



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



**“Síntesis, caracterización y estudios electroquímicos de compuestos de coordinación de Cu(II) con el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano (*pdto*)”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Mayra Elba Manzanera Estrada**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestría en Electroquímica**

**Junio, 2012**

# **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica**

REALIZADO POR:

**I.Q. Mayra Elba Manzanera Estrada**

DIRIGIDA POR:

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

## **SINODALES**

**Presidente**  
**Dr. Gabriel Trejo Córdoba**

---

**Firma**

**Secretario**  
**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

---

**Firma**

**Vocal**  
**Dr. René Antaño López**

---

**Firma**

## RESUMEN

---

El cáncer y las enfermedades cardíacas son causas principales de muerte en la actualidad, el tratamiento para el cáncer es muy variable y depende de su tipo, así como del estado físico del paciente. La quimioterapia sigue siendo un recurso indispensable del tratamiento médico, por este motivo, en los últimos años se ha despertado el interés en la búsqueda de nuevos compuestos, de menor toxicidad y costo, comparados con los que contienen platino. En este sentido, algunos compuestos de coordinación de cobre han presentado resultados alentadores contra el cáncer.

Ruiz-Azuara y colaboradores han desarrollado una serie de compuestos de coordinación de cobre, dentro de los cuales sobresalen las casiopeínas y el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  - **pdto**, por su actividad antineoplásica en la línea celular Hela, razón por la cual se vuelve de gran importancia obtener información que indique si las propiedades físicas y químicas son responsables de su actividad biológica. La participación fundamental del ión superóxido en la enfermedad del cáncer, promueve la necesidad de buscar técnicas alternativas para su cuantificación más rápida, económica y fácil, ya que es indispensable poder determinar el mecanismo de reacción en el organismo, para poder entender y tratar de controlar esta enfermedad.

Con la finalidad de evidenciar la reacción entre el complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto con el ión superóxido, en este trabajo se realizarán estudios electroquímicos y espectroscópicos de su mezcla de reacción, así como de cada uno de sus componente por separado. Estos resultados podrán dar evidencia del posible mecanismo de acción como anticancerígeno de este compuesto. De igual importancia se pretende establecer una metodología sencilla que permita evaluar en el futuro, un mecanismo tipo SOD de otros compuestos con actividad biológica.

## ABSTRACT

---

The cancer and the cardiac illnesses are at the present time main causes of death, the treatment for the cancer is very variable and it depends on its type, as well as of the patient's physical state. The chemotherapy continues being an indispensable resource of the medical treatment, for this reason, in the last years he/she has wakened up the interest in the search of new compounds, of smaller toxicity and cost, compared with those that contain platinum. In this sense, some made up of copper coordination have presented encouraging results against the cancer.

Ruiz-Azuara and have collaborators developed a series of made up of copper coordination, inside which the casiopeínas and the Cu<sup>II</sup>-**pdto**, for their activity antineoplásica in the cellular line Hela, reason for which becomes of great importance to obtain information that indicates if the physical and chemical properties are responsible for their biological activity. The fundamental participation of the ión superóxido in the illness of the cancer, promotes the necessity to look for alternative techniques for its more quick, economic and easy quantification, since it is indispensable to be able to determine the reaction mechanism in the organism, to be able to understand and to try to control this illness.

With the purpose of evidencing the reaction among the complex Cu<sup>II</sup>-**pdto** with the ión superóxido, in this work be carried out electrochemical studies and espectroscópicos of its reaction mixture, as well as of each one of its component for separate. These results will be able to give evidence of the possible action mechanism like anticancerígeno of this compound. Of same importance he/she seeks to settle down a simple methodology that allows to evaluate in the future, a mechanism type SOD of other made up with biological activity.

# *DEDICATORIA*

Nicéforo Manzanera  
Barraza

María Fca. Estrada  
Negrete

# AGRADECIMIENTOS

- I.- A Dios por permitirme llegar hasta donde estoy y lograr una meta más.
  
- II.- A mis padres Nicéforo y María, así como a mis hermanos, cuñados y sobrinos Xochitl, Miguel, Jessica, Saulo y Thania, Cristal, Edgar, Felipe, Lalito, Valery, Felipin, Ashley y Myko por el apoyo, amor y confianza otorgados siempre.
  
- III.- Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, asesor de la tesis, por la confianza, amistad, ayuda, paciencia y supervisión durante la elaboración de este trabajo. **GRACIAS.**
  
- IV.- A Aldo por la compañía y amor incondicional durante este tiempo.
  
- V.- A mis amigos y compañeros Octavio, Flavio, Blanca, Vane, Aracely, Edi, Omar, Jesús, Pablo, Lox, Juan, Bere, Diana, Daniela, Isak, Ana, Edgar, Gaby entre otros, por su ayuda y buenos momentos juntos.
  
- VI.- A mis maestros, por los conocimientos y consejos impartidos.
  
- VII.- A mis SINODALES por las recomendaciones y consejos para la finalización de este trabajo.
  
- VIII.- Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por la oportunidad otorgada.
  
- IX.- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a este trabajo de investigación mediante la concesión de una beca y fondos del Proyecto SEP-CONACYT 130500.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo el  
financiamiento del Proyecto SEP-CONACYT  
130500 y la dirección:**

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

# ÍNDICE DE CONTENIDO

Pág.

RESUMEN

ABSTRACT

## I.- ANTECEDENTES

1.1.- Problemática del cáncer	3
1.2.- Compuestos anticancerígenos	4
1.3.- Compuestos de cobre utilizados como anticancerígenos	6
1.3.1.- Casiopeínas ®	6
1.3.2.- Compuesto de coordinación de Cu <sup>II</sup> - <i>pdto</i>	6
1.4.- Mecanismos de acción propuestos para compuestos de Cu <sup>II</sup> con actividad anticancerígena	
1.4.1.- Mecanismo tipo Haber-Weiss	8
1.4.2.- Mecanismo tipo (SOD)	8
1.5.- Ion superóxido (O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> )	
1.5.1.- Características químicas del ión superóxido	10

JUSTIFICACIÓN 13

HIPÓTESIS 14

OBJETIVOS 15

## 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.- Reactivos utilizados	17
2.2.- Técnicas utilizadas para la caracterización	17
2.2.1.- Espectroscopía de UV-Vis	16
2.2.2.- Conductividad	18
2.2.3.- Difracción de rayos X de monocristal	18
2.2.4.- Técnicas electroquímicas	19
2.3.- Caracterización de la sal Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2.5 H <sub>2</sub> O en MeCN y DMSO	
2.3.1.- Espectroscopía de UV-Vis	20
2.3.2.- Conductimetría en MeCN y DMSO	20



2.3.3.- Voltamperometría cíclica en MeCN y DMSO	20
<b>2.4.- Formación del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en MeCN y DMSO</b>	
2.4.1.- Estudio de formación del complejo mediante espectroscopía de UV-Vis en MeCN y DMSO.	21
2.4.2.- Estudio de formación del complejo mediante voltamperometría cíclica en MeCN y DMSO.	22
<b>2.5.- Síntesis y caracterización del compuesto de coordinación [Cu(pdto)H<sub>2</sub>O](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN</b>	22
<b>2.6.- Caracterización electroquímica del ión superóxido en condiciones anhidras en DMSO</b>	23
<b>2.7.-Caracterización electroquímica del Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en condiciones anhidras en DMSO</b>	24
<b>2.8.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en condiciones anhidras con el ión superóxido en DMSO</b>	24
<b>2.9.- Caracterización electroquímica del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en condiciones anhidras en DMSO</b>	25
<b>2.10.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu<sup>II</sup>-pdto con el ión superóxido en condiciones anhidras en DMSO</b>	25
<b>III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3.1.- Caracterización de la sal Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5H<sub>2</sub>O en MeCN.</b>	27
3.1.1.- Espectroscopia de UV-Vis	27
3.1.2.- Conductimetría	29
3.1.3.- Voltamperometría cíclica	31
<b>3.2.- Formación del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en MeCN</b>	
3.2.1.- Estudio de formación del complejo por espectroscopia de UV-Vis.	34
3.2.2.- Estudio de formación del complejo por voltamperometría cíclica	37

<b>3.3.- Caracterización del compuesto de coordinación</b>	
<b>[Cu(pdto)H<sub>2</sub>O](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> •CH<sub>3</sub>CN</b>	
3.3.1-Difracción de rayos X de monocristal	<b>41</b>
3.3.2.- Conductividad	<b>45</b>
3.3.3.- Voltamperometría cíclica	<b>46</b>
<b>3.4.- Caracterización de la sal Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5H<sub>2</sub>O en DMSO</b>	
3.4.1.- Espectroscopia de UV-Vis	<b>49</b>
3.4.2. - Conductimetría	<b>51</b>
3.4.3.- Voltamperometría cíclica	<b>51</b>
<b>3.5.- Formación del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO</b>	
3.5.1.- Formación del complejo por espectroscopia de UV-Vis	<b>56</b>
3.5.2.- Formación del complejo por voltamperometría cíclica	<b>56</b>
<b>3.6.- Caracterización electroquímica del compuesto de coordinación</b>	
<b>[Cu(pdto)H<sub>2</sub>O](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN en DMSO</b>	
3.6.1.-Conductimetría	<b>60</b>
3.6.2.- Voltamperometría cíclica	<b>61</b>
<b>3.7.- Caracterización electroquímica del ión superóxido en condiciones</b>	
<b>anhidras en DMSO</b>	
3.7.1.- Estabilidad del ión superóxido	<b>68</b>
<b>3.8.-Caracterización electroquímica del Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en condiciones</b>	
<b>anhidras en DMSO</b>	<b>70</b>
<b>3.9.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en condiciones</b>	
<b>anhidras con el ión superóxido en DMSO</b>	<b>73</b>
<b>3.10.- Caracterización electroquímica del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en</b>	
<b>condiciones anhidras en DMSO</b>	<b>78</b>
<b>3.11.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu<sup>II</sup>-pdto en condiciones</b>	
<b>anhidras con el ión superóxido en DMSO</b>	<b>82</b>
<b>IV.- CONCLUSIONES</b>	<b>89</b>
<b>V.- REFERENCIAS</b>	<b>92</b>

# ***ANTECEDENTES***



## **1.-ANTECEDENTES**

### **1.1.-Problemática del cáncer**

El cáncer y las enfermedades cardíacas son causas principales de muerte en la actualidad. El cáncer causa cerca del 10% de las muertes anuales[1] y actualmente es la segunda causa de muerte en México según la Secretaría de Salud [2].

El cáncer es un conjunto de enfermedades en las cuales el organismo produce un exceso de células malignas conocidas como cancerígenas o cancerosas, con crecimiento y división más allá de los límites normales, que produce tumores, en algún órgano o tejido.

El cáncer se considera como el resultado final de una interacción de múltiples factores, entre los que se incluyen el ambiente, los hábitos dietéticos y la herencia genética. La edad o el envejecimiento se consideran como el principal factor de riesgo seguido por el tabaquismo, la dieta, el sedentarismo, la exposición solar y otros estilos de vida [3].

El tratamiento para el cáncer es muy variable y depende de su tipo, así como el estado físico del paciente. Los tratamientos son diseñados para remover directamente a las células cancerosas o para llevarlas a su muerte. Los diferentes tipos de tratamiento son usados constantemente en combinación, ya sea simultáneamente o secuencialmente [3].

Las medidas terapéuticas tradicionales incluyen la cirugía, la radiación y la quimioterapia. Sin embargo, la quimioterapia sigue siendo un recurso indispensable para el tratamiento médico.

La quimioterapia se define como la utilización de diversos fármacos que tiene la propiedad de interferir con el ciclo celular, ocasionando la destrucción de células. En la actualidad hay un gran número de fármacos antineoplásicos aprobados para uso clínico por la FDA (Food and Drug Administration, U.S.A.), los cuales pueden ser clasificados como orgánicos e inorgánicos. Existen más de 100 fármacos antineoplásicos que se suelen usar en combinación, para el tratamiento de cáncer, para los cuales se presenta una breve descripción a continuación [4,5].

## 1.2.- Compuestos anticancerígenos

La quimioterapia fue desarrollada en 1909 por el patólogo alemán Paul Ehrlich, con el estudio del gas mostaza, el cual está constituido por compuestos orgánicos nitrogenados, su estructura se muestra en la figura 1.1.

En 1942 se iniciaron estudios clínicos con los compuestos orgánicos nitrogenados, después de haberse reportado estudios por Goodman y Gilman en tumores de ratas; hecho que marco el inicio de la utilización de la quimioterapia para el cáncer [5].

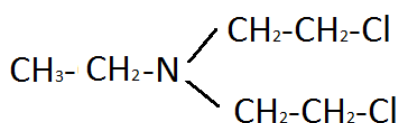


Figura 1.1.- Estructura química del gas mostaza.

A partir de 1960, el Instituto Nacional para el Cáncer en U.S.A. (NCI) inició un programa diseñado para probar extractos de diversas plantas como antitumorales. Gracias a esto, dos años después se encontró que el extracto del árbol japonés *Taxus brevifolia*, el cual tenía actividad antitumoral en diferentes tipos de tumores. Pero fue hasta 1992 que la FDA aprobó el uso del Taxol (Figura 1.2) contra el cáncer de ovario y en 1994 se aprobó el uso contra el cáncer de mama [6].

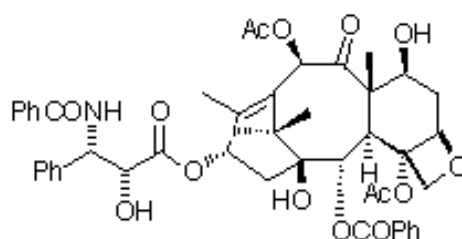


Figura 1.2.- Estructura química del Taxol.

El primer fármaco anticancerígeno con un metal fue descubierto al azar cuando Barnett Rosenberg, profesor de Biofísica de la Universidad del estado de Michigan, examinaba el efecto de campos eléctricos en células en crecimiento. El hecho fue que el cultivo de células, que crecía en un aparato que contenía platino, comenzó a mostrar inhibición del crecimiento celular. Se descubrió que este efecto fue causado por un producto de electrólisis entre el platino de la celda y amonio del medio de cultivo; este producto fue

identificado como *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], conocido hoy en día como Cisplatino, cuya estructura se muestra en la figura 1.3. La molécula como tal ya había sido sintetizada en 1844 por Michele Peyrone; sin embargo, nunca se le había dado un uso como quimioterapéutico.

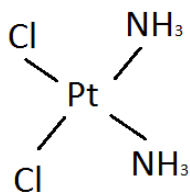


Figura 1.3.- Estructura química del cisplatino.

Rosenberg sintetizó tres moléculas parecidas al cisplatino y comenzó a experimentar en tumores de ratas, encontrando que efectivamente tenían un efecto antitumoral. Esta investigación trajo como consecuencia que el el Instituto Nacional para el Cáncer (NCI) escogiera al cisplatino como una sustancia apta para pasar a las siguientes fases de investigación por su mayor actividad. En 1971 el fármaco llegó a las pruebas clínicas.

En 1978 el cisplatino fue aprobado para el tratamiento de cáncer de ovario y testicular por la FDA.[7] El segundo compuesto de naturaleza inorgánica fue el Carboplatino, introducido en la práctica clínica en 1981[7]. Recientemente (2002), el Oxaliplatino también fue aprobado para su uso clínico como agente para quimioterapias [8].

Actualmente, el principal quimioterapéutico es el *cis*- platino y sus derivados. Sin embargo, este fármaco es caro y tóxico, provocando un deterioro físico a los pacientes con cáncer, dado que ataca a todas las células cercanas no solo a las malignas [7,8].

En la actualidad existen diferentes compuestos representativos de una nueva clase de fármacos utilizados para combatir el cáncer principalmente, entre los cuales sobresalen el texaphyrin, el motexafin gadolium, entre otros, estos se caracterizan por contar con actividad redox [9,10].

En este sentido se ha postulado que la actividad redox de los nuevos fármacos es una nueva aproximación de tratamientos para el cáncer y otras enfermedades [9-15].

### 1.3.-Compuestos de cobre utilizados como anticancerígenos

En los últimos años se ha despertado el interés en la búsqueda de nuevos compuestos, de menor toxicidad y costo, comparados con los que contienen platino. En este sentido, algunos compuestos de coordinación de cobre han presentado resultados alentadores contra el cáncer. A continuación se presenta una breve descripción de estos.

#### 1.3.1.-Casiopeínas®

Ruiz-Azuara y colaboradores han desarrollado una serie de compuestos de coordinación de cobre, los cuales fueron diseñados basándose en varios factores; por la familiaridad de este metal con el organismo, por su posible interacción con el ADN, y por su facilidad al estabilizar los estados  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , hecho que los hace candidatos ideales para participar en ciclos catalíticos. A la familia de compuestos sintetizados, se les registró con el nombre de CASIOPEINAS® (Figura 1.4) [16,17].

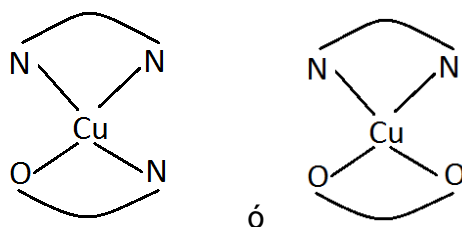


Figura 1.4.- Estructuras químicas generales de las casiopeínas (O-O = acetyl-acetonatos o sus derivados, el N-N= bipyridinas o 1,10 fenantrolinas, O-N= aminoácidos).

Estos compuestos han demostrado actividad antineoplásica en la línea celular Hela, razón por la cual se vuelve de gran importancia obtener información que indique si las propiedades físicas y químicas son responsables de su actividad biológica.

#### 1.3.2.- Compuestos de coordinación de $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto

Por otro lado, la flexibilidad que presenta el ligante pdto (1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano) (figura 1.5) hacia la geometría preferencial del átomo central, estabilizando así diversos estados de oxidación, así como la interacción ya demostrada de su respectivo complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})]^{2+}$  con ADN, motivó a Ruiz-Azuara y colaboradores a estudiar su actividad biológica en varias líneas tumorales. El resultado indicó una actividad similar a la de la molécula de referencia, el cis-platino, en la línea tumoral HeLa. Para este



compuesto de cobre la respuesta biológica se ha relacionado con un mecanismo mimético a la enzima de cobre superóxido dismutasa Cu-SOD [18,19].

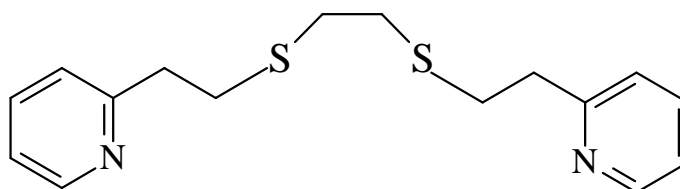


Figura.1.5.- Estructura del ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano (*pdto*).

Esta propuesta se basa en la naturaleza del sitio activo de la enzima Cu-SOD bovina, con un valor de potencial redox similar al del complejo  $[Cu(pdto)\cdot H_2O]^{2+}$ , en agua a  $pH=7.0$ . Se ha reportado que dicha enzima provoca que ciertos tumores presenten una disminución en su crecimiento [20].

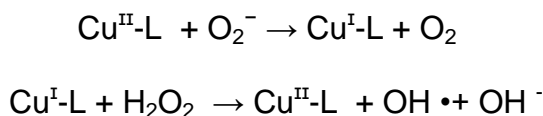
La SOD es una enzima intracelular cuya función biológica en condiciones normales es la de proteger a la célula de la agresión que se produce por la formación de radicales oxígeno generados en los procesos de respiración celular. La SOD es una enzima capaz de unir dos radicales superóxido para transformarlos en agua oxigenada y oxígeno molecular. El sitio activo de la SOD es un compuesto de coordinación, con cofactores de Cu, Zn, Fe, Mn o Ni, dependiendo del lugar en que se forme, con homologías en cuanto a sus secuencias y estructuras tridimensionales, además de poseer residuos quelantes idénticos en el sitio activo con compuestos como el N y S [21].

#### 1.4.-Mecanismos de acción propuestos para compuestos de $Cu^{II}$ con actividad anticancerígena

Se han propuesto en la literatura dos tipos de mecanismos que explican la actividad anticancerígena de los complejos de  $Cu^{II}$ . Dichos mecanismos corresponden a una reacción denominada Haber-Weiss[22], la cual involucra la generación de radicales hidroxilo en una reacción tipo fenton y, por otro lado, está el mecanismo tipo superóxido dismutasa (SOD).

### 1.4-1.-Mecanismo tipo Haber-Weiss

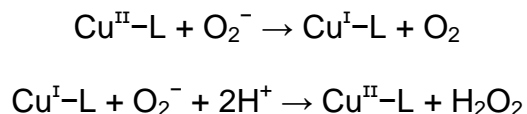
Este mecanismo propone que las especies de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , al presentar reacciones redox homogéneas, son capaces de generar especies reactivas del oxígeno (ROS). En presencia del ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) o agentes reductores tales como ácido ascórbico o glutatión (GSH), ocasionan que el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pueda reducirse a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , el cual a su vez es capaz de catalizar la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH} \cdot$ ) a partir de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), según las siguientes reacciones [22]:



El agente oxidante ( $\text{OH} \cdot$ ) causante del daño celular al interactuar con los componentes biológicos como el ADN, proteínas y lípidos, ocasionando así un daño celular en general [23].

### 1.4.2.-Mecanismo tipo SOD

El segundo mecanismo mencionado implica una reacción como la que presenta la enzima superóxido dismutasa de cobre Cu-SOD, la cual cataliza la reacción de dismutación, del radical superóxido en dos pasos, primero al generar oxígeno,  $\text{O}_2$ , y luego peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las reacciones propuestas corresponden a las siguientes [24-28]:



Una de las características que se ha propuesto para que un compuesto de coordinación con actividad antineoplásica presente un mecanismo tipo SOD, es que este debe tener un valor de potencial redox en el intervalo de -330 a 890 mV para el par  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$  vs. ENH a pH 7 [19].

Alternativamente, una prueba que ha sido ampliamente usada para establecer si una sustancia sigue un mecanismo SOD, consiste en el ensayo biológico conocido como

Xantina-Xantina oxidasa o ensayo de Fridovich [29], el cual es un ensayo indirecto que consiste en medir la respuesta espectroscópica de la reacción entre el ión superóxido y el citocromo c [26]. El citocromo c es reducido por el ión superóxido, esto ocasiona un cambio en el coeficiente de extinción molar de la especie reducida a la oxidada, por lo tanto, se obtiene una diferencia que representa el porcentaje transformado, y mediante una gráfica de volumen vs concentración, se obtiene el valor de actividad SOD. Sin embargo, este presenta la desventaja de el uso de reactivos caros, así como su manipulación en condiciones muy controladas. Por lo tanto, es necesario encontrar una alternativa de medición para conocer el tipo de mecanismo de reacción que sea más barato, rápido y fácil de usar.

Hasta este punto es importante resaltar que ambos mecanismos tiene factores en común, los cuales son el proceso de transferencia electrónica homogénea de  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  y la participación del ión superóxido, por lo cual en la siguiente sección se presenta una breve descripción del ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).

### **1.5.- Ion superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$**

La fuente más importante de las especies reactivas de oxígeno (ERO) está en las células aeróbicas y ocurren en la mitocondria de la célula, donde el oxígeno es metabolizado durante la producción de energía celular mediante el ciclo de Krebs. El resultado es un gran número de radicales libres, los cuales deben ser neutralizados para proteger a la célula [30-32].

Entre los radicales libres, el ión superóxido es el más poderoso y peligroso [33], ya que se considera un poderoso agente oxidante, lo cual lo hace muy tóxico. Esto es debido a su estructura química. Las especies de oxígeno reactivas han sido asociadas con algunas enfermedades inflamatorias, envejecimiento y enfermedades degenerativas tales como artritis, cáncer, Alzheimer y Parkinson [34-39].

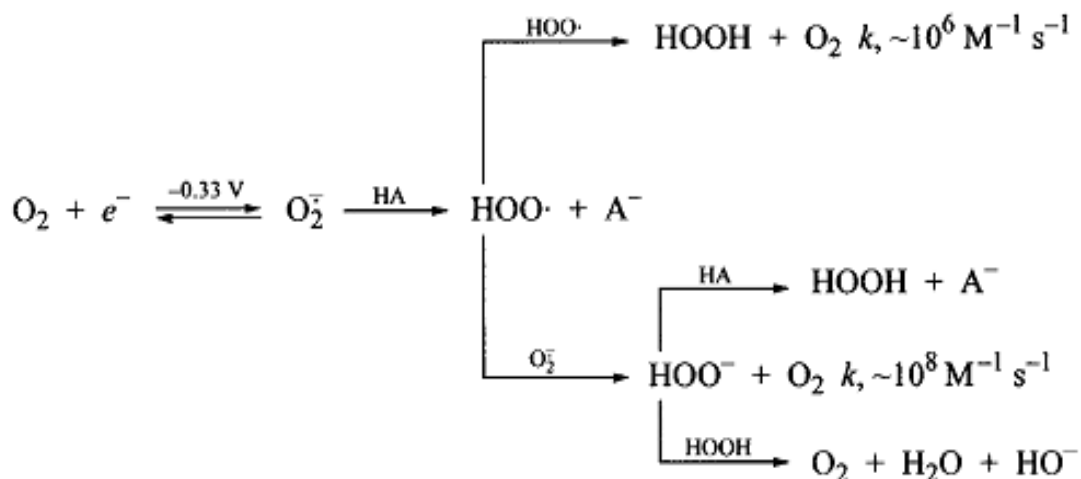
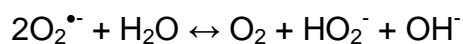
### 1.5.1- Características químicas del ión superóxido

El ión superóxido es un radical libre, se forma a partir de la captación de un electrón por una molécula de oxígeno, por esta razón es altamente reactivo e inestable, puesto que intenta lograr su equilibrio al unirse a los electrones de átomos vecinos, dando lugar a reacciones en cadena. También se le conoce como una base de Brönsted fuerte y un agente reductor.

Los iones superóxido no pueden existir en apreciable concentración en disolución acuosa, debido a la reacción hidrolítica que se muestra a continuación [40]:



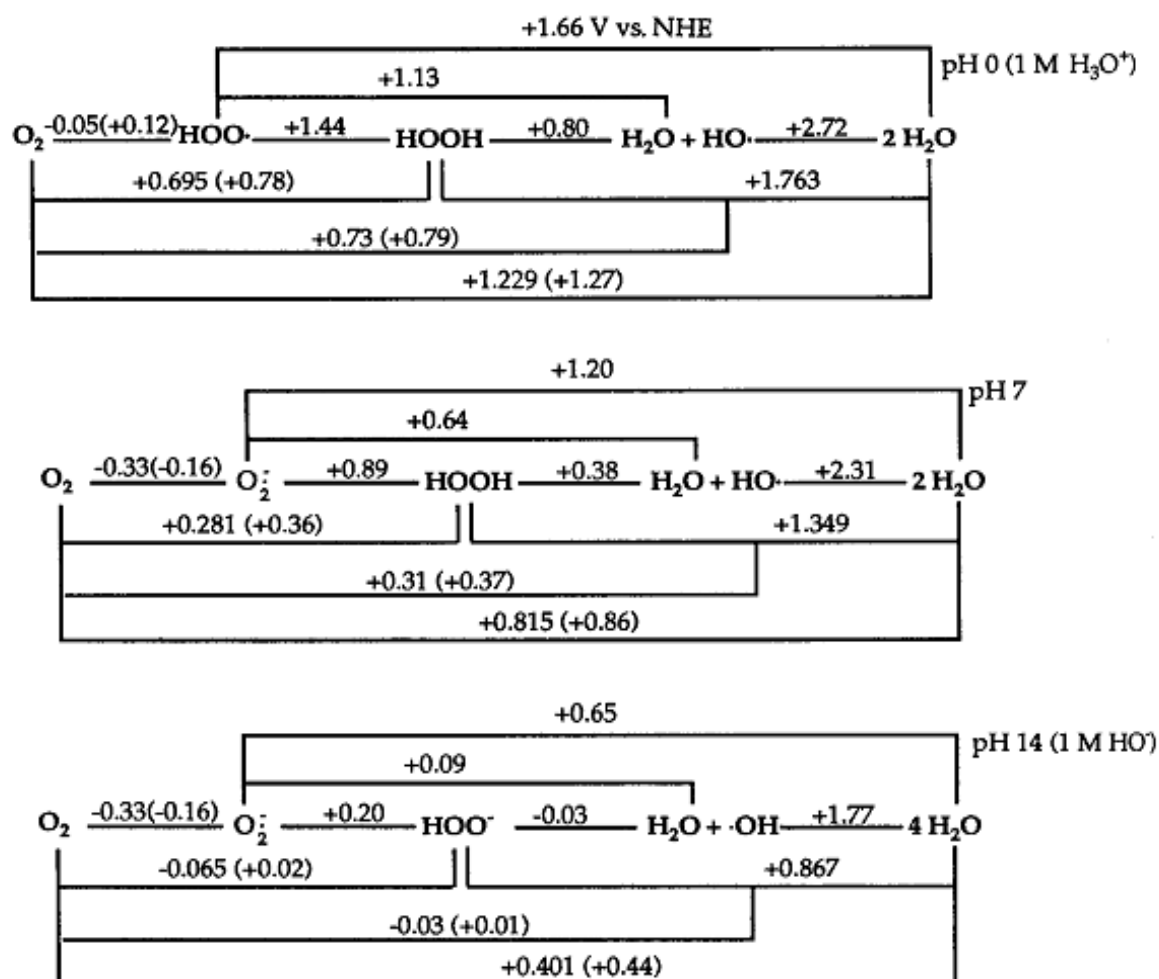
El tiempo de vida del ión superóxido es limitado en soluciones acuosas. Para el ión superóxido se tiene que rápidamente es convertido a oxígeno molecular y peróxido o hidroperóxido; ver esquema 1.



Esquema1.- Formación y degradación del ión superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  en disolución acuosa:

Por lo tanto, solo serán inertes en el agua aquellos iones que sean insolubles en la misma. Los óxidos insolubles en agua, por regla general, se disuelven en ácidos diluidos y disolventes apróticos.

En el esquema 2 se presentan potenciales estándar de reducción para diferentes especies de oxígeno formadas debido al cambio de pH.



Esquema 2.- Potenciales estándar de reducción para especies de oxígeno molecular en agua a diferentes valores de pH.

El ión superóxido es una base más fuerte en un medio aprótico que en agua, debido a que la solvatación de aniones en disolventes apróticos es más débil.

Cuando el ión superóxido y un ión de un metal de transición son combinados, el proceso redox global ocurre vía directa mediante la transferencia de un electrón o una serie de pasos de desprotonación. La cinética y el mecanismo de estos procesos tienen que ser estudiados en relación a los planteados en la superóxido dismutasa [41].

Como se mencionó anteriormente, dentro de nuestro grupo de trabajo se sintetizó y caracterizó el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdto})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ , el cual presentó actividad anticancerígena en la línea tumoral HeLa. Sin embargo, en este trabajo no se estudió su reacción frente al ión superóxido, lo cual podría dar evidencia si el compuesto presenta un mecanismo tipo SOD, como había sido propuesto en dicha investigación.

Por lo tanto, en este trabajo se presentan la síntesis y caracterización espectroscópica y electroquímica del compuesto de coordinación  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  y de su sal precursora el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en diferentes medios apróticos, para estudiar su respuesta electroquímica en presencia del ión superóxido. Considerando la inestabilidad del ión superóxido en agua, se propone el uso de medios apróticos como el acetonitrilo (MeCN) y el dimetilsulfóxido (DMSO), los cuales permitirán estudiar la reacción de interés empleando técnicas electroquímicas.

## **JUSTIFICACIÓN**

Debido a la alta incidencia del cáncer en nuestro país y como consecuencia el desarrollo de nuevos fármacos base metálica, es necesario estudiar sus mecanismos de acción para el mejor diseño de estos.

Con la finalidad de establecer una metodología sencilla que permita aportar evidencias para elucidar el mecanismo de acción biológica de compuestos de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en este trabajo se realizarán estudios electroquímicos y espectroscópicos de la mezcla de reacción entre el complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto con el ión superóxido.

## **HIPÓTESIS**

La caracterización electroquímica el ión superóxido, la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  y su complejo con el ligante pdto, en disolventes aproticos, permitirá establecer una metodología para evidenciar la reacción entre especies de cobre con el ión superóxido.



## OBJETIVOS

### Objetivo General

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente y electroquímicamente el compuesto de coordinación  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con el ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditioctano, ***pdto***, y estudiar mediante técnicas electroquímicas su reacción y la de su sal precursora,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  con el ion superóxido.

### Objetivos Particulares

1. Caracterizar por técnicas espectroscópicas y electroquímicas la sal precursora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en acetonitrilo (MeCN) y en dimetilsulfóxido (DMSO).
2. Estudiar la reacción de formación del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  mediante las técnicas de espectroscopía de UV-Vis y voltamperometría cíclica en MeCN y en DMSO.
3. Sintetizar y caracterizar el compuesto de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ .
4. Caracterizar por técnicas espectroscópicas y electroquímicas el compuesto de coordinación de  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en disolventes apróticos tales como MeCN y DMSO.
5. Caracterizar por técnicas espectroscópicas y electroquímicas al ión superóxido en DMSO.

# **METODOLOGÍA**

## **II.- Desarrollo experimental**

### **2.1.- Reactivos utilizados**

La pureza de los reactivos usados fue grado reactivo analítico, y los disolventes grado anhidro. La lista de estos se presentan a continuación:

Nitrato de cobre hidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Co 99.999%).

Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio,  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$  (Aldrich Co, 99%).

Superóxido de potasio,  $\text{KO}_2$ , (Aldrich Co 99%).

Éter corona (Alfa aesar, 99%).

Alúmina (Buehler).

Polvo de diamante (Buehler).

Éter de petróleo (J.T. Baker).

Acetonitrilo,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (J. T. Baker, 99.5%), con ultrabaja cantidad de agua.

Dimetilsulfóxido,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$  (Acros Organics, 99.7% anhidro sobre malla molecular).

El ligante pdto fue sintetizado según lo descrito en la literatura [42].

### **2.2.- Técnicas utilizadas para la caracterización**

#### **2.2.1.- Espectroscopia de UV-Vis**

Los Espectros de UV-Vis se obtuvieron con un espectrómetro Cintra 101, el cual se presenta en la figura 2.1, cuenta con un arreglo de diodos en un intervalo de 200 a 1000 nm. Todas las mediciones se realizaron en una celda cuarzo de paso óptico de 1cm.



Figura 2.1.- Espectrofotómetro de UV-Vis.

### 2.2.2.- Conductividad

Las mediciones de conductividad fueron realizadas con un conductímetro Corning Pinnacle modelo 542 (Figura 2.2) con un electrodo de placas paralelas marca Corning modelo M542, con un valor de constante de celda de  $1\text{ cm}^{-1}$ , y un intervalo de lecturas de 0-500 mS.



Figura 2.2.- Conductímetro.

### 2.2.3.- Difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales útiles para ser analizados utilizando la técnica de difracción de rayos X, los cuales fueron analizados con un difractómetro Gemini Oxford (Figura 2.3), con fuente de radiación  $\text{Mo-K}_\alpha$  ( $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ). La estructura cristalina del complejo fue resuelta y refinada con los programas SHELXS 97-2 y SHELXL-97-2. Todos los átomos, excepto los hidrógenos, fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron generadas geoméricamente e incluidas en el refinamiento con parámetros térmicos isotrópicos. El factor de dispersión para átomos y las correcciones a las dispersiones anómalas fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Los gráficos de las estructuras moleculares fueron generados usando el programa ORTEP3 para Windows [43-45].



Figura 2.3 Difractómetro de rayos X

#### 2.2.4.- Técnicas electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron con un potencióstato-galvanostato EG & G PAR modelo 263 y el Voltalab, acoplado a una PC, el cual se presenta en la figura 2.4. Se usaron disoluciones de MeCN y DMSO, con TBABF<sub>4</sub> como electrolito soporte en concentración 0.1 M. En todas las mediciones electroquímicas se utilizó un arreglo de tres electrodos, como electrodo de trabajo se empleó un electrodo comercial de platino con diámetro de 2mm, como electrodo auxiliar se usó un alambre de platino y como pseudo-referencia se utilizó un alambre de plata. Las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno antes de realizar cada experimento. Todos los potenciales se reportan con respecto al par ferricinio-ferroceno (Fc<sup>+</sup>-Fc), de acuerdo con la convención IUPAC [46].



Figura 2.4.- Potenciostato-galvanostato.

### 2.3.- Caracterización de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en MeCN y DMSO

Para la caracterización de la sal precursora, se utilizaron las técnicas de espectroscopía de UV-Vis, conductimetría y voltamperometría cíclica.

#### 2.3.1.- Espectroscopía de UV-Vis

Se preparó una disolución patrón de 25 mL del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM en MeCN, de esta se tomaron diferentes alícuotas para obtener concentraciones en un intervalo de 1 mM a 40 mM, respectivamente. De las disoluciones preparadas en DMSO, se observa un cambio de color de transparente a azul-verde al disolver la sal. Se tomaron diferentes alícuotas para obtener las concentraciones en un intervalo de 1 mM a 0.1 M. Se adquirieron los espectros de UV-Vis de cada una de las disoluciones.

#### 2.3.2.- Conductimetría en MeCN y DMSO

Se realizaron mediciones de conductividad, a las mismas disoluciones utilizadas en la espectroscopía de UV-Vis, descritas en el apartado anterior.

#### 2.3.3.- Voltamperometría cíclica en MeCN y DMSO

Se realizaron experimentos electroquímicos a una alícuota de 10mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM de manera separada, ya sea en MeCN o en DMSO, en presencia del electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M.

Antes de realizar cada experimento electroquímico se burbujeó con nitrógeno la disolución a analizar durante un tiempo de 5 min. El electrodo de trabajo antes de ser utilizado se pule con polvo de diamante, se enjuaga con agua destilada y se sonica durante 2 minutos aproximadamente. Posteriormente, se pule sólo con  $\alpha$ -alumina de 0.5  $\mu\text{m}$ , se enjuaga con agua destilada y se seca antes de realizar la primera voltamperometría cíclica, después de este pre tratamiento se pule solo con  $\alpha$ -alúmina de 0.5 micras, se enjuaga con agua destilada y se seca entre cada medición.

Bajo las condiciones antes mencionadas, se realizarón experimentos de voltamperometría cíclica a la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  1.6 mM en sentido catódico y anódico. Posteriormente se realizaron estudios de inversión de potenciales  $E_{\lambda+}$  y  $E_{\lambda-}$  en dirección catódica y anódica a una velocidad de barrido de 100 mV de potencial de inversión, con incrementos de 100 mV para cada experimento. Todos los voltamperogramas fueron obtenidos a partir del potencial de circuito abierto ( $E_{i=0}$ ).

## 2.4.- Formación del complejo Cu(II)-pdto en MeCN y DMSO

Después de la caracterización de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en los dos disolventes de interés MeCN y DMSO se realizó un estudio de formación del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -**pdto** mediante espectroscopia de UV-Vis y voltamperometría cíclica, a continuación se presenta su descripción .

### 2.4.1.- Estudio de formación del complejo por espectroscopia de UV-Vis en MeCN y DMSO

Se prepararon 5ml de una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM y 1ml de **pdto** 90 mM ambos en MeCN. Se tomaran 2ml de la sal de cobre y se colocan en una celda de cuarzo, para medir su espectro de UV-Vis. Se adiciona una alícuota de 10 $\mu\text{L}$  de la disolución de **pdto** a la celda. La mezcla de reacción se agita durante 30 segundos y se mide su espectro de UV-Vis. Esta metodología se repite adicionando alícuotas de 10  $\mu\text{L}$  hasta alcanzar 200  $\mu\text{L}$  de ligante **pdto**.

En el caso donde se usa DMSO como disolvente, se usa la misma metodología, pero se parte de la preparación de 5ml de una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  2.5 mM, y 1ml de **pdto** 90 mM en DMSO. Se toman nuevamente 2ml de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO y se adicionan alícuotas de 50  $\mu\text{L}$  hasta alcanzar 500  $\mu\text{L}$  de **pdto** en la

disolución. Cabe mencionar que en todos los experimentos se usa como blanco MeCN o DMSO según el disolvente empleado.

#### 2.4.2.- Estudio de formación del complejo por Voltamperometría cíclica en MeCN y DMSO

Se prepararon 10ml de una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM de manera separada ya sea en DMSO o en MeCN y se colocan en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, para registrar su respuesta voltamperométrica. Posteriormente se adicionan 40 $\mu\text{L}$  de la disolución de **pdto** (90 mM en MeCN o en DMSO) y se agita durante 30 segundos mediante el burbujeo de  $\text{N}_2$ . Una vez que la mezcla se homogeniza, se mide su respuesta electroquímica usando voltamperometría cíclica. Se repite esta metodología adicionando alícuotas de 40  $\mu\text{L}$  hasta alcanzar 480  $\mu\text{L}$  de **pdto**. Las condiciones de los experimentos de voltamperometría se mencionaron en la sección 2.2.4.

#### 2.5.- Síntesis y caracterización del compuesto de coordinación

##### **$[\text{Cu}(\text{pdto})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$**

A 50 ml de acetonitrilo se le adicionan 1 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  seguido de 1mmol del **pdto**. Se observa un cambio de color instantáneo de azul pálido a azul intenso. A partir de esta disolución, y utilizando el método de difusión de éter, se obtuvieron cristales adecuados (0.59 x 0.30 x 0.08 mm) para ser analizados por difracción de rayos X de mono cristal, ver figura 2.5.



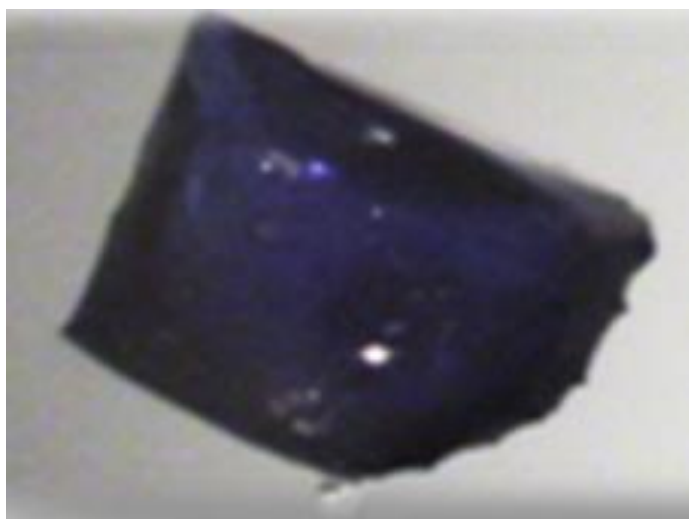


Fig. 2.5.- Cristal del complejo Cu(II)- pdto

Posteriormente los cristales restantes fueron molidos en un mortero de ágata, hasta obtener el polvo fino, el cual se caracterizó mediante las técnicas de espectroscopia de UV-Vis y voltamperometría cíclica.

## **2.6 Caracterización electroquímica del ión superóxido en condiciones anhidras en DMSO**

Debido a su mayor solubilidad en DMSO se prepararon disoluciones de superóxido de potasio 0.01M en presencia de éter corona. Se pesaron 7.4 mg (10mmol) de  $\text{KO}_2$  y 26.2 mg (20 mmol) de éter corona/18-corona-6 y se colocaron en un matraz seco, al cual se adicionaron 10 mL de DMSO, y electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. La mezcla se agita durante 1 hora hasta obtener una disolución de color amarillo pálido. A partir de esta disolución se realizaron mediciones electroquímicas.

La caracterización electroquímica del ión superóxido se realizó con un potenciostato VoltaLab, modelo PGZ 301, marca Radiometer Copenhagen (Figura 2.6), utilizando disoluciones de DMSO anhidro, en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. En todas las mediciones se utilizó una celda electroquímica de vidrio con un arreglo de tres electrodos.



Figura 2.6.- Potenciostato VoltaLab.

## 2.7.- Caracterización electroquímica del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones anhidras en DMSO

Dado el grado de hidratación de sal precursora de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  el cual podría afectar la estabilidad del ion superóxido, se prepararon disoluciones con la menor cantidad de agua posible. Para esto se toman 25ml de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  10 mM en DMSO, y se someten a calentamiento con agitación a una temperatura de  $190^\circ\text{C}$  durante 90 minutos, obteniendo un volumen final de 10ml, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una concentración anhidra de  $\text{Cu}^{\text{II}} = 2.5$  mM, se adiciona la cantidad necesaria para obtener una concentración de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M.

## 2.8.- Estudio electroquímico de la mezcla $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones anhidras con el ión superóxido en DMSO.

La reacción entre la sal precursora de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y el  $\text{KO}_2$  se realiza a partir de la mezcla de 10mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  2.5 mM obtenida en condiciones anhidras en DMSO y 10mL de superóxido de potasio 2.5 mM ambas en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. La mezcla se deja en agitación por 10min, observándose instantáneamente un cambio de color, de amarillo pálido a verde transparente. Posteriormente se registra su respuesta electroquímica.

## **2.9.- Caracterización electroquímica del complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en condiciones anhidras en DMSO**

Una vez obtenida la disolución de la sal precursora en DMSO anhidro y presencia TBABF<sub>4</sub> 0.1 M, se forma el compuesto de coordinación en disolución, a partir de la adición de 1 equivalente de ligante **pdto**. La mezcla de reacción se agita durante una hora. Las disoluciones fueron caracterizadas utilizando voltamperometría cíclica.

## **2.10.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu<sup>II</sup>-pdto con el ión superóxido en condiciones anhidras en DMSO**

Finalmente la reacción entre el complejo Cu<sup>II</sup>-**pdto** y el KO<sub>2</sub>, se realiza a partir de la mezcla de 10 mL de Cu<sup>II</sup>-**pdto** 2.5 mM, formado *in situ* en condiciones anhidras de DMSO con 10 mL del ión superóxido 2.5 mM, ambas disoluciones en presencia TBABF<sub>4</sub> 0.1 M. La mezcla de reacción se mantiene en agitación por 10min, se observa un cambio de color. Una vez que el color permanece constante se registra su respuesta electroquímica.

# **RESULTADOS**

### III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describe la caracterización con las técnicas de espectroscopía UV-Vis, conductividad y voltamperometría cíclica de la materia prima  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y de su producto de reacción con el ligante **pdto** tanto en MeCN como en DMSO. Adicionalmente se presenta la síntesis y caracterización de un producto asilado entre los reactivos antes mencionados, usando también las técnicas de caracterización de espectroscopía UV-Vis, conductividad y voltamperometría cíclica. Posteriormente se presenta la caracterización electroquímica del ión superóxido en DMSO mediante voltamperometría cíclica.

Por último se presenta el estudio de la reacción entre el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  con el ión superóxido y así como del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  con el ión superóxido, utilizando voltamperometría cíclica en DMSO.

#### 3.1.- Caracterización de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en MeCN

##### 3.1.1.- Espectroscopia de UV-Vis

Con la finalidad de conocer las transiciones electrónicas características del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en MeCN, se realizaron una serie de disoluciones de la sal antes mencionada, para medir su espectro en la región de UV-Vis. Todas las disoluciones obtenidas presentaron un color azul, el cual aumentaba su intensidad conforme su concentración de la sal se incrementa. El color observado de las disoluciones es característico a las disoluciones de sales de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  [47].

De los espectros de UV-Vis, obtenidos de las disoluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , se realizó el cálculo de los valores del coeficiente de extinción  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), con la siguiente ecuación y se graficaron los valores obtenidos vs longitud de onda  $\lambda$  (nm), presentada en la figura 3.1. Donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción, A es la Absorbancia, C corresponde a la concentración analítica de cada disolución y l es la longitud de paso óptico.

$$\epsilon = A/C \cdot l$$

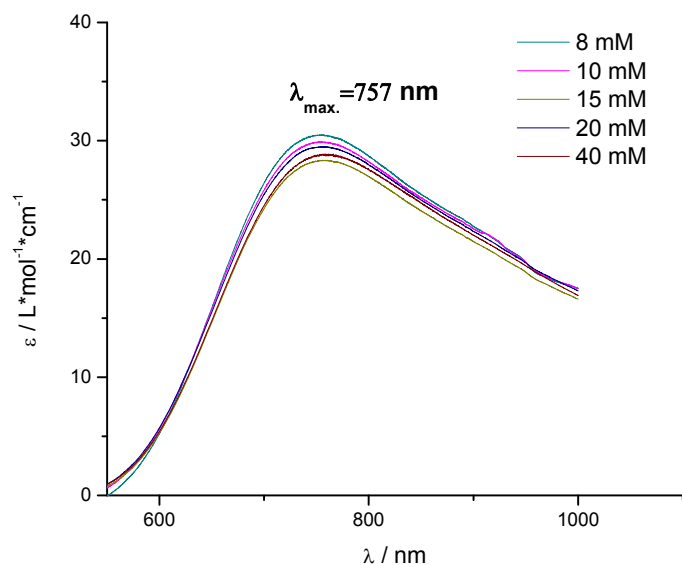


Figura 3.1. Espectro electrónico de absorción UV-vis. del compuesto  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en un intervalo de concentraciones de 8 a 40 mM en MeCN.

En la tabla 3.1 se presentan los valores de absorbancia y de coeficiente de extinción  $\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , en la longitud de onda máxima de las diferentes disoluciones de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . En esta tabla 3.1 se observa una dependencia directamente proporcional entre la concentración de la sal y su valor de absorbancia. La magnitud de los valores de  $\epsilon$  son característicos de una transición electrónica del tipo d-d prohibida por simetría y permitida por espín [48].

Tabla 3.1 Valores de absorbancia y  $\epsilon$  de las diferentes disoluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Concentración del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / (M)	Absorbancia / (ua)	$\epsilon$ a $\lambda_{\text{max}} = 757\text{nm}$ / ( $\text{L} / \text{mol} \cdot \text{cm}$ )
0.001	0.031	30.9
0.003	0.099	32.3
0.005	0.128	25.6
0.008	0.243	30.4
0.010	0.300	29.8
0.015	0.426	28.3
0.020	0.586	29.4
0.040	1.152	28.8

### 3.1.2.-Conductimetría

Para conocer el tipo de electrolito de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  se realizaron mediciones conductimétricas a las mismas disoluciones preparadas para la caracterización de espectroscopía UV-Vis. Los valores obtenidos de conductividad específica se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores de conductividad específica a diferentes disoluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Concentración del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O} / \text{M}$	Conductividad específica / $\mu\text{S cm}^{-1}$
0.001	22
0.003	108
0.005	128
0.008	141
0.010	174
0.015	291
0.020	316
0.040	552

En la tabla 3.2 se observa un aumento de la conductividad conforme se incrementa la concentración de la sal. Para conocer más acerca del comportamiento en disolución de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , se calculó la conductividad molar, debido a que en literatura se encuentran reportados valores de la  $\Lambda_m$  característicos de diferentes disolventes, y predice el tipo de electrolito que se tiene, mediante la ecuación siguiente. Donde  $\Lambda_m$  es la conductividad molar,  $\kappa$  es la conductividad específica y  $C_M$  corresponde a la concentración analítica de cada disolución [49].

$$\Lambda_m = \frac{1000\text{cm}^3}{1\text{L}} \frac{\kappa}{C_M}$$

En la figura 3.2 se presentan una gráfica de los valores obtenidos de conductividad molar vs la  $\sqrt{C}$ . En esta figura se presenta una dependencia inversamente proporcional entre la concentración y la conductividad molar.

Sneed y colaboradores dedujeron que el tipo de electrolito depende de la concentración del analito, del disolvente y del valor de conductancia molar resultante, reportando intervalos de valores de conductividad molar pertenecientes a cada tipo de electrolito en algunos disolventes. En la Tabla 3.3. se presenta el caso para una concentración de 1.6 mM, el cual es de particular interés en nuestro caso ya que es la concentración empleada en la caracterización espectroscópica y electroquímica. [50,51]

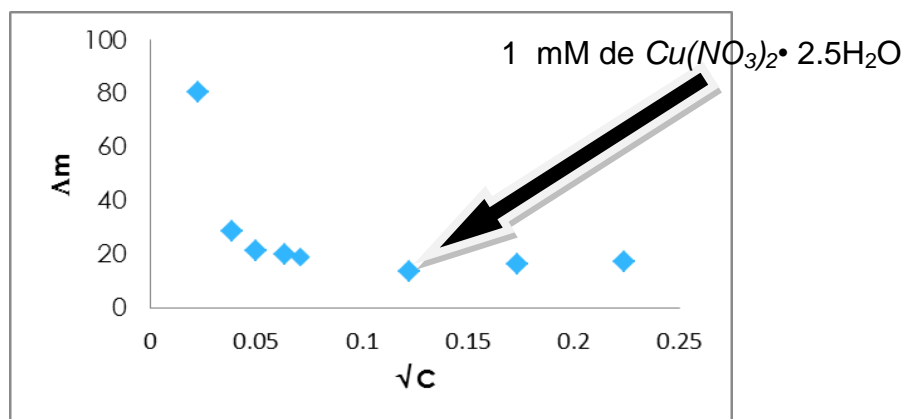


Figura 3.2. Gráfica de conductividad molar del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  VS  $\sqrt{C}$  en MeCN.

El valor de  $\Lambda_m$  en MeCN del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , en concentración 1.6 mM es  $20 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$  resaltando de manera gráfica en la figura 3.2. Al verificar este valor con el reportado en la tabla 3.3 se puede notar que esta sal tiene un comportamiento menor al de un electrolito (1:1). Este valor junto con las demandas geométricas de los compuestos de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  nos lleva a proponer una especie donde ambos nitratos se encuentran coordinados directamente con el cobre, a una concentración 1.6 mM  $[\text{Cu}(\text{L})_n(\text{NO}_3)_2]$ , donde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  o MeCN.



Tabla 3.3 Tipo de electrolito de acuerdo a su conductividad molar a 1 mM en diferentes disolvente [49].

Disolvente	Constante dieléctrica	1:1	2:1	3:1	4:1
Agua	78.4	118-131	235-273	408-435	560
Nitrometano	35.9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenceno	34.8	20-30	50-60	70-82	90-100
Acetona	20.7	100-140	160-200		
<b>Acetonitrilo</b>	<b>36.2</b>	<b>120-160</b>	<b>220-300</b>	<b>340-420</b>	
DMF	36.7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

### 3.1.3.- Voltamperometría cíclica

En la figura 3.3 se muestra la respuesta voltamperométrica de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  disuelta en MeCN en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico. En este se puede observar dos procesos de reducción  $\text{I}_c$  y  $\text{II}_c$ , con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(\text{I})=0.3916$  V vs  $\text{Fc-Fc}^+$  y  $E_{pc}(\text{II})= -0.8415$  V vs  $\text{Fc-Fc}^+$ . Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan tres señales de oxidación  $\text{III}_a$ ,  $\text{II}_a$  y  $\text{I}_a$  con valores de  $E_{pa}(\text{III})= -0.4199\text{V}$  vs  $\text{Fc-Fc}^+$ ,  $E_{pa}(\text{II})= -0.6241\text{V}$  vs  $\text{Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(\text{I})= 0.5160\text{V}$  vs  $\text{Fc-Fc}^+$ .

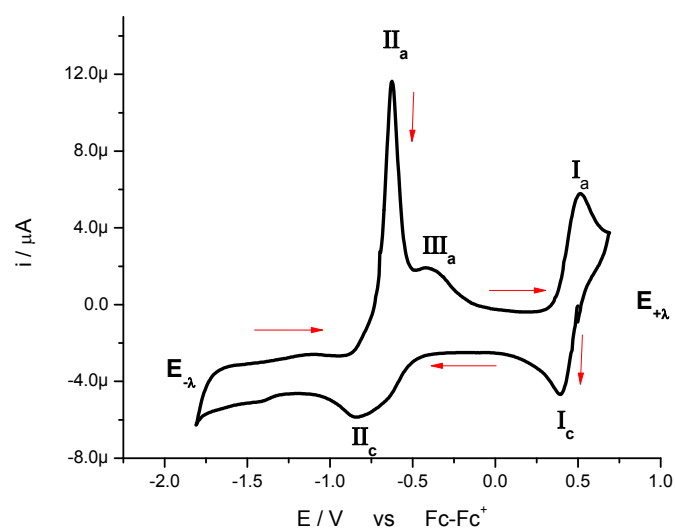


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

El voltamperograma obtenido a partir del potencial de circuito abierto en sentido anódico, el cual permite apreciar las mismas señales de reducción y oxidación, cuando el barrido se realiza en sentido catódico, ver figura 3.4.

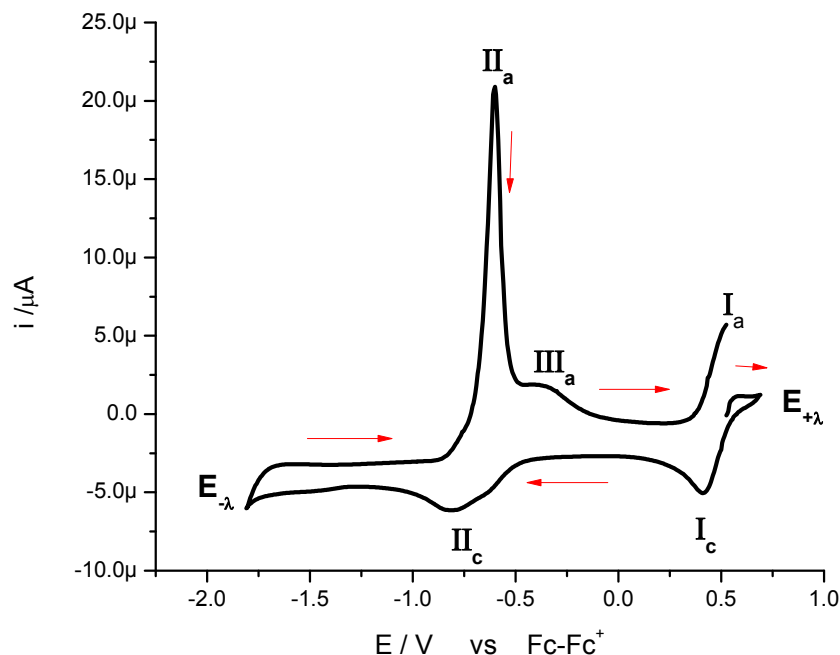


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica para inferir la dependencia de los picos de reducción y oxidación, a través de estudios de inversiones de potenciales  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico [52].

En la figura 3.5 se presentan una serie de voltamperogramas cíclicos resultantes de la variación del potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido catódico, en la cual se observa la dependencia del procesos **Ia** con el **Ic**, así como la dependencia de los procesos de los procesos **IIa** y **IIIa** con el proceso **IIc**.

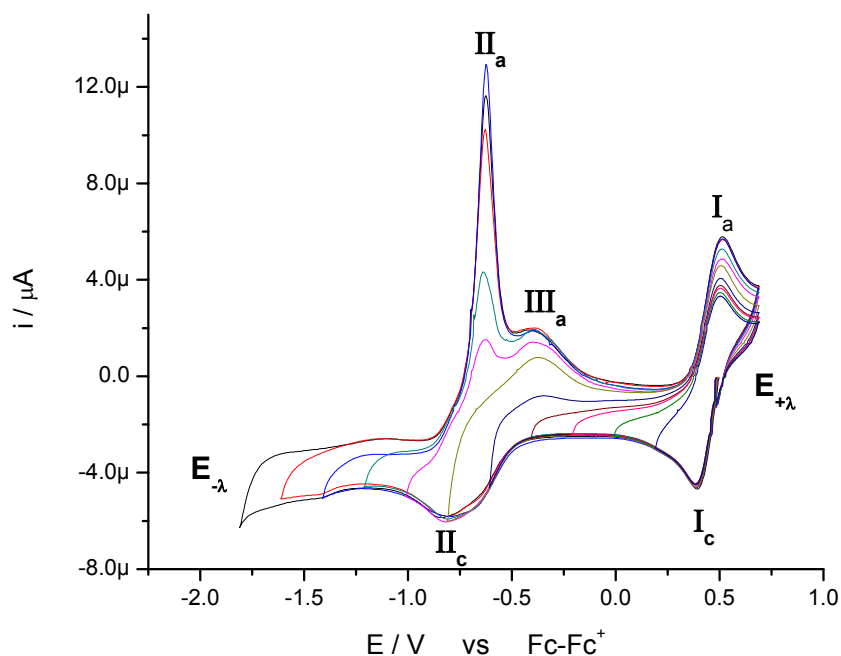


Figura 3.5. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

En la figura 3.6 se muestran los voltamperogramas pertenecientes al estudio de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico realizado para el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en MeCN, el cual indica la misma dependencia entre las señales que cuando el experimento se realiza en sentido catódico. Sin embargo, al hacer la inversión de potencial aparece una señal de oxidación nueva y con una corriente de pico pequeña, a un valor de  $E_{\text{pa}} = 0.5617\text{V}$  vs  $\text{Fc-Fc}^+$ . Esta señal posiblemente se debe a la oxidación del par redox en disolución del proceso global I, dada su detección un valor muy cercano al potencial de circuito abierto.

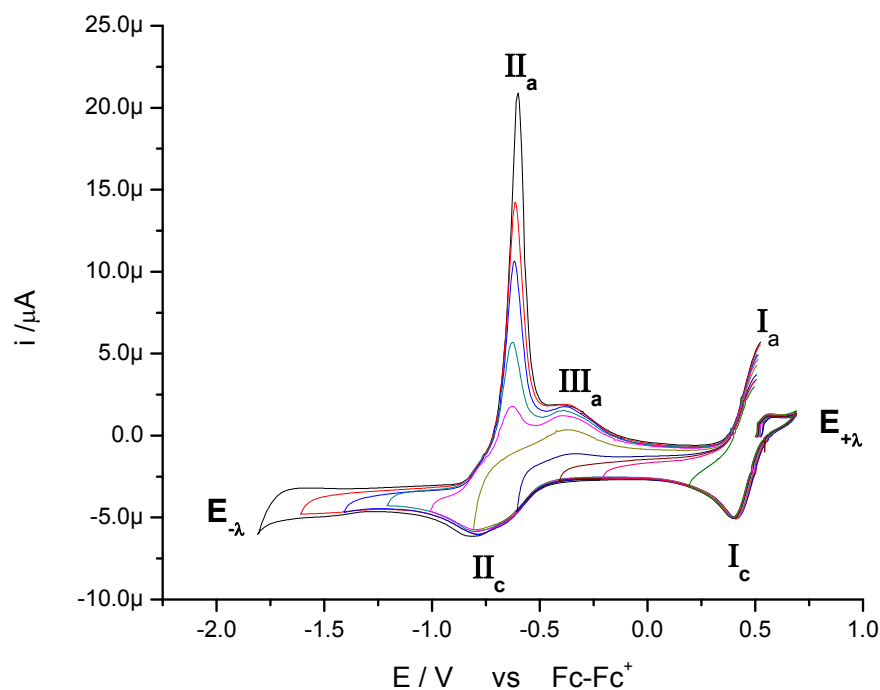


Figura 3.6. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Lo antes presentado indica que los procesos I y II, están asociados a las reacciones electroquímicas  $\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$  respectivamente [19,53]. El proceso IIIa puede ser asociado también a la oxidación de  $\text{Cu}(0)$  depositado en sitios activos del electrodo con menor energía. En la tabla 3.4 se presenta un resumen de los procesos con sus respectivos valores.

Tabla 3.4 Valores de  $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$ ,  $\Delta E_{\text{p}}$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en MeCN.

<b><math>\text{Cu}^{\text{II}}</math> en MeCN</b>				
<b>Proceso I</b>	<b><math>\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}</math></b>	<b>Ia</b>	<b>Ic</b>	
		<b><math>E_{\text{pa}}</math></b>	<b><math>E_{\text{pc}}</math></b>	<b><math>\Delta E_{\text{p}}</math></b>
		0.516	0.3916	0.1244
				<b><math>E_{1/2}</math></b>
				0.4538
<b>Proceso II</b>	<b><math>\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}</math></b>	<b>IIa</b>	<b>IIc</b>	
		<b><math>E_{\text{pa}}</math></b>	<b><math>E_{\text{pc}}</math></b>	<b><math>\Delta E_{\text{p}}</math></b>
		-0.6039	-0.7813	0.2174
				<b><math>E_{1/2}</math></b>
				-0.7328

### 3.2.- Formación del complejo Cu(II)-pdto en MeCN

#### 3.2.1.- Estudio de formación del complejo por espectroscopia de UV-Vis.

Con la finalidad de estudiar la formación del complejo Cu<sup>II</sup> -**pdto** en MeCN, se realizó una serie de experimentos, donde se adicionaron alícuotas de 10  $\mu$ L de **pdto** 90 mM a 2 mL del Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2.5H<sub>2</sub>O 1.6 mM, para después realizar mediciones de espectroscopia UV-Vis.

La figura 3.7 presenta los espectros UV-Vis obtenidos de las diferentes adiciones de **pdto** al Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2.5H<sub>2</sub>O. En esta figura se observa una banda de absorción electrónica ancha, la cual incrementa su intensidad conforme se realizan las adiciones del ligante. Estos cambios de intensidad se ven reflejados en un incremento de la absorbancia a 606 nm, como lo reportado por Rao y colaboradores, lo cual es atribuido a la formación de un complejo de Cu<sup>II</sup> con estructura pirámide base cuadrada[53].

Los valores de absorbancia presentan un incremento con la adición del ligante **pdto**, a la disolución, hasta llegar a un punto donde la absorbancia presenta un valor constante, indicativo de la formación cuantitativa del complejo. El valor de  $\lambda_{\text{max}}$  ha sido atribuida a la formación del complejos de Cu<sup>II</sup> con ligantes donadores N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, como el **pdto**, en MeCN [42,54].

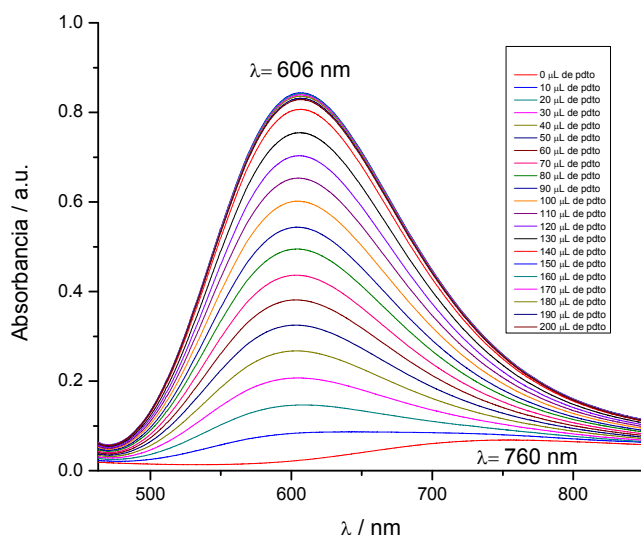


Figura 3.7. Espectro electrónico de absorción UV-Vis. del estudio de formación del Cu<sup>II</sup>-**pdto** en MeCN.

A partir de los resultados presentados en la figura 3.7 se construye un gráfico de absorbancia máxima vs el volumen añadido de **pdto** a la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , ver figura 3.8. En la cual se observa un cambio de pendiente cuando se adicionan  $155 \mu\text{L}$  de **pdto** (20 mM), atribuido a la formación cuantitativa del complejo.

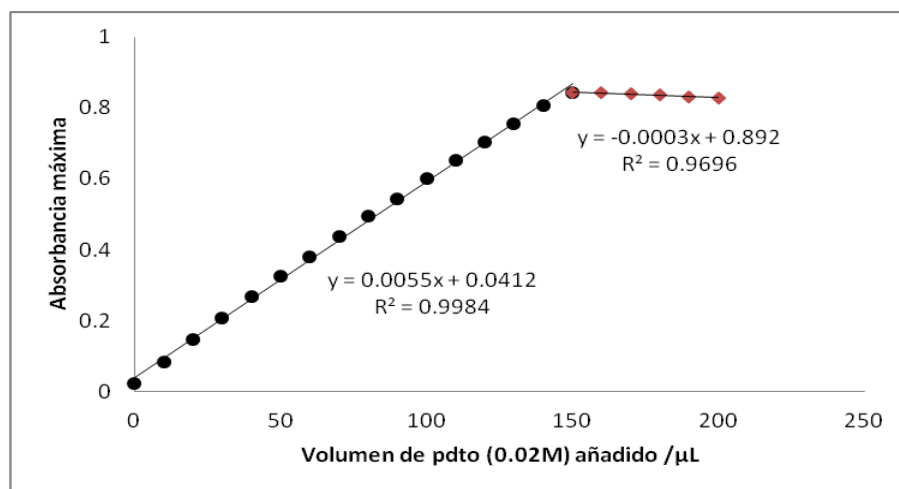


Figura 3.8. Gráfico del estudio de formación  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -**pdto** en MeCN

De la figura 3.8 se puede obtener la estequiometría del complejo metal-ligante utilizando el método de la relación molar descrito en literatura [55].

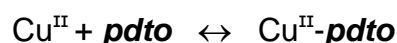
Se usa la siguiente ecuación para establecer la estequiometría de la reacción:

$$n / m = \text{Relación molar}$$

Donde:  $n$  = Número de moles del ligante **pdto**

$m$  = Número de moles de la sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

En este caso los moles de ligantes son  $3.1 \times 10^{-6}$  y los moles de metal son  $3.2 \times 10^{-6}$ , sustituyendo se estima una relación molar de 0.969 aproximadamente 1, por lo tanto, se necesita 1 mol de sal, 1 mol del ligante **pdto** y se obtiene 1 mol del compuesto de coordinación; la relación estequimétrica entre el metal y el ligante se representa de la siguiente forma:



Sin embargo, debido a la cuantitatividad de la reacción, en las condiciones de este experimento es difícil evaluar con precisión la  $K_f$  del complejo.

### 3.2.2.- Estudio de formación del complejo por Voltamperometría cíclica.

La formación del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ , también fue estudiada mediante la técnica de voltamperometría cíclica, para verificar lo ya observado por espectroscopía de UV-Vis, en los cuales se observan cambios en los procesos electroquímicos  $\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}(0)$ , debido a la formación del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [19,53]. Para fines prácticos en este trabajo solo se analiza el primer proceso de reducción. En la figura 3.9, se presentan los voltamperogramas obtenidos para diferentes adiciones de **pdto** (90 mM) a la disolución de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  (1.6 mM). En la cual se observa un desplazamiento en los potenciales y corrientes de picos anódicos y catódicos respectivamente, conforme se realizaban las adiciones del ligante.

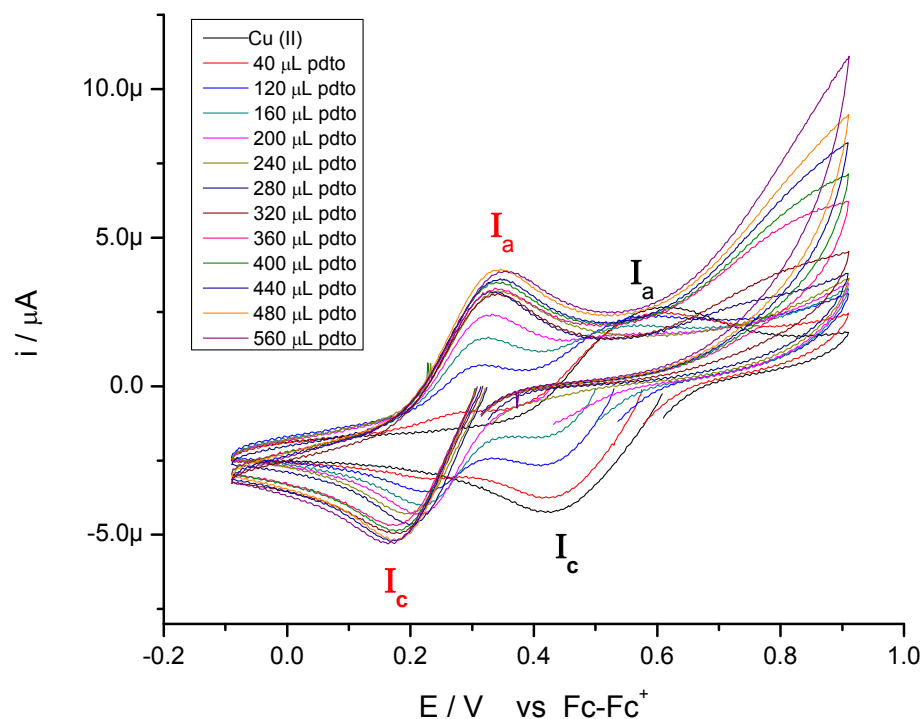


Figura 3.9. Voltamperograma cíclico de la formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ , obtenidos a partir adiciones de **pdto** 90 mM a una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM] en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Para obtener el valor correspondiente al punto de equivalencia de la formación del compuesto de coordinación, se realizó una gráfica con los valores de potencial de circuito abierto de las voltamperometrías cíclicas obtenidas al hacer las adiciones del ligante **pdto** a la disolución de la sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (Figura 3.10), en la cual se observa un punto de equivalencia de 180  $\mu\text{L}$  del ligante.

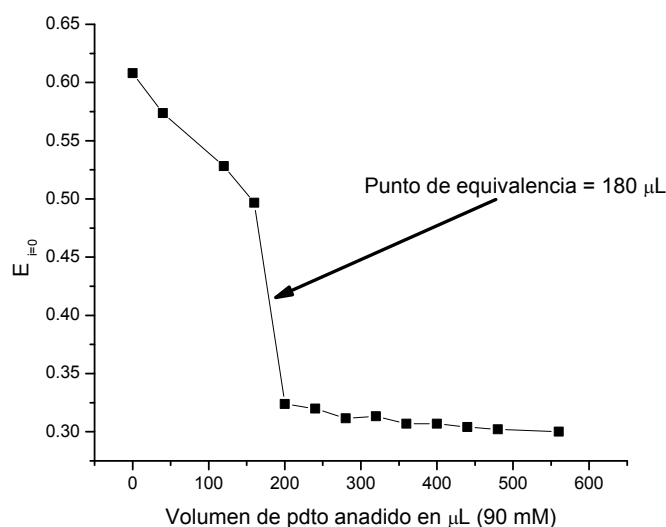


Figura 3.10. Gráfica de valores de  $E_{i=0}$  vs volumen de **pdto** añadido a la disolución de  $\text{Cu}^{II}$ .

Con la finalidad de resaltar lo antes mencionado, se presenta un gráfico en la figura 3.11, donde solo se muestran los voltamperogramas pertenecientes a la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  (1.6 mM) en ausencia del ligante, y en presencia de un equivalente del **pdto**, condición en la cual se encuentra formado en solución el complejo  $\text{Cu}^{II}$ -**pdto**.



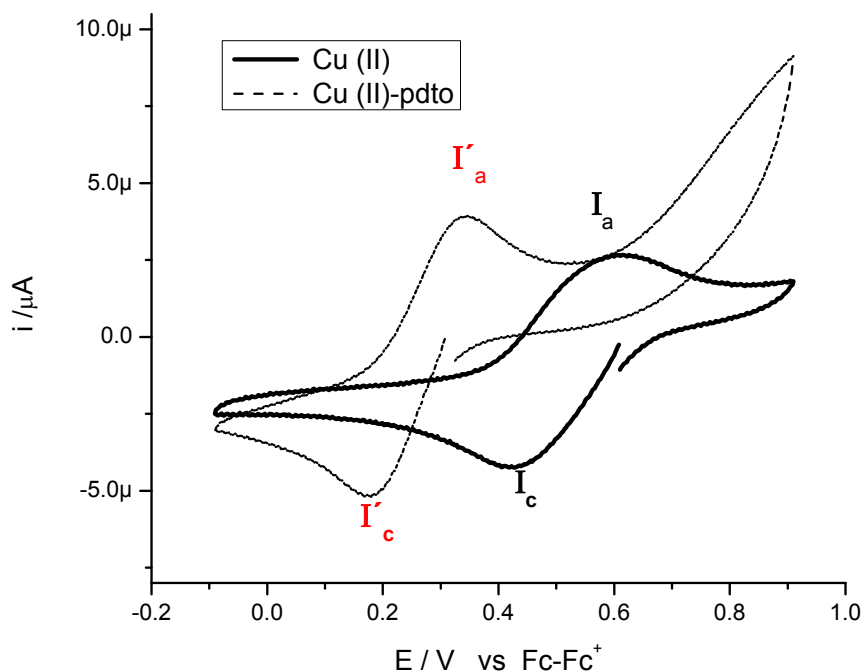


Figura 3.11. Voltamperograma cíclico de la formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ , a partir de disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M (--) en ausencia y (- -) en presencia de un equivalente **pdto** 90 mM. Los registros fueron obtenidos en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. Vel. de barrido 0.1 V/s

A partir de la figura 3.9 se obtuvieron los valores correspondientes de los potenciales  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$ , de las tablas 3.6 y 3.7 correspondientes a los procesos  $I_a$ ,  $I_c$  y  $I'_a$ ,  $I'_c$  respectivamente.

En la tabla 3.5 se observa que conforme se adiciona **pdto** a la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , se registra una disminución en los valores  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$ , atribuido a la formación del complejo y a efectos de solvatación de las especies en el medio de reacción.

Tabla 3.5 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  obtenidos del estudio de formación del  $Cu^{II}$ -**pdto** en MeCN por voltamperometría cíclica del proceso I.

Cu <sup>II</sup> en MeCN					
Proceso I Cu <sup>II</sup> + 1e ↔ Cu <sup>I</sup>	Vol de pdto añadido	$E_{pa}(I)$	$E_{pc}(I)$	$\Delta E_p(I)$	$E_{1/2}(I)$
	0	0.597	0.421	0.176	0.509
	40	0.585	0.428	0.157	0.507
	120	0.558	0.414	0.144	0.486
	160	0.549	0.432	0.117	0.490

Adicionalmente a partir de las la tablas 3.5 y 3.6 se observa un cambio en los valores de potenciales de media onda  $\Delta(E_{1/2}(I) - E_{1/2}(I'))$  atribuido a la formación del complejo con **pdto**.

Tabla 3.6 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  obtenidos del estudio de formación del  $Cu^{II}$ -**pdto** en MeCN por voltamperometría cíclica del proceso I'.

Cu <sup>II</sup> - <b>pdto</b> en MeCN					
Proceso I' Cu <sup>II</sup> - <b>pdto</b> + 1e ↔ Cu <sup>I</sup> - <b>pdto</b>	Vol de pdto añadido	$E_{pa}(I')$	$E_{pc}(I')$	$\Delta E_p(I')$	$E_{1/2}(I')$
	120	0.310	0.226	0.084	0.268
	160	0.315	0.221	0.094	0.268
	200	0.320	0.216	0.104	0.268
	240	0.337	0.190	0.147	0.263
	280	0.330	0.199	0.131	0.264
	320	0.338	0.176	0.162	0.257
	360	0.338	0.172	0.166	0.255
	400	0.333	0.176	0.157	0.255
	440	0.338	0.176	0.162	0.257
	480	0.338	0.176	0.162	0.257
	560	0.342	0.177	0.165	0.260

Luego de corroborar mediante las técnicas de UV-Vis y voltamperometría cíclica la formación del complejo de  $Cu^{II}$ -**pdto** en disolución en MeCN, se prosiguió a tratar de sintetizar y caracterizar dicho compuesto, siguiendo la metodología antes mencionada en la sección 2.5. Esto con la finalidad de conocer su geometría en estado sólido y extrapolarla como una primera aproximación a la existente en disolución.

### 3.3.- Caracterización del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{pdto})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

La técnica de difracción de rayos X de monocristal logro elucidar la estructura molecular en estado sólido, del producto de reacción de un, equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  con un equivalente de *pdto*.

#### 3.3.1-Difracción de rayos X de monocristal

En la figura 3.12 se presenta el diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{pdto})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  [53]. Los datos cristalográficos y las distancias con los ángulos de enlace se presentan en las tablas 3.7 y 3.8 respectivamente. El compuesto presenta una geometría de pirámide base cuadrada en torno al centro metálico, con una molécula de agua en la posición apical y con los átomos donadores del *pdto* en la base de la pirámide. Cabe mencionar que a pesar de las propiedades coordinantes del acetonitrilo, este solamente se presenta como molécula de cristalización en estado sólido [56].

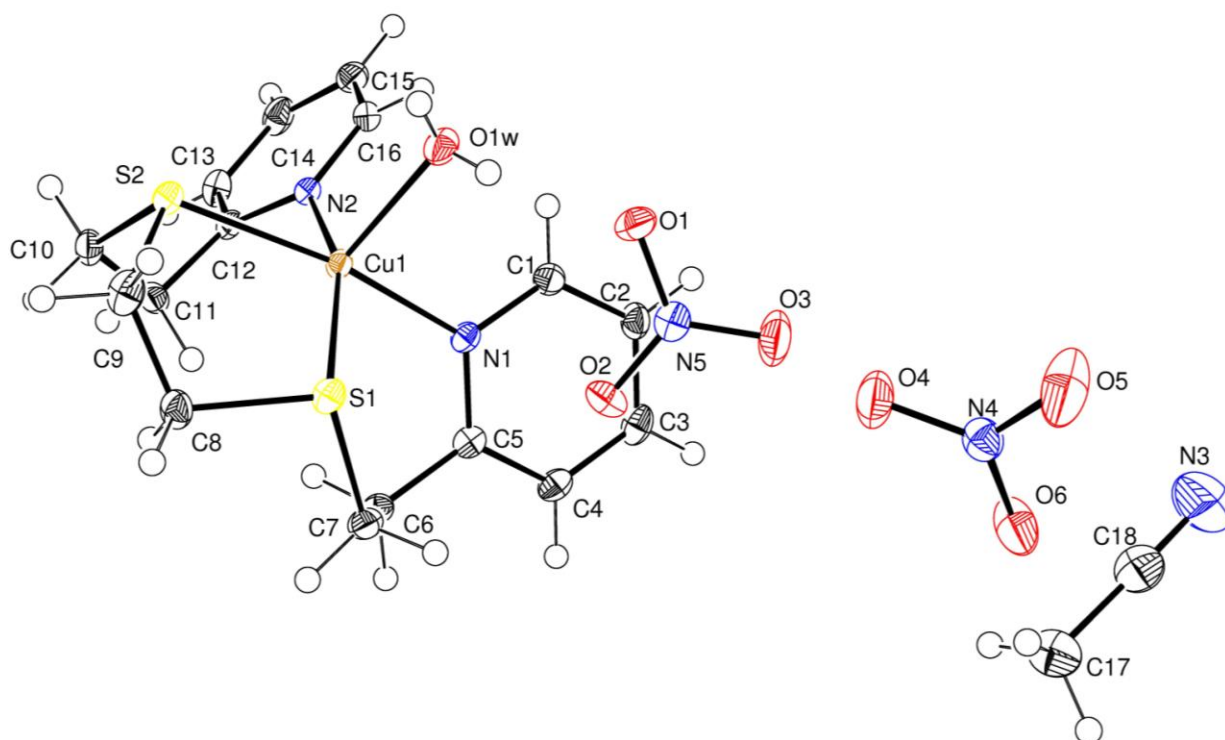


Figura 3.12. Estructura cristalina del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Tabla 3.7. Datos cristalográficos del  $[\text{Cu}(\text{pdto})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 

Datos cristalográficos		
Formula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CuN}_5\text{O}_7\text{S}_2$	
Peso molecular	551.09	
Temperatura	138(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de la celda	$a = 8.8409(5)$ Å	$\alpha = 79.895(4)^\circ$
	$b = 10.8140(5)$ Å	$\beta = 71.500(4)^\circ$
	$c = 13.5141(6)$ Å	$\gamma = 69.817(4)^\circ$
Volumen	1146.86(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.596 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.184 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	570	
Tamaño del cristal	0.5897 x 0.3027 x 0.0791 mm <sup>3</sup>	
Reflexiones colectadas	8086	
Reflexiones independientes	4509 [R(int) = 0.0233]	
GOOF en F <sup>2</sup>	1.061	
R índices finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0741	
R índices (todos los datos)	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0757	

Tabla 3.8. Distancias y ángulos seleccionados del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ 

Compuestos involucrados en el enlace	Distancia de enlace Å	Ángulos de enlace	
N(1)-Cu(1)	2.027	N(2)-Cu(1)-N(1)	92.23(7)
N(2)-Cu(1)	2.017	N(2)-Cu(1)-O(1W)	101.61(7)
O(1W)-Cu(1)	2.134	N(1)-Cu(1)-O(1W)	91.34(7)
S(1)-Cu(1)	2.342	N(2)-Cu(1)-S(1)	159.72(5)
S(2)-Cu(1)	2.349	N(1)-Cu(1)-S(1)	91.39(5)
		O(1W)-Cu(1)-S(1)	98.25(5)
		N(2)-Cu(1)-S(2)	84.82(5)
		N(1)-Cu(1)-S(2)	169.43(5)
		O(1W)-Cu(1)-S(2)	99.19(5)
		S(1)-Cu(1)-S(2)	88.00(2)

La unidad asimétrica del compuesto de coordinación contiene un catión de  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , dos aniones nitrato y una molécula de acetonitrilo, ver figura 3.13.

Los aniones del nitrato y la molécula de acetonitrilo no están dentro de la esfera de coordinación del ión de cobre. En el cristal el empaquetamiento cristalográfico está constituido por dos moléculas asimétricas, es estabilizado por puentes de hidrogeno entre los átomos de  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots$ . La molécula de agua interactúa con dos átomos aceptores de oxígeno de los aniones nitrato, formando los puentes de hidrogeno como se muestra en la figura 3.12 en línea punteada azul-verde. Los valores de las dimensiones de los puentes de hidrogeno se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Geometría de los puentes de hidrogeno ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

D--H $\cdots$ O	D--H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D--H $\cdots$ A
O1W—H1D $\cdots$ O5i	0.74 (3)	1.94 (3)	2.669 (2)	169 (3)
O1W—H1E $\cdots$ O1	0.77 (2)	2.00 (3)	2.754 (3)	166 (2)
C3—H3 $\cdots$ O2ii	0.95	2.55	3.487 (3)	168
C8—H8A $\cdots$ O1iii	0.99	2.54	3.447 (3)	152
C8—H8B $\cdots$ O4iii	0.99	2.55	3.341 (3)	137
C10—H10A $\cdots$ O1iii	0.99	2.43	3.228 (3)	137
C10—H10B $\cdots$ O5iv	0.99	2.45	3.271 (3)	140
C13—H13 $\cdots$ O6iv	0.95	2.42	3.277 (3)	149
C14—H14 $\cdots$ O2v	0.95	2.56	3.220 (3)	127
C16—H16 $\cdots$ O6v	0.95	2.36	3.126 (3)	137
C17—H17A $\cdots$ O6	0.98	2.26	3.145 (3)	150

Códigos de simetría: **(i)**  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; **(ii)**  $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ ; **(iii)**  $x + 1, y, z$ ; **(iv)**  $x + 1, y + 1, z$ ; **(v)**  $x, y + 1, z$ .

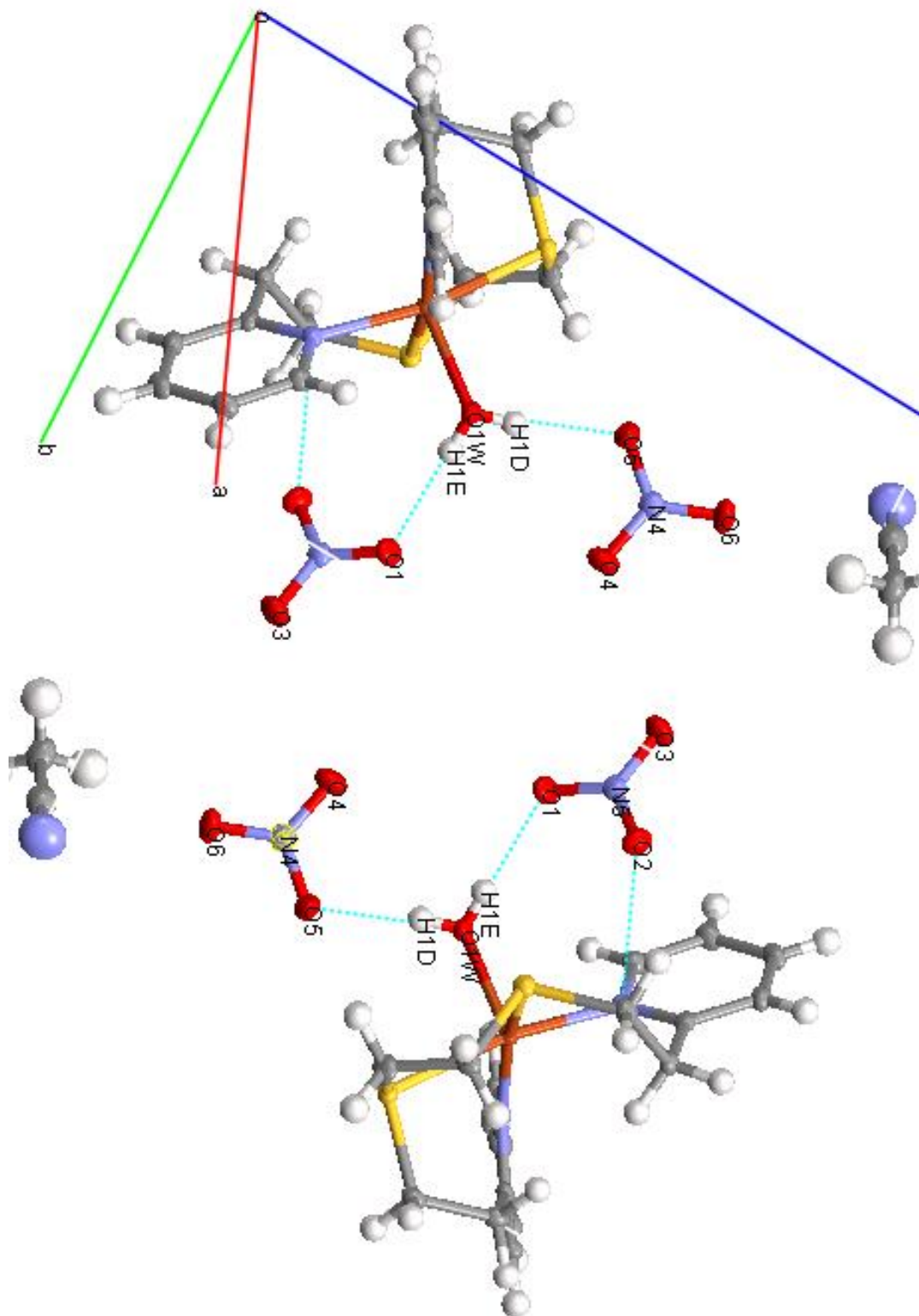


Figura 3.13. Empaquetamiento y puentes de hidrógeno para el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Después de la obtención del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , este se caracterizó en MeCN, con las técnicas de conductividad y UV-Vis para conocer si existe una relación entre el complejo sintetizado y su formación *in situ* a partir de sal precursora.

### 3.3.2.-Conductividad

La figura 3.14 presenta un gráfico de los valores de conductividad molar vs la raíz de la concentración del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , en las cuales se observa también un comportamiento de electrolito débil igual que en su sal precursora.

El valor de  $\Lambda_m$  en MeCN del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  es aproximadamente de  $160 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$  para una concentración 1mM, este valor corresponde a los electrolitos del tipo (1:1), ver tabla 3.2. Esto indica que al disolver en MeCN el complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , experimenta la sustitución de su molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en posición apical por un ión nitrato, el cual en estado sólido se encuentra fuera de la esfera de coordinación [51,50], formándose así la molécula  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{NO}_3)]^+$ .

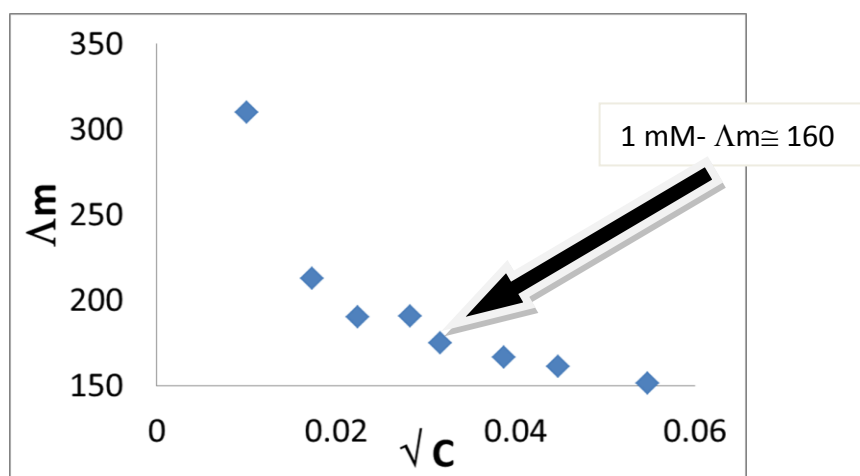


Figura 3.14. Conductividad molar del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  vs  $\sqrt{C}$  en MeCN.

### 3.3.3.-Voltamperometría cíclica

En la figura 3.15 se muestra la respuesta voltamperométrica del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  disuelto en MeCN, en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M en sentido catódico. En este se puede observar dos procesos de reducción  $\text{I}_c$  y  $\text{II}_c$ , con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(\text{I})= 0.2804 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{pc}(\text{II})= -0.9125 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ . Mientras que cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan tres señales de oxidación  $\text{III}_a$ ,  $\text{II}_a$  y  $\text{I}_a$  con valores de  $E_{pa}(\text{III})= -0.1859 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ ,  $E_{pa}(\text{II})= -0.4093 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(\text{I})= 0.4765 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ .

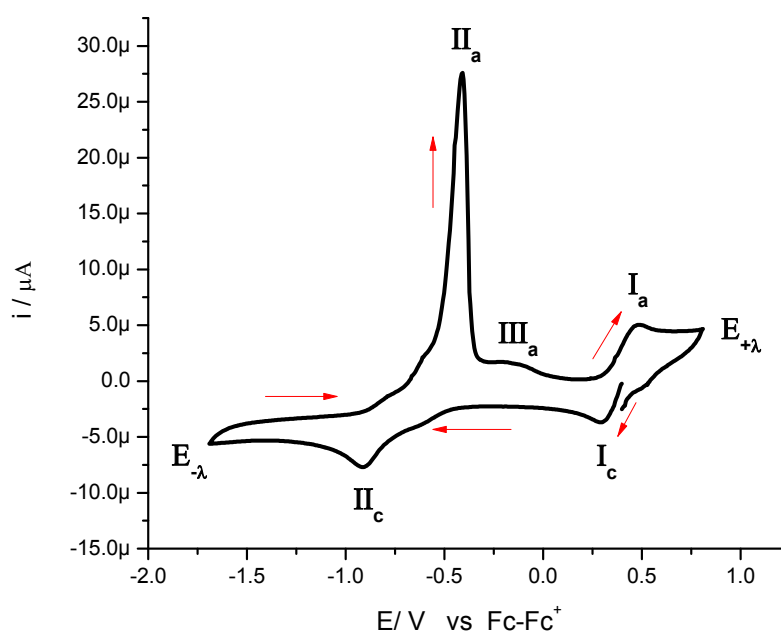


Figura 3.15. Voltamperograma cíclico complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  100 mM obtenido en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Posteriormente se registra la respuesta voltamperométrica en sentido anódico, el cual se muestra en la figura 3.16. En esta se aprecian las mismas señales de reducción que en las registradas cuando el experimento se realiza en sentido catódico, con prácticamente los mismos valores de potenciales de pico. Sin embargo, al hacer la inversión de potencial aparece una señal oxidación nueva y con una corriente de pico pequeña, a un valor de  $E_{pa}= 0.4585 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ . Esta señal se atribuye a la oxidación electroquímica del ión  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-pdto}$  existente al disolver el complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ ,



dados las propiedades estabilizadoras de iones  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en MeCN, y a la capacidad de estabilizar diferentes estados de oxidación por parte del ligante p $\text{dto}$  [40].

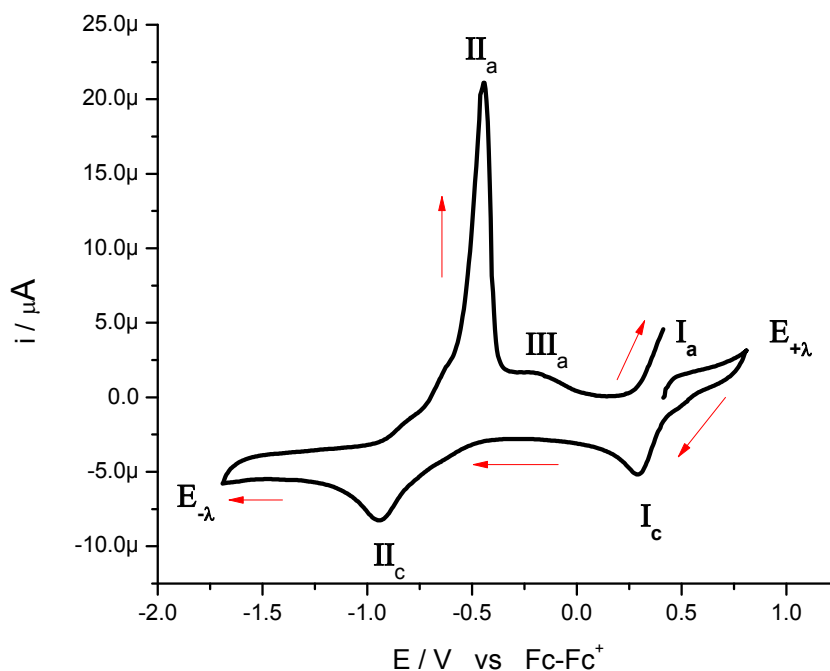


Figura 3.16. Voltamperograma cíclico complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Se realizaron también experimentos de voltamperometría cíclica con inversiones de potencial para el complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ , con la finalidad de evidenciar la dependencia de los picos de reducción y oxidación. En la figura 3.17 y 3.18 se presentan los respectivos voltamperogramas cíclicos para diferentes valores de potenciales de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico. De estos se puede afirmar la dependencia del procesos  $\text{Ic}$  con el  $\text{Ia}$  así como de los procesos  $\text{IIc}$  con los procesos  $\text{IIa}$  y  $\text{IIIa}$ .

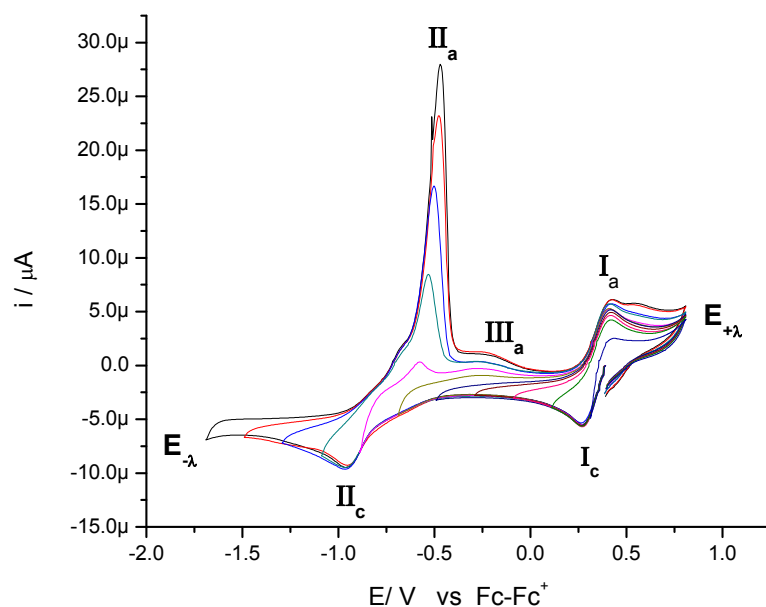


Figura 3.17. Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

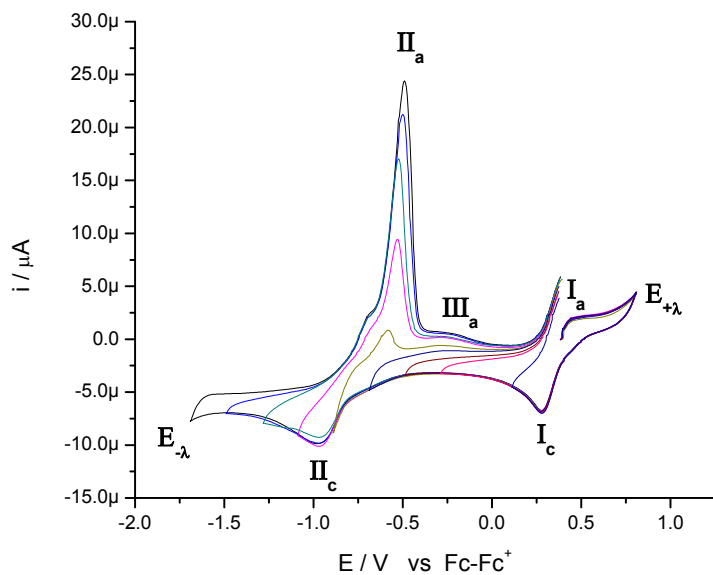


Figura 3.18. Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  [1.6 mM], en MeCN en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Los procesos electroquímicos I y II pueden atribuirse a  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{-pdto}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-pdto} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$ , respectivamente.

En la tabla 3.10 se presentan los valores de potenciales de pico pertenecientes a los procesos electroquímicos I y II, del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

Tabla 3.10 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos del del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  en MeCN.

<b>Cu<sup>II</sup>-pdto</b>					
<b>Proceso I</b>		<b>Ia</b>	<b>Ic</b>		
<b>Cu<sup>II</sup>-pdto +1e ↔ Cu<sup>I</sup>-pdto</b>		<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>ΔE<sub>p</sub></b>	<b>E<sub>1/2</sub>(I)</b>
		0.476	0.280	0.196	0.378
<b>Proceso II</b>		<b>IIa</b>	<b>IIc</b>		
<b>Cu<sup>I</sup>-pdto +1e ↔ Cu</b>		<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>ΔE<sub>p</sub></b>	<b>E<sub>1/2</sub>(II)</b>
		-0.4093	-0.9125	0.5032	-0.660

Una comparación entre los valores de potencial en media onda ( $E_{1/2} = 0.387 \text{ V/ Fc-Fc}^+$ ) del proceso I del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , ver tabla 3.10, con el registrado para la formación del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  *in situ* ( $E_{1/2} = 0.260 \text{ V/ Fc-Fc}^+$ ), ver sección 3.4.2, presentan una diferencia de 0.118 V. Esta diferencia puede estar atribuida a cambios en la esfera de coordinación del cobre al formar el complejo *in situ* con respecto a la disolución directa del complejo aislado.

Posteriormente, se realizaron experimentos tanto espectroscópicos, conductimétricos y electroquímicos en el disolvente DMSO, de la sal de partida  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , de la formación *in situ* del complejo y del producto obtenido  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Esto se realizó con el objeto de estudiar las diferencias e interacciones efectuadas debido al cambio de disolvente.

### 3.4.- Caracterización de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en DMSO

#### 3.4.1.- Espectroscopía de UV-Vis

El espectro electrónico característico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO, se obtuvo utilizando una serie de disoluciones mencionadas en la parte experimental. Todas las disoluciones realizadas presentaron un color azul-verde, el cual aumentaba de

intensidad conforme la concentración también aumentaba. La figura 3.19 presenta los respectivos espectros UV-Vis, en un intervalo de 600 a 1000nm. En esta figura se observa una banda ancha con un máximo en 840 nm, la cual presenta un incremento en su valor de absorbancia conforme aumenta la concentración.

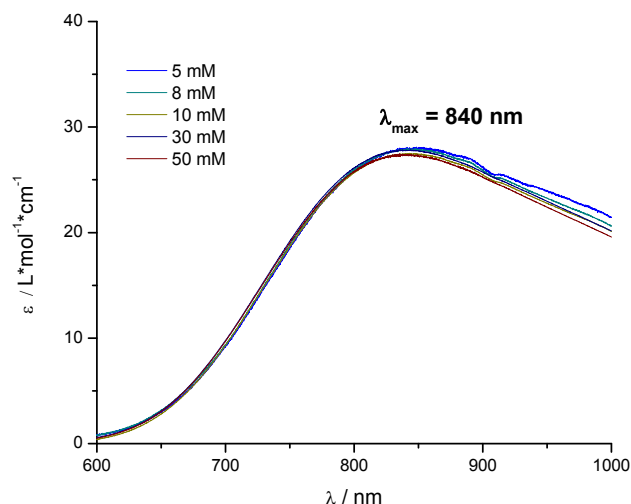


Figura 3.19. Espectro electrónico de absorción UV-vis. de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO

En la tabla 3.11 se presentan los valores de absorbancia y de coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ), de las diferentes disoluciones de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO. Se observa una dependencia directamente proporcional entre la concentración de la sal y el valor de absorbancia a longitud de onda máxima  $\lambda_{\text{max}}$ .

Tabla 3.11 Valores de absorbancia y  $\epsilon$  de las diferentes disoluciones de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Concentración del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / (M)	Absorbancia / (ua)	$\epsilon$ a $\lambda_{\text{max}} = 840\text{nm}$ / (L / mol*cm)
0.003	0.081	27.0
0.005	0.138	27.9
0.010	0.276	27.5
0.030	0.836	27.8
0.050	1.368	27.3

En este caso el valor obtenido de  $\epsilon$ , también se asocia a una transferencia del tipo d-d. [48], con una variación de 2% aproximadamente.

### 3.4.2. - Conductimetría

Aunque en literatura no están reportados datos para conocer el tipo de electrolito en DMSO, se realizó el mismo tratamiento por la similitud de comportamientos de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , en MeCN para su posterior comparación.

De igual forma que en el apartado 3.1.2, de los valores de conductividad específica obtenidos para cada concentración, se obtuvieron valores de conductividad molar.

La figura 3.20 presentan una gráfica de los valores obtenidos de conductividad molar vs la  $\sqrt{C}$ . En esta figura se presenta una dependencia inversamente proporcional entre la concentración y la conductividad molar. Además se resalta el valor de conductividad molar a una concentración de 1 mM de la sal en cuestión.

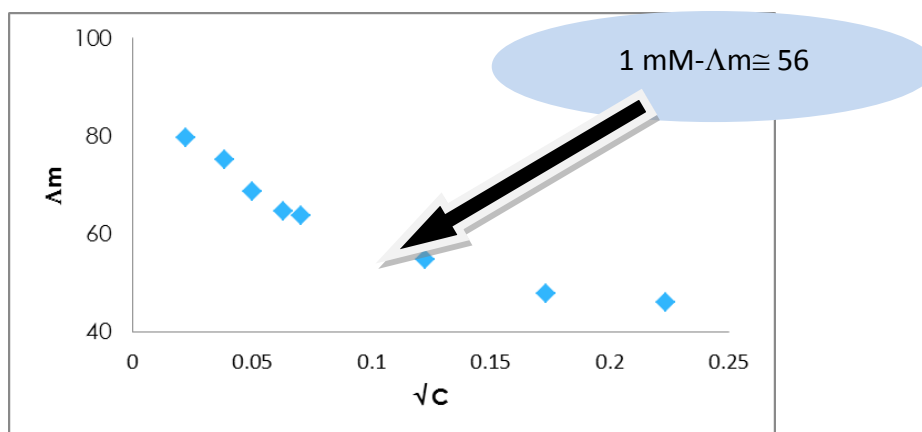


Figura 3.20. Gráfica de conductividad molar del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  vs  $\sqrt{C}$  en DMSO

El valor de  $\Lambda_m$  en DMSO del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , es  $56 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ . Al verificar este valor en la tabla 3.3 y el tipo de disolvente notamos que no existen datos reportados en literatura. Aunque el tipo de comportamiento obtenido, para esta disolución, también muestra una tendencia de electrolito débil característica [49].

### 3.4.3.- Voltamperometría cíclica

En la figura 3.21 se muestra la respuesta voltamperométrica de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  1.6 mM, disuelto en DMSO en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M en sentido

catódico a partir del potencial de circuito abierto en una ventana de potencial de -1.826 a 0.669 V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. En este gráfico se puede observar un proceso de reducción I<sub>c</sub>, con valor de potencial de pico E<sub>pc</sub>(I), de -0.5382, V vs Fc-Fc<sup>+</sup> respectivamente. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan dos señales de oxidación II<sub>a</sub> y la con valores de E<sub>pa</sub>(II)= -0.5664 V vs Fc-Fc<sup>+</sup> y E<sub>pa</sub>(I)= -0.3234 V vs Fc-Fc<sup>+</sup>.

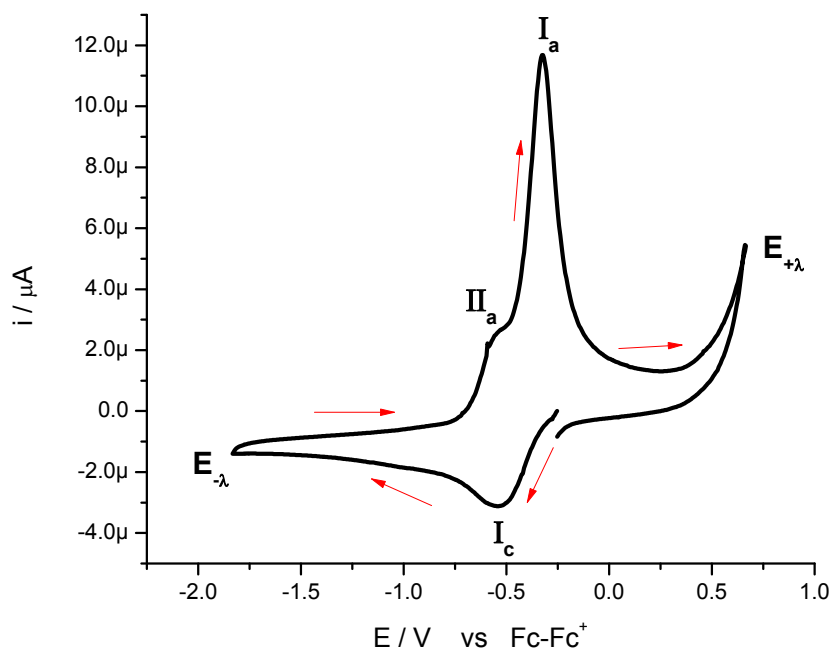


Figura 3.21. Voltamperograma cíclico del Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O [1.6 mM], en DMSO en presencia de TBABF<sub>4</sub> 0.1 M en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s.

Posteriormente, se registra el correspondiente voltamperograma obtenido a partir del potencial de circuito abierto en sentido anódico, el cual se muestra en la figura 3.22, apreciando las mismas señales de reducción y oxidación que las registradas cuando el barrido se realiza en sentido catódico.

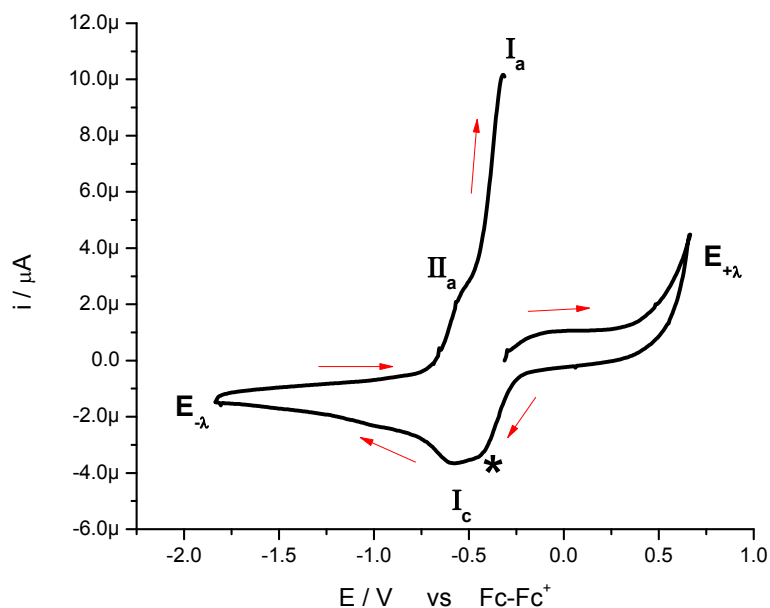


Figura 3.22. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

En la figura 3.23 se presentan los voltamperogramas cíclicos resultantes del estudio de inversión del potencial  $E_{-\lambda}$  sentido catódico, en la cual se observan los mismos procesos de oxidación y reducción antes mencionados. De aquí se observa la relación dependiente del proceso  $I_c$  con los procesos  $I_a$  y  $II_a$ .

Adicionalmente se observa una señal (\*) la cual puede estar asociada a un producto de oxidación de la barrera anódica en el valor de  $E_{+\lambda}$  de 0.669 V vs Fc-Fc+.

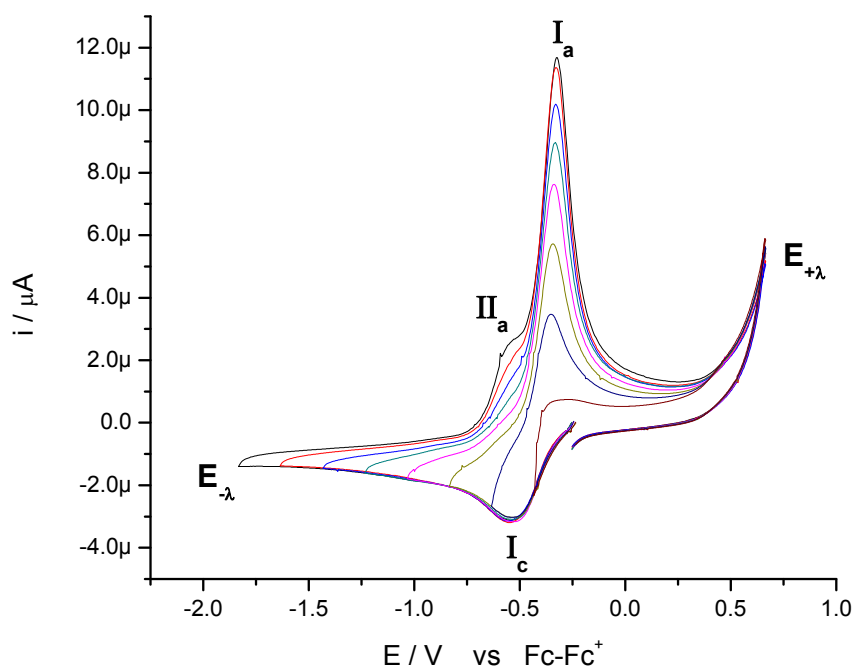


Figura 3.23. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

En la figura 3.24 se muestran los voltamperogramas cíclicos pertenecientes al estudio de inversión del potencial  $E_{-\lambda}$  para el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO en sentido anódico, en el que se observan los mismos procesos y se deduce la misma información cuando se realiza el mismo estudio en sentido catódico.



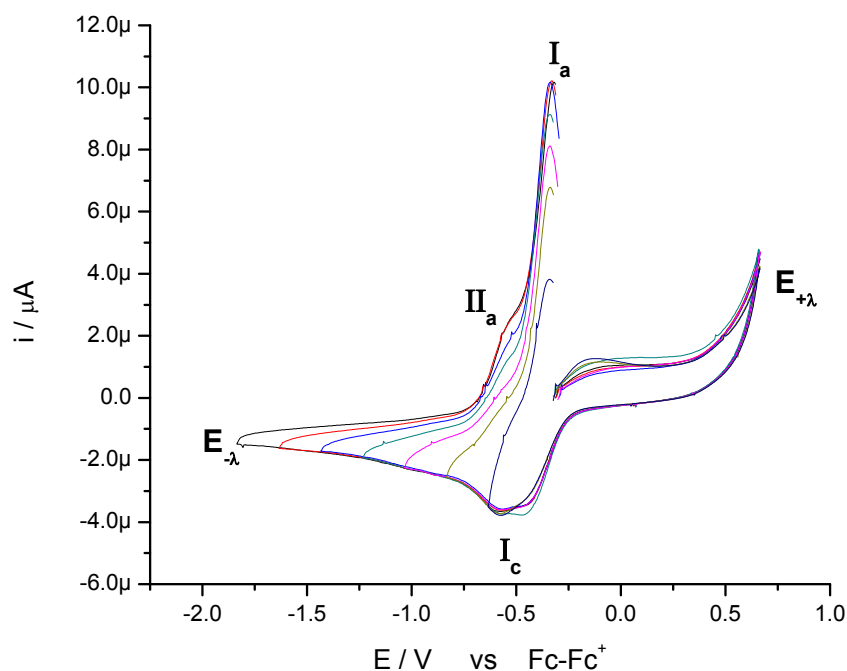


Figura 3.24. Voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido desde  $E_{i=0}$  hacia en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

El proceso electroquímico I puede ser relacionado con la reacción electroquímica  $\text{Cu}^{\text{II}} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}(0)$ , El proceso IIa puede ser asociado también a la redisolución de  $\text{Cu}(0)$  en sitios activos del electrodo con menor energía.

En la tabla 3.12 se presentan los valores de potenciales para el proceso electroquímico designado como I para sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO.

Tabla 3.12 Valores de  $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$ ,  $\Delta E_{\text{p}}$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en DMSO.

<b><math>\text{Cu}^{\text{II}}</math> en DMSO</b>			
<b>Proceso I</b>	<b>Ia</b>	<b>Ic</b>	
<b><math>\text{Cu}^{\text{II}} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}</math></b>			
	<b><math>E_{\text{pa}}</math></b>	<b><math>E_{\text{pc}}</math></b>	<b><math>\Delta E_{\text{p}}</math></b>
	-0.3234	-0.5382	0.2148

### 3.5.- Formación del complejo $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto en DMSO

Con el objeto de estudiar la formación del compuesto de coordinación  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto en DMSO, se realizaron experimentos de espectroscopía de UV-Vis y voltamperometría cíclica.

#### 3.5.1.- Estudio de formación del complejo por espectroscopia de UV-Vis

La figura 3.25 presenta los espectros UV-Vis en DMSO, para diferentes adiciones de pdto 44 mM a una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  2.5 mM, en un intervalo de 600 a 1000nm. En esta misma figura se registran dos señales la primera a 840 nm y la otra en 584 nm. Particularmente esta última señal esta atribuida al efecto Jahn Teller, al formarse el respectivo complejo.

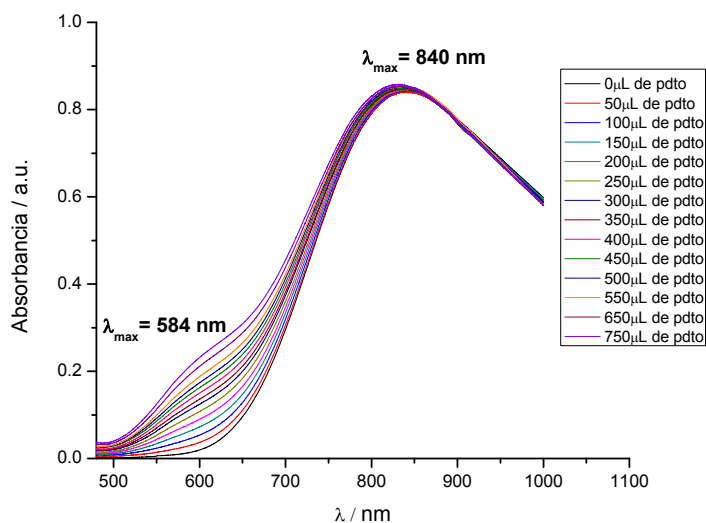


Figura 3.25. Espectro electrónico de absorción UV-vis. del estudio de formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto en DMSO.

Debido a que no fue posible calcular de manera directa mediante la técnica de espectroscopia de UV-Vis, la constante de equilibrio  $K_f$  del compuesto de coordinación  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pdto, se realizaron estudios de formación utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

#### 3.5.2.- Estudio de formación del complejo por Voltamperometría cíclica.

En la figura 3.26, se presentan los voltamperogramas obtenidos para diferentes adiciones de pdto 44 mM a la disolución de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (1.6 mM) en DMSO y en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. En esta figura, se observa un desplazamiento

de los valores de potenciales de pico y cambios en los valores de corrientes de pico, conforme se adiciona el ligante **pdto** a la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ . Una inspección más detallada de esta figura permite apreciar principalmente una disminución de la corriente del proceso  $\text{I}_c$ , conforme se realizan las adiciones de **pdto**, y la aparición de los procesos  $\text{I}'_c$  y  $\text{II}'_c$ .

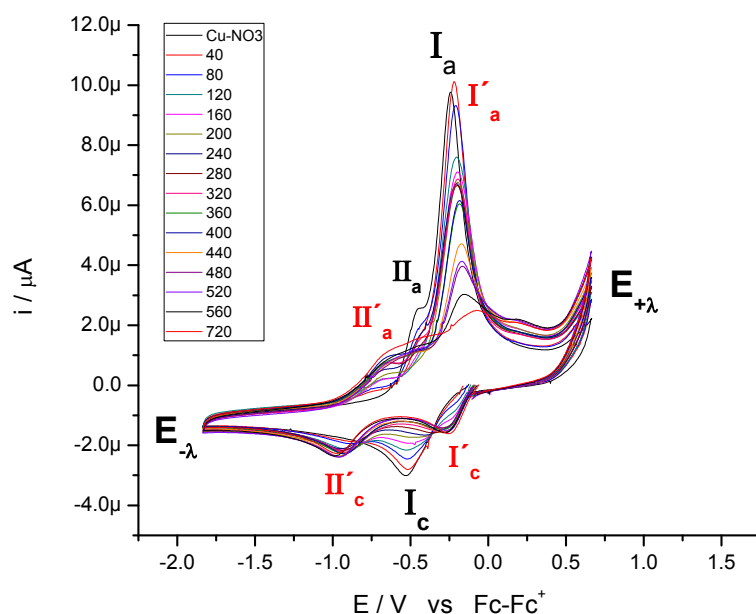


Figura 3.26. Voltamperograma cíclico de la formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  a partir adiciones de **pdto** 44 mM a una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, obtenidos en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Por lo antes mencionado y con la finalidad de resaltar este resultado, se presenta la figura 3.27, la cual muestra dos voltamperogramas; uno perteneciente a la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , (- -) y el otro después de adicionar 1 equivalente, lo cual equivale aproximadamente a 360  $\mu\text{L}$  del ligante **pdto** (---), condición en la cual se encuentra formado en disolución el complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ .

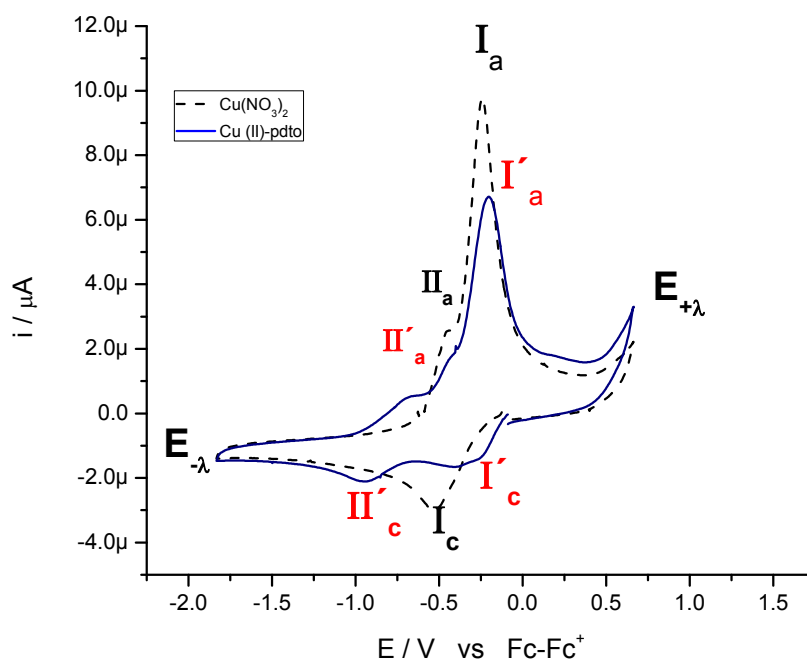


Figura 3.27. Voltamperograma cíclico de la formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  a partir de adiciones de **pdto** 44 mM a una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [1.6 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, obtenidos en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. Vel. de barrido 0.1 V/s

A partir de la figura 3.24 se obtuvieron los valores de corrientes y de potenciales de pico,  $i_{\text{pc}}$  y  $E_{\text{pc}}$  de los procesos **Ic**, **I'c** y **II'c**, los cuales se muestran en las tablas 3.13, 3.14 y 3.15 respectivamente.

Tabla 3.13 Valores de  $E_{\text{pc}}$  e  $i_{\text{pc}}$ , obtenidos del estudio de formación del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  en DMSO por voltamperometría cíclica del proceso **Ic**.

<b>Cu<sup>II</sup> en DMSO</b>			
	Vol de pdto añadido	$E_{\text{pc}}$	$i_{\text{pc}} / \mu\text{A}$
<b>Proceso Ic</b>	0	-0.529	-3.01
	40	-0.518	-2.79
	80	-0.520	-2.44
	120	-0.522	-2.16
	160	-0.518	-1.93
	200	-0.518	-1.72
	240	-0.529	-1.56
	280	-0.527	-1.41
	320	-0.527	-1.30
	360	0.525	-1.20

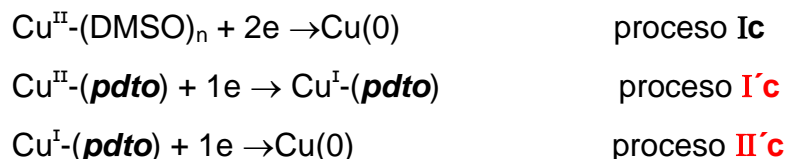
Tabla 3.14 Valores de Epc e ipc, obtenidos del estudio de formación del Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO por voltamperometría cíclica del proceso I<sup>c</sup>.

Cu <sup>II</sup> en DMSO			
Proceso I <sup>c</sup>	Vol de pdto añadido	Epc	ipc / $\mu$ A
	0	-0.256	-0.55
	40	-0.255	-0.65
	80	-0.254	-0.77
	120	-0.254	-1.01
	160	-0.254	-1.16
	200	-0.254	-1.36
	240	-0.254	-1.36
	280	-0.254	-1.38
	320	-0.254	-1.38
	360	-0.256	-1.43
	400	-0.256	-1.49
	440	-0.256	-1.53
	480	-0.256	-1.54
	520	-0.256	-1.56
	560	-0.256	-1.57
	720	-0.256	-1.61

Tabla 3.15 Valores de Epc e ipc, obtenidos del estudio de formación del Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO por voltamperometría cíclica del proceso II<sup>c</sup>.

Cu <sup>II</sup> en DMSO			
Proceso II <sup>c</sup>	Vol de pdto añadido	Epc	ipc / $\mu$ A
	0	-0.92	-1.77
	40	-0.92	-1.84
	80	-0.90	-1.94
	120	-0.91	-2.12
	160	-0.91	-2.15
	200	-0.92	-2.23
	240	-0.92	-2.27
	280	-0.92	-2.27
	320	-0.92	-2.27
	360	-0.92	-2.27
	400	-0.92	-2.27
	440	-0.95	-2.35
	480	-0.95	-2.35
	520	-0.95	-2.39
	560	-0.99	-2.36
	720	-0.97	-2.28

A partir de los resultados presentados anteriormente y en base a las propiedades coordinantes del DMSO, es posible proponer para los principales procesos sus respectivas reacciones electroquímicas:



El comportamiento electroquímico propuesto es similar al observado para la anfolización del Cu(I) en disolución por su complejación con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina o cloruros en agua. Sin embargo, debido a la indefinición de los potencial de media onda de los procesos Ic, I'c y II'c no fue posible determinar la Kf del complejo Cu(II)-pdto en DMSO.

Una vez corroborado mediante las técnicas de UV-Vis y voltamperometría cíclica la formación del complejo de Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO, se prosiguió a tratar de sintetizarlo en este disolvente. Sin embargo, no se logró obtener cristales ni aislar un producto sólido. Por lo tanto, solo se prosiguió a caracterizar en DMSO el producto obtenido de la síntesis en MeCN, [Cu(pdto)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • MeCN con las técnicas ya presentadas anteriormente.

### 3.6.- Caracterización electroquímica del compuesto de coordinación [Cu(pdto)H<sub>2</sub>O](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • MeCN en DMSO

#### 3.6.1.-Conductimetría.

Utilizando lo descrito en el apartado 3.1.2, se procedió a realizar mediciones de conductividad específica del complejo [Cu(pdto)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•MeCN. Con estos valores se calcula la conductividad molar.

La figura 3.28 presenta una gráfica de los valores obtenidos de  $\Lambda_m$  vs la  $\sqrt{C}$ . En esta figura se puede ver una relación inversamente proporcional entre estas variables. Además en esta gráfica se resalta el valor de  $\Lambda_m$  a una concentración de 1mM del

complejo  $76 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ . Los valores de  $\Lambda_m$  en función de  $\sqrt{C}$  muestra una tendencia de electrolito débil [49]. Sin embargo este valor es 30% mayor al obtenido para la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$  en las mismas condiciones, lo cual indica que al disolver el complejo este presenta una mayor tendencia a un electrolito (1:1)

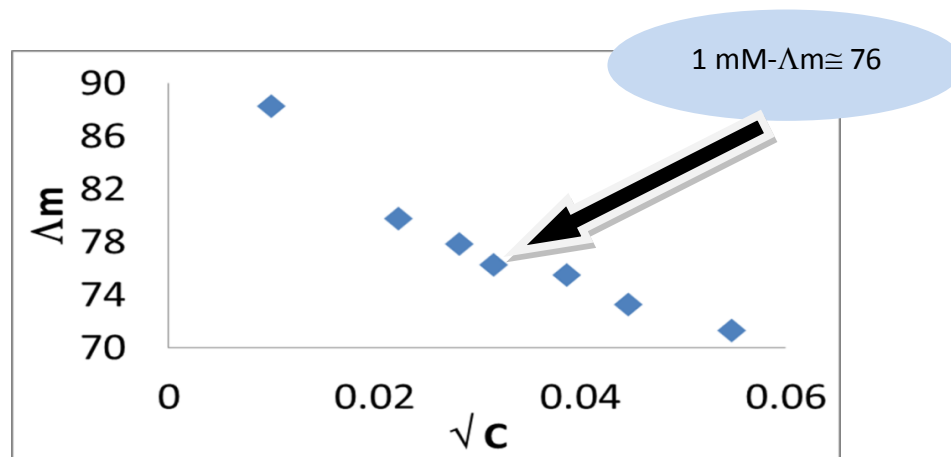


Figura 3.28. Gráfica de conductividad molar del Cu(II)-pdto en DMSO

### 3.6.2.- Voltamperometría cíclica

En la figura 3.29 se muestra la respuesta voltamperométrica del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$  disuelto en DMSO en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M en sentido catódico. En este se pueden observar dos procesos de reducción  $\text{Ic}$  y  $\text{IIc}$ , con valores de potencial de pico  $E_{\text{pc}}(\text{I})$  y  $E_{\text{pc}}(\text{II})$  de -0.3335, y -1.0316V vs  $\text{Fc-Fc}^+$  respectivamente. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan tres señales de oxidación  $\text{II}^*\text{a}$ ,  $\text{IIa}$  y  $\text{Ia}$  con valores de  $E_{\text{pa}}(\text{II}^*\text{a}) = -0.7343 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ ,  $E_{\text{pa}}(\text{IIa}) = -0.3023 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{\text{pa}}(\text{Ia}) \approx 0.0171 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ .

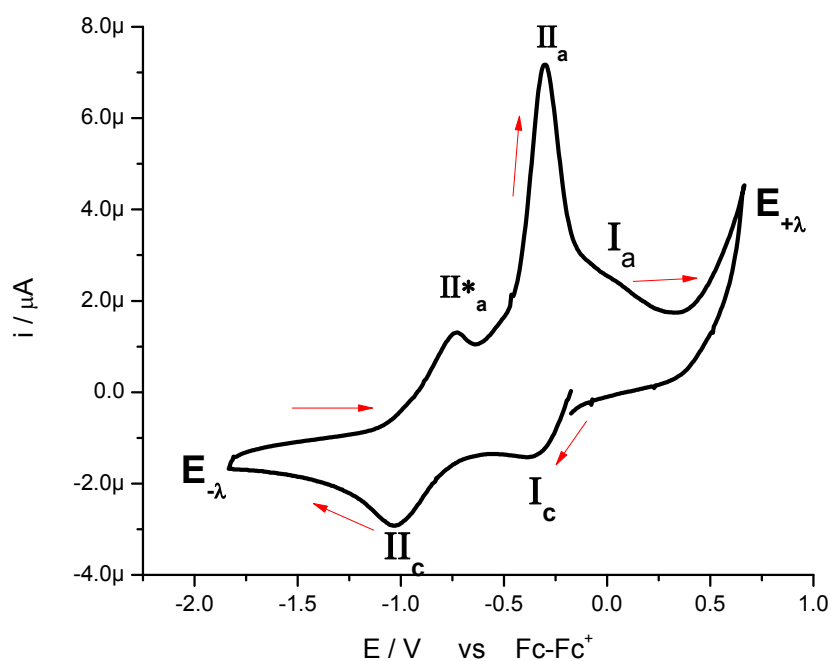


Figura 3.29. Voltamperograma cíclico complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

La respuesta voltamperométrica obtenida en sentido anódico, figura 3.30, presenta el mismo comportamiento cuando el experimento se realiza en sentido catódico, figura 3.27.



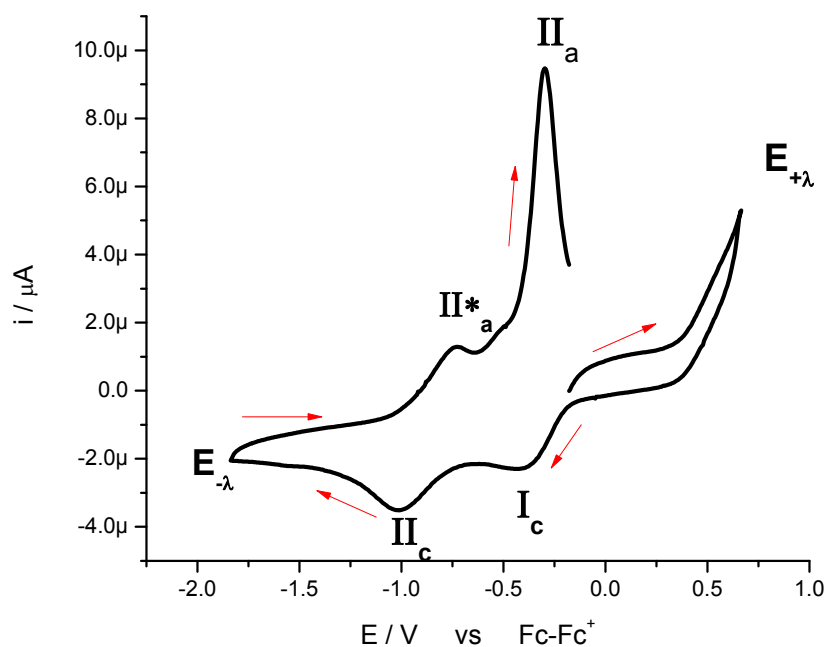


Figura 3.30. Voltamperograma cíclico complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para corroborar la dependencia de los picos de reducción y oxidación respectivamente. En la figuras 3.31 y 3.32 se presentan los voltamperogramas cíclicos resultantes de la variación del potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico, en ambos se observan los mismos procesos de oxidación y reducción así como la dependencia del proceso  $\text{Ic}$  con el proceso  $\text{Ia}$  y del proceso  $\text{IIc}$  con el proceso  $\text{IIa}$  y  $\text{II}^*\text{a}$ .

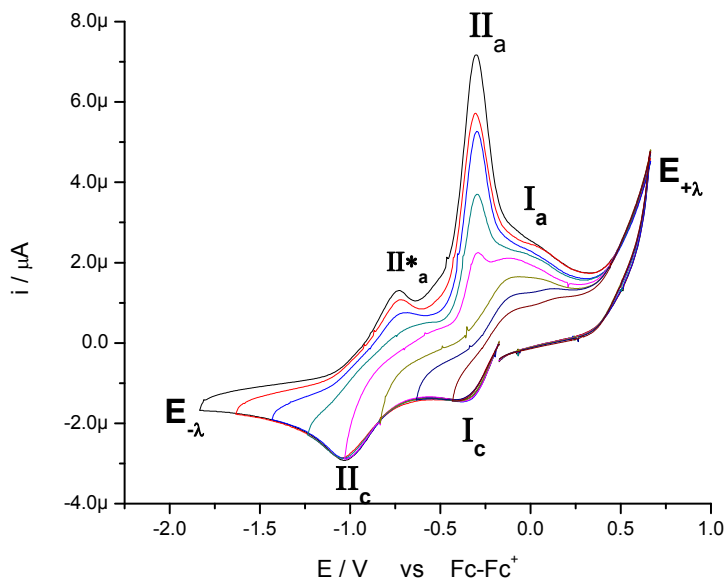


Figura 3.31. Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

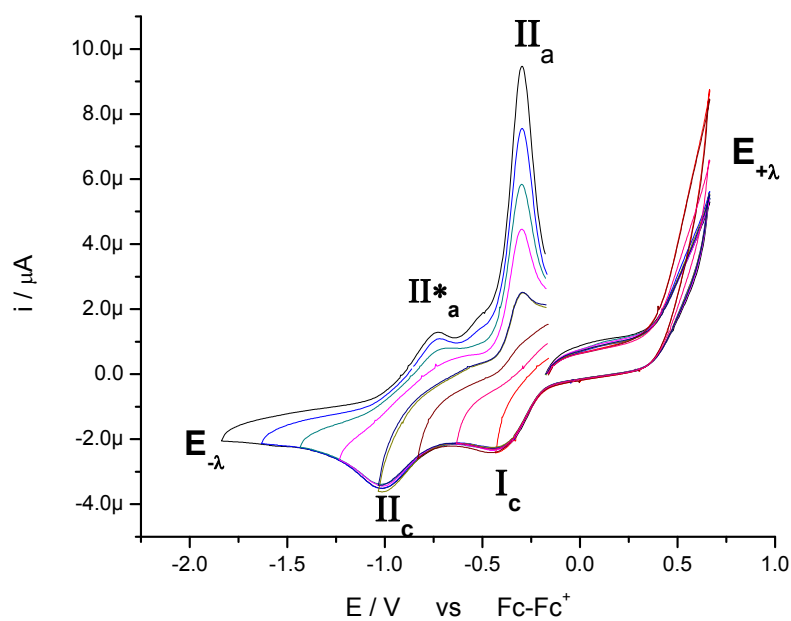
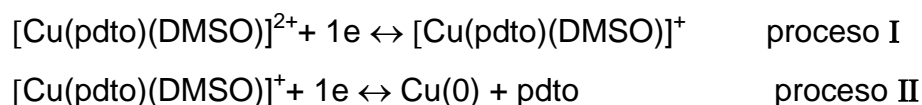


Figura 3.32. Voltamperograma cíclico del complejo  $[\text{Cu}(\text{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$  [1.6 mM], en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Nuevamente, considerando las propiedades coordinantes del DMSO y con los resultados ya presentados, el comportamiento electroquímico del complejo

[Cu(pdto)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•MeCN en DMSO probablemente esté relacionado con los siguientes procesos:



La señal II\*a, puede ser considerada como una redisolución de cobre metálico, en puntos de mayor energía sobre el electrodo. En la tabla 3.16 se presentan los valores de E<sub>pa</sub>, E<sub>pc</sub>, ΔE<sub>p</sub> y E<sub>1/2</sub> correspondientes a los procesos electroquímicos antes mencionados.

Tabla 3.16 Valores de E<sub>pa</sub>, E<sub>pc</sub>, ΔE<sub>p</sub> y E<sub>1/2</sub> de los procesos electroquímicos del complejo [Cu(pdto)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•MeCN en DMSO.

<b>Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO</b>				
<b>Proceso I</b>	<b>Ia</b>	<b>Ic</b>		
<b>Cu<sup>II</sup>-pdto +1e ↔ Cu<sup>I</sup>-pdto</b>	<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>ΔE<sub>p</sub></b>	<b>E<sub>1/2</sub>(I)</b>
	0.017	-0.333	0.351	-0.158
<b>Proceso II</b>	<b>IIa</b>	<b>IIc</b>		
<b>Cu<sup>I</sup>-pdto +1e ↔ Cu</b>	<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>		
	-0.302	-1.032		

Cabe resaltar que al considerar como primera aproximación al potencial de media onda de los procesos E<sub>1/2</sub> I y II como el global del proceso en cuestión no fue posible estimar el valor de la constante de equilibrio K<sub>f</sub> para el complejo Cu<sup>II</sup>-pdto en DMSO, mediante ninguna de las técnicas empleadas.

### 3.7.- Caracterización electroquímica del ión superóxido en condiciones anhidras en DMSO

Para conocer los procesos redox del ión superóxido, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica de la sal KO<sub>2</sub>, en presencia del éter corona/18-corona-6 en DMSO, tanto en sentido catódico como en sentido anódico.

En la figura 3.33 se muestra la respuesta voltamperométrica del ión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) en DMSO en presencia de electrolito soporte TBABF<sub>4</sub> 0.1 M en sentido anódico. En este se pueden observar un proceso de oxidación **Ia** con valor de potencial de pico anódico  $E_{pa}(\mathbf{Ia}) = -0.1359$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Adicionalmente se observan dos procesos de reducción **Ic** con valor de potencial de pico catódicos  $E_{pc}(\mathbf{Ic}) = -0.3359$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup> y  $E_{pc}(\mathbf{IIc}) = -0.7031$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Este comportamiento permite establecer a los procesos **Ia** y **Ic** como dependientes, así como una reacción acoplada al proceso **IIc**, indicando un mecanismo EC. [41]

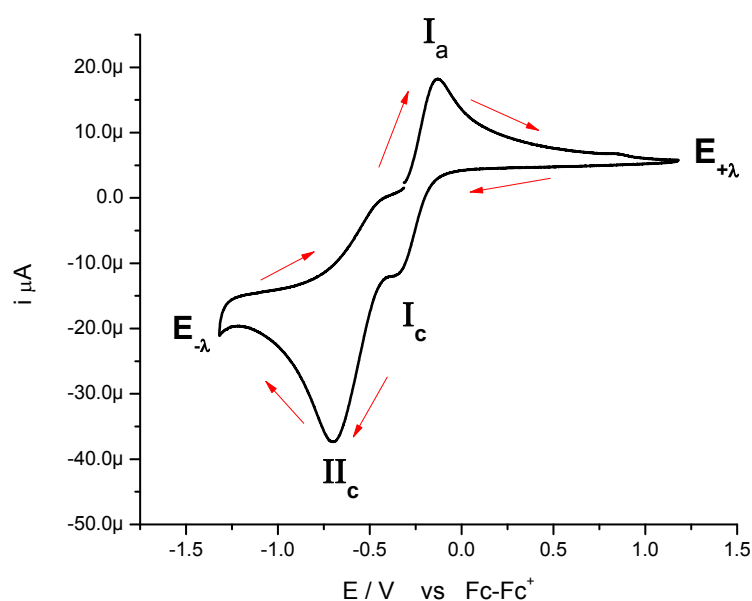


Figura 3.33. Voltamperograma del  $KO_2$  [2.5 mM] en DMSO en presencia de TBABF<sub>4</sub> 0.1 M y 2 equivalentes de éter corona/18-corona-6. La respuesta se obtuvo  $E_{i=0}$  en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

La respuesta voltamperométrica del  $O_2^{\bullet-}$  obtenido en sentido catódico se presenta en la figura 3.34. En este registran un procesos de reducción **IIc**, con valor de potencial de pico de  $E_{pc}(\mathbf{IIc}) = -0.8539$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan dos señales de oxidación **Ia** **I'a** con valores de  $E_{pa}(\mathbf{I}) = 0.0367$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup> y  $E_{pa}(\mathbf{I'a}) = 0.7171$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Nuevamente es posible asociar una reacción acoplada al proceso **IIc**, la cual afecta el proceso **Ia** y **I'a**.

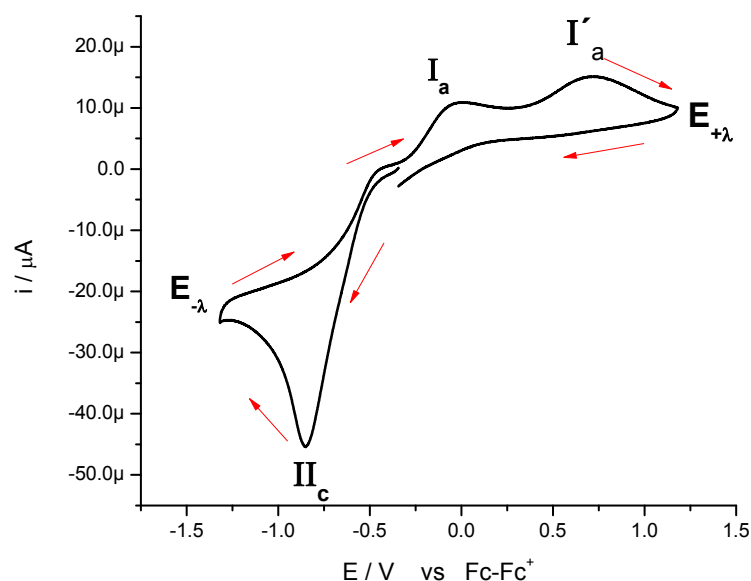


Figura 3.34. Voltamperograma del  $\text{KO}_2$  [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M y 2 equivalentes de éter corona/18-corona-6. En sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Con base a lo reportado en la literatura y para el objeto de este trabajo se identifica al proceso I con la reacción electroquímica cuasi-reversible  $\text{O}_2^{\cdot -} \leftrightarrow \text{O}_2 + 1\text{e}^-$ , y al proceso **IIc** con una reacción electroquímica, con una reacción química acoplada (EC), haciendo el proceso global irreversible  $\text{O}_2^{\cdot -} + 1\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOOH}$  [41].

Tabla 3.17 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos del  $\text{O}_2^{\cdot -}$ , en DMSO

<b><math>\text{O}_2^{\cdot -}</math> en DMSO anódico</b>		
<b>Proceso I</b>	<b>Ia</b>	<b>Ic</b>
<b><math>\text{O}_2^{\cdot -} \leftrightarrow \text{O}_2 + 1\text{e}^-</math></b>		
	<b><math>E_{pa}</math></b>	<b><math>E_{pc}</math></b>
	-0.135	-0.3359
<b>Proceso II</b>		<b>IIc</b>
<b><math>\text{O}_2^{\cdot -} + 1\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOOH}</math></b>		
		<b><math>E_{pc}</math></b>
		0.7171

Para poder establecer el tiempo de vida útil de las disoluciones del ión superóxido en los experimentos voltamperométricos, se realizaron una serie de registros voltamperométricos en función del tiempo.

### 3.7.1.- Estabilidad del ión superóxido

La figura 3.35 presenta las voltamperometrías cíclicas correspondientes a una disolución del ión  $O_2^-$  2.5 mM en DMSO, en presencia de electrolito soporte TBABF<sub>4</sub> 0.1 M en sentido catódico a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, registrado a diferentes tiempos.

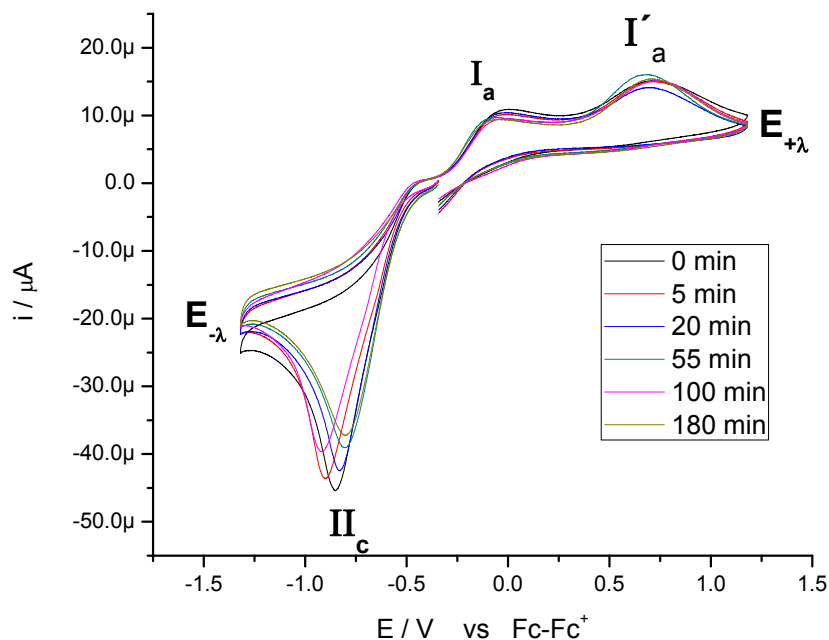


Figura 3.35. Voltamperograma en función del tiempo de estabilidad del  $KO_2$  [2.5 mM] en DMSO en presencia de TBABF<sub>4</sub> 0.1 M y 2 equivalentes de éter corona/18-corona-6. La respuesta se obtuvo  $E_{i=0}$  en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Se puede notar que los procesos **Ia** y **I'a**, presentan valores de corriente prácticamente independientes del tiempo. Por otro lado el proceso **IIc**, presenta un desplazamiento en los potenciales de pico con una variación de 5.5% y un decremento en la corriente asociada al proceso, la cual varía un 18%, sin una tendencia en particular.

Posteriormente se realizan los mismos experimentos, en este caso con una dirección de barrido anódica, los cuales se presentan en la figura 3. 36.

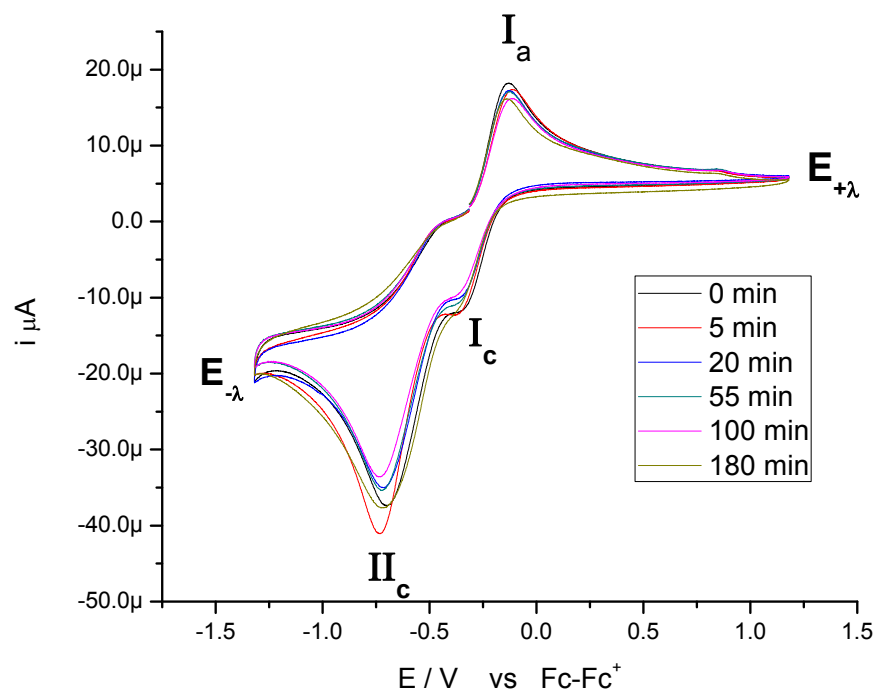


Figura 3.36. Voltamperograma en función del tiempo del  $\text{KO}_2$  [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M y 2 equivalentes de éter corona/18-corona-6. En sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Nuevamente, se puede notar que los procesos  $\text{I}_c$  y  $\text{I}_a$ , no presentan variaciones ni en su potencial de pico ni en su corriente de pico al cambiar el tiempo. Por lo antes expuesto, se puede inferir que es posible estabilizar al ión superóxido durante aproximadamente tres horas.

Una vez establecido las condiciones donde se logra estabilizar al ión superóxido en DMSO, se procede a trabajar con la sal precursora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  en DMSO, en condiciones anhidras, para evitar en lo mayor posible la reacción entre las moléculas del agua con el ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).

### 3.8.- Caracterización electroquímica del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones anhidras en DMSO

En la figura 3.37 se muestra la respuesta voltamperométrica de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidro 2.5 mM, en DMSO en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M en sentido catódico. En este se pueden observar dos procesos de reducción  $\text{I}_c$  y  $\text{II}_c$ , con valores de potenciales de pico  $E_{pc}(\text{I}_c) = -0.4987 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{pc}(\text{II}_c) = -0.7295 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ . Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan dos señales de oxidación  $\text{II}_a$  y  $\text{I}_a$  con valores de  $E_{pa}(\text{II}_a) = -0.4417 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(\text{I}_a) = -0.2764 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ .

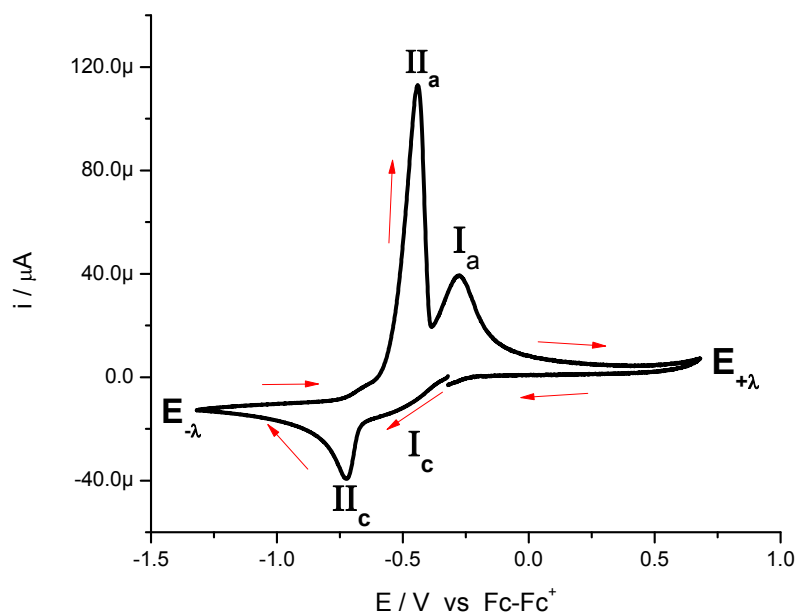


Figura 3.37. Voltamperograma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro en DMSO, en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M En sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

La figura 3.38 muestra el voltamperograma cíclico típico de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en condiciones anhidras de DMSO en sentido anódico, en el cual se aprecian las mismas señales de reducción y oxidación que en sentido catódico, con la excepción de la definición incompleta de la señal  $\text{I}_a$ , atribuido a la ausencia en disolución de especies de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .



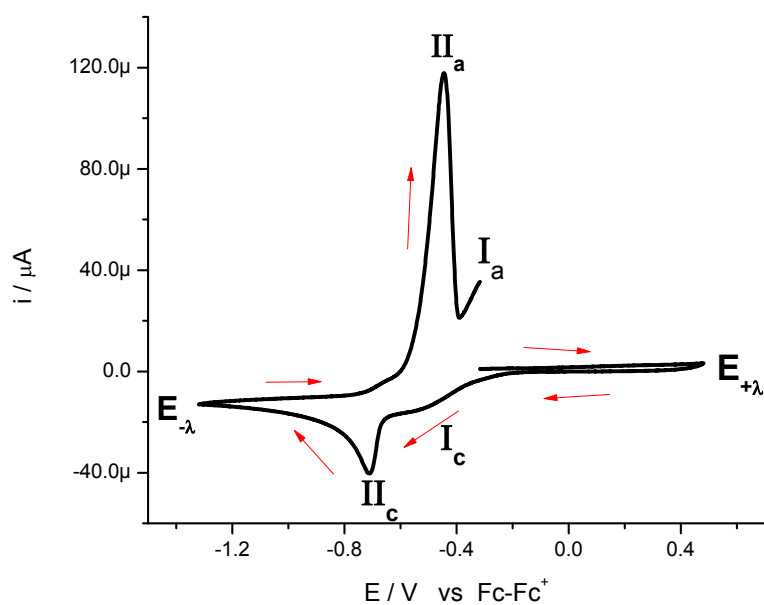


Figura 3.38. Voltamperograma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro en DMSO, en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. En sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para establecer la dependencia entre las señales de reducción y oxidación. En las figuras 3.39 y 3.40 se presentan los voltamperogramas cíclicos resultantes de la variación del potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico. De estas figuras se infiere la dependencia entre los procesos  $I_c$  y  $I_a$ , así como del proceso  $II_a$  con el proceso  $II_c$ .

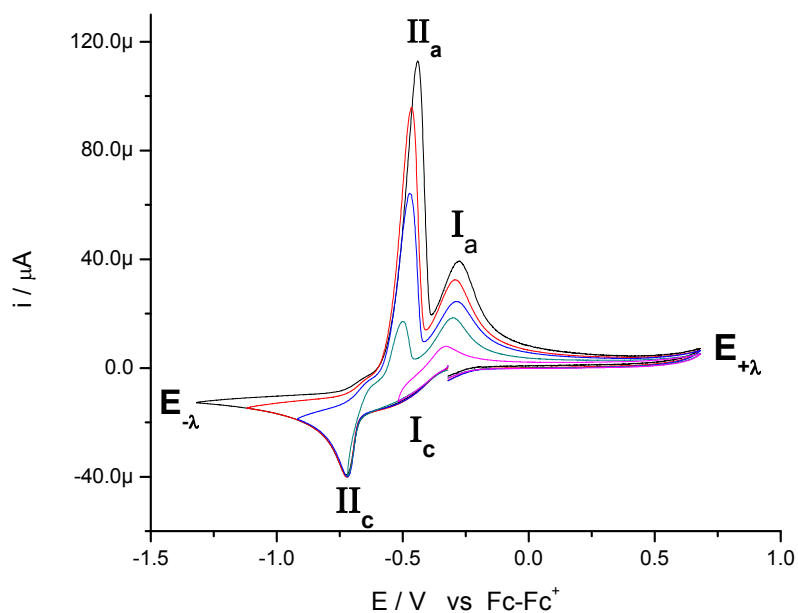


Figura 3.39. Voltamperograma cíclico de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M. En sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s.

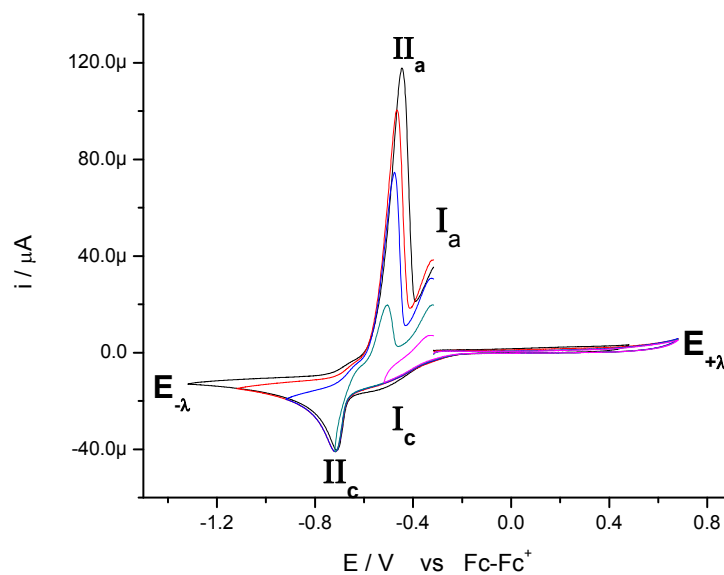


Figura 3.40. Voltamperograma cíclico de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s.

El comportamiento electroquímico del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidro en DMSO, se resume en la tabla 3.18 y a diferencia del registrado para la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  en menor

concentración y en presencia de agua, ver sección 3.7.3, permite observar la reducción a cobre metálico en dos pasos  $\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ , procesos I y II. Adicionalmente se observa la presencia de una especie de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , después de la redisolución del depósito (señal Ic), así como una respuesta con cinéticas electroquímicas lenta y rápida para los procesos **Ic** y **IIc** respectivamente.

Tabla 3.18 Valores de  $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$ ,  $\Delta E_{\text{p}}$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidra en DMSO.

<b>Cu<sup>II</sup> anhidro en DMSO</b>				
<b>Proceso I</b>	<b>Ia</b>	<b>Ic</b>		
<b>Cu<sup>II</sup> +1e → Cu<sup>I</sup></b>	<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>Δ E<sub>p</sub></b>	<b>E<sub>1/2</sub></b>
	-0.2764	-0.4987	0.2223	-0.38755
<b>Proceso II</b>	<b>IIa</b>	<b>IIc</b>		
<b>Cu<sup>I</sup> +1e → Cu(0)</b>	<b>E<sub>pa</sub></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>		
	-0.4417	-0.7295		

### **3.9.-Estudio electroquímico de la mezcla $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones anhidras con el ión superóxido en DMSO.**

Una vez establecido el comportamiento electroquímico en DMSO del ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidro, se procede a registrar la respuesta electroquímica su mezcla de reacción. En la figura 3.41 se muestra la respuesta voltamperométrica de una mezcla de 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  2.5 mM con 10 mL de ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) 2.5 mM, en presencia de electrolito soporte TBABF<sub>4</sub> 0.1 M en sentido catódico. En este se puede observar un proceso de reducción Ic, con valor de potencial de pico  $E_{\text{pc}}(\text{Ic})$ , de -0.5991V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan dos señales de oxidación Ia y IIa con valores de  $E_{\text{pa}}(\text{Ia}) = -0.2733\text{V}$  vs Fc-Fc<sup>+</sup> y  $E_{\text{pa}}(\text{IIa}) = -0.4849\text{V}$  vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Cabe resaltar que no se observan las respectivas señales electroquímicas del ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y de la segunda señal de reducción del cobre  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ .

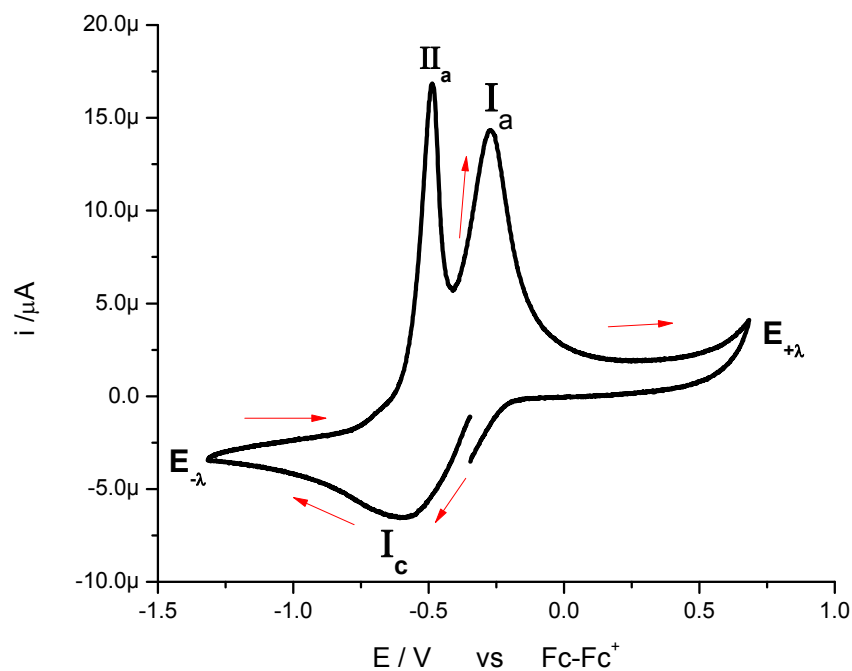


Figura 3.41 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^*$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Cuando se realiza el respectivo experimento voltamperométrico en sentido anódico, figura 3.42, se aprecian señales de reducción y oxidación similares a las que se registran cuando el experimento se realiza en sentido catódico.

De igual manera se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica, variando el potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico, tal como se muestra en las figuras 3.43 y 3.44. En estas, se observa que la señal de oxidación  $I_a$  empieza a registrarse a partir de la mitad de la onda del proceso  $I_c$ , mientras que el proceso  $II_a$ , se registra después del potencial del pico del proceso  $I_c$ . Este resultado indica que el proceso de reducción  $\text{Cu}^{\text{II}} + 1e \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  se encuentra a la mitad del pico de la onda  $I_c$ , y el proceso  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1e \rightarrow \text{Cu}(0)$  a potenciales mayores al potencial de pico de esta misma onda. Sin embargo, dado que no se definen dos picos, el proceso  $I_c$  involucra el paso global  $\text{Cu}^{\text{II}} + 2e \rightarrow \text{Cu}(0)$ . En la tabla 3.19 se muestra un resumen de los procesos electroquímicos antes mencionados.

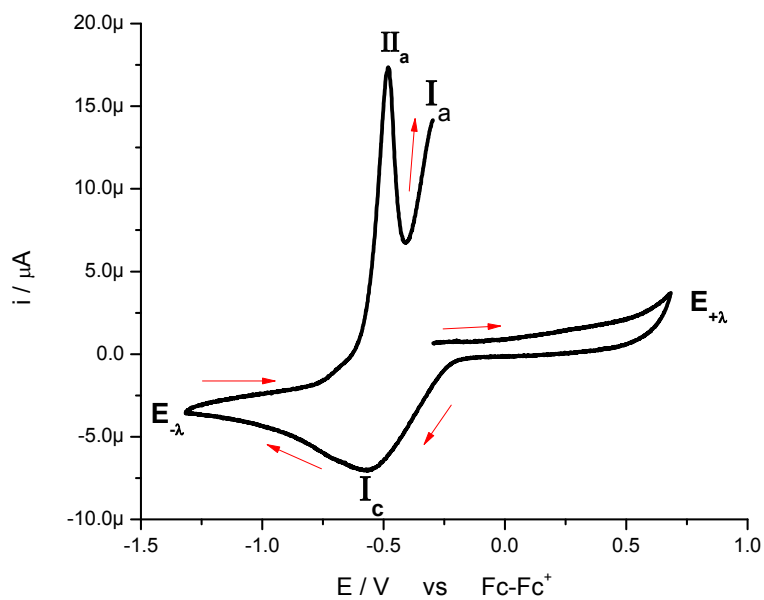


Figura 3.42 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^*$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

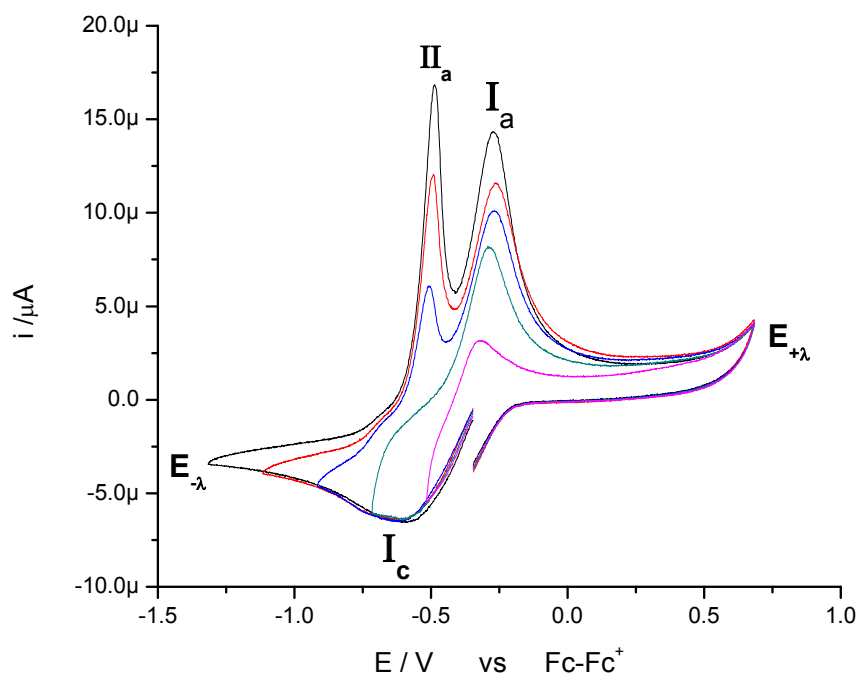


Figura 3.43 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^*$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico, con inversión de  $E_{-λ}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

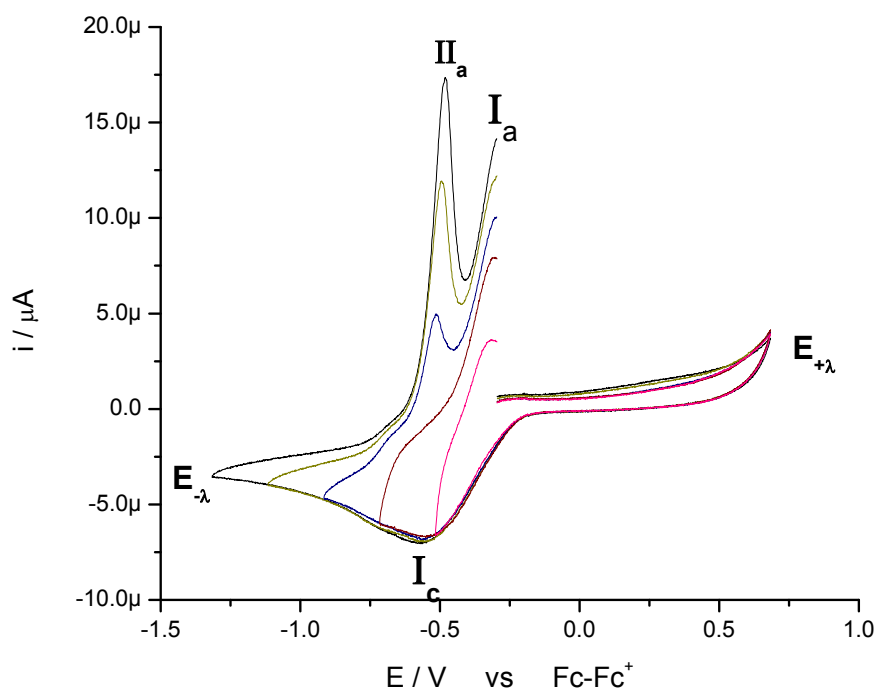


Figura 3.44 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^*$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  100 mM, en sentido anódico, con inversión de  $E_{\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Tabla 3.19 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^*$ ) [2.5 mM]

Mezcla de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (anhidro) con el ión superóxido en DMSO	
<b>Proceso Ic</b>	<b>Epc</b>
$\text{Cu}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	-0.5685
<b>Proceso Ia</b>	<b>Epa</b>
$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^-$	-0.4801
<b>Proceso IIa</b>	<b>Epa</b>
$\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e}^-$	-0.3112

Con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico de los componentes solos y de su mezcla, se construyen gráficas de corriente normalizada con la concentración, ver figuras 3.45 y 3.46. Estas figuras presentan las voltamperometrías

características del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidro (—), del ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (—) y de su mezcla entre ellos (—), tanto en dirección anódica como catódica.

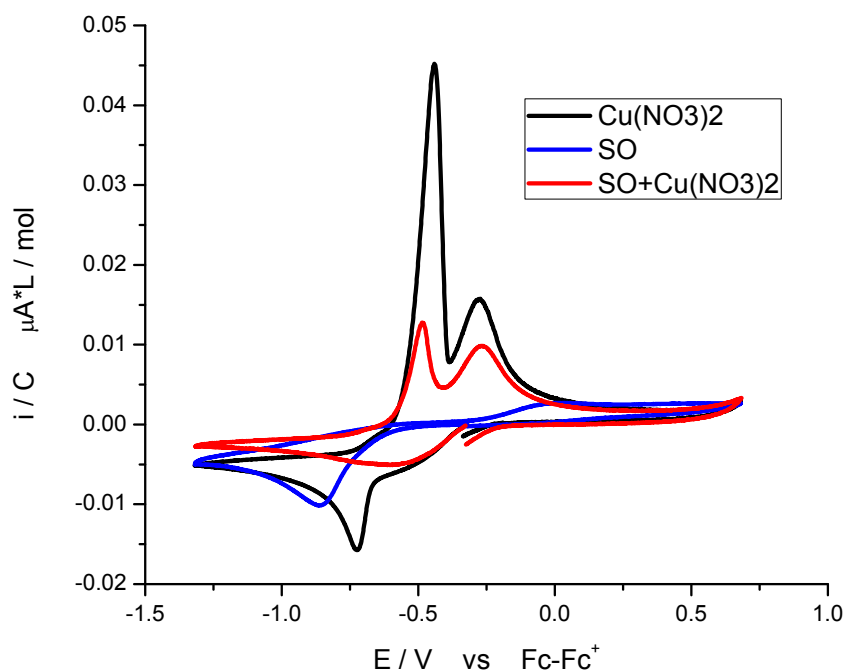


Figura 3.45 Comparación de la respuesta voltamperométrica normalizada a la concentración del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidro, 2.5 mM (—), el ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), 2.5 mM (—), y su mezcla 1.25 mM (—), en sentido catódico.

En esta figura se observa una similitud entre la respuesta electroquímica de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidra y la mezcla de reacción, con disminución en los valores corrientes de pico y la modificación de la forma del pico del segundo proceso de reducción del cobre. También se aprecia de una manera más clara, que la reducción electroquímica  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , se presenta en valor de potencial situado entre los potenciales de los procesos redox pertenecientes al ión superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-} \leftrightarrow \text{O}_2 + 1e^-$  y  $\text{O}_2^{\bullet-} + 1e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOOH}$ . Este hecho es fundamental para proponer un mecanismo tipo SOD.

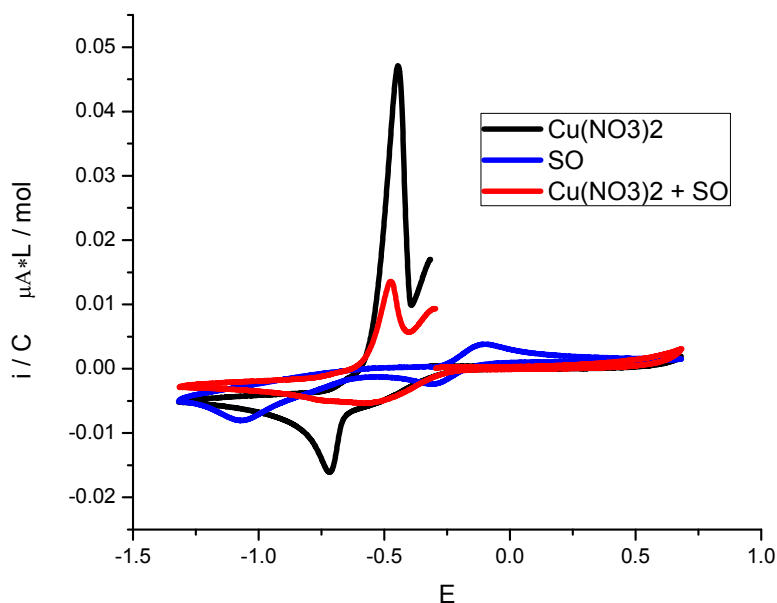


Figura 3.46 Comparación de la respuesta voltamperométrica normalizada a la concentración del  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$  anhidro (—), el ión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (—), y su mezcla (—), en sentido anódico.

Hasta este punto se ha logrado establecer y evidenciar mediante técnicas electroquímicas la reacción entre el ion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y especies de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . De acuerdo al resultado que se presenta en las graficas de voltamperometría cíclica se puede inferir que la reacción entre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  anhidra y el ión  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , presenta un mecanismo catalítico tipo SOD, debido a una ausencia de la señal característica del  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Debido al objetivo principal de este trabajo, es necesario entonces estudiar esta misma reacción pero con la especie de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de interés, el complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ , el cual se presenta a continuación.

### 3.10.- Caracterización electroquímica del complejo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ en condiciones anhidras en DMSO

En la figura 3.47 se muestra la respuesta voltamperométrica de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  2.5 mM obtenido *in situ*, en condiciones anhidras en DMSO en presencia de electrolito soporte  $\text{TBABF}_4$  0.1 M en sentido catódico. En este se puede observar dos procesos de reducción  $\text{Ic}$  y  $\text{IIc}$ , con valores de potenciales de pico  $E_{\text{pc}}(\text{Ic}) = -0.5577$  V vs  $\text{Fc-Fc}^+$  y



$E_{pc}(\text{IIc}) = -1.3416 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ . Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan cuatro señales de oxidación  $\text{II}^*\text{a}$ ,  $\text{IIa}$ ,  $\text{Ia}$ , y  $\text{III}^*\text{a}$  con valores de  $E_{pa}(\text{II}^*\text{a}) = -0.6536 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ ,  $E_{pa}(\text{IIa}) = -0.2649 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ ,  $E_{pa}(\text{III}^*\text{a}) = -0.1495 \text{ V vs Fc-Fc}^+$  y  $E_{pa}(\text{Ia}) = 0.3813 \text{ V vs Fc-Fc}^+$ .

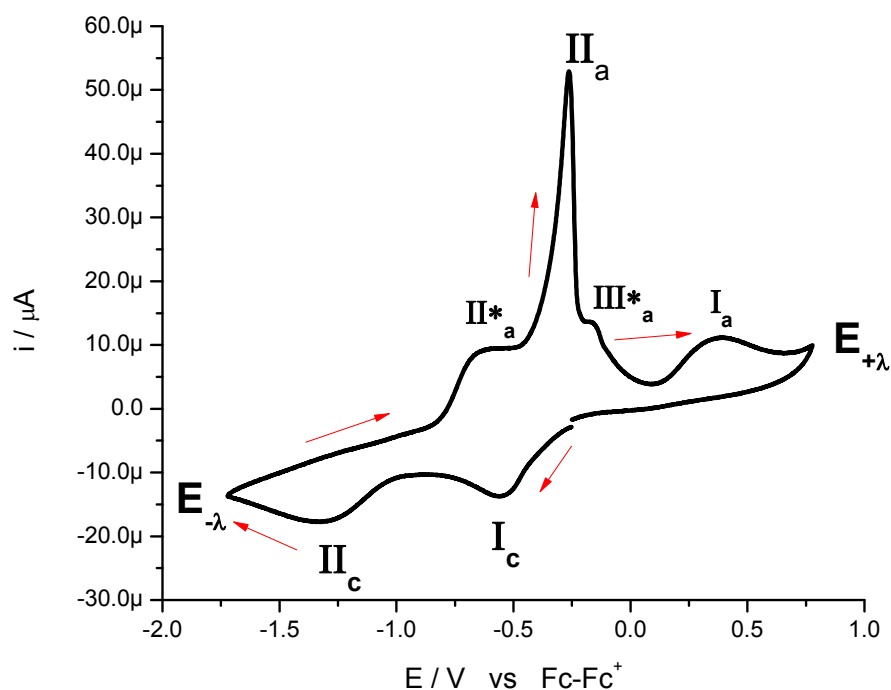


Figura 3.47 Voltamperograma cíclico del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [2.5 mM] en condiciones anhidras, en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M obtenido en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s.

La figura 3.46 muestra un voltamperograma cíclico del  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  anhidro en sentido anódico, en el cual se aprecian las mismas señales de reducción que en sentido catódico y las dos señales de oxidación,  $\text{II}^*\text{a}$  y  $\text{IIa}$ .

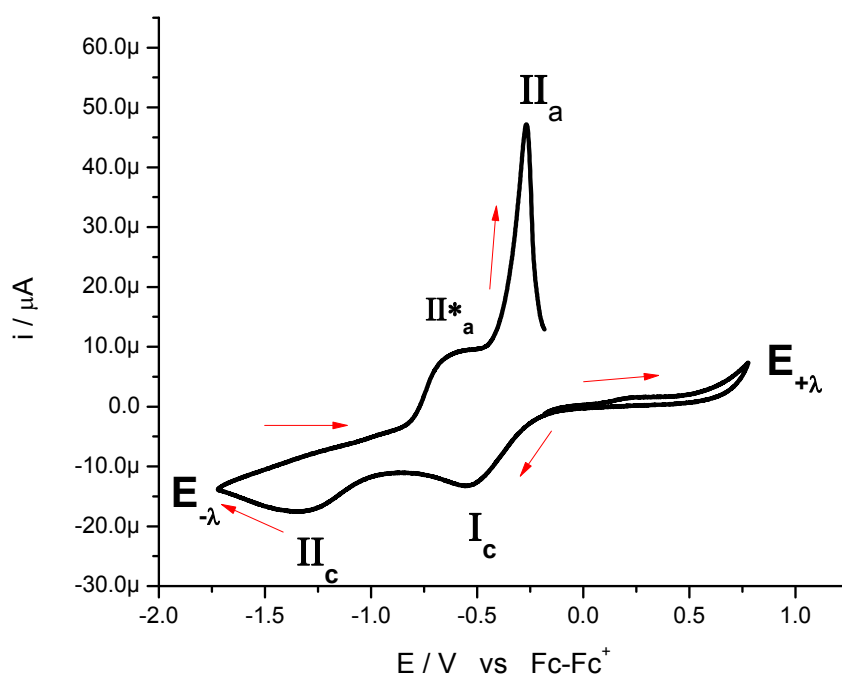


Figura 3.48 Voltamperograma cíclico del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [2.5 mM] en condiciones anhidras, en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s.

En la figura 3.49 y 3.50 se presentan los voltamperogramas cíclicos resultantes de la variación del potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  en sentido anódico y catódico, observándose la dependencia de los procesos  $\text{III}^*a$  y  $\text{I}a$  con el proceso  $\text{I}c$ , así como la dependencia de los procesos  $\text{II}^*a$  y  $\text{II}a$  con el proceso  $\text{II}c$ .

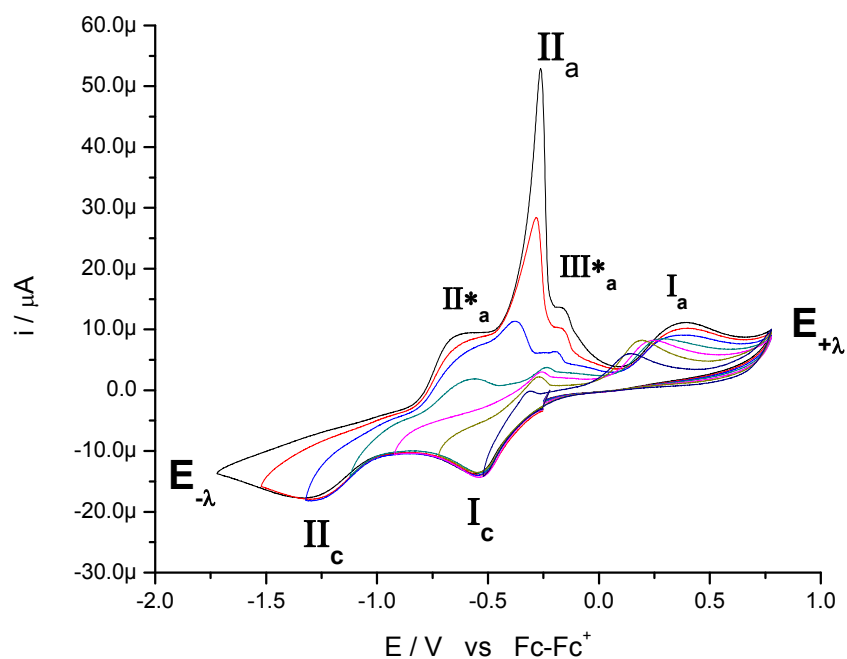


Figura 3.49 Voltamperograma cíclico del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -*pdto* [2.5 mM] en condiciones anhidras, en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

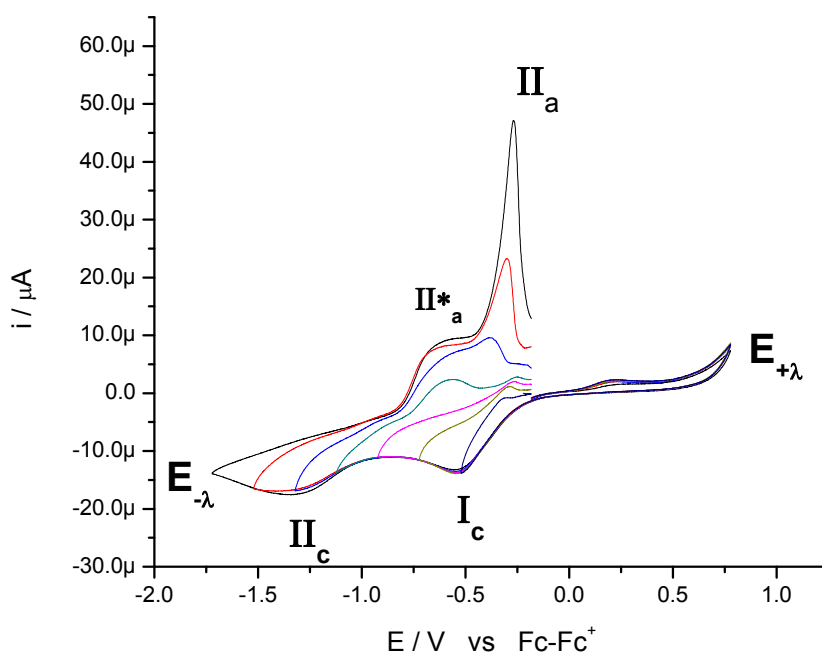


Figura 3.50 Voltamperograma cíclico del complejo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -*pdto* [2.5 mM] en condiciones anhidras, en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Los procesos Ic, IIc, Ia y IIa presentan un comportamiento similar al registrado en la voltamperometría del complejo Cu<sup>II</sup>-*pdto* obtenido a partir de la sal Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2.5 H<sub>2</sub>O, con la excepción de los valores de potenciales en los cuales se registra cada proceso, particularmente, el proceso I presenta una menor reversibilidad. Estos cambios pueden estar asociados a efectos de solvatación en las condiciones establecidas. Las señales II\*a y IIa, son atribuidas a procesos de redisolución de depósitos de Cu. En la tabla 3.20 se presentan los valores de potenciales pertenecientes a los procesos electroquímicos, antes mencionados.

Tabla 3.20 Valores de E<sub>pa</sub>, E<sub>pc</sub>, Δ E<sub>p</sub> y E<sub>1/2</sub> de los procesos electroquímicos del Cu<sup>II</sup>-*pdto* en condiciones anhidras.

Cu <sup>II</sup> - <i>pdto</i> en DMSO		
<b>Proceso I</b>	<b>Ic</b>	<b>Ia</b>
<b>Cu<sup>II</sup>-<i>pdto</i> +1e → Cu<sup>II</sup>-<i>pdto</i></b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>E<sub>pa</sub></b>
	-0.5439	0.1519
<b>Proceso II</b>	<b>IIc</b>	<b>IIa</b>
<b>Cu<sup>II</sup>-<i>pdto</i> +1e → Cu</b>	<b>E<sub>pc</sub></b>	<b>E<sub>pa</sub></b>
	-1.2983	-0.264

### 3.11.- Estudio electroquímico de la mezcla Cu<sup>II</sup>-*pdto* en condiciones anhidras con el ión superóxido en DMSO.

Una vez establecido el comportamiento electroquímico en DMSO del ión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y del complejo Cu<sup>II</sup>-*pdto* en condiciones anhidras, se registra la respuesta electroquímica de su mezcla de reacción. En la figura 3.51 se muestra la respuesta voltamperométrica de una mezcla de 10 mL complejo Cu<sup>II</sup>-*pdto* 2.5 mM con 10 mL de (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) 2.5 mM, en presencia de electrolito soporte TBABF<sub>4</sub> 0.1 M en sentido catódico. En este se puede observar dos procesos de reducción Ic y IIc, con valor de potencial de pico E<sub>pc</sub>(Ic)= -0.4805V vs Fc-Fc<sup>+</sup> y E<sub>pc</sub>(IIc)= -1.21V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección anódica se observan cuatro señales de oxidación Ia, IIa, IIa\*, y III\*a, con valores de E<sub>pa</sub>(Ia)= 0.3704 V vs Fc-Fc<sup>+</sup>, E<sub>pa</sub>(IIa)= -

0.1769 V vs Fc-Fc<sup>+</sup> ,  $E_{pa}(\text{II}^*a) = -0.5540$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup> y  $E_{pa}(\text{III}^*a) = -0.0319$  V vs Fc-Fc<sup>+</sup>. Cabe resaltar que no se observan las respectivas señales electroquímicas del ión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>).

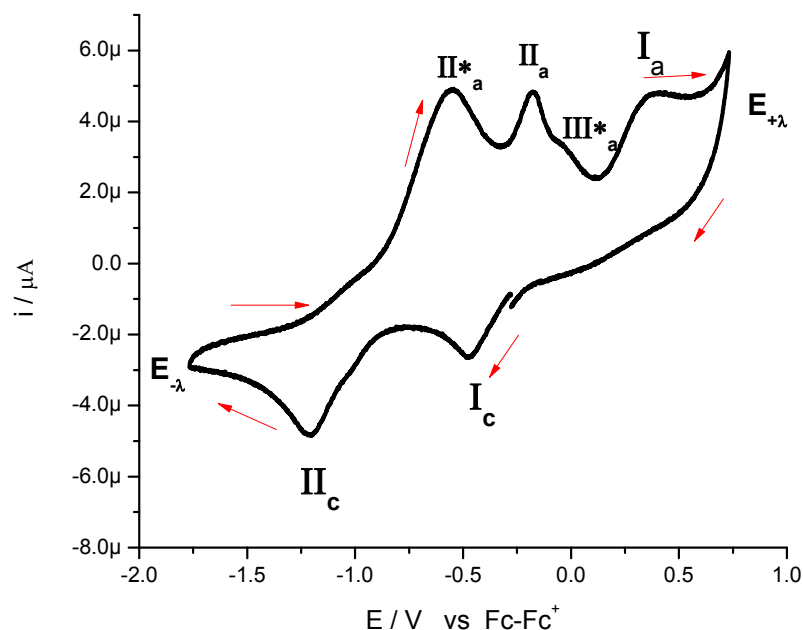


Figura 3.51 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de Cu<sup>II</sup>-*pdto* [2.5 mM] anhidro y 10 mL (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) [2.5 mM] en DMSO en presencia de TBABF<sub>4</sub> 0.1 M, en sentido catódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Cuando se realiza el respectivo experimento voltamperométrico en sentido anódico, el cual se muestra en la figura 3.52, se aprecian las mismas señales de reducción y solo dos señales de oxidación Ia y IIa.

De igual manera se llevaron a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica, variando el potencial de inversión  $E_{-λ}$  en sentido anódico y catódico, tal como se muestra en las figuras 3.53 y 3.54. En estas, se observa que las señales de oxidación de las cuales IIa y III\*a dependen del proceso Ic. Además de que se puede notar que en este caso se genera en disolución una especie de Cu<sup>II</sup> señal Ia.

Por analogía con la respuesta electroquímica del complejo Cu<sup>II</sup>-*pdto* formado *in situ*, es posible asignar al proceso Ic como el paso  $\text{Cu}^{\text{II}} + 1e \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  y al proceso IIc como el paso  $\text{Cu}^{\text{I}} + 1e \rightarrow \text{Cu}(0)$ , las señales IIa\* y III\*a, pueden ser atribuidas a una

redisolución del cobre. En la tabla 3.21 se muestra un resumen de los principales procesos electroquímicos antes mencionados.

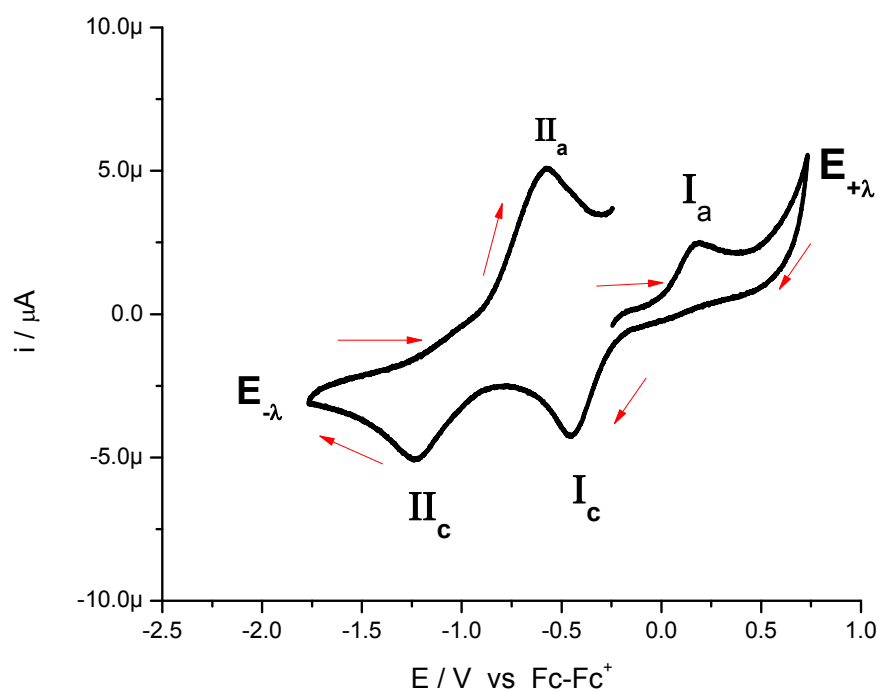


Figura 3.52 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de Cu<sup>II</sup>-*pdto* [2.5 mM] anhidro y 10 mL (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) [2.5 mM] en DMSO en presencia de TBABF<sub>4</sub> 0.1 M, en sentido anódico. Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

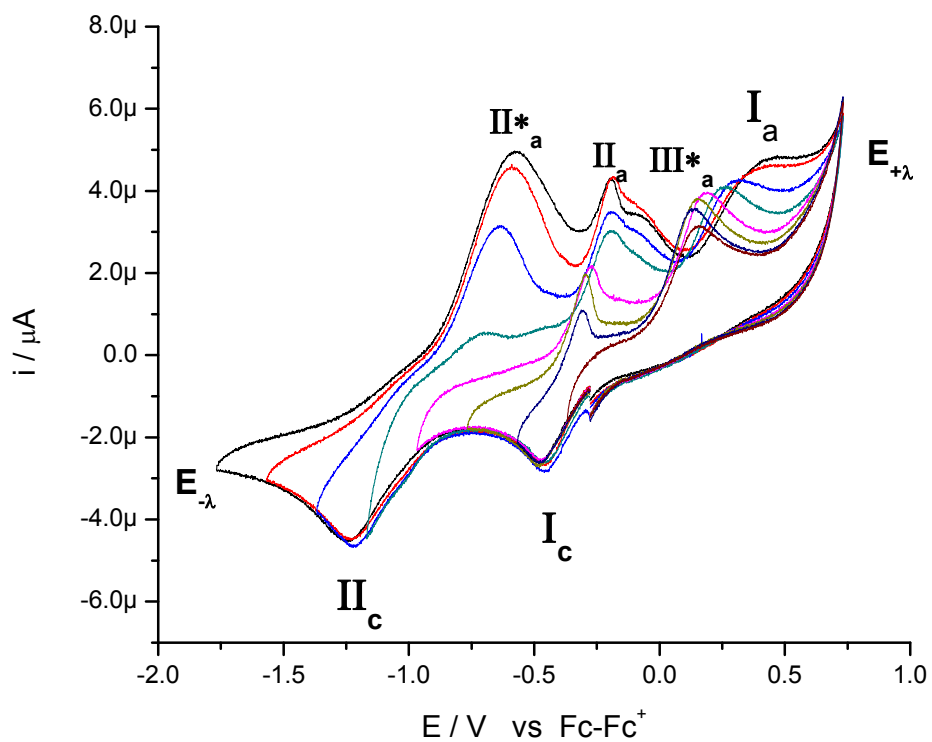


Figura 3.53 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido catódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

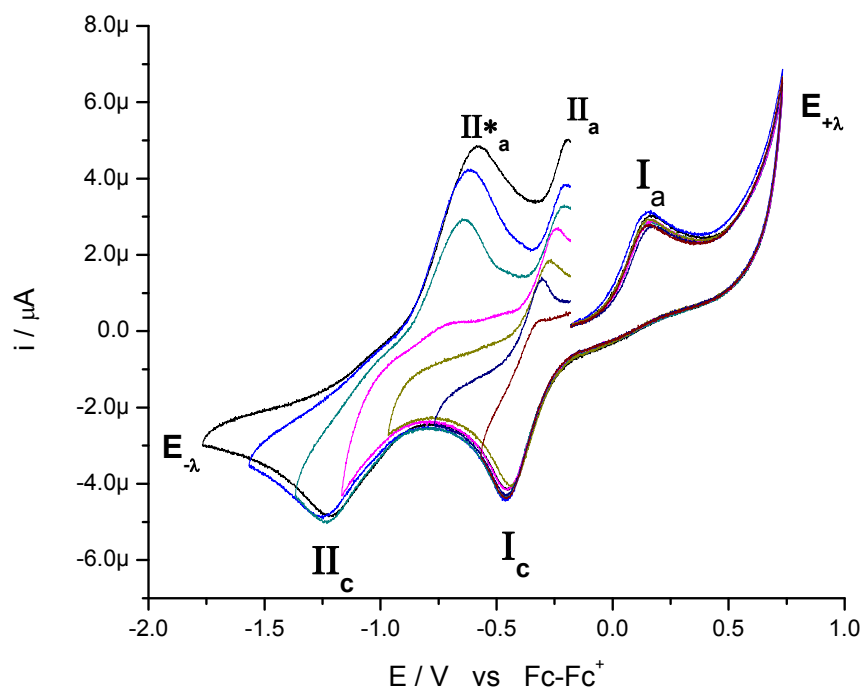


Figura 3.54 Voltamperograma cíclico de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) [2.5 mM] en DMSO en presencia de  $\text{TBABF}_4$  0.1 M, en sentido anódico, con inversión de  $E_{-\lambda}$ . Electrodo de trabajo Pt. vel de barrido 0.1 V/s

Tabla 3.21 Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  y  $E_{1/2}$  de los procesos electroquímicos de la mezcla de 10 mL de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$  [2.5 mM] anhidro y 10 mL ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) [2.5 mM]

Mezcla entre el $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto}$ (anhidro) con el ión superóxido en DMSO		
Proceso I <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	I <sub>c</sub>
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-pdto} + 1e \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{-pdto}$	$E_{pa}$	$E_{pc}$
	0.3704	-0.4805
Proceso II <sub>c</sub>	II <sub>a</sub>	II <sub>c</sub>
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{-pdto} + 1e \leftrightarrow \text{Cu}$	$E_{pa}$	$E_{pc}$
	-0.1769	-1.21



Con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico de los componentes solos y de su mezcla, se construye gráficas de corriente normalizada con la concentración, ver figuras 3.55 y 3.56. Esta figuras presentan las voltamperometrías características del Cu(II)-pdto anhidro (—), del ión superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ) (—) y de su mezcla entre ellos (—), tanto en dirección anódica como catódica.

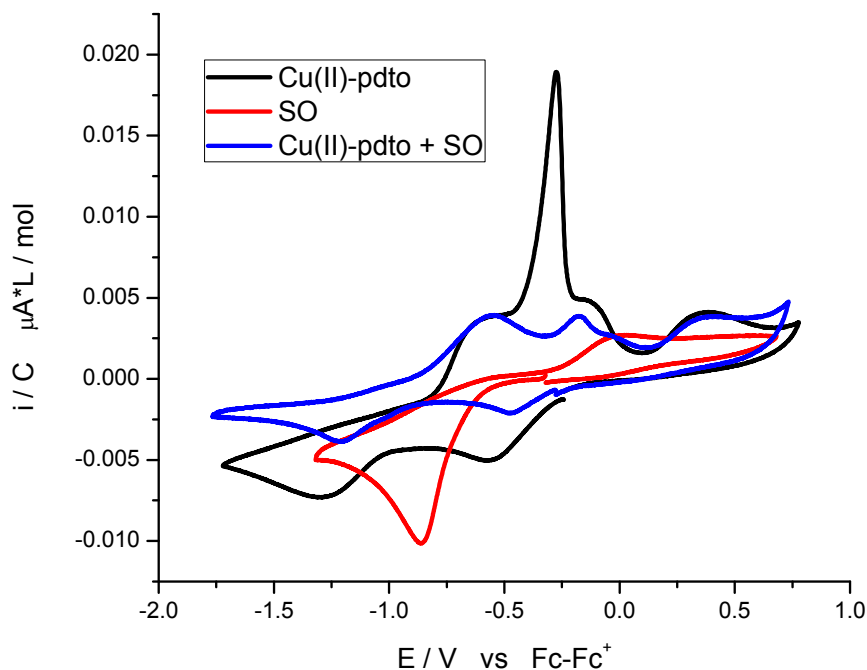


Figura 3.55 Comparación de la respuesta voltamperométrica normalizada a la concentración del  $Cu^{II}$ -pdto anhidro, 2.5 mM (—), el ión superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ), 2.5 mM (—), y su mezcla 1.25 mM (—), en sentido catódico.

En estas figuras se observa una similitud entre la respuesta electroquímica del complejo  $Cu^{II}$ -pdto anhidra y la de la mezcla de reacción, con una disminución en los valores de corrientes de pico y la desaparición del pico perteneciente al proceso **IIa**. Del mismo modo que en la mezcla de la sal  $Cu(NO_3)_2$  con el ión superóxido, se aprecia la reducción electroquímica  $Cu^{II} + 1e \rightarrow Cu^I$ , y se presenta en un valor de potencial situado entre los potenciales de los procesos redox pertenecientes al ión superóxido  $O_2^{\bullet -} \leftrightarrow O_2 + 1e$  y  $O_2^{\bullet -} + 1e + 2H^+ \rightarrow HOOH$ . Adicionalmente cabe resaltar que al hacer la mezcla entre el complejo y el ión superóxido se genera en disolución una especie de  $Cu^I$  correspondiente a la señal **Ia**. Este hecho da indicios que la relación entre el ión

$O_2^{\cdot -}$  y el complejo  $Cu^{II}$ -*pdto*, genera una especie de  $Cu^I$ -*pdto*, por lo tanto, es descartado en este caso un mecanismo catalítico tipo SOD.

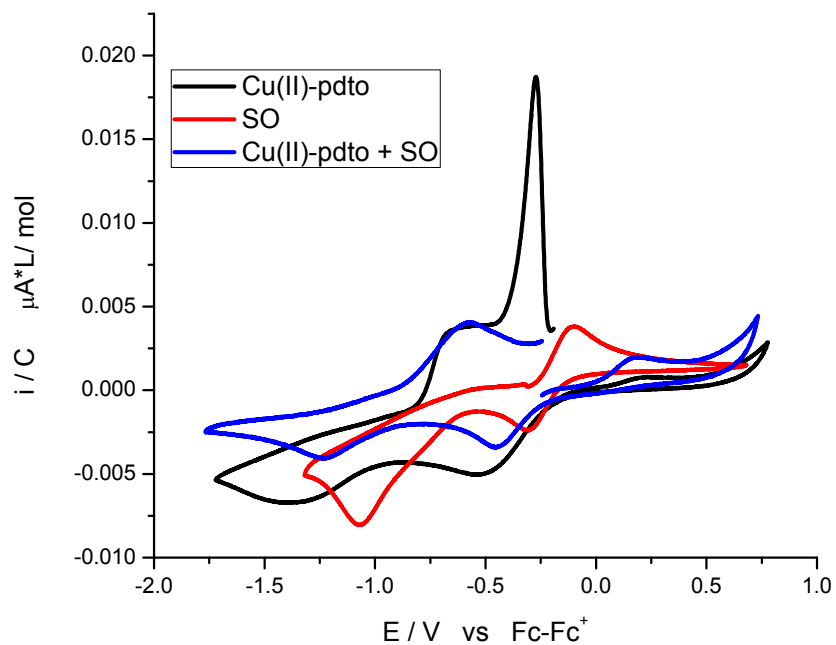


Figura 3.56 Comparación de la respuesta voltamperométrica normalizada a la concentración del  $Cu(NO_3)_2^*$  anhidro (—), el ión superóxido( $O_2^{\cdot -}$ )(—), y su mezcla (—), en sentido anódico.

#### IV.- CONCLUSIONES

Se logró sintetizar un complejo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con el ligante ***pdto***, mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal se obtuvo su estructura cristalográfica, la cual consistió en una geometría de pirámide base cuadrada  $[\text{Cu}(\textit{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

Las técnicas electroquímicas y espectroscópicas permitieron inferir un cambio en el comportamiento en disolución del complejo  $[\text{Cu}(\textit{pdto})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  y del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -***pdto*** formado in situ; atribuido a la coordinación de los iones nitrato.

Fue posible realizar un estudio de formación del compuesto de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -***pdto*** en DMSO y en MeCN mediante las técnicas de espectroscopía de UV-Vis y con voltamperometría cíclica.

El rol que produce el ión superóxido en la enfermedad del cáncer, produce la necesidad de buscar una técnica para su cuantificación más rápida, económica y fácil de utilizar. Por lo tanto, las técnica electroquímica como voltamperometría cíclica resultó idónea para su medición y caracterización.

La reactividad del ión superóxido en disoluciones acuosas, nos llevo a utilizar al dimetilsulfóxido como disolvente por su alto poder coordinante, y así se logró su caracterización con las técnicas antes mencionadas.

El dimetilsulfóxido fue el disolvente adecuado para monitorear la respuesta electroquímica de la mezcla entre el ión superóxido y compuesto de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -***pdto***, se logró diferenciar su respuesta electroquímica de los diferentes procesos redox.

La caracterización electroquímica de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , del compuesto de coordinación  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -***pdto***, y del ión superóxido, permitió estudiar la reacción entre estas especies en DMSO.

Mediante el uso de técnicas electroquímicas, conductimétricas y espectroscópicas fue posible proponer el comportamiento en MeCN y en DMSO, y los procesos redox de la sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , y su complejo con el ligante ***pdto***, el cual fue  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -***pdto***.

# ***ANEXOS***

## *Publicaciones y presentaciones*

## **V.- REFERENCIAS**

1. Dir. de Ev. en Salud, México, Mexico, Patente, (2004).
2. Bravo-Gómez ME, García-Ramos JC, Gracia-Mora I, Ruiz-Azuara L, J Inorganic Biochemistry 103 (2):299-309, (2009).
3. Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P., Molecular Biology of the Cell. 4a Ed., U.S.A, (2002).
4. Cox J.D, Stetz J, Pajak T. F, Radiat Oncol Biol Phys 31:1341-1346, (1995).
5. Hardman J.G, Limbird LE, Goodman GG, Goodman, Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 10a Ed., U.S.A, (2001).
6. Edwards N., Taxol, Escuela de Química Bristol, Tesis (2005).
7. Fricker, S.C., Metal Compounds in cancer therapy. USA, (1996).
8. Wong E, Giandomenico C.M, J Chemical Reviews 99:2451, (1999).
9. Sessler JL, Miller R.A., J Biochem Pharmacol 59:733–739, (2000).
10. Carde P, Timmerman R, Mehta MP, Koprowski CD, Ford J, Tishler R, et al, J Clin Oncol 19:2074–2083, (2001).
11. Mehta MP, Shapiro WR, Glantz MJ, Patchell RA, Weitzner MA, Meyers CA et al, J Clin Oncol 20:3445–3453, (2002).
12. Rosenthal DI, Nurenberg P, Becerra CR, Frenkel EP, Carbone DP, Lum B, et al. J Clin Cancer Res 5:739–745, (1999).
13. Rockson SG, Kramer P, Razavi M, Szuba A, Filardo S, Fitzgerald P et al, Circulation 102:2322–2324, (2000).
14. Mehta MP, Rodrigues P, Terhaard C, Rao A, Suh J, Roa W, et al, J Clin Oncol 21:2529–2536, (2003).
15. Khuntia D, M. M, Expert Rev Anticancer Ther 4:981–989, (2004).
16. Dir. de Inv. MyDTS., U.S.A Patente Núm. 18801-120579 y 18802-120580, (1996).
17. Gracia-Mora I, Ruíz-Ramírez L, et al, J Inorganic Biochemistry an Interdisciplinary J 43, (1991).
18. Mahadevan S, Palaniandavar M., Inorg Chim Acta 254: 291, (1997).
19. Rodríguez-Torres D, García-Ramos JC, Manríquez J, Moreno-Esparza R, Lozano MA, González I, Gracia-Mora I, Ruiz-Azuara L, Lopez RA, Ortiz-Frade L., J Polyhedron 28 (6):1186-1190, (2009).
20. Oberley W.L., Buettner R.G., Cancer research 39:1141-1149, (1979).

21. McCord J.M., Fridovich I., *Biol Med* 5:363–369, (1988).
22. Marzano C, Pellei M, Tisato F, Santini C., *Medicinal Chemistry* 9, (2009).
23. Bolin C, Cardozo-Pelaez F., *Chromatography B* 856:121-130, (2007).
24. Azad M., Afzaal M, O Brien P. *Chem Rev* 110:4417-4446, (2010).
25. Benyahia B, Campana F, Perderan B, et al., *Chemical Education* 5:75-81, (1996).
26. Vecchio G, Lanza V., *Chemical Education* 86: 12, (2009).
27. Carceller VJA, Universidad de Lleida, Tesis, (2007).
28. Gerasimchuk N, Wang Z, Sessler JL., Magda DJ, *American Chemical Society*:110–136, (2005).
29. Beauchamp C, Fridovich I., *Anal Biochem* 44:276-287, (1971).
30. Halliwell B, Gutteridge J., *Free Radicals in Biology and Medicine*. 2a Ed., London, (1989).
31. Sessler JL, Tvermoes NA, Guldi DM, Hug GL, Mody TD, Magda D., *J Phys Chem B* 105:1452-1457, (2001).
32. Moncada S, Palmer RM, J L, Higgs EA, *Pharmacol Rev* 43:109–142, (1991).
33. Peskin AV, C.C. W., *Clinica Chimica Acta* 293:157–166, (2000).
34. McCord JM, Edeas M.A., *Biomed Pharmacother* 59:139–142, (2005).
35. Pong K., *Exp Opin Biol Th* 3:127–139, (2003).
36. Alam ZI, Jenner A, Daniel SE, Less AJ, Cairns N, Marsden CD, Jenner P, Halliwell B., *Neurochem* 3:1196, (1997).
37. Sanchez-Ramos J, Overvik E, Ames B., *Neurodegeneration* 3:197, (1994).
38. Hollstein M, Sidransky D, Vogelstein B, Harris C.C., *Science* 253:49, (1991).
39. Beal MF, *Ann N.Y., Academy Sci* 991:120, (2003).
40. Cotton AF, Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*, 4ª Ed., (1993).
41. Sawyer DT, Sobkowiak A, L J, Roberts J., *Electrochemistry for chemists*. 2a Ed., New York, (1995).
42. Goodwin H.A, Lions F., *J Am Chem Soc* 82:5013-5023, (1960).
43. Sheldrick G.M., SHELXS-97-2. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, (1997).
44. Wilson A.J.C., *International Tables for Crystallography*, Volume C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, .Table 4.2.4.2, p.193, (1995).
45. Farrugia L.J., ORTEP3 for Windows *J Appl Crystallogr* 30, 565, (1997).
46. Izutsu K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, (2002).

47. Rocha-Castro E., Principios básicos de espectroscopía, Chihuahua México, (2000).
48. Hernández- Flores L.R, Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Tesis, (2008).
49. Angelici J.R., Técnica y síntesis en química inorgánica, España, (1979).
50. Geary W.J., Coord Chem Rev 7:81, (1971).
51. Sneed M, Maynard J., General Inorganic Chemistry. New York, (1942).
52. Bard A. J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals and applications, N. Y., (1980).
53. Rao R, Patra AK, Chetana P.R., Polyhedron 27:1343-1352, (2008).
54. Worrell JH, Genova JJ, Dubois TD, J Inorg Nucl Chem 40:441-446, (1978).
55. Brewer S, Solución de problemas de química analítica, 1ª Ed., (1987).
56. Manzanera-Estrada M, Flores-Alamo M, Grevy J-M, Ruiz-Azuara L, Ortíz-Frade L., Acta Crystallographica E68:m135-m136, (2012).
57. Nila C., González I., J Electroanalytical Chemistry 401:171-182, (1995).