

" COMPLEJOS BINUCLEARES DE BENZOATO
DE COBRE. ESTUDIO DE PROPIEDADES EN
RELACION AL COBRE TIPO III EN
METALOPROTEINAS ".

NA6-9
F 825
c.2

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Químicas.

Facultad de Ciencias

por

María Angélica Francois Cifuentes

Agosto, 1985

Patrocinante: Doctor Carlos Andrade Plaza.



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Post grado de la Facultad de Ciencias, que la tesis de Magister presentada por la candidato.

María Angélica Francois Cifuentes

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas.

Director de Tesis

Dr. Carlos Andrade P.

Carlos Andrade P.

Comisión Informante de Tesis

Dr. Ramón Latorre de la C.

~~*Ramón Latorre de la C.*~~

Dr. Francisco Uribe D.

F. Uribe D.

Dr. Walter Zamudio

Walter Zamudio



*Gracias Señor, por permitirme
llegar al final de este
camino*

A mi Madre

A mi Esposo....



A G R A D E C I M I E N T O S

Mis más sinceros agradecimientos al Doctor Carlos Andrade, Director de ésta tesis, quien con su constante apoyo ha contribuído notablemente en mi formación profesional.

En forma especial a la Doctora Irma Crivelli, por su desinteresado apoyo a través de sus comentarios, valiosas sugerencias y su apreciable amistad.

A cada una de las personas con quienes, en el transcurso del desarrollo de esta tesis, formamos el grupo del Laboratorio de Biofisiocoquímica-Inorgánica, en especial a Bárbara Loeb, por sus constantes consejos e invalorable amistad.

A las autoridades de la Pontificia Universidad Católica - Sede Temuco, que me otorgaron el permiso necesario para cumplir con la redacción de esta tesis.



I N D I C E D E M A T E R I A S

	Página
I N D I C E D E T A B L A S.....	viii
I N D I C E D E F I G U R A S.....	ix
R E S U M E N.....	xiv
1.- I N T R O D U C C I O N.....	1
1.1.- P R O T E I N A S D E C O B R E.....	1
1.2.- E S T A D O D E L C O B R E E N P R O T E I N A S.....	3
1.3.- E L E C C I O N D E U N C O M P U E S T O M O D E L O.....	7
1.4.- E L E C T R O Q U I M I C A.....	14
1.5.- C O M P U E S T O S B I N U C L E A R E S D E V A L E N C I A M I X T A.....	20.
2.- P A R T E E X P E R I M E N T A L.....	29
2.1.- I N S T R U M E N T A C I O N Y T E C N I C A S.....	29
2.1.1.- E s p e c t r o s e l e c t r ó n i c o s U V - V i s i b l e.....	29
2.1.2.- E s p e c t r o s I R.....	29
2.1.3.- E s p e c t r o s E P R.....	30
2.1.4.- E s p e c t r o s d e r e f l e c t a n c i a.....	30
2.1.5.- E s p e c t r o s d e f l u o r e s c e n c i a.....	30
2.1.6.- A b s o r c i ó n a t ó m i c a d e c o b r e.....	30
2.1.7.- S u s c e p t i b i l i d a d m a g n é t i c a.....	31
2.1.8.- P e s o s m o l e c u l a r e s.....	31
2.1.9.- V o l t a m e t r í a c í c l i c a y e l e c t r ó l i s i s a p o t e n c i a l c o n t r o l a d o.....	31

I N D I C E D E M A T E R I A S

	Página
2.2.- SOLVENTES Y REACTIVOS.....	32
2.2.1.- Solventes.....	32
2.2.2.- Perclorato de acetonitrilo de Cu(I).	32
2.2.3.- Buffer pH= 2,00.....	33
2.2.4.- Nitrógeno gaseoso.....	33
2.3.- SINTESIS DE COMPLEJOS DE BENZOATO DE Cu....	34
2.3.1.- Benzoato binuclear de Cu(II).....	34
2.3.2.- Benzoato de Cu(I).....	37
2.3.3.- Binuclear de valencia mixta benzoato de Cu(II)-Cu(I).....	37
2.4.- DETERMINACIONES ANALITICAS PARA LOS COMPUES TOS BENZOATOS DE Cu(II) ANHIDRO Y BENZOATO DE Cu(I).....	38
2.4.1.- Determinación de cobre.....	38
2.4.2.- Determinación de benzoato.....	39
2.4.3.- Determinación de peso molecular.....	40
2.4.4.- Determinación de susceptibilidad mag nética.....	40
2.4.5.- Espectros EPR e IR en Nujol.....	42
2.5.- DETERMINACIONES ANALITICAS DEL COMPUESTO BENZOATO DE Cu(II)-Cu(I).....	42
2.5.1.- Determinación de la relación M:M....	42
2.5.2.- Espectros electrónicos.....	43

I N D I C E D E M A T E R I A S

	Página
2.6.- MEDICIONES ELECTROQUIMICAS PARA EL COMPLEJO BI NUCLEAR DE Cu(II) Y DE VALENCIA MIXTA.....	43
3.- R E S U L T A D O S.....	49
3.1.- CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS.....	49
3.1.1.- Benzoato binuclear de cobre(II).....	49
3.1.2.- Benzoato de cobre(I).....	59
3.1.3.- Benzoato valencia mixta Cu(II)-Cu(I)....	60
3.2.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO.....	65
3.2.1.- Comportamiento electroquímico del ácido benzoico en medio no acuoso.....	65
3.2.2.- Comportamiento electroquímico del benzoa to binuclear de cobre(II) en medio no acuoso.....	67
3.2.3.- Comportamiento electroquímico del benzoa to valencia mixta Cu(II)-Cu(I) en medio no acuoso.....	72
3.3.- ESTUDIO TEORICO DE LAS TRANSICIONES DE INTER- VALENCIA EN EL COMPUESTO DE VALENCIA MIXTA.....	84
4.- D I S C U S I O N D E L O S R E S U L T A - D O S.....	91

I N D I C E D E M A T E R I A S

	Página
4.1.- BENZOATO BINUCLEAR DE COBRE(II).....	91
4.2.- BENZOATO DE VALENCIA MIXTA Cu(II)-Cu(I).....	99
4.3.- APLICACION DE LA TEORIA DE HUSH.....	110
5.- C O N C L U S I O N E S.....	116

B I B L I O G R A F I A

I N D I C E D E T A B L A S

	Página
Tabla 1: Proteínas de cobre y su función biológica...	2
Tabla 2: Tipos de cobre en proteínas.....	4
Tabla 3: Características de cobre inorgánico.....	6
Tabla 4: Clasificación de los compuestos de valencia mixta.....	22
Tabla 5: Análisis de benzoato de cobre(II).....	50
Tabla 6: Dependencia del máximo de las bandas de intervalencia, con el solvente, para el complejo de valencia mixta.....	86
Tabla 7: Parámetros calculados según la Teoría de Hush.....	90

I N D I C E D E F I G U R A S

	Página
Figura 1: Estructura del acetato de cobre(II).....	9
Figura 2: Estructura del acetato de cobre(I).....	11
Figura 3: Voltamograma cíclico para un proceso re- versible y uno irreversible.....	15
Figura 4: Curvas de energía potencial para comple- jos de valencia mixta.....	24
Esquema 1: Metodología de trabajo.....	28
Esquema 2: Síntesis de benzoato binuclear de Cu(II)..	35
Figura 5: Celda para voltametría cíclica.....	44
Figura 6: Celda para electrólisis a potencial contro- lado.....	46
Figura 7: Espectro IR de benzoato binuclear de Cu(II).....	52

I N D I C E D E F I G U R A S

	Página
Figura 8: Espectros IR de benzoato de Sodio y ácido benzoico.....	53
Figura 9: Espectros IR de benzoato de Cu(II).....	55
Figura 10: Espectro IR sal básica de benzoato de cobre(II).....	56
Figura 11: Espectros electrónicos de benzoato binuclear de cobre(II).....	57
Figura 12: Espectro electrónico del compuesto de valencia mixta.....	61
Figura 13: Gráfico de Job para benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).....	63
Figura 14: Espectro EPR para benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).....	64

I N D I C E D E F I G U R A S

	Página
Figura 15: Voltamograma cíclico de ligando libre y perclorato de cobre.....	66
Figura 16: Voltamograma cíclico de benzoato binuclear de cobre(II).....	68
Figura 17: Espectro electrónico del producto de reducción del complejo de valencia mixta..	71
Figura 18: Voltamogramas cíclicos de perclorato acetonitrilo cobre(I) y benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).....	73
Figura 19: Espectros electrónicos de: (a) producto de oxidación electroquímica del valencia mixta a 0.6 V., (b) producto de dismutación del valencia mixta y (c) solución idem a) después de 10 minutos.....	77
Figura 20: Voltamograma cíclico de producto de oxidación del valencia mixta a 0,6 V.....	78

I N D I C E D E F I G U R A S

	Página
Figura 21: Espectros electrónicos de: (a) compuesto de valencia mixta antes del ciclo de electrólisis, (b) producto de oxidación electroquímica a +0,6 V y (c) producto de reducción electrónica de b) a + 0,2 V (recuperación del valencia mixta).....	79
Figura 22: Voltamograma cíclico de producto de electrólisis catódica a +0,2 V (recuperación del valencia mixta).....	80
Figura 23: Voltametría cíclica del producto de reducción de valencia mixta a 0,05 V.....	83
Figura 24: Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda de intervalencia en la zona visible del compuesto de valencia mixta.....	87
Figura 25: Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda en el IR cercano del compuesto de valencia mixta.....	88

I N D I C E D E F I G U R A S

	Página
Figura 26: Criterio de Nicholson y Shain para la onda de reducción a $-0,95$ V en el benzoato binuclear de cobre(II).....	96 .
Figura 27: Criterio de Nicholson y Shain para la onda de reducción a $+0,09$ V en el benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).....	105
Figura 28: Posibles transiciones correspondientes a las bandas de intervalencia.....	112

R E S U M E N

Los compuestos de coordinación de metales de transición tradicionalmente han sido de gran interés en el campo teórico e industrial y en los últimos años en una nueva área, denominada "Bioinorgánica". En este campo de investigación pueden situarse ciertos aspectos de las "enzimas de cobre", muchas de las cuales utilizan oxígeno en funciones respiratorias y biosintéticas. Por ejemplo, la hemocianina y la tirosinasa participan respectivamente en transporte y reducción de oxígeno. Ambas proteínas contienen un par de átomos de cobre comúnmente llamados cobre tipo III, como sitio activo. Su naturaleza estructural, como así mismo otras propiedades propias del sitio activo, como del entorno que lo rodea no son conocidas.

En el afán del ser humano de comprender la naturaleza, ha surgido la inquietud de usar complejos metálicos con ligantes binucleantes como modelos del cobre tipo III. Estos complejos ofrecen una atractiva oportunidad para estudiar procesos de transferencia de electrones, interacciones metal-metal, mecanismos en procesos de óxido reducción y la posibilidad de consideraciones teóricas al respecto.

En este estudio se escogieron especies diméricas con ligantes coordinados vía oxígeno, específicamente benzoatos de cobre: benzoato binuclear de cobre(II) y benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I). Se estudió el comportamiento electroquímico y espectroscópico de ambos compuestos diméricos en solventes apróticos apolares, para simular de alguna manera el entorno hidrofóbico que rodea al cobre en la proteína.

Las características espectrales del compuesto de valencia mixta, (dos bandas de intervalencia a 512 y 1030 nm en metanol), permitieron aplicar la teoría de Hush, y obtener entre otros, valores para la constante de velocidad de transferencia de electrones (k_{th}) y la energía de las modificaciones de las esferas interna (λ_{in}) y externa (λ_{ext}) durante el proceso de transferencia de electrones.

De los resultados, se discute la relación y aplicación de las propiedades encontradas como modelo para el sitio activo binuclear cobre tipo III.

1.- INTRODUCCION.

1.1.- PROTEINAS DE COBRE.-

Varios de los metales que tienen un rol en funciones vitales son elementos de transición, entre ellos, el cobre cumple acciones biológicas formando parte de ciertas proteínas específicas conocidas como proteínas de cobre¹, las cuales se encuentran en variadas especies, desde bacterias, plantas, especies marinas, animales, hasta el ser humano.

Muchas de estas proteínas necesitan más de un centro metálico para realizar funciones biológicas. Dentro de estas, se incluyen las oxidasas, las tirosinasas, las cuales catalizan reacciones de oxidación de sustratos orgánicos, y las hemocianinas, grupo de proteínas que transportan oxígeno molecular enlazado a dos átomos de cobre.

En estas proteínas que se comportan como típicas metaloproteínas, el cobre constituye una parte integral y fundamental de la macromolécula, siendo el principal responsable de las funciones metabólicas en las cuales hay participación de una proteína de cobre. En la Tabla 1 se muestran algunas de estas proteínas y su función específica.

TABLA 1 : Proteínas de cobre y su función biológica.¹

PROTEINA	Nº Átomos Cu	FUENTE	FUNCIÓN
Azurina	1	Bacterias , Cloro- plastos de plantas y algas.	Transporte de electrones
Stelacianina	1		
Plastocianina	2		
Hemocianina	2 por unidad	Artrópodos Moluscos	Transporte de oxígeno
Cerebrocuproina	2		Almacenamiento y transporte de cobre
Erythrocuproina	2		
Citocromo C oxidasa	2	Mitocondrias	Oxidasa terminal
Tirosinasa	4	Tejidos de mamíferos	Oxidación de sustratos orgánicos
Lacasa	4	Arboles , plantas	Oxidasa
Ceruloplasmina	7-8	Suero humano	Oxidación de Fe(II)

1.2.- ESTADO DEL COBRE EN PROTEINAS.-

Debido a la participación del cobre en procesos re
dox es importante correlacionar el estado y propiedades quí
micas del metal en la proteína con su función
biológica, pero dado que las metaloproteínas forman comple-
jas estructuras, la caracterización de los distintos centros
metálicos se ha hecho en base a algunos parámetros físico-
químicos que se han logrado determinar. A partir de ellos
Malkin and Malmstrom^{1a,1b} han clasificado el cobre en proteí-
nas en tres tipos, cuyas características principales se pre
sentan en la tabla 2.

Uno de los problemas más interesantes que han surgi-
do en relación a las proteínas de cobre, es la caracteriza
ción de los distintos centros metálicos en cuanto a sus pará
metros físicos y propiedades químicas generales, como así
mismo la simulación del rol químico-biológico que cumplen.
Para estudiar las formas de cobre biológico es fundamental
analizar las características del cobre en complejos inorgá
nicos.

TABLA 2 : Tipos de cobre en proteínas^{1a}

TIPO DE COBRE	CARACTERISTICAS
I	<ul style="list-style-type: none">- Banda de absorción en el visible aproximadamente en 600 nm, de alto coeficiente de extinción ($\epsilon \approx 5000$)- Espectro EPR con una constante de acoplamiento hiperfina ($A_{//}$) pequeña.
II	<ul style="list-style-type: none">- Propiedades espectroscópicas y físicas de Cu^{2+} monomérico inorgánico.
III	<ul style="list-style-type: none">- No exhibe señal en el EPR.- Banda UV aproximadamente en 330 nm- Aceptor de dos electrones simultáneamente con alto potencial redox ($\approx 0,5$ volt).- Probable especie dimérica: $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$.

Relacionando las características de cobre inorgánico mostradas en la Tabla 3 con las encontradas para los distintos tipos de cobre podemos ver que: a) Cobre tipo I: tiene algunas características similares a cobre (II) como son la señal en el EPR y la banda en 600 nm. Las otras características (alto coeficiente de extinción, y baja constante de acoplamiento hiperfina, $A_{//}$) podrían deberse al entorno tetraédrico distorsionado encontrado para este tipo de cobre³. b) Cobre tipo II; es similar al cobre (II) inorgánico. c) Cobre tipo III; por no presentar señal en el EPR se podría relacionar a un cobre diamagnético ($\text{Cu}^{3+} - d^8$ bajo spin ó $\text{Cu}^+ - d^{10}$ capa cerrada). Sin embargo por titulaciones redox anaeróbicas y estudios EPR de la Polyporus Lacasa⁴ se determinó que este tipo de cobre es aceptor de dos electrones simultáneamente. Sobre esta base, Malmstrom y Col⁴, propusieron que en este sitio los iones cobre se encuentran presentes como una unidad dimérica Cu(II)-Cu(II) con acoplamiento antiferromagnético causando ensanchamiento de la señal en el EPR.

Información de los procesos redox, naturaleza exacta de los ligantes y estructura de estos sitios binucleares activos es limitada. Ligantes con azufre han sido propuestos

TABLA 3 : Características de cobre inorgánico²

	Cu(I) ¹⁰ [d ¹⁰]	Cu(II) ⁹ [d ⁹]	Cu(III) ⁸ [d ⁸]
Geometría común	Tetraédrico (lineal)	Cuadrado plana octaédro irregular	Plano cuadrangular
Propiedad magnética	Diamagnético ($\mu=0$), sin EPR	Paramagnético ($\mu=1,73$) EPR :4 líneas	Diamagnético (bajo spin) ($\mu=0$) Paramagnético (alto spin) ($\mu=2,83$)
Color Absorción visible	Incoloros sin bandas d-d	Coloreados banda 600-900 nm con ϵ pequeños	

pero la mayoría de los estudios sugieren sólo coordinación con oxígeno y/o nitrógeno⁵.

Para llegar a un conocimiento más detallado de cada una de las características del cobre tipo III, desde hace pocos años, estudios de modelos con un entorno ligante definido están dirigidos a dilucidar las propiedades redox, interacción magnética, enlace a oxígeno, entorno y estructura en estos sitios activos de las proteínas.

Dentro del contexto anterior, el objetivo de esta tesis es estudiar los diferentes factores que están implícitos en la transferencia de electrones en un centro binuclear con una coordinación vía oxígeno para relacionarlo con el centro de cobre tipo III en metaloproteínas.

1.3.- ELECCION DE UN COMPUESTO MODELO.-

Hemos mencionado que a través de modelos inorgánicos se pretende reproducir las características encontradas en las metaloproteínas. Sin embargo, el carácter de un sistema modelo no está basado exclusivamente en una coincidencia

específica ni en una identidad, ó en características iguales, ya que sólo las metaloproteínas proporcionan una estructura particular al sitio activo y un entorno necesario para la actividad biológica. El propósito de un modelo no es tener una copia total del sistema biológico, sino acercarse a este tanto como sea posible.

Operando dentro del propósito de los modelos es posible, estudiar complejos inorgánicos sintéticos de bajo peso molecular y de mayor simplicidad que presenten propiedades similares a las exhibidas por el centro de cobre tipo III en las metaloproteínas⁶, esto es, complejos binucleares de cobre con acoplamiento magnético entre los iones cúprico. Sobre esta base, la designación del ligante está de acuerdo tanto a la posibilidad de que forme centros bimetálicos como a que el entorno donador inmediato se asemeje a la estructura proteica.

Si observamos la estructura del acetato de Cu(II) (figura 1) vemos que dos iones cobre se enlazan mediante cuatro grupos carboxilatos en una estructura binuclear, con moléculas de agua ocupando las posiciones axiales. Este complejo es un ejemplo de una gran variedad de compuestos inorgánicos comunes que forman dímeros de cobre, algunos con acoplamiento magnético entre los átomos metálicos⁷.

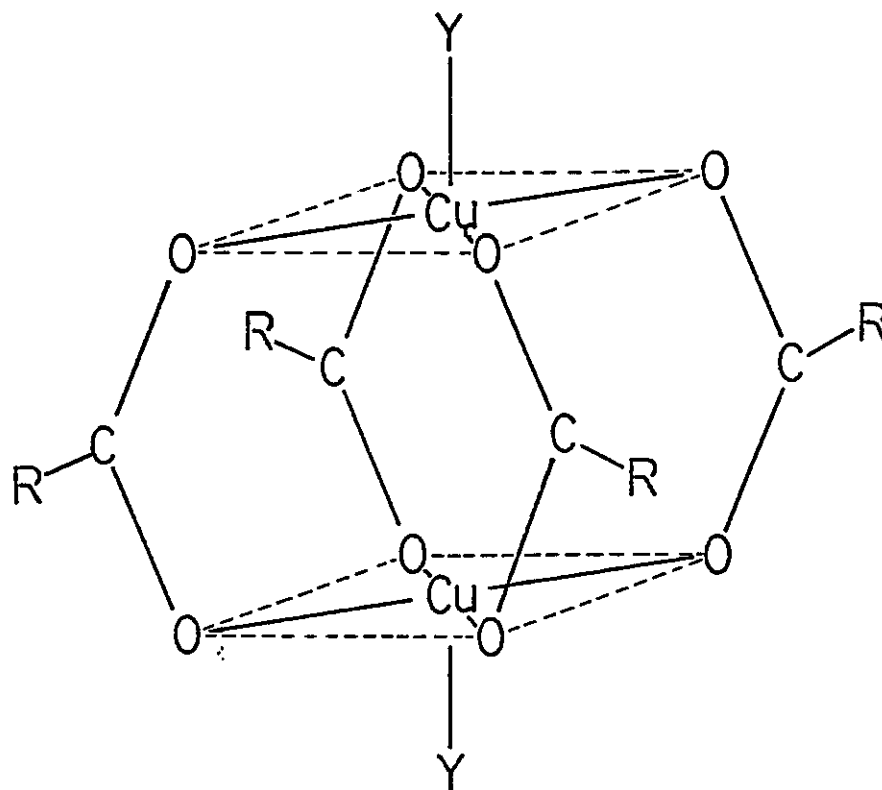


FIGURA 1 : Estructura del acetato de cobre (II).⁷

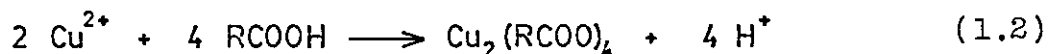
R : CH₃

Y : Solvente

En general, ligantes unidos al metal por oxígeno forman compuestos menos estables que ligantes unidos por nitrógeno. La coordinación con nitrógeno, se espera que prime mayoritariamente en la superficie de la proteína (entorno hidrofílico), mientras que en la cavidad interior (entorno hidrofóbico) es posible la existencia de un par de cobres coordinados por grupos carboxilatos⁸. En un medio hidrofílico la formación de un complejo con cuatro carboxilatos es poco probable, dado que se requiere una cantidad considerable de energía electrostática, para la formación del anión carboxilato, según:



Este exceso de dos cargas negativas en un medio de menor polaridad se neutraliza con otro ión cobre formando el compuesto binuclear:



Considerando las condiciones apróticas que prevalecen en el interior de las biomembranas, parece más probable en la cavidad hidrofóbica la existencia del cromóforo $\text{Cu}_2\text{O}_8\text{O}_{-2}$ que el $\text{CuO}_4\text{O}_{-2}$.

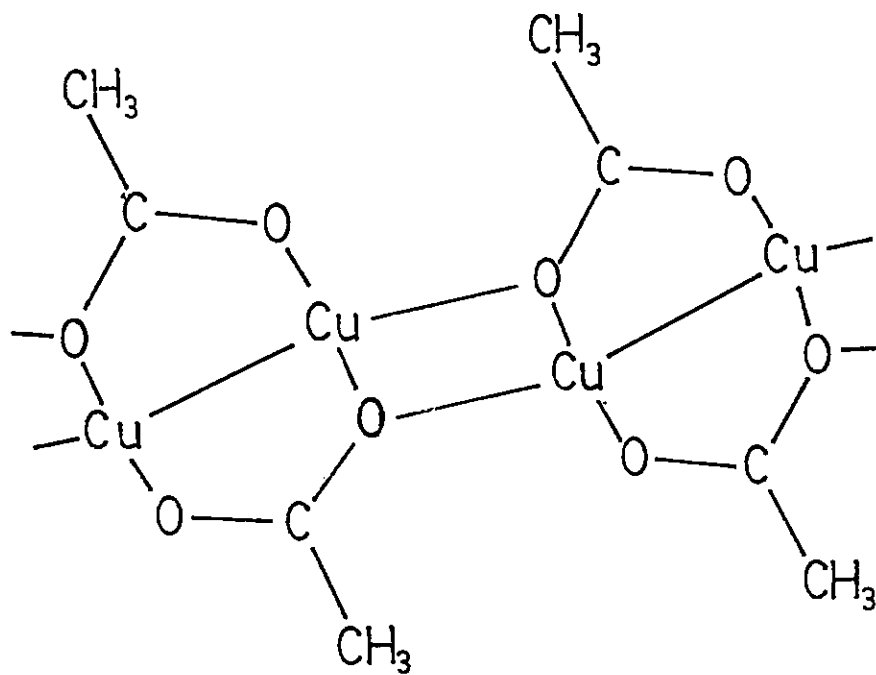


FIGURA 2 : Estructura del acetato de cobre (I)⁹

Dado que, para el centro de cobre tipo III, se ha de terminado una transferencia de dos electrones simultáneamente, entonces, si un complejo binuclear de carboxilato puede existir en una proteína, uno puede preguntarse si un par de iones bivalentes pueden reducirse a un par de iones cobre univalentes.

En la estructura del acetato de cobre (I)⁹, (figura 2), la longitud de enlace Cu-Cu es de 2,544 Å, sólo un poco más corta que la distancia intermetálica en el correspondiente acetato de cobre (II) (2,66 Å). En forma no usual, además, los oxígenos alrededor de cobre (I) se disponen en un cuadrado plano. Como resultado, complejos de bajo peso molecular pueden indicar que en una cavidad proteica un binuclear $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{O}'_2$ se puede transformar a $\text{Cu}_2\text{O}_8\text{O}'_2$, como postuló Gray¹⁰ en su modelo para hemocianina, con aproximación simultánea de dos grupos carboxilatos de una cadena peptídica vecina, con un grupo R que diferirá notablemente del correspondiente para el acetato. Se espera, entonces, que la transferencia de electrones debe realizarse por canales diferentes a los que se pueden encontrar en un compuesto sintético del tipo $[(\text{RCOO})_2\text{Cu}]_2$, aunque con una velocidad de transferencia electrónica similar, debido a los grupos carboxilato, que constituyen la esfera de coordinación inmediata al cobre.

Así, los centros binucleares en proteínas parecen sufrir predominantemente, procesos redox con transferencia de dos electrones¹⁰, aunque la existencia de intermediarios redox en estos centros ha sido también sugerida¹¹. En uno u otro proceso redox, un cambio de estructura en torno a los centros metálicos inmediatamente ocurrida la transferencia electrónica, debe sobrevenir. Tal deformación molecular requiere un cambio en la energía de la esfera de coordinación externa e interna.

Aunque un carboxilato sintético difiera considerablemente de una proteína, estudiar los procesos redox de estos compuestos sirve comparativamente para modelos con nítrógeno, azufre, oxígeno ó una mezcla entre ellos. Dentro de los carboxilatos el compuesto de valencia mixta de acetato de cobre se ha estudiado espectroscópicamente como modelo para proteínas de cobre^{11b}. En forma similar, un ligante útil para el estudio de procesos redox de complejos metálicos polinucleares que pueden sufrir un proceso multielectrónico, es el benzoato. Los complejos binucleares de éste ligante pueden dar origen a un comportamiento redox de considerable importancia.

1.4.- ELECTROQUIMICA.-

La electroquímica del complejo binuclear de benzoato de cobre provee la posibilidad de estudiar los procesos de transferencia de electrones y las interacciones metal-metal que pueden existir debido a la presencia en una molécula de dos centros metálicos, ambos potencialmente electroactivos y relacionar con el comportamiento observado para cobre tipo III, el cual funciona como agente de transferencia multielectrónico en varias metaloenzimas.

La técnica de voltametría cíclica (VC)¹² complementariamente con la electrólisis a potencial controlado (EPC) y la coulometría están dentro de los métodos de electroanálisis más usados para la elucidación y comprensión de todas las etapas involucradas en el proceso de transferencia de electrones y de nuevas especies que pueden aparecer en solución durante la electrólisis o como producto de una combinación de reacciones químicas y electroquímicas.

De la voltametría cíclica se puede extraer bastante información usando las ecuaciones básicas de un barrido lineal de potencial y el voltamograma obtenido cuando la reacción de electrodo tiene lugar. En la figura 3 se muestra un voltamograma típico y los parámetros que de él se pueden obtener.

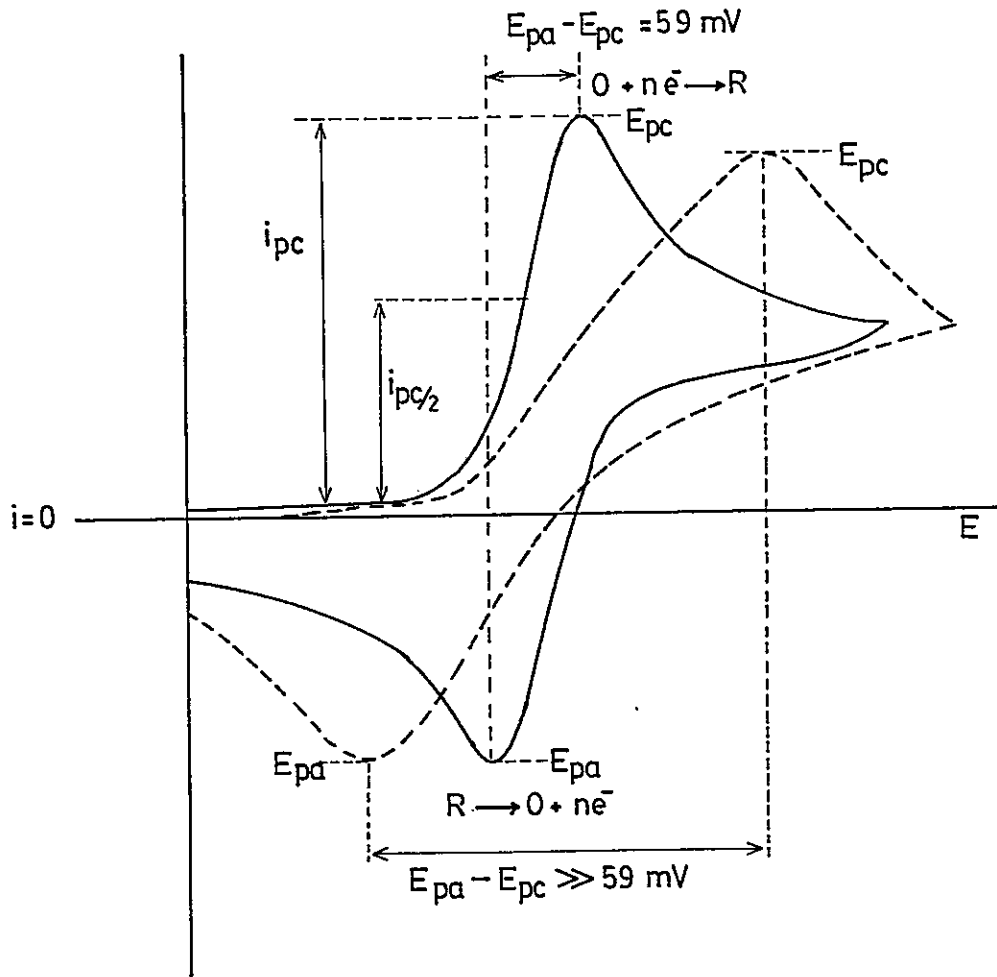
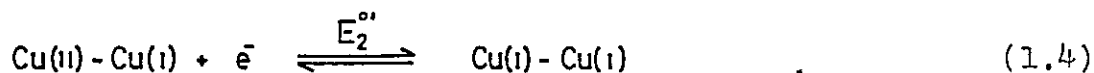
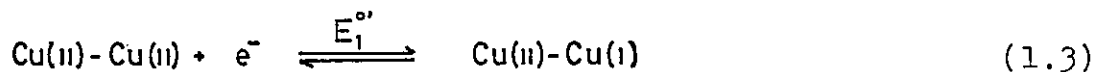


FIGURA 3 : Voltamograma cíclico para un proceso reversible (—) y uno irreversible (-----).

Los procesos redox observados en voltametría cíclica son específicos del sistema en estudio. En este caso los procesos redox para una transición de un electrón en un dímero¹³ se puede resumir según se indica en las ecuaciones siguientes:



Por simplicidad, en las ecuaciones se ha representado solo los centros metálicos. $E_1^{\circ'}$, $E_2^{\circ'}$ son los potenciales formales para cada cupla redox, los cuales pueden ser calculados de datos obtenidos de la curva corriente-potencial por las siguientes ecuaciones¹⁴

$$E_p = E^{\circ'} - \frac{RT}{nF} \ln(f_r/f_o)(D_o/D_r)^{1/2} + 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (1.5)$$

$$E_{1/2} = E^{\circ'} - \frac{RT}{nF} \ln(f_r/f_o)(D_o/D_r)^{1/2} \quad (1.6)$$

donde E_p corresponde al potencial del máximo, $E^{\circ'}$ al potencial formal versus ESC, y D_o , D_r , f_r , f_o son los coeficientes difusión y actividad de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Frecuentemente D_o , D_r de ambas especies son aproximadamente iguales. Así $E^{\circ'} = E_{1/2}$, de esta forma:

$$E_p = E_{1/2} + 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (1.7)$$

y para el proceso inverso

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (1.8)$$

Combinando ambas ecuaciones tenemos:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (1.9)$$

Para un proceso irreversible, sin embargo, la situación es más compleja. La relación entre E_p y el potencial de media onda involucra la constante de velocidad para ambas transferencias de carga y los coeficientes de transferencia de carga (α y/o β).

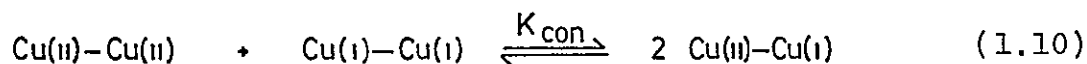
Electroquímicamente se desea determinar la existencia y valores de E_1° y E_2° , dado que para los procesos representados en las ecuaciones 1.3 y 1.4, existen las siguientes alternativas:

- Que sólo se observe una transferencia de un electrón dando un compuesto de valencia mixta, Cu(II)-Cu(I).
- Que sufra dos reducciones secuenciales de un electrón con potenciales idénticos o transferencia de dos electrones a un mismo potencial dando Cu(I)-Cu(I).

- Que el complejo binuclear exhiba dos procesos redox a un electrón con una separación de ambos potenciales dando los compuestos de Cu(II)-Cu(I) y Cu(I)-Cu(I).

La magnitud de separación entre estos procesos redox, en ausencia de un cambio significativo en la geometría de coordinación, puede revelar que entre los sitios metálicos del compuesto no exista interacción ($E_1 - E_2 = 36 \text{ mv}$) ó exista interacción electrostática importante ($E_1 - E_2 > 36 \text{ mv}$).¹⁵

Por otra parte, la presencia de dos procesos redox en el complejo binuclear permite además, cuantificar algunas propiedades del sistema; una de ellas, la estabilidad termodinámica de cada especie y más específicamente la del complejo de valencia mixta, respecto a las especies oxidadas y reducidas, determinada a través de la constante de comproporciónación¹⁶, K_{con} , descrita por el equilibrio:



La relación entre la K_{con} y los potenciales de cada semireacción, representadas en las ecuaciones 1.3 y 1.4, a partir de una combinación de ambos equilibrios es:

$$E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'} = 0,059 \log (K_1/K_2) \quad (1.11)$$

en que K_1 y K_2 corresponden a las constantes de estabilidad termodinámicas de ambos equilibrios y su cociente $K_1/K_2 = K_{con}$.

Sobre la base del valor de la K_{con} , según Gagné^{16b}, se pueden encontrar dos situaciones en los compuestos de valencia mixta:

-- El estado de oxidación de un sitio no es afectado por el estado del otro. En este caso $K_{con} = 4,0$ y $E_1^{o'} - E_2^{o'} = 0,0356$ volt.

-- El estado de oxidación de un sitio influye en el potencial redox del otro. En este caso si $K_{con} < 4,0$ el segundo electrón es más fácilmente añadido que el primero, $E_1^{o'} - E_2^{o'} < 0,0356$ volt y el compuesto de valencia mixta es inestable respecto a la dismutación. Y si $K_{con} > 4,0$ el segundo electrón es más difícil para ser añadido que el primero. $E_1^{o'} - E_2^{o'} > 0,0356$ volt y la especie de valencia mixta es estable.

En el estudio electroquímico las especies Cu(II)-Cu(I) y Cu(I)-Cu(II) se analizan dentro de estos contextos utilizando además los test de reversibilidad propuestos por Nicholson and Shain¹⁷.

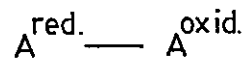
1.5.- COMPUESTOS BINUCLEARES DE VALENCIA MIXTA.-

Estos compuestos contienen dos centros metálicos o una agrupación molecular en dos estados de oxidación distintos que en la mayoría de ellos difieren en un electrón. Los centros metálicos pueden estar adyacentes o separados por un ligante puente, y pueden presentar interacción entre ambos. Si no existe comunicación entre ellos el electrón adicional se localiza en un centro metálico. En el otro extremo, a través de un enlace metal-metal el electrón puede estar completamente deslocalizado. El caso intermedio es extremadamente interesante dado que se observa interacción o comunicación entre los centros metálicos.

Los complejos de valencia mixta exhiben propiedades espectrales y físicas que no muestran los iones aislados. Normalmente estos compuestos presentan en la región visible o en el IR cercano una banda (de intervalencia) que se asocia a la transición del electrón desde el elemento de estado de oxidación menor al de estado de oxidación mayor.

Robin and Day^{18a} desarrollaron un esquema de clasificación de estos compuestos basado en la cantidad de deslocalización del electrón en el estado base:

Si tenemos un sistema binuclear de valencia mixta de la forma:



La función de onda del estado fundamental es:

$$\psi = \sqrt{1 - \alpha^2} \cdot \varphi_{A^{\text{red}}} + \alpha \cdot \varphi_{A^{\text{oxid}}} \quad (1.12)$$

El cuadrado de α es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón sobre A^{oxid} cuando está localizado sobre A^{red} .

Si analizamos la forma de la función de onda vemos que: si $\alpha = 0$ no hay interacción y el electrón se encuentra completamente localizado en el átomo A^{red} y cuando α toma el valor máximo, $\alpha = 0,707$ entonces $\alpha = \sqrt{1 - \alpha^2}$ y por lo tanto ambos coeficientes son iguales existiendo una completa deslocalización del electrón entre ambos centros.

Según lo anterior para Robin and Day existen tres clases de compuestos de valencia mixta, los cuales se muestran en la tabla 4.

TABLA 4 : Clasificación de los compuestos de valencia mixta.

CLASE I	<ul style="list-style-type: none">- Complejos con valencia atrapada. No hay interacción entre los centros metálicos ($\alpha=0$).- Propiedades : Suma de las propiedades de los compuestos mononucleares.
CLASE II	<ul style="list-style-type: none">- Complejos con interacción entre los centros, pero no lo bastante fuerte como para perder su identidad en el estado base ($0 < \alpha < 0,707$).- Propiedades : Nuevas propiedades características de valencia mixta se esperan debido a esta interacción. Por ejemplo, la transición de intervalencia (IT).
CLASE III	<ul style="list-style-type: none">- Existe interacción fuerte ($\alpha= 0,707$)- El electrón está deslocalizado entre los centros metálicos.- Propiedades : Nuevas propiedades ópticas y electrónicas.

Para sistemas con interacción débil, Hush^{18b} propuso un modelo de oscilador armónico, representando un compuesto de valencia mixta como dos superficies cuadráticas interactuantes cuyo estado inicial y final se puede representar por:



Estas superficies contienen todas las distorsiones en la esfera de coordinación de los centros metálicos. Suponiendo entonces la aproximación de oscilador armónico las curvas de energía potencial se representan en la figura 4.

Este simple modelo predice una transición de intervalencia entre los centros en el cual el electrón está localizado primariamente en A y pasa a una localización en el átomo B. La energía de transición puede ser representada por:

$$E_{IT} = \lambda_i + \lambda_e + E_0 \quad (1.14)$$

en que λ_i y λ_e representan las contribuciones energéticas debidas a la modificación de las esferas internas y externas respectivamente, E_0 , representa la diferencia de energía entre los dos entornos.

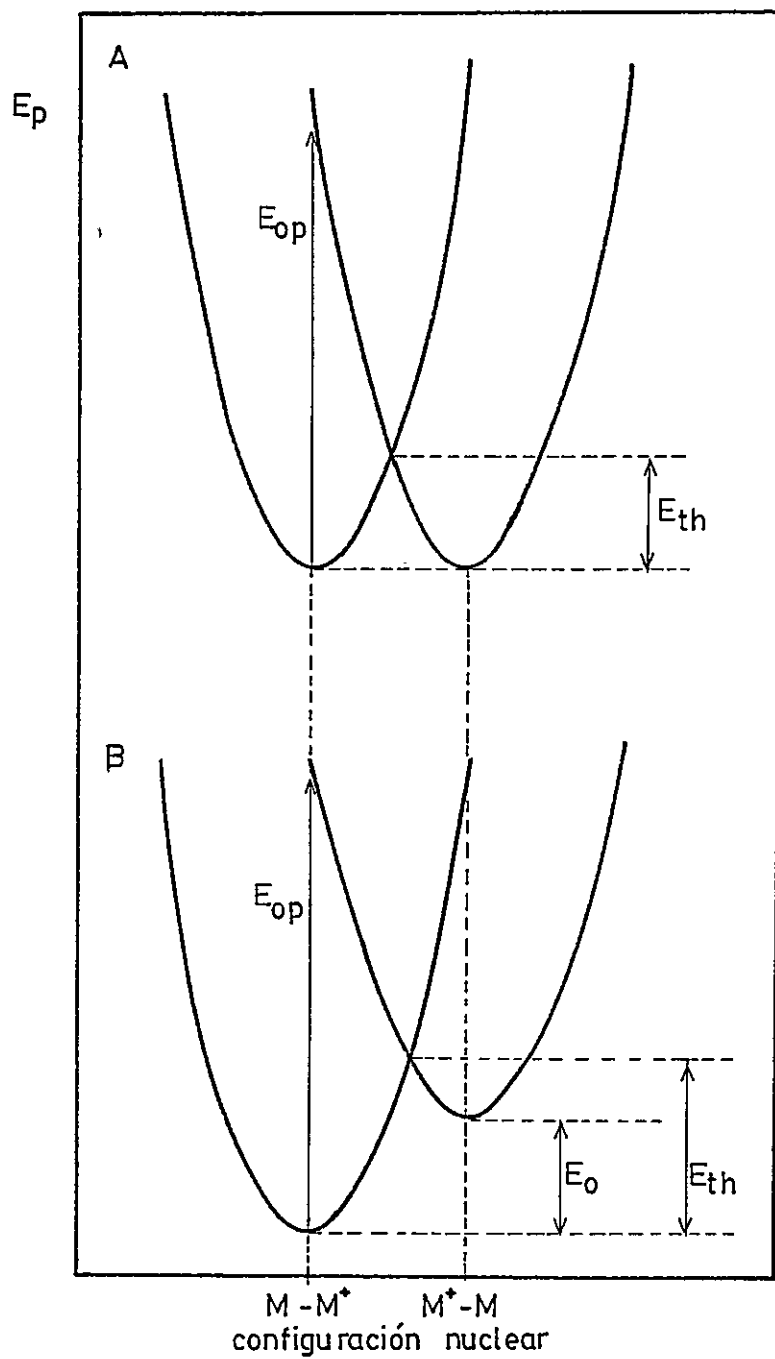


FIGURA 4 : Curvas de energía potencial para complejos de valencia mixta. (A) caso homonuclear ; (B) caso heteronuclear.

Dos tipos de transiciones son posibles, una transición óptica (E_{op}) y una transición térmica (E_{th}) que se representan en las curvas de energía potencial (figura 4).

De acuerdo a la Teoría, se puede establecer una relación entre E_{th} y E_{op} , a saber:

$$E_{th} = E_{op}/4 \quad \text{Caso homonuclear} \quad (1.15)$$

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_0)} \quad \text{Caso heteronuclear} \quad (1.16)$$

A partir de la teoría cinética y usando las ecuaciones: $k_{th} = kT/h \exp(-\Delta G/RT)$ y $\Delta G = \Delta H = E_{th} - RT$ (suponiendo $\Delta S \approx 0$), se puede obtener la constante de velocidad de transferencia del electrón (k_{th}):

$$k_{th} = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{E_{op}}{4RT} + 1\right] \quad (1.17)$$

El modelo de Hush predice también una relación entre la energía absorbida en la transferencia de intervalencia y su ancho medio de banda, que para un caso homonuclear con un electrón se tiene:

$$\Delta \bar{\nu}_{1/2} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = [2.310 \bar{\nu}_{\text{máx}}]^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

Para el caso no simétrico la teoría permite evaluar E_0 desde la energía y forma de la banda de intervalencia:

$$E_0 = h \bar{\nu}_{\max} - (16 \cdot kT \cdot \ln 2)^{-1} \cdot h^2 \cdot (\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2 \quad (1.19)$$

Según esta ecuación la energía de la transición de IR cercano es muy dependiente de las diferencias en las longitudes de enlace y geometría en el lado donador y aceptor. La intensidad de absorción es dependiente del cuadrado de la distancia que separa ambos centros metálicos y el grado de deslocalización en el estado base.

Una medida del grado de deslocalización del estado base, la cual está relacionada a la probabilidad de encontrar el electrón sobre el aceptor de la molécula, se deriva del tratamiento de Hush^{18b} y Day^{18a} para sistemas binucleares, en que:

$$\alpha^2 = (4,2 \times 10^{-4}) \epsilon_{\max} \Delta \bar{\nu}_{1/2} / (\bar{\nu}_{\max} d^2) \quad (1.20)$$

La teoría de Hush permite además obtener las contribuciones energéticas debidas a la modificación de las esferas externas e internas de coordinación, para la energía de transición expresada en la ecuación 1.14. La energía de reorganización de la esfera externa se puede expresar a

partir de la teoría de transferencia de electrones de Marcus^{18c} por:

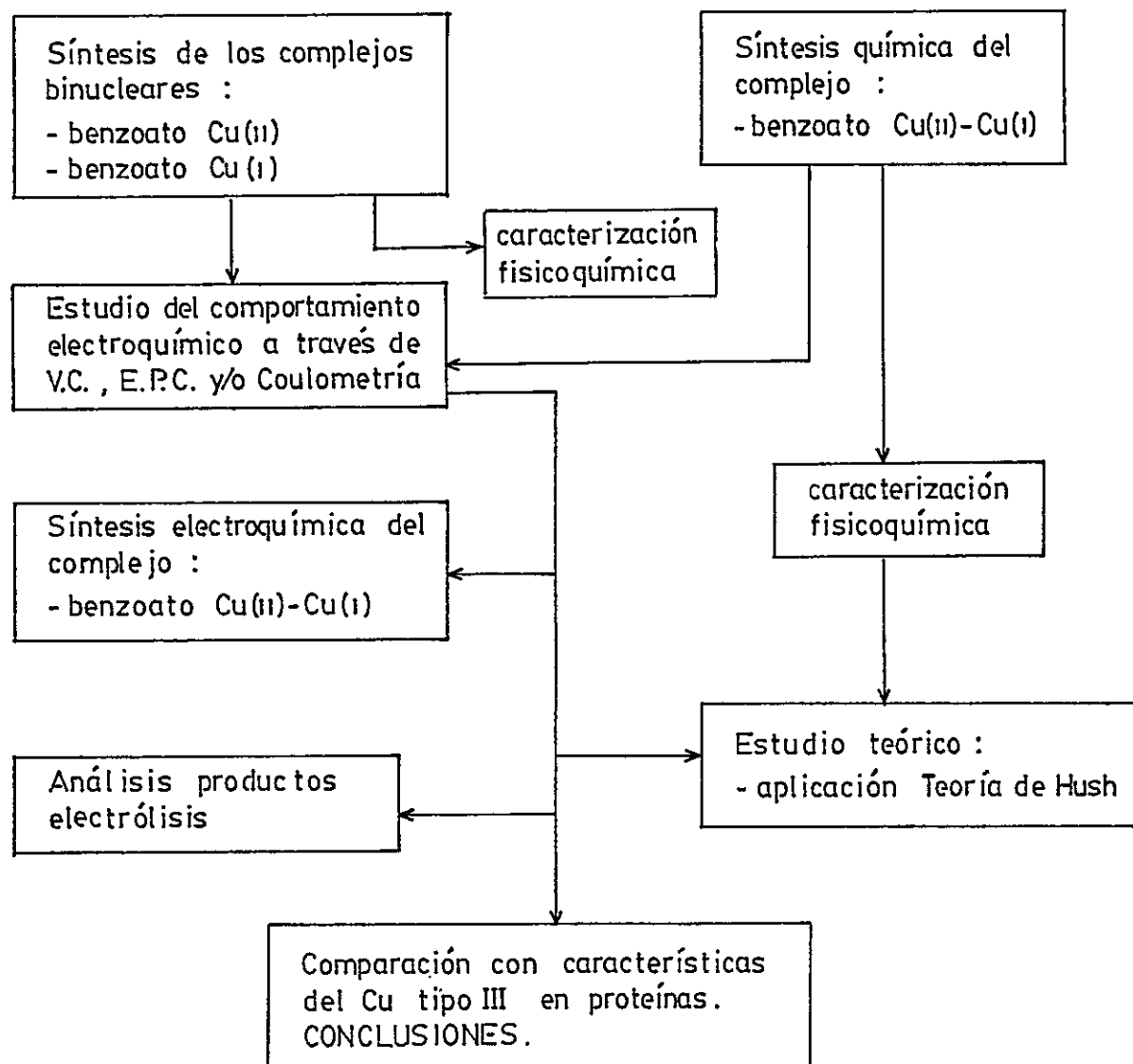
$$\lambda_e = e^2 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{d} \right) \left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (1.21)$$

donde e es la carga del electrón, r el radio iónico del metal, d la distancia intermetálica, η el índice de refracción del solvente y D_s la constante dieléctrica del solvente.

Esta expresión indica que la energía de transición es dependiente del solvente para sistemas con acoplamiento débil, siendo, $\bar{\nu}_{\max}$ proporcional a $(1/\eta^2 - 1/D_s)$. La dependencia del solvente se espera para la absorción de la transferencia de intervalencia si la velocidad del electrón es bastante baja para permitir alguna reorganización del solvente entre cada transición ($k_{th} \leq 10^{11} \text{ seg}^{-1}$).

La teoría de Hush permite la comparación de los factores más importantes en el proceso de transferencia de electrones desde un simple modelo semi-cuantitativo.

Las predicciones del modelo de Hush se han verificado experimentalmente en sistemas con interacción débil.



Esquema 1 : Metodología de trabajo.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.- INSTRUMENTACION Y TECNICAS.-

En técnicas de análisis, electroquímicas y espectroscópicas se usó los siguientes equipos:

2.1.1.- Espectros electrónicos UV-VIS.-

Se registraron usando indistintamente los siguientes espectrofotómetros; Varian modelo DMS-90, acoplado a un registrador Varian modelo 9176; Varian modelo Cary 17; Shimadzu modelo UV-240.

Para los espectros de IR cercano se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 450.

2.1.2.- Espectros IR.-

Se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 621 en la región de 4000 a 300 cm^{-1} en suspensión de Nujol.

2.1.3.- Espectros EPR.-

Tanto en sólido como en solución, estos se obtuvieron en un espectrómetro Varian 4502 con unidad de resonancia de 100 kilociclos acoplado con un registrador X-Y Hewlett-Packard 7004 B.

2.1.4.- Espectros de reflectancia.-

Estos se determinaron en suspensión de Nujol en un espectrofotómetro Carl Zeiss modelo DMR 22.

2.1.5.- Espectros de fluorescencia.-

Los espectros del ácido benzoico a 315 nm se registraron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer Hitachi MPF-2A acoplado a un registrador Hitachi QPD-33.

2.1.6.- Absorción atómica de cobre.-

Tales mediciones se registraron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 360, usando una lámpara Perkin Elmer, multielemento.

2.1.7.- Susceptibilidad magnética.-

En sólido, se determinó mediante el método de Faraday usando una balanza Canh con campo magnético permanente homogéneo de 6000 gauss. En solución, se utilizó un espectrofotómetro NMR Varian T-60 de 60 MHz.

2.1.8.- Pesos moleculares.-

Las medidas de pesos moleculares se determinaron mediante un osmómetro de presión de vapor Knauer conectado a una unidad de medida electrónica universal de temperatura Knauer.

2.1.9.- Voltametría cíclica y electrólisis a potencial controlado.-

Los experimentos de voltametría cíclica se efectuaron usando un potencióstato Princeton Applied Research (PAR) modelo 173 con un programador universal modelo 175, registrando los voltamogramas en un inscriptor X-Y Watanabe WX 4301 o en un osciloscopio Tektronix.

Las mediciones de electrólisis a potencial controlado fueron efectuadas usando el potenciostato PAR y un coulometro digital PAR modelo 379.

2.2.- SOLVENTES Y REACTIVOS.-

2.2.1.- Solventes.

Para registrar los espectros, en algunos análisis químicos y en las mediciones electroquímicas se usaron solventes no acuosos de calidad Merck p.a. Todos los solventes antes de ser usados se sometieron a métodos descritos en literatura¹⁹, de purificación y/o secado, según necesidad y especificidad de cada uno.

2.2.2.- Perclorato de acetonitrilo de cobre (I)²².

Previamente se preparó el óxido de cobre (I)²¹, a partir del cual se sintetizó este compuesto mediante la reacción;



haciendo reaccionar cada reactante en cantidad estequiométrica, reflujiendo a 100 °C hasta total desaparición del óxido de cobre (I). La solución resultante se enfrió para separar el complejo, los cristales de color blanco se filtraron por succión y se lavaron con etanol frío, secándolos finalmente al vacío. Se tuvo cuidado de no agregar más ácido perclórico que el estequiométricamente calculado para evitar un exceso de agua que pudiera producir un intercambio con acetonitrilo.

2.2.3.- Buffer pH = 2,00.

Se preparó un tampón HCl/glicina²³; a partir de las soluciones de HCl 0,1 N y de glicina preparada con 7,005 g de la misma más 5,85 g de NaCl en 1000 ml de solución. Para obtener un pH = 2,00 se mezcla solución de glicina en un 51,9 % V/V, completando el 100% con la solución de HCl.

2.2.4.- Nitrógeno gaseoso.

En el secado de solventes, preparación de compuestos de cobre (I) y estudios de voltametría se usó una atmósfera inerte. Para ello se utilizó nitrógeno, previamente purificado eliminando tanto su contenido de oxígeno como de agua. Para tales efectos se hizo pasar el gas por un horno de 40 cm

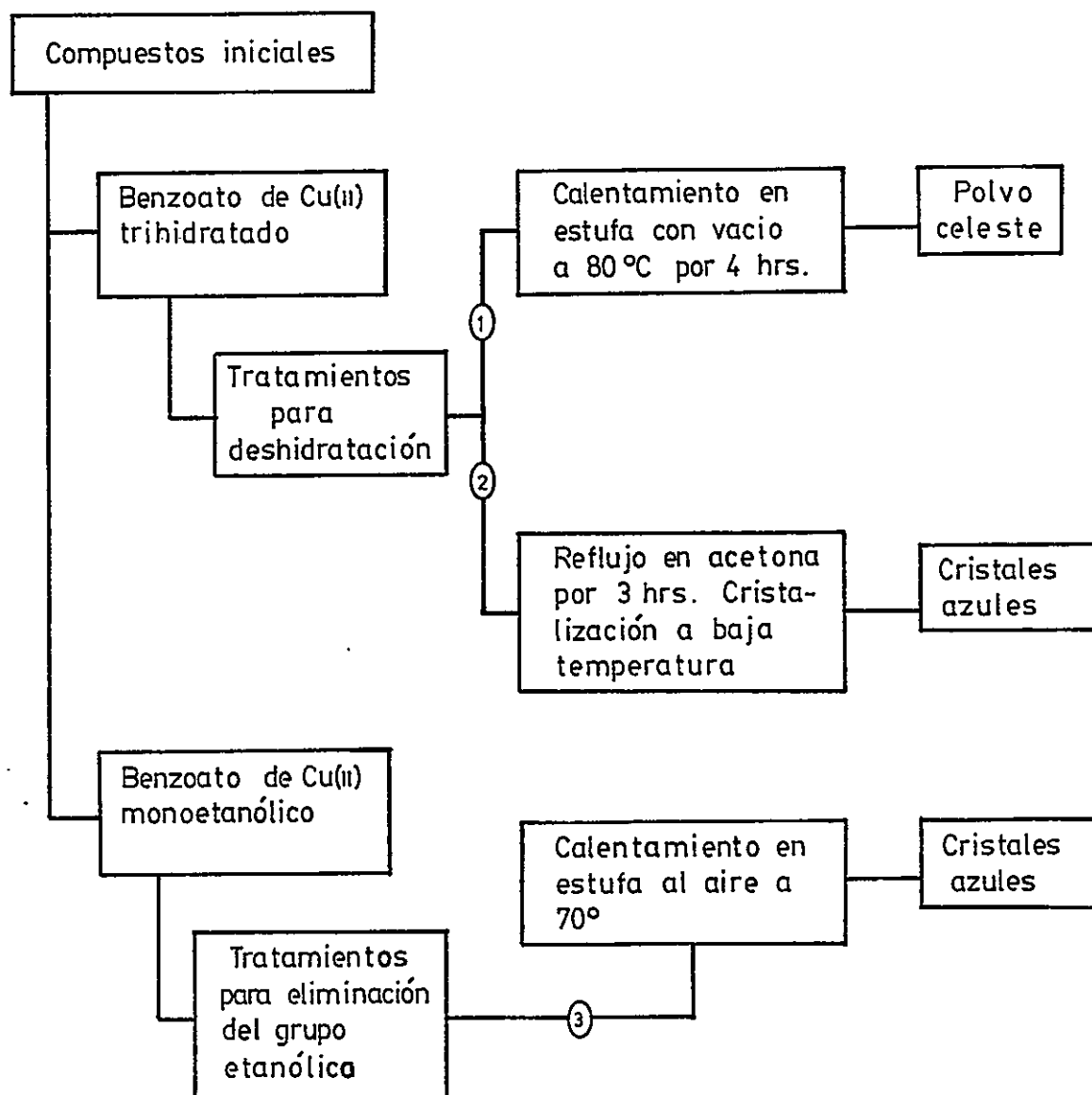
de largo a una temperatura aproximada de 500 °C con cobre 99% de pureza finamente dividido el cual reacciona con el oxígeno formando óxidos de cobre. El nitrógeno desoxigenado se hizo pasar por sucesivas trampas conteniendo sustancias altamente reactivas con agua, como; granallas de hidróxido de sodio, pentóxido de fósforo y perclorato de magnesio sólido, respectivamente.

Al usar nitrógeno en los estudios de voltametría, previo ingreso del gas a la solución, este se saturó burbujéandolo en otra trampa con el solvente usado en la medición, con el fin de evitar la evaporación de solvente desde la celda de medida.

2.3.- SINTESIS DE COMPLEJOS DE BENZOATO DE COBRE.-

2.3.1.- Benzoato binuclear de cobre (II).-

Este compuesto se preparó a partir de benzoato de cobre (II) trihidratado^{24a,24b} y benzoato de cobre (II) monoetanólico^{24c}. Ambos compuestos se sometieron a varios tratamientos para obtener el compuesto binuclear. En el esquema 2 se resumen los caminos que condujeron a la obtención de la especie dimérica pura.



ESQUEMA 2 : Síntesis de benzoato binuclear de cobre(II)

La síntesis de los compuestos de partida se indican a continuación:

-- Benzoato de cobre (II) trihidratado:

25 g de ácido benzoico en 200 ml de agua se disuelven agregando lentamente hidróxido de sodio 0,5 M, la mezcla se agitó continuamente y se calentó a 60°C para aumentar la solubilidad del ácido. El pH se controló después de cada adición de base para evitar formación posterior de compuestos hidroxilado de cobre, los cuales se forman a partir de $\text{pH} = 5.00$ ²⁵. Una vez solubilizado todo el ácido el pH obtenido fue 4.87. Inmediatamente se hizo reaccionar con una solución que contenía 30 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El complejo precipita inmediatamente de color azul claro. El precipitado se filtró y lavó con agua tridestilada repetidas veces, secando finalmente en estufa de vacío por 4 horas a temperatura ambiente; luego se dejó en desecador de vacío sobre sílica gel hasta peso constante. Rendimiento obtenido 82%.

-- Benzoato de cobre (II) monoetanólico^{24c}:

Se mezclaron un exceso de solución de acetato de cobre (II) 0,5M en etanol con una solución de ácido benzoico 0,5M en el mismo solvente. La solución resultante se dejó en refrigerador por algunas horas, después de lo cual se separaron cristales azul verdoso los que se filtraron y secaron en vacío por dos horas.

2.3.2.- Benzoato de cobre (I)²⁶.-

10 g de ácido benzoico fueron reflujaados en 125 ml de xileno en ambiente de nitrógeno. La solución se enfrió y se añadió 0,8 g de Cu₂O repitiendo el reflujo hasta total reacción del óxido. Al sistema de reflujo se le incorporó un aparato de Dean and Stark²⁷ el cual permitió separar el agua, producto de la reacción, por destilación azeotrópica. Después de 12 horas de reflujo se enfrió, se filtró por succión, se lavó con xileno, luego con éter y se secó al vacío. El compuesto se recristalizó en xileno. Se obtuvieron pequeñas agujas blancas. Rendimiento 82%.

2.3.3.- Binuclear de valencia mixta benzoato de Cu(II)-Cu(I).-

Para sintetizar este compuesto se tomó como base la síntesis en solución del complejo de valencia mixta acetato de Cu(II)-Cu(I)^{11b}. Para esto se mezcló soluciones de Cu(ClO₄)₂ 1.3 x 10⁻² M en cobre y [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ 1.3 x 10⁻² M en cobre en un medio tamponado con ácido benzoico-benzoato de sodio en ambiente de nitrógeno. De inmediato se obtuvo una solución de color violeta intenso. Las sales de cobre se mezclaron en relación 1:1. Finalmente el compuesto no fue posible precipitarlo de la solución.

2.4.- DETERMINACIONES ANALITICAS PARA LOS COMPUESTOS BENZOATOS DE Cu(II) ANHIDRO Y BENZOATO DE Cu(I).-

Debido a que en el procedimiento de síntesis estos compuestos pueden ser contaminados por la formación y oclusión de una sal básica de cobre (II) u obtención como mezcla monómero-dímero, se realizaron varios análisis con el objeto de determinar su pureza y los solventes apropiados en los cuales la especie dimérica predomina.

2.4.1.- Determinación de cobre.

Para calcular el contenido de cobre en los complejos, se atacó una cantidad de muestra con ácido clorhídrico diluido, y se procedió a valorar el cobre con una solución normalizada de EDTA, usando violeta de pirocatecol como indicador²⁹.

Para comprobar la determinación anterior se midió, además, la cantidad de cobre por espectrofotometría de absorción atómica, usando una longitud de onda de 324,7 nm²⁸ con llama aire-acetileno. La composición porcentual de cobre es la siguiente:

Compuesto	%Teórico	%Encontrado (\bar{x})
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$	20,79	20,71
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	34,43	35,84

2.4.2.- Determinación de benzoato.-

Para obtener la cantidad de benzoato y debido a la gran insolubilidad de los compuestos en agua, las soluciones se prepararon destruyendo una cantidad pesada de complejo en medio ácido, motivo por el cual se descartó el método de titulación del ácido, de esta manera se optó por usar espectroscopía electrónica, empleando la banda de absorción en el UV a 228 nm ($\epsilon = 12.100$)³⁰, comparando con respecto a un set de soluciones patrones de ácido benzoico. Se debe señalar acá, que por ser el ácido benzoico un ácido débil, su absorbancia a una determinada longitud de onda es altamente dependiente del pH³⁰, por lo que fué necesario usar en la preparación de las soluciones un buffer, el que se reguló a pH 2,00.

Con fines comparativos, para calcular el porcentaje de benzoato, se midió además la fluorescencia del ácido benzoico liberado por los compuestos. En este caso la excitación se hizo a 312 nm y se midió la desactivación por fluorescencia a 288 nm. La composición porcentual de benzoato es la siguiente:

Compuesto	% Teórico	% Encontrado(\bar{x})
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$	79,21	79,82
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	65,57	62,41

2.4.3.- Determinación de peso molecular³¹.

Se hizo para el complejo de cobre (II) por osmometría de presión de vapor y fué necesario trabajar con el método para determinar pesos moleculares mayores que 500 g/mol; para esto se usó bencilo (PM = 210,23 g/mol) como sustancia patrón y solvente dioxano (d = 1,03 g/ml) a una temperatura de medida de 60 °C.

Las soluciones estandar se prepararon en un rango de concentración de 0,02 a 0,08 molal, y las soluciones de complejo disolviendo una cantidad pesada de muestra en 10 ml de solvente.

2.4.4.- Determinación de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad del binuclear de cobre (II) en sólido se hicieron usando el método de Faraday.

Las muestras contenidas en cápsula de celulosa se suspendieron desde la microbalanza, protegidas por un tubo de vidrio pyrex hasta un magneto permanente de 6000 gauss. El complejo $\text{Ni(en)}_3 \text{S}_2\text{O}_3$ fué usado como estandar y se midió a temperatura ambiente.

Las medidas de susceptibilidad magnética en solución se hicieron por NMR. La técnica experimental está basada en el método de Evans³², en el cual se mide el desplazamiento químico de los núcleos de hidrógeno de ligantes coordinados con sustancias paramagnéticas con respecto a una referencia externa del mismo ligante libre. Alternativamente se puede usar como referencia una línea de resonancia del solvente, siempre que no haya interacción con el soluto. En este caso se usó una mezcla de solvente DMSO-DIOXANO (1:4) y se midió el desplazamiento de la línea de resonancia del DMSO en una solución de complejo con respecto a la del DMSO puro usado como referencia externa contenido en un capilar previamente sellado. En las medidas se utilizaron soluciones diluidas, conteniendo 1 mg de complejo por ml de solución, para no afectar el ancho de línea de la señal. La temperatura de medida fue 35°C.

2.4.5.- Espectros EPR e IR en Nujol.

Las muestras sólidas del compuesto de cobre (I) para registrar tales espectros se prepararon en una cámara seca con un 30% de humedad relativa en ambiente de nitrógeno, en el instante previo a ser tomados.

2.5.- DETERMINACIONES ANALITICAS DEL COMPUESTO BENZOATO DE Cu(II)-Cu(I).

2.5.1.- Determinación de la relación Metal: Metal.

En esta determinación se usó el método de Job, para lo cual se prepararon soluciones variando la relación metal:metal y se midió la absorbancia de la banda del complejo en el visible a 510 nm.

Las soluciones se prepararon generando el complejo en metanol en ambiente de nitrógeno y, luego mediante una jeringa ambientada en nitrógeno se pasaron a una celda de cuarzo de 1 cm, a la cual se burbujeo previamente nitrógeno utilizando el sistema de septum.

2.5.2.- Espectros electrónicos.-

Se tomaron espectros electrónicos para determinar el efecto del solvente sobre las bandas de intervalencia, ba rriendo entre la zona de IR cercano y visible desde 1100 a 480 nm.

Los solventes en los cuales fué posible generar el complejo de valencia mixta, para este efecto fueron: Metanol, etanol, propanol, butanol y tetrahidrofurano. Las solu ciones del complejo se prepararon por el método descrito y fueron pasadas a una celda espectrofotométrica de 1 cm, las cuales desoxigenadas con nitrógeno se llenaron de solución a través de una septum mediante una jeringa en ambiente de ni trógeno.

2.6.- MEDICIONES ELECTROQUIMICAS PARA EL COMPLEJO BINUCLEAR DE Cu(II) Y DE VALENCIA MIXTA.

Para las mediciones de voltametría cíclica se utili zó una celda de medida de compartimiento simple, con una dis tribución de tres electrodos (figura 5) y con una capacidad mínima de solución de aproximadamente 8 ml. Por la parte inferior se hizo llegar el nitrógeno purificado y seco, previamente saturado burbujeándolo en una trampa que

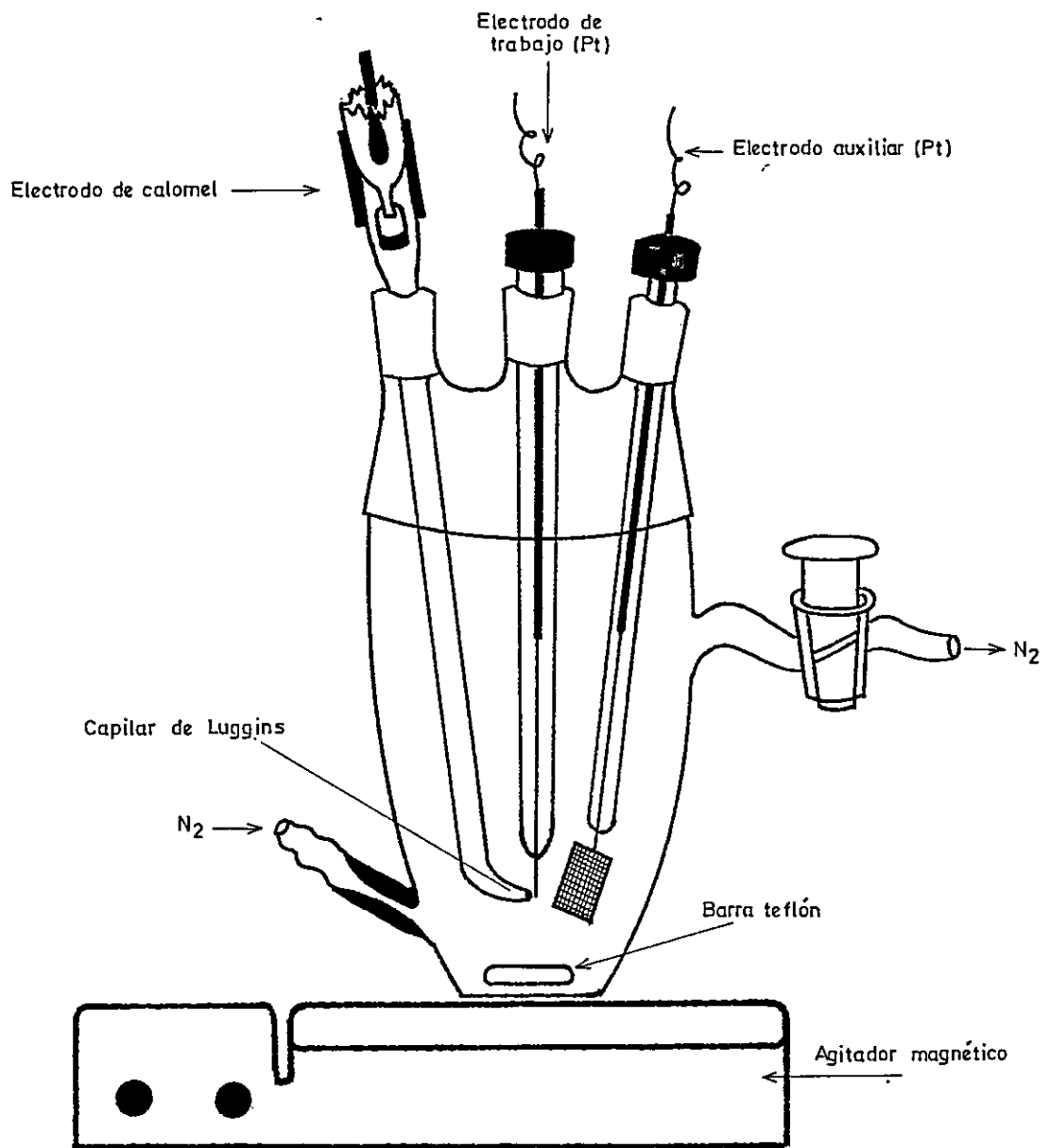


FIGURA 5 : Celda para voltametría cíclica .

contenía el solvente usado en la medición. El nitrógeno además de agitar, desoxigena la solución en estudio.

El sistema de electrodos incluye: Un electrodo de trabajo, de alambre de platino de 0,7 mm de diámetro, un electrodo auxiliar que consiste en una pequeña placa de platino y un electrodo saturado de calomelano (ESC) como referencia, el cual se separó del electrodo de trabajo, colocándolo en el interior de un capilar de Luggin conteniendo una solución de electrolito soporte 0,1 M en el solvente utilizado en la medición. El extremo inferior del capilar de aproximadamente 1 mm de diámetro, se ubicó a mínima distancia del electrodo de trabajo.

Para las mediciones coulombimétricas se usó la celda cuyo esquema se muestra en la figura 6, con una capacidad de 50 a 100 ml de solución. Una malla de platino de 35 cm² de área geométrica fué usada como electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar (alambre de platino), se separó de la solución colocándolo en un compartimiento conectado por una fritta porosa fina y usando como puente una solución de electrolito soporte 0,1 M en el solvente de trabajo. El electrodo saturado de calomelano (ESC) fué conectado a la solución mediante un capilar de Luggin.

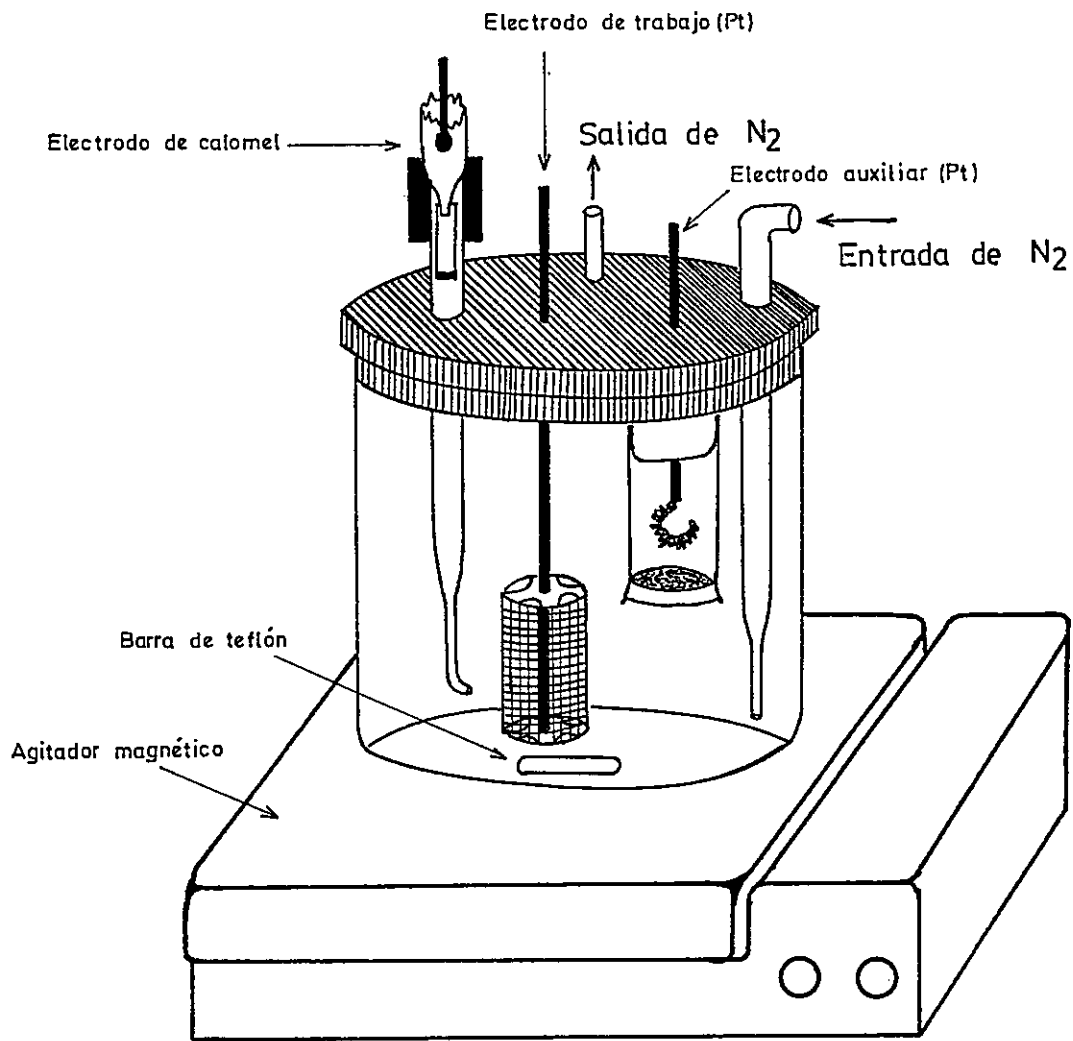


FIGURA 6 : Celda para electrólisis a potencial controlado.

En la celda se incluyó, además, una barrita magnética cubierta de teflón, usada para agitar la solución, la cual se desoxigena haciendo llegar a ella nitrógeno purificado y seco por la parte superior de esta.

En todas las medidas electroquímicas se utilizó mezclas de solventes con electrolito soporte de concentración 0,1 M, debido a que el compuesto de cobre (II) es insoluble en la serie de alcoholes donde fué posible generar el complejo de valencia mixta, pero soluble en dioxano y THF. Sin embargo, como estos no son buenos solventes para medidas electroquímicas, se hicieron mezclas con solventes de mayor conductividad, trabajando con dioxano-DMSO (4:1); THF-MeOH (4:1) y dioxano-MeOH (4:1).

Las soluciones de electrolito en el solvente se usaron como blanco en ausencia de oxígeno u otra especie reducible para determinar los límites de potencial.

Las soluciones del complejo binuclear se prepararon a una concentración determinada, aproximadamente 3 mM para voltametría cíclica y 10 mM para electrólisis a potencial controlado.

Los voltamogramas del ligante libre se obtuvieron con soluciones que se prepararon estimando la concentración relativa en una determinada concentración del complejo binuclear.

Las soluciones del complejo de valencia mixta se prepararon generándolo directamente en atmósfera de nitrógeno en una relación metal:metal, 1:1. Para fines comparativos se tomaron los voltamogramas de todos los compuestos utilizados en la síntesis del complejo de valencia mixta.

3.- RESULTADOS

3.1.- CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS.-

3.1.1.- Benzoato binuclear de cobre (II).-

En la tabla 5 se muestran los valores obtenidos para cada uno de los parámetros analizados. En esta tabla se presentan los resultados para los compuestos precursores y los de benzoatos binucleares de Cobre (II) obtenidos por los tres procedimientos resumidos en el esquema 2. Cabe mencionar, sin embargo, que se realizaron varias vías de síntesis para obtener este complejo. En los análisis se observó que dependiendo del método de síntesis se puede obtener este compuesto altamente contaminado y además, probablemente en distintas formas cristalinas, las cuales difieren apreciablemente entre sí en sus propiedades, hecho que fué observado en estudios de propiedades magnéticas de estos compuestos por varios autores²⁴.

De los resultados obtenidos en estos análisis se observa que por las tres vías de síntesis se obtuvo el compuesto binuclear libre de contaminación. Los pesos moleculares obtenidos en solución de dioxano se encuentran muy cercanos al valor calculado para la especie dimérica. Los

TABLA 5 : Análisis de benzoato de cobre(II)

Tipo de benzoato de cobre(II)	% Cu	% benzoato	masa molar en dioxano	$\mu_{\text{eff}}^{(e)}$ sólido a 294 °K	$\mu_{\text{eff}}^{(e)}$ solución a 310 °K	
Hidrato	17,50 (17,67) ^(a)	67,02 (67,30) ^(a)	—	1,71	—	
Etanol puente	18,52 (18,06) ^(a)	69,13 (68,83) ^(a)	472 (657) ^(a)	1,45	1,47	
BINUCLEAR $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$	— 1 →	20,68 ^(b)	80,48 ^(c)	576 ^(d)	1,44	1,28
	— 2 →	20,70 ^(b)	79,87 ^(c)	588 ^(d)	1,39	1,30
	— 3 →	20,71 ^(b)	79,00 ^(c)	557 ^(d)	1,39	1,30

(a) Valores teóricos

(b) % Cu teórico en $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$: 20,79

(c) % benzoato teórico en $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$: 79,21

(d) Masa molar teórica de $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$: 611 g/mol

(e) Valor esperado considerando espin solamente ~1,73

momentos magnéticos indican alguna interacción magnética entre los iones cobre, este efecto se ve aumentado en solución probablemente debido a que el solvente ubicado en las posiciones terminales de la molécula (posición Y en figura 1), facilita esta interacción resultando un menor paramagnetismo que en el sólido.

La figura 7 muestra el espectro IR del benzoato binuclear de cobre (II). Las asignaciones para los modos de estiramientos del anión carboxilato en la zona comprendida entre 1600 y 1400 cm^{-1} son complicadas debido a la presencia de vibraciones de estiramiento C-C del anillo bencénico. Consecuentemente, por comparación con el espectro del benzoato de sodio y ligando libre, figura 8, estas vibraciones las hemos asignado a las bandas de 1595 y 1400 cm^{-1} , correspondiendo a los estiramientos asimétricos y simétrico respectivamente, de un grupo carboxilato coordinado.

En el espectro del ácido benzoico en la zona entre 2500 y 2800 cm^{-1} se observan varias bandas correspondientes a estiramientos del hidroxilo del ácido, sin embargo esta absorción desaparece en el benzoato de cobre, eliminándose la posibilidad de contaminación por oclusión del ligante mismo.

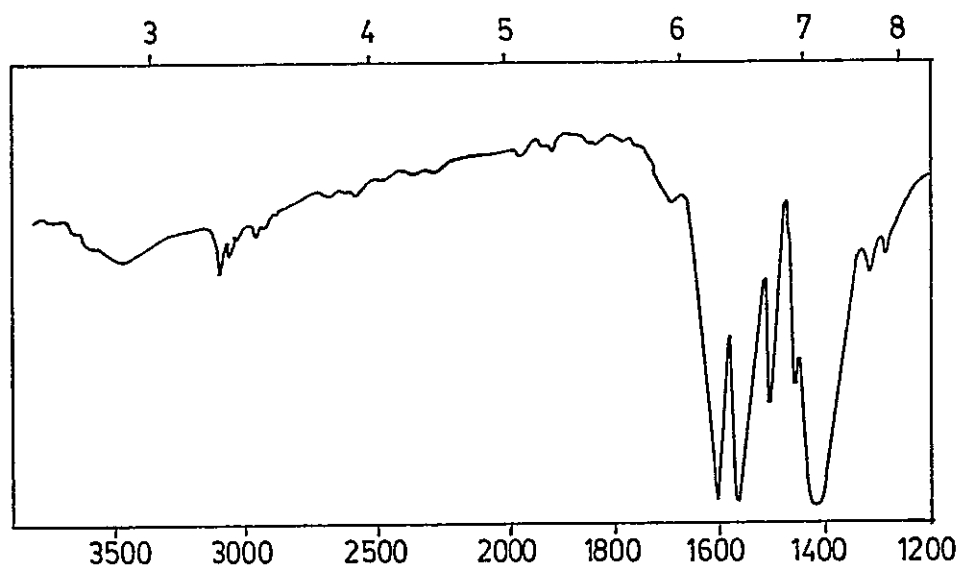
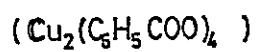


FIGURA 7 : Espectro IR de benzoato binuclear de cobre(II).



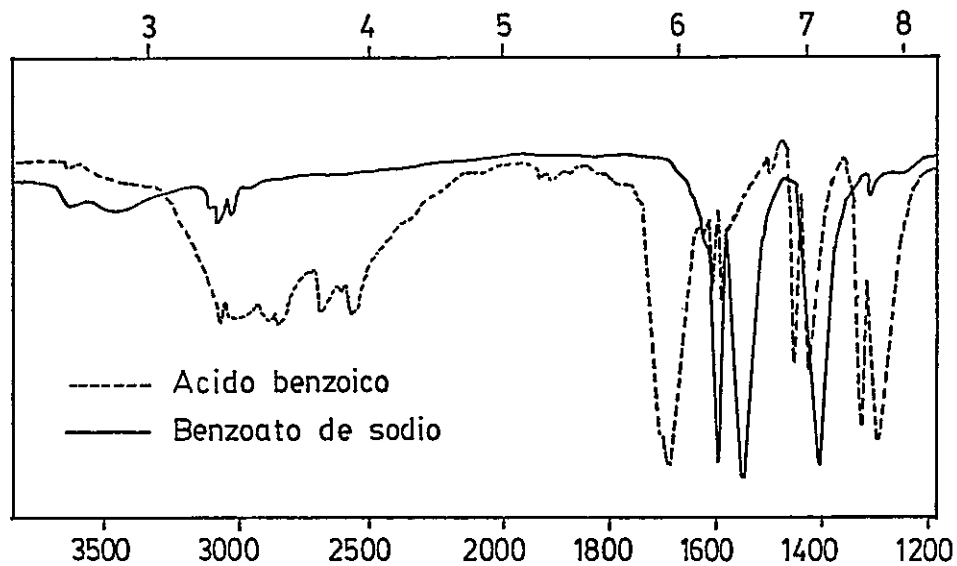


FIGURA 8 : Espectros IR de benzoato de sodio y ácido benzoico .

La figura 9 muestra espectros IR correspondientes a benzoatos de cobre (II) contaminados. En ellos se observa además de las vibraciones a 1595 y 1400 cm^{-1} , otra banda a la misma frecuencia que la correspondiente al grupo carboxilato en el ácido puro y la serie de bandas en la zona entre 2500 y 2800 cm^{-1} . Estos datos muestran indicios que estos compuestos, aún después de recristalizados, presentan contaminación por el ácido mismo. En el espectro b, en la zona de 3600 cm^{-1} aparece un hombro, probablemente debido a la presencia de un grupo hidroxilo libre, esto indica que además de oclusión del ligante, este compuesto puede presentar al mismo tiempo contaminación por una sal básica.

Esta sal básica se separó por diferencia de solubilidad, de uno de los compuestos contaminados, su espectro IR se muestra en la figura 10. No se analizó el contenido de esta sal, pero se ha sugerido que el cobre estaría unido a un benzoato y un hidroxilo ($\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{OH}$)^{2a}. Esta sal podría formarse no sólo por efectos de pH al sintetizar el benzoato hidratado, sino que también puede ser un producto de descomposición del benzoato de cobre (II), debido a que se observó cambio en el aspecto físico en muestras inicialmente puras, lo cual fué corroborado al registrar el espectro IR y detectar una leve aparición del hombro a 3600 cm^{-1} .

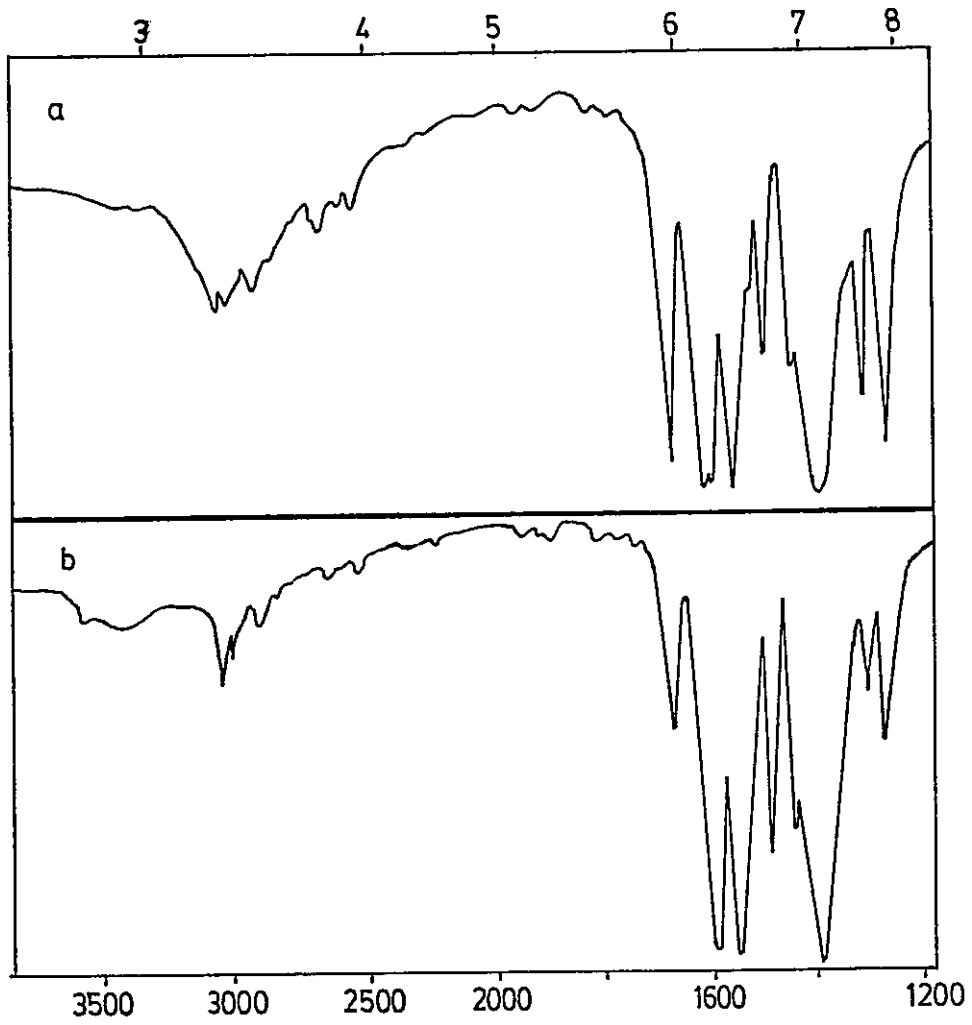


FIGURA 9 : Espectros IR de benzoatos de cobre (II) contaminados .

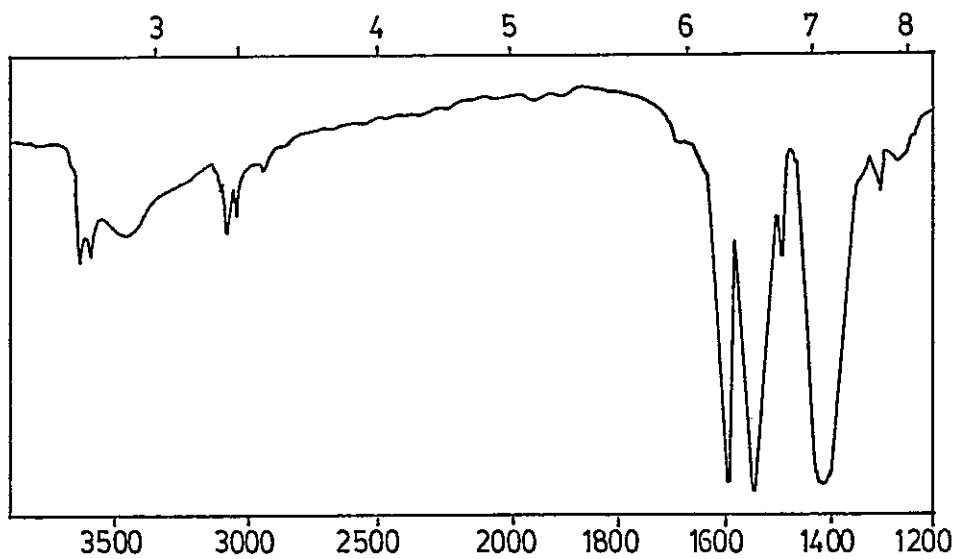


FIGURA 10 : Espectro IR sal básica de benzoato de cobre(II).
(fórmula probable : $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{OH}$)

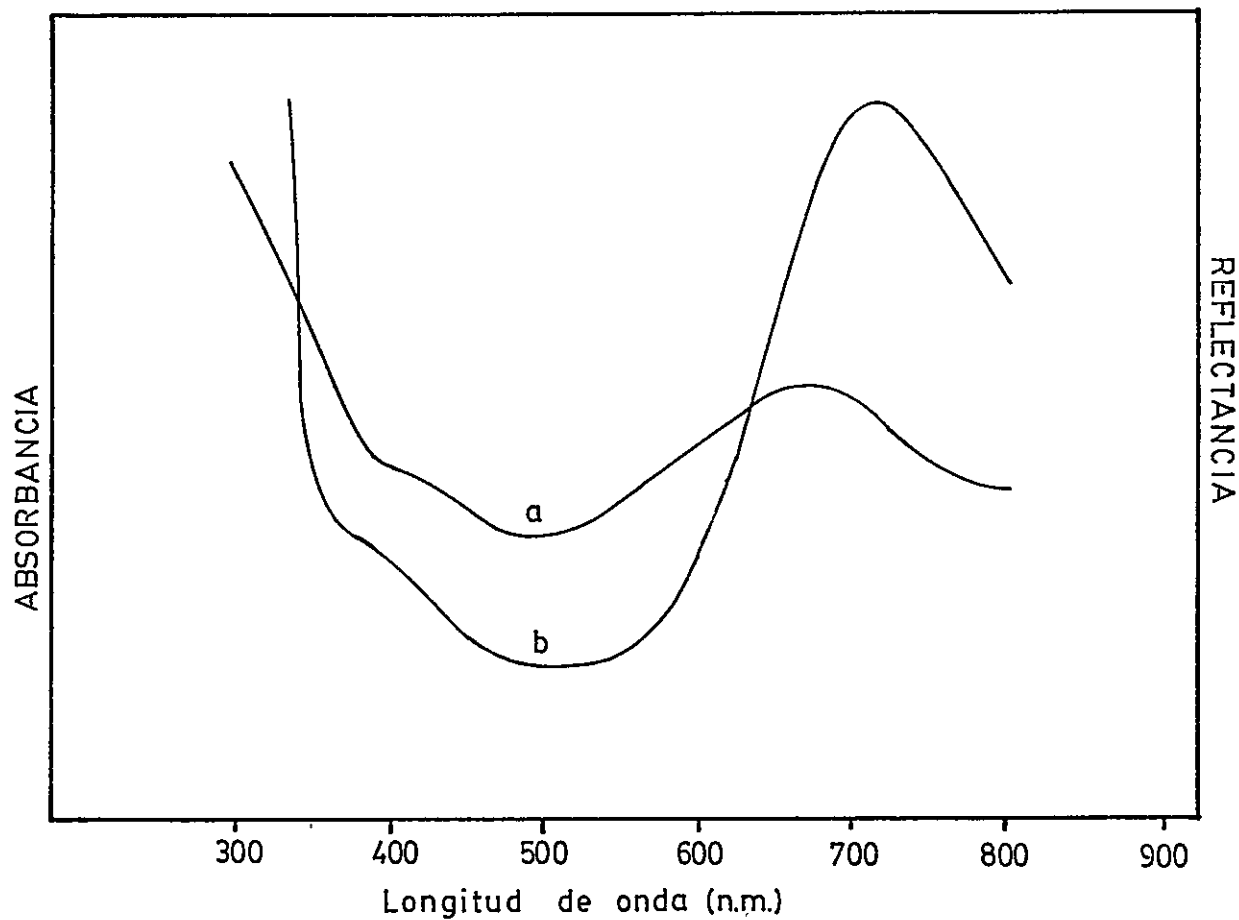


FIGURA 11 : Espectros electrónicos de benzoato binuclear de Cu(II).
($\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$)
a) sólido en nujol
b) solución en THF.

La figura 11 muestra los espectros electrónicos en sólido y solución medidos en solventes orgánicos (dioxano, THF) del benzoato binuclear de cobre (II). Ambos espectros exhiben una banda bien definida, alrededor de 700 nm, asignada como una interacción normal metal ligando o banda debida al campo ligante. Es de interés una banda no resuelta en la zona comprendida entre 350 y 410 nm, que aparece como un hombro de una banda más intensa, la cual no parece ser una propiedad del grupo benzoato, dado que no fue observada en el compuesto hidratado. Esta banda se ha encontrado que es característica de complejos binucleares, en los cuales existe alguna interacción magnética^{34a}, pero su origen no ha sido explicado, aunque algunos autores^{34b} suponen que es debida a un enlace Cu-Cu puesto que no aparece en todos los complejos de cobre.

Además, de los espectros comentados anteriormente, este complejo tanto en sólido como en solución no exhibe líneas en el EPR, comparativamente, los valores de momento magnético ($\mu = 1.40$) indicó la existencia de paramagnetismo. Sin embargo, este no es detectado en el tiempo de medida de EPR. lo cual ratifica la existencia de una fuerte interacción magnética entre los iones cobre.

En resumen, de los resultados obtenidos en los análisis, fué necesario cerciorarse cuidadosamente que el benzoato binuclear no estuviera contaminado. En este caso, preferencialmente en medidas electroquímicas se trabajó con los compuestos obtenidos por los tratamientos dos y tres, del esquema 2.

3.1.2.- Benzoato de cobre (I).-

El polvo blanco obtenido en la síntesis de este compuesto, así como los resultados en los análisis del porcentaje de cobre (37,84 %) y benzoato (62,41 %), indican que el compuesto de cobre (I) en atmósfera inerte drástica es posible obtenerlo en estado sólido.

El espectro de EPR para el sólido no indicó existencia de paramagnetismo como se espera para un compuesto de cobre (I).

No se logró registrar el espectro IR dado que al preparar las muestras tanto en nujol como en KBr, estas sufren inmediata descomposición.

Al intentar obtener soluciones para el registro de espectros electrónicos, en una serie de solventes, todos secados, purificados y en ambiente de nitrógeno, el compuesto sufre inmediata dismutación, obteniéndose una solución color celeste, indicando existencia de cobre (II) y un precipitado amarillo rojizo de cobre metálico finamente dividido.

Dado el anterior comportamiento, principalmente en solución, no fué posible continuar otros estudios para este compuesto. Sin embargo, estos resultados fueron útiles para interpretar los obtenidos posteriormente para los otros benzoatos binucleares de mayor estado de oxidación.

3.1.3.- Benzoato valencia mixta de Cu(II)-Cu(I).

El espectro electrónico del complejo, figura 12 muestra dos bandas que no existen en los espectros de los compuestos utilizados para la síntesis del compuesto de valencia mixta, una aguda a 512 nm y una ancha a 1030 nm en metanol.

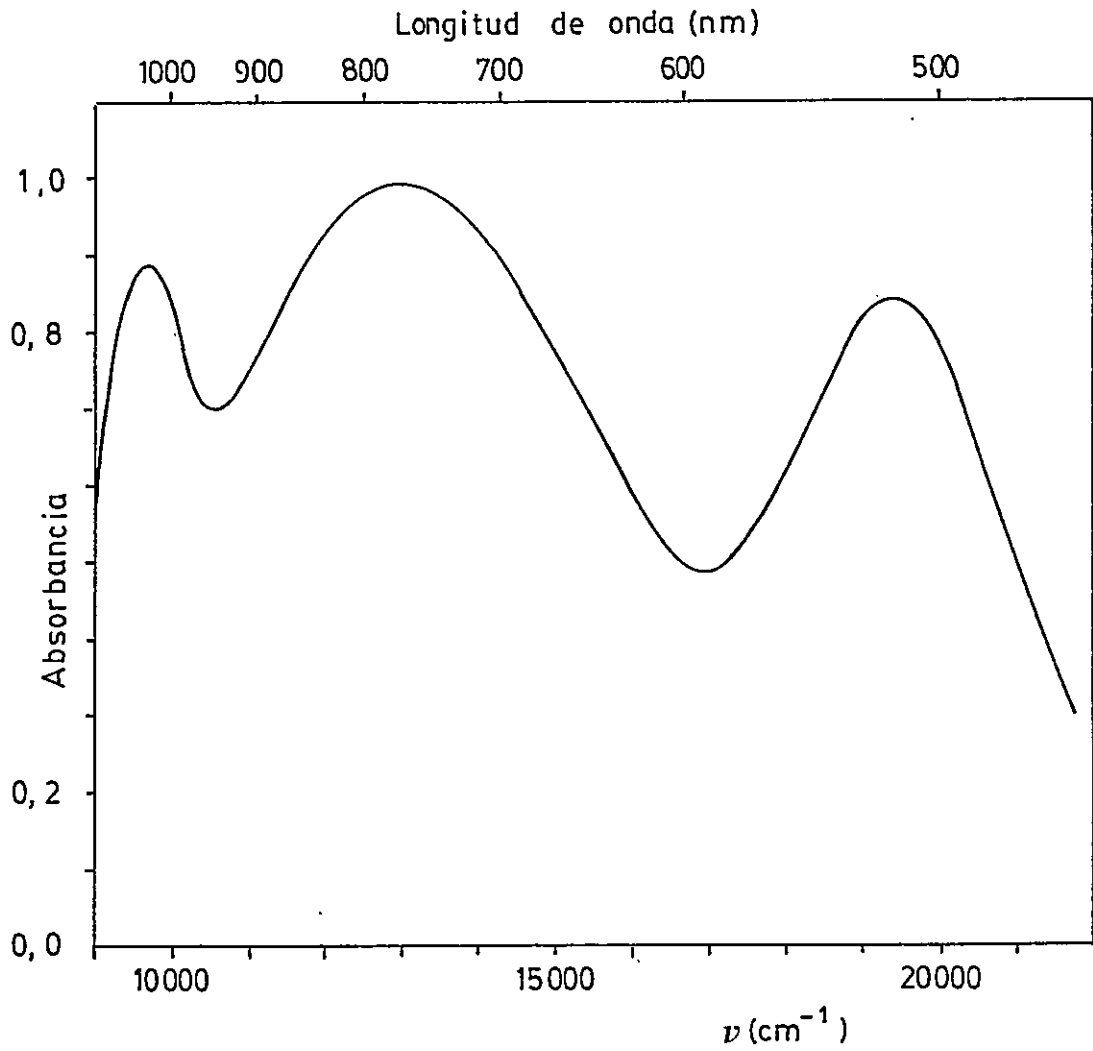


FIGURA 12 : Espectro electrónico del benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).

La composición del complejo fué determinada aplicando el método de Job, midiendo la variación de la absorbancia de la especie a 512 nm al variar la relación Cu(II):Cu(I). Desde la variación de la absorbancia respecto a la fracción molar de cobre(I), figura 13, se obtiene que la absorbancia es máxima cuando la razón entre Cu(II):Cu(I) es 1:1.

Adicionalmente, desde el gráfico de Job se estimó el valor del coeficiente de absorptividad molar (ϵ) para esta banda, dando un valor de $\epsilon_{512} = 380$, resultado muy cercano al estimado por Sigwart y Hemmerich^{11b} (valor reportado $\epsilon_{508} = 358$). Por otra parte, a partir del punto máximo de absorbancia se calculó la concentración de compuesto de valencia mixta. Dicho cálculo permite estimar un valor de ϵ para la banda en el IR cercano, dando un valor $\epsilon_{1030} = 400$.

El espectro de EPR a temperatura ambiente del complejo en solución de metanol, figura 14, consiste en siete líneas, indicando que los dos centros de cobre no son distinguibles por EPR y que el electrón se encuentra deslocalizado entre ambos centros metálicos. Contrastando con este resultado a bajas temperaturas el espectro posee un gran número de líneas.

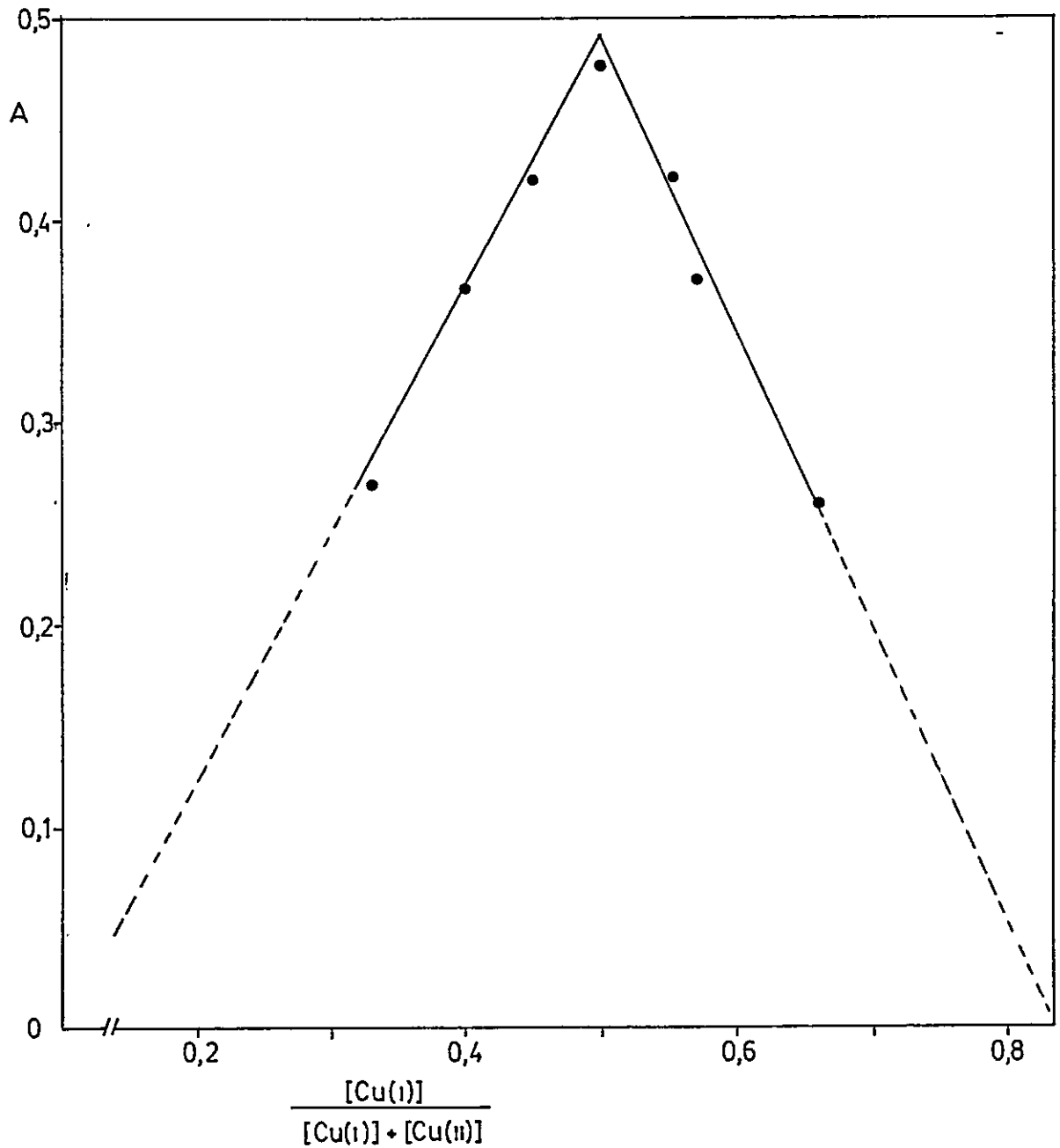


FIGURA 13 : Gráfico de Job para benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).

$[Cu(I)] + [Cu(II)] = 2,5 \times 10^{-3} M$
 $[C_6H_5COONa] = 2,5 \times 10^{-3} M$
 $[C_6H_5COOH] = 5 \times 10^{-2} M$
Solvente = metanol

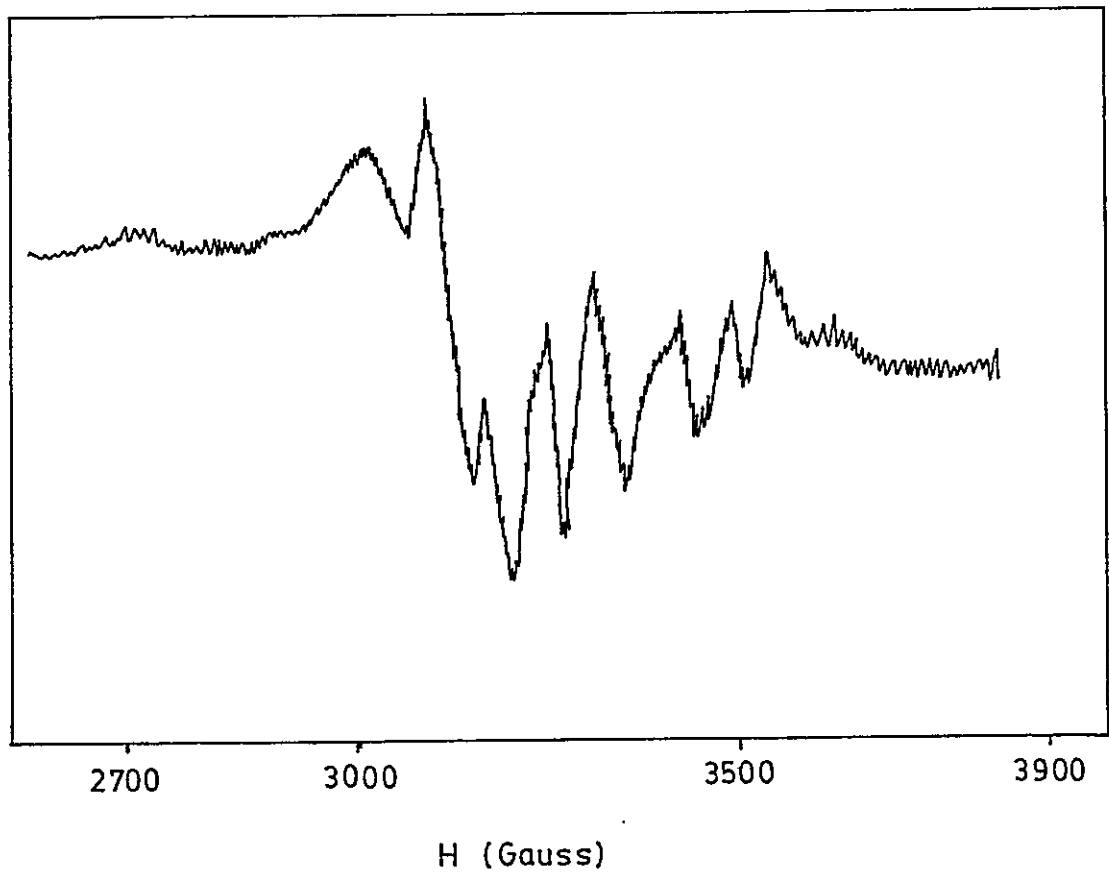


FIGURA 14 : Espectro EPR para benzoato de valencia mixta $\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$.

3.2.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO.-

Los resultados electroquímicos del ácido benzoico y sus derivados de cobre se discutirán en base a estudios voltamétricos apoyados por otras técnicas, tales como espectroscopía UV-VIS, electrólisis a potencial controlado y coulometría, para determinar el comportamiento de los compuestos binucleares Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Cu(I) y del ligante en el rango de +1 a -1 volt. En la mayoría de los casos se obtuvieron dos voltamogramas de cada compuesto, barridos hacia potenciales más positivos y más negativos respectivamente, comenzando desde el potencial de reposo y regresando al punto de partida. En el primer caso se hablará de barrido ó dirección positiva y barrido ó dirección negativa en el segundo.

3.2.1.- Comportamiento electroquímico del ácido benzoico en medio no acuoso.-

El voltamograma cíclico del ligando (figura 15) en las mezclas de solventes THF-MeOH y Dioxano-MeOH presenta para un barrido negativo, un proceso de reducción a -1,57 V vs ESC y uno de oxidación a -0,6 V vs ESC y sólo se observa la reducción a -1,57, cuando el barrido es positivo. El proceso a -1,57 V vs ESC el cual ocurre indistintamente de la

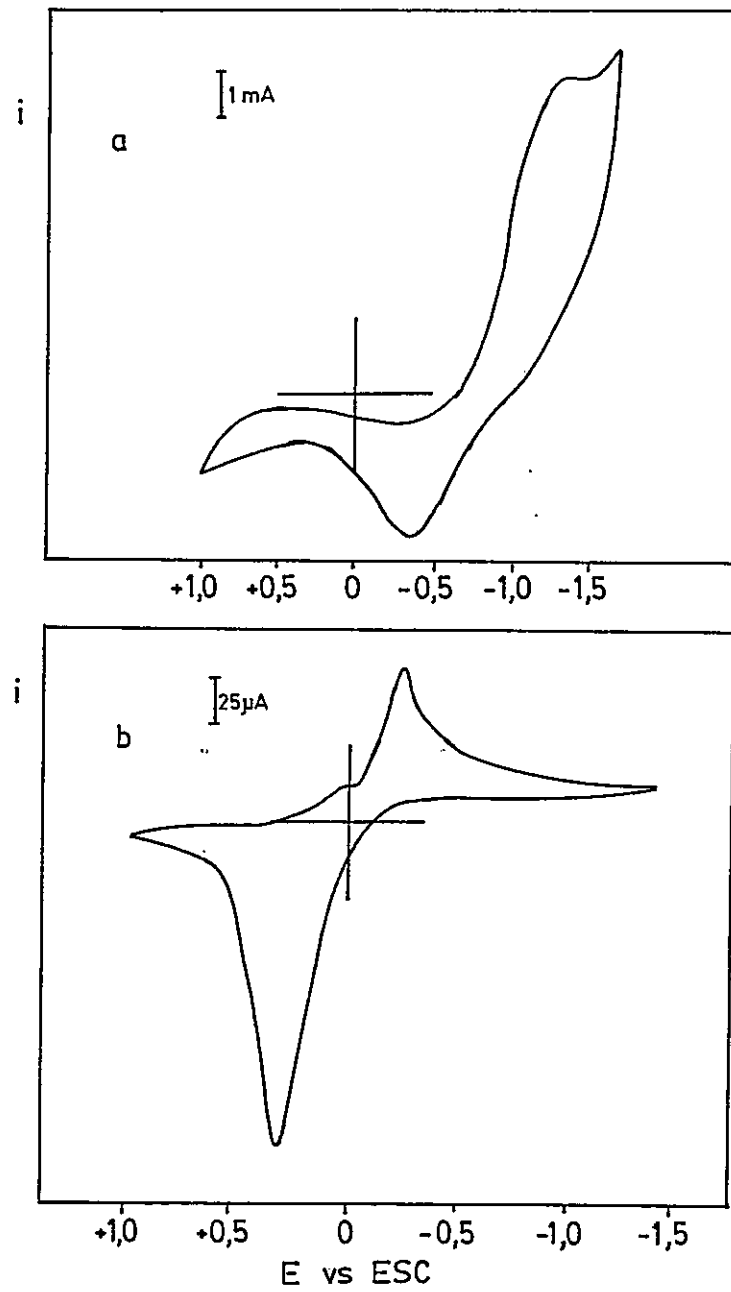


FIGURA 15 : Voltamograma cíclico de : a) ligante libre (C_6H_5COOH)
b) $Cu(ClO_4)_2$ en presencia de C_6H_5COOH , ó libre de él.

dirección inicial indica que el proceso anódico depende de una reducción previa del compuesto y que la forma reducida es la que se estaría oxidando a $-0,6$ V.

Al agregar benzoato de sodio a la solución de ácido los voltamogramas son iguales a los del ligante. Sin embargo si se agrega a la solución anterior perclorato cúprico los voltamogramas presentan el típico comportamiento redox de una sal de Cu^{++} como se muestra al comparar el voltamograma del perclorato cúprico libre de ácido benzoico (figura 15).

Con estas determinaciones podemos deducir que si se limita la zona de barrido en sentido negativo a $-1,0$ volt los procesos redox observados en la zona de $+1,0$ a $-1,0$ V corresponderán sólo a procesos sufridos por las especies de cobre.

3.2.2.- Comportamiento electroquímico del benzoato binuclear de cobre(II) en medio no acuoso.

La figura 16 muestra el comportamiento electroquímico del benzoato binuclear de cobre(II) en las mezclas de solventes THF-MeOH; THF-DMSO; y Dioxano-DMSO.

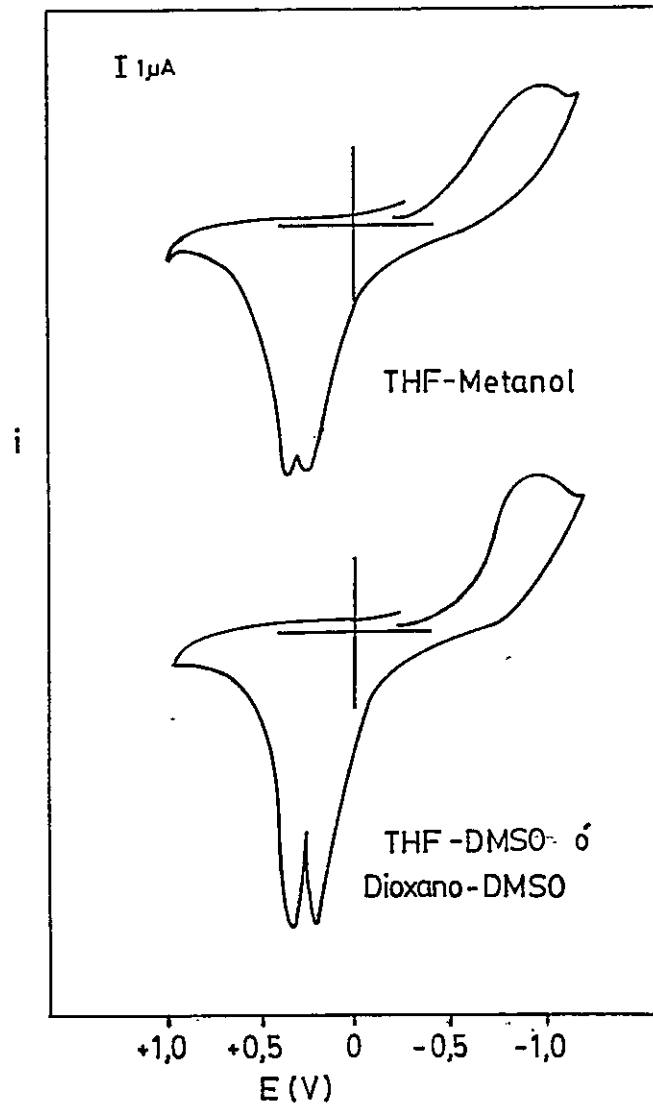


FIGURA 16 : Voltamograma cíclico de benzoato binuclear de Cu(II). ($v = 200$ mV/seg).

Los voltamogramas cíclicos en estas diferentes mezclas de solventes son prácticamente idénticos, la única diferencia observable entre ellos es un menor desdoblamiento, en la mezcla THF-MeOH, de las ondas anódicas. Este hecho relacionado con los resultados de pesos moleculares y susceptibilidad magnética, en los cuales se determinó que el compuesto en solución de dioxano y dioxano-DMSO permanece como binuclear, hace suponer que también en THF-MeOH, y THF-DMSO nos encontramos con la especie binuclear. En consecuencia, con el objeto de obtener datos en el mismo medio solvente para benzoato binuclear de cobre(II) y benzoato de Cu(II)-Cu(I), el estudio electroquímico se hizo solo en la mezcla THF-MeOH.

En el voltamograma cíclico del compuesto binuclear se observa la presencia de dos procesos irreversibles con una onda de reducción centrado aproximadamente a $-0,95$ V vs ESC y dos intensas ondas de oxidación a $0,32$ y $0,22$ V vs ESC. La forma de estas ondas y su gran intensidad, la cual aumenta en una secuencia de ciclos, identifica la presencia de adsorción de una especie en la superficie del electrodo.

Al variar la velocidad de barrido, no se observó desdoblamiento en la onda de reducción, presentando sólo un

corrimiento anódico al disminuir la velocidad y el correspondiente corrimiento catódico al aumentarla, como es de esperar para un proceso irreversible.

La electrólisis a potencial controlado a $-1,1$ V vs ESC entregó un número igual a $3,8$ Faraday por mol de complejo. La solución cambia paulatinamente de color en el transcurso de la electrólisis de celeste a incolora y se deposita cobre metálico en la superficie del electrodo.

El espectro electrónico, figura 17, de la solución producto de la electrólisis no presenta bandas en el visible asignables a cobre(II) y en la zona UV presenta bandas a 272 y 228 nm, evidenciando la existencia de ácido benzoico libre. Al exponer esta solución al contacto con el aire se torna levemente celeste y en el espectro aparece una pequeña absorción en el visible, indicando que existía cobre(I) en solución, posiblemente en un equilibrio de dismutación.

La voltametría cíclica de la solución no entregó información sobre procesos sufridos por la especie de cobre(I), debido probablemente a la gran diferencia de concentración respecto al ácido benzoico en solución, observándose un voltamograma característico solo del ácido.

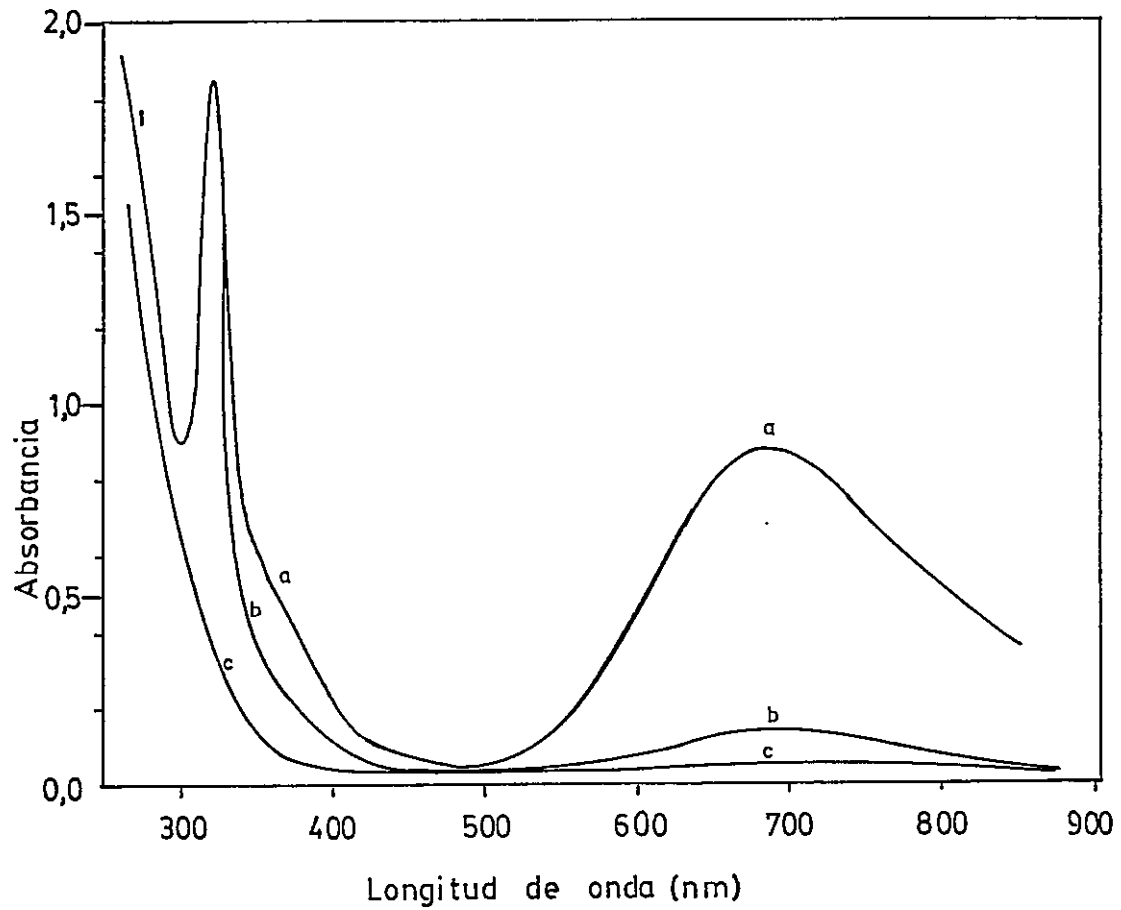


FIGURA 17 : Espectro electrónico del producto de reducción del complejo de valencia mixta.
a.- Complejo binuclear de Cu(II).
b.- Productos de electrólisis a - 1,1 V luego de exponer al aire.
c.- Productos de electrólisis a - 1,1 V.

Finalmente, al hacer la electrólisis anódica a potencial controlado de los productos de reducción se obtiene igual resultado si se hace a un potencial de 200 mv pasado la primera onda (0.24 V vs ESC), o de la segunda onda (0,37V vs ESC), observándose en principio un rápido decaimiento de la intensidad de corriente para luego mantenerse por un largo período con un leve descenso hasta decaer exponencialmente. La solución se torna celeste disolviéndose el cobre metálico depositado previamente en la superficie del electrodo.

3.2.3.- Comportamiento electroquímico del benzoato valencia mixta Cu(II)-Cu(I) en medio no acuoso.

Para el desarrollo de esta parte de los resultados el compuesto de valencia mixta se generó en solución directamente en la celda electroquímica, siguiendo el método de síntesis descrito en la parte experimental. Con esta metodología se pudo seguir el comportamiento desde la solución de perclorato de acetonitrilo de cobre(I), después de distintas adiciones de perclorato de cobre(II), hasta lograr la relación Cu(II):Cu(I) de 1:1.

La figura 18 muestra este comportamiento para las soluciones en THF-MeOH, con LiClO_4 como electrolito

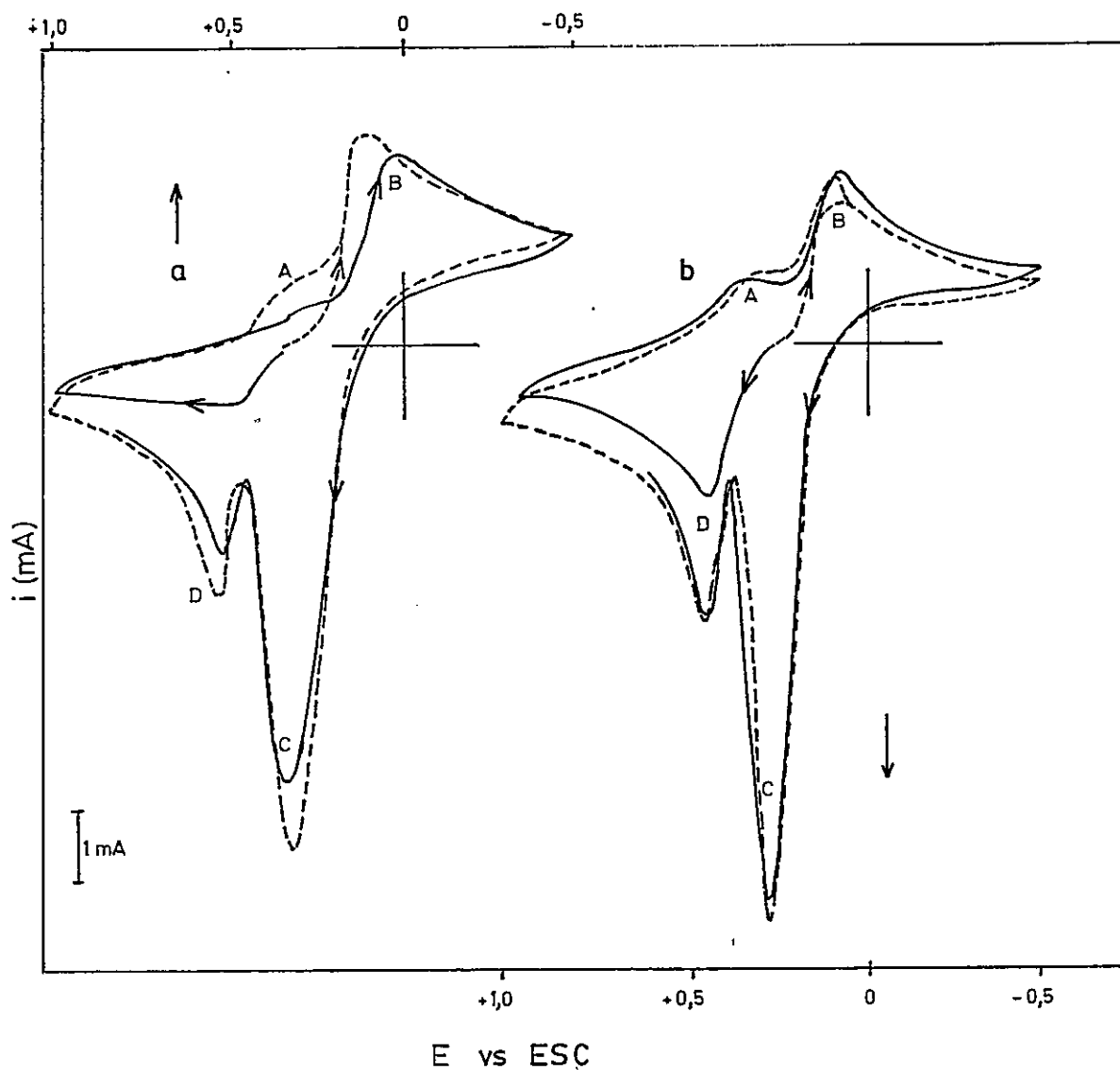


FIGURA 18 : Voltamogramas cíclicos de : (a) Perclorato acetonitrilo Cu(I) y (b) Benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).

(—) : oxidación

(-----) : reducción

$v = 200$ mV/seg

soporte, de cobre(I) y de Cu(II)-Cu(I) en relación 1:1, partiendo en cada caso desde el potencial de reposo hacia direcciones positivas y negativas, respectivamente.

Los voltamogramas obtenidos en ambos casos son muy similares entre sí, las diferencias observadas entre ellos son las posiciones de los potenciales de reposo, de reducción inicial y de oxidación inicial.

En forma general, los voltamogramas de todas las relaciones de combinación presentan dos ondas anódicas y dos catódicas. En la figura 18, se puede apreciar la variación en el potencial inicial. Para la solución de Cu(I) este es de 0,34 V vs ESC, desplazándose a 0,26 V cuando se observa aparición del color violeta al adicionar cobre(II). Al mismo tiempo la posición de la onda de oxidación (onda D) de los compuestos iniciales se desplaza hacia menores potenciales, desde 0,52 a 0,42 V vs ESC y para la reducción (onda B) a potenciales más positivos desde 0,06 a 0,09 V vs ESC.

Si se analiza el voltamograma para la relación Cu(II)-Cu(I) 1:1, se observa en forma secuencial, cuando el barrido es positivo una onda (D) de oxidación a 0,44 V, dos de reducción a 0,3 y 0,09 V vs ESC (ondas A y B respectivamente) y una profunda onda (C) de oxidación a 0,32 V vs ESC.

Cuando se comienza un barrido catódico aparece en primer lugar la onda de reducción a 0,09 V, dos intensas ondas de oxidación a 0,32 y 0,42 V vs ESC y la reducción a 0,3 V vs ESC.

Estas situaciones indican que este último proceso a 0,3 V vs ESC depende de la oxidación previa del compuesto y que su forma oxidada es la que sufre reducción a este potencial.

Con el fin de comprobar los procesos involucrados en cada una de las especies se realizaron electrólisis directa e inversa a potencial controlado, partiendo desde el compuesto de valencia mixta:

Primer ciclo : electrólisis anódica a +0,6 V vs ESC.
electrólisis catódica a +0,2 V vs ESC.

Segundo ciclo : electrólisis catódica a +0,05 V vs ESC.
electrólisis anódica a +0,6 V vs ESC.

La electrólisis anódica a +0,6 V vs ESC de la solución del compuesto de valencia mixta involucra la transferencia de un electrón (valor calculado 0,98 Faraday por mol de complejo). La solución originalmente de color violeta, muy

sensible al oxígeno, se torna al término de la electrólisis, de color celeste y estable al ser expuesta al aire. El espectro UV-VIS de la solución resultante figura 19, presenta un máximo ancho en la zona del visible a 700 nm, indicando que la solución corresponde a un compuesto de cobre(II).

En la figura 20 se muestra el voltamograma cíclico de la solución producto de la electrólisis, en éste se observa que al hacer un barrido desde el punto de reposo hacia valores positivos de potencial hay ausencia de procesos de oxidación y hacia valores negativos de potencial aparecen reducciones a 0,46 y 0,02 V vs ESC y al revertir el ciclo aparecen oxidaciones a 0,28 y 0,40 V vs ESC, estos dos últimos similares a los valores encontrados para la solución de benzoato binuclear de Cu(II).

Al continuar la electrólisis a potencial controlado del producto de oxidación, a 0,2 V vs ESC, se determina un proceso de reducción con transferencia de un electrón (valor calculado 1,03 Faraday por mol de complejo), y la solución se torna de un leve color violeta menor que el inicial. El espectro UV-VIS y el voltamograma, figuras 21 y 22 respectivamente, muestran que el compuesto de valencia mixta ha sido parcialmente formado, dada la menor intensidad de la banda a 510 nm y de las ondas en el voltamograma, pero con igual comportamiento del compuesto inicial.

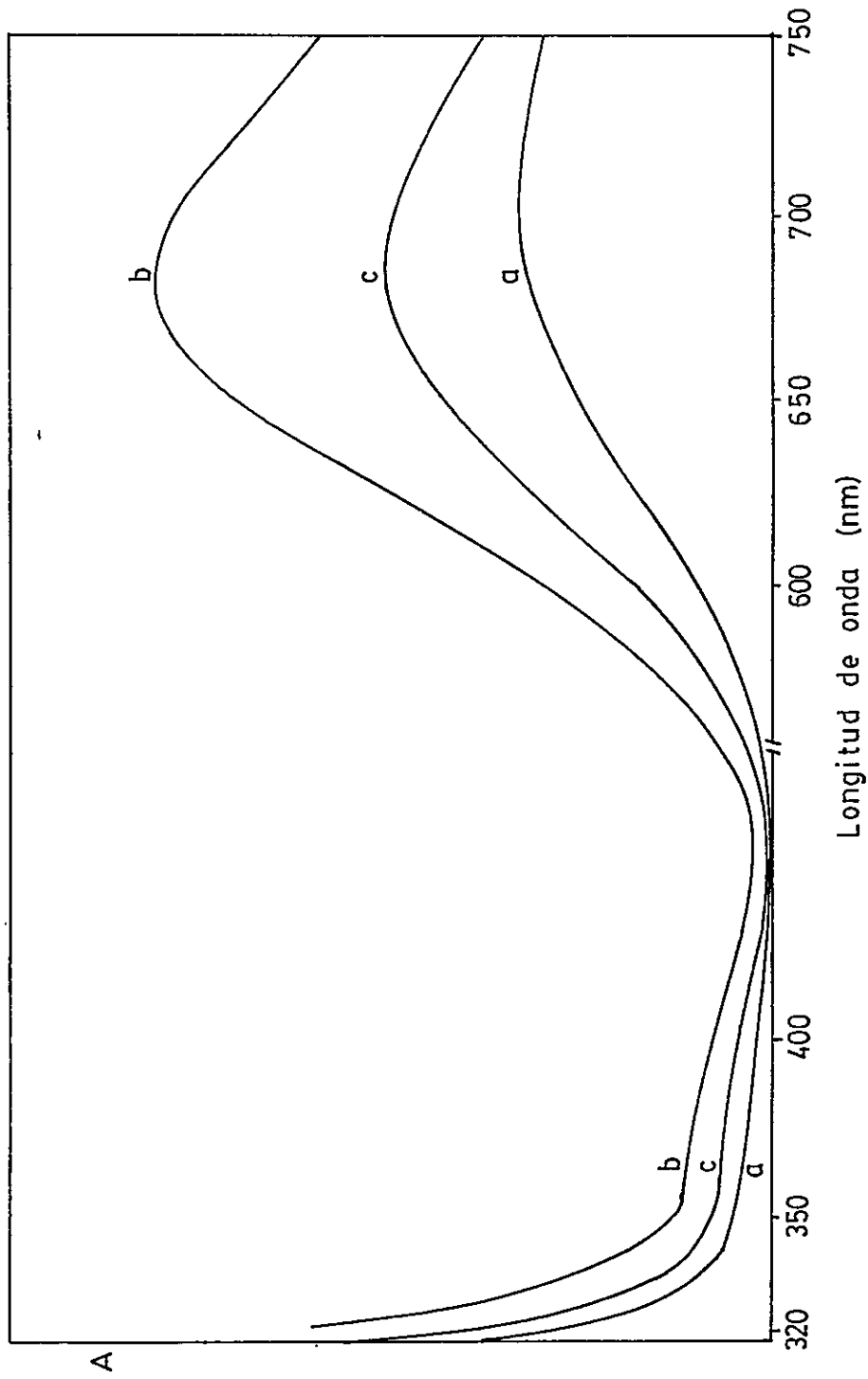


FIGURA 19 : Espectros electrónicos de : (a) producto de oxidación electroquímica del valencia mixta a 0,6 V . ; (b) producto de reducción electroquímica del valencia mixta a 0,05V y (c) idem a) después de 10 min.

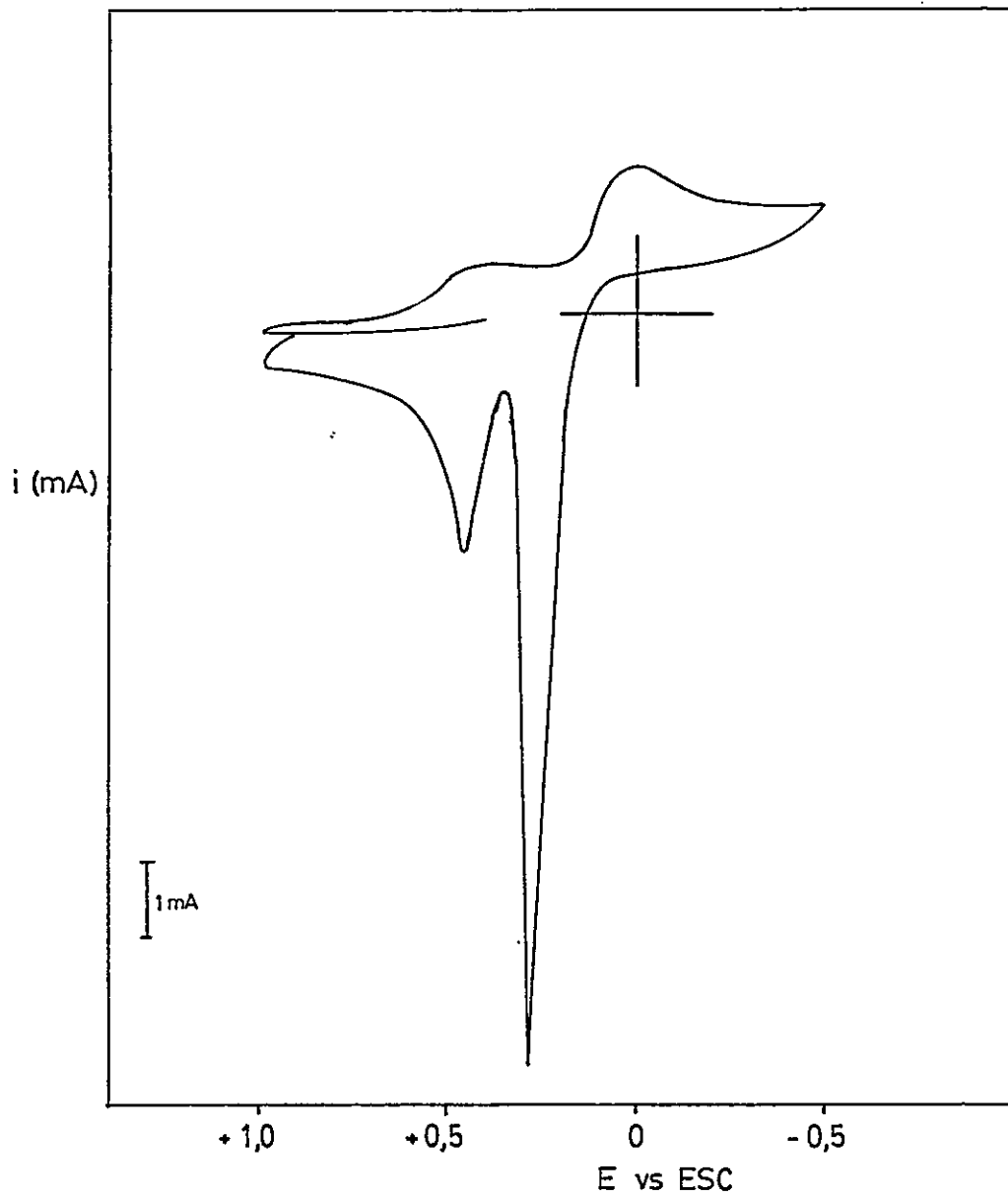


FIGURA 20 : Voltamograma cíclico de producto de oxidación de valencia mixta a 0,6 Volt. ($v=200$ mV/seg).

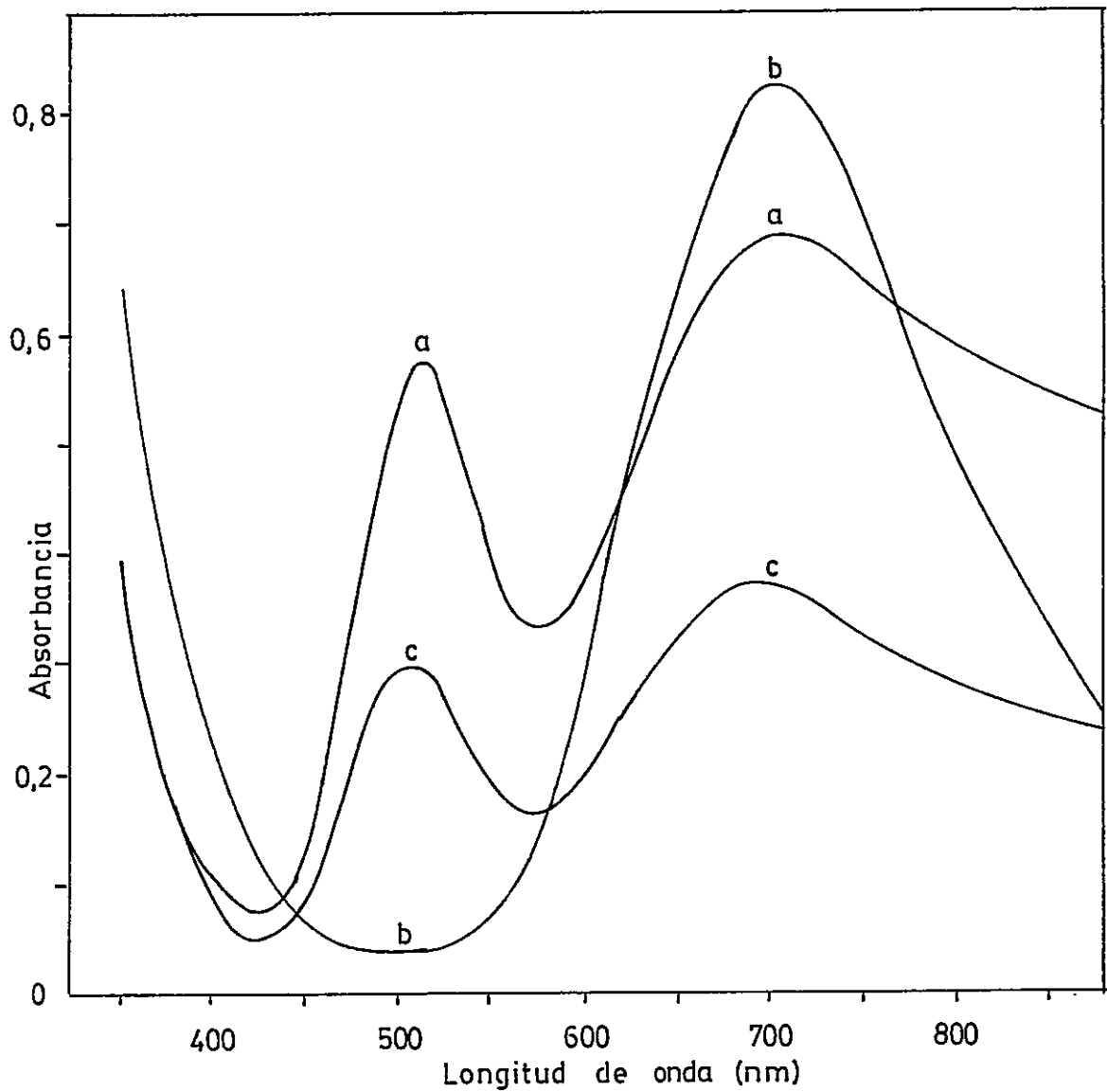


FIGURA 21: Espectros electrónicos de: (a) compuesto de valencia mixta antes del ciclo de electrolisis ; (b) producto de oxidación a + 0,6 V. y (c) producto de reducción electroquímica de (b) a +0,2V (recuperación del valencia mixta).

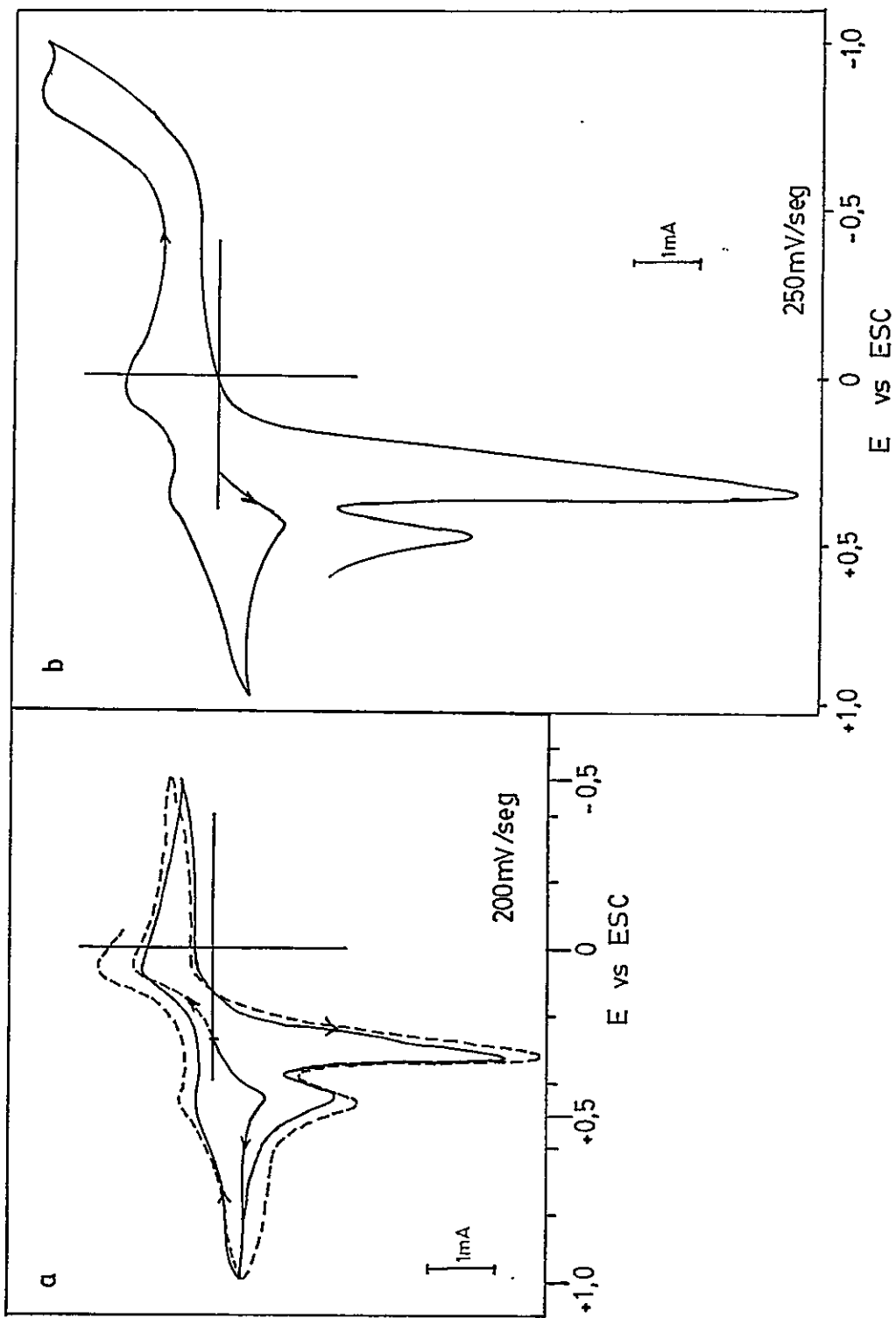


FIGURA 22 : a) Voltamograma cíclico de producto de electrolisis catódica a 0,2 V (recuperación del valencia mixta). y b) idem(a), barrido hacia potenciales más negativos.

En un segundo ciclo de electrólisis a $-0,11$ V vs ESC, 200 mv pasado la onda de reducción a $0,09$ V, (con el fin de obtener la especie reducida del compuesto de valencia mixta), la solución cambia de violeta a celeste depositando se cobre metálico en la malla de platino. La intensidad de corriente disminuye lentamente, permaneciendo casi constante aún después de observarse cambio de color de la solución, el que paulatinamente se va debilitando.

El resultado anterior nos indica que en solución, por alguna reacción no electrolítica, se está formando Cu^{2+} , el que a su vez comienza a electrolizarse. Si se compara el voltamograma cíclico del perclorato de cobre en este medio, figura 15, se observa que a $-0,11$ V vs ESC existe descarga de reducción de Cu^{2+} .

Por lo anterior y para obtener sólo los productos de electrólisis del compuesto de valencia mixta se debió electrolizar una solución de este complejo a $+0,05$ V vs ESC, a solo 40 mv pasado el potencial de onda. En esta electrólisis se obtiene una solución color celeste, depósito de cobre en el electrodo, transferencia de un electrón y la corriente decae exponencialmente.

Un análisis cuantitativo de la cantidad de cobre metálico y Cu(II) en solución dió un valor muy cercano al 50% en cada caso respecto a la cantidad total de cobre inicialmente electrolizado.

El espectro electrónico de la solución resultante de la electrólisis, figura 19b, presenta un máximo de absor**ba**ncia aproximadamente a 675 nm y un pequeño hombro en la zona de 370 nm antes de una banda de transferencia de car**ga**.

El voltamograma cíclico de esta solución, figura 23, mostró un comportamiento similar al presentado por el compuesto binuclear de cobre(II).

Por último, al cambiar el potencial para electrolizar y oxidar los productos obtenidos, se midió el mismo número de coulomb al hacer la electrólisis a cualquier potencial entre los valores 0,22 y 0,40 V vs ESC, comportamiento igual al presentado en la electrólisis anódica en el sistema del compuesto binuclear. El cobre metálico se disuelve totalmente y aumenta la intensidad del color de la solución.

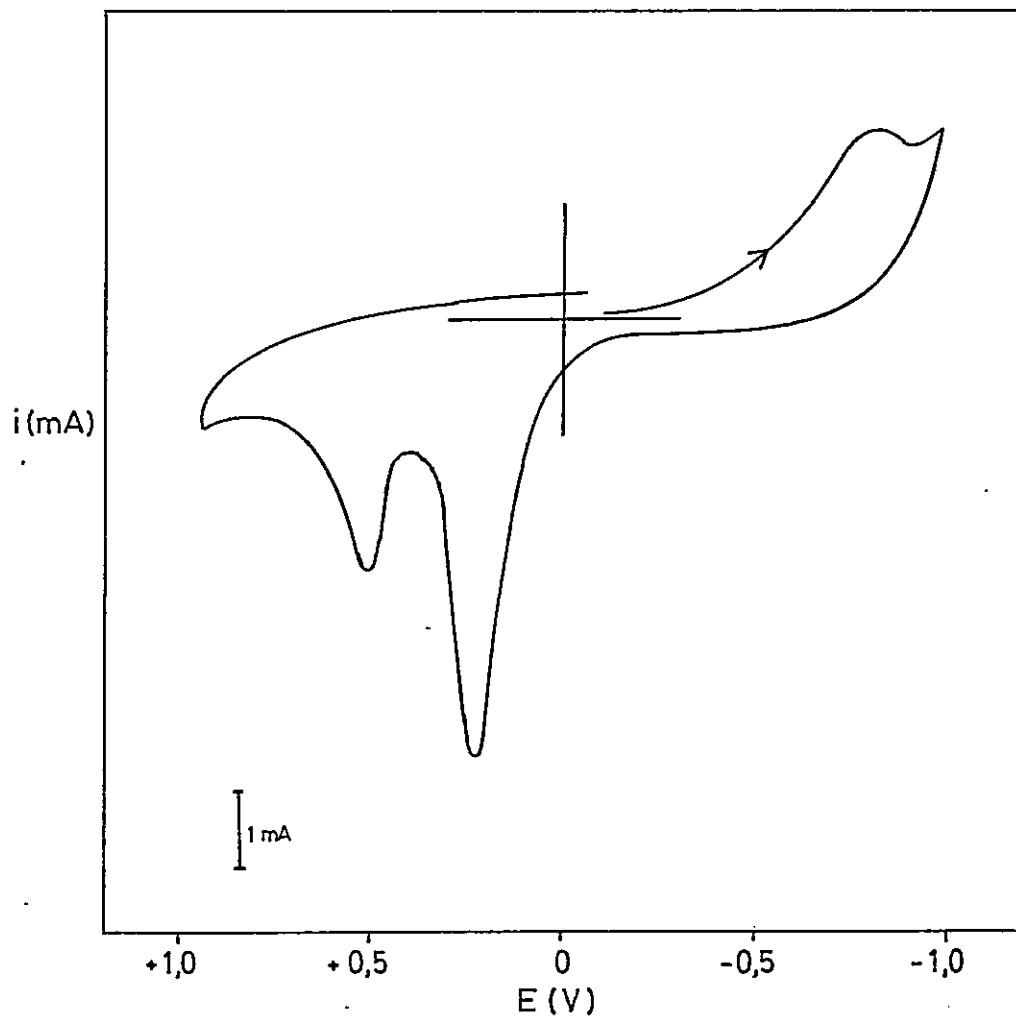


FIGURA 23 : Voltametría cíclica del producto de reducción de valencia mixta a 0,05 V. ($v=200$ mV/seg).

3.3.- ESTUDIO TEORICO DE LAS TRANSICIONES DE INTERVALENCIA EN EL COMPUESTO DE VALENCIA MIXTA.-

En la figura 12 se mostró el espectro de absorción electrónica entre la zona del visible e infrarojo cercano del complejo de valencia mixta en metanol. En el se observan tres absorciones, una banda ancha de baja intensidad aproximadamente a 700 nm, que por haber sido observada en el complejo benzoato binuclear de Cu(II) se puede asignar a una transición de Cu(II) debida a campo ligante; y dos nuevas bandas, en el visible a 512 nm ($\epsilon = 380 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y hacia el IR cercano a 1030 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), atribuidas a transiciones de intervalencia. El máximo de absorción en ambas transiciones se encontró dependiente del solvente, por lo cual se le aplicó el tratamiento teórico de Hush^{18b}.

La posición del máximo de las correspondientes bandas permiten aplicar la relación entre la frecuencia en el máximo y las propiedades del solvente, según la ecuación:

$$E_{op} = \lambda_{in} + \text{cte.} (1/\eta^2 - 1/D_s)$$

(ver ecuaciones 1.14 y 1.21). En la tabla 6 se resumen los resultados encontrados para la posición del máximo en ambas bandas de intervalencia y su dependencia de las propiedades del solvente. El rango de solventes que aparecen en ésta fué limitado por la formación y estabilidad del compuesto de valencia mixta.

Al graficar el desplazamiento en la posición en el máximo ($\bar{\nu}_{\text{máx}}$ en cm^{-1}) vs la función del solvente $1/\eta^2 - 1/D_s$ figuras 24 y 25, el intercepto nos da el valor de la energía de modificación de la esfera interna. Utilizando este valor y la magnitud de E_{op} en metanol, de la ecuación 1.15, se calculó el valor para la energía de modificación de la esfera externa en este solvente.

En la figura 12, se muestran las bandas de intervalencia sobre una escala de energía, ubicándose los máximos en 19.531 cm^{-1} (512 nm) y en 9.709 cm^{-1} (1030 nm), cuyos anchos a la altura media de las bandas son de 6200 y 4300 cm^{-1} respectivamente. Ambos anchos medio de banda resultaron solo un poco menor que los predicho por Hush, según la ecuación 1.18.

La energía óptica de ambas bandas de intervalencia, calculada de la posición del máximo, por la ecuación $E_{\text{op}} = h\nu$, permite al aplicar la ecuación 1.15 calcular la barrera

TABLA 6 : Dependencia del máximo de las bandas de intervalencia con el solvente , para el complejo de valencia mixta.

	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	THF
η	1,3270	1,3594	1,3837	1,3973	1,4050
D_S	32,63	24,30	20,33	17,51	7,58
$\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{D_S}$	0,5372	0,4987	0,4919	0,4550	0,3746
λ (nm) ^(a)	512	512	515	516	519
ν (cm ⁻¹) ^(a)	19531	19455	19435	19383	19268
λ (nm) ^(b)	1030	1030	1032	1035	1040
ν (cm ⁻¹) ^(b)	9709	9709	9690	9662	9615

(a) Banda visible

(b) Banda IR cercano

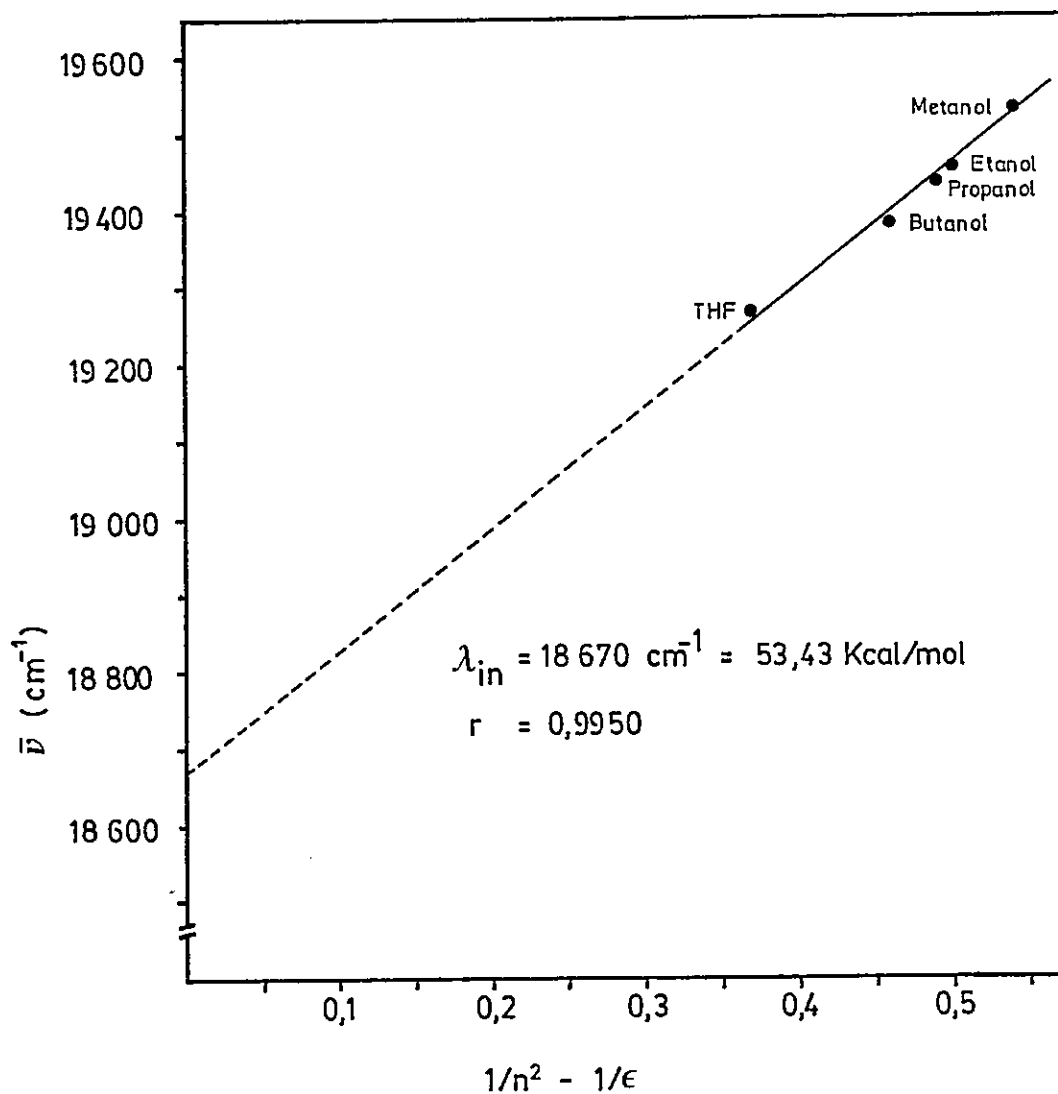


FIGURA 24 : Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda de intervalencia en la zona visible del compuesto de valencia mixta.

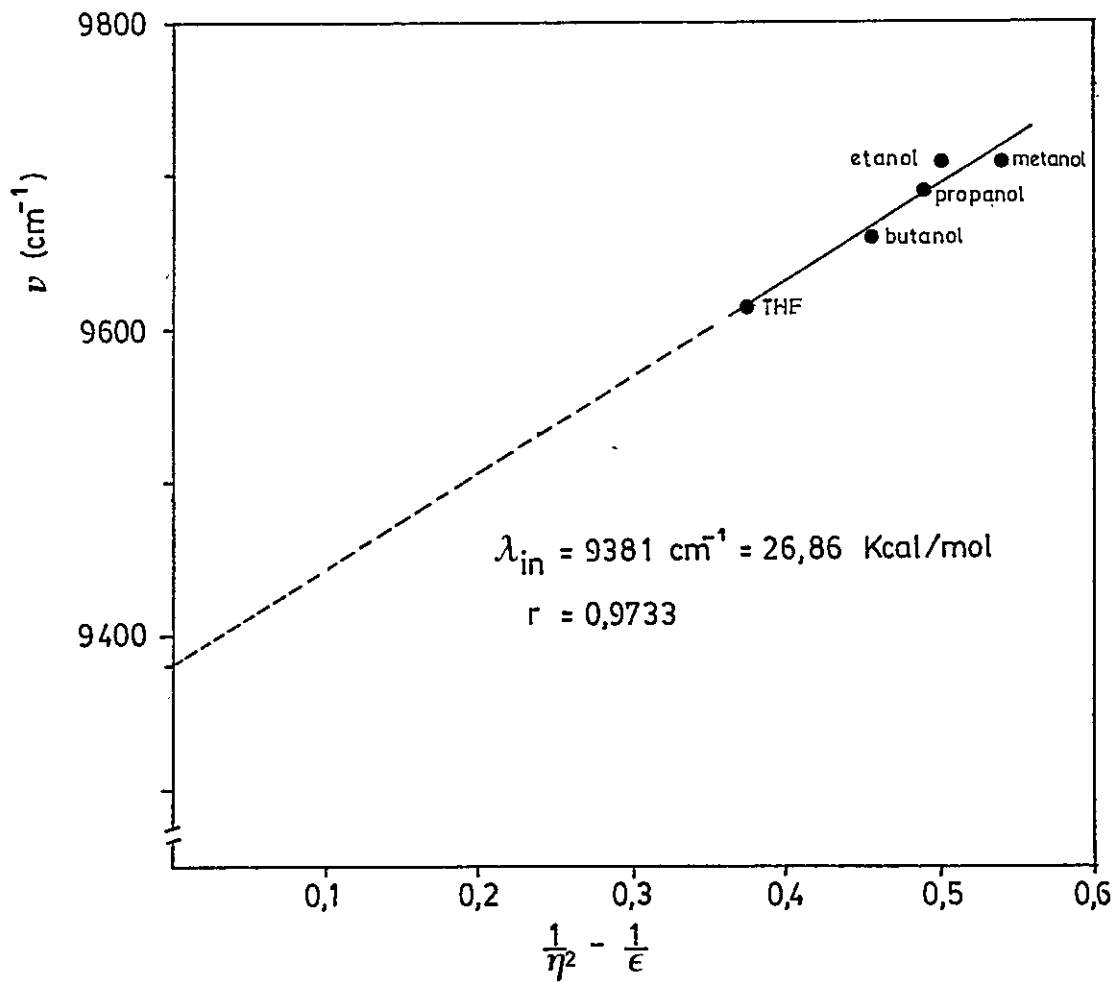


FIGURA 25 : Efecto del solvente sobre la posición del máximo de la banda en el IR cercano del compuesto de valencia mixta.

térmica de las transiciones. Para obtener el valor corregido de esta barrera, de acuerdo a:

$$E_{th} = \frac{E_{op}}{4} - \beta$$

en que $\beta = \alpha \cdot \nu_{\max}$, se debe conocer el parámetro de interacción β . Para ello se calculó el grado de deslocalización α , usando la ecuación 1.20, tomando para la distancia entre los centros metálicos un valor promedio de las distancia intermetálicas en el benzoato de Cu(I)⁹ (2,544 Å) y en el benzoato de Cu(II)⁸ (2,66 Å) y el coeficiente de extinción molar estimado para ambas bandas.

Utilizando el valor así corregido de E_{th} se estimó la magnitud de la constante de velocidad térmica (k_{th}) para la transición del electrón. Los resultados del tratamiento de Hush para las transiciones en el compuesto de valencia mixta se resumen en la tabla 7.

TABLA 7 : Parámetros calculados según la teoría de Hush.

Parámetro	Banda IR (9709 cm^{-1})	Banda visible (19531 cm^{-1})
E_{op} (Kcal/mol)	27,47	55,28
λ_{in} (Kcal/mol)	26,82	53,37
λ_{ext} (Kcal/mol)	0,65	1,91
$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ (teórico)	4735	6716
$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ (experimental)	4300	6200
E_{th} (Kcal/mol)	6,86	13,82
α	0,11	0,09
β (Kcal/mol)	3,05	5,00
E_{th} (Kcal/mol) *	3,81	8,82
k_{th} *	$9,9 \times 10^9$	$2,1 \times 10^6$

* Valores corregidos usando el valor de β o separación entre estado base y excitado

4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

4.1.- BENZOATO BINUCLEAR DE COBRE(II).-

Dado que el compuesto de benzoato binuclear de cobre(II) puede existir en varias modificaciones cristalin^{2ª a.}as, la muestra del compuesto anhidro preparada por descomposición del aducto etanólico (Síntesis 3) tiene probablemente una estructura similar al acetato dimérico. Sin embargo, las estructuras de las muestras preparadas por deshidratación del trihidrato (Síntesis 1 y 2) no son probablemente tan simples. Esto se ha sugerido en términos de las estructuras de los compuestos precursores.

Inoue y colaboradores^{24c}, al relacionar las propiedades magnéticas y espectrales de los aductos de benzoato de cobre(II), propone que estos tienen una estructura similar al acetato de cobre dimérico. Así al obtener el complejo por calentamiento del aducto no debe ocurrir reordenamiento de los ligantes, obteniéndose el compuesto dimérico altamente puro.

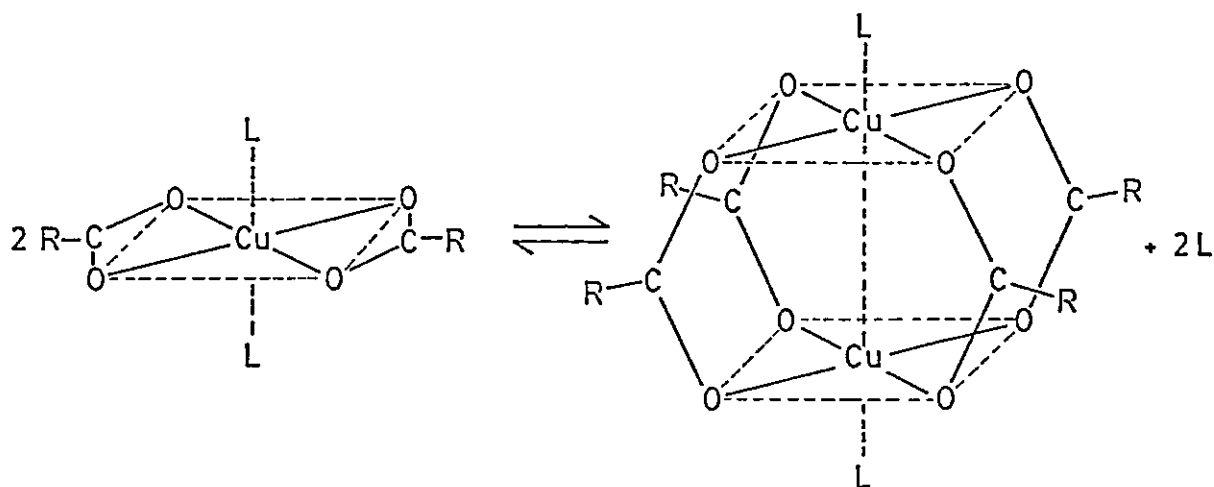
Por otra parte, el benzoato de cobre(II) trihidratado^{7b} se dispone en una estructura de cadenas lineales de iones cobre enlazados a átomos de oxígeno del agua y de los

grupos carboxilatos. Así, la deshidratación de este compuesto necesariamente debe ir acompañada de un reordenamiento de los grupos benzoatos. Esto hace que la pureza y forma estructural obtenida depende del método de deshidratación.

De acuerdo a lo anterior, la deshidratación del trihidrato mediante las síntesis 1 y 2 (esquema 2), teniendo en consideración el resultado de sus análisis, indica que se produce formación del dímero, pero dado sus distintas apariencias físicas hace suponer que difieren en su forma estructural.

La baja solubilidad y destrucción observada para las distintas formas de este compuesto, tanto en agua como en solventes orgánicos, depende de dos factores: Constante dieléctrica del solvente y poder coordinante del solvente con el metal. Ambos factores en conjunto con lo expuesto en la parte introductoria (sección 1.3) permiten suponer que los enlaces entre el carboxilato y los iones cobre(II) son más fuertes a medida que la constante dieléctrica decrece. La mayor fuerza del enlace corresponde a una mayor covalencia resultando tendencia a la formación del dímero y una interacción magnética mayor, lo cual se ve reflejado en los menores valores de momento magnético en solución de dioxano.

El bajo poder coordinante del solvente facilita así mismo la formación de la estructura dimérica, a través de un equilibrio⁷ :



Los dos puntos discutidos anteriormente justifican para el estudio electroquímico del compuesto binuclear el uso de solventes de baja polaridad, como así mismo trabajar con los compuestos binucleares obtenidos por las síntesis dos y tres (esquema 2).

Los resultados experimentales presentados para el compuesto binuclear de cobre(II), sugieren que la onda catódica a $-0,95$ V figura 16 corresponde a una reducción del complejo binuclear.

El corrimiento de los potenciales de onda con la velocidad de barrido, junto con la ausencia de corriente anódica a potenciales cercanos a la onda de reducción, hace pensar que el proceso sufrido por la especie de cobre(II) no es controlado por difusión. La forma ancha de esta onda caracteriza además, el proceso como una transferencia multielectrónica. En este caso, para una especie binuclear es factible encontrar dos situaciones. dado que electroquímicamente ambos centros pueden ser vistos como sitios separados:

- Transferencia de dos electrones en pasos secuenciales con ambos potenciales de onda muy cercanos.
- Transferencia de dos electrones simultáneamente que podría ocurrir si ambos centros metálicos en la molécula son indistinguibles.

En contraste con las dos situaciones propuestas, la coulometría a $-1,1$ volt determinó un número de electrones transferidos por cobre superior a 1,0 (3,8 para la molécula).

Dado que en la electrólisis a potencial controlado se observó depósito de cobre en la superficie del electrodo, se supone que por algún mecanismo ocurre el paso de la especie binuclear Cu(II)-Cu(II) a cobre metálico. Sin embargo acá se debe recordar que la solución producto de la electrólisis es incolora y se torna de color celeste tenue al ser expuesta al aire, evidenciando la existencia de Cu(I) en solución.

El criterio de reversibilidad para la corriente de la onda catódica sobre un rango de velocidad indicó una variación de la función $I_{pc}/v^{1/2}$ con la velocidad de barrido. figura 26, de acuerdo a la clasificación de Nicholson y Shain¹⁷ permite proponer que ocurre una reacción catalítica posterior a una transferencia de electrones, ambas irreversibles.

El esquema general para este mecanismo es:



con Z el catalizador.

De acuerdo a esto, para el benzoato de Cu(II) dimérico, el mecanismo propuesto es una transferencia de dos electrones pasando a la especie binuclear de Cu(I), la cual dismuta a su menor y mayor estado de oxidación, respectivamente:

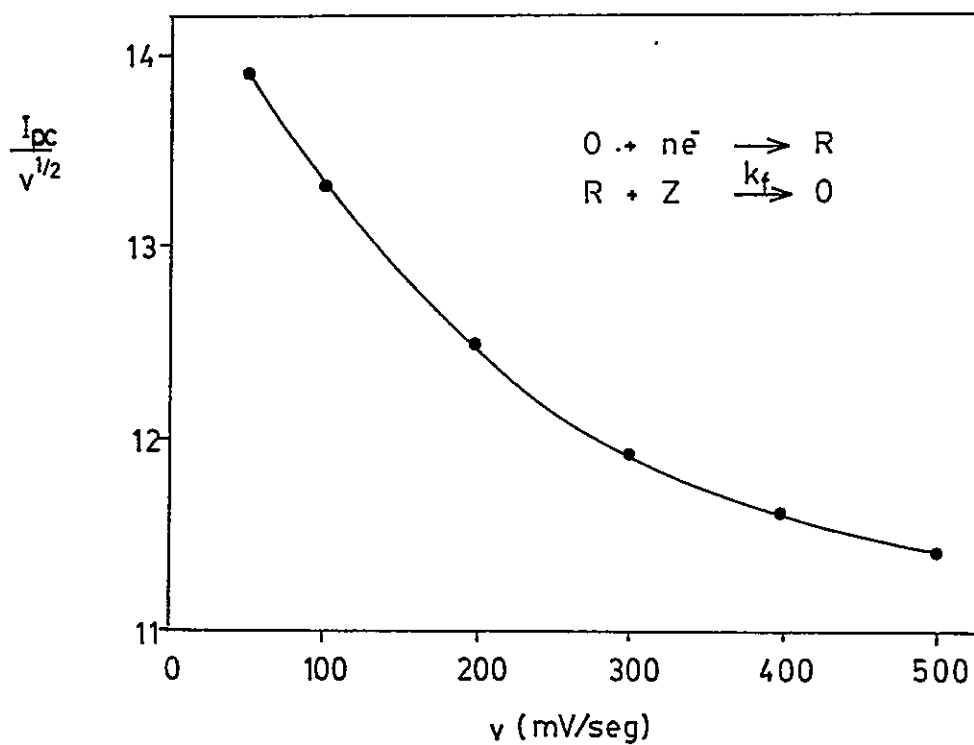
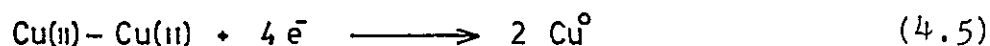


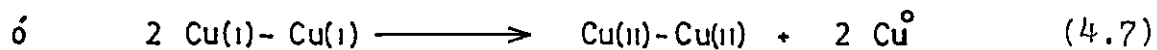
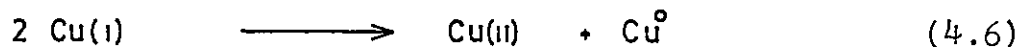
FIGURA 26 : Criterio de Nicholson y Shain para la onda de reducción a -0,95 V en el benzoato binuclear de cobre(II).



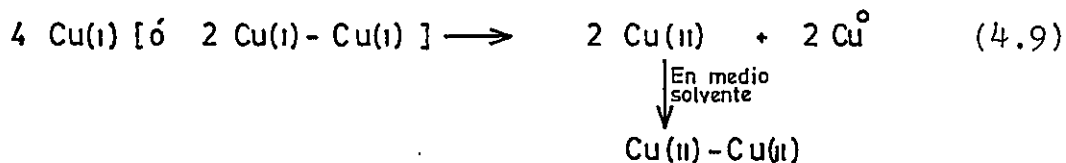
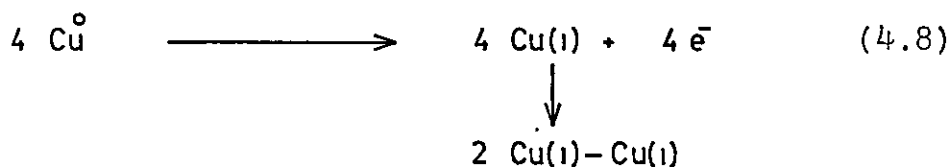
con un proceso neto de:



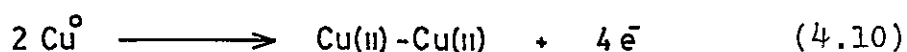
Por otra parte, dado los resultados obtenidos en la electrólisis anódica de los productos de reducción es factible suponer que la onda a 0,22 volt figura 16 corresponde al paso de cobre metálico a cobre(I), el cual inmediatamente dismuta a cobre(II) y cobre cero, según:



en ambos casos se regenera la especie electroactiva, Cu^0 . Este ciclo se mantiene hasta obtener solamente $\text{Cu(II)} - \text{Cu(II)}$, en solución, según el siguiente conjunto de ecuaciones:



el resultado neto es:



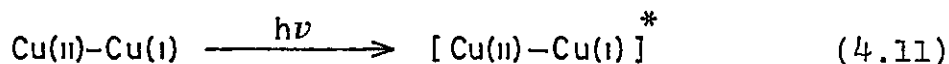
Y por lo tanto el número de electrones transferidos por cobre es dos, lo que se vió corroborado con el hecho que se obtiene el mismo número de coulomb para ambas electrólisis catódica y anódica.

Por último, aunque no es posible comparar con potenciales estandar de reducción de cobre(II) a cobre(I) por la irreversibilidad del proceso, se puede ver cualitativamente, que se requiere de un alto potencial para reducir la especie binuclear de cobre(II), indicando que el ligando estabiliza Cu(II) mucho más que Cu(I), como se espera para ligandos que contienen grupos carboxilatos coordinantes.

4.2.- BENZOATO DE VALENCIA MIXTA Cu(II)-Cu(I).-

Los espectros electrónicos y de EPR del compuesto de valencia mixta permiten determinar si la especie generada en solución corresponde a un sistema de valencia mixta ligado a grupos benzoatos.

Dado que el espectro electrónico presenta dos bandas no observadas en los compuestos precursores de Cu(II) y de Cu(I), ni en el benzoato binuclear de Cu(II), se puede decir que la banda a 512 nm en metanol se asocia al color violeta, indicativa de interacción entre los dos estados de cobre, es decir, a una transición electrónica fotoinducida desde el átomo metálico de Cu(I) al de Cu(II):



formando un estado excitado vibracionalmente, tal como se describió en el capítulo 1 (sección 1.5). Como el movimiento nuclear es mucho más lento que el movimiento electrónico, el producto intermediario debe sufrir un rearrreglo previo de sus esferas de coordinación de manera de permitir el intercambio electrónico, que de otra manera sería de alto costo energético y probablemente impedido. Una vez producido este

producto intermediario que posee distancias adecuadas metal-ligante se produciría la transferencia electrónica.

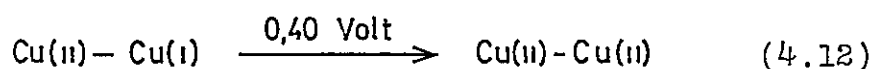
De la misma forma, la banda en el infrarojo cercano a 1030 nm en metanol se puede asociar a una interacción de Cu(I) a Cu(II). Sigwart y Hemmerich^{11b}, interpretan esta banda también como posiblemente causada por cobre(II) en un campo ligando altamente distorcionado. Sin embargo, dado que en otros compuestos de valencia mixta solamente se ha detectado esta banda³⁷, y debido a que presentó dependencia del solvente (ver sección 1.5) se puede asignar como una transición electrónica de intervalencia en un estado simétrico.

Además, el complejo presenta un espectro de EPR de siete líneas, indicando que existe una deslocalización del electrón desapareado entre los dos núcleos de cobre.

El análisis de los resultados espectroscópicos nos indica que la solución violeta, inestable al aire, corresponde a un compuesto de valencia mixta. A partir de esta base, podemos analizar los resultados electroquímicos obtenidos para este compuesto.

En la identificación del proceso de oxidación a 0,40 volt y de reducción a 0,30 volt del compuesto de valencia mixta, el voltamograma (figura 20) obtenido del producto

de electrólisis anódica tiene mucha analogía con el compuesto original de valencia mixta, excepto la desaparición de una oxidación inicial, como se observa en la figura 20 . Esta observación junto con la recuperación parcial del complejo de valencia mixta al electrolizar catódicamente el producto de oxidación y los resultados de coulometría para ambas electrólisis, permiten postular para los procesos de oxidación y reducción los siguientes pasos:



De la separación y variación con la velocidad de barrido de los potenciales de onda observado y aceptando además como criterio electroquímico que cuando existe una separación entre el potencial de onda anódica y catódica entre $120 \geq E_p > 60$ mv, el proceso redox depende de parámetros cinéticos y difusionales³⁶ y por otra parte parece ser cuasi-reversible:

Al estimar el coeficiente de transferencia de carga α para el proceso de reducción, usando las ecuaciones:

$$(E_p)_2 - (E_p)_1 = \frac{RT}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \ln \sqrt{\frac{v_1}{v_2}} \quad (4.14)$$

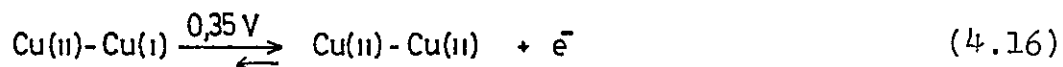
$$E_p - E_{p/2} = - \frac{47,7}{\alpha \cdot n_a} \quad (4.15)$$

donde E_p y $E_{p/2}$ corresponden a los potenciales de onda y me dia onda respectivamente; V es la velocidad de barrido de po tencial; α es el coeficiente de transferencia de carga y n es el número de electrones involucrados. A partir de tales ecua ciones se obtuvo un valor promedio de $\alpha = 0.36$. Este valor explica que la onda de oxidación sea más aguda y con mayor co rriente que correspondiente onda catódica³⁶.

El hecho que el voltamograma figura 22b del produc to en la recuperación parcial del compuesto de valencia mix ta, presente una nueva onda de reducción hacia potenciales ne gativos indica que hay una nueva especie presente descompo niéndose en un lapso máximo de cinco minutos. Esto es concor dante con el desplazamiento observado en el espectro del com puesto oxidado, en el máximo de absorción desde 700 nm a 675 nm que indica la transformación de una especie en otra. En es ta última longitud de onda presenta también la máxima absor bancia el compuesto binuclear de cobre(II) sintetizado. (La discusión anterior se basa en lo observado en las figuras 21 y 22).

Estos antecedentes indican claramente que el compuesto de cobre(II) obtenido por oxidación del valencia mixta difiere del benzoato binuclear de cobre(II) sintetizado, pero que tiende hacia este compuesto en solución, probablemente por alguna reacción química posterior a la transferencia de electrones. Este cambio paulatino en el tiempo explica porqué no se observa reversibilidad en el proceso reducción del compuesto de Cu(II)-Cu(II) obtenido por oxidación del Cu(II)-Cu(I).

En resumen, los procesos redox correspondientes a ambas ondas figura 18b se pueden esquematizar como:

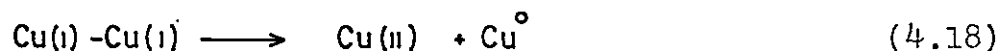


en que la flecha pequeña indica que el compuesto de valencia mixta se obtiene parcialmente, debido a que el compuesto de cobre(II) producto de la oxidación del valencia mixta cambia irreversiblemente a un compuesto binuclear de cobre(II), con un entorno en los núcleos metálicos de mayor estabilidad para cobre(II) respecto a cobre(I), no permitiendo el proceso de reducción.

Con respecto al proceso de reducción del compuesto de valencia mixta a 0,09 volt, de acuerdo a los resultados de coulometría y a las características físico-químicas de los productos finales, permiten asignar el proceso que ocurre a este potencial a:

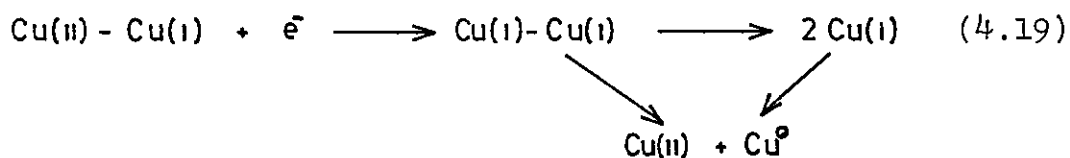


En este proceso de reducción el compuesto de cobre(I), da do el color de la solución y el precipitado de cobre metálico obtenido, dismuta en la forma:



Lo cual concuerda con el análisis de cobre(II) y cobre metálico depositado en la superficie del electrodo.

Con el propósito de comprobar la sugerencia propuesta, al proceso general de reducción del complejo de valencia mixta, se le aplicó el criterio de Nicholson y Shain, analizando la variación de la intensidad de la onda de reducción con la velocidad de barrido, obteniéndose el gráfico de la figura 27, el que, de acuerdo a su forma, indica que ocurre una transferencia electrónica reversible seguida de una reacción química irreversible, de acuerdo a:



La especie binuclear de cobre(I) puede inmediatamente dismutar en la interfase electrodo-solución, o primero sufrir una disociación a cobre(I) monomérico, el cual

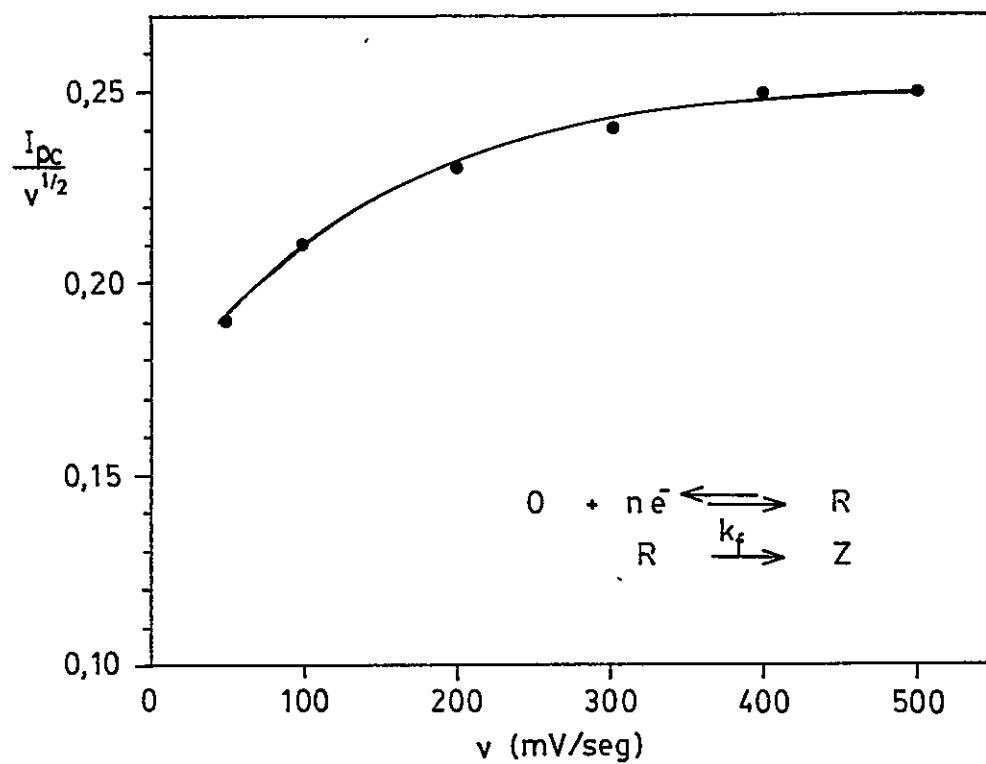
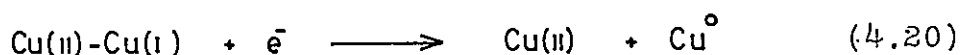


FIGURA 27 : Criterio de Nicholson y Shain para la onda de reducción a +0,09 V en el benzoato de valencia mixta Cu(II)-Cu(I).

experimenta la reacción de dismutación. Por ambos caminos la velocidad de la reacción química posterior a la transferencia de electrones debe ser muy rápida, no permitiendo el proceso inverso al revertir el potencial.

El resultado neto observado es:



El mecanismo propuesto concuerda con los resultados coulométricos en los cuales se obtuvo transferencia de un electrón por molécula de valencia mixta. Aún más, la reversibilidad propuesta para el proceso de transferencia electrónica, explica también, porqué se observa independencia del potencial de onda con la velocidad de barrido. A su vez la subida de corriente notablemente brusca presenta característica de un proceso difusional.

El compuesto de cobre(II) generado por esta forma, dado la similitud en las características espectrales y en el comportamiento electroquímico, corresponde a un compuesto binuclear de cobre(II) con un entorno estructural idéntico al compuesto de cobre(II) obtenido por síntesis.

Al analizar este resultado en conjunto con el hecho

que la especie oxidada del compuesto de valencia mixta cam
bia sus características espectrales y electroquímicas, induce
a pensar que el entorno en ambos compuestos de cobre(II) es
diferente, siendo además, este el factor decidor del diferente
comportamiento electroquímico observado entre ellos.

La diferencia observada entre los compuestos de co
bre(II) puede deberse a factores estructurales y/o de solven
te. Específicamente, el compuesto de valencia mixta es gene
rado a partir de cobre(I) en un entorno de acetonitrilo y de
un cobre(II) con un anión de bajo poder coordinante como el
perclorato. El primero de estos compuestos es un tetraedro
y pudiera ser que tendiera a conservar su estructura al for-
mar la especie dimérica Cu(II)-Cu(I) con ligantes benzoatos.
Después de sucesivas etapas electroquímicas, esta estructura
se va perdiendo y se adopta la estructura de mayor estabili-
dad posiblemente de dos cuadrados planos. Otra razón esta-
ría en que el valencia mixta formado no tuviera exclusivamente
ligantes benzoatos, sino que participara acetonitrilo como li
gante directo ó en posición de solvente, variando las caracte
rísticas espectroscópicas y fisicoquímicas del dímero.

Al comparar los potenciales de onda (figura 18) del
proceso de oxidación observado para el compuesto de valencia
mixta (a 0,40volt) y para el perclorato acetonitrilo de cobre I

(0,52 volt), nos indican que el paso de Cu(I) a Cu(II) en el perclorato acetonitrilo de cobre(I) está más desfavorecida en energía que el paso de Cu(II)-Cu(I) a Cu(II)-Cu(II) en el compuesto de valencia mixta. Por otra parte, el cobre(I) en el segundo compuesto se encuentra rodeado solo de ligante acetonitrilo el cual estabiliza al metal en este estado de oxidación, en el primer compuesto el cobre(I) al estar ligado a grupos benzoatos favorece el paso a cobre(II), pero este átomo de cobre puede estar también enlazado a nitrógeno de grupos acetonitrilo posiblemente en posición de solvente, los cuales sufren reacción de intercambio al pasar al estado de oxidación dos.

En el contexto anteriormente descrito, se puede explicar también la diferencia observada en el proceso de reducción. En el caso del compuesto de valencia mixta, el potencial de reducción es apreciablemente más positivo que el observado para el benzoato binuclear de cobre(II), aunque en ambos compuestos el proceso de reducción corresponde a un paso de Cu(II) a Cu(I), pero en el compuesto de valencia mixta el cobre(II) al tener nitrógeno del acetonitrilo en su entorno le cuesta menos energía pasar a cobre(I), para dar el binuclear de Cu(I)-Cu(I). Así, es más factible pensar que el enlace a nitrógeno en la molécula se efectúa en la posición del solvente, influyendo en el entorno de los dos núcleos

metálicos en diferente estado de oxidación y por ende en el gran corrimiento del potencial de reducción.

Por otra parte, la desaparición del color violeta característico del compuesto de valencia mixta en solución, en un lapso de tiempo relativamente largo, aún en ambiente de nitrógeno, se puede interpretar en base a la reacción de intercambio del acetonitrilo por moléculas de solvente que se encuentran en mayor cantidad. Sin embargo, la naturaleza de este efecto, permanece oscura y podría haber sido dilucidada si el compuesto de valencia mixta se hubiese logrado precipitar de la solución para determinar su estructura por rayos X.

En resumen, la irreversibilidad observada para las ondas B y C en el voltamograma del compuesto de valencia mixta figura 18b, se debe a una reacción química posterior a la transferencia de electrones, siendo el proceso redox prácticamente casi reversible. De esta manera, la dismutación del compuesto binuclear, cobre(I)-cobre(I) a cobre(II) y cobre metálico no permite, al revertir el ciclo, obtener el potencial al cual ocurre el proceso de oxidación del compuesto de cobre(I), sin el cual se hace impreciso el cálculo de la constante de comproporcionación del compuesto de valencia mixta.

4.3.- APLICACION DE LA TEORIA DE HUSH.-

Al estudiar las propiedades del complejo de valencia mixta, benzoato de Cu(II)-Cu(I), es interesante correlacionar algunos resultados electroquímicos con la magnitud de la interacción entre los centros metálicos en la molécula. El complejo de valencia mixta evidencia interacción entre Cu(I) y Cu(II) en sus espectros electrónicos y de EPR, figuras 12 y 14. Por otra parte, en el voltamograma cíclico, figura 18b, se observa que la separación entre los potenciales formales de las cuplas redox Cu(I)-Cu(II) / Cu(II)-Cu(II) y Cu(I)-Cu(II) / Cu(I)-Cu(I), debe ser mayor que 36 mV, aunque el valor exacto no es posible calcularlo. Estas medidas electroquímicas indican que entre los centros metálicos existe una fuerte interacción electrónica³⁷, pero ello no permite clasificar el compuesto dentro de las categorías de Robin & Day como de clase II ó III. Sin embargo el valor del parámetro α (tabla 7), para las bandas a 512 nm y 1030nm calculado usando la ecuación 1.20, indica que el compuesto de valencia mixta es del tipo II.

En el espectro electrónico del ión de valencia mixta, figura 12, las bandas a 1030 nm y 512 nm las hemos asignado a una transición óptica de intervalencia para formar un estado vibracionalmente excitado. Con respecto a esta asignación, tal como fue discutido por C. Andrade³⁸, el Cu(II),

d^9 , en este tipo de complejos de valencia mixta se encontraría en una geometría muy cercana a un cuadrado plano, con la vacancia en el orbital $d_{x^2-y^2}$ por lo que una de las transferencias de intervalencia (1030 nm) se produciría a este orbital desde el nivel de más alta energía del Cu(I), tal como se muestra en la figura 28a. En esta misma figura se ve la posibilidad que el electrón sea transferido desde niveles inferiores del Cu(I) al orbital $d_{x^2-y^2}$ del Cu(II), generando una banda de intervalencia de mayor energía, que correspondería en nuestro caso a la banda de 512 nm.

Se ha insinuado además^{38,39} que una transición de la naturaleza de la última discutida podría involucrar el paso a un nivel no solo vibracionalmente excitado, sino también electrónicamente excitado (figura 28b), en cuyo caso la aplicación de la teoría de Hush debiera hacerse con precaución. Sin embargo la sorprendente coincidencia de los resultados experimentales tanto para la banda de 1030 nm como para la de 512 nm (ver tabla 7) con lo predicho por la teoría de Hush, como por ejemplo, la similitud de los anchos medios experimentales y teóricos, hace pensar que ambas bandas corresponden a bandas de intervalencia convencionales.

Cabe mencionar además, que el complejo de valencia mixta generado a partir del acetato de Cu(II)⁴⁰, que tiene una estructura análoga al benzoato, presenta bandas de

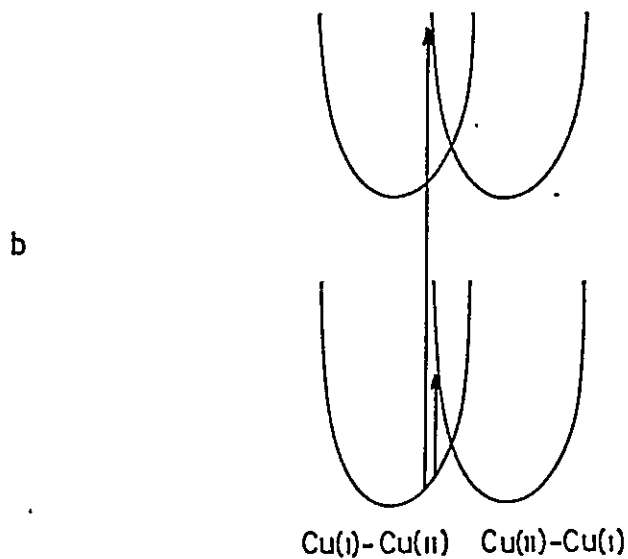
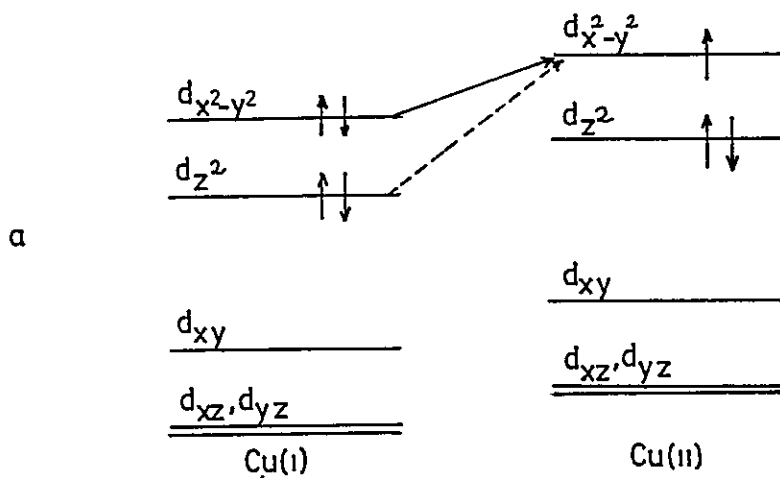


FIGURA 28 : Posibles transiciones correspondientes a las bandas de intervalencia

intervalencia a 508 nm y 960 nm, o sea, a energías ligeramente mayores que las observadas para el benzoato. Si el origen de estas bandas es el mismo, para ambos tipos de complejos, se podría pensar que cuando el ión carboxilato (que coordina a los Cu) va unido a un grupo CH_3 , el efecto donador de este último se siente principalmente sobre el Cu(II) que posee la vacancia electrónica, dificultando la transición de intervalencia y desplazándola a valores más energéticos. En cambio si un grupo C_6H_5 aceptor de electrones va unido al ión carboxilato, se produce el efecto inverso, extrayendo cierta densidad de carga desde el Cu(II), facilitando así energéticamente la transición de intervalencia.

Volviendo a la asignación de las bandas, es interesante notar que un complejo de estructura como el benzoato o el acetato de cobre, permiten la transferencia de un electrón entre los metales a través de un mecanismo de esfera externa, a través de la "caja" generada por los ligantes (ver figura 1) o bien, por medio de un mecanismo de esfera interna. Este último sería posible ya que se ha demostrado^{38,40} que existe un cierto grado de superposición entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de Cu(I) y Cu(II) en este tipo de complejos de valencia mixta. Es decir, una de las transiciones de intervalencia sería a través de los ligantes (esfera externa) y otra sería directa (esfera interna). Si se observan los datos de la tabla 8, se ve que la banda de menor energía tiene una

velocidad de intercambio del electrón (k_{th}) mayor. Por consiguiente, probablemente esta banda sea asignable a un paso de esfera interna, mientras que la banda a 512 nm podría estar asociada a un paso de esfera externa.

Veamos ahora qué relación existe entre la información entregada por la teoría de Hush para el modelo cobre-benzoato y la función del centro metálico en una proteína de cobre. En primer lugar, es interesante notar que el valor de k_{th} (tabla 7) para la banda a 512 nm es del orden de los valores observados ^{4/a, 4/b, 4/c} para transferencia de electrones entre centros mononucleares de cobre y sustratos inorgánicos u otra proteína, mientras que k_{th} para la banda de 1030 nm es de una magnitud algo mayor. Esto concuerda con el hecho de que al trabajar con centros mononucleares debe producirse "el encuentro" de uno con el otro para lograr la transferencia, mientras que en un centro binuclear, esta ocurre más rápidamente. Este último tipo de transferencia es la que se esperaría para dos centros metálicos que se encuentran en una misma proteína, dando valores para la transferencia, k_{th} que son mayores y probablemente cercanos a un proceso "difusional".

Por otra parte, se han calculado los parámetros de reorganización interna y externa a partir de los datos de las bandas de intervalencia. Desde un punto de vista de

modelos, λ_{ext} se puede relacionar a la participación de la estructura proteica en la transferencia electrónica, mientras que la barrera interna reflejaría la contribución energética de los centros metálicos, o sea, del metal y su entorno directo de ligante. En los resultados presentados en la tabla 7, los valores de λ_{in} y λ_{ext} indican que la reorganización de la esfera interna que rodea al cobre presenta una barrera mayor a la transferencia de electrones que la modificación del entorno externo, es decir, los ligantes directamente unidos a los centros metálicos de cobre tendrían mayor influencia en la transferencia de electrones que su entorno externo. Estos valores de λ_{in} y λ_{ext} a su vez, pueden significar que la esfera de coordinación interna es más rígida que la externa, por lo que le cuesta más reorganizarse, mientras que esta última es más flexible, lo que estaría en perfecta concordancia con que λ_{ext} se relacione a la contribución de la proteína misma que, a través de su estructura terciaria y cuaternaria, presenta bastante flexibilidad.

Por último, podría pensarse que la rigidez de la esfera interna proviene de la dureza, en el sentido de Pearson, de los átomos de oxígenos coordinados al cobre. Si por ejemplo, se tuvieran ligantes con átomos coordinados a cobre a través de azufre, que es más blando debiera esperarse un valor de λ_{in} menor.

5.- CONCLUSIONES .

Con respecto a las semejanzas del compuesto benzoato binuclear de cobre(II) con el centro de cobre tipo III, podemos concluir que:

- El compuesto binuclear de Cu(II) no exhibe señal en el EPR a temperatura ambiente, presentando una débil interacción magnética, de acuerdo al valor de su susceptibilidad magnética; recordemos que el centro de cobre tipo III tampoco presenta señal EPR.

- La banda observada aproximadamente a 330 nm en el centro tipo III en proteínas podría deberse a la banda de un dímero de cobre, con características similares al benzoato de cobre que la tiene a 370 nm.

- Al correlacionar su comportamiento electroquímico con los datos disponibles para proteínas de cobre vemos que:

- a) El compuesto binuclear presenta una reducción de dos electrones, sin embargo el producto obtenido es inestable a la dismutación, obteniéndose un proceso irreversible.

- b) El alto potencial de reducción observado, tomando las debidas precauciones por tener este valor v/s ESC, no es comparable con los valores determinados para proteínas, ya que esto significaría que dicho proceso involucra un alto gasto energético.
- c) El comportamiento electroquímico de este compuesto debe diferir de las proteínas debido a factores como efectos de solvatación, entorno proteico sobre el centro metálico, posibilidad de átomos diferentes al oxígeno unidos al centro metálico, etc.

En relación a la posibilidad del complejo de valencia mixta como modelo de un estado intermediario en la transferencia de electrones y del proceso de transferencia de electrones entre dos centros metálicos en una proteína, podemos concluir que:

- Presenta dos bandas de absorción a 512 y 1030 nm, que pueden asignarse como bandas de intervalencia.
- El complejo de valencia mixta presenta un espectro EPR de siete líneas indicando interacción del electrón no apareado con ambos centros metálicos, lo cual indica activa transferencia electrónica entre ambos centros.

- Del comportamiento electroquímico podemos señalar que:
- a) El complejo de valencia mixta del benzoato binuclear de cobre es más fácil tanto reducirlo como oxidarlo en comparación al binuclear de cobre(II) , por lo tanto resulta un intermediario que requiere menos energía para ambos procesos.
 - b) Teniendo en consideración la cuasi reversibilidad del proceso de oxidación del complejo de valencia mixta, puede notarse que su valor del potencial de oxidación se acerca (0,35 V v/s ESC) a la capacidad reductora de las proteínas de cobre.
 - c) Las propiedades electroquímicas del complejo de valencia mixta, señalan que este compuesto puede ser un modelo bastante aceptable como intermediario para los procesos de óxido-reducción de un centro binuclear de proteínas de cobre que transfieren electrones.

La aplicación de la teoría de Hush nos permite establecer otras conexiones de este complejo de valencia mixta con las proteínas de cobre y sus procesos de transferencia de electrones, tales como:

- La constante de transferencia de electrones para la banda a 512 nm es del orden de los valores observados para la transferencia de electrones entre dos proteínas. Por otra parte, el valor de k_{th} para la banda de 1030 nm es de una magnitud mayor, sin embargo, se espera que la transferencia en un centro binuclear ocurra más rápidamente que entre centros distintos, como son los valores obtenidos para proteínas.

- El cálculo de los parámetros energéticos de reorganización de la esfera interna y de la esfera externa durante el proceso de transferencia de electrones, señala un costo energético mayor para la esfera interna que para la esfera externa, lo cual, es bastante aceptable como modelo en el sentido que el entorno externo al centro metálico en la proteína debe ser más flexible.

- El valor de λ_{in} de 26,8 Kcal/mol a pesar de encontrarse entre los valores comunes para reacciones de transferencia de electrones, podría pensarse que es algo alto para un proceso de transferencia de electrones entre proteínas de cobre, lo cual sugiere que el entorno de cuatro oxígenos puede ser un tanto rígido para los procesos de óxido-reducción entre cobre(I) y cobre(II).

El resumen de estas conclusiones sugiere que una esfera de coordinación inmediata a los centros metálicos de cobre, con características de mayor acomodación a los estados de oxidación de cobre(I) y de cobre(II) puede ser un mejor modelo, que aquel que tiene cuatro átomos de oxígenos unidos al metal. Por lo tanto sería de interés examinar combinación que incluyan oxígeno con nitrógeno y/o azufre en la esfera de coordinación del centro metálico.

Finalmente el modelo presentado en este trabajo ha permitido claramente acercarnos y señalar el camino hacia modelos inorgánicos que permitan comprender en mejor forma el proceso de transferencia de electrones en proteínas de cobre.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- a) R. Malkin and G. Malmstrom. Adv. Enzymol, 39, 177.
(1970).
b) R. Malkin. Inorg. Biochem. 2, 689, (1973).
c) J. Fee. Structure and Bonding 23, 1 (1975).
- 2.- James E. Huheey "Química Inorgánica", Harper & Row
Latinoamericana, 1978.
- 3.- P. M. Collman. H. C. Freeman et al, Nature, 272, 319
(1978).
- 4.- a) J. Fee, R. Malkin, G. Malmstrom. T. Vänngård,
J. Biol. Chem, 244, 4200, (1969).
b) R. Malkin, B. G. Malmstrom and T. Vänngård.
Eur. J. Biochem. 10, 324 (1969).
- 5.- A. R. Amudsen, J. Whelan and B. Bornich, J. Am. Chem.
Soc. 99, 6730, (1977).
- 6.- a) L. Agnus, Copper Coord. Chem: Biochemical and
Inorg. Perspectives, Eds. Adenine Press. (1983).
b) Eichorn, Inorg. Biochem. Vol 1; Elsevier (1973).
- 7.- a) M. Kato. H. B. Jonassen and C. J. Fauning. Chem.
Review., 64, 99 (1964).

- b) V. Niekerc, J. Shoening, Acta Cryst. 6, 227, (1953).
- 8.- R. Österberg. Coord. Chem. Review. 12, 309, (1974).
- 9.- M. Drew, D. Edwards and R. Richards. Chem. Commun, 124, (1973).
- 10.- a) H. B. Gray and R. F. Gould, Bio Inorg. Chem. 365, (1971).
b) R. Österberg. B. Sjöberg and R. Söderquist. Chem. Commun. 983. (1972).
- 11.- a) A. W. Addison, Inorg. Nucl. Letters, 12, 899, (1976).
b) C. Sigwart, P. Hemmerich and J. Spence Inorg. Chem. 7, 2545, (1968).
- 12.- A. Bard and L. Faulkner. "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons. 1980.
- 13.- J. Flanagan, S. Margel A. Bard and F. Anson J. Am. Chem. Soc. 100, 4248, (1978).
- 14.- Arnold Weissberg. "Techniques of Chemistry". Vol. I. Part II A, Cap. VI, Wiley-Interscience 1971.
- 15.- R. Gagné and C. Spiro. J. Am. Chem. Soc. 102, 1443. (1980).

- 16.- a) E. Dose. Inorg. Chim. Acta, 54, L. 125 (1981).
b) R. Gagné, C. Koval, T. Smith and M. Cimolino
J. Am. Chem. Soc. 101, 4571. (1979).
- 17.- R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706
(1964).
- 18.- a) M. Robin and P. Day., Adv. Inorg. Chem and
Radiochem. 10, 247, (1967).
b) N. S. Hush. Progress in Inorg. Chem. 8, 391,
(1967).
c) W. L. Reynolds and R. W. Lumry. "Mechanims of
Electron Transfer". Ronald Press Co., USA.
1966.
- 19.- a) J. A. Riddick and W. B. Burger "Techniques of
Chemistry" Vol II. Wiley Interscience 1970.
b) C. K. Mann. "Electroanalytical Chemistry"
A. J. Bard (Ed). M Dekker. M.C., 3, 57
- 20.- D. Sawyer and J. Roberts J. R. "Experimental
Electrochemistry for Chemist" John Wiley and Sons
1974.
- 21.- G. Brauer "Química Inorgánica preparativa" Reverté,
S A. 1981.
- 22.- P. Hemmerich and C. Sigwart. Experientia, 19 488,
(1963).

- 23.- Bela A. Nemeth, "Chemical Tables", John Wiley,
New York (1975).
- 24.- a) J. Lewis Y. C. Lin, L. K. Royston and R. C.
Thompson J. Chem. Soc. 6464 (1965).
b) J. Lewis and F. Mabbs, J. Chem. Soc, 3877,
(1965).
c) M. Inoue, M. Kishita and M. Kubo. Inorg. Chem.
3, 239 (1964).
- 25.- D. D. Perrin. J. Chem. Soc., 3189, (1960).
- 26.- E. Demis and R. Richards. J. Chem. Soc, 22, 2463,
(1973).
- 27.- A. Vogel "Practical Organic Chemistry" Wiley
Interscience, 1966.
- 28.- Catálogo Espectrofotómetro de absorción atómica
Perkin Elmer.
- 29.- V. Suk and M. Malat. Chemist-Analyst, 45 (2), 30,
(1956).
- 30.- R. Martin and G. Clarke. J. Phy. Chem, 82, 81
(1978).
- 31.- a) Katime, "Química Física y Macromoléculas"
Ediciones del Castillo, Madrid, p. 63, (1979).

- b) Catálogo "Vapour Pressure Osmometer" Knauer
- 32.- D. F. Evans J. Chem. Soc. 2003 (1959).
- 33.- R. Angelici "Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry " Saunders Company 1969.
- 34.- a) B. Reinhammar and T. Vanngard, Eur. J. Biochem.
18, 463, (1971).
- b) J. Dubicki and R. Martin. Inorg. Chem.
5, 2203 (1966).
- 35.- a) C. Creutz and H. Taube, J. Am. Chem. Soc, 95,
1086 (1973).
- b) R. Gagné. C. Koval, T. Smith and C. Cimolino.
J. Am. Chem. Soc, 101 4571 (1979).
- c) R. Long. and D. Hendrickson. J. Am. Chem. Soc,
105, 1513 (1983).
- 36.- E. Brown and R. Large "Physical Methods of Chemistry"
Part II A, Ed. A. Weissberg & Wiley, Interscience,
Cap VI, pág. 445, 1971.
- 37.- R. Gagné. C. Spiro, J. Am. Chem. Soc, 102, 1443,
(1980).
- 38.- C. Andrade. Bol. Soc. Chi. Quím. Primer Simposio
de Química Inorgánica Conf. 8, pág. 65, Enero 1985.

- 39.- C. Creutz; Inorg. Chem. 17, 3723 (1978).
- 40.- I. Crivelli and C. Andrade, Rev. Chil. Ed. Quím, 3 (4),
255, (1978).
- 41.- a) A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin & B. R.
James "Biological Aspects of inorganic Chemistry",
John Wiley and Sons, 1977.
- b) "Copper Proteins and Copper Enzymes", Vol I,
René Lontie, Editor, 1984.
- c) Thomas G. Spiro "Copper Proteins" John Wiley
and Sons, 1981.