, se puede ver que conforme se aumenta el pH, el valor del E_{pc} es ligeramente menos negativo a $\text{pH} = 7.5$

($E_{pc} = -0.423$ V) que a pH= 8.5 ($E_{pc} = -0.465$ V), esto quiere decir que el Cu_2Dimp es un mejor oxidante a pH= 7.5.

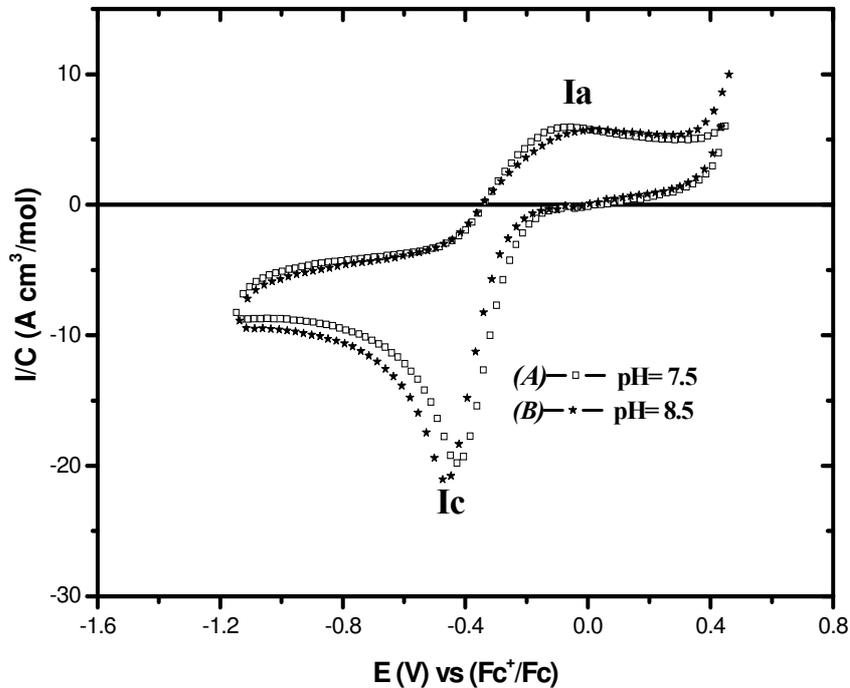


Figura 3.7. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos del complejo Cu_2Dimp (1 mM) en MeCN/ H_2O ; 1:1 a (A) pH= 7.5 y (B) pH= 8.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

3.1.1.4 Estudios en MeOH/ H_2O 1:1 a pH= 7.5

El estudio electroquímico del Cu_2Dimp en la mezcla MeOH/ H_2O a pH= 7.5 se inició obteniendo voltamperogramas en sentido anódico y catódico de una disolución 0.55 mM. Las distintas concentraciones utilizadas del Cu_2Dimp en los diferentes medios de estudio, se debe a que el complejo en las mismas condiciones de trabajo es poco soluble en la mezcla MeOH/ H_2O . 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 de reducción son idénticas a las obtenidas en los VC en sentido catódico; por lo anterior sólo se muestran los VC obtenidos en sentido catódico. El

voltamperograma típico del complejo Cu_2Dimp en MeOH/H₂O a pH= 7.5 se muestra en la figura 3.8. Al igual que en los VC obtenidos en la mezcla MeCN/H₂O sólo se observa una señal de reducción ancha **Ic** con $E_{pc} = -0.559$ V y una señal de oxidación **IIIa** con E_{pa} entre -0.088 V y 0.125 V.

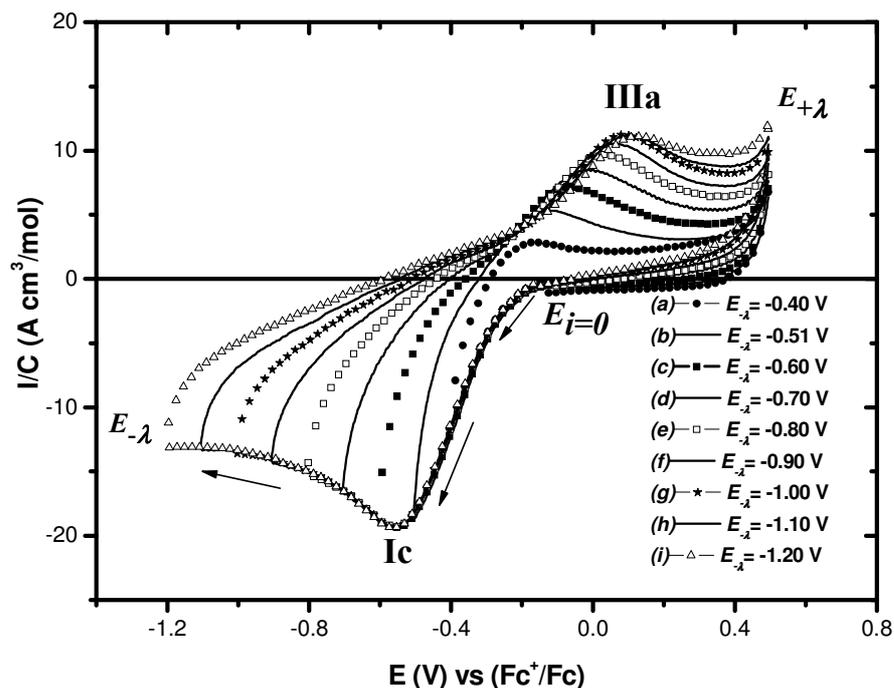


Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos del complejo Cu_2Dimp (0.55 mM) en MeOH/H₂O; 1:1 a pH= 7.5 variando el $E_{-λ}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Como se puede observar en estos VC, la señal **Ic** es mucho más ancha que la observada en MeCN/H₂O, cuando se mide la diferencia de potencial de pico medio ($\Delta E_{p/2} = E_p - E_{p/2}$) se obtiene un valor de 0.174 V, el cual es mayor que el obtenido en MeCN/H₂O ($\Delta E_{p/2} = 0.097$ V). Este cambio en el valor de $\Delta E_{p/2}$, posiblemente se debe a que en la mezcla MeOH/H₂O hay una diferencia mayor entre los potenciales de cada una de las reducciones de $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ en el complejo, provocando que la señal **Ic** sea más ancha, sin embargo, a pesar de este mayor cambio, no es posible observar las dos señales de reducción. Por lo cual, y de acuerdo con lo discutido anteriormente la señal **Ia** se

asigna a la reducción de los dos iones de cobre del Cu_2Dimp , $Cu^{II}DimpCu^{II} + 2e^- \rightarrow Cu^I DimpCu^I$.

En los VC de la figura 3.8 se puede observar que la señal **IIIa** presenta una dependencia con el potencial de inversión $E_{-λ}$. Esta señal se mueve a potenciales más positivos cuando el $E_{-λ}$ es más negativo y la corriente de esta señal aumenta. El potencial de oxidación de la señal **IIIa** cuando se ha llevado a cabo el proceso de reducción ($E_{-λ} = -0.8V$) en la superficie del electrodo es $E_{pa} = 0.035V$, este potencial sugiere que el proceso completo es lento, pues se encuentra a un potencial mucho más positivo que el potencial de reducción, E_{pc} , por lo que debe corresponder a la oxidación de una especie diferente a la que se redujo. Posiblemente la señal **IIIa** se deba a la oxidación de una especie de Cu^I parcialmente coordinado al ligante cuyo proceso evoluciona con el tiempo, lo que provoca que el potencial de pico de la señal **IIIa** sea diferente en cada potencial de inversión $E_{-λ}$.

Para tratar de explicar la aparición de la señal **IIIa** se realizó el estudio voltamperométrico del $Cu(NO_3)_2$ en la mezcla MeOH/H₂O a pH= 7.5.

3.1.1.4.1 Estudio voltamperométrico del compuesto $Cu(NO_3)_2$

El voltamperograma típico del $Cu(NO_3)_2$ en la mezcla MeOH/H₂O a pH= 7.5 se presenta en la figura 3.9.

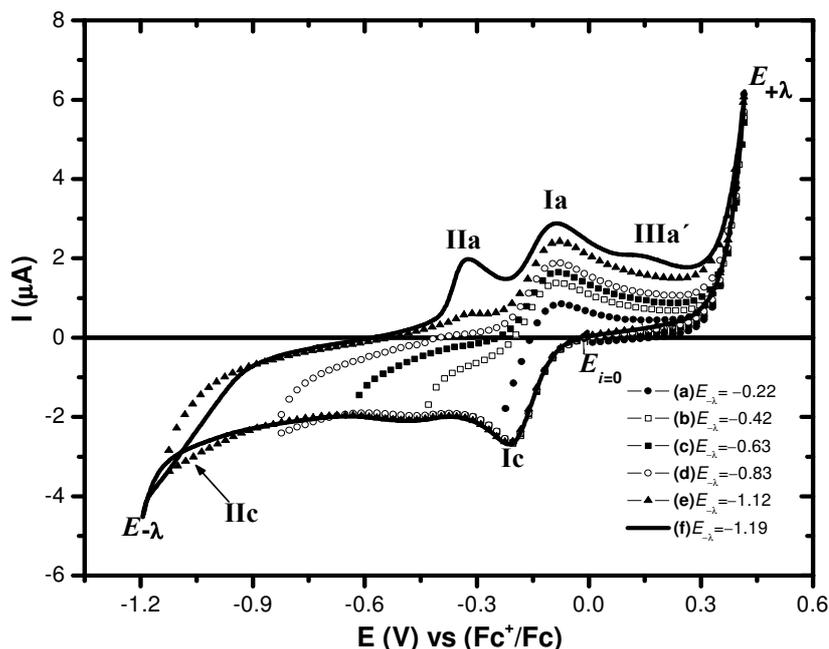


Figura 3.9. Voltamperogramas cíclicos del complejo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.25 mM) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH}=7.5$ variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Con base en el estudio de variación de $E_{-\lambda}$, se asignaron cada una de las señales mostradas en los VC del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La señal **Ic** ($E_{pc}=-0.209\text{V}$) se asigna al proceso $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ y la señal **IIc** ($E_{pc}=-1.10\text{V}$) es atribuida tanto al proceso de reducción $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ como a la reducción del disolvente. La señal **IIa** ($E_{pa}=-0.324\text{V}$) corresponde a la oxidación del Cu^0 , ya que esta señal aparece solamente cuando se realiza la reducción $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ (**IIc**). De los VC se puede ver que la señal **Ia** ($E_{pa}=-0.087\text{V}$) muestra una clara dependencia con la señal **Ic**, por lo que a esta señal se le asocia el proceso $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

La señal **IIIa'** ($E_{pa}=0.124\text{V}$) sólo aparece cuando se lleva a cabo la reducción del disolvente, lo que ocasiona un cambio en el pH interfacial. Por lo que se propone que la señal **IIIa'** esta relacionada con la oxidación de especies de $\text{Cu}(\text{I})$, cuya formación depende del cambio en el nivel de acidez en la interfase del electrodo. Así, la señal **IIIa'** se podría asignar a la oxidación de un hidroxocomplejo soluble, por ejemplo $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$.

Como se puede ver en el VC del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, las señales de oxidación **Ia** ($E_{pa} = -0.087\text{V}$) y **IIIa'** ($E_{pa} = 0.124\text{V}$) están dentro del intervalo de potencial de la señal **IIIa** del VC obtenido para el Cu_2Dimp en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, por lo cual, la señal anódica **IIIa** puede atribuirse tanto a la oxidación de la especie de $\text{Cu}(\text{I})$ solvatada como a la oxidación de un hidroxocomplejo soluble de cobre, además, de otras especies de $\text{Cu}(\text{I})$ que se pueden formar conforme transcurre el tiempo.

Aún cuando la asignación de la señal **IIIa** no es muy contundente, lo que sí se observa claramente es la dependencia que presenta ésta con el potencial de inversión, lo cual indica que las especies de $\text{Cu}(\text{I})$ son altamente reactivas y por lo tanto, que la especie de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ es inestable en este medio.

3.1.1.5 Estudios en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 a $\text{pH} = 8.5$

El voltamperograma de una disolución 0.35 mM de Cu_2Dimp en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$ se muestra en la figura 3.10. En él se observa una sola señal de reducción **Ic** con $E_{pc} = -0.585\text{ V}$, asignada al proceso global $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$, y una señal de oxidación **IIIa** con $E_{pa} = 0.123\text{ V}$.

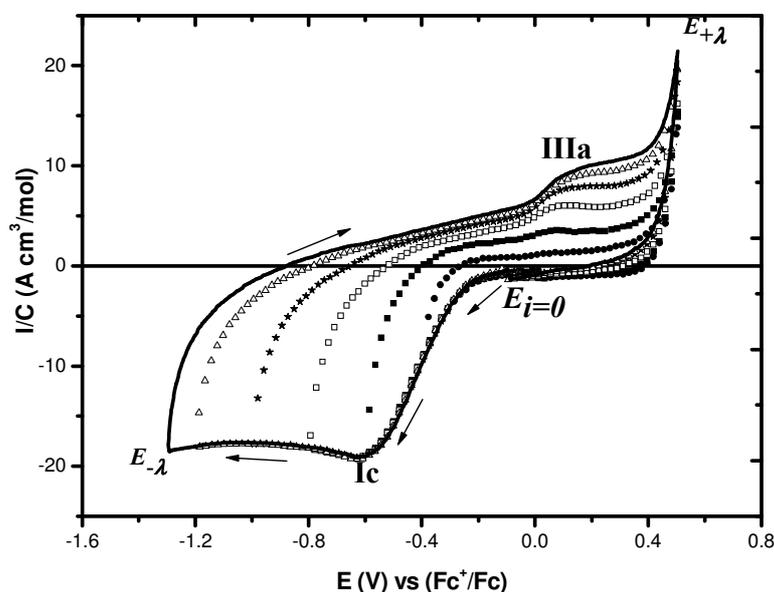


Figura 3.10. Voltamperogramas cíclicos del complejo Cu_2Dimp (0.35 mM) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 8.5$ variando el $E_{-\lambda}$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

La señal **IIIa** de estos VC a diferencia de la señal obtenida en los VC realizados en MeOH/H₂O a pH= 7.5 no muestra una dependencia con el E_{-2} . Asimismo, el potencial de esta señal es muy parecido al de la señal **IIIa'** de los VC del Cu(NO₃)₂, por lo que la señal de oxidación **IIIa** posiblemente se deba a la oxidación de un hidroxocomplejo soluble de Cu(I). La formación de un hidroxocomplejo soluble de Cu⁺ en estas condiciones de trabajo se favorece por el aumento de pH.

3.1.1.6 Comparación del comportamiento electroquímico en MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5

El comportamiento electroquímico del *Cu₂Dimp* en la mezcla MeOH/H₂O en ambos pHs ocurre por un proceso químicamente irreversible, ya que en los VC, cuando se completa el ciclo no se observa alguna señal de oxidación de la especie Cu^IDimpCu^I.

Por otra parte, la solubilidad del complejo disminuye considerablemente al incrementar el pH de la disolución. Los VC del *Cu₂Dimp* en MeOH/H₂O muestran que el Cu^I es una especie altamente reactiva, dado que la especie Cu^IDimpCu^I es totalmente inestable ocasionando la descoordinación parcial o total del ligante para formar nuevas especies de cobre(I). El comportamiento tan diferente del *Cu₂Dimp* en las dos mezclas de disolvente, muestra claramente la influencia del medio. Al igual que en la mezcla MeCN/H₂O se puede observar que al incrementar el pH, se requiere más energía para llevar a cabo el proceso de reducción, esto quiere decir que la especie de *Cu₂Dimp* es ligeramente más estable a pHs más alcalinos.

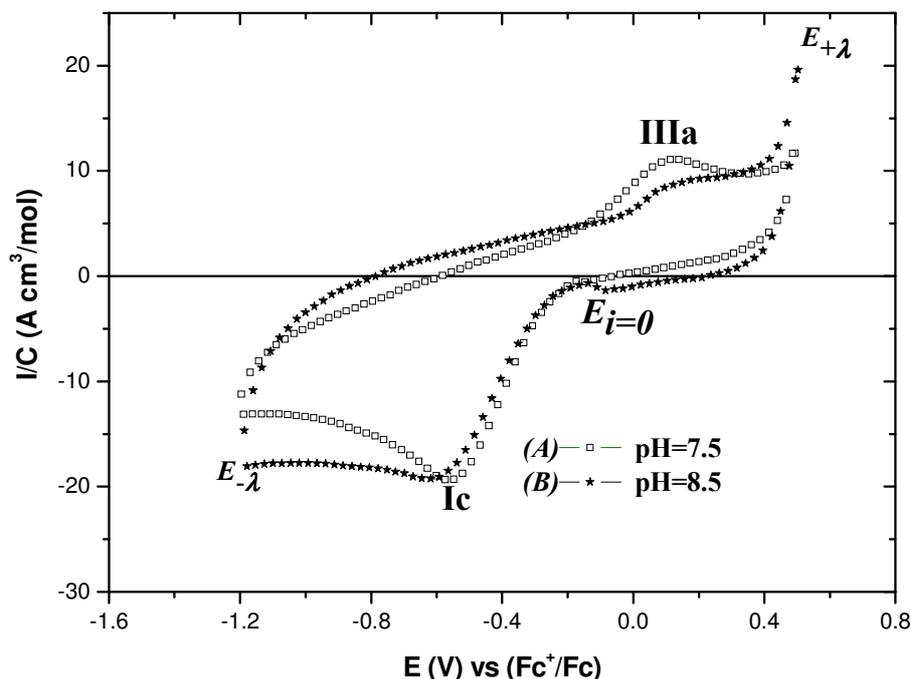


Figura 3.11. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos del complejo Cu_2Dimp en $MeOH/H_2O$; 1:1 a (A) $pH=7.5$ y (B) $pH=8.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Como se discutió anteriormente el Cu^I en $MeOH/H_2O$ es una especie muy reactiva, lo que provoca la formación de nuevas especies. Cuando se mide la corriente de la señal **IIIa** ($i_{pa}= 4.42\text{ Acm}^3/\text{mol}$) y ésta se compara con la corriente de pico catódico ($i_{pc}= 17.7\text{ Acm}^3/\text{mol}$) a $pH= 7.5$, se puede apreciar que hay una gran diferencia en los valores de corriente. Asimismo, cuando se realiza el estudio voltamperométrico del Cu_2Dimp en $MeOH/H_2O$ a diferentes velocidades se obtiene una variación de $\delta E_p/\delta \log v$ (121.5 mV/dec.) considerablemente grande, lo cual indica que el mecanismo de reducción del Cu_2Dimp en esta mezcla es de tipo concertado ($\alpha_{pendiente}= 0.244$). Las propuestas de las RQAs que se pueden llevar a cabo son las siguientes:

- Al llevarse a cabo el proceso $Cu^{II}DimpCu^{II} \rightarrow Cu^I DimpCu^I$, una parte del Cu^I se descoordina del ligante y forma especies hidroxio que evolucionan con el tiempo (señal **IIIa**) a $pH=7.5$.

- O bien, que gran parte de Cu^{I} reacciona por medio RQAs oxidándose rápidamente a Cu^{2+} y una vez oxidado, éste se coordina nuevamente al ligante *Dimp*, de tal forma que cuando se completa el ciclo, sólo se ve la oxidación de una pequeña cantidad de Cu^{I} descoordinado y nada de la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$.

La diferencia de las corrientes de pico anódico y catódico en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$ es mayor que a $\text{pH} = 7.5$ (señal **IIIa** $i_{\text{pa}} = 2.5 \text{ Acm}^3/\text{mol}$, señal **Ic** $i_{\text{pc}} = 17.57 \text{ Acm}^3/\text{mol}$).

3.1.1.7 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

Los parámetros electroquímicos del Cu_2Dimp en los cuatro medios de estudio se muestran en la tabla 3.1. En la tabla 3.2 se presentan nuevamente los parámetros cinéticos.

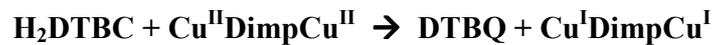
Cu_2Dimp	Mezcla	pH	$E_{\text{pc}} (\text{Ic})$ V	$E_{\text{pa}} (\text{Ia})$ V	i_{pc}/C ($\text{Acm}^3 \text{mol}^{-1}$)	i_{pa}/C ($\text{Acm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
	MeCN/ H_2O	7.5	-0.423	-0.095	18.84	6.26	0.332
8.5		-0.465	-0.080	20.09	5.53	0.275	
MeOH/ H_2O	7.5	-0.559	-----	17.7	----	-----	
	8.5	-0.585	-----	17.57	-----	-----	

Tabla 3.1. Parámetros electroquímicos obtenidos para el complejo Cu_2Dimp en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pHs 7.5 y 8.5.

Catalizador	Disolvente	pH	V_{max} [Ms^{-1}]	K_{M} [M]	k_{cat} [s^{-1}]	$k_{\text{cat}}/K_{\text{M}}$ [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
Cu_2Dimp	MeCN/ H_2O	7.5	7.53×10^{-6}	7.26×10^{-3}	0.025	3.4
		8.5	11.47×10^{-6}	2.23×10^{-3}	0.038	34.4
	MeOH/ H_2O	7.5	2.36×10^{-6}	0.52×10^{-3}	0.079	152.6
		8.5	3.52×10^{-6}	0.48×10^{-3}	0.080	168.3

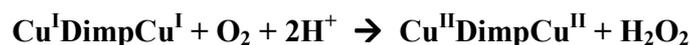
Tabla 3.2. Parámetros cinéticos obtenidos para el complejo Cu_2Dimp en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pHs 7.5 y 8.5.

Al comparar el efecto del pH en la actividad catalítica se observa que a pHs altos la actividad es mayor. Esta tendencia es la misma en ambas mezclas. Cuando se compara el potencial de reducción en los diferentes valores de pH, observamos que el E_{pc} es más negativo a valores de pH altos por lo que se requiere más energía para reducir el complejo. Si se analiza uno de los mecanismos propuestos (sección 1.5.2) para la oxidación de catecoles, se puede ver que el primer paso del ciclo catalítico es la oxidación del H₂DTBC por el complejo de cobre(II).



En este primer paso el poder oxidante del $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}}$ está involucrado íntimamente, lo que significa que mientras más fácil se lleve a cabo la reducción del complejo, más favorable será la oxidación del H₂DTBC. De los estudios electroquímicos tenemos que en los medios en los cuales la actividad catalítica del Cu_2Dimp es mayor, el poder oxidante de éste es menor. Estos resultados contradicen una de las primeras hipótesis propuestas, en la cual se planteaba que el potencial de reducción del Cu_2Dimp sería menor en los medios de mayor eficiencia catalítica.

Por otro lado, el ciclo catalítico está formado por varios pasos, siendo uno de éstos la recuperación del catalizador, en el cual el poder reductor del $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ es muy importante y está involucrado en la siguiente reacción:



Entonces, mientras menor sea la capacidad oxidante de la especie $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}}$ mayor será la capacidad reductora del $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$.

De los resultados obtenidos hasta el momento, se tiene que en los medios donde se presenta la mayor actividad del Cu_2Dimp , existe un ligero incremento en la capacidad reductora del $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ favoreciéndose la reacción anterior. Por lo cual se propone que la reacción $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}} + \text{H}_2\text{O}_2$ es uno de los pasos que influyen significativamente en la actividad catalítica, debido a la fuerza reductora de la especie de cobre(I), así como a la alta reactividad de la especie oxidada del O₂ con el H⁺.

Esto indica hasta el momento, que mientras más reactiva sea la especie de Cu(I), mejor catalizador es el *Cu₂Dimp*.

Hasta el momento podemos decir que:

- El poder reductor de la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$, influye en la actividad catalítica.
- Entre menos reversible sea el sistema *Cu₂Dimp*, mayor es su actividad.

Con el estudio electroquímico del *Cu₂Dimp* en los 4 medios de estudio se pueden sugerir algunos factores que provocan que la actividad catalítica del complejo sea muy distinta al variar el disolvente y el pH, sin embargo muchas de las propiedades del *Cu₂Dimp* se ven afectadas cuando éste se encuentra con todas las especies del ciclo catalítico.

3.1.2 Voltamperometría cíclica del H₂DTBC

3.1.2.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pH 7.5 y 8.5

En la figura 3.12 se muestra el voltamperograma típico en sentido anódico de una disolución 1 mM del 3,5-di-*ter*-butilcatecol (H₂DTBC) en la mezcla MeCN/H₂O a pH = 7.5.

El estudio de potenciales de inversión se realizó tanto en sentido anódico como en sentido catódico. Cuando se realiza el estudio en sentido catódico no se observa alguna señal en el intervalo comprendido entre $E_{i=0}$ y $E_{-\lambda}$, y cuando se completa el ciclo las señales de oxidación son idénticas a las obtenidas en los VC en sentido anódico; por tal motivo sólo se muestran estos últimos.

El voltamperograma del H₂DTBC presenta un solo pico de oxidación **Ia** ($E_{pa} = 0.067$ V) y uno de reducción **Ic** ($E_{pc} = -0.432$ V), ambos irreversibles.

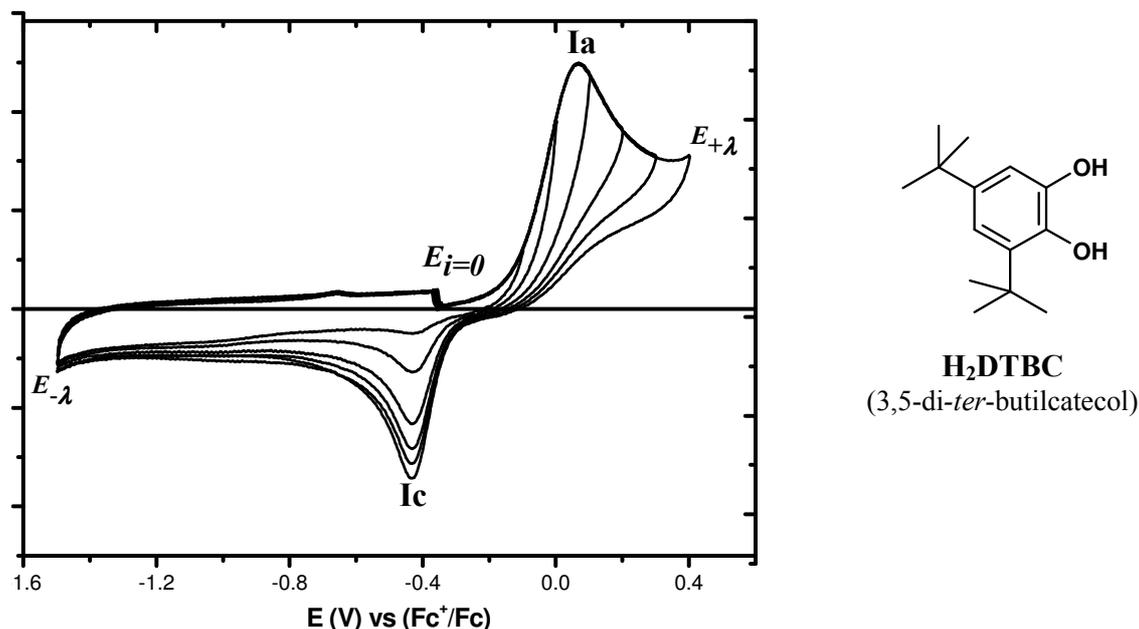


Figura 3.12. Voltamperogramas cíclicos del H₂DTBC (1 mM) en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 7.5 variando el $E_{+\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Los estudios del H₂DTBC realizados en MeCN/H₂O a pH= 8.5 muestran un comportamiento voltamperométrico similar al obtenido a pH 7.5. Los potenciales de las señales **Ia** y **Ic** son -0.013 V y -0.471 V respectivamente.

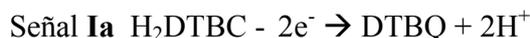
Para realizar la asignación de las señales **Ia** y **Ic** primero se llevó a cabo un estudio de variación de $E_{+\lambda}$, y adicionalmente se consultaron algunos trabajos reportados sobre el comportamiento electroquímico de la oxidación de hidroquinonas (**H₂Q**) y la reducción de quinonas (**Q**).

La elucidación del mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación de hidroquinonas (**H₂Q/Q**), extrapolable a catecoles, ha tenido muy pocas contribuciones. El estudio más reciente sobre la oxidación electroquímica de hidroquinonas ha sido informado por Astudillo P. D. y colaboradores (2007)⁴⁸, quienes reportan que el comportamiento voltamperométrico de la **H₂Q** muestra una sola señal de oxidación

irreversible donde se transfieren dos electrones, lo cual es confirmado por coulombimetría ($n = 2.07$).

Asimismo, los autores mencionan que el mecanismo de oxidación del H_2Q está fuertemente influenciado por el medio, proponiendo que la oxidación del H_2Q en MeCN puro sigue un mecanismo ECEC (electroquímico, químico, electroquímico, químico), donde el producto final de oxidación es la quinona correspondiente (Q). Cuando ellos realizan el estudio de la H_2Q en MeCN con ácido tríflico mencionan que la oxidación de la hidroquinona sigue un mecanismo del tipo DISP2 (mecanismo de desproporciónación de segundo orden). Finalmente, los autores concluyen que en ambos mecanismos se obtiene como producto final a la quinona (Q).

Como ya se ha mencionado, tanto el proceso de oxidación de la H_2Q reportado por Astudillo P. D. *et al* (en un medio aceptor de protones) como el del H_2DTBC muestran una sola señal de oxidación irreversible. Por lo cual, de forma general y de acuerdo a lo informado, se propone que en el proceso de oxidación del H_2DTBC (señal **Ia**) se lleva a cabo una transferencia bielectrónica. Y se sugiere que el producto final de oxidación es la 3,5-di-*ter*-butilquinona (DTBQ). De esta forma la señal **Ia** es asignada al siguiente proceso global:



Es importante mencionar, que con el estudio voltamperométrico del H_2DTBC llevado a cabo en las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente, no es posible proponer un mecanismo de oxidación, debido a que los resultados obtenidos son insuficientes, no obstante, sí se puede proponer que la oxidación del H_2DTBC genera a la DTBQ.

De la literatura se sabe que las propiedades catalíticas de un gran número de sistemas dinucleares se han evaluado en la reacción de oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol (H_2DTBC), en dichos informes se reporta que el producto de oxidación conduce a la formación de la 3,5-di-*ter*-butilquinona (DTBQ). Esta reacción es ampliamente utilizada, ya que la DTBQ que se obtiene como producto presenta una

absorción característica en $400\text{ nm}^{33,34,37}$. Con esta información se refuerza la propuesta de la formación de la DTBQ a partir de la oxidación del H₂DTBC.

Por lo tanto, pensando en que uno de los posibles productos de la oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol (H₂DTBC) es la 3,5-di-*ter*-butilquinona (DTBQ) se llevó a cabo un estudio electroquímico de ésta, con el propósito de asignar el proceso electroquímico asociado a la señal **Ic**. En la siguiente sección se presenta dicho estudio. En la figura 3.13 se muestran las estructuras del H₂DTBC y la DTBQ.

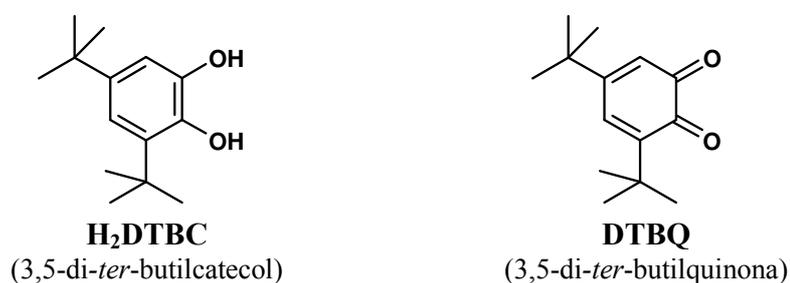


Figura 3. 13. Estructuras del H₂DTBC (3,5-di-*ter*-butilcatecol) y DTBQ (3,5-di-*ter*-butilquinona)

3.1.2.1.1 Estudio voltamperométrico de la DTBQ

El voltamperograma típico de una disolución 1 mM de la 3,5-di-*ter*-butilquinona (DTBQ) en la mezcla MeCN/H₂O a pH= 7.5 obtenido en sentido catódico se muestra en la figura 3.14. El estudio de potencial de inversión se realizó tanto en sentido anódico como en sentido catódico. Cuando se realiza el estudio en sentido anódico no se observa alguna señal de oxidación en el intervalo comprendido entre $E_{i=0}$ y E_{+2} , y cuando se completa el ciclo las señales de reducción son idénticas a las obtenidas en los VC en sentido catódico; por lo cual sólo se muestran estos últimos.

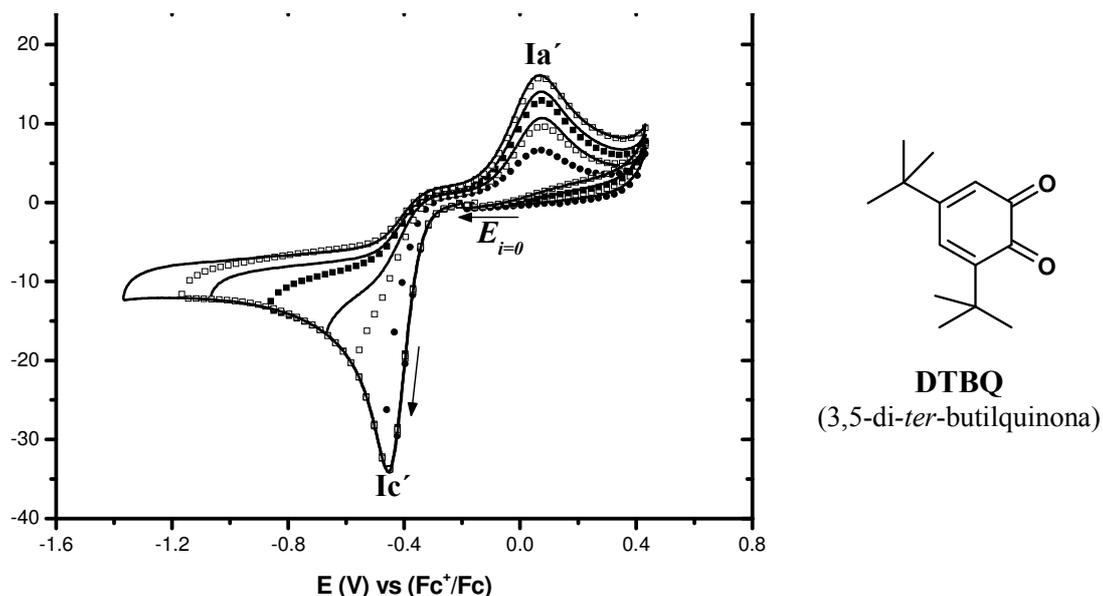


Figura 3.14. Voltamperogramas cíclicos de la DTBQ (1 mM) en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 7.5 variando el E_{-s} sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Los VC de la DTBQ presentan una sola señal de reducción **Ic'** ($E_{pc} = -0.454$ V) y una de oxidación **Ia'** ($E_{pa} = 0.069$ V) ambas irreversibles.

Diferentes estudios electroquímicos realizados por medio de la técnica de voltamperometría cíclica para diferentes quinonas, muestran que el comportamiento electroquímico de éstas ocurre por un proceso reversible de dos pasos cuando se tiene un medio aprótico y por un proceso irreversible cuando se lleva a cabo en presencia de un donador de H⁺.^{48,3,4,5} El estudio voltamperométrico de la menadionina (2-metil-1,4-naftoquinona) realizado por F. González⁶ muestra este comportamiento. El voltamperograma de la menadionina (**Q**) obtenido en un medio aprótico como el DMSO seco (línea continua) presenta dos señales de reducción y dos de oxidación (figura 3.15). En cada señal se lleva a cabo la transferencia de un electrón. El proceso rédox de esta quinona ocurre en dos pasos, ambos reversibles.

³ F. González, J. Aceves, R. Miranda, I. González, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 310, 293

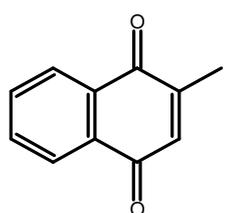
⁴ C. Amatore, J-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 85, 27.

⁵ B. Eggins, J.Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, 117, 186

⁶ F. González, *Electroanalysis*, **1998**, 10, No. 9

Las señales 1 y 2 se asignan al proceso rédox: $Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\bullet-}$

Y las señales 3 y 4 corresponden al proceso rédox: $Q^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-}$



Menadionina (Q)

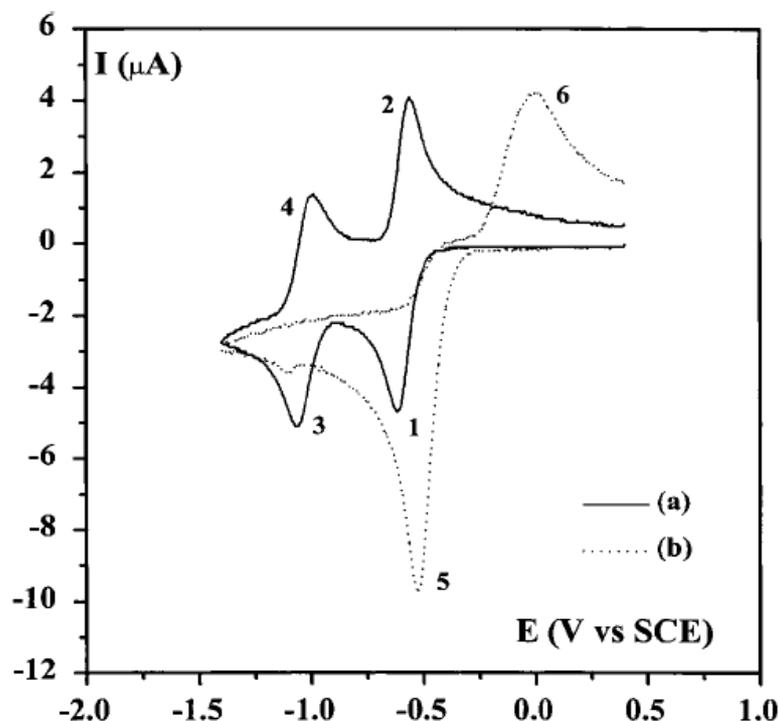


Figura 3.15. Voltamperogramas cíclicos de la menadionina Q (2 mM), reportados por F. González⁶⁶; a) en ausencia de ácido benzoico; b) en presencia de ácido benzoico.

Cuando se realiza el estudio electroquímico de la menadionina en presencia de un donador de protones como el ácido benzoico (línea punteada), el VC muestra un comportamiento irreversible. El número de electrones transferidos en la señal de reducción (señal 5) fue determinado con una electrolisis a potencial controlado, en la cual se determina una transferencia de 2.3 electrones por molécula de Q reducida.

Con base en estos resultados, se propone que el anión radical semiquinona $Q^{\bullet-}$ en presencia de protones forma una especie inestable, proponiendo así, que la reducción de la Q se lleva a cabo por una secuencia de dos electrones y dos reacciones de protonación.

Esta secuencia bielectrónica puede ocurrir vía a un mecanismo ECEC por sus siglas en inglés (electroquímico, químico, electroquímico, químico) (Reacciones 1,2,3,5) o por un mecanismo de desproporción de primer orden DISP1 (Reacciones 1,2,4,5).

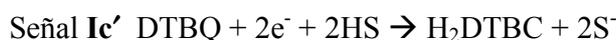
- (1) $Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\bullet-}$
- (2) $Q^{\bullet-} + HBz \rightleftharpoons QH^{\bullet} + Bz^-$
- (3) $QH^{\bullet} + e^- \rightleftharpoons QH^-$
- (4) y/o $QH^{\bullet} + Q^{\bullet-} \longrightarrow QH^- + Q$
- (5) $QH^- + HBz \longrightarrow QH_2 + Bz^-$

- (6) $Q + 2e^- + 2HBz = QH_2 + 2Bz^-$

González F. y colaboradores informan que los valores experimentales obtenidos en el estudio de la **Q** en presencia de ácido benzoico a diferentes velocidades de barrido ($\delta E_p / \delta \log v$), son similares a los valores teóricos predichos tanto para el mecanismo ECEC como para el mecanismo DISP1, por lo cual ninguno de los dos mecanismos se descarta en este artículo.

De acuerdo a lo informado, y con la similitud observada entre el VC de la DTBQ y el de la **Q** en presencia de ácido benzoico, se propone que en el proceso de reducción de la DTBQ (señal **Ic'**) se lleva a cabo una transferencia bielectrónica.

De forma general y de acuerdo a lo discutido anteriormente, se sugiere que la señal **Ic'** se debe al proceso de reducción global de la DTBQ a H₂DTBC:



En el caso de los estudios electroquímicos del H₂DTBC y la DTBQ, la fuente donadora de protones puede ser una molécula de disolvente (HS) o la especie ácida del amortiguador utilizado (Hepes: Ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'[2-etanosulfónico]).

El mecanismo por medio del cual se lleva a cabo el proceso de reducción de la DTBQ está fuera del alcance de este trabajo.

Si se comparan los VC del H₂DTBC y la DTBQ en las mismas condiciones de trabajo se puede ver que los valores de potencial de las señales **Ia** ($E_{pa} = 0.067$ V) y

Ia' ($E_{pa} = 0.069$ V) son prácticamente iguales, lo mismo ocurre cuando se comparan los valores de potencial de las señales **Ic** ($E_{pc} = -0.435$ V), y **Ic'** ($E_{pc} = -0.454$ V), figura 3.16.

Con esta información se resume finalmente la asignación de los procesos globales asociados a las señales **Ia** y **Ic**, obtenidas en los voltamperogramas del H₂DTBC.

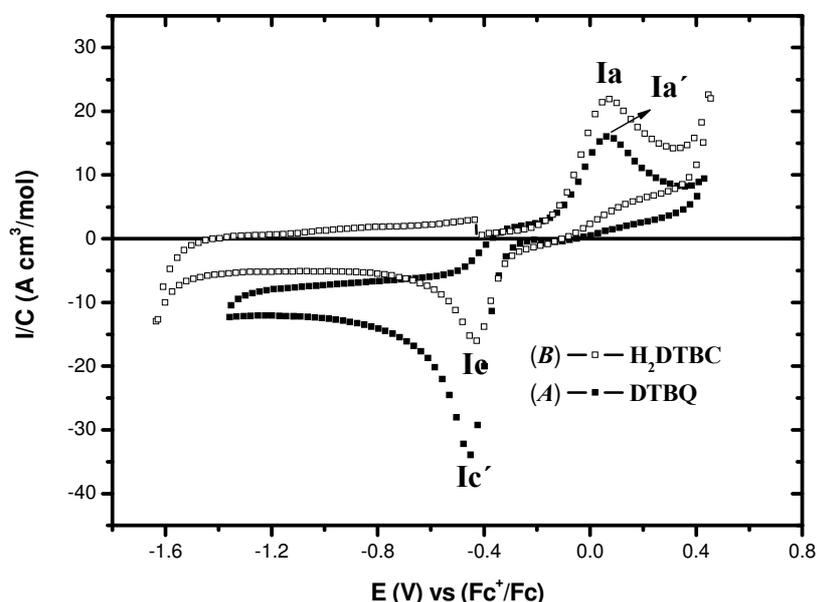
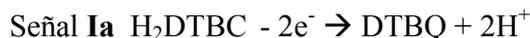
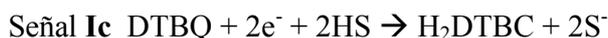


Figura 3.16. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos del (A) H₂DTBC y la (B) DTBQ en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En la comparación de los VC del H₂DTBC y DTBQ, otro hecho que llama la atención es la diferencia de intensidad de corriente, tanto en la señal de oxidación (**Ia** y **Ia'**) como en la de reducción (**Ic** y **Ic'**). Tal diferencia se explica por las distintas concentraciones al electrodo, cuando la disolución contiene H₂DTBC la intensidad es mayor en el proceso de oxidación, mientras que esta misma señal cuando la disolución contiene DTBQ es menos intensa, debido a que en la interfase del electrodo sólo existe la

cantidad H_2DTBC que se genera en el proceso de reducción Ic' . Del mismo modo se explica la diferencia en los procesos de reducción.

Cuando se comparan los VC obtenidos en MeCN/ H_2O en ambos valores de pH, se observa que a mayor valor de pH el potencial de oxidación del H_2DTBC es menor, es decir se requiere menos energía para llevar a cabo el proceso de $H_2DTBC \rightarrow DTBQ + 2H^+ + 2e^-$ (ver figura 3.17).

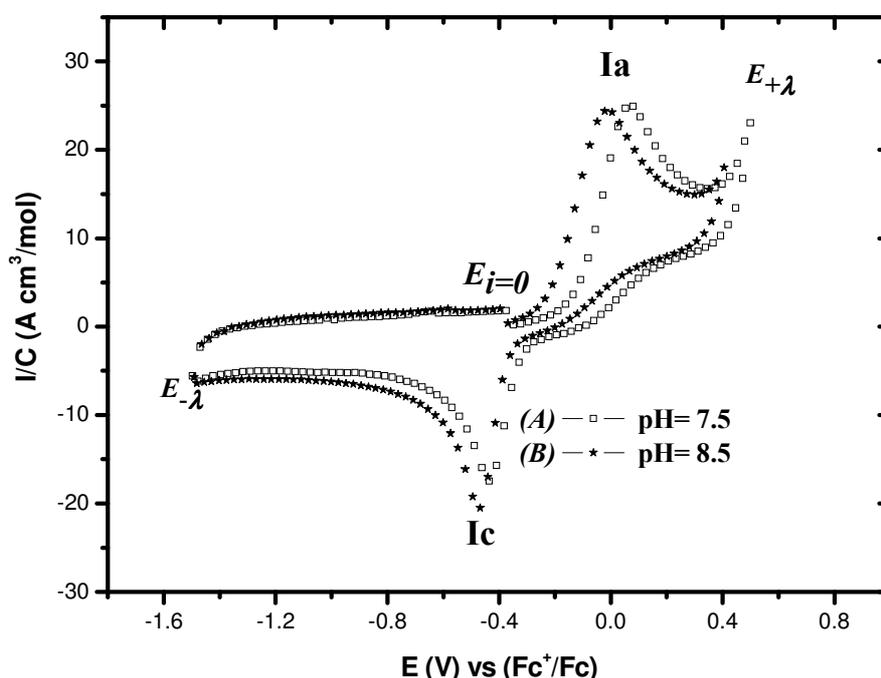


Figura 3.17. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos del H_2DTBC en MeCN/ H_2O ; 1:1 a (A) pH= 7.5 y (B) pH= 8.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Con estos resultados se observa que el H_2DTBC se oxida más fácilmente a pHs más básicos. De los estudios cinéticos se tiene que a valores de pH altos la eficiencia catalítica es mayor, estos resultados coinciden con el observado en el estudio electroquímico pues bajo estas condiciones la oxidación del catecol es más sencilla.

3.1.2.2 Estudios en MeOH/H₂O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El voltamperograma de una disolución 1 mM de H₂DTBC obtenido en MeOH/H₂O a pH= 7.5 se presenta en la figura 3.18. El VC del H₂DTBC en este medio presenta una señal de oxidación **Ia** ($E_{pa}= 0.044$ V) y una señal de reducción **Ic** ($E_{pc}= -0.362$ V).

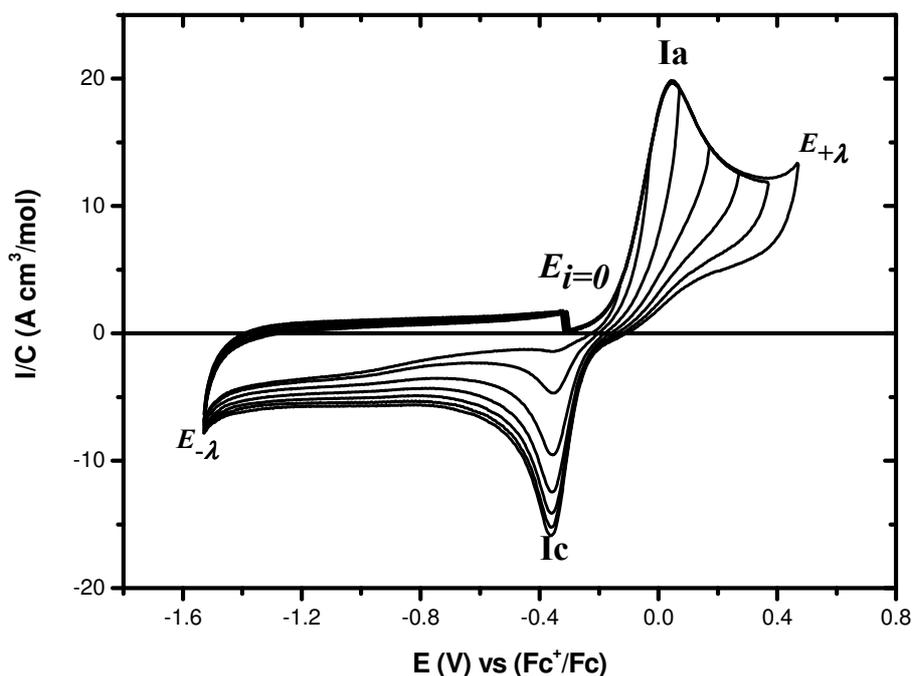


Figura 3.18. Voltamperogramas cíclicos del H₂DTBC (1 mM) en MeOH/H₂O; 1:1 a pH= 7.5 variando el $E_{+,\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 V s⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Los potenciales de las señales **Ia** y **Ic** obtenidos en el estudio realizado en MeOH/H₂O a pH= 8.5 son -0.045 V y -0.392 V, respectivamente.

Cuando se comparan los VC del H₂DTBC obtenidos en MeOH/H₂O a pH 7.5 y 8.5 se observa que a pH= 8.5 el proceso de oxidación se lleva a cabo a potenciales menores, lo que implica menores energías de oxidación. Este resultado coincide con lo observado en el estudio cinético.

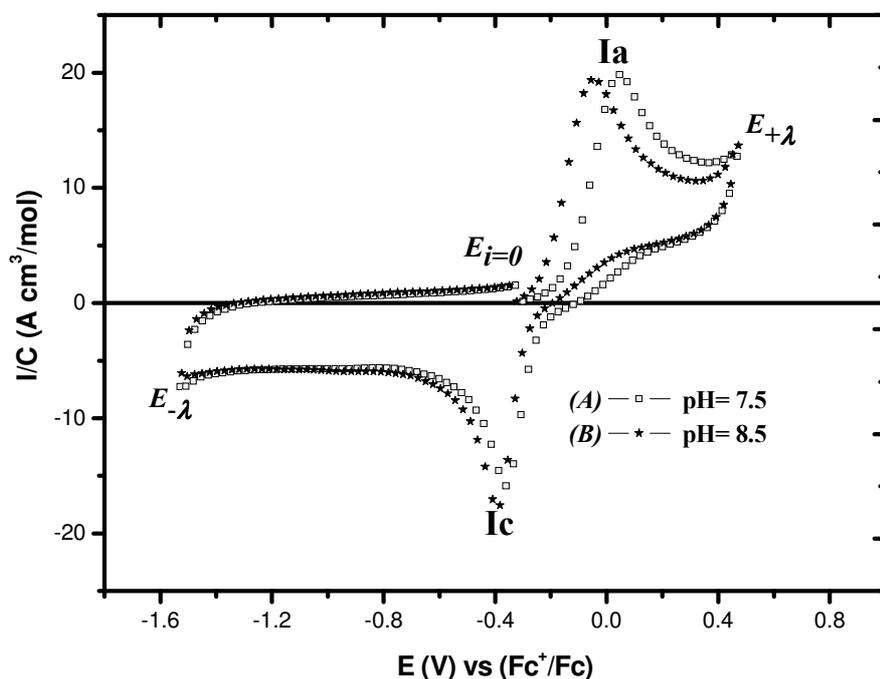


Figura 3.19. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos del H_2DTBC en $MeOH/H_2O$; 1:1 a (A) $pH=7.5$ y (B) $pH=8.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

3.1.2.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros electroquímicos del H_2DTBC en contraste con los valores de eficiencia catalítica, k_{cat}/K_M , obtenidos en los cuatro medios de estudio.

H_2DTBC	Mezcla	pH	E_{pa} Señal (Ia)	E_{pc} Señal (Ic)	i_{pa}/C ($A\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) Señal (Ia)	i_{pc}/C ($A\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) Señal (Ic)	k_{cat}/K_M [$M^{-1}s^{-1}$]
	H_2DTBC	MeCN/ H_2O	7.5	0.067 V	-0.432 V	21.2	16.5
8.5			-0.013 V	-0.471 V	19.8	17.0	34.37
MeOH/ H_2O		7.5	0.044 V	-0.362 V	16.7	12.9	152.61
		8.5	-0.045 V	-0.392 V	15.9	14.6	168.3

Tabla 3.3. Parámetros electroquímicos obtenidos para el H_2DTBC en $MeCN/H_2O$ y $MeOH/H_2O$ a pHs 7.5 y 8.5.

Los valores del E_{pa} (**Ia**) del H₂DTBC muestran claramente la influencia del pH en el proceso de oxidación, obteniéndose potenciales de oxidación menores en valores de pH más básicos, debido a que la desprotonación de las especies intermedias en los procesos acoplados se favorecen.⁴⁸

Al comparar el efecto del disolvente en el potencial de oxidación (**Ia**) al mismo pH, se observa que los valores del E_{pa} son ligeramente menores en MeOH/H₂O, esto indica que en esta mezcla el H₂DTBC se oxida más fácilmente. Estos resultados presentan otro factor en la explicación de la oxidación del H₂DTBC.

En la siguiente sección se analizarán los VC obtenidos para el oxígeno en los cuatro medios de estudio.

3.1.3 Voltamperometría cíclica del O₂

De la literatura se sabe que el oxígeno participa en el ciclo catecolasa y que esta especie actúa como un agente oxidante, por lo cual resulta útil realizar el estudio electroquímico del oxígeno. Debido a que el estudio cinético del *Cu₂Dimp* se realiza sólo con el oxígeno disuelto en condiciones atmosféricas (a 25 °C, 585 mmHg), también es importante conocer la solubilidad de esta especie en los distintos medios de estudio.

3.1.3.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 y MeOH/H₂O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El voltamperograma típico obtenido en sentido catódico para una disolución de O₂ se presenta en la figura 3.20. El estudio del O₂ se llevó a cabo sólo con el oxígeno disuelto en el medio (a 25 °C, 585 mmHg).

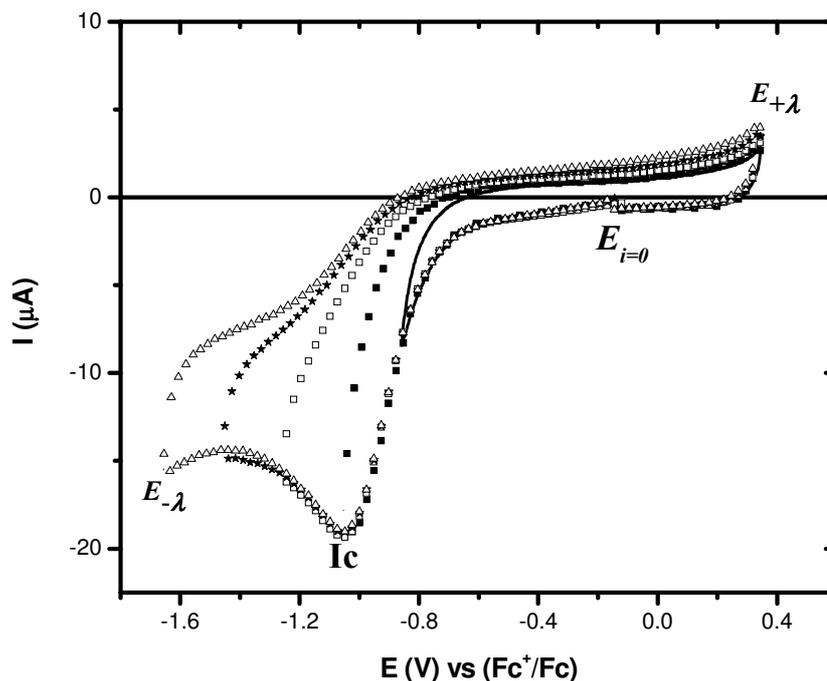
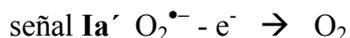
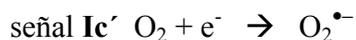


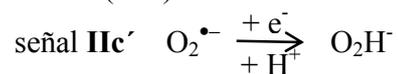
Figura 3.20. Voltamperogramas cíclicos de una disolución saturada de O_2 (585 mmHg) en MeCN/ H_2O ; 1:1 a pH= 7.5 variando el $E_{-λ}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Los voltamperogramas del O_2 obtenidos en la mezcla MeCN/ H_2O a pH= 7.5 presentan una sola señal de reducción irreversible (**Ic**, $E_{pc} = -1.048 \text{ V}$).

Cuando el estudio electroquímico del O_2 se realiza en MeCN, los VC presentan dos procesos de reducción (figura 3.21). Un proceso reversible (señales **Ic** y **Ia**) atribuido al siguiente proceso rédox:⁷



Y un proceso de reducción concertado (**IIc'**):



⁷ Cyrille C, Evans D, H., Robert M., et al, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12490-12491.

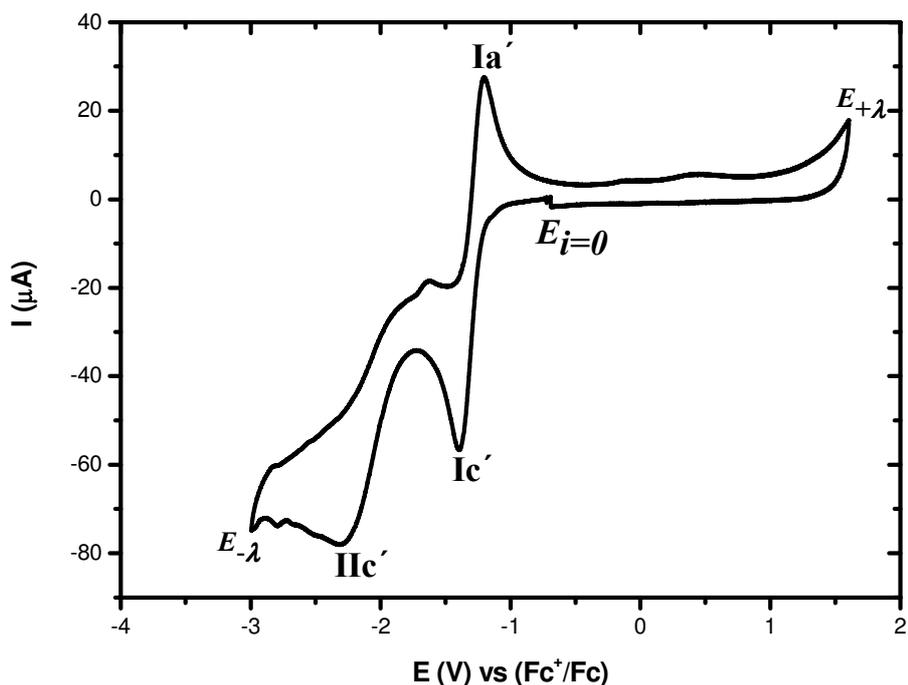


Figura 3.21. Voltamperogramas cíclicos de una disolución saturada de O_2 (585 mmHg) en MeCN + 0.1M Bu_4NPF_6 , sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} .

Como se puede observar, el comportamiento electroquímico del O_2 en MeCN y en la mezcla MeCN/ H_2O es muy distinto debido a la presencia de H^+ en la mezcla, lo que ocasiona que en ésta sólo se observe una señal (**Ic**) de reducción irreversible con un valor de $\Delta E_{p/2}$ igual a 0.148 V. Esto sugiere que en la señal **Ic** se llevan a cabo tanto procesos de transferencia electrónica como reacciones acopladas de protonación, las cuales ocurren rápidamente ya que las especies $O_2^{\bullet-}$, O_2^{2-} , O_2H^- generadas en el proceso de reducción son muy básicas y éstas reaccionan inmediatamente con los protones del medio.

Así, el pico **Ic** del voltamperograma obtenido en la mezcla MeCN/ H_2O se atribuye al proceso global:



Los voltamperogramas del O_2 en los medios: MeCN/ H_2O a pH= 8.5 y MeOH/ H_2O a pHs 7.5 y 8.5 son similares a los obtenidos en la mezcla MeCN/ H_2O a pH= 7.5, es decir, sólo presentan un pico de reducción I_c .

3.1.3.2 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

Los VC obtenidos en los cuatro medios de estudio se presentan en la figura 3.22. Cuando se comparan estos VC se puede ver que los potenciales obtenidos en la mezcla MeOH/ H_2O son ligeramente menos negativos que en MeCN/ H_2O , esto quiere decir que el proceso global de reducción $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ se lleva a cabo a menores energías en la mezcla MeOH/ H_2O , debido a que en ésta hay una mayor concentración de H^+ , desplazando el equilibrio hacia productos.

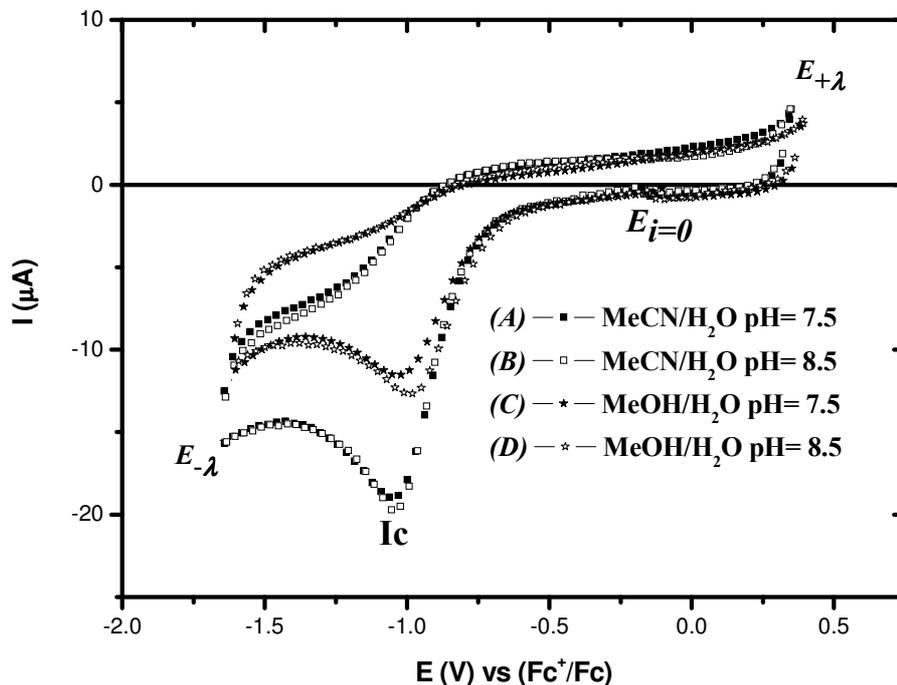


Figura 3.22. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de una disolución saturada de O_2 (585 mmHg) en MeCN/ H_2O ; 1:1 a (A) pH= 7.5 y (B) pH= 8.5 y MeOH/ H_2O a (C) pH= 7.5 y (D) pH= 8.5; sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Al comparar la intensidad de corriente de pico (**Ic**) se observa claramente que la corriente en la mezcla MeOH/H₂O es menor que en MeCN/H₂O (tabla 3.4), esto puede explicarse debido a que la solubilidad del O₂ es menor en MeOH/H₂O, lo cual es consistente con los datos de solubilidad informados en la literatura para el MeOH⁸ (5.84 mM)y MeCN⁹ (19,07 mM).

La diferencia de solubilidad del oxígeno en las distintas mezclas, posiblemente se debe a que las interacciones en la mezcla MeOH/H₂O (puente de hidrógeno) son de mayor energía que las de MeCN/H₂O (dipolo-dipolo). Ocasionando que las interacciones dipolo-dipolo inducido entre el O₂ y la mezcla MeOH/H₂O sean mucho menos favorables que las interacciones puente de hidrógeno y por lo tanto que la solubilidad del O₂ sea menor en este medio.

O ₂	Mezcla	pH	E _{pc} (Ic) V	i _{pc} (μA)
	MeCN/H ₂ O	7.5	-1.048	16.5
		8.5	-1.040	17.4
	MeOH/H ₂ O	7.5	-1.036	9.7
8.5		-0.986	9.9	

Tabla 3.4.. Parámetros electroquímicos obtenidos para el O₂ en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5.

De acuerdo con los resultados anteriores y a pesar de la baja solubilidad del O₂ en MeOH/H₂O, los resultados de la actividad catecolasa son mayores en esta mezcla.

De los resultados obtenidos para el O₂ no se observa una tendencia clara que explique los diferentes valores de la actividad catalítica.

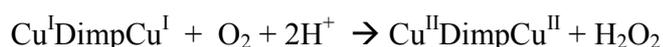
En la siguiente sección se lleva a cabo una correlación entre los resultados obtenidos en el estudio electroquímico de cada una de las especies que participan en la reacción de oxidación del H₂DTBC y los resultados obtenidos en el estudio cinético.

⁸ Fischer, Kywilknj; *J. Chem Therm.*, **2001**, 33, 1285.

⁹ Horstman, et al; *J. Chem Therm.*, **2000**, 36, 1015.

3.1.4 Elementos que explican la actividad catalítica en la oxidación del H₂DTBC con el complejo *Cu₂Dimp*

- El estudio electroquímico del *Cu₂Dimp* muestra que el poder reductor de la especie $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ se incrementa ligeramente con el pH. Cuando se comparan los resultados obtenidos en las distintas mezclas de disolvente se observa que el $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ es un mejor reductor en MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O. Del estudio cinético se tiene que la actividad catalítica del *Cu₂Dimp* es mayor a valores de pH altos y en la mezcla MeOH/H₂O. Esto sugiere que uno de los pasos primordiales en el ciclo catalítico es la regeneración del catalizador, por lo que se propone una de las reacción más importantes es la descrita en la siguiente ecuación química :



- De los resultados obtenidos del estudio electroquímico del H₂DTBC se puede ver la importancia del pH para que la oxidación de esta especie pueda llevarse a cabo a potenciales menores. Encontrándose que a pHs más básicos el H₂DTBC se oxida más fácilmente, lo cual coincide con una mayor actividad catalítica en un medio más alcalino. Al evaluar el efecto del disolvente con el potencial de oxidación al mismo pH, se observa que los valores de potencial son ligeramente menores en MeOH/H₂O. Estos resultados presentan un factor adicional en la explicación de la oxidación del H₂DTBC.
- El estudio electroquímico del O₂ muestra que la solubilidad de éste es menor en MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O. A pesar de esto, la actividad catalítica es mayor en MeOH/H₂O. De los resultados obtenidos en el estudio electroquímico del O₂ no se tienen observaciones que expliquen los diferentes valores en la actividad catalítica.

3.2 Estudio electroquímico de las mezclas: ($Cu_2Dimp + O_2$), ($H_2DTBC + O_2$) y ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$)

En la etapa 1 del estudio electroquímico (*i.e.* Cu_2Dimp , O_2 y H_2DTBC) se encontraron algunos factores que explican las diferencias de la actividad catalítica, sin embargo, estos elementos no son suficientes, ya que en la reacción catalítica las tres especies se encuentran juntas, lo cual provoca que el comportamiento electroquímico de éstas sea diferente. Con el propósito de observar cómo se modifican las propiedades rédox de cada una de las especies en presencia de las otras, en una aproximación, se llevó a cabo la segunda etapa de nuestro estudio:

($Cu_2Dimp + O_2$), ($H_2DTBC + O_2$) y ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$).

3.2.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$)

El estudio de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) se realizó con el objetivo de observar como se modifican la propiedades rédox del Cu_2Dimp en presencia de oxígeno.

3.2.1.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pH 7.5 y 8.5

El estudio voltamperométrico de una disolución 1 mM de Cu_2Dimp con oxígeno disuelto en este medio (a 25 °C, 585 mmHg) se muestra en la figura 3.23. La concentración de Cu_2Dimp utilizada tanto en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) como en el estudio del Cu_2Dimp solo, fue la misma. Los voltamperogramas fueron obtenidos tanto en sentido anódico como en catódico. El VC obtenido 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 de reducción son idénticas a las obtenidas en los VC en sentido catódico; por tal motivo sólo se muestran éstos últimos. El voltamperograma típico de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) presenta dos señales de reducción (**Ic** y **IIc**) y una señal de oxidación (**Ia**). Los potenciales de la señales de reducción son las siguientes: **Ic** con $E_{pc} = -0.402$ V, **IIc** con $E_{pc} = -0.961$ V y el potencial de oxidación de la señal **Ia** es $E_{pa} = -0.104$ V.

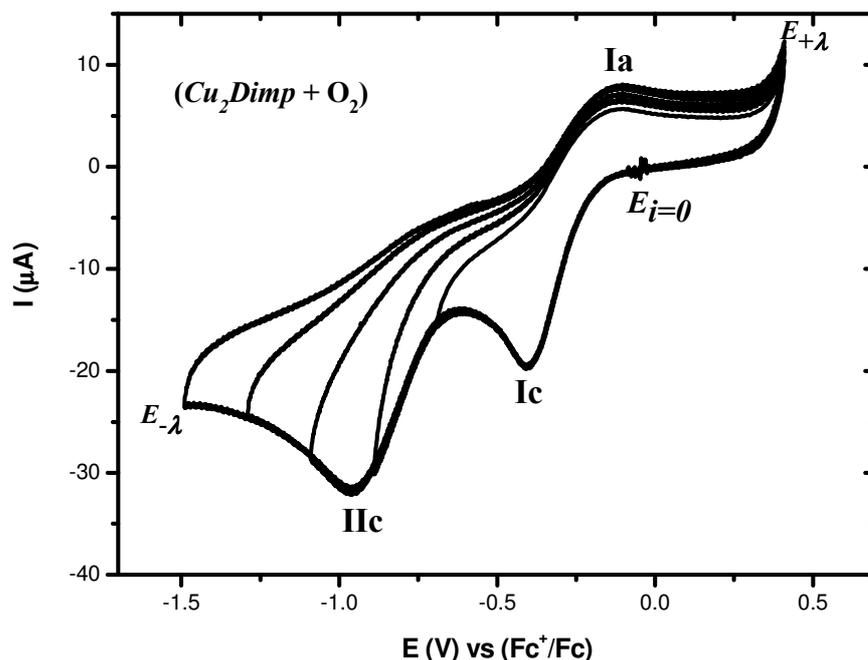


Figura 3.23. Voltamperogramas cíclicos de una disolución del complejo Cu_2Dimp (1 mM) saturada de O_2 (585 mmHg) en $MeCN/H_2O$; 1:1 a $pH= 7.5$ variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de $0.1Vs^{-1}$, usando *Hepes* (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Cuando se comparan los potenciales de las señales de reducción del VC de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$), **Ic** ($E_{pc} = -0.402\text{ V}$) y **IIc** ($E_{pc} = -0.961\text{ V}$), con los potenciales de reducción de las especies solas Cu_2Dimp ($E_{pc} = -0.423\text{ V}$) y O_2 ($E_{pc} = -1.048\text{ V}$) se observa que hay una gran similitud entre éstos, asimismo el potencial de la señal **Ia** es muy parecido al potencial de oxidación del $Cu^1DimpCu^1$ obtenido en el VC del Cu_2Dimp solo. Adicionalmente, en el estudio de potencial de inversión de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) se puede ver una dependencia entre la señal **Ia** y la señal **Ic** (figura 3.23).

En la tabla 3.5 se muestran los potenciales de reducción y oxidación de las especies solas Cu_2Dimp , O_2 y de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$), con el objetivo de mostrar más claramente la similitud de estos valores.

Medio	Proceso electroquímico	Cu_2Dimp	O_2	$(Cu_2Dimp + O_2)$
MeCN/ H_2O pH= 7.5	$Cu^{II}DimpCu^{II} + 2e^- \rightarrow Cu^I DimpCu^I$	$E_{pc} = -0.423 V$		Señal (Ic) $E_{pc} = -0.402 V$
	$Cu^I DimpCu^I \rightarrow Cu^{II}DimpCu^{II} + 2e^-$	$E_{pa} = -0.095 V$		Señal (Ia) $E_{pa} = -0.104 V$
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$		$E_{pc} = -1.048 V$	Señal (IIc) $E_{pc} = -0.961 V$

Tabla 3.5. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas Cu_2Dimp , O_2 y de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O a pH= 7.5.

Si se comparan los voltamperogramas de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$), con los obtenidos de las especies solas Cu_2Dimp , y O_2 , se obtiene la siguiente figura 3.24.

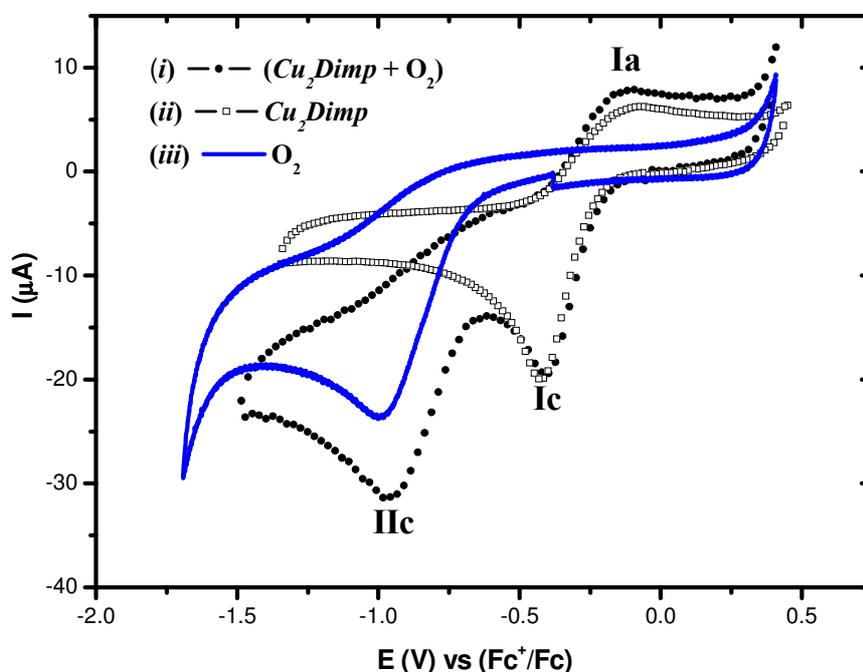
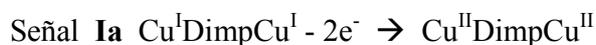
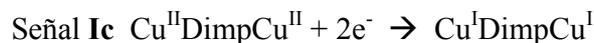


Figura 3.24. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($Cu_2Dimp + O_2$), (ii) Cu_2Dimp y (iii) O_2 en MeCN/ H_2O ; 1:1 a pH= 7.5 y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo ($7.1 mm^2$) a una velocidad de $0.1 Vs^{-1}$, usando Hepes ($0.1 M$) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En esta figura se puede ver claramente que los procesos rédox del Cu_2Dimp y el O_2 prácticamente no sufren modificaciones cuando se encuentran juntas estas especies ($Cu_2Dimp + O_2$). Por lo tanto, se pueden hacer las siguientes asignaciones basadas en lo discutido previamente en las secciones 3.1.1.1 y 3.1.3.1:

Procesos globales:



Cuando el estudio electroquímico del ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) se realiza en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$ se observa que el comportamiento voltamperométrico de éste es similar al obtenido a $\text{pH} = 7.5$. En la figura 3.25 se muestra la comparación entre los VC del ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$), Cu_2Dimp , y O_2 en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$.

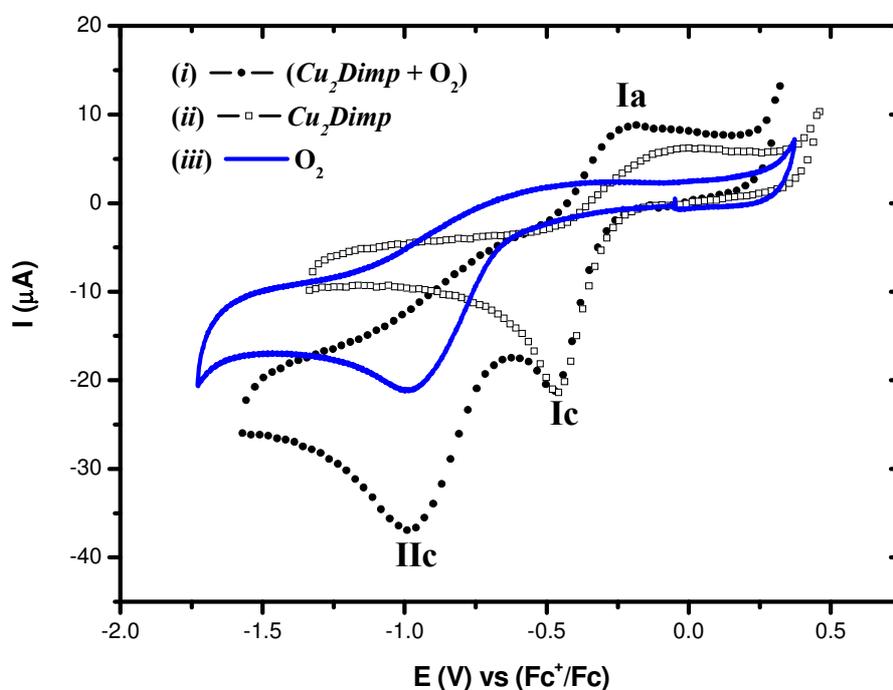
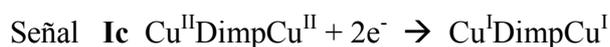


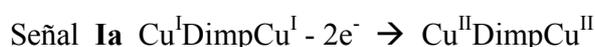
Figura 3.25. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$), (ii) Cu_2Dimp y (iii) O_2 en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 8.5$ y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

El VC de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) ($-\bullet-$) obtenido a $\text{pH} = 8.5$ presenta dos procesos de reducción **Ic** y **IIc** con potenciales de -0.470 V y -0.98 V respectivamente, y una señal de oxidación **Ia** con $E_{pa} = -0.255 \text{ V}$.

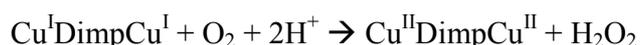
La figura 3.25 muestra que los potenciales de reducción de las señales **Ic** y **Iic** del VC de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) son prácticamente los mismos potenciales de reducción de las especies solas Cu_2Dimp ($E_{pc} = -0.465$ V) y el O_2 ($E_{pc} = -1.040$ V), por lo que estas señales se atribuyen a los siguientes procesos globales:



El estudio de potencial de inversión del ($Cu_2Dimp + O_2$) a pH= 8.5 muestra una clara dependencia de la señal **Ia** con al señal **Ic**, por lo que la señal **Ia** se asigna al siguiente proceso:



Como se puede ver en la figura 3.25, el potencial de la señal **Ia** ($E_{pa} = -0.255$ V) del VC de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) es ligeramente más negativo que el potencial de oxidación de la especie $Cu^IDimpCu^I$ (señal **Ia** $E_{pc} = -0.080$ V) observado en el estudio del Cu_2Dimp (sección 3.1.1.1). La disminución de energía en el proceso de oxidación (**Ia**) que presenta el VC del ($Cu_2Dimp + O_2$) a pH 8.5 se puede atribuir a que reacción acoplada $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ se favorece en estas condiciones, provocando que el equilibrio de la siguiente reacción se desplace a la derecha:



De los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) en MeCN/ H_2O se puede observar que los procesos rédox del Cu_2Dimp y el O_2 prácticamente no se modifican cuando se encuentran juntas estas especies. Por lo cual, se puede decir que la reacción rédox entre las especies $Cu^IDimpCu^I$ y O_2 es relativamente lenta en esta mezcla de disolventes, ya que ésta no es detectada en la escala de tiempo del estudio voltamperométrico. Estos resultados coinciden con lo informado por Chyn y Urbach²⁸, los cuales reportaron que la oxidación catalítica del H_2DTBC por complejos de dicobre(II), ocurre por una reacción rédox rápida entre el H_2DTBC y el

complejo dinuclear de cobre y una reacción lenta entre el complejo de dicobre 1+ con el dióxígeno.^{43,44} A continuación se presentan uno de los mecanismos propuestos:



En la tabla 3.6 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos para la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) en MeCN/ H_2O a pH 7.5 y 8.5.

Especies	Medio	pH	E_{pc} Señal (Ic)	E_{pc} Señal (IIc)	E_{pa} Señal (Ia)	i_{pc} (μA) Señal (Ic)	i_{pa} (μA) Señal (Ia)
$(\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2)$	MeCN/ H_2O	7.5	-0.402 V	-0.961V	-0.104V	18.0	2.19
		8.5	-0.470V	-0.980V	-0.255V	20.0	7.02

Tabla 3.6. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O a pHs 7.5 y 8.5.

Del estudio voltamperométrico del ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) en MeCN/ H_2O a pH 7.5 y 8.5 se observa que la reacción entre el $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ y el O_2 se favorece más a pH= 8.5 si se toma en cuenta el potencial de oxidación de la señal **Ia**. Del estudio cinético se tiene que la actividad catalítica del Cu_2Dimp en MeCN/ H_2O es mucho mayor a pH= 8.5 que a pH= 7.5, lo cual sugiere nuevamente que la recuperación del catalizador es uno de los pasos que limitan la actividad catecolasa como ya se había mencionado en la etapa 1. A continuación se muestra el estudio de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) en MeOH/ H_2O .

3.2.1.2 Estudios en MeOH/ H_2O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El voltamperograma típico de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) obtenido en MeOH/ H_2O a pH= 7.5 se muestra en la figura 3.26. El estudio electroquímico se realizó con una disolución de Cu_2Dimp 0.55 mM con oxígeno disuelto en el medio (a 25 °C, 585 mmHg).

El VC de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) presenta una sola señal de reducción **Ic** con $E_{pc} = -0.536$ V y una señal muy ancha de oxidación **IIIa** con $E_{pa} = 0.063$ V.

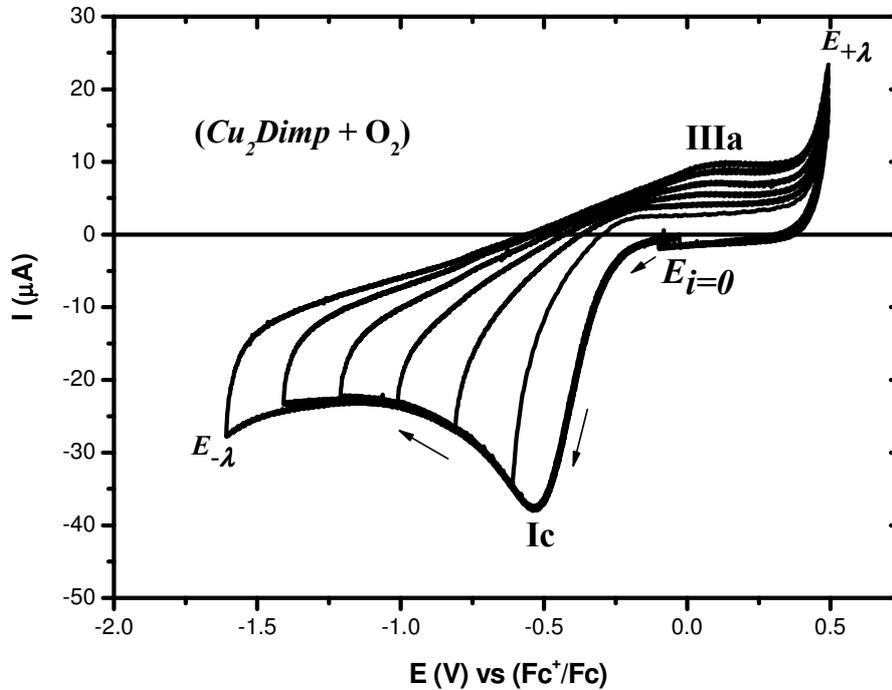
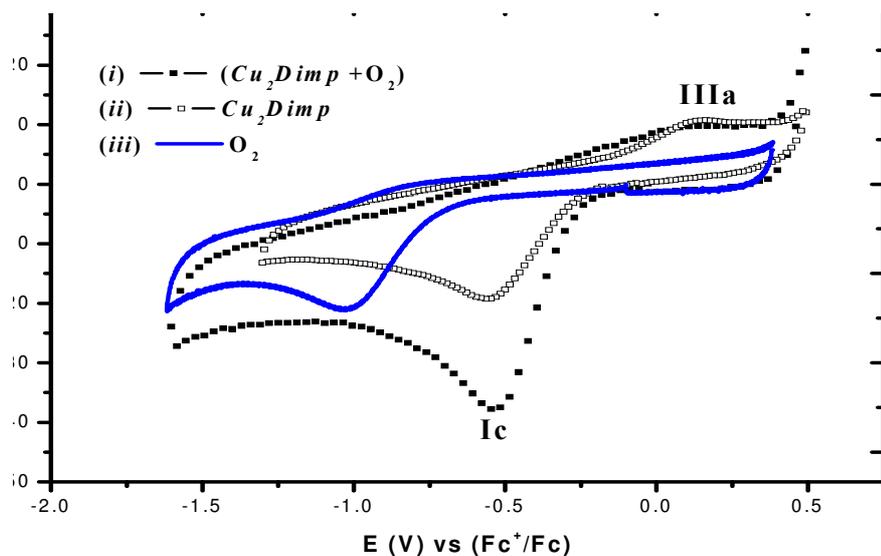


Figura 3.26. Voltamperogramas cíclicos de una disolución del complejo Cu_2Dimp (0.55 mM) saturada de O_2 (585 mmHg) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 7.5$ variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Es notable que el VC de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) obtenido en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ sólo muestra un pico de reducción, a diferencia del obtenido en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, el cual presenta dos señales. Si se comparan los VC del ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$), Cu_2Dimp y O_2 (figura 3.27) se observa claramente que el potencial de reducción de la señal **Ic** ($E_{pc} = -0.536$ V) del VC de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) es muy similar al potencial de reducción del Cu_2Dimp ($E_{pc} = -0.559$ V) en ausencia de oxígeno en condiciones de trabajo similares.



Ic

Figura 3.27. Comparativo de los Voltamperogramas (i) ($Cu_2Dimp + O_2$), (ii) Cu_2Dimp y (iii) O_2 obtenidos en $MeOH/H_2O$; 1:1 a $pH= 7.5$ y 585 mmHg , sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando *Hepes* (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Otra característica que presenta este voltamperograma es un incremento en la corriente de la señal **Ic** ($i_{pc}=32.3\mu\text{A}$) de casi el doble, si se compara con la corriente del pico de reducción del Cu_2Dimp solo ($i_{pc}=17.7 \mu\text{A}$), aún cuando las concentraciones del complejo fueron las mismas tanto en el estudio del Cu_2Dimp , como en el de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$). Muy notable es también la ausencia en este VC de la señal de reducción del oxígeno.

El VC del ($Cu_2Dimp + O_2$) realizado en $MeOH/H_2O$ a $pH= 8.5$ presenta características similares a las observadas en los VC obtenidos a $pH= 7.5$. Este voltamperograma también presenta una sola señal de reducción **Ic** con $E_{pc}= -0.570 \text{ V}$ y una señal muy ancha de oxidación **IIIa** con $E_{pa}= 0.120 \text{ V}$ (figura 3.28, $-\bullet-$).

En la figura 3.28 se muestran los VC del $(Cu_2Dimp + O_2)$, Cu_2Dimp y O_2 obtenidos en MeOH/H₂O a pH= 8.5.

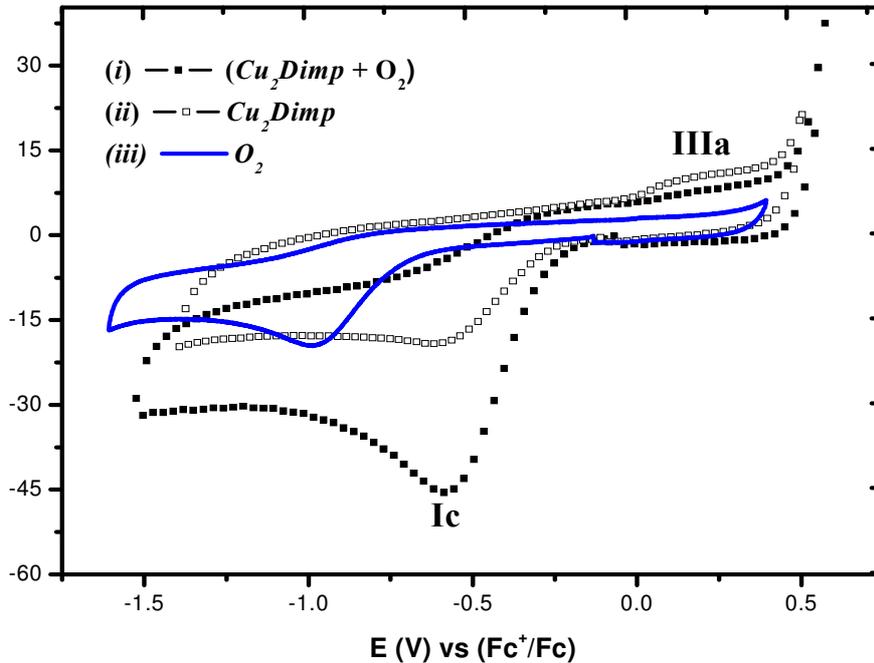


Figura 3.28. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) $(Cu_2Dimp + O_2)$, (ii) Cu_2Dimp y (iii) O_2 en MeOH/H₂O; 1:1 a pH= 8.5 y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En esta figura se observa que el potencial de reducción de la señal **Ic** del $(Cu_2Dimp + O_2)$ ($E_{pc} = -0.578$ V) es similar al potencial de reducción del Cu_2Dimp ($E_{pc} = -0.585$ V). Al igual que a pH= 7.5, el valor de corriente de pico catódico obtenido en el VC del $(Cu_2Dimp + O_2)$ ($i_{pc} = 40.1$ μ A) es mucho mayor que el del Cu_2Dimp en ausencia de oxígeno ($i_{pc} = 17.57$ μ A).

Las características observadas en los VC de la mezcla $(Cu_2Dimp + O_2)$ en MeOH/H₂O se pueden explicar con la existencia de procesos acoplados rápidos. Así, el incremento en la corriente de la señal **Ic** se atribuye a la existencia de un proceso catalítico en la superficie del electrodo entre la especie de $Cu^I Dimp Cu^I$ y el O_2 del medio. Es decir, la especie de $Cu^I Dimp Cu^I$ que se está generando al reducir el Cu_2Dimp reacciona rápidamente con el O_2 regenerando nuevamente al Cu_2Dimp , lo cual provoca

un incremento en la corriente del proceso de reducción (i_{pc}). Una representación esquemática de este efecto catalítico se muestra a continuación:

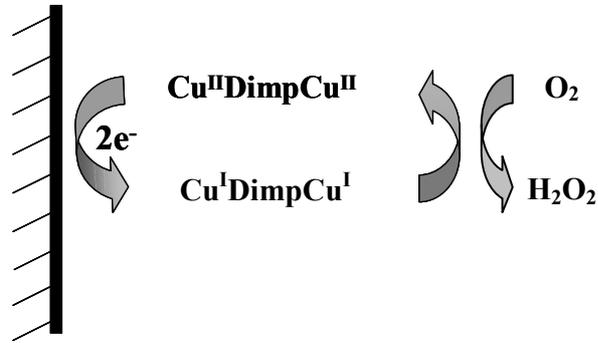


Figura 3.29. Representación esquemática del proceso catalítico que ocurre en la superficie del electrodo entre el $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ y el O_2 en la mezcla $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$.

Por lo tanto, la señal **Ic** se debe al proceso de reducción del $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ y a una reacción redox entre el $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$ y el O_2 .

La existencia del proceso catalítico en la superficie del electrodo se reafirma con la desaparición de la señal de reducción del O_2 , la cual no se presenta ya que el oxígeno disuelto en el medio que se encuentra en la interfase del electrodo se consume en la reacción química redox.

La señal **IIIa** posiblemente se debe a la oxidación de una pequeña cantidad de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$, producto de las reacciones acopladas, sección 3.1.1.2.

En la tabla 3.7 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos para la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pH 7.5 y 8.5.

Especies	Medio	pH	E_{pc} Señal (Ic)	i_{pc} (μA) Señal (Ic)
$\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$	MeOH/ H_2O	7.5	-0.536 V	32.3
		8.5	-0.578 V	40.1

Tabla 3.7. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) obtenidos en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pHs 7.5 y 8.5.

Del estudio del ($Cu_2Dimp + O_2$) en la mezcla con metanol en los distintos valores de pH se tiene que el valor de corriente de pico catódico (i_{pc}) es mayor a pH= 8.5 que a pH= 7.5, lo cual indica que la reacción redox entre el $Cu^I Dimp Cu^I$ y el O_2 es más rápida a pHs más altos, estos resultados son consistentes con los resultados del estudio cinético en donde se observa que la actividad catalítica del Cu_2Dimp es mayor a pH 8.5.

Los resultados del sistema ($Cu_2Dimp + O_2$) en los diferentes medios de estudio muestran claramente la reactividad de la especie $Cu^I Dimp Cu^I$ en MeOH/H₂O, ya que sólo en este medio se observa un efecto catalítico entre el $Cu^I Dimp Cu^I$ y el O_2 . Con esta información se explica en gran parte la mayor actividad catecolasa observada en la mezcla con metanol. Esto es consistente con lo observado en los estudios del Cu_2Dimp , es decir la importancia de la capacidad reductora de la especie de $Cu^I Dimp Cu^I$ y por lo tanto que la reacción $Cu^I Dimp Cu^I + O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{II} Dimp Cu^{II} + H_2O_2$; es el paso limitante del ciclo catalítico.

3.2.1.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

- El estudio voltamperométrico del ($Cu_2Dimp + O_2$) realizado en ambas mezclas de disolvente muestran que la reacción $Cu^I Dimp Cu^I + O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{II} Dimp Cu^{II} + H_2O_2$ se favorece ligeramente más a valores de pH altos. Del estudio cinético se tiene que la actividad catalítica es mucho mayor a pH= 8.5 que a pH= 7.5, lo cual indica nuevamente que la reacción entre $Cu^I Dimp Cu^I$ y el O_2 es la reacción que determina la actividad catalítica.
- Al evaluar el efecto del disolvente en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) se observa claramente que el $Cu^I Dimp Cu^I$ es mucho más reactivo en MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O, ya que sólo en la mezcla con metanol se observa un efecto catalítico entre el $Cu^I Dimp Cu^I$ y el O_2 . Con estos resultados se explica la mayor actividad presentada en MeOH/H₂O.

3.2.2 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H₂DTBC + O₂)

El estudio de la mezcla (H₂DTBC + O₂) se realizó con el propósito de observar cómo se modifican las propiedades redox del H₂DTBC en presencia de oxígeno. De acuerdo a los potenciales redox del H₂DTBC y el O₂ informados en la literatura, la reacción redox entre estas dos especies es favorecida termodinámicamente, sin embargo, cinéticamente no lo es. Es por ello, que en la reacción de oxidación del H₂DTBC se requiere una especie catalizadora. De los estudios cinéticos se tiene que la oxidación del H₂DTBC en presencia de O₂ sin catalizador es un proceso muy lento, pero éste se favorece a valores de pH altos. Esto indica que la oxidación del H₂DTBC puede ocurrir mediante una catálisis básica.

3.2.2.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El estudio voltamperométrico de una disolución 1 mM de H₂DTBC con oxígeno saturado en el medio (585 mmHg) obtenido en sentido anódico y sentido catódico se muestra en la figura 3.30. La concentración del H₂DTBC utilizada en el estudio electroquímico de la mezcla (H₂DTBC + O₂) es la misma concentración que la del estudio del H₂DTBC solo.

El voltamperograma típico de la mezcla (H₂DTBC + O₂) obtenido en sentido anódico presenta una señal de oxidación (**Ia**) con $E_{pa} = 0.060$ V y dos señales de reducción (**Ic** y **Iic**) con E_{pc} de -0.440 V y -0.995 V respectivamente. El VC obtenido en sentido catódico sólo presenta una señal de oxidación (**Ia**) y una señal de reducción (**Iic**).

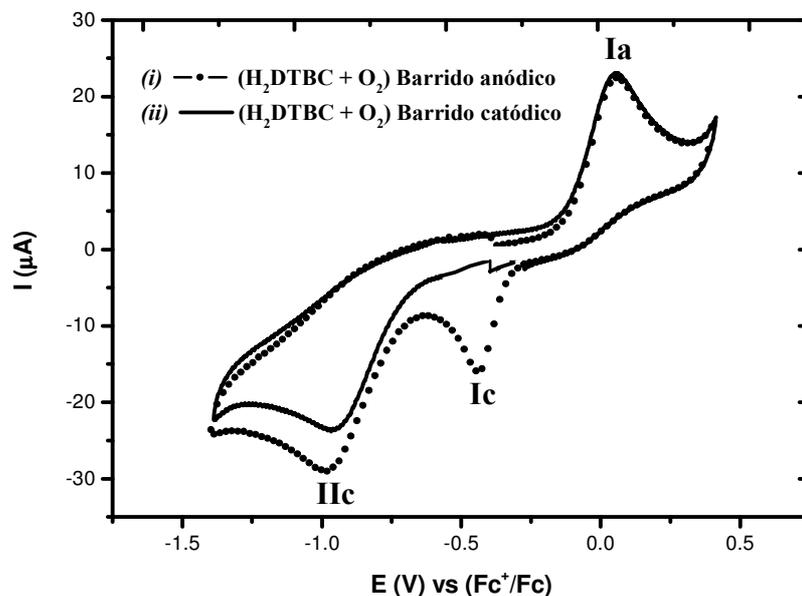


Figura 3.30. Voltamperogramas cíclicos de una disolución del H_2DTBC (1 mM) saturada de O_2 (585 mmHg) en $MeCN/H_2O$; 1:1 a $pH= 7.5$ en (i) sentido anódico y (ii) sentido catódico, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Cuando se compara el VC en sentido anódico de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) con los voltamperogramas de las especies solas H_2DTBC y O_2 , se obtiene la siguiente figura.

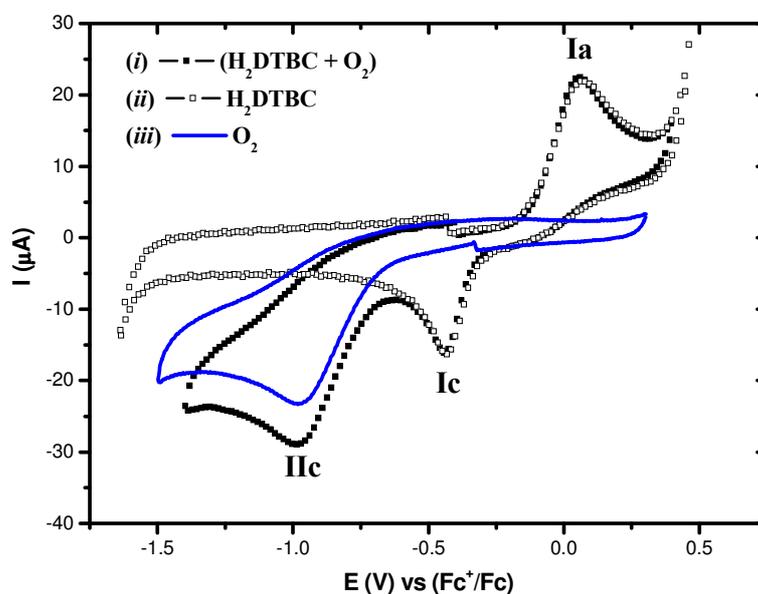
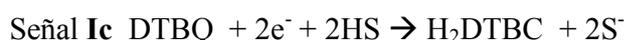
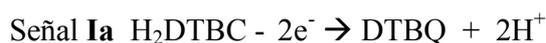


Figura 3.31. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($H_2DTBC + O_2$), (ii) H_2DTBC y (iii) O_2 en $MeCN/H_2O$; 1:1 a $pH= 7.5$ y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En esta figura se observa que los potenciales de las señales **Ia** y **Ic** del VC de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) son prácticamente los mismos potenciales de las señales que se presentan en el VC del H_2DTBC solo. Por lo tanto, y de acuerdo a lo discutido en la sección 3.1.2.1, los picos **Ia** y **Ic** del VC de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) se atribuyen a los siguientes procesos globales:



De la misma forma, cuando se compara el potencial de la señal **IIc** del VC del ($H_2DTBC + O_2$) con el potencial de reducción del O_2 se observa que éstos son muy similares, por lo que la señal **IIc** se asigna al siguiente proceso:



En la tabla 3.8 se muestran los potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H_2DTBC , O_2 y de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$), con el objetivo de mostrar más claramente la similitud de éstos valores.

Medio	Proceso electroquímico	H_2DTBC	O_2	$(H_2DTBC + O_2)$
MeCN/ H_2O pH= 7.5	$H_2DTBC - 2e^- \rightarrow DTBQ + 2H^+$	$E_{pa} = 0.067 \text{ V}$		Señal (Ia) $E_{pa} = 0.060 \text{ V}$
	$DTBQ + 2e^- + 2HS \rightarrow H_2DTBC + 2S^-$	$E_{pc} = -0.432 \text{ V}$		Señal (Ic) $E_{pc} = -0.440 \text{ V}$
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$		$E_{pc} = -1.048 \text{ V}$	Señal (IIc) $E_{pc} = -0.995 \text{ V}$

Tabla 3.8. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H_2DTBC , O_2 y de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O a pH= 7.5.

El comportamiento electroquímico de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) en este medio, indica que la reacción rédox entre la especie de H_2DTBC y el O_2 es muy lenta, ya que ésta no es detectada en la escala de tiempo del estudio voltamperométrico. Esto se reafirma con el VC del ($H_2DTBC + O_2$) obtenido en sentido catódico en el cual no se observa la señal de reducción de la DTBQ (**Ic**) (figura 3.30).

El comportamiento electroquímico de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) realizado en MeCN/ H_2O a pH= 8.5 es similar al mostrado anteriormente. En la figura 3.32 se muestran los VC del H_2DTBC , el O_2 y el de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O a pH= 8.5. En la tabla 3.9 se muestran los potenciales de reducción y oxidación de las especies mencionadas anteriormente.

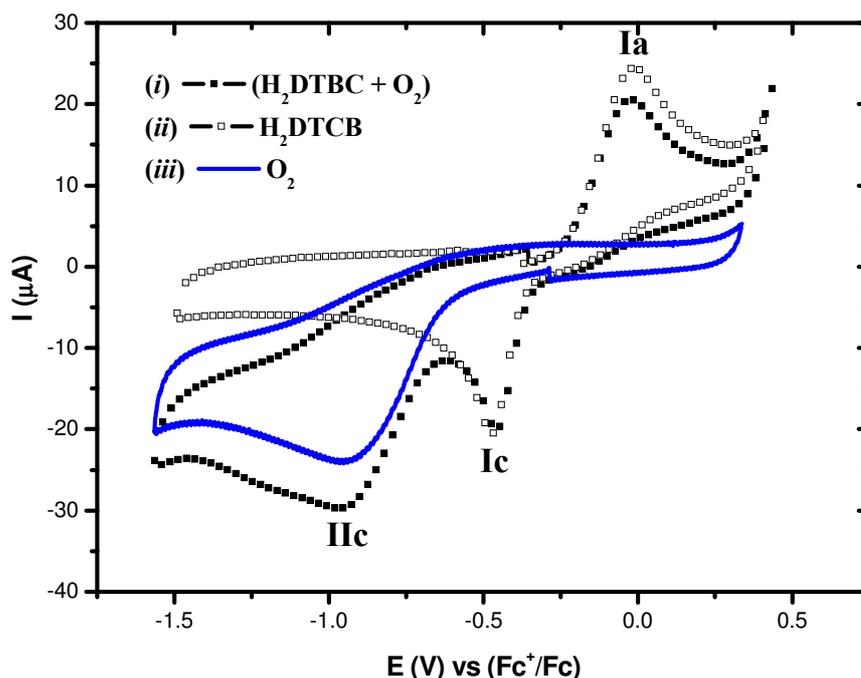


Figura 3.32. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($H_2DTBC + O_2$), (ii) H_2DTBC y (iii) O_2 en MeCN/ H_2O ; 1:1 a pH= 8.5 y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Medio	Proceso electroquímico	H_2DTBC	O_2	$H_2DTBC + O_2$
MeCN/ H_2O pH= 8.5	$H_2DTBC - 2e^- \rightarrow DTBQ + 2H^+$	$E_{pa} = -0.013 \text{ V}$		Señal (Ia) $E_{pa} = -0.021 \text{ V}$
	$DTBQ + 2e^- + 2HS \rightarrow H_2DTBC + 2S^-$	$E_{pc} = -0.471 \text{ V}$		Señal (Ic) $E_{pc} = -0.457 \text{ V}$
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$		$E_{pc} = -0.984 \text{ V}$	Señal (IIc) $E_{pc} = -0.996 \text{ V}$

Tabla 3.9. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H_2DTBC , O_2 y de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O a pH= 8.5.

Como se puede ver en la figura 3.32, la corriente de la señal **Ia** del VC del ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) ($i_{pa}=16.1 \mu\text{A}$) es ligeramente menor que la corriente de la señal de oxidación del H_2DTBC solo ($i_{pa}=19.8 \mu\text{A}$). Esta diferencia en la corriente coincide con los resultados obtenidos en el estudio cinético, en los cuales se observa que la oxidación del H_2DTBC en presencia de oxígeno puede ocurrir sin catalizador a valores de pH altos. Por lo tanto, la disminución de la i_{pa} del ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) se debe a que una pequeña fracción de H_2DTBC se oxidó a DTBQ por un proceso químico. Esto se confirma cuando se obtiene un VC de la disolución de H_2DTBC en sentido catódico, en el cual se observa una pequeña señal de reducción (*) y el potencial de ésta coincide con el potencial de reducción de la DTBQ (figura 3.33). La corriente de la señal (*) aumenta conforme pasa el tiempo.

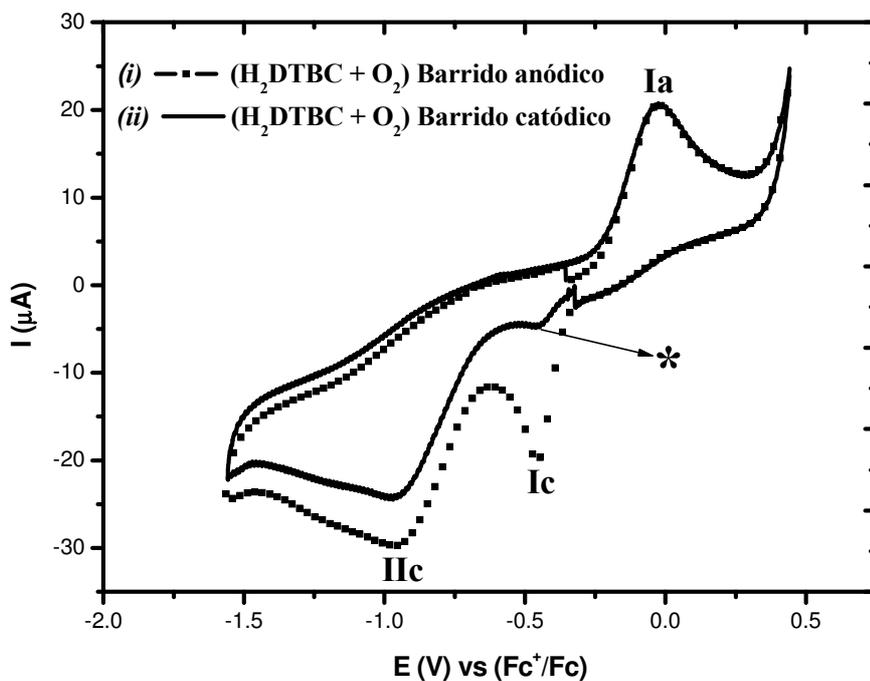


Figura 3.33. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) obtenidos en (i) sentido anódico (ii) sentido catódico en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH}= 8.5$ y 585 mmHg , sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

El estudio electroquímico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) pone en evidencia nuevamente que la oxidación del H_2DTBC puede ocurrir mediante una catálisis básica.

Estos resultados presentan un factor más en la explicación de la mayor actividad catalítica observada a valores de pH altos. A continuación se presenta el estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$.

3.2.2.2 Estudios en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) se realizó con una disolución 1 mM de H_2DTBC con oxígeno disuelto en el medio (a 25 °C, 585 mmHg). Los voltamperogramas fueron obtenidos tanto en sentido anódico como en catódico. El voltamperograma típico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) obtenido en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pH= 7.5 en sentido anódico presenta una forma similar al obtenido en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, es decir, sólo presenta una señal de oxidación **Ia** y dos señales de reducción **Ic** y **IIc**.

En la figura 3.34 se comparan los VC de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$), el H_2DTBC y el O_2 obtenidos en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a pH= 7.5.

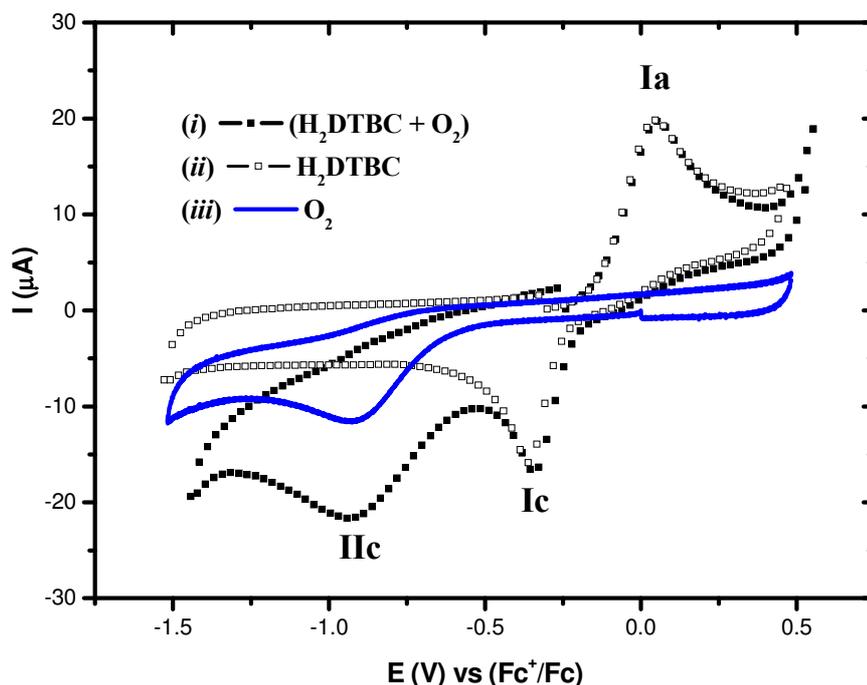


Figura 3.34. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$), (ii) H_2DTBC y (iii) O_2 en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a pH= 7.5 y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En la tabla 3.10 se muestran los potenciales de reducción y oxidación de las señales **Ia**, **Ic** y **IIc** del VC del ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) y los potenciales de reducción y oxidación obtenidos en los VC de las especies solas H_2DTBC y O_2 en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH}= 7.5$.

Medio	Proceso electroquímico	H_2DTBC	O_2	$\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$
$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH}= 7.5$	$\text{H}_2\text{DTBC} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{DTBQ} + 2\text{H}^+$	$E_{\text{pa}} = 0.044 \text{ V}$		Señal (Ia) $E_{\text{pa}} = -0.050 \text{ V}$
	$\text{DTBQ} + 2\text{e}^- + 2\text{HS}^- \rightarrow \text{H}_2\text{DTBC} + 2\text{S}^{2-}$	$E_{\text{pc}} = -0.362 \text{ V}$		Señal (Ic) $E_{\text{pc}} = -0.338 \text{ V}$
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		$E_{\text{pc}} = -1.036 \text{ V}$	Señal (IIc) $E_{\text{pc}} = -0.985 \text{ V}$

Tabla 3.10. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H_2DTBC , O_2 y de la mezcla ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) obtenidos en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH}= 7.5$.

En la figura 3.35 se comparan los VC de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$), el H_2DTBC y el O_2 obtenidos en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH}= 8.5$.

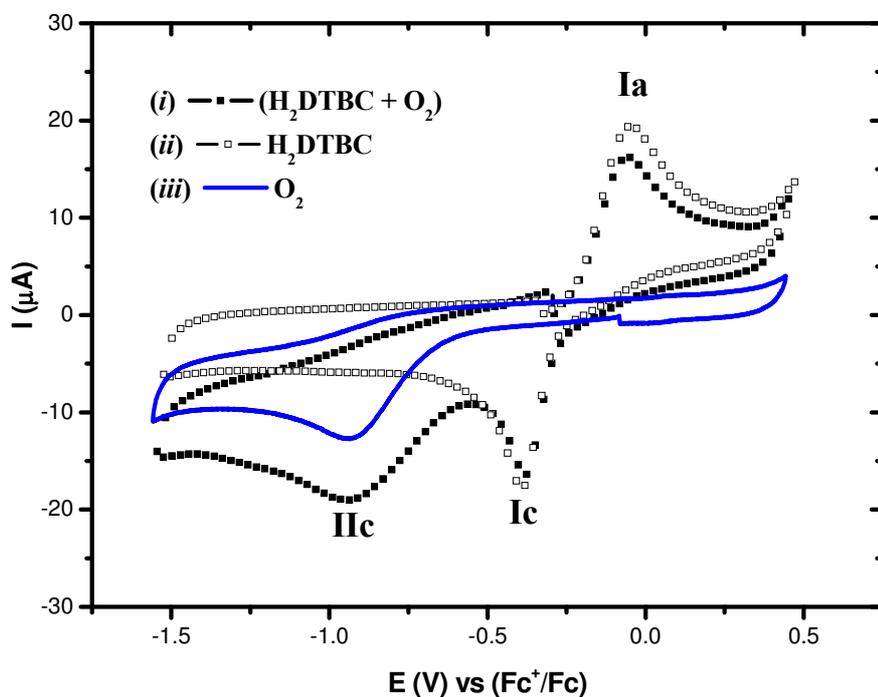


Figura 3.35. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de (i) ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$), (ii) H_2DTBC y (iii) O_2 en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH}= 8.5$ y 585 mmHg, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

El VC del (H₂DTBC + O₂) obtenido en MeOH/H₂O a pH= 8.5 presenta las mismas características observadas en el VC obtenido en la mezcla con acetonitrilo a pH= 8.5, es decir una pequeña disminución en la corriente de pico anódico.

Como ya se ha mencionado, la oxidación del H₂DTBC esta fuertemente relacionada con el pH y esto se refleja claramente en los VC obtenidos del (H₂DTBC + O₂) en ambas mezclas de disolvente.

En la tabla 3.11 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos para la mezcla (H₂DTBC + O₂) en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pH 7.5 y 8.5.

Especies	Medio	pH	E_{pa} Señal (Ia)	E_{pc} Señal (Ic)	E_{pc} Señal (Ic)	i_{pa} Señal (Ia)	i_{pc} Señal (Ic)
(H ₂ DTBC + O ₂)	MeCN/H ₂ O	7.5	0.060 V	-0.440 V	-0.995 V	21.7	16.4
		8.5	-0.021 V	-0.457 V	-0.996 V	16.1	16.6
	MeOH/H ₂ O	7.5	-0.050 V	-0.338 V	-0.985 V	16.9	13.2
		8.5	-0.057 V	-0.378 V	-0.934 V	12.9	12.4

Tabla 3.11. Parámetros electroquímicos de la mezcla (H₂DTBC + O₂) obtenidos en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5.

3.2.2.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

- El estudio voltamperométrico de la mezcla (H₂DTBC + O₂) pone en evidencia que la reacción rédox entre el H₂DTBC y el O₂ es un proceso lento.

Adicionalmente se observa que a valores de pH altos la reacción entre el H₂DTBC y O₂ se favorece ligeramente, lo cual coincide con los estudios cinéticos en donde se observa que la reacción de oxidación del H₂DTBC puede ocurrir mediante una catálisis básica. Por lo tanto, con estos resultados también se explica por que la actividad catalítica es mayor a valores de pH altos.

3.2.3 Voltamperometría cíclica de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$)

Como ya se ha mencionado, la elucidación del mecanismo de la actividad catecolasa ha sido estudiada con distintas aproximaciones, dentro de las cuales se encuentra la del tipo de unión del sustrato al centro metálico. Debido a que en esta sección se muestra el comportamiento electroquímico de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) en condiciones inertes, resulta oportuno mostrar un compendio de resultados de los diversos modos posibles de enlace del catecol a los centros de cobre (figura 3.36).

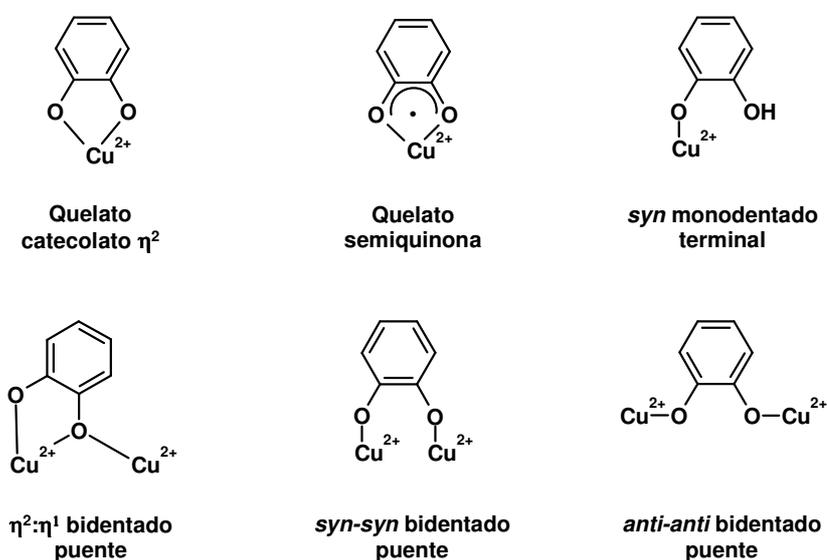


Figura 3.36. Diferentes modos de enlace del sustrato (catecolato) a los centros de cobre.

Además de la caracterización cristalográfica, muchos autores^{18,34,35,38} han estudiado la unión del catecol a los centros metálicos por métodos espectroscópicos, principalmente por espectroscopia UV-Vis.

Con esta información como antecedente, a continuación se presenta el estudio voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) en condiciones inertes, el cual se realizó por dos métodos:

- Método 1. En este método se agregan alícuotas de Cu_2Dimp a una disolución de H_2DTBC .
- Método 2. Se agregan alícuotas de H_2DTBC a una disolución de Cu_2Dimp .

3.2.3.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

En la figura 3.37 se muestran los VC obtenidos en sentido anódico de una disolución de H₂DTBC 1 mM, a la cual se le agregaron alícuotas (de 0.1 en 0.1 equivalentes de Cu₂Dimp) hasta llegar a 1eq de complejo en MeCN/H₂O a pH= 7.5 (método 1). Por cada adición de Cu₂Dimp, la disolución se agitó y se obtuvo un VC.

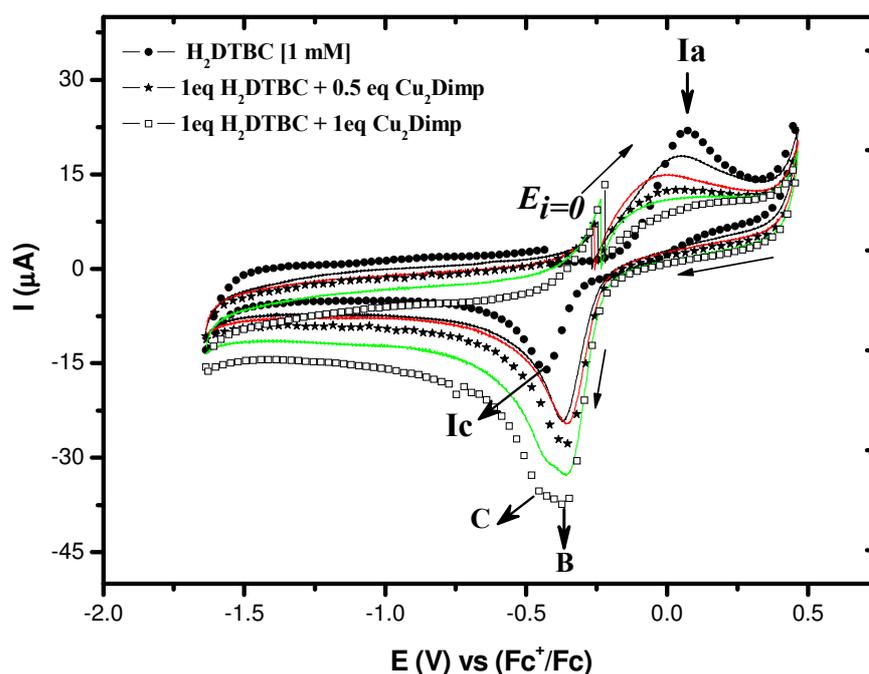
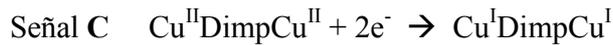


Figura 3.37. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico de una disolución del H₂DTBC (1 mM) con distintas fracciones (0.1 a 1 eq) de Cu₂Dimp en MeCN/H₂O; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En este estudio se obtuvo primero el VC del H₂DTBC solo (—●—), el cual ya ha sido mostrado en secciones previas 3.1.2.1. El VC del H₂DTBC presenta una señal de oxidación (**Ia**, $E_{pa} = -0.067$ V) descrita por la ecuación química global: $\text{H}_2\text{DTBC} - 2e^- \rightarrow \text{DTBQ} + 2\text{H}^+$. Y una señal de reducción (**Ic**, $E_{pc} = -0.432$ V) debida al proceso global: $\text{DTBQ} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{DTBC}$.

Cuando se ha agregado un equivalente de Cu_2Dimp a la disolución del H_2DTBC , el VC de la mezcla (1eq H_2DTBC + 1eq Cu_2Dimp) presenta dos señales de reducción identificadas como **B** y **C** atribuidas a los siguientes procesos globales:



De forma general, los VC obtenidos por cada alícuota agregada de Cu_2Dimp muestran una disminución en la señal de oxidación (**Ia**) y un desplazamiento hacia potenciales negativos; también se observa que esta señal se vuelve más ancha. Por otro lado, la señal de reducción identificada como **B** por cada alícuota agregada de complejo presenta un incremento en la corriente. La señal **C** sólo se observa después de haber agregado 0.5eq de Cu_2Dimp .

Otra característica importante que muestran los VC obtenidos es un cambio en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$), lo cual indica que se está llevando a cabo una reacción rédox entre H_2DTBC y el Cu_2Dimp para producir a la DTBQ y la especie reducida del complejo. La reacción rédox entre el H_2DTBC y el Cu_2Dimp en condiciones anaeróbicas se confirma con estudios realizados por Uv-vis.

Las asignaciones de las señales **B**, **C** y la reacción rédox se propusieron de acuerdo a las siguientes 3 características observadas en los VC de la mezcla (H_2DTBC + Cu_2Dimp):

1.- Disminución de la señal de oxidación **Ia** (—●—) por el consumo del H_2DTBC en la reacción rédox.

2.- Dado que se lleva a cabo la oxidación electroquímica en la interfase del electrodo (barrido anódico), del complejo que se reduce químicamente se oxida la especie reducida del complejo, producto de la reacción química, para generar al complejo con Cu (II), observándose el proceso de reducción de esta especie en la señal **C** ($E_{pc} = -0.425 V$).

Esta asignación se realizó con el estudio en el cual se le agrega H_2DTBC al Cu_2Dimp (método 2) y experimentos adicionales.

El potencial de pico catódico del Cu_2Dimp sólo a 0.1 mVs^{-1} es $E_{pc} = -0.423\text{ V}$.

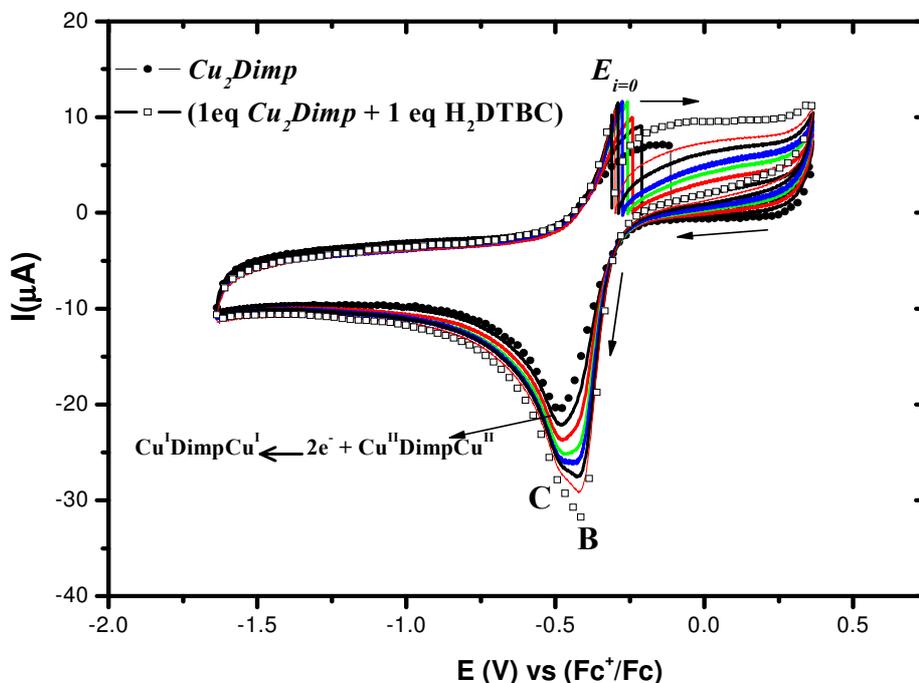


Figura 3.38. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico de una disolución de Cu_2Dimp (1 mM) con distintas fracciones (0.1 a 1 eq) de H_2DTBC en $MeCN/H_2O$; $1:1$ a $pH = 7.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando $Hepes$ (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

3.- Incremento en la corriente de la señal de reducción **B** ($E_{pc} = -0.356\text{ V}$) por cada alícuota agregada de Cu_2Dimp a la disolución. La asignación de esta señal se propuso por la diferencia observada entre el potencial de reducción de la señal **B** y el potencial de reducción de la DTBQ señal **Ic** ($E_{pc} = -0.432\text{ V}$).

Para tratar de fundamentar la propuesta de la interacción [Complejo - Catecol], cuyo proceso de reducción se observa en la señal **B** se realizó un estudio en el cual se inicia con la DTBQ 1 mM y se compara con una mezcla de ($1\text{ eq DTBQ} + 1\text{ eq } Cu_2Dimp$) (figura 3.39). Este procedimiento se realizó ya que entre la DTBQ y el Cu_2Dimp no hay reacción química, y al iniciar con la especie totalmente oxidada (DTBQ) en el proceso de

reducción (barrido catódico) se generan las especies desprotonadas del tipo (DTBSQ^{•-} y/o DTBC²⁻) en la interfase del electrodo, las cuales pueden interaccionar tanto con H⁺ (sección 3.1.2.1.1) como con las especies de cobre(II) (*Cu₂Dimp*) que se encuentran en el medio.

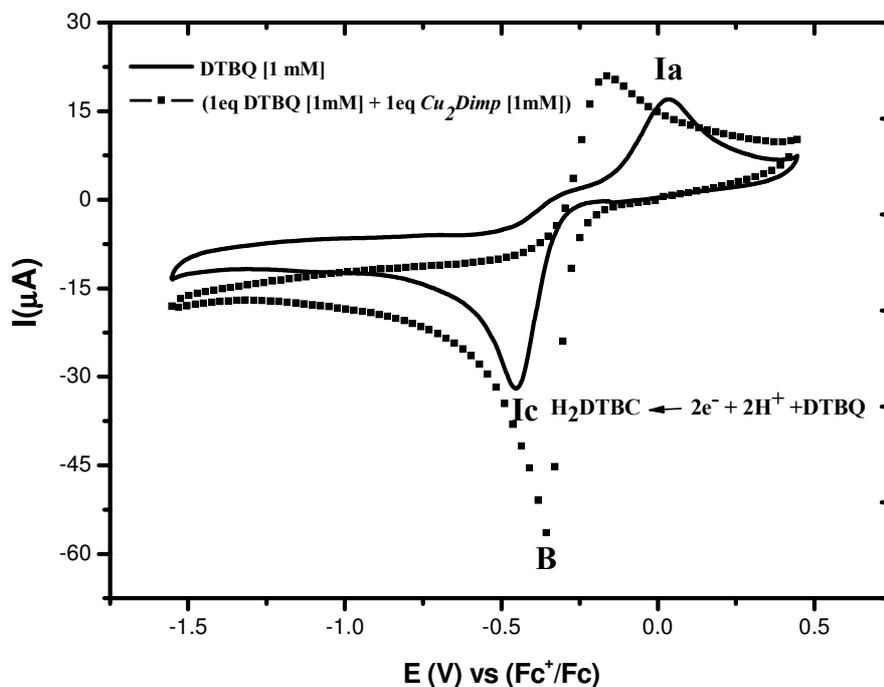


Figura 3.39. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de la DTBQ (1 mM) y la mezcla (1eq DTBQ + 1eq Cu_2Dimp) (1 mM) en MeCN/ H_2O ; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Cuando se comparan los VC de la DTBQ y de la mezcla (1eq DTBQ + 1eq Cu_2Dimp) (figura 3.39), una de las diferencias principales es la mayor intensidad de la corriente de la señal **B** (mezcla, $i_{pc} = 53.5 \mu\text{A}$) comparada con la señal **Ic** (DTBQ, $i_{pc} = 31.6 \mu\text{A}$), aún cuando la concentración de la DTBQ en los dos estudios fue la misma (1 mM). Estudios previos sobre el mecanismo de reducción de la DTBQ (**Ic**) muestran que en el proceso global se transfiere 2e^- , lo cual sugiere que en la señal **B** se transfiere un número de electrones superior. Esto se explica con la propuesta de una reacción acoplada entre el complejo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}}$ y una de las especies generadas en el proceso de reducción de la DTBQ (DTBSQ^{•-} y/o DTBC²⁻) formando un nuevo complejo de tipo

[Cu_2Dimp -Catecol] en la interfase de electrodo. Dicho complejo se reduce inmediatamente en un potencial similar a de la quinona para generar a la especie de Cu^I , generando una sola señal de reducción en el VC (1eq DTBQ + 1eq Cu_2Dimp), lo que explica el incremento en la corriente de la señal **B**. Adicionalmente, si se mide el ancho de pico de la señal **Ic** ($\Delta E_{p/2} = 0.071$ V) y el de la señal **B** ($\Delta E_{p/2} = 0.042$ V) se observa que estos son diferentes, lo cual reafirma que el mecanismo de reducción de las señales **Ic** y **B** es distinto.

Distintos autores informan que tanto el $DTBC^{2-}$ como la $DTBSQ^{\bullet-}$ forman complejos estables con especies de Cu^{II} y Cu^I en MeCN. Sin embargo, la formación de un complejo estable que contenga a la $DTBSQ^{\bullet-}$ en las condiciones de trabajo utilizadas no parece muy factible en este estudio. De esta forma se propone que la especie que se forma es la que contiene al $DTBC^{2-}$ coordinado al complejo de $Cu(II)$.^{4,8,10,20,21}

En cuanto a los procesos de oxidación, cuando se obtiene un VC en sentido catódico de la mezcla (1eq H_2DTBC + 1eq Cu_2Dimp), sólo se observa una señal ancha de oxidación identificada como **A** ($E_{pa} = -0.259$ V y $\Delta E_{p/2} = 0.172$ V), lo cual se atribuye a que se están llevando diferentes procesos de oxidación y reacciones acopladas de las especies presentes en la disolución aparecen a potenciales muy similares, (figura 3.40). La señal de oxidación del H_2DTBC , **Ia** ($E_{pa} = 0.044$ V y $\Delta E_{p/2} = 0.034$ V), en estas condiciones de trabajo presenta características diferentes a las de la señal **A**, lo que confirma que en ésta última se está llevando a cabo más de un proceso electroquímico.

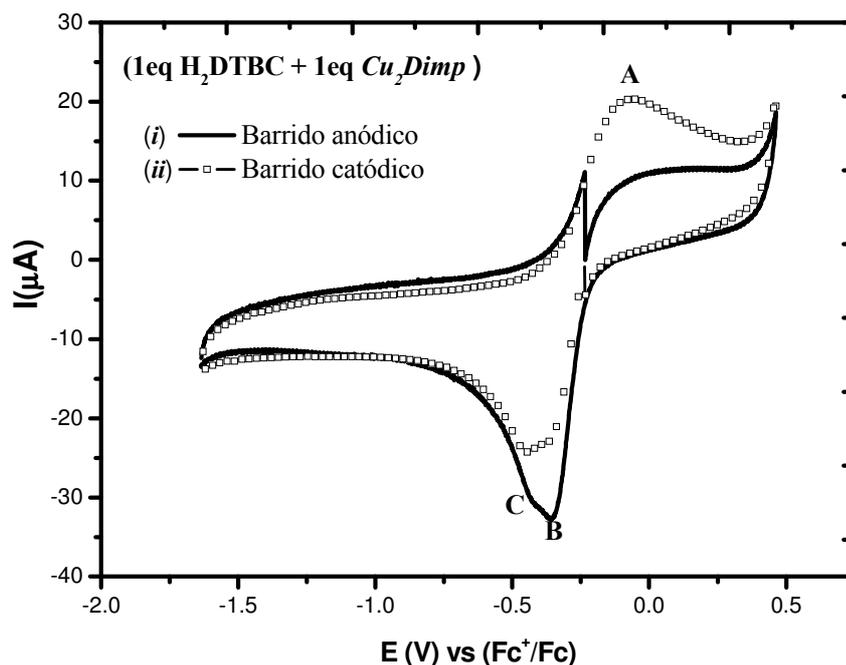


Figura 3.40. Comparativo de los voltamperogramas cíclicos de la mezcla (1eq H_2DTBC + 1eq Cu_2Dimp) (1 mM) en $MeCN/H_2O$; 1:1 a $pH=7.5$, (i) Barrido anódico y (ii) Barrido catódico sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Las características de los VC de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) obtenidos en $MeCN/H_2O$ a $pH=8.5$ son similares a los obtenidos en $MeCN/H_2O$ a $pH=7.5$.

Resumiendo, el estudio de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) en condiciones inertes sugieren que en $MeCN/H_2O$ se estabiliza una especie del tipo [Cu_2Dimp - Catecol], aunque sólo con los estudios voltamperométrico realizados no es posible saber exactamente como interacciona el catecol con el Cu_2Dimp , por lo que en nuestro grupo de trabajo se planean realizar estudios que incluyen EPR con el fin de discernir entre especies radicales [Semiquinona-Complejo] y especies de [Catecolato-Complejo] que se forman como intermediarios.

Finalmente, el estudio electroquímico del ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) contribuye con un factor más en la explicación de la menor actividad del Cu_2Dimp observada en la

mezcla MeCN/H₂O, lo cual se explica por la estabilidad de los intermediarios [Cu₂Dimp - Catecol] del ciclo catalítico, provocando que la reacción sea lenta.

3.2.3.2 Estudios en MeOH/H₂O 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

En la figura 3.41 se muestran los VC obtenidos en MeOH/H₂O a pH= 7.5 (sentido anódico) de una disolución de H₂DTBC 0.5 mM a la cual se le agregaron 10 alícuotas de 100 μL de 0.1 eq. de Cu₂Dimp hasta llegar a 1eq de complejo añadido (método 1). Por cada adición de Cu₂Dimp se obtuvo un VC.

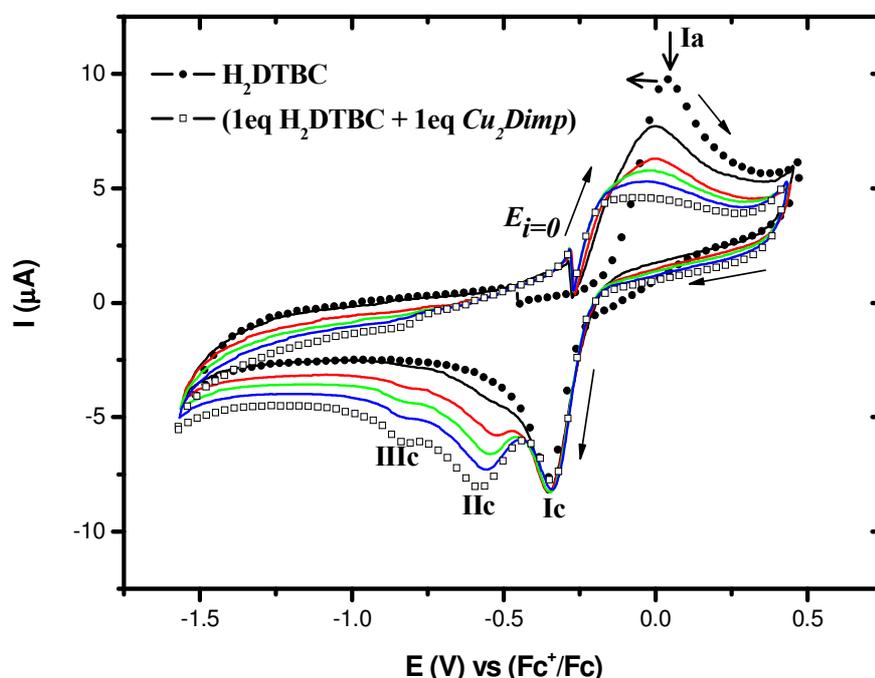


Figura 3.41. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico de una disolución del H₂DTBC (0.5 mM) con distintas fracciones (0.1 a 1 eq) de Cu₂Dimp en MeOH/H₂O; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm²) a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹, usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Al igual que el estudio realizado en MeCN/H₂O, el estudio de la mezcla (H₂DTBC + Cu₂Dimp) en MeOH/H₂O a pH= 7.5 se inició obteniendo un VC del H₂DTBC solo (figura 3.41, $\text{--}\bullet\text{--}$), el cual muestra un proceso de oxidación **Ia**

($E_{pa} = 0.0453$ V) asociado al proceso global $H_2DTBC - 2e^- \rightarrow DTBQ + 2H^+$ y una señal de reducción **Ic** ($E_{pc} = -0.363$ V), atribuida al proceso global $DTBQ + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2DTBC$.

El estudio voltamperométrico del ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) realizado en MeOH/ H_2O a pH= 7.5 muestra un comportamiento similar al observado en MeCN/ H_2O , en el cual la corriente de la señal de oxidación (**Ia**) disminuye y presenta un desplazamiento hacia potenciales negativos. Cuando se completa el ciclo se observan 3 señales de reducción identificadas como **Ic**, **IIc**, y **IIIc**. Asimismo, se observa un cambio en el potencial de corriente nula, lo cual indica que se está llevando a cabo una reacción redox entre el H_2DTBC y el Cu_2Dimp .

La reacción redox entre el catecol y el complejo en este medio es confirmada por el consumo del H_2DTBC (señal **Ia**) y la aparición de la señal DTBQ, la cual presenta un proceso de reducción (señal **Ic**) en un potencial de -0.363 V y éste es observado claramente cuando se obtiene un VC de la mezcla (1eq H_2DTBC + 1eq Cu_2Dimp) en sentido catódico (figura 3.42).

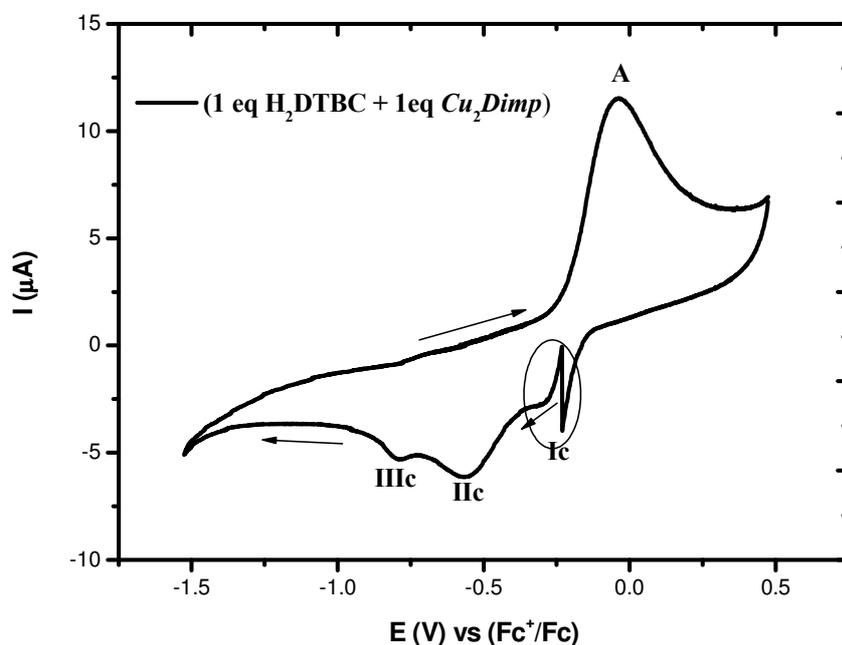


Figura 3.42. Voltamperograma cíclico obtenido en sentido catódico de la mezcla (1eq H_2DTBC + 1eq Cu_2Dimp) en MeOH/ H_2O ; 1:1 a pH= 7.5, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

En cuanto a la señal de reducción **IIc** ($E_{pc} = -0.565$ V) cuando se lleva a cabo el estudio en el cual se le agrega H_2DTBC al Cu_2Dimp (método 2) se observa claramente que esta señal puede asignarse a la reducción del complejo generado por el proceso electroquímico (barrido anódico, figura 3.43). El potencial de reducción del Cu_2Dimp solo es ($E_{pc} = -0.559$ V).

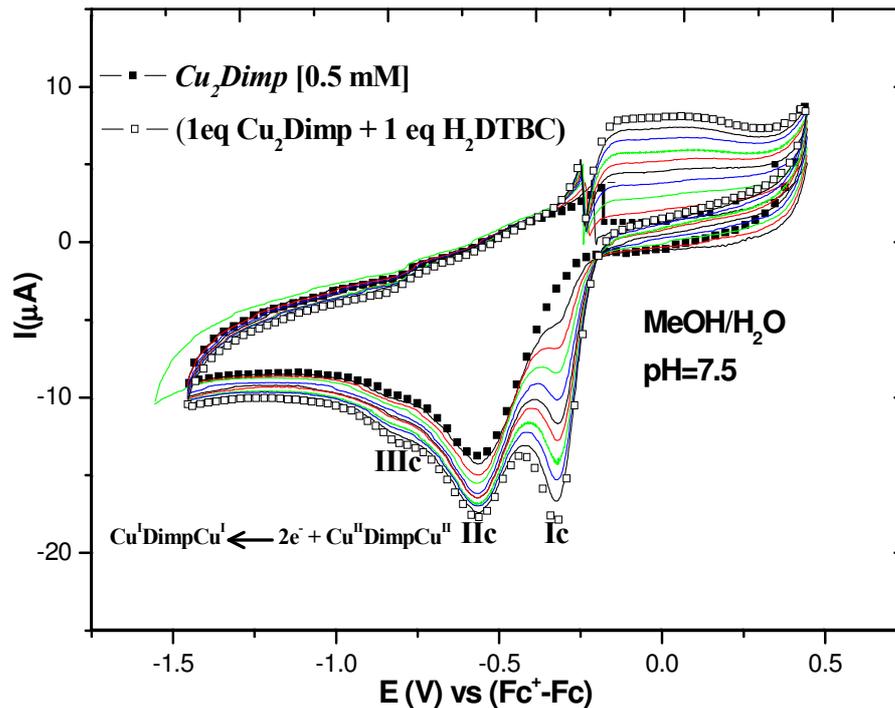


Figura 3.43. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico de una disolución de Cu_2Dimp (0.5 mM) con distintas fracciones (0.1 a 1 eq) de H_2DTBC en $MeOH/H_2O$; 1:1 a $pH=7.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando $Hepes$ (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Las características del estudio voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) en $MeOH/H_2O$ a $pH=8.5$ son similares al realizado en $MeOH/H_2O$ a $pH=7.5$

De forma general, los voltamperogramas de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) obtenidos en $MeOH/H_2O$ no presentan características que indiquen la estabilización de un complejo [$Cu_2Dimp - Catecol$], ya que las señales de reducción de la $DTBQ$ y el

complejo se observan independientemente en potenciales similares a los obtenidos en los estudios de estas especies solas, lo cual muestra que en este medio no se favorece la estabilización de intermediarios y en consecuencia el ciclo catalítico de la oxidación del catecol se lleva a cabo a menores tiempos.

3.2.3.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

- Como ya se ha mencionado, el estudio cinético del Cu_2Dimp muestra que su actividad es mucho mayor en la mezcla MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O, lo cual puede relacionarse con la estabilidad que presentan los intermediarios en la mezcla con acetonitrilo como fue evidenciado en el estudio voltamperométrico del ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) donde se propone la estabilización de una especie tipo [Cu_2Dimp -Catecol].

En los distintos mecanismos propuestos para la actividad catecolasa se sugiere que el paso inicial del ciclo catalítico incluye una interacción entre los centros de cobre y el catecol, sin embargo, si la especie que se forma entre el sustrato y el catalizador se estabiliza, ocasionará que la obtención del producto y la recuperación del catalizador sea lenta y en consecuencia que haya una menor actividad catalítica, tal como es observado en la mezcla MeCN/H₂O.

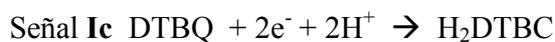
3.3 Estudio electroquímico de la mezcla: (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp)

3.3.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp)

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del estudio voltamperométrico de la etapa 3 (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp). El estudio electroquímico de la mezcla con los tres componentes se realizó con el propósito de observar como se modifican las propiedades electroquímicas de cada una de las especies en presencia de las otras dos. Con el objetivo de tener condiciones similares a las del estudio cinético, la reacción de oxidación del H₂DTBC se llevó a cabo en condiciones catalíticas y sólo con oxígeno atmosférico. Debido a que la técnica de voltamperometría cíclica es poco sensible a las condiciones de trabajo, la proporción Cu₂Dimp:H₂DTBC utilizada fue 1:20. En el estudio cinético la proporción Cu₂Dimp:H₂DTBC fue 1:67.

3.3.1.1 Estudios en MeCN/H₂O 1:1 a pH 7.5 y 8.5

El estudio de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp) se inició obteniendo un VC de una disolución de H₂DTBC 1 mM con oxígeno disuelto en el medio (a 25 °C, 585 mmHg) en MeCN/H₂O a pH= 7.5 (figura 3.44, -●-). El VC de la mezcla (H₂DTBC + O₂) presenta una señal de oxidación **Ia** y dos señales de reducción **Ic** y **Iic**, el comportamiento voltamperométrico de esta mezcla ya ha sido discutido en la sección 3.2.2.1, por lo cual estas señales son asignadas a las siguientes procesos globales :



Después de obtener el VC del (H₂DTBC + O₂) a esta disolución se le agregaron 50 µL de una disolución 10 mM de Cu₂Dimp, obteniendo una concentración final de Cu₂Dimp en la celda de 0.05 mM. De esta última disolución (H₂DTBC [1 mM] + O₂ [atmosférico] + Cu₂Dimp [0.05 mM]) se obtuvieron VC con respecto al tiempo (figura 3.44).

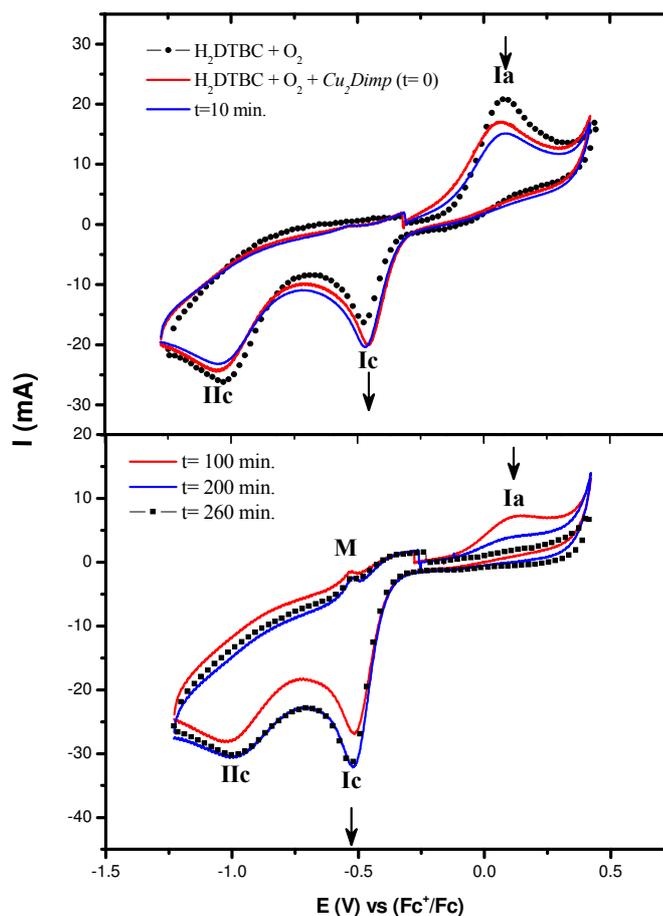


Figura 3.44. Voltamperogramas cíclicos (—•—) del ($H_2DTBC + O_2$) y de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) a diferentes tiempos en $MeCN/H_2O$; 1:1 a $pH=7.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando *Hepes* (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Es importante mencionar que antes de obtener cada VC, la disolución se agitó vigorosamente. Los voltamperogramas de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) mostrados en la figura anterior presentan 3 características importantes:

- Primero, la señal **Ia** disminuye conforme pasa el tiempo, lo cual indica que el H_2DTBC está siendo oxidado por el Cu_2Dimp .
- También se observa un aumento en la señal **Ic** conforme pasa el tiempo, lo cual se explica ya que se está generando DTBQ tanto por el proceso electroquímico como por el proceso catalítico.

- Finalmente, en estos VC se presenta una señal anódica **M** en -0.58 V, la cual se evidencia mejor después de los 15 min.

En los VC se puede ver que el potencial de la señal **IIc** debida a la reducción del oxígeno no sufre cambios significativos, y la corriente de esta señal aumenta y disminuye ligeramente sin una tendencia, esto se puede explicar considerando que no se tiene controlada la concentración de oxígeno en el medio. Por otra parte, el proceso global de reducción ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}}$) y de oxidación ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{DimpCu}^{\text{I}} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{DimpCu}^{\text{II}}$) del Cu_2Dimp no se detectan en estos VC, debido a la baja concentración de esta especie [0.05 mM].

En cuanto a la señal **M**, cuando se realiza un estudio de variación de $E_{-\lambda}$ se observa que esta señal aparece desde un $E_{-\lambda} = -1.19$ V (figura 3.45). La señal **M**, presentan las características típicas de una reoxidación de cobre metálico adherido sobre la superficie del electrodo. Su forma fina de debe a que al encontrarse adsorbido sobre el electrodo de carbono se oxida todo de una vez sin ninguna dependencia difusiva. La asignación de esta señal se comprobó con el VC del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (sección 3.1.1.4.1).

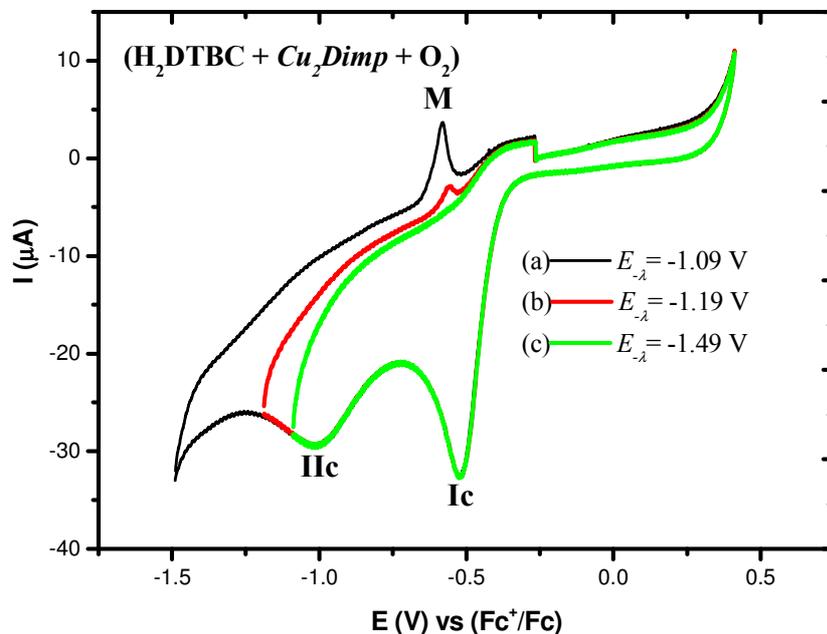


Figura 3.45. Voltamperogramas cíclicos de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) después de los 260 minutos en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 7.5$ variando el $E_{-\lambda}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 V s^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH.

Interesantemente, sólo en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) se genera la reducción del cobre hasta cobre metálico a potenciales de -1.19 V , no obstante en los estudios del Cu_2Dimp solo y de las mezclas ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$), ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{H}_2\text{DTBC}$) se barre hasta potenciales de inversión de $E_{-1} = -1.5\text{ V}$ y en ningún de estos sistemas se llega hasta la reducción a cobre metálico (figura 3.46).

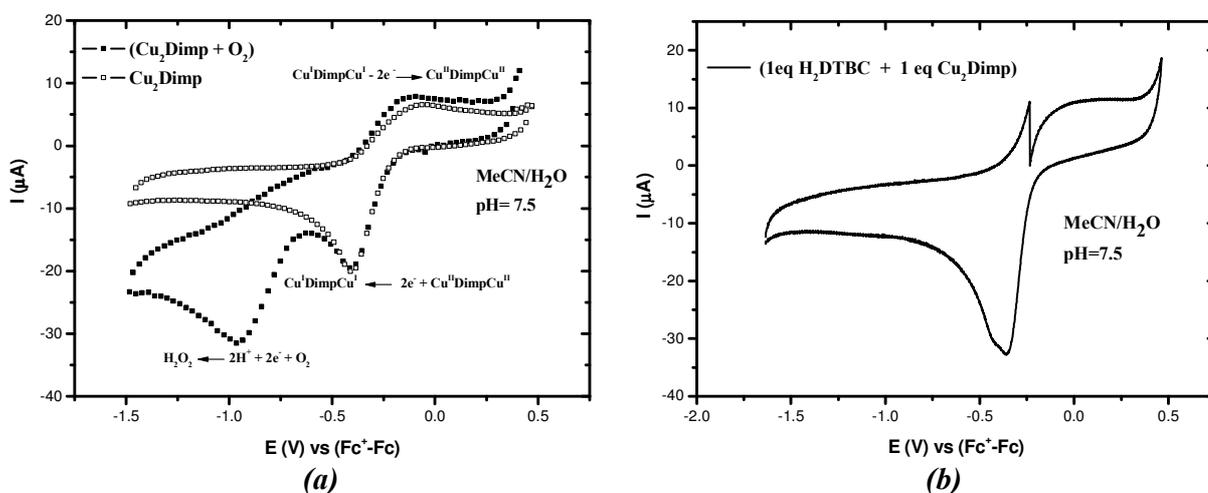


Figura 3.46. Voltamperogramas cíclicos de (a) Cu_2Dimp y ($\text{Cu}_2\text{Dimp} + \text{O}_2$) y (b) ($1\text{ eq H}_2\text{DTBC} + 1\text{ eq Cu}_2\text{Dimp}$) en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$; 1:1 a $\text{pH} = 7.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando Hepes (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Por lo tanto, para reducir el cobre del Cu_2Dimp hasta cobre metálico a potenciales de -1.19 V se requiere la presencia de las tres especies juntas ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$), esto sugiere que posiblemente haya una interacción entre el catecol, el oxígeno y el complejo, lo cual está ocasionando un nuevo entorno de la especie de cobre(I) que favorece la entrada de un segundo electrón, explicando así, la reducción del cobre hasta cobre metálico a potenciales de -1.19 V .

En los diferentes ciclos catalíticos propuestos para la catecolasa se propone la formación de un complejo ternario [$\text{COx-O}_2\text{-catecol}$], sección 1.3. Por lo cual, teniendo esto como antecedente y con base en lo observado en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) se sugiere que en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 7.5$ muy

posiblemente se forme un complejo del tipo [complejo-sustrato-O₂], lo cual ocasiona el cambio en las propiedades redox del cobre. Esta propuesta se basa adicionalmente en los estudios voltamperométricos previos de las mezclas (*Cu₂Dimp* + O₂), (*Cu₂Dimp* + H₂DTBC) en los cuales no se observa la reducción hasta cobre metálico, y a la propuesta de la estabilización del un compuesto binario [Catalizador-Sustrato] en MeCN/H₂O, lo que indica que en este medio se estabilizan este tipo de especies.

Resumiendo, el estudio voltamperométrico de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*) en MeCN/H₂O a pH= 7.5 se realizó obteniendo voltamperogramas a diferentes tiempos, en los cuales se observa claramente la desaparición del sustrato (H₂DTBC, señal **Ia**) y la aparición del producto (DTBQ, señal **Ic**). Resultados similares fueron observados en MeCN/H₂O a pH= 8.5. En los VC de la figura 3.44 se puede ver que a los 260 min. todo el H₂DTBC ya ha sido oxidado a la DTBQ en el medio MeCN/H₂O a pH= 7.5.

En la tabla 3.12 se resumen los parámetros electroquímicos de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*) obtenidos en MeCN/H₂O a valores de pH 7.5 y 8.5. Asimismo, se muestran los tiempos en los cuales se lleva a cabo por completo la oxidación del H₂DTBC en ambos valores de pH y estos se comparan con la actividad catalítica obtenida en el estudio cinético, k_{cat}/K_M .

Disolvente	pH	(H ₂ DTBC + O ₂ + <i>Cu₂Dimp</i>)				Tiempo H ₂ DTBC → DTBQ	k_{cat}/K_M [M ⁻¹ s ⁻¹]
		señal Ia	señal Ic	Señal Iic	señal M		
MeCN/H ₂ O	7.5	0.073 V	-0.467 V	-1.03 V	-0.585 V	260 min.	3.44
	8.5	-0.023	-0.476 V	-0.995 V	-0.592 V	90 min.	34.37

Tabla 3.12. Parámetros electroquímicos de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*) y valores de eficiencia catalítica obtenidos en MeCN/H₂O pHs 7.5 y 8.5.

Como se puede observar en la tabla 3.12, el tiempo en el cual se oxida el H₂DTBC a DTBQ es mucho menor a pH= 8.5 que a 7.5, por lo que el estudio voltamperométrico de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*) confirma que la reacción de oxidación del H₂DTBC a pHs más básicos se lleva a cabo a menores tiempos, lo cual

coincide con los resultados de eficiencia catalítica que ahí se muestran. Asimismo, el estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ sugiere la formación de un complejo del tipo [complejo-sustrato- O_2], sin embargo, sólo con el estudio voltamperométrico no es posible saber cómo están interaccionando estas tres especies.

En la siguiente sección se analizan los resultados voltamperométricos del ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) obtenidos en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$.

3.3.1.2 Estudios en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 a pHs 7.5 y 8.5

El estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$ se realizó de forma similar que en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$. Las concentraciones en celda de las especies fueron las siguientes: (H_2DTBC [1 mM] + O_2 [atmosférico] + Cu_2Dimp [0.05 mM]). El estudio de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) se inició obteniendo un VC de una disolución de H_2DTBC 1 mM con oxígeno disuelto (585 mmHg) en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 8.5$ (figura 3.47, $-\bullet-$), posteriormente se agregó Cu_2Dimp a la disolución y se obtuvieron voltamperogramas a diferentes tiempos, en los cuales se observa claramente la desaparición del sustrato (H_2DTBC , señal **Ia**) y la aparición del producto (DTBQ, señal **Ic**).

La señal **Ic** del VC ($-\bullet-$) del ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2$) se encuentra a un potencial de -0.934V y corresponde a la reducción del oxígeno ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$), sección 3.1.3.1.

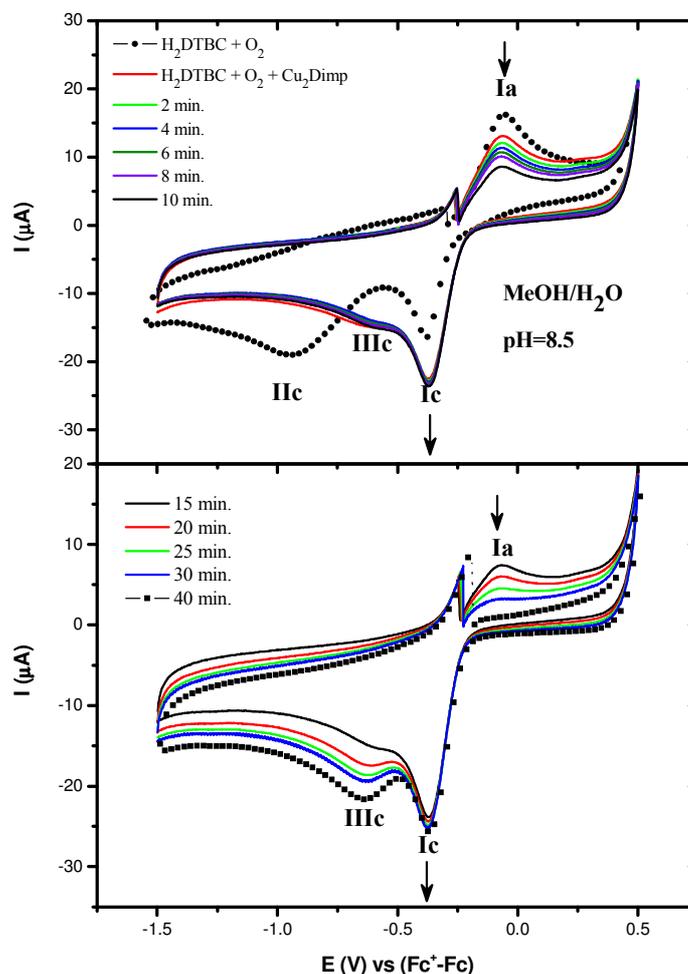


Figura 3.47. Voltamperogramas cíclicos (—●—) del ($H_2DTBC + O_2$) y de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) a diferentes tiempos en $MeOH/H_2O$; 1:1 a $pH= 8.5$, sobre un electrodo de carbón vítreo (7.1 mm^2) a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , usando *Hepes* (0.1 M) como electrolito soporte y como amortiguador de pH .

Como se puede ver en la figura 3.47, al obtener el primer VC de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$), se observa una disminución de la señal **Ia**, un incremento de la señal **Ic**, y aparece una señal de reducción **IIIc** en -0.607 V , adicionalmente en este VC no se observa la señal de reducción del oxígeno (señal **IIc**). La señal **IIIc** incrementa conforme pasa el tiempo.

Para explicar el comportamiento voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) en $MeOH/H_2O$ a $pH= 8.5$ se propone lo siguiente:

- Al agregar el Cu_2Dimp a la disolución del ($H_2DTBC + O_2$) se lleva a cabo una reacción redox entre el Cu_2Dimp y el H_2DTBC , lo cual explica la disminución de la señal **Ia**.
- El incremento de la señal **Ic** se debe a que se está generando DTBQ tanto por la reacción redox como el proceso electroquímico.
- La reacción redox entre el Cu_2Dimp y el H_2DTBC además de generar DTBQ, también genera la especie de cobre(I), dicha especie puede ser oxidada tanto por el proceso electroquímico que se está llevando a cabo (barrido anódico) como por la presencia de O_2 en el medio. Estudios previos de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) en MeOH/ H_2O , sección 3.2.1.2, muestran que la regeneración del $Cu^{II}DimpCu^{II}$ en la interfase del electrodo ocurre instantáneamente por la reacción entre el $Cu^IDimpCu^I$ y el O_2 .
- Si se compara el potencial de la señal **IIIc** (-0.605 V) con el potencial de reducción (0.578 V) del VC de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenido en MeOH/ H_2O a pH= 8.5, sección 3.2.1.2, se observa que estos son muy similares. Por lo cual, la señal **IIIc** puede asignarse a la reducción electroquímica $Cu^{II}DimpCu^{II} + 2e^- \rightarrow Cu^IDimpCu^I$ que a diferencia del medio MeCN/ H_2O se incrementa debido al proceso catalítico descrito previamente. Esta propuesta es consistente con la desaparición de la señal de reducción del O_2 , la cual no se presenta ya que el oxígeno disuelto en el medio que se encuentra en la interfase del electrodo se consume en la reacción redox. Para confirmar la asignación de la señal **IIIc** se llevó a cabo el estudio de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$), en MeOH/ H_2O a pH= 8.5, utilizando una concentración de $[Cu_2Dimp]= 0.05$ mM, en dicho estudio se observa claramente la señal de reducción atribuida al proceso $Cu^{II}DimpCu^{II} + 2e^- \rightarrow Cu^IDimpCu^I$, la cual a pesar de la baja concentración del complejo se presenta por el proceso catalítico que se lleva a cabo en la superficie del electrodo entre el $Cu^IDimpCu^I$ y el O_2 .

A diferencia de los resultados obtenidos en MeCN/H₂O, el estudio de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp) en MeOH/H₂O no presenta la señal de oxidación del cobre metálico, pero sí se observa el proceso de reducción del Cu₂Dimp, similar al observado en el estudio de la mezcla (Cu₂Dimp + O₂), lo cual indica que en MeOH/H₂O no se está estabilizando una especie de este tipo [complejo-sustrato-O₂], ya que los procesos electroquímicos de las especies se observan en forma independiente.

El estudio voltamperométrico del (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp) realizado en MeOH/H₂O a pH= 7.5, presenta características similares que a pH= 8.5. En la tabla 3.13 se resumen los parámetros electroquímicos de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp) obtenidos en MeOH/H₂O a valores de pH 7.5 y 8.5. Asimismo, se muestran los tiempos en los cuales se lleva a cabo por completo la oxidación del H₂DTBC en ambos valores de pH y estos se comparan con la actividad catalítica obtenida en el estudio cinético, k_{cat}/K_M.

Disolvente	pH	(H ₂ DTBC + O ₂ + Cu ₂ Dimp)			Tiempo H ₂ DTBC → DTBQ	k _{cat} /K _M [M ⁻¹ s ⁻¹]
		señal Ia	Señal Ic	Señal IIIc		
MeOH/H ₂ O	7.5	-0.048 V	-0.342 V	-0.556	60 min.	152.6
	8.5	-0.057 V	-0.368 V	-0.605 V	40 min.	168.3

Tabla 3.13. Parámetros electroquímicos de la mezcla (H₂DTBC + O₂ + Cu₂Dimp) y valores de eficiencia catalítica obtenidos en MeOH/H₂O pHs 7.5 y 8.5.

Los datos mostrados en la tabla anterior muestran que el tiempo en el cual se oxida el H₂DTBC a DTBQ es menor a pH 8.5 que a 7.5, lo cual es consistente con los resultados de eficiencia catalítica.

3.3.1.3 Comparación entre los parámetros electroquímicos y cinéticos en relación con la actividad catalítica

- El estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) confirma nuevamente que la reacción de oxidación del H_2DTBC se lleva a cabo a menores tiempos a pHs más básicos.
- Cuando se compara el efecto del disolvente, también se observa que la reacción de oxidación del H_2DTBC ocurre mucho más rápido en la mezcla $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ que en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, lo cual es consistente con los resultados del estudio cinético.
- El estudio voltamperométrico de la mezcla ($\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$) realizado en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ muestra que en este medio se estabiliza una especie del tipo [complejo-sustrato- O_2], lo cual podría interpretarse como un factor que contribuye a la baja actividad observada en $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$, por la estabilización de los intermediarios del ciclo catalítico y en consecuencia la lenta recuperación del catalizador.
- Los VC de la mezcla $\text{H}_2\text{DTBC} + \text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Dimp}$ realizados en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ confirman nuevamente que uno de los pasos determinantes es la recuperación del catalizador. Asimismo, la mayor actividad presentada en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}}$ también puede atribuirse a la baja estabilidad de los intermediarios, lo que provoca que el proceso catalítico se lleve a cabo en menores tiempos.

4. Conclusiones

La técnica de voltamperometría cíclica es una herramienta útil para estudiar las propiedades rédox de las especies, permitiendo así, el cumplimiento de los objetivos planteados en este proyecto.

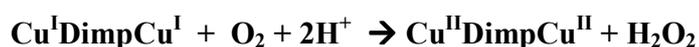
Los resultados del estudio electroquímico de la reacción de oxidación del 3,5-di-*ter*-butilcatecol catalizada por el complejo dinuclear *Cu₂Dimp* realizado en MeOH/H₂O_{pH} y MeCN/H₂O_{pH} permiten concluir de forma general que:

Las propiedades rédox de las especies que participan en el ciclo catalítico de la oxidación del H₂DTBC por el *Cu₂Dimp* están relacionadas con el medio y el pH, y éstas a su vez, influyen de forma importante en la actividad catalítica.

Lo anterior se puntualiza en las siguientes conclusiones particulares que explican la mayor eficiencia catalítica del *Cu₂Dimp* en MeOH/H₂O y a valores altos de pH:

- ❖ Los estudios voltamperométricos del *Cu₂Dimp* muestran que el poder oxidante del catalizador no es determinante en la actividad catalítica.
- ❖ Los resultados del estudio voltamperométrico del H₂DTBC mostraron que la oxidación de esta especie se lleva a cabo más fácilmente en los medios de mayor actividad: MeOH/H₂O y a valores altos de pH.
- ❖ El estudio electroquímico del O₂ mostró que la solubilidad de éste es menor en MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O. A pesar de esta limitante, la actividad catalítica del *Cu₂Dimp* es mayor en la mezcla MeOH/H₂O, debido a la alta reactividad que presenta el O₂ en este medio, permitiendo una rápida regeneración del catalizador.
- ❖ El estudio de la mezcla (H₂DTBC + O₂) confirmó que la reacción rédox entre estas dos especies está limitada cinéticamente, favoreciéndose ligeramente ésta en valores altos de pH.

- ❖ Con el estudio voltamperométrico de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) se determinó que una de las reacciones más importantes del ciclo catalítico es la que incluye la regeneración del catalizador:



Ocurriendo ésta más rápidamente en MeOH/H₂O que en MeCN/H₂O, lo cual es reflejado claramente en los valores de eficiencia catalítica.

- ❖ El estudio voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) pone en evidencia la reacción rédox que se lleva a cabo entre estas dos especies, para generar a la DTBQ y a la especie reducida del catalizador.
- ❖ El estudio voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + Cu_2Dimp$) mostró que sólo en MeCN/H₂O se presentan evidencias de la estabilidad de especies de tipo [Catalizador-Sustrato], lo cual provoca que la eficiencia catalítica en este medio sea baja por la estabilización de los intermediarios del ciclo catalítico.
- ❖ De acuerdo con los cambios de potencial para las especies de Cu^I/Cu⁰ observadas en el estudio voltamperométrico de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) en MeCN/H₂O se determinó la formación de una especie estable [Complejo-oxígeno-catecol], que provoca una baja actividad en el ciclo catalítico.
- ❖ En términos de la evolución de la reacción de oxidación, el estudio de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) reafirmó que la actividad catalítica se lleva a cabo a menores tiempos en MeOH/H₂O y a valores altos de pH.
- ❖ Finalmente, la baja estabilización de los intermediarios del ciclo catalítico que se presenta en MeOH/H₂O, provocan que en este medio se favorezca la actividad catalítica.

5. Sección experimental

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

5.1 Reactivos

En el estudio electroquímico de los compuestos descritos se utilizaron los siguientes reactivos:

Hidróxido de sodio, 98.6% J.T. Baker

Ácido nítrico, 62.5% J.T. Baker

Metanol grado espectroscópico, 99.9%, Aldrich

Acetonitrilo grado espectroscópico, 99.5%, Aldrich

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

3,5-di-*ter*-butilcatecol (H_2DTBC), Aldrich

3,5-di-*ter*-butilquinona (DTBQ), Aldrich

Hepes, (N-[2-hidroxietyl]piperazina-N'[2-etanosulfónico] de sódio), Sigma

2-metilimidazol, 99%, Aldrich

2-aminometilpiridina, 99%, Aldrich

Formaldehído al 37%, Mallinckrodt

Agua destilada

5.2 Estudios electroquímicos

Todos los estudios de voltamperometría cíclica se realizaron utilizando una celda convencional de tres electrodos, la cual esta constituida por:

- Un electrodo de referencia (Ag/AgBr, 0.1M Bu_4NBr)
- Un electrodo auxiliar ((Pt/Amortiguador y MeOH ó MeCN).
- Un electrodo de trabajo (carbón vítreo con un área superficial de 7.1 mm^2)

El esquema de la celda empleada se muestra en la figura 5.1.

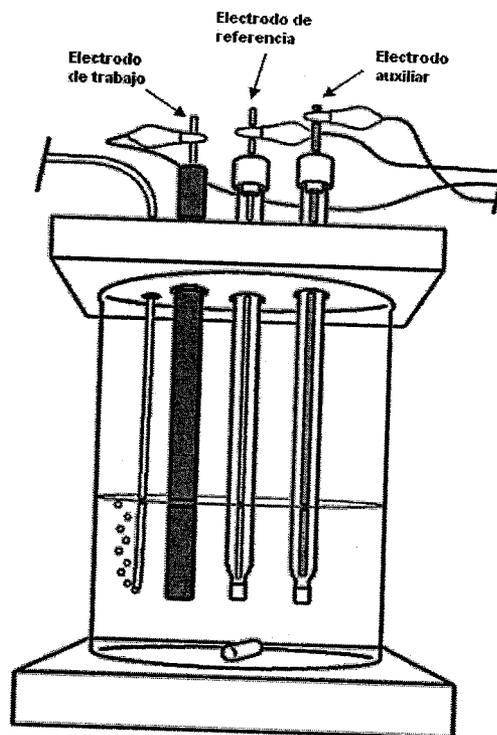


Figura 5.1. Esquema de la celda electroquímica empleada en los estudios voltamperométricos.

Todos los estudios electroquímicos se realizaron por medio de la técnica de voltametría cíclica, en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 100.

Los voltamperogramas cíclicos se llevaron a cabo con una velocidad de barrido de 100 mV/s, y fueron iniciados en el potencial de circuito abierto ($E_{i=0}$). Los voltamperogramas se obtuvieron en un intervalo de potencial desde 1.0 hasta -1.5 V respecto al electrodo de Ag/AgBr.

Cada uno de los estudios voltamperométricos se llevó a cabo en 4 cuatro medios distintos:

- MeCN/H₂O 1:1, pH= 7.5
- MeCN/H₂O 1:1, pH= 8.5

- MeOH/H₂O 1:1, pH= 7.5
- MeOH/H₂O 1:1, pH= 8.5

Para establecer el pH en los medios de estudio se utilizó el amortiguador Hepes (pK_a= 7.8). El Hepes también fue utilizado como electrolito en el estudio electroquímico.

Preparación de las disoluciones amortiguadoras

Se prepararon 2 disoluciones de Hepes con concentraciones de 0.2 M y 0.22 M. Para preparar 50 mL de la disolución 0.2 M se pesaron 2.6g de Hepes y se disolvieron en 45 mL de agua, posteriormente se ajustó con HNO₃ a un pH de 7.5 u 8.5, el cual se determinó con un pHmetro estandarizado con disoluciones acuosas de buffer, finalmente esta disolución se llevó al aforo a 50 mL con agua. Para 50 mL de la disolución de Hepes 0.22 M se pesaron 2.89 g y se ajustó con HNO₃ a un pH de 7.5 o 8.5.

5.2.1 Estudio electroquímico de las especies:

Cu₂Dimp, H₂DTBC y O₂.

5.2.1.1 Voltamperometría cíclica del *Cu₂Dimp*

Estudios en MeCN/H₂O a pHs 7.5 y 8.5

La preparación de la disolución stock del *Cu₂Dimp* en MeCN/H₂O 1:1 se llevó a cabo de esta forma: se prepararon 10 mL de una disolución 0.01 M de *Cu₂Dimp* en MeCN/H₂O, la cual se realiza in situ mezclando, 0.506 g de Dimp (500.6g/mol) y 0.95 mL de una disolución de Cu₂(NO₃) 0.2106 M en 8 mL de la mezcla de disolventes MeCN/H₂O 1:1, posteriormente la disolución se lleva al aforo hasta 10mL.

Una vez preparadas las disoluciones se lleva a cabo el siguiente procedimiento: se agregan a la celda electroquímica, 4.5mL de MeCN, 4.5 mL de Hepes 0.22 M en agua a pH 7.5 u 8,5 y 1mL de la disolución stock del *Cu₂Dimp* 0.01M. Obteniendo las siguientes concentraciones finales en la celda: 1 mM de *Cu₂Dimp* y 0.1 M de Hepes. El volumen final en la celda son 10mL con una proporción de MeCN/H₂O 1:1. Antes de iniciar con el

estudio electroquímico se burbujea con N_2 a la disolución que se encuentra en la celda por 15 min, para evitar la presencia del oxígeno.

Estudios en MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5

Debido a la baja solubilidad que presenta el *Cu₂Dimp* en MeOH/H₂O al mezclarse con el Hepes en los diferentes valores de pH, las concentraciones del complejo fueron diferentes en cada pH.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 7.5

Se prepararon 10 mL de una disolución stock del *Cu₂Dimp* 0.0055 M en MeOH/H₂O 1:1, para lo cual se mezclaron 0.027 g de Dimp (500.6g/mol) y 0.5 mL de una disolución de $(CuNO_3)_2$ 0.2106 M en 8 mL de la mezcla de disolvente MeOH/H₂O 1:1, llevándose al aforo hasta 10mL.

En la celda electroquímica se agregaron 4.5mL de MeOH, 4.5 mL de Hepes 0.22 M en agua a pH= 7.5 y 1 mL de la disolución stock del *Cu₂Dimp* 0.0055 M. Obteniendo las siguientes concentraciones finales en la celda: 0.55 mM de *Cu₂Dimp* y 0.1 M de Hepes. El volumen final en la celda es 10 mL con una proporción de MeOH/H₂O 1:1. Antes realizar el estudio electroquímico, esta disolución se burbujeo con N_2 por 15 min.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 8.5

Se prepararon 10 mL de una disolución stock del *Cu₂Dimp* 0.0035 M en MeOH/H₂O 1:1, para lo cual se mezclaron 0.0175 g de Dimp (500.6g/mol) y 0.3 mL de una disolución de $Cu(NO_3)_2$ 0.2106 M en 8 mL de la mezcla de disolvente MeOH/H₂O 1:1, llevándose al aforo hasta 10 mL.

En la celda electroquímica se agregaron 4.5mL de MeOH, 4.5 mL de Hepes 0.22 M en agua a pH= 8.5 y 1mL de la disolución stock del *Cu₂Dimp* 0.0035 M. Obteniendo las siguientes concentraciones finales en la celda: 0.35 mM de *Cu₂Dimp* y 0.1 M de Hepes. El volumen final en la celda es 10mL con una proporción de MeOH/H₂O 1:1. Antes realizar el estudio electroquímico, esta disolución se burbujeo con N_2 por 15 min.

5.2.1.2 Voltamperometría cíclica del H₂DTBC

MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH}

Se preparó una disolución stock de H₂DTBC en disolvente puro MeOH ó MeCN con una concentración 0.01 M. Las disoluciones del H₂DTBC se llevaron a cabo pesando 0.0222 g de H₂DTBC (222.33 g/mol), los cuales, se disuelven en 8 mL de MeOH ó MeCN y se llevan al aforo hasta 10mL con MeOH ó MeCN (estas disoluciones se preparan 5min antes de iniciar con el estudio electroquímico).

Una vez preparadas las disoluciones se lleva a cabo el siguiente procedimiento: a la celda electroquímica se agregan 4mL de MeOH ó MeCN, 5 mL de la disolución de Hepes 0.22 M en agua a pH(7.5 u 8,5), esta disolución se burbujea por 15 min. con N₂ y posteriormente se le agrega 1 mL de la disolución del H₂DTBC 0.01 M. Obteniendo las siguientes concentraciones en celda: 1mM de H₂DTBC y 0.1 M de Hepes. El volumen final es 10 mL en una mezcla MeOH/H₂O ó MeCN/H₂O en proporción 1:1. Antes de iniciar con el estudio electroquímico se burbujea N₂ nuevamente por 10min.

5.2.1.3 Voltamperometría cíclica del O₂

MeCN/H₂O_{pH} y MeOH/H₂O_{pH}

Los estudios del O₂ en los diferentes medios se realizaron de la siguiente forma: en la celda electroquímica se agregaron 5 mL de MeOH ó MeCN, 5 mL de Hepes 0.2 M en agua a pH 7.5 u 8.5. En volumen final en celda fue 10 mL en una mezcla MeOH/H₂O ó MeCN/H₂O en proporción 1:1.

A esta disolución no se le burbujea N₂. El estudio electroquímico se llevó a cabo directamente de la disolución que se preparó en al celda, con el oxígeno atmosférico disuelto en el medio en condiciones normales.

5.2.2 Estudio electroquímico de las mezclas:

$(Cu_2Dimp + O_2)$, $(H_2DTBC + O_2)$ y $(Cu_2Dimp + H_2DTBC)$

5.2.2.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla $(Cu_2Dimp + O_2)$

El desarrollo experimental de la mezcla $Cu_2Dimp + O_2$ en MeCN/ H_2O_{pH} y MeOH/ H_2O_{pH} se llevó de la misma forma que el descrito en la sección 5.2.1.1, la única diferencia es que no se burbujeo N_2 a la disolución.

5.2.2.2 Voltamperometría cíclica de la mezcla $(H_2DTBC + O_2)$

El desarrollo experimental de la mezcla $H_2DTBC + O_2$ en MeCN/ H_2O_{pH} y MeOH/ H_2O_{pH} se llevó de la misma forma que el descrito en la sección 5.2.1.2, la única diferencia es que no se burbujea N_2 a la disolución.

5.2.2.3 Voltamperometría cíclica de la mezcla $(Cu_2Dimp + DTBC)$

El desarrollo experimental de este sistema se realizó por dos métodos:

Método1. En el cual se agregan fracciones de Cu_2Dimp a la disolución del H_2DTBC .

Método2. En el cual se agregan fracciones de H_2DTBC a la disolución de Cu_2Dimp .

Desarrollo experimental Método 1

Estudios en MeCN/ H_2O a pHs 7.5 y 8.5

Se prepararon las siguientes disoluciones: una disolución 0.01 M de Cu_2Dimp en la mezcla MeCN/ H_2O y una disolución amortiguadora de Hepes 0.2 M a pHs 7.5 y 8.5 en agua, y una disolución de H_2DTBC 0.01 M en disolvente puro MeCN. Las disoluciones del H_2DTBC se prepararon burbujeando 15 min el disolvente antes de utilizarlo para evitar la posible oxidación de H_2DTBC , además esta última disolución se prepara 5 min. antes de iniciar con el experimento.

En este método inicialmente se colocan en la celda electroquímica 5 mL de Hepes 0.2 M en agua a pH 7.5 u 8.5, 4 mL de MeCN y 1 mL de la disolución de H₂DTBC 0.01 M, teniendo las siguientes concentraciones en celda: 1 mM de H₂DTBC y 0.1 M de Hepes. Esta disolución se agita vigorosamente con un burbujeo constante de N₂ por 10 minutos. Después de burbujear N₂ se obtiene un VC del H₂DTBC. Posteriormente a la disolución del H₂DTBC en celda se le agregan 10 alícuotas de 100 µL hasta de la disolución de *Cu₂Dimp* 0.01 M en MeCN/H₂O. Por cada alícuota agregada se saca un voltamperograma en sentido anódico y catódico.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 7.5

Se preparan 10 mL de una disolución de H₂DTBC 0.005 M, para lo cual se pesan 0.0111 g de H₂DTBC y se afora a 10 mL con MeOH puro. También se prepara una disolución stock de *Cu₂Dimp* 0.005 M en MeOH/H₂O 1:1, para lo cual se mezclaron 0.025 g de Dimp (500.6 g/mol) y 4.5 mL de una disolución de (CuNO₃)₂ 0.210 M aforándose con la mezcla de disolvente MeOH/H₂O 1:1 a 10 mL.

En este método inicialmente se colocan en la celda electroquímica 5 mL de Hepes 0.2 M en agua a pH= 7.5, 4 mL de MeOH y 1 mL de la disolución de H₂DTBC 0.005 M, teniendo las siguientes concentraciones en celda: 0.5 mM de H₂DTBC y 0.1 M de Hepes. Esta disolución se agita vigorosamente con un burbujeo constante de N₂ por 10 minutos. Después de burbujear N₂ se obtiene un VC del H₂DTBC. Posteriormente a la disolución del H₂DTBC en celda se le agregan 10 alícuotas de 100 µL de la disolución de *Cu₂Dimp* 0.005 M en MeOH/H₂O. Por cada alícuota agregada se saca un voltamperograma en sentido anódico y catódico.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 8.5

Se preparan 10 mL de una disolución de H₂DTBC 0.0035 M, para lo cual se pesan 0.0078 g de H₂DTBC y se afora a 10 mL con MeOH puro. También se prepara una disolución stock de *Cu₂Dimp* 0.0035 M en MeOH/H₂O 1:1, para lo cual se mezclaron 0.0175 g de Dimp (500.6 g/mol) y 0.3 mL de una disolución de (CuNO₃)₂ 0.2106 M

aforándose con la mezcla de disolvente MeOH/H₂O 1:1 a 10 mL. El estudio en MeOH/H₂O a pH= 8.5 se realiza de forma similar que a pH= 7.5

Desarrollo experimental Método 2.

Estudios en MeCN/H₂O a pHs 7.5 y 8.5

Se prepararon las siguientes disoluciones: una disolución 0.01M de *Cu₂Dimp* en la mezcla MeCN/H₂O y una disolución amortiguadora de Hepes 0.22 M a pHs 7.5 y 8.5 en agua, y una disolución de H₂DTBC 0.01 M en MeCN/H₂O.

En este método inicialmente se colocan en la celda electroquímica 4.5 mL de Hepes 0.2 M en agua a pH 7.5 u 8.5, 4.5 mL de MeCN y 1 mL de la disolución de *Cu₂Dimp* 0.01 M, teniendo las siguientes concentraciones en celda : 1 mM de *Cu₂Dimp* y 0.1 M de Hepes. Esta disolución se agita vigorosamente con un burbujeo constante de N₂ por 10 minutos. Después de burbujear N₂ se obtiene un VC del *Cu₂Dimp*. Posteriormente a la disolución del *Cu₂Dimp* en celda se le agregan 10 alícuotas de 100 µL de la disolución H₂DTBC 0.01 M en MeCN/H₂O. Por cada alícuota agregada se saca un voltamperograma en sentido anódico y catódico.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 7.5

Se preparan 10 mL de una disolución de H₂DTBC 0.005 M en MeOH/H₂O 1:1. También se preparan 10 mL de una disolución stock de *Cu₂Dimp* 0.005 M en MeOH/H₂O 1:1.

En este método inicialmente se colocan en la celda electroquímica 4.5 mL de Hepes 0.22 M en agua a pH= 7.5, 4.5 mL de MeOH y 1 mL de la disolución de *Cu₂Dimp* 0.005 M, teniendo las siguientes concentraciones en celda: 0.5 mM de *Cu₂Dimp* y 0.1 M de Hepes. Esta disolución se agita vigorosamente con un burbujeo constante de N₂ por 10 minutos. Después de burbujear N₂ se obtiene un VC del *Cu₂Dimp*. Posteriormente a la disolución del *Cu₂Dimp* en celda se le agregan alícuotas de 100 µL hasta 1 mL de la disolución de H₂DTBC 0.005 M en MeOH/H₂O. Por cada alícuota agregada se saca un voltamperograma en sentido anódico y catódico.

Estudio en MeOH/H₂O a pH= 8.5

Se preparan 10 mL de una disolución de H₂DTBC 0.0035 M en MeOH/H₂O. También se preparan 10 mL de una disolución stock de *Cu₂Dimp* 0.0035 M en MeOH/H₂O 1:1. El estudio en MeOH/H₂O a pH= 8.5 se realiza de forma similar que a pH= 7.5, sección 5.2.2.3 (método 1).

5.2.3 Estudio electroquímico de la mezcla:

(H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*)

5.2.3.1 Voltamperometría cíclica de la mezcla:

(H₂DTBC + O₂ + *Cu₂Dimp*)

Se preparan disoluciones de H₂DTBC 0.01 M en MeCN o MeOH y disoluciones de *Cu₂Dimp* 0.01 M en mezcla MeCN/H₂O o MeOH/H₂O.

En la celda electroquímica se agregan inicialmente 4mL de MeOH ó MeCN, 5 mL de la disolución de Hepes 0.2 M en agua a pH(7.5 u 8,5), y 1 mL de la disolución del H₂DTBC 0.01 M. Obteniendo las siguientes concentraciones en celda: 1 mM de H₂DTBC y 0.1 M de Hepes. El volumen final es 10 mL en una mezcla MeOH/H₂O ó MeCN/H₂O en proporción 1:1. De la disolución que se encuentra en la celda se obtiene un VC (H₂DTBC + O₂). Posteriormente a la disolución de la celda se le agregan 50 µL de *Cu₂Dimp* 0.01 M en mezcla MeCN/H₂O o MeOH/H₂O. De esta última disolución se obtienen voltamperogramas con respecto al tiempo.

Índice de tablas

1 Antecedentes

1.1. Parámetros cinéticos obtenidos para el complejo Cu_2Dimp en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 27

3 Resultados y discusión

3.1 Etapa 1. Estudio electroquímico de las especies solas: Cu_2Dimp , H₂DTBC y O₂

3.1. Parámetros electroquímicos obtenidos para el complejo Cu_2Dimp en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 51

3.2. Parámetros cinéticos obtenidos para el complejo Cu_2Dimp en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 51

3.3. Parámetros electroquímicos obtenidos para el H₂DTBC en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 63

3.4. Parámetros electroquímicos obtenidos para el O₂ en MeCN/H₂O y MeOH/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 68

3.2 Etapa 2. Estudio electroquímico de las mezclas: ($Cu_2Dimp + O_2$), (H₂DTBC + O₂) y (H₂DTBC + Cu_2Dimp)

3.5. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas Cu_2Dimp , O₂ y de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenidos en MeCN/H₂O a pH= 7.5. 72

3.6. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenidos en MeCN/H₂O a pHs 7.5 y 8.5. 75

3.7. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenidos en MeOH/H₂O a pHs 7 y 8.5. 79

3.8. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H₂DTBC, O₂ y de la mezcla (H₂DTBC + O₂) obtenidos en MeCN/H₂O a pH= 7.5. 83

3.9. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H₂DTBC, O₂ y de la mezcla (H₂DTBC + O₂) obtenidos en MeCN/H₂O a pH= 8.5. 84

3.10. Potenciales de reducción y oxidación de las especies solas H₂DTBC, O₂ y de la mezcla ($Cu_2Dimp + O_2$) obtenidos en MeOH/H₂O a pH= 7.5. 87

3.11. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($H_2DTBC + O_2$) obtenidos en MeCN/ H_2O y MeOH/ H_2O a pHs 7.5 y 8.5. 88

3.3 Etapa 3. Estudio electroquímico de la mezcla: ($H_2TBC + O_2 + Cu_2Dimp$)

3.12. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) y valores de eficiencia catalítica obtenidos en MeCN/ H_2O pHs 7.5 y 8.5. 104

3.13. Parámetros electroquímicos de la mezcla ($H_2DTBC + O_2 + Cu_2Dimp$) y valores de eficiencia catalítica obtenidos en MeOH/ H_2O pHs 7.5 y 8.5. 108