

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS**

SECCION DE POST-GRADO Y 2da ESPECIALIZACION PROFESIONAL



**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS,
MENCION:
QUIMICA**

TITULADA:

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONIL-
TIOUREA Y SU EVALUACION COMO AGENTE EXTRACTANTE.**

PRESENTADO POR:

Hernández Gorriti, Wilfredo Román

**LIMA- PERÚ
1998**

**A la memoria de mi padre Román
y a mi querida madre Julia por su
educación brindada hasta la fecha.**

**A mis hermanos César y Roxana
por su apoyo incesante durante mi
formación profesional.**

**A mi tía Carmen por ser mi segunda
madre e inculcarme siempre los deseos de
superación como profesional.**

AGRADECIMIENTO

En forma muy especial al Dr. Jorge Angulo Cornejo, asesor del trabajo de Tesis, por la dirección y culminación del trabajo de investigación. Al laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, lugar donde llevara a cabo las pruebas experimentales. De igual manera, a la Universidad Santiago de Compostela-España por los análisis químicos y a la Universidad Nacional de Ingeniería, en la persona del Dr. Manfred Horn, director de la Escuela de Post-Grado de Ciencias, por la confianza depositada en los alumnos de maestría para la finalización de sus estudios.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Ing. Napoleón Yupanqui, por las facilidades prestadas en la obtención de datos experimentales en el laboratorio de Espectroscopía de la Universidad Nacional de Trujillo.

CONTENIDO

	Página
Resumen	i
Lista de Tablas	ii
Lista de Figuras	ii
I. Introducción	1
1.1 Generalidades.	1
II. Antecedentes	2
2.1 Síntesis de los agentes quelantes orgánicos.	2
III. Objetivos.	5
IV. Materiales, Equipos y Reactivos.	6
V. Experimental.	8
5.1 Síntesis y caracterización de la N,N-difenil-N'-etoxi-carboniltiourea.	8
5.1.1 Síntesis de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	8
5.1.2 Procedimiento.	9
5.1.3 Caracterización de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea	9
5.1.3.1 Análisis elemental.	9
5.1.3.2 Espectroscopía UV/VIS.	9
5.1.3.3 Espectroscopía IR.	9
5.1.3.4 Espectroscopía ¹H-NMR, ¹³C-NMR.	14
5.2 Discusión de resultados.	14
5.3 Propiedades termodinámicas de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	23
5.3.1 Determinación del pKa de los ligandos quelantes.	23
5.3.2 Procedimiento.	24
5.3.3 Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II).	27

	Página
5.3.3.1 Método potenciométrico.	27
5.3.3.2 Procedimiento.	28
5.3.3.3 Método de Job (método espectrofotométrico)	31
5.3.3.4 Procedimiento.	32
5.4 Discusión de resultados.	40
5.5 Extracción de cobre(II) con la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil- tiourea.	41
5.5.1 Extracción de un metal como complejo metálico.	41
5.5.2 Procedimiento.	42
5.5.2.1 Determinación del pH de extracción de cobre(II).	42
5.5.2.2 Distribución de cobre(II) entre las fases orgánica y acuosa, D_M .	42
5.5.2.3 Determinación del porcentaje de cobre(II).	42
5.5.2.4 Determinación del número de ligandos, n , enlazados al cobre(II).	42
5.6 Discusión de resultados.	47
VI. Conclusiones.	48
VII. Anexo.	49
VIII. Referencias Bibliográficas.	57

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio de la síntesis y caracterización de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea y su evaluación como agente extractante. El ligando orgánico se obtuvo con un rendimiento del 65 % y la caracterización se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas tales como:UV/VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR y por análisis elemental, lo cual confirma la configuración E-Z' y la ausencia de enlaces de hidrógeno en la parte central del compuesto orgánico. Se evaluó el pKa del ligando orgánico(pKa=9.9) y las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) de posible geometría molecular cuadrada planar, cuyos valores fueron: logβ₁=10,8898, logβ₂=16,367. Además, se demuestra que la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea actúa como un buen agente extractante de cobre(II) obteniendo un porcentaje de extracción del 84,14%.

LISTA DE TABLAS

	Página
TABLA 1. Análisis elemental de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	9
TABLA 2. Bandas de absorción IR de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	12
TABLA 3. Bandas de absorción IR de los grupos funcionales presentes en la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	13
TABLA 4. Parámetros característicos del espectro ¹H-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	15
TABLA 5. Parámetros característicos del espectro ¹³C-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	19
TABLA 6. Determinación del pKa de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.	25
TABLA 7. Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) a $\mu=0.2$ mol/L.	29
TABLA 8. Determinación de la estequiometría de la reacción y las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) a $\lambda=290$ nm. por el método de Job.	34
TABLA 9. Determinación de la estequiometría de la reacción y las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) a $\lambda=430$ nm. por el método de Job.	37
TABLA 10. Extracción de cobre(II) con la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea disuelta en cloroformo a 25 °C.	43

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIG. 1 Configuración de las 3-benzoiltiureas.	3
FIG. 2 Configuración E-Z' de las 3-benzoiltiureas-1,1-disustituidas.	4
FIG. 3 Configuración E-Z' de las 3-benzoiltiureas-1-monosustituidas con formación de enlace de hidrógeno.	4
FIG. 4 Espectro de absorción UV/VIS de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.	10
FIG. 5 Espectro de absorción IR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.	11
FIG. 6 Espectro de absorción ¹ H-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.	16
FIG. 7 Espectro de absorción ¹ H-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea ampliado.	17
FIG. 8 Espectro de absorción ¹³ C-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.	20
FIG.9,10 Espectro de absorción ¹³ C-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea ampliada.	21,22
FIG. 11 Curva de titulación de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea (HL=4x10 ⁻² M) en medio (dioxano al 50%, KNO ₃ 0.2M) con NaOH 0.44M a μ=0.2 mol/L.	26
FIG. 12 Gráfica de n en función del log[A-] para evaluar las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II).	30
FIG. 13 Espectro de absorción de los complejos de cobre(II) a λ=290 nm. por el método de Job.	35
FIG. 14 Espectro de absorción de los complejos de cobre(II) a λ=430 nm. por el método de Job.	38
FIG. 15 Gráfica de la relación de distribución, D _M , en función del pH para la extracción de cobre(II) como quelato metálico en cloroformo.	44
FIG. 16 Gráfica del % de extracción de cobre(II) en función del pH.	45
FIG. 17 Gráfica del log D _M en función del pH para la determinación del número de ligandos, n.	46

L INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES.

El aporte de la empresa minera en el Perú constituye una de las principales fuentes de ingreso económico para el desarrollo científico-tecnológico de nuestra nación, logrando en 1996, una exportación total de 5,897 millones de dólares, siendo el cobre, el metal con un 45% de exportación minero metálica.

La actividad minera en Diciembre de 1997 aumentó en un 2.7% respecto a su similar el mes del año anterior. Este resultado es explicado por los mayores niveles de extracción del oro, cobre, zinc, plomo, plata y hierro. Además, contribuyen con un menor porcentaje de extracción los metales: estaño, molibdeno, tungsteno, antimonio, bismuto, cadmio, arsénico, indio, selenio y telurio.

Muchos procedimientos tradicionales para extraer y purificar metales a partir de sus minerales son de origen pirometalúrgico, y son muy apropiados para tratar minerales de alta ley. Las operaciones pirometalúrgicas pueden ser muy poco económicas en estos casos y pueden incurrirse en gastos adicionales por la emisión de contaminantes atmosféricos, por ejemplo, la formación de dióxido de azufre en la calcinación de minerales de sulfuro.

Por tanto, se han desarrollado notablemente los tratamientos de los minerales por procesos hidrometalúrgicos y por extracción con disolventes orgánicos. Estos métodos utilizan medios acuosos u orgánicos a temperatura ambiente, de manera que son baratos desde el punto de vista del consumo de energía, al mismo tiempo que son poco contaminantes en comparación con las extracciones pirometalúrgicas (1).

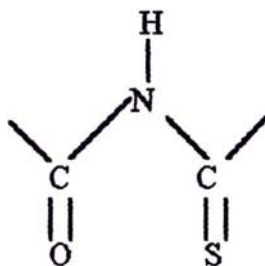
La distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles (solución acuosa y solvente orgánico) puede ser usado para investigar el equilibrio de los complejos metálicos (2). Esta técnica es muy útil para realizar separaciones analíticas muy rápidas y de alto grado de pureza, tanto de sustancias inorgánicas como orgánicas en un rango muy amplio de concentraciones. El método que más se emplea para extraer iones metálicos consiste en la formación de un quelato metálico con un agente orgánico quelante (3).

La mayoría de los procesos industriales de extracción de metales están basados en el uso quelantes para formar complejos metálicos neutros de gran estabilidad y fácilmente extraíbles con solventes orgánicos, debido a sus aplicaciones industriales, medicinales y alimenticias. Por ello, el estudio de los compuestos de coordinación en sistemas no acuosos es de sumo interés en la Química de Coordinación ya que amplía enormemente las posibilidades sintéticas, mejora las técnicas de separación y propone sus posibles aplicaciones.

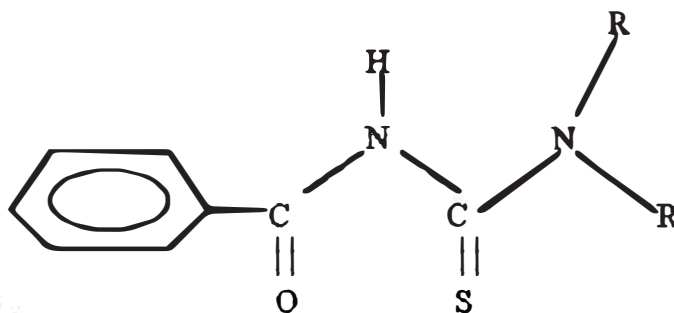
II. ANTECEDENTES.

2.1 Síntesis de los agentes quelantes orgánicos.

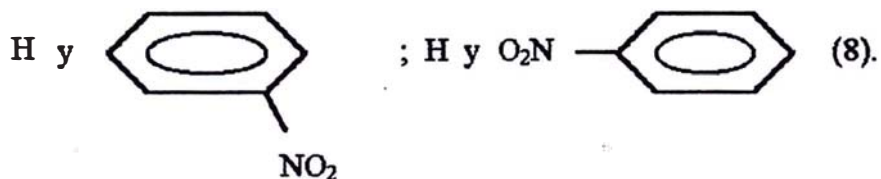
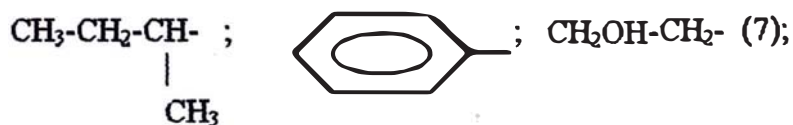
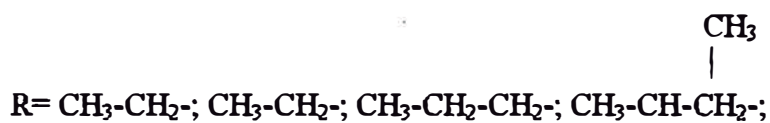
En la actualidad, se han sintetizado ligandos orgánicos del tipo 3-benzoiotiureas-1,1-disustituídas (4, 5, 6) que actúan como agentes quelantes bidentados a través de la unidad azoanálogo β -tioacetona:



Los compuestos sintetizados tienen como fórmula global:



donde:



El uso de los ligandos, 3-benzoiltioureas, como agentes quelantes requiere un estudio de las posibles configuraciones: Z-Z', E,E', Z-E' y E-Z', obtenidas a partir de los grupos tiocarbonilo (C=S) y carbonilo (C=O) con respecto al grupo -NH (FIG. 1)(9) y las propiedades termodinámicas en solución de los ligandos orgánicos. La configuración Z-Z' queda establecido por la formación de quelatos metálicos de estructura molecular cuadrada planar de la 1-o-nitrofenil-3-benzoiltiourea con el cobre(II) (8).

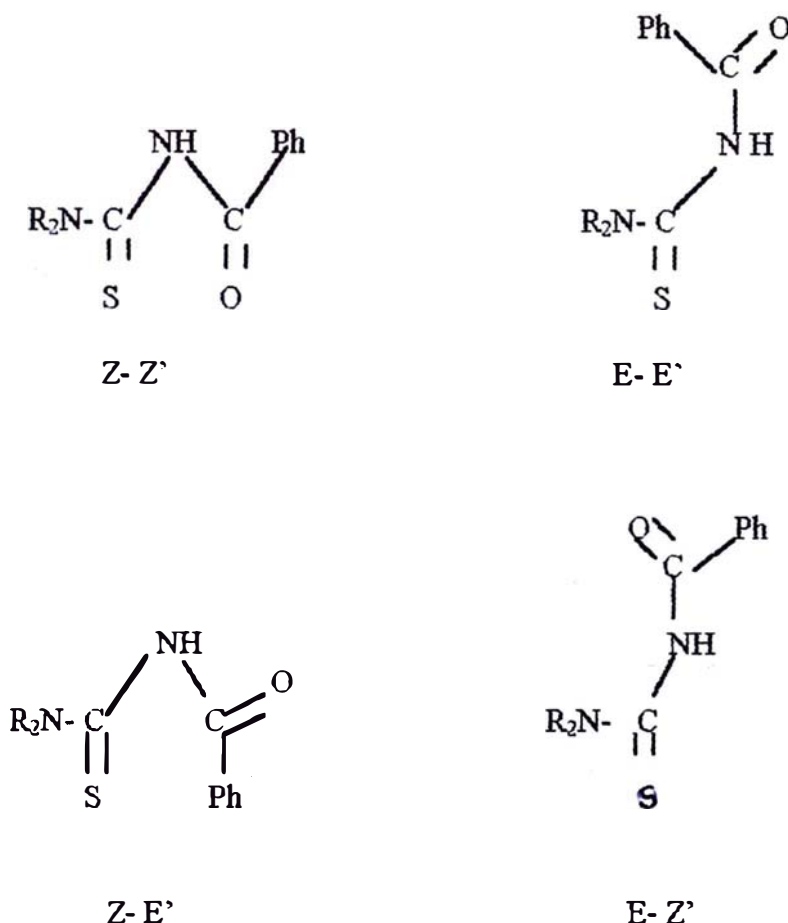


FIG. 1 Configuraciones de las 3-benzoiltioureas

En 1975, Beyer y sus colaboradores (10) reportaron aspectos estructurales de las 3-benzoiltio(seleno)urea 1,1-disustituidas. La configuración E-Z' de la 1,1-dietil-3-benzoiltiourea (FIG. 2) fué confirmada por Epectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón. La señal δ_{NH} se localiza a campo alto debido a que el protón (-NH) se ubica bajo el grupo fenílico sin formación de enlaces de hidrógeno intramolecular ($\delta_{\text{NH}}=8.55$ ppm), tal como se aprecia en la siguiente figura:

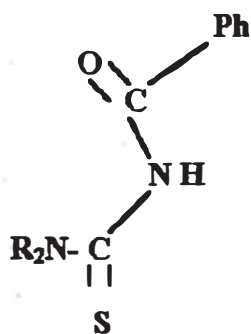


FIG. 2 Configuración E-Z' de las 3-benzoylthiureas 1,1-disustituidas.

La configuración E,Z' se ve favorecida para el caso de la 3-benzoylthiureas 1-monosustituidas por la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del grupo -NH y el oxígeno del grupo amida (NHCO)(FIG. 3), formando un anillo de seis miembros en la parte central de la molécula(11, 12), tal como se muestra en la siguiente estructura:

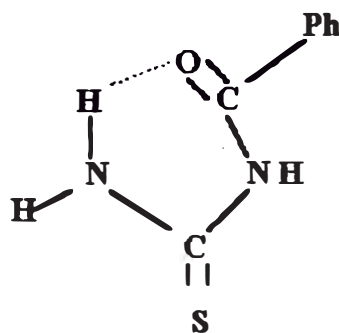


FIG. 3 Configuración E-Z' de las 3-benzoylthiureas 1-monosustituidas con formación de enlace de hidrógeno

III. OBJETIVOS.

A partir del estudio de los antecedentes expuestos en el capítulo anterior, se han propuesto los siguientes objetivos:

1. Síntesis de ligandos tipo etoxicarboniltiureas disustituidas.
2. Caracterización de los ligandos por técnicas espectroscópicas: UV/VIS, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ y por análisis elemental.
3. Estudio de las propiedades termodinámicas de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea y sus complejos de cobre(II).
4. Evaluación de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea como agente extractante de cobre(II).

Para cumplir con estos objetivos, ha sido necesario realizar un estudio serio de la literatura y de los antecedentes a nivel nacional (UNMSM). En primer lugar, se vió necesario introducir grupos sustituyentes del grupo benzoílo, de manera que se pueda observar alguna influencia en sus propiedades como extractante. Por esta razón, utilizamos el grupo etoxicarbonil.

La caracterización del ligando se realizó por métodos espectroscópicos: UV/VIS, IR (Universidad Nacional de Trujillo) y Resonancia Magnética Nuclear (España). Así mismo, se determinó el pK_a , $\log \beta_1$ del ligando y sus complejos de cobre(II).

La estequiometría de la reacción entre ligando y metal se determinó por el método de Job. Finalmente, se hizo la evaluación del ligando como agente extractante de cobre (II).

IV. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

4.1 Materiales.

Balón de dos bocas de 250 mL.
Columna refrigerante.
Embudo buchner.
Vasos de precipitados de 100, 250 y 500 mL.
Pipetas de 5 y 10 mL.
Bureta de 25 mL.
Probetas de 10 y 50 mL.
Fiolas de 50, 100 y 250 mL.
Frasco lavador.
Matraz erlenmeyer de 250 mL.
Matraz kitasato.
Embudos de vástago corto y largo.
Papel de filtro Whatman circular de 125 mm ϕ , No42.
Termómetro 100-300 °C.
Capilares.
Embudo de decantación de 100 mL.
Magneto.

4.2 Equipos.

Equipo de vacío.
Balanza analítica.
Equipo de destilación simple.
Agitador magnético con calentador.
Spectrophotometer UV/VIS Diode Array HP 8452A
Operating Software HP 89531A (Universidad Nacional de Trujillo).
Spektrometer FT-IR, Genesis (Universidad Santiago de Compostela-España).
Equipo de análisis elemental EAGER 200 Stripchart (Universidad Santiago de Compostela-España).

4.3 Reactivos.

Los reactivos químicos utilizados son químicamente puros:

Tiocianato de sodio.

Cloroformiato de etilo.

Difenilamina.

Acetato de cobre dihidratado.

Sulfato de cobre pentahidratado.

Yoduro de potasio.

Acetona anhidra.

Cloroformo (grado espectroscópico).

Etanol Absoluto.

Dioxano.

Tetracloruro de carbono(grado espectroscópico).

Metiletilcetona.

Solución de tiosulfato de sodio 0.1N y 0.001N

Soluciones de HCl 0.1N y 0.01N

Soluciones de HNO₃ 0.1N y 0.00093N

Soluciones de H₂SO₄ 0.01N y 0.001N

Soluciones de KNO₃ 0.2N y 0.1 N

Soluciones de NaOH 0.1M y 0.44 M

Solución de almidón al 5%.

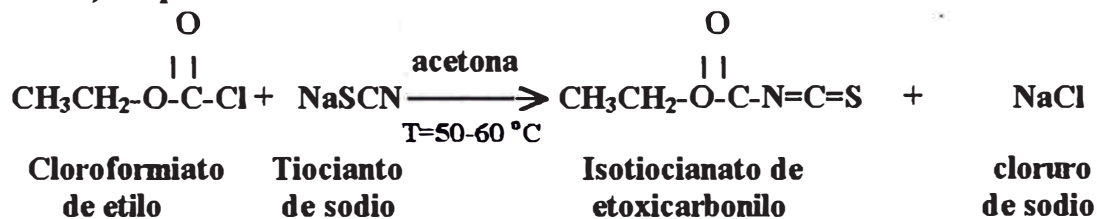
Agua destilada.

V. EXPERIMENTAL.

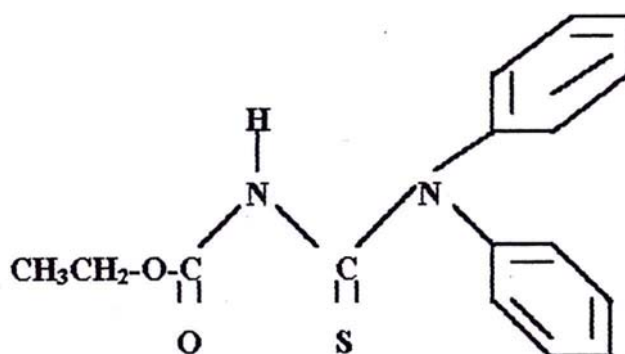
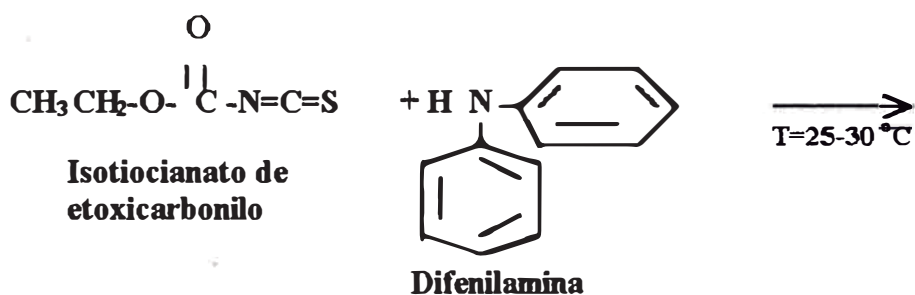
5.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONILTIOUREA.

5.1.1 Síntesis de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.

a) Preparación del Isotiocianato de etoxicarbonilo:



b) Obtención del Ligando Orgánico:



N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea

5.1.2 Procedimiento (14)

En un balón de dos bocas se agregan 150 mL de acetona y tiocianato de sodio (16.2 g, 0.2 moles), luego, cloroformiato de etilo (19.3 mL, 35.7 g, 0.2 moles). El sistema se deja en reflujo durante dos horas con agitación constante y se manteniendo la temperatura entre 50-60 °C . Luego, la mezcla final de la reacción se coloca en un vaso de 500 mL, se enfría y se agrega gota a gota difenilamina (36 g, 0.2 moles) disuelta en 100 mL de acetona con agitación constante hasta obtener un precipitado de color amarillo. Finalmente, se agrega una solución de HCl (1:1), se deja en reposo y el precipitado obtenido se filtra y se seca al vacío para ser recrystalizado en una mezcla de etanol-acetona (1:1) hasta obtener pequeños cristales de color amarillo (39.0 g, 65%, p.f.135-140°C).

5.1.3 Caracterización de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.

5.1.3.1 Análisis Elemental.

El análisis elemental experimental se llevó a cabo en el Equipo de análisis elemental EAGER 200 Stripchart utilizando 1 mg. de ligando. Los valores experimentales extraídos del ANEXO 2 son reportados en la TABLA 1. El porcentaje teórico elemental se calculó para la fórmula molecular, $C_{16}H_{16}N_2SO_2$.

TABLA 1. Análisis elemental de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.

ELEMENTO	C	H	N	S
% experimental	64.00	5.68	9.56	11.67
% teórico	64.00	5.33	9.33	10.67

5.1.3.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

Se utilizó como muestra una solución de ligando al 1% disuelto en cloroformo, la medición se realizó en el rango de longitud de onda entre 200 - 800 nm. La FIG. 4 muestra el espectro UV/VIS del ligando.

5.1.3.3 Espectroscopía Infrarroja.

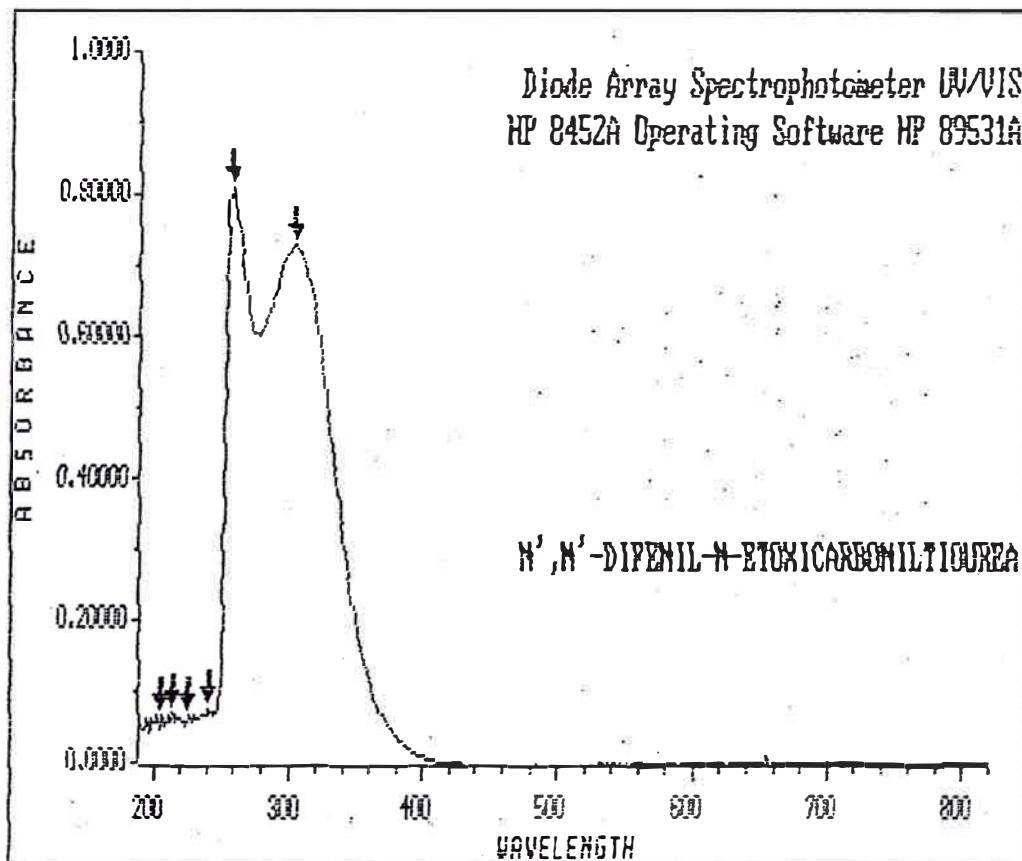
Escogiendo como soporte el KBr, se preparó una mezcla de ligando al 1% en KBr. La medición se llevó a cabo en el rango entre 600-4000 cm^{-1} . En la FIG. 5 se observa el espectro IR del ligando. En la TABLA 2 se muestra los picos máximos de absorción más importantes del espectro IR. y en la TABLA 3 se reportan los valores extraídos de la literatura para los grupos funcionales correspondientes.

---> WAVELENGTH SCAN REPORT <---

Date : 02-02-1998
Time : 18:18:44
Operator : H.Yupanqui Gil

Sample Name : Tu
Solvent Name : CHCl3
Concentration : 1.0000
Units : %

Function : Absorbance
Wavelength Range : 190 to 820 nanometers
Integration Time : 1 seconds
Std Deviation : OFF



Annotated Wavelengths:

1 : Wavelength = 206	Result = 0.068817
2 : Wavelength = 214	Result = 0.069061
3 : Wavelength = 226	Result = 0.066360
4 : Wavelength = 242	Result = 0.075653
5 : Wavelength = 258	Result = 0.810562
6 : Wavelength = 304	Result = 0.727249

FIG. 4 Espectro de absorción UV-VIS de la N,N'-difenil-N'-etoxicarboniltiourea

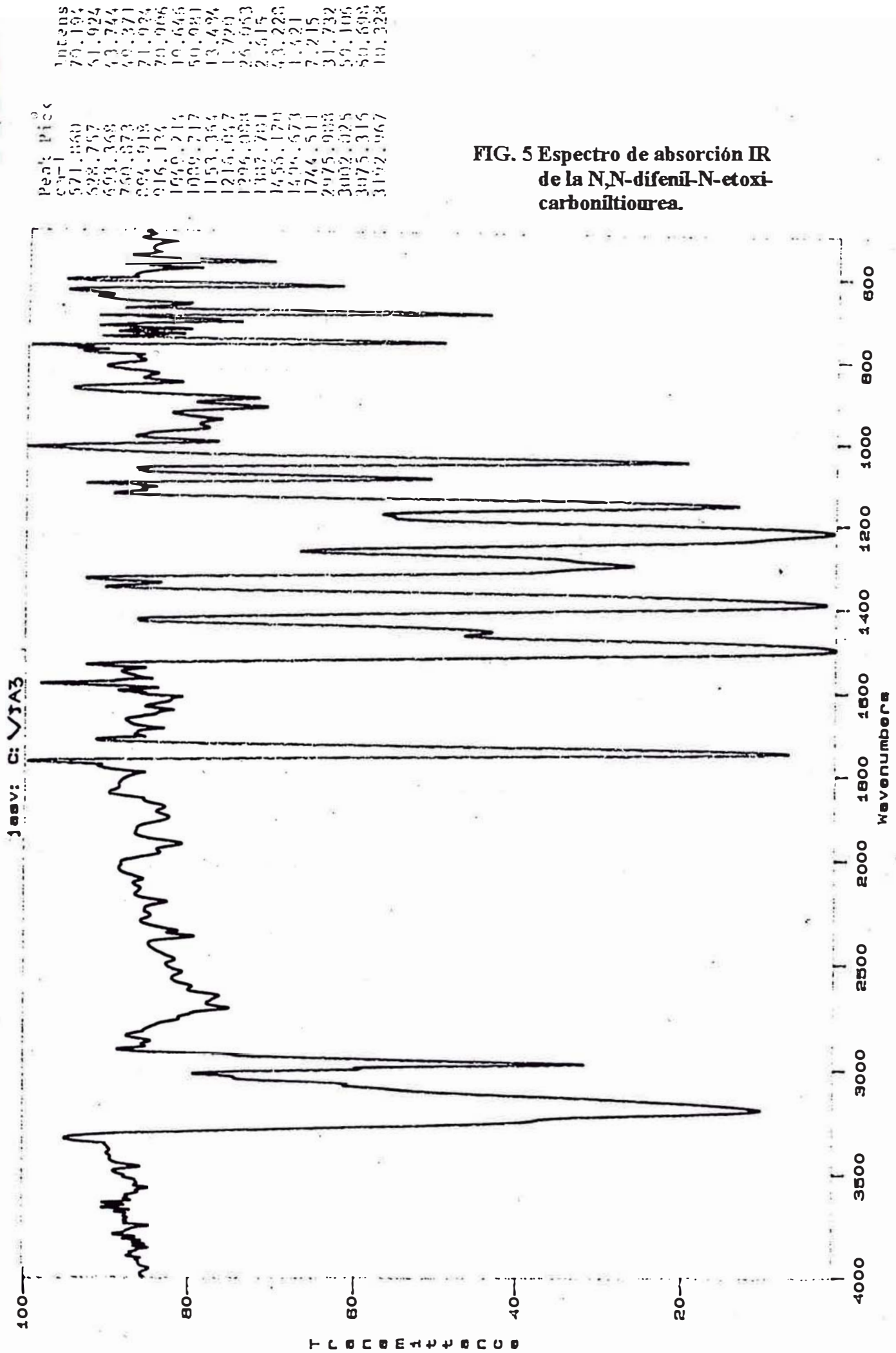


FIG. 5 Espectro de absorción IR de la N,N-difenil-N-etoxi-carboniltiurea.

TABLA 2. Bandas de Absorción IR de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
-NH	3192
C-H _{ar}	3002
C=O	1745
-C-N S	1388 - 1497
-C=S	1296
-C-O _(acet)	1216
-C-O-C	1049-1089
C-H _{ar}	895-916
O=C-N	761

TABLA 3. Bandas de Absorción IR reportados en la literatura (15 , 18).

Grupo funcional	ν , cm^{-1}
-NH (amina)	3300-3500
-C-H (aromático)	3030
-CONH-(amida)	1640-1700
C-C (aromático)	1475-1625
-NH-CS-(tiourea)	1400-1530 1110-1300
-C-O(acetato)	1250
-C-O-C-	1070-1150
-C-H(aromático)	905 - 915

5.1.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono-13.

La determinación del Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono-13 se realizó con una muestra del ligando disuelto en cloroformo deuterado a una temperatura de 20°C. Las FIGURAS 7, 8, 9, 10 y 11 muestran los espectros de $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$. Las TABLAS 4 y 5 resumen los parámetros característicos de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$

5.2 Discusión de los Resultados.

El análisis elemental de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea muestra que existe una similitud entre el porcentaje elemental experimental y el teórico calculado (TABLA 1). Por lo tanto, podemos afirmar que la fórmula global, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2$, está de acuerdo con los valores experimentales obtenidos.

El espectro de absorción UV/VIS del ligando orgánico disuelto en cloroformo (FIG. 5) reporta 2 máximos de absorción (6, 15) correspondiente a 258 y 304 nm, debido a las transiciones interligando $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (16,17) correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y al grupo tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$) presente en la estructura orgánica del ligando.

Una banda muy intensa aparece en el espectro IR del ligando orgánico (FIG. 6) que es característico de las vibraciones de estiramiento del grupo NH- a 3192 cm^{-1} . El grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, presente en el ligando es observado a una frecuencia de 1744.5 cm^{-1} como una banda intensa y bien definida, debido a la interacción del grupo etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-}$) con el grupo $\text{C}=\text{O}$; el grupo tiocarbonilo, $\text{C}=\text{S}$, absorbe en 1296 cm^{-1} como una banda menos intensa que el grupo $\text{C}=\text{O}$. Los grupos aromáticos absorben en la frecuencia de 3002 cm^{-1} y en la región entre $895\text{-}916\text{ cm}^{-1}$. Las frecuencias que se obtienen de los grupos funcionales presentes en el compuesto orgánico (TABLA 2) están dentro de los rangos establecidos que se extraen de la literatura (TABLA 3) (18, 19).

En el espectro $^1\text{H-RMN}$ del ligando orgánico (FIGS. 7 y 8), los protones del grupo metilo ($\text{CH}_3\text{-}$) que están más apantallados se encuentran desdoblados por los dos protones adyacentes y absorben a campo alto como un triplete con áreas: 1:2:1. La señal más pequeña aparece a 1.1313 ppm. y la más alta a 1.1781 ppm. El átomo de oxígeno retira algo de la densidad electrónica del entorno de los protones del metileno, $\text{-CH}_2\text{-}$, adyacente y aparece a campo alto (4.038 ppm.) como un cuadruplete con áreas: 1:3:3:1 (18). De esta manera, se identifica la presencia del grupo etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-}$) como parte de la estructura del ligando. El protón del grupo N-H aparece a campo bajo cerca de 7.674 ppm. como un singlete agudo y no desdoblado, lo cual confirma la configuración E-Z' por parte del ligando y la no formación del enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo amida (10). Además, la velocidad de intercambio rápida del protón sobre el átomo de nitrógeno se ve reflejada por el pico agudo que se obtiene en el espectro (15).

Los cinco protones aromáticos absorben en una región entre 7.27-7.40 ppm, mediciones realizadas en cloroformo deuterado (CDCl_3) y concuerda con la literatura reportada para ligandos tipo benzoiltioureas disustituídas, cuyas mediciones fueron en dimetilsulfóxido (DMSO).

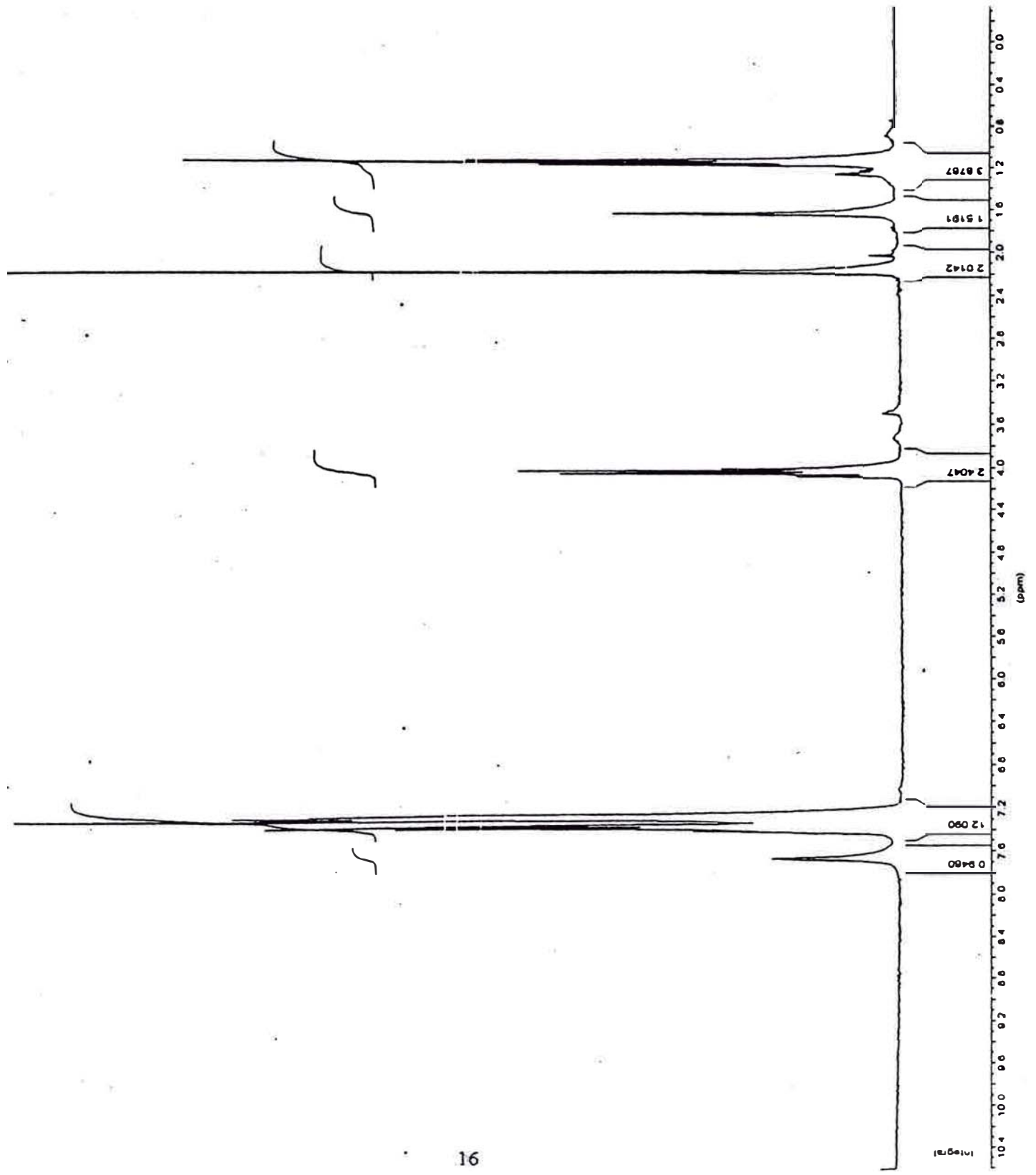
TABLA 4. Parámetros característicos del espectro $^1\text{H-NMR}$ de la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea.

δ N-H (ppm)	δ CH ₃ - (ppm)	δ - CH ₂ - (ppm)	δ C-H _{orto} (ppm)	δ C-H _{meta} (ppm)	δ C-H _{para} (ppm)
7.6736	1.1781	4.0854	7.3164	7.4301	7.3004
	1.1541	4.0626	7.3070	7.4047	7.2896
	1.1313	4.0386		7.3806	7.2763
		4.0145			

NAME : NIJAS
 EXPNO : 217
 PROCNO : 1

Peak	Hz	Delta	Point	Frequency	PPM	Intensity	%Int
1	2108			2303.11	7.6736	312	14.2
2	2360			2250.03	7.4301	506	23.0
3	2364			2228.42	7.4248	402	18.2
4	2360			2222.40	7.4047	1250	57.1
5	2417			2215.17	7.3600	1565	71.0
6	2465			2195.80	7.3164	2205	100.0
7	2472			2193.00	7.3070	1453	65.9
8	2477			2191.06	7.3004	1565	71.0
9	2465			2187.87	7.2860	1600	75.0
10	2495			2183.85	7.2763	1470	60.0
11	4860			1220.10	4.0654	247	11.2
12	4897			1219.33	4.0626	843	38.2
13	4915			1212.11	4.0366	946	42.9
14	4933			1204.86	4.0145	433	19.6
15	5150			1117.74	3.7242	3	0.1
16	5315			1051.49	3.5034	30	1.4
17	6423			606.57	2.0210	61	2.8
18	6706			492.64	1.6424	704	31.9
19	6868			379.30	1.2638	147	6.7
20	6905			376.86	1.2557	132	6.0
21	7013			368.66	1.2317	83	3.8
22	7020			368.85	1.2223	60	2.8
23	7053			353.60	1.1781	601	27.4
24	7071			346.37	1.1541	1773	80.4
25	7068			338.55	1.1313	1074	48.7
26	7266			268.07	0.8632	21	1.0

FIG. 6 Espectro ¹H-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.

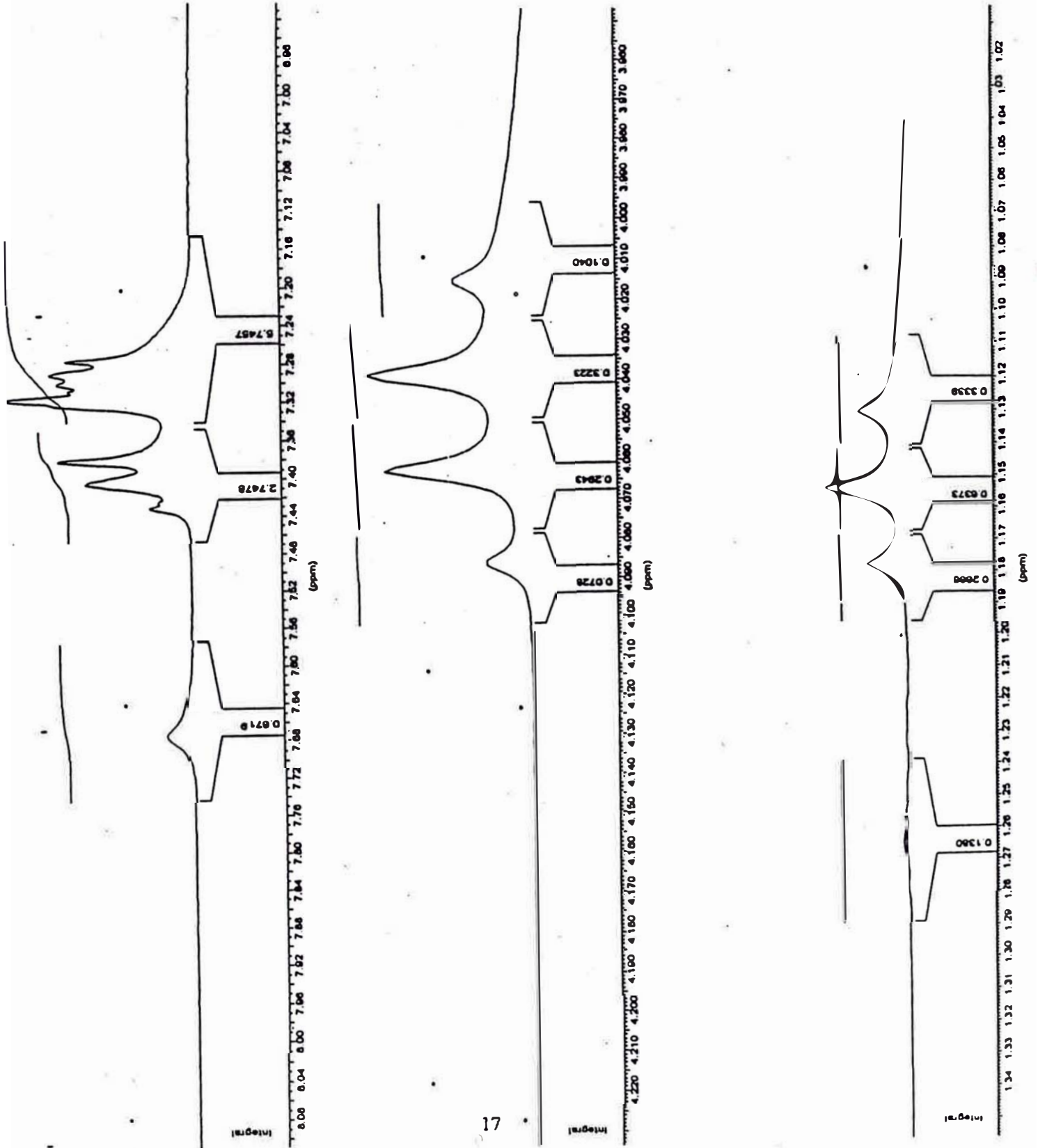


Current Data Parameters

NAME : NIJAS
 EXPNO : 217
 PROCNO : 1

Peak Nr	Delta Ppm	Frequency PPM	Intensity	%Int	
1	2188	2303.11	7.6736	312	14.2
2	2360	2250.03	7.4301	508	23.0
3	2364	2226.42	7.4248	402	18.2
4	2369	2222.40	7.4047	1250	57.1
5	2417	2215.17	7.3000	1505	71.0
6	2465	2165.80	7.3184	2205	100.0
7	2472	2163.86	7.3070	1453	65.9
8	2477	2161.08	7.3004	1505	71.0
9	2485	2167.87	7.2696	1806	75.6
10	2465	2183.83	7.2763	1478	69.0
11	4850	1220.10	4.0854	247	11.2
12	4867	1218.33	4.0820	843	38.2
13	4915	1212.11	4.0386	846	42.9
14	4933	1204.88	4.0145	433	19.6
15	5315	1031.40	3.5034	30	1.4
16	5332	1044.00	3.4907	18	0.8
17	6978	363.72	1.2765	78	3.6
18	6990	370.30	1.2636	147	6.7
19	6995	370.80	1.2657	132	6.0
20	7002	374.08	1.2464	76	3.4
21	7013	368.00	1.2317	63	2.8
22	7030	366.86	1.2223	60	2.8
23	7036	359.82	1.1982	71	3.2
24	7053	353.80	1.1781	691	40.4
25	7071	348.37	1.1541	1773	80.4
26	7088	336.85	1.1313	1074	48.7

FIG. 7 Espectro ¹H-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea ampliado.



En el espectro ^{13}C -RMN (FIG. 9) se puede apreciar las 8 señales características de los átomos de carbono, que representan a la estructura molecular del ligando orgánico.

El espectro ^{13}C -RMN ampliado (FIGS. 10 y 11) muestra que el carbono metílico absorbe a 14.156 ppm. y el carbono metilénico aparece como un triplete a campo más bajo cerca de 77.14 ppm debido a la presencia del átomo de oxígeno unido a él, dicho valor experimental se encuentra dentro del rango permitido (50-80 ppm.) y característico de un carbono unido a un elemento electronegativo. La señal correspondiente al grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, aparece desplazado a campo más alto (149,799 ppm) con respecto a los valores teóricos extraídos de la literatura (157,8 ppm), debido al flujo de electrones generado por efecto de resonancia del grupo carboxilato ($-\text{COO}-$) y el grupo amida (CONH). El grupo tiocarbonilo, $\text{C}=\text{S}$, aparece desplazado a campo más bajo (180,96 ppm) y dicho valor se confirma con el valor teórico obtenido (182,70 ppm), debido al intercambio del protón del grupo $-\text{NH}$ con el grupo $\text{C}=\text{S}$, lo cual origina una desprotección del grupo tiocarbonilo, razón por la cual aparece a campo más bajo. El carbono aromático más cercano al átomo de nitrógeno absorbe a 144.963 ppm y los cuatro carbonos restantes del sistema aromático absorben en una región entre 127.59 - 129.59 ppm., lo cual confirma que dichos valores se encuentran dentro del rango establecido por la literatura (100-150 ppm). Esta información nos indica que no existe enlace de hidrógeno en parte central del compuesto orgánico y justifica el desplazamiento químico de los grupos funcionales comparado con los valores teóricos reportados (15, 18).

Finalmente, de los resultados obtenidos por análisis elemental y técnicas espectroscópicas: UV/VIS, IR, ^1H -NMR y ^{13}C -NMR, se deduce que la estructura molecular orgánica corresponde a la N,N -difeníl- N^{p} -etoxicarboniltiurea que presenta una configuración E-Z' sin la presencia de un enlace puente de hidrógeno.

TABLA 5. Parámetros característicos del espectro ^{13}C -NMR de la N,N-difenil-N²-etoxicarboniltiourea.

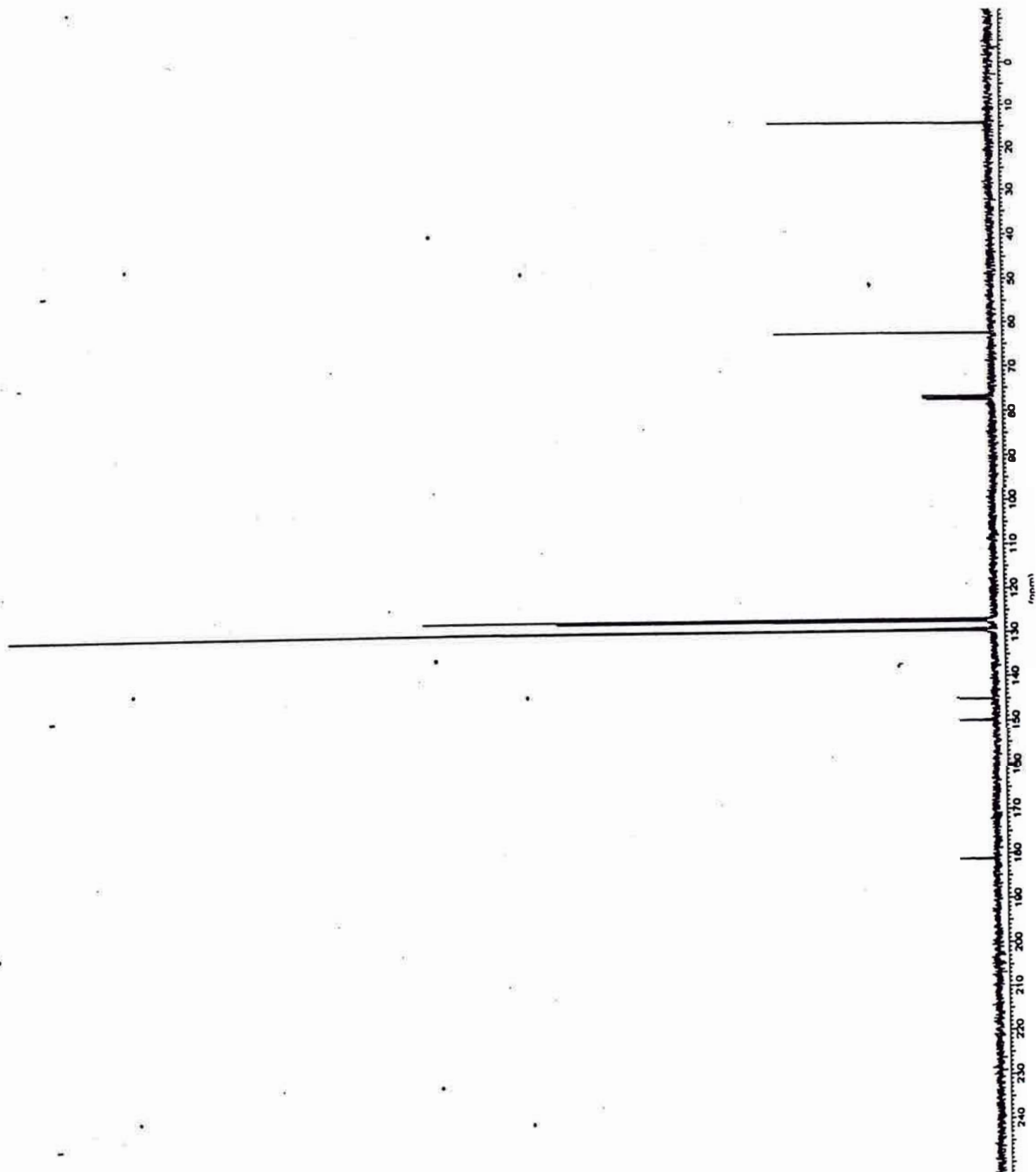
Carbono asignado	$\delta(\text{ppm})_{\text{experimental}}$	$\delta(\text{ppm})_{\text{teórico}}$
C=O	149,799	157,8
C=S	180,96	182,70
CH ₃ -	14.156	14.7
-CH ₂ -O-	77.14	77.9
C _{arom.}	144.963	137.1
C _{orto}	127.154	128.2
C _{meta}	129.596	128.4
C _{para}	127.597	132.9

... Current Data Parameters ...

NAME : NIJA3C
 EXPNO : 219
 PROCNO : 1

Peak Nr	Data Point	Frequency	PPM	Intensity	%Int
1	4430	13637.41	100.0002	00271	3.6
2	6365	11305.12	140.7000	00116	3.6
3	6604	10040.13	144.0027	10180	4.1
4	7014	9760.40	120.5004	2509100	100.0
5	7033	9754.63	120.2507	32950	1.3
6	7738	8629.00	127.5007	11170	4.6
7	7765	8596.13	127.1540	1461702	56.3
8	10631	5653.46	77.9015	165327	6.6
9	10637	5621.72	77.1410	176265	7.0
10	10663	5769.08	76.7204	177507	7.1
11	11771	4708.00	62.3370	554300	22.1
12	14751	1008.30	14.1550	501214	22.4

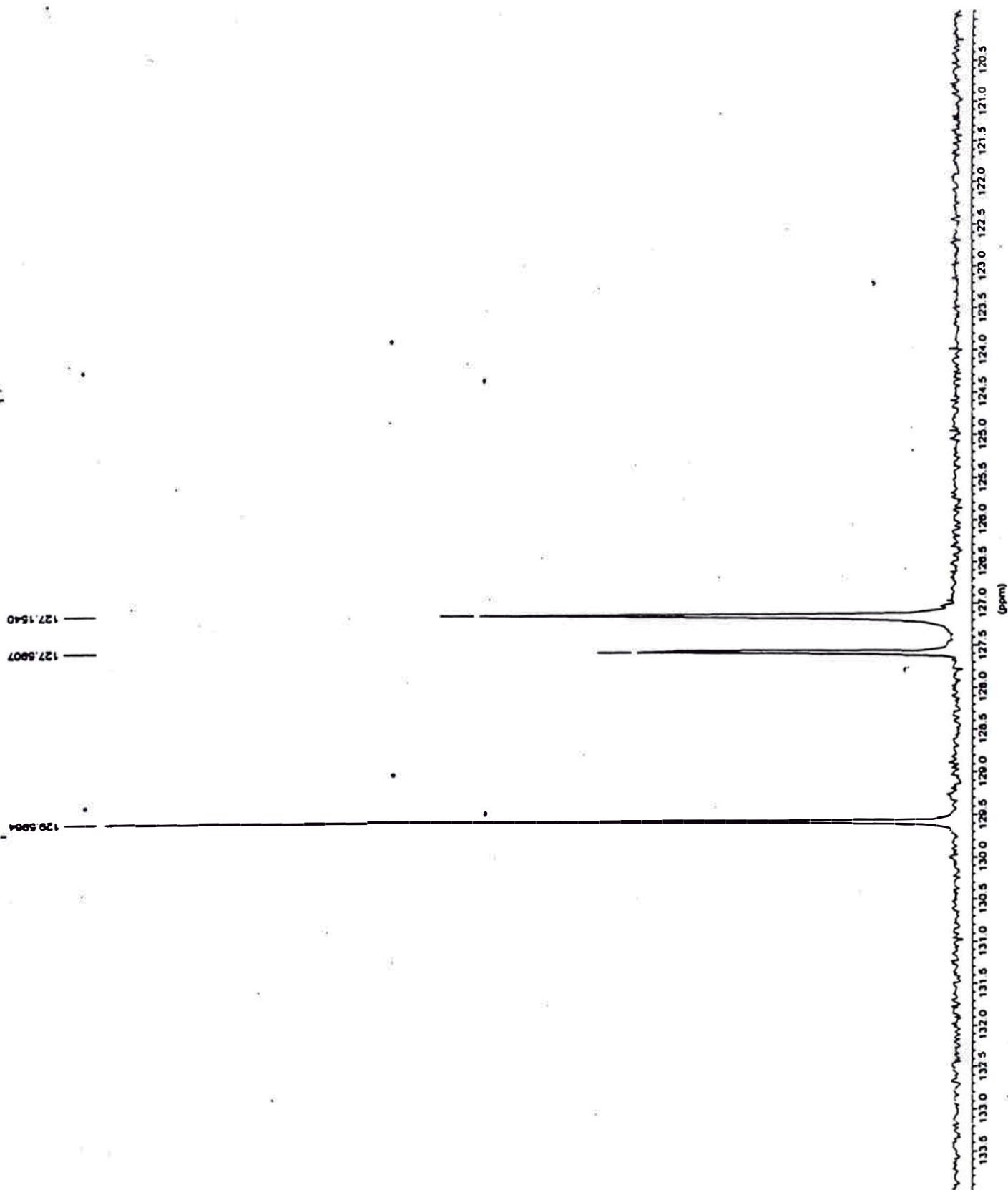
FIG. 8 Espectro ¹³C-NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea.



Current Data Param.ers ***

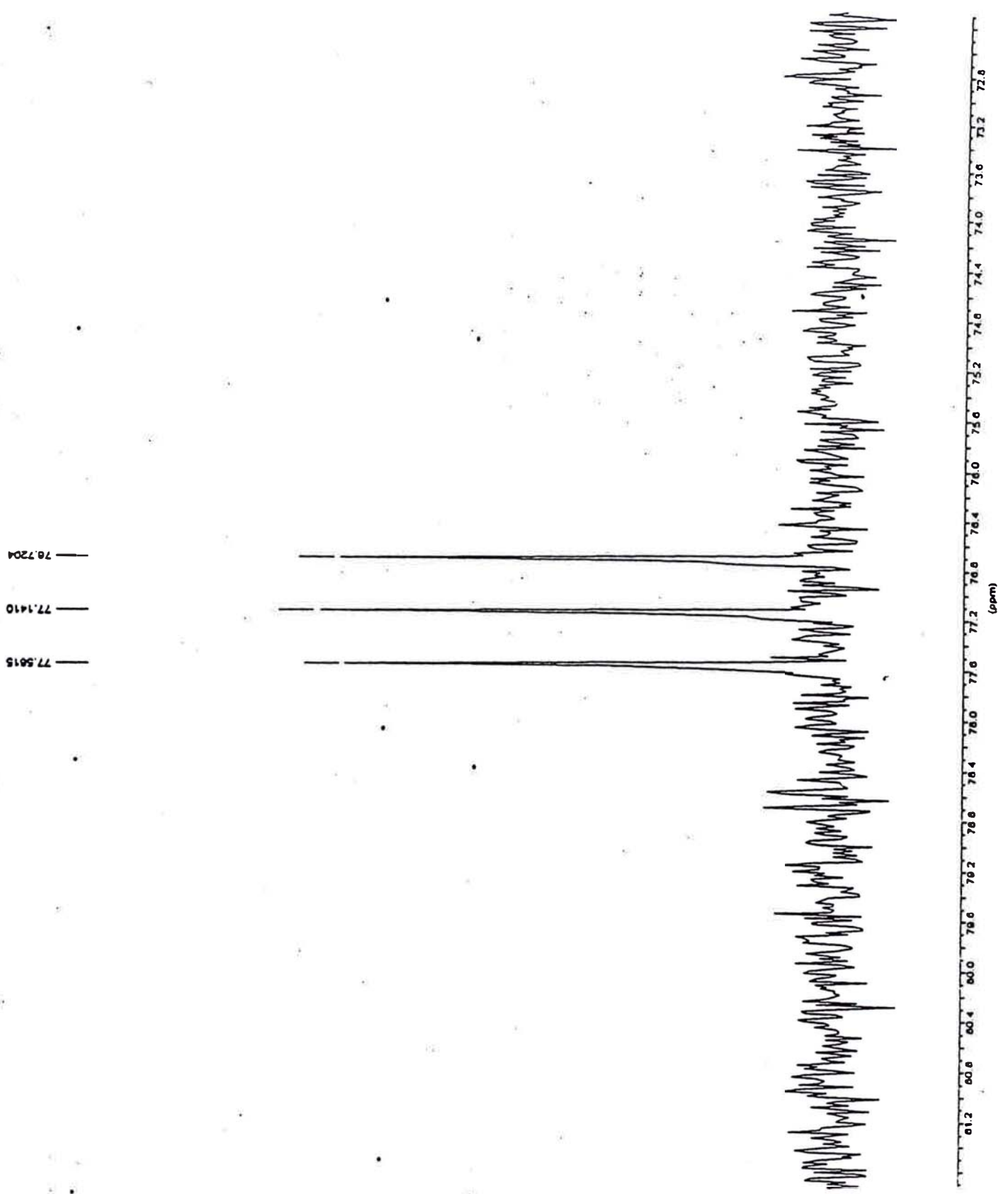
NAME : NIJA3C
EXPNO : 219
PROCNO : 1

FIG. 9 Espectro ^{13}C -NMR de la N,N -difenil- N' -etoxicarbonil tiourea ampliado.



*** Current Data Parameters
NAME : NIJA3C
EXPNO : 219
PROCNO : 1

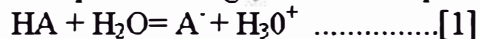
FIG. 10 Espectro ^{13}C -NMR de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil tiourea ampliado.



5.3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LA N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONILTIOUREA.

5.3.1 Determinación del pKa de los ligandos orgánicos quelantes.

La mayoría de los agentes quelantes orgánicos se comportan como ácidos débiles (HA):



Su constante de ionización es:

$$K_a = [A^-][H_3O^+] / [HA] \dots\dots\dots[2]$$

Las medida del pH determina la actividad de H_3O^+ , $A_{H_3O^+}$, y no su concentración, $[H_3O^+]$, en solución (21). Para tomar en cuenta el efecto de la fuerza iónica, las concentraciones deben reemplazarse por las actividades(23):

$$A_{H_3O^+} = [H_3O^+] \gamma_{H_3O^+}$$

El coeficiente de actividad medio, γ_{+} , de los iones se puede calcular mediante la ecuación de Davies, una ampliación empírica de la ecuación de actividad límite de Debye-Huckel:

$$-\log \gamma_{+} = \frac{(0.50 Z_1 Z_2 \mu^{1/2})}{(1 + \mu^{1/2})} - 0.1 \mu \dots\dots\dots[3]$$

donde: Z_1 y Z_2 son las cargas eléctricas de los iones. La fuerza iónica de una solución viene dada por la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i M_i Z_i^2 \dots\dots\dots[4]$$

donde: M=concentración molar del ion y Z_i es su carga.

De tal manera que la actividad de los iones H_3O^+ está dada por:

$$A_{H_3O^+} = \gamma_{+} [H_3O^+]$$

$$pH = -\log A_{H_3O^+}$$

Por lo tanto, $\log[H_3O^+] = -pH - \log \gamma_{+} \dots\dots\dots[5]$

$$\log[OH^-] = pH - pK_w + \log \gamma_{+} \dots\dots\dots[6]$$

Para hallar el valor de K_a del ligando orgánico se titula con una solución de NaOH. Después de cada adición de NaOH, se mide el pH de la solución. En dichas soluciones se cumple lo siguiente:

a)La concentración de carga positiva debe ser igual a la de la carga negativa, esto es:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

b)La concentración total de ligando, A_{tot} , de la solución preparada debe ser:

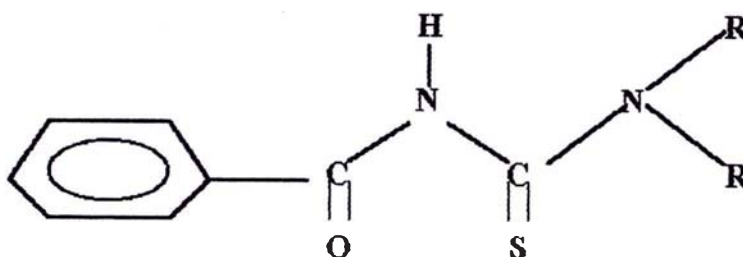
$$A_{tot} = [HA] + [A^-]$$

c) Se mantiene la expresión de la constante de ionización ácida del ligando.

La combinación de las tres expresiones da la ecuación para el pKa, $-\log K_a$, del agente quelante.

$$pK_a = -\log[H_3O^+] + \log\left(\frac{A_{tot} - ([Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-])}{[Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-]}\right) \dots\dots [7]$$

Algunos valores de pKa(7) encontrados para las benzoiltiureas del tipo:



son los siguientes:

R	pKa
CH ₃ -	10.78
CH ₃ -CH ₂ -	10.87
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	10.98
Ph-	10.64
Ph-, H	12.31

5.3.2 Procedimiento (21).

En un vaso de 250 mL se agregan 50 mL de una solución de N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea (0.6 g, 2 milimoles) disuelto en dioxano y 50 mL de KNO₃ 0.2M. Con agitación constante se añaden volúmenes iguales de NaOH 0.44M (0.2 mL) a temperatura ambiente y se anota el pH obtenido. La titulación potenciométrica finaliza cuando se obtiene un pH constante (FIG. 11). El valor de pKa se determina antes del punto de equivalencia y se reporta como un valor promedio de 9.906 (TABLA 6 .).

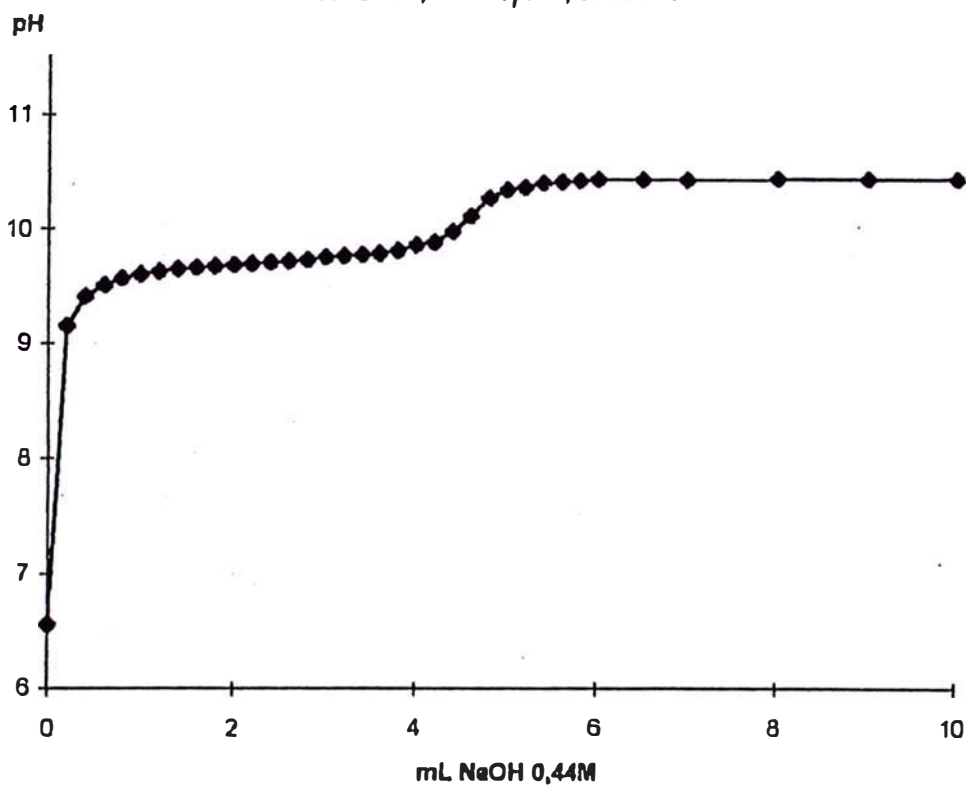
6. Determinación del pKa de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonilurea
a $\mu=0.2$ mol/L.

NaOH	pH	[KNO3]	Log γ	Log [H ⁺]	Log[OH ⁻]	[Na ⁺]	[H ⁺]	[OH ⁻]	A tot.	pKa
0	6.56	0.2	-0.175	-6.735	-7.261	0	1.8E-07	5.5E-08	0.04	12.22423
0.2	9.15	0.199	-0.174	-9.324	-4.672	0.002	4.7E-10	2.1E-05	0.03984	10.66677
0.4	9.4	0.198	-0.174	-9.574	-4.422	0.003	2.7E-10	3.8E-05	0.03968	10.59462
0.6	9.5	0.198	-0.174	-9.674	-4.322	0.005	2.1E-10	4.8E-05	0.03953	10.49616
0.8	9.56	0.197	-0.173	-9.733	-4.263	0.007	1.8E-10	5.5E-05	0.03937	10.40793
1	9.6	0.196	-0.173	-9.773	-4.223	0.009	1.7E-10	6E-05	0.03922	10.32661
1.2	9.63	0.195	-0.173	-9.803	-4.193	0.01	1.6E-10	6.4E-05	0.03906	10.25172
1.4	9.65	0.195	-0.172	-9.822	-4.174	0.012	1.5E-10	6.7E-05	0.03891	10.17757
1.6	9.66	0.194	-0.172	-9.832	-4.164	0.014	1.5E-10	6.9E-05	0.03876	10.10062
1.8	9.68	0.193	-0.172	-9.852	-4.144	0.015	1.4E-10	7.2E-05	0.03861	10.03865
2	9.69	0.192	-0.172	-9.862	-4.134	0.017	1.4E-10	7.3E-05	0.03846	9.969754
2.2	9.7	0.192	-0.171	-9.871	-4.125	0.019	1.3E-10	7.5E-05	0.03831	9.902588
2.4	9.71	0.191	-0.171	-9.881	-4.115	0.02	1.3E-10	7.7E-05	0.03817	9.835913
2.6	9.73	0.19	-0.171	-9.901	-4.095	0.022	1.3E-10	8E-05	0.03802	9.77862
2.8	9.74	0.189	-0.171	-9.911	-4.085	0.023	1.2E-10	8.2E-05	0.03788	9.709282
3	9.76	0.189	-0.17	-9.93	-4.066	0.025	1.2E-10	8.6E-05	0.03774	9.64662
3.2	9.77	0.188	-0.17	-9.94	-4.056	0.026	1.1E-10	8.8E-05	0.03759	9.568595
3.4	9.78	0.187	-0.17	-9.95	-4.046	0.028	1.1E-10	9E-05	0.03745	9.482757
3.6	9.8	0.187	-0.169	-9.969	-4.027	0.03	1.1E-10	9.4E-05	0.03731	9.395434
3.8	9.82	0.186	-0.169	-9.989	-4.007	0.031	1E-10	9.8E-05	0.03717	9.290186
4	9.87	0.185	-0.169	-10.04	-3.957	0.033	9.1E-11	0.00011	0.03704	9.185777
4.2	9.9	0.185	-0.169	-10.07	-3.927	0.034	8.5E-11	0.00012	0.0369	9.003269
4.4	9.99	0.184	-0.168	-10.16	-3.838	0.036	6.9E-11	0.00015	0.03676	8.73007
4.6	10.13	0.183	-0.168	-10.3	-3.698	0.037	5E-11	0.0002	0.03663	
4.8	10.29	0.182	-0.168	-10.46	-3.538	0.039	3.5E-11	0.00029	0.0365	
5	10.36	0.182	-0.168	-10.53	-3.468	0.04	3E-11	0.00034	0.03636	
5.2	10.39	0.181	-0.167	-10.56	-3.439	0.041	2.8E-11	0.00036	0.03623	
5.4	10.43	0.181	-0.167	-10.6	-3.399	0.043	2.5E-11	0.0004	0.0361	
5.6	10.44	0.18	-0.167	-10.61	-3.389	0.044	2.5E-11	0.00041	0.03597	
5.8	10.45	0.179	-0.167	-10.62	-3.379	0.046	2.4E-11	0.00042	0.03584	
6	10.46	0.179	-0.166	-10.63	-3.37	0.047	2.4E-11	0.00043	0.03571	
6.5	10.46	0.177	-0.166	-10.63	-3.37	0.051	2.4E-11	0.00043	0.0354	
7	10.47	0.175	-0.165	-10.64	-3.361	0.054	2.3E-11	0.00044	0.03509	
8	10.48	0.172	-0.164	-10.64	-3.352	0.061	2.3E-11	0.00044	0.03448	
9	10.48	0.169	-0.163	-10.64	-3.353	0.067	2.3E-11	0.00044	0.0339	
10	10.48	0.167	-0.162	-10.64	-3.354	0.073	2.3E-11	0.00044	0.03333	

pKa_{prom}= 9.906177

Ka= 1.24E-10

FIG. 11 Curva de Titulación de la N,N-difenil-N'-etoxicarbonil-tiourea($HL=4 \times 10^{-2} M$) en medio (dioxano, KNO_3 0,2M) con NaOH 0,44M a $\mu=0,2$ mol/L.



5.3.3 Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II).

5.3.3.1 Constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II).

Los complejos de cobre(II) obtenidos con la N-o-nitrofenil-N'-benzoiltiourea fueron cristales de color verde (4). La estructura molecular de los complejos de cobre(II) caracterizada por difracción de rayos X muestra una geometría molecular cuadrado planar, en donde dos ligandos se encuentran enlazados al cobre(II) (ANEXO 3)(8). Las constantes de estabilidad de los quelatos de cobre(II) medidos en solución acuosa de dioxano al 75% fueron las siguientes: $\log \beta_1 = 9.37$; $\log \beta_2 = 18.45$ (4).

5.3.3.2 Método potenciométrico.

El método a emplear fué desarrollado por J. Bjerrum. Para calcular las constantes graduales de estabilidad, K_i , se define el número medio de moléculas de ligando enlazadas por ion metálico, como una función.

$$\bar{n} = \frac{\text{moles de A}^- \text{ enlazados}}{\text{moles totales de M}^{n+}}$$

Desde el punto de vista experimental, \bar{n} , se puede expresar en términos de la concentración total del ligando (A_{tot}), la concentración de HA y A^- y la concentración total de M^{n+} (M_{tot}):

$$\bar{n} = \frac{A_{tot} - [HA] - [A^-]}{M_{tot}} \dots\dots\dots [8]$$

donde:

H_3O^+ combinado = $[HA] = (H_3O^+ \text{ añadidos}) + (H_3O^+ \text{ de la disociación}) - H_3O^+ \text{ libres del ácido del agua.}$

$$[HA] = C_H + [OH^-] - [H_3O^+] \dots\dots\dots [9]$$

donde C_H es la concentración del ácido añadido a la solución que contiene el ion metálico. Al sustituir la ecuación (1) se tiene:

$$[A^-] = \frac{K_a}{[H_3O^+]} (C_H + [OH^-] + [H_3O^+]) \dots\dots\dots [10]$$

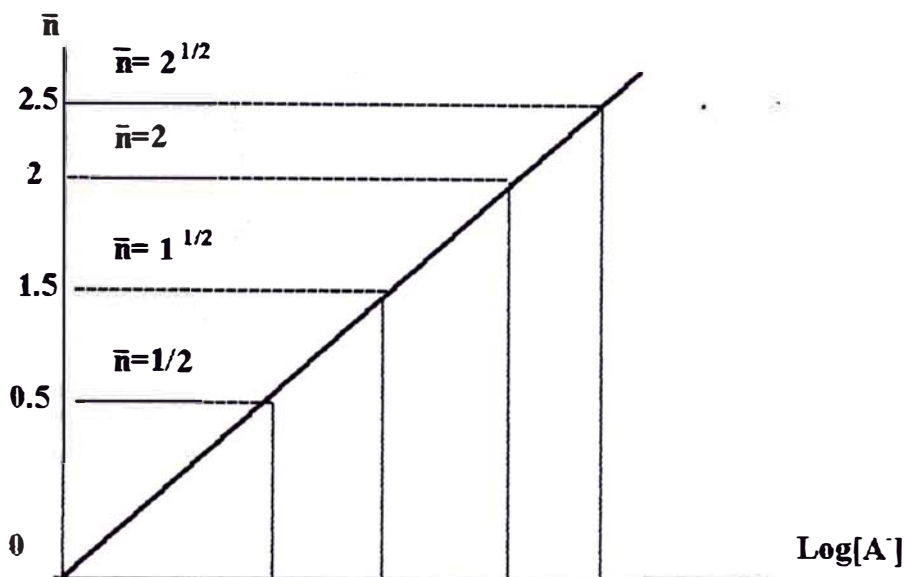
La sustitución de la ecuaciones [9] y [10] en [8] da:

$$\bar{n} = \frac{A_{tot} - (1 + K_a/[H_3O^+]) (C_H + [OH^-] - [H_3O^+])}{M_{tot}}$$

$[A^-]$ y \bar{n} se puede calcular a partir de cantidades conocidas experimentalmente.

Para valores de $\bar{n} = 1/2, 1^{1/2}, 2^{1/2}, \dots$ se pueden calcular $K_{\bar{n}}$ (30).

En general, K_n puede ser calculada de la expresión, $K_{\bar{n}} = (1/[A]^{-\bar{n}})$ con ayuda de la siguiente gráfica:

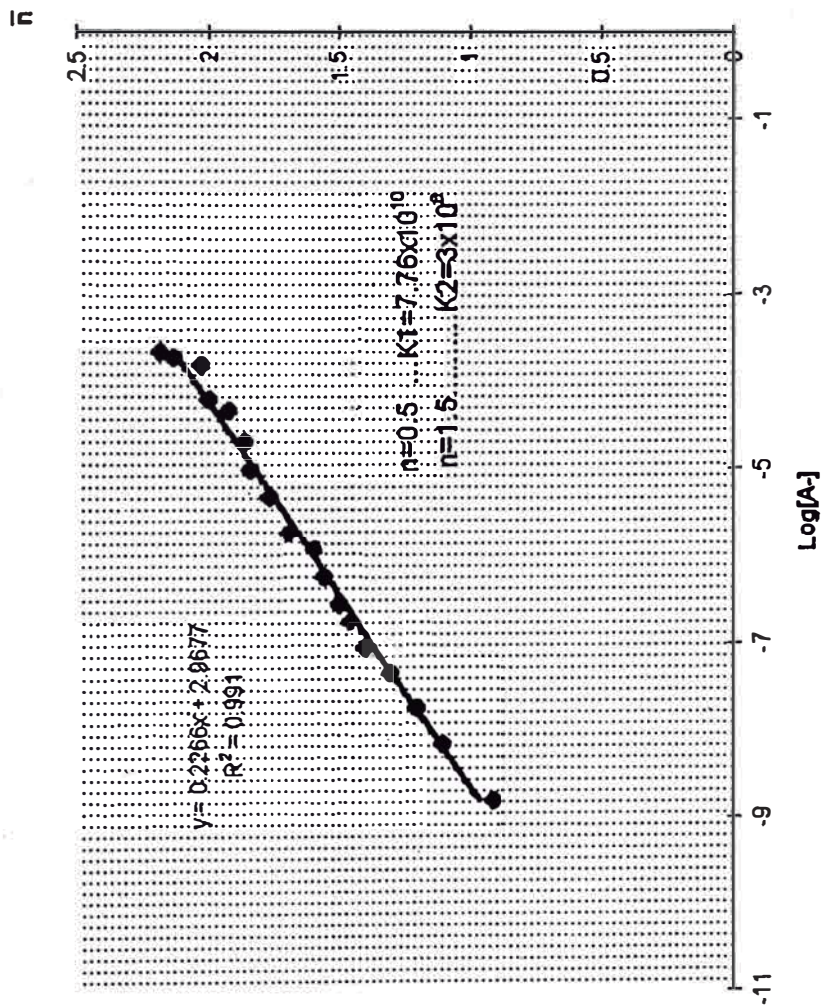


Los valores de las constantes de estabilidad pueden ser expresados como $\log\beta_1, \log\beta_2, \dots$, etc, donde, $\beta_1 = K_1, \beta_2 = k_1 \cdot k_2, \dots$, etc.

5.3.3.3 Procedimiento(21, 28).

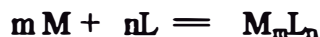
En un vaso de 250 mL se agregan 0.01 gramos de acetato de cobre (0.05 milimoles), 50 mL de dioxano, 5 mL de HNO_3 0.00093M y 45 mL de KNO_3 0.2 M. Luego, se titula a temperatura ambiente con adiciones graduales de 0.1 mL de una solución de N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea (0.6 g, 2 milimoles) disuelta en 20 mL de dioxano y neutralizada con 4.5 mL de NaOH 0.44M (TABLA 7). Los complejos de cobre(II) presentes en la solución son de color verde oscuro. En cada ensayo se anota el valor del pH y con ayuda de la FIG. 10, se obtienen los valores de las constantes de estabilidad para los complejos de cobre(II) : $K_1 = 7.76 \times 10^{10}$; $K_2 = 3 \times 10^6$ o $\log\beta_1 = 10,8898$; $\log\beta_2 = 16,367$.

FIG. 12 GRAFICA DE n EN FUNCION DEL $\text{Log}[A]$ PARA EVALUAR LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II).



5.3.3.4 Método de Job (método espectrofotométrico)(24)

Este método conocido también como el de las variaciones continuas es frecuentemente atribuido a Job por el estudio de sistemas de complejos metálicos. El principio de este método es simple. Si partimos de una reacción en la que el ion metálico y el ligando forman un complejo metálico(2, 25):



Su constante de formación es:

$$K_i = \frac{[M_nL_n]}{[M]^m[L]^n}$$

Las constantes de estabilidad para una serie de equilibrios químicos se pueden expresar como $\log \beta_1, \log \beta_2, \dots$ etc, donde, $\beta_1 = K_1, \beta_2 = k_1 \cdot k_2, \dots$ etc.

El método para determinar la estequiometría de la reacción y las constantes de estabilidad se llevan a cabo de la siguiente manera:

Una serie de soluciones se preparan de tal manera que la suma de las concentraciones totales de M y L sea constante, pero sus proporciones son continuamente variadas:

$$[M] + [L] = C$$

$$x = C \cdot [L] / ([M] + [L])$$

Las concentraciones de equilibrio de las sustancias M, L y M_nL_n son dadas por las ecuaciones:

$$[M] = C(1-x) - m[M_nL_n] \dots \dots \dots [1]$$

$$[L] = C \cdot x - n[M_nL_n] \dots \dots \dots [2]$$

$$[M_nL_n] = \beta_{mn} [M]^m [L]^n \dots \dots \dots [3]$$

Las concentraciones de los complejos alcanzan un máximo a cierto valor de x . Este valor (x_{max}) puede ser obtenido derivando las ecuaciones [1, 2 y 3] con respecto a x , $d[M_nL_n]/dx = 0$ y eliminando $[M]$ y $[L]$:

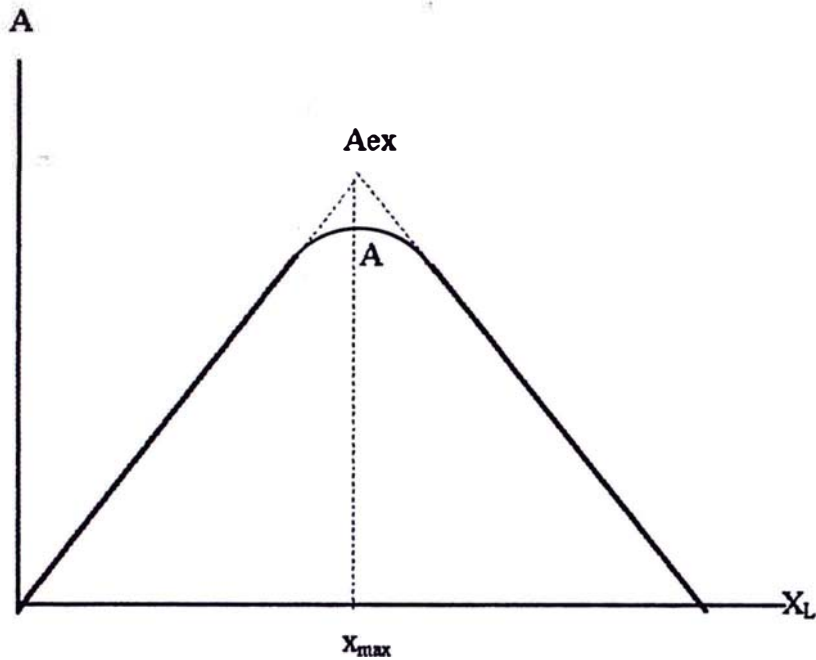
$$m(Cx - n[M_nL_n]) = n(C(1-x) - m[M_nL_n])$$

$$m x_{max} = n(1 - x_{max})$$

La estequiometría de la reacción será:

$$\frac{n}{m} = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}}$$

La siguiente gráfica representa el espectro de absorción para un complejo metálico:



Para calcular las constantes de formación, K_i o β , se define un nuevo término, A , que es la absorbancia extrapolada que se detectaría si el complejo no se disociara del todo y la concentración del complejo metálico sería igual a la concentración del metal, C_M (26):

$$[M_mL_n]_{ex} = C_M \quad \text{y} \quad A_{ex} = \epsilon b [M_mL_n]_{ex} = \epsilon b C_M \dots\dots\dots [4]$$

La absorbancia observada, A , se expresa como:

$$A = \epsilon b [M_mL_n] \dots\dots\dots [5]$$

Dividiendo la ecuación[5] por la ecuación[4] tenemos:

$$\frac{A}{A_{ex}} = \frac{\epsilon b [M_mL_n]}{\epsilon b C_M} \quad \longrightarrow \quad [M_mL_n] = \frac{A}{A_{ex}} \cdot C_M$$

Por lo tanto:

$$K_i = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} = \frac{\frac{A}{A_{ex}} \cdot C_M}{(C_M - \frac{A}{A_{ex}} \cdot C_M)^m (C_L - \frac{A}{A_{ex}} \cdot C_M)^n}$$

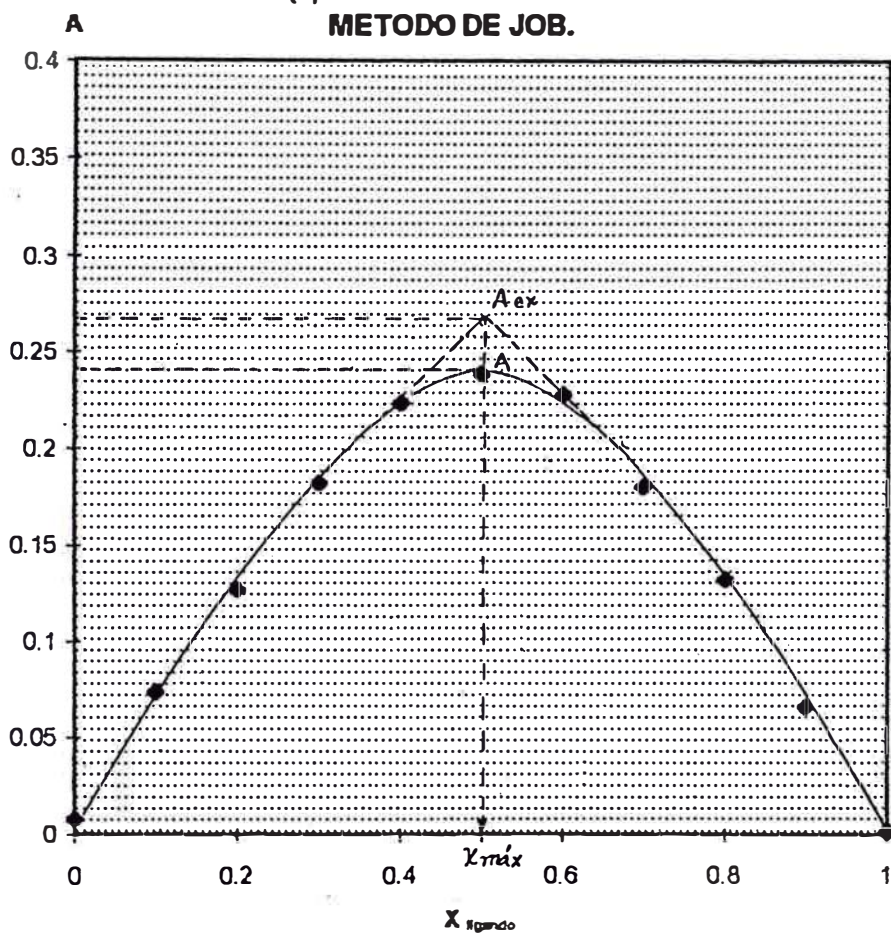
5.3.3.5 Procedimiento (21).

Se preparan una serie de mezclas de soluciones de N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea 1×10^{-6} M en dioxano y soluciones de acetato de cobre(II) 1×10^{-6} M en metanol, manteniendo un volumen total de 10 mL cuya fracción molar de N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea, X_L , sea 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9. El color de los complejos de cobre(II) están en el rango del verde claro al verde oscuro. Se determinan las absorbancias de soluciones preparadas a las siguientes longitudes de onda: 290 y 430 nm (TABLAS 8 y 9). Con los valores experimentales de las absorbancias se construye el espectro de absorción para cada longitud de onda (FIGS. 11 y 12). Se obtiene el valor de X_L en cada uno de los picos máximos y se calculan los coeficientes estequiométricos, n y m . Finalmente, se determinan las constantes de estabilidad, K_i , para los complejos de cobre(II) cuyos valores son los siguientes: $\lambda=290$ nm, $n/m=1$, $K_1=1.2 \times 10^9$ o $\log\beta_1=9.0792$; $\lambda=430$ nm, $n/m=2$, $K_2=1.3 \times 10^6$ o $\log\beta_2=15.1931$.

TABLA 7. Determinación de la estequiometría de la reacción y las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) a una long. onda.=290 nm por el método de Job.

Muestra	mL de solución $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-6} \text{ M}$	mL de solución ligando $1 \times 10^{-6} \text{ M}$	X_{ligando}	A_{290}
1	10	0	0	0.00784
2	9	1	0.1	0.07345
3	8	2	0.2	0.12658
4	7	3	0.3	0.18163
5	6	4	0.4	0.22336
6	5	5	0.5	0.23849
7	4	6	0.6	0.22764
8	3	7	0.7	0.17932
9	2	8	0.8	0.13191
10	1	9	0.9	0.06563
11	0	10	1.0	0.00123

FIG. 13 ESPECTRO DE ABSORCION DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II) A UNA LONG. ONDA=290 nm POR EL METODO DE JOB.



De la FIG. 13 obtenemos los siguientes valores experimentales:

$$\frac{n}{m} = \frac{0.5 \times 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{0.5 \times 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} = 1$$

Por lo tanto, la estequiometría de la reacción es:



La constante de formación del complejo de cobre(II) es:

$$K_1 = \frac{[\text{CuL}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]} \dots\dots\dots [\alpha]$$

Los siguientes valores se extraen de la gráfica:

- A= 0.240
- Aex= 0.265
- Ccu= 0.5 x 1x10⁻⁶ mol/L= 5x10⁻⁷ mol/L
- C_L= 0.5 x 1x10⁻⁶ mol/L= 5x10⁻⁷ mol/L

Sabemos que:

$$\begin{aligned} \text{Ccu} &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}^+] & \longrightarrow & \quad [\text{Cu}^{2+}] = \text{Ccu} - [\text{CuL}^+] \\ \text{C}_L &= [\text{L}^-] + [\text{CuL}^+] & \longrightarrow & \quad [\text{L}^-] = \text{C}_L - [\text{CuL}^+] \end{aligned}$$

Donde:

$$[\text{CuL}^+] = \frac{A}{A_{ex}} \text{Ccu}$$

Reemplazando en la ecuación [α] tenemos:

$$K_1 = \frac{A/A_{ex} * Ccu}{[\text{Ccu} - A/A_{ex} * Ccu][\text{C}_L - A/A_{ex} * Ccu]}$$

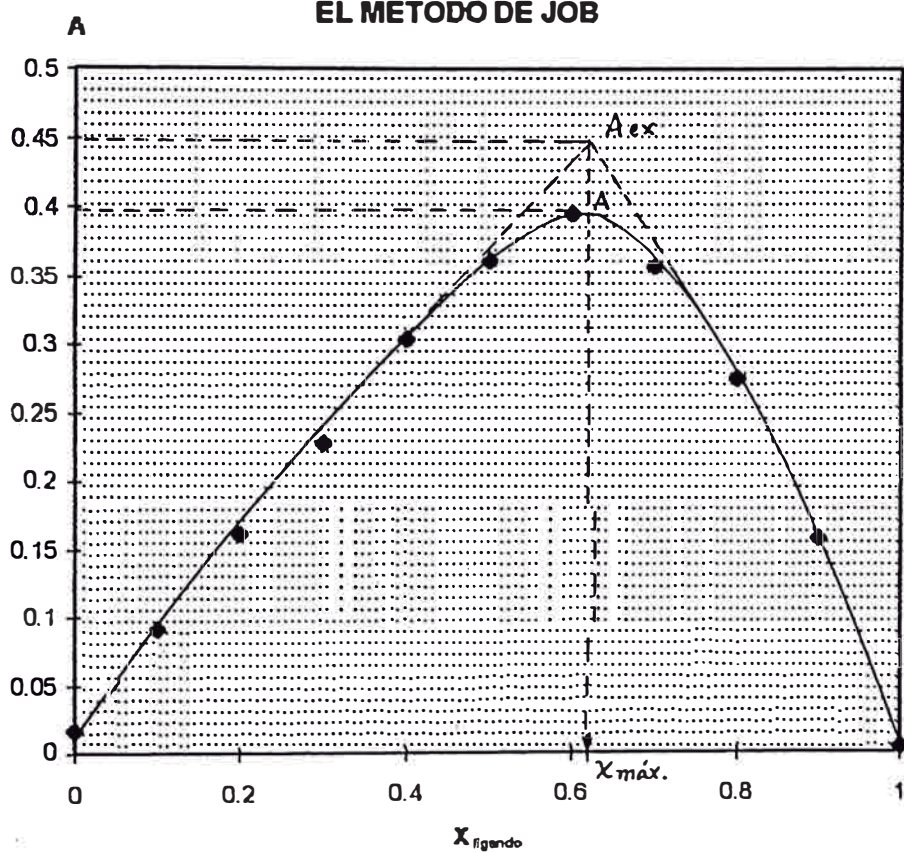
$$K_1 = \frac{(0.240/0.265 * 5 \times 10^{-7})}{(5 \times 10^{-7} - (0.240/0.265 * 5 \times 10^{-7})) (5 \times 10^{-7} - (0.240/0.265 * 5 \times 10^{-7}))}$$

$$K_1 = 1.2 \times 10^9 \quad \text{o} \quad \log \beta_1 = 9,0792$$

TABLA 8. Determinación de la estequiometría de la reacción y las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) a una long. onda.=430 nm por el método de Job.

Muestra	mL de solución $\text{Cu}^{2+} 5 \times 10^{-2} \text{ M}$	mL de solución ligando $5 \times 10^{-2} \text{ M}$	X_{ligando}	A_{430}
1	10	0	0	0.0168
2	9	1	0.1	0.0911
3	8	2	0.2	0.1607
4	7	3	0.3	0.2272
5	6	4	0.4	0.3029
6	5	5	0.5	0.3605
7	4	6	0.6	0.3952
8	3	7	0.7	0.3572
9	2	8	0.8	0.2745
10	1	9	0.9	0.1567
11	0	10	1.0	0.0045

FIG. 14 ESPECTRO DE ABSORCION DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II) A UNA LONG. DE ONDA = 430 nm POR EL METODO DE JOB



De la FIG. 14 obtenemos los siguientes valores experimentales:

$$\frac{n}{m} = \frac{0.62 \times 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{0.38 \times 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.6316 \cong 2$$

Por lo tanto, la estequiometría de la reacción es:



La constante de formación del complejo de cobre(II) es:

$$K_2 = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2} \dots\dots\dots [\beta]$$

Los siguientes valores se extraen de la gráfica:

- A= 0.395
- Aex= 0.45
- Ccu= $0.38 \times 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
- CL= $0.62 \times 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

Sabemos que:

$$\begin{aligned} \text{Ccu} &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}_2] & \longrightarrow & \quad [\text{Cu}^{2+}] = \text{Ccu} - [\text{CuL}_2] \\ \text{CL} &= [\text{L}^-] + 2 [\text{CuL}_2] & \longrightarrow & \quad [\text{L}^-] = \text{CL} - 2 [\text{CuL}_2] \end{aligned}$$

Donde:

$$[\text{CuL}_2] = \frac{A}{A_{\text{ex}}} \text{Ccu}$$

Reemplazando en la ecuación (β) tenemos:

$$K_2 = \frac{A/A_{\text{ex}} * \text{Ccu}}{[\text{Ccu} - A/A_{\text{ex}} * \text{Ccu}][\text{CL} - 2 * A/A_{\text{ex}} * \text{Ccu}]^2}$$

$$K_2 = \frac{(0.395/0.45 * 1.9 \times 10^{-2})}{(1.9 \times 10^{-2} - (0.395/0.45 * 1.9 \times 10^{-2}))(3.1 \times 10^{-2} - 2 * (0.395/0.45 * 1.9 \times 10^{-2}))^2}$$

$$K_2 = 1.3 \times 10^6$$

Si $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$, entonces $\log \beta_2 = 15,1931$.

5.4 Discusión de los Resultados.

La TABLA 6 muestra un reporte general de cada uno de los valores obtenidos para la determinación del pKa del ligando orgánico en solución acuosa de dioxano al 50%, cuyo valor promedio es 9.9, lo cual refleja que dicho compuesto se comporta como un ácido monoprótico débil y comparando con el valor experimental de la 3-benzoil-1,1-difeniltiourea medido en solución acuosa de dioxano al 75% (pKa=10,64) resulta ser un ácido menos débil que este último.

En la FIG. 11 se puede observar que a medida que se va agregando los primeros mililitros de NaOH al ligando orgánico, éste presenta una elevación rápida en la curva de titulación para un rango de pH entre 6.56 - 9.15 que es característico de un ácido débil (13). Luego, la curva se extiende casi recta para obtener el valor del pKa.

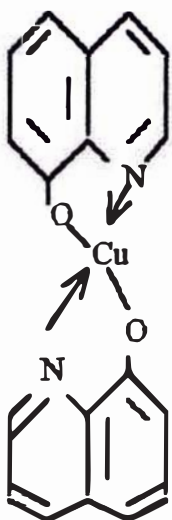
Según la estequiometría de reacción entre el ligando orgánico y el cobre(II) utilizando el método de Job, se tienen las siguientes ecuaciones químicas : a) $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- = \text{CuL}^+$; b) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- = \text{CuL}_2$. Por lo tanto, los complejos de cobre(II) formados son: CuL^+ y CuL_2 . De acuerdo a esta última estequiometría de reacción metal-ligando, 1: 2 es posible proponer una estructura molecular cuadrada planar para los complejos de cobre(II) formados, tal como los obtenidos con la N-o-nitrofenil-N'-benzoiltiourea y cobre(II) (8). Los constantes de estabilidad de los complejos de cobre (II) determinadas por el método potenciométrico ($\log \beta_1=10,8898$, $\log \beta_2=16,367$) y por el método de Job (método espectrofotométrico)($\log \beta_1=9,0792$, $\log \beta_2=15,1931$) resultan ser similares a pesar de que se trabajó con solventes orgánicos diferentes en ambos casos, utilizando dioxano en el primer caso y cloroformo en el segundo caso. Estos valores altos encontrados para las constantes de estabilidad ($\log \beta_1=10.88$ y 9.079) demuestra la fácil deprotonación que sufre el ligando orgánico cuando se enlaza al cobre(II) (ANEXOS 4 y 5) y en general, las constantes de estabilidad total ($\log \beta_2=16.36$ y 15.19) establecidos en ambos métodos dá lugar a la gran estabilidad de los complejos de cobre(II) formados (27, 29).

5.5 EXTRACCIÓN DE COBRE(II) CON LA N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONILTIOUREA.

5.5.1 Extracción de un metal como un complejo metálico.

Muchas separaciones de iones metálicos se han desarrollado con la formación de compuestos quelatos con una diversidad de compuestos orgánicos.

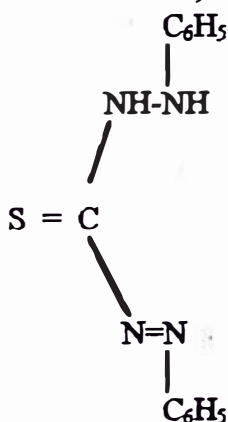
La 8-quinolinol (8-hidroxiquinoleína) llamada comúnmente oxima forma complejos de cobre(II) neutros y son insolubles en agua y solubles en cloroformo o tetracloruro de carbono; el quelato oximato cúprico se puede representar como:



Si abreviamos a la oxima como HOx, podemos escribir la reacción de quelación como:



Otro agente quelante muy importante para la extracción de cobre(II) es la difeniltiocarbazona o ditizona.



Las reacciones de equilibrio en que participa el ion metálico y el agente quelante disuelto en un solvente orgánico se reporta en el ANEXO 1

5.5.2 Procedimiento.

5.5.2.1 Determinación del pH de extracción de cobre(II).

En un embudo de decantación se agrega 20 mL de una solución de CuSO_4 40 ppm, luego se le adiciona una solución diluída de H_2SO_4 hasta alcanzar el pH deseado. Se lleva a cabo la extracción de cobre (II) como quelato metálico con una solución de N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiourea 0.003M disuelta en cloroformo a 25 °C, en un número de dos extracciones discontinuas empleando 10 mL de agente extractante. En la TABLA 9 se reportan los ensayos realizados para un rango de pH entre 0.5 - 5. La cantidad de cobre(II) que queda en la fase acuosa se determina mediante una valoración redox con una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001N. Según el máximo valor del coeficiente de distribución encontrado, K_D , se determina el pH adecuado para llevar a cabo la extracción de cobre(II) (pH=5, $K_D=10.59$).

5.5.2.2 Distribución del cobre(II) en las fases orgánica y acuosa, D_M .

De las dos extracciones efectuadas a un determinado valor de pH, se obtienen los miligramos de cobre(II) presente en la fase acuosa. Dividiendo por los miligramos de cobre(II) inicial (0.80 mg), se obtiene la fracción en peso que queda en la fase acuosa (f_{ac}). La fracción en peso de cobre(II) como quelato en fase orgánica, f_{org} , se determina restando la unidad de la fase acuosa, $1 - f_{ac}$. Finalmente, la distribución de cobre(II) entre las fases orgánica y acuosa, D_M , se calcula dividiendo, f_{org}/f_{ac} . El máximo valor experimental encontrado para D_M es 5.299 a un pH igual a 5 (FIG. 15).

5.5.2.3 Determinación del porcentaje de extracción de cobre(II).

Para determinar el porcentaje de extracción de cobre(II) se multiplica la fracción en peso de cobre(II) en la fase orgánica, f_{org} , por 100, para cada valor de pH. Según la FIG. 16 se observa que se alcanza un porcentaje de extracción de cobre(II) igual a 84.125 % (pH =5).

5.5.2.4 Determinación del número de ligandos enlazados al cobre (II), n.

Con ayuda de la gráfica $\log D_M$ vs pH (FIG. 17) se puede extraer el valor de n a partir de la ecuación de la recta experimental ($y = 1.9646 - 9.077$) y comparar con la ecuación teórica, $\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HL] + n \text{pH}$, siendo n es igual 1.9646, aproximadamente 2.

FIG. 16 GRAFICA DE LA RELACION DE DISTRIBUCION, D_M , EN FUNCION DEL pH PARA LA EXTRACCION DE COBRE(II) COMO QUELATO METALICO EN CLOROFORMO

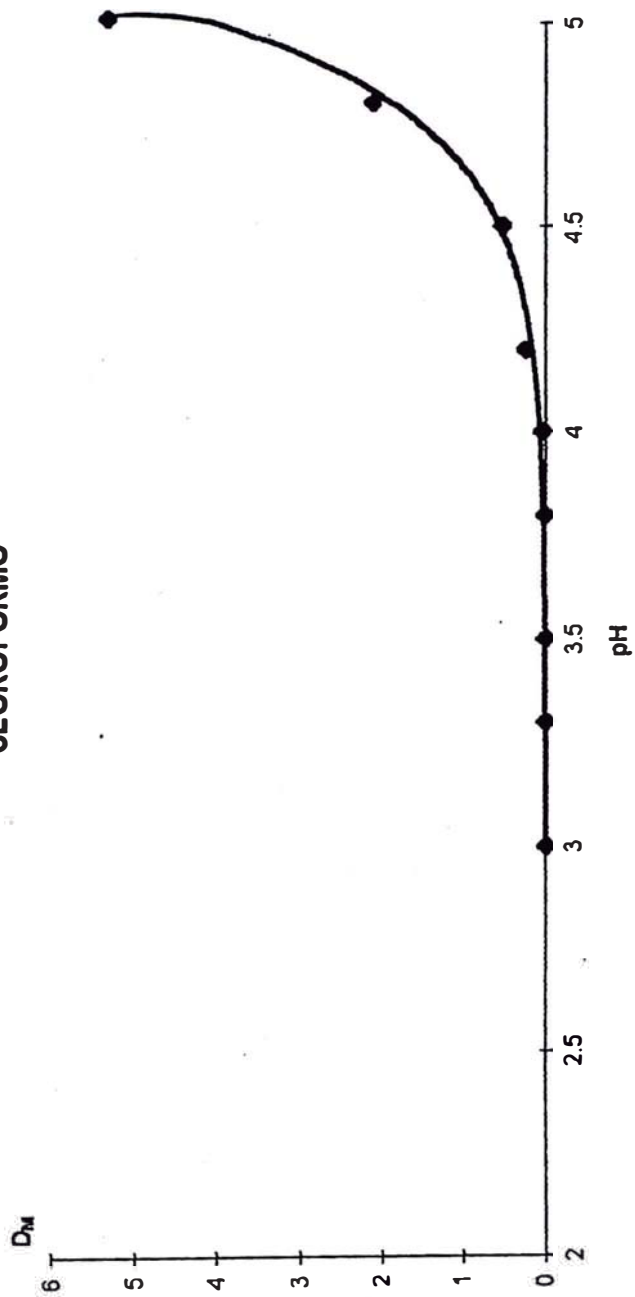


FIG. 16 GRAFICA DEL % DE EXTRACCION DE COBRE(II) EN FUNCION DEL pH.

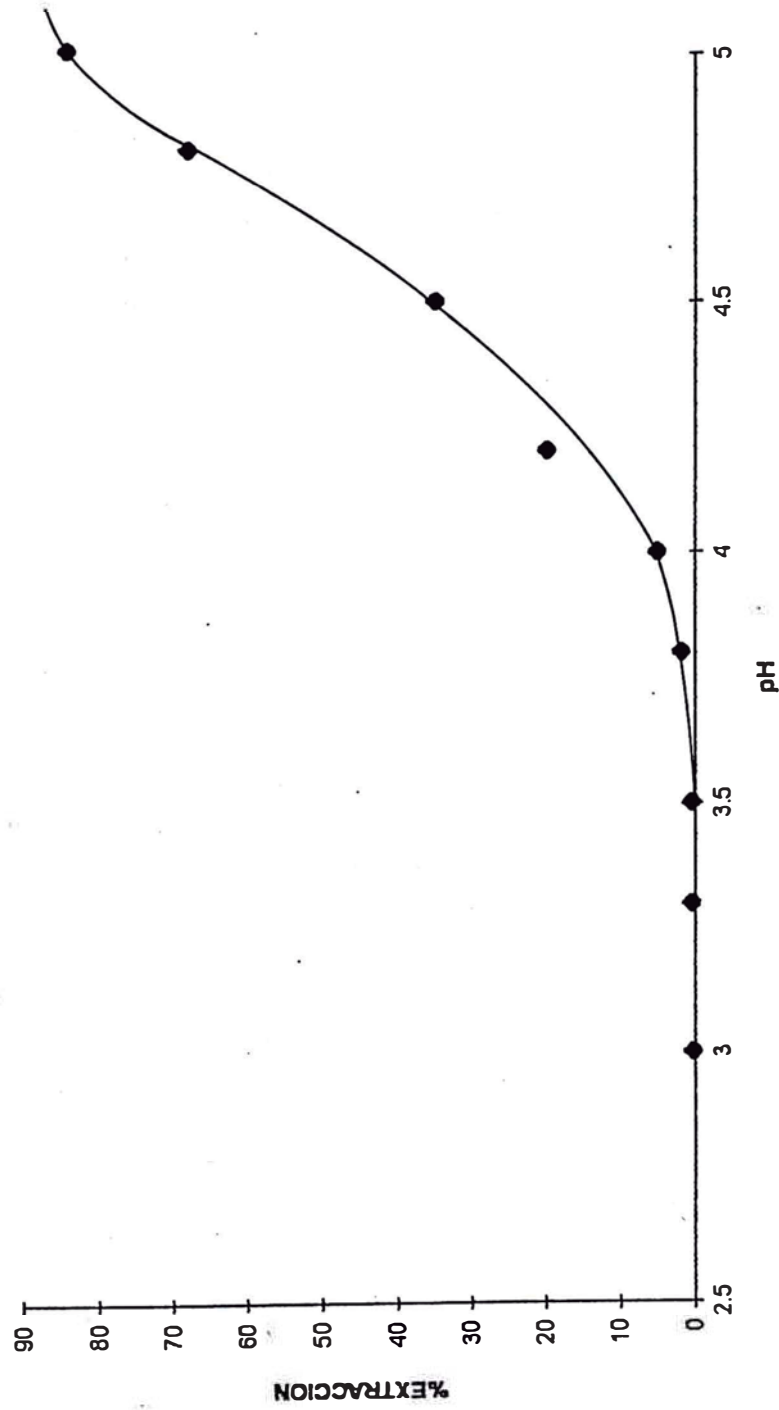
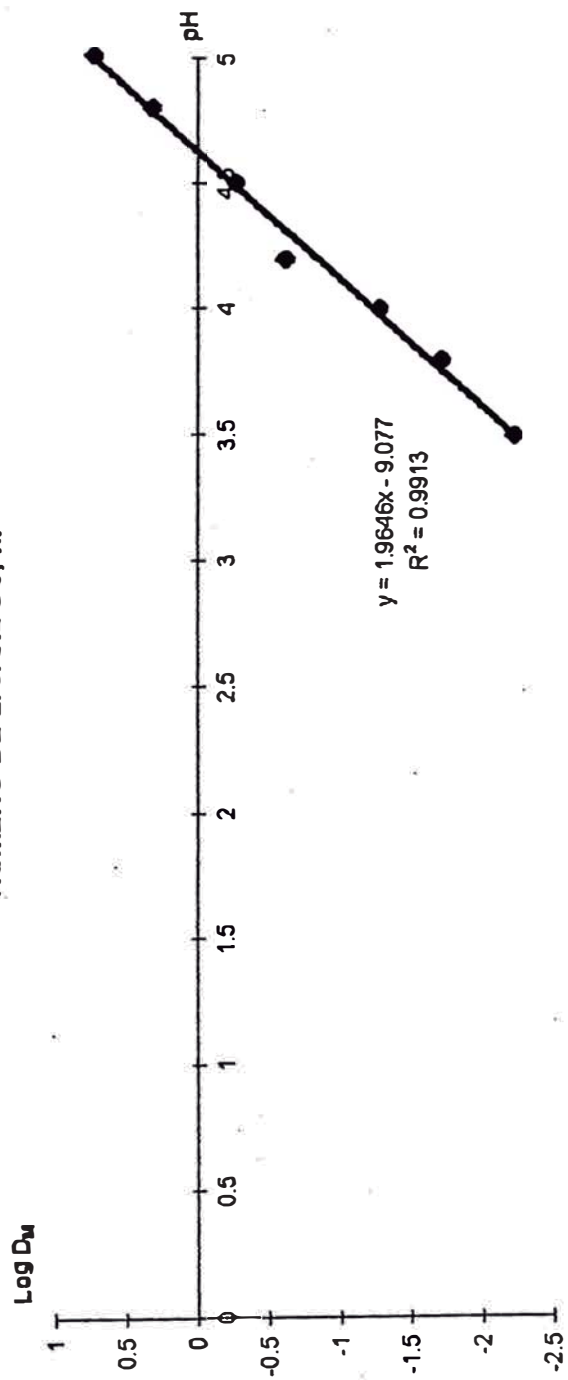


FIG. 17 GRAFICA DE Log D_M EN FUNCION DEL pH PARA LA DETERMINACION DEL NUMERO DE LIGANDOS, n.



5.6 **Discusión de Resultados.**

En la FIG.13 se observa que la curva tiene un comportamiento exponencial (13,29) y alcanza un máximo valor de D_M igual a 5.299 (a un pH= 5) para la extracción de cobre(II) en forma de quelato metálico disuelto en cloroformo; ya que a valores de pH mayores de 5, se produce la formación del hidróxido de cobre(II)(31) que interfiere en la extracción (34). A un pH igual a 5, se obtiene un coeficiente de distribución, K_D , igual a 10.598 (TABLA 6), lo cual refleja el alto contenido de cobre(II) presente en la fase orgánica (30).

La FIG. 14 muestra que a un pH igual a 5 se extrae el 84.125% de cobre(II) en forma de quelato metálico en la fase orgánica, llevando a cabo dos extracciones discontinuas ($V_{org}=10$ mL) con cloroformo que es altamente insoluble con la fase acuosa.

El número de ligandos ($n=2$) que se encuentran enlazados al cobre(II)(32) concuerda con la estequiometría de la reacción que se obtiene por el método de Job, lo cual hace posible que la estructura molecular de los complejos de cobre(II) sean cuadrada planar y de gran estabilidad (2).

VI. CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo son:

1. Se ha sintetizado el ligando orgánico, N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea, con un rendimiento del 65%.
2. La caracterización del ligando orgánico se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas: UV/VIS, IR, $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ y análisis elemental. Mediante esta última técnica se determinó la fórmula global del ligando, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2$ y con ayuda de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13, se confirma la configuración E-Z' del ligando y la ausencia de enlaces de hidrógeno intramolecular en la parte central del compuesto orgánico.
3. Se ha determinado el valor del pKa del ligando orgánico en dioxano igual a 9.9, el cual se considera como un ácido monoprótico débil(23); las constantes de estabilidad de los complejos de cobre(II) medidas en dioxano utilizando el método potenciométrico fueron: $\log\beta_1=10,8898$ y $\log\beta_2=16,367$. La composición de los complejos de cobre(II) se determinó por el método de Job (método fotométrico) obteniéndose los siguientes complejos: CuL^+ y CuL_2 (33); las constantes de estabilidad de los complejos fueron: $\log\beta_1=9,0792$ y $\log\beta_2=15,1931$, valores muy cercanos a los obtenidos con el método potenciométrico a pesar que las mediciones fueron realizadas en cloroformo, lo cual demuestra también la gran estabilidad de los complejos formados de posible geometría molecular cuadrada planar(2,8).
4. Se demuestra que la N,N-difenil-N'-etoxicarboniltiurea actúa con un buen extractante de cobre(II) con un porcentaje de extracción del 84.13%.

A N E X O

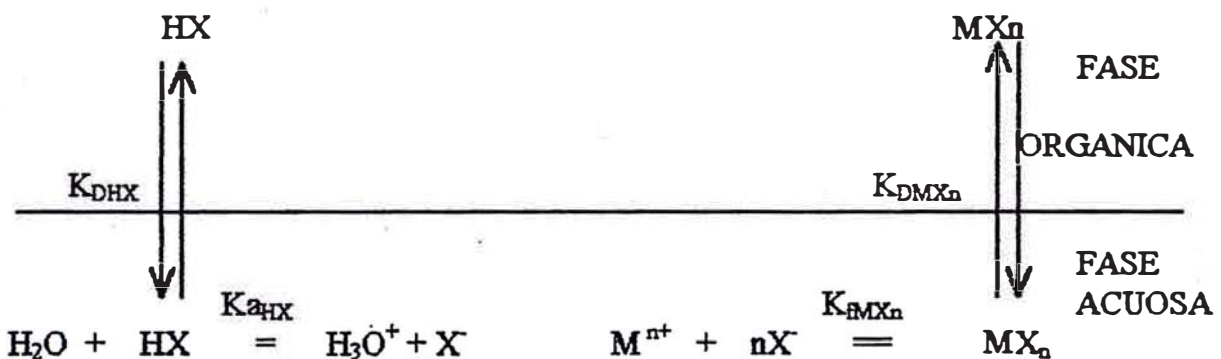
ANEXO 1. EXTRACCION DE UN METAL COMO QUELATO METALICO

Distribución de un ion metálico, M^{n+} , entre la fase acuosa y un solvente orgánico que contiene un agente quelante, HX

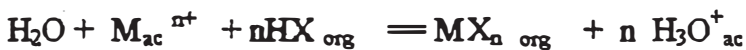
La ecuación que relaciona un ion metálico, M^{n+} , entre la fase acuosa y la fase orgánica que contiene el agente quelante, se representa por:

$$D_M = \frac{[M^{n+}]_{org} + [MX_n]_{org} + [MX_{n-1}]_{org} + \dots}{[M^{n+}]_{ac} + [MX_n]_{ac} + [MX_{n-1}]_{ac} + \dots} = \frac{[MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{ac}} \dots [\alpha]$$

En forma esquemática podemos resumir este equilibrio:



La reacción global es:



y su constante de equilibrio será:

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} [H_3O^+]_{ac}^n}{[M^{n+}]_{ac} [HX]_{org}^n} \dots [\beta]$$

Las constantes individuales de equilibrio son:

$$K_{aHX} = \frac{[H_3O^+]_{ac} [X^-]}{[HX]_{ac}} \dots [1]; \quad K_{fMX_n} = \frac{[MX_n]_{ac}}{[M^{n+}]_{ac} [X^-]_{ac}^n} \dots [2]$$

$$K_{DMX_n} = \frac{[MX_n]_{org}}{[MX_n]_{ac}} \dots [3]; \quad K_{DHX} = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{ac}} \dots [4]$$

De la ecuación (1):

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a\text{HX}} [HX]_{ac}}{[X^-]_{ac}} \quad \text{y} \quad K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} K_{a\text{HX}} [HX]_{ac}^n}{[M^{n+}]_{ac} [HX]_{org}^n [X^-]_{ac}^n} \dots [5]$$

Reemplazando la ecuación [4] en la ecuación [5]:

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} \cdot K_{a\text{HX}}^n}{[M^{n+}]_{ac} K_{D\text{MX}_n} [X^-]_{ac}^n}$$

De la ecuación [2]:

$$[X^-]_{ac}^n = \frac{[MX_n]_{ac}}{[M^{n+}]_{ac} K_{f\text{MX}_n}}$$

Entonces:

$$K_{ex} = \frac{[MX_n]_{org} \cdot K_{a\text{HX}}^n [M^{n+}]_{ac} K_{f\text{MX}_n}}{K_{D\text{MX}_n}^n [M^{n+}]_{ac} [MX_n]_{ac}} = \frac{[MX_n]_{org} K_{a\text{HX}}^n K_{f\text{MX}_n}}{K_{D\text{MX}_n}^n [MX_n]_{ac}} \dots [6]$$

Reemplazando la ecuación [3] en la ecuación [6]:

$$K_{ex} = \frac{K_{D\text{MX}_n} \cdot K_{a\text{HX}}^n K_{f\text{MX}_n}}{K_{D\text{MX}_n}^n}$$

Combinando las ecuaciones $[\alpha]$ y $[\beta]$ tenemos:

$$K_{ex} = \frac{D_M \cdot [H_3O^+]_{ac}^n}{[HX]_{org}^n} \quad \text{o} \quad D_M = \frac{K_{ex} \cdot [HX]_{org}^n}{[H_3O^+]_{ac}^n} \dots [7]$$

La ecuación [7] muestra que la proporción de distribución del metal, D_M , depende de las constantes que fijan los componentes que están en el sistema seleccionado y las variables $[H_3O^+]_{ac}$ y $[HX]_{org}$ que están sujetas a la manipulación experimental (13).

Aplicando logaritmos a la ecuación [7] obtenemos:

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HX] - n \log [H_3O^+]_{ac}$$

o bien,

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HX] + n \text{pH}$$

De esta forma, una gráfica de $\log D_M$ frente a pH debe ser una línea recta cuya pendiente es n y su ordenada en el origen es $(\log K_{ex} + n \log [HX])$.

Debido a que D_M es una relación de concentración, el grado de extracción depende de la proporción del volumen del solvente orgánico al agua. Siendo f la fracción total de ion metálico que está en el solvente orgánico en el equilibrio, entonces $(1-f)$ es la fracción que permanece en la fase acuosa. Si V_{org} y V_{ac} , son los volúmenes de las dos fases, entonces:

$$D_M = \frac{[MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{ac}} = \frac{f/V_{org}}{(1-f)/V_{ac}} = \frac{f \cdot V_{ac}}{(1-f)V_{org}} = \frac{f \cdot V_{ac}}{V_{org} - fV_{org}}$$

De donde:

$$f = \frac{D_M \cdot V_{org}}{V_{ac} + D_M \cdot V_{org}}$$

y el porcentaje de metal extraído es:

$$\% M = f \times 100$$

El coeficiente de distribución del soluto A en la fase orgánica y fase acuosa es:

$$K_{DA} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}}$$

Si el volumen de la solución acuosa es igual al volumen del solvente orgánico durante la extracción.

Entonces:

Sea W , el peso del soluto A disuelto en agua y w , el peso de A que varía en la extracción y va desde la solución acuosa hasta el solvente orgánico. Entonces:

$$K_{DA} = \frac{w}{W - w}$$

De donde:

$$w = \frac{W K_{DA}}{1 + K_{DA}} \quad \text{y} \quad f_{org} = \frac{w}{W} = \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}}$$

$$\text{Por lo tanto:} \quad f_{ac} = 1 - \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}} = \frac{1 + K_{DA} - K_{DA}}{1 + K_{DA}} = \frac{1}{1 + K_{DA}}$$

$$\text{En extracciones múltiples: } f_{ac} = \left(\frac{1}{1 + K_{DA}} \right)^n$$

donde: n = número de extracciones.

Si el volumen del solvente orgánico no es igual al volumen de la solución acuosa, la fracción que queda sin extraer es:

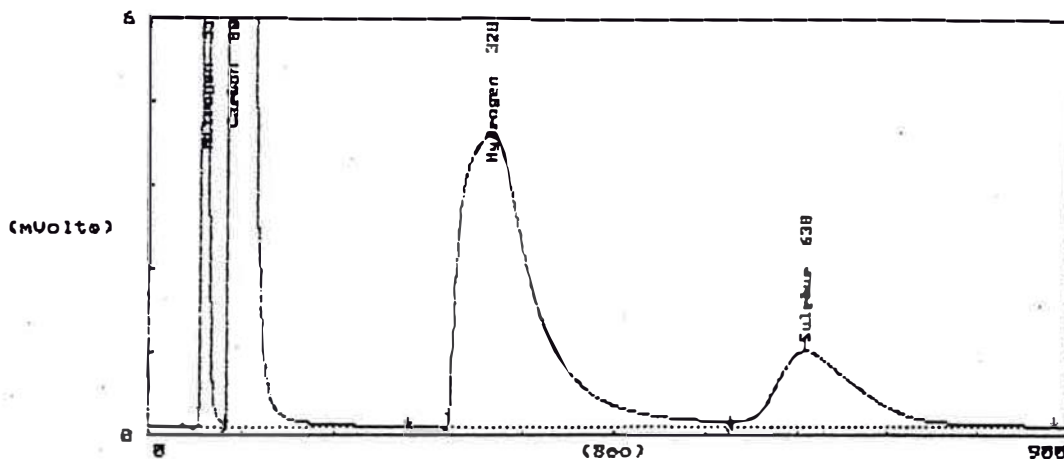
$$f_{ac} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{ac} + K_{DA} V_{org}} \right)^n$$

en donde V_{ac} y V_{org} son los volúmenes de las fases acuosa y orgánica, respectivamente.

ANEXO 2. ANALISIS ELEMENTAL DE LA N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONIL-TIOUREA.

EAGER 200 Stripchart

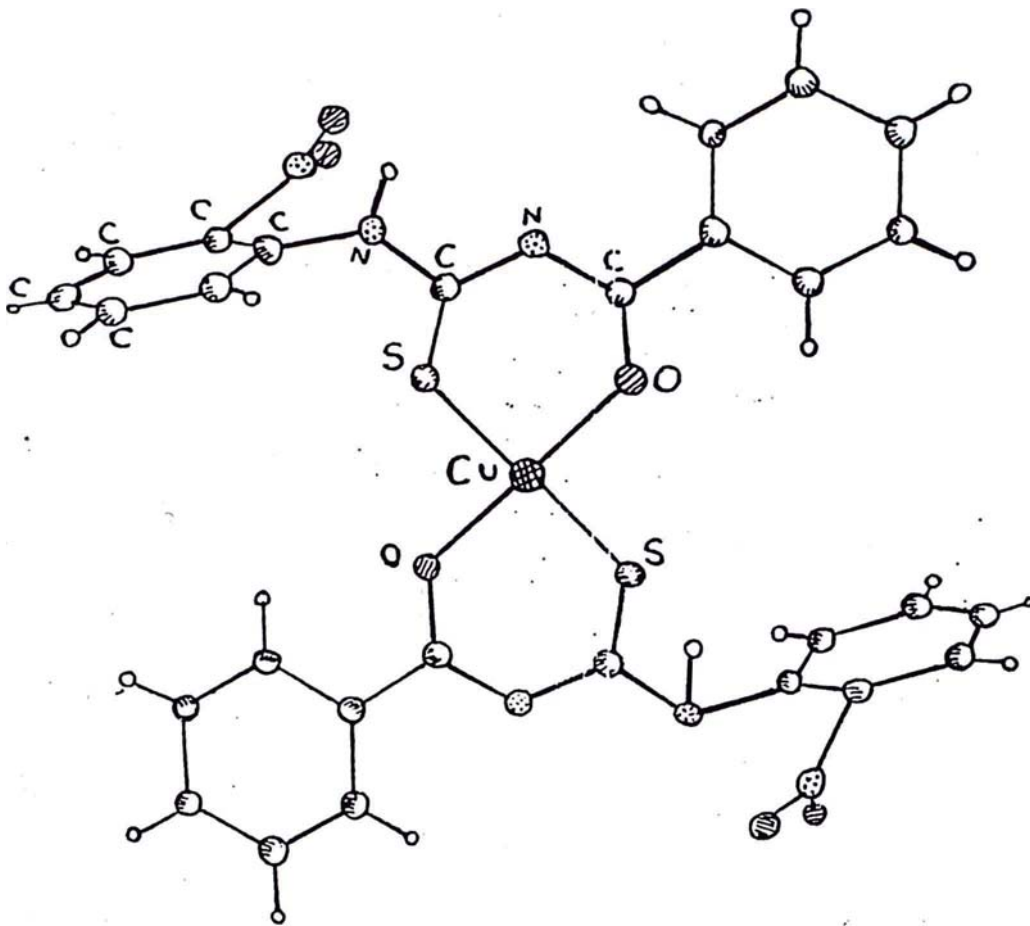
Sample Ident. : 8 9609/JA3 Filename : RAW8
 analysed : 02-19-98 16:19:22 Printed : 02-19-1998 16:34:24



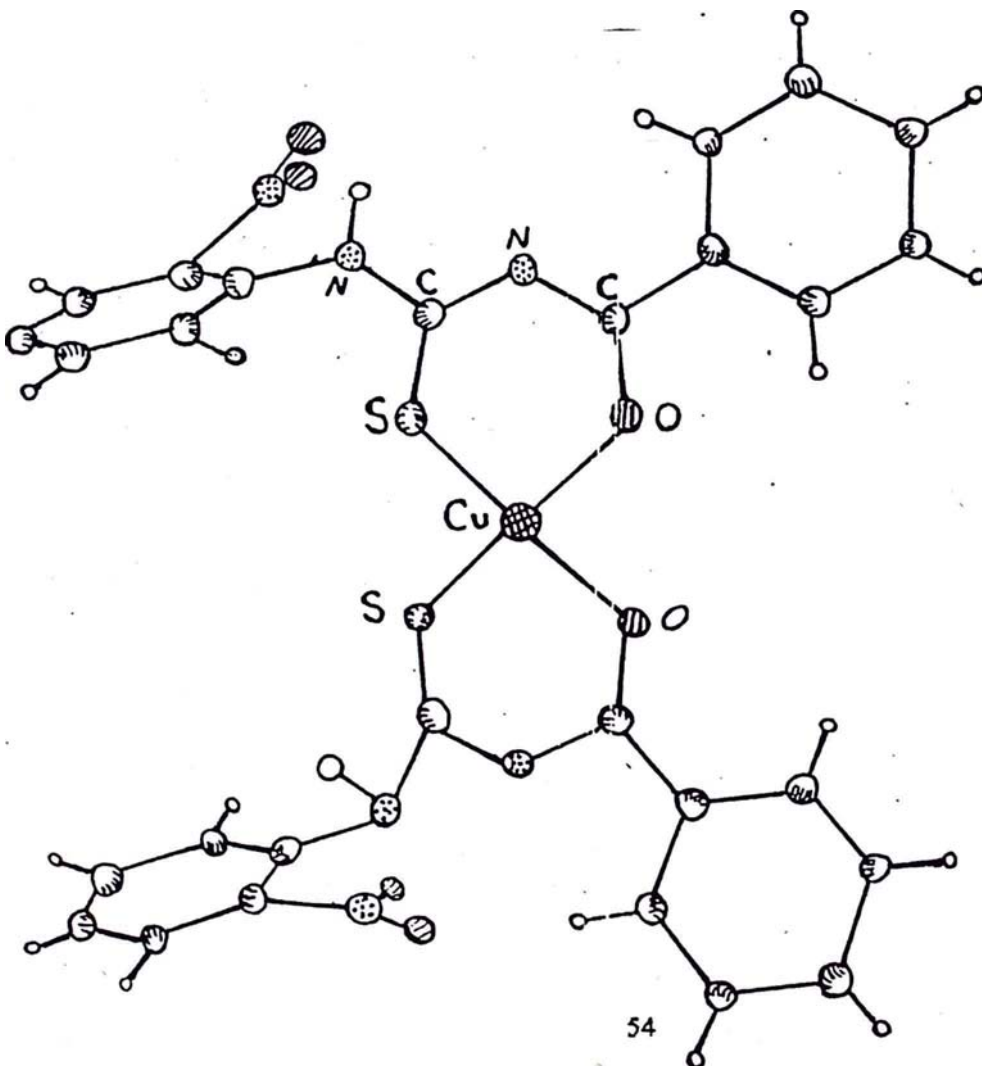
EAGER 200 Custom Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (μV): 20.4
 Company Name : SERV.MICROANALIS Operator Ident. : EA 1108/1
 analysed : 02-19-98 16:19:22 Printed : 02-19-1998 16:34:24
 Sample Ident. : 8 9609 Filename : RAW8
 Sample Weight : 3.312 Calc.method: using 'K. Factors'

Peak Number (#)	Ret. Time (Seconds)	Surface Area (μV*Sec)	Element % (%)	Comp. Name
1	55	72516	9.555	Nitrogen
2	80	1334797	64.006	Carbon
3	328	350298	5.631	Hydrogen
4	638	102868	11.674	Sulphur



ANEXO 3. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS COMPLEJOS DE COBRE(II) CON EL LIGANDO N-o-FENIL-N'-BENZOILTIOUREA.

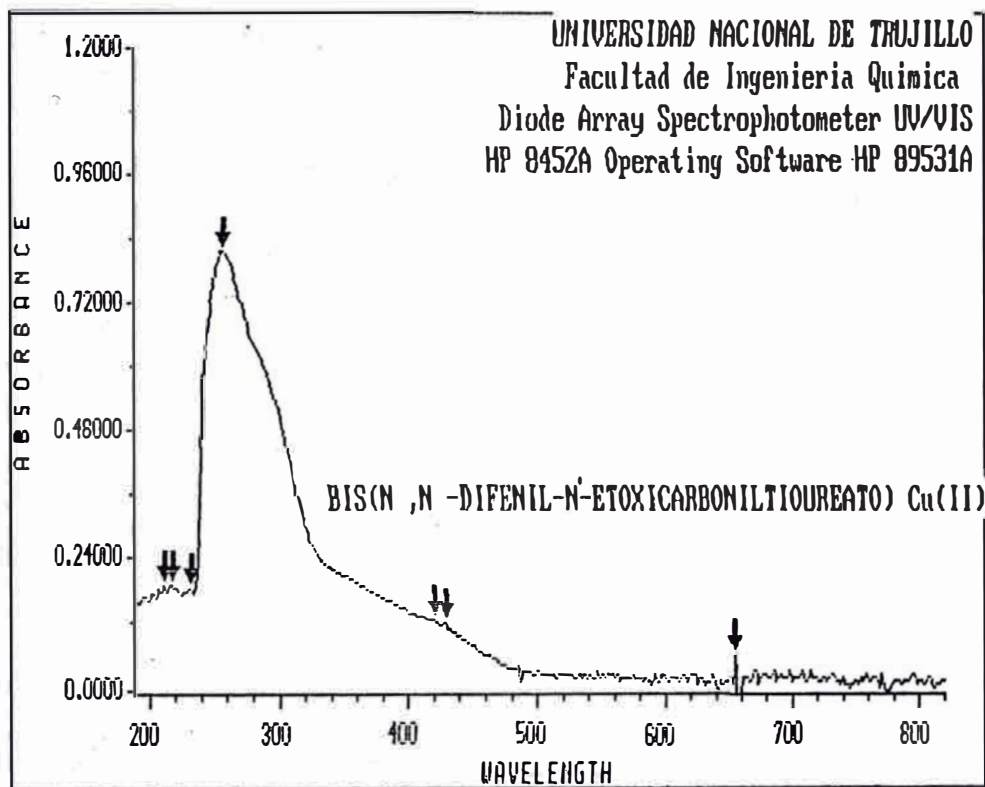


---> WAVELENGTH SCAN REPORT <---

Date : 08-01-1997
Time : 17:51:22
Operator : N. Yupanqui Gil

Sample Name : COMPLEJO-Cu
Solvent Name : CLOROPORMO
Concentration : 5.0000
Units : %

Function : Absorbance
Wavelength Range : 190 to 820 nanometers
Integration Time : 1 seconds
Std Deviation : OFF



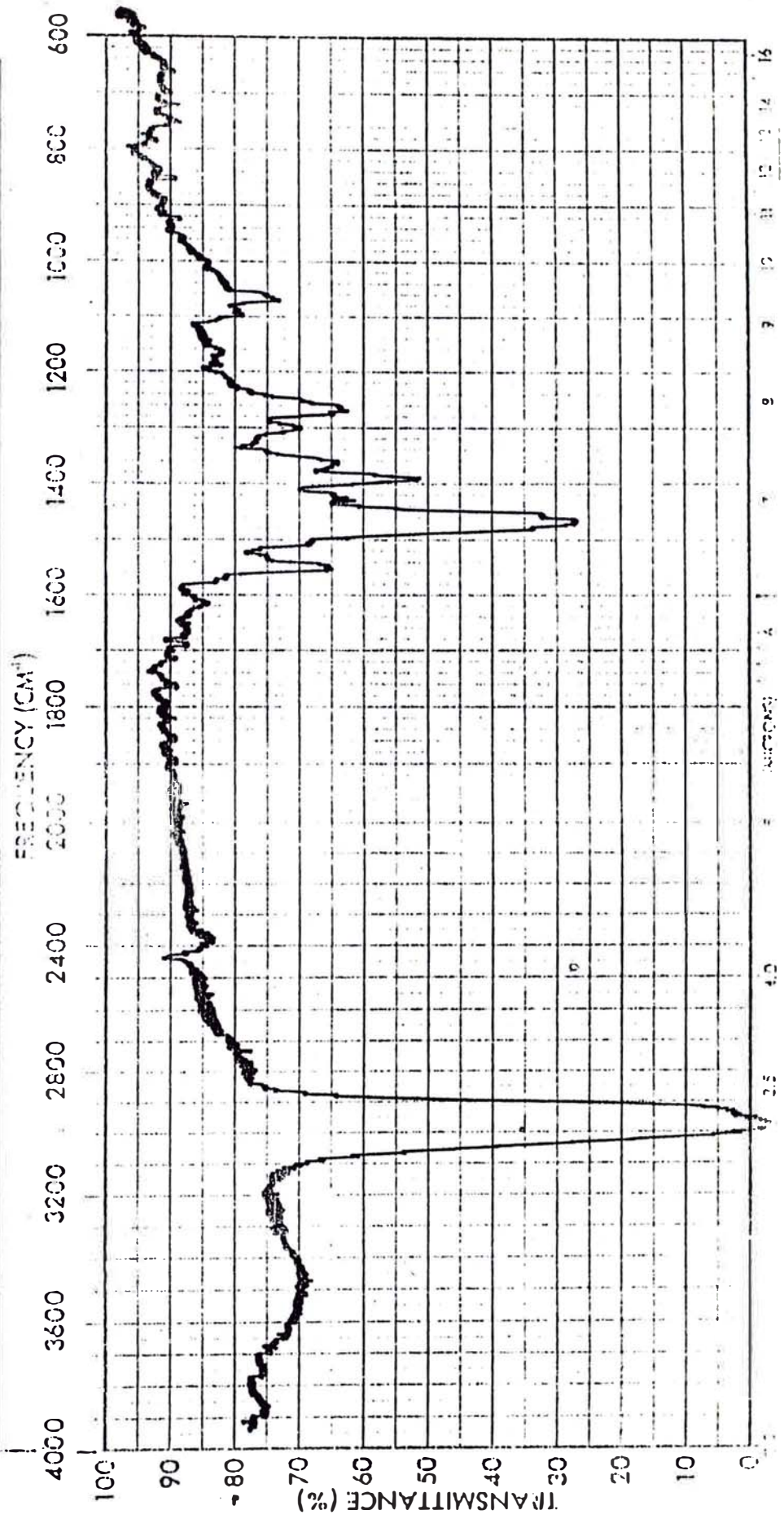
Annotated Wavelengths :

1 : Wavelength = 212	Result = 0.190033
2 : Wavelength = 218	Result = 0.186340
3 : Wavelength = 232	Result = 0.182449
4 : Wavelength = 258	Result = 0.815643
5 : Wavelength = 422	Result = 0.126389
6 : Wavelength = 430	Result = 0.117935
7 : Wavelength = 656	Result = 0.062180

ANEXO 4. ESPECTRO DE ABSORCION UV/VIS DEL BIS(N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONILTIOUREATO) DE COBRE(II).

LA MUESTRA SE DISOLVIÓ EN
NUJOL

PURITY _____	SPECTRUM NO. _____
SPEED _____ NORMAL <input checked="" type="checkbox"/> FAST _____	SAMPLE 1 <u>BIS (N, N'-DIFENIL - N-</u>
SLITS _____ NORMAL <input checked="" type="checkbox"/> WIDE _____	<u>ETOXICARBONILTIUREATO)</u>
PHASE <u>SOLIDA</u>	<u>Cu (II)</u>
CONCENTRATION _____	SAMPLE 2 _____
THICKNESS _____	_____
DATE <u>19/1/98</u>	_____
OPERATOR <u>ING. NAPOLEON YUPANQUI</u>	_____



ANEXO 5. ESPECTRO DE ABSORCION IR DEL BIS(N,N-DIFENIL-N'-ETOXICARBONILTIUREATO) DE COBRE(II).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Bell, Collin. Quelación de Metales. Oxford, 1980. pp. 270-273.
- (2) Beck, M. Chemistry of Complex Equilibria. Debrecen, 1969. pp. 87,111
- (3) Christian, G. Química Analítica., 2a. edición, Ed. Limusa, México, 1990, pp. 127.
- (4) Aguilar, L. Tesis de Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 1993.
- (5) Richter, R. ; Dietze, F.; Schmidt, S. ; Hoyer, E. Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie 1997, 623,135-137.
- (6) Angulo, J.; Valko, M.; Ondrejovic, G.; Valigura, D. Cooper(II) complexes with 1-monosubstituted-3-benzothiourea type ligands. 14th Conference on Coordination Chemistry, Smolice, Checoslovaquia, 1993, 107-112.
- (7) Anaya , Y. Tesis de Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,1995.
- (8) Lino, M. . Tesis de Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1997.
- (9) Beyer, L. Revista Colombiana de Química, 12,1,1983,64-65.
- (10) Beyer, L.; Klein, P. J. Prakt Chemistry 1975, 317, 998
- (11) Angulo, J. Stereochemical Aspects of copper (I) Silver(I) and Gold (I)complexes with chelating ligands, Slovak Technical University STU-CHTF, Bratislava, 1992
- (12) Sharina, K., Chandra, S. Inorgánica Chimica Acta 1987, 135, 47-48.
- (13) Day, R. ; Underwood, A. Química Analítica Cuantitativa. 5a. ed., Ed.Prentice-Hall S.A., México, 1989. pp. 173, 559-561,562, 564.
- (14) Hartmann , H. ; Reuter, Y .J. Prakt. Chem. 1973, 315, 144-148.
- (15) Silverstein, R.; Bassler, G.; Morrill, T. Spectronic Identification of Organic Compounds.Ed. John Willey & Sons, INC. EE.UU., 1991. pp.123-125, 208-209,246,305.
- (16) Butler, Y.; Harrod, J. Química Inorgánica. Principios y Aplicaciones. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S.A., EE.UU. 1992. pp.142, 149.
- (17) Wade, L. Química orgánica. 2a. ed. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana S.A. México, 1993. pp. 487, 709.
- (18) Morcillo, R. Espectroscopía Infrarroja. Universidad Complutense de Madrid. España. 1981. pp.75-80.

- (19) Pretsch, D.; Clerc, T.; Simon, W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Ed. Alhambra S.A. España, 1989. p.325.
- (20) Primo, E. Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la Industria. Tomo II Ed. Reverté. Barcelona. 1995. pp. 803, 810, 829-831.
- (21) Angelici, R. Técnica y Síntesis en Química Inorgánica. 2a. ed, Ed. Reverté S.A. España, 1979. pp.128-129,138-140, 144-145.
- (22) Zelewsky, A. Coord. Chem. Rev. 1993, 123, 238-239.
- (23) Ferreyra, L.; López, E. J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 699.
- (24) Stocker, F. ; Britton, D. Inorg. Chem. 1996, 35, 3145-3153
- (25) Donna, J; Stanbury, D. Inorg. Chem. 1996, 35, 3210-3216
- (26) Brewer, S. Química Analítica Ed. Limusa S.A., Mexico, 1987, p.310-311.
- (27) Lipowska, M.; Hansen, L.; Taylor, A.; Marzilli, L. Inorg. Chem 1996, 35, 4484-4489.
- (28) Escandar, G. J. Chem. Educ 1997, 74, 1329.
- (29) Angulo, J; Anaya, F. Evaluación de las benzoiltiureas como extractante de cobre(II) y plata(I). XIX Congreso Peruano de Química, Lima , 1995, 75.
- (30) Rose, T. ; Seyse, R. J. Chem. Educ. 1976, 53, 728.
- (31) Barbucci, R; Cialdi, G; Ponticelli, G.; Paoletti, P. J. Chem. Soc. (A) 1969, 1777.
- (32) Ashcroft, S. J. Chem. Soc. (A) 1970, 1022.
- (33) Baker, A. J. Chem. Educ 1998, 75, 98.
- (34) Srivastava, H.; Tiwari, D. J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 823-824.
- (35) Jones, M.; Pratt, T. J. Chem. Educ. 1976, 53, 342.
- (36) Harris, D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Iberoamericana S.A. México, 1992, pp. 103-104