

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA,
TOXICOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO
Director: R. GARCIA-VILLANOVA

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LOS COMPLEJOS
DE Cu(I) CON EL BROMURO BROMHIDRATO DEL
2-AMINOETILISOTIOURONIO (AET)

por

G. NOGUERA y R. GARCIA-VILLANOVA

SUMMARY

The chelates 2-mercaptoethylguanidine-Cu have been studied. The acid constants have been determined by Bjerum method and the values are pK_1 , 9,45 and pK_2 , 7,17. The extinction coefficient is $E_{330} = 560 \text{ Ml}^{-1} \text{ cm}^1$.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) realizábamos una parte del estudio de estos complejos cuyos capítulos más importantes podían resumirse en la confirmación de la estequiometría, curvas de formación en función del pH, oxidación del complejo, comprobación de la valencia, efecto de la luz, etc.

Con el fin de completar este estudio, exponemos a continuación unas cuantas experiencias que permitirán conocer más a fondo las características de estos complejos donde hemos podido confirmar que el AET, a partir de pH 7 se transguanila a MEG, es decir a mercaptoetilguanidina, por lo que estos complejos de Cu(II) ó Cu(I) puede formularse indistintamente Cu-AET o Cu-MEG (2).

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y aparatos empleados

- Bromuro bromhidrato de 2-aminoetilisotiuronio (AET), facilitado por Sigma.
- Sulfato de cobre, Merck R. A.
- Hidróxido amónico, Merck R. A.
- Hidróxido sódico, Merck R. A.
- Acido clorhídrico, Merck R. A.
- Espectrofotómetro Hitachi-Perkin Elmer, mod. 124, con registro adaptado de igual procedencia, mod. 165.
- Equipo Radiometer con medidor de pH, pH-Meter-26 y autobureta ABU 12.

Identificación de complejos mono y polinucleares

Se han puesto en contacto disoluciones tituladas de Cu(II) y de AET manteniendo siempre la relación Cu-AET 1:3 y a las concentraciones que se indican más adelante.

Las disoluciones mezcladas en un vaso se llevaron a un volumen próximo a 50 ml y se elevó el pH hasta 9 con disolución de NaOH 2N. El contenido del vaso se transvasó a un matraz aforado de 50 ml y se completó con agua destilada hasta el enrase.

A las disoluciones preparadas de esta forma y a las concentraciones $4 \cdot 10^{-3}$, $8,4$ y $2 \cdot 10^{-4}$ y $8,4$ y $2 \cdot 10^{-5}$ M del complejo Cu-AET se les practicó el espectro de absorción ultravioleta entre los márgenes de 190 a 370 nm de longitud de onda.

Otra experiencia a pH 1,5 fue realizada de manera similar a la anterior, para lo cual se elevó el pH a 9 y se hizo descender a 1,5 con disolución 1N de ClH.

Los espectros de absorción a pH 9 presentaban todos un máximo a 260 nm y otro a 330 nm, con un efecto hipocrómico creciente a medida que disminuía la concentración sin encontrarse cambio alguno en las gráficas espectrales. Igual efecto se observó en el complejo a pH 1,5, cuyos máximos de absorción a 230 y 265 nm se mantuvieron fijos a todas las concentraciones estudiadas.

Absortividad molar

Se ha determinado esta constante a pH 9 y las medidas espectrofotométricas a 330 nm. La reacción se ha practicado en un exceso de ligando (AET) y con cantidades de Cu(II) crecientes hasta alcanzar valores concordantes.

La concentración de Cu(II) y AET ha sido 0,025 M y se ha operado siguiendo la pauta descrita en el apartado anterior. En todas las experiencias se han puesto 20 ml de AET de la concentración indicada y las cantidades de Cu(II) que se indican en la Tabla I. En ella se exponen los resultados encontrados que responden a la media de 10 experiencias concordantes:

TABLA I

Cu(II) ml.	Absorbancia 330 nm	E_{330}
1	0,28	560
2	0,56	560
3	0,84	560
4	1,12	560
5	1,40	560

El coeficiente de extinción molar encontrado resulta ser:

$$E_{330} = 560 \text{ M l}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Determinación de las constantes de disociación del 2-aminoetil-isotiouronio por el método de BJERRUM.

A 75 ml de disolución de AET 10^{-2} M se han agregado 10 ml de disolución 1M de ClK para obtener una fuerza iónica de valor $\mu = 0,1$ manteniendo la temperatura a 25°C.

La disolución anterior se valoró potenciométricamente con el equipo Radiometer ya descrito y disolución de KOH 1N, $f = 0,9970$ añadida de 0,1 en 0,1 ml.

En la gráfica de la figura 1 se representan los valores de pH obtenidos de acuerdo con los equivalentes de KOH gastados y en la figura 2 se representan gráficamente los valores de \bar{n} en función del pH.

Con los valores encontrados se han calculado las constantes K_1 y K_2 que tienen los siguientes valores:

$$K_1 = 3,55 \cdot 10^{-10} \text{ y } K_2 = 6,77 \cdot 10^{-8}$$

los cuales corresponden a $pK_1 = 9,45$ y $pK_2 = 7,17$ respectivamente.

Rendimiento en la obtención del complejo Cu-AET.

Con el producto AET, desecado en estufa a 60°C se preparó una disolución 0,1 M después de disolver 14,05 g en agua destilada hasta 500 ml. Por otra parte se obtuvo una disolución de Cu(II) 0,1 M partiendo de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y valorada con EDTA.

En un vaso de precipitados se pusieron 20 ml de disolución de AET y 30 ml de disolución de Cu(II) y gota a gota disolución de NaOH 1 M hasta alcanzar el pH 9 con disolución de ClH 1M se hizo descender el pH a 2 desapareciendo el color negruzco que hubiese impedido ver el viraje. A este valor de pH queda un precipitado rosado del complejo Cu-AET y un líquido sobrenadante de color azul debido al exceso de sal cúprica. Se agregan 2 g de IK disueltos en 50 ml de agua y el yodo liberado se titula con disolución 0,1M de tiosulfato sódico y disolución de almidón como indicador.

Se han realizado experiencias similares filtrando el líquido sobrenadante y valorando el Cu(II) en el mismo. Se han consumido en estas experiencias idénticas cantidades de disolución de tiosulfato.

En la Tabla II se detallan los resultados obtenidos al operar como se ha indicado:

TABLA II

Experiencia	Disol. de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1N ml.	Diferencia entre ml de Cu(II) 0,1 M y consu- midos de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1N	Rendimiento de formación del complejo. %
1	11,7	18,3	91,50
2	11,8	18,2	91,00
3	12,0	18,0	90,00
4	12,0	18,0	90,00
5	12,0	18,0	90,00
6	11,7	18,3	91,50
7	11,8	18,2	91,00
8	11,9	18,1	90,50

Rendimiento medio: 90,6%

DISCUSSION DE LOS RESULTADOS

La comparación de la mono o polinuclearidad de los complejos Cu-MEG practicada con disoluciones decrecientes del complejo a pH 9 y 1,5 vienen a confirmar la mononuclearidad de ambos complejos, ya que no existen cambios en la forma de la curva, sino solo un efecto hipocrómico como consecuencia de la dilución.

El coeficiente de extinción molar ha sido realizado a pH 9 y 330 nm de longitud de onda. Los resultados de la Tabla I, confirman que el valor de esta constante es $E_{330} = 560 \text{ l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La determinación de las constantes de disociación ácidas del 2-aminoetilisotiuronio se ha realizado por el método de Bjerrum y los valores encontrados han sido:

$$PK_1 = 9,45 \text{ y } PK_2 = 7,17; K_1 = 3,55 \cdot 10^{-10} \text{ y } k_2 = 6,77 \cdot 10^{-8}$$

El rendimiento en la obtención del complejo, que también permite conocer el rendimiento en la transguanilación del AET a MEG, se ha podido conocer por yodometría. El rendimiento medio viene a ser de 90,6%.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—R. GARCIA-VILLANOVA y G. NOGUERA.—Ciencia & Ind. Farmacéutica, 6, 317 (1974).
- 2.—G. NOGUERA.—Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1976).

RESUMEN

Se han estudiado los quelatos 2 mercaptoetilguanidina-Cu. Se han determinado las constantes ácidas por el método de Bjerrum y los valores son pK_1 9,45 y pK_2 7,17. El coeficiente

RESUME

On a étudié les quelates 2 mercaptoethylguanidine-Cu. On a déterminé les constants acides par la méthode de Bjerrum et les valeurs sont pK_1 9,45 y pK_2 7-17. Le coefficient d'extinction est $E_{330} = 560 \text{ l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.