

SOLUBILIDADES DE 1-AROIL-3-FENILTIOUREAS EN DISOLUCION ACUOSA DE HCl

A. Martín y A. Macías

Dpto. de Cinética Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 13 de abril de 1984

ABSTRACT. Solubilities of 1-aryl-3-phenylthioureas were determined in aqueous dissolution of HCl 1 mol/L at 25 to 100 °C. Standard activity coefficients were calculated using as referent solvent aqueous dissolution of LiCl 1 mol/L.

RESUMEN. Se determinaron las solubilidades de 1-aroil-3-feniltioureas en disolución acuosa de HCl 1 mol/L desde 25 hasta 100 °C. Se calcularon los coeficientes de actividad estándar, tomando como solvente de referencia una disolución acuosa de LiCl 1 mol/L.

INTRODUCCION

La tiourea y sus derivados N-alquilados o arilados son ampliamente utilizados como inhibidores de la corrosión de metales en medio ácido¹⁻⁸. Por ejemplo, una concentración de 0,28 mol/L de tiourea inhibe⁹ en un 65 % la corrosión del acero a 25 °C en HCl 1 mol/L.

En la literatura consultada no existen antecedentes en relación a la influencia de la introducción del grupo aroilo en la molécula de tiourea sobre sus propiedades anticorrosivas.

Recientemente¹⁰ se ha demostrado que a una concentración de $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/L la 1-furoil-3-feniltiourea inhibe en un 93 % la corrosión en medio ácido del acero CT-3 (HCl 1 mol/L, 30 °C).

Para acometer un estudio sistemático de la eficiencia inhibidora de las aroiltioureas, es necesario la determinación previa de sus solubilidades en las mismas condiciones de trabajo, dilucidar la influencia de la concentración y el efecto del sustituyente sobre la actividad anticorrosiva, e investigar la interacción de estos sustratos con el solvente.

El objetivo del presente trabajo consistió en la determinación de las solubilidades en HCl 1 mol/L de tres series de aroiltioureas: 1-(5-X-furoil)-3-feniltioureas, 1-furoil-3-(X-fenil)tioureas y 1-(o-X-benzoil)-3-feniltioureas, donde X = Cl, Br, I, NO₂, H, NH₂, CH₃, CH₃O, OH, CH₃CO, C₂H₅O.

MATERIALES Y METODOS

Acido clorhídrico (HCl) (Merck) Fixanal 1 mol/L
Cloruro de litio (LiCl) (Merck) P.A.

Aroilfeniltioureas: fueron sintetizadas y caracterizadas según se describe en la literatura¹¹.

Determinación de las solubilidades. Las soluciones saturadas de las tioureas en HCl 1 mol/L se prepararon mediante un saturador especialmente diseñado al efecto (Fig. 1).

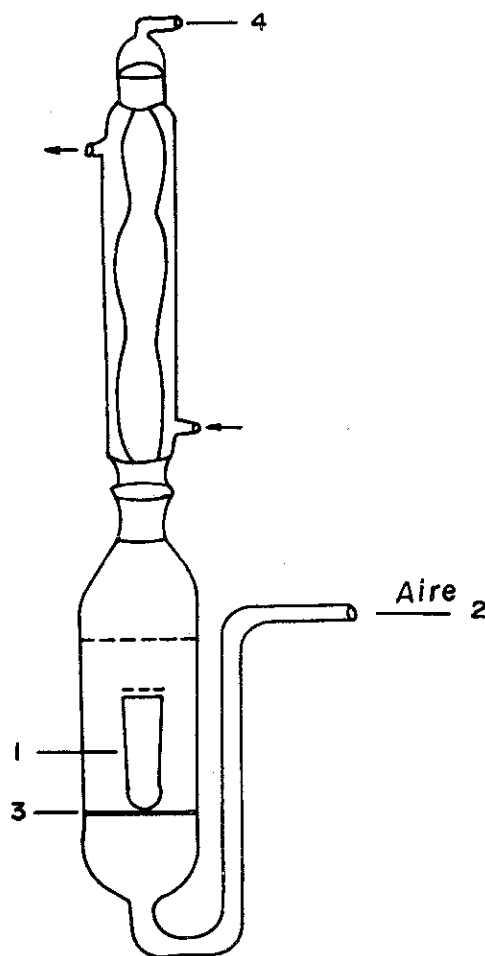


Fig. 1. Saturador. 1 cápsula de porcelana; 2 tubuladura lateral; 3 placa filtrante y 4 entrada aire al condensador

La aroilfeniltiourea finamente pulverizada (0,5 a 0,7 g) se introduce en la cápsula de porcelana porosa (1). Se vierten en el saturador 200 mL de la solución de HCl 1 mol/L y se adiciona sobre ésta aproximadamente 0,5 g de la tiourea pulverizada.

El saturador se sumerge en un baño termostático ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) y se hace pasar una corriente de aire por la tubuladura (2). El aire atraviesa la placa filtrante (3) y burbujea a través de la solución, lográndose de esta manera una agitación vigorosa.

La agitación se mantiene durante 2 h a la temperatura establecida. A continuación se conecta la corriente de aire al condensador (4). La solución saturada pasa a través de la placa filtrante y se vierte por la tubuladura lateral a volumétricos de 25 mL previamente calibrados y pesados ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$ g). Se recoge cada vez, aproximadamente 5 mL de la solución saturada. Las muestras se pesan y se neutralizan con una solución 1 mol/L de LiOH en etanol acuoso al 30 %.

El volumen de la solución de LiOH que es necesario añadir para la neutralización se calcula mediante la relación:

$$V_{\text{LiOH}} = \frac{P}{d_{\text{HCl}} N_{\text{LiOH}}}$$

Donde:

P peso de la muestra (g)
 N_{LiOH} normalidad de la solución de LiOH
 d_{HCl} densidad de la solución 1 mol/L de HCl (1,016 g/mL)

Para mantener en todos los casos la fuerza iónica constante (0,4) se añade un volumen determinado de una solución 1 mol/L de LiCl en etanol acuoso al 30 %, el cual se calcula de la relación:

$$V_{\text{LiCl}} = 10 - N_{\text{LiOH}} V_{\text{LiOH}}$$

Las muestras se enrasan con etanol acuoso al 30 % y se lee la densidad óptica a 280 nm en un equipo Pye-Unicam SP-500.

La concentración de saturación se calcula de la fórmula:

$$S = \frac{VA}{PE} \quad (I)$$

donde:

A absorbancia de la solución a 280 nm
 V volumen de la solución (25 mL)
 P peso de la muestra en gramos
 E coeficiente de extinción
 S solubilidad en moles por 1 000 g de disolvente

Las solubilidades en disolución de HCl 1 mol/L a 30°C se muestran en la Tabla I.

La saturación de las soluciones también se realizó durante 1 h a temperaturas (aproximadamente 20°C) más altas que la requerida; se disminuyó la temperatura a la deseada y, una vez establecida ésta, se esperó alrededor de 30 min antes de tomar la muestra. Los valores de las solubilidades determinadas mediante ambos procedimientos de saturación en todos los casos coincidieron. Las solubilidades descritas en el trabajo son los valores medios de 4 ó 5 determinaciones. En todos los casos se muestra la desviación estándar.

Las solubilidades en solución acuosa de LiCl se determinaron a 30°C (Tabla I), utilizando el procedimiento descrito anteriormente.

TABLA I
Solubilidades en HCl 1 mol/L y LiCl 1 mol/L y actividades estándar de 1-aroi-3-feniltioureas a 30°C

X	X- ϕ CONHCSNHPh		σ_{γ^s}
	$S_{\text{HCl}} \cdot 10^5$	$S_{\text{LiCl}} \cdot 10^5$	
5-CH ₃	3,68 $\pm$ 0,08	9,43 $\pm$ 0,87	2,56 $\pm$ 0,26
5-Cl	7,43 $\pm$ 0,16	4,27 $\pm$ 0,21	2,57 $\pm$ 0,06
5-Br	5,04 $\pm$ 0,14	4,54 $\pm$ 0,30	0,89 $\pm$ 0,07
5-I	0,62 $\pm$ 0,01	1,69 $\pm$ 0,23	2,72 $\pm$ 0,29
ϕ CONHCSNHPh-X			
H	12,4 $\pm$ 0,6	15,85 $\pm$ 0,02	1,27 $\pm$ 0,14
O-CH ₃	4,1 $\pm$ 0,1	3,66 $\pm$ 0,12	0,892 $\pm$ 0,003
m-CH ₃	50 $\pm$ 1	63,20 $\pm$ 8,01	1,27 $\pm$ 0,16
p-CH ₃	1,6 $\pm$ 0,2	3,49 $\pm$ 0,43	2,13 $\pm$ 0,28
m-OH	19,6 $\pm$ 0,1	13,87 $\pm$ 1,84	1,45 $\pm$ 0,13
p-OH	18,3 $\pm$ 0,8	26,56 $\pm$ 2,01	0,69 $\pm$ 0,09
p-CH ₃ CO	15,8 $\pm$ 0,1	12,79 $\pm$ 1,69	0,74 $\pm$ 0,09
p-C ₂ H ₅ O	16,0 $\pm$ 0,9	14,99 $\pm$ 0,72	0,87 $\pm$ 0,05
o-NO ₂	2,6 $\pm$ 0,1	2,32 $\pm$ 0,32	0,88 $\pm$ 0,09
m-NO ₂	1,1 $\pm$ 0,2	1,62 $\pm$ 0,13	1,40 $\pm$ 0,14
p-NO ₂	1,5 $\pm$ 0,1	4,42 $\pm$ 0,58	3,09 $\pm$ 0,02
o-Cl	0,56 $\pm$ 0,03	0,89 $\pm$ 0,12	1,57 $\pm$ 0,15
m-Cl	1,6 $\pm$ 0,1	8,78 $\pm$ 0,96	5,68 $\pm$ 0,96
p-Cl	39,0 $\pm$ 0,8	45,83 $\pm$ 6,83	1,16 $\pm$ 0,07
m-Br	3,1 $\pm$ 0,1	5,57 $\pm$ 0,45	2,09 $\pm$ 0,19
p-Br	2,21 $\pm$ 0,01	2,70 $\pm$ 0,29	1,31 $\pm$ 0,17
m-OCH ₃	6,18 $\pm$ 0,29	4,66 $\pm$ 0,40	0,75 $\pm$ 0,06
X-PhCONHCSNHPh			
H	3,39 $\pm$ 0,10	2,46 $\pm$ 0,28	0,72 $\pm$ 0,05
p-OCH ₃	6,76 $\pm$ 0,19	9,09 $\pm$ 1,10	1,01 $\pm$ 0,11
p-CH ₃	21,98 $\pm$ 1,97	12,19 $\pm$ 1,49	1,49 $\pm$ 0,15
p-NO ₂	0,59 $\pm$ 0,01	0,79 $\pm$ 0,08	0,08 $\pm$ 0,001
p-Cl	4,08 $\pm$ 0,53	6,34 $\pm$ 0,29	1,55 $\pm$ 0,17
p-Br	2,66 $\pm$ 0,23	6,73 $\pm$ 0,91	2,52 $\pm$ 0,22

Después de extraer y pesar las muestras se añade LiCl 1 mol/L en solución etanólica al 30 % hasta obtener un volumen de 10 mL. Las soluciones se enrasan con etanol al 30 % en volumétricos de 25 mL y se lee la absorbancia a 280 nm.

Las solubilidades se calculan utilizando la fórmula (I).

Los valores empleados en el trabajo son promedios de no menos de 4 determinaciones.

Las actividades estándar (coeficientes de actividad del solvente) de las aroilfeniltioureas se calcularon en disolución acuosa de HCl 1 mol/L a 30°C se utilizó como solvente de referencia disolución acuosa 1 mol/L de LiCl (Tabla I). La actividad estándar se calculó sobre la base de las constantes de solubilidad en ambos disolventes. Debido a la baja solubilidad de las aroilfeniltioureas (10^{-4} a 10^{-5} mol/L, en lugar de actividades pueden tomarse los valores de las concentraciones de saturación.

Por definición la actividad estándar en el solvente de referencia tiene valor unitario.

Entonces, como:

$$\sigma_{\gamma^s} S_{\text{HCl}} = S_{\text{LiCl}}$$

$$\sigma_{\gamma^s} = \frac{S_{\text{LiCl}}}{S_{\text{HCl}}}$$

Donde: σ_{γ^s} es la actividad estándar

La actividad estándar está relacionada con el cambio de energía libre de Gibbs que tiene lugar cuando se transfiere un mole de soluto en una solución ideal en el solvente en cuestión al solvente de referencia¹²:

$$\Delta G_s^\circ = RT \ln \sigma_{\gamma^s} \quad (II)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

El grupo tiocarbonilo de la benzoiltiourea¹³ se protona a concentraciones de ácido mayores del 35 %, mientras que la protonación del grupo carbonilo sólo ocurre a concentraciones de ácido mayores del 65 %. Por consiguiente es de esperar que en disolución de HCl 1 mol/L las aroilfeniltioureas sólo muestran solvatación con el protón y no ocurra la protonación de ellas.

Se comprobó que en el intervalo de temperaturas entre 25 y 60 °C existe una dependencia lineal entre el logaritmo de las constantes de solubilidad y el inverso de la temperatura absoluta: a temperaturas mayores de 60 a 70 °C se observa una drástica curvatura y las solubilidades resultan aproximadamente iguales (Fig. 2).

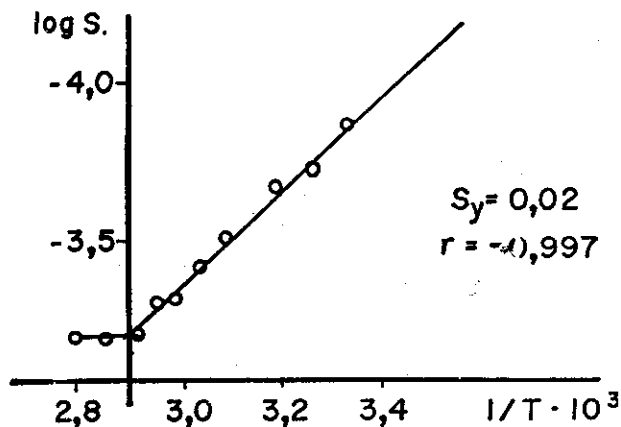


Fig. 2. Dependencia entre $\log S$ y el inverso de la temperatura absoluta para la 1-furoil-3-feniltiourea

En la Tabla II se muestran los parámetros a y b de la expresión:

$$\log S = a + \frac{b}{T}$$

De los valores de a y b es posible calcular las entalpías y entropías del proceso de disolución.

Se observa que no existe generalidad alguna en cuanto a la influencia del sustituyente sobre estos parámetros, debido posiblemente a la complejidad de los mismos.

En efecto, la energía libre de disolución en HCl 1 mol/L puede expresarse:

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_f + \Delta G_{H_2O} + \Delta G_{H^+} \quad (\text{III})$$

Donde:

ΔG_f energía libre de fusión

ΔG_{H_2O} energía libre de interacción con el agua

ΔG_{H^+} energía libre de interacción con el protón

Para calcular las energías libres de solvatación con el protón se determinaron las actividades estándar (coeficientes de actividad del solvente), tomando como solvente de referencia una solución 1 mol/L de LiCl, ya que la actividad del agua en estas condiciones resulta prácticamente igual¹⁴ que en la solución de LiCl 1 mol/L. Este procedimiento permite eliminar las contribuciones de las energías libres de fusión a interacción con el agua.

TABLA II
Dependencia de la solubilidad en HCl 1 mol/L del inverso de la temperatura absoluta

$\log S = a + \frac{b}{T}$				
X-CONHCSNHPh-X				
X	-b	$\bar{X}$	a	$\bar{X}$
H	2 000	100	2,61	0,04
o-CH ₃	1 700	100	1,25	0,02
m-CH ₃	1 300	60	0,98	0,01
p-CH ₃	2 500	260	3,45	0,05
m-CH ₃ O	1 350	70	0,25	0,02
p-C ₂ H ₅ O	1 000	140	-0,51	0,03
p-CH ₃ CO	1 290	50	0,51	0,01
m-OH	2 500	270	4,56	0,05
p-OH	1 200	90	0,23	0,02
p-NH ₂	1 000	70	0,57	0,01
o-Cl	1 890	90	0,99	0,03
m-Cl	1 270	60	1,62	0,02
p-Cl	1 040	40	-0,01	0,01
m-Br	1 600	100	0,83	0,03
p-Br	1 260	70	-0,522	0,001
X-CONHCSNHPh				
5-CH ₃	1 030	30	-1,04	0,01
5-Cl	920	40	-1,11	0,01
5-Br	970	110	-1,08	0,02
5-I	530	60	-3,47	0,02
X-PhCONHCSNHPh				
H	1 860	70	1,63	0,02
p-CH ₃ O	1 900	100	2,00	0,02
p-CH ₃	420	230	-2,27	0,05
p-Cl	1 940	450	2,00	0,07
p-Br	1 400	210	-0,040	0,002

La energía libre en el proceso de disolución en solución de LiCl 1 mol/L puede expresarse:

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_f + \Delta G_{H_2O} \quad (\text{IV})$$

Sustrayendo (IV) de (III) se obtiene:

$$\Delta \Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{H^+}$$

Las actividades estándar (γ^s) están relacionadas con las energías libres por la expresión (II).

En la Tabla I se muestran los valores de las actividades a 30 °C para las aroilfeniltioureas sustituidas en el radical aroilo y fenilo. Estos valores están relacionados con las energías de solvatación con el protón y reflejan la basicidad total de las moléculas. Como se aprecia, resulta prácticamente imposible señalar alguna generalidad para los cambios de γ^s en dependencia del sustituyente, lo que indica, para las condiciones estudiadas, que la interacción protón-sustrato es poco selectiva.

CONCLUSIONES

Se determinaron las solubilidades de 21 furoiltioureas sustituidas tanto en el anillo furánico como en el bencénico y de 6 benzoilfeniltioureas sustituidas en posición "para" en el grupo benzoilo. Los valores obtenidos en estas dos series de aroilfeniltioureas oscilan entre 10^{-4} y 10^{-5} mol/L. En el intervalo entre 25 y 60 °C existe una dependencia lineal entre el logaritmo de las constantes y el inverso de la temperatura absoluta.

Se calcularon las actividades estándar de 27 aroilfeniltioureas en HCl 1 mol/L. Se tomó como solvente de

referencia una disolución de LiCl 1 mol/L. No se observó generalidad para los cambios de σ_y^s en dependencia del sustituyente ya que en la molécula de aroilfeniltiourea se solvatan con el protón tanto los grupos fuertemente básicos, como los núcleos aromáticos y el sustituyente.

BIBLIOGRAFIA

1. Mikhailchenko I. S. Khim. Fiz.-Khim. Issled Neorg. Org. Soedin. Method Praped 40, 1976 (C.A. 89: 67 380).
2. Desai M. *Vidya B.* 19, 118, 1976 (C.A. 88: 40 661).
3. Narayan R. and Pillar K. *Trans. Soc. Advan. Electrochem. Sci. Technol.*, 7, 63, 1972.
4. Young P. J. Pat. Brit. U.K. 2 U.K. 2 047 305, 1980.
5. Macías A. y Domínguez A. Pat. Cubana No. 35 265, 28/4/83.

6. Fedorov Yu V. *Zashch. Metal.*, 6, 311. 1970.
7. Shams El Din A. M. *Werkst. Korros.*, 28, 26, 1977.
8. Mironov Yu. M. Chemodanov A.N. *Zashch. Metal.* 10, 684, 1974.
9. Sugi D. and Nakayama H. Pat Jap. 2 302, 11/4/1959.
10. Macías A., Martín A., y Otazo E. Pat. Cubana No. 35 263, 28/4/83.
11. Otazo E. i Macías A. *Zh. Org. Khimii* 18, 68, 1982.
12. Hammett L. P. *Physical Organic Chemistry Reaction Rates, Equilibria, and Mechanism*, 14, 2nd Editorial Mc Graw-Hill Book Company, 1970.
13. Congdon W. I. and Edward J. T. *J. Am. Soc.*, 94, 6096, 1972.
14. Weast R. C. *Handbook of Chemistry and Physics* 56 th Edition 1975-6 CRC Press.

**revista
cubana
de
ciencia
agrícola**

**cuban
journal
of
agricultural
science**

Esta revista internacional se publica desde 1967 en dos ediciones: español e inglés por el Instituto de Ciencia Animal sito en La Habana, Cuba. LA REVISTA CUBANA DE CIENCIA AGRICOLA conjuga los diferentes aspectos de la nutrición genética animal así como la producción de pastos y forrajes en una sola publicación. Trata sobre el estudio de estas ciencias útiles para la alimentación animal. Se incluyen los tópicos siguientes:

- Nutrición animal
 - Producción de leche
 - Producción de carne
 - Producción avícola
 - Producción porcina
- Genética animal

- Biometría
- Conservación de pastos
- Establecimiento de pastos
- Malas hierbas y enfermedades
- Suelos y fertilizantes
- Fisiología del pasto

La estructura y función de esta revista es de considerable interés para los mejoradores de pastos, nutricionistas en las diferentes disciplinas de la producción animal, agrónomos, fisiólogos agrícolas, genetistas de animales, químicos agrícolas, industrias relacionadas con el procedimiento de la producción de pastos y forrajes y matemáticos.

Fecha de publicación: tres veces al año (marzo, julio y noviembre).

Suscripciones al extranjero: Ediciones Cubanas, Apartado 605, Ciudad de La Habana, Cuba

Precio edición español: US dólares 23,00; libras esterlinas 21,00; marcos alemanes 73,00.

Precio edición inglés: US dólares 30; libras esterlinas 27,00; marcos alemanes 95,00.

Se aceptan cheques en cualquier moneda convertible, excepto en dólares norteamericanos o contra agencias bancarias comprendidas en el sistema norteamericano de pago.

Las suscripciones en Cuba se formalizarán mediante giro postal u orden de compra por 10.50 pesos.

A: REVISTA CUBANA DE CIENCIA AGRICOLA

Tulipán No. 1011 e/47 y Loma, Nuevo Vedado

Ciudad de La Habana, Cuba