

Electrosíntesis de complejos de cobre, una alternativa sintética ecológica

Marisela Cruz Ramírez ^{1*}, Raúl García García¹, Carlos R. Gonzalez-Vilchis¹ y Ramiro de Jesús Hernández-Cortes¹.

¹ Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Querétaro, México.

*E-mail: mcruzr@utsjr.edu.mx

Resumen

En este trabajo se desarrolla una metodología no clásica para la síntesis de complejos de coordinación de cobre, que presenta una serie de ventajas, ya que es económica, selectiva y de menor contaminación. La síntesis que se propone es vía electroquímica de compuestos de coordinación de cobre bis quelato de 2,2'-bipiridina.

Palabras clave: Ánodo de sacrificio, electrosíntesis, complejos de cobre, voltamperometría.

Abstract

In this paper, a non-classical methodology is developed for the synthesis of copper coordination complexes, which presents a series of advantages such as being economic, selective and less polluting. The proposed synthesis is the electrochemical route of 2,2'-bipyridine bis chelate copper coordination compounds.

Keywords:

Sacrificial anode, electrosynthesis, copper complexes, voltammetry

Artículo arbitrado

Recibido:
15 de agosto de 2020

Aceptado:
24 de septiembre de 2020

Introducción

El uso de complejos de coordinación de cobre es sumamente importante para la investigación, debido a sus aplicaciones como posibles fármacos anticancerígenos (Gou et al., 2015; Kachadourian et al., 2010; Trejo-solı et al., 2008), antiinflamatorios (Majumdar et al., 2014), fotocatalisis (Álvarez-Rodríguez et al., 2015; Mereshchenko et al., 2012). La síntesis de compuestos de coordinación en ocasiones requiere una serie de pasos de purificación

La electrosíntesis no es un método nuevo, por el contrario, se ha practicado desde los tiempos de Faraday en laboratorios de síntesis orgánica (Horn et al., 2016), pero fue hasta la década de los 70 cuando el método de organometálicos fue desarrollado principalmente por D. Tuck y J. Habbeb (Tuck & Tuck, 2018). Dicho método introdujo varias ventajas como: la reducción de solventes, estados de oxidación diversos y controlables. Se desarrollaron varias técnicas de electrosíntesis en busca de una buena eficiencia de síntesis, el procedimiento más común corresponde a la disolución anódica de un metal en una solución conductora de un ligando orgánico. En el caso de los complejos de cobre, esta técnica es muy popular (Labisbal et al., 1995, Del Río et al., 2002), pero tiene como desventaja el hecho de que los rendimientos son bajos, entre 50 y 62 %. Por esa razón, nos enfocamos en una técnica alternativa: una celda de cuatro electrodos, donde las eficiencias de síntesis y las faradaicas han dado mejores resultados (Chapman et al., 2014; Puente & López, 2018).

Metodología

Reactivos: La pureza de los reactivos utilizados es de grado analítico, 2,2'-bipiridina (Sigma-Aldrich), KBr

(Acros Organics), Dimetilformamida (J.T. Baker¹), éter etílico 99.3 % (J.T. Baker), ferroceno 98 % (Sigma-Aldrich), Nitrato de potasio 98 % (Sigma-Aldrich).

Método de síntesis químico: Para la síntesis química, se utilizó un equivalente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (20 mM en 5 ml) y dos equivalentes (40 mM en 5mL) del ligante (N-N), ambos disueltos en etanol. En el caso de algunos ligantes, fue necesario calentar a 70 °C, para su disolución. Se añadió gota a gota a la disolución Cu (II) la disolución de ligante. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante dos horas. Después de este tiempo, se obtuvieron precipitados, de color azul y verde, los cuales fueron lavados con éter etílico y se caracterizaron por medio de técnicas instrumentales.

Método de síntesis electroquímico: La reacción se llevó a cabo en una celda compuesta de dos con compartimientos separados por membrana. Una ellas con una solución que contiene 0.230 mmol de ligante 2,2'-bipiridina, 0.2 mol de electrolito soporte nitrato de potasio KNO_3 en $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (1:1), como cátodo se usó una barra de grafito, como ánodo se utilizó un electrodo de cobre, la otra celda electroquímica y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se electrolizó por 85 minutos, la reacción se realizó bajo atmosfera de nitrógeno por 85 minutos. Para determinar el potencial y tiempo se requirieron estudios electroquímicos. Los complejos de coordinación precipitaron en color azul-verdoso y fueron lavados con éter etílico.

2.1 Experimentos electroquímicos

Se realizaron estudios electroquímicos del comportamiento electroquímico en solución de los compuestos metal-orgánicos en solventes orgánicos,

mediante el uso de las técnicas de cronoamperometría y voltametría cíclica con un potenciostato-galvanostato PAR 263-A. A partir de estos, se calcularon los potenciales redox (E°) y el coeficiente de difusión (D).

2.1.2 Caracterización de los compuestos:

La caracterización se realizó con las técnicas de IR, RAMAN, UV-vis, para confirmar las fórmulas y estructuras propuestas.

El análisis elemental se llevó a cabo con un equipo marca Fissons Instruments Analyzer modelo EA 1108. Los espectros IR se obtuvieron en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} en pastillas de KBr en un equipo FTIR NexusThermo-Nicolet. Los experimentos de RMN fueron adquiridos con un espectrómetro Anasazi EFT-60, con una frecuencia 60 MHz.

2.2 Resultados

Se realizó un voltamperograma cíclica del electrodo de cobre con el ligante (2,2'-bipiridina) $5 \times 10^{-3}\text{M}$, en acetonitrilo con hexafluorofosfato de trabutilaminio 0.1M con un arreglo de celda de tres electrodos, como electrodo trabajo placa de cobre de 1 cm^2 , grafito como contraelectrodo y pseudoreferencia plata. A fin de determinar el potencial a donde se realizó la electrosíntesis, se muestra la Figura 1, donde en el potencial de -0.5V vs Ag/Ag^+ hay un aumento en corriente, lo cual indica que comienza el proceso de oxidación, cuando el Cu^0 se oxida a Cu^{2+} , es decir, en este punto es posible realizar el primer pulso de potencial, para llevar a cabo la síntesis del metal en su estado de oxidación II. Posteriormente, se observa un Ic en potenciales y corrientes negativas, se observa el proceso de reducción del ligante.

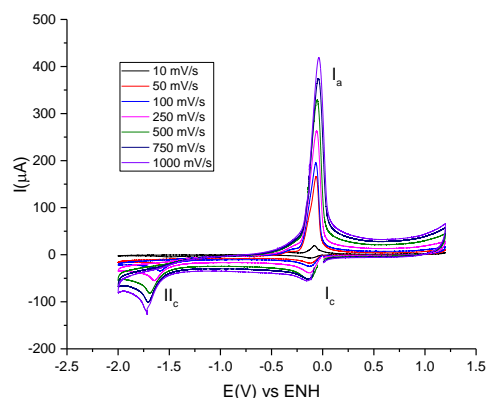


Figura 1. Voltamperograma cíclico de 2,2'-bipiridina $5 \times 10^{-3}\text{M}$, a diversas velocidades de barrido (50-1000mV/s). Disco de cobre como electrodo de trabajo, Ag como pseudo-referencia y electrodo de grafito como auxiliar. Fuente: elaboración propia.

La síntesis electroquímica se llevó a cabo en una celda compuesta de dos con compartimientos separados por membrana. En uno de los compartimientos se coloca: una solución que contiene 0.230 mmol de ligante 2,2'-bipiridina, 0.2 mol de electrolito soporte nitrato de potasio KNO_3 en $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (1:1), como cátodo se usó una barra de grafito, como ánodo se utilizó un electrodo de cobre, la otra celda electroquímica y un electrodo de referencia de Ag/AgCl . Para el cálculo de la eficiencia electroquímica, calculamos el tiempo con la ley de Faraday, que define la cantidad disuelta del metal con la carga aplicada:

$$\Delta m_{\text{teor.}} = Q \cdot \chi = I (\text{A}) \cdot t (\text{seg.}) \cdot \chi (\text{g/C})$$

Con un pulso de potencial de -0.5V vs Ag/Ag^+ , se realiza el proceso de síntesis por un periodo de 40 minutos, lo cual nos permite obtener un polvo verde que precipita mientras ocurre el tiempo de electrolisis. Debido a los picos del voltamperograma anterior, también se realiza una electrosíntesis a un potencial de -0.2V por un tiempo de 40 minutos.

Para la corroboración por métodos espectroscópicos, se realizaron mediciones de espectroscopia de ultravioleta-visible, se tomó una alícuota de electrolisis cada cuatro minutos, a fin de así poder visualizar el cambio espectroscópico. Para la

interpretación de los resultados electroquímicos es importante tener una comprensión clara del espectro de absorción de los complejos que se desean estudiar. En el caso del complejo $\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2\text{NO}_3$, donde se cuenta con dos transiciones 680 nm y 999nm, el máximo en el visible se deben al centro metálico de $\text{Cu}(\text{II})$, esto se debe a las transiciones $d_{xy,yz} \rightarrow d_{xy}$ y $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$. En la Figura 2 observamos una señal en 682 nm, la cual incrementa con el tiempo de electrolisis hasta llegar a un solo punto por tiempo prolongado. Esto nos indica que el complejo sintetizado es el correcto y su transición electrónica $d_{xy,yz} \rightarrow d_{xy}$ nos muestra que, en este medio, el complejo presenta una geometría bipirámide trigonal con distorsión, tal como se indica en literatura (Khuntia & Mehta, 2004). En virtud de las condiciones experimentales, no es posible identificar la señal de 999 nm, que nos permitiría confirmar la distorsión, según lo reportado en la literatura.

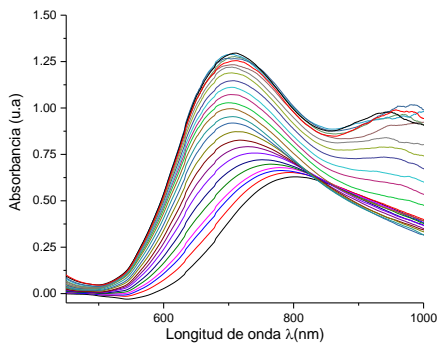
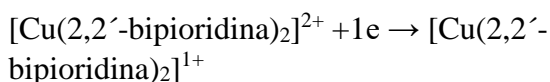


Figura 2 Espectro electrónico trabajo, Ag/AgCl como referencia y electrodo de grafito como auxiliar. Fuente: elaboración propia.

Posteriormente, se caracteriza del mismo modo que a los complejos realizados por vía química, como podemos ver en la Figura 3. Primero se analizó con voltamperometría cíclica para poder visualizar sus características electroquímicas: el potencial redox del complejo $\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2$, de la reacción:



El barrido se hace de potenciales positivos a negativos, donde se observa un pico I_c de reducción de Cobre y un I_a de oxidación del centro metálico. En este sentido, la relación de estas corrientes es la unidad y la diferencia de sus potenciales es 62 mV, lo cual nos indica que es un mecanismo electroquímico reversible en estas condiciones.

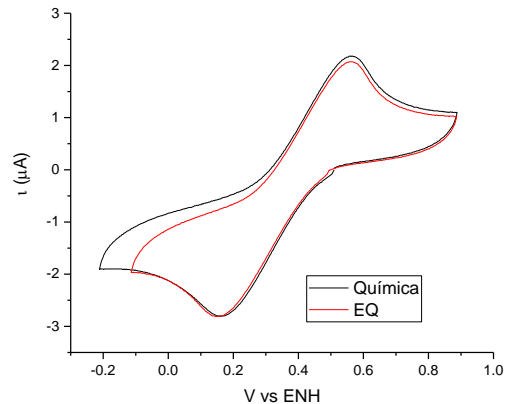


Figura 3 Voltamperograma cíclico de $\text{Cu}(2,2\text{-bipiridina})_2 \times 10^{-3} \text{ M}$, a 100mV/s . Disco de carbón vitreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como referencia y electrodo de grafito como auxiliar. Fuente: elaboración propia.

Se realizó un estudio de espectroscopia infrarrojo, sintetizado en la figura 4, de donde se observan las vibraciones de los grupos aromáticos correspondientes al estiramiento de enlace C-H , además de las de alargamiento $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$. Adicionalmente se identificaron las vibraciones $\nu_s(\text{N}=\text{O})$ y $\nu_a(\text{NO}_2)$ a las frecuencias de 1433cm^{-1} y 1358cm^{-1} , cuya diferencia de valores es característica del nitrato coordinado de manera mono dentada, de acuerdo con lo reportado. Adicionalmente, se registró la banda de absorción $\nu_3(\text{E}')$ a una frecuencia de 1383cm^{-1} , correspondiente a la presencia de nitratos iónicos, en la Figura 4 se presentan los espectros del ligante, el complejo sintetizado por vía química y electroquímica. Ambos presentan las bandas de vibración antes mencionada, pero las vibraciones se ven desplazadas, debido a la coordinación del metal.

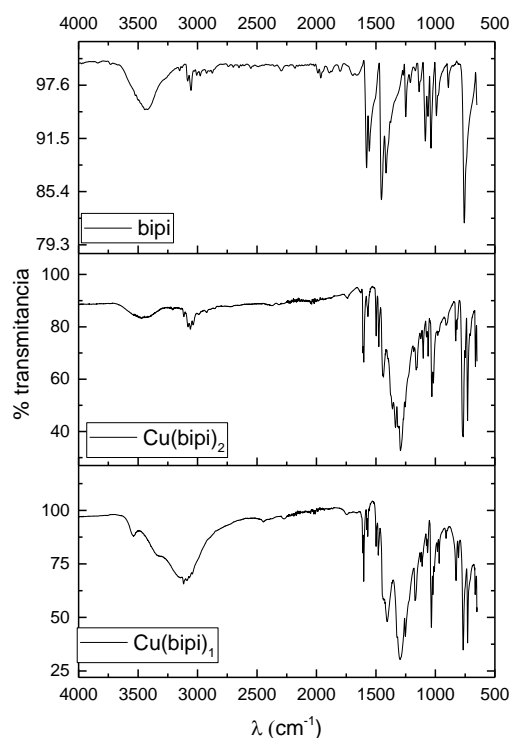


Figura 4 Espectroscopia de infrarrojo del A) 2,2'-bipiridina, b) $\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2$ vía síntesis electroquímica c) $\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2$ vía síntesis química. Fuente: elaboración propia.

El análisis elemental permitió determinar el contenido relativo de carbono, nitrógeno e hidrógeno presente en los compuestos de coordinación. Considerando un error del 7 %, como el máximo aceptado, se observa que los porcentajes calculados y los obtenidos de manera experimental se asemejan entre sí, permitiéndonos proponer que los compuestos de coordinación se obtuvieron con una buena pureza. En algunos compuestos el ajuste de los porcentajes se mejoró al proponer que éstos se encontraban hidratados, lo cual coincide con las estructuras cristalinas reportadas para este tipo de compuestos. La hidratación que presentan los compuestos es variable.

En la Figura 5 se presenta la respuesta espectroscópica UV-visible del complejo $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2 \text{NO}_3](\text{NO}_3)$, proveniente de la electrosíntesis, donde la absorbancia máxima corresponde a la transición metal-ligante (MLCT

$d \rightarrow \pi^*$) en 682 nm, característica de la coordinación del ligante con el metal. Se calculó la absorptividad molar (ϵ) con un valor de $9076 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ L}$. Estos resultados indican que el compuesto presenta una geometría bipirámide trigonal con distorsión de Jean Teller, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Curtis & Curtis, 1965; Lever a.b.p, 1984).

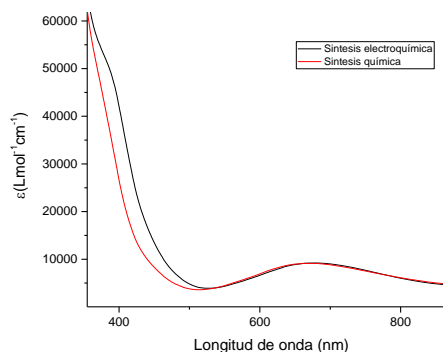


Figura 5 Espectroscopia de ultravioleta visible del complejo $\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2 \text{NO}_3](\text{NO}_3)$ en $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:1. Fuente: elaboración propia.

Conclusiones

La electrosíntesis es un método altamente eficiente, en especial para complejos en los cuales es requerido un gran número de pasos de síntesis y donde existe una gran dificultad de controlar el contra anión, lo cual se pudo realizar por medio de la imposición de diversos potenciales.

Se obtuvo un rendimiento de la síntesis química un 87 % y de la síntesis electroquímica un 82 % de rendimiento de reacción.

Agradecimientos

A la UTSJR por permitirnos desarrollar el trabajo en sus instalaciones. También quiero agradecer al ingeniero Adolfo López Ángeles de SAIDE, sin cuyo apoyo este artículo no se habría logrado.

Bibliografía

- Álvarez-Rodríguez, L., Cabeza, J. A., García-Álvarez, P., & Polo, D. (2015). Amidinatogermylene Complexes of Copper, Silver, and Gold. *Organometallics*, 34(22), pp. 5479–5484. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00828>
- Chapman, M. R., Shafi, Y. M., Kapur, N., Nguyen, B. N., & Willans, C. E. (2014). Electrochemical flow-reactor for expedient synthesis of copper(II)-N-heterocyclic carbene complexes. *Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/C4CC08874C>
- Curtis, N. F., & Curtis, Y. M. (1965). Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions. *Inorganic Chemistry*, 4(6), pp. 804–809. <https://doi.org/10.1021/ic50028a007>
- Del Río, R., Basaure, D., Schrebler, R., Gómez, H., & Córdova, R. (2002). Anodic electrosynthesis of a thin film of Cu₂S on a gold electrode. A voltammetric, nanoelectrogravimetric, and I/t transient study. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(49), pp. 12684–12692. <https://doi.org/10.1021/jp026485q>
- Gou, Y., Qi, J., Ajayi, J., Zhang, Y., Zhou, Z., Wu, X., Yang, F., & Liang, H. (2015). *Developing anti-cancer copper (II) pro-drugs based on the nature of cancer cells and human serum albumin carrier IIA subdomain*. *Developing anti-cancer copper (II) pro-drugs based on the nature of cancer cells and human serum albumin carrier IIA subdomain* (Issue II). <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.5b00314>
- Horn, E. J., Rosen, B. R., & Baran, P. S. (2016). *Synthetic Organic Electrochemistry: An Enabling and Innately Sustainable Method*. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00091>
- Kachadourian, R., Brechbuhl, H. M., Ruiz-azuara, L., Gracia-mora, I., & Day, B. J. (2010). *Casiopeina II-gly-induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in human lung cancer A549 and H157 cells*. 268, pp. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.12.010>
- Khuntia, D., & Mehta, M. (2004). Motexafin gadolinium: A clinical review of a novel radioenhancer for brain tumors. *Expert Review of Anticancer Therapy*, 4(6), pp. 981–989. <https://doi.org/10.1586/14737140.4.6.981>
- Labisbal, E., Garcia-vazquez, J. A., Romero, J., Picos, S., & Sousa, A. (1995). *ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND STRUCTURAL MOLECULAR STRUCTURE OF THE FIVE-COORDINATED c. 'AwoHHo . c. 14(5)*.
- Lever a.b.p. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy* (Segunda). Elsevier Inc.
- Majumdar, A., Chakraborty, S., & Sarkar, M. (2014). *Modulation of Non Steroidal Anti-Inflammatory Drug Induced Membrane Fusion by Copper Coordination of These Drugs : Anchoring Effect*.
- Mereshchenko, A. S., Pal, S. K., Karabaeva, K. E., El-Khoury, P. Z., & Tarnovsky, A. N. (2012). Photochemistry of monochloro complexes of copper(II) in methanol probed by ultrafast transient absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(11), pp. 2791–2799. <https://doi.org/10.1021/jp208532u>
- Puente, C., & López, I. (2018). Direct electrochemical synthesis of metal complexes. In *Direct Synthesis of Metal Complexes*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811061-4.00003-7>
- Trejo-soli, F. C. A. E. C., Rodri, E., Corte, A. E. E., Cedillo-pela, C., A. E. I. G. A. E. L. R., & Constantino-casas, V. M. A. E. F. (2008). *Casiopeina III-ia induces apoptosis in HCT-15 cells in vitro through caspase-dependent mechanisms and has antitumor effect in vivo*. 17–28. <https://doi.org/10.1007/s10534-007-9089-4>
- Tuck, D. G., & Tuck, D. G. (2018). *Pure & AppZ. Chem.*, 2005–2018.