

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FÍSICA  
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

CONSTANTES ESTEQUIOMETRICAS DE FORMACION  
DE COMPLEJOS FENILETANOLAMINA - Cu(II)

Martínez P.J., Gutiérrez P., Martínez M.I. y Thomas J.

RESUMEN

A partir de medidas de absorbancia, se han determinado las constantes aparentes de formación de los complejos de cuatro aminas simpaticomiméticas con Cu(II). Los valores obtenidos han sido de 5,7 para el complejo  $\alpha$ -[(Metilamino)metil]-3-hidroxibencilmctanol; 7,2 para el de  $\alpha$ -[(Etilamino)metil]-3-hidroxibencilmctanol; 16,9 para el de  $\alpha$ -[(Metilamino)]-4-hidroxibencilmctanol y 6.6 para el de  $\alpha$ -[(Butilamino)metil]-4-hidroxibencilmctanol.

SUMMARY

Stoichiometric formation constants of complex  $L_2Cu$ , formed between Cu(II) and four simpatomimetic amines, were measured by spectrophotometric technique. Values of  $K = 5,7$  for  $\alpha$ -[(Methylamino)methyl]-3-hydroxybenzylmethanol — Cu(II); 7,2 for  $\alpha$ -[(Ethylamino)methyl]-3-hydroxybenzylalcohol — Cu(II); 16,9 for  $\alpha$ -[(Methylamino)]-4-hydroxybenzylalcohol — Cu(II) and 6.6 for  $\alpha$ -[(Butylamino)methyl]-4-hydroxybenzylalcohol — Cu(II), was obtained.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores, se ha considerado la formación de complejos de Cu(II) de aminas simpaticomiméticas. Así se han estudiado las propiedades ácido - base de las aminas utilizadas como ligando (1), (2), (3), las características espectrofluorimétricas (4) y la capacidad de complejación con el Cu(II)

por medios potenciométricos y espectrofotométricos (5), (6). También se ha determinado la estequiometría de los compuestos amina-Cu(II), y se han obtenido al estado sólido (5), (6). En este trabajo, se determinan las constantes aparentes de formación de los quelatos cúpricos formados a pH 11,1 de cuatro aminas simpatomiméticas, derivados monohidroxilados meta y parasustituídos de fenilaminoetanol.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentación.-

Potenciómetro Radiometer pH-M64; espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 5; espectrofotómetro Beckman DU-2; espectrofotómetro Beckman DB-GT.

### Sustancias y reactivos.-

Aminas: (I) Clorhidrato de  $\alpha$ -[(metilamino)metil]-3-hidroxi-bencilmetanol; (II) Clorhidrato de  $\alpha$ -[(etilamino)metil]-3-hidroxi-bencilmetanol; (III) Tartrato de  $\alpha$ -[(metilamino)]-4-hidroxi-bencilmetanol y (IV) Sulfato de  $\alpha$ -[(butilamino)metil]-4-hidroxi-bencilmetanol, suministradas por C.H. Boehringer.

También se ha utilizado cloruro cúprico dihidratado e hidróxido potásico Merck.

## METODOLOGIA Y RESULTADOS.

Con objeto de conocer las características espectrofotométricas y la influencia de la concentración protónica del medio, se han registrado los espectros de absorción  $V$  de disoluciones de amina 0,05 M y  $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,01 M a distintos valores de pH, que se ajustaron por adición de cantidades variables de disolución concentrada de  $\text{K}(\text{OH})$ . Los espectros correspondientes a uno de los ligandos se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 1.

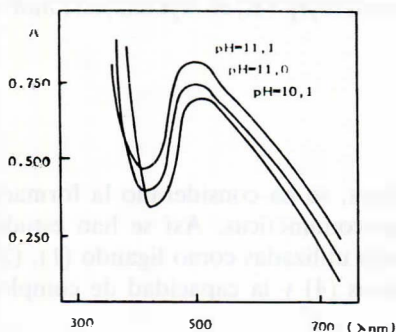


Fig.1.- Espectros de absorción  $V$  de disoluciones de sustancia (II) - Cu(II), a diferentes valores de pH.

La determinación de las constantes de estabilidad se ha efectuado a partir de medidas espectrofotométricas, para lo que se preparó una serie de disoluciones de ligando de concentración final 0,25M y concentraciones variables de Cu(II) comprendidas entre  $3.10^{-3}$ M y  $1,5.10^{-3}$ M. A continuación se midieron las absorbancias de las disoluciones preparadas a 510 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción, en cubetas de 4 cm de espesor. El pH se ajustó a 11.1 mediante la adición de K(OH) concentrado. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla I.

También se midieron los valores de absorbancia a 510 nm de disoluciones  $1,25.10^{-3}$ M en ión cúprico y un gran exceso de amina (300 veces mayor que la de Cu(II), a pH 11,1. A estas disoluciones se le añadió amina en estado sólido para conseguir un gran exceso de la misma y se midió su absorbancia a igual longitud de onda, obteniéndose un valor idéntico al de la disolución preparada.

TABLA I

Valores de absorbancia a 510 nm de disoluciones 0,25M de amina y concentración variable de Cu(II). T=20°C.

Compuesto	$l \text{Cul.} 10^3$	A(510nm)	Compuesto	$l \text{Cul.} 10^3$	A(510nm)
Sustan. (I)	3,00 M	0,720	Sust. (II)	2,80 M	0,940
Sustan. (I)	2,70 M	0,680	Sust. (II)	2,60 M	0,880
Sustan. (I)	2,40 M	0,610	Sust. (II)	2,40 M	0,820
Sustan. (I)	2,10 M	0,533	Sust. (II)	2,20 M	0,750
Sustan. (I)	1,80 M	0,470	Sust. (II)	2,10 M	0,722
Sustan. (I)	1,25 M	0,428 (*)	Sust. (II)	1,25 M	0,520 (*)
Sust. (III)	2,80 M	0,560	Sust. (IV)	3,00 M	1,144
Sust. (III)	2,60 M	0,510	Sust. (IV)	2,80 M	1,096
Sust. (III)	2,40 M	0,490	Sust. (IV)	2,60 M	1,036
Sust. (III)	2,20 M	0,430	Sust. (IV)	2,40 M	0,984
Sust. (III)	2,00 M	0,390	Sust. (IV)	2,20 M	0,864
Sust. (III)	1,25 M	0,356 (*)	Sust. (IV)	2,10 M	0,840
			Sust. (IV)	2,00 M	0,816
			Sust. (IV)	1,25 M	0,596 (*)

(\*) Experiencia en gran exceso de amina.

## DISCUSION

Los espectros de las mezclas amina — Cu(II) a diferentes valores de pH (fig. 1), muestran todos un máximo de absorción a 510 nm, mientras que el

ligando e ión cúprico no absorben a dicha longitud de onda. Esto evidencia la formación de un complejo amina-Cu(II) ya descrito anteriormente (5). Por otro lado, se puede sugerir la existencia de un sólo complejo en el margen de pH estudiado, como se deduce del paralelismo existente entre los espectros obtenidos, idénticos en su forma. Además la cantidad de complejo formada es máxima para un valor de pH de 11,1 como se deduce de los espectros de la fig. 1.

Teniendo en cuenta las características ácido-base de los ligandos (7) y la estequiometría del complejo (5), la reacción de complejación al pH de ensayo puede escribirse como:



donde  $L^-$  representa el ligando con el grupo fenólico disociado.

La constante aparente de formación viene definida por:

$$K = \frac{[L_2Cu]}{[L^-]^2 [Cu^{++}]} \quad - 2 -$$

A partir de aquí y, si el complejo a la longitud de onda de medida cumple la ley de Lambert-Beer, se puede escribir:

$$\log K = \log A - \log \epsilon - \log b - \log [Cu^{++}] - 2 \log [L^-] \quad - 3 -$$

donde  $A$  representa la absorbancia debida al complejo,  $\epsilon$  la absortividad molar del mismo a la longitud de onda de medida y  $b$ , el espesor de la cubeta empleada. Operando en gran exceso de ligando, se puede considerar  $L^-$  constante, con lo que la expresión — 3 — toma la siguiente forma al simplificar términos constantes:

$$\log A = cte + \log [Cu^{++}] \quad - 4 -$$

Por aplicación de la ecuación — 4 — se han calculado las constantes de formación, para lo cual se ha representado  $\log$  de la absorbancia ( $A$ ) frente a  $\log$  de la concentración de ión cúprico. De aquí se han obtenido líneas rectas (fig. 2, 3, 4 y 5), cuya ordenada en el origen es igual a la constante e igual a:

$$cte = \log K + \log \epsilon + \log b - 2 \log [L^-] \quad - 5 -$$

de donde se ha podido calcular el valor de  $K$ , ya que  $\epsilon$  ha sido determinado previamente y el espesor,  $b$ , y  $L^-$  son conocidos.  $L^-$  se ha considerado igual a la concentración total de ligando puesto que esta se encuentra en gran exceso.

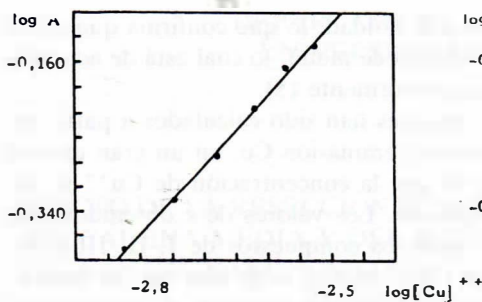


Fig. 2.- Valores de log A frente a log Cu<sup>++</sup> para disoluciones 0,25 M de amina (I) y concentraciones variables de ión metálico.

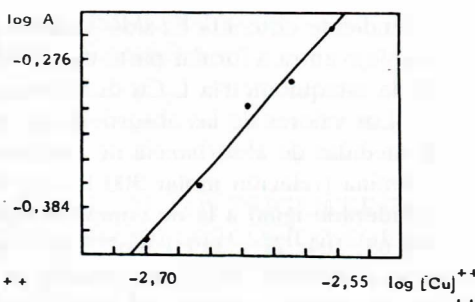


Fig. 3.- Valores de log A frente a log Cu<sup>++</sup> para disoluciones 0,25 M de amina (II) y concentraciones variables de ión metálico.

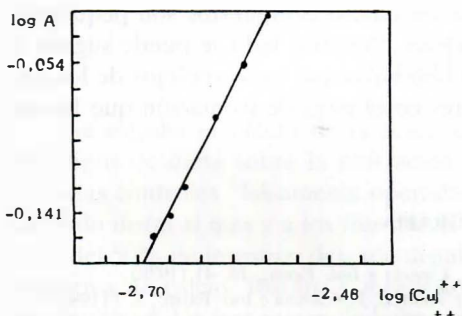


Fig. 4.- Valores de log A frente a log Cu<sup>++</sup> para disoluciones 0,25 M de amina (III) y concentraciones variables de ión metálico.

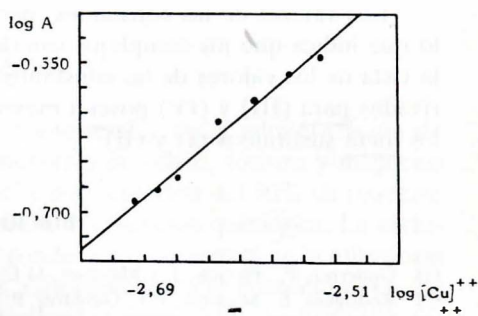


Fig. 5.- Valores de log A frente a log Cu<sup>++</sup> para disoluciones 0,25 M de amina (IV) y concentraciones variables de ión metálico.

En la Tabla II, se incluyen los valores de ordenada en el origen, (a), pendiente (b), coeficiente de correlación ( $r^2$ ) y constante de formación aparente (K) de los compuestos ensayados.

TABLA II

Compuesto	a	b	$r^2$	K
(I)-Cu(II)	1.987	0.8420	0.996	5.7
(II)-Cu(II)	2.273	0.9009	0.998	7.2
(III)-Cu(II)	2.476	0.1068	0.986	16.8
(IV)-Cu(II)	1.691	0.8832	0.982	6.6

La linealidad observada es una prueba de que efectivamente los complejos formados son débiles y por otra parte parte que dichos complejos cumplen la ley de Lambert-Beer a la longitud de onda experimental. En todos los casos

la pendiente obtenida ha sido próxima a la unidad, lo que confirma que en el complejo entra a formar parte un solo átomo de metal, lo cual está de acuerdo con la estequiometría  $L_2Cu$  deducida anteriormente (5).

Los valores de las absorptividades molares han sido calculados a partir de las medidas de absorbancia de disoluciones amina-ión Cu, en un gran exceso de amina (relación molar 300:1), con lo que la concentración de  $Cu^{++}$  se ha considerado igual a la de complejo formado. Los valores de  $\epsilon$  obtenidos han sido 68; 104; 71 y 119  $l.mol^{-1}.cm^{-1}$  para los compuestos de I, II, III y IV respectivamente. De la comparación de estos valores, se deduce que las sustancias con cadena alifática más larga poseen un valor mayor de  $\epsilon$ , así la sustancia IV, que es la de mayor número de carbonos en la cadena alifática presenta la mayor absorptividad, 119, seguida de la sustancia II, que le sigue en el número de carbonos. Los otros dos compuestos, I y III, poseen igual número de átomos de carbono y presentan un valor análogo de  $\epsilon$ .

Los valores de las constantes, para los cuatro compuestos son pequeños, lo que indica que los complejos son débiles. Por otro lado se puede sugerir a la vista de los valores de las constantes obtenidas que los complejos de los derivados para (III) y (IV) poseen mayores constantes de formación que los de los meta sustituidos (I) y (II).

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Gutiérrez, P., Thomas, J. y Martínez, M.C., *Ciencia e Ind. Farm.*, 10, 41 (1978).
- (2) Rodríguez, E., Martínez, P.J., Gutiérrez, P. y Thomas, J., *Ciencia e Ind. Farm.*, 5, 7 (1986).
- (3) Rodríguez, E., Martínez, P.J., Gutiérrez, P. y Thomas, J., *An. Real Acad. Farm.*, 52, 365 (1986).
- (4) Sánchez, M., Gutiérrez, P. y Thomas, J., *Ciencia e Ind. Farm.*, 9, 153 (1977).
- (5) Gutiérrez, P., "Estudio de complejos de derivados de hidroxifenilaminoetanol y Cu(II)". Tesis doctoral, Junio 1976.
- (6) Martínez, P.J., "Obtención y estudio de quelatos de derivados de hidroxifenilaminoetanol y Cu(II)". Tesina Junio 1978.
- (7) Jameson, R.F. and Neillie, W.F.S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27; 2623 (1965).