

Química de Coordinación de las 3-Benzoyltio (Seleno) Ureas

Lothar Beyer

Sección de Química, Universidad Carl Marx, 7010 Leipzig, RDA

SUMARIO

Las 3-benzoyltio (seleno) ureas-1,1-disustituídas forman quelatos metálicos. Aquí se describen la síntesis y las propiedades de los ligandos y de algunos derivados, considerando especialmente la estructura en solución. La estructura molecular de los quelatos metálicos fue investigada por rayos X. La energía libre de activación para la rotación impedida del grupo Et_2N alrededor del enlace N-C(X) ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) fue determinada por espectroscopía RMN^1H . La barrera rotacional en los quelatos es mayor que la de los ligandos libres. Algunos aspectos del enlace químico y de la distribución electrónica en los quelatos fueron investigados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Se propone un nuevo método para la determinación de la estabilidad termodinámica de los quelatos azufrados de níquel (II), utilizando los valores $M^+ \approx \%$ de la espectroscopía de masas. Mediciones calorimétricas de la formación de los aductos de bispiridina de los complejos de níquel (II) con los ligandos mencionados y sus CH-análogos muestran diferencias significativas entre los dos tipos. Los resultados ESCA de los aductos NO metálicos confirman la carga negativa sobre el NO. Las 3-benzoyltioúreas-1-monosustituídas pueden coordinarse con los átomos S/O ; N/O o S sólo.

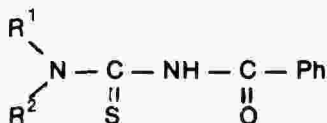
ABSTRACT

1,1-disubstituted-3-benzoyltio (seleno) ureas form metal chelates. Synthesis and properties of the ligands especially the structure in solution including some derivatives are described. The molecular structure of the synthesized metal chelates has been investigated by X-ray. The free energy of activation for hindered rotation of the Et_2N group about the terminal N-C(X) -bond ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) has been measured using $^1\text{H-NMR}$. The rotational barrier in the metal chelates is in general higher than in the free ligands. Some aspects of chemical bonding and electron distribution in the chelates have been investigated by ESCA. A new method is proposed for the determination of the thermodynamic stability of sulfur containing nickel (II) chelates using the $M^+ \approx \%$ -values of mass spectroscopy. Calorimetric measurements of the formation of bispyridine adducts of the nickel (II) complexes of the described ligands and their CH-analogous chelates show

significant differences between the two types. The ESCA results of the NO-adducts confirm the negatively charged NO group. 1-monosubstituted-3-benzoylthioureas can coordinate with the S/O, N/O or sulfur atoms alone.

INTRODUCCION

Las 3-benzoylthioúreas:



son buenos ligandos formadores de quelatos con los metales de transición y también con los metales de los grupos principales(1). Las 3-aciltioúreas pertenecen a los compuestos "olvidados" y es extraño que hasta ahora no se hayan investigado sistemáticamente desde el punto de vista de su química de coordinación. Esto es más raro, si se tiene en cuenta que en las 3-benzoylthioúreas están involucradas tres unidades estructurales de interés especial (Fig. 1).

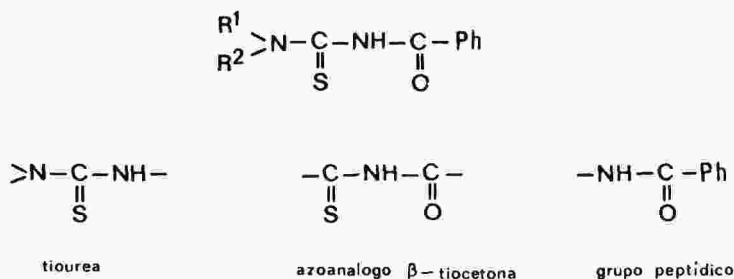


FIG. 1

En la literatura, solamente se encuentran algunos reportes de Banerjee et al.(2) sobre la preparación de complejos catiónicos de 3-acetil- y 3-benzoylthioúreas, R-CO-NH-CS-NH₂ (R = CH₃, Ph) con Hg (II), Ag (I) y Cu (I). También se han usado algunas 3-aciltio (seleno) úreas-1-monosustituidas en el análisis cuantitativo de metales por métodos espectrofotométricos(3).

LIGANDOS

Síntesis y caracterización de los ligandos

Las N-aciltioúreas se conocen desde hace más de cien años(4). El compuesto 1,1-dietil-3-benzoylthioúrea, Et₂N-CS-NH-CO-Ph, al que nos referiremos varias veces en este trabajo, fue mencionado por primera vez por Dixon (1896) (5); la 1,1 -dietil-3-benzoylselenourea, Et₂ N-CSe-NH-CO-ph, fue sintetizada por Douglass (1937) (6). En 1973, Hartmann y Reuther (7) dieron a conocer un método simple para la síntesis de

tioureas-1,1-disustituidas, $R R N-CS-NH$, mediante hidrólisis ácida de las respectivas 3-benzoiltioureas. Estas 3-benzoiltioureas-1,1-disustituidas se pueden sintetizar por reacción nucleofílica de aminas secundarias con isotiocianato de benzoilo en solución acetónica (Fig. 2).

Síntesis de 3-benzoiltioureas 1,1-disustituidas

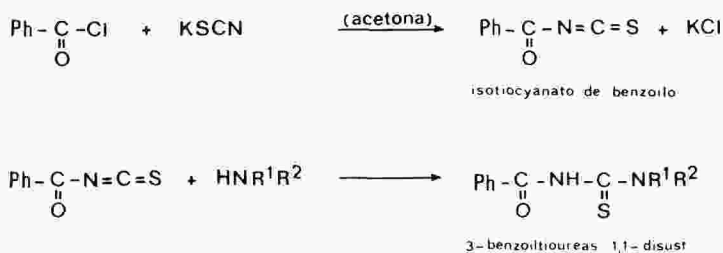
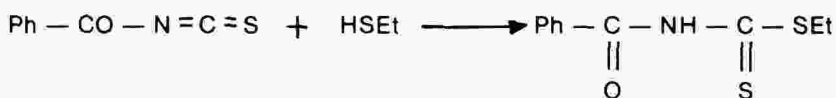


FIG. 2

Los cristales claros se obtienen generalmente por adición de ácido clorhídrico a la solución con el fin de destruir los residuos de isotiocianato de benzoilo. La recrystalización en etanol produce buenos rendimientos y alta pureza. La síntesis de las 3-benzoiltioureas-1-monosustituidas se realiza de la misma manera. Las sustancias son estables y presentan buena solubilidad en solventes orgánicos. En la síntesis de las 3-benzoilselenoureas-1,1-disustituidas debe evitarse la adición de HCl debido a que se descomponen formando selenio. Es decir, se deben usar condiciones más suaves(8). Encontramos también que los mercaptanos, tales como, EtSH, se adicionan nucleofílicamente al isotiocianato de benzoilo formando N-benzoil-ditioalquiluretanos:



Estos compuestos forman también quelatos neutros con metales(9).

Usando las aminas secundarias diisopropilamina o dicitohexilamina respectivamente en la reacción con isotiocianato de benzoilo bajo las mismas condiciones, se obtuvo como producto principal unos cristales anaranjados (mezclados con la 3-benzoiltiourea-1,1-disustituida) de propiedades diferentes a las de las 3-benzoiltioureas. Se trata de una reacción entre la 3-benzoiltiourea-1,1-disustituida y el isocianato de benzoilo (Fig. 3).

Obviamente, el curso de la reacción depende de la existencia de los grupos R, que son estéricamente inhibidores y actúan parcialmente en la adición nucleofílica sobre el carbono del isotiocianato de benzoilo. Las 1,3,5-tiodiazin-2-tionas sintetizadas(10) pueden servir tal vez como fungicidas debido a la presencia de la unidad estructural NCS en la

Formación de 1,3,5-tiodiazin-2-tiona

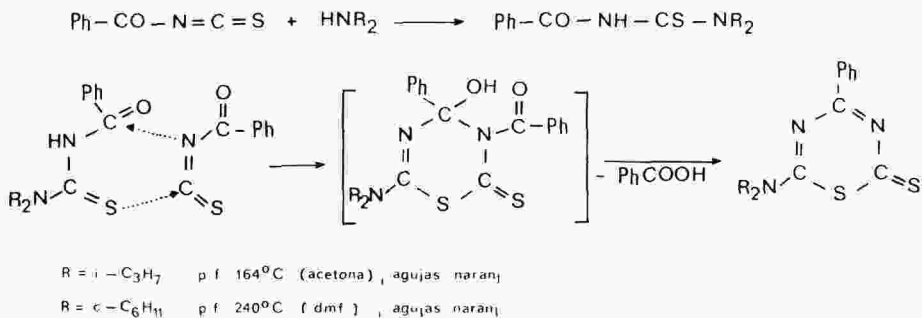
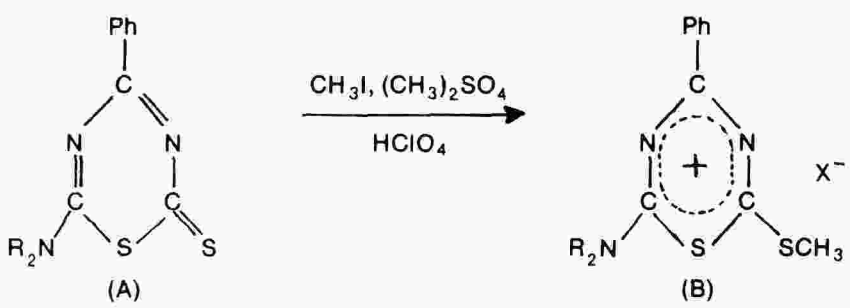


FIG. 3

molécula. Las 1,3,5-tiodiazin-2-tionas se pueden transformar fácilmente por medio de sustancias con residuos alquílicos (RX, (CH₃)₂SO₄) en las sales con el catión 4-fenil-6-dialquilamino-1,3,5-tiodiazinio, que son pseudoaromáticas(11).



Esto fue confirmado por espectroscopía ESCA (Tabla 1)

TABLA No. 1
ENERGIA DE ENLACE DE LOS ELECTRONES (eV) EN LAS 1,3,5-TIODIAZIN-2-TIONAS (A) Y EN LAS SALES CON EL CATION 4-FENIL-6-DIALQUILAMINO-1,3,5-TIODIAZINIO (B)

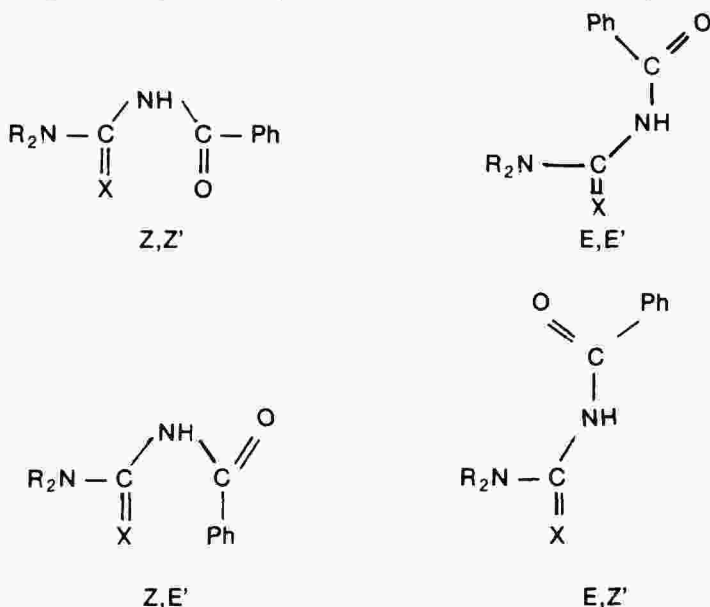
R	(A)				X	(B)		
	N1s		S2p			N1s		S2p
	anillo	sustituyente	anillo	sustituyente	anillo	sustituyente		
i-C ₃ H ₇	398.9	400.5	164.3	162.3	ClO ₄ ⁻	399.6	400.6	164.8
c-C ₆ H ₁₁	398.8	400.3	164.3	162.3	ClO ₄ ⁻	399.5	400.5	164.7
intens. relativa	2	1	1	1		2	1	

El aumento de la energía de enlace de NIs del anillo y de los dos átomos de azufre está de acuerdo con la distribución de la carga positiva en todo el anillo pseudoaromático, incluyendo el muy polarizable azufre del residuo $-\text{SCH}_3$.

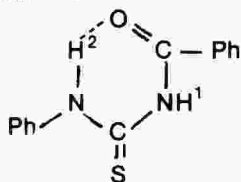
Estructuras de las 3-benzoiltio (seleno) úreas -1,1-disustituidas en solución

Para el uso de las 3-benzoiltio (seleno) úreas como ligandos en complejos conviene conocer su estructura en solución, es decir, la configuración, la existencia de equilibrios tautomeros y la fuerza ácida.

La configuración podría responder teóricamente a cuatro posibilidades:



La configuración E,Z' fue confirmada por espectroscopía RMN¹H para los compuestos $\text{Et}_2\text{N}-\text{CX}-\text{NH}-\text{CO}-\text{Ph}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (12). La señal δ_{NH} aparece localizada a campo alto debido a la colocación del protón bajo el cono del núcleo fenílico (δ_{NH} : ($\text{X} = \text{O}$) 9.19 ppm; ($\text{X} = \text{S}$) 8.55 ppm. ($\text{X} = \text{Se}$) 8.42 ppm.). En el caso $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, no hay formación de puentes de H. Al contrario, en las 3-benzoil (tio, seleno) úreas 1-monosustituidas, la configuración E,Z' es favorecida en solución clorofórmica por un enlace intramolecular de H(13), es decir, no hay un cambio en la posición del δ_{NH^2} por dilución en solución clorofórmica:



Las 3-benzoiltio (seleno) úreas-1,1-disustituidas existen en solución clorofórmica o etánolica en la forma tautómera $NH, R_2N - CX - NH - CO - Ph$. Tanto la posición de la señal δ_{NH} en el espectro de RMN^1H en deuterocloroformo ($T = 25^\circ C$, estándar HMDS; $X = S$; $R = CH_3$ 8.71 ppm; $n-C_4H_9$ 8.39 ppm; $NR_2 =$ pirrolidina 8.61 ppm, piperidina 8.49 ppm. $X = Se$, $R = n - C_4H_9$ 8.77 ppm, $i - C_4H_9$ 8.57 ppm) como la de las bandas en el espectro IR ($\nu_{NH} = 3400\text{ cm}^{-1}$) confirman esto(12).

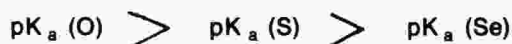
La medición de las constantes de disociación ácida (pK_a) en dioxano/agua mostró valores altos, o sea que las 3-benzoiltio (seleno) úreas-1,1-disustituidas son muy poco ácidas (Tabla 2).

TABLA No. 2

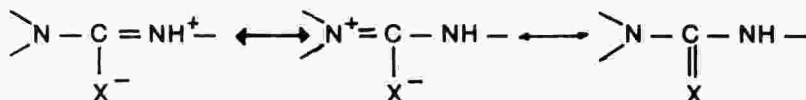
CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA (pK_a) DE LAS 3-BENZOIL (TIO, SELENO) UREAS-1,1-DISUSTITUIDAS, $R^1R^2N-CX-NH-CO-Ph$, (75% VOL DIOXANO/AGUA; $T = 25^\circ C$; $\mu = 0.1\text{ M } (CH_3)_4 NNO_3$; $pK_a = \pm 0.01-0.02$)

X	$R^1 = R^2$						$R^1 \neq R^2$	
	CH_3	C_2H_5	$n-C_4H_9$	$i-C_4H_9$	$n-C_6H_{13}$	CH_2-Ph	Ph	CH_3, Ph
O		11.79		12.21		11.37	11.43	11.47
S	10.98	10.87	11.12	11.56	11.81	10.52	10.64	10.62
Se		9.87		10.47			9.27	9.99

Se observa una variación de pK_a en función de X, para $R =$ constante:



en concordancia con la variación de la fuerza del doble enlace $C = X$, según:



Además, se observa un aumento del valor de pK_a por el efecto $+I$ al aumentar la cadena de átomos de carbono de los grupos alquilo.

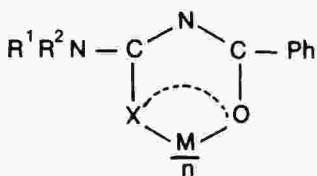
Aunque las previsiones provenientes de estos conocimientos sobre la estructura de los ligandos en solución resultan poco favorables para una alta capacidad de formación de quelatos (o sea, configuración E, Z' ; forma tautómera NH , valores altos de pK_a), los experimentos demuestran que las 3-benzoiltio (seleno) úreas-1,1-disustituidas forman fácilmente

quelatos neutros estables con los metales de transición, preferencialmente en soluciones alcohólicas, y sin adición de una base auxiliar.

QUELATOS

Formación de quelatos con 3-benzotio (seleno) úreas-1,1-disustituidas

La interpretación que corresponde es que, en presencia de metales, los ligandos se desprotonizan y esto provoca una desorganización de la carga eléctrica en el anión⁽¹⁴⁾, con el consiguiente cambio de configuración E,Z' \rightarrow Z,Z' (Cis). Entonces, los ligandos se coordinan como quelatos bidentados al metal por medio de los átomos de azufre y oxígeno (1,8,15):



R = alquil, aril, cicloalquil; M = Ni, Cu, Co, Pd, ...; X = S, Se

Estructura molecular del Bis (1,1-dietil-3-benzotioureato) de paladio (II), cobre (II) y níquel (II)

El análisis estructural por rayos X de los compuestos anteriormente mencionados confirma indudablemente la coordinación del ligando al metal por intermedio de azufre y del oxígeno, como se puede ver en el caso del bis (1,1-dietil-3-benzotioureato) de cobre (II) (Fig. 4).

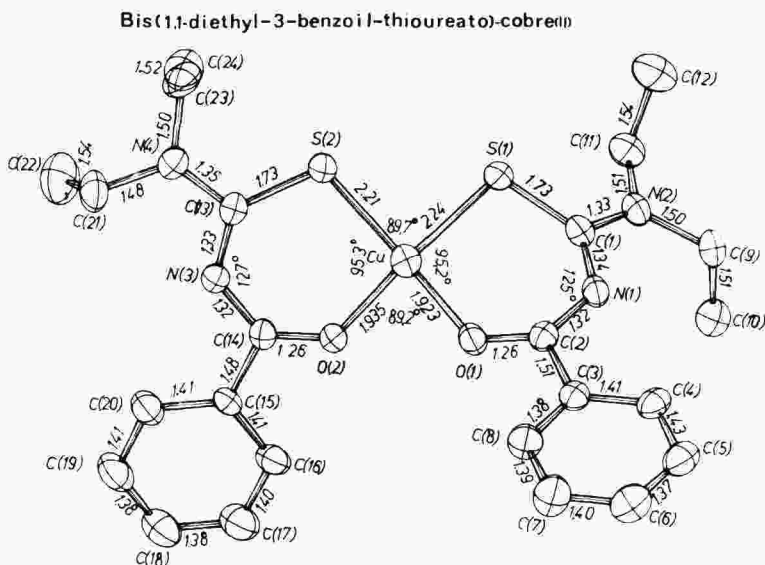


FIG. 4

Los átomos de azufre adoptan una posición Cis. En el caso del complejo de paladio (II)⁽¹⁷⁾, los anillos quelato y toda la molécula resultan planos. Las distancias C—N del anillo quelato resultan comparables. Llama la atención las distancias significativamente diferentes entre Pd-O y Pd-S, lo que indica la existencia de enlaces diferentes entre la dos moléculas del ligando al mismo átomo central. El complejo de paladio (II) es isomorfo con el complejo de níquel (II)⁽¹⁸⁾ y presenta una modificación respecto al bis (1,1-dietil-3-benzotlioureato) de cobre (II). Otra modificación del complejo de cobre (II)⁽¹⁶⁾ (Fig. 4) es que tiene una estructura molecular diferente: la molécula no es plana, sino que tiene la forma de un tetraedro deformado (el ángulo entre los anillos quelato es de 32°) con los anillos quelato ondulados y las dos distancias Cu-S y Cu-O respectivamente iguales, dentro del error de medida.

Rotación impedida del enlace C—N en quelatos metálicos de la 1,1-dietil-3-benzotlio (seleno) urea

Mediante el análisis estructural de los tres complejos mencionados se logró una valiosa información respecto a la distancia C—N. En el Et₂N-C (d_{CN} = 1.34 Å), en el bis (1,1-dietil-3-benzotlioureato) de paladio (II) resultó ubicada entre el doble enlace (d_{CN} = 1.27 Å) y el enlace sencillo (d_{CN} = 1.46 Å)⁽¹⁹⁾ (Fig. 5).

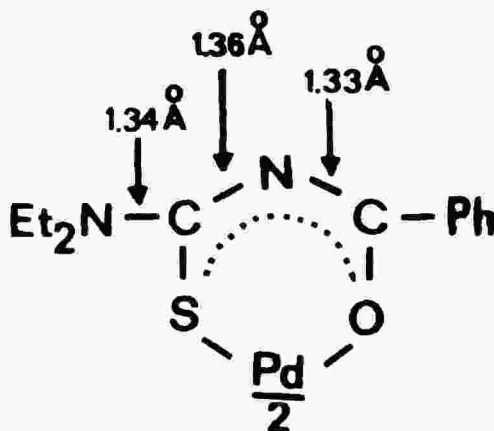


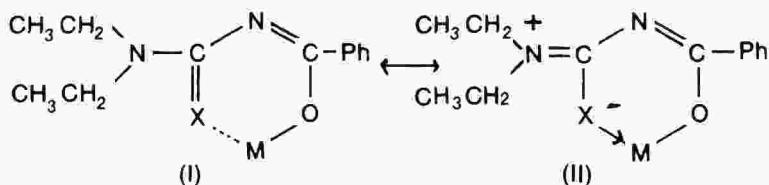
FIG. 5

La libre rotación del grupo Et₂N alrededor de este enlace tendría que estar impedida. Sobre la rotación impedida en el grupo NC(X) en compuestos orgánicos, especialmente amidas, ureas, tioamidas y otros, existen muchas investigaciones⁽²⁰⁾. Se puede calcular la energía libre de activación ΔG^\ddagger del proceso dinámico de la rotación impedida a partir de la medición de la temperatura de coalescencia en RMN¹H:

$$\Delta G^\ddagger = 19.13 T_c \left(10.32 + \log \frac{T_c \sqrt{2}}{\pi \Delta \nu} \right) \quad \text{kJ. mol}^{-1}$$

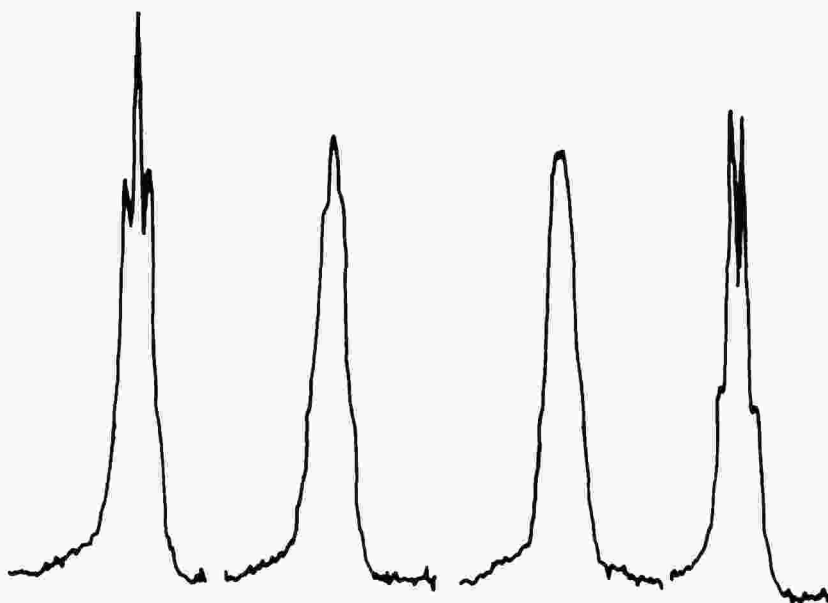
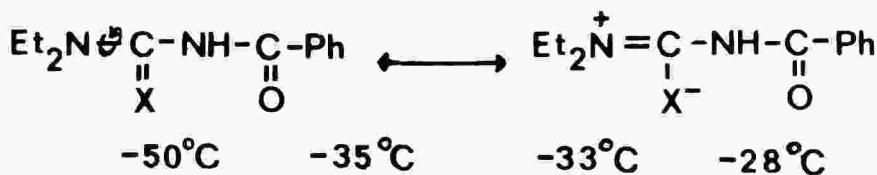
donde T_c = temperatura de coalescencia, $\Delta \nu$ = distancia entre las señales de los grupos CH₂

La magnitud de la barrera de rotación depende del carácter de doble enlace entre $C \equiv N$, lo que a su vez depende de las propiedades electrónicas de X y de la formación del puente X con el átomo central. De esta manera, por medio de la medición de la señal del grupo CH_2 en el espectro de RMN^1H , se puede estudiar la influencia electrónica del átomo X ($X = O, S, Se$), mediante selección independiente de los ligandos no coordinados y del metal en su intercambio con X:



Sobre el fenómeno de rotación impedida en quelatos, existen pocas citas en la literatura(21). En la Fig. 6, se muestra, por ejemplo, la forma de las señales $N-CH_2$ de la 1,1-dietil-3-benzoilurea en el rango de temperaturas de $-28^\circ C$ hasta $-50^\circ C$ (12) ($T_c = -34^\circ C$)

Rotación frenada



forma de $N-CH_2$ - señales ($X=O$)

La tabla 3 ordena la información recogida sobre el fenómeno de rotación impedida en los complejos estudiados⁽²²⁾, de la cual se extraen algunas conclusiones interesantes⁽²³⁾.

TABLA No. 3

TEMPERATURAS DE COALESCENCIA Y ENERGIA LIBRE DE ACTIVACION DE LA ROTACION IMPEDIDA DE LOS LIGANDOS Et₂ N-CX-NH-CO-Ph Y SUS RESPECTIVOS QUELATOS (kJ. mol⁻¹)

Compuestos	X = S			X = Se		
	T _c (K)	ΔG [‡]	ΔG _S [‡] -64.8	T _c (K)	ΔG [‡]	ΔG _S [‡] -69.8
ligando	313.0	64.8	-	338.0	69.8	-
Ni (II)	327.5	76.1	11.3	340.5	79.0	9.2
Pd (II)	303.0	69.8	5.0	337.5	76.1	6.3
Co (III)	321.5	69.4	4.6	336.5	74.9	5.1
Tl (I)	312.5	68.0	3.2	307.5	66.5	-3,3

Los valores para el ligando X = 0 son: T_c = 239 K, ΔG[‡] = 52.6 kJ. mol⁻¹.

Para la variación de ligandos resulta:



en concordancia con una mayor influencia de la forma mesómera:



según la serie X = Se > S > 0

Generalmente la coordinación de los ligandos al metal produce un aumento de la barrera de rotación (excepto Tl (Se)). La extensión de este aumento resulta diferente para los diferentes metales, pero para la serie de complejos con el mismo ligando (X = S o X = Se) presenta la misma secuencia:



La interpretación es que la influencia del metal ocasiona un crecimiento de la forma mesómera (II). El mayor aumento relativo entre los complejos con el mismo átomo central ocurre en el caso del paladio (II):

$$\Delta G_{Se}^{\ddagger} - \Delta G_S^{\ddagger} - 5.0 = + 1.3 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La causa puede asignarse a la formación de un enlace covalente estable entre el "blando" paladio y el "blando" selenio. Además, por medio de la rotación impedida se obtiene una información valiosa acerca del comportamiento pseudoaromático del anillo quelato(24).

Investigaciones ESCA de los quelatos de las 3-benzoltio (seleno) ureas-1,1-disustituidas.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X(25) (ESCA, XPS, IEE) se destaca como un método apropiado para investigar la distribución electrónica en compuestos metálicos de coordinación(26). En la Tabla 4 se dan algunos ejemplos:

TABLA No. 4

ENERGIA DE ENLACE DE LOS ELECTRONES (eV) EN LAS 1,1-DIETIL (n-PROPIL)-3-BENZOILTIO (SELENO) UREAS Y SUS QUELATOS DE NIQUEL (II) Y COBALTO (III) (EQUIPO: VIEE 15; RADIACION LINEA MgK α ; STANDARD : C1s 285.0 eV; ERROR DE LA MEDIDA \pm 0.1 eV).

Compuesto	X	MnI	N1s	S2p	Se 3p
Et ₂ N-CX-NH-CO-Ph	S		400.3	162.2	160.
	Se		400.4		160.8
Ni (II) quelato	S	854.8	398.6	400.1	162.7
	Se	854.3	398.6	400.3	161.2
Co (III) quelato	S	780.6	398.2	400.2	162.6

n-prop ₂ N-CX-NH-CO-Ph	S		400.4	162.3	
Ni (II) quelato	S	855.1	398.6	400.2	162.8
	Se	854.6	398.6	400.2	161.2
Co (III) quelato	S	780.8	398.4	400.2	162.5
	Se	780.2	398.6	400.2	161.1

La interpretación de los resultados puede sintetizarse de la siguiente manera(27): la coordinación del ligando al metal origina una separación de la señal N1s en dos bandas. La energía de enlace no es equivalente debido a la desprotonación del nitrógeno en la forma "meso". El aumento considerable de la energía de enlace S2p resulta de la coordinación del azufre al metal, junto con un traspaso de carga negativa al metal (formación de un enlace dativo).

El selenio es un donador más fuerte que el azufre en los complejos análogos. Esta conclusión resulta de la comparación de los valores Mnl: la energía de enlace Mnl en los complejos seleniados es menor que en la de los complejos azufrados debido a la mayor densidad electrónica.

Determinación de la estabilidad termodinámica de los complejos azufrados de níquel (II) por espectroscopia de masas, E.M.

A Kettrup et al.(28) emplearon la E.M. para determinar la estabilidad termodinámica de los quelatos de níquel (II), Cobalto (III) y cobre (II) de varias amidas de ácidos acetoacéticos y anilidas de ácidos monotoiácéticos mediante la determinación del cociente:

$$Q = \frac{\sum \text{intensidades correspondientes a residuos iónicos que tienen metal}}{\sum \text{intensidades correspondientes a residuos iónicos sin metal}}$$

en el espectro de masas a 70 ev. Graficando $-\log Q$ contra $\log k_{av}$ (determinados por el método usual de titulación potenciométrica) se obtiene una recta. Nosotros(29,30) tuvimos la idea de usar el pico del ión molecular M^+ , es decir $M^+ \approx \%$ (intensidad del pico molecular incluyendo los picos moleculares de especies que contienen isótopos conforme a su relación en la corriente total de iones) como índice de la estabilidad termodinámica. Esta variante puede tener varias ventajas en comparación con el método antes mencionado. Para verificarlo se graficó $M^+ \approx \%$ contra $\log k_{av}$ (determinada también en la forma clásica por titulación potenciométrica) (Fig. 7).

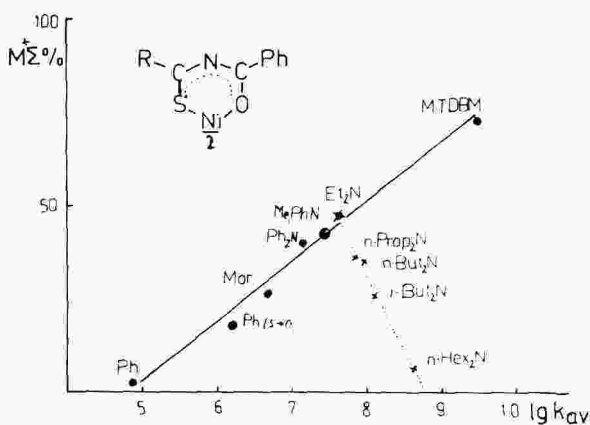


FIG. 7

La gráfica de la Fig. 7 muestra que el método es fundamentalmente válido. Si se tiene el mismo átomo central (Ni) y el mismo entorno de átomos donores alrededor del metal, NiS_2O_2 , hay una correlación lineal (Fig. 7) entre $M^+ \sum \%$ y $\log k_{av}$. Es importante tener en cuenta que los sustituyentes R, en este caso ($R = Ph, morf., Et_2N$), son relativamente estables a la descomposición en las condiciones de medida. Por eso $M^+ \sum \%$ depende en un alto grado del enlace metal-átomo donador del ligando, es decir, de la estabilidad termodinámica. En la Fig. 7, se observa que el aumento del número de átomos de carbono en los residuos alquílicos, C_nH_{2n+1} , del grupo dialquilamino origina aparentemente una disminución en la estabilidad termodinámica (según $M^+ \sum \%$); aunque realmente por el efecto +I, de prolongación de la cadena carbonada y, por esto, el aumento de basicidad de los ligandos, la estabilidad termodinámica (según $\log k_{av}$) debe aumentar. Esta paradoja se resuelve si se tiene en cuenta la inestabilidad creciente del enlace R_2N-C a medida que crece el número de átomos de C (Fig. 8).

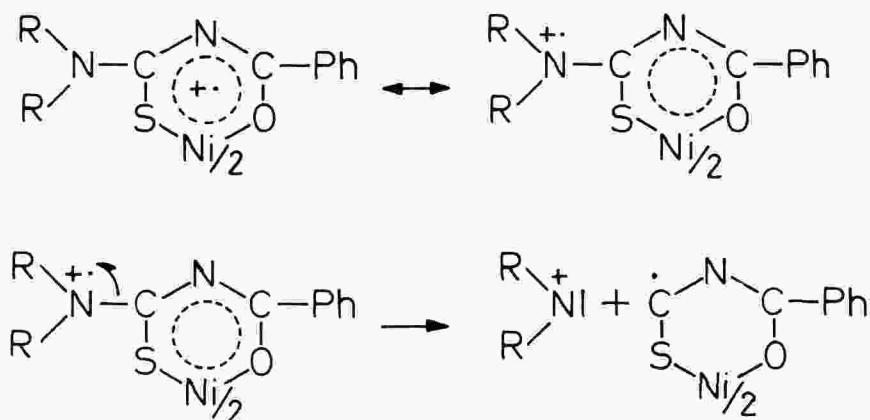
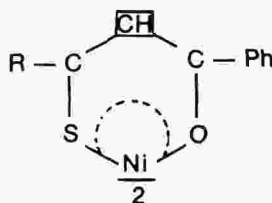
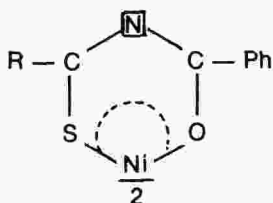


FIG. 8

De todo lo anterior, se puede concluir que este método nuevo es válido para el estudio de la influencia de los sustituyentes R. Presenta algunas ventajas, tales como, la posibilidad de determinar la estabilidad termodinámica sin usar solventes, la sencillez del cálculo, puede recurrirse a la computadora, se necesita poca muestra y poco tiempo para las mediciones.

Formación de aductos

Algunos quelatos de las 3-benzoiltiureas-1,1-disustituidas son capaces de reaccionar con piridina o NO para formar los respectivos aductos. Los productos se pueden aislar como sólidos, por ejemplo, $NiL_2 \cdot 2Pir$ (HL = $R_2N-CS-NH-CO-Ph$), estructura octaédrica, color verde claro; $CoL_2 \cdot NO$ (HL = morfol- $CS-NH-CO-Ph$), color verde oscuro. Nos interesamos en los bis-quelatos de níquel (II) de las 3-benzoiltiureas-1,1-disustituidas y compuestos semejantes por la influencia del nitrógeno electronegativo del anillo quelato en la formación de aductos con piridina y la comparación con los análogos CH:



Además, es interesante la previsible contribución de los sustituyentes R. El método colorimétrico es el apropiado para tales estudios comparativos. Por medio de titulación entrópica⁽³¹⁾ se pueden determinar todos los valores de la función: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$. El valor ΔH° está relacionado con el enlace M-N y ΔS° depende de los efectos de solvatación en la reacción. Toda esta información se puede obtener realizando un solo experimento, en donde se mide el calor, Q, de la reacción, liberado durante la adición de piridina, a concentración molar del quelato constante y concentración molar de la piridina en benceno variable. Para el calculado detallado ver referencia⁽³²⁾. En la Tabla 5 se reportan los datos obtenidos:

TABLA No. 5

VALORES TERMODINAMICOS PARA LA FORMACION DE ADUCTOS DE BISPYRIDINQUELATOS DE NIQUEL (II) DEL TIPO (R-CX-Y-CO-Ph)₂Ni EN BENZENO A T = 298,15 K. (EQUIPO LKB 8700-2, LKB PRODUKTER, SUECIA)

No	Y	X	R	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-T\Delta S^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)
1	N	S	Ph	17.15	64.02	-46.87
2	N	S	morf	15.52	61.09	45.57
3	N	S	Et ₂ N	9.58	55.65	46.07
4	N	Se	Et ₂ N	9.08	52.30	43.22
5	CH	S	fen	1.00	52.30	-51.30
6	CH	S	morf	4.02	45.01	41.59

Estos resultados se pueden interpretar así: los aductos con Y = N son termodinámicamente más estables que sus análogos Y = CH (R = constante). Los valores de ΔG° para Y = N son mayores. La separación del valor ΔG° en ΔH° y $T \Delta S^\circ$ respectivamente, permite sacar la conclusión de que la contribución de ΔH° es la responsable de este fenómeno; es decir, que el efecto se debe principalmente a la fuerza del enlace entre el metal y el nitrógeno de la piridina, ampliada por una positividad del metal por el nitrógeno del anillo quelato y no a efectos de solvatación. Por ejemplo, comparando los casos 1 y 2, tenemos:

$$\Delta G^\circ (1) - \Delta G^\circ (5) = 16.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ (1) - \Delta H^\circ (5) = 11.71 \text{ " "}$$

$$T \Delta S^\circ (1) - T \Delta S^\circ (5) = -4.43 \text{ " "}$$

Una comparación entre los análogos **3** y **4** (X = S, Se) lleva a la conclusión de que el quelato azufrado es algo más proclive a formar aductos con la piridina, lo cual coincide con los resultados de las investigaciones ESCA (ver Tabla 4). Naturalmente, los diferentes sustituyentes R influyen en los resultados(32). Los nitrosilos metálicos del tipo $M(\text{SO})_2\text{NO}$ (M = Fe, Co: $\text{HSO} = \text{Ph-CS-CH}_2\text{-CO-Ph}$; morf-CS-NH-CO-Ph) han sido sintetizados a partir de las sales de sodio NaSO y las sales metálicas nitrosiladas (Co (ac)₂/NO; Fe(pir)₄Cl₂/NO) en metanol(33). Los resultados de las investigaciones ESCA confirman la localización de la carga negativa en el grupo NO^- (energía de enlace N1s 400.7 eV).

Comportamiento coordinativo de las 3-benzoiltioureas-1-monosustituidas

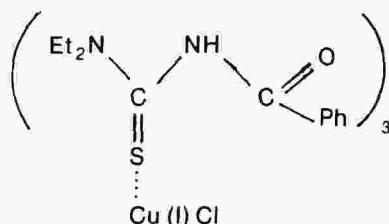
Acerca de este tipo de ligandos hemos estudiado los ligandos isómeros 1-(p-carboxifenil)-3-benzoiltiourea ($p\text{-H}_2\text{L}^1$) y 1-(o-carboxifenil)-3-benzoiltiourea ($o\text{-H}_2\text{L}^2$) que tienen un comportamiento diferente en su coordinación al ión níquel (II) debido a la diferente posición del grupo éster y a su participación coordinativa. Hemos observado que mezclando soluciones etanólicas del ligando $p\text{-H}_2\text{L}^1$ y acetato de níquel (II), se obtiene el quelato diamagnético de color marrón, $\text{Ni}(p\text{-HL}^1)_2$, sin participación coordinativa del grupo éster (S/O-coordinación). En cambio, en el caso del $o\text{-H}_2\text{L}^2$ precipita el complejo pentámero $\text{Ni}_5\text{H}_2\text{L}_6^2$, de color verde, paramagnético, con participación coordinativa del grupo éster (N/O-coordinación)(13) (Tabla 6).

TABLA No. 6

CARACTERIZACION DE LOS QUELATOS DE NIQUEL (II) CON LOS LIGANDOS ISOMEROS 1-(p-CARBETOXIFENIL) 3-BENZOILTIOUREA ($p\text{-H}_2\text{L}^1$) y 1-(o-CARB-ETOXIFENIL)-3-BENZOILTIOUREA ($o\text{-H}_2\text{L}^2$)

	$\text{Ni}(p\text{-HL}^1)_2$	$p\text{-H}_2\text{L}^1$	$\text{Ni}_5\text{H}_2\text{L}_6^2$	$o\text{-H}_2\text{L}^2$	
ESCA: N1s	398.8	400.25	400.5	399.0	400.4 (eV)
S2p	163.1	162.45	162.6	162.55	(eV)
I.R. $\nu_{\text{CO}}^{\text{éster}}$	1705	1705	1662	1710	(cm^{-1}) (KBr)
ν_{NH}	3315		—	3307	(cm^{-1}) (KBr)

En los complejos de cobre (I) con 3-benzoiiltiouras-1-monosustituidas como ligandos se encuentran diferentes tipos. Por ejemplo, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3\text{X}$; $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}$ y $\text{CuL}(34)$. En el tipo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3\text{X}$ ($\text{HL} = \text{R-Ph-NH-CS-NH-CO-Ph}$; $\text{X} = \text{Cl, Br.}$), el ligando resulta unido al metal monodentado por medio del azufre. Mediante determinación del peso molecular, se trata de compuestos del tipo "cluster". La configuración Z,E' del ligando coordinado:



fue comprobada por $\text{RMN}^1\text{H}(22)$. Los datos ESCA(27) (Nis 400.5 eV; S2p 162.8 eV) e IR(22) ($\nu_{\text{CO}} 1688 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{NH}} 3410 \text{ cm}^{-1}$ en CHCl_3), también apoyan la propuesta estructural y coordinativa.

BIBLIOGRAFIA

1. L. Beyer, E. Hoyer, H. Henning, R. Kirmse, H. Hartmann y J. Liebscher, J. prakt. Chem. **317**, 829, 1975.
2. S.N. Banerjee et al., J. Indian Chem. Soc., **38**, 765, 1961; **40**, 573, 1963; **38**, 747, 1961; **39**, 197, 1962.
3. S.C. Shome, M. Mazumdar y M.P. Ray, J. Indian Chem. Soc. **53**, 925, 1976; D.N. Wandalkar y A.P. Joshi, Z. Anal. Chem., **287**, 317, 1977; Z. Anal. Chem. **280**, 220, 1976; F. Pino Perez et al. Inform. Quim. Anal. (Madrid), **13**, 38, 1959; **21**, 9, 1967; **20**, 69, 1966.
4. K. Neuki, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **6**, 598, 1873.
5. A.E. Dixon, J. Chem. Soc. (London), **69**, 603, 1896; **89**, 892, 1906.
6. J.B. Douglass, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 741, 1937.
7. H. HARTMANN y I. Reuther, J. prakt. Chem., **315**, 144, 1973.
8. L. Beyer y E. Wedekind, Bol. Soc. Quim. (Perú), **XLV**, 325, 1979.
9. L. Beyer, R. Kirmse, J. Stach, R. Szargan y E. Hoyer, Z. anorg. allg. Chem., **476**, 7, 1981.
10. H. Hartmann, L. Beyer y E. Hoyer, J. prakt. Chem., **320**, 647, 1978; WP (DDR) CO7 D/206459.
11. R. Szargan, R. Scheibe, L. Beyer, J.V. Salyn y V.I. Nefedov, Tetrahedron (London), **35**, 59, 1979.
12. E. Kleinpeter y L. Beyer, J. prakt. Chem., **317**, 938, 1975.
13. L. Beyer, R. Scheibe, S. Behrendt y P. Scheibler, Z. Chem., **18**, 74, 1978.
14. W. Walter y A. Rohr, Liebigs Ann. Chem., **1975**, 43.
15. L. Beyer, R. Kirmse y E. Hoyer, Z. Chem., **15**, 197, 1975.
16. R. Richter, L. Beyer y J. Kaiser, Z. anorg. allg. Chem., **461**, 67, 1980.
17. G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser y E. Hoyer, Z. anorg. allg. Chem., **433**, 237, 1977.
18. P. Knuuttila, H. Knuuttila, H. Hennig y L. Beyer, Acta Chem. Scand., en imprenta.
19. J.C. Ricci, C.A. Eggers y J. Bernal, Inorg. Chim. Acta, **6**, 97, 1972.
20. H. Kessler, Angew. Chem., **82**, 237, 1970; W.E. Stewart y T.H. Sidall, Chem. Rev., **70**, 517, 1970.

21. L.H. Pignolet et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 1125, 1973; *Inorg. Chem.*, **13**, 2045, 1974; J.P. Fackler, J.B. Lin y J. Andreas, *Inorg. Chem.*, **16**, 450, 1977; D.R. Eaton y K. Zaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1007, 1976; A.C. Patel, J.J. Brooks, G. Geoffroy y T. Crawford, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1855, 1973.
22. L. Beyer, S. Behrendt, E. Kleinpeter, R. Borsdorf y E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **437**, 282, 1977.
23. E. Kleinpeter, S. Behrendt, L. Beyer, W. Dietzsch y R. Borsdorf, *Z. anorg. allg. Chem.*, **324**, 29, 1982.
24. S. Behrendt, L. Beyer, F. Dietze, E. Kleinpeter, E. Hoyer, E. Ludwig, y E. Uhlemann, *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 141 (1980).
25. E. Fluck, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **19**, 1, 1972.
26. W.L. Jolly, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 47, 1974.
27. J.V. Salyn, E.K. Zumadilov, V.I. Nefedov, R. Schelbe, G. Leonhardt, L. Beyer y E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **432**, 275, 1977.
28. A. Kettrup et al., *Z. Anal. Chem.*, **252**, 1, 1970; **272**, 11, 1974.
29. L. Beyer, R. Herzsuh, E. Hoyer y F. Hoppner, *Z. anorg. allg. Chem.*, **458**, 33 1979.
30. R. Herzsuh, B. Birner, L. Beyer, F. Dietze y E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **464**, 159, 1980.
31. J.J. Christensen, R.M. Izatt, L.D. Hansen y J.A. Pertridge, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2003, 1966.
32. J. Lerchner, L. Beyer y E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **445**, 13, 1978.
33. P. Thomas, L. Beyer, K. Hennig, E. Hoyer, V.I. Nefedov y E.K. Zumadilov, *Z. anorg. allg. Chem.*, **437**, 299, 1977.
34. L. Beyer y P. Schelbler, *Bol. Soc. Quim. (Perú)*, XLV.



La impresión de esta Revista
fue financiada por la
Universidad Nacional de
Colombia y por Colciencias.

**EN LA EMPRESA EDITORIAL UNIVERSIDAD
NACIONAL DE COLOMBIA SE TERMINO
LA IMPRESION DE ESTA REVISTA
EN SEPTIEMBRE DE 1983**