

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPLEXES DE COURE(I) DE LA  
DIISOPROPILTIOUREA I LA DI-P-TOLUILTIOUREA.

per

Xavier Ribas i Canals

Publicat a Anales de la Sección de Ciencias del Colegio Uni-  
versitario de Girona , Any VII nº 8, Nov. 1982.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPLEXES DE COURE(I) DE LA  
DIISOPROPILTIOUREA I LA DI-P-TOLUILTIOUREA.

Xavier Ribas i Canals

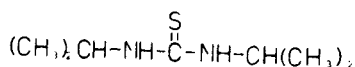
Departament de Química  
Col·legi Universitari  
Girona ( Espanya )

RESUM. La reacció de clorur i nitrat de coure(II) amb diisopropiltiourea (L) i di-p-toluiltiourea (L') en medi alcohòlic dóna els complexos de fórmula  $CuL_2Cl$ ,  $CuL'Cl$ ,  $CuL''Cl$ ,  $CuL_3NO_3$ ,  $CuL_2NO_3$ . Hom ha determinat llur identitat mitjançant anàlisi elemental i espectroscopies i.r. i r.m.n. La forma de coordinació es discuteix d'acord amb les diverses dades obtingudes.

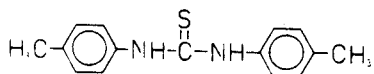
SUMMARY. The reaction of copper(II) chloride and nitrate with diisopropylthiourea (L) and di-p-tolylthiourea (L') in alcoholic media yields complexes of formula  $CuL_2Cl$ ,  $CuL'Cl$ ,  $CuL''Cl$ ,  $CuL_3NO_3$ ,  $CuL_2NO_3$ . These complexes have been characterized by analysis, i.r. and n.m.r. spectroscopies. The coordination site is discussed according to the various data obtained.

## INTRODUCCIÓ.

Continuant l'estudi de la química de les tiourees iniciat en anteriors treballs<sup>(1,2)</sup>, hom ha cregut important atacar el tema dels complexos metàl·lics. En aquest escrit donem referència dels que hem pogut preparar amb la diisopropiltiourea i la di-p-toluiltiourea com a lligands i el coure com a metall.

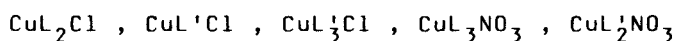


diisopropiltiourea (L)



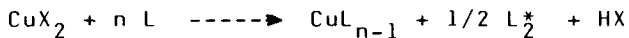
di-p-toluiltiourea (L')

El comportament reductor de les tiourees davant sals de coure(II) per a donar complexos de coure(I) és ben conegut<sup>(3)</sup>. Així segons la natura del lligand i de l'anió, que representarem per L i X respectivament, podem trobar espècies amb estequiometria  $\text{CuLX}$ ,  $\text{CuL}_2\text{X}$ ,  $\text{CuL}_3\text{X}$ . En el cas dels nostres lligands, hom ha aconseguit preparar els complexos que segueixen, partint de dues sals de coure(II) diferents: el clorur i el nitrat.



Els colors dels complexos (blancs o grocs), juntament amb la tendència a esdevenir verds amb el temps o en solvents com el DMSO, mostra que el metall hi és present com a coure(I).

En tots els casos, una molècula del lligand és utilitzada en la reducció del metall. La reacció segueix, hom creu<sup>(4,5,6)</sup>, l'equació que segueix, on L\* és un lligand desprotonat.



Hom assumeix, en general, que en aquests lligands la coordinació amb el metall es produeix a través de l'àtom de sofre malgrat ofereixen altres possibilitats d'unió, p.e. mitjançant el nitrògen o també sofre i nitrògen alhora. Nogensmenys és ben conegut que el coure(I), en ésser un típic metall b, forma interaccions fortes amb lligands tous com el sofre<sup>(7)</sup>. La ràpida reducció de les sals de coure(II) demostra ben bé l'interacció més forta d'un lligand feblement donador amb el metall tou coure(I) que amb el dur coure(II). Aquestes creences estan recolzades per mesures de les estructures de compostos d'aquesta mena mitjançant espectroscopia de raigs X, on es demostra la coordinació via el sofre<sup>(8,9)</sup>.

### RESULTATS I DISCUSSIÓ.

La reacció de sals de coure(II) amb els lligands en medi alcohòlic dóna compostos bruns que esdevenen immediatament incoloros. Aquestes reaccions poden seguir-se visualment en molts casos, aturant l'addició de sals de coure(II) als lligands hom no pot observar l'aparició del compost bru; tanmateix, això no és sempre possible (veure "Experimental"). La relació estequiomètrica coure(II) : lligand és sempre ben definida, pel que hom ha pogut addicionar diferents quantitats de sals de coure(II) a la solució de lligand i seleccionar la més adient.

La Taula 1 dóna la llista dels complexos preparats junt amb les dades analítiques.

Taula 1. Dades analítiques dels complexes i els lligands.

<u>Compost</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Cu</u>	
$C_7H_{16}N_2S$	52.3 (52.5)	10.0 (10.1)	17.6 (17.5)	- -	exp (calc)
$Cu L_2 Cl$	40.3 (40.1)	7.6 (7.7)	13.3 (13.3)	14.7 (15.1)	
$Cu L_3 NO_3$	41.3 (41.6)	8.1 (8.0)	13.7 (13.8)	10.4 (10.5)	
$C_{15}H_{16}N_2S$	70.0 (70.3)	6.2 (6.3)	11.0 (10.9)	- -	
$Cu L' Cl$	50.5 (50.7)	4.6 (4.5)	8.0 (7.9)	17.2 (17.9)	
$Cu L'_2 NO_3$	56.5 (56.4)	5.0 (5.0)	8.7 (8.8)	9.7 (9.9)	
$Cu L''_3 Cl$	62.5 (62.5)	5.7 (5.6)	9.8 (9.7)	7.3 (7.4)	

Estudiant els espectres i.r. (Figura 1), hom pot veure que els desplaçaments de les vibracions  $\nu(NH)$  són petits en contrast amb el que caldria esperar si la coordinació fóra via el nitrògen, on  $\nu(NH)$  hagués anat per sota dels  $3000\text{ cm}^{-1}$  (10). Tanmateix, la coordinació mitjançant el sofre pot veure's per un creixement de la vibració  $\nu(NH)$ , d'acord amb l'increment del caràcter  $sp^2$  del nitrògen (11), tal i com hom ha pogut trobar en els complexos dels halurs del grup II B (12).

En el cas dels espectres de r.m.n. protònica, representats per la Figura 2, el desplaçament que hom pot observar en la posició de l'hidrògen del grup  $-NH$  es pot relacionar, amb molta probabilitat, amb el creixement del caràcter de doble enllaç

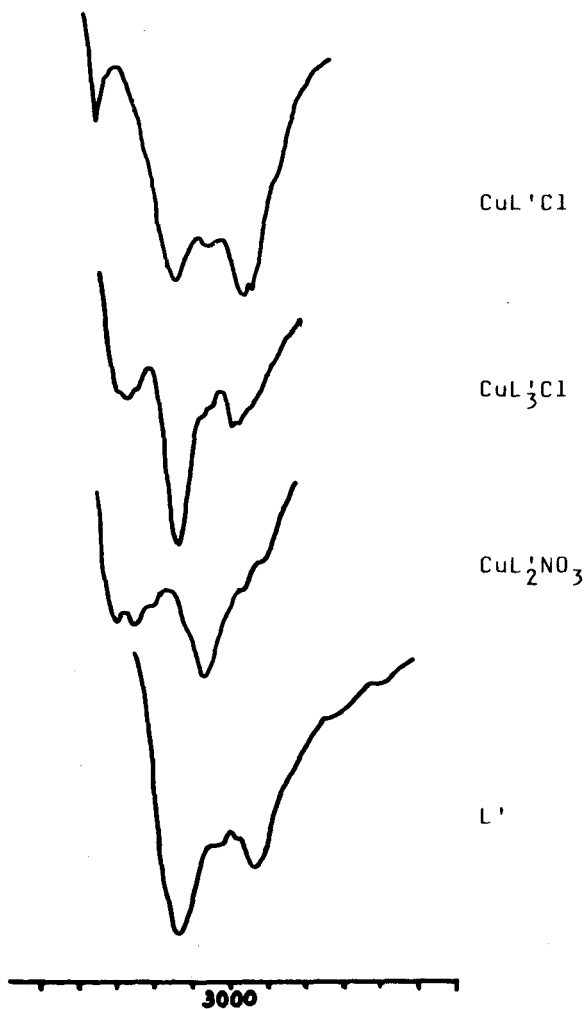


Figura 1. Fragment dels espectres i.r. dels diferents complexos de la di-p-toluidiurea ( $\text{L}'$ ).

que pot acabar de confirmar les afirmacions anteriors.

CONCLUSIONS.

En els complexos estudiats, les dades dels espectres i.r. i r.m.n. indiquen que el metall es coordina amb el lligand via

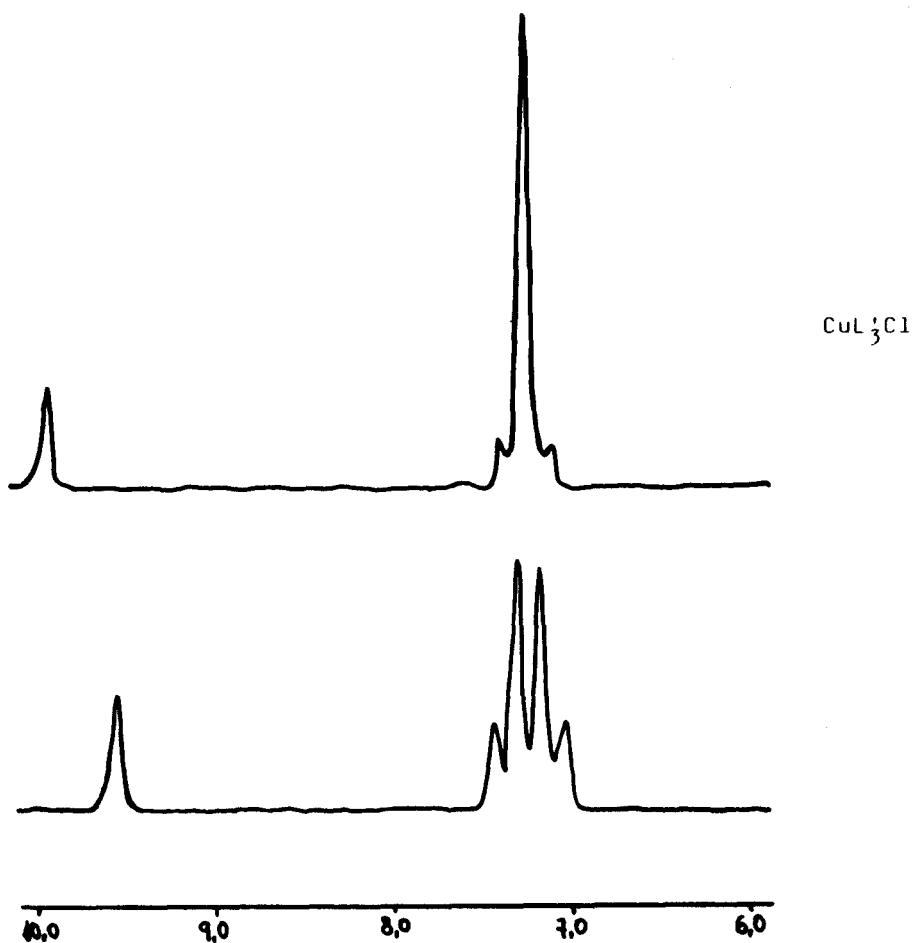


Figura 2. Fragment dels espectres  $^1\text{H}$ -r.m.n. dels complexos de la di-p-toluultiourea.

el sofre. El metall hi és present sempre en forma de coure(I), produït per un procés de reducció d'un complex inestable de coure(II)-tiourea que descomposa donant el derivat de coure(I). Els complexos són sempre blancs o grocs, estables durant un cert temps en DMSO i solvents anàlegs.

## EXPERIMENTAL.

En totes les preparacions el metall s'addicionava a partir d'una solució 0.1M de sal de Coure(II) en metanol o etanol, segons el lligand fóra, respectivament, diisopropiltiourea o di-p-toluiltiourea.

1) Complexes de la diisopropiltiourea. El lligand utilitzat és sintetitzat segons Schmidt <sup>(13)</sup>. La puresa es va comprovar per anàlisi i espectroscopia i.r. i r.m.n.

1.a- Síntesi de  $\text{CuL}_2\text{Cl}$ . Pesem 0.32 gr del lligand i els dissolvem en 30 cc de metanol. Sobre aquesta solució adicionem, poc a poc i amb agitació constant, la solució de  $\text{CuCl}_2$  fins que el color del complex Coure(II)-tiourea, de color bru intens, deixa d'aparèixer. El líquid, inicialment incolor, comença a precipitar a partir dels 3 cc d'addició, i el punt final es detecta sobre els 6.6 cc. En aquest punt, la suspensió és de color blanc i, un cop acabada l'addició ens dóna un precipitat que és el complex  $\text{CuL}_2\text{Cl}$ .

1.b- Síntesi de  $\text{CuL}_3\text{NO}_3$ . Seguim el mateix esquema de síntesi del complex anterior, però adicionant  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . El producte final és també blanc. El punt final es detecta quan hom ha adicionat 5.0 cc de solució de Coure(II).

En ambdós casos, el producte, un cop sintetitzat, és filtrat al buit en un embut de placa porosa i rentat, en el mateix embut, amb dues fraccions de 10cc d'aigua, metanol i éter etílic, per aquest ordre, i assecats. Els rendiments són de l'ordre del 85%.

2) Complexes de la di-p-toluiltiourea. El lligand utilitzat és sintetitzat segons una recepta de l'autor <sup>(1)</sup>. La puresa es va comprovar per anàlisi i espectroscopia i.r. i r.m.n.



2.a- Síntesi de  $\text{CuL}'\text{Cl}$ . Pesem 0.52 gr del lligand i el posem en suspensió en 40 cc d'etanol (no és soluble en fred). Adicionem 10 cc de la solució de  $\text{CuCl}_2$  i deixem en agitació durant unes hores. Filtrem el producte groc que es forma i el rentem i assequem de la forma habitual. Rendiment, 91%.

2.b- Síntesi de  $\text{CuL}'_2\text{NO}_3$ . Pesem 0.52 gr de lligand i els dissolvem en 40cc d'etanol bullent. Adicionem en calent 6.6 cc de solució de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i deixem refredar lentament fins al dia vinent. Apareixen uns cristalls en forma de petites agulles incoloros del complexe esmentat. Es recull i renta de la forma habitual. Rendiment, 81%.

2.c- Síntesi de  $\text{CuL}'_3\text{Cl}$ . Seguint el mateix esquema de síntesi que 2.b, adicionem aquest cop 5.0 cc de  $\text{CuCl}_2$ . Apareix a l'endemà un bonic precipitat en forma d'escates de color groc intens, molt lluentes, que es recullen i renten de la forma habitual. Rendiment, 89%.

#### AGRAIMENTS.

Agraïco a la Dra. Paule Castan, del CNRS associat a la Universitat Paul Sabatier de Toulouse (França) les orientacions rebudes; sense elles no hauria estat possible aquest treball.

#### BIBLIOGRAFIA.

- 1- X.Ribas Tesi de Llicenciatura Universitat Autònoma de Barcelona, 1980.
- 2- X.Ribas, M.Ventura Anales de la Sección de Ciencias del Colegio Universitario de Girona, 5, 209 (1980)
- 3- P.Javet, H.Hintermann Electrochim. Acta 12, 783 (1967)
- 4- D.A.Zatko, B.Kratchvil Anal. Chem. 40, 2120 (1968)
- 5- S.Krewska, H.Podsiadly J.Inorg.Nucl.Chem. 42, 83 (1980)
- 6- F.A.Devillanova, G.Verani Transition Met.Chem. 2, 120 (1977); Transition Met.Chem. 3, 42 (1978)

- 7- M.Akbar Ali, S.L.Livingstone Coord.Chem.Rev. 13, 101 (1974)
- 8- I.F.Taylor Jr, E.L.Amma 158th National Am.Chem.Soc. Meeting  
New York (1969)
- 9- M.S.Weininger i altres J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1140 (1972)
- 10- A.J.Gordon, R.A.Ford The Chemist's Companion J.Wiley (1972)
- 11- L.J.Bellamy Advances in i.r. group freq. Methuen (1968)
- 12- F.Cristiani i altres Transition Met.Chem. 2, 50 (1977)
- 13- E.Schmidt, W.Striewsky Chem.Ber. 74, 1289 (1941).