

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Cu-MTU

Andrés Felipe Duarte Fajardo

Trabajo de Grado para optar al título de Químico

Directora

Verónica García Rojas

Doctora en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A mi madre y a mi abuela, por su apoyo incondicional y atemporal. Mi soporte en lugares inestables, mi lugar seguro.

Agradecimientos

En primera instancia, agradezco a mi directora Verónica García Rojas, por su apoyo, sus enseñanzas y sus correcciones, pero sobre todo, por su infinita paciencia y comprensión.

A mi familia, por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de estos años. El amor más puro e incondicional.

Al grupo de investigación en Química Estructural (GIQUE) por su orientación y disposición para cada inquietud o duda presentada, la amabilidad de todo su equipo es muy valioso. Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por sus el préstamo de sus instalaciones y equipos. Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander por permitirme realizar este proyecto de investigación.

Tabla de Contenido

Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1. Objetivo general	16
1.2. Objetivos específicos	16
2. Marco Teórico	17
2.1. Compuestos de coordinación	17
2.2. Compuestos de coordinación de cobre	19
2.3. Ligando 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU)	21
2.4. Caracterización fisicoquímica	23
3. Antecedentes	25
4. Metodología	26
4.1. Síntesis de compuestos de coordinación Cu-MTU	26
4.1.1. Primera etapa: Relación metal-ligando	26
4.1.2. Segunda etapa: Evaluación del efecto del pH de reacción	27
4.1.3. Tercera etapa: Cambio de temperatura de reacción	28
4.2. Caracterización fisicoquímica	28

4.2.1. Difracción de rayos X en polvo (XRD)	28
4.2.2. Espectroscopia XPS	29
4.2.3. Espectroscopia UV-Vis	29
4.2.4. Espectroscopia Infrarroja (IR) y Raman	29
4.2.5. Análisis elemental y espectroscopia de absorción atómica	30
5. Resultados y discusión	30
5.1. Resultados de síntesis	30
5.2. Difracción de rayos X en polvo (XRD)	32
5.2.1. Difractogramas de los sólidos (amarillos) obtenidos en la primera etapa experimental	32
5.2.2. Perfil de difracción del sólido obtenido en la segunda etapa experimental	37
5.2.3. Difractograma del sólido obtenido en la tercera etapa experimental	38
5.3. Espectroscopia UV-Vis	39
5.4. XPS	42
5.5. Espectroscopia FT-IR y Raman	49
5.5.1. Espectroscopia IR	49
5.5.2. Espectroscopia Raman	56
5.5.3. Análisis elemental	62
5.5.4. Absorción atómica	63
6. Conclusiones	65

Referencias bibliográficas

Lista de Figuras

Figura 1.	Estructura química y tautomerismo del MTU: Uracilo (izquierda) y pirimidina (derecha).	22
Figura 2.	Posibles modos de coordinación del ligando orgánico MTU con el metal M.	23
Figura 3.	Esquema del montaje de preparación de los complejos.	28
Figura 4.	Perfiles de difracción de los sólidos obtenidos en la primera etapa experimental y sus precursores.	32
Figura 5.	Difractogramas de los sólidos obtenidos en la primera etapa experimental.	34
Figura 6.	Difractogramas de las réplicas de obtención del sólido Cu-MTU 1:1.	35
Figura 7.	Difractogramas de las réplicas de obtención del sólido Cu-MTU 1:2.	36
Figura 8.	Comparación del difractograma del sólido obtenido en la segunda etapa experimental y el MTU.	37
Figura 9.	Superposición del patrón de difracción del sólido obtenido en la tercera etapa experimental y el MTU.	38
Figura 10.	Espectro UV-Vis del precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	40
Figura 11.	Comparación de los espectros UV-Vis de los sólidos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2.	41

- Figura 12. Comparación de los espectros UV-Vis de los sólidos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2 y sus precursores. 42
- Figura 13. Espectro XPS del compuesto Cu-MTU 1:2. 44
- Figura 14. Espectros XPS de alta resolución de los óxidos de cobre comerciales: Cu₂O (amarillo), CuO (rojo), indicando las regiones Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}. 44
- Figura 15. Comparación de los espectros XPS Cu 2p del Cu-MTU 1:2 (amarillo) y CuO (rojo). 46
- Figura 16. Comparación de los espectros XPS de alta resolución para las regiones C 1s, O 1s, N 1s y S 2p del complejo Cu-MTU 1:2 (amarillo) y ligando MTU (rojo). 47
- Figura 17. Reacción simplificada de la reducción del Cu(II) en interacción con tiouracilos. 49
- Figura 18. Espectro IR del sólido Cu-MTU 1:2 y el ligando MTU. 50
- Figura 19. Estructura del tautómero uracilo con etiquetado atómico arbitrario. 50
- Figura 20. Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 900-400 cm⁻¹). 51
- Figura 21. Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 1390-900 cm⁻¹). 52
- Figura 22. Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 3200-1390 cm⁻¹). 53
- Figura 23. Espectro Raman del MTU y el Cu-MTU 1:2. 57
- Figura 24. Comparación de los espectros Raman del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 70–700 cm⁻¹). 58

Figura 25. Comparación de los espectros Raman del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2

(Rango 700–1700 cm^{-1}).

59

Lista de Tablas

Tabla 1.	Teoría ácido-base duro-blando (ABDB) de Pearson	20
Tabla 2.	Obtención de sólidos en las tres etapas de síntesis.	31
Tabla 3.	Energías de enlace (eV) para compuestos de referencia y el complejo Cu-MTU.	48
Tabla 4.	Comparación de las vibraciones moleculares en IR del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 1). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.	54
Tabla 5.	Comparación de las vibraciones moleculares en IR del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 2). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.	55
Tabla 6.	Comparación de las vibraciones moleculares en Raman del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 1). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.	60

- Tabla 7. Comparación de las vibraciones moleculares en Raman del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 2). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente. 61
- Tabla 8. Porcentajes máxicos nominales y experimentales del sólido Cu-MTU 1:2.(N.D.: No determinado) 64

Resumen

Título: Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación Cu-MTU *

Autor: Duarte Fajardo, Andrés Felipe **

Palabras Clave: Compuestos de coordinación, ligando, síntesis, tiouracilos.

Descripción: Los compuestos de coordinación de cobre constituyen una de las áreas más relevantes dentro de la química de coordinación, debido a la versatilidad estructural que presentan los complejos derivados de este metal. En la actualidad, se han estudiado de forma regular rutas sintéticas para la obtención de complejos de cobre con ligandos derivados de tiouracilos, ya que presentan bioactividad como antifúngicos, entre otras aplicaciones biológicas y medicinales. El presente trabajo expone la obtención de una ruta sintética reproducible para la obtención en medio básico de un compuesto de coordinación entre el cobre y el ligando orgánico 6-metil-2-tiouracilo (MTU). El empleo de espectroscopia Ultravioleta-visible mostró la reducción del cobre precursor Cu(II) a Cu(I) durante el proceso de síntesis. La caracterización de este sólido fue hecha mediante difracción de rayos X en polvo, el cual permitió determinar la relación metal-ligando (1:2) en la que los precursores reaccionaban. El uso de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), en conjunto con espectroscopia infrarroja y Raman indicaron la coordinación del átomo de azufre del ligando con el centro metálico. Finalizando, se sugirió la composición elemental $\text{Cu}(\text{MTU})_2(\text{Cl})$, derivada del uso de análisis elemental y absorción atómica.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Verónica García Rojas, Doctora en Ciencias Químicas.

Abstract

Title: Synthesis and characterization of Cu–MTU coordination compounds *

Author: Duarte Fajardo, Andrés Felipe **

Keywords: Coordination compounds, ligand, synthesis, thiouracils.

Description: Copper coordination compounds constitute one of the most relevant areas within coordination chemistry due to the structural versatility exhibited by complexes derived from this metal. Currently, synthetic routes for obtaining copper complexes with ligands derived from thiouracils have been extensively studied, as they exhibit biological activity, particularly antifungal properties, along with other biological and medicinal applications. The present work describes the development of a reproducible synthetic route for the preparation, under basic conditions, of a coordination compound between copper and the organic ligand 6-methyl-2-thiouracil (MTU). Ultraviolet–visible spectroscopy revealed the reduction of the copper precursor from Cu(II) to Cu(I) during the synthesis process. The characterization of the resulting solid was carried out by powder X-ray diffraction, which allowed determination of a metal-to-ligand ratio of 1:2 in the reaction system. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), together with infrared and Raman spectroscopy, indicated coordination of the sulfur atom of the ligand to the metal center. Finally, an elemental composition of $\text{Cu}(\text{MTU})_2(\text{Cl})$ was proposed based on elemental analysis and atomic absorption measurements.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Verónica García Rojas, Doctora en Ciencias Químicas.

Introducción

Los compuestos de coordinación son compuestos que se han usado para tinturar telas desde el año 7000 a.C. No obstante, sólo se estudiaron de forma sistemática después del siglo XVIII (Constable, 2021). Fue grande el interés en la comunidad científica debido a la extensa gama de colores que se obtenían a partir de la interacción de algunos metales con otras especies, denominadas posteriormente como ligandos. Hasta principios del siglo XX la estructura de este tipo de compuestos seguía siendo desconocida y por ende, se les denominó complejos (José et al., 2020). En la actualidad, los compuestos de coordinación representan un importante campo de investigación debido a que se utilizan frecuentemente en aplicaciones biomédicas, farmacéuticas, catalíticas, luminiscentes, entre otros ámbitos. (Bartyzel et al., 2020).

El atractivo del cobre en la obtención de compuestos de coordinación radica en su potencial como fungicida, pesticida, sensor de metales, catalizador de reacciones homogéneas como heterogéneas, así como su relativa alta abundancia frente a otros metales de transición (Katwal et al., 2013). El cobre exhibe un amplio rango de estados de oxidación que va de 0 a +4, siendo los estados monovalentes (+1) y divalente (+2) los más comunes en los compuestos de coordinación basados en este metal. Para la especie d^{10} , se encuentran comúnmente complejos de geometría de coordinación lineal, trigonal plana y tetraédrica; mientras en la configuración d^9 , generalmente exhibe entornos de coordinación cuadrado-planar, tetragonal, trigonal bipiramidal y octaédrico (Conry, 2006).

La interacción del cobre con ligandos que contienen simultáneamente nitrógeno, oxígeno y azufre, se describen en diversos trabajos de investigación que buscan explicar las variables fisicoquímicas que intervienen en la formación de posibles enlaces covalentes coordinados. Un ejemplo representativo de este tipo de ligandos es el compuesto orgánico 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU), una especie que se ha utilizado con anterioridad como ligando protector en la obtención de agregados de cobre (Serrano, 2019); este ligando posee en su estructura, múltiples sitios potenciales de enlace para iones metálicos, es decir, átomos con la capacidad de formar enlaces covalentes coordinados, mediante la donación de uno o más electrones al centro metálico.

Ahora bien, la obtención de este tipo de compuestos requiere el estudio de diversos parámetros de síntesis relevantes como la relación metal-ligando y el efecto del pH, entre otras condiciones experimentales. Mientras, la caracterización estructural implica el uso de técnicas como la difracción de rayos X (XRD), el análisis fisicoquímico incluyendo la composición, involucran el empleo de herramientas como espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), infrarrojo (IR) y Raman, además del análisis elemental y termogravimétrico. En este contexto, el presente proyecto plantea la exploración de una ruta sintética reproducible para la preparación y caracterización de compuestos de coordinación de cobre con el ligando MTU.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Desarrollar una ruta sintética reproducible para obtener un compuesto de coordinación de cobre con el ligando 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU).

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Establecer una ruta para sintetizar compuestos de coordinación del tipo Cu-MTU y evaluar el efecto de variables de reacción como el pH, la temperatura, y la relación metal-ligando en la formación de los complejos.
- ✓ Correlacionar la información de caracterización de los sólidos obtenidos mediante técnicas instrumentales como XRD, XPS, IR, Raman, UV-Vis, TGA y análisis elemental.

2. Marco Teórico

En esta sección se presentará el conjunto de teorías, conceptos y antecedentes que constituyen la base para la comprensión del problema de investigación; desde la introducción a los compuestos de coordinación, hasta las variables fisicoquímicas que pueden afectar la obtención de complejos metálicos. Se aborda la química de coordinación del cobre y su interacción con el ligando orgánico 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina, también conocido como 6-metil-2-tiouracilo (MTU); estos dos nombres se utilizarán indistintamente en este trabajo de investigación para identificar a este ligando.

2.1. Compuestos de coordinación

Los complejos metálicos son entidades químicas formadas por un átomo o ion metálico rodeado de átomos, moléculas o iones llamados ligandos, los cuales se enlazan mediante enlaces covalentes coordinados. Los compuestos de coordinación son sistemas neutros ó sales con un ion complejo que se caracterizan por tener dos tipos de valencia denominadas primaria o unión ionizable (número de oxidación) y secundaria o unión no ionizable (número de coordinación); en un complejo, los ligandos pueden satisfacer la valencia secundaria e incluso satisfacer simultáneamente la valencia primaria y secundaria (Basolo et al., 1980). Estos ligandos se distribuyen alrededor del metal en disposiciones específicas que proporcionan distintas geometrías de coordinación, las cuáles se relacionan con algunas propiedades de los complejos, tales como la absorción y reflexión de radiación ultravioleta visible (Rodgers and Cabañas, 1995).

Los complejos metálicos presentan una gran variedad de geometrías de coordinación; empero cuando hay cuatro ligandos unidos al centro metálico, hay dos alternativas: tetraedro y cuadrado planar, siendo esta última más común en los metales de transiciones de los periodos 5 y 6. Es muy poco común que un complejo adopte estructuras con número de coordinación 5, donde se presentan las geometrías bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada. El número más común para ligandos simples es seis, y casi todos estos compuestos adoptan la coordinación octaédrica (Rayner-Canham and García, 2000).

En los compuestos de coordinación, la teoría del enlace de valencia explica la geometría y las propiedades magnéticas de estos compuestos, sin embargo, no se explican aspectos como la energía de enlace ni las propiedades ópticas como el color; por ello, en la década de 1930 los físicos Hans Bethe y John Van Vleck desarrollaron en gran medida la teoría del campo cristalino, la cual permitió explicar algunas propiedades ópticas y magnéticas de los complejos. Esta teoría se basa en la suposición de que las interacciones entre el metal y el ligando son naturalmente electrostáticas, ya que los metales de transición en su estado “libre” poseen cinco orbitales degenerados d , siendo la interacción electrostática entre el ion metálico y los electrones de los ligandos causa una separación energética entre los orbitales d del ion metálico conocida como desdoblamiento del campo cristalino (José et al., 2020).

En un complejo octaédrico, los tres orbitales degenerados d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (de menor energía) se

denominan t_{2g} , mientras que los orbitales degenerados d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, (de mayor energía) se denominan e_g , donde la diferencia de energía entre estos niveles se denomina Δ_o , indicando en el subíndice o un campo octaédrico. Para complejos tetraédricos sucede lo contrario, ya que los orbitales triplemente degenerados son de mayor energía en comparación con los orbitales doblemente degenerados. Al contemplar estos dos sistemas, se puede evidenciar que existe una relación directa entre la geometría de coordinación del complejo y la degeneración de los cinco orbitales d del metal, ya que cuando los ligandos se acercan al ion metálico, los electrones de los orbitales d experimentan distintas magnitudes de repulsión electrostática de acuerdo a la distancia de interacción ligando-metal (Rayner-Canham and García, 2000).

2.2. Compuestos de coordinación de cobre

El cobre es un metal de transición que forma compuestos en los estados de oxidación +1, +2, +3 y +4, siendo +2 el que domina la química acuosa del cobre. La estabilidad relativa de estas especies depende de la naturaleza de los aniones o ligandos, su concentración y varía considerablemente con el solvente (Cotton and Wilkinson, 2005). Los iones Cu(I) son inestables en solución acuosa, debido a que desproporcionan para dar iones Cu(II) y un precipitado de cobre metálico; mientras la estabilización de este estado de oxidación se puede alcanzar por la formación de compuestos de coordinación con ligandos adecuados (Navon et al., 1999).

Los complejos de cobre +1 (ion d^{10}) son diamagnéticos e incoloros, debido a que no se presentan transiciones d-d responsables de la absorción y reflexión de radiación electromagnética

visible; se presentan excepciones cuando el color proviene del ligando o bandas de transferencia de carga. Estos compuestos de Cu(I) se encuentran generalmente en geometrías de coordinación lineal, trigonal plana y tetraédrica (Rayner-Canham and García, 2000).

Según la teoría ácido-base duro-blando (ABDB), una reacción procede generalmente en la dirección que favorece la interacción del ácido más blando con la base más blanda y el ácido más duro con la base más dura (Pearson, 1963). En la Tabla 1, se resumen las características de cada especie, siendo el ion Cu(I) clasificado como ácido blando, debido a que es un catión grande con una densidad de carga baja; destacando que en una eventual interacción con un ligando orgánico que contenga azufre, nitrógeno y oxígeno, esta especie tendría mayor afinidad con el azufre (S^{2-}) por ser una base blanda, seguido del nitrógeno (N^{3-}) una base intermedia y finalizando con el oxígeno (O^{2-}), una base dura.

Tabla 1
Teoría ácido-base duro-blando (ABDB) de Pearson

Teoría ABDB	Blando	Duro
Ácido	Cationes grandes con una densidad de carga baja	Cationes pequeños con una densidad de carga elevada.
base	No metales, iones grandes y de baja densidad de carga	No metales, iones pequeños y densidad de carga alta

La química de coordinación del cobre se ha estudiado ampliamente de forma teórica y experimental; diversos autores han sintetizado y caracterizado complejos de cobre con estados de

oxidación +1,2 y 3, así como su efecto en las geometrías de coordinación.

2.3. Ligando 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU)

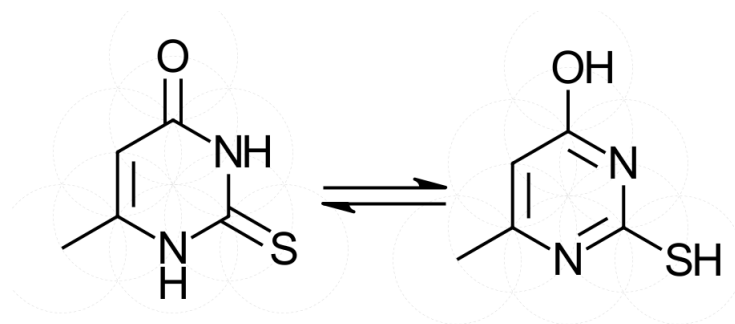
La molécula 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU), es un compuesto orgánico introducido en la década de 1940 como fármaco para el tratamiento del hipertiroidismo, posiblemente por el bloqueo de la síntesis de la hormona tiroidea debido a la coordinación con el centro metálico de la peroxidasa tiroidea (Roy et al., 2007). En la actualidad, no está vigente como medicamento aprobado de uso general debido a la cantidad de efectos secundarios producidos en relación con otros compuestos con eficacias biológicas similares (Baek et al., 2015).

El MTU se obtiene a partir de la condensación de acetoacetato de etilo con tiourea en presencia de etóxido de sodio (Vardanyan and Hruby, 2006). Este sólido blanco es insoluble en agua y ligeramente soluble en solventes orgánicos como eter dietílico, etanol y metanol (Baek et al., 2015). Según los autores Katritzky et al., estudios experimentales en fase gaseosa demostraron que los tautómeros más estables del tioracilo y posibles derivados monoalquilados como el MTU, son los tautómeros nombrados como uracilo y pirimidina, cuyas estructuras se observan en la Figura 1. Cabe resaltar que el tautomerismo en solución del tiouracilo y derivados alquilados depende de la constante dieléctrica del solvente. (Yekeler, 2000)

Se ha demostrado la flexibilidad de este compuesto como ligando en la obtención de compuestos de coordinación, debido a que puede ser ambidentado y además presentar distintas denticidades,

Figura 1

Estructura química y tautomerismo del MTU: Uracilo (izquierda) y pirimidina (derecha).

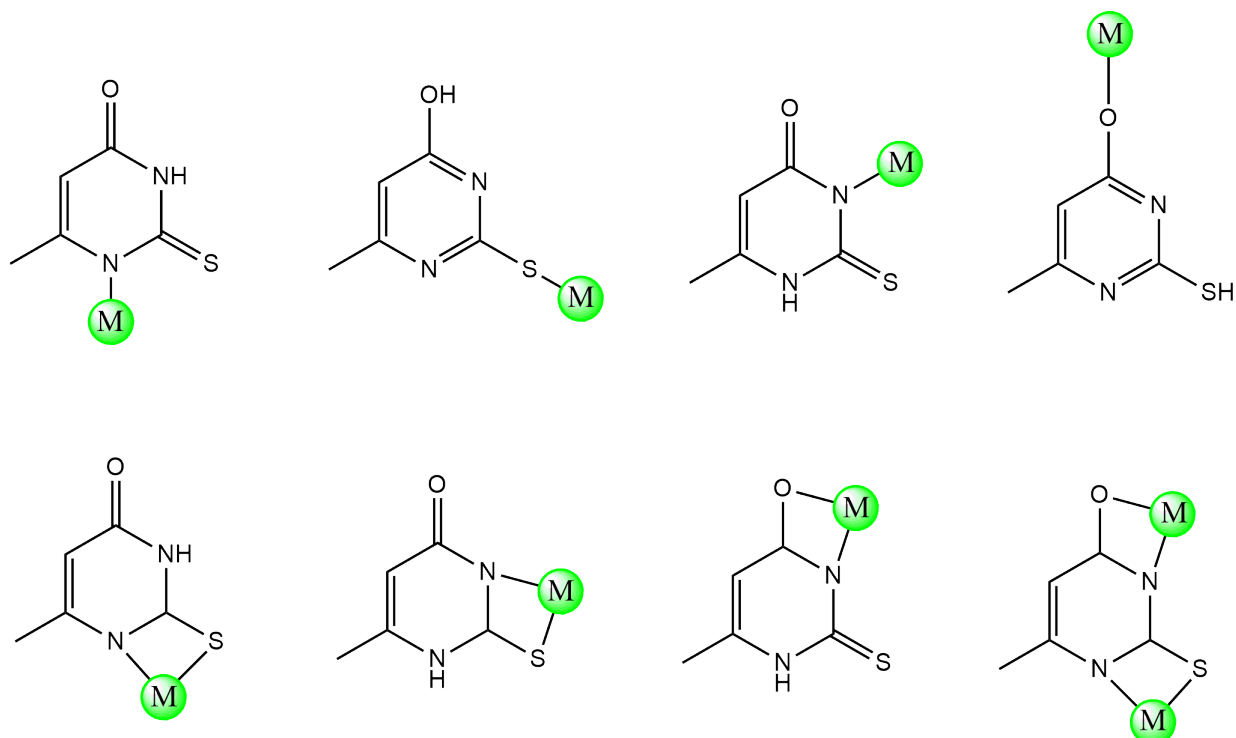


coordinándose mediante un solo átomo (N, S y O) e incluso enlazarse simultáneamente con dos átomos (N y S o N y O) (Figura 2) (Marinova and Tamahkyarova, 2024); esta variabilidad del sitio de unión del ligando MTU dependerá del ion metálico, las condiciones fisicoquímicas de reacción y la estabilidad del complejo formado.

Aunque este tipo de compuestos, identificados como componentes menores del ARNt, se han estudiado ampliamente y se han dedicado numerosas investigaciones sistemáticas a la obtención de complejos de cobre con tiouracilos (Marinova and Tamahkyarova, 2024), la interacción de esta clase de ligandos S y/o N-donantes, con el cobre monovalente no es aun bien comprendida. La formación de una rica variedad de compuestos de coordinación, desde complejos mononucleares y dinucleares hasta redes polinucleares, es una muestra de ello. En este sentido, el presente trabajo pretende contribuir al entendimiento de la coordinación Cu-MTU.

Figura 2

Posibles modos de coordinación del ligando orgánico MTU con el metal M.



2.4. Caracterización fisicoquímica

Para la caracterización de los compuestos de coordinación obtenidos se utilizaron técnicas como difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Infrarroja (FT-IR) y Raman, además de técnicas como análisis termogravimétrico, elemental y espectroscopia de absorción atómica. Por medio de difracción de rayos en polvo (XRD) se indagó la presencia de señales propias de los precursores, por consiguiente, es utilizada para señalar la pureza de los productos. Además, se describen algunas características estructurales como el sistema cristalino y las constantes de celda de los sólidos obtenidos. La espectroscopia UV-Vis fue usada para observar posibles transiciones d-d características de los compuestos de

coordinación. Reconociendo, que cuando el cobre tiene un estado de oxidación +2 (configuración electrónica d^9) se presenta una sola banda de absorción; en el caso del cobre +1, su configuración electrónica d^{10} no permite transiciones porque los orbitales d están llenos (Rayner-Canham and García, 2000). La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se puede utilizar para identificar el estado de oxidación del cobre, ya que la diferencia de posiciones de las señales Cu $2p_{3/2}$ de Cu(II) y Cu(I) está generalmente en el rango de 1,0-1,1 eV. Para algunos elementos, existen limitaciones para la resolución energética y diferenciación de estados de oxidación (Younan et al., 2016).

El estudio de las vibraciones moleculares por espectroscopía FT-IR y Raman permiten observar cambios en la polarización de enlaces del ligando que se presentan como desplazamientos batocrómicos e hipsocrómicos en los espectros de los complejos debido a la formación de nuevos enlaces metal-átomo ligante; también se podrían observar nuevas señales en la región del infrarrojo lejano asociadas con vibraciones metal-ligando (Yarwood, 1974). La composición elemental y la posible fórmula empírica de los sólidos obtenidos se puede estudiar mediante análisis elemental CHNS; esta técnica cuantifica la fracción en masa de estos elementos para establecer una posible fórmula (Frackowiak et al., 2022). Los resultados obtenidos por análisis elemental puede complementarse con la cuantificación por absorción atómica del contenido metálico que no se puede determinar por esta técnica. (Hamed et al., 2009).

3. Antecedentes

Son numerosos los trabajos de síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos utilizando tiouracilo y sus derivados; Marinova and Tamahkyarova resumieron importantes resultados que exponen la caracterización de complejos de tiouracilo con metales como el cobre, paladio y níquel, obtenidos bajo diferentes condiciones fisicoquímicas de síntesis.

El MTU es un derivado del tiouracilo, del que se conocen algunos trabajos de investigación en síntesis que se nombran a continuación:

En 1959, Weiß and Venner aislaron precipitados después de la reacción entre tiouracilos, entre estos el MTU, iones cúpricos y cuprosos en HCl y NaOH. Los autores asignaron una posible estructura a un complejo disulfuro de ion cuproso basándose en el análisis elemental del precipitado en cuestión. Kitagawa et al. estudiaron el producto de reacción del MTU con una sal de cobre (I) en metanol. Por medio de difracción de rayos X en monocristal, propusieron la formación de un complejo hexanuclear de Cu(I), en el que los cationes de cobre se ubican en una estructura nuclear octaédrica, cada uno coordinado con un nitrógeno y dos átomos de azufre.

Estudios más recientes, como el trabajo de investigación de Serrano, exponen la interacción entre el cobre y el ligando MTU en un proceso de síntesis de agregados de cobre, usando como agente protector al MTU. En este proyecto se evidenció la formación de un sólido intermediario

en la obtención de agregados de este metal. Este precipitado fue estudiado estructuralmente por modelamiento computacional utilizando DFT, proponiendo así que el MTU actúa como bidentado por medio del azufre y uno de sus nitrógenos, coordinándose con el cobre (II) en una geometría cuadrado planar.

Estos trabajos investigativos demuestran la versatilidad de coordinación del MTU en interacción con cobre, pero también ponen de manifiesto la intrigada química del cobre; luego, tales resultados plantean un significativo reto en la investigación de rutas sintéticas reproducibles de compuestos de coordinación de cobre-MTU.

4. Metodología

La ruta de síntesis descrita a continuación es una modificación de la metodología propuesta por Serrano en la obtención de agregados metálicos. Los compuestos de coordinación fueron obtenidos empleando los siguientes reactivos y solventes: cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, > 99 % de Merck), 4-hidroxido-2-mercapto-6- metilpirimidina (MTU, > 99 % de Aldrich), tetrapropilamoniohidróxido (TPAOH, solución al 40 % de Merck) y etanol absoluto para análisis marca Merck.

4.1. Síntesis de compuestos de coordinación Cu-MTU

4.1.1. Primera etapa: Relación metal-ligando. El montaje de reacción consta de un matraz fondo redondo de 100 mL, donde fueron agregados 0,0846 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.96×10^{-4} moles), 252 μL de $\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (TPAOH) (5.04×10^{-4} moles) en 50 mL de etanol,

bajo agitación magnética por media hora, en un baño de aceite a 75 °C. Posteriormente, se agregaron 0,1412 g de MTU sólido (9.93×10^{-4} moles) - relación metal:ligando 1:2 - y se dejó que la mezcla reaccionara por 5 horas a 75 °C en un sistema de reflujo. La suspensión obtenida se filtró y se obtuvo un sólido amarillo que se lavó con etanol varias veces.

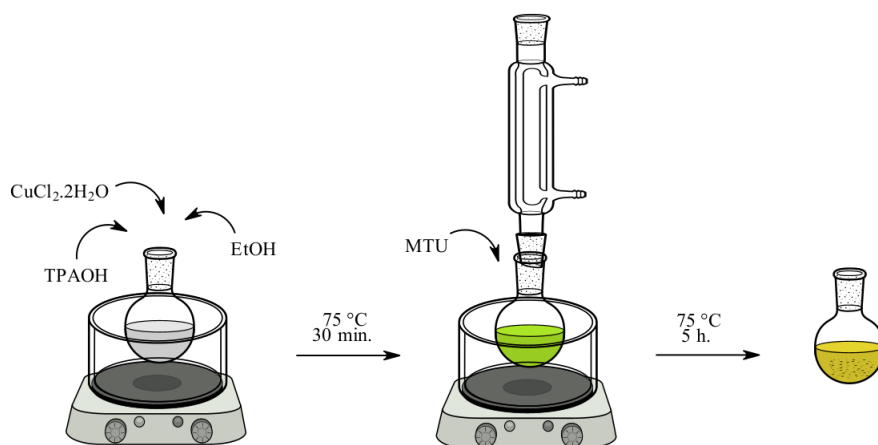
El procedimiento anterior se repitió variando la relación metal:ligando a 1:1, ajustando la masa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 0.169 g. Los procedimientos descritos anteriormente se realizaron por triplicado.

Finalmente, se evaluó el efecto del cambio de base, reemplazando la especie básica TPAOH por hidróxido de sodio para evaluar algún cambio significativo en el medio de reacción y por ende, en los sólidos obtenidos. Este paso se realizó agregando NaOH al sistema de reacción, hasta obtener un pH cercano a ≈ 9 .

4.1.2. Segunda etapa: Evaluación del efecto del pH de reacción. Desde este punto, las modificaciones de los parámetros de reacción se realizaron únicamente para el sistema en relación metal:ligando 1:2. Debido a que este proceso de síntesis tiene un pH inicial ≈ 9 , el valor se modificó al no agregar la especie básica TPAOH: En un matraz fondo redondo de 100 mL, se agregaron 0,0846 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.96×10^{-4} moles) y 0,1412 g de MTU sólido (9.93×10^{-4} moles) en 50 mL de etanol y se dejó que la mezcla reaccionara por 5 horas a 75 °C en sistema reflujo. Este nuevo sistema de reacción tiene un pH ≈ 7 .

Figura 3

Esquema del montaje de preparación de los complejos.



4.1.3. Tercera etapa: Cambio de temperatura de reacción. Se repitió el mismo procedimiento de reacción descrito en la etapa 1, modificando únicamente la temperatura de reacción, es decir, se llevó a cabo el proceso con las mismas cantidades de reactivos a pH cercano a 9, pero a la temperatura ambiente del laboratorio (22°C).

4.2. Caracterización fisicoquímica

4.2.1. Difracción de rayos X en polvo (XRD). Las mediciones de difracción de rayos X en polvo se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 (kV), corriente 30 (mA), rendija de divergencia 0.6 (mm), rendija soller primario 2.5° , muestreo 0.01525° 2theta, rango de medición $5\text{-}90^\circ$ (2θ), radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), filtro níquel, detector Lineal LynxEye,

tipo de barrido a pasos y tiempo de muestreo de 0.4 segundos.

4.2.2. Espectroscopia XPS. Los experimentos XPS se llevaron a cabo en la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS/ UPS- A. Centeno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K policromática (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado 20 μA -0.8eV. Las regiones analizadas para las muestras fueron C 1s, O 1s, N 1s, S 2p, Cu 2p. Las deconvoluciones se realizaron con el programa CasaXPS (versión demo).

4.2.3. Espectroscopia UV-Vis. Las transiciones electrónicas en el rango ultravioleta-visible se analizaron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC, en un rango de 1200 a 200 cm^{-1} , usando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

4.2.4. Espectroscopia Infrarroja (IR) y Raman. Para la identificación de los grupos funcionales y vibraciones moleculares, se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo marca Jasco modelo 4x, en un rango de 4000-500 cm^{-1} . Para complementar estos resultados, se usó un espectrofotómetro Raman marca HORIBA modelo LabRAM HR Evolution, usando un láser con longitud de onda de excitación de 532 nm, en rangos de adquisición de 50-1700 cm^{-1} .

4.2.5. Análisis elemental y espectroscopia de absorción atómica. El análisis elemental CHNS se llevó a cabo en un equipo marca Elementar, modelo ElCube. La cuantificación de cobre se realizó mediante la eliminación de la materia orgánica del sólido (30 mg) por digestión ácida, utilizando peróxido de hidrógeno al 30 % y ácido nítrico al 65 % en una relación de volumen 1:2. Este procedimiento se llevó a cabo en un vaso de precipitado, a una temperatura de 60 °C por 2 horas. La matriz obtenida se analizó en un espectrofotómetro marca Thermo electron, modelo S4, usando una curva de calibración realizada con una solución patrón de cobre.

5. Resultados y discusión

5.1. Resultados de síntesis

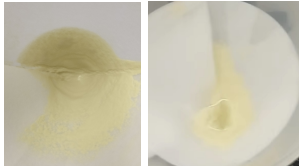

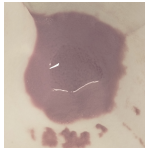
Los sólidos obtenidos y algunas de sus características físicas se condensan en la Tabla 2.

El uso de NaOH como medio básico en la primera etapa de síntesis mostró la formación de un precipitado negro, relacionado posiblemente con el óxido de cobre (II). Estos resultados permitieron descartar el uso de hidróxidos alcalinos como medios básicos de reacción.

Para los productos obtenidos en la primera etapa de síntesis en relación metal-ligando 1:1 y 1:2, se nombraron los sólidos como Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2, respectivamente. Desde este punto, se utilizarán estos nombres para identificar los productos de síntesis durante el desarrollo del proyecto.

Tabla 2

Obtención de sólidos en las tres etapas de síntesis.

Etapa experimental	Características físicas	Apariencia
Primera etapa de reacción	Los dos sólidos se observan como polvos finos amarillos	
Segunda etapa de síntesis	Polvo fino amarillo	
Tercera etapa de síntesis	Polvo fino rosado-violeta opaco	

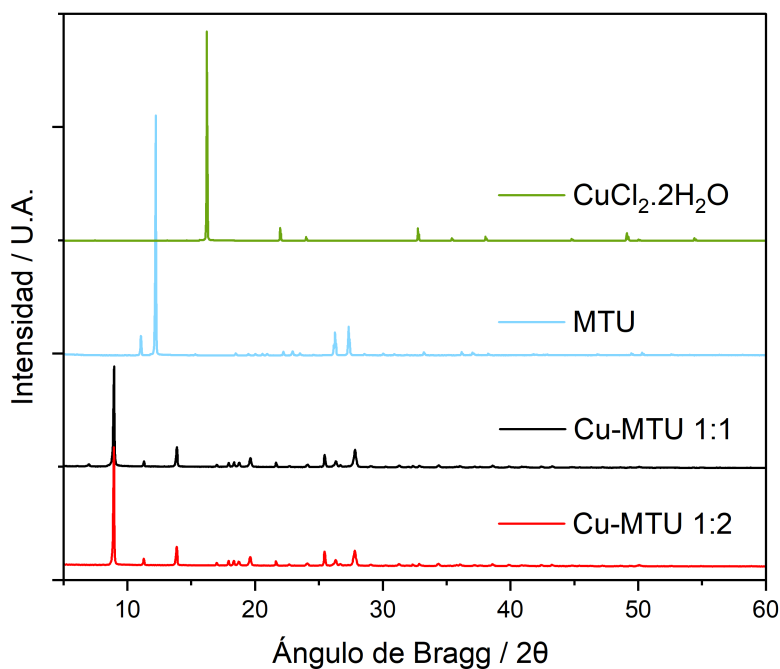
El compuesto lila-rosado obtenido en la tercera etapa de síntesis se formó junto con trazas visibles de color amarillo, muy similares al obtenido en la síntesis a 75 °C, además, al intentar secar este sólido lila, sometiéndolo a un calentamiento a 70 °C por media hora, se encontró un sólido color amarillo opaco. En este sentido se plantean al menos tres escenarios, que este sólido lila podría tratarse de un complejo de cobre (II), de un complejo de cobre (I) solvatado o un polimorfo del complejo amarillo. En cualquier caso, considerando que el compuesto resultó poco estable térmicamente, su estudio es regalado a otro proyecto de investigación.

5.2. Difracción de rayos X en polvo (XRD)

5.2.1. Difractogramas de los sólidos (amarillos) obtenidos en la primera etapa experimental. La identificación estructural de los productos obtenidos en la primera etapa de síntesis se realizó por XRD en polvo. La Figura 4, contiene los difractogramas de los complejos obtenidos variando la relación metal:ligando y los correspondientes a los reactivos utilizados en la síntesis. A partir de estos resultados, se descarta la presencia de los precursores en los productos de reacción.

Figura 4

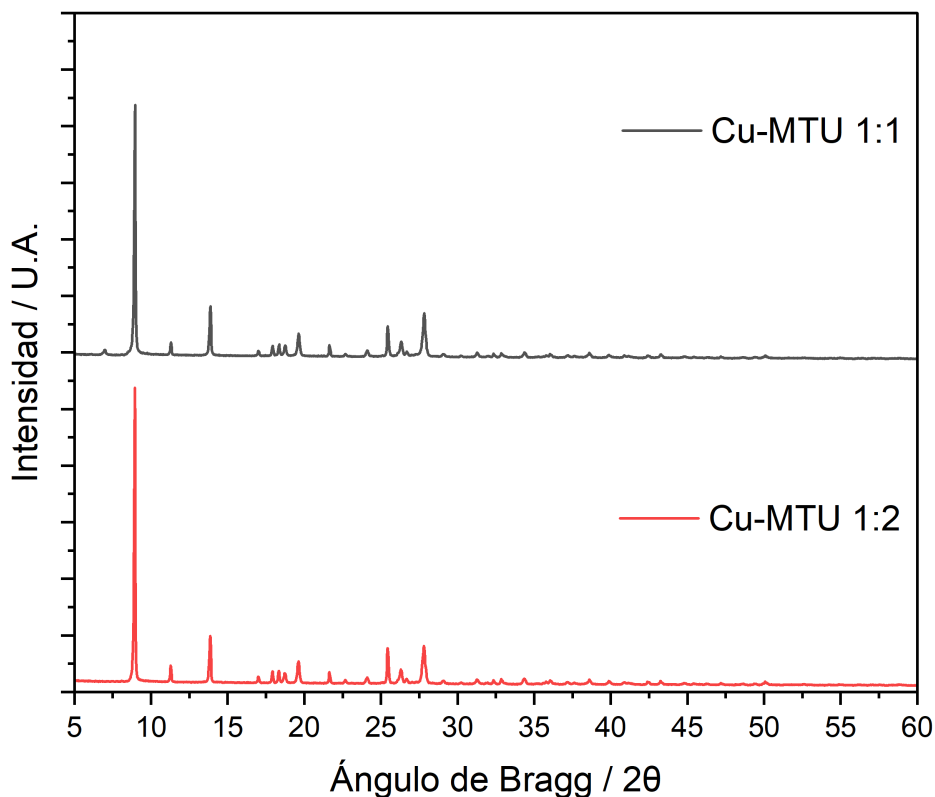
Perfiles de difracción de los sólidos obtenidos en la primera etapa experimental y sus precursores.



Los autores Dobrzańska et al. estudiaron la influencia de la relación metal:ligando en la obtención de complejos de cobre (II) con el ligando 1,3-Bis((1H-imidazol-1-il)metil)benceno, usando difracción de rayos X en monocristal para caracterizar los productos obtenidos bajo relaciones M:L 1:1, 1:4 y 4:1. Este trabajo plantea que la relación M:L puede influir en las geometrías de coordinación y la estabilidad de los productos obtenidos. Empero, no sugieren algún patrón sistemático que explique estos resultados debido a que se obtienen numerosos compuestos, incluso polimorfos concomitantes en un mismo sistema de reacción. En relación con los anterior, los perfiles de difracción en polvo de los sólidos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2 son ampliados en la Figura 5. Los difractogramas presentan picos casi idénticos, exceptuando por una señal en $6.9 2\theta$ presente en el sólido Cu-MTU 1:1. Estos resultados sugieren que existe una diferencia estructural entre los sólidos que se obtienen a partir de estas relaciones M:L.

Figura 5

Difractogramas de los sólidos obtenidos en la primera etapa experimental.



Los difractogramas de las réplicas de los sólidos Cu-MTU 1:1 y 1:2 (Figura 6 y 7) muestran que las señales del compuesto en relación M:L 1:2 concuerdan en todo el rango 2θ , por tanto, la ruta de síntesis es reproducible. En el caso del compuesto en relación M:L 1:1, se presentan intensidades variables en la señal $6,9\ 2\theta$, lo que sugiere la formación de una especie solvatada o incluso la obtención de una mezcla de polimorfos, por tanto, el procedimiento de síntesis no proporciona una ruta reproducible para la obtención de un complejo estable.

Figura 6

Difractogramas de las réplicas de obtención del sólido Cu-MTU 1:1.

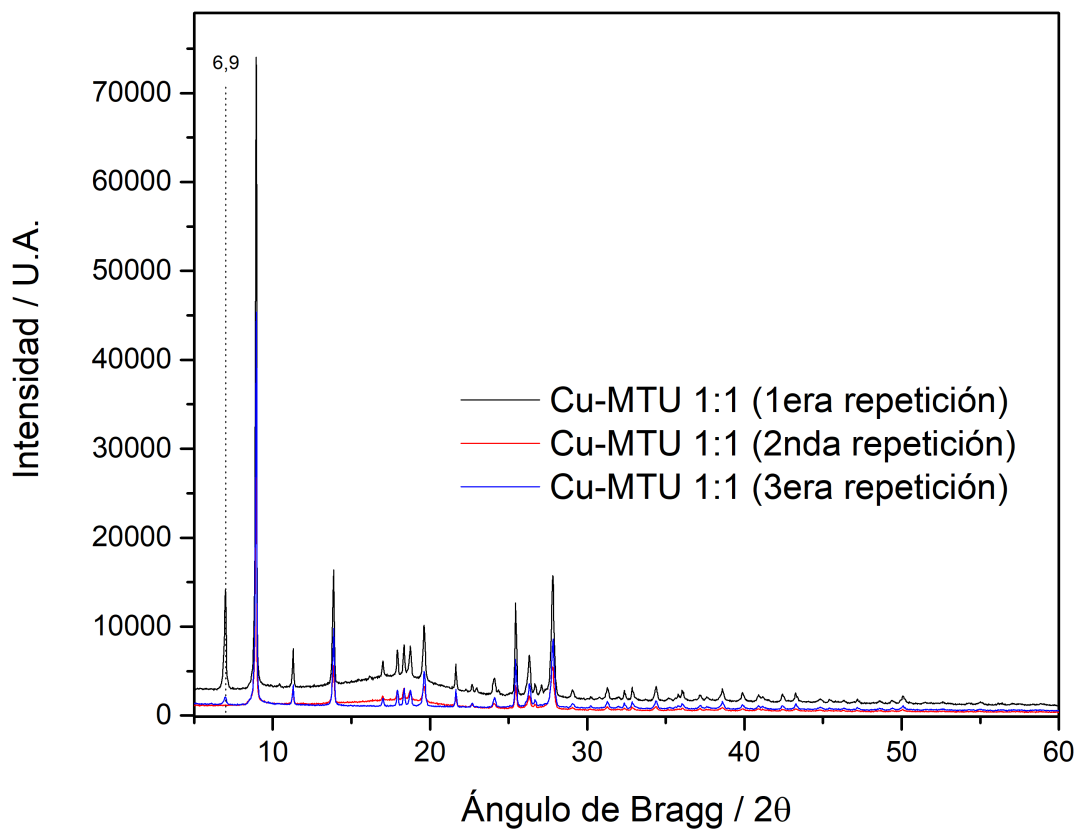
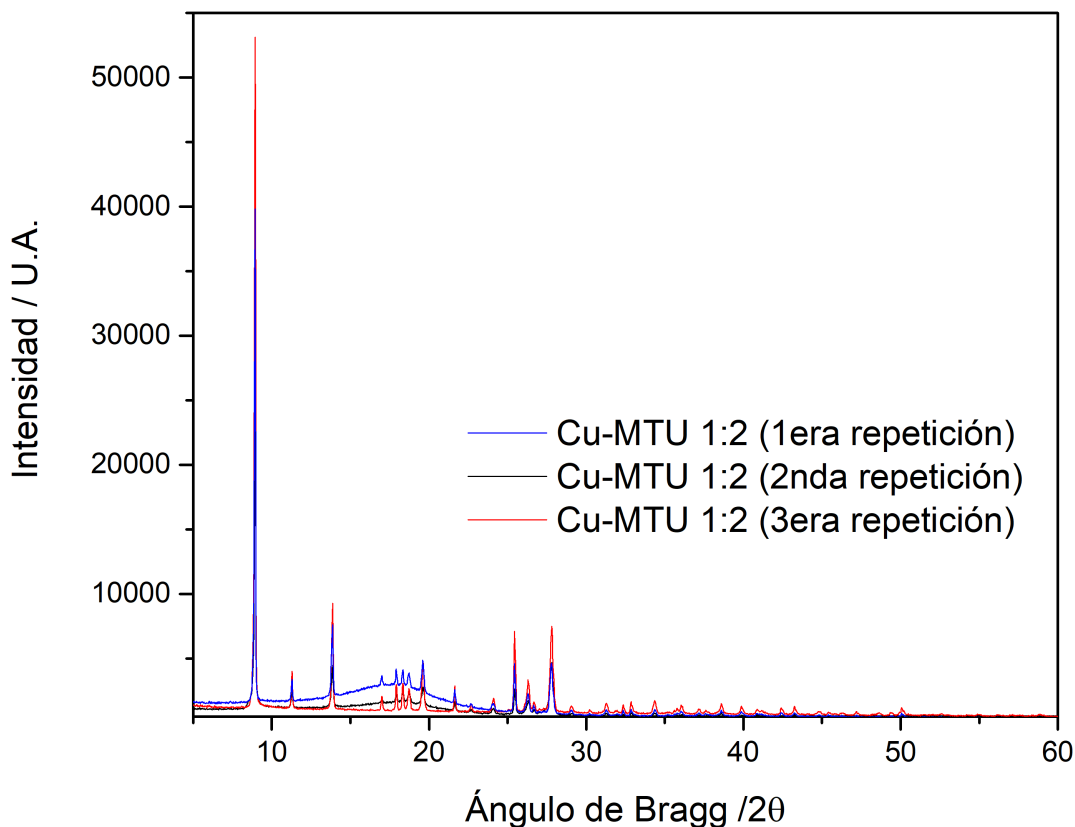


Figura 7

Difractogramas de las réplicas de obtención del sólido Cu-MTU 1:2.



Una búsqueda de los dos difractogramas en el programa PDF-2 no encontró coincidencias con algún patrón de polvo reportado. Por tanto, se realizó la caracterización cristalográfica de ambos sólidos. El indexado de los difractogramas se realizó mediante el programa Conograph, cuyo resultado sugiere que el sólido Cu-MTU 1:1 cristaliza en una celda monoclinica con parámetros de red $a=12,77 \text{ \AA}$, $b=16,67 \text{ \AA}$, $c=7,45 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109,3^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V= 1493,0 \text{ \AA}^3$ y $M_{20}=20$. Por su parte, el sólido Cu-MTU 1:2 cristaliza también en una celda monoclinica con

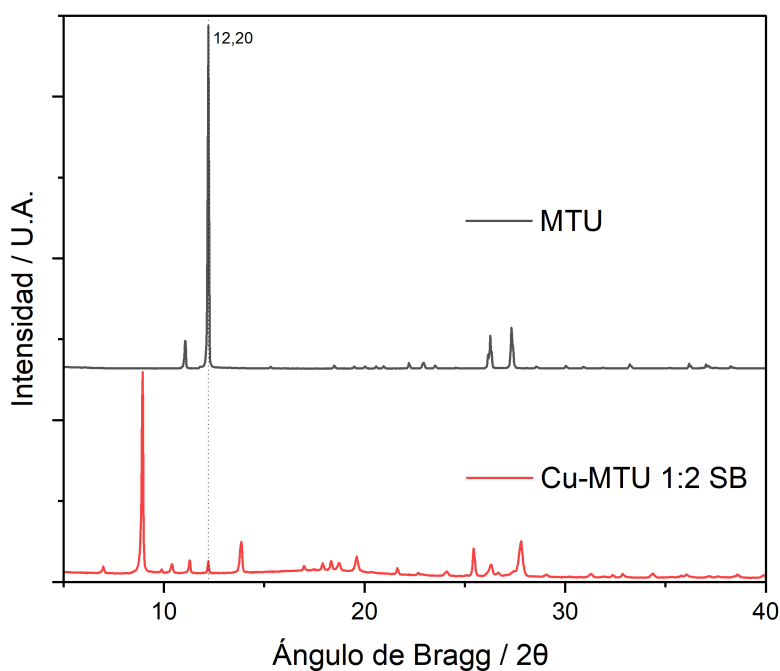
parámetros de red $a=12,75 \text{ \AA}$, $b=16,65 \text{ \AA}$, $c=7,44 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109,7^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1487,9 \text{ \AA}^3$ y $M_{20}=41$.

5.2.2. Perfil de difracción del sólido obtenido en la segunda etapa experimental.

El sólido derivado de esta etapa experimental se nombró como Cu-MTU 1:2 SB (sin base). La comparación entre los difractogramas de dicho sólido y el MTU (Figura 8) muestra que, bajo las condiciones de reacción, existe un exceso de ligando en el producto obtenido, lo cual a su vez sugiere un bajo rendimiento de reacción.

Figura 8

Comparación del difractograma del sólido obtenido en la segunda etapa experimental y el MTU.

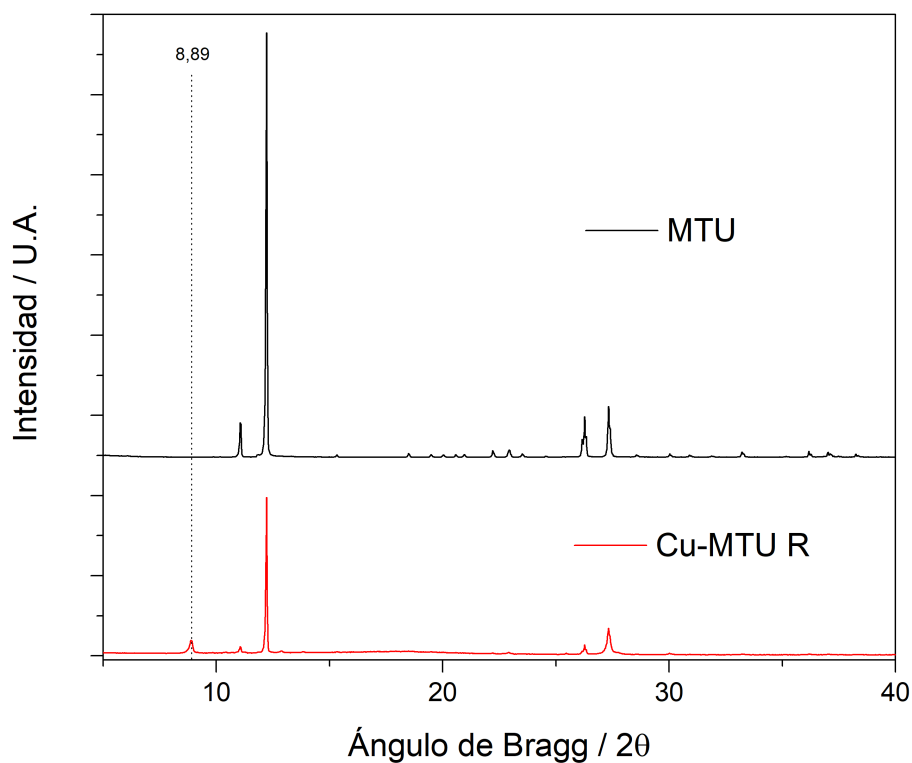


5.2.3. Difractograma del sólido obtenido en la tercera etapa experimental. En

el difractograma del sólido lila-rosado (Cu-MTU R) se aprecian mayoritariamente señales correspondientes al ligando y en menor proporción aparece el pico más intenso, alrededor de $8,89\ 2\theta$, observado en los compuestos amarillos.

Figura 9

Superposición del patrón de difracción del sólido obtenido en la tercera etapa experimental y el MTU.



5.3. Espectroscopia UV-Vis

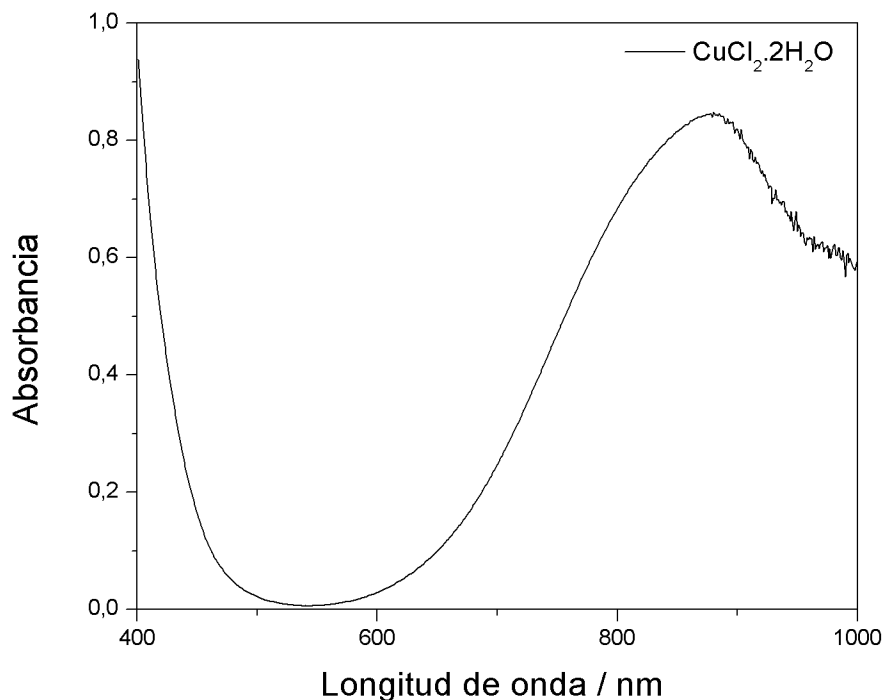
Teniendo en cuenta que los sólidos obtenidos resultaron ser insolubles en agua, pero parcialmente solubles en etanol, los espectros de absorción UV-Vis de los denominados Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2, así como los del ligando (L) y precursor ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presentados en las Figuras 10-12, fueron tomados en etanol.

El espectro UV-Vis de una solución verde intensa correspondiente al precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en etanol se observa en la Figura 10. La banda de absorción que aparece por encima de 600 nm corresponde a transiciones d-d características de soluciones de Cu(II).

Ahora bien, en la Figura 11, al comparar los espectros UV-Vis de los compuestos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2 entre 200-900 nm, se aprecian dos características importantes: la desaparición de la banda de absorción en el visible del precursor metálico ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la ausencia de bandas por encima de los 400 nm. Estas observaciones sugieren la formación de un complejo cobre y MTU con una configuración electrónica d^{10} para el cobre, representada en su forma Cu(I). Esta especie sería el resultado de una posible reacción redox generada durante la síntesis, tal como se discutirá más adelante.

Figura 10

Espectro UV-Vis del precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Es relevante detallar los espectros UV-Vis de los sólidos Cu-MTU y sus precursores en el rango 200-400 nm (Figura 12), debido a que en esta zona pueden presentarse transiciones de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) y metal-ligando (MLCT). En este análisis, se resalta que fue encontrada una nueva banda en los espectros de los sólidos amarillos con un máximo de absorción cercano a los 232 nm y que dicha señal no está presente ni en el espectro del ligando ni en el de la sal de cobre, por lo tanto, en el presente trabajo se postula como una banda de transferencia de carga, que refleja la formación del complejo.

Figura 11

Comparación de los espectros UV-Vis de los sólidos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2.

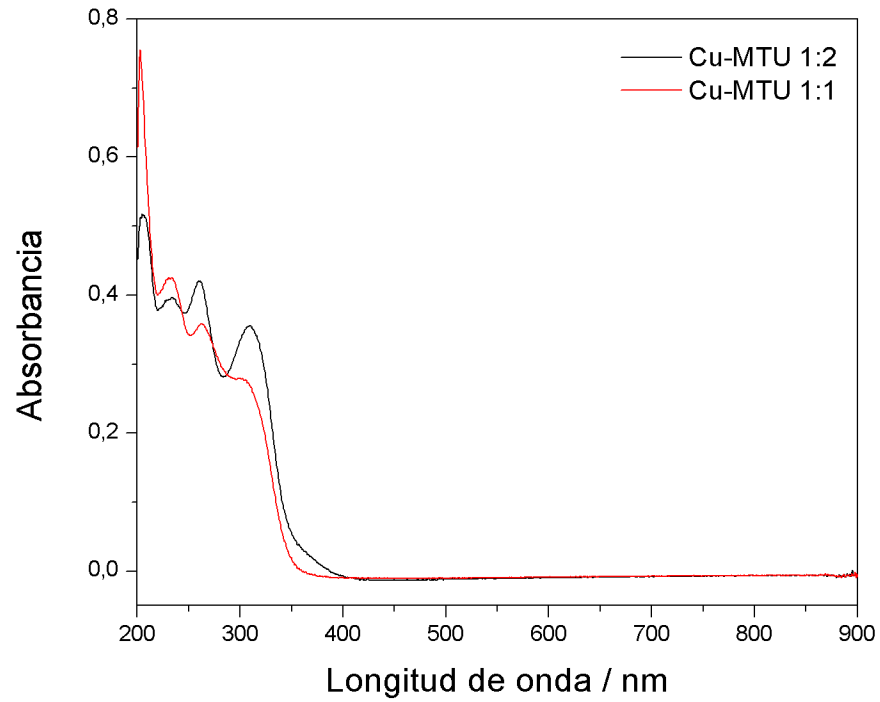
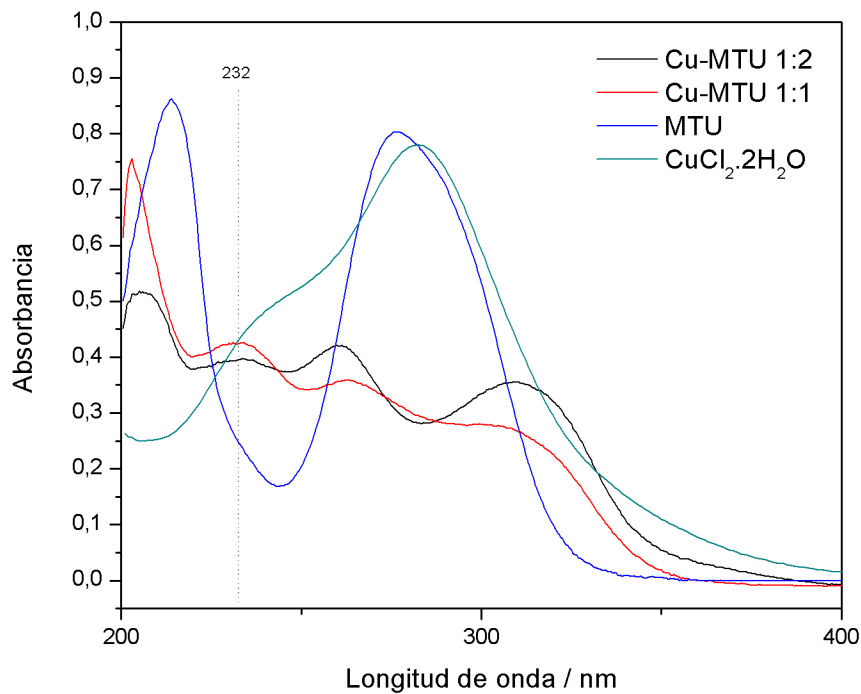


Figura 12

Comparación de los espectros UV-Vis de los sólidos Cu-MTU 1:1 y Cu-MTU 1:2 y sus precursores.

**5.4. XPS**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial, que en el presente trabajo fue utilizada con el propósito de estudiar la composición elemental, el número de oxidación del cobre y tentativamente los modos de coordinación metal- ligando de la superficie de los compuestos preparados. Este último aspecto, se abordó a través de la comparación de los espectros de los complejos con el del ligando.

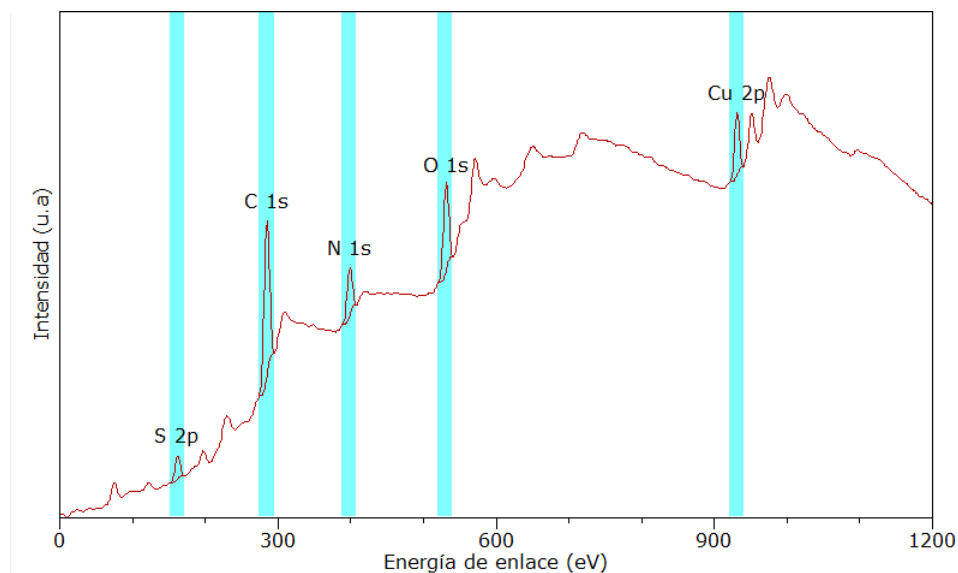
Para la calibración de la escala de energías de enlace se utilizó como referencia la señal del carbono adventicio C 1s a 284.8 eV, lo que permitió garantizar la adecuada alineación de los espectros. El tratamiento de los datos se realizó con el programa CasaXPS en modo demostración, lo cual limitó el proceso de descomposición de espectros.

En la Figura 13 se presenta el espectro general de inspección o sondeo del compuesto Cu-MTU 1:2, en el cual aparecen las señales correspondientes a los estados electrónicos de los elementos involucrados en la preparación de los sólidos, es decir, Cu 2p, C 1s, O 1s, N 1s, y S 2p; también se observa la señal del cloro 2p alrededor de los 200 eV.

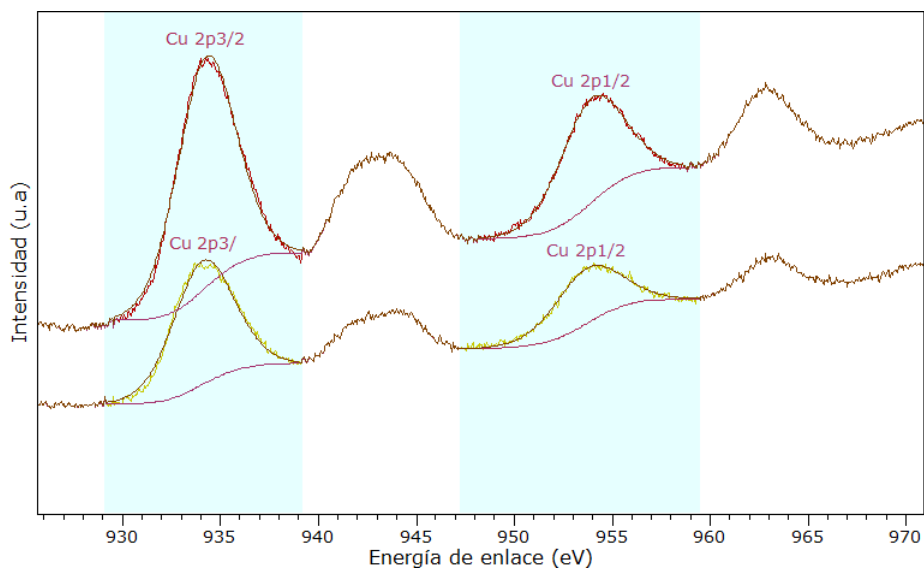
Así mismo, con el fin de estudiar el estado de oxidación del cobre en los sólidos Cu-MTU 1:2, se analizaron óxidos de cobre Cu(I) y Cu(II) comerciales (marca Merck), los cuales se muestran en la Figura 14.

Figura 13

Espectro XPS del compuesto Cu-MTU 1:2.

**Figura 14**

Espectros XPS de alta resolución de los óxidos de cobre comerciales: Cu₂O (amarillo), CuO (rojo), indicando las regiones Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}.



La región Cu 2p se caracteriza por la presencia de un doblete espín-orbital, las llamadas

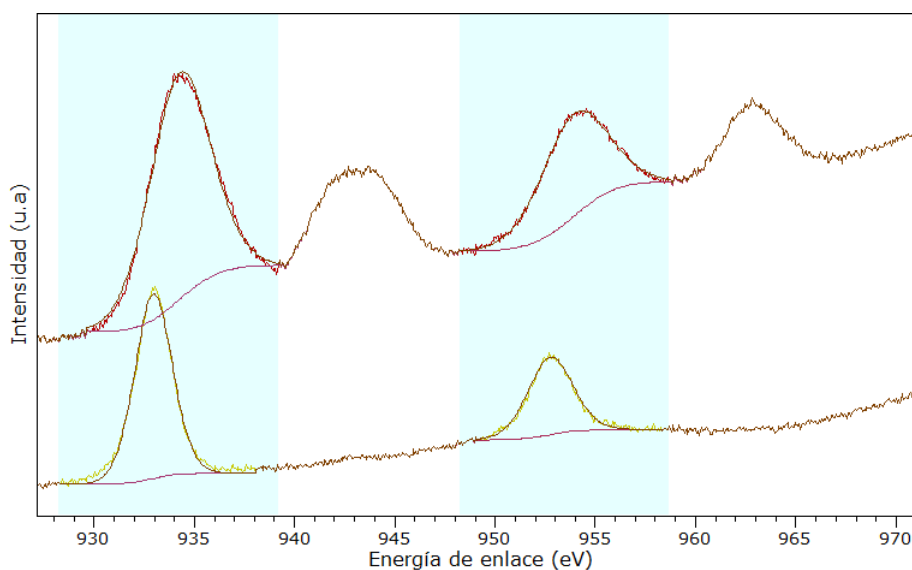
líneas Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$, con energías de enlace de 953-954 eV y 933-934 eV, dependiendo del estado oxidación del cobre. Dado que los picos Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$, están bien separados, generalmente es analizada y reportada la porción Cu $2p_{3/2}$ del espectro de Cu 2p. Adicionalmente, la presencia de señales satélites asociadas con procesos de excitación o agitación multielectrónica, en los que parte de la energía del fotoelectrón emitido se emplea para permitir que un electrón de valencia se excite a estados desocupados en la banda de conducción, son característicos de ciertos estados electrónicos. Los picos satélites, por ejemplo, se observan en los espectros del Cu 2p debido a la presencia de electrones desapareados en los orbitales 3d. Para el Cu(I), que tiene una capa 3d cerrada, no aparece el efecto de desdoblamiento de multipletes. Mientras, el Cu(II) al tener una capa d abierta ($3d^9$), es propenso a este desdoblamiento. La presencia de un satélite significativo alrededor de 9 eV por encima de la línea principal de fotoemisión es en consecuencia característica de los estados $3d^9$ y se debe al desdoblamiento de multipletes en el estado final $2p^5 3d^9$. En la Figura 14 se muestran las señales del cobre 2p de los óxidos CuO y Cu₂O, en las cuales se reconocen las componentes principales del Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$ alrededor de 934.3 eV y 953.9 eV, con sus respectivos satélites de alta energía. Es evidente que las características espectrales para el Cu₂O (curva 1) y CuO (curva 2) resultan prácticamente indistinguibles, lo cual sugiere que el cobre en la superficie de los dos óxidos comerciales está predominantemente en estado Cu(II).

Ahora bien, el espectro XPS de alta resolución del Cu 2p para el complejo Cu-MTU 1:2 es presentado en la Figura 15. No se incluye el espectro correspondiente al Cu-MTU 1:1, ya que resultó similar al del complejo Cu-MTU 1:2, mientras es incluido el espectro del CuO comercial.

Acorde con la literatura consultada (Thomas and Weser (1977)), en la región Cu 2p donde aparece el doblete espín-orbital Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2}, para el estado de oxidación del Cu(I), energías de enlace de 952 eV y 932 eV, respectivamente, es decir, un ΔE de 20 eV, así como la ausencia de las señales satélites típicas del Cu(II), son indicativos del cobre bajo la forma de Cu(I).

Figura 15

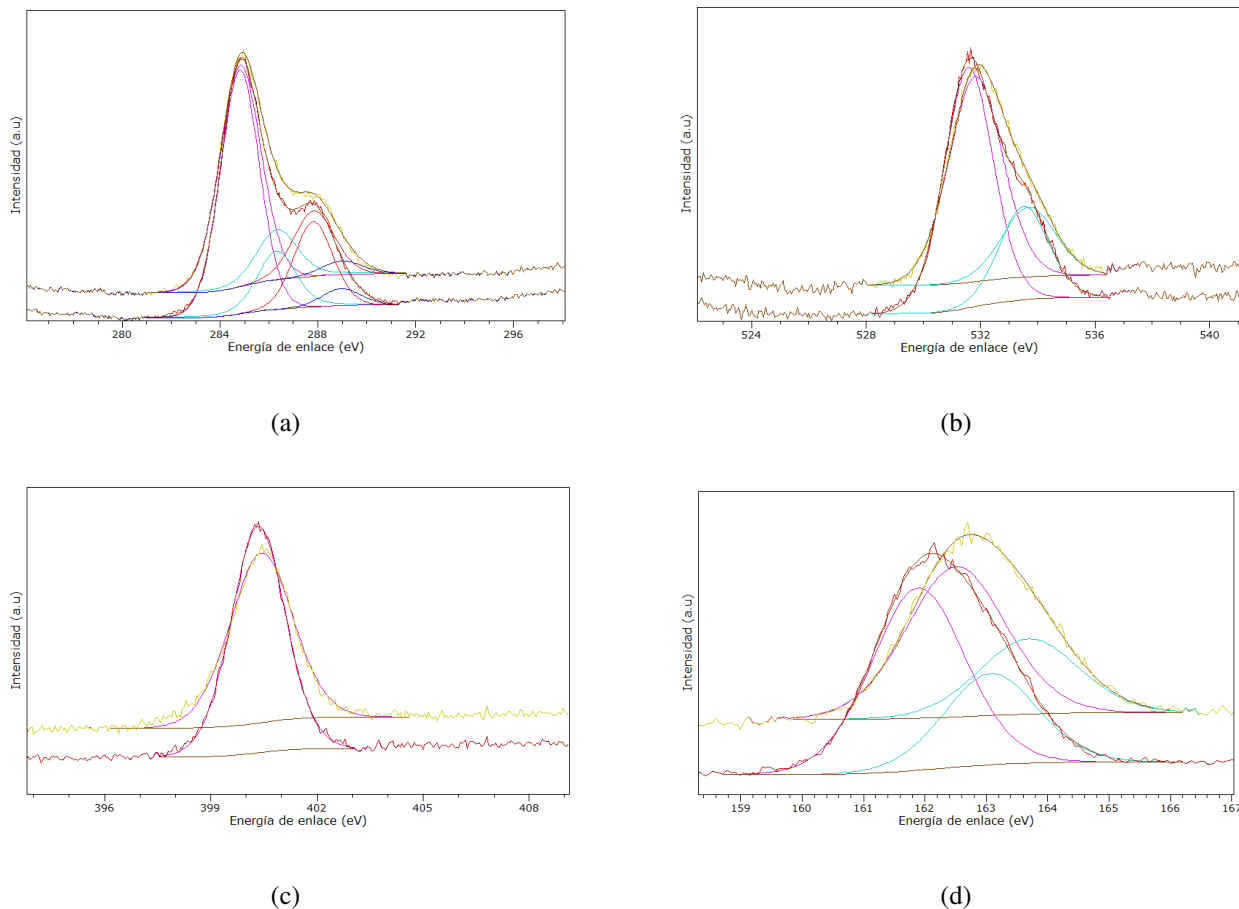
Comparación de los espectros XPS Cu 2p del Cu-MTU 1:2 (amarillo) y CuO (rojo).



Los espectros de alta resolución de las regiones C 1s, O 1s, N 1s y S 2p del complejo Cu-MTU 1:2 y del ligando son mostrados en la Figura 16. Estas señales no fueron sometidas a un proceso de deconvolución exhaustivo. El espectro C 1s del complejo Cu-MTU 1:2 casi que se superpone con el del ligando, mientras que las señales de N, O y S, presentan diferencias que se han más significativas según O-N<S.

Figura 16

Comparación de los espectros XPS de alta resolución para las regiones C 1s, O 1s, N 1s y S 2p del complejo Cu-MTU 1:2 (amarillo) y ligando MTU (rojo).



Comparando las señales O 1s y N 1s del complejo y del ligando, se aprecia un sutil desplazamiento (ΔE del orden de 0.2 eV) hacia mayores energías. Entretanto, la señal 2p del azufre (separación del doblete $2p_{3/2} - 2p_{1/2} = 1.18$ eV) en el compuesto Cu-MTU 1:2, se ve desliza casi 0.7 eV por encima del ligando que aparece a 161 eV. Es bien conocido, que el incremento o decremento en las energías de enlace en el espectro XPS, refleja la interacción metal-ligando en los complejos, debido a cambios en las densidades electrónicas de las especies involucradas. El aumento en la

energía de enlace de los electrones del cobre de los átomos coordinados al metal es esperado en los ligandos donadores de electrones después de coordinación, tal como se observa en este caso para el azufre.

Las energías de enlace y el componente al cual pertenecen son tabulados en la Tabla 3.

Tabla 3

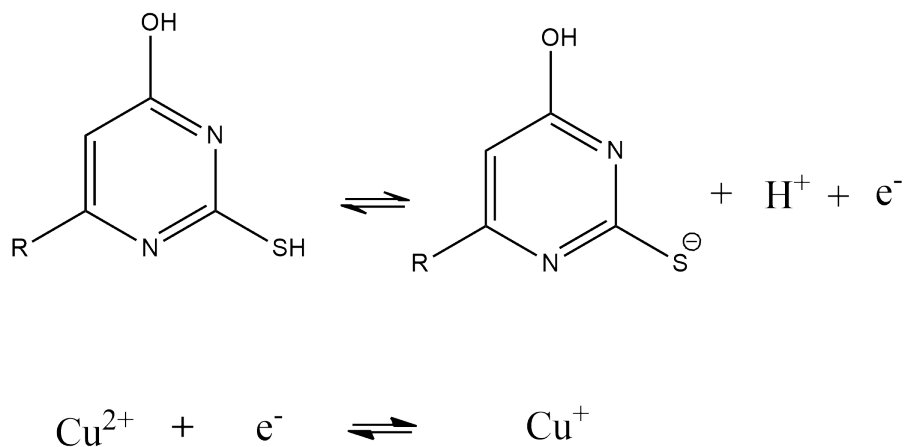
Energías de enlace (eV) para compuestos de referencia y el complejo Cu-MTU.

Elemento	Region	Nivel	Cu ₂ O	CuO	Cu-MTU 1:2
Cu	2p	2p _{3/2}	934.1	934.3	932.9
		2p _{1/2}	953.7	953.9	952.8
C	1s				284.8
					286.0
					287.1
					288.3
O	1s				531.8
					533.7
N	1s				400.4
S	2p	2p _{3/2}			162.5
		2p _{1/2}			163.7

Los autores Thomas and Weser estudiaron mediante XPS los números de oxidación en complejos de cobre con ligandos tiouracilos, evidenciando predominantemente complejos de Cu(I) bajo la siguiente reacción de óxido-reducción (simplificada) (Figura 16).

Figura 17

Reacción simplificada de la reducción del Cu(II) en interacción con tiouracilos.



5.5. Espectroscopia FT-IR y Raman

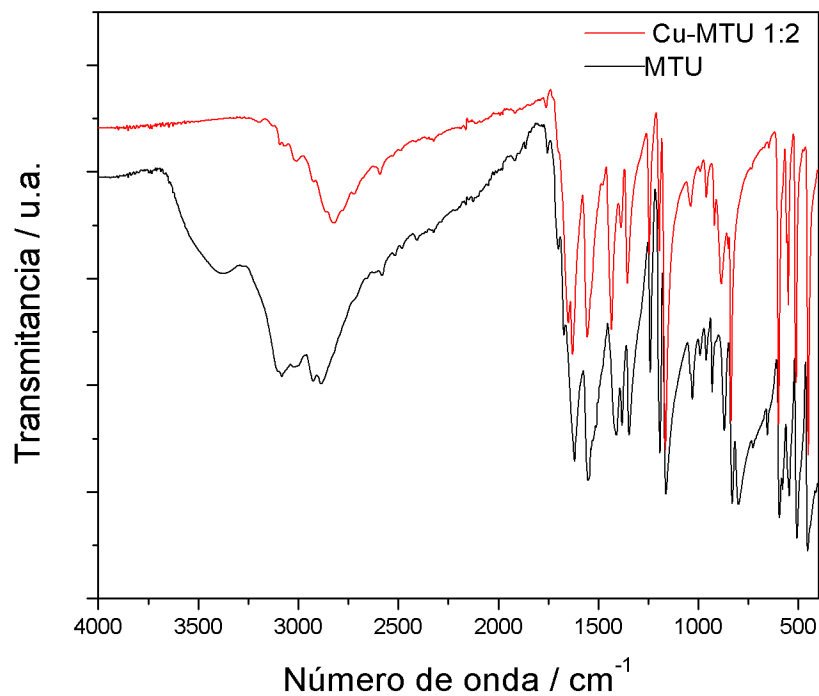
5.5.1. Espectroscopia IR. El espectro infrarrojo del ligando MTU fue tomado en estado sólido. En este estado de agregación, el tautómero más estable es el uracilo, tal como exponen los autores Grosmaire and Delarbre. En dicho trabajo investigativo se asignaron las frecuencias de vibración en infrarrojo y Raman de los enlaces intramoleculares en el MTU mediante desplazamientos en los espectros vibracionales posterior a la deuteración. Estos resultados permitieron relacionar cada señal del espectro IR del ligando con la vibración relacionada.

Simultáneamente, se tomó el espectro IR del compuesto Cu-MTU 1:2 para analizar posibles desplazamientos en las vibraciones de enlace, además de la ausencia o presencia de nuevas señales. La comparación de estos espectros se observa en la Figura 18 y su relación con las vibraciones asociadas se realizó etiquetando arbitrariamente cada átomo del ligando MTU (Figura 18) para facilitar la identificación de átomos que están presentes más de una vez en la molécula, como el

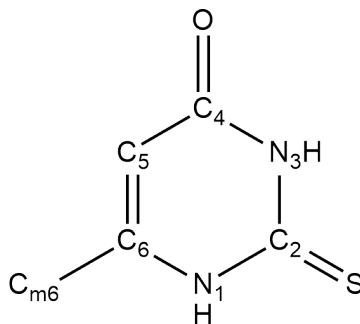
nitrógeno y el carbono.

Figura 18

Espectro IR del sólido Cu-MTU 1:2 y el ligando MTU.

**Figura 19**

Estructura del tautómero uracilo con etiquetado atómico arbitrario.



La superposición de los espectros IR del MTU y el Cu-MTU 1:2 se observan en las Figura 20, 21 y 22. Estos resultados se resumen en la Tabla 4 y 5.

Figura 20

Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango $900-400\text{ cm}^{-1}$).

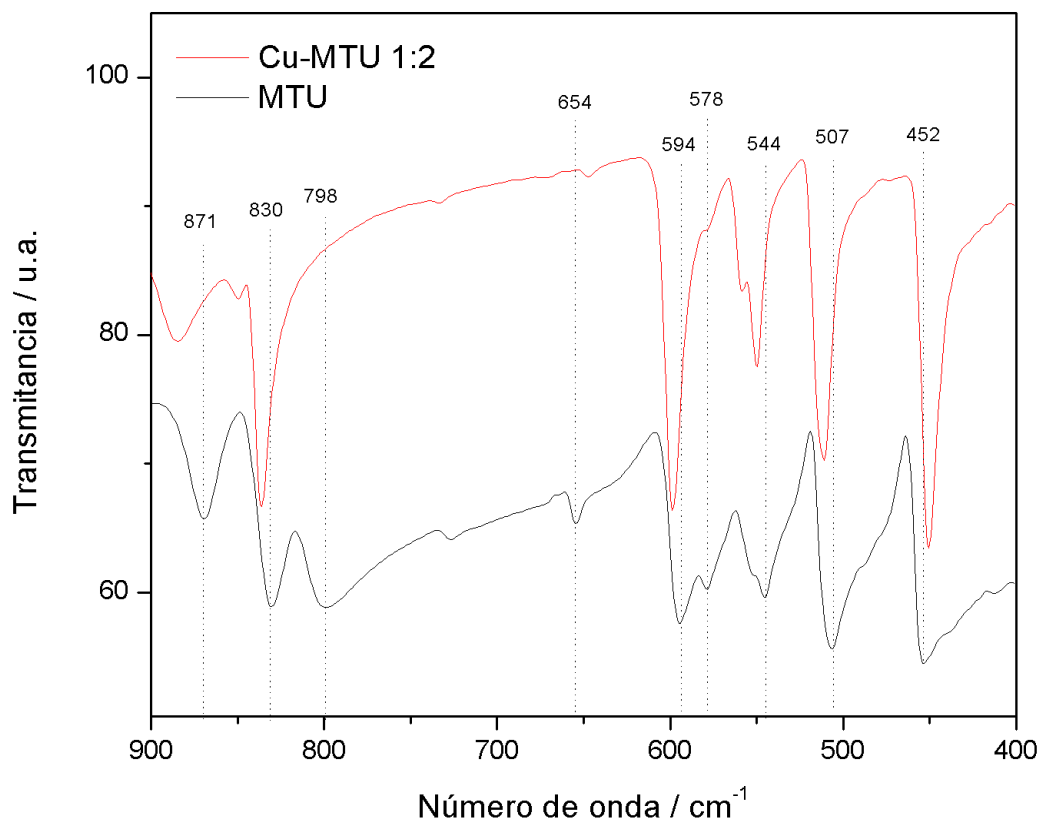


Figura 21

Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango $1390\text{-}900\text{ cm}^{-1}$).

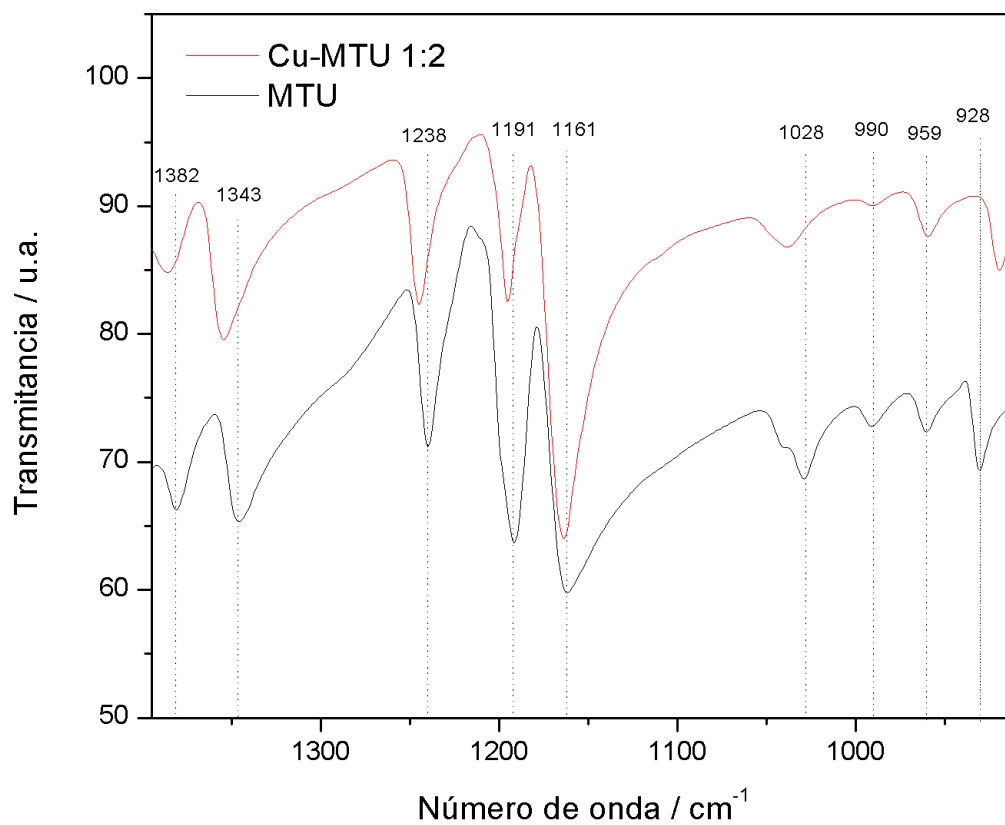


Figura 22

Comparación de los espectros infrarrojos del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango $3200-1390\text{ cm}^{-1}$).

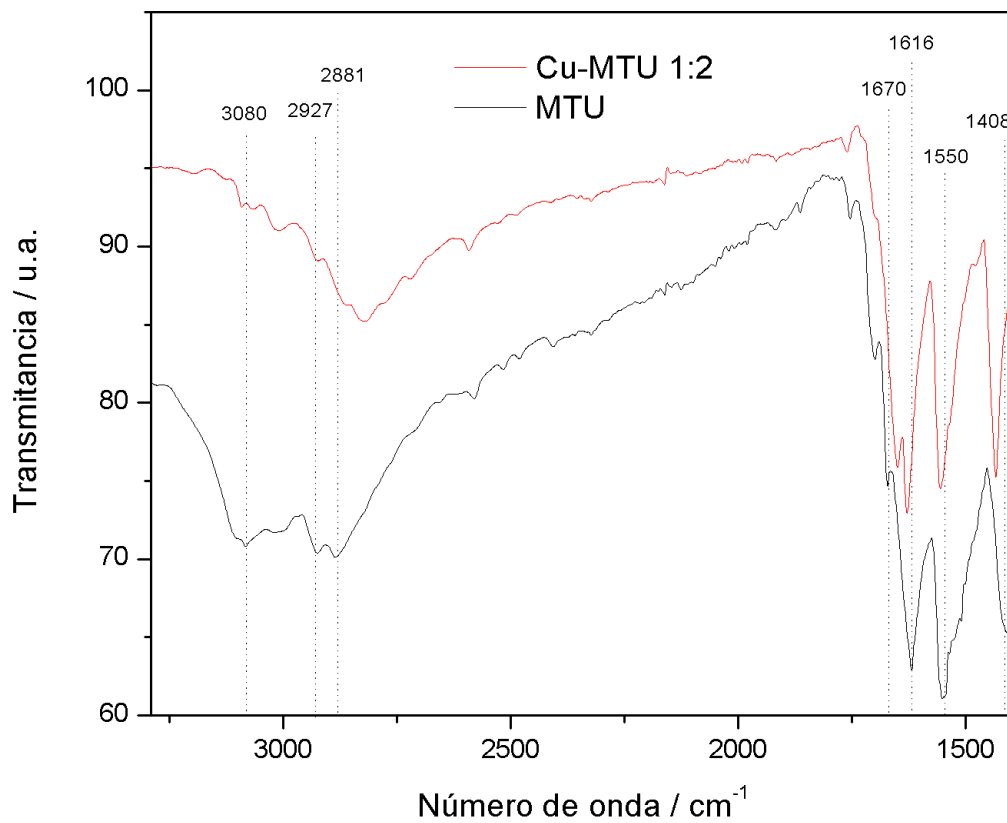


Tabla 4

Comparación de las vibraciones moleculares en IR del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 1). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.

Señal (cm^{-1})	Vibración en MTU	Cambio en la señal del complejo
452	$\delta\text{C}_2=\text{S}$	Desplazamiento batocrómico
508	$\delta\text{C}_4=\text{O}$	Desplazamiento hipsocrómico
552	$\delta(\text{anillo})$	Se mantiene
578	$\gamma(\text{anillo})$	Disminución de intensidad
594	Vibración del anillo	desplazamiento hipsocrómico
654	$\gamma(\text{anillo})$	Desplazamiento batocrómico
798	$\delta(\text{anillo})$	Desaparece
830	$\gamma\text{C}_4=\text{O}$	Desplazamiento hipsocrómico
871	$\gamma\text{C}_2=\text{S}$	Desplazamiento hipsocrómico
928	$\delta(\text{anillo})$	Desplazamiento batocrómico
959	$\gamma\text{N}_3-\text{H}$ y $\gamma\text{C}_5-\text{H}$	Se mantiene
990	$\delta(\text{anillo})$	Disminución de intensidad
1028	$r\text{CH}_3$	Desplazamiento hipsocrómico
1161	$\nu\text{C}_2=\text{S}$	Desplazamiento hipsocrómico

Tabla 5

Comparación de las vibraciones moleculares en IR del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 2). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.

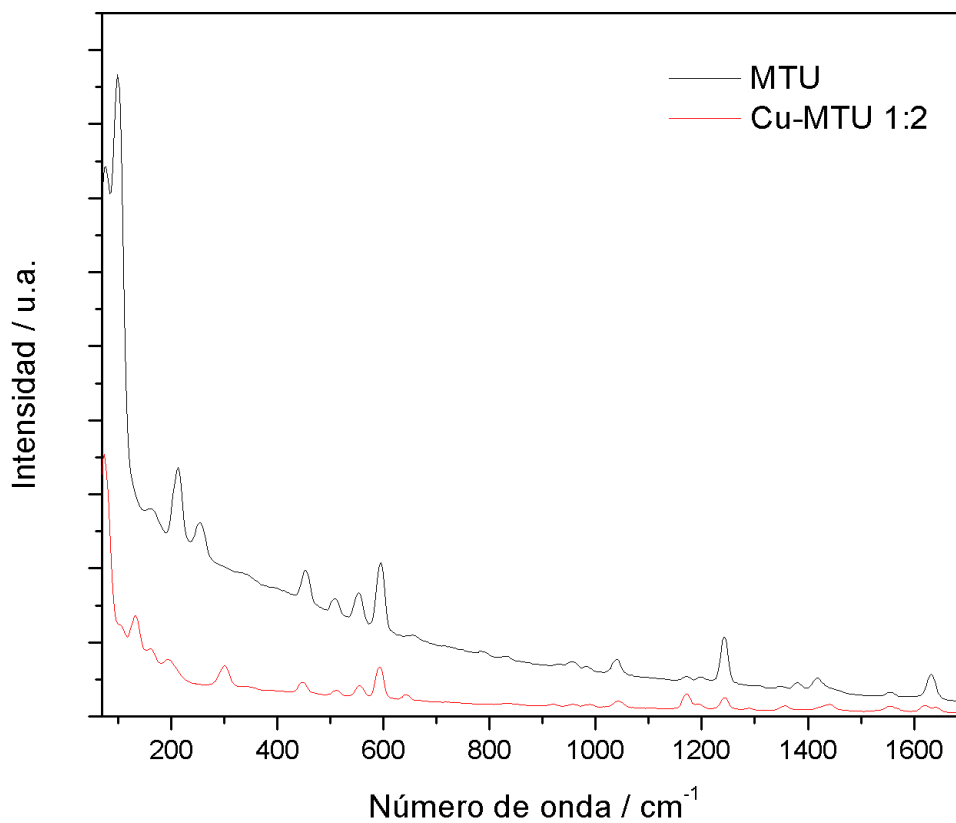
Señal (cm^{-1})	Vibración en MTU	Cambio en la señal del complejo
1191	$\nu(\text{anillo})$	Disminución intensidad
1238	$\nu(\text{anillo})$	Desplazamiento hipsocrómico
1343	$\nu(\text{anillo})$	Desplazamiento hipsocrómico
1382	$\delta_s\text{CH}_3$	Disminución de intensidad
1408	$\delta(\text{N}_3\text{H})$	Desplazamiento hipsocrómico
1550	$\nu(\text{anillo})$	Desplazamiento hipsocrómico
1616	$\nu(\text{C}_5=\text{C}_6=\text{O})$	Desplazamiento hipsocrómico
1670	$\nu(\text{C}_4=\text{O})$	Desplazamiento batocrómico
2881	Bandas de combinación	Desaparece
2927 y 3010	$\nu(\text{CH}_3)$	Disminución de intensidad
3080	$\nu(\text{C}_5\text{H})$	Disminución de intensidad
3120	$\nu(\text{N}_3\text{H})$	No aparece
3180	$\nu(\text{N}_1\text{H})$	No aparece

Los desplazamientos y cambios en la intensidad de las señales IR del ligando en el complejo muestran como se ve afectado el momento dipolar de los enlaces cuando se forman nuevos enlaces, en este caso en particular, enlaces covalentes coordinados. Para los enlaces Cu=S y Cu=O, se observan simultáneamente desplazamientos batocrómicos e hipsocrómicos, relacionados con el debilitamiento o fortalecimiento (respectivamente) de las vibraciones causadas por la coordinación del ligando con el cobre. Para la vibración N₃H se observa un desplazamiento hipsocrómico, mostrando que el enlace N₃H sigue presente en el complejo, descartando así que este nitrógeno se desprotona y se coordina con el cobre. Las vibraciones de estiramiento del N₃H y N₁H se reportan en 3120 y 3180 cm⁻¹ respectivamente, no obstante, no se observan en el espectro infrarrojo del ligando ni del complejo.

5.5.2. Espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman es una técnica de gran utilidad en el estudio de vibraciones moleculares debido que puede complementar la espectroscopia infrarroja, mostrando bandas que pueden estar ausentes o poco intensas en IR. En este contexto, se tomaron los espectros Raman en estado sólido del ligando MTU y el sólido Cu-MTU 1:2 (Figura 23). Posterior a los 1700 cm⁻¹ no se observan señales, posiblemente por un problema instrumental en la adquisición de los datos.

Figura 23

Espectro Raman del MTU y el Cu-MTU 1:2.



La correlación de las señales se presentan en las figuras 24 y 25 y sus comparaciones se resumen en la Tabla 6.

Figura 24

Comparación de los espectros Raman del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 70–700 cm^{-1}).

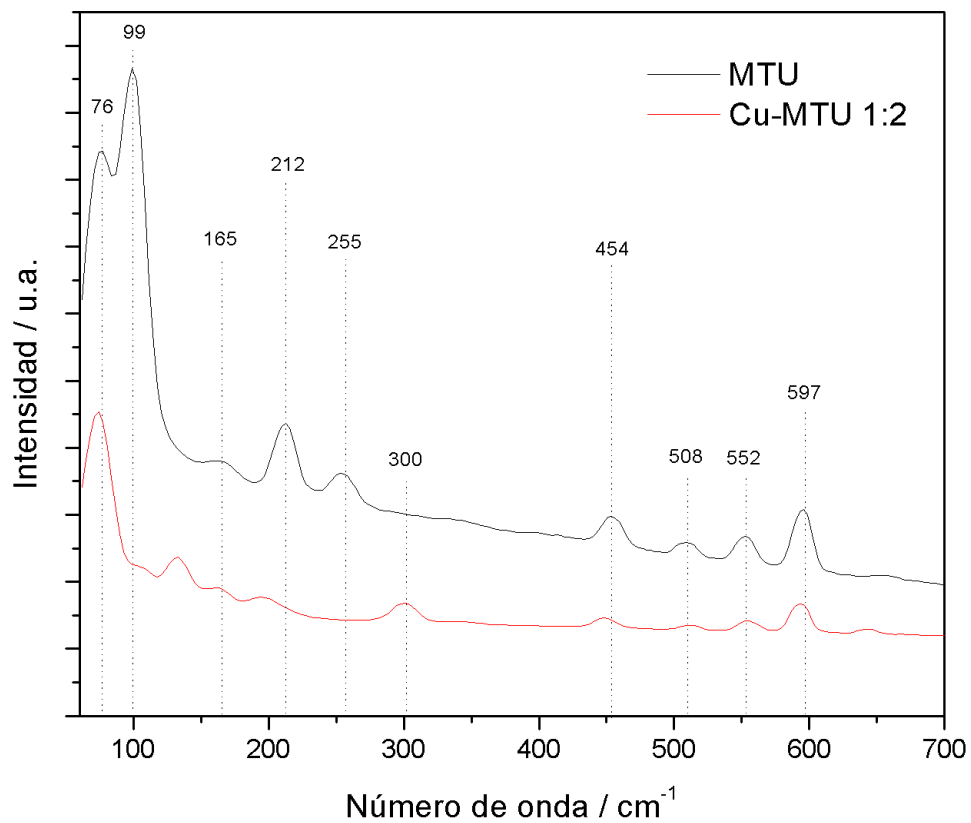


Figura 25

Comparación de los espectros Raman del MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (Rango 700–1700 cm^{-1}).

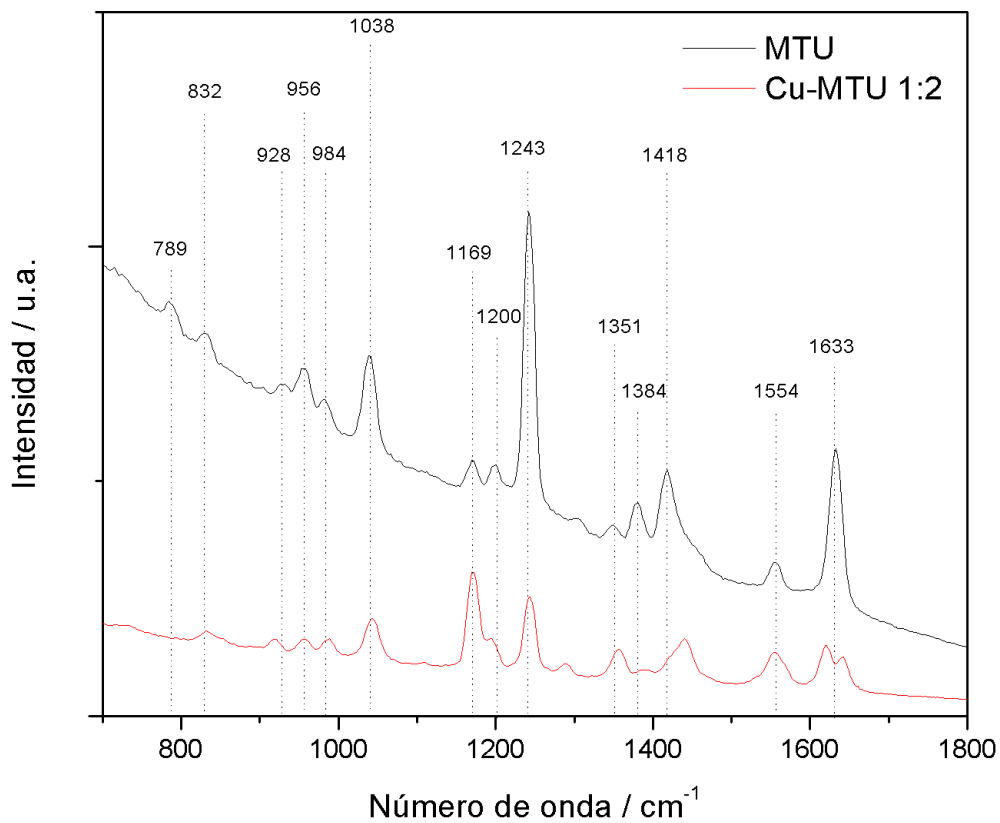


Tabla 6

Comparación de las vibraciones moleculares en Raman del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 1). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.

Señal (cm^{-1})	Vibración en MTU	Cambio en la señal del complejo
76	No reportada	Se mantiene
99	No reportada	Desaparece
165	τ CH ₃	Se mantiene
212	γ C-CH ₃	Desplazamiento batocrómico
255	δ C-CH ₃	Desaparece
454	δ C=S	Desplazamiento batocrómico
508	δ C=O	Disminución de intensidad
552	δ anillo	Disminución de intensidad
597	Respiración del anillo	Disminución de intensidad
789	γ (N ₁ H)	Desaparece
832	γ C=O	Disminución intensidad

Tabla 7

Comparación de las vibraciones moleculares en Raman del ligando MTU y el compuesto Cu-MTU 1:2 (parte 2). Abreviación de las vibraciones: ν , estiramiento; δ , flexión; γ , deformación fuera del plano; r , balanceo; Los subíndices s y as denotan modos simétricos y antisimétricos, respectivamente.

Señal (cm^{-1})	Vibración en MTU	Cambio en la señal del complejo
926	δ anillo	Desplazamiento batocrómico
956	$\gamma\text{N}_3\text{H}$ $\gamma\text{C}_5\text{H}$	Disminución de intensidad
984	No reportada	Se mantiene
1038	ν Ring	Disminución de intensidad
1170	ν C=S	Aumento de intensidad
1243	ν Ring	Disminución de intensidad
1351	ν Ring	Aumento de intensidad
1384	δ CH_3	Desaparece
1418	$\delta_{as}(\text{N}_3\text{H})$	Desplazamiento hipso-crómico
1554	ν Ring	Se mantiene
1633	ν C=O y ν C=C ₄	División de la señal y disminución de la intensidad

En la superposición de los espectros Raman se observa una nueva señal en 300cm^{-1} ;

diversos autores han estudiado las señales Raman asociadas al enlace Cu(I)-S (REF), dando un rango estimado entre 200 a 400 cm^{-1} . Esta nueva señal podría estar relacionada con esta vibración, sugiriendo el enlace Cu-S. Además, se observa la desaparición de la vibración en 454 cm^{-1} ocurre un desplazamiento batocrómico y una disminución de la intensidad de la señal asociada con la vibración $\delta\text{C}=\text{S}$, esto puede indicar un cambio en la polarización del enlace entre el azufre y el carbono por el nuevo enlace Cu-S. También se observa la desaparición de la señal en 789 cm^{-1} , relacionada con la vibración γ (N_1H), lo que sugiere que este nitrógeno se desprotona, por tanto puede estar coordinado con el cobre.

5.5.3. Análisis elemental. Continuando con la caracterización del complejo, se utilizó el análisis elemental CHNS para estudiar la composición elemental y la fórmula empírica del sólido. El uso del compuesto orgánico sulfanilamida ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) como patrón indicó que el ensayo cuantitativo presenta un porcentaje de error para el carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de 0.1, 0.1, 0.6 y 0.002 % respectivamente, mostrando confiabilidad en el uso de la técnica.

Para el caso del sólido Cu-MTU 1:2, los ensayos se realizaron por triplicado, dando en promedio un porcentaje atómico de C 30.1 %, N 14.1 %, H 3.8 % y S 16.0 %. Para complementar estos resultados, fue necesario conocer el porcentaje másico del cobre en el complejo, tal como se discutará en la siguiente sesión.

5.5.4. Absorción atómica. La cuantificación del cobre en el compuesto Cu-MTU 1:2 se realizó mediante la técnica de absorción atómica, luego de eliminar todo material orgánico del complejo mediante una digestión ácida. Continuando, se desarrolló una curva de calibración con una solución patrón de cobre, partiendo con una solución blanco de agua tipo I, y 5 soluciones de 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm y 8 ppm de cobre. Esta recta se relaciona con la ecuación $Y = 0,10199x + 0,0134$, donde Y representa la absorbancia y x la concentración de cobre de las soluciones en partes por millón; esta curva de calibración tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9990.

Al tomar la absorbancia de la solución sometida a digestión (0.326) y ajustarla en la ecuación de la recta, se encontró que esta solución tenía una concentración de cobre de 3.07 ppm. La cantidad en gramos del sólido Cu-MTU 1:2 en la solución problema fue medido con anterioridad, por tanto, usando la fórmula de dilución y cálculos porcentuales se encontró que el porcentaje de cobre en el compuesto es de 16.0%. A partir de este resultado y en conjunto con los datos obtenidos por análisis elemental, se realizaron estimaciones de distintas fórmulas empíricas, proponiendo así la composición elemental $\text{Cu}(\text{MTU})_2(\text{Cl})$. En la Tabla 8 se resumen los porcentajes nominales teóricos de la composición elemental propuesta y los obtenidos experimentalmente.

Tabla 8

Porcentajes máxicos nominales y experimentales del sólido Cu-MTU 1:2.(N.D.: No determinado)

Elemento	Porcentaje máxico nominal (%)	porcentaje máxico experimental (%)
Cu	16.58	16.00
C	31.33	30.05
H	3.16	3.80
N	14.61	14.06
S	16.73	16.02
O	8.34	N.D.

6. Conclusiones

Los resultados sugieren que las condiciones experimentales en la primera etapa de síntesis suministran una ruta de síntesis reproducible para la obtención de un compuesto de coordinación de cobre y el ligando 6-metil-2-tiouracilo. Por otra parte, se constató que el cambio de parámetros de reacción como el pH, la relación metal-ligando y la temperatura provocan la obtención de sólidos con propiedades fisicoquímicas variables.

La correlación de la información suministrada por las técnicas instrumentales usadas en este trabajo investigativo permitieron proponer la fórmula empírica $\text{Cu}(\text{MTU})_2(\text{Cl})$ para el compuesto Cu-MTU 1:2, no obstante, se requiere estudios más profundos de la interacción de los átomos del ligando con el centro metálico; estas interacciones se pueden abordar mediante resonancia magnética nuclear, en apoyo con difracción de rayos X en polvo para proporcionar una caracterización estructural más completa del compuesto de coordinación.

Referencias bibliográficas

- Baek, M.-C., Jung, B., Kang, H., Lee, H.-S., and Bae, J.-S. (2015). Novel insight into drug repositioning: Methylthiouracil as a case in point. *Pharmacological Research*, 99:185–193.
- Bartyzel, A., Cristóvão, B., and Łyszczek, R. (2020). Crystal Structure and Thermal Studies of Coordination Compounds. *Crystals*, 10(12).
- Basolo, F., Johnson, R., and Busch, R. (1980). *Química compuestos de coordinación*. Reverté.
- Conry, R. R. (2006). Copper: Inorganic & Coordination Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. [_eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0470862106.ia052](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0470862106.ia052).
- Constable, E. C. (2021). 1.01 - a short history of coordination compounds: The journey from plant extracts to the present day. In Constable, E. C., Parkin, G., and Que Jr, L., editors, *Comprehensive Coordination Chemistry III*, pages 1–24. Elsevier, Oxford.
- Cotton, F. and Wilkinson, G. (2005). *Química inorgánica avanzada*. Limusa.
- Dobrzańska, L., Kleinhans, D. J., and Barbour, L. J. (2008). Influence of the metal-to-ligand ratio on the formation of metal organic complexes. *New J. Chem.*, 32:813–819.
- Frąckowiak, E., Płatek-Mielczarek, A., Piwek, J., and Fic, K. (2022). *Chapter Five - Advanced characterization techniques for electrochemical capacitors*, volume 79 of *Advances in Inorganic Chemistry*. Academic Press. ISSN: 0898-8838.

- Grosmaire, L. and Delarbre, J.-L. (2012). Vibrational spectra of 6-methyluracil, 6-methyl-2-thiouracil and their deuterated analogues. *Journal of Molecular Structure*, 1011:42–49.
- Hamed, E., Attia, M. S., and Bassiouny, K. (2009). Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of copper(ii) and iron(iii) complexes of folic acid and their absorption efficiency in the blood. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2009(1):979680.
- José, L., Luisa, R., and Elena, P. (2020). *INTRODUCCIÓN A LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS*. UNED.
- Katritzky, A. R., Baykut, G., Rachwal, S., Szafran, M., Caster, K. C., and Eyler, J. (1989). The tautomeric equilibria of thio analogues of nucleic acid bases. Part 1. 2-Thiouracil: background, preparation of model compounds, and gas-phase proton affinities. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (10):1499–1506. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- Katwal, R., Kaur, H., and Kapur, B. (2013). Applications of Copper-Schiff's base complexes: A Review. *Sci. Rev. Chem. Commun.*, 3:1–15.
- Kitagawa, S., Nozaka, Y., Munakata, M., and Kawata, S. (1992). Synthesis and crystal structures of tetra- and hexanuclear copper(I) complexes of pyrimidine derivatives, $[\text{Cu}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_4](\text{ClO}_4)_4$ and $[\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_6]$. *Inorganica Chimica Acta*, 197(2):169–175.
- Marinova, P. E. and Tamahkyarova, K. D. (2024). Synthesis and biological activities of some metal complexes of 2-thiouracil and its derivatives: A review. *Compounds*, 4(1):186–213.

- Navon, N., Golub, G., Cohen, H., Paoletti, P., Valtancoli, B., Bencini, A., and Meyerstein, D. (1999). Design of ligands that stabilize cu(i) and shift the reduction potential of the cu(II)/I couple cathodically in aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*, 38(15):3484–3488. PMID: 11671093.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3533–3539.
- Rayner-Canham, G. and García, R. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva*. Pearson educación. Alhambra Mexicana, Editorial, S.A. de C.V.
- Rodgers, G. and Cabañas, M. (1995). *Química Inorgánica*. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.
- Roy, G., Das, D., and Mugesh, G. (2007). Bioinorganic chemistry aspects of the inhibition of thyroid hormone biosynthesis by anti-hyperthyroid drugs. *Inorganica Chimica Acta*, 360(1):303–316.
- Serrano, J. (2019). Síntesis y caracterización de agregados de cobre. *Universidad Industrial de Santander*.
- Thomas, W.-H. and Weser, U. (1977). X-ray photoelectron spectrometry of copper-thiouracil complexes. *Biological Chemistry*, 358(1):47–52.
- Vardanyan, R. and Hruby, V. (2006). 25 - thyroid hormone and antithyroid drugs. In Vardanyan, R. and Hruby, V., editors, *Synthesis of Essential Drugs*, pages 337–342. Elsevier, Amsterdam.

Weiß, R. and Venner, H. (1959). Das komplexchemische verhalten von pyrimidinabkömmlingen, i. das komplexchemische verhalten einfacher pyrimidinderivate gegenüber kupferionen. *Biological Chemistry*, 317(Jahresband):82–94.

Yarwood, J. (1974). *Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes*. Springer US.

Yekeler, H. (2000). Ab initio study on tautomerism of 2-thiouracil in the gas phase and in solution. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 14(3):243–250.

Younan, H., Yue, S., Kai, L., Yuan, W. J., Shen, C. Y., Yixin, C., Chao, F., and Xiaomin, L. (2016). Studies on XPS valence state analysis of copper materials. In *2016 IEEE 37th International Electronics Manufacturing Technology (IEMT) & 18th Electronics Materials and Packaging (EMAP) Conference*, pages 1–2.