



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE  
FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE  
Cu(II), Zn(II), Ni(II) /DA**

Tesis que presenta  
**I.Q. Brisa Verastegui Omaña**  
Para obtener el grado de  
**Doctora en Ciencias (Químicas)**

Asesor: Dra. María Teresa Ramírez Silva

Jurado calificador:

Presidente: Dra. María Teresa Ramírez Silva

Secretario: Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Vocal: Dra. Laura Galicia Luis

Vocal: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

Vocal: Dra. Gabriela Roa Morales

México, D.F. Abril 2015

# ÍNDICE

Agradecimientos.....	4
Abreviaturas .....	7
Resumen .....	9
Abstract .....	11
Introducción General .....	13
Hipótesis.....	15
Objetivos .....	15
Procedimiento Experimental.....	16
<b>Capítulo 1. Determinación de las constantes de acidez de DA.....</b>	<b>18</b>
Antecedentes .....	19
Resultados Espectrofotométricos de DA.....	20
Resultados Electroquímicos de DA .....	31
Conclusiones.....	33
<b>Capítulo 2. Estudio de Cu (II), Ni (II) y Zn (II) .....</b>	<b>34</b>
Introducción.....	35
Estudio Espectrofotométrico de Cu(II).....	37
Estudio Electroquímico de Cu(II).....	42
Estudio Espectrofotométrico de Ni(II).....	46
Estudio Espectrofotométrico de Zn(II) .....	49
Conclusiones.....	50
<b>Capítulo 3. Estudio Espectro-Electroquímico de Cu (II)/DA .....</b>	<b>51</b>
Estudio Espectrofotométrico.....	52
Estudio Electroquímico.....	62
Estudio Espectrofotométrico en Acetatos.....	72

Estructuras Químicas propuestas para los complejos.....	79
Conclusiones.....	81
<b>Capítulo 4. Estudio Espectrofotométrico de Ni (II)/DA.....</b>	<b>82</b>
Estudio Espectrofotométrico.....	83
Estructuras Químicas propuestas para los complejos.....	93
Conclusiones.....	95
<b>Capítulo 5. Estudio Espectrofotométrico de Zn (II)/DA.....</b>	<b>96</b>
Estudio Espectrofotométrico.....	97
Estructuras Químicas propuestas para los complejos.....	103
Conclusiones.....	105
<b>Conclusiones .....</b>	<b>106</b>
<b>Perspectivas .....</b>	<b>107</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>108</b>
Apéndice 1. La constante de Equilibrio Químico.....	114
Apéndice 2. Programa SQUAD .....	117
Apéndice 3. Corrección de pH considerando la eficiencia del electrodo .....	119
Apéndice 4. Voltamperometría Cíclica .....	120
Apéndice 5. Espectroscopia.....	123
Apéndice 6. Equilibrios Electroquímicos de los complejos de Cu(II)/DA .....	129
Artículo Publicado .....	131

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al CONACYT por su apoyo financiero a través de la beca 27413 otorgada, para la realización de este proyecto en el programa del doctorado directo en la UAM-I.



Expreso mi infinito agradecimiento a la UAM- Iztapalapa, al área de Química Analítica por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de realizar los estudios de posgrado.

A los cinco sinodales: Dra. María Teresa Ramírez Silva, Dr. Miguel Ángel García Sánchez, Dra. Laura Galicia Luis, Dr. Carlos Andrés Galán Vidal y la Dra. Gabriela Roa Morales, que conformaron el jurado de este trabajo de tesis. Les agradezco su dedicación en la revisión del trabajo preliminar; gracias a ellos la calidad académica del presente trabajo se ha visto enriquecida.

Además deseo agradecer al Dr. Manuel Palomar Pardavé, Dr. Mario Romero Romo, y al Dr. Alberto Rojas Hernández por sus aportaciones y enriquecimiento para esta investigación.

Al COMECYT por el apoyo financiero otorgado durante la elaboración de tesis del presente trabajo por medio de la beca 14BTD0001.

Agradezco a Dios por la capacidad intelectual que me otorgó para trabajar con ciencia, rectitud y sabiduría para finalizar este Doctorado.

Por otra parte, le doy gracias a mi esposo Omar y a mis hijos Josué y Hefziba Fernanda por su paciencia, apoyo y amor durante estos años de trabajo y a los dos pilares fundamentales de mi vida mis padres, al apoyo incondicional de mi mamá Juanita por el cuidado, dedicación y amor para con mis hijos durante mi ausencia en esta etapa de mi vida, sin ella hubiera sido más difícil la terminación del doctorado y a tita Raquel por su apoyo incondicional.

Asimismo doy gracias a mi asesora la Dra. Tere Ramírez pieza clave en esta investigación por todo su apoyo incondicional durante mis embarazos y sobre todo en la formación de mi carácter profesional, por su amistad y todos los consejos y sugerencias tanto para mi vida personal y profesional.

También a mi profesor de química en la preparatoria, el QBF Luis Manuel Dehesa Fuentes, por su motivación para estudiar esta bella ciencia, la química.

A todos mis amigos por las experiencias inolvidables que vivimos juntos, en la

UAM-I.

*Brisa Verastegui Omaña  
UAM-Iztapalapa  
Abril de 2015.*

## ABREVIATURAS

DA	Dopamina
H <sub>3</sub> DA <sup>+</sup>	Especie de Dopamina protonada
H <sub>2</sub> DA	Especie neutra de Dopamina
HDA <sup>-</sup>	Especie monoaniónica de Dopamina
DA <sup>2-</sup>	Especie dianiónica de Dopamina
Cu(II)	Cobre <sup>2+</sup>
Ni(II)	Níquel <sup>2+</sup>
Zn(II)	Zinc <sup>2+</sup>
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de Sodio
$\lambda$	Longitud de onda en nm
nm	Nanómetros
Uv-Vis	Ultravioleta-Visible
pg	picogramos
SQUAD	<b>(Stability Quotients from Absorbance Data)</b>
$\sigma$	Desviación estándar sobre los datos de absorbancia
U	Suma de los residuos de absorbancia cuadráticos.
MEDUSA	<b>(Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms)</b>
M	Molaridad
mM	Milimolar
HClO <sub>4</sub>	Ácido Perclórico
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ion Acetato
I	Fuerza Iónica

BASi EW-8111	Potenciostato
Ag/AgCl	Plata/Cloruro de Plata saturado
EPC	Electrodo de Pasta de Carbono
VC	Voltamperometría cíclica
E	Potencial en Volts
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula
V	Volts
i	Corriente
$\mu\text{A}$	Microamperes
$\nu$	Velocidad de barrido en $\text{Vs}^{-1}$
$i_{pa}$	Corriente de pico anódico
$i_{pc}$	Corriente de pico catódico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico

## RESUMEN

La estructura química de la Dopamina (figura 1), está formada por un grupo catecol y un grupo amino, esta molécula es muy sensible a agentes oxidantes, que oxidan el grupo catecol de la DA a una quinona. Una de las primeras investigaciones de la oxidación de la DA, las realizó Slivka [1] en 1985 generándose una reacción en cadena donde el iniciador es un grupo radical libre.

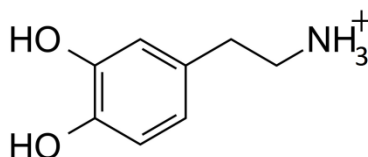


Figura 1. Estructura química de la DA

En 1999 Napolitano [2] encontró que las catecolaminas reaccionan con el oxígeno afectando su estructura e integridad funcional, esto se atribuye al grupo catecol que es fácilmente oxidado a una quinona. Dada la importancia de la DA en el sistema nervioso central, en el 2002 Cavalieri [3] retomó los estudios previos de Slivka y llegó a la conclusión, de que los radicales libres ( $\text{OH}^*$ ) son inestables debido a que carecen de un electrón y en su intento por recuperarlo reaccionan con moléculas circundantes (especialmente metales), generando su oxidación.

Se considera que la oxidación de DA ocasiona daño a los tejidos, así como a las neuronas e induce a un cambio en la ruta metabólica. Dada la importancia a nivel biológico de la DA y los efectos que puede causar la descomposición de esta sustancia, numerosos estudios se han enfocado al análisis de DA, sin embargo la mayoría de éstos no están encaminados a resolver la problemática de su descomposición, siendo que éste es un factor que también influye en la función del neurotransmisor. Así lo que se sugiere, es estabilizar este grupo a través de la presencia de un agente que no altere su composición y su función biológica.

En el 2003 Sánchez y col. [4], demostraron que la presencia de oxígeno, la exposición a la luz, así como el aumento del pH provocan la oxidación de la DA.

En 2005 Barreto y col. [5] confirmaron que el principal agente oxidante en las catecolaminas fue el  $\text{O}_2$ .

Dada la importancia de la estabilidad de la DA, para obtener resultados experimentales confiables, en el presente trabajo se consideran los cuidados necesarios para evitar su oxidación, el sistema una atmosfera libre de oxígeno, protegido de la luz, trabajar el experimento en los tiempos donde se asegura la integridad de la molécula y el pH.

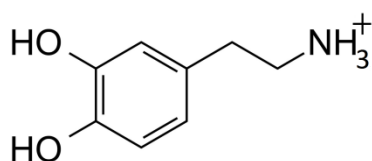
Dentro del contexto biológico la DA tiene un papel importante, ya que afecta al cerebro en los procesos que controlan el movimiento, la respuesta emocional y la capacidad de sentir placer y dolor; en el organismo los responsables del almacenamiento y transporte de la DA a través de la membrana celular son algunos iones metálicos, es por ello que es fundamental la importancia de trazas de iones metálicos para mantener la salud humana, pues una deficiencia o bien un exceso de alguno de ellos pueden provocar enfermedades [6,7].

Se ha reportado que los iones metálicos presentan una gran variedad de papeles importantes en los sistemas biológicos, entre estos iones se encuentra el Cu, Zn, Ni, Fe, Co, etc, los llamados oligoelementos [8], que son esenciales y requeridos para el metabolismo normal del hombre.

Por lo tanto como se mencionó anteriormente, en este trabajo se realiza el estudio de la interacción de la DA con tres iones metálico que son importantes en el ser humano.

## ABSTRACT

Since the chemical structure of dopamine (Figure 1), consists of a catechol group and an amino group, this molecule is very sensitive to oxidizing agents, the problem of decomposition of DA occurs through the catechol group as it is easily oxidized into a quinone. One of the first investigations of the oxidation of DA, the place Slivka [1] in 1985 generated one a chain reaction wherein the initiator is a free radical group, in this case the hydroxyl groups in the presence of DA products originate structures type of quinones.



**Figure 1. DA's Chemical structure.**

Napolitano 1999 [2] catecholamines found that react with oxygen and this affects their structure and functional integrity, the catechol group which is easily oxidized is attributed to a quinone. Given the importance of the DA in the central nervous system, in 2002 Cavalieri [3] retake previous studies of Slivka and came to the conclusion that free radicals ( $\text{OH}^*$ ) are unstable because they lack an electron and his attempt to recover react with surrounding molecules (especially metals), generating oxidation.

It is considered that the oxidation of DA causes tissue damage, as well as neurons and induces a change in the metabolic pathway. Given the importance of the biological level of DA and the effects it can cause decomposition of the substance, numerous studies have focused on the analysis of DA, however most of these are not aimed at solving the problem of decomposition, being that this factor also influences neurotransmitter function. So what is suggested is to stabilize this group through the presence of an agent that does not alter its composition and biological function.

In 2003 Sánchez et al. [4] showed that the presence of oxygen, exposure to light and the pH increased cause oxidation of DA.

In 2005 Barreto et al. [5] confirmed that the main oxidizing agent in  $\text{O}_2$  was catecholamines.

Given the importance of the stability of the DA, to obtain reliable experimental results in this paper takes the necessary precautions to prevent oxidation, the system oxygen-free atmosphere, protected from light, work the experiment in times where the integrity of the molecule and the pH is ensured.

Within the biological context the DA has an important role, because it affects brain processes that control movement, emotional response and the ability to feel pleasure and pain; in the body responsible for the storage and transport of the DA through the cell membrane are some metal ions, which is why it is essential the importance of trace metal ions to maintain human health as a deficiency or excess some of them can cause disease [6,7].

It has been reported that the metal ions have a variety of important roles in biological systems, among these ions are Cu, Zn, Ni, Fe, Co, etc., so-called trace elements [8], which are essential and required for normal metabolism of man.

Therefore as mentioned above, in this paper a study of the interaction of metal ions with three DA that are important in humans is performed.



## INTRODUCCIÓN GENERAL

Un neurotransmisor [9] es una sustancia química sintetizada en la mayoría de los casos por las neuronas, cuya principal función es la de transmitir información de una neurona a otra atravesando el espacio denominado sináptico que es el que separa a dos neuronas.

Existe una gran variedad de neurotransmisores en los seres vivos, cuya importancia es vital para un mejor funcionamiento del cuerpo humano, algunos de estos neurotransmisores son la serotonina, adrenalina, acetilcolina, dopamina, noradrenalina, en esta investigación concentraremos nuestra atención en la DA. La DA [10] fue considerada por Carlsson y col. en 1958 como el prototipo de las catecolaminas y neurotransmisor del sistema nervioso central, que desempeña un papel fundamental en la comunicación entre células nerviosas adyacentes. Es uno de los neurotransmisores más importantes y del contenido total de catecolaminas del cerebro representa más del 50%. Cabe mencionar que para el transporte de la DA a través de la membrana celular se necesitan los iones metálicos [11].

En este trabajo se estudia la interacción del Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con la DA con el propósito de calcular sus constantes de complejación por las técnicas de espectrofotometría Uv-Vis y electroquímica (voltamperometría cíclica), ya que hasta el momento la mayoría de los estudios realizados para cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos de ligandos mixtos, se ha realizado con la L-DOPA, el precursor metabólico de la DA, por ejemplo Chiang 1974 [12] estudio los diferentes modos de unión del Cu(II) con la L-DOPA, en una mezcla de alcohol/agua y solventes orgánicos; años más tarde en 1974 y 1985 Kiss y Gergely [13] estudiaron las constantes de formación de complejos de ligando mixtos y la formación de complejos de algunas catecolaminas, aminoácidos y proteínas con diferentes iones metálicos, entre ellos el Cu(II), los estudios fueron realizados por titulación potenciométrica, espectrofotometría Uv-Vis, fue hasta 1985 que utilizaron el programa computacional Psequad para el cálculo de las constantes.

Años más tarde Zelano [14] en 1988 calculó las constantes de formación de complejos mixtos de algunas catecolaminas y utilizó el programa computacional Superquad, sin mostrar sus resultados experimentales, solo reporta los valores obtenidos de las constantes de formación.

Las investigaciones más recientes son la de Wilker [15] en el 2004, donde estudia el comportamiento de la interacción de algunos iones metálicos con catecol y L-DOPA, aplicando las técnicas de titulación espectrofotométrica y mostrando algunos espectros de absorción Uv-Vis y en el 2010 Manssor [16] usa una recopilación de la investigación realizada por Kiss y Gergely, donde utilizando el programa computacional Miniquad para calcular las constantes de estabilidad de los complejos de ligandos mixtos de L-DOPA y DA con diferentes iones metálicos; no presenta ningún resultado experimental.

Dada la importancia del cálculo de las constantes de formación global de la DA con el Cu(II), Ni(II) y Zn(II) y la nula investigaciones sobre complejos binarios de DA con iones metálicos en solución acuosa, en este trabajo de investigación se presenta por primera vez el valor de las constantes de formación de estos complejos binarios, considerando los cuidados que debe tener la DA para evitar su oxidación.

## **HIPÓTESIS**

La Dopamina por ser un compuesto bidentado, posee la capacidad de formar complejos con iones metálicos por el lado del grupo catecol o por el grupo amino.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Determinar las constantes de formación de los complejos binarios para cada una de las mezclas Cu(II), Ni(II) y Zn(II) / DA, por medio de un estudio espectrofotométrico y la interacción del metal con la DA por medio de un estudio electroquímico empleando la técnica de voltamperometría cíclica.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Proponer la estequiometría de los posibles complejos formados y plantear un modelo estructural que se utilizará en SQUAD.
- Determinar las constantes de formación globales de los complejos, empleando el programa computacional SQUAD.
- Determinar la solubilidad de los iones metálicos en medio acuoso, sin la DA y en presencia de la DA, con la finalidad de analizar el efecto causado por la presencia del neurotransmisor, con ayuda del programa computacional MEDUSA.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para asegurarnos que la Dopamina no se oxida y tener la certeza de los resultados experimentales en este trabajo se consideran las condiciones siguientes:

1. Temperatura constante de 25°C
2. La celda de vidrio de trabajo fue cubierta perfectamente con papel aluminio para evitar el contacto con la luz.
3. Atmósfera de N<sub>2</sub> durante todo el experimento, para desplazar el Oxígeno en la solución y así evitar la oxidación en la solución.

A continuación se muestra la lista de los reactivos utilizados y el nombre de los equipos ocupados para el estudio espectrofotométrico y electroquímico.

### Reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada libre de materia orgánica y burbujeadas con N<sub>2</sub> al 99.9 %, para eliminar el oxígeno presente y cubiertas con papel aluminio, para evitar el contacto con la luz y una fuerza iónica constante (I = 0.1) a pH ácidos y casi constante a pH básicos.

Las soluciones fueron preparadas usando reactivo grado analítico:

- DA (Merck 98.5%)
- NaOH (Merck 99%)
- HClO<sub>4</sub> (J.T. Baker 72%)
- Cloruro de Cobre bishidratado CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (J.T. Baker 99%),
- Nitrato de Níquel Hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma 99%) y
- Nitrato de Zinc Hexahidratado Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma 98%)

## Equipo

Para la parte **espectrofotométrica** se usó un espectrofotómetro Uv-Vis (Perkin Elmer Lambda 20). El pH de las disoluciones fue ajustado empleando un pH-metro Mettler Toledo MP230, el electrodo empleado fue un electrodo combinado de marca Mettler Toledo InLab 413 SG (intervalo de pH 0-14). Para mantener la temperatura constante de 25 °C se usó una celda de reacción de 10 ml termostática con un baño de temperatura Cole-Parmer y un agitador magnético.



**Esquema del sistema de trabajo**

Para la parte **electroquímica** se usó un potenciostato Epsilon BASi EW-8111 como contra-electrodo se utilizó un alambre de platino (BAS MW-1032), como electrodo de referencia Ag/AgCl saturado (BAS MF-2052) y EPC todos los potenciales en este trabajo están referidos a este electrodo. La técnica con la que se llevó a cabo el estudio fue por voltamperometría cíclica (ver apéndice 4).



**Potenciostato**

# Capítulo 1

Determinación de las  
constantes de acidez de  
Dopamina

## Antecedentes

Por la estructura molecular que presenta la DA, ésta puede presentar tres constantes de acidez, dos asociadas a la desprotonación del grupo catecol y la otra del grupo amino.

El cálculo de dichas constantes no es una tarea fácil, como reporta Martin [17] que la acidez entre los grupos es similar, así que la desprotonación ocurre en la misma región de pH, haciendo que el cálculo sea difícil, lo que significa que técnicas potenciométricas favorecen la inestabilidad del neurotransmisor, si no se tienen los cuidados que implica el cálculo de estas constantes.

En el 2003 Sánchez Rivera y col. [4] ponen en evidencia la necesidad de controlar diferentes variables experimentales como la presencia del oxígeno, la exposición a la luz, ya que estos factores afectan la estabilidad de la DA sobre todo cuando el pH es básico. Considerando este hallazgo es posible calcular las constantes de acidez de DA con la seguridad de que solo están involucrados equilibrios ácido base, y se elimina la participación de productos de oxidación vía radicales libres.

Con base a esta investigación más tarde en el 2007 Alarcón y col. [18] determinaron el mecanismo de desprotonación de la DA, se consideraron los parámetros teóricos como: afinidad protónica, estabilidad energética de los conformeros, la distribución del LUMO, las cargas de Mulliken y las distancias de enlace, con esto fue posible proponer el orden de desprotonación de la dopamina.

El mecanismo propuesto se corroboró experimentalmente, con el buen ajuste entre los datos de los desplazamientos químicos teóricos y los obtenidos experimentalmente, lo que significa que el cálculo representa el comportamiento experimental.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del cálculo de las constantes de acidez en percloratos 0.1 M y acetatos 0.2 M.

## **Resultados Espectrofotométricos de la DA**

Las condiciones experimentales se describen en el apartado de procedimiento experimental. En el presente trabajo experimental se usa específicamente una concentración única de DA de 0.21mM, debido que a estudios preliminares de estabilidad mostraron que a un orden de  $10^{-4}$  M la lectura de absorbancia del espectrofotómetro arroja buenos resultados, ya que si se trabaja con concentraciones mayores de este orden, la señal se sale del intervalo de lectura del espectrofotómetro.

Otra información relevante en esta investigación es el medio en que se llevará a cabo el estudio. En principio se eligió un medio que fuera inerte con los metales que se estudiarán en la interacción metal / DA y se decidió trabajar con percloratos porque no forman complejos con los metales.

La concentración de percloratos fue de 0.1 M porque a esta concentración la fuerza iónica permanece casi constante dependiendo del intervalo de pH.

Para estudios posteriores de esta tesis se necesitan los coeficientes de absorptividad molar y las constantes de acidez de la DA en percloratos, es por esto que en este capítulo se hace el cálculo de ellos.

También se realizó el estudio en acetatos 0.2 M, en este medio si existe formación de complejos con el metal. La concentración de acetatos se seleccionó después de haber realizado el diagrama de existencia predominio con cobre, para ampliar el intervalo de solubilidad del cobre en estudios posteriores.

### **Cálculo de las constantes de acidez de DA en HClO<sub>4</sub> 0.1 M**

La determinación de las constantes se llevó a cabo usando el análisis punto por punto, éste consiste en la preparación de soluciones frescas de DA para cada experimento a cada valor de pH, los espectros fueron corridos de 240 a 350 nm a velocidad de barrido de  $1920 \text{ nm min.}^{-1}$ .

Se estudia DA 0.21mM a pH 1.35, este comportamiento se muestra en la figura 1.1.



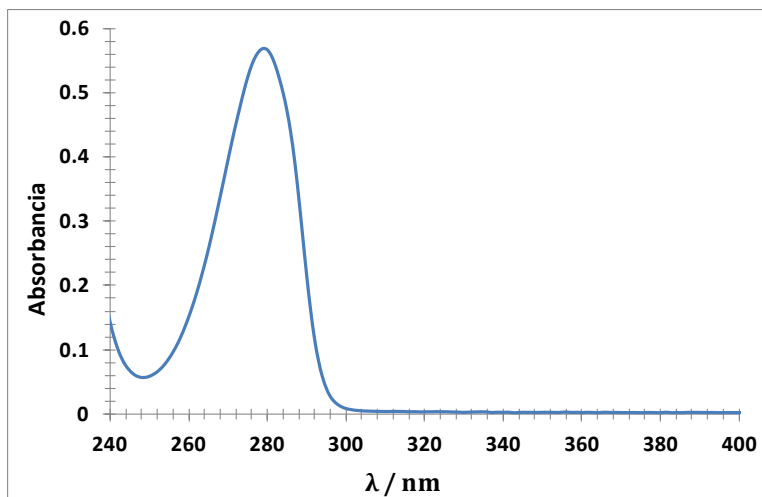


Figura. 1.1. Espectro de absorción de DA 0.21m M en HClO<sub>4</sub> 0.1 M pH 1.35.

La figura 1.1 muestra que en un intervalo de 240-400 nm, se obtiene un máximo de absorción de 0.56 en una longitud de onda de 277 nm, después de una longitud de onda de 300 nm no se observa ninguna señal.

Se observa una banda de absorción característica o típica en 277 nm, que se asocia al grupo de los fenoles, que contiene la estructura química de la DA.

Con base a los estudios previos del cálculo de las constantes de acidez de la DA, se llevó a cabo el análisis en un intervalo de pH de 2.24 a 12.53, estos espectros se muestran en la figura 1.2.

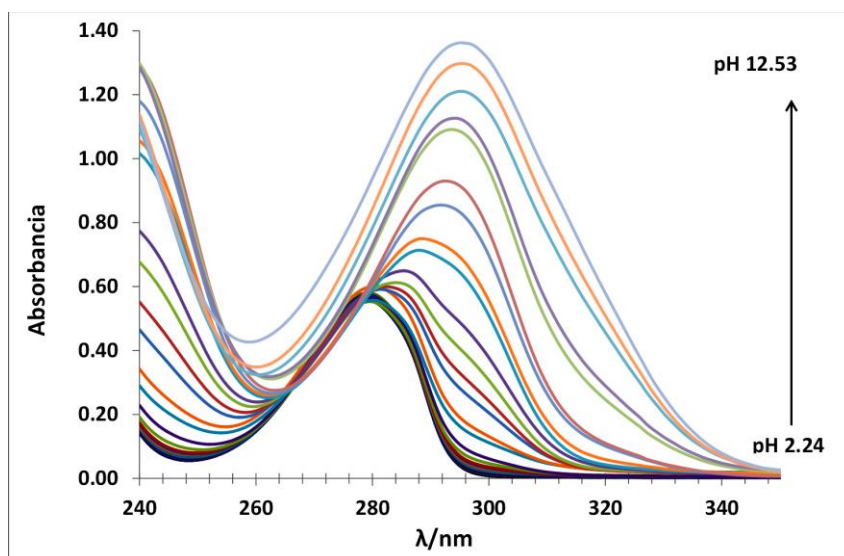


Figura 1.2. Espectros de absorción de DA  $2.14 \times 10^{-4}$  M en HClO<sub>4</sub> 0.1 M a diferentes valores de pH.

La figura 1.2 muestra la familia de espectros obtenidos en un intervalo de pH de 2.24 a 12.53. En la zona de pH ácido la DA presenta una banda de absorción de 278 nm que permanece constante hasta pH 7.86, después de este valor hay un incremento en absorbancia y un desplazamiento batocrómico, a partir de pH 8.35 aparece un pequeño hombro en 296 nm, el cual evoluciona con el incremento del pH, hasta llegar a ser una banda bien definida a pH 12.53.

La figura 1.2 nos indican que hay grupos cromóforos y auxocromos, que son los que provocan el efecto hiperacrómico es el caso de los OH y el desplazamiento batocrómico que se observa, es por la absorción del cromóforo que se desplaza hacia mayores longitudes de onda.

Se aprecian 2 puntos isobésticos uno en 265 nm y el otro en 275 nm, lo que nos indica que existe un cambio de especies, lo que podría atribuirse a la desprotonación de la DA.

En la figura 1.3 se muestran las especies de la DA involucradas en la desprotonación.

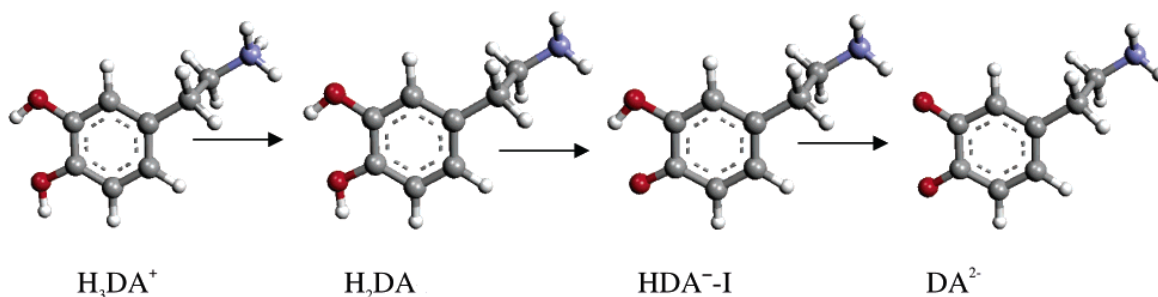


Figura 1.3. Especies de la DA involucradas en la desprotonación.

### Estimación de las constantes de acidez de la Dopamina con el programa computacional SQUAD a diferentes valores de pH.

Las constantes de acidez fueron obtenidas usando la familia de espectros de la figura 1.2, empleando el programa computacional SQUAD [19,20] a partir de un modelo químico propuesto. Se alimentaron 25 espectros en un intervalo de longitud de onda entre 240 a 325nm (86 longitudes de onda) con un total de 2150 datos. Cabe mencionar que en el trabajo de tesis de Alarcón Ángeles se alimentaron 24 espectros de absorción cada uno con 50 longitudes de onda (capítulo 1 de su tesis), lo que hace más preciso el cálculo de las constantes de acidez en este trabajo.

La tabla 1.1, muestra los valores calculados de pKa para DA en HClO<sub>4</sub> 0.1 M.

**Tabla 1.1.** Constantes de acidez para las especies de DA en solución 0.1 M de HClO<sub>4</sub> con un  $\sigma=5.72 \times 10^{-3}$  y  $U= 7.26 \times 10^{-2}$ .

pKa1 H <sub>3</sub> DA <sup>+</sup>	pKa2 H <sub>2</sub> DA	pKa3 HDA <sup>-</sup>
8.89±0.10	10.61± 0.10	12.15±0.05

La tabla 1.1 muestra las constantes de acidez de la DA calculados con SQUAD, donde  $\sigma$  es la desviación estándar sobre los datos de absorbancia y **U** corresponde a la suma de los residuos cuadráticos de la absorbancia, en el apéndice 2 se describe la información detallada del funcionamiento de este programa.

Los valores estadísticos obtenidos con SQUAD, en este caso el  $\sigma$  es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto, por lo que para obtener datos confiables se espera que esta desviación este dentro del intervalo de  $\pm 0.0001$  a  $\pm 0.001$ . En este caso se considera que los datos obtenidos para el modelo propuesto se encuentran en un intervalo de validez.

A continuación en la tabla 1.2, se muestran los valores de pKa obtenidos por Alarcón.

**Tabla 1.2.** Constantes de acidez para las especies de DA 0.28 mM en un medio de fosfatos 0.01 M.

DA	
*pK <sub>a1</sub> (H <sub>3</sub> DA)	9.046 ± 0.1472
*pK <sub>a2</sub> (H <sub>2</sub> DA)	10.579 ± 0.1479
°pK <sub>a3</sub> (HDA)	12.071 ± 0.0690

Se alimentaron 24 espectros de absorción cada uno con 50 longitudes de onda al programa computacional SQUAD, la Desviación estándar fue de  $\sigma=4.22 \times 10^{-2}$ ,  $U=1.87$ .

Con respecto a valores de  $\sigma$  y **U** se observa que son mayores, ya que el número de espectros alimentados al programa es menor, por lo que nos arroja un error más grande. Para comprobar si los datos son estadísticamente equivalentes, se realiza prueba T [21] de comparación de medias para cada pKa, por las desviaciones estándares y se llega a la conclusión de que son estadísticamente equivalentes.

Como se mencionó al inicio del capítulo, para cálculos posteriores, se necesitan los coeficientes de absorptividad molar de la DA de cada una de sus especies y estos los calcula SQUAD y se muestran en la figura 1.4

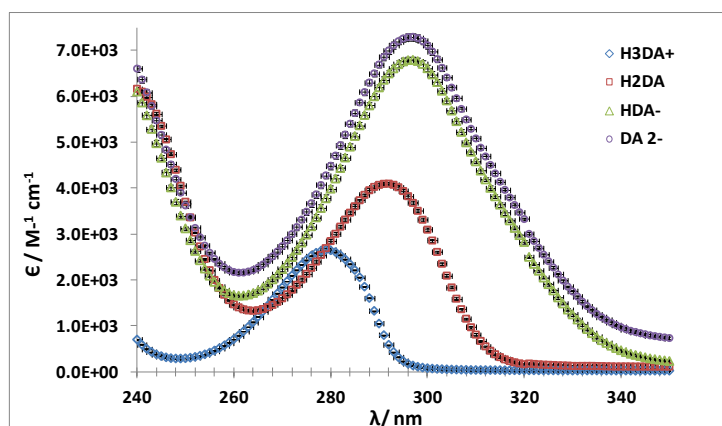


Figura 1.4. Coeficientes de absorptividad molar para DA calculados por SQUAD.

La figura 1.4 muestra los coeficientes de absorptividad molar de las diferentes especies de la DA, la especie protonada  $H_3DA^+$ , la especie neutra  $H_2DA$ , la especie aniónica  $HDA^-$  y  $DA^{2-}$ , respectivamente. La información proporcionada de estos coeficientes es necesaria para la construcción de las absorbancias teóricas y poder hacer un ajuste de los espectros experimentales.

La figura 1.5 muestra el ajuste de los espectros teóricos (línea continua) calculados con los datos proporcionados por SQUAD, que se ajustan a los datos experimentales (marcadores), por lo que el modelo químico y las constantes obtenidas reflejan un buen comportamiento experimental de la DA.

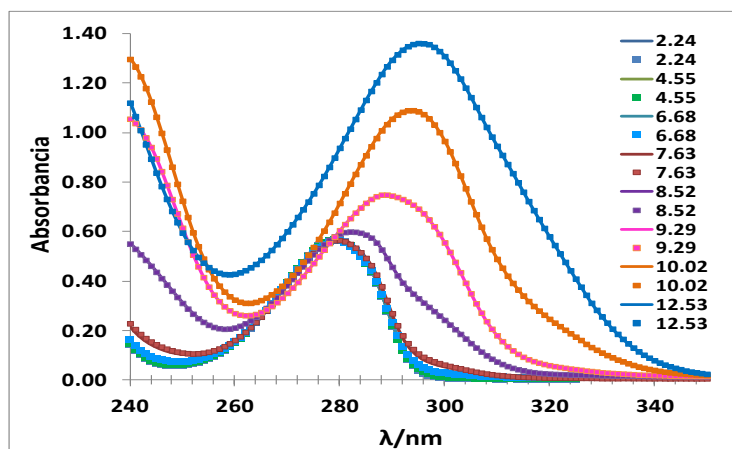


Figura 1.5. Ajuste de los espectros experimentales a partir de las constantes de acidez calculadas con SQUAD.

Como se puede apreciar en la figura 1.5 se tiene un buen ajuste, ya que marcadores y líneas continuas tienen la misma tendencia.

A partir de las constantes de equilibrio calculadas fue posible hacer el diagrama de distribución de especies de DA, con la ayuda del programa computacional MEDUSA [22], que se muestra en la figura 1.6.

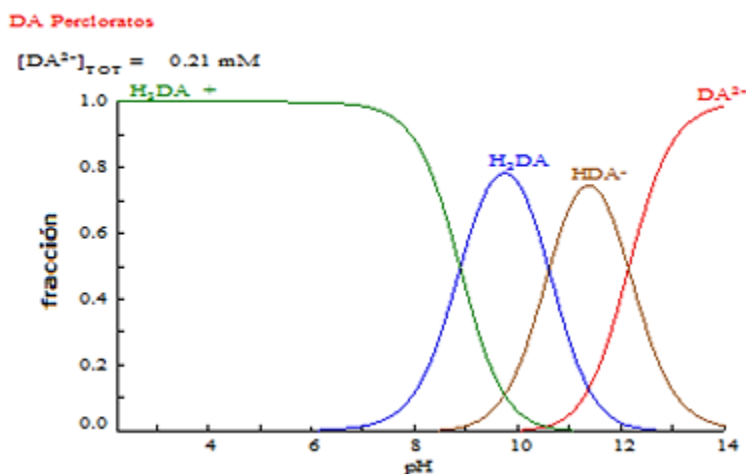


Figura 1.6 Diagrama de distribución de especies de DA en HClO<sub>4</sub> 0.1 M.

La figura 1.6 muestra las especies de DA que predominan en cada intervalo de pH, de pH 2 a 8.89 predomina la especie protonada H<sub>3</sub>DA<sup>+</sup>, de pH 8.89 a 10.61 predomina la especie neutra H<sub>2</sub>DA, de pH 10.61 a 12.15 la especie aniónica HDA<sup>-</sup> finalmente después de 12.15 la especie DA<sup>2-</sup>.

Se calcularán las constantes de la DA en un medio de acetatos 0.2 M.

## Cálculo de las constantes de acidez de DA en $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0.2 M

Para determinar las constantes de acidez de la DA en un medio de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , se consideraron los mismos cuidados que en el medio de percloratos, se prepararon soluciones frescas de DA a cada valor de pH, se utilizó  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M, el intervalo de pH fue de pH 3.48 a 12.39, esto se muestra en la figura 1.7

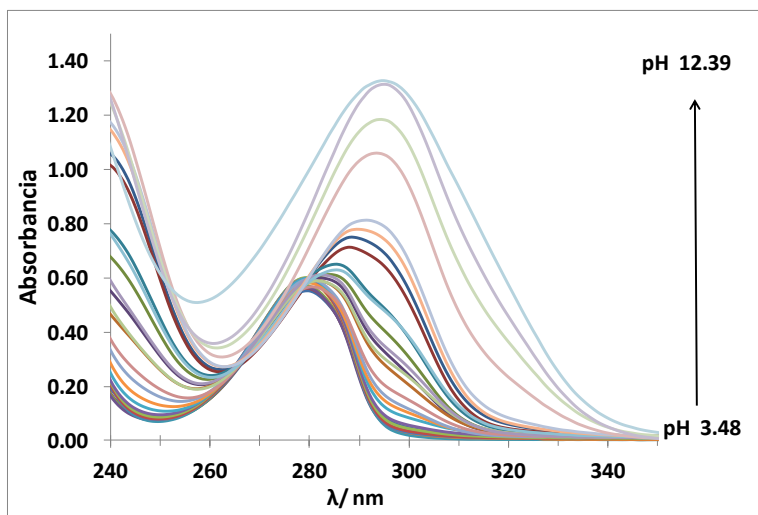


Figura 1.7. Espectros de absorción de DA 0.22m M en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M a diferentes valores de pH.

La figura 1.7 muestra la familia de espectros obtenidos en un intervalo de pH de 3.48 a 12.39. En la zona de pH ácido la DA presenta una banda de absorción de 278 nm que permanece constante hasta pH 8.13, después de este valor hay un incremento en absorbancia y un desplazamiento batocrómico, a partir de pH 8.35 aparece un pequeño hombro en 296 nm, el cual evoluciona con el incremento del pH hasta llegar a ser una banda bien definida a pH 12.39. Se aprecian 2 puntos isobésticos uno en 267 nm y el otro en 275 nm, lo que nos indica que existe un cambio de especies, lo que podría atribuirse a la desprotonación de la DA.

La DA tiene la presencia de un grupo auxocromo que es un grupo funcional que no absorbe por si solo en la región del ultravioleta pero que tiene los efectos de desplazar picos de los cromóforos hacia longitudes de onda larga, además de aumentar sus intensidades. La presencia de un grupo auxocromo hace que aumente la  $\lambda_{\text{max}}$  de la absorción (efecto batocrómico) (también la absorbancia y  $\epsilon$ , (efecto hiperocrómico), este efecto se observa la figura 1.7.

Cabe mencionar que en este medio cuando tenemos pH menor a 4.8 predomina el ácido acético y a un pH mayor a 4.8 predominan los acetatos.

### Estimación de las constantes de acidez de la Dopamina con el programa computacional SQUAD en solución de $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0.2 M.

Las constantes de acidez fueron obtenidas usando los espectros de las soluciones frescas de DA mostrados en la figura 1.7, empleando el programa computacional SQUAD a partir de un modelo químico propuesto.

La tabla 1.3, muestra los valores calculados de pKa para DA, en solución de acetatos 0.2 M.

**Tabla 1.3.** Constantes de acidez para las especies de DA en una solución 0.2 M de acetatos con un  $\sigma=8.64 \times 10^{-3}$  y  $U=7.92 \times 10^{-2}$ .

pKa1 $\text{H}_3\text{DA}^+$	pKa2 $\text{H}_2\text{DA}$	pKa3 $\text{HDA}^-$
8.81±0.11	10.32± 0.10	12.20±0.05

La tabla 1.3 muestra las constantes de acidez de la DA calculados con SQUAD, los datos estadísticos obtenidos se encuentran dentro de los valores confiables.

El uso del programa computacional SQUAD ha permitido el cálculo de los coeficientes de absorptividad molar de cada una de las especies de la DA la especie protonada  $\text{H}_3\text{DA}^+$ , la especie neutra  $\text{H}_2\text{DA}$ , la especie aniónica  $\text{HDA}^-$ , y la especie  $\text{DA}^{2-}$  respectivamente, esto se observa en la figura 1.8.

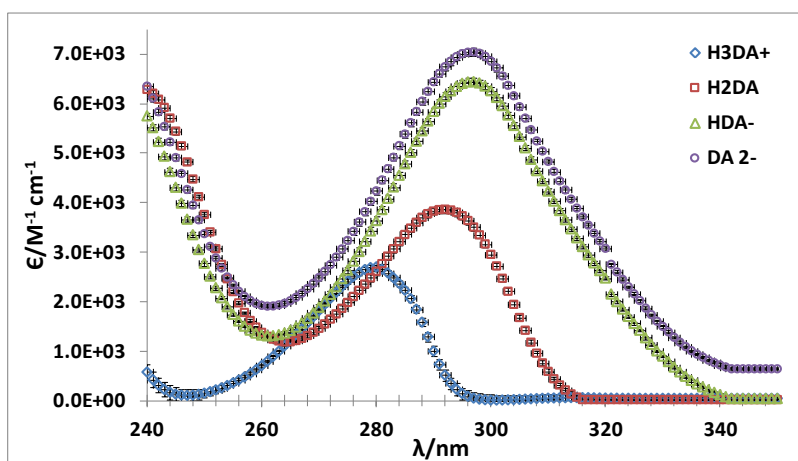


Figura 1.8. Coeficientes de absorptividad molar para DA calculados por SQUAD en un medio de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M.

Una vez obtenidos los coeficientes de absorptividad molar de la DA en acetatos, se utilizan para el ajuste de los espectros experimentales a partir de las constantes de acidez calculadas con SQUAD, mostrados en figura 1.9.

La figura 1.9 muestra el ajuste de los espectros teóricos (línea continua) calculados con los datos proporcionados por SQUAD, que se ajustan a los datos experimentales (marcadores), por lo que el modelo químico y las constantes obtenidas reflejan un buen comportamiento experimental de la DA.

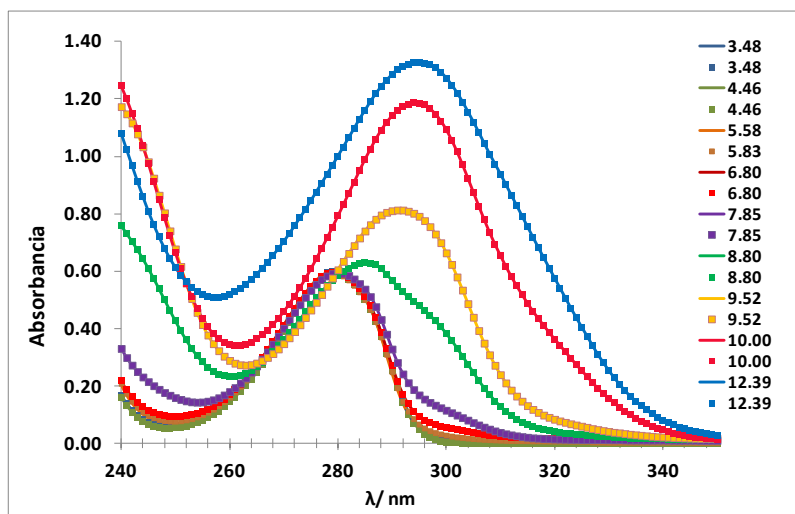


Figura 1.9. Ajuste de los espectros experimentales a partir de las constantes de acidez calculadas para los diferentes valores de pH en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M.

A partir de las constantes de equilibrio calculadas fue posible hacer el diagrama de distribución de especies de DA en solución 0.2 M de acetatos con la ayuda del programa computacional MEDUSA esto se muestra en la figura 1.10.



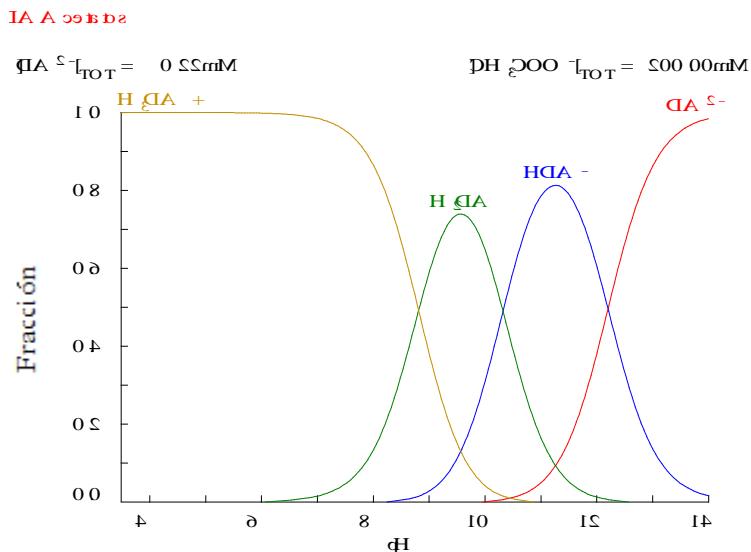


Figura 1.10 Diagrama de distribución de especies de DA en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M.

La figura 1.10 muestra las especies de DA que predominan en cada intervalo de pH, de pH 2 a 8.81 predomina la especie protonada  $\text{H}_3\text{DA}^+$ , de pH 8.81 a 10.32 predomina la especie neutra  $\text{H}_2\text{DA}$ , de pH 10.32 a 12.20 la especie aniónica  $\text{HDA}^-$  finalmente después de 12.20 la especie  $\text{DA}^{2-}$ .

Ya obtenidas las constantes de acidez de la DA en  $\text{HClO}_4$  0.1 M y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M, se observa que son estadísticamente similares, aplicando la prueba T para comparar los resultados indica que no hay diferencia significativa. La diferencia en los espectros ultravioleta visibles es por el medio.

### Comparación de las constantes de acidez de la Dopamina en solución de $\text{HClO}_4$ 0.1 M y $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0.2 M.

La figura 1.11 muestra los espectros de absorción a diferentes valores de pH de una solución de DA 0.21mM en  $\text{HClO}_4$  0.1 M (línea continua azul) y DA 0.22 mM en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M (línea punteada roja). Se observa que en todos los casos siempre es ligeramente mayor la absorbancia de la solución de DA en la solución de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , probablemente contribuye la fuerza iónica. Sin embargo los espectros de absorción en su forma, ambas soluciones iguales.

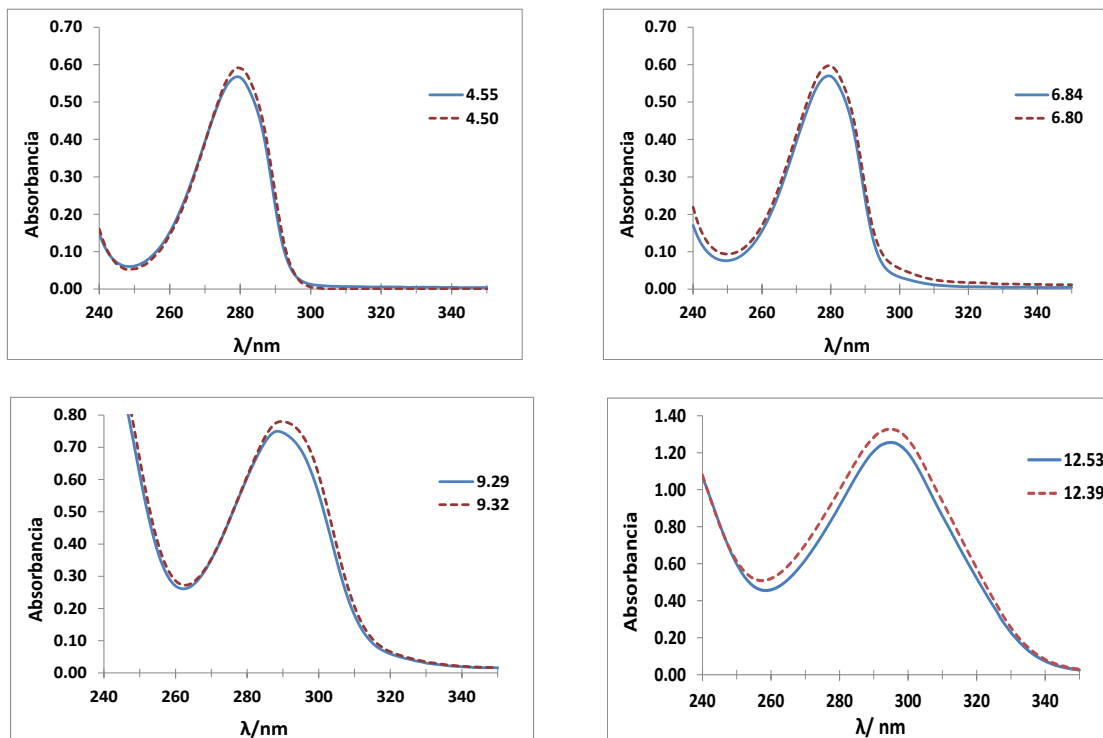


Figura 1.11 Comparación de los espectros de absorción de DA en solución de  $\text{HClO}_4$  0.1 M (línea continua azul) y de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M (línea punteada roja) a diferentes valores de pH.

En seguida se muestran los valores de las constantes de acidez de la DA en los diferentes medios.

La tabla 1.4 muestra los valores de las constantes de acidez de la DA en una solución de  $\text{HClO}_4$  0.1 M y la tabla 1.2 en una solución de 0.2 M de acetatos.

Tabla 1.1

$\text{pKa1 H}_3\text{DA}^+$	$\text{pKa2 H}_2\text{DA}$	$\text{pKa3 HDA}^-$
<b>8.89±0.10</b>	<b>10.61± 0.10</b>	<b>12.15±0.05</b>

$$\sigma=5.72 \times 10^{-3} \text{ y } U=7.26 \times 10^{-2}$$

Tabla 1.3

$\text{pKa1 H}_3\text{DA}^+$	$\text{pKa2 H}_2\text{DA}$	$\text{pKa3 HDA}^-$
<b>8.81±0.11</b>	<b>10.32± 0.10</b>	<b>12.20±0.05</b>

$$\sigma=8.64 \times 10^{-3} \text{ y } U=7.92 \times 10^{-2}$$

Se observa que los valores de pKa son estadísticamente similares, lo que nos indica en este caso que el cálculo de las constantes de acidez de la DA no dependen estrictamente del medio en que se lleve a cabo.

En ambos casos fue reproducible el resultado de los valores de las constantes de acidez de la Dopamina.

El siguiente apartado muestra los resultados obtenidos Electroquímicamente del comportamiento de la DA en un medio de  $\text{HClO}_4$  0.1 M y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2 M.

## Resultados Electroquímicos de Dopamina

El estudio electroquímico se lleva a cabo por voltamperometría cíclica en solución 0.1M  $\text{HClO}_4$  y 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  a valores diferentes de pH ajustado con NaOH 2M, en donde se analiza la respuesta de DA empleando un electrodo de trabajo de pasta de carbón [23]. Los electrodos de pasta de carbón son a la fecha los más utilizados por sus propiedades electroquímicas ya que son inertes químicamente, tienen un amplio intervalo de potencial y baja corriente en el blanco.

Los voltamperogramas cíclicos para DA se obtienen a partir del  $E_{i=0}$  de 0.08 V a una  $v$  de  $0.1\text{Vs}^{-1}$ , el barrido de potencial se inicia hacia valores positivos hasta un potencial de 0.80 V, en esta zona se observa un pico que corresponde a la oxidación de la DA, se hace la inversión de barrido de potencial hacia valores negativos, hasta llegar al límite inferior de la ventana de potencial en -0.3 V, donde se observa una señal de pico correspondiente a la reducción de DA, esto se realizó para la solución de  $\text{HClO}_4$  0.1 M y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.2M. Los resultados se muestran en las figuras 1.12 y 1.13.

### Voltamperogramas cíclicos de DA a diferentes valores de pH en solución 0.1 M de $\text{HClO}_4$ .

En la figura 1.12 se muestran los voltamperogramas cíclicos de DA a diferentes valores de pH.

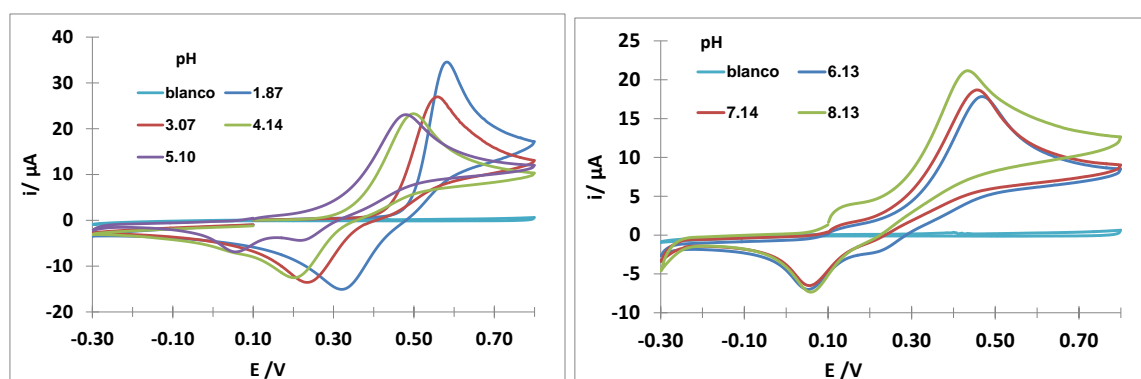


Figura. 1.12. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/  $\text{HClO}_4$  0.1 M, DA 0.212 mM el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de  $0.1\text{ V s}^{-1}$ . El pH fue de 1.87 a 8.13. La línea azul cielo es el blanco.

La tabla 1.4 muestra los valores de potenciales anódicos y catódicos de los diferentes pH.

**Tabla 1.4.** Valores de potenciales del pico anódico y catódico de 0.21 mM de DA a valores diferentes de pH entre 1.87 a 8.13 en solución 0.1 M de HClO<sub>4</sub>.

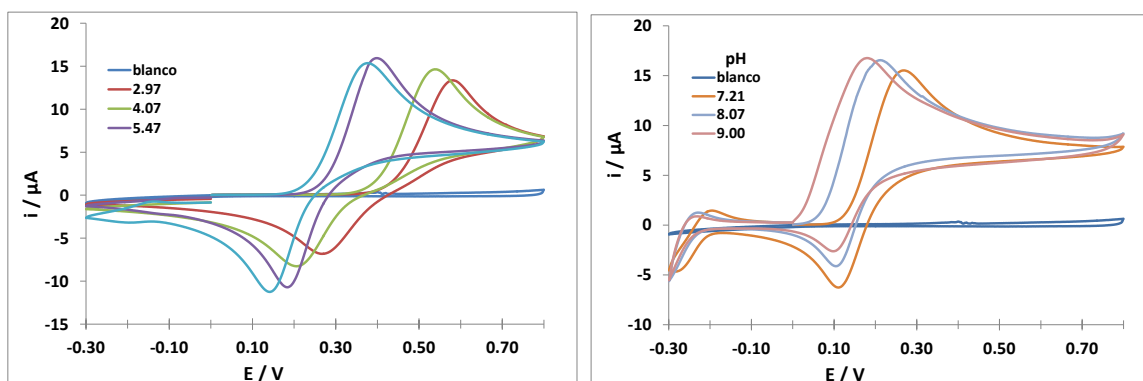
pH	E <sub>a</sub> /V	E <sub>c</sub> /V	ΔE/V	I <sub>pa</sub> /μA	I <sub>pc</sub> /μA	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
1.87	0.58	0.32	0.26	35.00	-15.10	2.32
3.07	0.56	0.22	0.34	27.00	-12.20	2.21
4.14	0.49	0.20	0.29	23.00	-13.00	1.77
5.10	0.47	0.05	0.42	23.00	-7.00	3.29
6.13	0.48	0.05	0.43	19.00	-7.19	2.64
7.14	0.47	0.05	0.42	19.50	-7.19	2.71
8.13	0.43	0.06	0.37	21.10	-7.33	2.88

La tabla 1.4 muestra que el potencial del pico catódico se desplaza a valores más negativos conforme aumenta el valor de pH, también se observa un desplazamiento de potencial catódico hacia valores más negativos de potencial conforme aumenta el pH, esto puede ser debido a que la desprotonación favorece el proceso de oxidación.

Dado que la DA favorece su proceso de oxidación conforme aumenta el pH, en este apartado solo se presentan los voltamperogramas hasta un pH de 8.13, porque se oxida muy rápido la DA después de este pH, no hay que olvidar que el proceso de oxidación es de carácter irreversible.

### Voltamperogramas cíclicos de Dopamina a diferentes valores de pH en solución 0.2 M de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

En la figura 1.13 se muestran los voltamperogramas cíclicos de DA a diferentes valores de pH.



**Figura. 1.13.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema: EPC/ en CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 0.2 M, DA 0.22 mM el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 1.87 a 8.13. La línea azul cielo es el blanco.

La tabla 1.5 muestra los valores de potenciales anódicos y catódicos de los diferentes pH.

**Tabla 1.5.** Valores de potenciales del pico anódico y catódico de 0.21 Mm de DA a valores diferentes de pH entre 1.87 a 8.13 en solución 0.2 M de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

pH	$E_a$ /V	$E_c$ /V	$\Delta E$ /V	$I_{pa}$ / $\mu\text{A}$	$I_{pc}$ / $\mu\text{A}$	$I_{pa}/I_{pc}$
2.97	0.57	0.28	0.29	13.80	-6.72	2.05
4.07	0.53	0.22	7.66	14.40	-8.00	1.80
5.47	0.38	0.20	0.19	15.40	-10.30	1.50
6.48	0.31	0.15	0.17	15.70	-10.30	1.52
7.21	0.25	0.12	0.13	15.20	-5.99	2.54
8.07	0.20	0.12	0.08	16.20	-3.84	4.22
9.00	0.16	0.11	0.06	16.50	-2.45	6.73

La tabla 1.5 muestra que el potencial del pico catódico se desplaza a valores más negativos conforme aumenta el valor de pH, también se observa un desplazamiento de potencial catódico hacia valores más pequeños conforme aumenta el pH. En estos voltamperogramas después de un pH de 6.08 se presenta una señal de un pico de reducción en -0.25 V aproximadamente, que puede ser un producto de oxidación de la DA.

La forma de los voltamperogramas en acetatos es diferente a la de los en percloratos después de un pH de 6, se muestra el pico de oxidación más ancho con respecto al pico de reducción, por lo que en esta técnica si influye el medio en el que se lleve a cabo el estudio.

## Conclusiones

Se calcularon los pKa de la DA en un medio de percloratos 0.1 M y acetatos 0.2 M, en el estudio espectrofotométrico se observó que las constantes de acidez en ambos medios, son estadísticamente similares y no influye el medio en el que se llevó a cabo el estudio.

Sin embargo para el estudio electroquímico es de importancia el medio en el que se hace el estudio, ya que es un método donde se implica la oxidación y reducción de la DA. Se apreciaron diferencias en su forma de los voltamperogramas.

También se observó que tanto en medio de percloratos como de acetatos, el potencial del pico anódico se desplaza a valores más negativos conforme aumenta el pH, se atribuye este efecto a la desprotonación de la DA y esto a su vez favorece el proceso de oxidación del neurotransmisor.

# Capítulo 2

## Estudio Espectrofotométrico de Cu (II), Ni (II) y Zn (II)

## INTRODUCCIÓN

Los oligoelementos son sustancias químicas que se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo para intervenir en su metabolismo. Se les conoce de esta manera (oligoelementos) debido a que la cantidad requerida de cada uno de ellos es menor a 100 mg. Estos elementos químicos, en su mayoría metales, son esenciales para el buen funcionamiento de las células. [24].

Hay aproximadamente 35 metales que presentan un especial interés en lo que se refiere a la posible exposición dentro de las actividades laborales. Dos tercios de ellos, pueden entrañar riesgos para la salud si no se manipulan de forma correcta y pueden tener efectos tóxicos bien definidos en el ser humano. En cantidades pequeñas, algunos metales no sólo no son venenosos, sino que pueden ser esenciales.

Se define como elemento traza esencial a elementos necesarios en pequeñas cantidades en el organismo, para la utilización de los macronutrientes [24, 26].

Se ha reportado que los iones metálicos presentan una gran variedad de papeles importantes en los sistemas biológicos, entre estos iones se encuentra el Cu (II), Zinc (II), Ni (II) [27,28] entre otros, que son elementos esenciales y requeridos para el metabolismo normal del hombre, por ejemplo el cobre es un oligoelemento esencial requerido por todos los organismos vivos [29], desempeña un papel clave como un componente integral de muchas enzimas [30, 31], dentro de las cuales se encuentra la ceruloplasmina la cual es la encargada de transportar el 95% de cobre en la sangre [32, y 33].

Actualmente la Organización Mundial de la Salud considera los siguientes elementos como esenciales para la salud humana: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Co, Cu, Zn y Ni. El hierro forma parte de la hemoglobina de la sangre y el cobalto de la vitamina B-12, y un activador de enzimas. El manganeso, también es un activador de enzimas, además de ser necesario en la acción de la vitamina K. El cobre y el cinc participan en la síntesis de enzimas. El molibdeno participa en los procesos de transferencia de electrones, el níquel es la parte activa de algunas enzimas.

Dada la importancia de los elementos en el cuerpo humano es que, se ha decidido Llevar a cabo la presente investigación con tres de ellos, que dentro de la ciencia química son importantes, el Cu(II), Ni(II) y el Zn(II).

## Cu (II)

El cobre es un elemento traza esencial que funciona en los sistemas nervioso, inmunológico y circulatorio del cuerpo. En el sistema nervioso, el cobre actúa como mensajeros químicos entre neuronas [34].

El cobre contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunitario y huesos, por tanto, es esencial; para la vida humana [35]. El cobre se encuentra en algunas enzimas como la citocromooxidasa, la lisil oxidasa y la superóxido dismutasa. El desequilibrio de cobre en el organismo cuando se produce en forma excesiva ocasiona una enfermedad hepática conocida como enfermedad de Wilson [36].

### *Características químicas*

Su número atómico es 29. Forma junto con la plata y el oro el grupo 11 de la tabla periódica, también llamado grupo de los "metales de acuñar" por su empleo tradicional en la fabricación de monedas. Su configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ , los estados de oxidación relevantes en medios biológicos son el Cu (I) (sistema  $d^{10}$ ) y el Cu(II) (sistema  $d^9$ ).

El Cu (II), un ácido de Lewis "frontera", es un sistema  $d^9$ , que forma numerosos complejos con una estequiometría fuertemente influenciada por la distorsión Jahn-Teller. Los números de coordinación más comunes son 4, 5 y 6, pero las geometrías regulares son escasas y la distinción entre complejos octaédricos con distorsión tetragonal (que aleja dos de los ligandos situados en vértices opuestos) y complejos plano-cuadrados (en donde puede suponerse que la separación de los dos ligandos citados ha sido tan grande que los ha llevado fuera de la esfera de coordinación del metal) es muchas veces difícil. Una buena parte de los complejos de este ion presenta coloración azul o verde debido a la existencia de una banda ancha y asimétrica, de difícil asignación, que se sitúa en la región comprendida entre 600 y 900 nm [37].

A continuación se muestran los estudios espectrofotométricos y electroquímicos del Cu (II) en solución acuosa.



## Estudio Espectrofotométrico

Se llevó a cabo un análisis espectrofotométrico del Cu(II) en solución acuosa a diferentes valores de pH a una concentración del orden de  $10^{-4}$  M como en el caso de la DA citada en el capítulo 1 de este trabajo. Los resultados de este análisis se muestran en la figura 2.1.

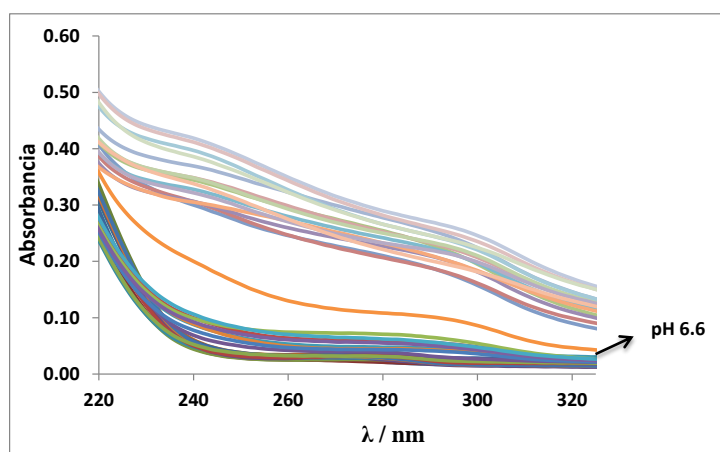


Figura 2.1. Espectros de absorción del Cu(II) 0.21mM en HClO<sub>4</sub> 0.1 M en un intervalo de pH de 1.35 a 10.06.

En la figura 2.1 se observó que después de un pH de aproximadamente 6.6 la solución no se veía transparente, sino que empezó a adquirir un color turbio y conforme se aumentaba el pH se presentaban pequeños sólidos en el fondo de la celda, que es el Cu(OH)<sub>2</sub>.

Se trabaja con una concentración de Cu (II) del mismo orden que el de la DA. Se efectúa un estudio espectrofotométrico del Cu (II) a una concentración 0.21 mM en HClO<sub>4</sub> 0.1M en un intervalo de 240-400 nm (ver fig. 2.2), se observa que a esta concentración de cobre en este intervalo de longitud de onda no genera señal significativa de absorbancia del Cu(II), por lo tanto esta señal no interfiere con la señal de absorbancia de la DA.

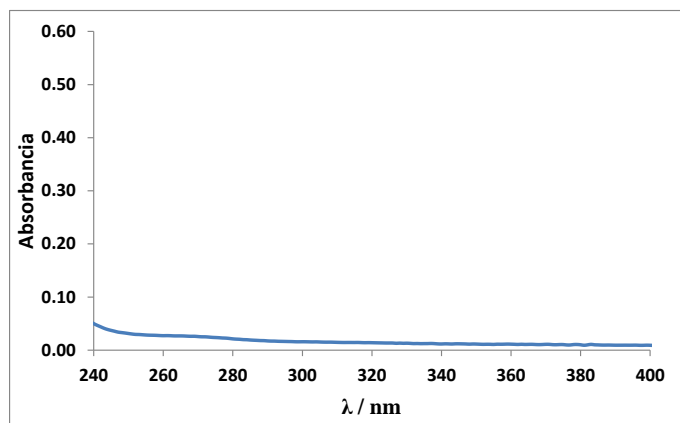


Figura 2.2. Espectros de absorción del Cu(II) 0.21mM en HClO<sub>4</sub> 0.1 M a un pH 1.35.

A continuación en la figura 2.3 se muestra el diagrama de existencia predominio de Cu(II) en función de pH. Se observa que para un Log [Cu(II)]<sub>Tot</sub> igual a 3.7 el Cu(II) permanece soluble hasta un pH de aproximadamente de 5.

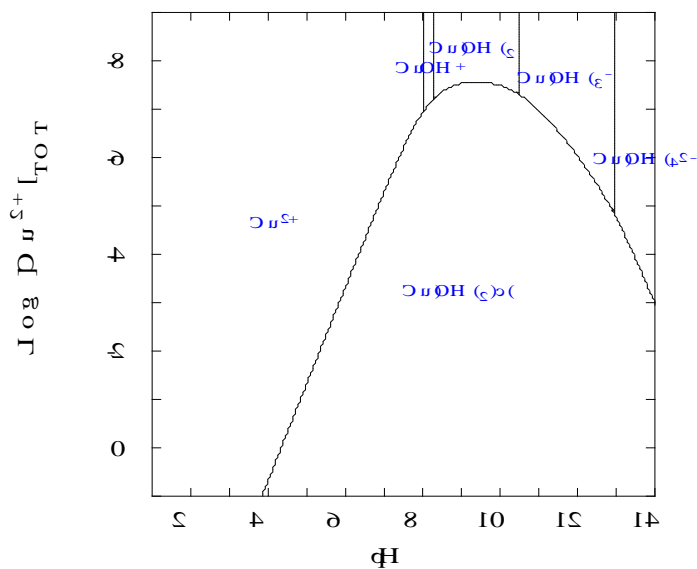


Figura 2.3. Diagrama de existencia predominio del Log[Cu(II)] en función de pH.

Se estudiara la formación de complejos de Cu(II) con diferentes iones, con la finalidad de tener información relevante de los desplazamiento batocrómico o hipsocrómico de las longitudes de onda de los complejos formados, para asociarlo con los enlaces formados de los complejos de Cu(II) Oxígeno y de Cu(II) con Nitrógeno respectivamente.

Por eso se hace en medio acuoso, acetatos, percloratos y amoniacos, dichos grupos tienen en sus estructuras moléculas Oxígeno y Nitrógeno con las que el cobre formara los complejos respectivamente.

Esta información servirá para relacionar el tipo de enlace formado con los complejos del metal y la DA, dicho estudio se presentara detalladamente en el capítulo 3 de esta tesis.

En la figura 2.4 se muestran las diferentes sales de Cu(II) en un medio acuoso.

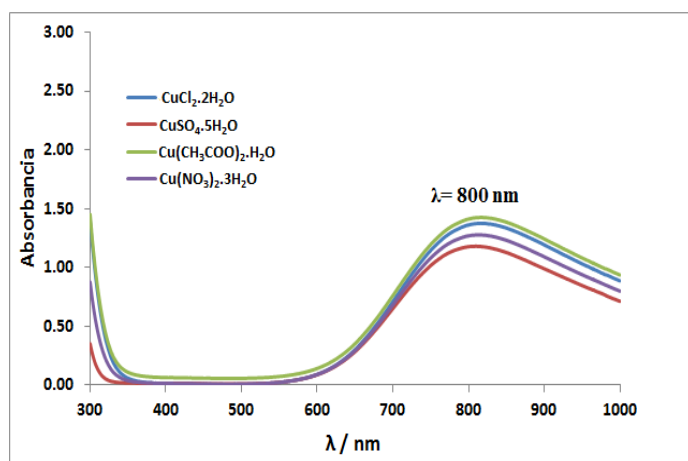


Figura 2.4. Espectros de absorción Cu(II) 25.2mM en medio acuoso a pH 4.1.

En la figura 2.4 se muestran la señal del Cu(II) en un medio acuoso, aparece la señal de cobre en una longitud de onda de 800 nm para todas las sales.

A continuación se presentan los espectros de absorción en solución de percloratos:

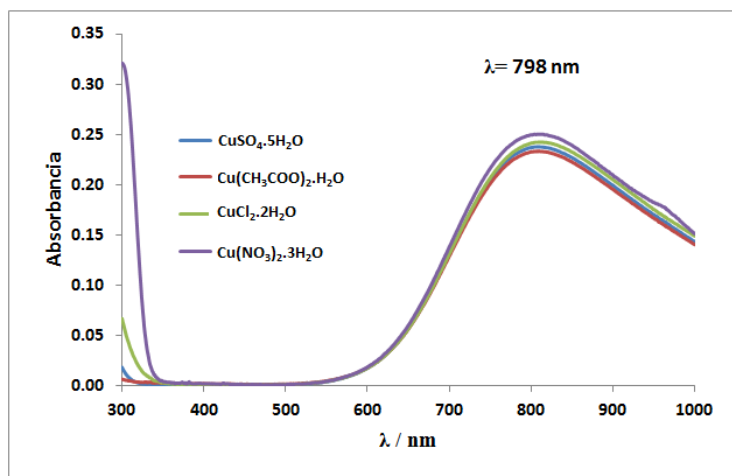


Figura 2.5. Espectros de absorción Cu(II) 25.2 M solución de percloratos 0.1 M pH 1.58

La figura 2.5 muestra que la señal del Cu(II) en este medio aparece en 798 nm, para todas las sales de cobre.

En la figura 2.6 se muestran las diferentes sales en una solución de amoníaco 0.2 M, esto se hace para analizar la capacidad complejante del  $\text{NH}_3$  entorno al Cu(II).

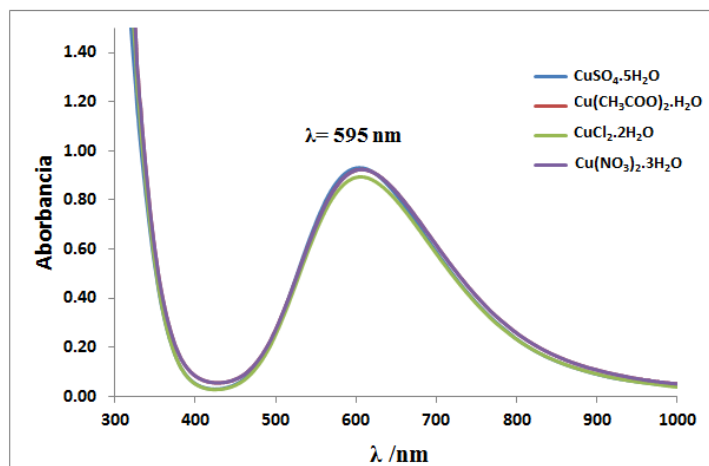


Figura 2.6. Espectros de absorción Cu(II) 25.2mM en solución de amoníaco 0.2 M pH 10.

En la figura 2.6 muestra que la señal del cobre aparece en una longitud de onda de 595 nm, para todas las sales es lo mismo.

Por último se presentan los espectros de absorción en un medio de acetatos, se muestran los resultados en la figura 2.7

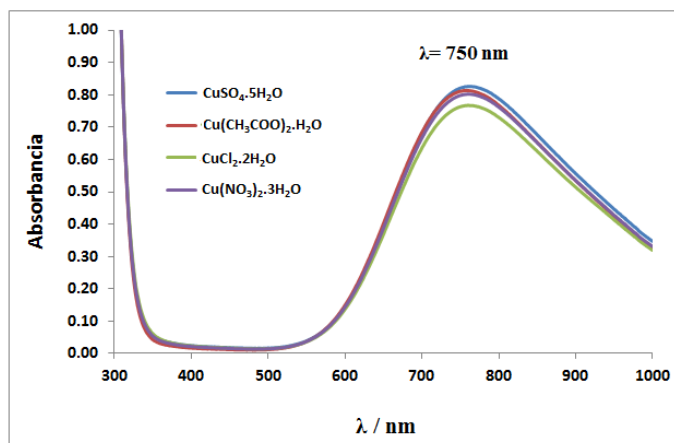


Figura 2.7. Espectros de absorción Cu(II) 25.2 mM solución de acetatos 0.2 M pH 5.56

En la figura 2.7 se muestra que la señal del cobre aparece en una longitud de onda de 750 nm, para todas las sales.

De las figuras 2.4 a 2.7 se concluye que dependiendo del medio en que se encuentre la sal y el pH es que el Cu(II) forma complejos la banda de absorción presenta un desplazamiento Hipsocrómico tanto en el medio de amoniaco como acetatos con respecto al medio acuoso, sin embargo en medio de percloratos no existe un desplazamiento de longitud de onda, esto puede deberse a que la formación de los diversos complejos acuoso, amino, aceto o clorato es poco alterado por el pH y no importa la sal utilizada todas presentan el mismo comportamiento.

## Estudio Electroquímico de Cu (II)

Para el estudio electroquímico se utiliza el método de voltamperometría cíclica, las condiciones de trabajo son  $\text{HClO}_4$  0.1 M en este escrito solo se analizan los pH de 1.3 y 6.54 a 3 concentraciones diferentes de Cu(II) 0.11 mM, 0.21 mM y 0.041 mM, en donde se analiza la respuesta del Cu (II), empleando un electrodo de trabajo de pasta de carbón.

Los voltamperogramas cíclicos del Cu(II) a diferentes concentraciones se muestran en las figuras 2.8, 2.9 y 2.10 respectivamente, inician a partir de  $E_{i=0}$  de 0.08V con una velocidad de barrido de  $0.1\text{Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició hacia valores positivos correspondiente a valores de  $E_a$ ; se invierte el barrido de potencial en 1.2 V para una concentración de 0.11 mM y para las concentraciones de 0.21 mM y 0.041 mM se invierte el barrido en 0.8 V que corresponde a la  $E_c$  llegando hasta el límite inferior de la ventana de potencial de -0.9 V para una concentración de 0.11 mM y de -0.3 V para la concentración de 0.21 mM y 0.041 mM

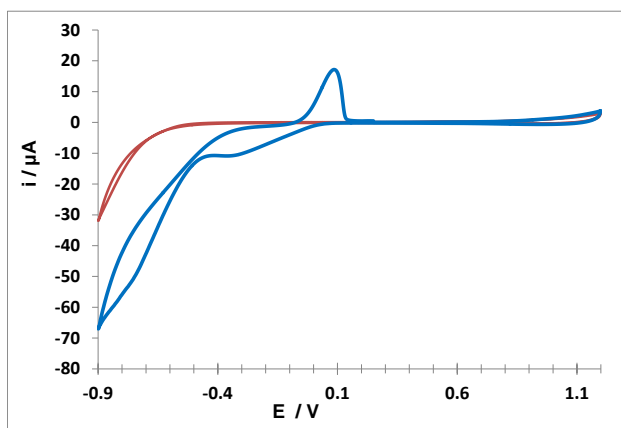


Figura. 2.8. Voltamperograma cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ en  $\text{HClO}_4$  0.1 M, Cu(II) 0.11 mM el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de  $0.1\text{ V s}^{-1}$ . El pH fue de 1.3. La línea roja es el blanco.

La figura 2.8 muestra el voltamperograma cíclicos de Cu(II) a una concentración de  $1.07 \times 10^{-4}\text{M}$ , se observa claramente que en la parte de oxidación del Cu(II) no se presenta ninguna señal, al invertir el barrido de potencial hacia potenciales más negativos se observa claramente el pico de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  en un potencial de -0.33 V y en 0.08 V de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ .

En la figura 2.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos de Cu (II) a una concentración de  $1.06 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $2.09 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $4.10 \times 10^{-4} \text{M}$  a pH 1.3, en este caso el límite inferior de potencia de barrido es de  $-0.3 \text{ V}$ , ya que es el intervalo donde se analizará la interacción del metal con el neurotransmisor.

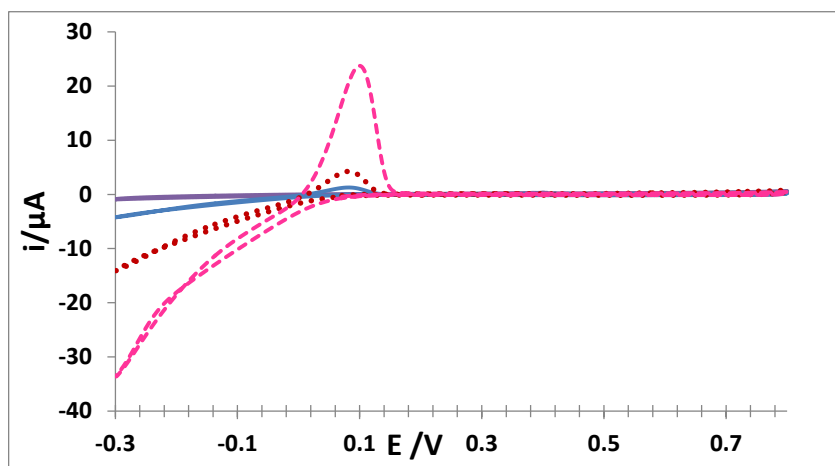


Figura. 2.9. Voltamperogramas cíclicos de Cu(II)  $1.0610 \times 10^{-4} \text{M}$  (—),  $2.09 \times 10^{-4} \text{M}$  (···) y  $4.10 \times 10^{-4} \text{M}$  (---) en  $\text{HClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  a pH 1.3 y velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El blanco es la línea morada.

En la figura 2.9 se observa que el Cu(II) no presenta ningún pico de oxidación y el pico de reducción se encuentra en un potencial de  $-0.06 \text{ V}$  para una concentración de Cu(II)  $1.0610 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $-0.07 \text{ V}$  para una concentración de Cu(II)  $2.0910 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $-0.09 \text{ V}$  para una concentración de Cu(II)  $4.10 \times 10^{-4} \text{M}$ , se observa que el aumento de la señal de pico de corriente es proporcional a la concentración del Cu(II).

En la figura 2.10 se muestran los voltamperogramas del Cu(II) a pH 6.54 a las 3 concentraciones mencionadas anteriormente.

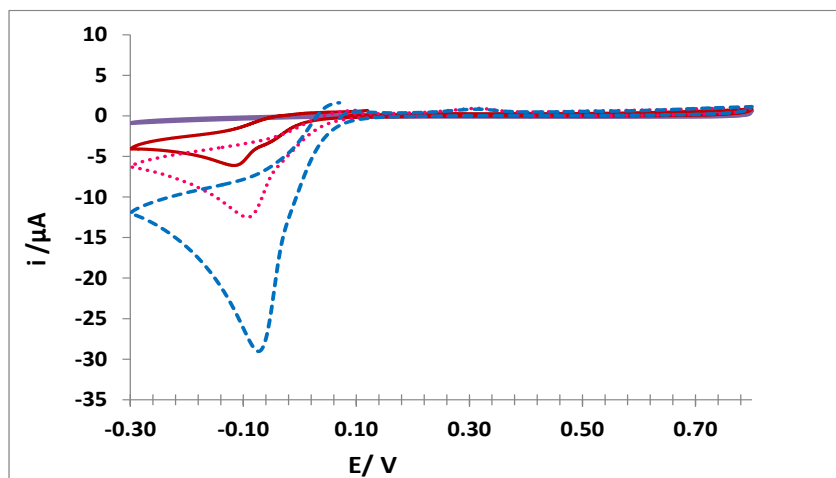


Figura. 2.10 Voltamperogramas cíclicos de Cu(II)  $1.0610 \times 10^{-4} \text{M}$  (—),  $2.09 \times 10^{-4} \text{M}$  (···) y  $4.10 \times 10^{-4} \text{M}$  (---) en  $\text{HClO}_4$  0.1 M a pH 6.54 y velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El blanco es la línea morada.

La figura 2.10 muestra un potencial de reducción en -0.10 V para una concentración de Cu(II)  $1.0610 \times 10^{-4} \text{M}$ , -0.08 V para una concentración de Cu(II)  $2.0910 \times 10^{-4} \text{M}$  y -0.06 V para una concentración de Cu(II)  $4.10 \times 10^{-4} \text{M}$ , se observa que el aumento de la señal de pico de corriente es proporcional a la concentración del Cu(II).

Se aprecia que a un valor mayor de pH ya no se presenta el pico de reducción de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ .



## Ni (II)

El níquel es un mineral que se encuentra presente en pequeñas cantidades en nuestro organismo. En el cuerpo humano se almacena en la arteria aorta, en el hígado y en los huesos. Estas son algunas de las funciones más importantes que el níquel, realiza en el organismo: Nos ayuda a mantener la presión arterial normalizada, mejora y aumenta la acción de la insulina, incrementa las grasas sanguíneas, ayuda en la regulación de los niveles de adrenalina, su presencia es necesaria para poder asimilar correctamente el Calcio.

Su déficit puede provocar una serie de trastornos, como padecer mayor riesgo de intolerancia a la glucosa, mayor propensión a los ataques cardíacos, dificultades para absorber correctamente el Calcio, alteraciones en la tensión arterial [38].

El níquel está químicamente relacionado al hierro y al cobalto. Su estado de oxidación preferido es el Ni(II), pero este también puede existir en los estados Ni(I) y Ni(III). El níquel forma complejos estables, por ejemplo, con cisteína, citrato y en enzimas de níquel este está coordinado a varios ligandos. En sistemas biológicos están bien definidas un número de enzimas en que el níquel es el componente metálico requerido para su actividad. En estas enzimas el níquel está coordinado bien a ligandos de N- y O- (e.g., en ureasa), a ligandos de S- (residuos cisteína, e.g., hidrogenasa), ó ligandos de N- de estructuras tetrapirrólicas. [39]

Algunas enzimas como las hidrogenasas no siempre contienen níquel, especialmente aquéllas cuya función es oxidar el hidrógeno. El níquel presenta cambios en su estado de oxidación, lo que parece indicar que el núcleo de níquel es la parte activa de la enzima.

### *Características químicas*

El níquel posee una inmensa e importante química organometálica [40]. Su configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ , su estado de oxidación más común es el Ni (II). El Ni (II) forma parte de un gran número de complejos que incluyen los números de coordinación 4,5 y 6. Además, es característico de los complejos de Ni(II) que existan a menudo, entre estos tipos estructurales, complicados equilibrios que dependan generalmente de la temperatura y a veces de la concentración [41].

## Estudio Espectrofotométrico

Se llevó a cabo un análisis espectrofotométrico del Ni(II) para conocer su espectro de absorción UV-visible, para poder tener una señal se preparó una solución de Ni(II) 13.8 mM a diferentes valores de pH en solución de HClO<sub>4</sub> 0.1 M y ajustado con NaOH 2M, los resultados se muestran en la figura 2.11.

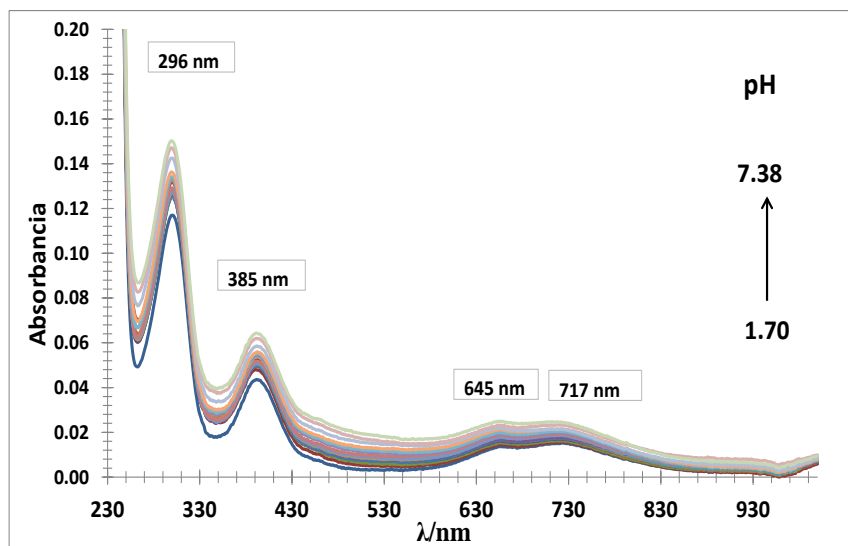


Figura 2.11. Espectros de absorción de Ni(II) 13.8 mM en un intervalo de pH de 1.70 a 7.38.

La Figura 2.11 muestra 4 bandas de absorción en 296, 385, 645 y 717 nm, se realizaron dos adiciones más de pH: una a 7.78 y 7.98 en los cuales la solución de Ni(II) presenta un ligero precipitado, por lo que no se presentan en la figura 2.11. Las bandas de absorción de 296 nm y 385 nm corresponden al grupo nitrato, mientras que las de 645 nm y 717 nm son características del níquel.

Se efectuó el estudio espectrofotométrico del Ni (II) a una concentración del orden de  $10^{-4}$  M en un intervalo de 230-1000 nm (figura 2.12), se observa que a esta concentración de Ni(II) en este intervalo de longitud de onda la señal de absorbancia es muy pequeña y no va a interferir con la señal de la DA.

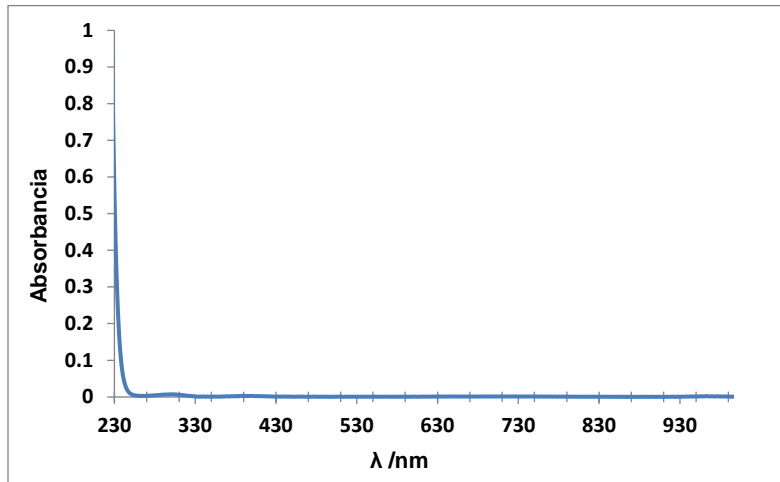


Figura 2.12. Ni(II) 0.413 mM a pH 4.82.

En la figura 2.13 se muestra el diagrama de existencia predominio de Ni(II) en función de pH, se observa que el Log [Ni(II)]<sub>Tot</sub> del orden de  $10^{-4}$  M, el Ni(II) permanece soluble es aproximadamente un pH de 7.4, esto se puede corroborar en la figura 2.11 poniendo en evidencia la formación de precipitado después de este pH.

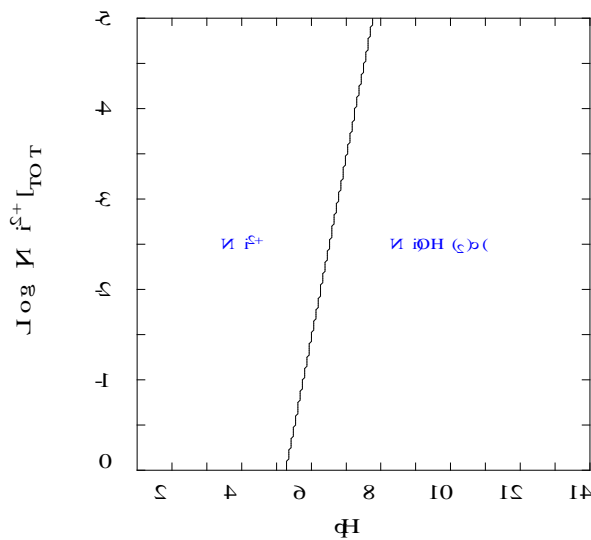


Figura 2.13. Diagrama de existencia predominio del Log[Ni(II)] en función de pH.

## Zn (II)

El zinc es un metal que se encuentra prácticamente en la totalidad de las células, pero existe con mayor abundancia en determinados tejidos animales. Su símbolo es Zn y su número atómico 30.

El zinc es desde el punto de vista bioquímico, un metal importante por diversas razones, que van desde su papel enzimático hasta sus funciones en la transcripción genética, pasando por su papel regulador en la neurotransmisión [42].

El zinc es necesario para la función óptima de más de 100 enzimas en el cuerpo. Su papel en la transcripción y traducción del ADN y el ARN [43], respectivamente certifica la importancia de zinc en el crecimiento celular, la diferenciación y la apoptosis o muerte celular. El zinc también ha demostrado contribuir a un sistema inmune sano a través de la proliferación de macrófagos, neutrófilos y monocitos, que sirven como defensa contra la materia extraña que entre en el cuerpo, es necesario para la cicatrización de las heridas, interviene en las percepciones del gusto y el olfato.

### *Características químicas*

El zinc, junto con el cadmio y el mercurio, forma el grupo 12 de la tabla periódica. Tiene una configuración electrónica:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$  y es el segundo elemento en abundancia entre los metales de transición y post-transicionales. En condiciones normales adopta un único estado de oxidación estable Zn(II), por lo que no es de esperar que pueda intervenir en procesos redox biológicos directos; es decir, reacciones donde el Zn(II) cambie de estado de oxidación.

La química de coordinación del Zn(II) viene marcada por el hecho de que es un sistema  $d^{10}$ , un catión pequeño y un ácido de Lewis "frontera", su pequeño radio favorece los números de coordinación bajos y su carácter "frontera" hace frecuentes las uniones con átomos dadores [44].

El Zn (II) es diamagnético e incoloro y las técnicas experimentales más utilizadas en diagnóstico estructural no son, por ello, operativas. Prefiere niveles de coordinación bajos 4 y 5 con geometrías flexibles al no existir energías de estabilización de campo. Si los átomos coordinados son pequeños, también se podrían alcanzar coordinaciones más altas.

## Estudio Espectrofotométrico

El Zn(II) en solución acuosa es incoloro y por esta razón no se pueden obtener señal de sus espectros de absorción en UV-visible.

Al igual que con el Cu(II) y Ni(II) la concentración con la que se va a trabajar será del orden de  $10^{-4}$  M, para demostrar que no existe ninguna señal que interfiera con la de la DA a este mismo orden se presenta la figura 2.14.

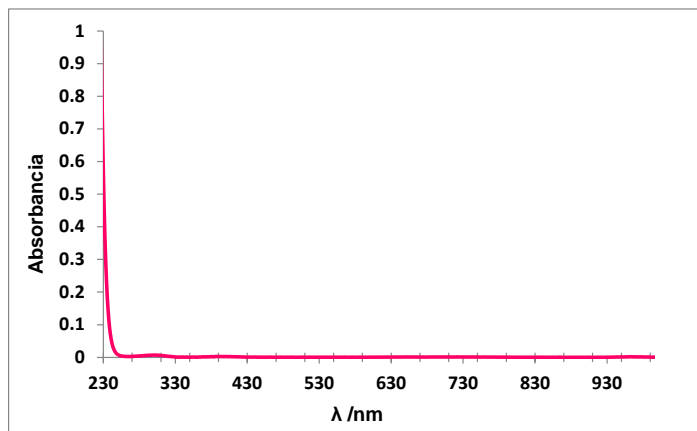


Figura 2.14. Zn(II) 0.34 mM a pH 4.12.

En la figura 2.14 se observa que a esta concentración de Zn (II) en este intervalo de longitud de onda no se presenta señal de absorción.

Para conocer la solubilidad del Zn(II) en solución acuosa se construyó el diagrama de existencia predominio que se muestra en la figura 2.15.

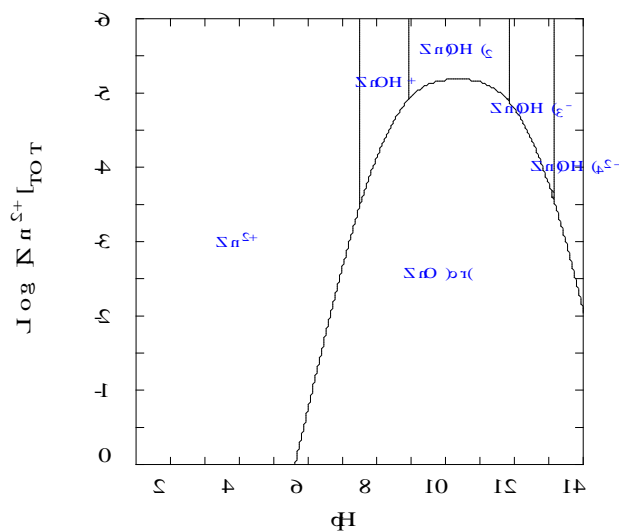


Figura 2.15. Diagrama de existencia predominio del  $\log [Zn(II)]$  en función de pH.

## **CONCLUSIONES**

Se describió la importancia del Cu(II), Ni(II) y Zn(II) como componentes químicos que resultan imprescindibles para muchos procesos del organismo humano.

Se construyeron los diagramas de solubilidad de los metales, en donde se aprecia, que para una concentración del orden de  $10^{-4}$  M, permanecen solubles hasta un pH aproximadamente de 5 para el Cu(II) y de 6 para el Ni(II) y el Zn(II).

Las señales de absorción de los metales para una concentración del orden de  $10^{-4}$  M no interferirán con la señal de la DA en el estudio de espectrofotométrico de la interacción del metal con la DA.

Se concluyó que no importa la sal de cobre que se seleccione para trabajar, porque se demostró que dependiendo del medio, el espectro de absorción de la sal de cobre era el mismo.

# Capítulo 3

Estudio Espectro-Electroquímico  
de  
Cu (II)/DA

Las investigaciones previas del cálculo de constantes de complejos mixtos del Cu(II) con diferentes ligandos, se describe en la Introducción.

A continuación se presentan los resultados espectrofotométricos y electroquímicos de la formación del complejo de Cu(II) con DA.

### Estudio Espectrofotométrico

Se llevó a cabo un estudio espectrofotométrico de relaciones molares [45-48] del sistema Cu(II)/DA, en donde se grafica la absorbancia del complejo en función de la relación metal-ligando. Se prepararon varias soluciones de HClO<sub>4</sub> a diferentes, en este apartado solo presentaremos el valores de pH a 4.18 y 6.53. A pH con valores ácidos no se observaron cambios en los espectros de absorción, sin embargo después de un pH de 5.5 se observan cambios en los espectros de absorción de la mezcla de Cu(II) con DA.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.1 (a y b), donde se presentan los espectros de absorción de los diferentes valores de pH de la mezcla Cu(II)/DA.

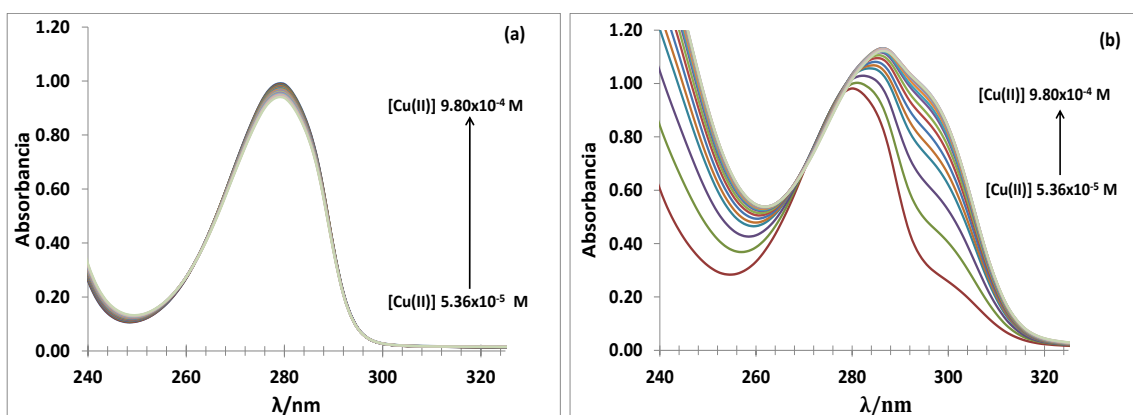


Figura 3.1 Espectros de absorción de DA 0.21m M con adiciones [Cu (II)], de 0.05NM a 0.98mM de (a) pH 4.18 y (b) pH 6.53.



Los espectros de absorción a pH 4.18 (fig. 3.1 (a)) son los mismos a las diferentes concentraciones de Cu (II), sin embargo a pH 6.53 (fig. 3.1 (b)) los espectros de absorción presentan cambios ya que aparece la formación de un hombro aproximadamente en 308 nm que aumenta con la relación molar metal- ligando y se observa un desplazamiento de la longitud de onda del máximo de absorción (efectos batocrómico e hiperocrómico), esto nos sugiere una posible formación de complejos Cu(II) con DA.

Para conocer las probables relaciones molares entre el metal-ligando, se sigue la señal de la formación del hombro que aparece a pH 6.53 en una longitud de onda de 308 nm en los espectros de absorción esto en función de la relación molar Cu(II)/DA, ver la figura 3.2.

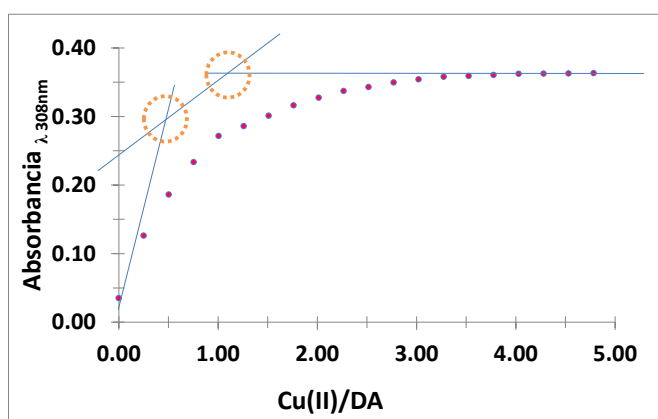


Figura 3.2. Método de relaciones molares para el sistema Cu (II)/DA a  $\lambda$  308 nm pH 6.53.

En la figura 3.2 se observan dos cambios de pendiente; para las relaciones molares 1:1 y 1:2. La curva muestra que aún no se termina de formar el complejo de relación molar 1:1 cuando ya se está formando el de relación molar 1:2, por lo que podría indicar que el complejo que más absorbe a este pH es el de relación molar 1:2 y que el complejo de relación molar 1:1 no se forma cuantitativamente como sugiere la recta teórica del complejo 1:1 que está muy lejos de los puntos y se desvía la linealidad, también se observa que la curva no inicia en cero porque la DA absorbe radiación en ausencia de Cu(II).

Una vez detectadas estas dos posibles relaciones molares se hace el análisis espectrofotométrico de la mezcla metal-ligando de Cu(II) 0.11 mM y DA 0.22 mM (1:2), a distintos valores de pH obteniendo como resultado los espectros de absorción que se muestran en la figura 3.3.

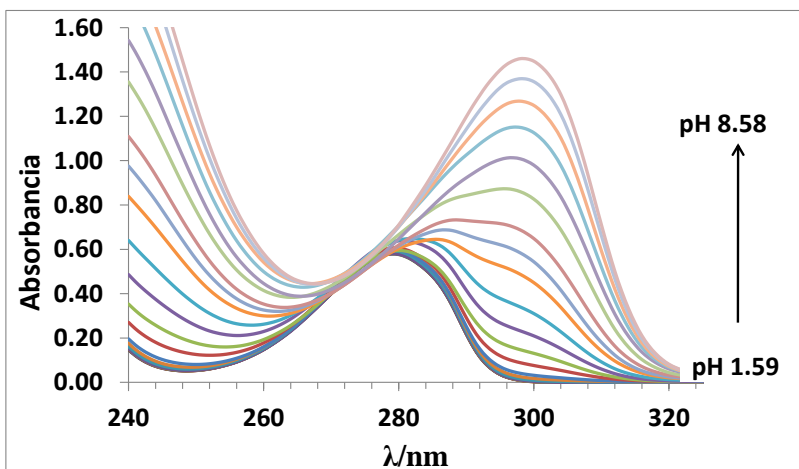


Figura 3.3. Espectros de absorción en un intervalo de pH 1.59-8.58 de Cu (II)  $1.07 \times 10^{-4}$  M con DA  $2.15 \times 10^{-4}$  M.

La figura 3.3 muestra la absorbancia en función de  $\lambda$  en nm, en un intervalo de pH 1.59 a 8.58, donde se observan cambios Batocrómico e Hiperocrómico conforme aumenta el pH, obteniendo un máximo de absorción de 1.56 en una longitud de onda a 297 nm.

Se realizó el mismo estudio para una concentración de Cu (II) 0.21 mM y DA 0.21 mM (1:1) resultados que muestra la figura 3.4. Se observa la absorbancia en función de  $\lambda$  en nm en un intervalo de pH 1.44 a 8.48 donde se aprecian cambios Batocrómico e Hiperocrómico conforme aumenta el pH, obteniendo un máximo de absorción de 1.53 en una longitud de onda a 297 nm.

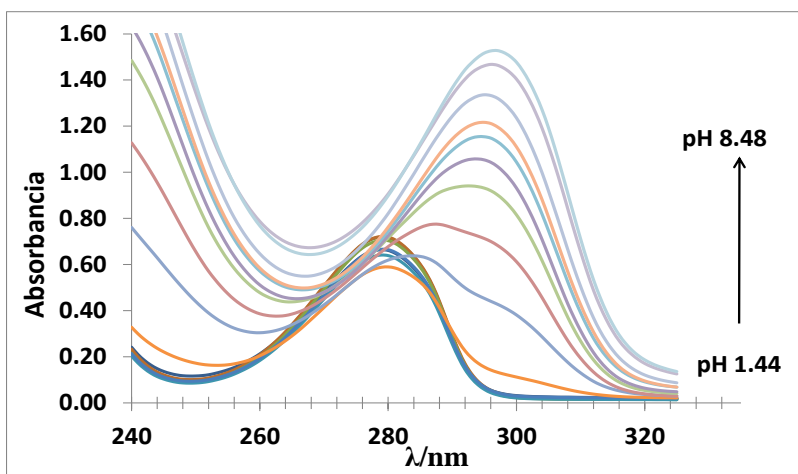


Figura 3.4. Espectros de absorción en un intervalo de pH 1.59-8.58 de Cu (II)  $2.11 \times 10^{-4}$  M con DA  $2.12 \times 10^{-4}$  M

La evaluación del hombro observado a 308 nm, inicialmente, sugiere la aparición de una especie que bien pudiera ser a base de DA y Cu(II), favorecida por el pH.

Una vez obtenidos los espectros de absorción de la relación molar 1:1 y 1:2, se continuó con el cálculo de especies que absorben en cada una de las estequiometrías, para proponer el modelo químico de las especies en la interacción de Cu(II)/DA.

En la figura 3.5 se observa que a un pH de 4.63 no existe efecto en el espectro UV-Vis de DA por el cobre, sin embargo a un de pH de 6.06 se observa claramente en el espectro de DA el efecto del Cu(II).

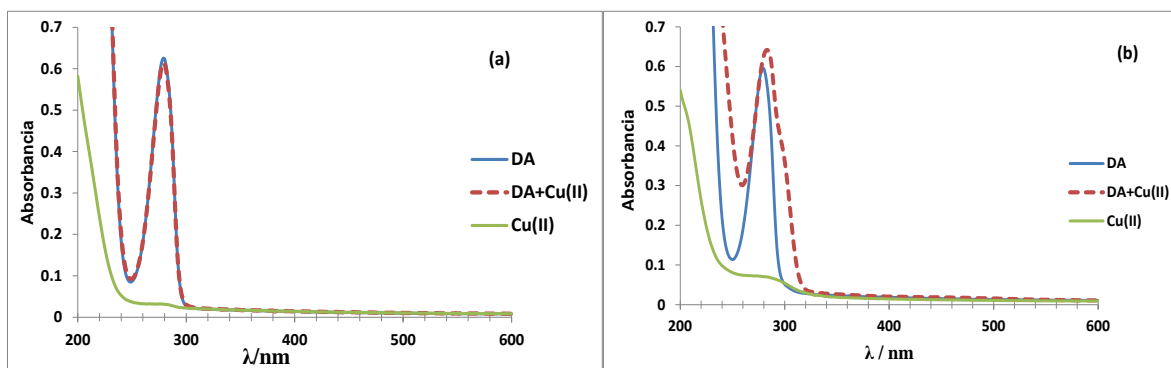


Figura 3.5. Espectros de absorción de DA 0.21 mM y Cu (II) 0.21 mM a pH: (a) 4.63 y (b) 6.06

Para conocer el número de especies que absorben en ambas relaciones molares, se utilizó el software estadístico DATAN [49, 50] que da como resultado el número de especies que absorbe con base a los espectros de absorción experimentales, conocido como análisis de componentes principales [51, 52].

Los resultados se muestran en las figura 3.6 para una relación molar 1:2 y la figura 3.7 para una relación molar 1:1.

La figura 3.6 muestra que absorben entre 5 y 6 especies, ya que el porcentaje de varianza acumulada para 4 cifras significativas nos da un porcentaje del 100%, por lo tanto la propuesta de especies que absorben será de 6, cuando tenemos las concentraciones de DA 0.22 mM. y Cu (II) 0.11 mM.

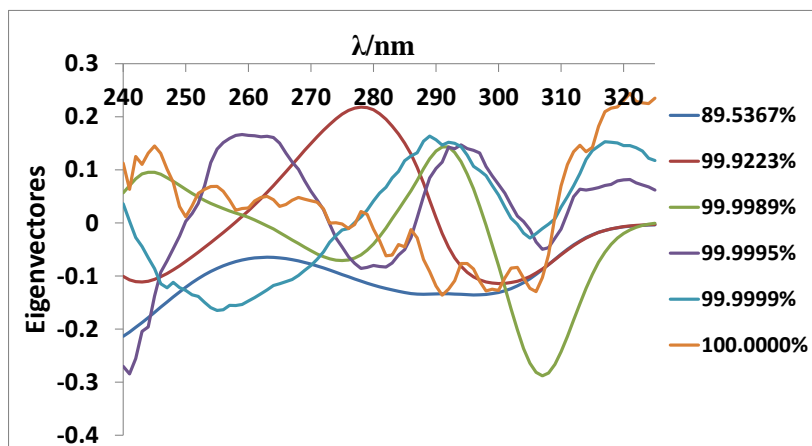


Figura 3.6. Eigenvectores en función de  $\lambda$ , DA 0.22 mM y Cu (II) 0.11 mM en un pH 1.59- 8.58.

La figura 3.7 muestra que absorben entre 6 y 7 especies, ya que el porcentaje de varianza acumulada para 4 cifras significativas nos da un porcentaje del 100%, por lo tanto la propuesta de especies que absorben será de 6, cuando tenemos las concentraciones de Cu (II) 0.21mM y DA 0.21mM.

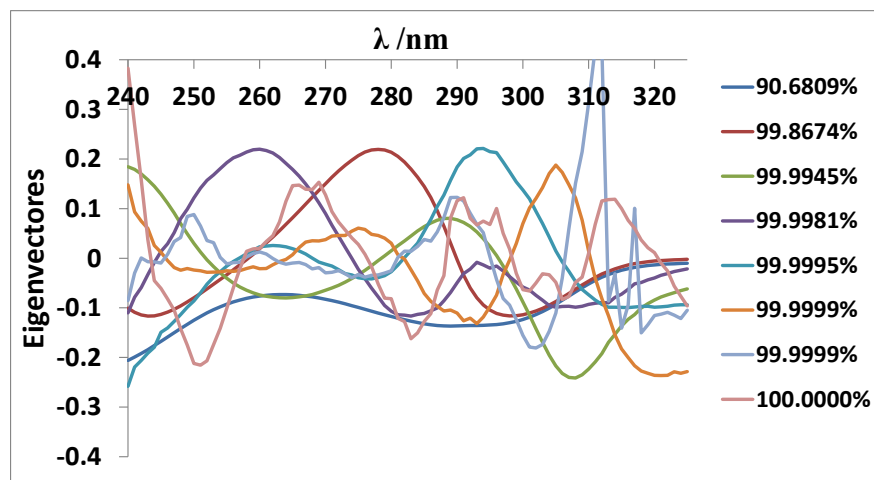


Figura 3.7. Eigenvectores en función de  $\lambda$ , DA 0.22 mM y Cu (II) 0.22 mM en un pH 1.44-8.48.

Los valores de las absorbancias de la relación molar 1:2 y 1:1 fueron alimentados al programa computacional SQUAD [53, 54] proponiendo 5 especies que absorben, de las cuales 2 de ellas son DA protonada y el  $\text{Cu}^{2+}$  y sus coeficientes de absorptividad molar fijados, y las otras cuatro especies son los complejos de Cu(II)/DA.

Se propuso un modelo de 5 equilibrios químicos. Para la relación molar 1:2 y 1:1, ya que después de hacer varias pruebas, el mejor modelo químico aceptado por SQUAD, fue el que se propone la presencia de 5 especies químicas en el sistema.

La Tabla 3.1 muestra los  $\log \beta$  de los complejos calculados con SQUAD, donde  $\sigma$  es la desviación estándar sobre los datos de absorbancia y  $U$  corresponde a la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos.

**Tabla 3.1.** Constantes Globales de formación para las especies de Cu(II)/DA obtenidas por medio del análisis puntual utilizando el software SQUAD, con un  $\sigma=1.44 \times 10^{-2}$  y  $U= 4.08 \times 10^{-1}$ .

Equilibrio	$\log \beta$
$Cu^{2+} + DA^{2-} \leftrightarrow Cu(DA)$	$20.56 \pm 0.03$
$Cu^{2+} + H^+ + DA^{2-} \leftrightarrow CuH(DA)^+$	$26.91 \pm 0.03$
$Cu^{2+} + 2H^+ + 2DA^{2-} \leftrightarrow CuH_2(DA)_2$	$48.26 \pm 0.04$

La figura 3.8, muestra los coeficientes de absorptividad molar calculados por SQUAD, para la interacción Cu (II)/DA. Se observa que los coeficientes de absorptividad son diferentes para cada especie, lo que nos indica que en la solución de Cu(II) con DA están absorbiendo estas 4 especies, de los cuales 3 son los complejos, las DA ( $H_3DA$ )<sup>+</sup> y también está presente el  $Cu^{2+}$ .

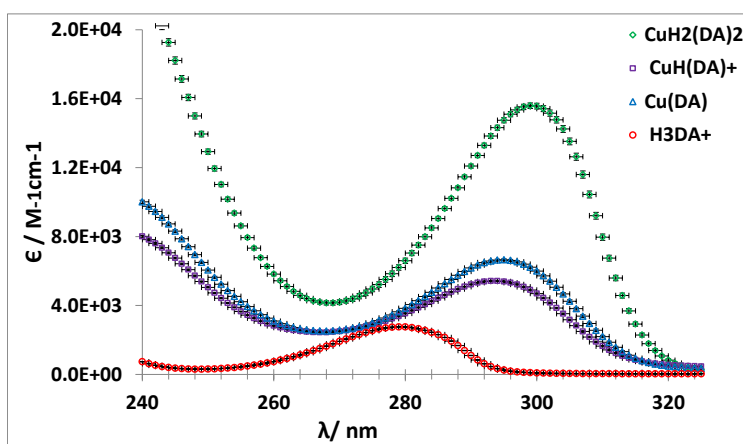


Figura 3.8. Coeficientes de absorptividad molar para los diferentes complejos de Cu(II)/DA calculados por SQUAD

Conociendo las constantes globales de Formación de cada uno de los complejos se realizar el cálculo de las fracciones molares de cada una de las especies que intervienen en el sistema Cu(II)/DA con la ayuda del programa computacional MEDUSA por sus siglas en inglés, es un programa para calcular diagramas de equilibrio, esto con la finalidad de realizar el diagrama de distribución de especies que se muestra en la figura 3.9 y 3.10.

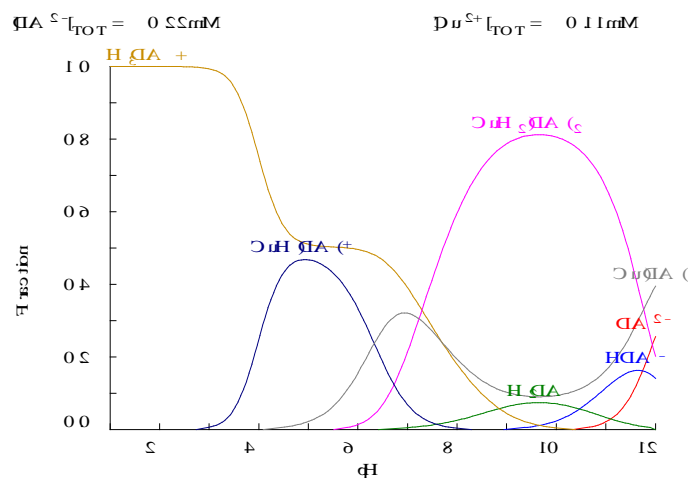


Figura 3.9. Diagrama de distribución de especies para estequiometría 1:2 en función del pH.

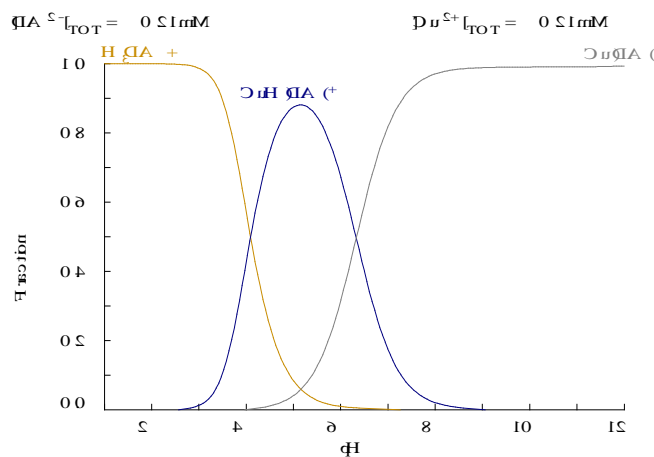
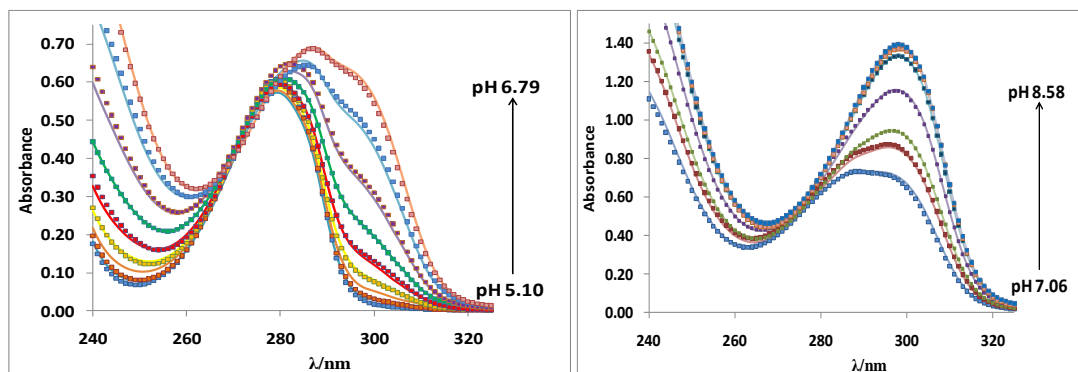


Figura 3.10. Diagrama de distribución de especies para estequiometría 1:1 en función del pH.

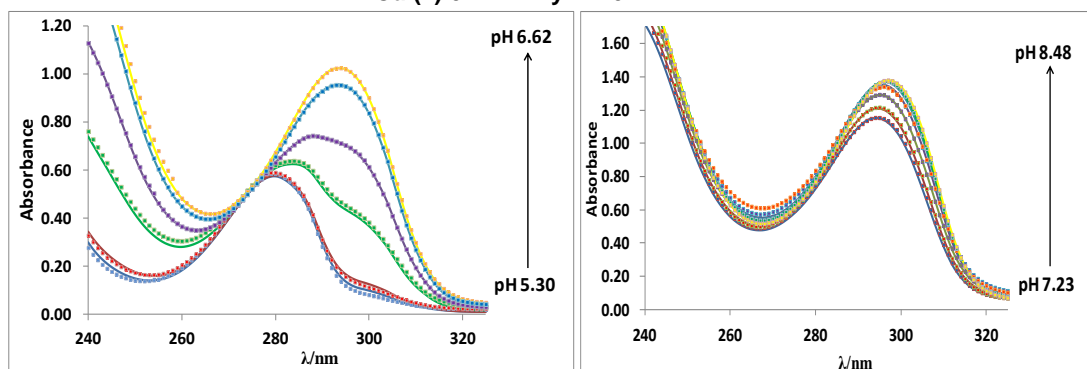
La figura 3.9 y 3.10 describe la fracción molar de las especies en función del pH, donde se observan las zonas de predominio de cada especie que dependen de las concentraciones del metal-ligando.

Se observa que para una estequiometría 1:2 (fig. 3.9) de pH 5 - 12 está presente el complejo  $\text{CuH}_2(\text{DA})_2$ , de pH 4 -12 está presente el complejo de  $\text{Cu}(\text{DA})$  en cantidades pequeñas, el complejo  $\text{CuH}(\text{DA})^+$  se encuentra presente en un intervalo de pH 3- 8 y nunca predomina sin embargo para una estequiometría 1:1(fig. 3.10) a pH 2.5 empieza la formación del complejo de  $\text{CuH}(\text{DA})^+$  y predomina en un intervalo de pH 4- 6.5, después a pH 4 empieza la formación del complejo de  $\text{Cu}(\text{DA})$  y predomina después de pH 7.5 .

Se hizo un ajuste de los datos obtenidos con SQUAD (espectros de absorción teóricos) llegando a una concordancia de los ajustes con los datos experimentales en un intervalo de pH de 5 a 8.5 para la estequiometria 1:2(fig. 3.11) y 1:1(fig. 3.12), en este intervalo porque es donde se pone en evidencia la interacción de  $\text{Cu}(\text{II})/\text{DA}$ . Donde los espectros de absorción experimentales son los marcadores y los espectros de absorción simulados son las líneas continuas.



**Figura 3.11. Ajuste con datos de SQUAD que reproducen los datos experimentales de  $\text{Cu}(\text{II})$  0.11 mM y DA 0.22 mM.**



**Figura 3.12. Ajuste con datos de SQUAD que reproducen los datos experimentales de  $\text{Cu}(\text{II})$  0.21 mM y DA 0.21 mM.**

Se observa que el modelo químico propuesto es bueno tanto para la relación molar 1:2 y 1:1 con respecto a los espectros ajustados con SQUAD y los experimentales.

A continuación, en la figura 3.13 se muestra el diagrama de existencia predominio de Cu(II) en función de pH. Se observa que el Cu(II) permanece soluble hasta aproximadamente un pH de 6.2 es de aproximadamente. Sin embargo en la figura 3.14 se pone en evidencia que la formación de los complejos de Cu(II) con DA hace que el cobre permanezca soluble hasta aproximadamente un pH de 8.8 a las condiciones mencionadas anteriormente.

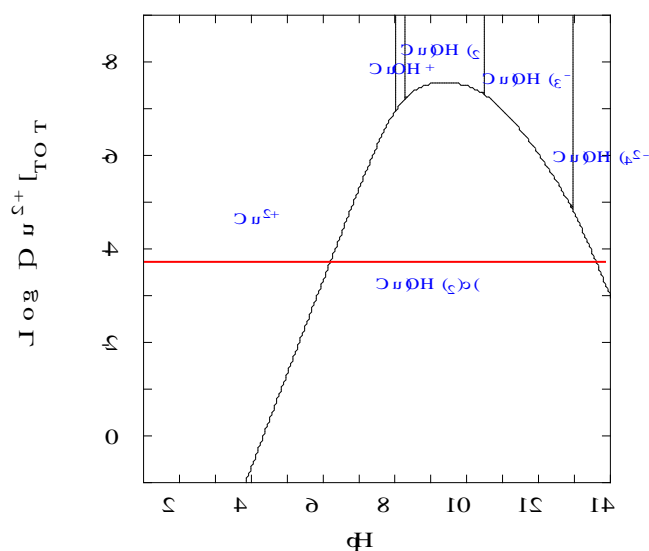


Figura 3.13. Diagrama de existencia predominio del Log[Cu(II)] en función de pH





## Estudio Electroquímico

Se emplea para corroborar la interacción de la DA con el Cu (II), un electrodo de trabajo de pasta de carbón que son a la fecha los más utilizados por sus propiedades electroquímicas [55].

El estudio electroquímico se realiza por voltamperometría cíclica utilizando una solución electrolítica de percloratos 0.1M a pH 1.32 y 6.54 ajustado con NaOH 2M, analizándose la respuesta de DA en presencia de Cu (II) empleando un electrodo de trabajo de pasta de carbón.

Los voltamperogramas cíclicos para la relación molar 1:2 y 1:1 se muestran en las figuras 3.15-3.25, se obtienen a partir del potencial de corriente nula ( $E_i$ ) de 0.08V y una velocidad de barrido de  $0.1\text{Vs}^{-1}$ .

En la figura 3.15 se presentan los voltamperograma de Cu(II) 0.11 mM y DA 0.21 mM en solución de percloratos pH 1.23, el barrido de potencial se inició hacia valores positivos para obtener el  $E_a$  del pico de oxidación, invirtiendo el barrido de potencial en 0.8 V hacia valores más negativos de potencial para obtener el potencial catódico  $E_c$  del pico de reducción, llegando hasta el límite inferior de la ventana de potencial en -0.3 V, en las figuras 3.15 a 3.25.

Con el propósito de estudiar el comportamiento electroquímico del Cu (II) en presencia de la DA, se lleva a cabo el siguiente método, se hace la detección de la señal de Cu (II) 0.11 mM y DA 0.21mM por separado empleando voltamperometría cíclica, esto se muestra en la figura 3.15 se observa la señal de DA obteniendo un pico de oxidación en un valor de  $E_a$  de 0.64 V y un pico de reducción en un valor de  $E_c$  de 0.36 V, así mismo se muestra un pico de reducción correspondiente al Cu(II) en un  $E_c$  de 0.04 V. Posteriormente se analiza la respuesta de DA en presencia de Cu(II) (*mezcla*) para observar el comportamiento electroquímico de ésta, como esto se muestra en la figura 3.16.

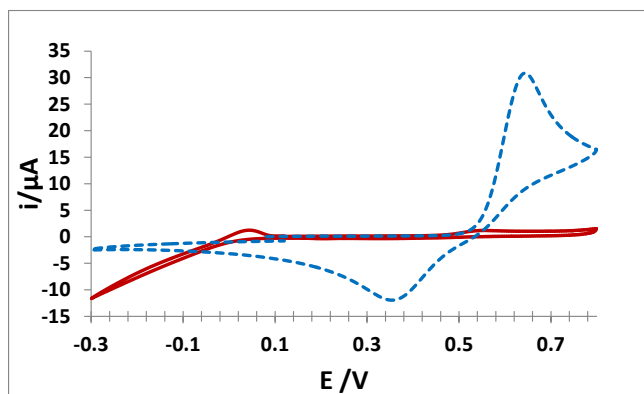


Figura 3.15. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/  $\text{HClO}_4$  0.1 M, DA 0.21mM (línea punteada) y EPC/  $\text{HClO}_4$  0.1 M, Cu(II) 0.11 mM (línea continua). En ambos casos el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El pH fue de 1.23 en ambos casos.

La figura 3.16 muestra que a este pH no existen cambios en los potenciales, que se confirmó por medio de la *suma* de las respuestas de los voltamperogramas por separado de Cu(II) más DA y se grafica su voltamperograma junto con el obtenido de la mezcla de DA y Cu(II), obteniendo como respuesta la figura 3.16.

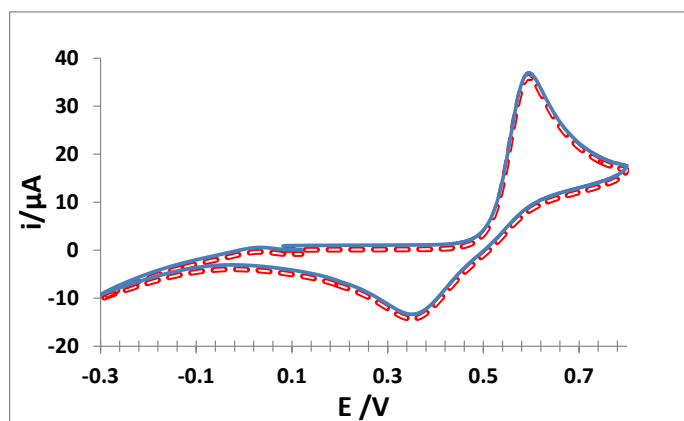


Figura 3.16. Comparación entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/  $\text{HClO}_4$  0.1 M, DA DA 0.21mM, Cu(II) 0.11 mM (pH 1.23), el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  (línea punteada) y el obtenido mediante la suma de los dos VC de la Figura 3.15 (línea continua).

La figura 3.16 muestra que no existe ningún cambio en los potenciales tanto en la suma como en la mezcla del Cu(II) con DA, por lo que es congruente con los estudios espectrofotométricos, que a pH ácidos antes de un pH de 4.5 no existe interacción entre el Cu(II) y la DA, ver figura 3.14.

El mismo estudio se llevó a cabo para pH 6.54 considerando diferentes estequiometrías, con concentraciones de Cu(II) 0.11mM, DA 0.21mM, Cu(II) 0.21mM, DA 0.21mM y Cu(II) 0.41mM, DA 0.21mM, de esta manera obtendremos los diferentes voltamperogramas de Cu(II) en relación molar 1:2 (ver figuras 3.17 y 3.18), 1:1 figuras 3.19 y 3.20) y 2:1 (figuras 3.21 y 3.22).

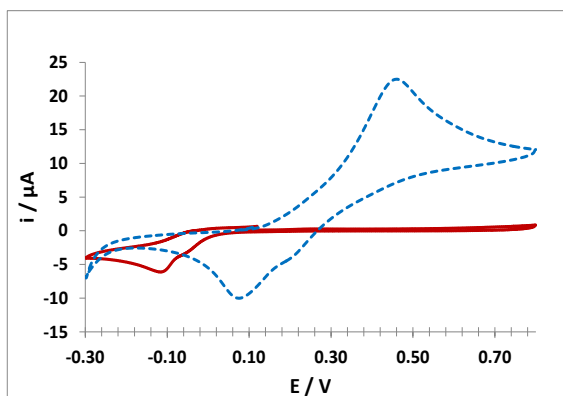


Figura. 3.17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA 0.21 mM (línea punteada) y EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, Cu(II) 0.11 mM (línea continua). En ambos casos el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 en ambos casos.

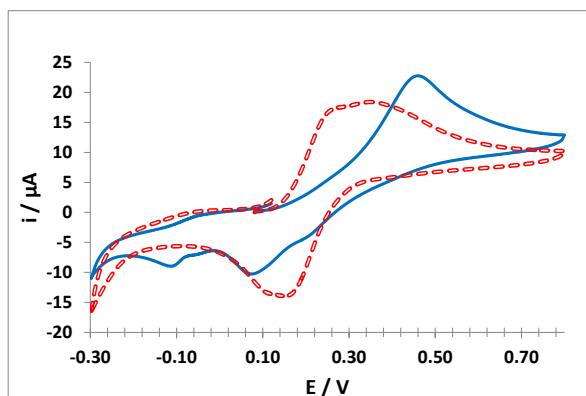


Figura. 3.18. Comparación entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA 0.21 mM, Cu(II) Cu(II) 0.11 mM. El barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 (línea punteada) y el obtenido mediante la suma de los dos VC de la Figura 3.17 (línea continua).

La tabla 3.2 nos muestra los valores de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) y DA, comparados con los de pH 1.23.

**Tabla 3.2.** Comparación de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) con DA en una relación molar 1:2.

pH		E <sub>a</sub> /V	I <sub>pa</sub> /μA	E <sub>c</sub> /V	I <sub>pc</sub> /μA	ΔE
6.54	DA	0.44	21.90	0.10	-9.16	<b>0.34</b>
	Cu(II)			-0.09	-5.47	
	Suma	0.44	22.00	0.08	-11.30	<b>0.36</b>
	Mezcla	0.32	18.10	0.17	-13.60	<b>0.15</b>

En base a esta tabla y las figuras 3.17 y 3.18, se aprecia que para la suma de Cu(II) y DA los potenciales permanecen prácticamente igual que los de la señal de la DA, sin embargo cuando tenemos la mezcla, los potenciales se desplazan tanto en oxidación como en reducción.

En la parte de la oxidación observamos dos picos desplazados con respecto a la DA, uno en 0.32 V y la aparición de otro pico en 0.27 V este último puede atribuirse al pico de oxidación del complejo formado entre la DA y Cu(II) y el de 0.32 V al de la DA oxidada que queda en el sistema. Al invertir el barrido de potencial en 0.8 se observa un pico de reducción en 0.17 V, este pico de reducción es más ancho que el de la DA reducida, además de que se recorrió a potenciales más positivos y se desapareció la señal del reducción del Cu(II) que se presentaba en -0.12 V, cabe mencionar que el  $\Delta E$  es mucho menor en la mezcla con respecto a la señal de la DA, lo que hace al sistema menos irreversible comparado con el comportamiento de la DA sin Cu(II).

En las siguientes figuras se muestra los voltamperogramas en una relación molar 1:1.

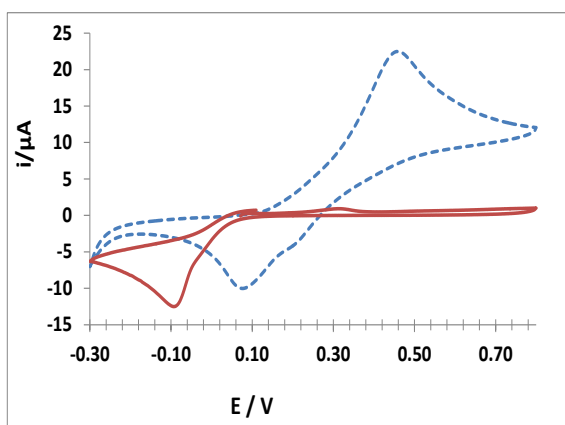


Figura. 3.19. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA DA 0.21 mM (línea punteada) y EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, Cu(II) 0.21 mM (línea continua). En ambos casos el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 en ambos casos.

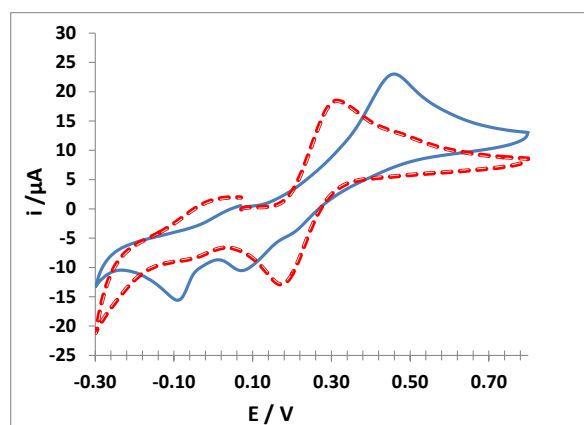


Figura. 3.20. Comparación entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA 0.21 mM, Cu(II) 0.21 mM. El barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 (línea punteada) y el obtenido mediante la suma de los dos VC de la Figura 3.19 (línea continua).

La Tabla 3.3 muestra la comparación de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) con DA en una relación molar 1:1.

**Tabla 3.3.** Comparación de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) con DA en una relación molar 1:1.

pH		Ea /V	Ipa/ $\mu$ A	Ec/V	Ipc/ $\mu$ A	$\Delta$ E
6.54	DA	0.44	21.90	0.10	-9.16	0.34
	Cu(II)			-0.08	-11.60	
	Suma	0.44	22.00	0.09	-10.00	0.35
	Mezcla	0.31	18.40	0.18	-12.90	0.13

En la figura 3.20 se aprecia con claridad el desplazamiento de potenciales tanto catódicos como anódicos con respecto a la suma y mezcla de Cu(II) con DA, se observa que en la mezcla en la parte de la oxidación desaparecen los dos picos que se presentaban en la relación molar 1:2 y se forma uno solo en 0.31 V y el pico de reducción se desplaza a potenciales más positivos ubicado en 0.18 V y aparece otro pico bien definido en -0.07 V, desaparecen las señales de la contribución de la suma de la DA y el Cu(II), se aprecia la aparición de una señal de un pico en 0.01 V atribuida al complejo de Cu(II) con DA, cabe señalar que el  $\Delta$ E de este proceso al igual que la relación 1:2, también es mucho menor con respecto a la DA, lo que nos indica que nuestro proceso es más reversible cuando está presente el complejo.

A continuación se muestran los voltamperogramas de la suma y mezcla de la relación molar 2:1.

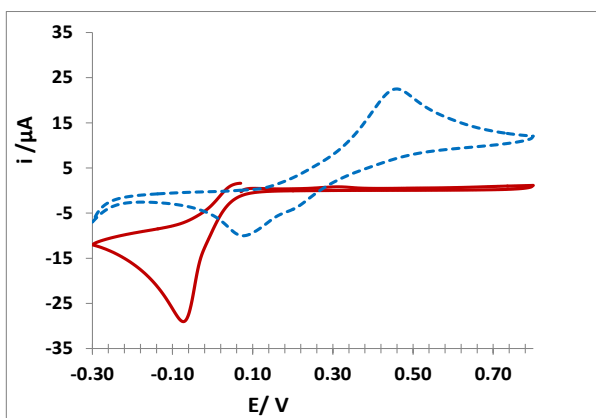


Figura. 3.21. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA 0.21 mM (línea punteada) y EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, Cu(II) 0.41 mM (línea continua). En ambos casos el barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 en ambos casos.

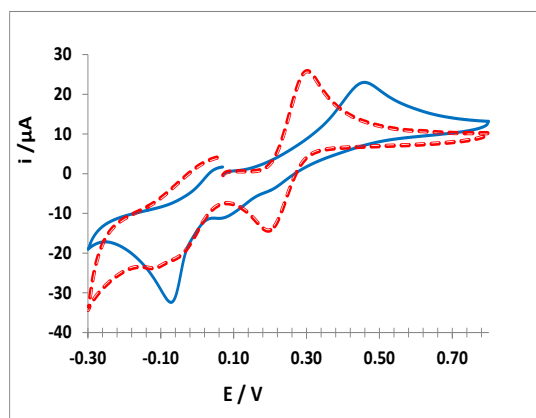


Figura.3.22. Comparación entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistema: EPC/ HClO<sub>4</sub> 0.1 M, DA 0.21 mM, Cu(II) 0.41 mM. El barrido de potencial se inició 0.08 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 Vs<sup>-1</sup>. El pH fue de 6.54 (línea punteada) y el obtenido mediante la suma de los dos VC de la Figura 3.21 (línea continua).

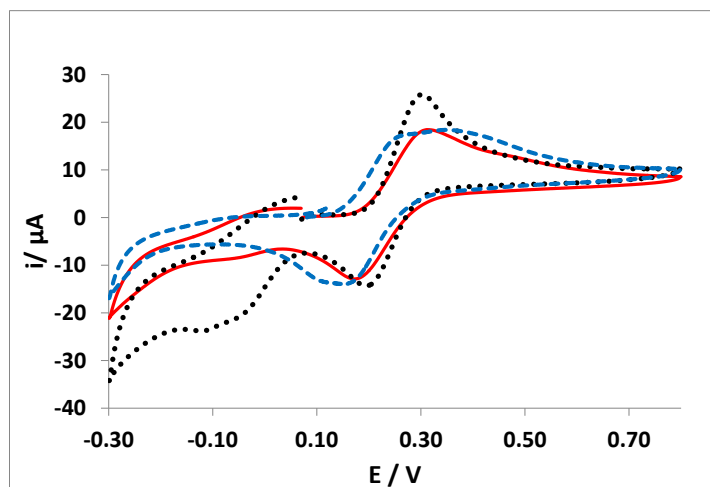
La Tabla 3.4 muestra la comparación de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) con DA en una relación molar 2:1.

**Tabla 3.4.** Comparación de potenciales y corrientes de la suma y mezcla de Cu(II) con DA en una relación molar 2:1.

pH		Ea /V	Ipa/ $\mu$ A	Ec/V	Ipc/ $\mu$ A	$\Delta E$
6.54	DA	0.44	21.90	0.10	-9.16	<b>0.34</b>
	Cu(II)			-0.06	-27.70	
	Suma	0.46	23.00	0.08	-11.00	<b>0.38</b>
	Mezcla	0.30	26.00	0.20	-14.20	<b>0.10</b>

En la figura 3.22 se muestra que conforme aumentamos la concentración de Cu(II) se vuelve más reversible el sistema del complejo de Cu(II) con DA, también se observa que en un potencial de -0.08 V la señal del pico aumenta lo que nos dice que tenemos más Cu(II) en el sistema, por lo que este pico crece conforme aumenta la concentración de Cu(II) y esta señal se encuentra en el potencial de reducción del cobre mostrado en la figura 3.21, pues al igual que las dos relaciones molares anteriores, el  $\Delta E$  es mucho menor con respecto al de la DA sin Cu(II).

Las figuras 3.18, 3.30 y 3.22 muestran que conforme se aumenta la concentración del Cu(II) en las relaciones molares (Cu(II):DA) de 1:2, 1:1 y 2:1, existen desplazamientos de potencial tanto en la señal de la DA como del Cu(II), lo que corrobora que existe la formación de los complejos y se ve mejor definido el pico de oxidación y reducción del complejo, esto se aprecia mejor en la figura 3.26.



**Figura. 3.26.** Comparación entre los voltamperogramas cíclicos de las mezclas Cu(II) y DA mostrados en las Figuras 3.18 (relación molar 1:2) , 3.20 (relación molar 1:1) y 3.22 (relación molar 2:1).

En la figura 3.26 se observa que a una relación molar 1:2 (línea punteada azul) en el potencial de oxidación se ve la formación de 2 picos uno en 0.27 V y 0.36 V que probablemente un pico corresponda a la oxidación de la DA y el otro a la oxidación del complejo y en los potenciales de reducción solo se observa un pico el cual contiene los potenciales traslapados de reducción de la DA y el complejo, en la relación molar 1:1 (línea continua roja) en el potencial de oxidación de 0.31 V y reducción en 0.19 V que corresponde a la formación del complejo, sin embargo a la relación molar 2:1 se observa un aumento de corriente y una mejor definición en el pico de oxidación del complejo que se encuentra en 0.29 V y un crecimiento en el pico de potencial de reducción en -0.11 V, lo que probablemente corresponda a las señales traslapadas de reducción del complejo y del Cu(II).

En la figura 3.27 se realizó un estudio de adiciones de Cu(II) a diferentes concentraciones, para observar el cambio en los voltamperogramas conforme se va formando el complejo de Cu(II) con la DA.

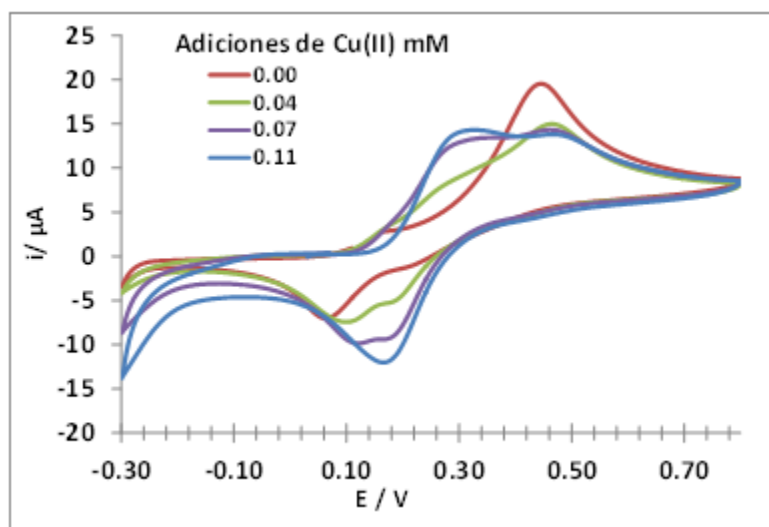


Figura 3.31. DA 0.22 mM con adiciones de Cu(II) a pH 6.39.

En la figura 3.31 se observa que la conforme aumenta la concentración de Cu(II) va apareciendo un pico en un potencial de 0.20 V que puede ser el pico de reducción del complejo de Cu(II) con DA, en 0.13 V que se le atribuye a la reducción de la DA, este último potencial se desplaza hacia potenciales más positivos, lo que nos indica un cambio o formación de una especie nueva, estos dos picos se definen en uno solo ya que tenemos una concentración de 0.11 mM que correspondería al complejo 1:2 apareciendo en un potencial de reducción de 0.15 V.



Sin embargo en la parte de la oxidación se observan dos picos que conforme aumenta la concentración de Cu(II) en el sistema se empieza a formar un pico en aproximadamente 0.3 V, lo que nos indica que en el sistema está apareciendo una nueva especie atribuida al complejo de Cu(II) con DA, ya que el potencial de 0.48 V la señal de oxidación de DA ligeramente desplazada hacia potenciales más positivos.

Con el fin de caracterizar el proceso que sigue la DA en presencia de Cu(II) se realiza el estudio de velocidad de barrido de potencial. Los voltamperogramas en función de  $v$  para DA 0.21 mM y Cu(II) 0.21 mM a pH 6.39, se presentan en la figura 3.32, donde se observa que la velocidad influye sobre la posición del pico de oxidación  $E_{pa}$ , ya que se desplaza hacia potenciales más positivos a medida que aumenta la velocidad, mientras que el pico de reducción,  $E_{pc}$ , se desplaza hacia potenciales más negativos en ambos casos, el desplazamiento de los picos es a partir de 0.05 V.

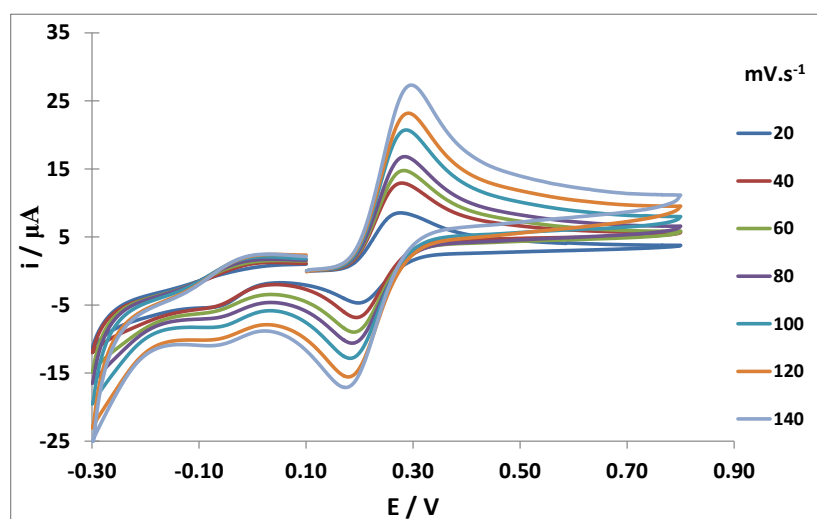


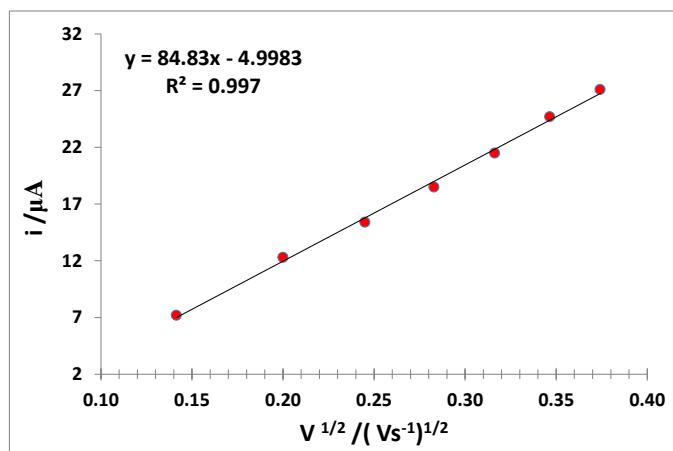
Figura 3.32. Voltamperogramas cíclicos de DA 0.21 mM y Cu(II) 0.21 mM a diferentes velocidades de barrido.

En la tabla 3.5 se presentan los resultados del sistema descrito en la figura 3.32.

**Tabla 3.5.** Valores de potencial de pico anódico y catódico de DA 0.21 mM y Cu(II) 0.21mM.

$v$ (V/s)	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$ i_{pc} / i_{pa} $	$\Delta E$
0.02	8.53	-5.80	0.27	0.22	0.68	0.05
0.04	13.00	-8.00	0.28	0.21	0.62	0.07
0.06	15.00	-10.00	0.29	0.21	0.67	0.08
0.08	17.00	-12.00	0.29	0.20	0.71	0.09
0.10	21.00	-13.00	0.30	0.19	0.62	0.11
0.12	23.00	-16.00	0.30	0.18	0.70	0.12
0.14	27.00	-17.00	0.30	0.17	0.63	0.13

Al aplicar los diferentes criterios para determinar el mecanismo de reacción que sigue la DA en presencia de Cu(II), se encontró que el comportamiento se ajusta mejor con la raíz de la velocidad ( $v^{1/2}$ ), en el intervalo de 20 a 400  $Vs^{-1}$ , la ecuación lineal que representa este comportamiento es asociada con  $i(\mu A) = 84.83 V^{1/2} - 4.99$  el coeficiente de correlación lineal es  $r^2 = 0.997$ , por lo que el proceso es controlado por difusión en solución, esto se muestra en la figura 3.33.

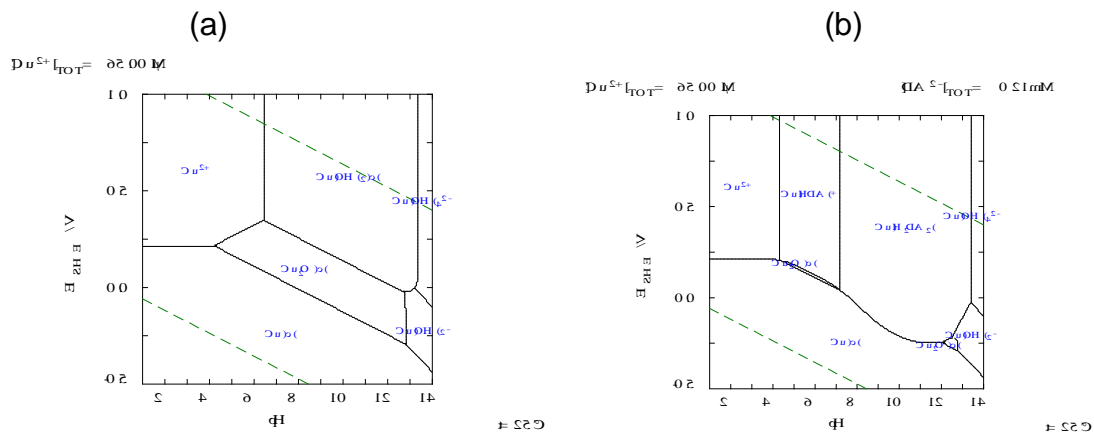


**Figura 3.33.** Efecto de la velocidad de barrido de sobre la corriente de pico anódico de la interacción de Cu(II) /DA relación molar 1:1.

Mediante este estudio de velocidades se encontró que la DA en presencia de Cu(II) a pH 6.39 el transporte de masa está controlado por Difusión.

Para corroborar estos resultados se construye el Diagrama de Pourbaix del Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)/ $H^+$  ver figura 3.34.

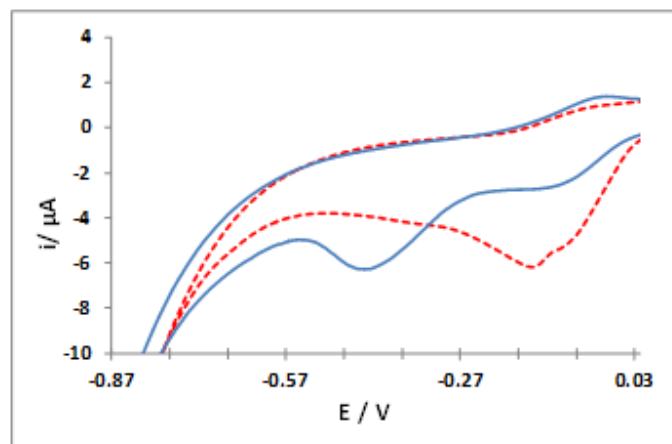
**Diagramas de Pourbaix de Cu(II) y de los complejos de Cu(II)/DA en función de pH.**



**Figura 3.34. Diagrama de Pourbaix de: (a) Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) en función de pH y (b) Cu(II)/DA en función de pH.**

La figura 3.34 nos muestra que el potencial de par Cu(II)/Cu(0) se mantiene constante hasta un pH de 4.8, para valores mayores se estabiliza Cu(I) el potencial cambia porque se presenta otra especie en el sistema, esto se corrobora con la figura 3.34 (b).

En la figura 3.34 (b) se muestra el diagrama de Pourbaix del Cu(II) en presencia de DA, en el cual se observa claramente que el potencial del Cu(II) se mantiene constante en un intervalo de pH de 1 a 4.3 y después de este pH se observa una disminución de potencial ya que se encuentran presentes en el sistema otras especies, en este caso los complejos formados de Cu(II) con DA.



**Figura 3.35. Voltamperogramas cíclicos de Cu(II) 0.11 mM (línea punteada) y la mezcla de DA 0.22mM y Cu(II) 0.11 mM (línea continua) en HClO<sub>4</sub> 0.1 M a pH 6.54, velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup>.**

La figura 3.35 nos muestra el voltamperograma cíclico del Cu(II) y la mezcla de Cu(II) con DA a pH 6.54, con un potencial de corriente nula de 0.04V iniciando el barrido de potencial hacia valores negativos, correspondiente a potencial de reducción la línea roja punteada corresponde a la reducción del Cu(II) y el primer pico se presenta un valor de -0.15 V y en la línea continua azul el primer pico que se aprecia a un potencial de reducción de -0.10 V corresponde al complejo formado de Cu(II) con DA y el segundo pico de reducción con valor de -0.44V corresponde a la reducción del Cu(II) y con esto se corrobora que el desplazamiento de potencial del Cu(II) en la mezcla del Cu(II) con la DA es la formación del complejo.

## **Estudio Espectrofotométrico Cu(II)/DA en Acetatos**

Se hizo el estudio espectrofotométrico del Cu(II) a una concentración del orden de  $10^{-2}$  M y se precipitaba la solución de Cu(II) y pH 5 de acuerdo al diagrama existencia predominio del Log (Cu(II)) en función de pH (figura 3.13).

Se decide usar en un medio de acetatos 0.2 M, para que se formen complejos de Cu(II) con acetatos y se amplíe la solubilidad del Cu(II). Para seleccionar la concentración de trabajo de los acetatos se construye el diagrama de existencia predominio de las especies de Cu(II) con DA presentado en la figura 3.36 y se llega a la decisión de trabajar con acetatos 0.2 M.

La figura 3.36 muestra que a una concentración de 0.2 M nos corresponde un  $pAc'$  de 0.7 representado por la línea punteada roja; se propone trabajar a este  $pAc'$  y hacer un corte en el diagrama de zonas de predominio (ver figura 3.36) para construir con base a este corte el diagrama de existencia predominio del  $pCu'$  lo que corrobora que la solubilidad del cobre se amplía por la formación de los complejos de Cu(II) con acetatos.

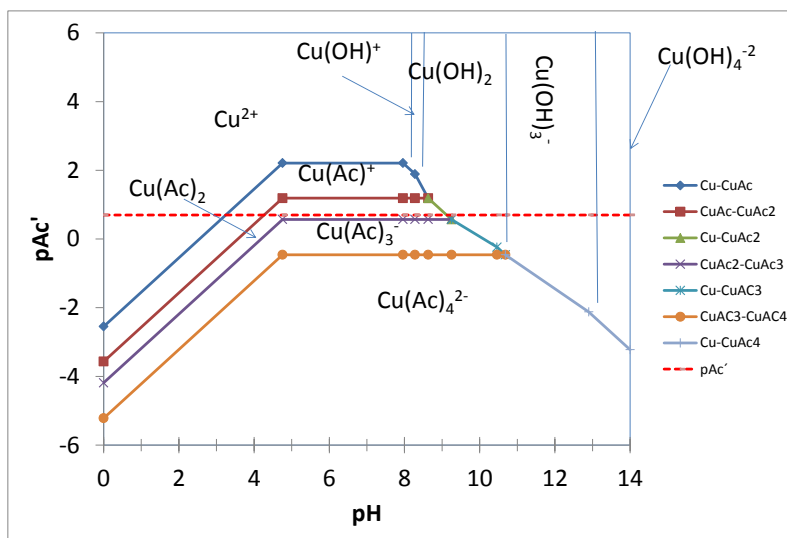


Figura 3.36. Diagrama de Zonas de Predominio de las especies de Cu(II)/Acetatos

La figura 3.37 nos muestra que a concentraciones del orden de  $10^{-4}$  M el cobre permanece soluble hasta un pH de aproximadamente 8, y para una concentración del orden de  $10^{-2}$  M permanece soluble el Cu(II) hasta un pH de aproximadamente 6.5.

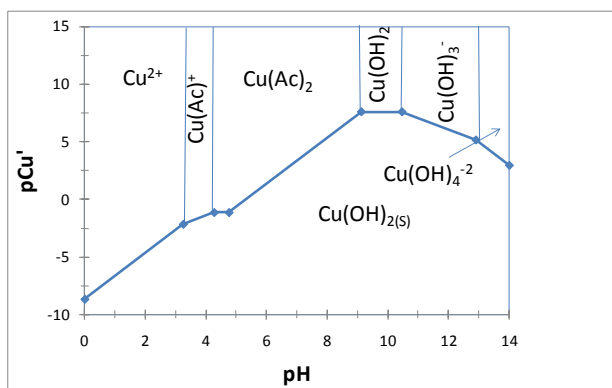


Figura 3.37. Diagrama de existencia predominio de las especies de Cu(II)/Acetatos

Con base a los diagramas de las figuras 3.36 y 3.37 se decide hacer un estudio de pH en un intervalo de 3 a 8 con una concentración impuesta de acetatos 0.2 M y de cobre del orden de  $10^{-2}$  M, puesto que el ion metálico se encuentra solubilizado en presencia de acetatos y se le adicionara DA.

El Cu (II) interactúa la DA y los acetatos y se, que esto permitirá que la escala de pH se amplíe aproximadamente hasta un pH de 8 sin que se precipite el Cu (II).

Una vez definida las condiciones de trabajo, se lleva a cabo el estudio espectrofotométrico y se observa que los acetatos 0.2 M no absorben a esta concentración y la DA 33 Mm se sale del intervalo de absortividad (ver figura 3.33 y 3.34), por lo que facilita el análisis de la absorción de la formación de complejo DA/Cu(II) a pAc constantes.

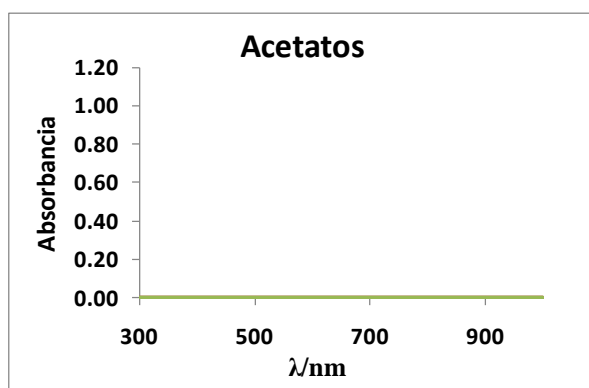


Figura 3.38. Espectros de absorción para Acetatos 0.2 M pH 5.8.

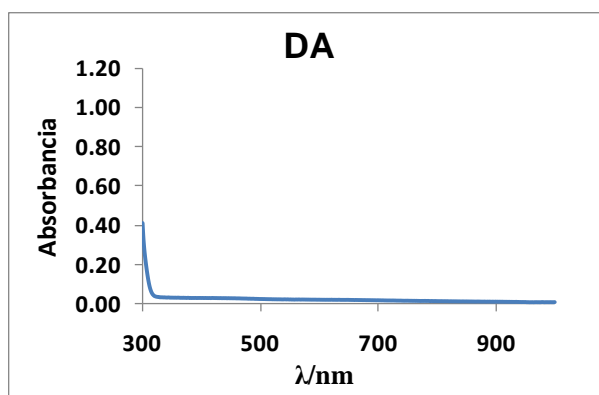


Figura 3.39. Espectros de absorción para DA 33mM pH 5.8.

En las figuras 3.38 y 3.39 se observa que en el intervalo de 300 a 1000 nm no se presenta ninguna señal de absorción tanto de los acetatos como de la DA, sin embargo en la figura 3.40 se muestra el espectro de absorción del Cu (II) en

acetatos y se observa una banda ancha en una longitud de onda de 757 nm con un máximo de absorción de 0.75.

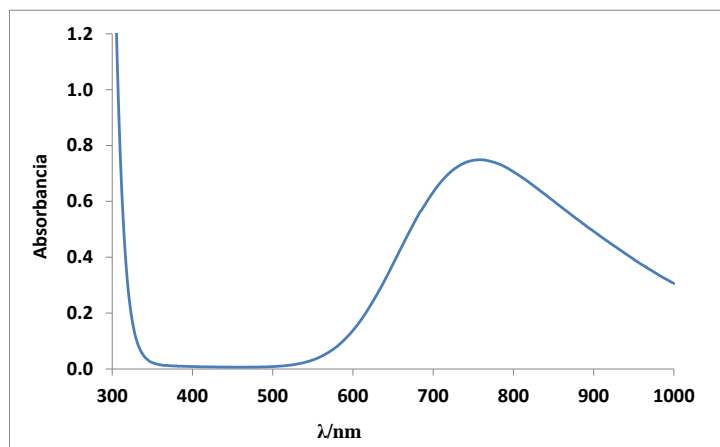


Figura 3.40. Espectros de absorción para Cu(II) 33 mM pH 5.8.

A continuación se presentan los espectros de absorción de Cu (II) con la adiciones de DA a diferentes concentraciones y diferentes pH, con la finalidad de poner en evidencia la formación de los complejos de Cu (II) con DA y confirmar lo ya demostrado en un medio de percloratos, esto se realizó siguiendo la señal de DA y en este apartado se seguirá la señal de Cu (II).

Los resultados obtenidos de la interacción del DA/Cu(II) a un pH 3.6, 4.7 y 5.8 3.41- 3.42, manteniendo constante la concentración de Cu (II) de 33 mM y se varia la concentración de DA desde 4.9mM hasta 83mM.

Se observa al aumentar el pH se ve la formación de una banda de absorción en una longitud de onda de 440 nm y conforme se aumenta la concentración de DA, aumenta la absorbancia (efecto Hiperocrómico) esta banda se asocia a la posible interacción de DA/Cu (II).

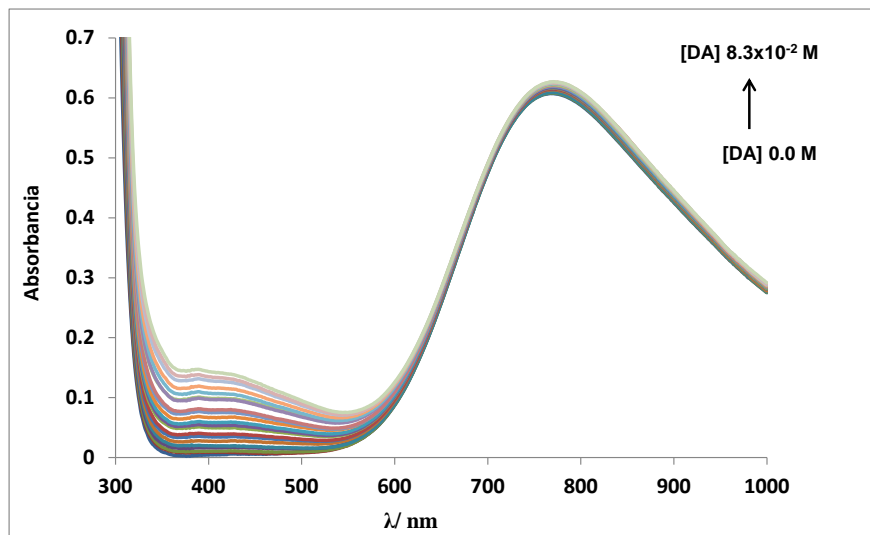


Figura 3.41. Espectros de absorción para DA/Cu(II) en Acetatos a pH 3.6.

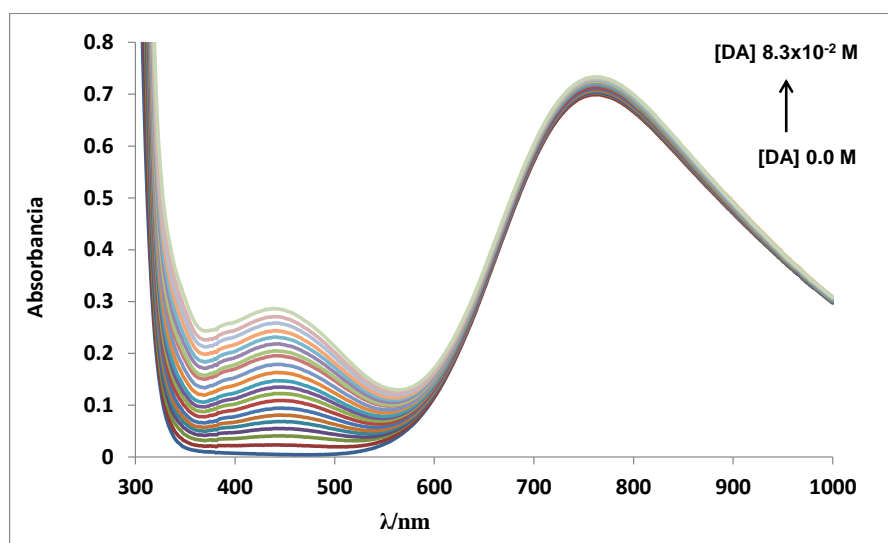


Figura 3.42. Espectros de absorción para DA/Cu(II) en Acetatos pH 4.7



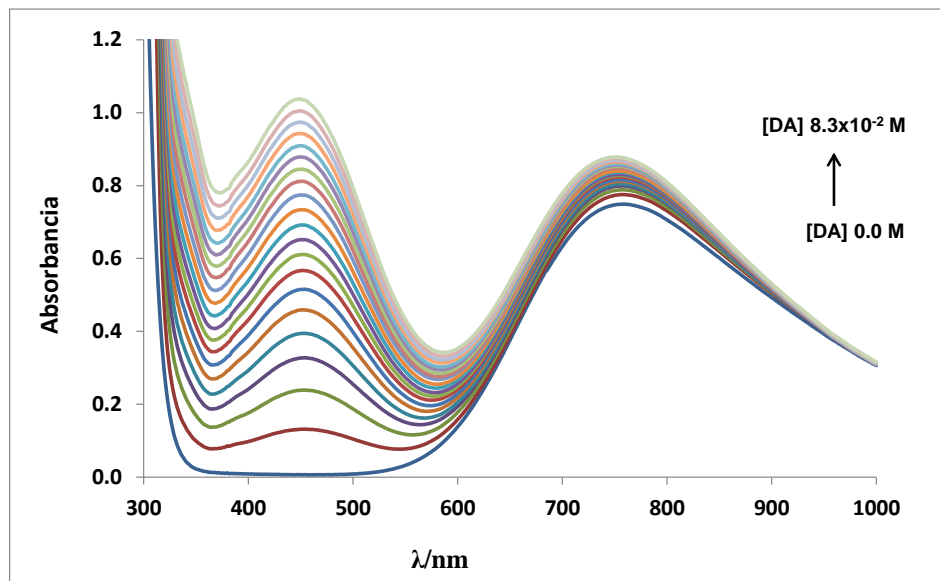


Figura 3.43. Espectros de absorción para DA/Cu(II) en Acetatos pH 5.8.

Se observa que conforme aumenta el pH se aprecia con mayor claridad la formación del complejo de DA/Cu(II), en la figura 3.38. La señal inicia en 450 nm y conforme aumenta la concentración de DA se va recorriendo a longitud de onda hasta 448 nm.

Se calcula la relación estequiometría de la interacción de Cu(II)/DA con base en la figura 3.44 ya que es donde mejor se aprecia el crecimiento de la banda de absorción en 440 nm. Se grafica la absorbancia máxima en función de las relaciones molares de DA/Cu(II), obteniendo como resultado la figura 3.43.

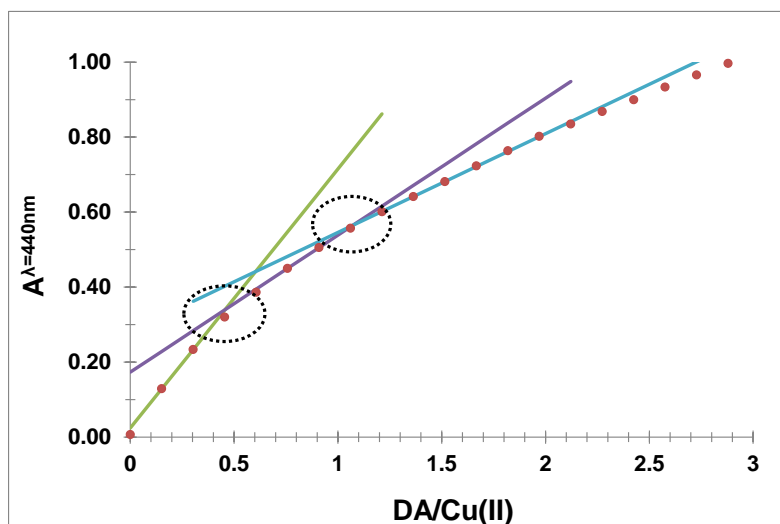
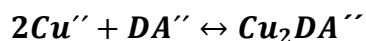


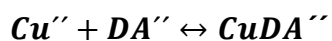
Figura 3.44. Método de relaciones molares para el sistema DA/Cu(II) a 440 nm a pH 5.8, relación molar 1:2 y 1:1.

En la figura 3.44 se observa la formación de los complejos de estequiometría 1:2 y 1:1 por ellos se proponen los siguientes modelos químicos.

- Para la estequiometría 1:2



- Para la estequiometría 1:1

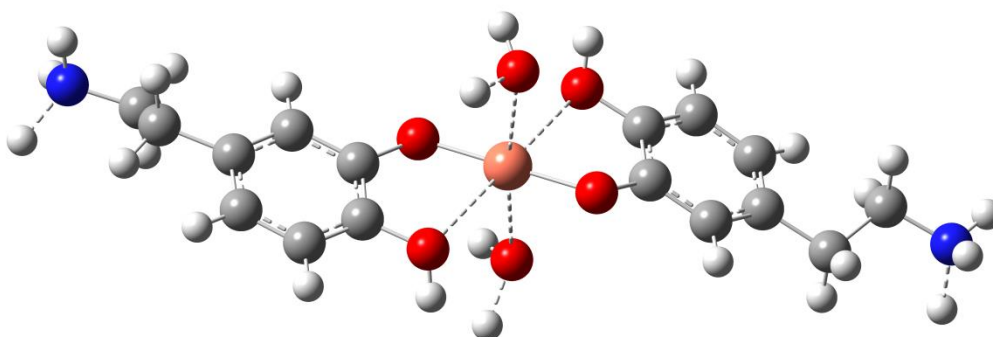
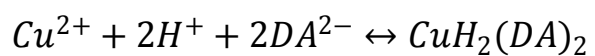
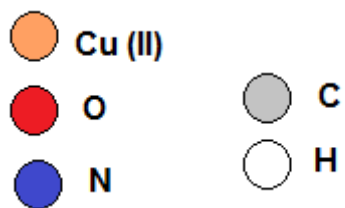


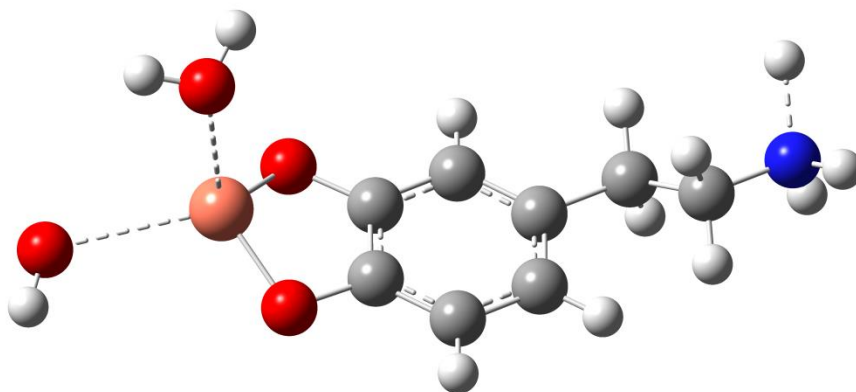
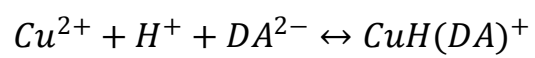
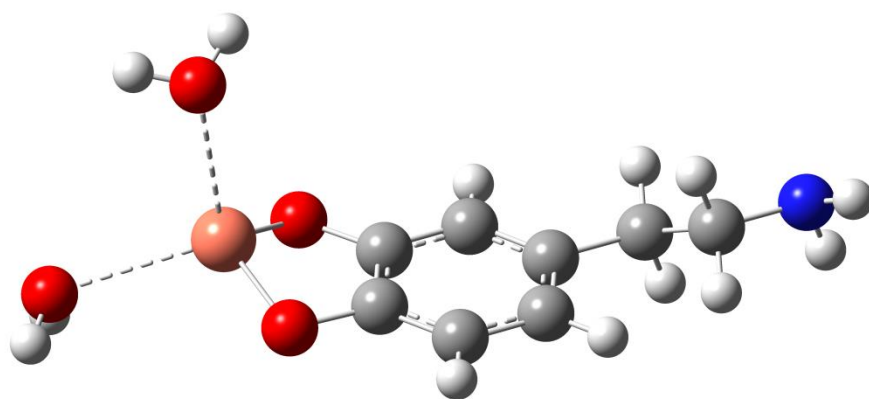
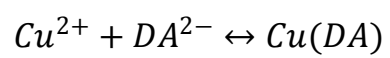
Con estos resultados encontrados se pone en evidencia y se confirma la formación de los complejos de Cu(II) con DA, con la aparición de la banda de absorción en 450. Con lo ya investigado por M.J. Sever y col. [15] en el estudio de la unión de los complejos de Cu(II) con el catecol, se concluye que los complejos formados de Cu(II) con la Dopamina la unión es con el grupo catecol, es decir el cobre esta enlazado por los oxígenos a la Dopamina. Por lo tanto se proponen las siguientes estructuras químicas de los complejos propuestos en la Tabla 3.1.

## Estructuras Químicas propuestas para los complejos

Las siguientes estructuras químicas de los complejos, se obtuvieron con el programa computacional Gauss-View 5.0.8.

Los átomos asignados de acuerdo al color, son los siguientes:





## **CONCLUSIONES**

Se determinó la interacción de Cu (II) /DA por medio de espectrofotometría Uv-Vis y electroquímica empelando la técnica de voltamperometría cíclica.

Se calcularon por primera vez las constantes globales de formación de los complejos binarios de Cu(II)/DA considerando los cuidados necesarios que debe tener el neurotransmisor al trabajar con él.

Con la finalidad de poner en evidencia la formación del complejo se decidió estudiar el sistema en acetato desde pH ácidos a básicos y se observa que conforme aumenta el pH aparece una banda de absorción en 440 nm que va aumentando su absorbancia conforme aumenta la concentración de DA, lo que nos permite concluir que en Acetatos se aprecia con claridad la formación del complejo espectrofotométricamente.

El método de relaciones molare a pH 5.8 permitió proponer una estequiometria del complejo DA/Cu(II) 1:1 y 1:2, proponiendo sus modelos químicos a cada relación molar.

Finalmente se propusieron las estructuras químicas de los complejos formados del Cu (II) con la Dopamina en base al estudio realizado del Cu(II) en un medio de acetatos.

# Capítulo 4

Estudio Espectrofotométrico de

Ni (II)/DA

En el presente capítulo se presentará el estudio de la interacción del Ni(II) con DA en un medio acuoso. A continuación se presentan los resultados obtenidos en relación con el estudio de espectrofotometría.

### Estudio Espectrofotométrico

Se hizo un análisis espectrofotométrico del Ni(II) para conocer su espectro de absorción uv-visible, para poder tener una señal se preparó una solución de Ni(II) 13.8 mM a diferentes valores de pH en una solución de HClO<sub>4</sub> 0.1 M y ajustado con NaOH 2M, los resultados se muestran en la figura 4.1.

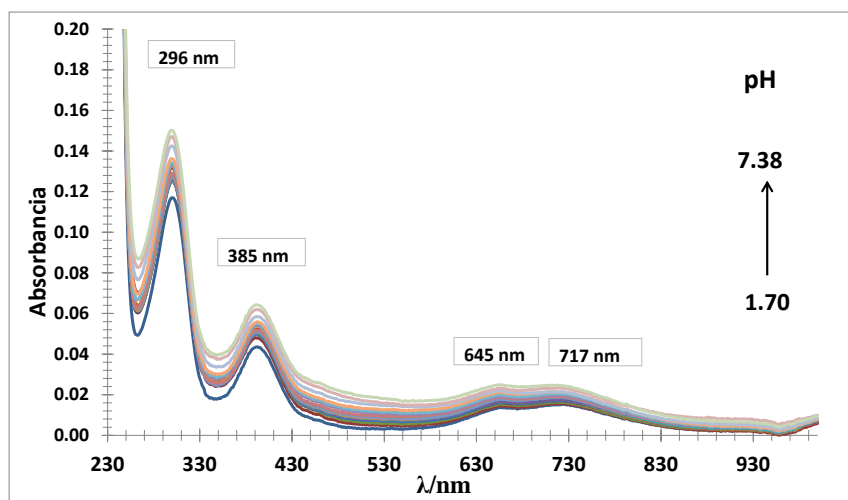


Figura 4.1. Espectros de absorción de Ni(II) 13.8 mM en un intervalo de pH de 1.70 a 7.38.

La figura 4.1 muestra 4 bandas de absorción en 296, 385, 645 y 717 nm, se realizaron dos adiciones más de pH una de 7.78 y 7.98 en los cuales la solución de Ni(II) presenta un ligero precipitado, es por ello que no se presentan en la figura 4.1.

Al igual que el estudio de interacción de Cu(II) con DA, se decide seguir la señal del espectro de absorción de la DA en un orden de 10<sup>-4</sup>M, en la figura 4.2a se muestran los espectros de absorción de la DA 0.433mM y Ni(II) 0.413mM del orden de 10<sup>-4</sup>M.

En la figura 4.2a se muestra el espectro de absorción en de DA en el intervalo de 230-1000 nm obteniendo el máximo de absorción en una longitud de onda de 277 nm con una  $A= 0.97$ , después de una longitud de onda de 300 nm no se observa ninguna señal.

Se efectúa el estudio espectrofotométrico del Ni (II) en un intervalo de 230-1000 nm figura 4.2b donde se observa que a esta concentración de Ni(II) en este intervalo de longitud de onda no se observa señal de absorbancia por lo tanto esta se seguira la señal de Dopamina en un intervalo de longitud de onda de 240 a 1000 nm.

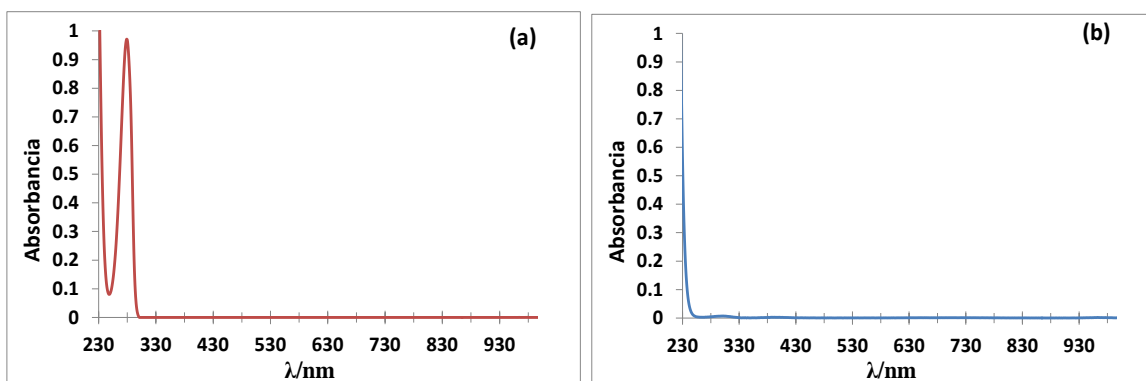


Figura 4.2. (a) DA 0.433 mM y (b) Ni(II) 0.413 mM a pH 4.82.

Para saber si existe una interacción entre la DA y el Ni(II) se prepararon 2 soluciones de pH una de 4.15 y 7.04, los resultados obtenidos se muestran en las figura 4.3(a,b) donde se presentan los espectros de absorción de los diferentes valores de pH de la mezcla Ni(II)/DA.



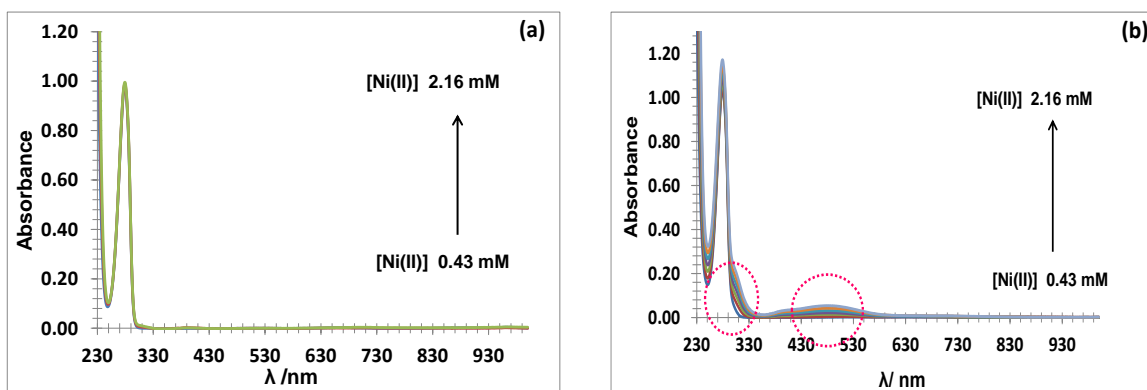


Figura 4.3. Espectros de Absorción de DA 0.430mM con [Ni (II)], de 0.43mM a 2.16mM de (a) pH 4.15 y (b) pH 7.04.

Los espectros de absorción a pH 4.18 (figura 4.3a) no muestran cambios en los espectros de absorción, sin embargo a pH 7.04 (figura 4.3b) se presentan cambios conforme aumenta la relación molar Ni(II)/DA aparece la formación de un hombro aproximadamente en 308 nm y una pequeña banda ancha en 475 nm se observa un crecimiento de esta banda con un máximo de absorción en 0.054.

En la figura 4.4 se muestra un zoom de la figura 4.3a.

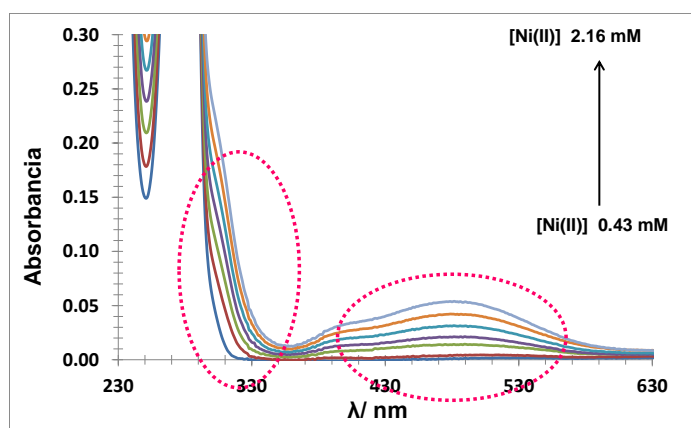
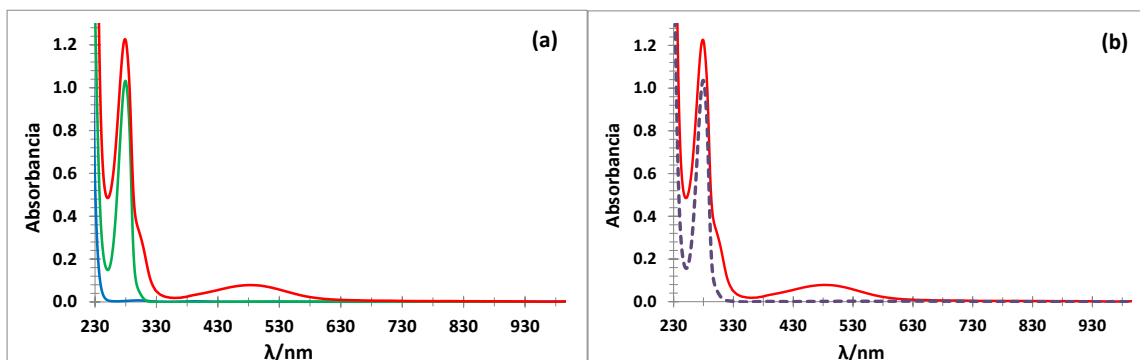


Figura 4.4. Zoom de los espectros de absorción de DA 0.430mM con adiciones de [Ni (II)] de 0.43mM a 2.16mM de pH 7.04.

En la figura 4.4a se observa con mayor claridad la aparición del hombro en 308 nm y la banda ancha en 475 nm, para corroborar la interacción del Ni(II) con la DA en la figura 4.5 se muestran los espectros de absorción por separado del Ni(II), DA y la mezcla de DA con Ni(II) y en la figura 4.4b se muestra el espectro de absorción de la mezcla de DA con Ni(II) y la suma de DA con Ni(II) ( es la suma de la señal de la DA con la señal de Ni(II)).



**Figura 4.5.** A pH 7.23. (a) espectros de absorción de DA 0.433mM (línea verde) Ni (II) 0.415mM (línea azul) y la mezcla de DA con Ni(II) (línea roja) relación molar 1:1 y (b) Relación molar 1:1 de la mezcla de DA con Ni(II) (línea continua roja) y la suma de DA con Ni(II) (línea punteada morada).

La figura 4.5b muestra con claridad que si existe una interacción de Ni(II) con la DA, ya que si no existiera interacción al momento de juntar los espectros de absorción de la suma y mezcla de DA con Ni(II) los espectros de absorción serían iguales, sin embargo se observa la aparición de un hombro en 308 nm y una banda ancha en 475 nm (línea continua roja) además del aumento de absorbancia con respecto a la suma de los espectros de absorción (línea punteada morada), lo que corrobora que está presente otra especie distinta a la DA y Ni(II) y esta especie es el complejo formado entre estas especies.

Con estos resultados se pone en evidencia la interacción del Ni(II) con DA, es importante señalar que en la figura 4.1 no aparece ninguna banda en 475 nm, lo que nos indica que esta banda es la señal del complejo formado de DA/Ni(II).

Se hizo el análisis espectrofotométrico de la mezcla metal-ligando de Ni(II) 0.109 mM y DA 0.215 mM, obteniendo como resultado los espectros de absorción que se muestran en la figura 4.6a y los de Ni (II) 0.216 mM y DA 0.212 mM resultados que muestra la figura 4.6b.

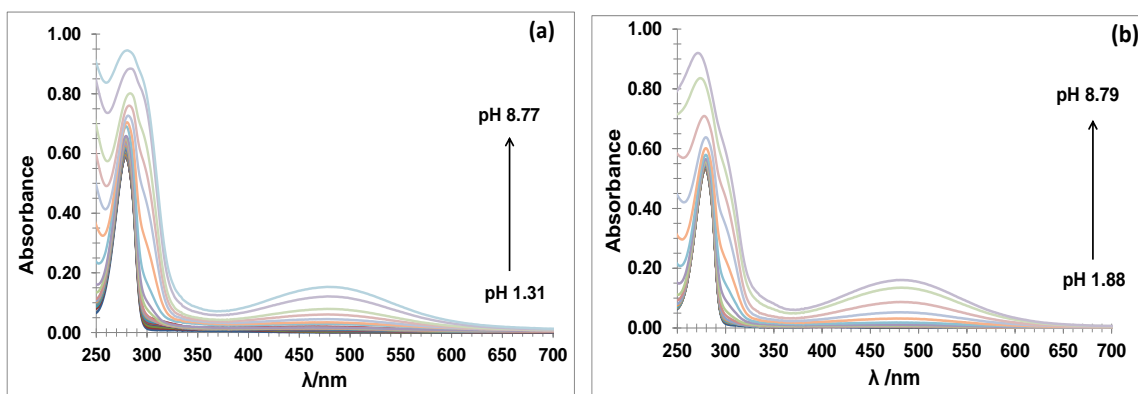


Figura 4.6. Espectros de absorción de pH 1.31-8.79 de (a) Ni(II) 0.109 mM y DA 0.215 mM y (b) Ni(II) 0.216mM y DA 0.212 mM.

La figura 4.6a y 4.6b muestran cambios al aumentar el pH, en ambas relaciones se observa la aparición de un hombro en 305 nm sin embargo también se aprecia el crecimiento de una pequeña banda en 475 nm para ambas figuras.

En la figura 4.7a se muestra el grafico de pH vs Absorbancia de  $\lambda$  305 nm relación molar 1:2 (marcadores rojos) y para 1:1 (marcadores azules) y DA (marcadores verdes), en la figura 4.7b se muestra el grafico de pH vs Absorbancia de  $\lambda$  478 nm relación molar 1:2 (marcadores rojos) y para 1:1 (marcadores azules) y DA (marcadores verdes), con la finalidad de detectar los cambios de pendiente y corroborar la formación del complejo.

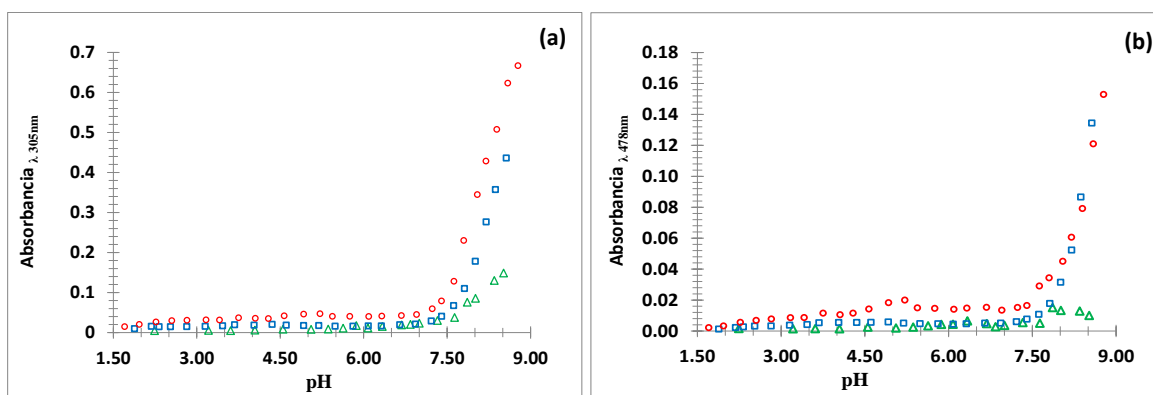
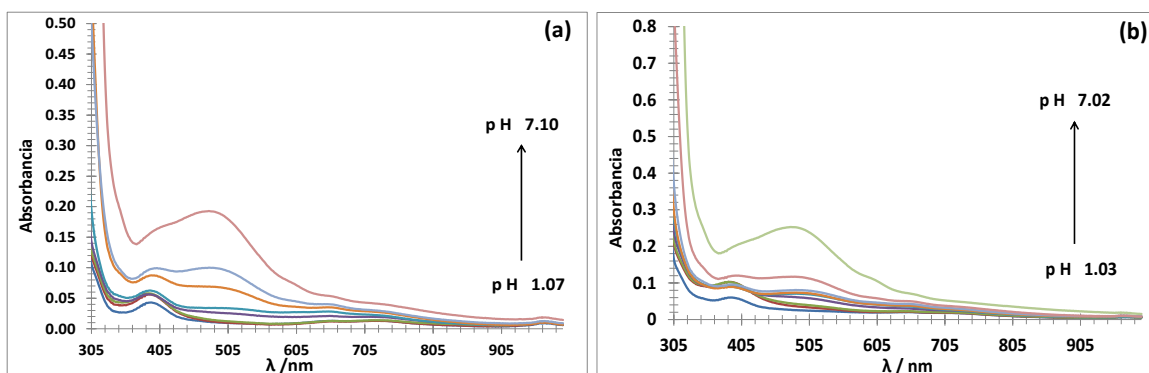


Figura 4.7. pH vs absorbancia y DA 0.212 mM (marcadores verdes) (a)  $\lambda$  305 nm relaciones molares 1:2 (marcadores rojos) y 1:1(marcadores azules) y (b)  $\lambda$  478 nm relaciones molares 1:2 y 1:1

En la figura 4.7a se observa un cambio de pendiente a un pH de 6.65 en ambas relaciones molares en una  $\lambda$  de 305 nm, sin embargo para la DA solita después de un pH de 7 se observa un ligero crecimiento de absorbancia nada relevante comparado con la mezcla de DA con Ni(II), lo que nos indica que después de pH 6.65 espectrofotométricamente empieza la formación del complejo de DA/Ni(II) y en la figura 4.7b para  $\lambda$  de 478 nm se aprecia el cambio de pendiente a un pH 7.4, llegando a la conclusión de que se forma primero un complejo a pH 6.65 y después se empieza a formar otro complejo diferente que es la señal que aparece a una longitud de onda de 478 nm para esta longitud de onda la absorbancia de la DA permanece casi constante, lo que demuestra que efectivamente existe una interacción entre la DA y Ni(II).

Para corroborar que existe una interacción entre la DA y el Ni(II) se realiza el estudio espectrofotométrico a diferentes valores de pH de la concentración de Ni(II) de 4.91 mM con DA 4.77 mM aquí se seguirá la señal del Ni(II) esto se muestra en la figura 4.8a y en la figura 4.8b se muestra la una concentración de Ni(II) de 4.68 mM con DA 9.13 mM . El análisis se realizó hasta un pH de 8.58 sin embargo solo se muestran los espectros de absorción hasta un pH de 7.56 ya que después de estos pH se presentó precipitado en ambas mezclas.



**Figura 4.8. Espectros de absorción de pH 1.07-7.55 de (a) Ni(II) de 4.91 mM y DA 4.77 mM y (b) Ni(II) de 4.68 mM y DA 9.13 mM.**

En la figura 4.8a se observa que conforme aumenta la escala de pH empieza a desaparecer la señal de la banda en 385 nm esta señal pertenece al Nitrato de Niquel ver figura 4.1, después de pH 5.70 inicia la aparición de una banda en 475 nm, en pH 7.10 desaparece en su mayoría la banda de 385 nm y se aumenta la señal de la banda en 475 nm, lo que corrobora con lo obtenido en la figura 4.6, sucede lo mismo con la figura 4.8b conforme aumenta la escala de pH empieza a aparecer la banda en 477 nm.

Para conocer el número de especies que absorben en ambas relaciones molares, se utilizó el software estadístico DATAN [49,50] que da como resultado el número de especies que absorbe con base a los espectros de absorción experimentales, conocido como análisis de componentes principales [51,52] esto se muestra en las figura 4.9a para una relación molar 1:2 y la figura 4.9b para una relación molar 1:1.

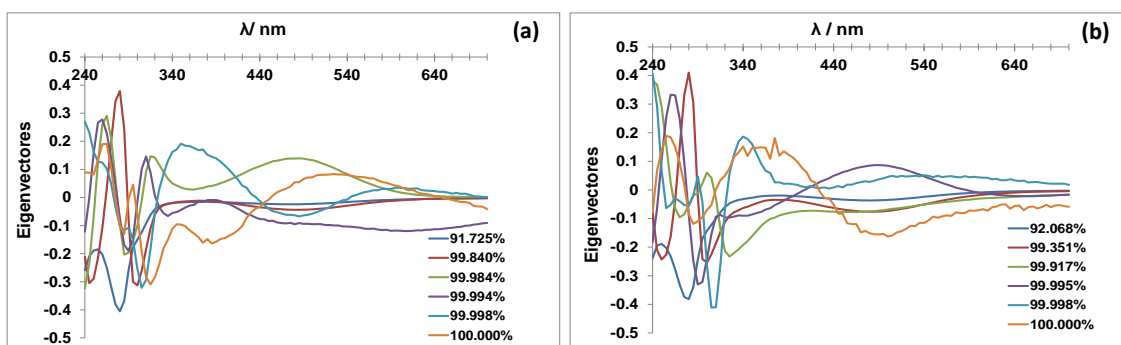


Figura 4.9. Eigenvectores en función de  $\lambda$  de pH 1.31-8.79 (a) Ni(II) 0.109 mM y DA 0.215 mM y (b) Ni(II) 0.216mM y DA 0.212 mM.

La figura 4.9 muestra que absorben entre 5 y 6 especies, ya que el porcentaje de varianza acumulada para 3 cifras significativas nos da un porcentaje del 100%, por lo tanto la propuesta de especies que absorben será de 6.

Los valores de las absorbancias de la relación molar 1:2 y 1:1 fueron alimentados al programa computacional SQUAD[49,50] proponiendo 6 especies que absorben, de las cuales 3 de ellas son DA totalmente protonada ( $H_3DA^+$ ), DA ( $H_2DA$ ) y el  $Ni^{2+}$  y sus coeficientes de absorción molar se fijaron, los cuales fueron calculados previamente y las otras 3 especies son los 3 equilibrios químicos de los complejos de Ni(II)/DA. La Tabla 1 muestra los  $\log\beta$  de los complejos calculados con SQUAD, donde  $\sigma$  es la desviación estándar sobre los datos de absorbancia y  $U$  corresponde a la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos.

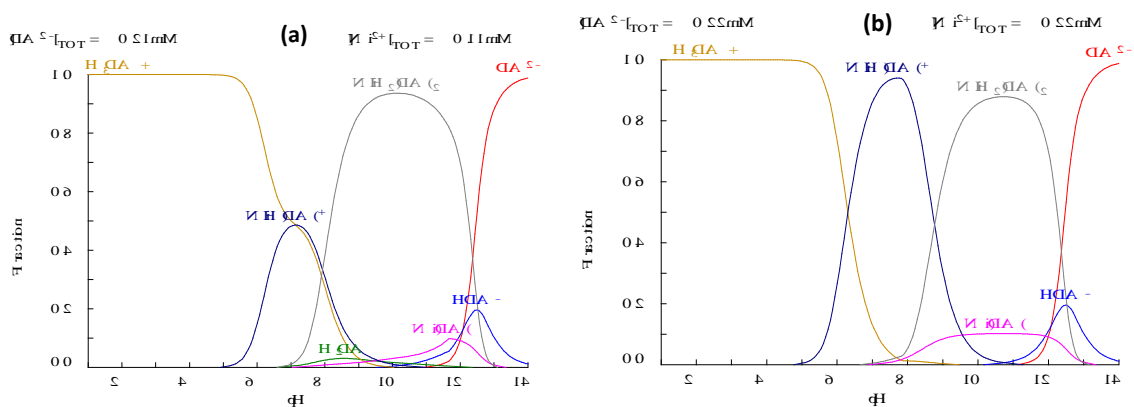
**Tabla 4.1.** Constantes Globales de formación para las especies de DA/ Ni(II) obtenidos utilizando el software computacional SQUAD con una  $\sigma=1.10 \times 10^{-2}$  y

$$U = 5.10 \times 10^{-1}.$$

Equilibrio	log $\beta$
$Ni^{2+} + DA^{2-} \leftrightarrow Ni(DA)$	$13.49 \pm 0.30$
$Ni^{2+} + H + DA^{2-} \leftrightarrow NiH(DA)^+$	$23.05 \pm 0.07$
$Ni^{2+} + 2H + 2DA^{2-} \leftrightarrow NiH_2(DA)_2$	$42.77 \pm 0.06$

Conociendo las constantes globales de Formación de cada uno de los complejos se procede a realizar el cálculo de las fracciones molares de cada una de las especies que intervienen en el sistema Ni(II)/DA con la ayuda del programa computacional MEDUSA, esto con la finalidad de realizar los diagramas de distribución de especies de las relaciones molares 1:1 y 1:2 que se muestra en la figura 10a y 10b.

Las figuras 4.10a y 4.10b describe la fracción molar de las especies en función del pH, donde se observan las zonas de predominio de cada especie que dependen de las concentraciones del metal-ligando.

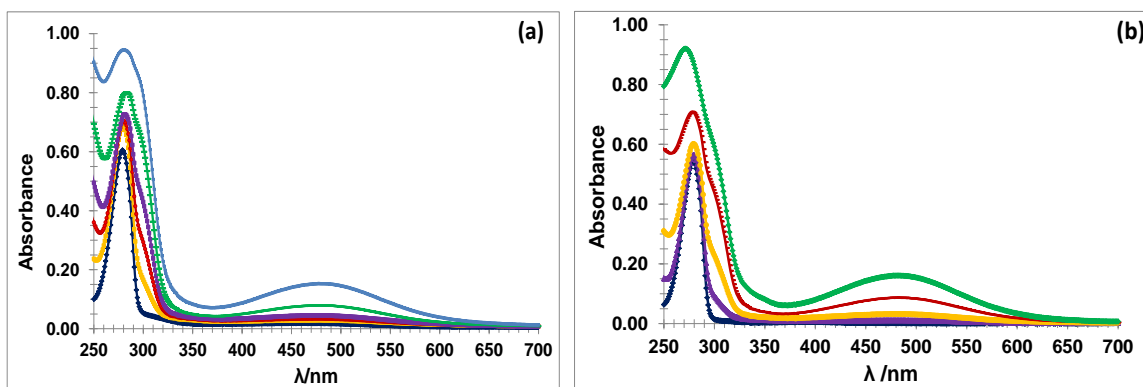


**Figura 4.10.** Diagramas de distribución de especies en función de pH de (a) estequiometría 1:2 y (b) estequiometría 1:1

Para una estequiometría 1:2 (figura 4.10a) en un intervalo de pH 5 a 11 está presente en cantidades pequeñas el complejo  $\text{NiH}(\text{DA})^+$ , también de pH 10.5 en adelante está siempre presente en mínima cantidad el complejo de  $\text{Ni}(\text{DA})$  estos dos complejos nunca predominan en un intervalo de pH sin embargo después de pH 6.5 predomina el complejo de  $\text{NiH}_2(\text{DA})_2$ . Para una estequiometría 1:1 (figura 4.10b) el complejo de  $\text{NiH}(\text{DA})^+$  predomina en un intervalo de pH 5 a 9 y después a pH 7 empieza la formación del complejo  $\text{NiH}_2(\text{DA})_2$  predomina después de pH 9 a 12.5 y finalmente el complejo de  $\text{Ni}(\text{DA})$  nunca predomina y se encuentra en cantidades pequeñas de pH 7 a 13.

Se hizo un ajuste de los datos obtenidos con SQUAD (espectros de absorción teóricos líneas continuas) llegando a una concordancia de los ajustes con los datos experimentales (líneas con marcadores) en un intervalo de pH de 5 a 8.79 para la estequiometría 1:2 (figura 4.10a) y 1:1 (figura 4.10b), en este intervalo porque es donde se pone en evidencia la interacción de  $\text{Ni}(\text{II})/\text{DA}$ .

Donde los espectros de absorción experimentales son los marcadores y los espectros de absorción simulados son las líneas continuas



**Figura 4.11. Resultados del ajuste que reproduce los datos experimentales de la relación molar: (a)1:2 en un intervalo de pH de 4.92 – 8.77 y (b)1:1 en un intervalo de pH de 4.91 – 8.79.**

Se observa que el modelo químico propuesto es bueno tanto para la relación molar 1:2 y 1:1 con respecto a los espectros ajustados con SQUAD y los experimentales.

## Solubilidad del Ni(II) y Ni(II)/DA

En la figura 4.12a se presenta el diagrama de solubilidad del Ni(II) y en la figura 12b el diagrama de solubilidad de los complejos de Ni(II) con Dopamina, estos diagramas fueron construidos con el programa computacional MEDUSA.

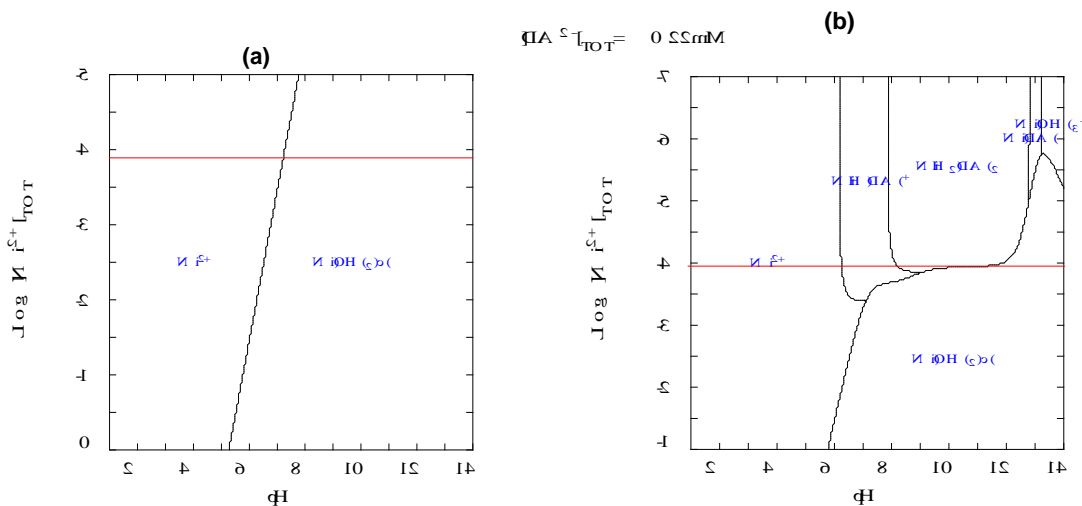


Figura 4.12. Diagramas de solubilidad: (a) Ni(II) y (b) mezcla de Ni(II) con DA.

En la figura 4.12a se observa que para una concentración de Ni(II) del orden de  $10^{-4}$  M el Ni (II) permanece soluble hasta un pH aproximadamente de 7 y cuando está en presencia de DA figura 4.12b su solubilidad aumenta hasta un pH de 9.5 , lo que nos indica que cuando está formando complejos el Ni(II) con la DA aumenta su solubilidad.

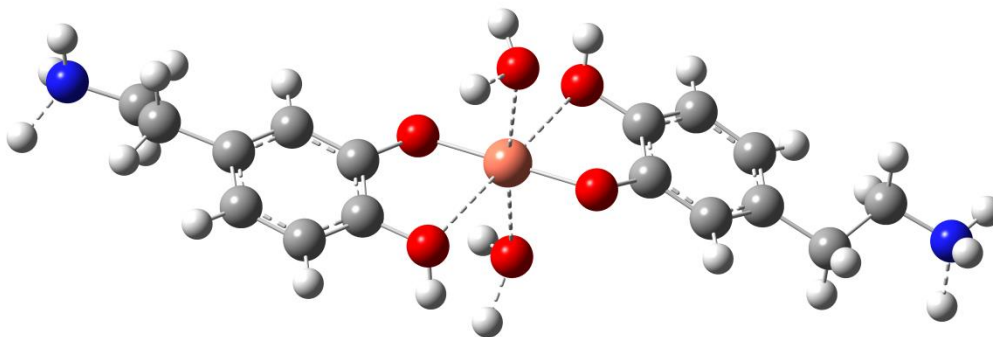
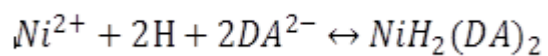
A continuación se proponen las estructuras químicas de los complejos formados de Ni(II) con Dopamina, al igual que en el capítulo 3 con base a la investigación de M.J. Sever y col. [15] suponemos que el Ni(II) se está uniendo por el grupo catecol y también Kiss y col. [11, 13] dicen que el Ni(II) se une a la L-Dopa por la parte de los Oxígenos.

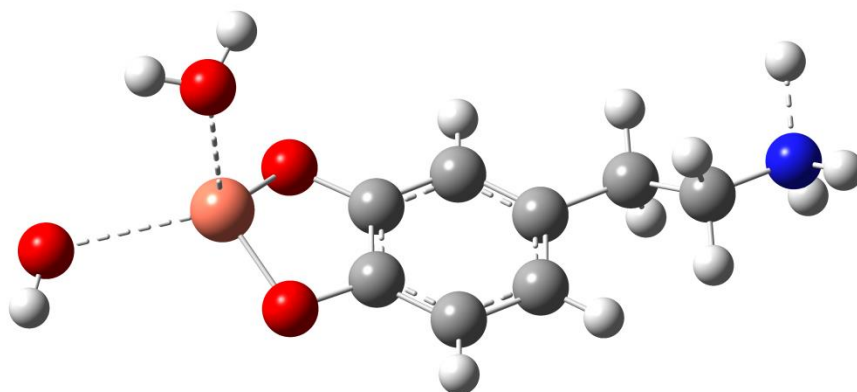
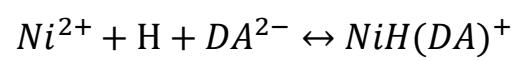
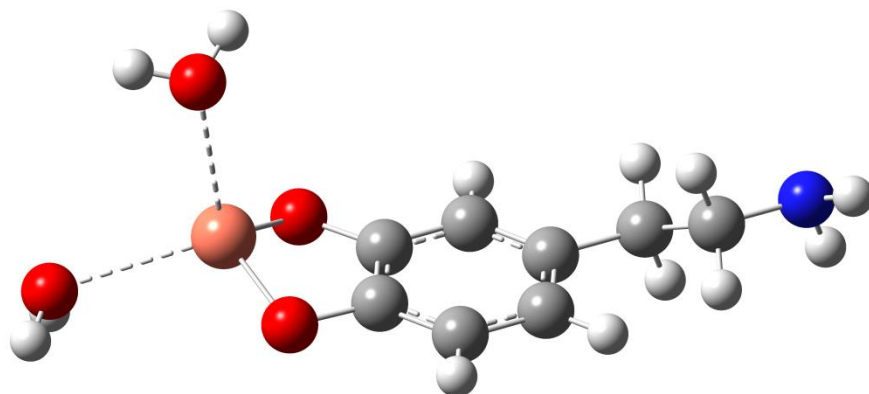
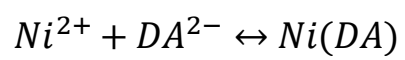


## Estructuras Químicas propuestas para los complejos

Las siguientes estructuras químicas de los complejos, se obtuvieron con el programa computacional Gauss-View 5.0.8.

Los atomos asignados de acuerdo al color, son los siguientes:





## **Conclusiones**

Se calcularon por primera vez las constantes de formación de los complejos de DA con Ni(II) en medio acuoso por el método espectrofotométrico y se demostró que el Ni(II) cuando está en presencia de DA la escala de solubilidad aumenta.

También se propusieron las estructuras químicas de los complejos formados de Ni(II) con DA uniéndose por los oxígenos.

# Capítulo 5

Estudio Espectrofotométrico

Zn (II)/DA

En el presente capítulo se presentara el estudio de la interacción del Zn(II) con DA en un medio acuoso. A continuación se presentan los resultados obtenidos en relación con el estudio de espectrofotometría seguido de un electroquímico de la mezcla de Zn(II) con DA.

## Estudio Espectrofotométrico

Dado que el Zn (II) es incoloro y no presenta señal de absorción UV-visible, se realizó directamente el análisis espectrofotométrico de la mezcla de DA con el Zn(II) para saber si existe una interacción entre ellos.

En la figura 5.1 se observa la interacción del Zn(II) con la DA se analizaron dos valores de pH 5.4 y 8.6, en la figura 5.1a se muestra el pH 5.4 y en la 5.1b el pH de 8.6.

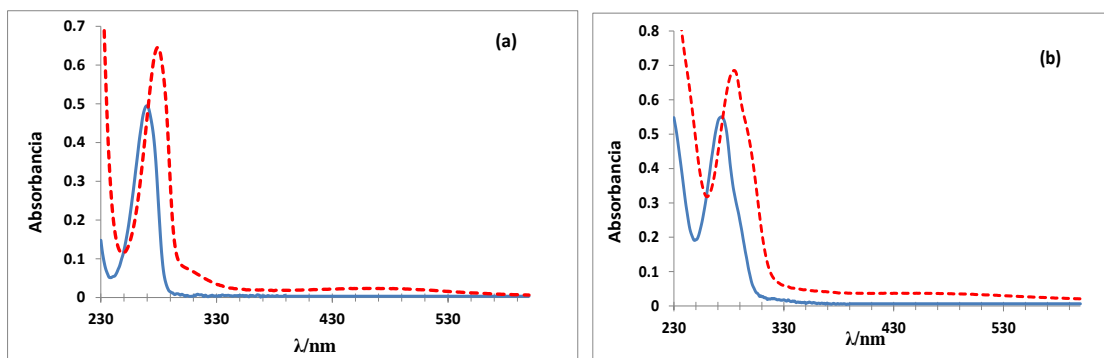


Figura 5.1. Espectros de absorción de la DA 0.22mM (línea azul continua) y la mezcla de DA 0.22mM y Zn (II) 0.11 mM (línea roja punteada) a pH: (a) 5.4 y (b) 8.6.

La figura 5.1 muestra con claridad que si existe una interacción de Zn(II) con la DA, ya que si no existiera interacción al momento de juntar los espectros de absorción de la DA y la mezcla de DA con Zn(II) los espectros de absorción serían iguales, sin embargo se observan cambios en los espectros, en ambos casos los espectros de absorción de la sima de DA con Zn(II) aumenta su absorbancia y existe un desplazamiento batocrómico de la banda, lo que corrobora que está presente otra especie distinta a la DA y Zn(II) y esta especie es la interacción entre ellas.

Con estos resultados se pone en evidencia la interacción del Zn(II) con DA.

Se hizo el análisis espectrofotométrico de la mezcla metal-ligando de Zn(II) 0.109 mM y DA 0.215 mM, obteniendo como resultado los espectros de absorción que se muestran en la figura 5.2a y los de Zn (II) 0.216 mM y DA 0.212 mM resultados que muestra la figura 5.2b.

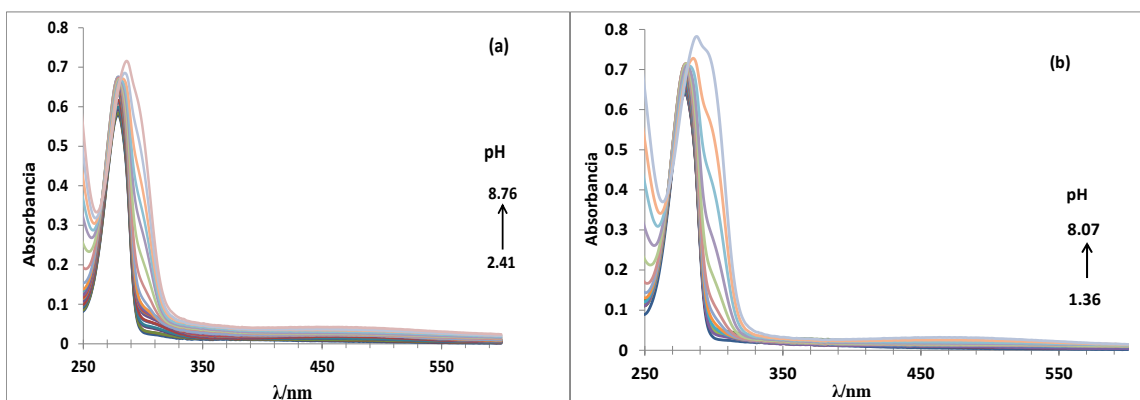


Figura 5.2. Espectros de absorción de pH 1.31-8.79 de (a) Zn(II) 0.11 mM y DA 0.22mM y (b) Zn(II) 0.22 mM y DA 0.22mM.

La figura 5.2a y 5.2b muestran cambios al aumentar el pH, en ambas relaciones se observa la aparición de un hombro en 305 nm sin embargo también se aprecia el crecimiento de una pequeña banda en 478 nm para ambas figuras.

En la figura 5.3a se muestra el grafico de pH vs Absorbancia de  $\lambda$  305 nm relación molar 1:2 (marcadores rojos) y para 1:1 (marcadores azules) y DA (marcadores verdes), en la figura 5.3b se muestra el grafico de pH vs Absorbancia de  $\lambda$  478 nm relación molar 1:2 (marcadores rojos) y para 1:1 (marcadores azules) y DA (marcadores verdes), con la finalidad de detectar los cambios de pendiente y corroborar la formación del complejo.

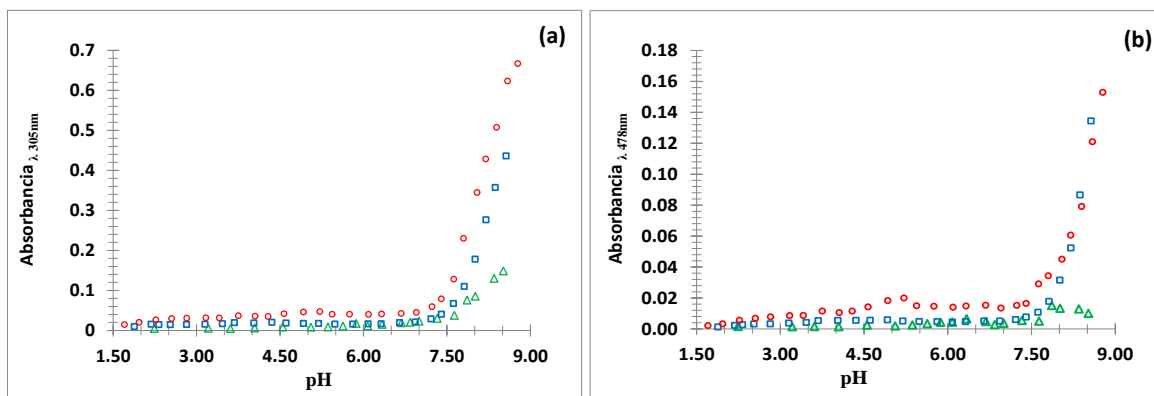


Figura 5.3. pH vs absorbancia y DA 0.212 mM (marcadores verdes) (a)  $\lambda$  305 nm relaciones molares 1:2 (marcadores rojos) y 1:1(marcadores azules) y (b)  $\lambda$  478 nm relaciones molares 1:2 y 1:1

En la figura 5.3a se observa un cambio de pendiente a un pH de 6.65 en ambas relaciones molares en una  $\lambda$  de 305 nm, sin embargo para la DA solita después de un pH de 7 se observa un ligero crecimiento de absorbancia nada relevante comparado con la mezcla de DA con Zn(II), lo que nos indica que después de pH 6.65 espectrofotométricamente empieza la formación del complejo de Zn(II)/DA y en la figura 5.3b para  $\lambda$  de 478 nm se aprecia el cambio de pendiente a un pH 7.4, llegando a la conclusión de que se forma primero un complejo a pH 6.65 y después se empieza a formar otro complejo diferente que es la señal que aparece a una longitud de onda de 478 nm para esta longitud de onda la absorbancia de la DA permanece casi constante, lo que demuestra que efectivamente existe una interacción entre la DA y Zn(II).

Para conocer el número de especies que absorben en ambas relaciones molares, se utilizó el software estadístico DATAN [49,50] que da como resultado el número de especies que absorbe con base a los espectros de absorción experimentales, conocido como análisis de componentes principales [51,52]. esto se muestra en las figura 5.4a para una relación molar 1:2 y la figura 4.9b para una relación molar 1:1.

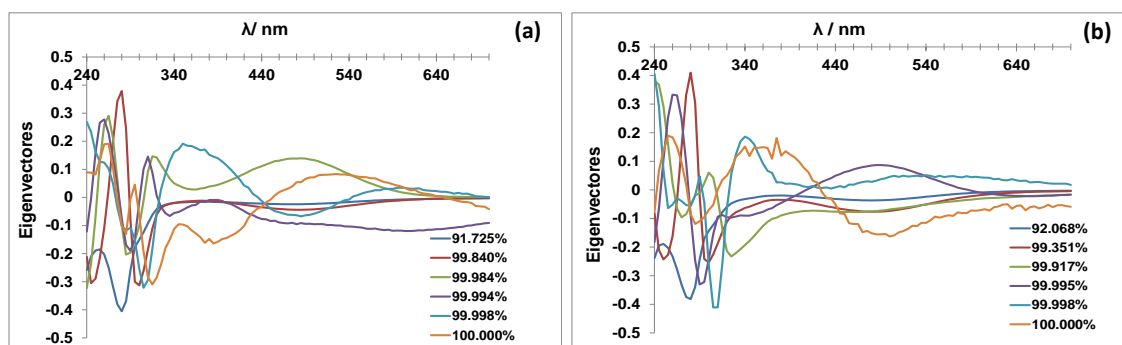


Figura 5.4. Eigen vectores en función de  $\lambda$  de pH 1.31-8.79 (a) Zn (II) 0.11 mM y DA 0.22mM (b) Zn (II) 0.22 mM y DA 0.22mM.

La figura 5.4 muestra que absorben entre 5 y 6 especies, ya que el porcentaje de varianza acumulada para 3 cifras significativas nos da un porcentaje del 100%, por lo tanto la propuesta de especies que absorben será de 6.

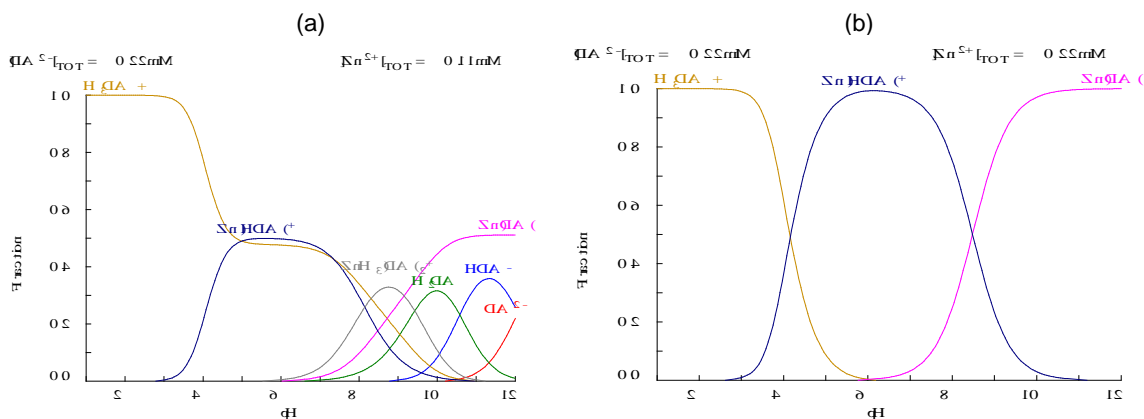
Los valores de las absorbancias de la relación molar 1:2 y 1:1 fueron alimentados al programa computacional SQUAD [19,20] proponiendo 6 especies que absorben, de las cuales 3 de ellas son DA totalmente protonada ( $H_3DA^+$ ), DA ( $H_2DA$ ) y el  $Ni^{2+}$  y sus coeficientes de absorción molar se fijaron, los cuales fueron calculados previamente y las otras 3 especies son los 3 equilibrios químicos de los complejos de Zn(II)/DA. La Tabla 1 muestra los  $\log\beta$  de los complejos calculados con SQUAD, donde  $\sigma$  es la desviación estándar sobre los datos de absorbancia y  $U$  corresponde a la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos.

**Tabla 5.1.** Constantes Globales de formación para las especies de Zn(II)/DA obtenidos utilizando el software computacional SQUAD con una  $\sigma=5.78 \times 10^{-3}$  y  $U= 9.72 \times 10^{-2}$ .

Equilibrio	log $\beta$
$Zn^{2+} + DA^{2-} \leftrightarrow Zn(DA)$	<b>18.84 ± 0.03</b>
$Zn^{2+} + H + DA^{2-} \leftrightarrow ZnH(DA)^+$	<b>27.32 ± 0.03</b>
$Zn^{2+} + 2H + 2DA^{2-} \leftrightarrow ZnH_2(DA)_2$	<b>54.73 ± 0.04</b>

Conociendo las constantes globales de Formación de cada uno de los complejos se procede a realizar el cálculo de las fracciones molares de cada una de las especies que intervienen en el sistema Zn(II)/DA con la ayuda del programa computacional MEDUSA [22], esto con la finalidad de realizar los diagramas de distribución de especies de las relaciones molares 1:1 y 1:2 que se muestra en la figura 5.5a y 5.5b.

Las figuras 5.5a y 5.5b describe la fracción molar de las especies en función del pH, donde se observan las zonas de predominio de cada especie que dependen de las concentraciones del metal-ligando.



**Figura 5.5.** Diagramas de distribución de especies en función de pH de (a) estequiometría 1:2 y (b) estequiometría 1:1



Para una estequiometría 1:2 (figura 5.5a) en un intervalo de pH 3 a 10 está presente en el complejo  $\text{ZnH}(\text{DA})^+$ , también de pH 6 en adelante está siempre presente en mínima cantidad el complejo de  $\text{Zn}(\text{DA})$  estos dos complejos nunca predominan en un intervalo de pH al igual que el complejo de  $\text{ZnH}_2(\text{DA})_2$ . Para una estequiometría 1:1 (figura 5.5 b) el complejo de  $\text{ZnH}(\text{DA})^+$  predomina en un intervalo de pH 3 a 11 y después a pH 8.5 empieza la formación del complejo  $\text{Zn}(\text{II})/\text{DA}$  predomina después de pH 9 a 12.5 .

Se hizo un ajuste de los datos obtenidos con SQUAD (espectros de absorción teóricos líneas continuas) llegando a una concordancia de los ajustes con los datos experimentales (líneas con marcadores) en un intervalo de pH de 5 a 8.79 para la estequiometría 1:2 (figura 5.6a) y 1:1 (figura 5.7b), en este intervalo porque es donde se pone en evidencia la interacción de  $\text{Zn}(\text{II})/\text{DA}$ .

Donde los espectros de absorción experimentales son los marcadores y los espectros de absorción simulados son las líneas continuas.

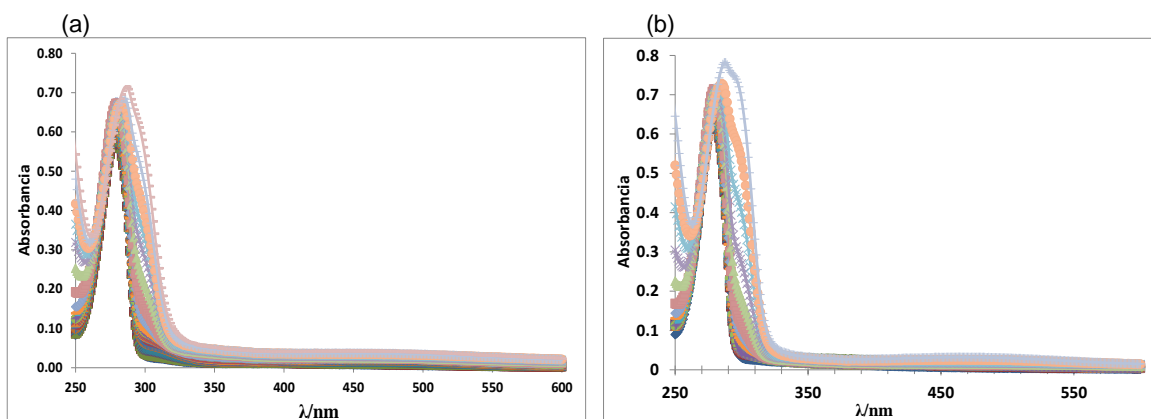


Figura 5.6. Resultados del ajuste que reproduce los datos experimentales de la relación molar: (a) 1:2 en un intervalo de pH de 2.41 – 8.76 y (b) 1:1 en un intervalo de pH de 1.36 – 8.07.

Se observa que el modelo químico propuesto es bueno tanto para la relación molar 1:2 y 1:1 con respecto a los espectros ajustados con SQUAD y los experimentales.

## Solubilidad del Zn(II) y Zn(II)/DA

En la figura 5.7a se presenta el diagrama de solubilidad del Zn(II) y en la figura 5.7b el diagrama de solubilidad de los complejos de Zn(II) con Dopamina, estos diagramas fueron construidos con el programa computacional MEDUSA.

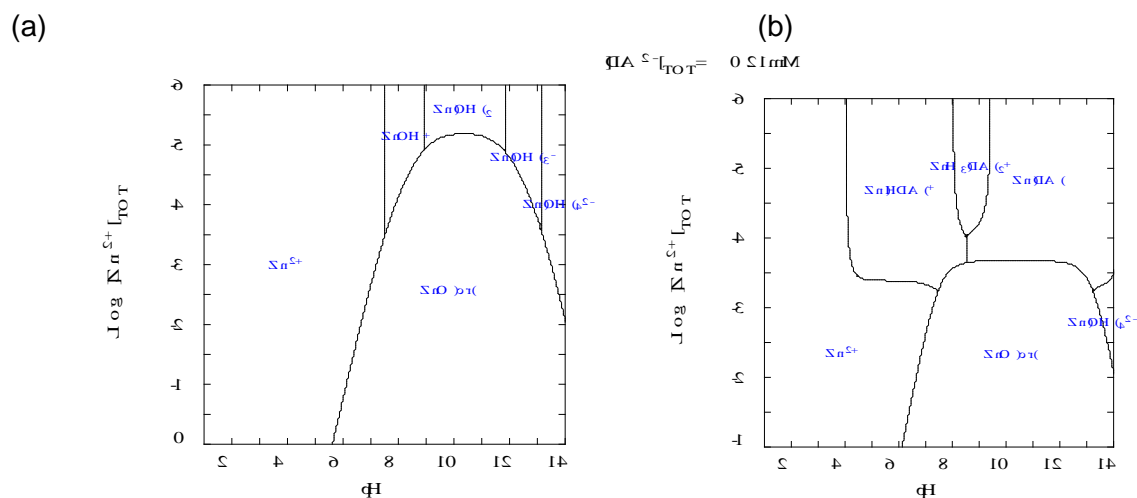


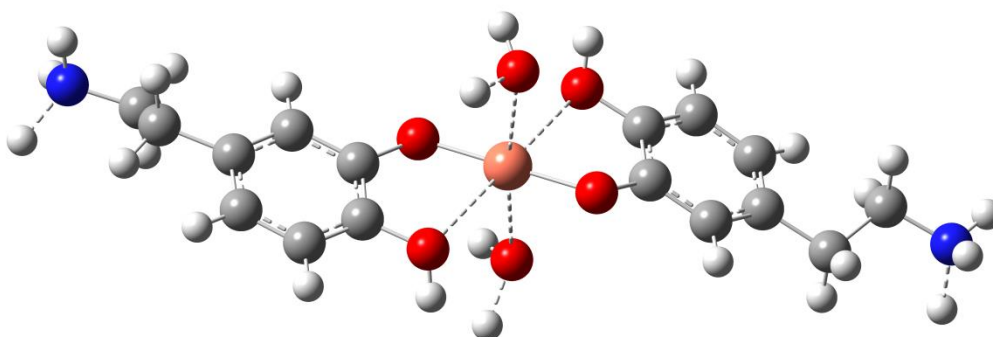
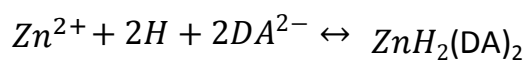
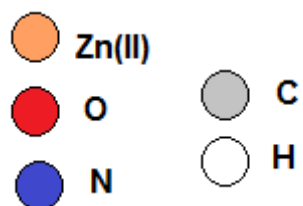
Figura 5.7. Diagramas de solubilidad: (a) Zn(II) y (b) mezcla de Zn(II) con DA.

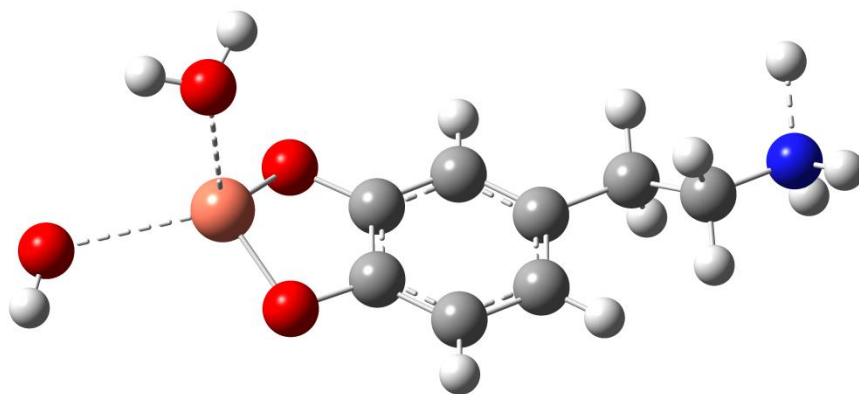
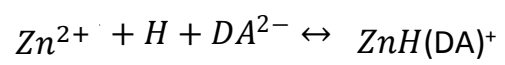
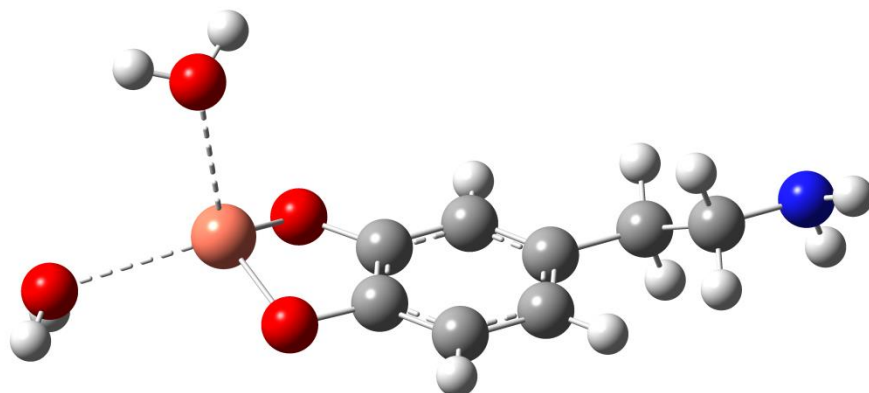
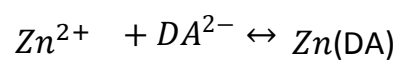
En la figura 5.7a se observa que para una concentración de Zn(II) del orden de  $10^{-4}$  M el Zn (II) permanece soluble hasta un pH aproximadamente de 7 y cuando está en presencia de DA figura 5.7b su solubilidad aumenta hasta un pH de 9.5 , lo que nos indica que cuando está formando complejos el Zn(II) con la DA aumenta su solubilidad.

## Estructuras Químicas propuestas para los complejos

Las siguientes estructuras químicas de los complejos, se obtuvieron con el programa computacional Gauss-View 5.0.8.

Los átomos asignados de acuerdo al color, son los siguientes:





## **Conclusiones**

Se calcularon por primera vez las constantes de formación de los complejos de DA con Zn(II) en medio acuoso por el método espectrofotométrico. También se demostró que el Zn(II) en presencia de la Dopamina aumenta la escala de solubilidad.

También se propusieron las estructuras químicas de los complejos formados de Zn(II) con DA uniéndose por los oxígenos.

## CONCLUSIONES

- Se calcularon los pKa de la DA en un medio de percloratos 0.1 M y acetatos 0.2 M, en el estudio espectrofotométrico se observó que las constantes de acidez en ambos medios, son estadísticamente similares y no influye el medio en el que se llevó a cabo el estudio. Sin embargo para el estudio electroquímico es de importancia el medio en el que se hace el estudio, ya que es un método donde se implica la oxidación y reducción de la DA. Se apreciaron diferencias en su forma de los voltamperogramas.
- También se observó que tanto en medio de percloratos como de acetatos, el potencial del pico anódico se desplaza a valores más negativos conforme aumenta el pH, se atribuye este efecto a la desprotonación de la DA y esto a su vez favorece el proceso de oxidación del neurotransmisor.
- Se describió la importancia del Cu(II), Ni(II) y Zn(II) como componentes químicos que resultan imprescindibles para muchos procesos del organismo humano. Se construyeron los diagramas de solubilidad de los metales, en donde se aprecia, que para una concentración del orden de  $10^{-4}$  M, permanecen solubles hasta un pH aproximadamente de 5 para el Cu(II) y de 6 para el Ni(II) y el Zn(II).
- Se determinó la formación de los complejos de Cu (II) /DA por medio de espectrofotometría Uv-Vis y electroquímica empleando la técnica de voltamperometría cíclica se comprobó la interacción del Cu(II) con la DA.
- Con la finalidad de poner en evidencia la formación del complejo de Cu(II) con DA, se decidió estudiar el sistema en acetato desde pH ácidos a básicos y se observa que conforme aumenta el pH aparece una banda de absorción en 440 nm que va aumentando su absorbancia conforme aumenta la concentración de DA, lo que nos permite concluir que en Acetatos se aprecia con claridad la formación del complejo espectrofotométricamente.

- Se calcularon por primera vez las constantes de formación de los complejos de DA con Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en medio acuoso por el método espectrofotométrico, considerando los cuidados necesarios que debe tener el neurotransmisor al trabajar con él. Y se demostró que el Cu(II), Ni(II) y Zn(II) cuando están en presencia de DA su escala de solubilidad aumenta.
- También se propusieron las estructuras químicas de los complejos formados de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con DA uniéndose por los oxígenos del grupo catecol.

## PERSPECTIVAS

- ✓ Proponer cual es el mejor medio para inyectar un fármaco y que se le acerque de manera preferente a la DA, para que sirva de acarreador.
- ✓ Buscar las condiciones en que el Cu(II) se le va acercar más a la DA, para propiciar su arrastre a nivel biológico.
- ✓ Proponer una formulación que contenga distintos ligantes a la DA, ponerlo en una disolución ácida, como los ácidos gástricos y analizar cuál de estos ligantes hace que la DA sea arrastrada por el cobre y pase sin ningún problema la membrana celular y para optimizar algún fármaco con esta información.
- ✓ Proponer un acarreador de DA que la lleve a donde uno la quiere y bajo un cambio de condiciones de pH empiece a liberar DA y serviría para el control de enfermedades, como el Parkinson.

## REFERENCIAS

- [1] A. Slivka and G. Cohen, Hydroxyl Radical Attack on Dopamine, *J. Biol. Chem.* 29 (1985) 154-166.
- [2] A. Napolitano, A. Pezzella, and G. Prota., New Reaction Pathways of Dopamine under Oxidative Stress Conditions: Nonenzymatic Iron-Assisted Conversion to Norepinephrine and the Neurotoxins 6-Hydroxydopamine and 6,7-Dihydroxytetrahydroisoquinoline, *Chem. Res. Toxicol.* 12 (1999) 1090-1097.
- [3] E. L. Cavalieri, K.M. Li, N. Balu, M. Saeed, P. Devanesan, S. Higginbotham, J. Zhao, M. L. Gross, E. G. Rogan. Catechol ortho-quinones: the electrophilic compounds that form depurinating DNA adducts and could initiate cancer and other diseases, *Carcinogenesis* 23 (2002) 1071-1077.
- [4] A.E. Sánchez, S. Corona, G. Alarcón, A. Rojas, M.T. Ramírez, M.A. Romero, Spectrophotometric study on the stability of dopamine and the determination of its acidity constants, *Spectrochim. Acta A*, 59 (2003) 3193-3203.
- [5] W.J. Barreto, R. G Barreto., S. Ponzoni, Y. Kawano, E. Di Mauro, H.A. Magosso, W. P. Silva *Monatshefte*, Preparation and Characterization of a Stable Semiquinone-Iron Complex, *Chemie*, 136 (2005) 701–712.
- [6] H. Siegel, A. Sigel., Metal ions in environment and biology, *J. Indian Chem. Soc.*, 77 (2000) 501-509.
- [7] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*, Oxford University Press, New York 1991.
- [8] M. DiDonato, B. Sarkar, Copper transport and its alterations in Menkes and Wilson diseases, *Biochim. Biophys. Acta*, 1360 (1997) 3-16.
- [9] Lorenzo P., Moreno A., Lizasoain I., Leza J.C., Moro M.A., Portoles A., Velázquez, *Farmacología Básica y Clínica*, Ed. Medica Panamericana 18a edición, (2008) 101-102.
- [10] A. Carlsson., The occurrence, distribution and physiological role of catecholamines in the nervous system. *Pharmacol Rev.*, 11 (1959) 490-493.
- [11] T. Kiss., A. Gergely, Complexes of 3,4-Dihydroxyphenyl Derivatives I Copper(II) Complexes of DL-3,4-dihydroxyphenylalanine, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 51-59.



- [12] C. C. Chiang, I. C. Paul, A.G. Anastassiou, S. W. Eachus, Copper Complexes of Dopa. Control of the Bonding Mode, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1638-1639.
- [13] T. Kiss y A. Gergely, Copper(II) and Nickel(II) Ternary Complexes of L-Dopa and Related Compounds, *J. Inorg. Biochim. Acta*, 25 (1985) 247-259.
- [14] V. Zelano, O. Zerbinati y G. Ostacoli, Ternary Cu(II) complexes formation with L-DOPA or Dopamine and valine, leucine, phenylalanine and threonine in aqueous solución, *Annali di Chimica*, 78 (1988) 273-283.
- [15] M.J. Sever, J.J. Wilker, Visible absorption spectra of metal–catecholate and metal–tironate complexes, *Dalton Trans.*, (2004) 1061–1072.
- [16] S. Mansoor, Mixed Metal complexes of Copper(II), Nickel(II) and Zinc (II) Involving Dopa and Dopamine, *Int. J. of ChemTech Res.*, 2 (2010) 640-645.
- [17] A. Napolitano, A. Pezzella, and G. Prota., New Reaction Pathways of Dopamine under Oxidative Stress Conditions: Nonenzymatic Iron-Assisted Conversion to Norepinephrine and the Neurotoxins 6-Hydroxydopamine and 6,7-Dihydroxytetrahydroisoquinoline, *Chem. Res. Toxicol.*, 12 (1999) 1090-1097.
- [18] Silvia Corona-Avenidaño, Georgina Alarcón-Angeles, Giselle A. Rosquete-Pina, Alberto Rojas-Hernandez, Atilano Gutierrez, M. Teresa Ramírez-Silva, Mario Romero-Romo and Manuel Palomar-Pardave. New insights on the nature of the chemical species involved during the process of dopamine deprotonation in aqueous solution: Theoretical and experimental study, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 1640-1647.
- [19] D. Legget, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York, 1995.
- [20] D. J. Leggett and W. A. E. McBryde, General Computer Program for the Computation of Stability Constants from Absorbance Data, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1065-1070.
- [21] James N. Miller y Jane C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta edición, Ed. Prentice Hall, (2000) 49-51.
- [22] Puigdomenech *Inorganic Chemistry*, Royal Institute of Technology, 100 44, Stockholm, Sweden, <http://www.inorg.kth.se>.
- [23] G. Alarcón-Ángeles, B. Pérez-López M. Palomar-Pardave, M.T. Ramírez-Silva, S. Alegret, A. Merkoçi. *Carbon*, 46, (2008), 898-906.

- [24] H. Siegel, A. Sigel., Metal ions in environment and biology, J. Indian Chem. Soc., 77 (2000) 501-509.
- [25] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life, Oxford University Press, New York 1991.
- [26] M. DiDonato, B. Sarkar, Copper transport and its alterations in Menkes and Wilson diseases, Biochim. Biophys. Acta, 1360 (1997) 3-16.
- [27] Gary Foulds. Nickel 1987-1989, Coordination Chemistry Reviews., 169 (1998) 3-127.
- [28] B.G. Malmström, J. Leckner, The chemical biology of copper, Curr. Opin. Chem. Biol., 2 (1998) 286-292.
- [29] I. Bertini, L. Messori, M.S. Viezzoli, Handbook of Metal–Ligand Interactions in Biological Fluids in: G. Berthon (Ed.), Bioinorganic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1995, pp. 156.
- [30] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, Multicopper Oxidases and Oxygenases, Chem. Rev., 96 (1996) 2563-2605.
- [31] C.D. Vulpe, S. Packman, Cellular Copper Transport, Annu. Rev. Nutr.,15 (1995) 293-322.
- [32] B. Sarkar, Copper transport and its defect in Wilson disease: characterization of the copper-binding domain of Wilson disease ATPase, J. Inorg. Biochem., 79 (2000) 187-191.
- [33] Diane R. Smith. Copper 1996, Coordination Chemistry Reviews., 172 (1998) 457-573.
- [34] T. Kiss y A. Gergely. Journal Inorg. Biochim. Acta 25 (1985), 247-259.
- [35] Olivares M, Uauy R. Copper as an essential element. Am. J. Clin. Nutr.,63 (1996) 79 1S-6S.
- [36] A. Pasquerello y col., Science , 291 (2001) 856.
- [37] Peter C. Bull y col. Nature Genetics., The Wilson disease gene is a putative copper transporting P–type ATPase similar to the Menkes gene., 5 (1993), 327 – 337.
- [38] Dizionario etimológico essenziale della lingua italiana. Milán: Aldo Garzanti, 1979.

- [39] Bernard A. L. Nicoulaud, Arnold J. Bloom., Nickel Supplements Improve Growth when Foliar Urea is the Sole Nitrogen Source for Tomato., *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 123 4 (1998) 556-559.
- [40] P.W. Jolly y G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I, Organickel Complexes*, Academic Press, 1974.
- [41] F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, 2006, 945-957.
- [42] W. Maret, *BioMetals*, 14 (2001) 187.
- [43] Rubio, D. González Weller, R. E. Martín-Izquierdo, C. Revert, I. Rodríguez y A. Hardisson. El zinc: oligoelemento esencia C., *Nutr. Hosp.* 22 1 (2007) 101-107.
- [44] H. Sigel et al., *Chem. Soc. Rev.*, (1994) 83.
- [45] S. Mansoor, Mixed Metal complexes of Copper(II), Nickel(II) and Zinc (II) Involving Dopa and Dopamine, *Int. J. of ChemTech Res.*, 2 (2010) 640-645.
- [46] C. Bamberger, A.A. Suñer, Determinación de formación de complejos, I parte general, in: *Comisión Nacional de Energía Atómica*, Buenos Aires, 1966.
- [47] V. M. S. Gil, N. C. Oliveira, On the Use of the Method of Continuous Variations, *J. Chem.Educ.*, 67 (1990) 473-478.
- [48] A. Rojas, N. Rodríguez, M. T. Ramírez, R.Moya, Distribution Diagrams and Graphical Methods to Determine or to Use the Stoichiometric Coefficients of Acid-Base and Complexation Reactions, in: A. Innocenti, *Stoichiometry and Research-The Importance of Quantity in Biomedicine*, Published In Tech., Mexico, 2012, pp. 287-310.
- [49] H. Cartwright, Determination of the dimensionality of spectroscopic data by submatrix analysis, *J. Chemometrics* , 1 (1987) 111-120
- [50] R. Tauler, A. Smilde y B. Kowalski, Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution, *J. Chemometrics*, 9 (1995) 31-58.
- [51] M. Maeder, Evolving Factor Analysis for the Resolution of Overlapping Chromatographic Peaks, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 527-530.
- [52] H.R. Keller y D.L. Massart, Peak purity control in liquid chromatography with photodiode-array detection by a fixed size moving window evolving factor analysis, *Anal. Chem* , 246 (1991) 379- 390.

[53] D. Legget, Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Plenum Press, New York, 1995.

[54] D. J. Leggett and W. A. E. McBryde, General Computer Program for the Computation of Stability Constants from Absorbance Data, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1065-1070.

[55] M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez-Silva, G. Alarcón-Ángeles, Silvia Corona Avendaño, Mario Romero-Romo, Giselle Rosquete-Pina., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 609 (2007) 17–26.

# Apéndices

---

# APÉNDICE 1

## La constante de Equilibrio Químico

La condición de equilibrio de una reacción química (Ec.1) se alcanza cuando la velocidad de formación de los productos  $v_1$  es igual a la velocidad con la que se regeneran los reactivos  $v_2$  (Ec.2 y 3).



$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad (\text{Ec.2})$$

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d \quad (\text{Ec.3})$$

Haciendo la consideración anterior, es posible deducir que el cociente del producto de las concentraciones de los productos respecto al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos corresponde a un valor conocido como la **constante de equilibrio K**. (Ec.4)

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{Ec.4})$$

Es importante aclarar que la expresión anterior es válida formalmente a dilución infinita; es decir, en condiciones ideales. En sistemas reales, la consta de equilibrio debe expresarse en términos de las actividades de las especies involucradas en la reacción (Ec.5).

$$K = \frac{[a]_C^c [a]_D^d}{[a]_A^a [a]_B^b} \quad (\text{Ec.5})$$

---

<sup>1</sup> a,b,c y d son los coeficientes estequiométricos de las especies químicas A,B,C y D respectivamente.

La actividad  $a$  (Ec.6) está definida por el producto de la concentración de la especie química y su coeficiente de actividad ( $\gamma$ ), el cual, conforme a la ecuación extendida de Debye-Hückel (Ec.7) está en función de la fuerza iónica  $I$  (Ec.8) y de la temperatura; así como las propiedades particulares de la especie y del disolvente.

$$a = \gamma \cdot c \quad (\text{Ec.6})$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i B I^{1/2}} \quad (\text{Ec.7})$$

Donde:

A y B son constantes que dependen del disolvente y de la temperatura y  $a_i$  un parámetro semiempírico que tiene en cuenta el tamaño del ión.

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (\text{Ec.8})$$

La fuerza iónica es adimensional

$z_i$ : número de carga del ión  $i$

$c_i$ : es la concentración del ión  $i$

Conforme a lo anteriormente expuesto, es importante destacar que si la fuerza iónica y la temperatura se mantienen fijas, el coeficiente de actividad será constante y en consecuencia la constante de equilibrio podrá expresarse en términos de concentración, especificando las condiciones impuestas. Dependiendo del tipo de reacción química a la que haga referencia, la constante de equilibrio recibe en ocasiones un nombre específico cuyo uso se ha generalizado (Tabla 1).

**Tabla 1.** Ejemplos de notación especial de algunas constantes de equilibrio de uso común.

Equilibrio	Tipo de Equilibrio	Notación	Notación
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	ácido-base	$K_w$ :	Constante de disociación del agua.
$H_iA^z \leftrightarrow H^+ + H_{(j-i)}A^{(z-1)}$	ácido-base	$K_a$ :	Constante sucesiva de disociación de un ácido.
$H_2O + B^z \leftrightarrow HB^{(z+1)} + OH^-$	ácido-base	$K_b$ :	Constante sucesiva de hidrólisis de una base.
$M^z + nL^w \leftrightarrow ML_n^{(z-nw)}$	complejos	$\beta_n$ :	Constante de formación global.
$M_kX_m \leftrightarrow KM^z + mX^{\left(\frac{kz}{m}\right)}$	solubilidad	$K_{ps}$ :	Constante del producto de solubilidad.

La constante de equilibrio es la expresión matemática que representa la condición de equilibrio, conteniendo información relevante acerca de la estequiometría y desplazamiento neto de la reacción (reactivos o productos); así como del principio de Le Chatelier. Consecuentemente es de gran utilidad para explicar, modificar, y proponer diversos métodos analíticos y sintéticos. En este sentido, su determinación ha sido de interés general y permanente en diversas áreas del conocimiento.

1. *Química Física*, Atkins, 6ta ed., Ed. Omega, Barcelona, 1999 Cap. 10: *Electroquímica de Equilibrio*. 10.2 *Actividades iónicas. La ley Limite de Debye-Hückel. La ley de Debye-Hückel generalizada.*

2. *Physical Chemistry*, Atkins, 8 ed., WH Freeman and Co, Oxford University Press, 2006 Cap. 5: *Simple Mixtures*. 5.9. *The activities of ions in solution The Debye-Hückel. Limited Law.*

3. *Fisicoquímica Básica*, W Moore, Ed. Prentice Hall, 1986. *Electroquímica de iones en solución.*



---

## APÉNDICE 2

### Programa SQUAD

Para llevar a cabo la determinación de las constantes de formación de cada una de las especies químicas, se ha desarrollado una serie de programas computacionales, los cuales requieren una propiedad que se mide experimentalmente. Un ejemplo de ello es el programa computacional SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data).

SQUAD es un programa creado por Legget escrito en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio a partir de un modelo químico propuesto (puede ser dependiente o independiente del pH), a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferentes composiciones químicas del sistema.

Para el cálculo de las constantes, el programa emplea una aproximación de mínimos cuadrados, mediante el algoritmo de Gauss-Newton

$$U = \sum_{I=1}^J \sum^{NW} (A^{T}_{i,k} - A^{E}_{i,k})^2$$

Donde:

I = todas las soluciones.

NW = todas las longitudes de onda.

$A^{T}_{i,k}$  = absorbancia calculadas por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A^{E}_{i,k}$  = absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer, para lo cual SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar ( $\epsilon$ ) por especie presente y determina la concentración de cada uno empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto reproduce la información experimental alimentada son los siguientes:

- ❖ Parámetro de correlación.
- ❖ Desviación estándar sobre los datos de absorbancia ( $\sigma_{\text{datos}}$ ) y de las constantes ( $\sigma_{\text{cte}}$ ).
- ❖ Desviación estándar por espectro ( $\sigma_{\text{esp}}$ ).
- ❖ Desviación estándar de sobre los coeficientes de absorptividad molar ( $\sigma_{\text{coef}}$ ).

$\sigma_{\text{datos}}$  es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto, por lo que para obtener datos confiables se espera que esta desviación este dentro del intervalo de  $\pm 0.0001$  a  $\pm 0.0004$ .

Cabe considerar que el análisis estadístico depende en gran medida de la precisión del equipo empleado, la cantidad de datos alimentados al programa y sobre todo de la complejidad del sistema que se estudia.

El proceso de selección del mejor modelo químico no se basa solamente en la obtención de los mejores parámetros estadísticos, también se debe verificar la consistencia del mismo. Es decir, que los coeficientes de absorptividad molar calculados para cada una de las especies sean congruentes con el comportamiento experimental y que las especies refinadas puedan predominar bajo las condiciones experimentales trabajadas.

Aunque comúnmente se utiliza la palabra “refinar” para referirse a un modelo que converge bien en SQUAD, en realidad la cantidad de trabajo que existe detrás de esta palabra es mayor a la que aparenta. Esto se debe a que el experimentador debe cambiar el modelo químico propuesto para refinar cada uno de ellos y analizar la consistencia de los refinamientos obtenidos con los resultados experimentales. Así, un “refinamiento” de la especiación de un sistema implica cientos de corridas diferentes del programa.

---

## APÉNDICE 3

### Corrección de pH considerando la eficiencia del Electrodo

Los valores de pH que se obtiene experimentalmente son corregidos, por medio de la eficiencia del electrodo, utilizando la ecuación 1

$$pH_{corr} = \left[ pH_{exp} + \frac{(pH_{cal} - pH_{exp})}{pH_{cal}} \right] E_f \dots\dots\dots 1$$

Donde:

$pH_{corr}$  es el valor de pH corregido.

$pH_{exp}$  es el valor de pH observado durante el experimento.

$pH_{cal}$  es el valor de pH al cual se realizó la calibración.

$E_f$  es el valor de eficiencia del electrodo.

Todos los valores de pH se corrigen con esta fórmula.

---

# APÉNDICE 4

## Voltamperometría Cíclica

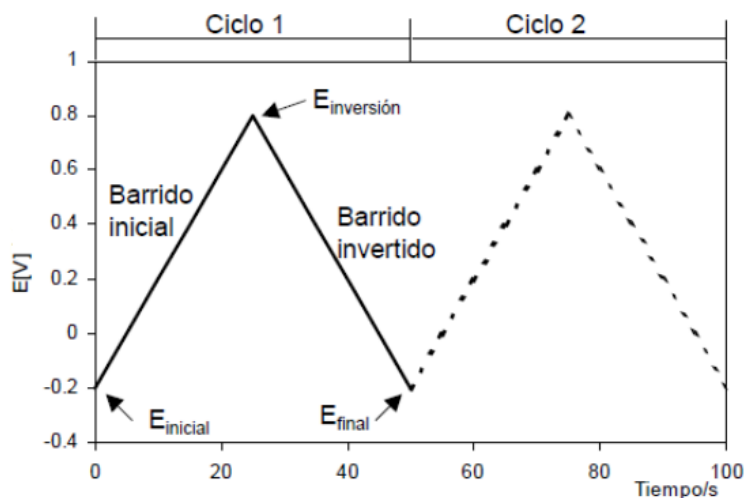
La Voltamperometría Cíclica (VC), es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de medir sus parámetros electroquímicos ha resultado en una amplia utilización en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análogo a un espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía.

### Fundamentos de Voltamperometría cíclica.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual está sumergido en una solución electrolítica, y mide la corriente resultante. El potencial del electrodo trabajo ( $E_T$ ) está controlado contra un electrodo de referencia (Ag/AgCl). El potencial controlado el cual es aplicado a través de estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido lineal de potencial con una forma triangular. Esta señal de excitación de potencial barre el potencial de electrodo entre los dos valores, algunas veces llamado de switching. La señal de excitación ocasiona el primer potencial de barrido en sentido anódico, por ejemplo en la figura 1, se muestra el gráfico de potencial en función del tiempo, donde el potencial inicial ( $E_{inicial}$ ) es en  $-0.2$  hasta  $0.8$  V en el cual la dirección del barrido es invertida ( $E_{inversión}$ ), causando una barrido catódico, regresando al potencial original ( $E_{final}$ ) en  $-0.2$  V.

La velocidad de barrido ( $v$ ) se refleja en la pendiente de la línea de potencial inicial y del potencial de inversión.

Un segundo ciclo es indicado por la línea de inicio, además se pueden realizar una serie de ciclos sucesivos de acuerdo a las necesidades del experimento.



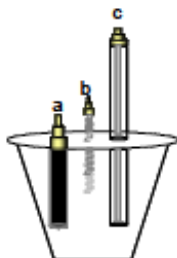
**Figura 1.** Representación típica de la señal de excitación para la VC de onda triangular.

La voltamperometría cíclica (VC) requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, un voltaje para convertir a corriente para medir el resultado de la corriente, y un graficador XY o un osciloscopio para exponer el voltamperograma.

Los potencióstatos modernos utilizan un sistema de tres electrodos. El potencióstato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, el potencióstato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea afectado por la reacción(s) que se lleve a cabo en la interface electrodo-solución.

El electrodo de trabajo es donde se lleva a cabo la reacción de interés. La corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo esta proporcionada por el electrodo auxiliar (contra electrodo) y el electrodo de referencia tiene un potencial conocido, constante y completamente insensible a la composición de solución del estudio, por lo tanto este electrodo nos proporciona una diferencia de potencial con respecto a la solución de estudio.

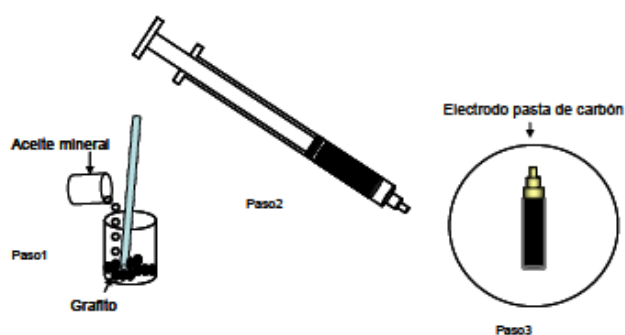
La celda electroquímica consiste de un contenedor de vidrio con una tapa con orificios para introducir los electrodos y el nitrógeno para remover el oxígeno de la solución burbujeando con gas  $N_2$ , se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de pasta de carbón(a), un alambre de Pt como contra electrodo (b) y como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (c). Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente de  $25^{\circ}C$ , esto se muestra en la figura 2.



**Figura2.** Celda electroquímica típica, a) electrodo de trabajo, b) contra electrodo, c) electrodo de referencia.

### **Fabricación de electrodo de trabajo.**

El electrodo de pasta de grafito (esquema1), se hizo con una mezcla de grafito/ aceite mineral en una relacionen peso 1/1(paso 1), la pasta resultante, se compacto utilizando un jeringa (paso2), finalmente el electrodo fue cortado y se adapto un conector (paso3), ver figura 3.



**Figura 3.** Construcción electrodo pasta de grafito.

Referencias. 1.Bard J. Allen. "Electrochemical Methodos". Fundamentals and Aplications. Edit. John Wiley & Sons. Canadá (1980) 169.

# APÉNDICE 5

## Espectroscopia

### Radiación Electromagnética

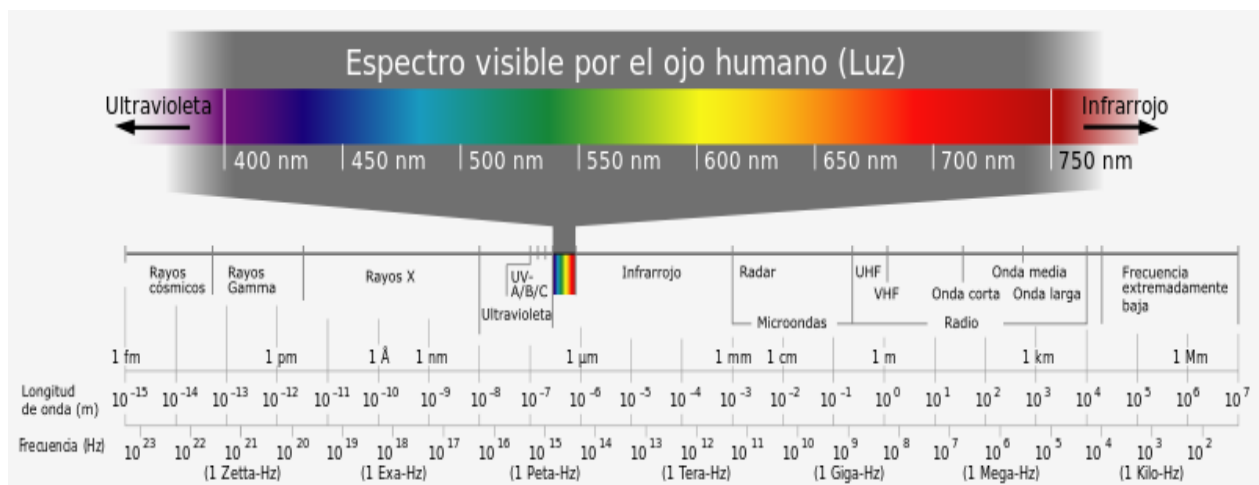
En primer lugar consideraremos los espectros de absorción en general. La radiación electromagnética, de la cual la luz es una subclasificación, suele caracterizarse en el modelo ondulatorio por su frecuencia,  $\nu$ , que es el número de ondas por segundo, o su longitud de onda,  $\lambda$ , que es la distancia entre las ondas.

El producto de la frecuencia y la longitud de onda es la velocidad de la luz,  $c$ , que es una constante  $c = \lambda\nu$ . En el modelo cuántico, la radiación electromagnética se supone compuesta de unidades individuales de energía (que son las partículas de luz), denominadas cuantos o fotones; su energía se relaciona mediante la ecuación  $E = h\nu$ . Dado que  $c = \lambda\nu$ , tal ecuación se puede transformar en:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:  $h$  es la constante de Planck. Esta ecuación establece que la energía de un fotón es directamente proporcional a la frecuencia de la radiación, e inversamente proporcional a la longitud de onda. La tabla 1 presenta el espectro de radiación electromagnética.

**Tabla 1.** Espectro de la radiación electromagnética.



### **Análisis cuantitativo por absorción de radiación electromagnética**

En estudios cuantitativos de absorción, un haz de radiación pasa a través de una muestra y se mide en seguida la intensidad de la radiación transmitida. La radiación que absorbe la muestra se determina comparando la intensidad del haz transmitido cuando no hay muestra. El poder radiante (intensidad) de un haz transmitido cuando no hay muestra. El poder radiante (intensidad) de un haz colimado es proporcional al número de fotones por segundo que pasan por unidad de sección transversal. Si los fotones que chocan con la muestra tienen una energía igual a la que se requiere para originar un cambio de energía cuantificada, puede haber absorción. La cantidad de energía radiante absorbida depende de la probabilidad del cambio de energía implicado. Así pues, la absorción disminuye el poder radiante de la radiación transmitida.

### **Espectrofotometría UV-vis.**

La espectrofotometría de absorción fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicó al análisis cuantitativo y la determinación de estructuras, La espectrofotometría UV-vis supera en costo y sencillez al resto de métodos ópticos de análisis cuantitativo y es también una técnica auxiliar útil para la elucidación de estructuras.

La región del ultravioleta se divide en 2 partes: ultravioleta próximo o cercano (que comprende de 200 a 400 nm del espectro electromagnético) y el ultravioleta lejano o de vacío (10 a 200 nm). Este último presenta el inconveniente de que el oxígeno atmosférico absorbe en esa región y por ello no es considerado en el análisis por espectrofotometría UV-vis. La división entre las regiones ultravioleta próximo y el visible (400 a 800 nm aproximadamente) se debe a que el ojo humano sólo puede percibir las radiaciones de onda por encima de 400 nm.

Cuando una onda electromagnética de cierta longitud de onda incide sobre una sustancia, la fracción de la radiación absorbida es función de la concentración de la sustancia que atraviesa el rayo de luz y del espesor de la muestra, que también se llama longitud de paso óptico. La compensación de la reflexión y la absorción en la ventana puede evitarse definiendo  $I_0$  como el poder de radiación que pasa a través de una muestra testigo (blanco) contenida en la misma celda de la muestra.



La transmitancia (T) se define como la relación de las intensidades de la radiación no absorbida, I, y de la radiación incidente. De esta forma:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La absorbancia (A) es el logaritmo del recíproco de la transmitancia.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Si el porcentaje de T es 100T; el porcentaje de absorción será 100(1-T).

Las aplicaciones analíticas del comportamiento de absorción de las sustancias pueden ser cualitativas o cuantitativas, como antes se ha mencionado. Las primeras dependen del hecho de que una cierta especie molecular sólo absorbe luz en regiones específicas del espectro y en grado variable, característicos de dicha especie, al resultado se le llama espectro de absorción de esa especie molecular y es una huella dactilar para propósitos de identificación. Las aplicaciones cuantitativas dependen de la relación entre la absorbancia y la concentración de la solución.

A medida de que un haz de fotones pasa por un sistema de una especie absorbente, el grado de absorción con respecto a la distancia atravesada es directamente proporcional a la potencia (o a la intensidad) del haz de fotones I. La reducción de la intensidad en la trayectoria x, -dI, puede escribirse matemáticamente de la forma siguiente.

$$-\frac{dI}{dx} = kI$$

Donde k es una constante de proporcionalidad característica de la naturaleza de la especie absorbente y de la energía de los fotones, e I representa el poder de la radiación a cualquier distancia x en el medio absorbente. Reordenando la ecuación anterior.

$$-\frac{dI}{I} = -d(\ln I) = kdx$$

Este es el enunciado matemático de que la fracción del poder de radiación absorbido es proporcional al espesor atravesado. Si ahora se estipula que  $I_0$  es el poder de radiación a  $x=0$ , y que  $I$  representa el poder de la radiación transmitida que emerge del medio absorbente a  $x = \ell$ . La ecuación puede integrarse con respecto al total del trayecto de la radiación.

$$-\int_{I_0}^I d(\ln I) = k \int_0^{\ell} dx$$

$$\ln I_0 - \ln I = \ln \frac{I_0}{I} = k\ell$$

Ésta es la ecuación de Lambert la cual indica que, para una cierta concentración de sustancia absorbente, la intensidad de la luz transmitida disminuye logarítmicamente a medida que la longitud del trayecto aumenta en forma aritmética.

Beer determinó que, al aumentar la concentración del absorbente, se producía el mismo efecto que un aumento proporcional en la longitud del trayecto de absorción de la radiación. De esta forma, la constante de proporcionalidad  $k$  es, a su vez, proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe.

$$k = aC$$

Por lo tanto la forma combinada de la ley es:

$$\log \frac{I_0}{I} = a\ell C$$

Donde  $a$  incorpora el factor de conversión del logaritmo base 10 a logaritmo natural. Esta expresión es la ley de Lambert-Beer y se puede escribir como:

$$A = \varepsilon\ell C$$

Donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de absortividad molar en unidades de  $L\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ,  $l$  es la longitud del paso óptico (longitud de la celda) y  $C$  es la concentración de la sustancia absorbente en unidades de  $\text{mol L}^{-1}$ .

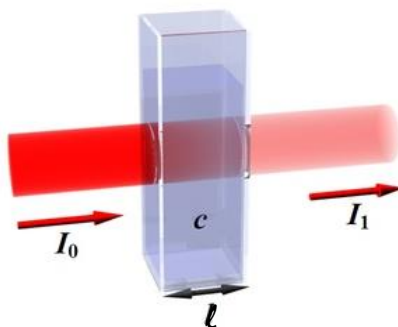


Figura 1. Absorción de radiación.

### Espectros de Absorción

Cuando una molécula absorbe luz (utilizando este término para referirnos a ondas electromagnéticas de cualquier longitud de onda) experimenta una transición de un estado basal de energía a otro de energía más elevada. Si la sustancia está constituida por átomos, la energía absorbida sólo se puede usar para elevar los niveles energéticos de los electrones (o de partículas del núcleo si la energía es muy grande). Sin embargo, si la sustancia está constituida por moléculas, la luz absorbida puede originar cambios de energía electrónica, rotacional o vibracional. dan absorción (o emisión) respectivamente), en el cercano y lejano infrarrojo. Las transiciones electrónicas pueden ir acompañadas de las otras dos.

## Medición de Espectros UV

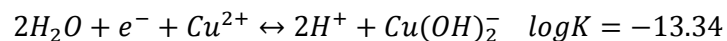
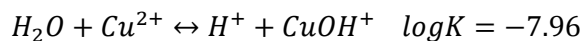
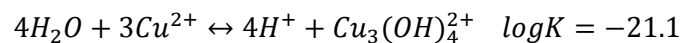
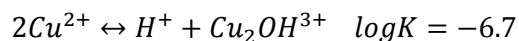
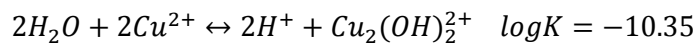
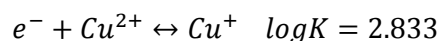
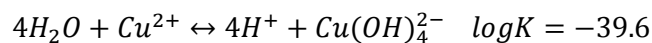
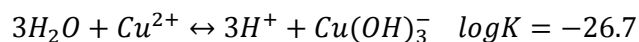
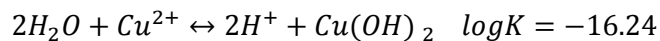
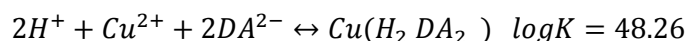
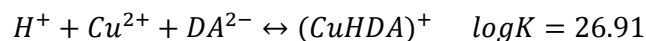
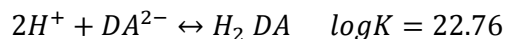
Hay varios factores que rigen la cantidad de la luz o energía absorbida por una muestra. Una de éstas es la estructura del compuesto que se estudia. Otra es el número de moléculas que absorben luz en la muestra, que depende de la concentración del compuesto y la longitud de la celda. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación, que se conoce como la ley de Lambert-Beer:

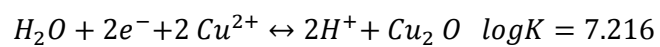
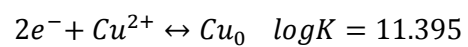
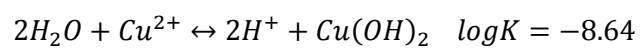
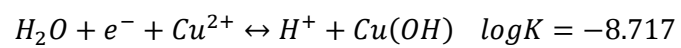
- Wingrove AS, Caret RL. Química Orgánica, espectroscopia 1- Métodos espectroscópicos: Espectroscopia del Infrarrojo y Ultravioleta. Harla México 1984, 559-572 .
- Olsen, E. Métodos ópticos de análisis. Editorial Reverte S.A. España (1990).
- Willard, H., Merritt, L., Dean, J., Settle, F. Métodos instrumentales de Análisis. Editorial Continental S.A. de C.V. México (1986).

---

## APÉNDICE 6

### Equilibrios Electroquímicos de los complejos de Cu(II)/DA





# Artículo Publicado



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa)



### Spectrophotometric quantification of the thermodynamic constants of the complexes formed by dopamine and Cu(II) in aqueous media



B. Verastegui-Omaña<sup>a</sup>, M. Palomar-Pardavé<sup>b</sup>, A. Rojas-Hernández<sup>a</sup>, S. Corona Avendaño<sup>b</sup>, M. Romero-Romo<sup>b</sup>, M.T. Ramírez-Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Química Analítica, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Del. Iztapalapa, C.P. 09340 México DF, Mexico

<sup>b</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 México DF, Mexico





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00110

Matrícula: 208382296

DETERMINACION DE LAS  
CONSTANTES DE FORMACION DE  
COMPLEJOS DE Cu(II), Zn(II),  
Ni(II)/DOPAMINA

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 23 del mes de abril del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA  
DRA. LAURA GALICIA LUIS  
DRA. GABRIELA ROA MORALES  
DR. CARLOS ANDRES GALAN VIDAL  
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

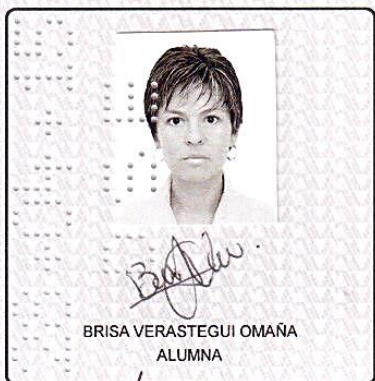
DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: BRISA VERASTEGUI OMAÑA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



BRISA VERASTEGUI OMAÑA  
ALUMNA

REVISÓ  
  
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI  
  
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA  
  
DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

VOCAL  
  
DRA. LAURA GALICIA LUIS

VOCAL  
  
DRA. GABRIELA ROA MORALES

VOCAL  
CANCELADO  
DR. CARLOS ANDRES GALAN VIDAL

SECRETARIO  
  
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ