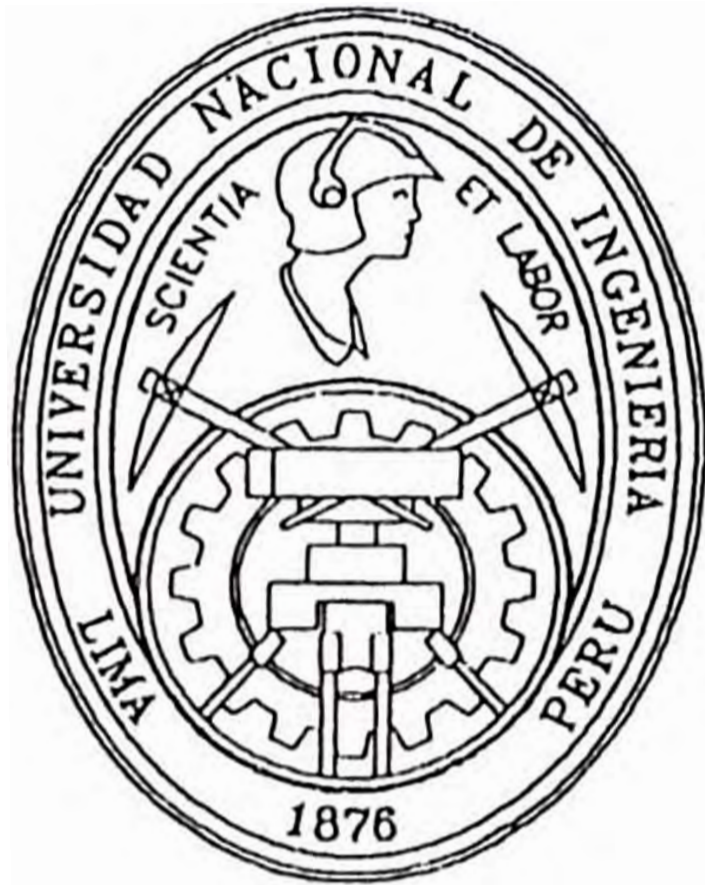


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS

SECCIÓN DE POST-GRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACIÓN  
PROFESIONAL



TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS,  
MENCIÓN:

**Química**

TITULADA:

"Nueva Modificación Estructural del  
Bis(1,1-dietil-3-benzoiltioureato) cobre(II) "

PRESENTADO POR:

**FLORES CENTURION, ROSARIO ISABEL**

LIMA – PERU

1999

## ABREVIATURAS

|                      |  |
|----------------------|--|
| %                    | Porcentaje                               |
| (cm) <sup>-1</sup>   | (centímetros) <sup>-1</sup>              |
| (cm) <sup>3</sup>    | Centímetros Cúbicos                      |
| antisim.             | Antisimétrico                            |
| A°                   | Amstrongs                                |
| ar                   | Radical aromático                        |
| Bol. Soc. Quim. Perú | Boletín de la Sociedad Química del Perú  |
| Chem. Rev.           | Chemical Reviews                         |
| Coord. Chem Reviews  | Coordination Chemistry Reviews           |
| d                    | Distancia Interplanar                    |
| EDTA                 | Etilendiamina Tetraacético               |
| EPR                  | Resonancia Paramagnética del Electrón    |
| Fig.                 | Figura                                   |
| FTIR                 | Infrarrojo con Transformada de Fourier   |
| Inorg. Chem. Comm.   | Inorganic Chemistry Communications       |
| J. Phys. Chem.       | Journal of Physical Chemistry            |
| JACS                 | Journal of the American Chemical Society |
| J. Prakt. Chem.      | Journal für Praktische Chemie            |
| K                    | Kelvin                                   |
| Ko                   | K-Sub Cero                               |
| L                    | Litro                                    |

|                       |  |
|-----------------------|--|
| M/Z                   | Relación masa - carga                              |
| mg                    | miligramos   |
| mL                    | Mililitro  |
| mm                    | Milímetro  |
| nm                    | Nanómetro  |
| Nro.                  | Número   |
| Phys. Rev.            | Physics Review                                     |
| PM                    | Peso Molecular                                     |
| Proc. Chem. Soc.      | Process Chemical Society                           |
| Quart. Rev.           | Quarter Review                                     |
| R                     | Radio  |
| sim.                  | Simétrico  |
| UV                    | Ultra-Violeta                                      |
| Z. Anorg. Allg. Chem. | Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie |
| Z. Chem.              | Zeitschrift für Chemie                             |

## INDICE DE TABLAS

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Tabla N° 1: Grupos Puntuales   |             |
| Tabla N° 2: Bandas de Infrarrojo del Complejo Cu-EDTA  | 30          |
| Tabla N° 3: Bandas de Infrarrojo del Ligando 1,1-Dietil-3-benzoiltiourea   | 32          |
| Tabla N° 4: Fragmentaciones Más Características del Espectro de Masas del Producto de la Reacción del Cu-EDTA con la Dietilbenzoiltiourea (Mezcla P <sub>1</sub> )                                       | 34          |
| Tabla N° 5: Banda de Ultra Violeta-Visible del Complejo CuL <sub>2</sub>   | 7           |
| Tabla N° 6: Bandas de Infrarrojo del Complejo CuL <sub>2</sub>   | 9           |
| Tabla N° 7: Fragmentaciones Más Características del Espectro de Masas del Complejo CuL <sub>2</sub>  | 11          |
| Tabla N° 8: Estructura Cristalina : Datos Cristalográficos   | 19          |
| Tabla N° 9: Coordenadas Atómicas ( $\times 10^{-3}$ ) y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico Equivalente [ $(\text{Å}^\circ)^2 \times (10)^4$ ] para el Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II) | 20          |
| Tabla N° 10: Longitudes de Enlace ( $\text{Å}^\circ$ ) y Angulos( $^\circ$ ) para la Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato)Cobre(II)  | 21          |
| Tabla N° 11: Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico ( $\text{Å}^\circ \times 10^3$ ) para la Bis(1,1-dietil-3-benzoiltioureato)Cobre(II)  | 22          |
| Tabla N° 12: Coordenadas de Hidrógeno( $\times 10^3$ ) y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico [ $(\text{Å}^\circ)^2 \times (10)^3$ ] para la Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato)Cobre(II)             | 23          |

## INDICE DE FIGURAS

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Fig. Nº 1: Espectro Infrarrojo del Complejo Cu-EDTA  | 31          |
| Fig. Nº 2: Espectro Infrarrojo del Ligando 1,1-Dietil-3-Benzotioourea                            | 33          |
| Fig. Nº 3: Espectro de Masas del Complejo CuL <sub>2</sub> [Mezcla P <sub>1</sub> ]              | 35          |
| Fig. Nº 4: Espectro Ultravioleta-Visible del Complejo CuL <sub>2</sub>                           | 8           |
| Fig. Nº 5: Espectro Infrarrojo del Complejo CuL <sub>2</sub>                                     | 10          |
| Fig. Nº 6: Espectro de Masas del Complejo CuL <sub>2</sub>                                       | 12          |
| Fig. Nº 7: Espectro EPR del Complejo CuL <sub>2</sub> policristalino                             | 14          |
| Fig. Nº 8: Espectro EPR del Complejo CuL <sub>2</sub><br>en solución congelada de cloroformo     | 15          |
| Fig. Nº 9: Estructura ( I )del Complejo CuL <sub>2</sub><br>obtenido por Difracción de Rayos X   | 24          |
| Fig. Nº 10: Estructura ( II )del Complejo CuL <sub>2</sub><br>obtenido por Difracción de Rayos X | 25          |
| Fig. Nº 11: Celda Unitaria del Complejo CuL <sub>2</sub>   | 26          |

# INDICE

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Introducción   |             |
| Resumen  | v           |
| I) Antecedentes  | 1           |
| II) Objetivos  | 3           |
| III) Parte Experimental                                  | 4           |
| 3.1) Reactivos   | 4           |
| 3.2) Instrumentos  | 4           |
| 3.3) Material de Vidrio                                  | 5           |
| 3.4) Preparación del Complejo de Cobre con EDTA          | 5           |
| 3.5) Reacción del Complejo Cu-EDTA con el Ligando        |             |
| Dietilbenzoiltiurea                                      | 5           |
| Espectro UV-Visible del Complejo CuL <sub>2</sub>        | 8           |
| Espectro Infrarrojo del CuL <sub>2</sub>                 | 10          |
| Espectro de Masas  | 12          |
| Espectro EPR del Complejo CuL <sub>2</sub>               | 14          |
| 3.6) Discusión de Resultados                             | 16          |
| 3.7) Análisis Estructural por Difracción de Rayos X      |             |
| del Complejo Bis(1,1-dietil-3-benzoiltiureato) Cobre(II) | 18          |
| 3.7.1) Preparación del Complejo                          | 18          |
| 3.7.2) Recolección de Datos                              | 18          |
| 3.7.3) Parámetros de la Red Cristalina                   | 18          |
| 3.7.4) Discusión de Resultados                           | 27          |
| IV) Conclusiones   | 28          |
| V) Apéndice  | 29          |
| VI) Bibliografía   | 36          |

# INTRODUCCION

En el Perú, el procesamiento y producción de metales, es una de las principales fuentes de ingresos. Esta importante actividad se realiza por diferentes métodos de extracción, siendo la hidrometalurgia la que mejores posibilidades ofrece, sobre todo en un país como el nuestro que cuenta con minerales que contienen la mayoría de los metales existentes en la tabla periódica. Los procesos hidrometalúrgicos están basados en la utilización de extractantes solubles en solventes orgánicos, que forman complejos electroneutrales que también son solubles en solventes orgánicos.

La química de la coordinación, juega un papel de suma importancia en la síntesis y caracterización de los ligandos y sus complejos metálicos así como el estudio de sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y su reactividad química, que nos permitirá conocer mejor la naturaleza misma de las sustancias y diseñar sus posibles aplicaciones. Estos extractantes son agentes quelantes capaces de formar complejos muy estables con el metal, además las otras propiedades, arriba mencionadas, lo que permitirá separar selectivamente los metales por la diferente reactividad química que presentan al variar los valores de pH.

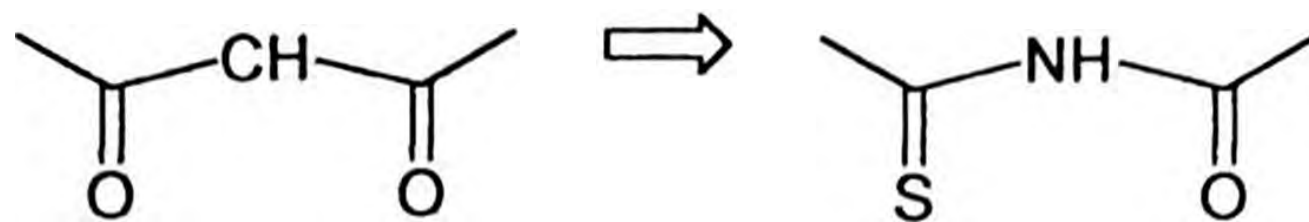
Nuestras investigaciones en este campo[1-6], se han orientado fundamentalmente a la síntesis de ligandos quelantes tipo aciltioúreas y sus complejos de Cobre

Las razones para esta selección se detallan a continuación:

-El ión metálico Cobre(II) se halla entre los linderos de los ácidos suaves y fuertes.

-Las aciltioúreas son semejantes a las  $\beta$ -dicetonas. En ellas se puede observar que el reemplazo del Oxígeno por el Azufre, conduce a reforzar la fuerza del ligando, mientras que el reemplazo del Carbono por el Nitrógeno contrarresta el incremento de la fuerza del

ligando.



-Las aciltioureas tienen además de los átomos donantes Oxígeno y Azufre, dos átomos de Nitrógeno, los cuales ofrecen una adicional variedad de enlace[3].

La química del Cobre es muy rica y amplia, razón por lo que se han reportado numerosos trabajos en forma de revisiones sobre la realización de la síntesis de los Complejos cis(etilendiamina), bis(trimetilendiamina), tris(etilendiamina) y mono(etilendiamina) de Cobre(II)] que nos dan una idea cabal de las posibilidades de enlace de este ión metálico[7,8]. Estas estructuras que pueden adoptar este tipo de complejos, se resumen en la tabla Nro. 1.

**TABLA Nro. 1**

**Grupos Puntuales**

|                    |  |
|--------------------|--|
| Nº de Coordinación | Poliedro regular (grupo puntual)             |
|                    | Poliedro derivado(grupo puntual)             |
|                    | 6  |
|                    | 1. Octaedro(Oh)                              |
|                    | 1.1 Bpirámide cuadrada(D4h)                  |
|                    | 1.2 Bpirámide cuadrada comprimida(D4h)       |
|                    | 1.3 Octaedro Cis distorsionado(C2)           |
|                    | 1.4 Octaedro distorsionado rombicamente(D2h) |
|                    | 1.5 Octaedro distorsionado trigonalmente(D3) |
| 5                  | 2. Bpirámide trigonal(D3h)                   |
|                    | 2.1 Bpirámide trigonal alargada(D3h)         |
| 5                  | 2.2 Bpirámide trigonal comprimida(D3h)       |



## TABLA Nro. 1 (cont.)

### Grupos Puntuales

| Nº de Coordinación | Poliedro regular (grupo puntual)                              |
|--------------------|---|
|                    | Poliedro derivado (grupo puntual)                             |
| 5                  | 2.3 Bipirámide trigonal Cis distorsionada(C <sub>2</sub> )    |
|                    | 3. Pirámide cuadrada(C <sub>4v</sub> )                        |
|                    | 3.1 Atomo central fuera del plano(C <sub>4v</sub> )           |
|                    | 3.2 Pirámide cuadrada distorsionada(C <sub>2v</sub> )         |
| 4                  | 4. Tetraedro(T <sub>d</sub> )                                 |
|                    | 4.1 Tetraedro comprimido(D <sub>2d</sub> )                    |
|                    | 5. Cuadrado coplanar(C <sub>4v</sub> )                        |
|                    | 5.1 Cuadrado tetraedricamente distorsionada(D <sub>2d</sub> ) |
|                    | 5.2 Cuadrado Cis-distorsionado(C <sub>2v</sub> )              |

#### Algunos Aspectos sobre las Reacciones en Ligandos Coordinados

Los iones metálicos, especialmente los de la serie d y f, son capaces de formar Complejos, con ciertos compuestos orgánicos, denominados Ligandos. Los Ligandos forman enlace químico con el metal, el cual participa con diferentes estados de oxidación, a través de uno o más átomos donantes de pares electrónicos. El Complejo metálico será termodinámicamente más estable, si el metal está unido a varios átomos donantes de una misma molécula con la formación de anillos quelatos. El efecto quelato indica que los anillos, formados por 5 o 6 átomos serán los más estables[9]. Por otra parte, para un metal con configuración electrónica específica, predomina el efecto estérico de los ligandos o átomos donantes que se encuentran en su entorno, es decir, la distribución electrónica del ión metálico, influye de manera definitiva, en la transferencia electrónica entre el metal y

el ligando en la molécula coordinada. Consecuentemente, se tiene que los centros nucleofílicos y electrofílicos son diferentes en los ligandos coordinados y en los ligandos libres.

En conjunto se tiene que los efectos electrónicos y estéricos provocan un cambio en la reactividad, favoreciendo su aprovechamiento para la síntesis de nuevos compuestos orgánicos por reacción entre el complejo metálico y un reactivo apropiado. El artificio consiste en transformar el ligando reactante en un complejo metálico apropiado, para recibir el ataque del reactivo especialmente elegido. Otra aplicación de este concepto de síntesis, consiste en la preparación de nuevos complejos metálicos, los cuales son difíciles de obtener por otras formas, o necesitan muchos pasos para su procesamiento. Esta forma de síntesis, dista de ser un proceso catalítico, en el sentido de Guillermo Ostwald, lo que se trata es de preparar un producto intermedio, que ayude en la ruta de la síntesis química.

Las reacciones de ligandos coordinados, han sido estudiadas con mucha intensidad en los últimos años, a partir de los trabajos iniciales de D.H. Busch y otros[9,10]:

Un aporte importante de este concepto en la bioquímica, es hoy en día el mejor entendimiento de la biosíntesis de productos naturales, bajo la influencia de la reacción de biometales[10,11].

En el presente trabajo, se pretende mostrar algunos ejemplos elegidos de nuestras investigaciones, sobre estos conceptos de síntesis de productos orgánicos provechosos, los cuales pueden ser utilizados en la preparación de nuevos extractantes, ligandos y complejos metálicos.

## RESUMEN

En el presente trabajo, se ha aislado el Complejo Bis(1,1-dietil-3-benzoiltioureato)Cobre(II) como producto de la reacción del Ligando Dietilbenzoiltiourea y Cu(EDTA), el cual es una nueva estructura, diferente a las anteriormente reportadas.

La caracterización del Complejo, se realizó mediante Análisis elemental, Análisis UV-Visible, Análisis Infrarrojo, Espectrometría de Masas, EPR y Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina y molecular fue determinada, por análisis estructural de Rayos X.

Esta modificación ortorrómbica pertenece al grupo espacial Pbc<sub>a</sub>, con valores de

$a = 15,3544(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,1938(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 39,5760(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $R = 0,065$ .

El complejo coordinado tiene una geometría aproximadamente planar, para las dos moléculas con simetría independientes por unidad asimétrica, en el que se observa una disposición cis de los ligandos.

El espectro EPR de la solución clorofórmica congelada del complejo, muestra un espectro axial muy bien resuelto con un buen desdoblamiento hiperfino consistente con una estereoquímica cuadrada plana  $[dx^2-y^2]$  estado del campo [7,8]. Lo que demuestra que el complejo es estable en solución clorofórmica.

## I) ANTECEDENTES

### Complejos Metálicos de las aciltioureas. Aspectos Estructurales

El interés por la síntesis y el estudio de los ligandos del tipo de las aciltioureas mono- y disustituidas[12] se remonta a la década de los 70, fundamentalmente debido a las grandes posibilidades que presentan estos compuestos N, O y S donantes de formar compuestos quelatos con iones metálicos y de la importancia por conocer respecto a los aspectos estructurales de los ligandos y sus complejos metálicos.

Como resultado de estos estudios, se ha visto sus posibles aplicaciones como extractantes en los procesos hidrometalúrgicos. El estudio estructural de algunos complejos metálicos de Pd(II), Ni(II) y Cu(II)[12, 17], nos indica que las 3-benzoiltioureas 1,1-disustituidas forman quelatos electroneutrales estables, en la que el metal está unido al ligando a través del oxígeno y el azufre, formando un anillo de 6 miembros con el Paladio Niquel y Cobre..

En 1980[13] R. Richter y colectivo reportaron la estructura cristalina molecular del complejo Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato)Cobre(II), en el que se da a conocer la existencia de 3 modificaciones estructurales monoclinicas de las cuales sólo una modificación ha sido resuelta por análisis estructural de Rayos X.

Esta modificación en forma de prismas de color verde oscuro (casi negro), cristaliza en el grupo espacial P21/c con los parámetros  $a = 8,871(2)$ ;  $b = 29,492(5)$ ;  $c = 12,281(2) \text{Å}$ ,  $\beta = 124,50(2) [^\circ]$ , Volumen (V) =  $2647,8 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ .

El poliedro de coordinación corresponde a una geometría planar tetraedricamente distorsionada, con arreglo cis de los ligandos.

La segunda modificación de color negro-verduzco, pertenece al grupo espacial P21/c, con los parámetros cristalográficos siguientes:

$$a = 22,356(3) \text{ Å}, \quad b = 14,975(2) \text{ Å}, \quad c = 15,586(2) \text{ Å},$$

$\beta = 98,63(2)[^\circ]$ ;

Volúmen (V) =  $5207 \text{ \AA}^3$  ;  $Z = 8$ , con dos moléculas por cada unidad asimétrica. El poliedro de coordinación es cuasi planar para ambas moléculas, con un arreglo Cis de los átomos (S,O) ligados.

La tercera modificación monoclinica presenta un grupo espacial

$P2_1/n$ ;  $a = 13,57 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,79 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,0[^\circ]$ , Volúmen (V) =  $2757 \text{ \AA}^3$ ,  $A = 4$  forma del cristal y color: prisma, verde oscuro(casi negra).

Esta primera modificación es isomórfica al complejo análogo de Paladio (II)[17] que también cristaliza en un sistema monoclinico, con grupo espacial:

$P2_1/n$ ;  $a = 13,63 \text{ \AA}$ .  $b = 19,88 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,48 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 101,4[^\circ]$ ; Volúmen(V) =  $2784 \text{ \AA}^3$ .

Los estudios relacionados con ligandos aciltioureas monosustituidas y disustituidas, han sido estudiados desde hace unos años por el grupo de investigación del Departamento de Química Inorgánica que dirige el Prof. Dr. Jorge Angulo en la UNMSM, estos trabajos han sido reportados en muchas tesis de Grado Magister y título profesional[1].

Por su parte el grupo que dirige el Prof. Dr. L. Beyer en la Universidad de Leipzig ha reportado interesantes resultados sobre las aciltioureas, sus propiedades estructurales y su reactividad. A partir de 1996 existe un convenio de cooperación entre el grupo del Prof. Dr. Beyer de Alemania y el grupo del Prof. Dr. Jorge Angulo de la UNMSM. Como resultado de estas investigaciones conjuntas se han publicado interesantes resultados de la Química de Cobre(II)[14],[15].

## II) OBJETIVOS

Los objetivos trazados son:

- 1) Síntesis y Caracterización de Complejos Mixtos de EDTA y 1,1-Dietil-3-Benzoiltiourea(HL) con el Cobre(II).
- 2) Caracterización de los compuestos preparados, mediante Análisis elemental, Análisis UV-Visible, Análisis Infrarrojo, Espectrometría de Masas, EPR y Difracción de Rayos X, para determinar la estructura cristalina y molecular.

### III) PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reactivos:

- 1) Titriplex III ( $C_{10} H_{14} N_2 Na_2 O_8 \cdot 2 H_2O$ ) Merck (para análisis)
- 2)  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  (Marca Fluka)
- 3)  $NaHCO_3$  (Marca Merck)
- 4) Agua Desionizada
- 5) Etanol Absoluto (Marca Purom) (Para Análisis)
- 6) 1,1-dietil-3-benzoiltiourea(HL) preparado y caracterizado por el Prof. Jorge Angulo

#### 3.2. Instrumentos:

- pHmeter Marca: Hanna Instruments, Modelo: HI8519, Código: 999130, de la UNMSM
- Agitador magnético con calentador Thermoline
- Equipo para análisis elemental (Elementaranalysen) C, H, N, O, Rapid (Heraeus) del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig. El análisis de Cobre se realizó utilizando el método complejométrico por titulación con EDTA.
- Difractómetro de Monocristal Siemens-CCD-SMART-Diffraktomer, Universidad de Leipzig.
- Espectrómetro de Masas: MASSLAB VG 12-250 (Vacuum Generators); Mat 212 (Finnigan) Universidad de Leipzig.
- Espectrofotómetro de Absorción Infrarrojo FTIR, GENESIS, ATJ Mattson UNICAN, de la Universidad de Leipzig.(Para el Complejo de Cobre con el 1,1-dietil-3-benzoiltiourea)

- Espectrofotómetro de Absorción Infrarrojo Perkin Elmer Sistema 2000 FTIR  
Universidad de Chile (Complejo Cobre-EDTA)
- EPR Bruker ER 200E-SRC Universidad Técnica Eslovaca- Departamento  
Fisicoquímica.
- Espectrofotómetro de Absorción UV-Visible, Beckman DU 650, del Instituto de  
Química Orgánica de la Universidad de Leipzig.

### 3.3 Material de Vidrio

- Vasos de precipitado 100 mL, 250 mL, 50 mL
- Matraces de base redonda(balón), 250 mL
- Lunas de Reloj, 5 cm; 10 cm diámetro
- Matraz Kitasato
- Embudo Buchner

### 3.4 Preparación del Complejo de Cobre con EDTA:

El Complejo de Cobre(II)EDTA, se preparó de acuerdo con el método descrito por D.T. Sawyer y P.J. Paulsen[18]. El apéndice 1 le proporciona información respecto a la preparación del Complejo de Cobre con EDTA y el apéndice 2, el espectro Infrarrojo del Ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiourea.

### 3.5 Reacción del Complejo Cu-EDTA con el Ligando 1,1- Dietilbenzoiltiourea:

Se pesa 424,52 mg (0,01 mol) de complejo Cu-EDTA y se disuelve en 20 mL de solución metanólica de ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiourea(HL) (236 mg, 0,01 mol), se agita suavemente utilizando un agitador magnético, de inmediato se observa la formación de una mezcla de precipitado ( $P_1$ ); en principio se forma un precipitado verde esmeralda y luego de otro precipitado verde oscuro(en forma de cristales) conjuntamente con un precipitado blanco(Ver el espectro de masas y la Tabla correspondiente de la mezcla  $P_1$  en



el Apéndice 3). De inmediato se filtra este precipitado; la solución verde oscura es guardada en el refrigerador y al cabo de unas horas se produce la precipitación de abundantes cristales verdes oscuros (negro verduzco)  $\text{CuL}_2$  los cuales fueron filtrados cuidadosamente para evitar su destrucción y seleccionados para ser estudiados estructuralmente por difracción de rayos X, para el estudio de sus espectros IR, UV-Visible, de masas y EPR. Rendimiento 100 mg.

Análisis Elemental del Complejo  $\text{CuL}_2$ :  $\text{Cu.C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ ,

PM= 533,50 g/mol

calculado: %C 53,28, %H 5,62, %N 10,50, % S 12,00, % Cu 11,91

encontrado: %C 53,20, %H 5,58, %N 10,30, %S 12,70, %Cu 11,40

Espectro UV-Visible:

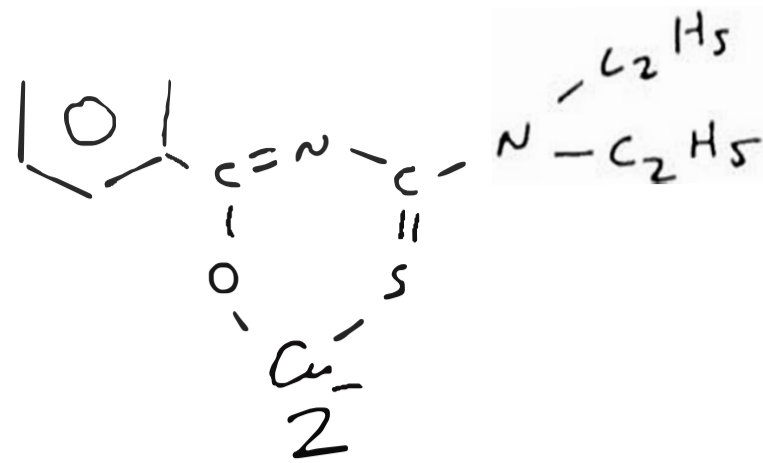
El espectro UV-Visible de una solución de 0,38 mg de Complejo  $\text{CuL}_2$  en 20 mL de Etanol, presenta una banda ancha de poca intensidad a 349 nm, además de un hombro muy poco resuelto debajo de los 498 nm, los cuales pueden ser asignados a las transiciones d-d. Las otras bandas de mayor intensidad que aparecen en la región del Ultravioleta corresponden a las bandas de transferencia de carga interligando Ligando-metal o Metal-Ligando. Tabla Nro 5, figura Nro 4.

## TABLA Nro.5

### Bandas de UV-Visible del Complejo CuL<sub>2</sub>

Instrumento empleado: Espectrómetro BECKMAN DU 650 del Instituto de Orgánica de la Universidad de Leipzig.

| $\lambda$ (nm) | Absorbancia | Transición      | Especificación                |
|----------------|-------------|-----------------|-------------------------------|
| 200            | 0,80300     | $\pi$ - $\pi^*$ | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| 206            | 1,28010     | $\pi$ - $\pi^*$ | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| 253            | 1,08940     | $\pi$ - $\pi^*$ | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| 281            | 1,43510     | $\pi$ - $\pi^*$ | C=N+                          |
| 349            | 0,32128     |                 |                               |
| 498            | 0,01050     |                 |                               |



BECKMAN DU 650  
UNI LEIPZIG, INSTITUT F. ORG. CHEMIE

Date: 16/06/99  
Time: 09:36

**Wavelength Scan** HELP  
ReadSamples Tabulate +-\*Scans Scatter NetA Method SaveClear Print Quit

Scan directory: VIEW      Autoprint: [No]      Method name: A:\OVERVIEW  
Start wl: 190 nm      Autosave: [No]      Autosave name: [A:\]  
End wl: 1100 nm      Scans per sample: 1      Sampling device: One cell  
Overlay scans: [No]      Interval: 35.00 [sec]      Scan speed: 600 nm/min

A:\WORK 001 ( 600)

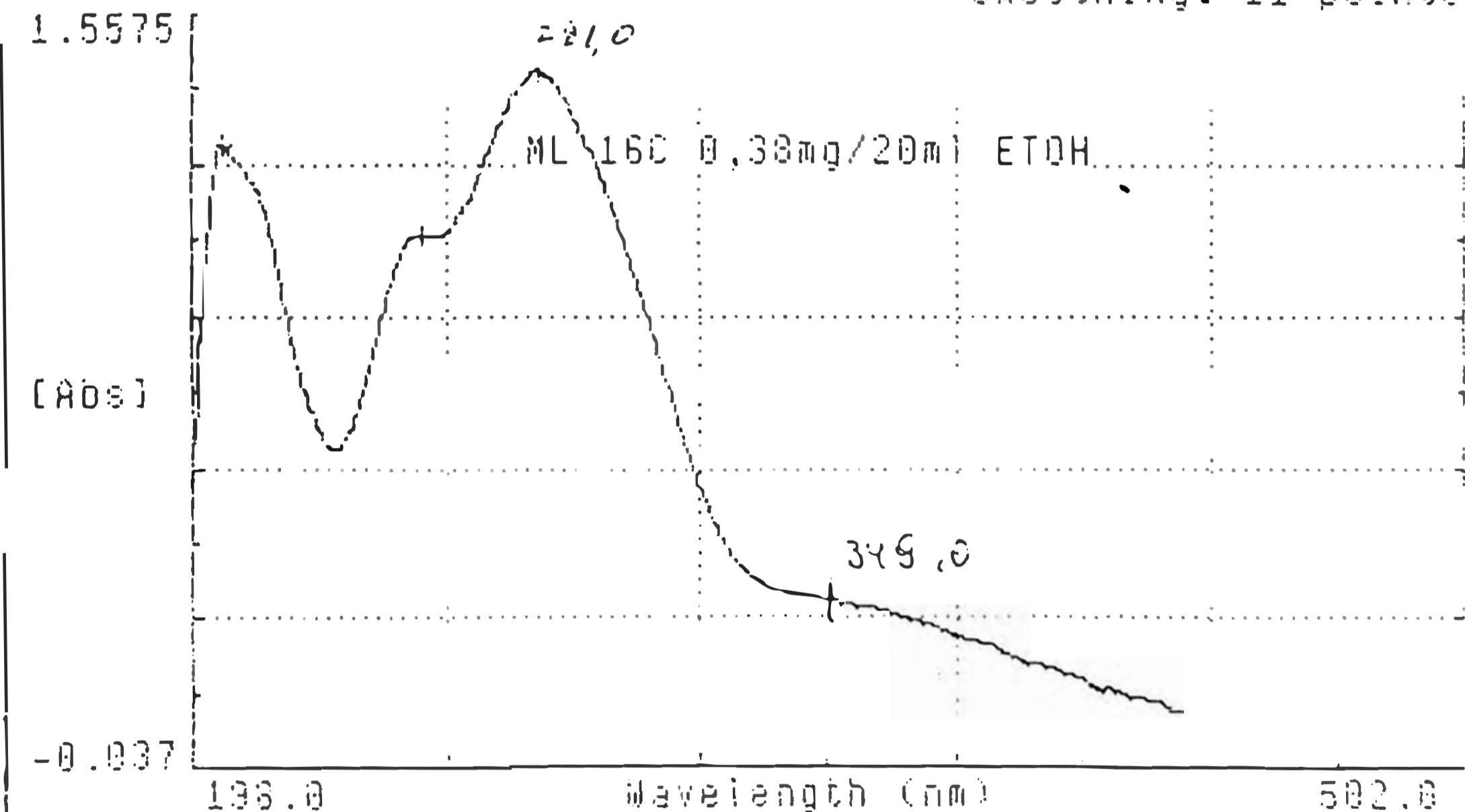
Fig. N° 4: Espectro Ultravioleta-Visible del Complejo CuL<sub>2</sub>

Print ↓ ↑ ← → Exit    Zoom    ZoomOut    Trace    Function    Autoscale    Annotate    Print

A:\WORK\_001    Scan    Functions: Scan

Smoothing: 11 points

| wl    | Abs     | Pick |
|-------|---------|------|
| 200.0 | 0.8030  | pt   |
| 206.0 | 1.2801  | pk   |
| 253.0 | 1.0894  | pk   |
| 281.0 | 1.4351  | pk   |
| 488.0 | 0.0105  | vg   |
| 349.0 | 0.32123 |      |



Espectro Infrarrojo del CuL<sub>2</sub>:

El espectro IR del complejo soportado en KBr se muestra en la fig. Nro.5 y sus bandas características en la siguiente tabla.

**TABLA Nro.6**

**Bandas de Infrarrojo del Complejo CuL<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>)**

Instrumento empleado: Perkin Elmer Sistema 2000 FTIR

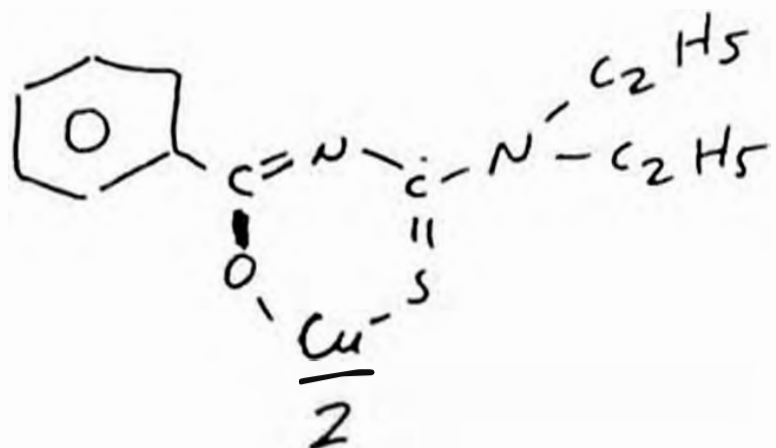
Utilizando soporte KBr.

|        |              |             |      |
|--------|--------------|-------------|------|
| ar C-H | C-H (alcano) | C-H(alcano) | C-N  |
| 3050   | 2980         | 2940        | 1588 |

|           |           |                 |                 |
|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| C-N + C-H | C-N + C-H | C-S + C-N + C-H | C-S + C-N + C-H |
| 1493      | 1421      | 1351            | 1250            |

|      |      |           |           |
|------|------|-----------|-----------|
| C-S  | C-S  | C-S y C-N | C-S y C-N |
| 1169 | 1135 | 1088      | 897       |

|       |           |
|-------|-----------|
| ar -R | C-S + C-H |
| 712   | 673       |



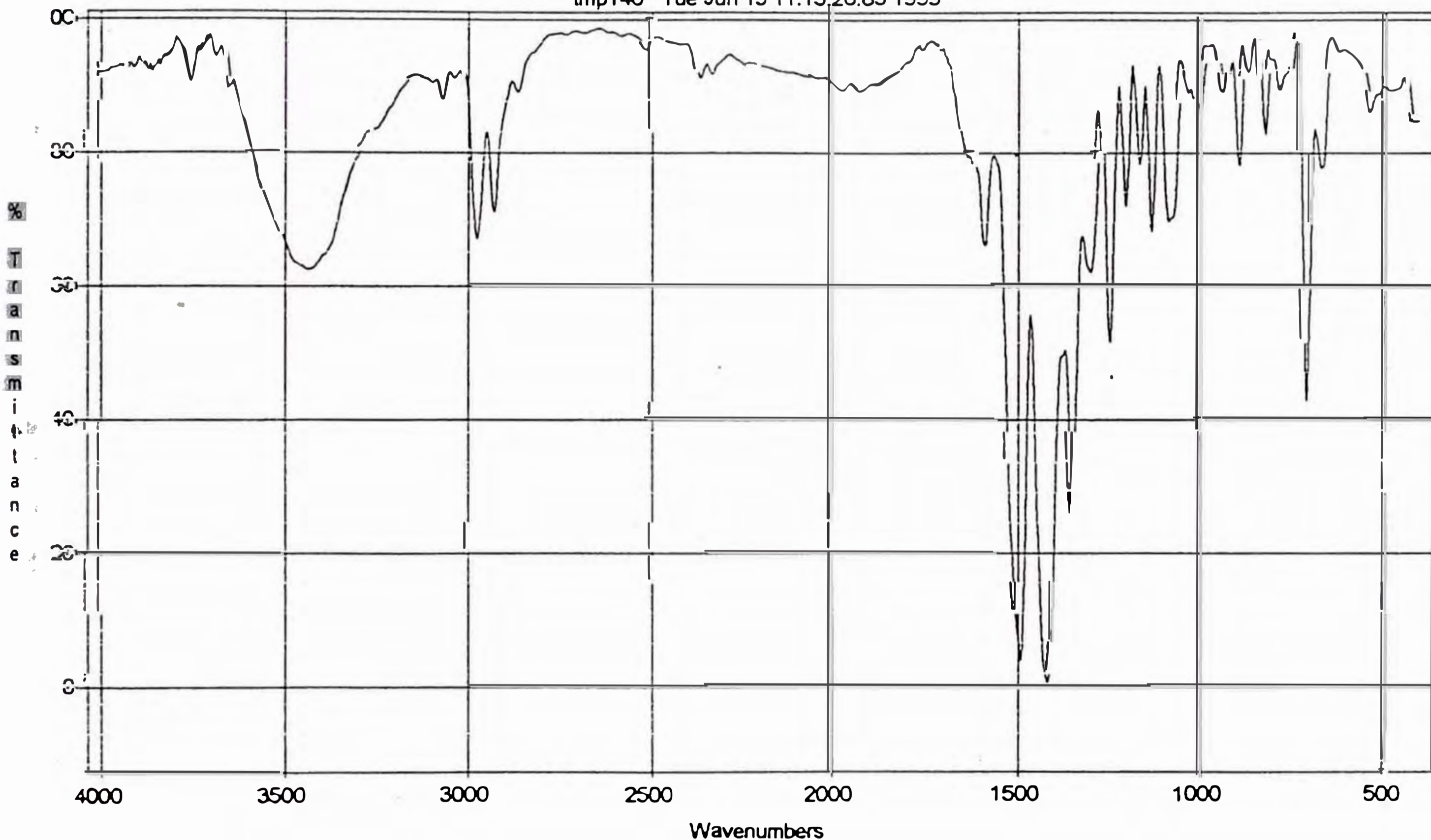
FIRST Report

Dr. Angulo

15.6.99

Sample: ML 16 C

tmp140 Tue Jun 15 11:15:26:83 1999



Peak Report

File: c:\first\data\galaxy\tmp140.abs  
 Title: tmp140 Tue Jun 15 11:15:26:83 1999  
 Filter: Three Point Center of Gravity

Fig. N° 5: Espectro Infrarrojo del Complejo CuL<sub>2</sub>

| cm-1    | %T    | cm-1    | %T    | cm-1    | %T    | cm-1    | %T    |
|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| 672.70  | 77.77 | 712.59  | 42.96 | 896.84  | 78.13 | 1088.50 | 69.79 |
| 1134.94 | 68.30 | 1168.83 | 78.33 | 1206.59 | 72.02 | 1250.10 | 51.52 |
| 1302.99 | 62.09 | 1351.56 | 25.49 | 1420.75 | 0.68  | 1493.51 | 3.89  |
| 1588.21 | 66.16 | 2931.59 | 71.17 | 2976.92 | 67.17 | 3431.05 | 62.58 |
| 3441.15 | 62.55 |         |       |         |       |         |       |

Espectro de masas del Complejo CuL<sub>2</sub>:

El espectro de masas del Complejo (Figura Nro 6) presenta los siguientes fragmentos (Ver Tabla Nro 7):

**TABLA Nro. 7**

**Fragmentaciones Más Características del Espectro de Masas del Complejo CuL<sub>2</sub>**

Instrumento: VG ZAB HSQ  
FAB-MS

| <u>M/Z</u> | % de <u>pico</u> base | <u>Ión producto o composición del fragmento neutro M<sup>+</sup> ión molecular</u> |
|------------|-----------------------|--|
| 533,8      | 7                     | [Cu(L) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   |
| 235,4      | 7                     | L <sup>+</sup> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> SO <sup>+</sup>      |
| 291,6      | 13                    | C <sub>13</sub> OS <sub>2</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>        |
| 219,4      | 13                    | C <sub>5</sub> SH <sub>10</sub> N <sup>+</sup>                                     |
| 176,0      | 7                     | C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> SOH <sub>5</sub> <sup>+</sup>                        |
| 132,3      | 10                    | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SN <sub>2</sub> <sup>+</sup>                        |
| 116,5      | 8                     | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> SN <sup>+</sup>                                     |
| 105,6      | 100                   | C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>                                       |
| 101,7      | 47                    | C <sub>2</sub> SON <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                                     |
| 77,4       | 35                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>   |
| 72,3       | 61                    | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>2+</sup>                                    |
| 58,4       | 10                    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>  |

File : OEML160, Vers. 1  
of Mi, 23.06.1999, 11:30 h  
Spectrum 21

Comment: Dr. HENNIG , HL 160

<n> = basepeak

<g> = 1.000

<d> = user

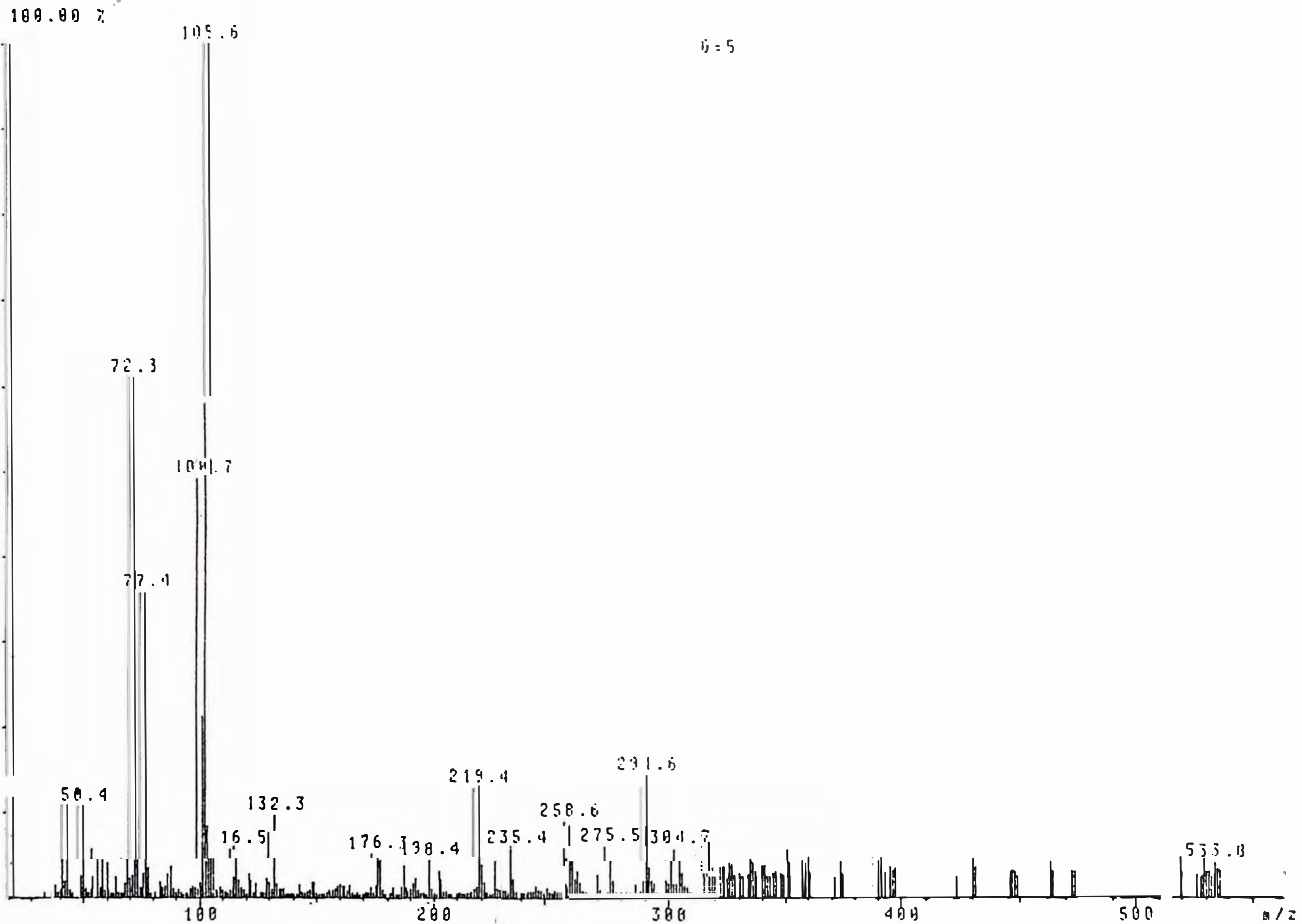


Fig. N° 6: Espectro de Masas del Complejo CuL<sub>2</sub>

### Espectro EPR del Complejo CuL<sub>2</sub>:

El espectro EPR de la muestra policristalina(fig.7), fue medido en la zona de la banda X, a temperatura ambiente(293 K).

Asimismo se tomó otro espectro EPR en solución clorofórmica congelada (fig.8) ( $10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>) a 100 K.

Se observa que el espectro EPR de la muestra policristalina en polvo, es de tipo axial, pero no está muy bien desarrollado en la parte del componente g, los g-factores han sido determinados utilizando el Programa de Simulación de la Universidad Técnica Eslovaca[22]. Con  $g_{\perp} = 2,036$   $g_{\parallel} = 2,20$   $A_{\parallel} = 60G$ .

El espectro EPR de la solución clorofórmica congelada del complejo, muestra un espectro axial muy bien resuelto con un buen desdoblamiento hiperfino consistente con una estereoquímica cuadrada plana  $[dx^2-y^2]$  estado del campo [7,8]. Lo que demuestra que el complejo es estable en solución clorofórmica.

Los valores de  $g_{\perp} = 2,034$  y  $g_{\parallel} = 2,156$   $A_{\parallel} = 176 G$  han sido resueltos por el programa de simulación de la Universidad Técnica Eslovaca[22].



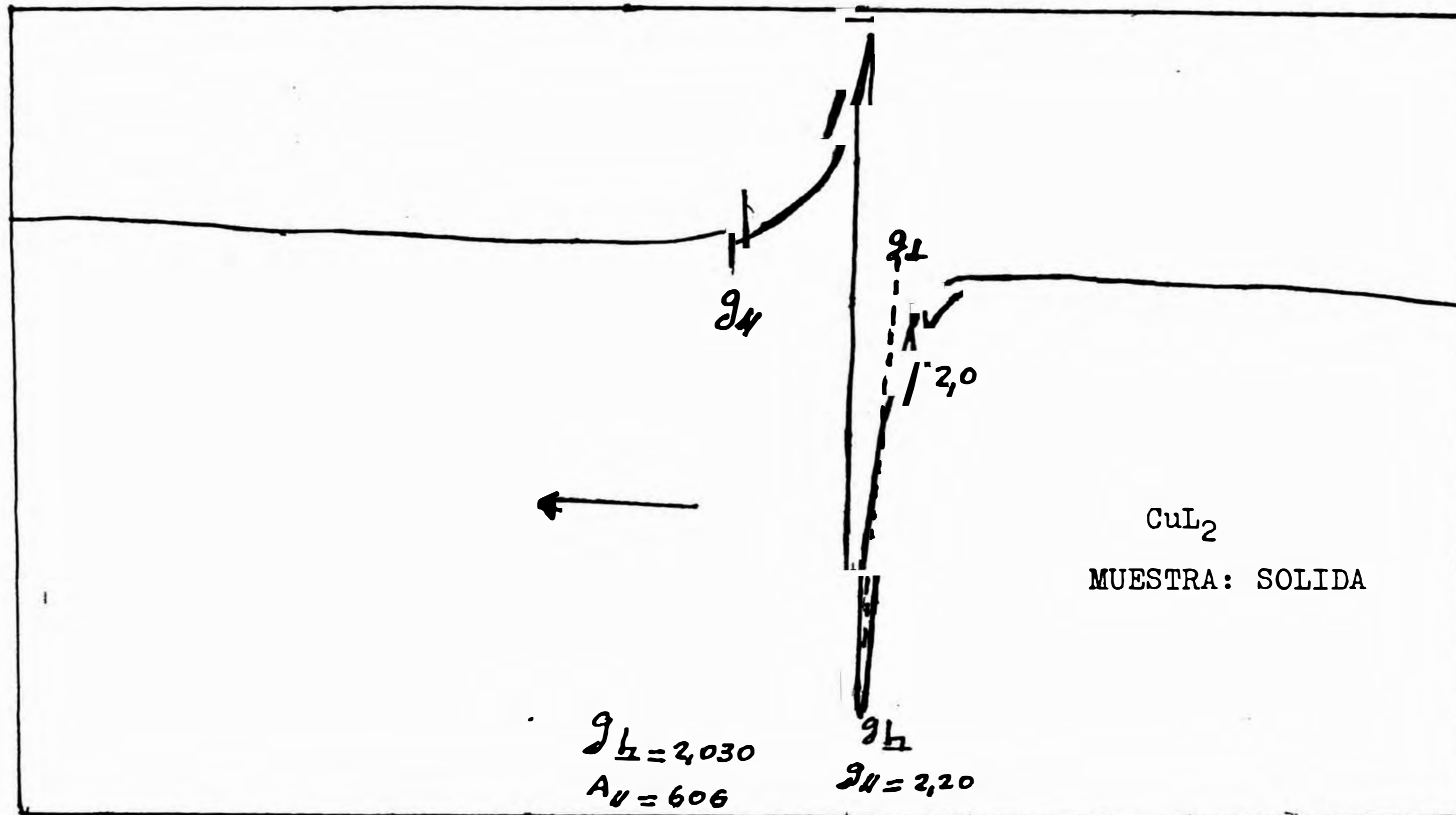


Fig. N° 7: Espectro EPR del Complejo  $\text{CuL}_2$  policristalino

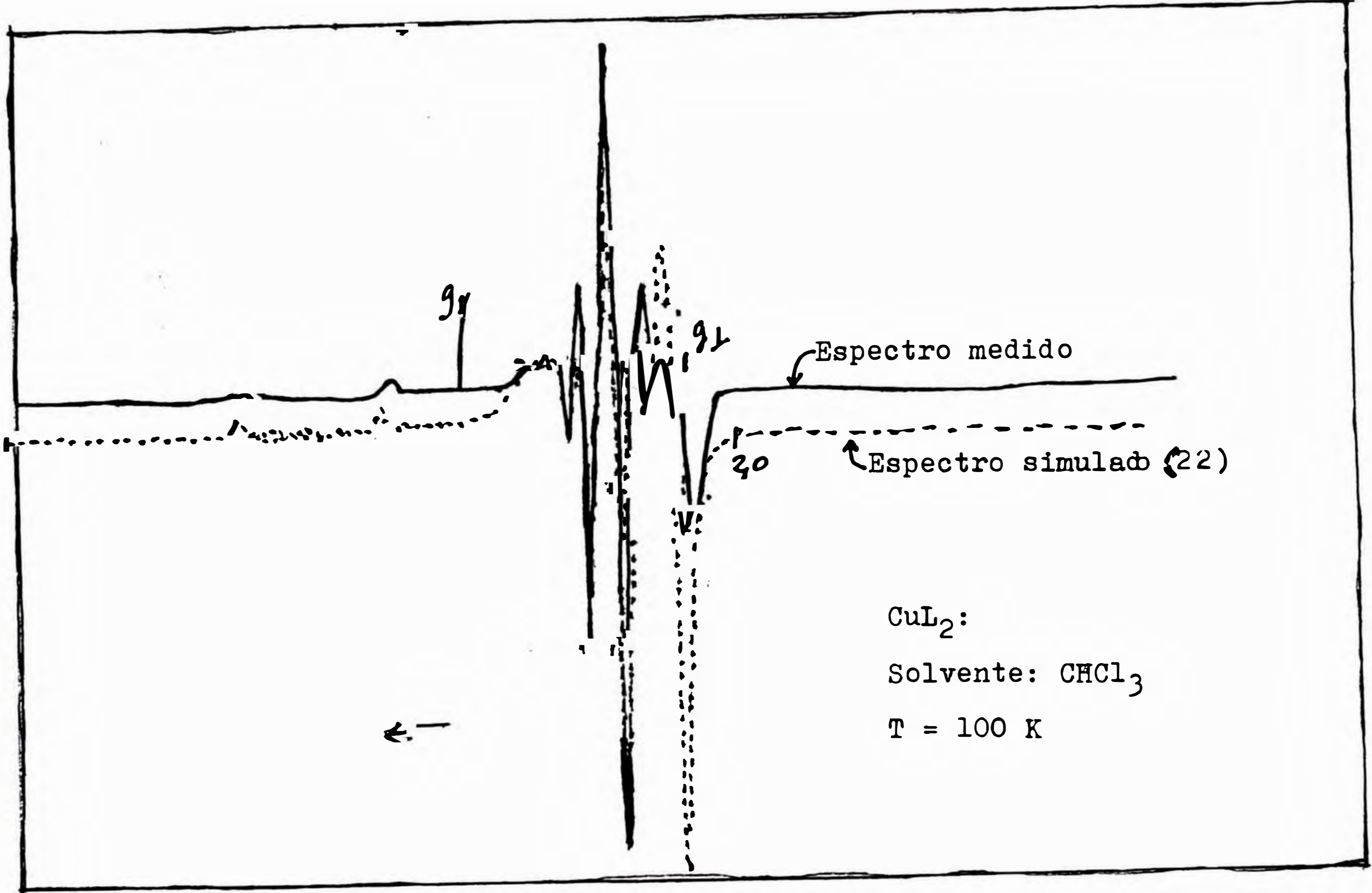


Fig. Nº 8: Espectro EPR del Complejo CuL<sub>2</sub> en solución congelada de cloroformo

### 3.6) Discusión de Resultados de Análisis Espectroscópicos

Por reacción entre el Complejo Cu-EDTA y el Ligando 1,1,-dietil-3-benzotiourea, se obtuvieron tres tipos de cristales: de colores blanco, verde y verde-oscuro. De los cuales solo se aisló y caracterizó los cristales de color verde oscuro.

El espectro Infrarrojo de este compuesto muestra un desplazamiento de las bandas, con respecto al espectro Infrarrojo del Ligando[3], lo que indica que se producen interacciones entre los átomos del complejo metálico y el ligando. En el espectro IR de estos cristales, la banda a  $3050\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra desplazada, corresponde al CH- del benceno. Se observa a  $2980\text{ cm}^{-1}$  y a  $2940\text{ cm}^{-1}$  dos bandas de estiramiento C-H de alcanos, que corresponden al grupo  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

La banda a  $1588\text{ cm}^{-1}$  asignada al grupo C-N está desplazada hacia la región de mayor energía, indicando el fortalecimiento de este enlace.

El grupo C=S puede ubicarse entre  $1169\text{-}1135\text{ cm}^{-1}$ . Las posiciones de las bandas ubicadas entre  $1493\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las tioureas con contribución (C-N)+(C-H). Mientras que las bandas entre  $1351\text{ - }1250\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las tioureas (C-S)+(C-N). Otras bandas de las tioureas, por lo general (dos) son asignadas a las contribuciones (C-S) y (C-N), las cuales se pueden ubicar entre  $1088\text{-}897\text{ cm}^{-1}$ .

A  $712\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente al benceno sustituido. El enlace C-S muestra un desplazamiento de la banda a una región de más baja energía, indicando la posible formación de un enlace Cu-S.

En el caso de los complejos de Cobre, se observa que la banda del N-H a  $3500\text{ cm}^{-1}$  desaparece, debido a la deprotonación del grupo NH y la formación de un nuevo enlace; pero en la Fig. Nro.. 5, donde se muestra el espectro infrarrojo del Complejo  $\text{CuL}_2$ , el agua oscurece la zona y no se puede concluir que desaparezca la banda N-H.

El espectro de masas, del precipitado P<sub>1</sub>, indica la existencia de mas de 4 sustancias, de las cuales alcanzamos a distinguir M<sup>+</sup>(M/Z 534), que corresponde al ión molecular del complejo Cu(L)<sub>2</sub><sup>+</sup>, el pico M<sup>+</sup> (M/Z 237) corresponde del ión molecular del ligando (HL), el pico (M/Z 299) que corresponde al Complejo de Cobre(I) Cu(HL)<sup>+</sup>.

Otro pico importante es M<sup>+</sup>(M/Z 625) que probablemente corresponde a una fracción del Complejo Mixto de EDTA y H<sub>2</sub>L.

El espectro de masas del Complejo de Cobre CuL<sub>2</sub> presenta los siguientes picos debidamente identificados:

El pico M<sup>+</sup>(M/Z 534) corresponde al ión molecular del Complejo Cu(L)<sub>2</sub>. Otros picos son:

M<sup>+</sup>Cu<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>+</sup>(M/Z 384), L<sup>+</sup>(M/Z 235), C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SOH<sub>5</sub><sup>+</sup>(M/Z 176),

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SN<sub>2</sub><sup>+</sup>(M/Z 132), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>SN<sup>+</sup>(M/Z 116), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>(M/Z 106),

C<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>SH<sup>+</sup>(M/Z 102), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>(M/Z 78), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>(M/Z 72), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>(M/Z 58).

La forma axial de los espectros EPR del sólido policristalino del Complejo CuL<sub>2</sub>, y de la solución clorofórmica congelada (100 K) es consistente con una estereoquímica cuadrada plana, caracterizada por que el mayor estado del campo es dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>.

### 3.7 Analisis Estructural por Difracción de Rayos-X del Complejo

#### Bis(1,1-Dietil-3-Benzotioureato) Cobre(II) CuL<sub>2</sub>

Este análisis fue realizado por el Dr. Rainer Richter, del Instituto de Química Inorgánica, de la Universidad de Leipzig.

Los cálculos fueron realizados por el sistema de Program SHELXL-97-Crystal Structure Refinement[21].

#### 3.7.1)Preparación del Complejo

En la parte experimental, (Sección 3.2) se ha detallado la forma como se obtuvo experimentalmente el Complejo.

Como producto de la reacción se obtuvo microcristales de color verde oscuro, a los cuales se les realizó este análisis.

#### 3.7.2)Recolección de datos(data collection)

La recolección de datos fue realizada en un Difractómetro de monocristal Siemens CCD Smart, utilizando la radiación monocromática Mo-K<sub>α</sub> de longitud de onda  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$

Técnica: Omega Scans

Monocromador: Grafito

Corrección de la Absorción: SADABS

#### 3.7.3)Parámetros de la red Cristalina(Crystal data)

Fórmula empírica: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu

Peso fórmula: 534,18

Temperatura: 293 K

Sistema Cristalino: Ortorrómbico

Grupo Espacial de Simetria: Pbc<sub>a</sub>

Dimensiones de la Celda unidad: a = 15,3544(4)Å,

$b = 17,1938(4)\text{Å}$ ,  $c = 39,5760(8)\text{Å}$ , Angulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Volúmen (V) =  $10448,1(4)\text{Å}^3$ , Z = 16, Densidad calculada =  $1,358\text{ g/cm}^3$ , F(000)= 4464.

La estructura fue resuelta por la técnica de refinamiento de mínimos cuadrados con parámetros térmicos(thermal parameters) anisotrópicos para todos los átomos diferentes del hidrógeno, e isotrópicos para los átomos de hidrógeno con R = 0,0651, WR = 0,1603

**TABLA Nro. 8**  
**Estructura Cristalina: Datos Cristalográficos**

|   |  |
|---|--|
| Fórmula empírica                        | $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Cu}$  |
| Peso Fórmula                            | 534,18   |
| Temperatura                             | 293 K  |
| Longitud de Onda                        | 0,71070 Å  |
| Sistema Cristalino                      | ORTORROMBICO   |
| Grupo Espacial                          | Pbca   |
| Dimensiones de la Celda Unidad          | a= 15,3544(4) Å $\alpha = 90^\circ$<br>b= 17,1938(4) Å $\beta = 90^\circ$<br>c= 39,5760(8) Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volúmen                                 | $10448,1(4)\text{ Å}^3$  |
| Z                                       | 16   |
| Densidad(calculada)                     | $1,358\text{ g/cm}^3$  |
| Coefficiente de Absorción               | $1,023\text{ mm}^{-1}$   |
| F(000)                                  | 4464   |
| Tamaño de Cristal                       | 0,2 x 0,18 x 0,08 mm   |
| Rango teta para la recolección de datos | 4,1 a $54,76^\circ$  |
| Indices de rangos                       | $-13 \leq h \leq 19$ , $-22 \leq k \leq 21$ ,<br>$-48 \leq l \leq 44$  |
| Reflexiones Recolectadas                | 10733  |
| Reflexiones Usadas                      | 4265   |

**TABLA Nro.9: Coordenadas Atómicas ( $\times 10^{-3}$ ) y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico Equivalente [ $(A^\circ)^2 \times (10)^4$ ] para el Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II)**

| Atomo | x       | y       | z      | Ueq   |
|-------|---------|---------|--------|-------|
| Cu1   | 602,57  | 946,39  | 498,99 | 486,2 |
| Cu2   | 886,97  | 901,53  | 706,44 | 477,6 |
| S1    | 563,65  | 953,04  | 553,55 | 716,9 |
| S2    | 679,61  | 1054,48 | 508,62 | 679,5 |
| S3    | 806,13  | 875,55  | 752,90 | 634,8 |
| S4    | 935,51  | 1008,83 | 733,30 | 605,5 |
| O1    | 541,77  | 849,23  | 491,17 | 604,6 |
| O2    | 639,80  | 939,60  | 452,69 | 579,5 |
| O3    | 854,24  | 806,84  | 684,21 | 693,7 |
| O4    | 951,45  | 924,75  | 665,95 | 580,1 |
| N1    | 488,78  | 809,83  | 544,32 | 583,4 |
| N2    | 536,63  | 839,75  | 596,92 | 760,9 |
| N3    | 699,52  | 1061,71 | 449,72 | 548,2 |
| N4    | 784,26  | 1140,85 | 471,99 | 629,9 |
| N5    | 736,28  | 755,34  | 714,02 | 488,4 |
| N6    | 659,74  | 797,47  | 759,32 | 553,0 |
| N7    | 1054,17 | 1019,38 | 681,31 | 500,9 |
| N8    | 1099,68 | 1056,26 | 733,23 | 519,2 |
| C1    | 528,95  | 861,35  | 564,83 | 587,3 |
| C2    | 492,13  | 810,34  | 510,87 | 548,7 |
| C13   | 722,74  | 1085,01 | 470,82 | 532,3 |
| C14   | 660,02  | 994,80  | 432,81 | 512,5 |
| C25   | 730,94  | 805,82  | 739,84 | 462,3 |
| C26   | 794,34  | 756,92  | 689,53 | 487,5 |
| C37   | 1035,67 | 1027,14 | 713,97 | 468,7 |

**TABLA Nro. 10: Longitudes de Enlace (Å) y Angulos(°) para la Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II)**

|         | Longitud de Enlace | Angulo       |
|---------|--------------------|--------------|
| Cu1-O2  | 1,9230(0,0039)     | 128,99(0,37) |
| Cu1-O1  | 1,9385(0,0040)     | 86,49(0,17)  |
| Cu1-S2  | 2,2357(0,0018)     | 93,18(0,13)  |
| Cu1-S1  | 2,2433(0,0018)     | 178,06(0,15) |
| S1-C1   | 1,7229(0,0064)     | 118,43(0,51) |
| C1-N1   | 1,3405(0,0071)     | 115,57(0,57) |
| C2-N1   | 1,3251(0,0072)     | 129,45(0,61) |
| C2-C3   | 1,5081(0,0083)     | 115,53(0,57) |
| S2-C13  | 1,7180(0,0063)     | 127,20(0,50) |
| C13-N3  | 1,3425(0,0068)     | 124,63(0,53) |
| N3-C14  | 1,3290(0,0070)     | 129,07(0,56) |
| C14-C15 | 1,4997(0,0077)     | 117,19(0,56) |
| C13-N4  | 1,3477(0,0072)     | 115,47(0,56) |
| C11-N2  | 1,4730(0,0077)     | 123,17(0,57) |
| N2-C9   | 1,5476(0,0122)     | 120,28(0,61) |
| C1-N2   | 1,3283 (0,0071)    | 112,09(0,63) |
| C21-C22 | 1,5173(0,0088)     | 111,93(0,58) |
| Cu2-O3  | 1,9178(0,0039)     | 133,19(0,39) |
| Cu2-O4  | 1,9256(0,0040)     | 85,92(0,17)  |
| Cu2-S3  | 2,2307(0,0018)     | 93,11(0,13)  |
| Cu2-S4  | 2,2558(0,0017)     | 175,64(0,16) |
| S3-C25  | 1,7313(0,0058)     | 128,05(0,47) |
| S4-C37  | 1,7464(0,0062)     | 126,56(0,48) |
| C38-N7  | 1,3323(0,0070)     | 128,57(0,55) |
| C26-N5  | 1,3171(0,0070)     | 125,99(0,53) |
| C25-N5  | 1,3434(0,0065)     | 114,61(0,52) |
| C25-N6  | 1,3455(0,0067)     | 115,89(0,56) |



**TABLA Nro 11: Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico ( $\text{Å}^3 \times 10^3$ ) para la Bis(1,1-dietil-3-benzoiltioureato) Cobre(II)**

|     | U11      | U22      | U33      | U23      | U13      | U12       |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Cu1 | 50,0(5)  | 44,4(4)  | 51,5(5)  | -1,2(4)  | 2,0(4)   | 0,2(4)    |
| Cu2 | 46,1(5)  | 44,5(4)  | 52,7(5)  | 0,2(4)   | -0,3(4)  | -5,4(4)   |
| S1  | 95,3(16) | 63,0(11) | 56,7(11) | -10,4(9) | 15,3(10) | -20,3(11) |
| S2  | 85,1(14) | 63,2(11) | 55,5(11) | -2,7(9)  | -0,3(10) | -22,4(11) |
| S3  | 67,4(13) | 65,2(11) | 57,8(11) | -12,9(9) | 10,2(9)  | -22,2(10) |
| S4  | 56,1(11) | 60,8(11) | 64,8(12) | -16,8(9) | 13,6(9)  | -14,7(9)  |
| O1  | 66,0(3)  | 58,0(3)  | 58,0(3)  | -2,0(2)  | 11,0(2)  | -12,0(2)  |
| O2  | 83,0(4)  | 42,0(2)  | 48(3)    | 2,0(2)   | 5,0(2)   | -10,0(2)  |
| O3  | 74,0(3)  | 59,0(3)  | 74,0(3)  | -19,0(2) | 24,0(3)  | -26,0(3)  |
| O4  | 63,0(3)  | 54,0(3)  | 56,0(3)  | 0,0(2)   | 6,0(2)   | -22,0(2)  |
| N1  | 65,0(4)  | 53,0(3)  | 57,0(4)  | 4,0(3)   | 0,0(3)   | -9,0(3)   |
| N2  | 111,0(6) | 75,0(4)  | 42,0(4)  | 7,0(3)   | -10(3)   | -33(4)    |
| N3  | 53,0(4)  | 58,0(3)  | 54,0(4)  | 0,0(3)   | 3,0(3)   | -3,0(3)   |
| N4  | 64,0(4)  | 58,0(3)  | 68,0(4)  | 2,0(3)   | 3,0(3)   | -14(3)    |
| N5  | 51,0     | 43,0(3)  | 53,0(3)  | -10(3)   | 5,0(3)   | -1,0(3)   |
| N6  | 50,0(4)  | 43,0(3)  | 73,0(4)  | -9,0(3)  | 18,0(3)  | -5,0(3)   |
| N7  | 53,0(4)  | 48,0(3)  | 49,0(3)  | -3,0(3)  | -1,0(3)  | -7,0(3)   |
| N8  | 54,0(4)  | 51,0(3)  | 51,0(3)  | -2,0(3)  | 8,0(3)   | -17,0(3)  |
| C1  | 63,0(5)  | 60,0(4)  | 54,0(5)  | -3,0(4)  | 4,0(4)   | -5,0(4)   |
| C2  | 60,0(5)  | 45,0(4)  | 60,5(5)  | 2,0(3)   | 3,0(4)   | 6,0(4)    |
| C13 | 54,0(5)  | 45,0(4)  | 60,0(4)  | -5,0(4)  | -3,0(3)  | 5,0(3)    |
| C14 | 41,0(4)  | 53,0(4)  | 59,0(5)  | -4,0(3)  | -2,0(3)  | 0,0(4)    |
| C25 | 44,0(4)  | 41,0(3)  | 54,0(4)  | 7,0(3)   | 4,0(3)   | -2,0(3)   |
| C26 | 60,0(5)  | 38,0(4)  | 48,0(4)  | 2,0(3)   | -2,0(4)  | -4,0(4)   |
| C37 | 50,0(4)  | 33,0(3)  | 58,0(4)  | -2,0(3)  | 0,0(3)   | -6,0(3)   |

**TABLA Nro 12: Coordenadas de Hidrógeno( $\times 10^3$ ) y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico [ $(A^\circ)^2 \times (10^3)$ ] para la Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II)**

| Atomo | x       | y       | z      | Ueq   |
|-------|---------|---------|--------|-------|
| H4    | 386,17  | 701,09  | 535,79 | 0,000 |
| H5    | 290,87  | 618,94  | 509,21 | 0,000 |
| H7    | 357,02  | 706,21  | 420,16 | 0,000 |
| H8    | 455,53  | 788,72  | 445,86 | 0,000 |
| H9A   | 510,13  | 722,40  | 587,73 | 0,000 |
| H9B   | 561,87  | 734,73  | 621,65 | 0,000 |
| H10A  | 448,75  | 791,32  | 642,65 | 0,000 |
| H10B  | 431,54  | 704,75  | 632,18 | 0,000 |
| H10C  | 397,77  | 772,78  | 609,29 | 0,000 |
| H12B  | 692,59  | 906,27  | 646,13 | 0,000 |
| H23A  | 891,62  | 1176,78 | 446,11 | 0,000 |
| H24B  | 821,49  | 1250,48 | 405,88 | 0,000 |
| H28   | 678,82  | 643,62  | 682,68 | 0,000 |
| H36C  | 562,03  | 764,43  | 703,18 | 0,000 |
| H46B  | 1110,42 | 1023,75 | 815,07 | 0,000 |
| H48A  | 1147,33 | 1157,44 | 686,24 | 0,000 |

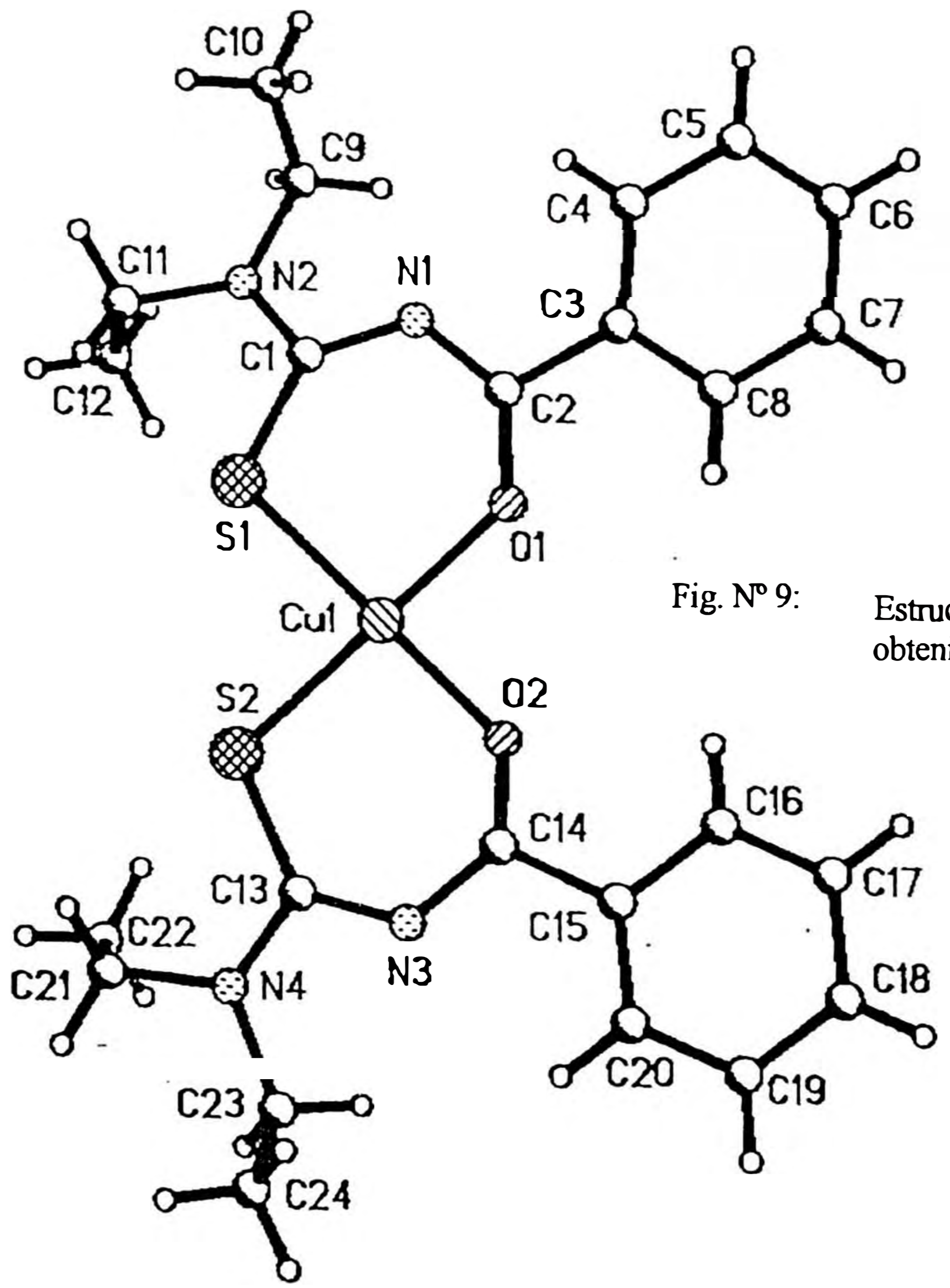


Fig. N° 9: Estructura ( I )del Complejo CuL<sub>2</sub> obtenido por Difracción de Rayos X

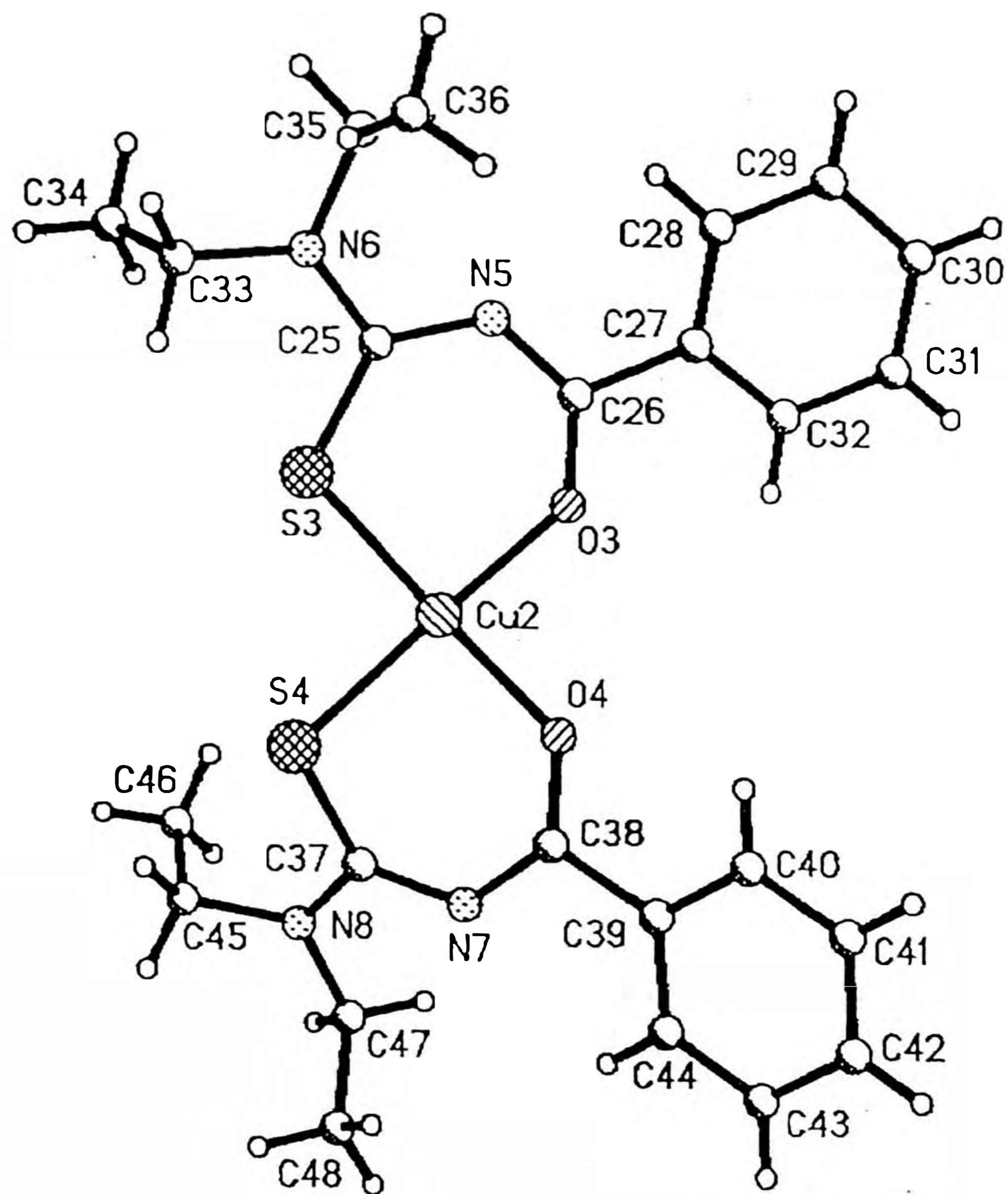
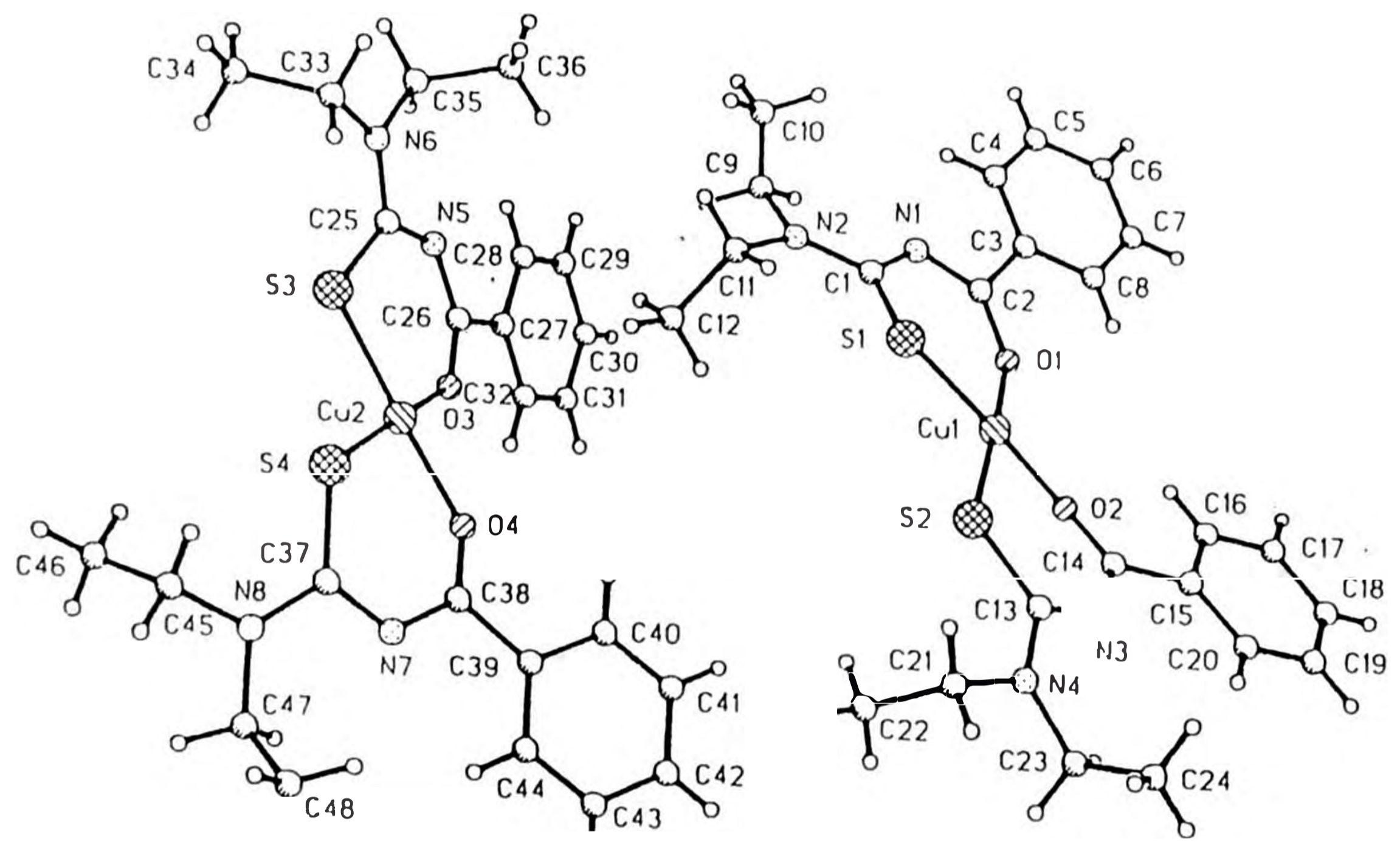


Fig. N° 10: Estructura ( II )del Complejo CuL<sub>2</sub> obtenido por Difracción de Rayos X

Fig.Nº 11: Celda Unitaria del Complejo CuL<sub>2</sub>



### 3.7.4))Discusión de Resultados

De los cristales de color negro, fue aislado un monocristal, de la dimensión 0,2 x 0,18 x 0,008 mm, al cual se le hizo análisis de Rayos X. La resolución de la estructura se realizó mediante los métodos Patterson [21]. Siendo refinada con los parámetros térmicos anisotrópicos para los átomos diferentes del hidrógeno, los cuales han sido calculados geoméricamente. Las figuras 9 y 10 muestran la estructura de las dos moléculas independientes para la nueva estructura de la Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II). De los datos de Rayos X, se pueden observar que se produce la desprotonación del nitrógeno que forma el anillo quelato debido a que, la longitud de los enlaces C-N varían entre 1,3251(7,2) y 1,3290(7) Å, siendo mucho más corto que el simple enlace C-N 1,472(5) Å, lo que indica el carácter esencialmente de doble enlace, en el enlace Carbono-Nitrógeno.

Además, las longitudes de enlace del C-S y C-O tienen valores promedios de 1,72 y 1,27 Å, siendo estos valores intermedios entre el simple y doble enlace para ambos casos.

También se observa un doble enlace C-N correspondiente al nitrógeno unido a los grupos etilo. Todo esto indica que se produce dentro del anillo quelato una deslocalización de electrones pi. Los valores para las distancias de enlace C-S(1,718-1,746 Å) y C-O (1,269-1,275 Å) están entre los valores para el simple y doble enlace, al igual que todas las distancias C-N(1,317-1,351 Å) en los anillos quelatos.

Los enlaces entre los anillos quelatos y el grupo amino:

N2-C1(1,328 Å), N4-C13(1,348 Å), N6-C25(1,345 Å) y N8-C37 (1,341 Å) tienen también carácter de doble enlace parcial.

Los átomos de S y O están arreglados dentro del anillo quelato en posición cis, y la geometría molecular resultante es muy cercana a planar.

## IV) CONCLUSIONES

- Se ha aislado el Complejo Bis(1,1-dietil-3-benzoil-tioureato) Cobre(II), como producto de la reacción entre el Complejo Cu-EDTA y el ligando 1,1-dietil-3-benzoil-tiourea. El cual fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía UV-Visible, Infrarrojo, por su espectro de masas, EPR y por análisis estructural de Rayos X.

La estructura corresponde a una modificación ortorrómbica, grupo espacial Pbc<sub>a</sub>, con los siguientes parámetros  $a = 15,3544$ ,  $b = 17,1938$ ,  $c = 39,570$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; constante de Refinamiento  $R = 0,065$ .

- El espectro de Masas de la mezcla P<sub>1</sub>, nos muestra la posible existencia de un Complejo mixto; CuEDTA-[1,1-dietil-3-benzoiltiourea]; pero aún no se ha podido aislar el Complejo mencionado.

## V) APENDICE 1

### Preparación del Complejo de Cobre con EDTA

Se disuelve 1340 mg de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 20 mL de agua desionizada. En otro vaso se disuelve 1990 mg de Titriplex III en 50 mL de agua desionizada. Luego se adiciona la solución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  al vaso que contiene la solución del EDTA, con agitación y con un pHmetro se controla el pH de la solución.

El pH inicial es 1,83, luego se agrega a la solución 900 mg de  $\text{NaHCO}_3$  hasta alcanzar un pH de 6,5 el cual se mantiene constante. Se continua agitando y se calienta hasta casi ebullición, llegando hasta un pH igual a 5,77. La solución que inicialmente es azul, toma un color más intenso. Luego se agrega Etanol Absoluto, observándose que se puso ligeramente turbia la solución azul.

Se pasa esta solución a un vaso de 500 mL y se agrega 500 mL de Etanol Absoluto, luego se enfría en un baño de hielo. Se observa la formación de un precipitado, el cual luego se filtra y se recristaliza en una mezcla de Etanol-Agua. El precipitado se seca en una estufa a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  (por 24 horas). Al secarse estos cristales tienen un color celeste.

Como se trata de un compuesto sintetizado y reportado en la literatura, solo se realizó una comparación del espectro IR del compuesto preparado con el reportado por la literatura, encontrándose similitud en los espectros. De acuerdo con estos resultados el compuesto preparado correspondería a la fórmula global  $\text{Na}_2[\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8] \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$

#### Análisis Elemental:

Calculado para  $\text{Na}_2[\text{CuC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]$ :

C, 28,28%; H, 3,56%; Cu, 14,96%

Encontrado: C, 29%; H, 4%; Cu, 16%

Instrumento: Reactor Nuclear RP-10 del IPEN



Método: Activación Neutrónica-K<sub>0</sub>

Espectro Infrarrojo:

Este análisis fue realizado en la Universidad de Chile en el año 1997, durante mi estadía en dicha Universidad.

La figura Nro.1 muestra el espectro IR del Complejo.

En la Tabla Nro. 2 se puede observar los picos(o bandas características) más importantes del espectro IR.

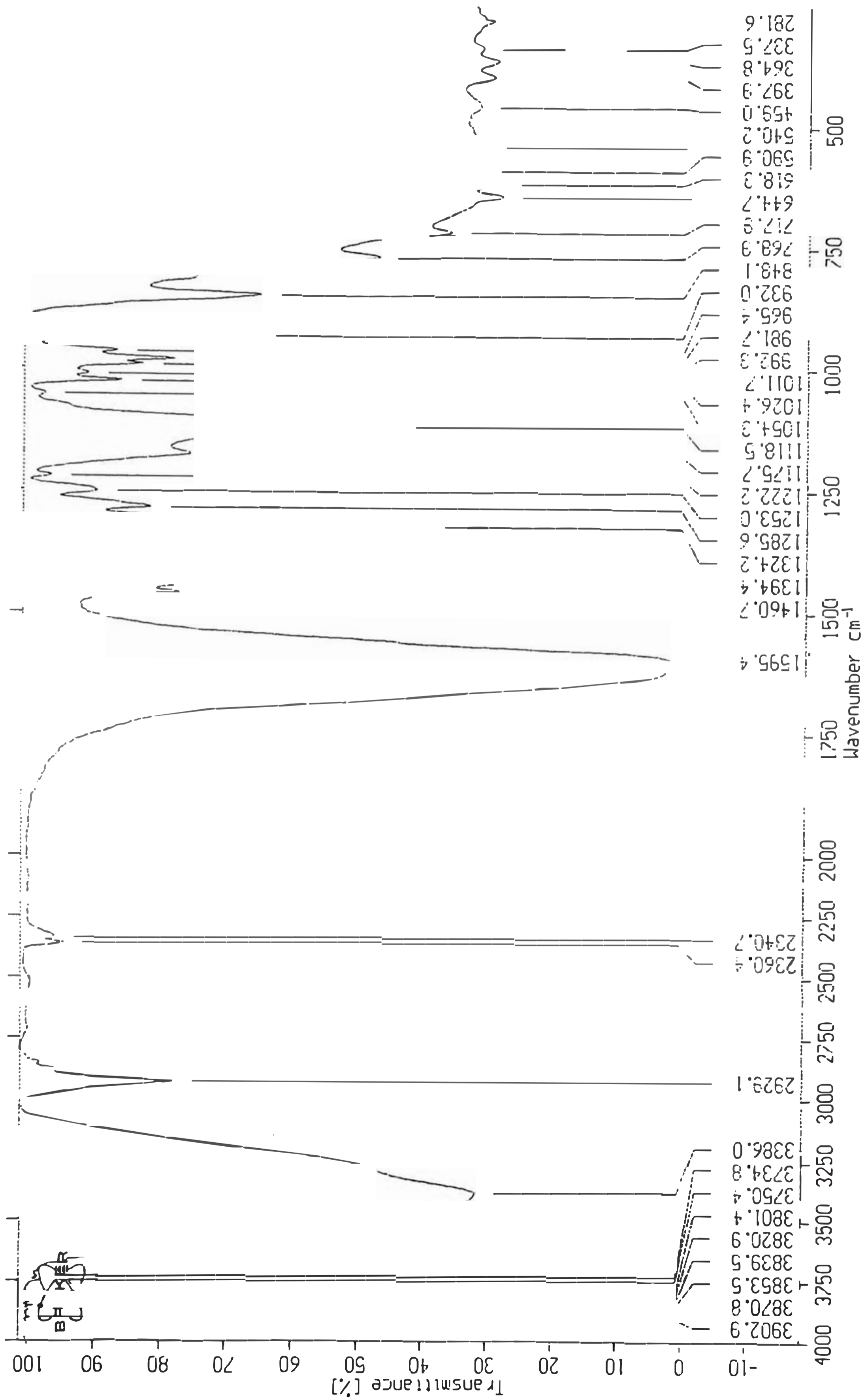
**TABLA Nro.2:**

**Bandas de Infrarrojo del Complejo Cu-EDTA (en cm<sup>-1</sup>)**

Se utilizó KBr como soporte(1 mg de Complejo + 100 mg de KBr).

Instrumento empleado: -Bruker Modelo Vector 22(En la región de 4000 a 250 cm<sup>-1</sup>)

|      |                               |                           |      |      |      |      |
|------|-------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|
| CH   | C=O<br>(antisim. del<br>COO-) | C=O<br>(sim. del<br>COO-) | COO  | C-N  | C-N  | COO  |
| 2929 | 1595                          | 1394                      | 1324 | 1253 | 1118 | 1054 |
| COO  | COO                           | COO                       | COO  | COO  | Cu-O |      |
| 1026 | 992                           | 981                       | 932  | 848  | 365  |      |



Marcelo Campos Cu EDTA U.Ch e Pel e

H. Schol

HSA230C.6

23/10/1997 1 : :

Fig. N° 1 Espectro Infrarrojo del Co ejo Cu-EDTA

## APENDICE 2

### TABLA Nro. 3

#### Bandas de Infrarrojo del Ligando 1,1-Dietil-3-Benzotiourea

Se utilizó KBr como soporte(1 mg. de Ligando + 100 mg. de KBr)

Instrumento empleado: Perkin Elmer Sistema 2000 FTIR(en la región de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ )

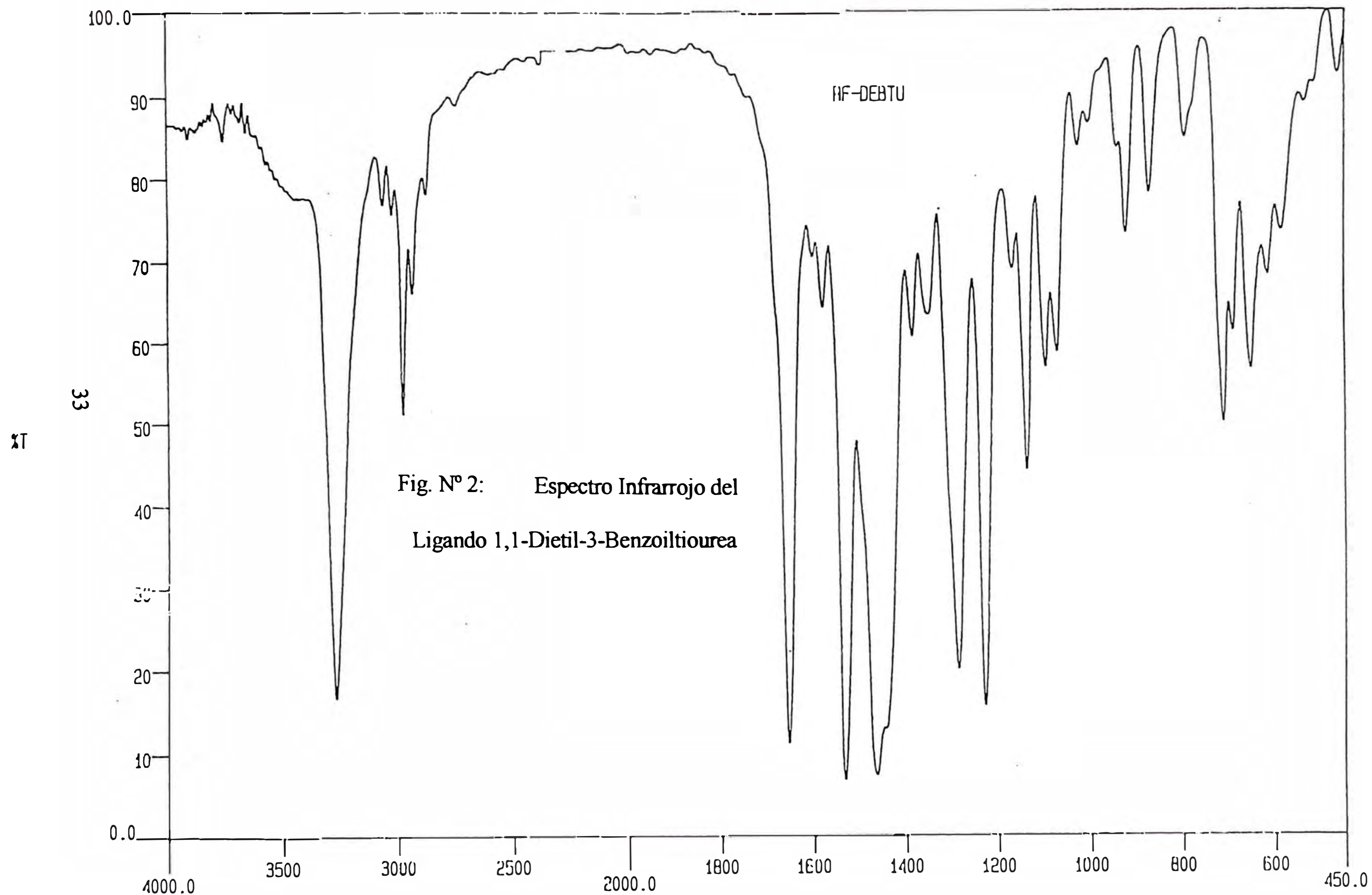
|      |        |      |      |           |
|------|--------|------|------|-----------|
| NH   | ar C-H | C=O  | C=O  | C-N + C-H |
| 3269 | 3025   | 1652 | 1585 | 1530      |

|           |                 |                 |                 |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C-N + C-H | C-S + C-N + C-H | C=S + C-N + C-H | C=S + C-N + C-H |
| 1426      | 1356            | 1292            | 1247            |

|                 |           |           |           |           |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C=S + C-N + C-H | C=S y C-N | C=S y C-N | C=S y C-N | C=S y C-N |
| 1229            | 1094      | 1071      | 1025      | 1004      |

|           |      |
|-----------|------|
| C=S + C-N | ar-R |
| 898       | 827  |

Ver Fig. 2



## APENDICE 3

Espectro de Masas de la Mezcla P<sub>1</sub>:

-Espectro FAB-Masas de la Mezcla P<sub>1</sub> fue obtenido utilizando como matriz a la 3-Nitrobencilalcohol (Fig. Nro 3).

**TABLA Nro. 4: Fragmentaciones Más Características del Espectro de Masas del Producto de la Reacción del Cu-EDTA con la Dietilbenzoiltiurea (Mezcla P<sub>1</sub>)**

Instrumento: VG ZAB HSQ

FAB-MS

| <u>M/Z</u> | <u>% de pico base</u> | <u>Ión-producto o composición del fragmento neutro</u><br><u>M+ ión molecular</u> | <u>Elemento estructural o clase de compuesto</u> |
|------------|-----------------------|---|--|
| 534,0      | 25,0                  | $[M^+Cu(L)_2]^+$  | $Cu(L)_2$  |
| 237,1      | 28,0                  | $[M^+(HL)]^+$   | HL   |
| 299,0      | 23,0                  | $[M^+Cu(HL)]$   | $[Cu(HL)]^+$                                     |

Este espectro corresponde a la mezcla, por ésta razón se pueden observar más de 4 especies, siendo las principales:

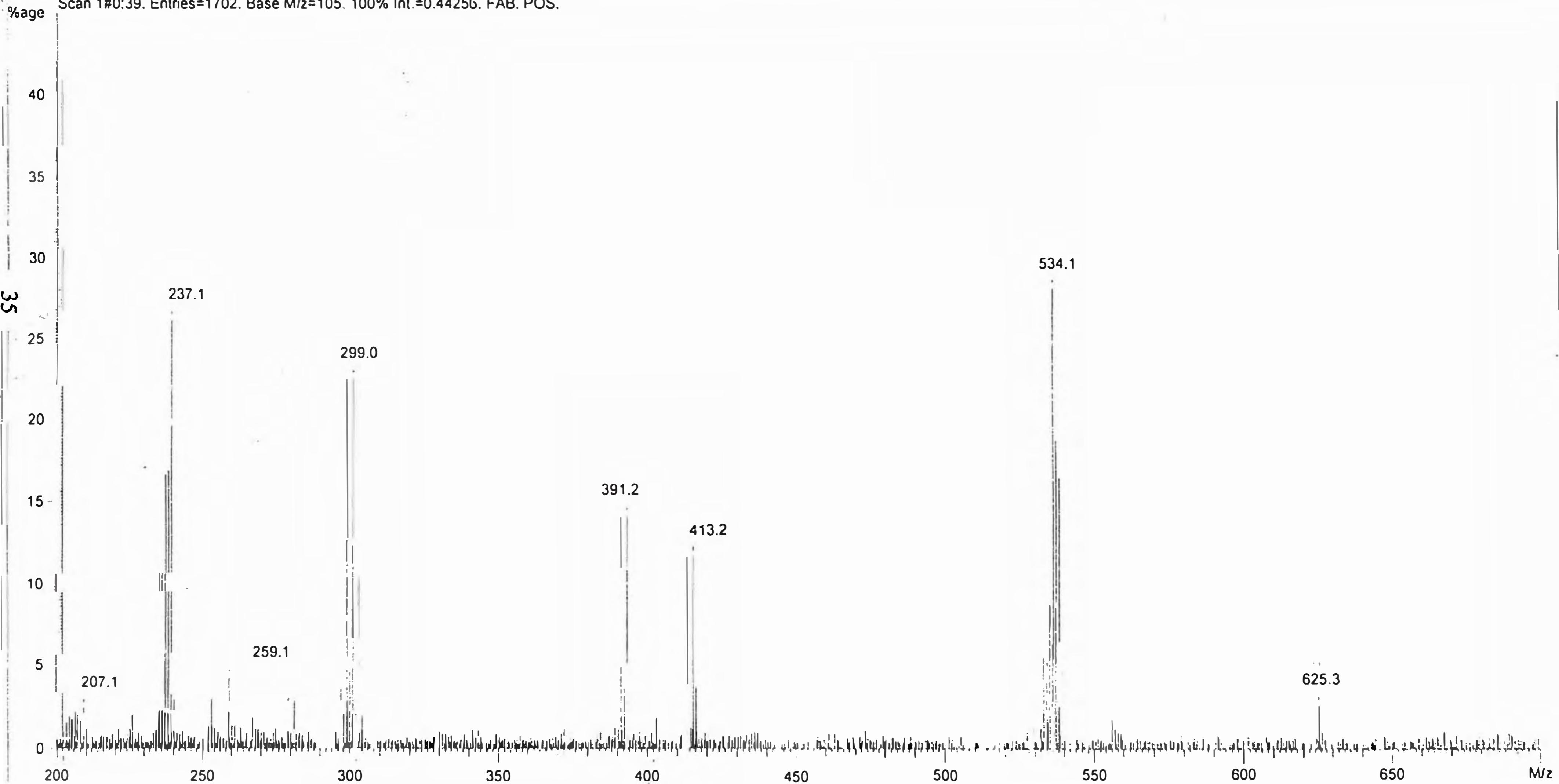
- 1) El ligando puro  $[MH_2L]^+$  237
- 2) Un Complejo de Cu(I) y Ligando 1,1-3-benzoiltiurea  $[Cu(HL)]^+$  a 299
- 3) El Complejo de Cu(II) y el Ligando 1,1-3-benzoiltiurea  $[Cu(L)_2]^+$  a 534
- 4) Un compuesto no identificado de  $M/Z = 625$  que probablemente sea una fracción del Complejo mixto de EDTA y  $H_2L$ .

File Name : c:\maspec2\data\fab\gr416.ms2  
Creation Date/Time : 12.08.98 at 13:38:03  
File Type : Lo-Res Data - Ctd (Magnet)  
File Source : Acquired on MASPEC II system (msw/9778)  
File Title : RF 1  
Operator : G.Reinhardt  
Instrument : VG ZAB HSQ  
Notes : FAB-MS  
Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol

Fig. N° 3: Espectro de Masas del Complejo CuL<sub>2</sub> [Mezcla P<sub>1</sub>]

SCAN GRAPH. Flagging=M/z.

Scan 1#0:39. Entries=1702. Base M/z=105. 100% Int.=0.44256. FAB. POS.



## VI) BIBLIOGRAFIA

- [1] Ivonne Anaya Huaman, Tesis para optar el Título Profesional de Químico, FQIQ UNMSM 1996
- [2] María Lino Pacheco, Tesis para optar el Título Profesional de Químico, FQIQ UNMSM 1997
- [3] Lita Aguilar García, Tesis para optar el Título Profesional de Químico, FQIQ UNMSM 1994
- [4] Benigno Hilario Romero, Tesis para optar el Grado de Magister en Química FQIQ UNMSM 1998
- [5] Alejandro Sotelo Milla, Tesis para optar el Título de Química FQIQ UNMSM 1998
- [6] Wilfredo Hernandez Gorriti, Tesis para optar el Grado de Magister en Ciencias-Mención Química-Fac. Ciencias UNI 1998
- [7] B.J. Hathaway and D.E. Billing, Coord. Chem. Reviews,5, 143-207(1970)
- [8] B.J. Hathaway, Comprehensive Coordination Chemistry, Editorial Pergamon Press, Editor in Chief Sir Geoffrey Wilkinson, FRS Vol.5, Capítulo 53, Pag. 533-773, 1987
- [9] L. Beyer, J. Angulo Cornejo, "Un Concepto Efectivo de la Síntesis Química: Reacciones de Ligandos Coordinados", Bol. Soc. Quím. Peru, LXIV, 17-25, 1997
- [10] L. Beyer, E. Hoyer; J. Prakt. Chem. 317, 829 (1975)
- [11] L. Beyer, E. Hoyer; Z. Chem. 21, 81-91 (1981)
- [12] L. Beyer; Revista Colombiana de Química, Vol. 12, Nº 1, 69-85 (1983)
- [13] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 461, 67-73 (1980)

- [14] J. Angulo Comejo, F. Anaya Melendez; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 624, 892-896, 1998
- [15] L. Beyer, R. Richter, R. Wolf, J. Aaumseil, M. Lino Pacheco, J. Angulo Comejo; Inorg. Chem. Comm. 2; 184-187, 1999.
- [16] P. Terreros Ceballos, J. Angulo Comejo: "Síntesis Caracterización y Reactividad de Ligandos Quelatantes Basados en o, S, N y sus Complejos de Metales de los Grupos 4 y 8-11.
- [17] G. Frrzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser u. E. Hoyer; Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 287, 1977
- [18] D. T. Sawyer, P.J. Paulsen; J.A.C.S. 81, 816-820, 1959
- [19] L. B. Douglas, F.B. Dains; Journal of the American Chemical Society, 56, 719, 1934.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 PROGRAM FOR SOLUTION OF CRYSTAL STRUCTURES FROM DIFFRACTION DATA, UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 1993
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 PROGRAM FOR CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT, 1997
- [22] M. Valko, P. Pelikan; Programa de Simulación EPR Spectroscopy - Universidad Técnica Eslovaca- 1993.