

Síntesis microquímica y microelectroquímica de acetato de cobre(II) a partir de vinagre: Un ejemplo de química verde

Rosa Elena Arroyo-Carmona,¹ Sylvain Bernès,² Enrique González-Vergara,³
Miguel Ángel Méndez-Rojas,⁴ Aarón Pérez-Benítez*,¹

ABSTRACT (Microchemical and microelectrochemical synthesis of copper(II) acetate starting from vinegar: A green chemistry approach)

The synthesis of single crystals of copper(II) acetate, suitable for physical characterizations such as Electron Spin Resonance and X-ray diffraction, were obtained by four ways that involve chemical and electrochemical reactions, starting from in-house reagents and equipment (drinking water, vinegar, copper or bronze coins, a pencil lead, a piece of copper wire and a battery eliminator). Chemical synthesis was carried out by dropping vinegar on a bronze coin, whereas the electrochemical route involved the generation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and/or CuO as intermediate products. Because both type of experiments can be carried out in microscale quantities and under mild conditions, they are recommended for green chemistry, electrochemistry, coordination chemistry or general chemistry laboratory courses, since the secondary to undergraduate educational levels. Thus, vinegar and a simple copper coin give us the opportunity to have the "citation classic" dimer $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handy.

KEYWORDS: Copper(II) acetate, CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, vinegar, microelectrosynthesis, copper coin, sacrificial anode, green chemistry

Resumen

La síntesis de monocristales de acetato de cobre(II), apropiados para caracterizaciones físicas tales como Resonancia de Espín Electrónico y Difracción de rayos-X, fueron obtenidos por cuatro rutas distintas que involucran reacciones químicas y electroquímicas y equipo y reactivos caseros (agua purificada, vinagre, monedas de cobre o de bronce, un pedazo de alambre de cobre, una mina de grafito y un eliminador de baterías).

La síntesis química se llevó a cabo depositando vinagre sobre una moneda de bronce, mientras que la ruta electroquímica involucró la generación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y CuO como productos intermedios. Ya que ambos tipos de experimentos

se llevan a cabo en cantidades de microescala y bajo condiciones suaves, se recomiendan para cursos de laboratorio de química verde, electroquímica, química de coordinación o química general desde nivel secundaria hasta licenciatura. Así, el vinagre y una simple moneda de cobre nos dan la oportunidad de tener a mano al multicitado dímero $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. Introducción

Como parte del desarrollo humano y de los estilos de vida de la población, se han generado una gran cantidad de bienes y servicios que elevan su calidad y cantidad de vida; si bien eso no es estrictamente cierto en algunas ocasiones, sobre todo cuando se considera el deterioro ambiental y el estrés que le produce a una persona el alcanzar un mayor nivel económico, para su bienestar y el de su familia.

En relación directa con el desarrollo económico de las naciones se genera una gran cantidad de residuos o desechos, que mal tratados y/o por falta de reciclaje, provocan un sin fin de problemas que impactan a todos los seres vivos del planeta: el cambio climático mundial y la extinción de especies animales y vegetales son claras manifestaciones del problema. Así que el reto global, como lo planteó la Comisión Mundial en Desarrollo y Medio Ambiente desde 1987, es pensar que tenemos un reto y un futuro común: ¡Hacer de nuestra tierra un solo mundo! ("Our Common Future, From One Earth to One World") (UN documents, 2011).

¹ Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 14 Sur y Av. San Claudio. Col. San Manuel. 72570 Puebla, Pue. México.

*Autor a quien dirigir la correspondencia:

aaron.perez@correo.buap.mx

² División de Estudios de Posgrado. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Guerrero y Progreso S/N, Col. Treviño. 64570 Monterrey, NL, México.

³ Centro de Química. Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla.

⁴ Departamento de Ciencias Químico-Biológicas. Universidad de las Américas-Puebla. Ex-Hacienda de Santa Catarina Martir. 72480 Cholula, Puebla. México.

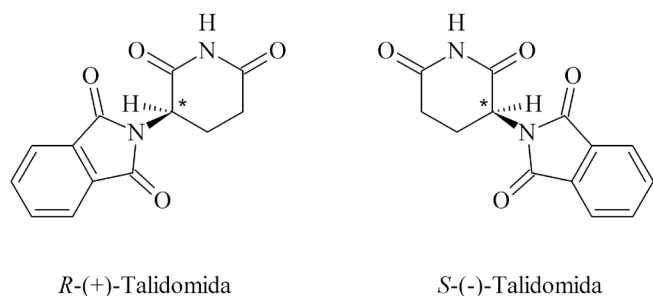


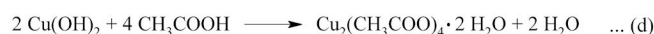
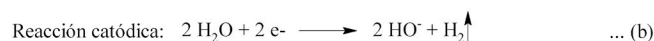
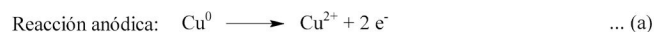
Figura 1. Los enantiómeros de la Talidomida. El S provocó efectos teratogénicos en más de 12 mil niños en la década de los años 60.

Al respecto, los químicos intentamos responder al reto haciendo química más directa, más eficiente y menos tóxica, tanto en nuestras actividades prácticas de docencia, como en nuestra investigación disciplinaria experimental. Así es como nace y se desarrolla la química verde, teniendo como estándar los 12 postulados planteados por Anastas y Warner (1998):

- 1) Prevenir la creación de residuos.
- 2) Diseñar productos y compuestos seguros.
- 3) Diseñar síntesis químicas menos peligrosas.
- 4) Usar materias primas renovables.
- 5) Usar catalizadores.
- 6) Evitar derivados químicos.
- 7) Maximizar la economía atómica.
- 8) Usar disolventes y condiciones de reacciones seguras.
- 9) Incrementar la eficiencia energética (reacciones a temperatura y presión ambientales).
- 10) Diseñar productos biodegradables.
- 11) Analizar en tiempo real los procesos químicos para evitar la contaminación.
- 12) Minimizar los riesgos de accidentes.

En mi conocimiento, no existe ninguna restricción sobre cuántas de estas características deba reunir un experimento para que sea considerado como “verde”; pero es obvio que entre mayor número de ellas contenga, más “verde” será la química que se haga. En contraste, podría ser controversial la creencia de que se está haciendo química verde por el solo hecho de reemplazar una fuente de energía calorífica por una fuente de microondas para llevar a cabo una reacción química a escala de laboratorio.

Tan relativo es el asunto que podemos pensar o creer firmemente que estamos sintetizando un compuesto inocuo y más tarde se descubre que es altamente dañino para el ser humano o para algún otro ser viviente..., o viceversa, creer que estamos trabajando con un compuesto muy dañino y más tarde se descubre que es una panacea. Pongo en la palestra el caso terriblemente célebre de la (S)-Talidomida, un fármaco que habiendo sido administrado en forma racémica —es decir, como mezcla 1:1 de los estereoisómeros R y S (figura 1)—,



Esquema 1. Electrosíntesis de hidróxido de cobre(II) (a-c) y su reacción base-ácido con ácido acético (d). El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ puede ser aislado en un experimento paralelo para su caracterización (véase la sección experimental).¹

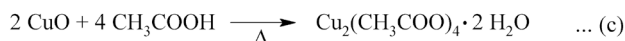
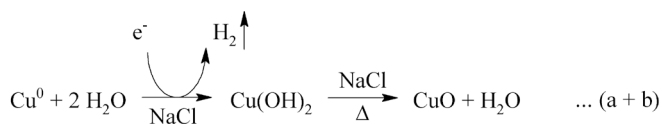
provocó impactantes efectos teratogénicos (del griego “teratos” que significa monstruo) a finales de la década de los 50 y principios de los 60, en aproximadamente 12 mil niños nacidos en Canadá, Estados Unidos, Japón, Brasil, Alemania y otras partes del mundo (Sloane, 2002).

Niños que por antiangiogénesis no desarrollaron adecuadamente sus extremidades y/u otros órganos de su cuerpo durante las primeras semanas de su gestación, a causa de la ingesta por parte de su madre de, incluso pequeñas dosis de (S)-Talidomida (e.g. una sola toma del medicamento), están o estarían increíblemente sorprendidos de saber que ese fármaco prohibido en 1961, ha sido aprobado nuevamente por la FDA (Administración Federal de Drogas de los Estados Unidos de Norteamérica), para el tratamiento cutáneo casi milagroso del *erythema nodosum leprosum*, también conocida como “Enfermedad de Hansen” o Lepra (Fletcher, 2002; Wakelin, 2004).

2. Marco teórico

Como parte de nuestras investigaciones en la síntesis de carboxilatos de cobre, desarrollamos un método híbrido (electroquímico-químico) para la síntesis de aspirinato de cobre(II) a partir de una tableta de aspirina (Bouhmaida, 2010; Pérez-Benítez, 2008); así que con el fin de conocer las particularidades de la reacción ocurrida entre un ácido carboxílico y el cobre, realizamos cuatro rutas de síntesis que fueron probadas usando el ácido acético contenido en el vinagre en lugar del ácido acetilsalicílico contenido en la aspirina. Ya puestas a punto esas cuatro rutas de síntesis del acetato de cobre(II) nos preguntamos cuál de ellas sería más “verde” como para ser llevada a cabo incluso por estudiantes de secundaria y preparatoria. Estas rutas, ilustradas en los esquemas 1-4, se detallan a continuación.

¹ Cabe hacer notar que las reacciones electroquímicas planteadas en este apartado deben considerarse parcialmente correctas, pues observamos que a potenciales tan altos como los que usamos en nuestros experimentos, una pequeña parte de la corriente se gasta en producir oxígeno (burbujas grandes en el ánodo), además del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, impidiendo hacer cálculos coulombimétricos.



Esquema 2. Termoelectrosíntesis de óxido de cobre(II) (a + b) y su reacción base-ácido con ácido acético (c). El CuO puede ser aislado en un experimento paralelo para su caracterización (véase la sección experimental).

I. La síntesis del acetato de cobre(II) en dos pasos

La electrosíntesis con hidróxido de cobre(II) como intermedio por electrólisis de agua purificada usando cobre metálico como ánodo de sacrificio (esquema 1a-c), seguida de la reacción base-ácido con el ácido acético (esquema 1d).

II. La síntesis del acetato de cobre(II) en dos pasos

La termoelectrosíntesis con óxido de cobre(II) como intermedio (esquema 2a + b) seguida de la reacción base-ácido con el ácido acético (esquema 2c).

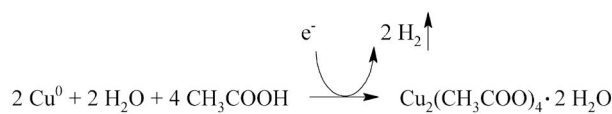
La termoelectrosíntesis consiste en este caso, de dos reacciones consecutivas que se llevan a cabo en una celda electroquímica abierta según se describe en la ruta I, excepto que la celda se calienta en baño María en presencia de cloruro de sodio para oxidar al hidróxido de cobre(II) a óxido de cobre(II).

III. La síntesis híbrida (electroquímica-química) del acetato de cobre(II) en un paso

En principio, en esta reacción de electrólisis de agua (puesta de manifiesto por la emisión de hidrógeno en el cátodo), el ácido acético hace las veces de electrolito soporte y al mismo tiempo proporciona el contraión acetato al Cu^{+2} que se forma en el ánodo. A diferencia de la reacción de síntesis del aspirinato de cobre(II) (Pérez-Benítez, 2008), no se nota la formación del Cu(OH)_2 sino de una solución de color azul que denota la formación de algún complejo en el que participan el cobre(II), el ión acetato y seguramente una o más moléculas de agua.

IV. La síntesis directa del acetato de cobre(II) a partir de cobre metálico y ácido acético en condiciones ambientales

La reacción de ácidos orgánicos con cobre metálico es una reacción que ocurre en su superficie y no siempre puede establecerse un mecanismo de un solo paso; por parte del cobre la razón es que en condiciones ambientales su superficie está cubierta por óxidos y/u oxisales de cobre y por parte de los ácidos porque influyen parámetros tales como su pK_a y su solubilidad en el medio de reacción (e.g. su solubilidad en agua). Por ejemplo, Cano y colaboradores (2001) sugirieron que la formación del acetato de cobre(II) depende de la for-



Esquema 3. Síntesis de acetato de cobre(II) por electrólisis de agua en presencia de ácido acético como electrolito soporte.

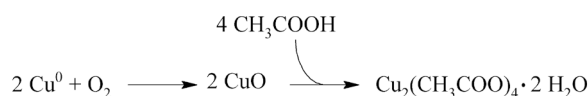
mación de hidróxido de cobre(II) en la superficie del cobre metálico (véase esquema 1d), en tanto que otros autores (la mayoría) señalan que la reacción es dependiente del óxido de cobre(II) que se encuentra sobre la superficie del cobre, así como de su regeneración por reacción con el oxígeno del medio de reacción (esquema 4). Cabe señalar que la segunda reacción descrita en ese esquema ocurre cuando se limpian monedas de cobre con vinagre, si bien los resultados de Cano muestran que si éstas se enjuagan con agua se produce Cu(OH)_2 que más tarde se deshidrata a CuO.

3. Parte experimental

3.1. Preparación de los compuestos intermedios y del compuesto destino

Para hacer los cuatro experimentos descritos se requieren los siguientes materiales y reactivos: 2 monedas de cobre o de bronce; 100 mL de vinagre, 100 mL de agua purificada, 0.5 g de KBr y un espectrómetro si es que se va a realizar espectroscopía IR, tres trozos de 5 cm de alambre de cobre del número 10 ó 12 (2.588 – 2.053 mm de diámetro), 3 minas de grafito de 0.7 mm de diámetro, 3 pares de caimanes, 3 vasos de plástico de 50 mL, un eliminador de corriente de 1.5-12 V o una pila de 3 V, un blister de cuatro o más cavidades, 1 vaso de precipitados de 100 mL, una pequeña barra magnética, una parrilla de calentamiento con agitación magnética, un embudo de filtración por gravedad, dos círculos de papel filtro, un embudo Büchner y un Kitazato.

Aunque los compuestos utilizados son poco tóxicos siguiendo la metodología propuesta, se recomienda consultar previamente las hojas de seguridad de los reactivos y de los productos, así como observar las medidas de seguridad cuando se trabaja con la corriente eléctrica.



Esquema 4. Reacción del cobre metálico con ácido acético, a través de la formación de óxido de cobre(II). El oxígeno proviene del medio de reacción y/o de la atmósfera. El CuO puede ser aislado en un experimento paralelo para su caracterización (véase la sección experimental).

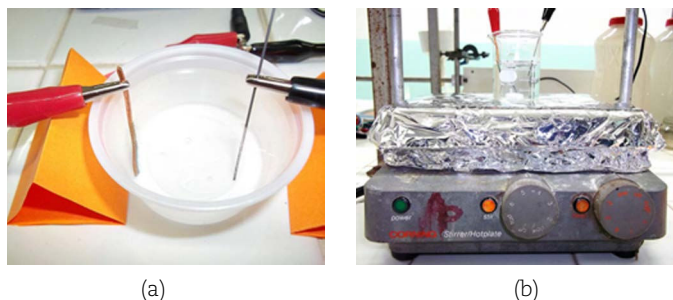


Figura 2. Dispositivo experimental para: (a) la electrosíntesis de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y (b) la termoelectrosíntesis de CuO a $T = 80^\circ\text{C}$.

Experimento 1. Electrosíntesis de hidróxido de cobre(II) y su reacción base-ácido con ácido acético (véase el esquema 1 y la figura 2a).

En un vaso de plástico coloque 40 mL de agua purificada. Introduzca en ella un trozo de alambre de cobre (lavado con agua y jabón) y una mina de grafito que estén conectados mediante dos caimanes, al polo (–) y al (+) del eliminador o de la pila. Si la polaridad es correcta, al cabo de unos segundos notará la formación de una sustancia azul (hidróxido de cobre) en el ánodo (polo negativo) y la formación de muchas burbujitas (H_2) en el cátodo (polo positivo).

Mantenga la reacción durante 2 h a 6 V y después retire los electrodos y deje reposar la mezcla durante algunos minutos para que el hidróxido de cobre(II) formado se sedimente. Decante la mayor parte del agua y agregue vinagre blanco gota a gota y con agitación, hasta que el sólido desaparezca. Tape el vaso con un papel filtro y deje evaporar el disolvente a temperatura ambiente. Después de algunos días notará la formación de cristales azules de $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Si desea caracterizar los productos de estas dos reacciones tenga en consideración dos cuestiones: 1) Que en la obtención de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ la reacción debe suspenderse antes de que se forme óxido de cobre(II) como subproducto (sólido negro); 2) Que en la obtención del acetato de cobre(II) la evaporación lenta del disolvente produce cristales más grandes y más puros.

Experimento 2. Termoelectrosíntesis de óxido de cobre(II) y su reacción base-ácido con ácido acético (véase figura 2b).

Repita el procedimiento descrito arriba para la síntesis del hidróxido de cobre(II) agregando 20 mg de NaCl (una pizca de sal de mesa) y sustituyendo el vaso de plástico por un vaso de vidrio para calentar el medio de reacción a $T \geq 80^\circ\text{C}$ o a baño María. Si es necesario agregue agua purificada para reponer la que se haya consumido durante las 2 h de reacción. Deje sedimentar el polvo negro resultante y decante el agua en exceso.

Agregue 10 mL de vinagre y continúe calentando y agitando la mezcla hasta que desaparezca el polvo negro; en caso contrario agregue más vinagre en pequeñas porciones. Si nota la presencia de cobre metálico en el medio de reacción (sólido granulado café-rojizo), fíltrela y deje evaporar el disolvente a temperatura ambiente.

En el primer experimento se lleva a cabo la deshidratación térmica del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mientras que el segundo denota el carácter básico del CuO .

Experimento 3. Síntesis híbrida (electroquímica-química) del acetato de cobre(II) en un paso.

a) Experimento a escala normal de laboratorio

Repita el procedimiento descrito en el experimento 1 (figura 2a) cambiando el agua purificada por vinagre blanco. A diferencia de ese experimento, no se observa la formación del polvo azul pálido correspondiente al $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sino la formación de una solución azul turquesa y pequeñas burbujas de hidrógeno en el cátodo.

Debido a que la reacción se está llevando a cabo en una celda electroquímica abierta, parte de las especies de Cu^{2+} que llegan al cátodo se reducen produciendo partículas de cobre metálico que impurifican el medio de reacción. Para evitarlo se puede usar una celda de compartimientos separados o el electrodo de grafito se puede “aislar” metiéndolo en un popote tapado por la parte inferior con algodón y pegado con cinta adhesiva a la pared interna del vaso. Si aún después de eso hay sólidos presentes al finalizar la reacción, filtre la solución. En el proceso de evaporación del disolvente se elimina también el ácido acético que haya en exceso, pues este ácido y el agua tienen presiones de vapor relativamente cercanas de 23.76 y 15 mm de Hg, respectivamente.

b) Experimento a microescala

Repita el procedimiento descrito en el experimento 1 pero sustituya el vaso por una de las ampulas de un blíster vacío de chicles o de cualquier otro producto comercial (figura 3a) y ajuste la cantidad de disolvente (ca. 1-3 mL dependiendo del tamaño del ampula). Elabore un pequeño hisopo en la punta del electrodo de grafito e introduzca los electrodos en el ampula; llénela cuidadosamente con el vinagre e inicie la reacción.

Al cabo de algunos minutos, en los que el color de la solución ya no cambia de intensidad, retire los electrodos y deje que el disolvente se evapore a temperatura ambiente. En caso de que se haya formado cobre metálico o algún otro sólido, filtre la solución pasándola a través de una pipeta Pasteur con un algodón en su interior. Después de unos 30 minutos o más se observan a simple vista monocristales de $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 3b).

Cabe mencionar que incluso en este experimento a microescala, el tamaño de los monocristales fue suficientemente bueno para realizar la caracterización física del producto por difracción de rayos-X en monocristal.

Experimento 4. La síntesis directa del acetato de cobre(II) a partir de cobre metálico y ácido acético en condiciones ambientales (véase el esquema 4).

a) Experimento a escala normal de laboratorio

En un vaso de plástico coloque 40 mL de vinagre blanco y



Figura 3. (a) Dispositivo para la microelectrosíntesis de acetato de cobre(II). A unos minutos de iniciada la reacción se observa una solución azul y la formación de cobre metálico en el cátodo (en el caimán negro) si no se le coloca un hisopo; (b) Monocristales y material amorfo de acetato de cobre(II) (material azul del fondo y en las paredes del pozo).

una moneda de bronce o algunos trozos de alambre de cobre. Tape el vaso con un papel filtro y deje que el vinagre reaccione con el óxido de cobre de la(s) moneda(s) y del que se va formando mientras transcurre la reacción (Véase la parte teórica). La reacción y la evaporación lenta que ocurre en varios días provocan la formación de monocristales grandes (ca. $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$) de $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los cuales pueden separarse manualmente.

Además de esos cristales, notamos la formación de cristales más pequeños y de un polvo blanco-azulado (probablemente hidróxido de cobre y/o de níquel) que no se caracterizó (figura 4a).

b) Experimento a microescala

Aprovechando que los bordes de una moneda de 50 centavos (22 mm de diámetro; 92 % de cobre, 6 % de aluminio y 2 % de níquel) (Banco de México, 2012) y la tensión superficial del líquido impiden que 1 mL de solución acuosa se derrame al ser colocado sobre ella (figura 4b), coloque 1 mL de vinagre blanco gota a gota con ayuda de una pipeta Pasteur o de una jeringa. Deje que el vinagre reaccione con el óxido de cobre de la moneda y que al cabo de unas horas el disolvente residual se evapore a temperatura ambiente en un sitio aireado.

Después de aproximadamente 2 horas se observan cristales de $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a simple vista o bajo el microscopio (figura 4c), en una cantidad suficiente para caracterizar al producto por espectroscopía infrarroja.

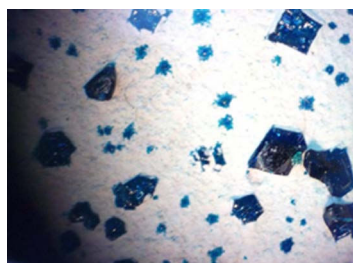
De acuerdo con la parte teórica descrita en el punto 4 de la sección anterior, es preferible utilizar monedas ennegrecidas por el óxido de cobre(II) en lugar de monedas con lustre metálico, así que con lavarlas con agua y jabón es suficiente o incluso utilizarlas tal cual como nosotros lo hicimos.

3.2. Caracterización de los productos

Los espectros de infrarrojo medio se tomaron en pastilla de KBr en un espectrofotómetro FTIR-GC Excalibur/CP 3380. Los espectros del $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenidos de las reacciones 1-4 fueron idénticos. Se tomaron mezclando 5 mg de la muestra en 95 mg de KBr. En el caso del acetato de cobre sintetizado sobre la moneda, los 95 mg de KBr se molieron de la manera usual y el polvo se usó para frotar la moneda y extraer una parte de la muestra. Después la mezcla volvió a molerse para elaborar una pastilla homogénea.

Todos los espectros del acetato de cobre(II) fueron idénticos entre sí (figura 5a) e iguales al reportado en la literatura (figura 5b: ChemExpert, 2012; Copper Acetate, 2012). Las bandas centradas en 1608 y 1440 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico y simétrico del carboxilato (Seguel, 2005)) son características de una coordinación tipo puente, en la cual cada carboxilato se encuentra coordinado simultáneamente a dos átomos de cobre, quienes tienen una coordinación octaédrica distorsionada, si se consideran cuatro posiciones ocupadas por un oxígeno de cuatro carboxilatos, la quinta por el oxígeno del agua y la sexta por el átomo de cobre vecinal (figura 6) (Elmali, 2000).

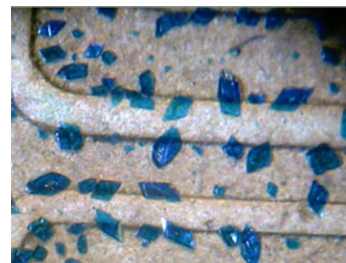
Los mejores parámetros de celda de tres cristales medidos ($a = 13.178(9) \text{ \AA}$, $b = 8.586(6) \text{ \AA}$, $c = 13.912(12) \text{ \AA}$; $\beta = 116.99(6)^\circ$; $V = 1403(2) \text{ \AA}^3$) son consistentes con los reportados por Elmali (2000) y fueron determinados en un monocristal proveniente del experimento 3a, en un difractómetro de rayos-X de monocristal Siemens P4, usando radiación Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 296 K .



(a)

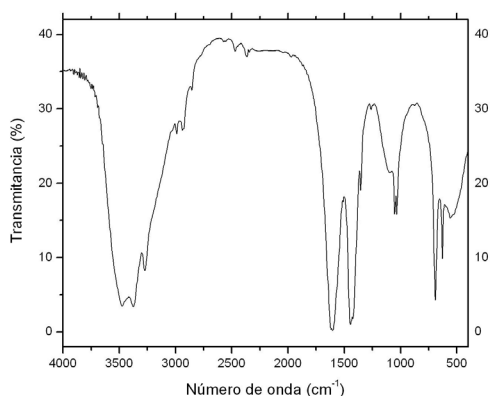


(b)

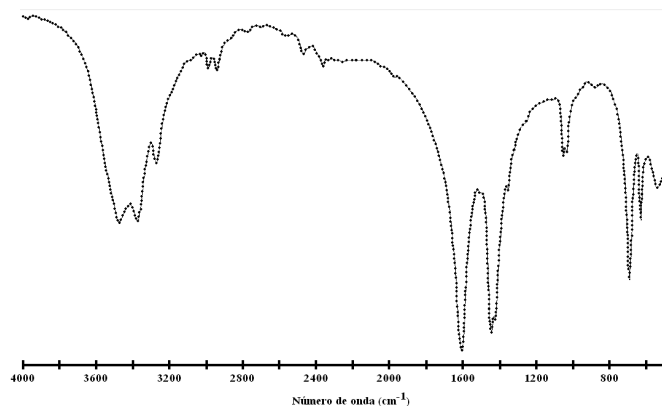


(c)

Figura 4. (a) Monocristales de acetato de cobre y polvo blanquecino depositado sobre una moneda mexicana de bronce después de varios días de reacción con vinagre; (b) Monedas sin y con vinagre encima (izquierda y derecha, respectivamente); (c) Monocristales de acetato de cobre(II) obtenidos después de dos o tres horas de poner el vinagre sobre la moneda.



(a)



(b)

Figura 5. (a) Espectro de FTIR del $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tomado en pastilla de KBr; (b) Espectro del mismo compuesto tomado de ChemExpert, 2012.

Por otra parte, los espectros del hidróxido de cobre(II) y el óxido de cobre(II) se tomaron en muestras provenientes de los experimentos 1 y 2, en los que parte del producto se aisló por filtración al vacío, agregando gota a gota éter etílico para eliminar el exceso de humedad. En contraste con lo rústico del método de síntesis, ambos espectros mostraron similitudes con los reportados en la literatura. Por ejemplo, el espectro del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que obtuvimos (figura 7a) es semejante al espectro obtenido por Liu y colaboradores (2008) (figura 7b), quienes lo sintetizaron electroquímicamente usando líquidos iónicos (solución 1:1 de hexafluorofosfato de 3-metil-1-octimidazolium en agua) como electrolito soporte.

En el espectro de nuestro $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se aprecia una banda compuesta centrada en 3406 cm^{-1} (que en el espectro de Liu se observa más diferenciada y centrada en aproximadamente 3400 cm^{-1}) fue asignada a las vibraciones de los grupos O–H terminales a las cuales se suman las correspondientes a los grupos OH involucrados en puentes de hidrógeno; asimismo,

la banda en 490 cm^{-1} (ca. 465 cm^{-1} en el espectro análogo) es característica de las vibraciones de deformación del grupo Cu–O–H y de estiramiento del C–O. La banda en 1628 cm^{-1} (1638 cm^{-1} en Frost, 1999, y 1631 cm^{-1} en Zhang, 2008) ha sido asignada a las vibraciones de deformación de los grupos OH de agua adsorbida. Por otro lado, Liu y colaboradores sugirieron que las bandas intensas en 1396 y 1470 cm^{-1} (1399 y 1467 cm^{-1} en el espectro de su compuesto) se deben a la vibración del grupo CO_3^{2-} resultante de la reacción con el CO_2 atmosférico. Ya que nuestro sistema es abierto, que el agua purificada que usamos en nuestra síntesis ya contiene carbonatos y no siendo nuestro principal objetivo la caracterización completa de este compuesto, consideramos viable esta propuesta.

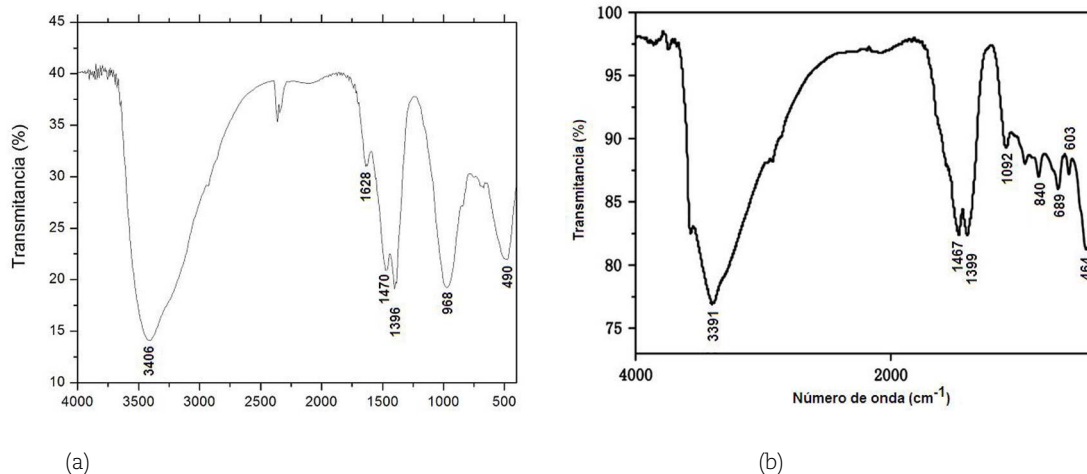
Finalmente, en la figura 8 se presentan los espectros que indican la conversión del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en CuO , que según Chen (2008) y Zhang (2008) puede comprobarse por la presencia de los picos α , β y γ a aproximadamente 595 , 517 y 448 cm^{-1} (590 – 610 , 504 – 523 y 436 – 445 cm^{-1} en Chen, 2008), que son debidos a tres modos de vibración (A_u y $2 B_u$) del CuO que son activos en el infrarrojo.

4. Generalidades de los reactivos y de los productos

4.1. El cobre es un metal café rojizo, dúctil, con brillo y lustre metálico. Es el elemento químico 29 y está situado en el grupo 11 y el cuarto periodo de la tabla periódica. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ y forma compuestos con estado de oxidación +1 a +4, siendo los más comunes el Cu^+ (d^{10}) y Cu^{2+} (d^9) (webelements, 2011). El cobre y muchos de sus derivados tienen una gran importancia socio-económica por sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Por ejemplo, por su alta conductividad eléctrica ($58.1 \times 10^6 \text{ S/m}$ a 20°C) y térmica ($599 \text{ W/}^\circ\text{C}$ de 0 a 100°C) (Warne, 2005) y por su bajísima o nula reactividad con el agua, incluso a “temperaturas elevadas”, el cobre es comúnmente utilizado en las viviendas como conductor de agua y de electricidad.

Figura 6. Estructura de rayos-X en monocristal del acetato de cobre(II) (tomada de Elmalí, 2000).

Figura 7. Espectros de FTIR del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ obtenidos electroquímicamente: (a) usando agua purificada (este trabajo); (b) usando líquidos iónicos (Liu, 2008).



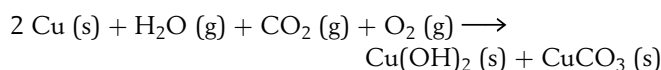
Uno de sus derivados, el aspirinato de cobre(II), tiene potencial utilidad terapéutica como analgésico, antipirético, antiinflamatorio antiulceroso, antiartrítico, antiisquémico, anticancerígeno, antimutagénico, anticonvulsivo, antimicrobiano (Chohan, 2002; Fujimori, 2005; Sorenson, 1976) y hasta para controlar la caída del cabello (Proctor, 1995).

Otro de sus derivados, el $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, forma parte del *verdigris* o verde de Grecia, un compuesto conocido desde hace varios siglos, que se volvió famoso por las interesantes propiedades magnéticas encontradas en él, a un punto tal que en tan sólo 20 años ya había sido citado en más de 500 artículos, hecho que lo convirtió en un “*Scitation Classic*” (Kato, 1983).

Por otro lado, el cobre es un excelente donador de electrones ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{acuoso})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{sólido})}$ $E^\circ = +0.34 \text{ V vs NHE}$); por ejemplo, en condiciones apropiadas es capaz de ceder un electrón al C_{60} para formar monocristales de la sal $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{C}_{60}\text{Br}$ (Pérez-Benítez, 2001) (figura 9b-c).

4.2. El hidróxido de cobre(II) es un sólido metaestable de color azul pálido que se descompone lentamente a óxido de cobre(II) en condiciones ambientales o en agua, ya sea al ca-

lentarse o incluso a temperatura ambiente (Cudennec, 2003). Debido a que reacciona lentamente con el CO_2 atmosférico, generalmente se vende como hidróxido de cobre “estabilizado”, que es una mezcla de hidróxido y carbonato de cobre(II). El mineral de fórmula $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se conoce como espertinita, aunque en la naturaleza se encuentra más estable como componente de minerales tales como la azurita: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$; la malaquita: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ y la atacamita: $2\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Matteini, 2001). A propósito que la patina verde-azulada (querida por unos y despreciada por otros), que se forma en las estatuas de bronce como la “Estatua de la Libertad” en Estados Unidos y la de los “Indios Verdes” en México, DF, es una mezcla 1:1 de carbonato e hidróxido de cobre(II), los cuales se forman según la reacción presentada en el esquema 5:



Esquema 5. Reacción de formación de la patina cuprosa que se forma sobre las estatuas de bronce en condiciones atmosféricas.

Figura 8. Espectros de FTIR del CuO obtenidos: (a) parcial y completo (recuadro interior) en este trabajo, y (b) por Chen (2008) por tratamiento térmico (CuO-TT) e hidrotérmico (CuO-HT).

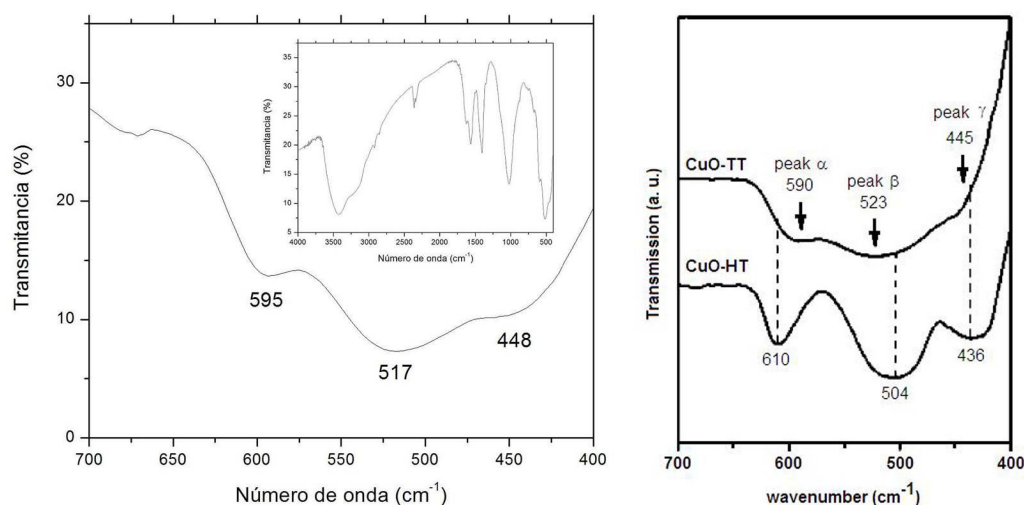
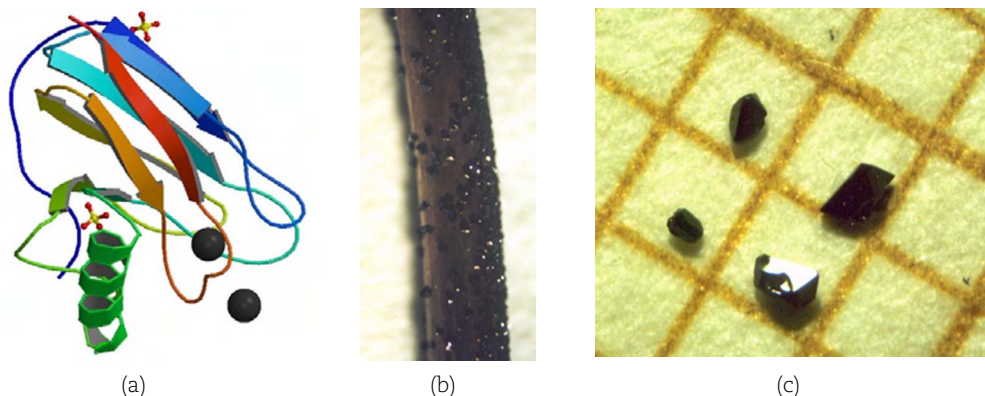


Figura 9. (a) Estructura cristalina de la auracianina, una proteína azul de cobre (tomada de Bond, 2001); b) monocristales de la sal $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{C}_{60}\text{Br}$, en la que el C_{60} fue reducido a monoanión con cobre metálico (Pérez-Benítez, 2001).



El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es conocido en el campo de los materiales por su capacidad para formar polímeros inorgánicos que adoptan una gran variedad de estructuras nanométricas multifuncionales tales como nanocintas, nanocables, nanotubos, nanofibras, etc., que se transforman por deshidratación a nanomateriales basados en CuO (Xu, 2007); por ejemplo se pueden obtener nanohojuelas bidimensionales de CuO a partir de nanocables monodimensionales de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (figura 10).

4.3. El CuO es un sólido negro que funde por encima de los $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Es un semiconductor de tipo-p con un ancho de banda estrecho (1.2 eV) (Wen, 2003), el cual ha sido extensamente estudiado por formar parte de los superconductores de altas temperaturas críticas, siendo la T_c más alta confirmada de 164 K , a 30 GPa para el $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Plakida, 2010). El óxido de cobre(II) es un material estructuralmente interesante, ya que debido a la capacidad del cobre para formar enlaces puente entre dos átomos de cobre $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ (figura 11b) produce nanomateriales poliméricos cuya morfología afecta el gap del CuO medido en volumen y favorece la formación de capas de CuO en los superconductores de alta temperatura crítica, las cuales se alternan con las capas de otros óxidos que componen el material.

5. Tarea sugerida

1. Investigue cuáles son las propiedades químicas, físicas y tóxicas de los reactivos utilizados y de los productos obtenidos. En particular interesa que conozca la dosis letal oral en

rata (DL_{50}) y las precauciones que debe tener si decide aislar el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el CuO .

2. ¿Cuáles son las formas más usuales de síntesis del ácido acético y cuál de ellas haría que la síntesis del acetato de cobre(II) sea más sustentable?

3. De acuerdo con los postulados propuestos por Anastas y Warner, cuál o cuáles de los experimentos presentados en este trabajo considera que es(son) más verde(s).

4. Según la fórmula $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la estructura cristalina presentada en la figura 6: ¿Considera que en estado sólido este material se describe mejor como una sal o como un compuesto de coordinación?

5. Investigue la importancia que tuvo y tiene el acetato de cobre(II) como colorante y cómo se prepara.

6. Conclusión

Para el $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se han presentado cuatro rutas de síntesis que involucran reacciones químicas y electroquímicas, que ponen de manifiesto las propiedades del cobre metálico como ánodo de sacrificio y las propiedades básicas del óxido e hidróxido de cobre(II), que sorprendentemente han sido poco explotadas para la síntesis de carboxilatos de cobre.

Las alternativas presentadas podrían favorecer que los estudiantes desarrollen habilidades prácticas en la ejecución de experimentos a escala normal y de microescala, a un costo muy bajo. Sin embargo, es tarea del instructor la selección del experimento a realizar en función de sus objetivos educativos; en este sentido vale la pena contrastar lo simple y “verde” que es la síntesis del acetato de cobre(II) a partir de una moneda *versus* el desarrollo de dichas habilidades o la búsqueda de materiales basados en el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el CuO . Al respecto, la caracterización completa de los compuestos obtenidos electroquímicamente usando agua purificada como medio de reacción está en progreso.

Al mismo tiempo deseamos que los estudiantes comprendan que algunos procesos químicos ocurren con y sin la participación voluntaria de los seres humanos. Dichos procesos a veces son deseados y otras veces quisieran ser evitados, como en el caso de la mencionada patina en las estatuas y zaguanes de bronce y las otrora relucientes monedas de cobre.

(a) (b)

Figura 10. Transformación de nanocables de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a nanohojuelas de CuO por calentamiento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (tomada de Xu, 2007).

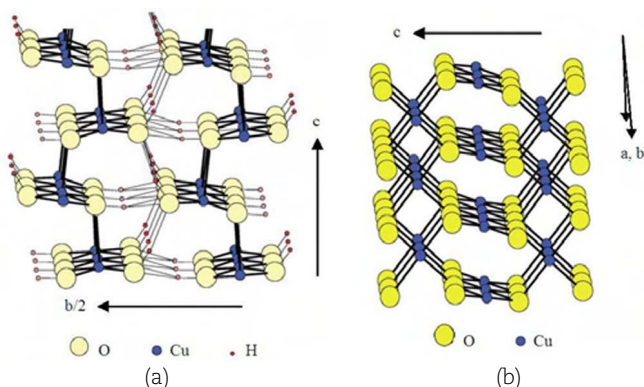


Figura 11. Estructuras cristalinas del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (izquierda) y CuO (derecha) tomadas de Cudennec, 2003.

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Cerna Cortéz y al Químico Fernando Quintanilla Fernández por su gentil apoyo para la toma de los espectros de infrarrojo que se presentan en este artículo y al química Eduardo Sánchez Lara por las fotografías.

7. Referencias citadas

- Anastas P. T., Warner J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- Banco de México: Moneda de cincuenta centavos, 2012. Consultado el 22 de enero de 2012 en: <<http://www.banxico.org.mx/billetes-y-monedas/informacion-general/billetes-y-monedas-de-fabricacion-actual/billetes-y-monedas-de-fabricacion-actual/monedas/moneda-50-centavos.html>>
- Bond C. S., Blankenship R. E., Freeman H. C., Guss J. M., Maher M. J., Selvaraj F. M., Wilce M. C., Willingham K. M., Crystal structure of auracyanin, a "blue" copper protein from the green thermophilic photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, *Journal of Molecular Biology*, **306**(1), 47-67, 2001.
- Bouhmaida N., Mendez-Rojas M. A., Perez-Benitez A., Merino G, Fraisse B., Ghermani N. E., Experimental Electron Density Study of Tetrakis- μ -(acetylsalicylate)dicopper(II): a Polymeric Structure with Cu...Cu Short Contacts, *Inorganic Chemistry*, **49**(14), 6443-6452, 2010.
- Cano E., Bastidas J. M., Polo J. L., Mora N., Study of the Effect of Acetic Acid Vapor on Copper Corrosion at 40 and 80% Relative Humidity, *Journal of Electrochemical Society*, **148**(11), B431-B437, 2001.
- ChemExpert chemical directory – Catalog of chemicals and suppliers, 2012. "Copper(II) acetate, 99 %, pure, anhydrous". Consultado en línea el 10 de enero de 2012 en la URL: http://www.chemexper.com/cheminfo/servlet/org.dbcreator.MainServlet?query=entry_entryID%3D11286&target=entry&action=PowerSearch&format=google2008
- Chen C., Zheng Y., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wie K., Reduction of nanostructured CuO bundles: Correlation between microstructure and reduction properties, *Crystal Growth & Design*, **8**(10), 3549-3554, 2008.
- Chohan Z. H., Iqbal M. S., Iqbal H. S., Scozzafava A, Supuran C. T., *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **17**(2), 87-91, 2002.
- Copper acetate, hydrate. Infrared spectrum, 2012. Consultado el 22 de enero de 2012 en la URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=B6005730&Index=0&Type=IR&Large=on>
- Cudennec Y., Lecerf A., The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited, *Solid State Sciences*, **5**, 1471-1474, 2003.
- Elmali A., The Magnetic Super-Exchange Coupling in Copper(II) Acetate Monohydrate and a Redetermination of the Crystal Structure, *Turkish Journal of Physics*, **24**, 667-672, 2000.
- Fletcher A. J., Edwards L. D., Fox A. W., *Principles and Practice of Pharmaceutical Medicine*, Cap. 48. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
- Frost R. L., Klopogge J. T., *Spectrochim. Acta*, Part A, **55**, 219, 1999.
- Fujimori T., Yamada S., Yasui H., Sakurai H., In Y., Ishida T., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **10**(8), 831-841, 2005.
- Kato M., *Current Contents* **44**, 20, 1983.
- Liu N., Wu D., Wu H., Luo F., Chen J., *Solid State Science*, **10**, 1049-1055, 2008.
- Matteini M., Arcangelo M., *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*, p. 412. Hondarribia: Nerea, 2001.
- Pérez-Benitez A., Rovira C., Veciana J., Vidal-Gancedo J., *Synthetic Metals*, **12**(1-3), 752, 2001.
- Pérez-Benitez A., Mendez-Rojas M. A., Bernès S., González-Vergara E., Hybrid (Electrochemical-Chemical) Single Crystal Synthesis of Copper Aspirinate Starting from an Aspirin Tablet: an Undergraduate Bioinorganic Experiment, *Chemical Education Journal*, **11**(2)/Registration No. 11-8, 2008. Consultado el 22 de octubre de 2011 en la URL: http://chem.sci.utsunomiya-u.ac.jp/v11n2/PerezBenitez/PEREZ_BODY.html
- Plakida N. M., *High-temperature cuprate superconductors: Experiment, theory, and applications*, p. 6. Dordrecht: Springer Verlag, 2010.
- Proctor P. H., United States Patent: 5,470,876, 1995.
- Seguel G. V., Rivas B., Novas C., Polymeric ligand-metal acetate interactions. Spectroscopic study and semi-empirical calculations, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **50**, N1, 2005.
- Sloane, E., *Biology of women*, p. 344. Albany, NY: Delmar Thomson Learning, 2002.
- Sorenson J. R. J., Copper chelates as possible active forms of the antiarthritic agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, **19**(1), 135-148, 1976.
- UN documents, *Our Common Future, From One Earth to One World*, 2011. Consultado el 12 de noviembre de 2011 en la URL: <http://www.un-documents.net/ocf-ov.htm>
- Wakelin, S. H., & Maibach, H. I., *Handbook of systemic drug treatment in dermatology*. London: Manson, 2004.
- Warne D. F., *Newnes Electrical Power Engineer's Handbook*, p. 49. Oxford: Newnes, 2005.
- Webelements. The Periodic Table of the Elements, Copper: the essentials, 2011. Consultado en línea el 12 de noviembre de 2011 en la URL: <http://www.webelements.com/copper/>
- Wen X., Zhang W., Yang S. Synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO Nanoribbon Arrays on a Copper Surface, *Langmuir*, **19**(14), 5898-5903, 2003.
- Xu H., Wang W., Zhu W., Zhou L., Ruan M., Hierarchical-Oriented Attachment: From One-Dimensional $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Nanowires to Two-Dimensional CuO Nanoleaves, *Crystal Growth & Design*, **7**(12), 2720-2724, 2007.
- Zhang L., Lu W., Feng Y., Ni J., Lü Y., Shang X., Facile Synthesis of Leaf-like $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and its Conversion into CuO with Nanopores, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **24**(12), 2257-2262, 2008.