

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

**Caracterización Electroquímica del Ciclofano (edtaod)H₂ y su
Complejo de Cu²⁺**

TESIS PROFESIONAL PRÁCTICA

Para obtener el título de:

QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

Luis Alfredo Cázares Ledesma

Hermosillo, Sonora

Junio de 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado para revisar la tesis profesional de **Luis Alfredo Cázares Ledesma**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de **Químico Biólogo Clínico**.

Dra. Rocío Sugich Miranda

Directora de Tesis

Dr. Fernando Rocha Alonzo

Secretario

Dr. Aldo Alejandro Arvizu Flores

Vocal

Dr. Enrique Fernando Velázquez Contreras

Suplente

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad de Sonora** y al **Departamento de Ciencias Químico-Biológicas** por haberme enriquecido en valores y en conocimiento. Así mismo quiero agradecer a todo el personal docente y trabajador del **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** por prestarme sus instalaciones y por la accesibilidad en la elaboración de mi tesis.

Agradezco a todos los que con su apoyo se hizo posible mi trabajo. En especial a mi directora de tesis **Dra. Rocío Sugich Miranda** por haber creído en mí para la elaboración de este trabajo, por compartirme su tiempo y conocimientos.

Así como también, agradezco al **Dr. Refugio Pérez González** por brindar su apoyo en todo el proceso del proyecto experimental, muy agradecido por el tiempo que invirtió.

DEDICATORIAS

Este trabajo va dedicado a mis padres **Érika Ledesma Granillo** y **José Luis Cázares Mosqueda**, por apoyarme y brindarme todo lo necesario para completar mis estudios hasta el día de hoy obtenidos, por su amor incondicional y por hacerme la persona de valores que soy, los amo inmensamente.

A mis hermanos **Antonio, Erik** y **Brenda**, por compartir tantos y tan geniales momentos, por su apoyo y aprecio, y por ser la mejor familia que existe en el planeta.

A mis amigos **Orlando, Enrique, Antonio, Nia, Germán, Abuelo, Luis, Ricardo, Gordo, Rafa, José, Aú, Leyva** y **Riguín**, por reunirnos en los periodos vacacionales y fuera como si a diario lo hiciéramos.

A mis compañeros de la carrera **Harry, Jon, Cubillas** y **Gaby**, por hacer que las clases fueran geniales.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	11
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	16
Objetivo General	16
Objetivos Particulares	16
ANTECEDENTES	17
Ciclofanos	17
Compuestos de Coordinación	18
Química del Cobre	19
Electroquímica	20
Historia	20
Fundamentos de Electroquímica	22
Celda para Voltametría Cíclica	27
Aplicaciones de Voltametría Cíclica	27
Celda para Espectroelectroquímica	28
MATERIALES Y MÉTODOS	30
Materiales	30
Metodología	30
Preparación de las Soluciones de Trabajo	30
Obtención de los Potenciales Redox y Comprobación de Reversibilidad del Proceso	31
Análisis Espectroelectroquímico	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
Potenciales de Oxidación y Reducción del Ciclofano	32
Potenciales de Oxidación y Reducción del Complejo	35
Análisis Espectroelectroquímico del Complejo	44
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructuras químicas de los complejos Cu_2PO y Cu_2PC	14
2	Estructura química del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})^{2-}$	14
3	a) Paraciclofano b) Metaciclofano	17
4	Señal de excitación en voltametría cíclica	23
5	a) Forma de onda de potencial frente al tiempo. b) Voltamograma cíclico para una disolución que contiene 6.0 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y KNO_3 1.0 M	25
6	Celda de tres electrodos para voltametría cíclica	27
7	Representación esquemática de una celda para electroquímica	29
8	Curva de Voltametría Cíclica (VC) del ligante $(\text{edtaod})\text{H}_2$ 1mM en KCl 0.01 M, pH 3.00 a 300 mV/s	32
9	Curva de VC del ligante $(\text{edtaod})\text{H}_2$ 1mM en KCl 0.01 M y pH 7.40 a 300 mV/s	33
10	Curva de VC del ligante $(\text{edtaod})\text{H}_2$ 1mM en KCl 0.01 M y pH 10.00 a 300 mV/s	34
11	Curvas de VC del ligante $(\text{edtaod})\text{H}_2$ 1mM en KCl 0.01 M para los pH de 3.00 7.40 y 10.00 a 300 mV/s	35
12	Curva de VC del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ 1mM en KCl 0.01 M pH 3.00 a 300 mV/s	36
13	Curva de VC del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ 1mM en KCl 0.01 M pH 7.40 a 300 mV/s	38
14	Correlación entre la distribución de especies y espectros de absorción del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$	39
15	Curva de VC del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ 1 mM en KCl 0.01 M, pH 10.00 a 300 mV/s.	40
16	Curvas de VC obtenidas para los tres pH del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ 1 mM, KCl 0.01 M.	41
17	Curvas de VC para las muestras de ligante y complejo en KCl 0.01 M a pH 3.00	42
18	Curvas de VC del ligante $(\text{edtaod})\text{H}_2$ y el complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ en KCl 0.01 M y pH 7.40	43

19	Curvas de VC para el ligante (edtaod) y el complejo Cu(edtaod) a pH 10.00	44
20	Espectroelectroquímica UV-Vis de la reducción del complejo Cu(edtaod) 0.1mM, pH=3.00, E= -0.482 V	46
21	Espectro UV-Vis del complejo Cu(edtaod) 0.1 mM a pH=3.00 durante su oxidación a E=0.586 V	47
22	Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40 E=-0.328 V	48
23	Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40 E=0.586 V	48
24	Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 10.00 E=-0.280 V	49
25	Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1 mM, pH = 10.00 E= 0.262 V	49

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Criterios para diagnóstico de reversibilidad del proceso redox en voltametría cíclica	26

RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron estudios de voltametría cíclica (VC) para el ciclofano (edtaod) H_2 y su complejo de cobre, en KCl 0.01 M a valores de pH de 3.00, 7.40 y 10.00. Se utilizó un electrodo de carbón vítreo, como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de platino como contraelectrodo. Los potenciales de cambio se fijaron en 1.50 V y -1.45 V, la velocidad de barrido fue de 300 mV/s.

El ciclofano no presentó picos catódicos correspondientes al proceso de reducción, excepto para el caso de pH 3.00, en el que se presentó un pico catódico detectado a un potencial menor a -1.0 V. Por otro lado, los picos anódicos tuvieron valores muy similares entre sí en los tres valores de pH: 1.25 V (pH 3.00), 1.28 V (pH 7.40) y 1.17 V (pH 10.00). La comparación gráfica de los voltamogramas muestra una ligera tendencia de las especies neutra y alcalina a ser más fáciles de oxidar que la especie ácida.

El complejo Cu(edtaod) a diferencia del ciclofano, sí presenta picos catódicos correspondientes al proceso de reducción, además no solo ocurre oxidación del metal y ciclofano en forma aislada, sino que en conjunto dan lugar a una nueva señal. Tanto los picos de reducción como el de oxidación se dan con mayor intensidad a pH 3.00 con respecto a los otros dos valores de pH.

Se realizaron estudios de espectroelectroquímica UV-Vis del ciclofano y su complejo. Los espectros obtenidos durante el proceso de reducción y de oxidación, prácticamente permanecieron sin cambio, a excepción del complejo Cu(edtaod) (pH=3.00) aunque es una variación muy ligera. Lo anterior sugiere que bajo las condiciones estudiadas, probablemente no se logró cambiar el estado de oxidación del metal, o bien, que dicho cambio no ocasiona ninguna alteración apreciable en la geometría de coordinación, por esta técnica.

Los resultados de este estudio mostraron que el complejo Cu(edtaod) es estable y que el proceso electroquímico es irreversible bajo las condiciones estudiadas, ya que los valores de la relación I_{pa}/I_{pc} son muy distintos de 1, criterio que permite establecer la irreversibilidad del proceso.

INTRODUCCIÓN

Los complejos de metales de transición son especies catiónicas, aniónicas o neutras, en el que un metal de transición es coordinado por ligantes (Cox, 2003). La investigación ha mostrado progreso significativo en la utilización de complejos de metales de transición como los medicamentos para el tratamiento de varias enfermedades humanas. Un ejemplo importante es la aplicación clínica como agente quimioterapéutico para el tratamiento del cáncer, del cisplatino, un complejo plano cuadrado de platino (diaminodicloroplatino) (Bruijninx and Sadler, 2008). De acuerdo con algunos reportes, el desarrollo de fármacos basados en metales con aplicación farmacológica puede ofrecer oportunidades terapéuticas únicas (Rafique y col., 2010).

El uso de complejos de metales de transición como compuestos terapéuticos se ha vuelto más y más pronunciado, estos complejos ofrecen una gran diversidad en su acción, no solo tienen propiedades anti cancerosas, sino también se han utilizado como anti inflamatorios, antibióticos y compuestos antidiabéticos (Warra, 2011). El desarrollo de complejos de metales de transición como fármacos no es una tarea sencilla; se requiere un esfuerzo considerable para obtener un compuesto de interés. Otras áreas en las que los complejos metálicos son importantes es la catálisis, la síntesis de materiales, la fotoquímica y en los sistemas biológicos.

Como antecedentes de este trabajo, existen reportes de complejos metálicos de cobre y hierro derivados de compuestos macrocíclicos tipo ciclofano (Salazar-Medina et al., 2013) (los complejos de cobre se presentan en la Figura 1) que poseen buenas propiedades antioxidantes y biomiméticas hacia la enzima superóxido dismutasa (SOD); esta enzima representa la primera línea de defensa del organismo contra el anión superóxido, el cual es un producto nocivo del estrés oxidativo. (Mccord Jm y col 2005, Sugich-Miranda et al., 2010, Salazar-Medina et al., 2013). Se sugiere que esta actividad antioxidante y/o biomimética es posible gracias a la posibilidad de cambiar el estado de oxidación del ion metálico presente en los complejos, sin embargo es necesario corroborar esta hipótesis. Por lo anterior es que actualmente se están estudiando las propiedades electroquímicas de varios de estos complejos a fin de contribuir al establecimiento de su mecanismo de acción.

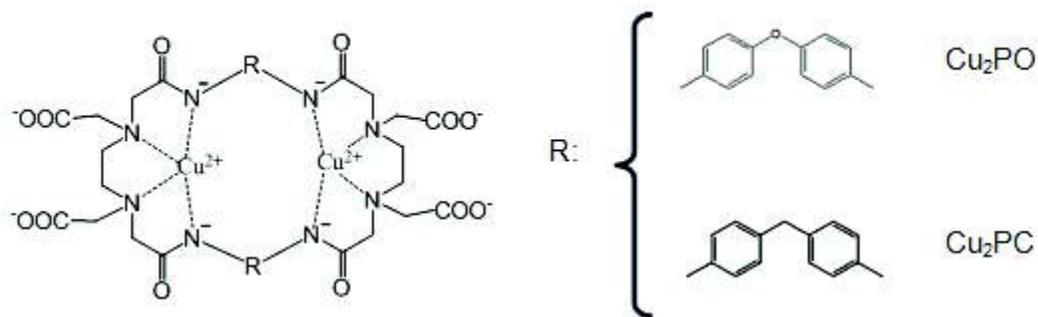


Figura 1. Macrociclos tipo ciclofano que han demostrado poseer buenas propiedades antioxidantes.

En particular en este trabajo se seleccionó al complejo mononuclear Cu(edtaod) (Figura 2), otro compuesto macrocíclico tipo ciclofano que cuyas propiedades antioxidantes y biomiméticas de la enzima SOD se están evaluando en forma paralela a este trabajo. El objetivo aquí es caracterizar electroquímicamente a dicho complejo, a fin de aportar información del comportamiento redox del metal en el complejo.

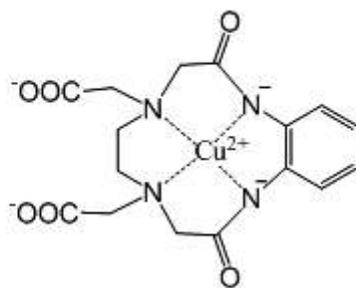


Figura 2. Complejo Cu(edtaod)²⁻

La potencial aplicación del complejo Cu(edtaod) como agente biomimético puede tener un impacto positivo, ya que al obtenerse en forma sintética se considera con ventajas sobre las enzimas naturales como agentes farmacéuticos ya que podría tener tiempos de vida más largos en sangre y costos de producción más bajos. Por otra parte, podría funcionar como conservador de alimentos y aumentar los tiempos de vida de anaquel de aceites y otros productos

alimentos susceptibles a la oxidación. Para lograr lo anterior es necesario primero, establecer su mecanismo de acción. La caracterización electroquímica desempeña un importante papel, ya que se espera obtener información de la capacidad redox del metal en su estado complejo, en virtud de que está reportado que un ligante puede ejercer un efecto sobre esta propiedad. Por lo que el presente trabajo tiene con fin profundizar en el estudio de las propiedades electroquímicas del complejo Cu(edtaod) y relacionar su comportamiento como antioxidante.

OBJETIVOS

Objetivo General

Caracterizar electroquímicamente al ciclofano (edtaod) H_2 y a su complejo de Cu^{2+} mediante voltametría cíclica y espectroelectroquímica.

Objetivos Particulares

- Determinar los potenciales óxido-reducción del ciclofano (edtaod) H_2 y su complejo de Cu^{2+} a diferentes valores de pH.
- Determinar si en el complejo ocurren procesos reversibles en los cambios de estados de oxidación del ion cobre.
- Establecer si existen cambios en la geometría de coordinación del metal por efecto del proceso de óxido-reducción.

ANTECEDENTES

Ciclofanos

El término ciclofano incluye a todos los compuestos macrocíclicos que contienen grupos aromáticos en el anillo (Diederich, 1991). Uno de los primeros ejemplos fue el metaciclofano, sintetizado por Pellegrin en 1899 aunque el concepto de ciclofano fue introducido por Cram y Steinberg en 1959 junto con los denominados metaciclofanos y paraciclofanos respectivamente (Figura 3), en el que dos anillos aromáticos se mantienen unidos de forma rígida por grupos etileno. Vogtle y Neumann ampliaron la definición incluyendo a toda molécula que contiene al menos un anillo aromático unido en puente con al menos un grupo alifático de n -miembros, con $n > 0$ (Steed et al., 2007).

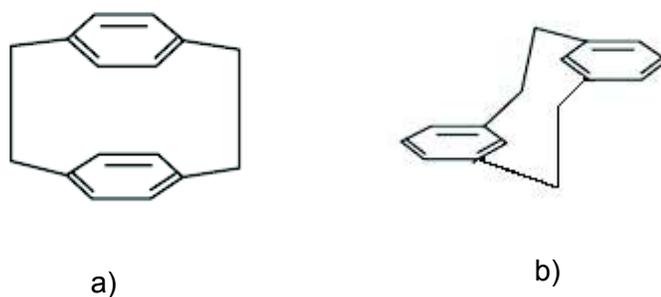


Figura 3. Estructuras de a) paraciclofanos y b) metaciclofanos.

Una ventaja que presentan los ciclofanos es que pueden ser funcionalizados, lo que les puede conferir capacidad de complejar cationes, aniones y especies neutras tales como metales, aminoácidos, bases nitrogenadas y carbohidratos (Fuhrhop, 1980, Rebek, 1990, Wilhelm, 1996, Steed et al., 2007). El interés generado por estos compuestos y sus complejos es tal, que el estudio de sus propiedades químicas y biológicas constituye uno de los principales aspectos del reconocimiento molecular, dado que los compuestos macrocíclicos participan directamente en muchos de los procesos que se llevan a cabo en el organismo tales como la

catálisis enzimática, las reacciones antígeno–anticuerpo y la actividad hormonal, entre otros (Martell and Hancock, 1996).

Compuestos de Coordinación

En 1893, Werner propuso la teoría de coordinación, en la que postuló que la mayoría de los elementos presentan dos tipos de valencia: una primaria y una secundaria que representan al número de oxidación (valencia primaria), que corresponde al número de electrones que un átomo pone en juego cuando forma un compuesto determinado, y el número de coordinación (valencia secundaria) que corresponde al número de ligantes unidos al ion metálico central (Chang et al., 2013).

Un complejo de coordinación se forma por interacción de un ligante con un catión, particularmente, un metal de transición. Los ligantes son moléculas o iones que rodean al metal formando un compuesto de coordinación, las interacciones que existen entre el metal y el ligante se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis; la base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones, y el ion metálico actúa como ácido de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados (Chang, 2010).

Los ligantes se clasifican según el número de átomos donadores presentes en monodentados, bidentados o polidentados. Los ligantes bidentados y polidentados, también se conocen como agentes quelantes, por su capacidad para sujetar al átomo de un metal como una pinza (Chang, 2010). El ion cloruro es un ejemplo de ligante monodentado y la etilendiamina de uno bidentado por tener dos grupos aminos como grupos donadores; la molécula etilendiaminotetraacético es un ligante polidentado por tener cuatro grupos carboxilatos y dos grupos amino como grupos donadores.

Los compuestos de coordinación tienen una amplia gama de utilidad en la industria, la medicina y el hogar. Por ejemplo el catalizador Ziegler-Natta que es un complejo de los metales aluminio y titanio, el cual hace posible el desarrollo del proceso de polimerización del etileno a bajas presiones. Y como consecuencia directa, existen ahora miles de artículos de polietileno que son de uso común. En metalurgia la extracción de plata y oro mediante formación de complejos, así como también en la medicina, los agentes quelantes terapéuticos como el EDTA

y la modificación de detergentes contra el agua dura (Chang, 2010). En las plantas la clorofila, un complejo de magnesio cumple una función que consiste en la absorción de la energía luminosa y la transformación de la energía luminosa en energía química, con la cual es posible el proceso de transformación del CO_2 y H_2O en carbohidratos. En los animales un compuesto de coordinación de vital importancia es el grupo hemo de la hemoglobina, en la cual el ion Fe^{2+} se puede unir de forma covalente coordinada a una molécula de O_2 y realizar el transporte del mismo en la sangre. Esta unión no es tan fuerte como unión covalente y este hecho permite la liberación del O_2 en zonas donde la concentración de oxígeno es menor (Basolo et al., 1980).

Química del Cobre

El cobre se encuentra comúnmente formando compuestos en los que presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2. Es uno de los metales de transición más importantes desde el punto de vista biológico ya que, entre otras cosas, está asociado con la función de varias proteínas, también conocidas como metaloenzimas, por ejemplo la superóxido dismutasa (SOD).

Pertenece a la familia de los metales de transición cuya característica común es que poseen llenos o parcialmente llenos los orbitales *d*. Con base en el número de electrones *d* de valencia, un ion metálico puede preferir ciertas geometrías de coordinación sobre otras. Esta preferencia se basa en la Energía de Estabilización de Campo del Ligante (EECL). Para comprenderlo mejor, a continuación se describen las preferencias de coordinación del cobre en comparación con otros metales como hierro y zinc.

Los estados de oxidación comunes biológicamente relevantes de hierro son Fe^{2+} y Fe^{3+} , que prefieren geometrías octaédrica y octaédrica distorsionada. El cobre, por otra parte, existe principalmente como Cu^+ y Cu^{2+} ; la forma Cu^{2+} al ser un ion de configuración electrónica d^9 favorece las geometrías plana cuadrada, piramidal cuadrada, u octaédrica distorsionada axialmente; la forma reducida Cu^+ tiene una configuración d^{10} (orbitales llenos) y sin preferencia por geometrías por EECL y puede por lo tanto presentar una gama de geometrías de coordinación incluyendo dos, tres, y cuatro sitios de coordinación.

La geometría del ligante (asociado con la EECL) puede influir en el estado redox del cobre. Por ejemplo, los ligantes que imponen un arreglo tetraédrico que es desfavorable para

Cu^{2+} , pero razonable para Cu^+ , desestabilizarán la forma Cu^{2+} , desplazando el potencial de reducción más positivo a favor de Cu^+ . De manera que el cambio inducido por el ligante sobre el potencial redox del metal puede ser aprovechado para inducir un estado de oxidación deseado.

Las preferencias geométricas impuestas por el ligante también son importantes para diferenciar entre metales. Por ejemplo se podría diferenciar entre Cu^{2+} y Zn^{2+} debido a que Zn^{2+} es un ion d^{10} y no tiene preferencia geométrica por la EECL, los complejos de Zn tetraédricos son muy comunes y no así para Cu^{2+} .

Una de las mayores justificaciones para elegir cobre como modelo de trabajo radica en la alta estabilidad que presentan la mayoría de sus complejos. La tendencia de estabilidades para iones metálicos divalentes del primer período, observada en la serie de Irving-Williams: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (Haas and Franz, 2009) describe que, en general, la estabilidad del complejo aumenta a medida que el radio iónico disminuye en toda la serie, pero Cu^{2+} muestra un agudo aumento en la estabilidad, que se puede atribuir a la EECL obtenida a través de la distorsión de Jahn-Teller¹ que puede presentar debido a su llenado d^9 . Por último Zn^{2+} muestra una estabilidad disminuida debido a la falta de EECL para su configuración d^{10} . La mayor estabilidad de complejos de cobre(II) en comparación con aquellos de zinc(II) revelados por esta serie indica un desafío inherente en el diseño de agentes quelantes que son selectivo para Zn^{2+} sobre Cu^{2+} , aunque los sitios que imponen geometría tetraédrica preferirá Zn^{2+} sobre Cu^{2+} (Haas and Franz, 2009).

Electroquímica

Dado que los objetivos de este trabajo expresan la caracterización electroquímica de un complejo metálico, a continuación se dará una breve descripción del fundamento de las técnicas empleadas.

Historia

En la historia de la electroquímica figuran nombres de ganadores del Premio Nobel como W. Nerst por sus trabajos en electroquímica analítica y los doctores Heeger, Shirakawa y MacDiarmid al recibir el Nobel en el año 2000 por sus trabajos en la síntesis de polímeros conductores (Bowden et al., 1997).

¹ El teorema de Jahn-Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de los niveles energía se estabilizarán y otros se desestabilizarán. Al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, y el sistema tendrá una ganancia neta de energía.

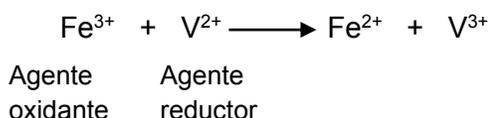
Fue Sir Humphry Davy, quién demostró por primera vez que las reacciones químicas no sólo pueden proporcionar electricidad hasta agotarse sino que además era posible usar la electricidad para realizar reacciones químicas. Le arrancó a la naturaleza su larga tranquilidad iónica: aisló por primera vez en estado metálico elemental al sodio, potasio, magnesio y estroncio (Bowden et al., 1997).

Michael Faraday estudiante y sucesor de Davy, encuentra relación entre la electricidad y magnetismo y en 1834 sienta las bases cuantitativas de la electroquímica popular, por lo que ahora conocemos las dos leyes de Faraday y acuña el nombre de “electrólisis” a las transformaciones electroquímicas.

De manera simplificada podemos concluir que los dos procesos electroquímicos fundamentales que dan lugar a un sin número de campos de aplicación en la vida cotidiana son la celda voltaica y la celda electrolítica de Davy y Faraday; la celda voltaica o pila produce electricidad a partir de la transformación química y con la celda electrolítica podemos llevar a cabo infinidad de reacciones químicas utilizando la electricidad (Bowden et al., 1997).

Fundamentos de Electroquímica

La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química (Chang et al., 2013). Una reacción redox es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones. Y se reduce cuando gana electrones. Un agente oxidante, toma electrones de otra sustancia y se reduce. Un agente reductor, cede electrones a otra sustancia, y se oxida en este proceso. En la reacción:



El Fe^{3+} es el agente oxidante, porque toma un electrón del V^{2+} . El V^{2+} es el agente reductor, porque cede un electrón al Fe^{3+} . El Fe^{3+} se reduce y el V^{2+} se oxida a medida que transcurre la reacción de izquierda a derecha (Harris and Berenguer Navarro, 2007).

Voltametría Cíclica

En la Voltametría Cíclica (VC), la respuesta de corriente de un pequeño electrodo estacionario en una disolución no agitada se excita por medio de una onda triangular de voltaje como la que se muestra en la Figura 4. En este ejemplo, primero se varía el potencial de forma lineal desde +0.8 V hasta -0.15 V contra un electrodo saturado de calomelanos. Cuando se alcanza el extremo de -0.15, la dirección del barrido se revierte y el potencial regresa su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s. Este ciclo de excitación normalmente se repite varias veces (Skoog et al., 2013, Evans et al., 1983).

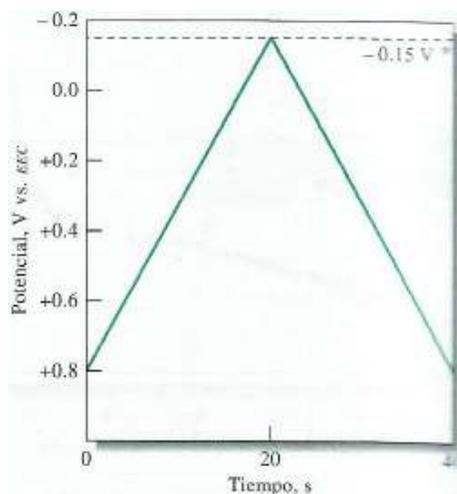


Figura 4. Señal de excitación en voltametría cíclica.

Los extremos de voltaje en los cuales ocurre la inversión (en este caso, -0.15 y $+0.8$ V) son llamados potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio que se escoge para un experimento dado, es aquel en que ocurre la oxidación o la reducción del analito. La dirección inicial puede ser negativa, o positiva, dependiendo de la composición de la muestra (un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina barrido directo, mientras que uno en la dirección opuesta es llamado barrido inverso). Generalmente, la duración de los ciclos va de 1 ms a 100 s o más. En este ejemplo la duración del ciclo es de 40 s.

La Figura 5 b) muestra la respuesta de corriente cuando una disolución que contiene 6mmol de $K_3Fe(CN)_6$ y KNO_3 1 M se somete a la señal de excitación cíclica mostrada en las Figuras 4 y 5 a). El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo estacionario de platino cuidadosamente pulido, y el electrodo de referencia fue un electrodo saturado de calomelanos. En el potencial inicial de $+0.8$ V se observa una pequeña corriente anódica, la cual disminuye inmediatamente a cero a medida que se continúa el barrido. La corriente inicial negativa surge de la oxidación del agua para producir oxígeno². No se observa ninguna corriente entre los potenciales de $+0.7$ y $+0.4$ debido a que no hay especies que se oxiden o se reduzcan en este intervalo de potenciales. Cuando el potencial se hace menos

² En potenciales positivos, esta corriente aumentará rápidamente y se hace bastante grande a aproximadamente $+0.9$ V.

positivo que +0.4 V, se empieza a desarrollar una corriente catódica (punto B de la Figura 5) debido a la reducción del ion hexacianoferrato (III) al ion hexacianoferrato (II). La reacción en el cátodo es, por lo tanto:



Un incremento rápido en la corriente ocurre en la región de B a D a medida que la concentración de Fe(CN)_6^{3-} en la superficie del electrodo se hace cada vez más pequeña. La corriente en el pico está formada por dos componentes. Uno es el avance inicial de la corriente requerida para ajustar la concentración en la superficie del reactivo a su concentración de equilibrio como está dado por la ecuación de Nernst ($E = E^0 - (RT / nF) \ln(Q)$) donde: E es el potencial corregido del electrodo; E^0 el potencial en condiciones estándar; R es la constante de los gases; T la temperatura absoluta en K; n la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción; F es la constante de Faraday y Q es el cociente de reacción (producto de las concentraciones de los productos elevados a su coeficiente estequiométrico dividido entre el producto de las concentraciones de los reactantes elevados a su coeficiente estequiométrico) .

El segundo componente es la corriente normal controlada por difusión que se extiende cada vez más lejos de la superficie del electrodo. En el punto F(-0.15 V), la dirección de barrido se invierte. La corriente sin embargo, sigue siendo catódica aunque el barrido va hacia potenciales más positivos debido a que los potenciales todavía son lo suficientemente negativos como para provocar la reducción del Fe(CN)_6^{3-} . A medida que el potencial cambia en dirección positiva. La reducción de Fe(CN)_6^{3-} eventualmente se detiene, y la corriente se hace cero y después se vuelve anódica. La corriente anódica es el resultado de la reoxidación del Fe(CN)_6^{4-} que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica alcanza un pico y posteriormente disminuye a medida que el Fe(CN)_6^{4-} acumulado es utilizado por la reacción anódica (Skoog et al., 2013).

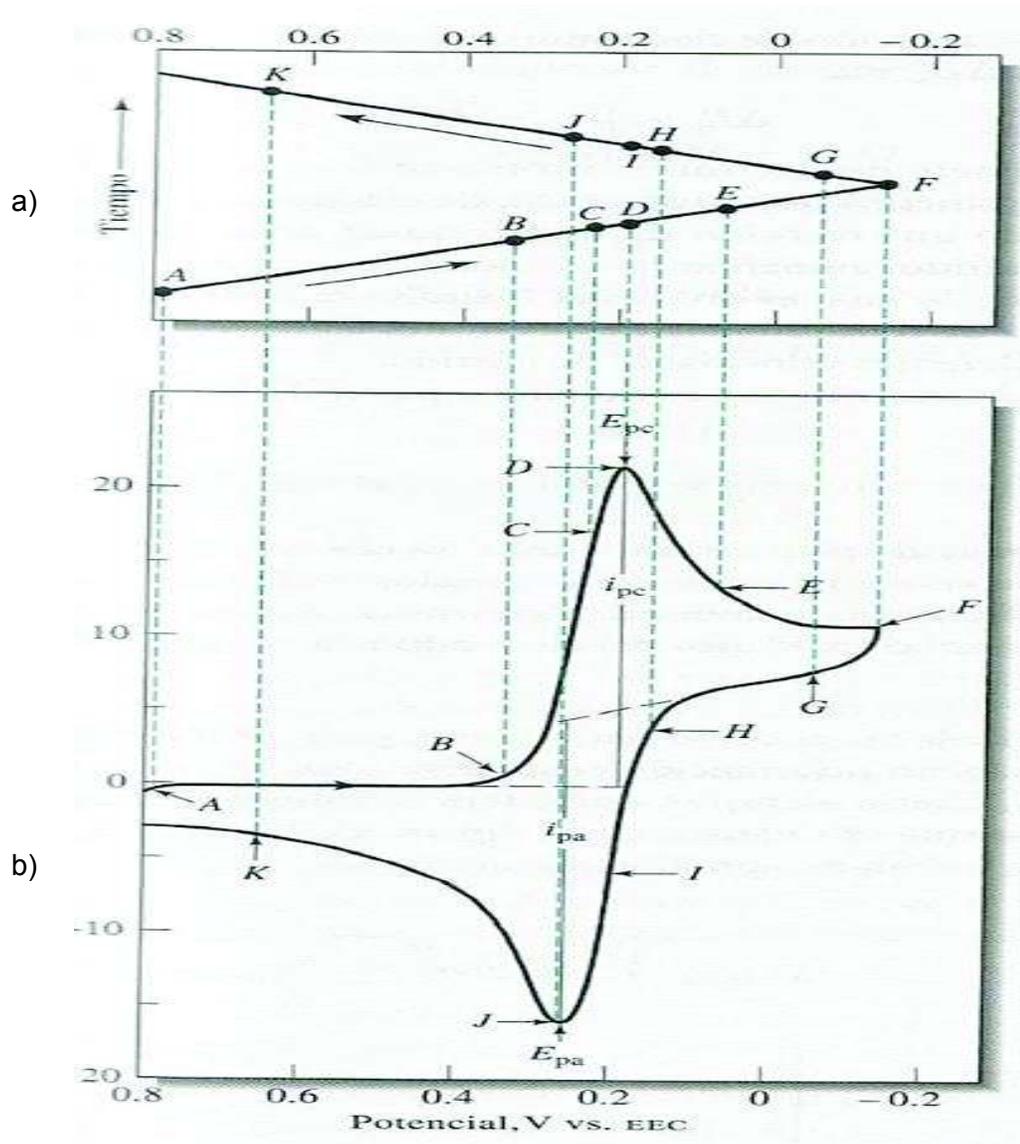


Figura 5. a) Forma de onda de potencial frente al tiempo. b) Voltamograma cíclico para una disolución que contiene 6.0 mmoles de $K_3Fe(CN)_6$ y KNO_3 1.0 M.

Algunas variables importantes en el voltamograma cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} , y la corriente pico anódica i_{pa} . Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica

son aproximadamente iguales en el valor absoluto pero de signo opuesto. Para reacción reversible a 25 °C, se espera que la diferencia de potenciales de pico ΔE_p sea:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.059/n$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la semirreacción. La irreversibilidad debida a la lenta cinética de transferencia de electrones provoca que ΔE_p exceda el valor esperado. Cuando una reacción de transferencia de electrones parece reversible a bajas velocidades de barrido, aumentar la velocidad de barrido podría provocar un aumento en los valores de ΔE_p , lo cual es una señal inequívoca de irreversibilidad. Por lo tanto, para detectar cinéticas de transferencia de electrones lentas y obtener constantes de velocidad, ΔE_p se mide a diferentes velocidades de barrido.

En la siguiente tabla se dan los criterios de diagnóstico para reacciones reversibles e irreversibles.

Tabla 1. Criterios para diagnóstico de reversibilidad del proceso redox en voltametría cíclica

Parámetro	Caso Reversible	Caso Irreversible
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$	0.059/n	> 0.059/n
I_{pa}/I_{pc}	1	Distinto de 1

La información cuantitativa se obtiene a partir de la ecuación de Randles-Sevcik para reacciones reversibles, que a 25°C es:

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$$

Donde i_p es la corriente de pico en amperes, A es el área del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , c es la concentración en mol/cm^3 y v es la velocidad de barrido en V/s. La VC ofrece una manera de determinar los coeficientes de difusión cuando se conocen la concentración, el área del electrodo y la velocidad de barrido (Skoog et al., 2013).

Celda para Voltametría Cíclica

La celda para voltametría cíclica en su tapa cuenta con 4 huecos, como se muestra en la Figura 6, donde 3 huecos son para el acomodo del sistema de 3 electrodos: Electrodo de referencia, electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El cuarto hueco es para burbujear la solución de trabajo con un gas inerte como el nitrógeno, con el fin de excluir el oxígeno disuelto en ella (Evans et al., 1983).

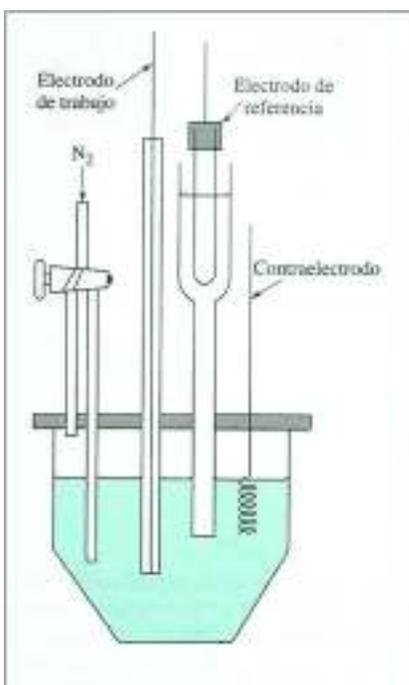


Figura 6. Celda de tres electrodos para voltametría cíclica.

Aplicaciones de Voltametría Cíclica

La VC es ampliamente utilizada como herramienta de investigación en las áreas de la química orgánica e inorgánica. Muchas veces es la primera técnica seleccionada para explorar sistemas que posiblemente contienen especies electro activas. Por ejemplo, la VC se utiliza comúnmente para estudiar la presencia de intermediarios, como la especie reducida u oxidada del compuesto en cuestión en reacciones de oxidación/reducción. Los electrodos de platino se utilizan comúnmente en VC. Para potenciales negativos, se pueden utilizar electrodos de película de

mercurio. Otros materiales muy populares para la fabricación de electrodos de trabajo incluyen el carbono vitrificado, pasta de carbono, grafito, oro, diamante y recientemente nanotubos de carbono.

Los picos de corriente en VC son directamente proporcionales a la concentración del analito. Aunque no es común utilizar picos de corriente en VC en el trabajo analítico de rutina, de vez en cuando aparecen este tipo de aplicaciones en diversas fuentes bibliográficas, y cada vez aparecen con mayor frecuencia (Skoog et al., 2013).

Espectroelectroquímica

El uso de técnicas electroquímicas acopladas con mediciones espectrofotométricas en las regiones ultravioleta-visible y cercano infrarrojo, donde ocurren las transiciones electrónicas, permite monitorear el espectro de absorción y/o emisión de las especies oxidadas o reducidas (Kaim and Klein, 2008, Kaim and Fiedler, 2009). Para alcanzar este objetivo es necesario electrolizar (oxidar o reducir) todas las especies electroactivas durante el análisis. Además, para reducir el tiempo de electrólisis se utilizan celdas pequeñas. Las mediciones son realizadas *in situ*, y los productos inestables redox también pueden ser monitoreados mediante el empleo de bajas temperaturas, atmósfera controlada y sistemas de adquisición rápida de datos. Esta técnica es muy útil, ya que el acoplamiento directo del potenciostato con el espectrofotómetro permite correlacionar fácilmente la información electroquímica y óptica. Esta correlación se convierte en una herramienta adecuada y eficaz para analizar *in situ* especies de vida corta, mecanismos de reacción y cinética en una amplia variedad de moléculas biológicas, inorgánicas y orgánicas, electroquímicamente activas (Ceroni, 2011).

Celda para Espectroelectroquímica

La celda para espectroelectroquímica (Figura 7) es distinta a las celdas comunes para espectroscopia. Las paredes de la celda son de cuarzo, con un camino óptico de 0.5 mm. Es en esta ruta óptica donde se coloca una fina malla de platino que hace la función del electrodo de trabajo. Posee una parte cilíndrica y más larga la cual desempeña la función de depósito de la solución y permite el alojamiento del electrodo de referencia y del contra electrodo. Esta parte de la celda se sella con una tapa de teflón en el que hay tres agujeros que se utilizan para albergar a los electrodos (Ceroni, 2011).

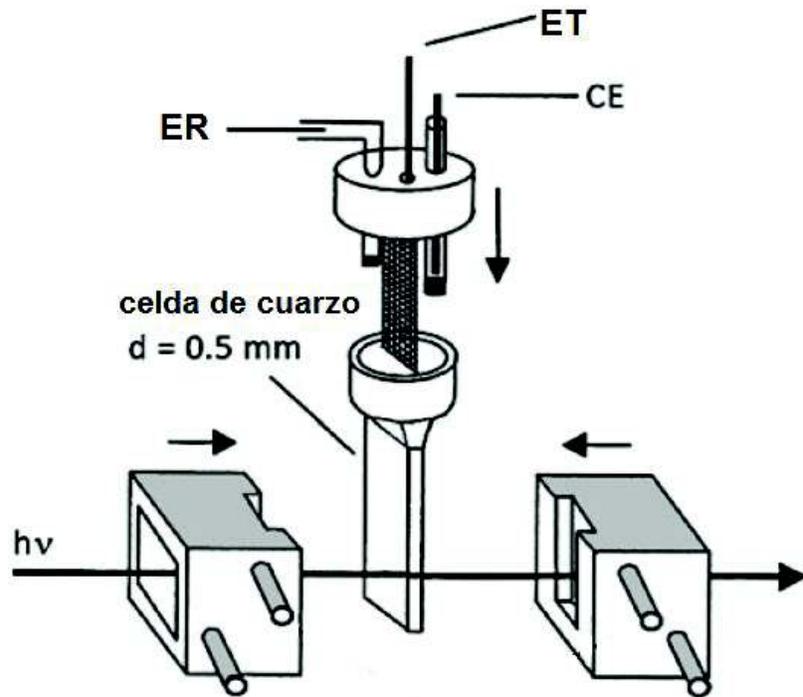


Figura 7. Representación esquemática de una celda para espectroelectroquímica. ET: Electrodo de trabajo. ER: Electrodo de referencia. CE: Contra electrodo

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los materiales que se utilizaron para realizar la caracterización electroquímica del ligante(edtaod) H_2 y su complejo de Cu^{2+} se enlistan a continuación.

- Hidróxido de sodio, lentejas, NaOH, 98%. Sigma-Aldrich
- Cloruro de potasio, KCl, 99% Sigma-Aldrich
- Ácido Clorhídrico marca Sigma-Aldrich
- Alúmina, polvo.
- Agua deionizada.
- Ligante (edtaod) H_2 (sintetizado en los laboratorios del DIPM).
- Complejo Cu(edtaod) (sintetizado en los laboratorios del DIPM).
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl ($E=0.222$ V).
- Electrodo de trabajo de carbón vítreo (para VC).
- Electrodo de trabajo de platino (para espectroelectroquímica).
- Contra electrodo de platino (para VC y espectroelectroquímica).
- Potenciostato/galvanostato marca Metrohm, modelo PGSTAT10.
- Potenciostato marca Princeton Applied Research, modelo 362.
- Espectrofotómetro Uv-Vis Agilent modelo 8453.
- Celda para voltametría cíclica de vidrio de 25 mL.
- Celda de cuarzo para espectroelectroquímica.

Metodología

Preparación de las Soluciones de Trabajo

Soluciones del ligante: Se prepararon de 3 soluciones del ligante a volumen de 10 mL, pesando 0.0038 g de (edtaod) H_2 , se disolvieron en KCl 0.01 M (para solubilizar se añadieron unas gotas de NaOH 0.4 M). Antes de aforar se ajustó el pH de cada solución a 3.00, 7.40 y 10.00. La concentración de las 3 soluciones de ligante obtenidas fue de 1mM.

Soluciones del complejo: Para la preparación de soluciones del complejo a volumen de 10 mL se pesaron 0.0045 g de Cu(edtaod), se disolvieron en KCl 0.01 M. Antes de aforar el pH se ajustó a 3.00, 7.40 y 10.00, obteniendo así 3 soluciones del complejo con concentración de 1mM.

Obtención de los Potenciales Redox y Comprobación de Reversibilidad del Proceso

La obtención de los potenciales redox y la comprobación de la reversibilidad del proceso, se realizó por medio de voltametría cíclica, donde se colocó en la celda 10 mL de la solución de trabajo, se empleó una velocidad de barrido de 300 mV/s en ambas direcciones, el intervalo de potenciales aplicado fue de -1.45 V a 1.50 V. Antes de cada medición se burbujeó la solución de trabajo ya colocada en la celda durante 5 minutos con nitrógeno, con la finalidad de excluir el oxígeno que se encontraba disuelto en la solución de trabajo. Antes de cada una de las mediciones se pulió el electrodo de trabajo con polvo de alúmina por dos minutos. Lo anterior se realizó para las tres soluciones del ligante y del complejo. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Para obtener los potenciales a los cuales se llevó a cabo la espectroelectroquímica se procedió de la misma forma descrita pero utilizando un electrodo de trabajo de platino, debido a que en espectroelectroquímica sólo se dispone de electrodo de platino como electrodo de trabajo, y por tanto los potenciales redox aplicados deben ser diferentes, por lo que no se pueden utilizar los obtenidos utilizando electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo. Los voltamperogramas ahí obtenidos se presentan en la sección de anexos.

Análisis Espectroelectroquímico

Para el análisis espectroelectroquímico se colocaron 2 mL de la solución trabajo (1 mM) en la celda y se utilizó un blanco de KCl 0.01 M. Se tomaron los espectros de barrido UV-Vis del ligante y del complejo durante su oxidación y reducción controlada. Ésta reducción y oxidación se controlaron aplicando el potencial de reducción u oxidación, según sea el caso, durante el tiempo de análisis. Esto se llevó a cabo para los tres valores de pH: 3.00, 7.40 y 10.00.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Potenciales de Oxidación y Reducción del Ciclofano

La Figura 8 muestra la curva de VC obtenida para la muestra del ciclofano edtaod a pH 3.00. Durante el barrido en el sentido anódico, llevado a cabo a una velocidad de 300 mV/s, aparece un pico a 1.25 V mientras que en el barrido en el sentido inverso aparece un pico de reducción del ligante a potenciales menores a -1.0 V. De acuerdo con lo reportado por Inoue y cols. (2001), a pH 3.00 el ciclofano se encuentra protonado en uno de los nitrógenos amina (el protón se encuentra en intercambio entre ambos nitrógenos), así como en el oxígeno de uno de los grupo carboxilato, generando que la molécula quede como zwitterion, similar a lo que se representa en la Figura 8. Los grupos funcionales presentes en el ciclofano susceptibles a oxidación son precisamente las aminas por lo que es a esta fracción a quién se atribuye el pico de oxidación a 1.25 V. El voltamograma indica que el proceso de oxidación es irreversible, sin embargo a potenciales menores a -1.0 V se observa una reducción ocasionada durante el barrido catódico, proceso que podría atribuirse a la reducción del grupo amina.

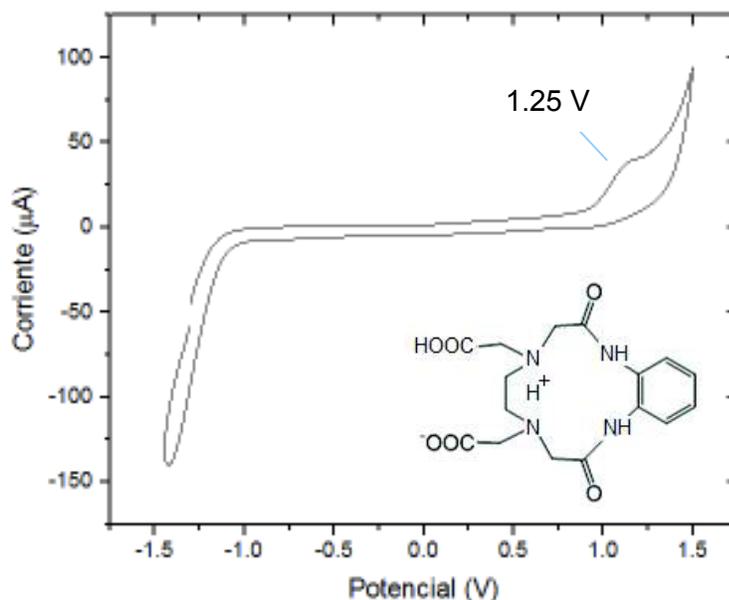


Figura 8. Curva de VC del ciclofano edtaod 1mM en KCl 0.01 M, pH 3.00 a 300 mV/s.

La curva de VC para el ciclofano (edtaod)H₁ a pH 7.40 se muestra a continuación en la Figura 9, donde se pueden observar dos picos en el sentido anódico que corresponden a dos procesos de oxidación mientras que no se detectó ninguno de reducción; para justificar la presencia de dos picos anódicos es necesario considerar que a este pH no solamente se ha perdido el protón del grupo carboxilato (especie (edtaod)H₁), sino que ha iniciado también la desprotonación del grupo amino (especie (edtaod)H₂), por lo que probablemente están coexistiendo dos especies de la molécula. Se propone que la primera oxidación detectada a 0.99 V corresponde a la especie totalmente desprotonada (edtaod)H₂ mientras que la segunda a 1.28 V se atribuye a la especie (edtaod)H₁. Lo anterior por comparación con el voltamograma obtenido a pH 3.00, en el que los grupos amino se encuentran en el mismo estado de protonación que en la especie (edtaod)H₁ y la oxidación aparece muy cercana a 1.28 V (1.25 V).

No se aprecia ningún pico en el sentido catódico por lo que al parecer la reducción para el ciclofano a pH 7.40 no es favorable.

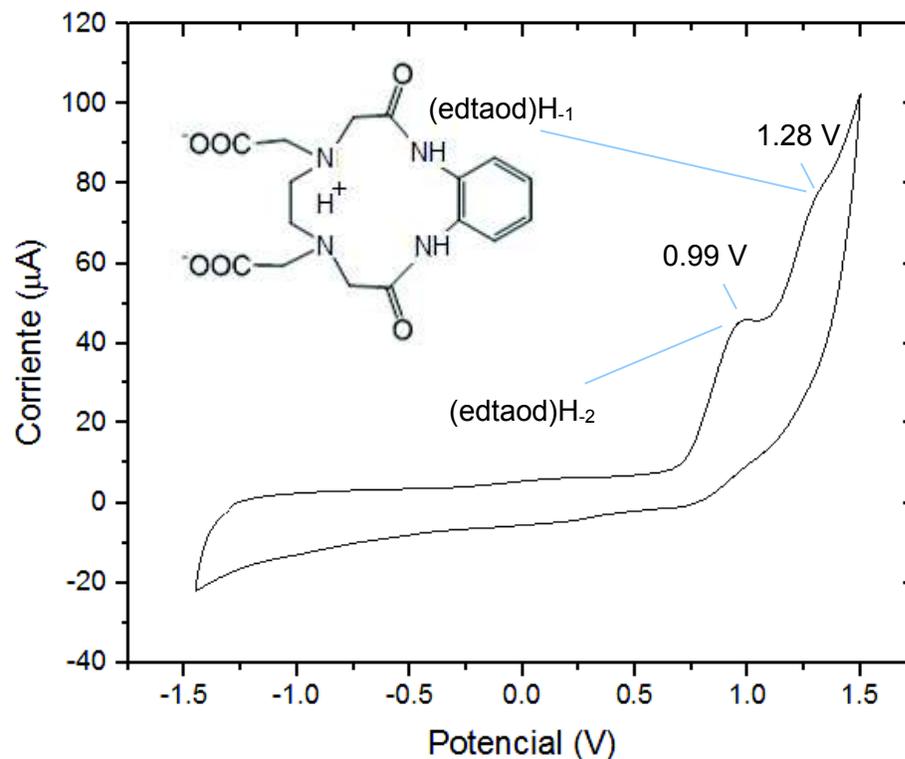


Figura 9. Curva de VC del ciclofano (edtaod)H₁ 1mM en KCl 0.01 M y pH 7.40 a 300 mV/s.

La Figura 10 muestra el voltamograma obtenido para el ciclofano (edtaod) H_2 a pH 10.00, la cual muestra sólo un pico en el sentido anódico correspondiente a la oxidación del proceso. El valor del potencial de oxidación se detectó en 1.17 V. De acuerdo con la discusión anterior, es de esperar que cuando los grupos amino y carboxilato están desprotonados, nuevamente aparezca solo un pico de oxidación, a un potencial más bajo que el correspondiente a pH 3.00 (1.17 V de la especie desprotonada vs. 1.25 V de la especie protonada). Lo anterior es factible ya que cuando no hay protones la densidad electrónica alrededor de la amina es mayor y por lo tanto, se facilita la oxidación.

Al igual que en el caso anterior no se detectan picos en el sentido catódico de la curva. Lo que indica que la molécula no es susceptible a la reducción, en la ventana de potenciales aplicado en cada experimento.

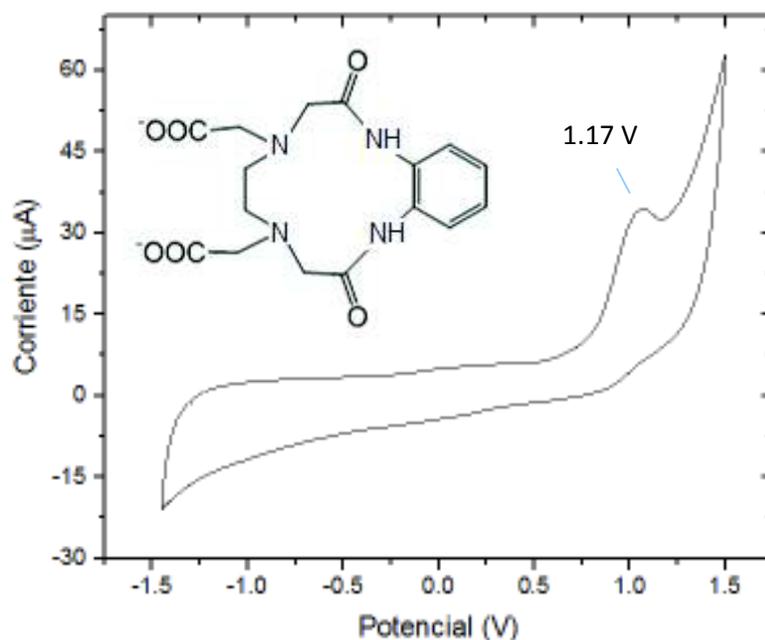


Figura 10. Curva de VC del ciclofano (edtaod) $_2$ - 1mM en KCl 0.01 M y pH 10.00 a 300 mV/s.

De manera comparativa la Figura 11 muestra las curvas de VC obtenidas para el ciclofano edtaod donde se pueden concluir tres puntos importantes sobre el efecto del pH en la oxidación y reducción del ligante:

- 1) La reducción para el ciclofano solo es favorable a pH 3.00, mientras que los demás valores de pH no, bajo las condiciones estudiadas aquí.
- 2) A pH 7.40 se aprecian dos picos anódicos mientras que, para los otros dos casos de pH sólo uno, esto puede atribuirse a la presencia de dos especies químicas.
- 3) La especie desprotonada es más susceptible a la oxidación que la especie protonada probablemente debido a la mayor densidad electrónica en la primera especie.

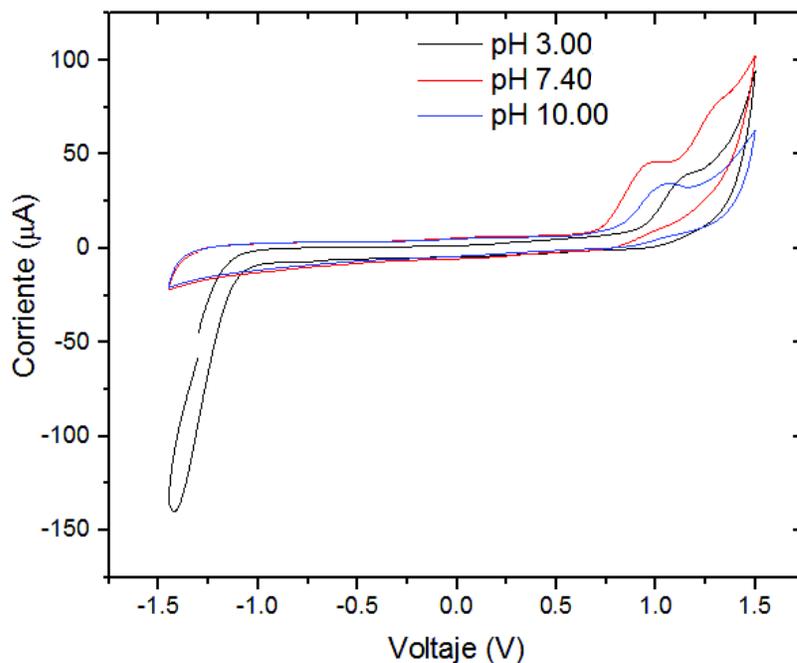


Figura 11. Curvas de VC del ciclofano edtaod 1mM en KCl 0.01 M a diferentes valores de pH.

Potenciales de Oxidación y Reducción del Complejo

La curva de VC obtenida para el complejo Cu(edtaod) a pH 3.00 se muestra en la Figura 12, donde se aprecian tres picos anódicos a 0.18, 0.22 y 1.25 V. Además, se pueden observar 3

picos catódicos correspondientes a procesos de reducción a -0.04 V, -0.49 V y -1.20V. La velocidad de barrido utilizada fue de 300 mV/s. De forma cualitativa se puede decir que la reacción redox del complejo es irreversible (debido a que no se observa el pico de reducción correspondiente) y de manera cuantitativa la relación que existe entre los valores de corriente de potenciales anódicos i_{pa} y catódicos i_{pc} no es cercana a 1, criterio que permite deducir que el proceso redox para el complejo a pH 3.00 es irreversible.

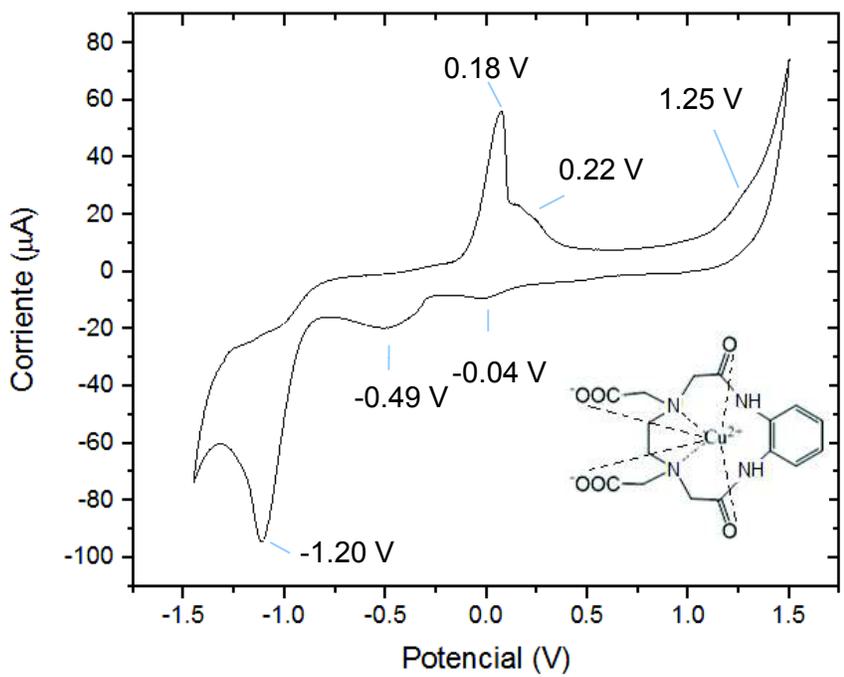


Figura 12. Curva de VC del complejo Cu(edtaod) 1mM en KCl 0.01 M, pH 3.00 a 300 mV/s.

En cuanto a la asignación de los picos de oxidación observados, se propone lo siguiente: el potencial más alto (y de muy baja intensidad), corresponde a los grupos amino del ligante por la posición en que se encuentra (1.25 V), que aún y cuando están desprotonados, sus electrones se encuentran ocupados coordinando al metal.

Los picos detectados a 0.18 y 0.22 V corresponden al proceso de oxidación de $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$ esto por comparación con el voltamperograma que se obtuvo para el $CuCl_2$ acuoso medido para este efecto.

Por otra parte, los primeros dos picos de reducción detectados a -0.04 V y -0.49 V, podrían deberse a la reducción de los procesos relacionados con los picos anódicos de 0.18 y 0.22 V. El tercer pico catódico a -1.20 V sugiere que lleva a cabo una segunda reducción para el cobre para llegar al estado Cu^+ y por la intensidad de la señal, parece ser un proceso muy favorable.

Los resultados obtenidos a pH 7.40 se presentan en la Figura 13, en la que se ilustra la curva de VC para el complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})\text{H}_{-1}$, donde se observan cuatro picos anódicos los cuales corresponden a la oxidación del complejo. Al igual que en la curva de VC para el ciclofano $(\text{edtaod})\text{H}_{-1}$, se siguen observando en la misma región los dos picos atribuidos a la oxidación de las aminas, de dos especies con distinto grado de protonación, aunque con potenciales ligeramente diferentes (0.85 V y 1.25 V), lo cual se puede deber a la presencia del cobre coordinado. También a esto se le puede atribuir la disminución de la intensidad de corriente mostrada por los picos anódicos de la oxidación del ciclofano, aunque cabe destacar que en el caso del complejo metálico a pH=7.40 la concentración de la especie $\text{Cu}(\text{edtaod})\text{H}_{-2}$ aún es demasiado baja (Figura 14 o Anexo 1) y eso también puede ser la causa de la baja intensidad del pico a 0.85 V.

Los primeros dos picos de izquierda a derecha ya aparecían a pH 3.00 para la especie protonada con geometría de coordinación octaédrica pero a potenciales un poco más altos; a pH 7.4 ya ocurrió la primera desprotonación de un nitrógeno de los grupos amida (Inoue et al. 2001), esto no es fácil de que ocurra así, sin embargo la presencia del ion cobre, de muy alta afinidad hacia el nitrógeno al coordinarse con éste en lugar del carbonilo, favorece a la desprotonación. Al parecer esta modificación en la coordinación del metal reduce el potencial de oxidación para el cobre ya que se detectaron a valores más bajos que a pH 3.00 (-0.13 y 0.18 V).

Durante el barrido en el sentido catódico (parte inferior de la curva, de derecha a izquierda), el primer pico que aparece (0.75 V), de muy baja intensidad, podría corresponder a la reducción de la amina por la posición en que se encuentra, aunque no se puede considerar que se trate del fenómeno de reversibilidad debido a que la relación que existe entre los i_{pa} e i_{pc} no es igual a 1. Cabe destacar que este pequeño pico se observó en el voltamograma para el ligante $(\text{edtaod})\text{H}_{-1}$, por lo que se podría pensar que la presencia del cobre favorece la reducción del ligante.

Los otros dos potenciales de reducción detectados a -0.04 V y -0.61 V , por la posición en que aparecen deben corresponder a la reducción $\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, aunque también son de muy baja intensidad.

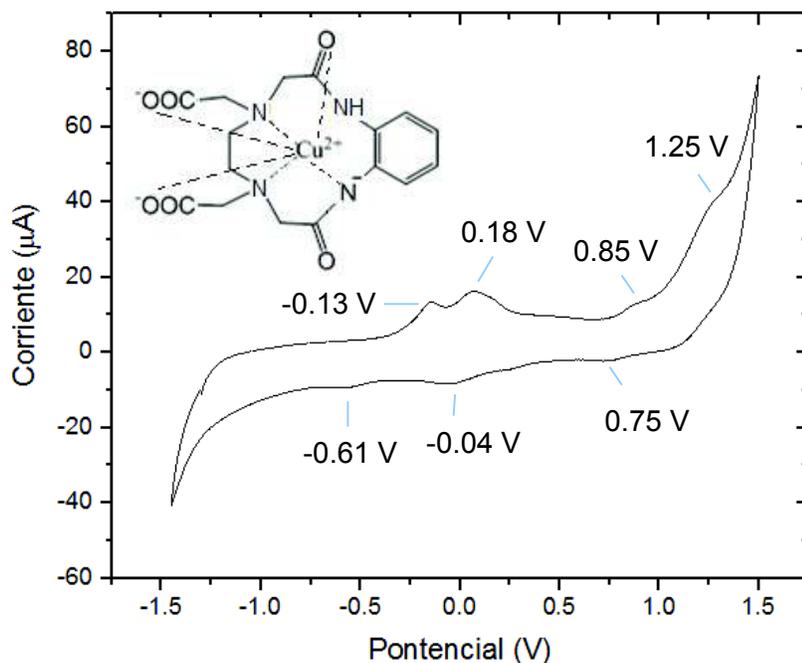


Figura 13. Curva de VC del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})$ 1 mM en KCl 0.01 M , pH 7.40 a 300 mV/s .

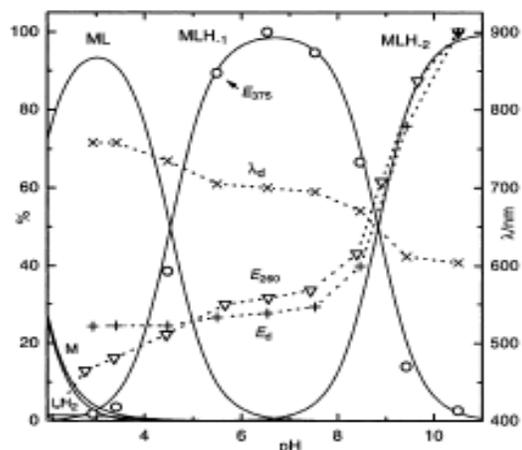


Figura 14. Correlación entre la distribución de especies y espectros de absorción del complejo Cu(edtaod): (líneas sólidas) concentración de las especies ML ($M=\text{Cu}^{2+}$, $L=\text{edtaod}^{2-}$), MLH_1 y MLH_2 . Fuente: Inoue y cols. (2001) *Inorg. Chim.Acta* 324, 73-80.

Cuando el pH se incrementa a 10.00, la geometría de coordinación del cobre cambia a plano cuadrada debido a la segunda desprotonación como se representa en la Figura 15. En este caso, la curva de VC del complejo $\text{Cu}(\text{edtaod})\text{H}_2$ conserva los 4 picos anódicos que se observaron a pH 7.40 (0.13 V, 0.18 V, 0.88 V y 1.26 V) sin embargo las intensidades variaron ligeramente. Al parecer el cambio en la geometría de coordinación no ocasiona mayores consecuencias en la oxidación del complejo.

Por otro lado, para el sentido catódico el comportamiento es diferente ya que no se detectó la reducción del ligante (detectada a 0.75 V a pH=7.40). Además, aún y cuando sí se detectaron los picos de reducción del cobre (-0.11 V y -0.62 V) son de muy baja intensidad de corriente. Este comportamiento puede ser indicativo de que a este pH alcalino los productos de oxidación son muy estables, por lo que el proceso redox para el complejo Cu(edtaod) es irreversible.

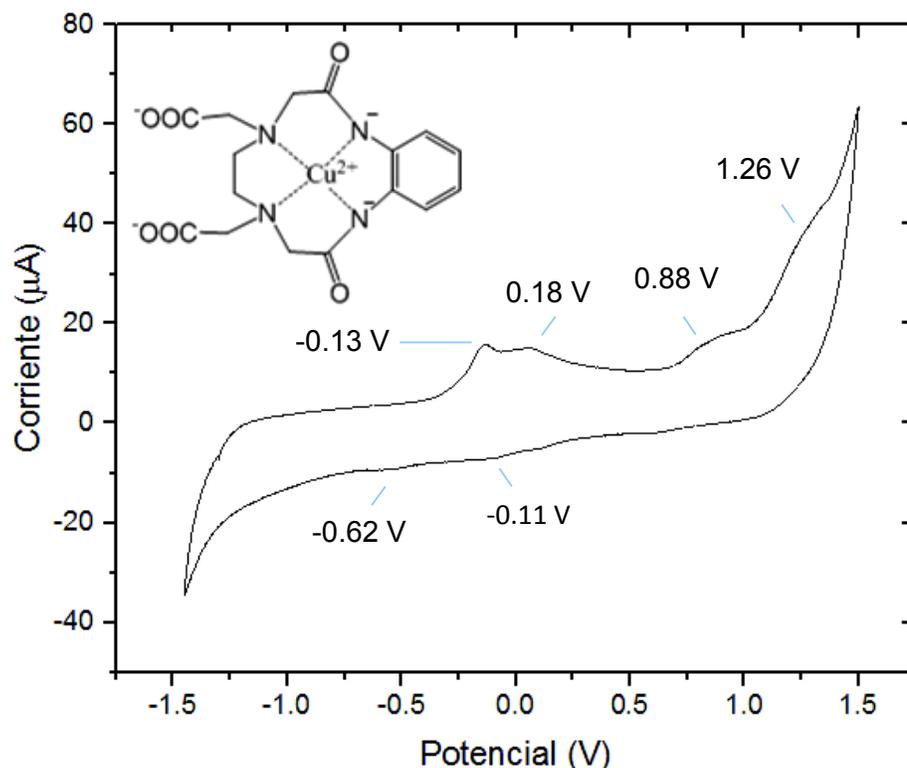


Figura 15. Curva de VC del complejo Cu(edtaod) H₂ 1 mM en KCl 0.01 M, pH 10.00 a 300 mV/s.

La Figura 16 ilustra de manera comparativa las curvas de VC obtenidas para el complejo Cu(edtaod), en la que se destacan algunos efectos del pH sobre la oxidación y reducción del complejo, los cuales son:

- Los picos anódicos y catódicos que no se detectaron en el ciclofano son debidos a las propiedades redox del ion cobre, señalando que dichas propiedades no se ven afectadas por efecto de la complejación.
- A pH alcalino los productos de la oxidación del complejo Cu(edtaod) son muy estables, este también puede ser un factor positivo para una potencial aplicación de este complejo como agente oxidante.
- En los casos de pH 7.40 y 10.00 los picos de oxidación y reducción correspondientes a la presencia del cobre, se observan con la misma o similar intensidad pero, muy distintos a el caso de pH 3.00.

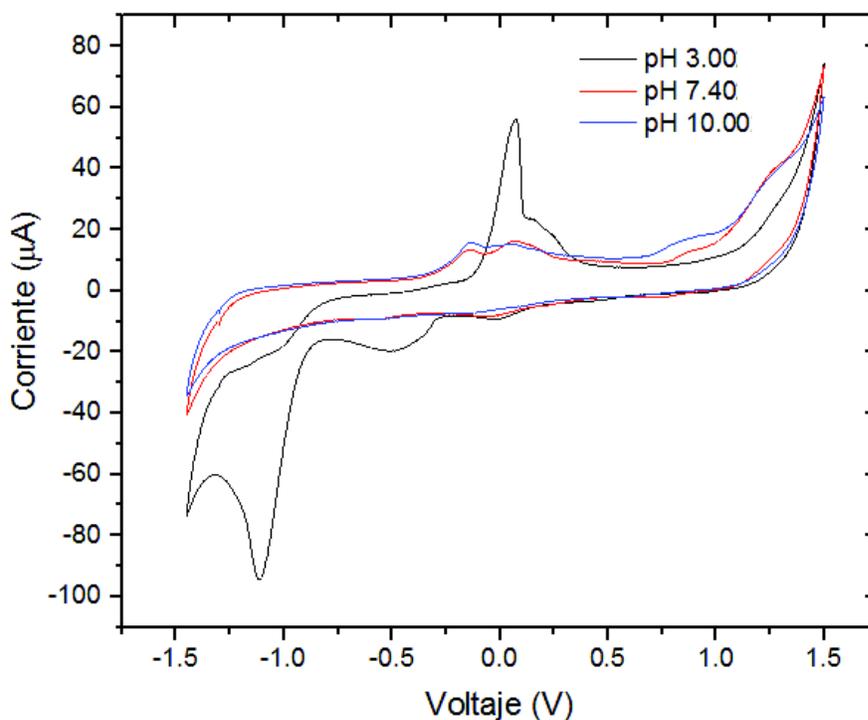


Figura 16. Curvas de VC obtenidas para los tres pH del complejo Cu(edtaod) 1 mM, KCl 0.01 M.

Una vez analizado por separado el ciclofano (edtaod) y el complejo Cu(edtaod), se realizó un análisis comparativo entre estos, el cual se muestra a continuación. En la Figura 17, se presenta el caso a pH 3.00 donde se observa la presencia de dos picos anódicos para el complejo que para el ciclofano están ausentes, estos picos anódicos se le atribuyen a la presencia del ion cobre, además el ciclofano presenta un pico más cercano al potencial más positivo aplicado que en el complejo está ausente. El ciclofano sólo presenta un pico de reducción, mientras que el complejo presenta los tres picos de reducción que normalmente presenta CuCl₂ acuoso.

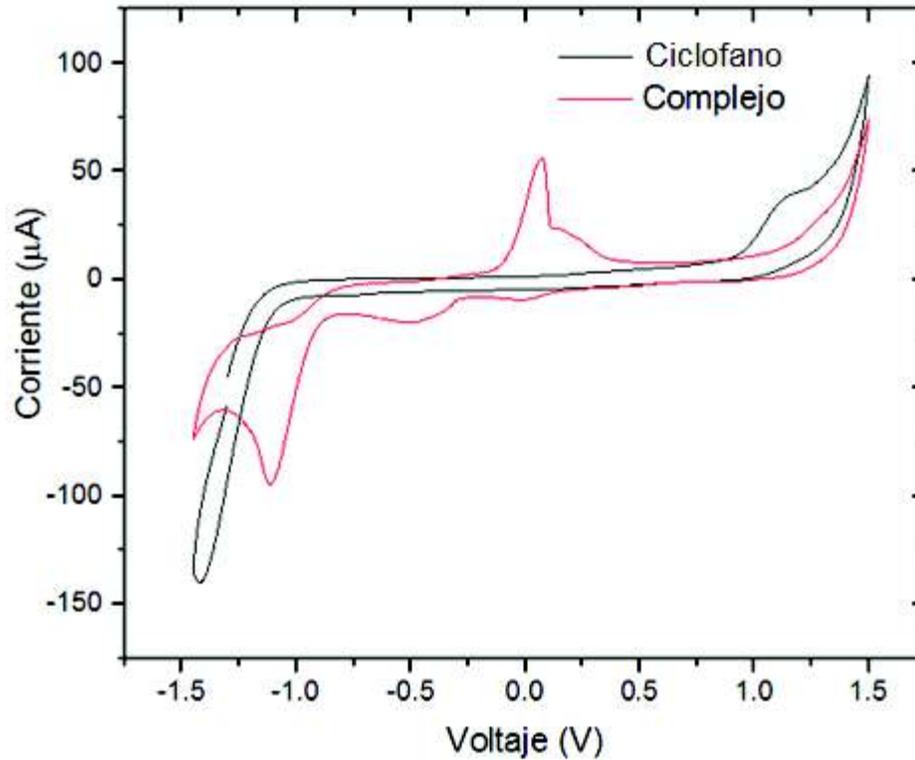


Figura 17. Curvas de VC para las muestras de ciclofano y complejo en KCl 0.01 M a pH=3.00.

En la Figura 18 se hace la comparación de los voltamogramas obtenidos para el ciclofano (edtaod) y el complejo Cu(edtaod) a pH 7.40, en la cual se puede observar la presencia de dos picos anódicos en los potenciales cercanos a cero para el complejo mientras que, para el ciclofano se encuentran ausentes. Por otro lado, el ciclofano presenta los dos picos anódicos más cercanos al potencial de inversión, con más intensidad que el complejo. No obstante el complejo muestra tres leves picos catódicos que el ciclofano no presenta ni un solo pico catódico.

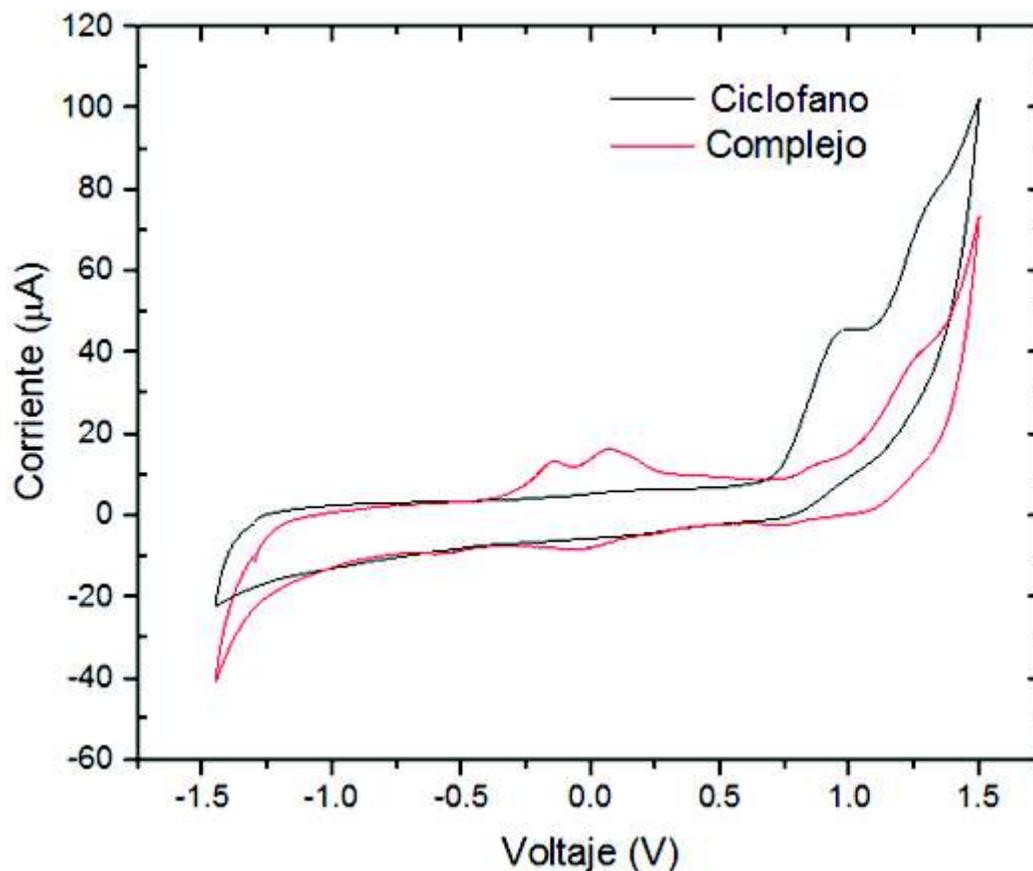


Figura 18. Curvas de VC del ciclofano (edtaod) H_2 y el complejo Cu(edtaod) en KCl 0.01 M y pH 7.40.

El último caso de comparación entre el ciclofano (edtaod) y el complejo Cu(edtaod) fue a pH 10.00 y se ilustra en la Figura 19, en la cual se puede apreciar que nuevamente el complejo presenta los picos anódicos cercanos a potencial 0 y el ciclofano no, con lo que se comprueba que estos picos correspondientes a los potenciales de oxidación son debidos a la presencia del ion cobre en la estructura. Sin embargo, nuevamente el pico anódico más cercano al potencial de inversión se observa con más intensidad en el ciclofano que en el complejo, esto se debe a que este pico oxidación corresponde al potencial de oxidación de las amidas del ciclofano y como el cobre se encuentra acomplexado con las amidas de este, es por eso que ese pico se ve disminuido en la curva de VC para el complejo. A este pH de 10.00 la reducción tanto del

ciclofano como para el complejo deja de ser favorable, probablemente debido a que las especies que existen a este pH del ciclofano y el complejo no son susceptibles a la reducción.

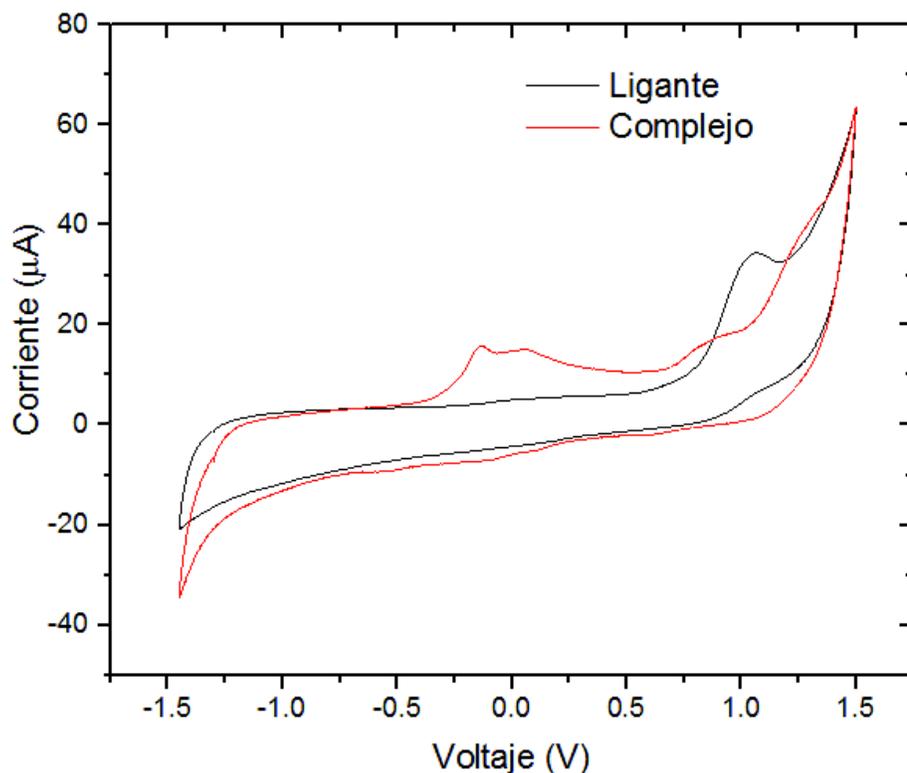


Figura 19. Curvas de VC para el ciclofano (edtaod) y el complejo Cu(edtaod) a pH 10.00.

Análisis Electroquímico del Complejo

Para obtener los espectros UV-Vis *In situ*, durante la reducción y oxidación controlada del ciclofano edtaod y complejo Cu(edtaod) a cada pH, primero se obtuvieron los potenciales redox que fueron aplicados a la solución durante el tiempo de lectura de los espectros. En virtud de que el electrodo de trabajo en electroquímica es de platino, para la obtención de dichos potenciales se corrió un voltamperograma de la solución de trabajo respectiva utilizando electrodo de trabajo de platino en lugar de carbón vítreo. Los voltamperogramas obtenidos para los complejos de cobre a los tres valores de pH medidos, se presentan en la sección de anexos (Figuras A1-A3).

Las figuras correspondientes a los espectros obtenidos durante la oxidación y reducción del ciclofano, a los tres valores de pH estudiados, se pueden consultar en la sección de Anexos (Figuras A4-A9). Estos se midieron como referencia.

Para el caso del complejo, primero se presentan los espectros UV-Visible tomados durante la reducción a pH 3.00, el potencial aplicado fue de -0.482 V (Figura 20). Considerando que en la solución se partió del complejo con cobre en estado de oxidación Cu^{2+} , se esperaría que al inducir la reducción eventualmente ocurra el cambio a Cu^+ . Es bien sabido que el cobre tiene preferencias en sus modos de coordinación de acuerdo con el estado de oxidación que presente, por ejemplo cobre(II) adopta geometrías como plano cuadrado u octaédrica, mientras que cobre(I) comúnmente presenta geometría tetraédrica aunque no tiene una preferencia específica, y esto se podría reflejar en sus espectros electrónicos. En el caso estudiado aquí se puede observar la banda d-d, que no presenta cambio alguno en los espectros de absorción lo que podría significar una de las siguientes causas:

- 1) que bajo las condiciones estudiadas no se logró inducir el cambio en el estado de oxidación durante la lectura de los espectros. Lo anterior, podría haber ocurrido por una inadecuada elección del potencial de reducción, ya que el potencial aplicado se obtuvo durante el barrido inverso al proceso a la oxidación del complejo y no durante algún voltamperograma realizado desde inicio en el sentido catódico, lo que podría causar un ligero desplazamiento en el potencial de reducción o,
- 2) que sí se logró la reducción pero la geometría no se ve alterada debido a que la concentración de Cu^+ no es la suficiente para ser detectada por esta técnica.

En la sección de anexos (figuras A10-A15) se muestra la banda π - π durante la oxidación y reducción del complejo, a los 3 valores de pH. Ahí se muestra un cambio muy ligero en los espectros de absorción en el rango que va desde los 260 nm a los 400 nm, lo que sugiere que no se lleva un cambio significativo en la geometría de coordinación del complejo.

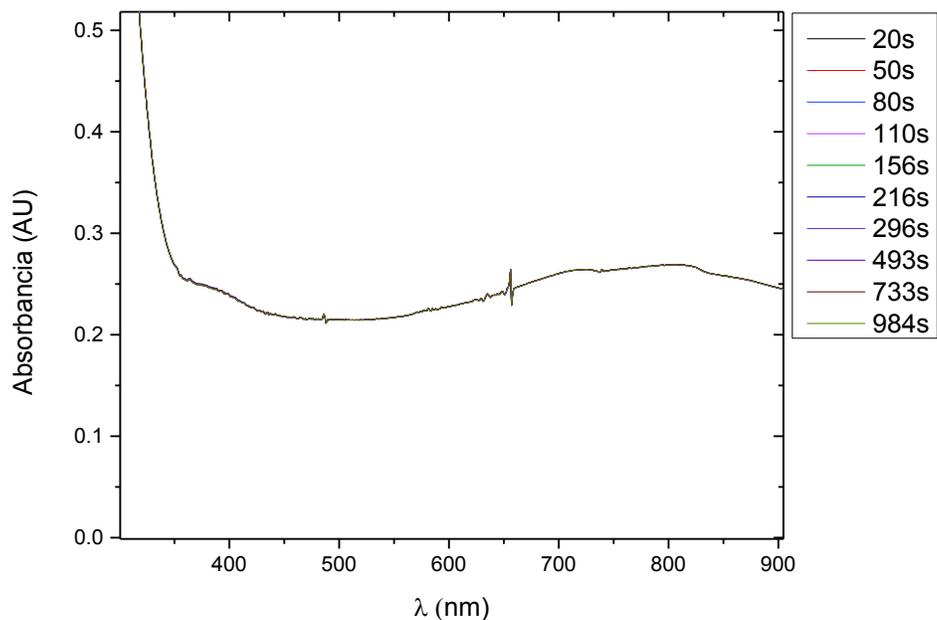


Figura 20. Espectroelectroquímica UV-Vis de la reducción del complejo Cu(edtaod) 0.1mM, pH=3.00, E= -0.482 V.

En la Figura 21, se presentan los espectros UV-Vis tomados durante la oxidación del complejo, esta oxidación fue controlada fijando un potencial de oxidación de 0.586 V. En este caso es posible observar que los espectros de absorción del complejo Cu(edtaod) permanecen idénticos durante todo el tiempo de medición. Este comportamiento de nuevo podría indicar que la geometría de coordinación del complejo no se ve alterada por la oxidación metálica bajo las condiciones estudiadas

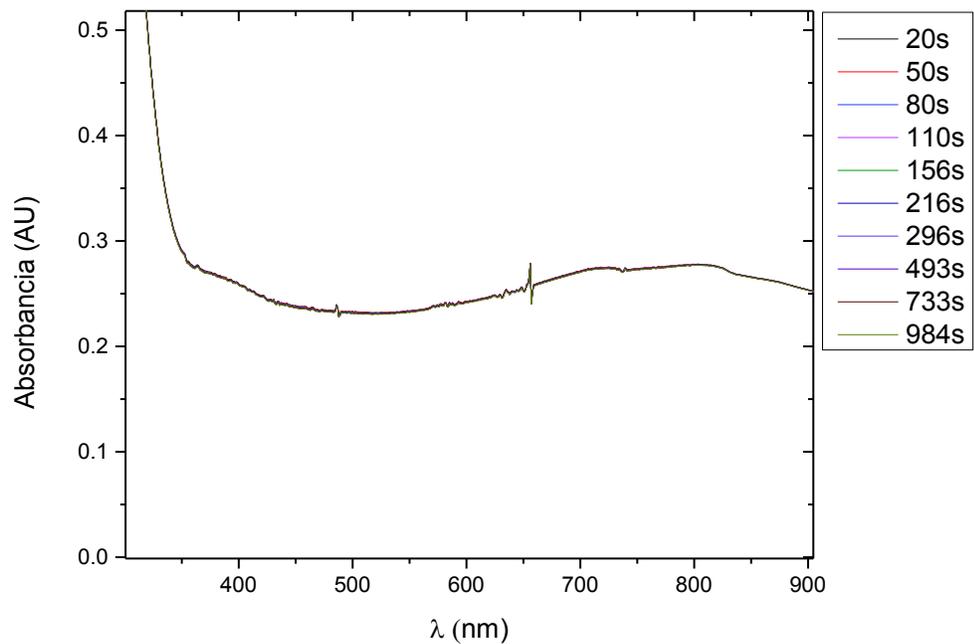


Figura 21. Espectro UV-Vis del complejo Cu(edtaod) 0.1 mM a pH=3.00 durante su oxidación a $E=0.586$ V.

El comportamiento señalado para la reducción y oxidación a pH 3.00, es prácticamente el mismo que para los siguientes valores de pH, como se muestra en las Figuras 22-25. Para el caso del complejo a pH 7.40, los espectros UV-Vis registrados durante la reducción controlada In situ, el potencial de reducción fue fijado a -0.328 V (Figura 22).

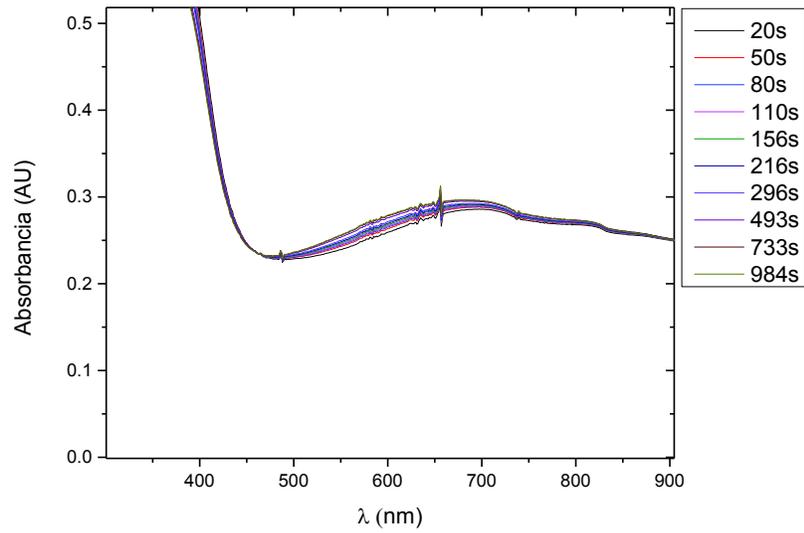


Figura 22. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40
E=-0.328 V.

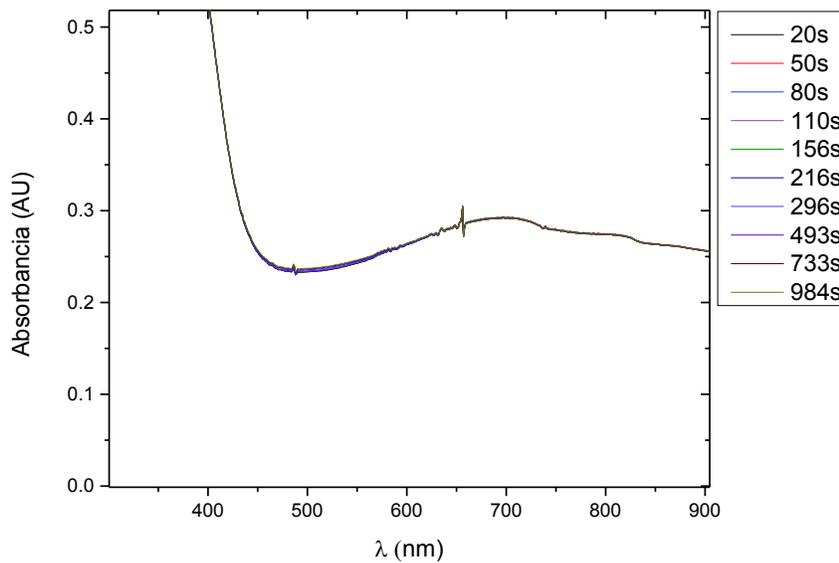


Figura 23. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40
E=0.586 V.

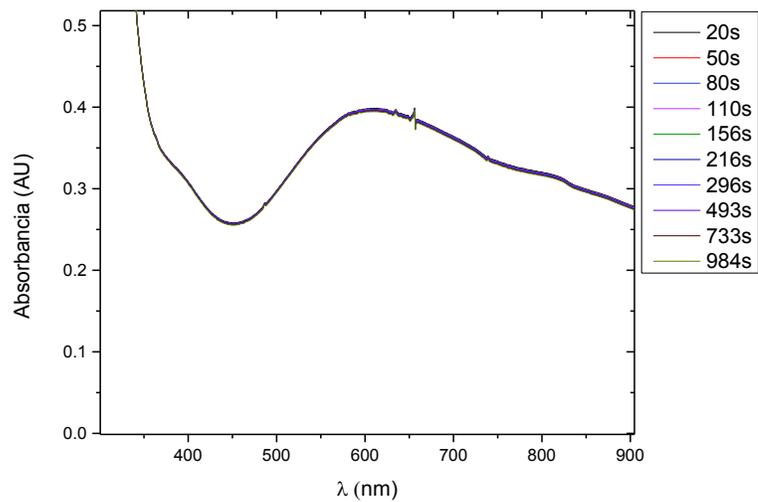


Figura 24. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 10.00
 $E = -0.280$ V.

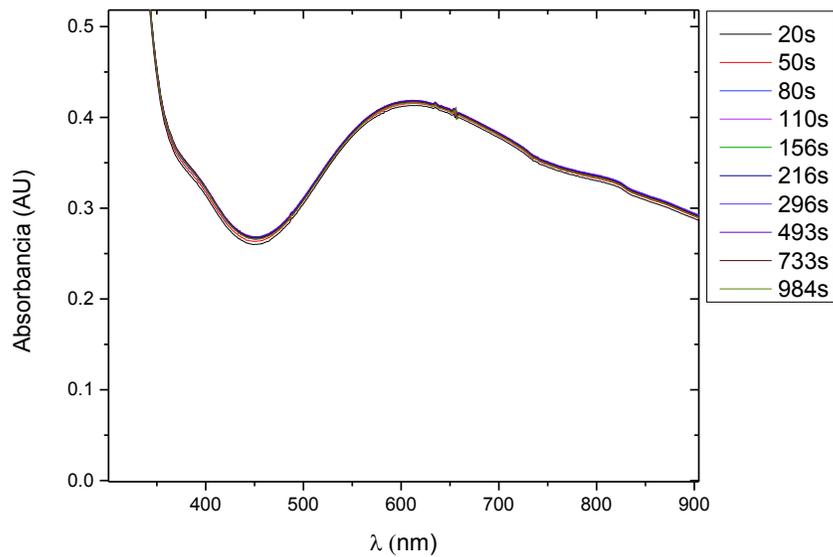


Figura 25. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1 mM, pH = 10.00
 $E = 0.262$ V.

CONCLUSIONES

Con los estudios realizados se logró una caracterización electroquímica aceptable del ciclofano (edtaod) y su complejo de Cu^{2+} que representan un avance en el estudio de las propiedades redox de estos compuestos.

De la determinación de los potenciales óxido-reducción del ciclofano (edtaod) H_2 y a diferentes valores de pH se concluye lo siguiente:

- 1) La reducción para el ciclofano solo es favorable a pH 3.00 mientras que para los otros valores de pH no, en las condiciones estudiadas.
- 2) A pH 7.40 se aprecian dos picos anódicos mientras que, para los otros dos casos de pH sólo uno, esto puede atribuirse a la presencia de dos especies químicas.
- 3) La especie desprotonada es más susceptible a la oxidación (potencial más bajo) que la especie protonada probablemente debido a la mayor densidad electrónica en la primera especie.

De la determinación de la reversibilidad de los procesos redox en el ion cobre coordinado se concluye que en todos los valores de pH se detectaron reacciones de oxidación irreversibles, sin embargo por acción del potencial eléctrico también se detectaron reacciones de reducción del metal. Este comportamiento es importante ya que puede ser la raíz de aplicaciones del complejo como agente antioxidante o modelo biomimético de enzimas como la SOD.

A partir de los estudios de espectroelectroquímica no se detectaron cambios significativos en el espectro UV-Vis por efecto del proceso de óxido-reducción a ninguno de los valores de pH estudiados, por ello se recomienda continuar la investigación. Las recomendaciones que se sugieren son: Caracterizar los productos de la oxidación y reducción del complejo para evaluar si efectivamente se logró su respectivo proceso redox y aumentar el tiempo de análisis en la lectura de los espectros UV-Vis.

BIBLIOGRAFÍA

- BASOLO, F., BUSCH, R. H. & JOHNSON, R. 1980. *Química de los compuestos de coordinación*, Reverté.
- BOWDEN, M. E., FLAUMENHAFT, D. & CHEMICAL HERITAGE, F. 1997. *Chemistry is Electric!*, Chemical Heritage Foundation.
- BRUIJNINCX, P. C. A. & SADLER, P. J. 2008. New Trends for Metal Complexes with Anticancer Activity. *Current opinion in chemical biology*, 12, 197-206.
- CERONI, P. 2011. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques: Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures By Photochemical Techniques*, Springer.
- CHANG, R., GOLDSBY, K. A., ÁLVAREZ MANZO, R. & PONCE LÓPEZ, S. 2013. *Química : undécima edición*, México, McGraw-Hill / Interamericana. 838 p.
- CHANG, R. Á. M. R. P. L. S. Z. H. R. J. H. D. B. E. 2010. *Química*, México, McGraw-Hill. 959 p.
- COX, P. A. 2003. *Instant Notes in Inorganic Chemistry*.
- DIEDERICH, F. 1991. *Cyclophanes*, Cambridge [England], Royal Society of Chemistry.
- EVANS, D. H., O'CONNELL, K. M., PETERSEN, R. A. & KELLY, M. J. 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 290.
- FUHRHOP, J.-H. 1980. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. Herausgegeben von G. A. Melson. Plenum Press, New York 1979. XIV, 664 S., geb. p1-6. *Angewandte Chemie*, 92, 414-415.
- HAAS, K. L. & FRANZ, K. J. 2009. Application of Metal Coordination Chemistry to Explore and Manipulate Cell Biology. *Chemical reviews*, 109, 4921-4960.
- HARRIS, D. C. & BERENQUER NAVARRO, V. 2007. *Anlisis qumico cuantitativo*, Barcelona, Revert.
- INOUE, M. B., MACHI, L., MUÑOZ, I. C., ROJAS-RIVAS, S., INOUE, M. & FERNANDO, Q. 2001. Metal–ligand interactions in benzodioxotetraaza-macrocyclic metal chelates. *Inorganica Chimica Acta*, 324, 73-80.
- KAIM, W. & FIEDLER, J. 2009. Spectroelectrochemistry: the best of two worlds. *Chemical Society Reviews*, 38, 3373-3382.
- KAIM, W. & KLEIN, A. 2008. *Spectroelectrochemistry*, Royal Society of Chemistry.

- McDonald, Michael R., Françoise C. Fredericks, and Dale W. Margerum. 1997. Characterization of Copper(III)-Tetrapeptide Complexes with Histidine as the Third Residue. *Inorganic Chemistry*, 36, 3119-3124
- MARTELL, A. E. & HANCOCK, R. D. 1996. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Springer US.
- MCCORD JM, & EDEAS MA. (2005). SOD, oxidative stress and human pathologies: a brief history and a future vision. *Biomedicine & Pharmacotherapy = Biomédecine & Pharmacothérapie*. 59, 139-42.
- REBEK, J. 1990. Model studies in molecular recognition. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 27, p41-42.
- SALAZAR-MEDINA, A., SUGICH-MIRANDA, R., TERAN-CABANILLAS, E., HERNÁNDEZ, J., GONZÁLEZ-AGUILAR, G., RUDIÑO-PIÑERA, E., SOTELO-MUNDO, R. & VELÁZQUEZ-CONTRERAS, E. 2013. Antioxidant Capacity of Two Novel Bioactive Fe(III)-Cyclophane Complexes. *Molecules*, 18, 1762-1774.
- SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, F. & CROUCH, S. 2013. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Cengage Learning.
- STEED, J. W., TURNER, D. R. & WALLACE, K. 2007. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley.
- SUGICH-MIRANDA, R., SOTELO-MUNDO, R. R., SILVA-CAMPA, E., HERNÁNDEZ, J., GONZALEZ-AGUILAR, G. A. & VELAZQUEZ-CONTRERAS, E. F. 2010. Antioxidant capacity of binuclear Cu(II)-cyclophanes, insights from two synthetic bioactive molecules. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 24, 379-383.
- WILHELM, E. 1996. Dugas, H.: Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action. Springer Advanced Texts in Chemistry. Editor C. R. Cantor. Second edition 1989. 90 figs. 651 pp. Hardcover DM 98.-. ISBN 0-387-96795-8. Springer-Verlag New-York, Heidelberg, Berlin 1989. *Starch - Stärke*, 43, p252-387.

ANEXOS

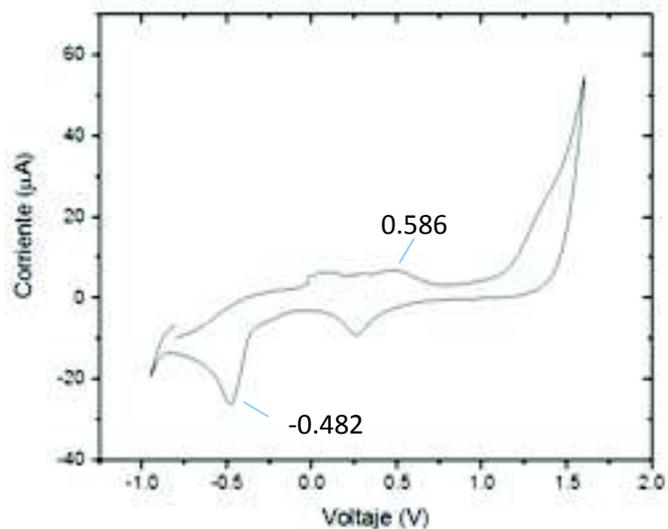


Figura A1. Voltamperograma obtenido para el complejo Cu(edtaod) con el electrodo de trabajo de platino a pH 3.00.

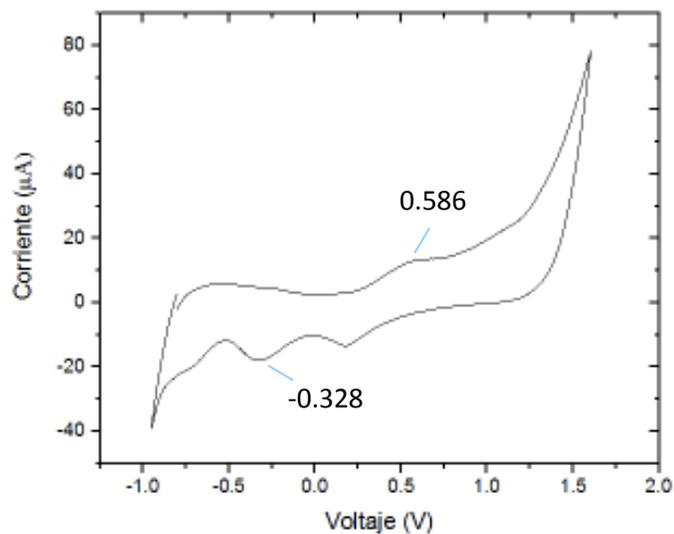


Figura A2. Voltamperograma obtenido para el complejo Cu(edtaod) con el electrodo de trabajo de platino a pH 7.40

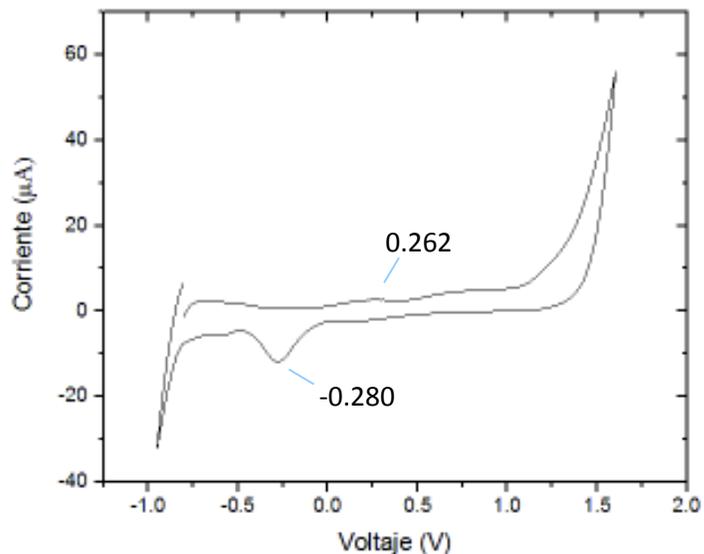


Figura A3. Voltamperograma obtenido para el complejo Cu(edtaod) con electrodo de trabajo de platino a pH 10.00

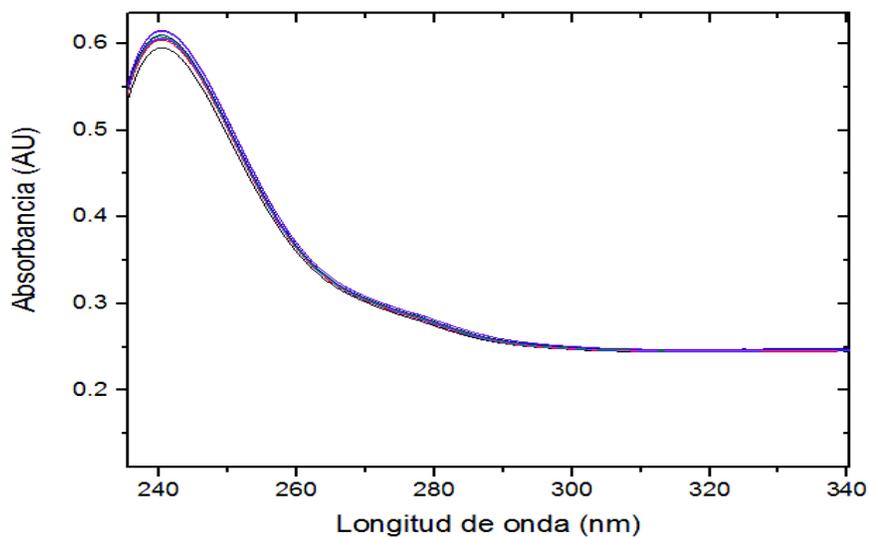


Figura A4. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=3.00 y $E=-0.460$ V.

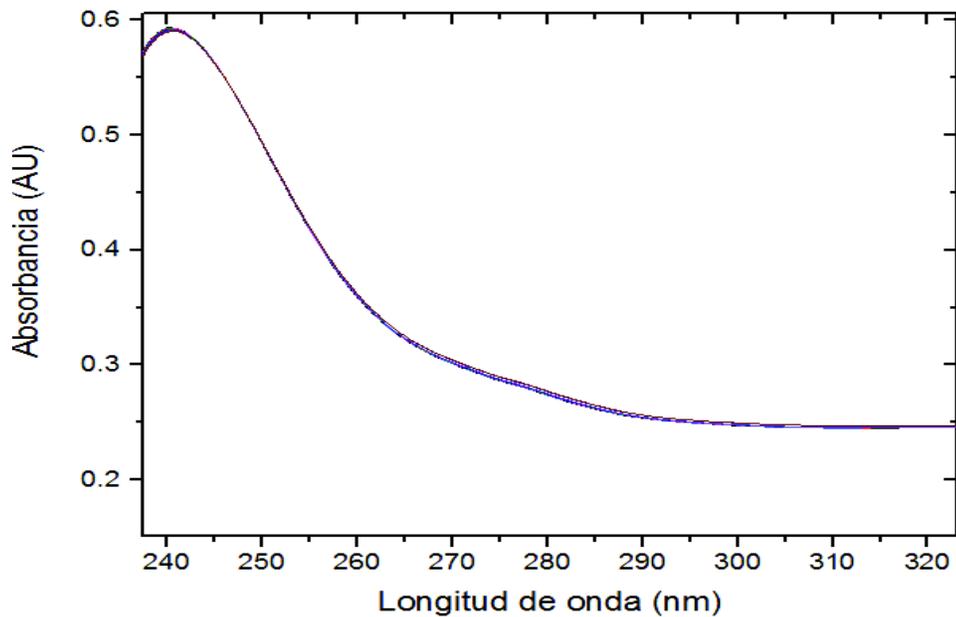


Figura A5. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=3.00 E=+0.936 V

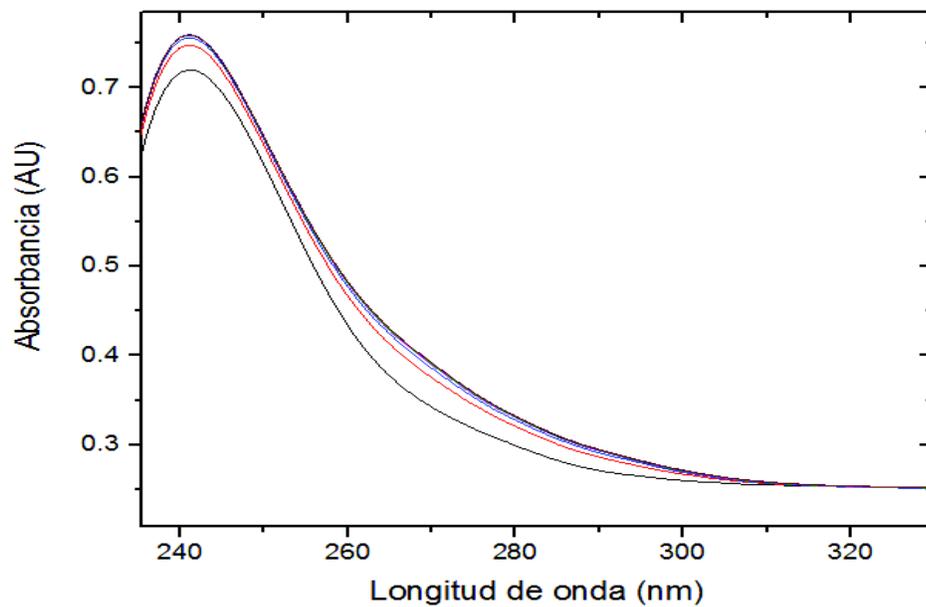


Figura A6. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=7.40 E=-0.326 V

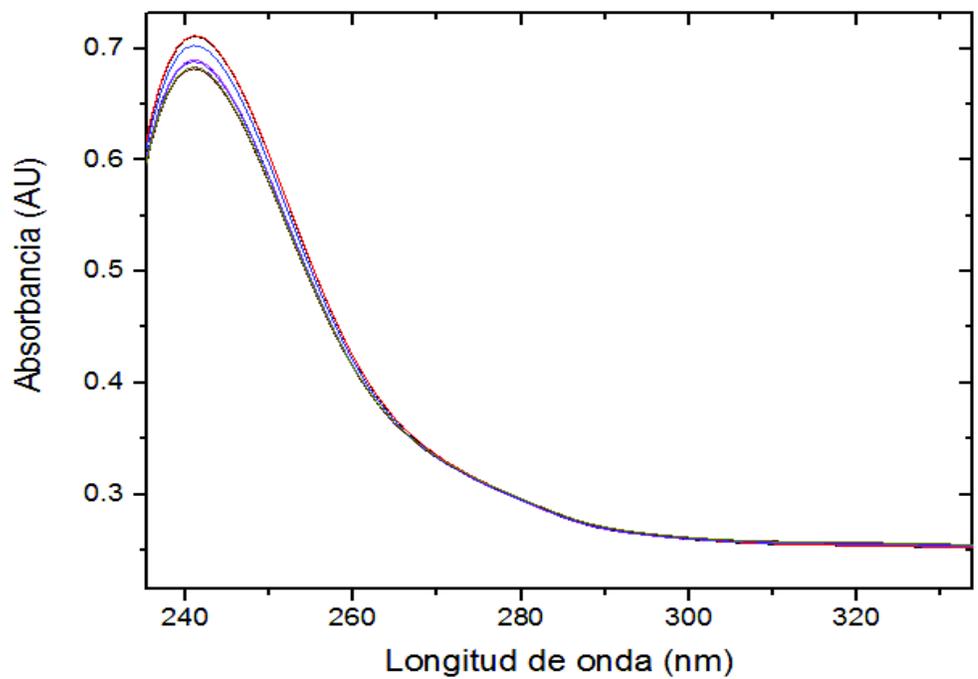


Figura A7. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=7.40 E=0.950 V

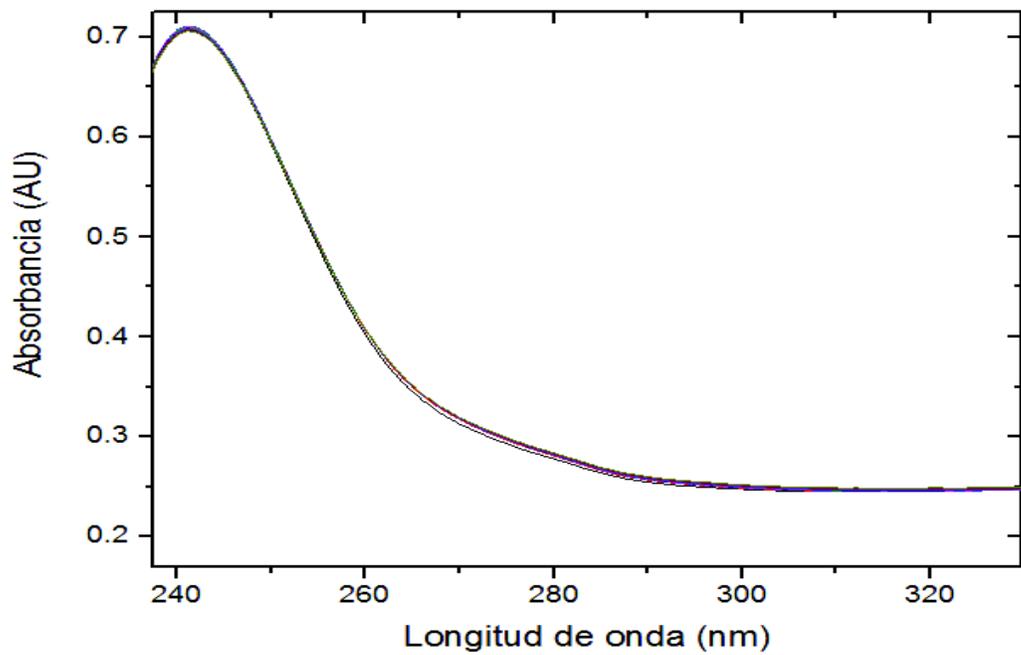


Figura A8. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=10.002, E=-0.599 V

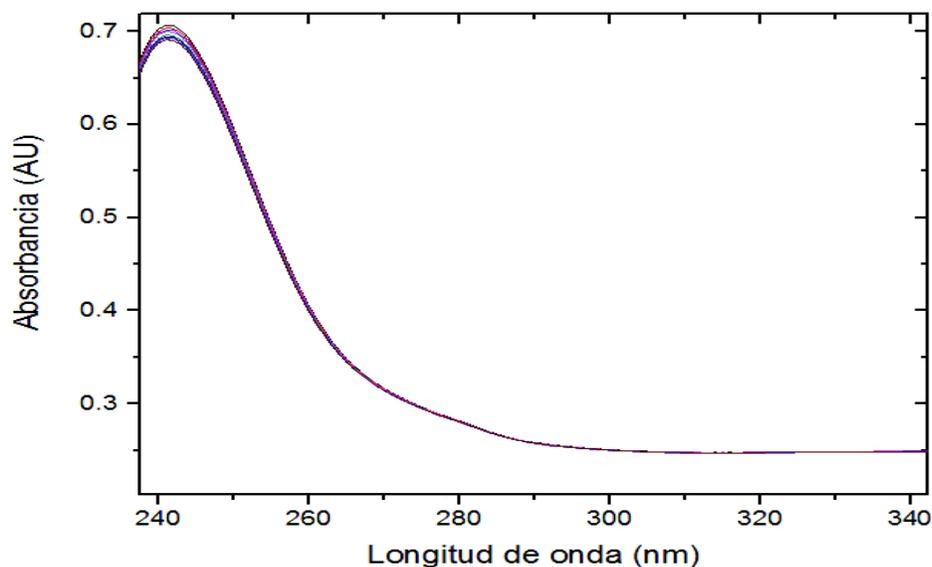


Figura A9. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación del ligante (edtaod) H_2 1mM, pH=10.00 E=0.669 V

En el caso estudiado aquí se puede observar la banda π - π , aunque muy ligero, un cambio en los espectros de absorción en el rango que va desde los 260 nm a los 400 nm, (se presenta ampliación de una región para apreciar mejor las diferencias) lo que indica que para que se lleve a cabo el proceso de reducción es posible que sí exista un cambio en la geometría de coordinación del complejo sin embargo no es muy significativo.

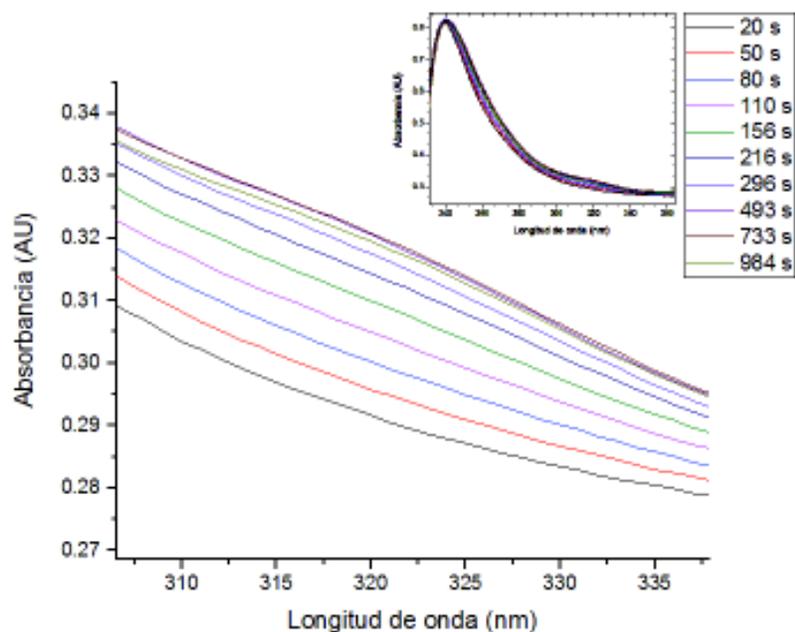


Figura A10. Espectroelectroquímica UV-Vis de la reducción del complejo Cu(edtaod) 0.1mM, pH 3.00, E= -0.482 V.

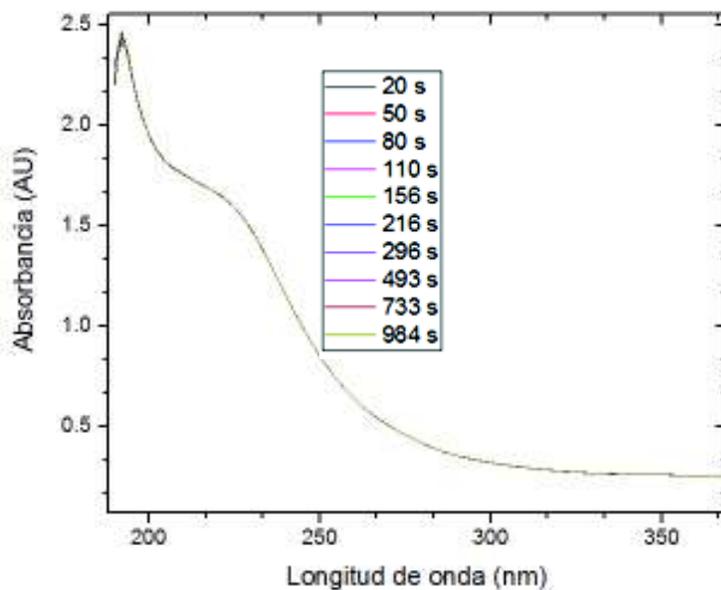


Figura A11. Espectro UV-Vis del complejo Cu(edtaod) 0.1 mM a pH=3.00 durante su oxidación a E=0.586 V.

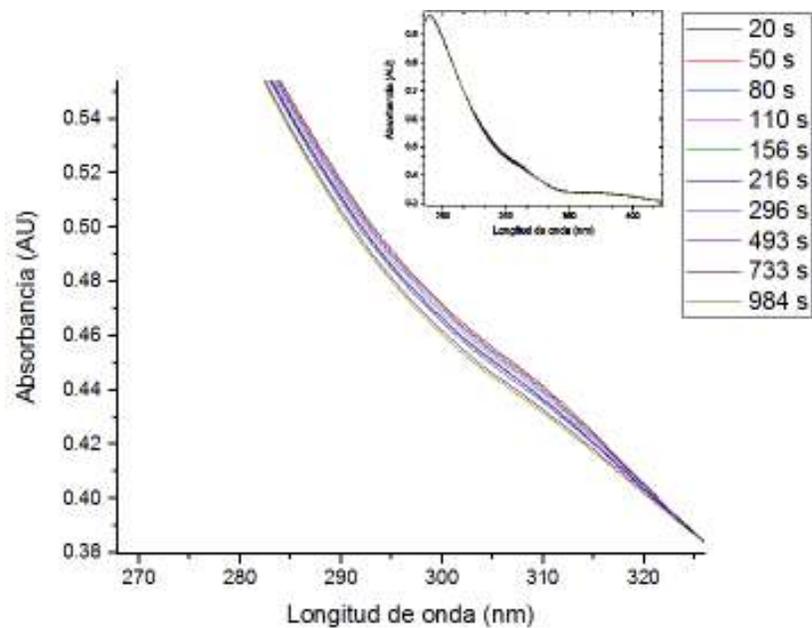


Figura A12. Espectroelectroquímica UV-Vis para la reducción de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40 E=-0.328 V.

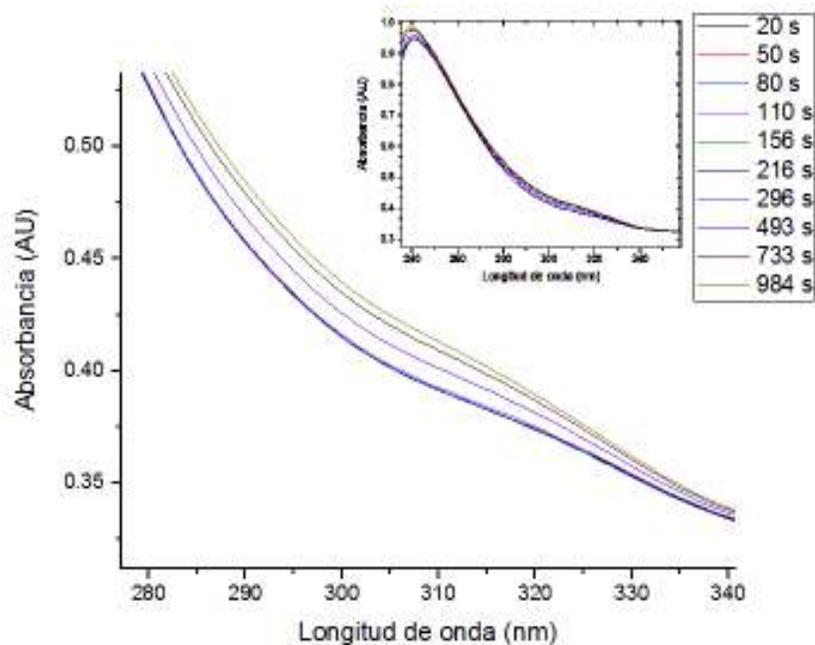


Figura A13. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1mM, pH= 7.40 E=0.586 V.

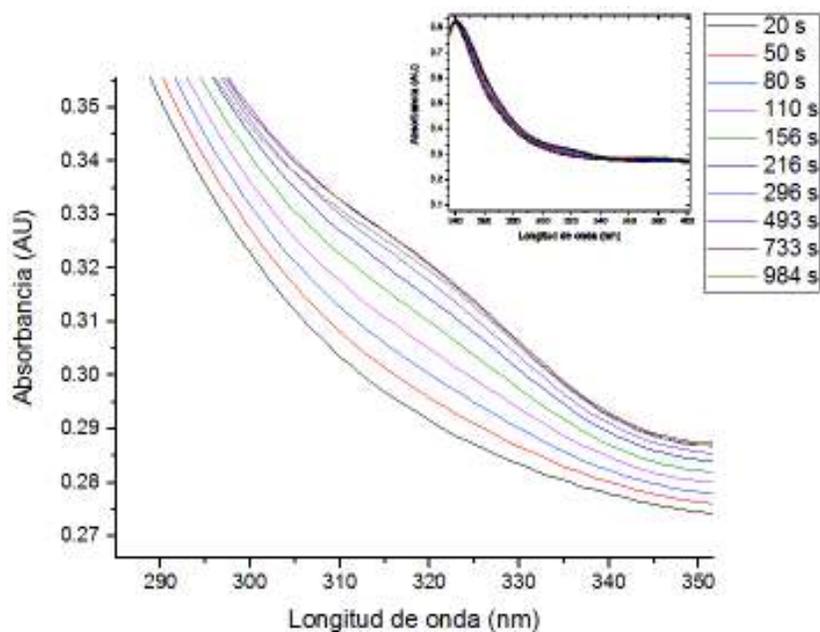


Figura A14. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1 mM, pH = 10.00 E= 0.262 V.

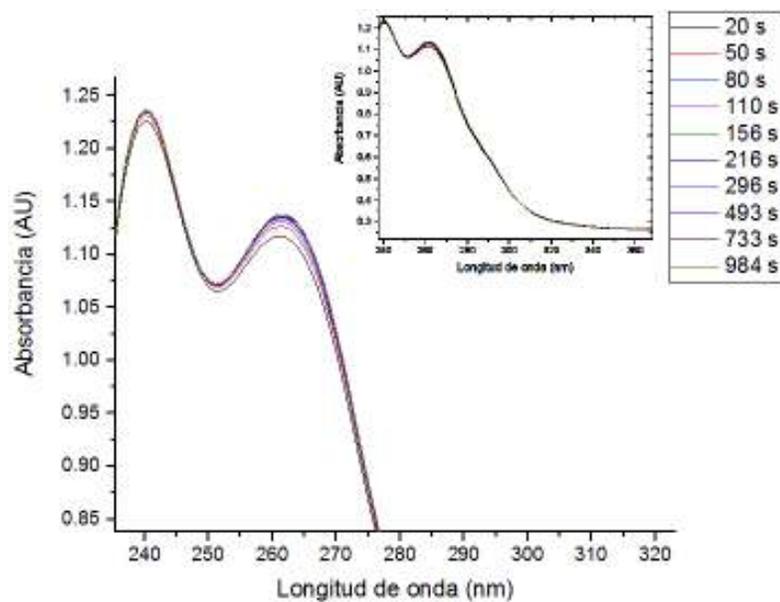


Figura A15. Espectroelectroquímica UV-Vis para la oxidación de Cu(edtaod) 0.1 mM, pH = 10.00 E= 0.262 V.