

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE COMPLEJOS DE COBRE(II) CON LIGANDOS TIPO BENZOILTIOUREAS MONOSUSTITUIDAS

J. Angulo-Cornejo*, G. Beretta-Enciso

*Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Química Inorgánica
Av. Venezuela s/n . Lima - Perú

Abstract : The present article reports some advances in the synthesis of copper (II) complex of with monosubstituted benzoylthiourea ligands, by the electrochemical method. In accordance with this objective we have applied the following procedure:

The 1-fenil-3-benzoylthiourea (H_2L) has been synthesized, which has been characterized by elementary analysis, and the IR, spectroscopy, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, and mass spectrometry. The 1H -NMR spectroscopy confirm, the presence of a hydrogen bridge type bond, the proton of the group CS-NH and the oxygen of the group CO.

Two copper complexes have been synthesized, the first complex of copper (I) responds to an stoichiometry (1: 1) $[Cu(I)-L]_n$, which was prepared by direct reaction between an ethanolic solution of the ligand and copper(II) acetate in equimolar relationship, the second complex was synthesized by the electrochemical method and this one presents a $Cu(HL)_2$ stoichiometry.

The complexes were characterized by IR spectroscopy, elementary analysis, and measures of magnetic susceptibility.

Key words : Electrochemical synthesis, benzoylthiourea, complexes of copper(II) and copper (I), 1H -NMR, ^{13}C -NMR spectra.

Resumen : En el presente trabajo se reporta algunos avances en la síntesis de complejos de cobre (II) con ligandos tipo benzoiltioureas monosustituidas, por el método electroquímico. De acuerdo con este objetivo hemos aplicado el siguiente procedimiento :

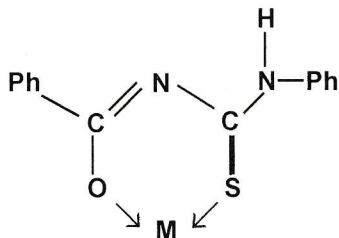
Se ha sintetizado el ligando 1-fenil-3-benzoiltiourea (H_2L), el cual ha sido caracterizado mediante el análisis elemental, y las espectroscopia IR, 1H -RMN, ^{13}C -RMN, y la espectrometría de masas. La espectroscopia 1H -RMN confirma la presencia de un enlace tipo puente de hidrógeno entre el protón del grupo CS-NH y el oxígeno del grupo CO.

Se han sintetizado dos complejos de cobre, el primer complejo de cobre (I) responde a una estequiometría (1:1) $[Cu(I)-L]_n$, el cual fue preparado por reacción directa entre una solución etanólica del ligando y el acetato de cobre(II) en relación equimolar, el segundo complejo fué sintetizado por el método electroquímico con una estequiometría $Cu(HL)_2$. Los complejos fueron caracterizados por espectroscopia IR, análisis elemental y por medidas de susceptibilidad magnética.

Palabras clave : Síntesis electroquímica, benzoiltioureas, complejos de cobre(II) y cobre (I), 1H -RMN, ^{13}C -RMN.

INTRODUCCION:

Las benzoiltioureas son potenciales agentes quelantes bidentados en donde las posibilidades de coordinación con el metal se centran en los átomos de oxígeno y azufre, tal como puede verse en el siguiente esquema:



Las benzoiltioureas forman complejos bastante estables debido a la formación del anillo

quelato con el ión metálico unidos a través del oxígeno y del azufre del ligando[7].

Trabajos recientes con este tipo de ligandos nos confirman estas posibilidades de síntesis de complejos metálicos. En efecto se ha reportado la síntesis de algunos complejos metálicos con ligandos como el 1,1-dietanol-3-benzoiltiourea[17], el 1-p-nitrofenil-3-benzoiltiourea, el 1-o-nitrofenil-3-benzoiltiourea [7], el 1,1-dietil-3-benzoiltiourea [4], y el ligando N-benzoil-o-metil-NI - (o-nitrofenil) isourea[19]. Asimismo se han reportado importantes resultados[8] sobre la reactividad de los ligandos cuando están coordinados, es decir, formando complejos metálicos encontrando diferencia sustancial respecto a los ligandos no

coordinados. Estas reacciones son de gran utilidad en la síntesis de nuevos complejos metálicos así como en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos difíciles de preparar por otras vías.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del Ligando 1-fenil-3-benzoiltiourea (HL)

Se realizó mediante el método de Hartmann y Reuther [5], cuyo procedimiento se da a continuación:

En un balón de 2 bocas se coloca una solución acetónica de aprox. 0,2 moles de Tiocianato de sodio (NaSCN) y 0,2 moles de cloruro de benzoílo (Ph-CO-Cl), se deja en reflujo durante 2 horas con agitación constante utilizando un agitador magnético. La temperatura se controla a 56°C. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se va agregando gota a gota 0,25 moles de anilina hasta que se forme precipitado y la solución tome una coloración amarilla. Finalmente se agrega HCl (ac) (1:1) para disolver el NaCl y permitir la precipitación de los cristales de la 1-fenil-3-benzoiltiourea. El precipitado es recristalizado en etanol y guardado en un desecador.

Los cristales son blancos y semejan pequeños cabellos. Son solubles en solventes orgánicos: acetona, etanol, cloroformo y tetracloruro de carbono. Se obtuvo un rendimiento aproximado del 70%. Punto de fusión: 110-111 °C.

Tabla 1. Bandas de absorción IR de la 1-fenil-3-benzoiltiourea

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
-NH	3275
-CH _{aromat}	3090 3005
C=O	1673
-CO-NH	1568
N - C = O	1534
-CS-NHR	1360
NSCN	1220
-C = S	1082
-CH _{aromat}	850-900

Tabla 2. Bandas de Absorción IR reportadas en la Literatura

Grupo Funcional	ν (cm ⁻¹)
-NH	3500-3300
-CH _{aromat}	3030
C=O	1700-1650
-C = S	1140-1090
-CO - NH	1600-1500
-CS - NHR	1560-1350
-CH _{aromat}	900-850

Análisis Elemental :

Para C₁₄H₁₂N₂SO . PF = 256 g/mol

% teórico: C: 66; H: 4,69; N: 11,13; S: 11,78; O: 6,4
%hallado:C:65,6;H:4,72;N:10,93;S:12,51;O: 6,24

Espectroscopía Infrarroja.-La Lectura se hizo en el rango de 4000 y 500 cm⁻¹. En los espectros se pueden observar algunas bandas características como las del grupo funcional -NH en el rango de 3100 a 3300 cm⁻¹ y para el grupo -CO a 1673 cm⁻¹. En las **tablas 1 y 2** se observan los valores característicos más importantes del espectro.

Resonancia Magnética Nuclear ¹H-RMN y ¹³C-RMN

Se realizó la lectura para una muestra que consistió en una solución de 30 mg de ligando en cloroformo deuterado a temperatura ambiente. Las **tablas 3 y 4** resumen los parámetros característicos de los espectros de resonancia magnética nuclear.

TABLA 3.- Desplazamientos químicos característicos del espectro ¹H-RMN del ligando 1-fenil-3-benzoiltiourea

Grupo	δ ppm	Multiplicidad	Integración	# de H
H _{para}	7,28	T	1,2328	1
H _{meta}	7,42	T	2,0614	2
H _{meta}	7,53	T	2,0565	2
H _{para}	7,67	M	3,0714	3
H _{orto}	7,99	D	1,9980	2
H	11,50	S	0,9789	1
H	12,64	S	0,9529	1

Tabla 4.- Desplazamientos característicos del espectro ¹³C- RMN del ligando 1-fenil-3-benzoiltiourea.

Carbono	δ ppm	Espectro Simulado
C ₍₇₎ =O	169,1	167,0
C ₍₈₎ =S	179,9	179,6
C ₍₁₎ _{para}	133,9	131,9
C ₍₂₎ ₍₃₎ _{meta}	129,3	128,6
C ₍₄₎ _{orto}	127,2	127,3
C ₍₅₎ _{orto}	129,5	127,3
C ₍₆₎	134,5	133,5
C ₍₉₎	138,8	139,4
C ₍₁₀₎ ₍₁₁₎ _{orto}	125,1	125,3
C ₍₁₂₎ ₍₁₃₎ _{meta}	129,49	128,8
C ₍₁₄₎	125,0	124,5

Tabla 5.- Fragmentaciones características del espectro de masas del ligando 1-fenil-3-benzotiourea.

m/e (%)	fragmentos
256 (32,3)	Ion molecular M ⁺
135 (53,8)	C ₆ H ₅ NCS ⁺
105 (100,0)	C ₆ H ₅ CO ⁺
93 (6,9)	C ₆ H ₅ NH ₂ ⁺
77 (75,38)	C ₆ H ₅ ⁺
51 (15,38)	C ₄ H ₃ ⁺

Espectrometría de masas.

Se realizó para el ligando y en la **tabla 5** se muestran las fragmentaciones características.

Síntesis del complejo 1-fenil-3-benzotioureato de Cobre(I). (CuL) por el método tradicional.-

El complejo se preparó mediante una reacción directa en una solución etanólica de aprox. 0,01 moles (2,56 g) de acetato de cobre y aprox. 0,013 moles (2,56 g) del ligando correspondiente, con agitación constante y a temperatura ambiente. La reacción es inmediata precipitando el complejo de cobre, el cual es filtrado y lavado con etanol y secado a temperatura ambiente. Rendimiento: 80%

El complejo precipita en forma de un polvo amarillo, soluble en solventes orgánicos e insoluble en agua. Se descompone por encima de los 60 °C.

Análisis Elemental :

Para el C₁₄H₁₂N₂SOCu, P.F. 318,5 g/mol
 % teórico: C:52,74; H:3,45; N:8,80; S:10,04;
 Cu: 19,93
 % hallado: C: 50,05; H: 3,20; N: 8,35; S: 11,70;
 Cu: 19,85

Espectroscopía Infrarroja

La Lectura se hizo en el rango de 4000 a 500 cm⁻¹. En la **tabla 6** se observan los valores característicos más importantes del espectro.

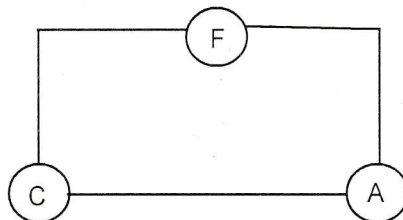
Análisis de Susceptibilidad Magnética

El valor de susceptibilidad $\mu = 5,5 \times 10^{-1}$ indica la presencia de Cu⁺, d¹⁰.

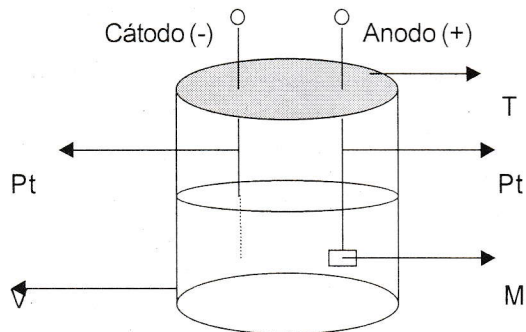
Síntesis del complejo 1-fenil-3-benzotioureato de Cobre(II) por el método electroquímico.-

Fundamentos

El montaje eléctrico de esta síntesis implica una fuente de alimentación de voltaje variable (F), un miliamperímetro (A), y una celda electroquímica (C). Esto se muestra en el siguiente diagrama sencillo:



La celda electroquímica empleada está constituida por un vaso de precipitado (V), un tapón de goma (T) con dos orificios por donde pasan los dos electrodos, el cátodo de platino (Pt) y el ánodo de cobre (M); véase el siguiente diagrama :



Se produce la reacción de oxidación



Procedimiento.-

En un vaso de precipitado se colocan aproximadamente 55 mL de dioxano y 25 mL de agua destilada, se añade una punta de espátula de NaNO₃, el cual actúa como electrolito, y se agita a temperatura ambiente hasta disolver. Se añade 0,2 g del ligando y se agita hasta disolver. Luego en la solución se introducen dos electrodos de platino uniéndose una lámina de cobre al electrodo que actuará como ánodo y todo el sistema es conectado a la fuente de poder. Se trabaja con una intensidad I = 10 mA y un voltaje V = 7,8 v. Se mantiene la

solución en agitación constante durante 2 horas, después de lo cual se observa un precipitado en suspensión de color verdoso, se deja reposar y se filtra. Se obtiene un polvo verdoso que se lava con una solución agua - etanol (1:1), se filtra y se deja en un desecador.

El complejo es soluble en CCl_4 , cloroformo, hexano e insoluble en agua, se descompone por encima de los 100°C .

Análisis Elemental

Para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{Cu}$. P.F.: 574,0 g/mol.

% teórico: C: 58,53; H: 3,83; N: 9,75; S: 11,14; Cu: 10,97

% hallado: C: 54,6; H: 3,21; N: 9,49; S: 11,78; Cu: 10,57

Espectroscopía Infrarroja

La Lectura se hizo en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} . En la **tabla 7** se muestra las bandas características más importantes del espectro.

Análisis de Susceptibilidad Magnética

El valor hallado de susceptibilidad $\mu = 1,975$ indica la presencia de Cu^{+2} , d^9 .

Tabla 6.- Bandas de Absorción IR del 1-fenil-3-benzotioureato de Cobre(I)

Tabla 7.- Bandas de Absorción IR del 1-fenil-3-benzotioureato de Cobre(II)

Método tradicional

Método electroquímico

Grupo Funcional	ν (cm^{-1})	Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
-CH _{aromat}	3058 3060	-NH	3277
-CS - NHR	1327	-CH _{aromat}	3057
-CO - NH	1533	-CS - NHR	1327
-C = S	1172	-CO - NH	1533
-CH _{aromat}	850-900	-C = S	1156
O = C - N	680	-CH _{aromat}	890
		O = C - N	680

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos por el análisis elemental son congruentes con los valores calculados para las estructuras propuestas, tanto para el ligando como para los complejos respectivos.

Espectroscopía Infrarroja :

El espectro obtenido para el ligando muestra picos característicos entre los 3275 y 3100 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los grupos N-H.

El pico a los 1672 cm^{-1} es asignado al grupo C=O, la literatura indica que el grupo C=O de una amida aparece en el rango de 1700 - 1650 cm^{-1} , también que el grupo N-C=O aparece en el rango de 1630 - 1510 cm^{-1} .

Las bandas entre 1500-1600 cm^{-1} son asignadas al grupo -CS-NHR conjuntamente con las bandas entre 1100-1300 cm^{-1} . Las bandas entre 1000-1100 se asignan al grupo C=S en tioamidas (1140-1090).

En el caso del espectro IR para el complejo de cobre se observa la desaparición de las señales correspondientes de los grupos N-H que se encontraba a 3297 cm^{-1} .

Se observó también la desaparición de la señal del grupo carbonilo debido a que se asume la formación del enlace con el metal.

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN:

El espectro ^1H RMN de la molécula del ligando muestra 10 señales. Siete señales en el rango de 6 a 13 ppm correspondientes a los protones pertenecientes a la molécula en estudio; una señal correspondiente a los protones del agua aproximadamente a 3,6 ppm y dos pequeños picos entre 2 y 2,6 ppm que posiblemente sean debidas a impurezas presentes en la muestra.

De las señales correspondientes a la molécula se deduce la presencia de 12 protones de acuerdo con los valores obtenidos por la integración de las áreas de los picos.

Los picos que aparecen en 12,6 y 11,5 ppm se asignan a los protones unidos a los átomos de N, esto es debido a que estos protones se encuentran rodeados por un ambiente químico en el que se advierte la presencia de átomos de O y S los cuales al ser electronegativos generan un efecto de desprotección de los núcleos, desplazando sus señales a campos bajos.

La señal a 7,27 ppm es asignada a los protones que se encuentran en la posición *para* en los

anillos bencénicos, estos al estar alejados de los grupos con efecto desprotector pueden considerarse bajo la misma señal.

La señal a 7,43 ppm es asignada a los protones en posición *meta* del anillo proveniente de la amina.

El triplete aproximadamente a 7,55 ppm. es asignado a los protones en la posición *orto* del anillo proveniente de la amina, están en campos más bajos que los de la posición *meta* por encontrarse más cerca al grupo tioamino.

La señal a 7,69 ppm muestra un quintuplete, a simple vista puede apreciarse que con una mejor resolución podría ser un triplete y un duplete juntos. Esta señal un poco compleja puede asignarse a los protones *meta* del anillo proveniente del benzoilo y al protón en la posición *orto* y puede ser debido a la interacción con el grupo carbonilo. Por último la señal aproximadamente a 8,00 ppm se asigna al protón en posición *orto* del grupo benzoilo.

El espectro ^{13}C RMN permite determinar el número de átomos de carbono (14 átomos de C). Las asignaciones se muestran en la **tabla 4**, esto se realizó con ayuda del espectro simulado y con ayuda de valores referenciales de la literatura [10].

Las señales observadas a campos bajos 169.1 y 179.97 ppm se asignan a los átomos de carbono unidos a los átomos de O y de S respectivamente, los cuáles debido a su mayor electronegatividad ejercen un fuerte efecto desprotector.

Las señales a 134 y 138.8 ppm están a campos menores por la desprotección generada por los grupos C=O y -N-H. Las asignaciones 134 y 138 ppm dadas a los carbonos en la posición 1 son debido al ambiente que los rodea, el grupo NH desprotegería al carbono 1 del anillo de la amina desplazándolo a campos más bajos (138 ppm).

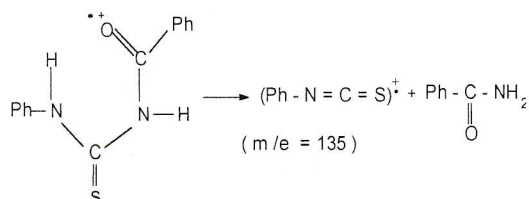
Las señales entre 125 y 132 ppm se han asignado a los átomos de carbono de los anillos aromáticos. Para el caso del anillo aromático adyacente al grupo C=O las señales 129,55 y 127,20 ppm corresponden a posiciones *orto*, en este caso al grupo CO afecta al carbono más cercano por lo que sus señales aparecen diferenciadas. La señal a 129,32 ppm es asignada

a la posición *meta* y la señal a 133 ppm a la posición *para*.

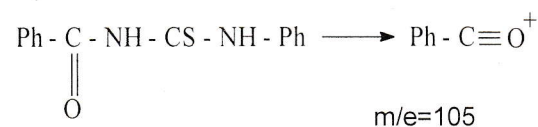
En el caso del anillo aromático unido al grupo -NH la señal es 125,15 ppm corresponde a la posición *orto* en tanto que la señal a 129,49 ppm corresponde a la posición *meta* y la señal a 125,038 ppm corresponde a la posición *para*.

Espectro de masas:

El espectro de masas muestra las fragmentaciones características del ligando, las que se detallan en la **tabla 5**. El fragmento (M^+ = 256) corresponde al ion molecular. A $m/e = 135$ se observa una señal que puede corresponder al fragmento Ph-N=C=S^+ según la siguiente propuesta:



El pico base $m/e=105$ se asocia al fragmento $\text{Ph-C}\equiv\text{O}^+$. El cual indica la presencia de un derivado de benzoilo.



El pico $m/e = 93$ se explica mediante la presencia del fragmento $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)^+$. El pico $m/e = 77$ de gran intensidad se puede explicar por la presencia de fragmentos C_6H_5^+ . Véase en el **cuadro 1** las fragmentaciones más características.

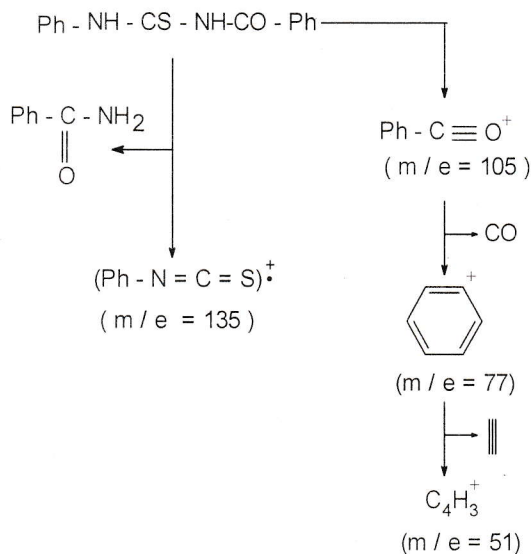
Mediciones de susceptibilidad magnética:

El análisis de susceptibilidad magnética reportó resultados que comparados con la literatura indicaban la presencia de cobre(I) para el complejo obtenido por el método tradicional y de cobre (II) para el obtenido electroquímicamente.

La obtención de cobre (II) por el método electroquímico tal vez se deba a que éste

permita un mejor control de las condiciones de trabajo, no permitiendo influencias como por ejemplo las del solvente.

Cuadro 1. - Interpretación del espectro de masa del 1-fenil-3-benzotioiurea



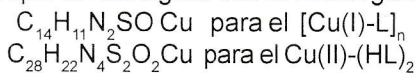
CONCLUSIONES

Se ha sintetizado el ligando 1-fenil-3-benzotioiurea (H₂L), el cual ha sido caracterizado mediante el análisis elemental, y las espectroscopías IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, y la espectrometría de masas.

La espectroscopía ¹H-RMN confirma la presencia de un enlace tipo puente de hidrógeno entre el protón del grupo CS-NH y el oxígeno del grupo CO.

Se han preparado dos complejos de cobre, el primero responde a una estequiometría (1:1) [Cu(I)-L]_n el cual fue preparado por el método tradicional y el segundo responde a la estequiometría Cu(HL)₂.

Se proponen las siguientes fórmulas globales:



Bibliografía

[1] Bell, Colin F. Quelación de Metales: Principios y aplicaciones. Ed El Manual Moderno S.A. 1980, 1

- [2] Cotton, A. Y Wilkinson, G, Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa 1996, 965-970
- [3] Angulo Cornejo, J.R. Preparation and properties of Copper Complexes with chelating ligands, Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Eslovaquia en Bratislava, 1993.
- [4] Aguilar García, L., Tesis de Químico, Facultad de Química e Ing. Química, U.N.M.S.M. 1994.
- [5] Hartmann H., Reuther, I., J. Prakt. Chem., **315**, 148(1973)
- [6] Lothar Beyer, Peter Scheibler. Boletín de la Sociedad Química del Perú Vol. XLV. N° 4, 1979, 317-323
- [7] Lino Pacheco, M. Tesis de Químico, U.N.M.S.M. 1997
- [8] Beyer, L., y Angulo Cornejo, J.R. Boletín de la Sociedad Química del Perú Vol. LXIV, 1997, 17-25.
- [9] Angulo Cornejo, J.R., Anaya Melendez, F. Evaluación de las benzotioiureas como extractantes de cobre y plata. XIX Congreso Peruano de Química, 1995.
- [10] Presch, E. Clerc, T. Sibl, J. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. ED. Alhambra, España. 1980, pp 187-221
- [11] Silverstein, R. Bassler, C. Spectrometric Identification of organic compound. Ed. John Willey & Sons Inc. New York. 1991.
- [12] Hilario R., Benigno. Tesis para optar el grado de Master en Química. U.N.M.S.M. 1998.
- [13] Gottlieb, O. Raimundo, B. Introducción a la espectrometría de Masa de sustancias orgánicas. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. 1983, 138
- [14] Mc Lafferty, F. Interpretation of Mass Spectra. W.A. Benjamin INC. London. 1973, 278
- [15] Hathaway, B.J.; Billing, D.E. Coord. Chem. Rev. 5 (1970), 143-207
- [16] Rodríguez, M.J. Tesis de grado. Universidad de Santiago de Compostela, 1997.
- [17] Anaya, I. Tesis de Químico. U.N.M.S.M. 1996.
- [18] Sotelo, A. Tesis de Químico U.N.M.S.M. 1998.
- [19] Anaya, F. Tesis de Maestría. U.N.M.S.M. 1997.
- [20] Angelici, Robert J. Técnica y síntesis en química inorgánica. Ed. Reverté S.A. Barcelona 1997, 207
- [21] Adams D.M. y Raynor, J.B. Química Inorgánica Práctica Avanzada Ed. Reverté S.A. 1966, 115-119.