



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Síntesis de complejos con potencial actividad fitosanitaria.

Síntese de complexos con potencial actividade fitosanitaria.

Syntesis of complexes with potential fitosanitary activity.

Director(es): Jesús J. Fernández Sánchez

Alberto A. Fernández López

INÉS RODRÍGUEZ CAÑÁS

Curso: 2018/2019

Convocatoria: Julio

Abreviaturas

ATR	Attenuated total reflectance
cm	Centímetros
δ	Desplazamiento químico
DMSO	Dimetilsulfóxido
DEPT	Distortion Enhancement by Polarization Transfer
d (RMN)	Doblete
ESI	Electro Spray Ionization
X	Halógeno
Hz	Hercios
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
M	Masa
M	Metal
m/z	masa/carga
MHz	Megahercios
μ L	Microlitros
mg	Miligramos
mmol	Milimol
m (RMN)	Multiplete
n	Mol
π	orbital π enlazante
π^*	orbital π^* antienlazante

Pm	Peso molecular
Ppm	Partes por millón
Rto	Rendimiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s_a	Señal ancha
S	Siemens
s (RMN)	Singlete
t (RMN)	Triplete
Uma	Unidad de masa atómica
ν_a	Vibración asimétrica
ν_s	Vibración simétrica

Cronograma

	Búsqueda bibliográfica
	Trabajo experimental
	Redacción de la memoria

Febrero 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28			

Marzo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

Abril 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

Mayo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Junio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

Julio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

ÍNDICE

Resumen.....	1
Resumo.....	2
Abstract	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	5
1.1.1. NATURALEZA DEL METAL.	7
1.1.2. NATURALEZA DEL LIGANDO.	8
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....	15
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1. DISOLVENTES.....	18
3.2. REACTIVOS.....	18
3.1.2. Reactivos Inorgánicos.....	18
3.1.3. Reactivos Orgánicos	18
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.....	19
3.4.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO A Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....	19
3.4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO B Y SU COMPLEJO DERIVADO.....	23
3.4.3. SÍNTESIS DEL LIGANDO C Y SU COMPLEJO DERIVADO.....	26
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
4.1. TÉCNICAS.....	30
4.2. ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.....	36
5. CONCLUSIONES	62
Conclusiones	63
Conclusións	65
Conclusions	67

Resumen

El presente Trabajo de Fin de Grado está dedicado a la síntesis y caracterización estructural de complejos con potencial actividad fitosanitaria. En concreto, a la síntesis de ligandos hidrazona bidentados [N,N] y tridentados [N,N,S] y a la síntesis de complejos de zinc(II) derivados de dichos ligandos.

Mediante una reacción de condensación con 2-acetilpiridina y clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina, en etanol y con catálisis ácida, se ha obtenido la hidrazona bidentada **a**. A continuación, se han sintetizado los complejos derivados **1a** con acetato de zinc(II) dihidratado y por otro lado el complejo **2a** con cloruro de zinc(II), en etanol. Ambos complejos forman un anillo quelato bidentado con el átomo metálico. Para la obtención de la segunda hidrazona bidentada [N,N] **b** se ha utilizado 2-benzoilpiridina y clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en etanol con catálisis ácida. La reacción a reflujo de la hidrazona [N,N] **b** con acetato de zinc(II) dihidratado en etanol ha conducido al complejo **1b**.

Por último, se ha obtenido la tiosemicarbazona tridentada [N,N,S] **c** mediante la reacción de 2-acetilpiridina y tiosemicarbazona, en etanol con catálisis ácida. La reacción del ligando **c** con acetato de zinc(II) dihidratado en etanol ha llevado a obtener el complejo **1c**.

Palabras clave: *zinc, compuestos de coordinación, ligandos hidrazona, ligandos tiosemicarbazona.*

Resumo

O presente Traballo de Fin de Grao está dedicado á síntese e caracterización estrutural de complexos con potencial actividade fitosanitaria. En concreto, á síntese de ligandos hidrazona bidentados [N,N] e tridentados [N,N,S] e á síntese de complexos de zinc(II) derivados de ditos ligandos.

Mediante unha reacción de condensación con 2-acetilpirinda e clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina, en etanol e con catálisis ácida, obtívose a hidrazona bidentada **a**. A continuación, sintetizáronse os derivados complexos **1a** con acetato de zinc(II) dihidratado e por outro lado o complexo **2a** con cloruro de zinc(II), en etanol. Ambos complexos forman un anel quelato bidentado co átomo metálico. Para a obtención da segunda hidrazona bidentada [N,N] **b** utilizouse 2-benzoilpiridina e clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en etanol con catálisis ácida. A reacción a refluxo da hidrazona [N,N] **b** con acetato de zinc(II) dihidratado en etanol conduxo ao complexo **1b**.

Para rematar, obtívose a tiosemicarbazona tridentada [N,N,S] **c** mediante a reacción de 2-acetilpiridina e tiosemicarbazona en etanol con catálisis ácida. A reacción do ligando **c** con acetato de zinc(II) dihidratado en etanol levou a obter o complexo **1c**.

Palabras clave: zinc, compuestos de coordinación, ligandos hidrazona, ligandos tiosemicarbazona.

Abstract

The present Final Grade Project is dedicated to the synthesis and structural characterization of complexes with potential phytosanitary activity. In particular, to the synthesis of hydrazone bidentate [N,N] ligands and tridentate [N,N,S] ligands and to the synthesis of zinc(II) complexes derived from those ligands.

By means of a condensation reaction with 2-acetylpyridine and 3-chlorophenylhydrazine hydrochloride, in ethanol and with acid catalysis, the hydrazone bidentate **a** has been obtained. The derivative complexes **1a** and **2a** were obtained by reaction with dihydrated zinc(II) acetate and zinc(II) chloride, respectively, in ethanol. Both complexes present a chelated ring with the metal atom.

To obtain the second bidentate hydrazone [N,N] **b** have been used 2-benzoylpyridine and 3-chlorophenylhydrazine hydrochloride in ethanol with acid catalysis. The reaction of hydrazone [N,N] **b** with dihydrated zinc(II) acetate in ethanol has led to complex **1b**.

Finally, tridentate thiosemicarbazone [N,N,S] **c** has been obtained by the reaction of 2-acetylpyridine and thiosemicarbazone in ethanol with acid catalysis. The reaction of the ligand **c** with dihydrated zinc(II) acetate in ethanol has led to obtain complex **1c**.

Keywords: zinc, coordination compounds, hydrazone ligands, thiosemicarbazone ligands.

1. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de complejos de zinc (II) con ligandos derivados de hidrazona.

1.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los primeros estudios sistemáticos sobre la naturaleza de los compuestos de coordinación se deben al trabajo de Alfred Werner cuando en 1893 propuso sus teorías acerca de la Química de la Coordinación. Su trabajo sobre la caracterización estructural de los compuestos de coordinación resultó primordial para el desarrollo de la Química de Coordinación, por ello, en 1913 recibió el premio Nobel de Química.

Su teoría se puede resumir en los tres postulados siguientes:

1. Los metales presentan una valencia primaria y otra secundaria que deben satisfacerse al formar un compuesto de coordinación.
2. Los compuestos de coordinación presentan una esfera interna, o de coordinación, en la que se encuentran los iones o moléculas más próximas al átomo central, así como una esfera externa, donde se encuentran los iones que neutralizan la carga que pueda presentar el compuesto.
3. La valencia secundaria define la estereoquímica del complejo y depende de la naturaleza del metal, de los grupos unidos a él (ligandos) y así como de factores externos (temperatura, disolvente...)¹

Los estudios de Werner fueron seguidos más tarde por G. N. Lewis, quién propuso que los electrones podían ser los responsables de que los átomos se mantuviesen unidos. Más tarde, Nevil Sidgwick propuso que los pares de electrones podían repelerse entre sí y por lo tanto, influir en la forma de una molécula.

Además, Linus Pauling fue quién introdujo el concepto de enlace covalente y de orbital híbrido para interpretar la direccionalidad de los enlaces covalentes, surgiendo así la Teoría de Enlace de Valencia (TEV) que serviría posteriormente para interpretar de una manera sencilla el enlace metal-ligando.²

¹ Cao Vázquez, R.; Rodríguez Argüelles, M^a. C. *Química de los compuestos de coordinación*. Editorial Síntesis.

² Rodergs, G. E. *Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva*. McGraw-Hill: 1995.

Los compuestos de coordinación se definen convencionalmente como un ión o átomo central rodeado por un grupo de otros átomos, iones o moléculas pequeñas llamándose a estas últimas ligandos. La combinación resultante se conoce a menudo como un complejo o, si está cargado, como un ión complejo.

Para entender el enlace metal-ligando, hay varias teorías que pueden ayudarnos. La Teoría del Enlace de Valencia (TEV) considera que un orbital híbrido vacío del átomo metálico central puede aceptar un par de electrones del ligando para formar el enlace. Los orbitales de ambos deben ser similares en energía y simetría para que su solapamiento sea efectivo. Por otra parte, la Teoría del Campo Cristalino (TCC) utiliza un modelo electrostático ya que supone la interacción atractiva debido a las fuerzas electrostáticas existentes entre las cargas puntuales negativas de los ligandos y la carga positiva del centro metálico. Por otro lado, existe al mismo tiempo una repulsión entre los ligandos y los electrones del catión metálico central.³

Un último enfoque es el uso de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM), que a diferencia de la TCC, tiene en cuenta las interacciones covalentes entre los ligandos y el metal, producidas por el solapamiento de los orbitales *s*, *p* y *d* del átomo metálico central y los orbitales de grupo de los ligandos con la simetría adecuada.

La estructura de los compuestos de coordinación se puede definir en relación con dos términos:

1. **Número de coordinación.** Es el número de átomos donadores enlazados al átomo central.
2. **Geometría o poliedro de coordinación.** Es la distribución geométrica de estos átomos donadores en torno al átomo central, que determina la consecuente simetría del complejo, en lo que se refiere al entorno más próximo a dicho átomo central.⁴

³ Ribas Gispert, J. *Química de Coordinación*. Ediciones Omega, S.A. 2000.

⁴ Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*. 4ª Edición. Limusa Noriega Editores: Londres, Inglaterra, 1980; pp 69.

1.1.1. NATURALEZA DEL METAL.

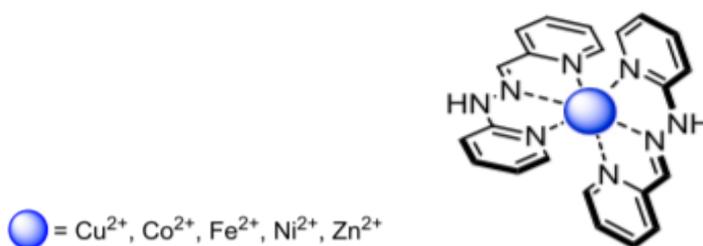


Ilustración 1. Estructura de complejos [M(ligando tridentado)₂] con diferentes metales de transición M^{+2,5}.

Se conoce una infinidad de compuestos de coordinación de todos los metales, tanto de los grupos principales como de los de las series de transición. En cuanto a los complejos metálicos derivados de ligandos hidrazona, los metales más estudiados han sido los de las series de transición, y especialmente los de V, Mn, Fe, Co, Cu, Pd o Pt.

El metal objeto de estudio en este trabajo es el zinc(II). El zinc es un elemento metálico de número atómico 30, situado en el grupo 12 de la tabla periódica. Su configuración electrónica es [Ar]3d¹⁰4s².

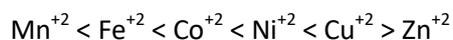
Es el segundo ión metálico más abundante en el cuerpo humano. Es un elemento traza bioesencial muy importante, ya que juega un papel vital en procesos biológicos tales como la expresión génica o el metabolismo celular. Debido a esto, la detección específica del zinc ha sido objeto de estudio en los últimos años, y se han descubierto métodos para ello.⁶

La naturaleza del átomo central va a afectar en la estabilidad del complejo de coordinación, es decir, influyen factores como el tamaño, la carga y la configuración de la capa de valencia. La estabilidad va a ser mayor cuanto mayor sea la relación carga/radio del átomo central, ya que aumenta la interacción electrostática entre el metal y el ligando.

⁵ Carmona Vargas, C. C.; Aristizábal, S. L.; Belalcázar, M. I.; D'Vries, R. F.; Chaur, M. N. *Inorganica Chimica Acta*. **2019**, 487, 276.

⁶ Aslkhademi, S.; Noshiranzaadeh, N.; Seyyed Sadjadi, M.; Mehrani, K.; Farhadyar, N. *Polyhedron*. **2019**, 115, 160.

En 1953, se representó el valor de las constantes de formación para los iones metálicos divalentes de la primera serie de transición, denominada dicha representación, como serie de Irving-Williams:



En esta serie se observa que el Zn^{+2} forma complejos poco estables, ya que para la configuración electrónica d^{10} , la Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EECC) es igual a cero, esto quiere decir que no aporta estabilidad al complejo. Además, el zinc(II) se considera un ión metálico que suele formar complejos lábiles, es decir, la formación y/o disociación de los iones complejos se caracteriza por una velocidad de reacción elevada.

No hay que confundir los términos labilidad y estabilidad, pues la estabilidad es un factor termodinámico que consiste en la diferencia entre las energías libres de los compuestos reactivos y de los productos. En cambio, la labilidad es un factor cinético.

Por último, el zinc, como es un ión metálico d^{10} presenta gran flexibilidad de coordinación, siendo las más comunes: octaédrica, bipiramidal trigonal, tetraédrica y plano cuadrada.⁷

1.1.2. NATURALEZA DEL LIGANDO.

Hay dos aspectos principales que se deben destacar: el **aspecto estructural** y el **aspecto electrónico**.

Por aspecto **estructural** entendemos cuáles y cuántos son los átomos donadores del ligando y cómo se unen al ión metálico. El número total de átomos donadores que se pueden unir simultáneamente a un centro metálico se conoce como denticidad del ligando. Si se une a través de un átomo donador se denomina ligando monodentado. En cambio, si utiliza dos átomos donadores se llama bidentado, con tres, tridentado, y así sucesivamente. En general, el ligando que se une a través de más de un átomo donador se denomina ligando polidentado.

Desde el punto de vista **electrónico**, los átomos donadores corresponden a elementos no metálicos de la tabla periódica que actúan como dadores de electrones. Los más frecuentes son N, P, O, S y X (halógeno).

⁷ Housecroft, E. C.; Sharpe, A. G. *Química Inorgánica*. Pearson, Prentice Hall, 2ª Edición: 2006.

Actualmente, sigue en continuo estudio la síntesis y reactividad de complejos derivados de ligandos hidrazona polidentados. A continuación, se muestran algunos ejemplos.

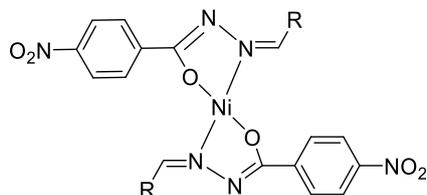


Ilustración 2. Denticidad [N, O].

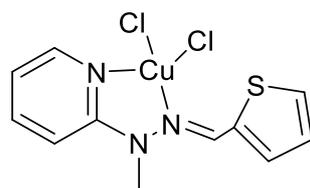


Ilustración 3. Denticidad [N, N]⁸

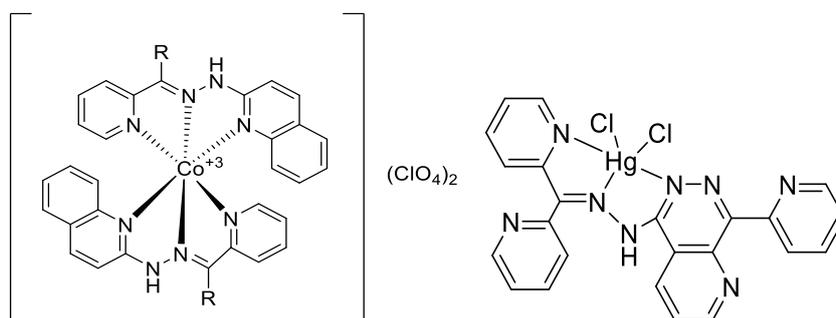
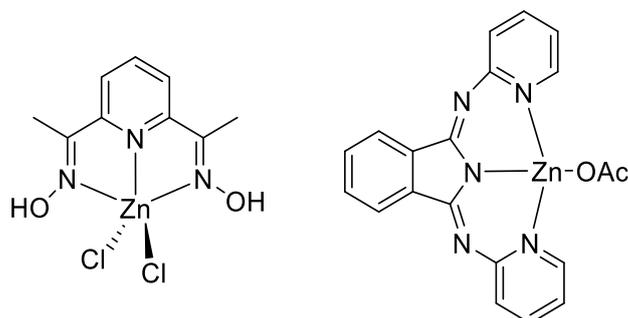


Ilustración 4. Denticidad [N,N,N]^{9,10}

⁸ Kogan, V. A.; Levchenkov, S. I.; Popov, L. D.; Scherbakov, I. A. *Russian Journal of General Chemistry*. **2010**, 79 (12), 2767.

⁹ Prince, R. H. *Comprehensive Coordination Chemistry*. G. Wilkinson: Oxford, 1987; vol. 5, cap. 56.1.

¹⁰ Mohamad, A.; Abualreis, M. J. A.; Abu-Dief, A. M. *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, 290, 162.

Además de lo comentado anteriormente, los ligandos también se distinguen por la forma en la que se unen al metal, pudiendo ser de muy diversa naturaleza: ligandos terminales, puentes, quelatantes o ambidentados. Se puede dar el caso de que un ligando presente varias características juntas cuando se coordina a un centro metálico. Por ejemplo, puede ser quelatante y además formar un puente.

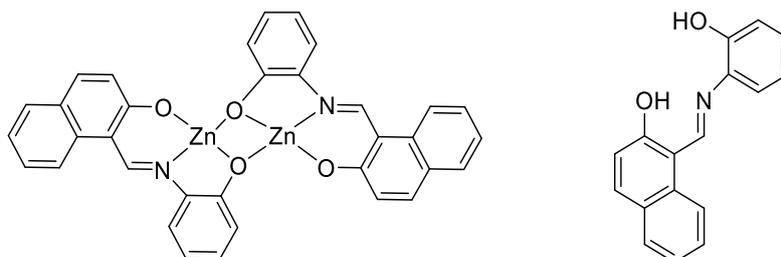
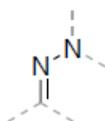
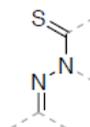


Ilustración 5. Ejemplo de ligando quelatante [O, N, O] y puente -O.¹¹

Los ligandos orgánicos que se han empleado en el presente trabajo son bases de Schiff, en concreto derivados de hidrazona. Dentro de este grupo, podemos incluir las tiosemicarbazonas, que van a presentar un grupo C=S en su estructura.



Hidrazonas



Tiosemicarbazonas

Ilustración 6. Grupos funcionales de las bases de Schiff empleadas.

Hugo Schiff descubrió la reacción entre los grupos carbonilos y los grupos amino, creando así lo que se conoce hoy en día como bases de Schiff. La síntesis es sencilla, consiste en una serie de reacciones llamadas condensaciones, donde, desde un punto de vista general, las aminas atacan nucleofílicamente a las cetonas o aldehídos y a continuación tiene lugar una deshidratación, dando como resultado una imina.

¹¹ Prince, R. H. *Comprehensive Coordination Chemistry*. G. Wilkinson: Oxford, 1987; vol. 5, cap. 56.1.

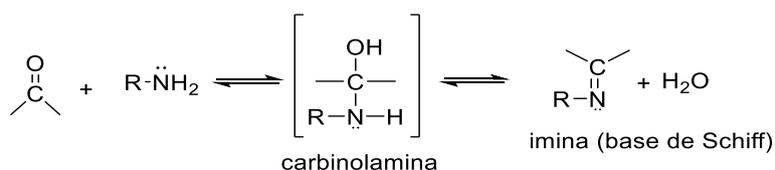


Ilustración 7. Mecanismo general de una condensación de una cetona con una amina primaria.

➤ LIGANDOS HIDRAZONA

Las hidrazonas tienen como fórmula general $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{NNR}_3\text{R}_4$. Son compuestos orgánicos muy versátiles que presentan una estructura muy interesante debido a la presencia de un doble enlace imínico y dos nitrógenos con elevada densidad electrónica, por ello actúan como átomos donadores de electrones.

Las hidrazonas tienen isomería E/Z debido a la presencia del doble enlace C=N, Además, cuando se coordinan a un centro metálico se pueden generar dos especies, la especie *endo* o la especie *exo* que se diferencian en que el anillo quelato incluye el doble enlace imínico o no.

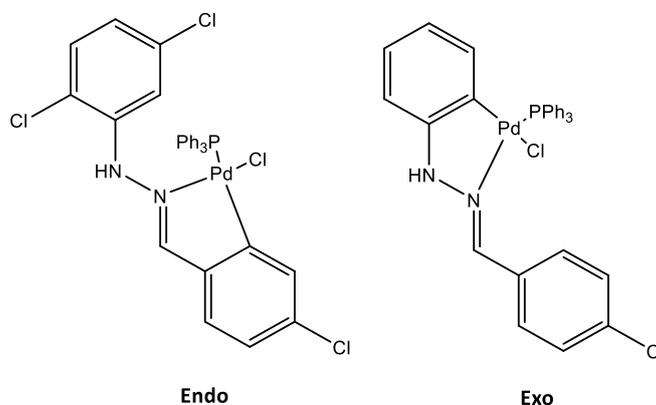


Ilustración 8. Ejemplo de hidrazonas coordinadas al paladio(II) formando la especie *endo* y *exo*.¹²

La reacción análoga de un derivado de hidrazina sigue el mismo mecanismo que el descrito anteriormente para la obtención de una imina, produciéndose en este caso una hidrazona. Por lo general, las constantes de equilibrio para estas reacciones son más favorables que para las reacciones con aminas sencillas.

¹² Sigel, H. In. *Metal Ions in Biological Systems*. Press, C., Ed.; 2004.

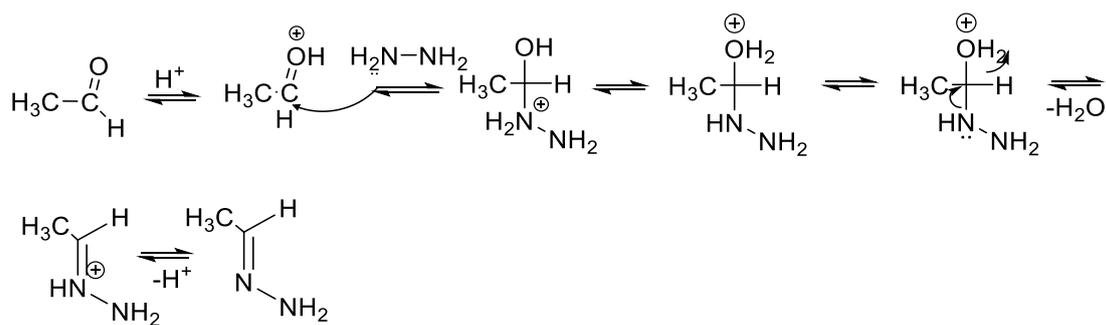
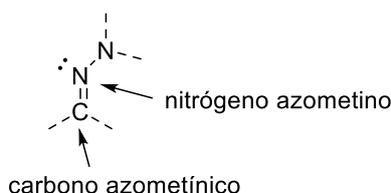


Ilustración 9. Mecanismo general de la condensación de un aldehído con una hidrazina.

Los estudios han demostrado que el nitrógeno azometino que tiene un par solitario de electrones en un orbital híbrido sp^2 confiere una considerable importancia biológica a las hidrazonas, estas poseen actividades antimicrobianas, antituberculosas, anticonvulsivas y antiinflamatorias, entre otras.¹³



Las hidrazonas, debido a su estructura, se van a poder coordinar a un centro metálico a través de uno de sus dos átomos de nitrógeno. No obstante, existen más posibilidades de coordinación, en función del número y naturaleza de los sustituyentes adicionales que haya en la estructura. Por ejemplo, si hay dos átomos donadores en el ligando en una disposición adecuada se pueden coordinar al metal y se va a formar un anillo quelato. Este anillo se caracteriza por su número de eslabones, siendo normalmente el de cinco miembros el de mayor estabilidad.

En los últimos años, han sido objeto de estudio numerosos compuestos de coordinación de diferentes metales con ligandos hidrazona por su relevante actividad biológica, especialmente cuando quelatan con un centro metálico porque se potencia dicha actividad.

¹³ Sathyadevi, P.; Krishnamoorthy, P.; Alagesan, M.; Thaniagaimani, K.; Thomas Muthiah, P.; Dharmara, N. *Polyhedron*. **2012**, 31, 294.

➤ LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA

Las tiosemicarbazonas ($R^1R^2C^2=N^3-N^2(H)-C^1(=S)N^1R^3R^4$) constituyen una clase importante de ligandos con átomos dadores de N y S. Son bases de Schiff que se obtienen por la condensación de una cetona, o aldehído, con una tiosemicarbazida a temperatura ambiente, generalmente. Las tiosemicarbazidas son tioderivados de semicarbazidas y están sujetas al equilibrio tautomérico en solución. Los nombres de las dos especies, teniendo en cuenta dicho equilibrio son tiosemicarbazida y isotiosemicarbazida respectivamente.

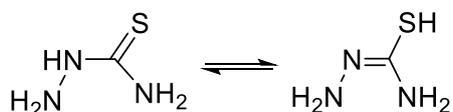


Ilustración 10. Equilibrio tautomérico de la tiosemicarbazida.

Estas formas tautoméricas se pueden detectar fácilmente empleando espectroscopia infrarroja, pues las bandas correspondientes a las vibraciones de valencia S-H, -C=S y N-H son características en el espectro.

Existe la posibilidad de obtener mono-tiosemicarbazonas y bis-tiosemicarbazonas. En este trabajo nos centraremos solo en las primeras, que presentan la siguiente estructura:

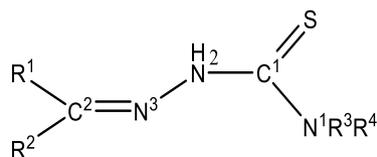


Ilustración 11. Estructura de la mono-tiosemicarbazona.

Las tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos son ampliamente conocidos por tener también una gran variedad de aplicaciones biológicas, entre ellas agentes antifúngicos y antibacterianos.

El mecanismo de obtención de las tiosemicarbazonas es sencillo. Es necesario un medio ácido para que el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de la cetona se protone, y se forme un intermedio carbocatiónico. De esta forma, hay una deficiencia electrónica al crearse una carga

positiva, y es más favorable el ataque nucleofílico del grupo amínico de la tiosemicarbazida, seguido del desprendimiento de un protón y finalmente de agua.

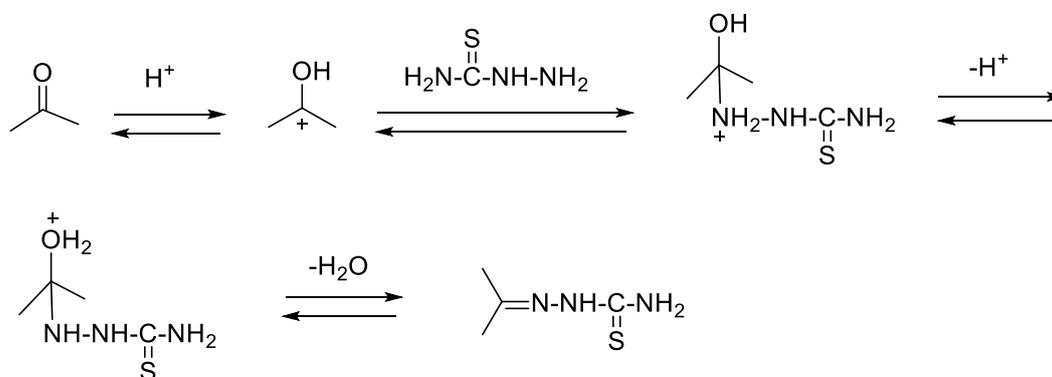


Ilustración 12. Mecanismo general de la síntesis de la tiosemicarbazida.

Scovill fue el primero en utilizar las tiosemicarbazonas por su actividad antimicrobiana. Posteriormente, se estudiaron sobre veintisiete tiosemicarbazonas derivadas de la 2-acetilpiridina para demostrar sus actividades biológicas, concluyendo que varios de los compuestos sintetizados dieron una respuesta favorable en las pruebas de ensayo.¹⁴

El presente trabajo se ha centrado en la síntesis de compuestos de coordinación derivados de ligandos hidrazona bidentadas [N,N] y tridentadas [N,N,S].

Para llevar a cabo la síntesis de los complejos se va a tener en cuenta varios factores entre los que destacan el agente metalante, que será acetato de zinc(II) y cloruro de zinc(II). El disolvente en el que se va a llevar a cabo la reacción, concretamente, será etanol. Y por último, el tiempo de reacción, la temperatura y la relación estequiométrica utilizadas que están basadas en la síntesis de otros complejos hidrazona¹⁵, que aunque difieran relativamente en la estructura de los compuestos que se van a sintetizar en el presente trabajo, se han utilizado como referencia.

¹⁴ Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J.P. *Journal of Medicinal Chemistry*. **1979**, 22, 85.

¹⁵ Rodríguez-Argüelles, M. C. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2004**, 98, 313.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Las hidrazonas están en continuo estudio por poseer actividad biológica, por ejemplo, antitumoral, antibacteriana o fitosanitaria. Se ha demostrado que la complejación a un centro metálico potencia la actividad biológica de estas especies. El grupo de investigación QUIMOLMAT 2 del *Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA)* de la Universidad de A Coruña (UDC) lleva varios años dedicándose al estudio y a la síntesis de compuestos organometálicos derivados de ligandos de bases de Schiff, entre ellas, las hidrazonas y tiosemicarbazonas.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, el objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado es sintetizar ligandos hidrazona y los compuestos de coordinación derivados de dichos ligandos, en concreto, del zinc(II), pretendiendo afianzar de este modo las competencias adquiridas a lo largo del Grado, entre ellas poseer una capacidad crítica de análisis que permita comparar y entender la información bibliográfica y los datos experimentales obtenidos mediante las técnicas químicas empleadas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. DISOLVENTES

Durante el desarrollo del trabajo, se han utilizado los disolventes indicados a continuación.

- Ácido Acético (Sigma Aldrich, 99.8%)
- Etanol (Scharlau, 99.8%)

3.2. REACTIVOS

3.1.2. Reactivos Inorgánicos

- Cloruro de zinc (Fluka, 98.0%)
- Acetato de zinc dihidratado (Panreac)

3.1.3. Reactivos Orgánicos

- 2-acetilpiridina (Sigma Aldrich, 99.0%)
- 3-clorofenilhidrazina hidrociorada (Sigma Aldrich, 97.0%)
- 2-benzoilpiridina (Sigma Aldrich, 99.0%)
- Tiosemicarbazida (Fluka, 98.0%)

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- **Espectroscopía de masas.** Los espectros ESI se realizaron en un espectrómetro de masas ESI-Qq_TOF: modelo Qstar Elite, marca Applied Biosystems.
- **Espectroscopia de RMN:** Los espectros de RMN de ^1H se registraron en el espectrofotómetro BRUKER AV-300F (300.0 MHz para ^1H , 75.0 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$) y posteriormente se utilizó el espectrofotómetro BRUKER AV400 (400.1 MHz para ^1H , 100.6 MHz para $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$) para registrar los espectros de ^1H y ^{13}C con una mayor resolución.

La preparación de las muestras para realizar los espectros de RMN se han realizado en los tubos adecuados para la técnica empleando como disolventes el dimetilsulfóxido deuterado, DMSO- d_6 (Euriso-Top 99,98%).

El procesado de los espectros se ha llevado a cabo usando el programa MestReNova.

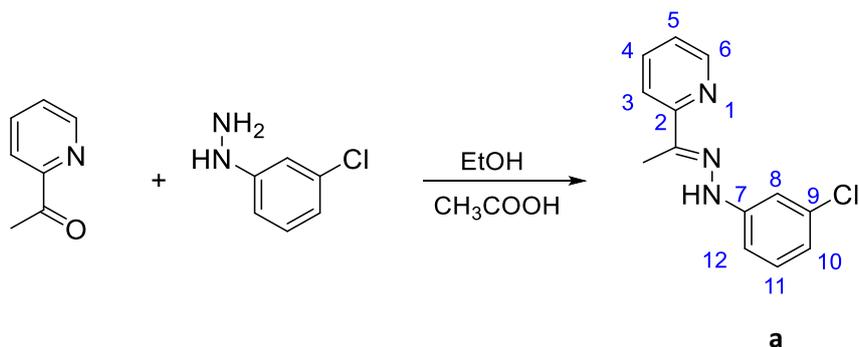
- **Espectroscopia de IR:** Para la realización de los espectros de ATR-IR se usa un espectrómetro BRUKER VECTOR 22 con accesorio para ATR.
- **Medidas de conductividad:** Las medidas de conductividad se realizaron en un conductivímetro CRISON modelo GLP 32 empleando disoluciones de concentración 10^{-3} M de los compuestos en DMF y MeOH.

3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

En este apartado se describe la preparación para los compuestos obtenidos a lo largo de este trabajo.

3.4.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO A Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS.

SÍNTESIS DEL LIGANDO A



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)	V (μL)
2-acetilpiridina	121.1	4.1	496.5	500
Clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina	179.1	4.1	734.3	-

Tabla 1. Cantidades de los reactivos para la síntesis del ligando a.

En un matraz de fondo redondo de 100 cm^3 se introducen las cantidades correspondientes de 2-acetilpiridina y de clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina, recogidas en la Tabla 1. A continuación, se añade el mínimo volumen de etanol hasta conseguir disolver los productos de

partida y tres gotas de ácido acético. Posteriormente, se pone la mezcla de reacción con agitación magnética durante 24 horas a temperatura ambiente.

Una vez pasado este tiempo, se elimina el disolvente en el rotavapor y se observa la aparición de un aceite amarillo-naranja. Para favorecer la formación del sólido, se añade una mínima cantidad de hexano. El precipitado se separa de la disolución mediante filtración a vacío, se trasvasa a un vial y se almacena en el desecador sobre cloruro cálcico.

a: sólido amarillo.

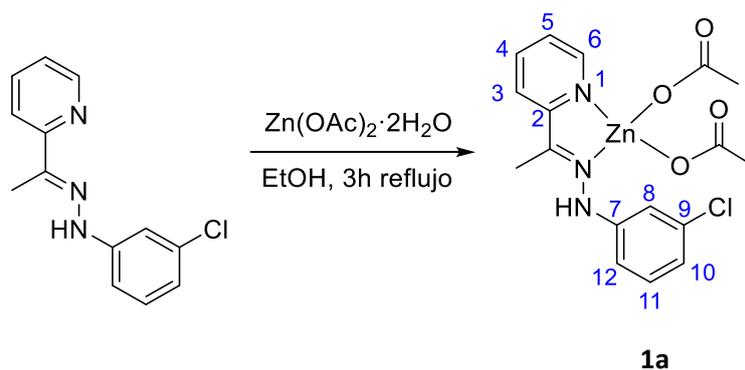
Rto.: 46 %

¹H RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 10.09 (s, 1H, NH), 8.65 (d, 1H, ³J(H₅H₆)=5.1 Hz, H₆), 8.20 (m, 2H, H₅/H₃), 7.59 (s_a, 1H, H₄), 7.52 (s, 1H, H₈), 7.35 (d, 1H, ³J(H₁₀H₁₁)=8.3 Hz, H₁₀), 7.30 (t, 1H, J(H₁₀H₁₁)= 8.3 Hz, H₁₁), 6.90 (m, 1H, H₁₂), 2.38 (s, 3H, Me)

¹³C RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 151.0 (C₂), 146.4 (C=N), 144.2 (C₆), 136.3 y 134.2 (C₉/C₇), 131.1 (C₄/C₁₁), 124.4, 123.0 y 120.8 (C₃/C₅/C₁₀), 113.9 y 113.3 (C₈/C₁₂), 12.6 (Me)

ATR-IR (cm⁻¹): ν(C=N)= 1589.8 cm⁻¹ ν(N-H)= 3376.5 cm⁻¹

SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1A



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
Ligando a	245.7	1.1	272.5
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	219.5	1	219.5

Tabla 2. Cantidades de los reactivos para la síntesis del complejo 1a.

En un matraz de fondo redondo de 100 cm³ se pesa la cantidad correspondiente del ligando a (ver Tabla 2) y se disuelve en 30 cm³ de etanol. A continuación, se añade el segundo reactivo, el acetato de zinc(II) dihidratado.

La mezcla de reacción se somete a reflujo durante tres horas con agitación magnética. Hay que tener especial cuidado con la temperatura y para ello se usará un termostato incorporado en la placa calefactora, para que dicha placa no sobrepase los 100°C.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se concentra en el rotavapor hasta llegar a un tercio del volumen inicial. Aparece un precipitado que se recupera filtrando a vacío, se guarda en un vial y se almacena en un desecador a vacío sobre cloruro cálcico.

1a: sólido amarillo

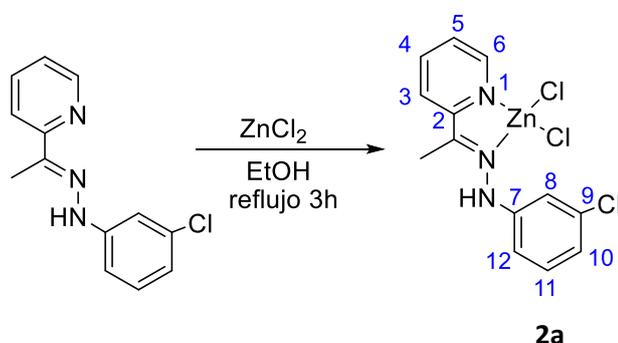
Rto.: 78%

^1H RMN ((CD_3) $_2\text{SO}$, δ ppm, J Hz): 9.67 (s, 1H, NH), 8.55 (m, 1H, $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)= 4.8$ Hz, $^4J(\text{H}_4\text{H}_6)= 1.9$ Hz, $^5J(\text{H}_3\text{H}_6)= 0.9$ Hz, H_6), 8.12 (d, 1H, H_3), 7.80 (dt, 1H, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3)= ^3J(\text{H}_4\text{H}_5)= 7.4$ Hz, H_4), 7.33 – 7.23 (m, 4H), 6.83 (dt, 1H, $^3J(\text{H}_{11}\text{H}_{12})= 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_{12})= 2.0$ Hz, H_{12}), 2.36 (s, 3H, Me)

^{13}C RMN ((CD_3) $_2\text{SO}$, δ ppm, J Hz): 156.3 (C_2), 148.8 (C_6), 147.5 (C=N), 143.5 (C_7), 136.8 y 131.1 (C_4/C_{11}), 134.2 (C_9), 123.1 – 119.3 ($\text{C}_5/\text{C}_3/\text{C}_{10}$), 112.8 y 112.2 (C_8/C_{12}), 11.7 (Me).

ATR-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{COO}^-)= 1589.3$ cm^{-1} y 1252.7 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})= 1548.1$ cm^{-1} ; $\nu(\text{N}-\text{H})= 3251.6$ cm^{-1}

SÍNTESIS DEL COMPLEJO 2A



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
Ligando a	245.7	1.1	270.3
ZnCl ₂	136.3	1	136.3

Tabla 3. Cantidades de los reactivos para la síntesis del complejo 2a.

El procedimiento para la síntesis del complejo **2a** es el mismo que para la síntesis del complejo **1a** pero cambiando la sal metálica.

En un matraz de fondo redondo de 100 cm^3 se añade la cantidad correspondiente del ligando **a** (ver Tabla 3) y se disuelven en 30 cm^3 de etanol. A continuación, se agrega el cloruro de zinc(II). La disolución empieza a enturbiarse debido a la aparición de precipitado. La mezcla de reacción se deja agitando a reflujo durante tres horas.

Finalmente, se filtra a vacío el contenido del matraz y se obtiene un sólido que se seca al aire y se almacena en un desecador de vacío sobre cloruro cálcico.

2a: sólido amarillo

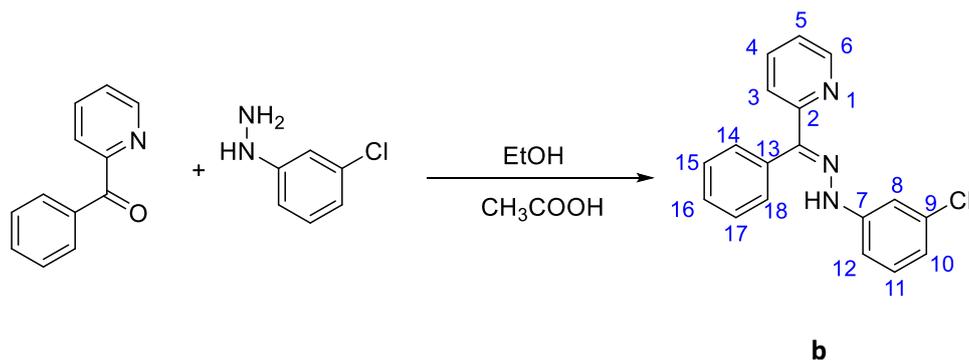
Rto.: 80%

¹H RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 10.22 (s, 1H, NH), 8.70 (d, 1H, ³J(H₅H₆)= 5.6, ⁴J(H₄H₆)=1.2, H₆), 8.32 (s, 1H, H₅), 8.24 (d, 1H, ³J(H₃H₄)= 8.1, H₃), 7.70 (m, 1H, H₄), 7.59 (s, 1H, H₈), 7.39 (dd, 1H, ³J(H₁₀H₁₂)= 2.1Hz, ⁴J(H₈H₁₀)= 1.1 Hz, H₁₀), 7.32 (t, 1H, ³J(H₁₀H₁₁)= 8.0 Hz, H₁₁), 6.94 (m, 1H, ³J(H₁₁H₁₂)= 7.7 Hz, ⁴J(H₁₀H₁₂)=2.1 Hz, ⁴J(H₈H₁₂)= 1.0 Hz, H₁₂), 2.39 (s, 3H, Me).

ATR-IR (cm⁻¹): ν(C=N)= 1552.8 cm⁻¹. ν(N-H)= 3271.7 cm⁻¹.

3.4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO B Y SU DERIVADO.

SÍNTESIS DEL LIGANDO B.



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
2-benzoilpiridina	183.2	2.7	494.6
Clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina	179.1	2.7	483.6

Tabla 4. Cantidades necesarias para la síntesis del ligando b.

En un vaso de precipitados de 100 cm³ se añaden las cantidades indicadas en la Tabla 4 de ambos reactivos. A continuación se disuelven en la mínima cantidad de etanol, y se añaden tres gotas de ácido acético. La disolución resultante se agita durante 24 horas.

Una vez transcurridas las 24 horas, se elimina el disolvente en el rotavapor y se observa la formación de un aceite, a continuación se añade un poco de Et₂O para romper el aceite y conseguir el precipitado, que va a ser el producto deseado. Finalmente se almacena en un desecador a vacío sobre cloruro cálcico.

b: sólido naranja intenso.

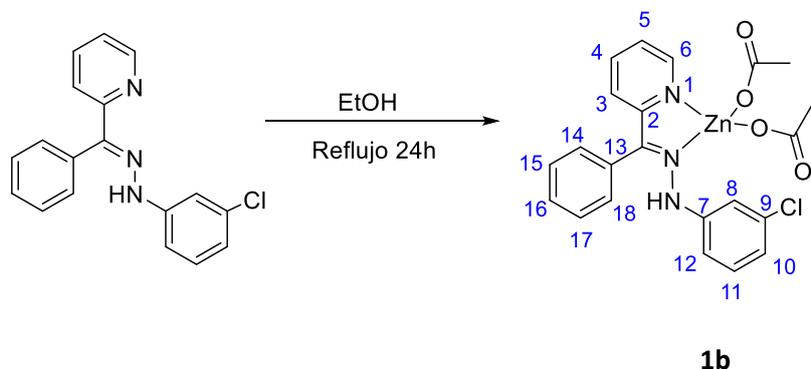
Rdto: 84 %.

¹H RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 10.15 (s, 1H, NH), 8.77 (d, 1H, H₆), 8.33 (s_a, 1H, H₅), 7.78 – 7.45 (m, 9H), 7.30 (t, 1H, H₁₁), 6.96 (d, 1H, H₁₂)

¹³C RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 149.8 (C₂), 145.7 (CN), 143.8 (C₆), 136.7 (C₇), 134,1 (C₉), 130.9 y 130.7 (C₄/C₁₆), 130.3 y 130.2 (C₁₄/C₁₅/C₁₇/C₁₈), 130.0 (C₁₃), 124.8 – 121.6 (C₃/C₅/C₁₀), 114.8 y 113.9 (C₈/C₁₂)

ATR-IR (cm⁻¹): ν(N-H)= 3067.0 cm⁻¹ ν(C=N)= 1594.8 cm⁻¹

SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1b.



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
Ligando b	307.8	1	307.8
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	219.5	1	219.5

Tabla 5. Cantidades necesarias para la síntesis del complejo 1b.

Se añade la cantidad indicada en la Tabla 5 del ligando **b** a un matraz de fondo redondo de 100 cm³. A continuación, se disuelve en 30 cm³ de etanol con ayuda de agitación magnética. Una vez disuelto completamente, se añade la cantidad correspondiente del acetato de zinc(II) dihidratado. Al añadir la sal metálica, la disolución cambia inmediatamente de color naranja a color amarillo. Se deja refluir durante 24 horas con agitación. Al cabo de este tiempo, se concentra en el rotavapor hasta observar la formación de precipitado.

Finalmente, se filtra a vacío y se recupera el sólido, que será el producto de interés y se almacena en un desecador de vacío sobre cloruro cálcico.

1b: sólido naranja

Rto.: 28%

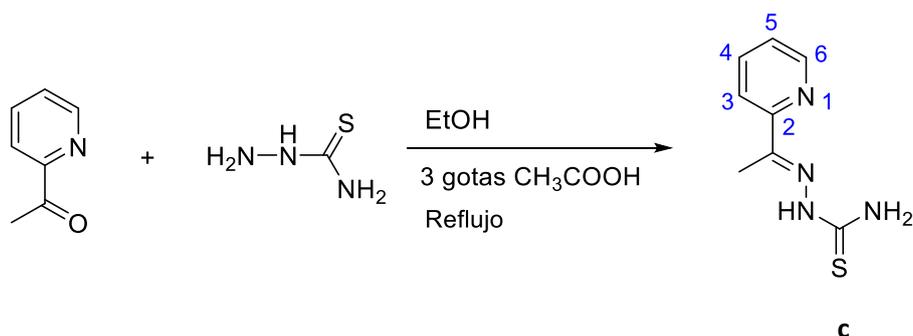
^1H RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ ppm, J Hz): 9.37 (s, 1H, NH), 8.40 (d, 1H, $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)= 4.8$ Hz, $^4J(\text{H}_4\text{H}_6)= 1.8$ Hz, $^5J(\text{H}_3\text{H}_6)= 0.9$ Hz, H_6), 8.15 (d, 1H), 7.84 (td, 1H, H_5), 7.56 -7.47 (m, 3H), 7.37 -7.21 (m, 7H), 6.83 (d, 1H, H_{12}), 1.83 (s, 6H, AcO)

^{13}C RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ ppm, J Hz): 156.8 (C_2), 148.9 (C_6), 147.0 (CN), 145.0 (C_7), 136.8 y 131.0 (C_4/C_{16}), 134.0 y 133.1 (C_9/C_{13}), 123.0, 120.9 y 119.6 ($\text{C}_3/\text{C}_5/\text{C}_{10}$), 113.3 y 112.4 (C_8/C_{12})

ATR-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{COO})= 1594.6$ cm^{-1} y 1249.5 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})= 1544.1$ cm^{-1}

3.4.3. SÍNTESIS DEL LIGANDO C Y SU DERIVADO.

SÍNTESIS DEL LIGANDO C.



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
2-acetilpiridina	121.1	7.7	932.5
tiosemicarbazida	91.1	7.7	701.5

Tabla 6. Cantidades necesarias para la síntesis del ligando c.

Se pesan las cantidades correspondientes de tiosemicarbazida y 2-acetilpiridina (ver Tabla 6) y se trasvasa a un matraz de fondo redondo de 100 cm^3 . Posteriormente, se mide un volumen de etanol de 50 cm^3 y se añade al matraz junto con tres gotas de ácido acético. La disolución se somete a reflujo, con agitación magnética, durante 24 horas.

Pasado este tiempo, se deja en la nevera un par de horas, para favorecer la formación de precipitado. Finalmente, se filtra a vacío el contenido del matraz, recogiendo el sólido que será el producto de interés y se almacena en un desecador de vacío sobre cloruro cálcico.

c: sólido blanco

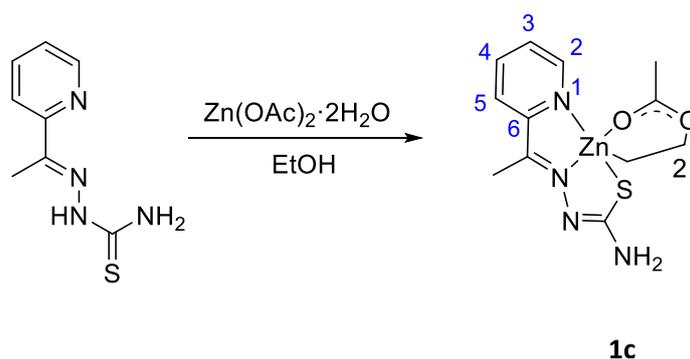
Rto.: 78%.

$^1\text{H RMN ((CD}_3)_2\text{SO, } \delta \text{ ppm, } J \text{ Hz):}$ 10.31 (s, 1H, NH), 8.58 (d, 1H, $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 4.8 \text{ Hz, H}_6$), 8.43 (d, 1H, H₃), 8.40 y 8.14 (NH₂), 7.79 (m, 1H, $^3J(\text{H}_3\text{H}_4) = 8.2 \text{ Hz, } ^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 7.4 \text{ Hz, } ^4J(\text{H}_4\text{H}_6) = 1.8 \text{ Hz, H}_4$), 7.39 (m, 1H, $^4J(\text{H}_3\text{H}_5) = 1.2 \text{ Hz, H}_5$), 2.39 (s, 3H, Me)

$^{13}\text{C RMN ((CD}_3)_2\text{SO, } \delta \text{ ppm, } J \text{ Hz):}$ 179.6 (C=S), 155.1 (C₂), 148.9 (C₆), 148.6 (CN), 136.8 (C₄), 124.4 y 121.4 (C₃/C₅), 12.6 (Me)

ATR-IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C=N})$ 1595.7 cm⁻¹, $\nu(\text{C=S})$ 778.6 cm⁻¹, $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{NH}_2) = 3416.2 \text{ cm}^{-1}$, 3358.9 cm⁻¹ y 3146.9 cm⁻¹.

SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1c



	Pm (g/mol)	n (mmol)	m (mg)
Ligando c	194.3	1	194.3
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	219.5	1	219.5

Tabla 7. Cantidades necesarias para la síntesis del complejo 1c.

En un matraz de fondo redondo de 100 cm³ se deposita la cantidad correspondiente del ligando **c** (ver Tabla 7) y se añaden 30 cm³ de etanol. Se agita la mezcla hasta la disolución total del ligando.

Posteriormente, se añade sal metálica comercial, observándose un cambio de color instantáneo, de amarillo pálido a amarillo intenso. Se deja reaccionar con agitación magnética y a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente.

Al día siguiente, se concentra hasta un tercio del volumen del contenido inicial del matraz con ayuda del rotavapor. Finalmente se separa el sólido de la disolución mediante filtración a vacío.

El sólido obtenido es el producto de interés, se guarda en un vial y se almacena en el desecador a vacío sobre cloruro cálcico.

1c: sólido amarillo

Rto.: 81%

¹H RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 8.44 (d, 1H, ³J(H₅H₆)= 5.0 Hz, H₆), 8.06 (td, 1H, H₄), 7.82 (d, 1H, H₃), 7.55 – 7.51 (m, 1H, H₅), 7.04 (s, 2H, NH₂), 2.44 (s, 3H, Me), 1.76 (s, 3H, Acetato)

¹³C RMN ((CD₃)₂SO, δ ppm, J Hz): 181.3 (C=S), 150.4 (C₂), 148.3 (C₆), 143.3 (C=N), 140.5 (C₄), 124.8 y 121.8 (C₃/C₅), 23.6 (AcO)

ATR-IR (cm⁻¹): ν(C=N)= 1587.6 cm⁻¹, ν(C=S)= 729.5 cm⁻¹, ν(NH) y ν(NH₂)= 3175.5 cm⁻¹, 3304.9 cm⁻¹, 3362.3 cm⁻¹, ν(COO)= 1413.7 cm⁻¹ y 1558.9 cm⁻¹

MS-(ESI-Q-q-TOF) (m/z): 256.98 uma.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. DIFERENTES TÉCNICAS EMPLEADAS

Tanto la espectroscopia de resonancia magnética nuclear como la espectrometría de masas o la espectroscopia de infrarrojo, son técnicas de vital importancia a la hora de determinar la estructura molecular de compuestos químicos. Con ellas se han podido obtener resultados acerca de la estructura de las hidrazonas bidentadas [N,N] y la tiosemicarbazona tridentada [N,N,S] así como la estructura de sus complejos derivados.

➤ Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más empleadas en la determinación de la estructura molecular de compuestos orgánicos y macromoléculas tanto bioquímicas como sintéticas.¹⁶ Es una técnica basada en la medida de la absorción de radiación de radiofrecuencia que experimenta una muestra situada en un campo magnético fuerte. Los núcleos atómicos que se han medido han sido ^1H y ^{13}C .

➤ Espectroscopia de RMN- ^1H

Esta técnica nos va a proporcionar información muy útil a la hora de decidir si los ligandos se han coordinado o no al centro metálico. Con los espectros de RMN de ^1H estudiaremos las señales de los diferentes hidrógenos presentes en la estructura molecular. A partir de ahí, observaremos si se producen variaciones en el desplazamiento químico de las señales entre el ligando y su complejo derivado. El desplazamiento químico de un núcleo resonante, en este caso el ^1H , depende de la estructura química de su entorno, por lo tanto, si se producen variaciones en la posición de las señales significa que el ligando se habrá coordinado al centro metálico.

Las señales en las que nos hemos centrado y estudiado en profundidad son la señal del hidrógeno del grupo hidrazona ($-\text{C}=\text{N}-\text{NH}$) y la señal del hidrógeno adyacente al nitrógeno en el anillo piridínico. Se espera que los hidrógenos de estos dos grupos funcionales varíen en sus posiciones ya que su densidad electrónica se verá alterada cuando el ligando se coordine. Pero

¹⁶ Rubinson, K.; Rubinson, J. *Análisis Instrumental*. Pearson, Prentice Hall: 2000.

además, el resto de señales de los demás hidrógenos del compuesto coordinado también van a experimentar variaciones en sus posiciones con respecto al ligando libre.

No obstante, es difícil predecir en qué sentido o magnitud se producirán dichos desplazamientos ya que, por un lado no existen demasiados precedentes en compuestos similares y, por otro, hay diversos factores implicados como pueden ser los efectos inductivos, cambios en las corrientes del anillo en el anillo de piridina, o el carácter parcialmente aromático de los anillos quelato que se generan como consecuencia de la formación del complejo.

➤ Espectroscopia de RMN-¹³C

Esta técnica resulta de mucha utilidad a la hora de caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos. Al complementarla con la técnica DEPT-135, la asignación de las señales registradas resulta mucho más sencilla: las señales de los carbonos cuaternarios desaparecen mientras que las de los grupos -CH₂- se invierten. Las señales de los carbonos primarios y terciarios quedan inalteradas.

Al coordinarse el ligando, se va a producir una variación en las posiciones de las señales en el espectro. Se espera encontrar variaciones en la señal del carbono imínico (C=N) cuyo nitrógeno se va a coordinar con el centro metálico, como consecuencia hay una modificación en la densidad electrónica de dicho carbono debida, entre otros factores, al efecto inductivo.

De igual modo, va a ser importante observar la variación de las señales de los carbonos adyacentes al nitrógeno del anillo de piridina, denominados como C₂ y C₆, ya que el nitrógeno se va a coordinar con el átomo de metal. En los dos ligandos hidrazona, se va a observar que las señales de estos tres carbonos (C₂, C₆, CN) se va a desplazar hacia campo bajo como consecuencia de la coordinación.

En cambio, como resultado de la coordinación del ligando tiosemicarbazona, las señales de los carbonos mencionados anteriormente se van a desplazar hacia campo alto. Por otra parte, se va a observar un desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono C=S con respecto a la posición de la señal en la tiosemicarbazona libre. Este hecho indica que el azufre se ha coordinado al centro metálico.

Como se ha comentado anteriormente, la falta de precedentes o la complejidad de los factores implicados hace difícil predecir la magnitud de dichos cambios.

➤ Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja se ha utilizado como técnica de caracterización cualitativa de los compuestos obtenidos. Nos interesa observar determinadas bandas, ya que nos van a proporcionar información relevante al observar que las bandas del ligando coordinado se desplazan hacia números de onda menores respecto a las del ligando libre. Esto se debe principalmente a la fortaleza de enlace, pues al coordinarse el ligando, los enlaces adyacentes a los átomos que se unen al metal, en este caso N y S, se debilitan y la banda de vibración sale a valores de números de onda más bajos.

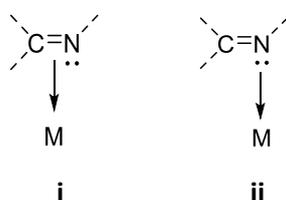
Por otra parte, es sabido que las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores por eso las bandas de vibración N-H salen a números de onda más elevados que las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ o $\nu(\text{COO}^-)$.

➤ Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$

La banda $\nu(\text{CN})$ es muy importante porque nos aporta información sobre el modo de coordinación del centro metálico con el grupo imino.

La banda del grupo imino monoconjugado ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$) libre aparece entre 1656 y 1629 cm^{-1} . Según la bibliografía, la banda del grupo imino cuando se coordina con el metal se desplaza hacia números de onda entre 1630 y 1590 cm^{-1} .^{17,18}

El estudio de dicha banda permite confirmar si se ha enlazado el grupo imino al metal. Hay dos posibilidades de coordinación con el metal y el grupo imínico:^{19,20, 21}



¹⁷ Rajawat Kumar, A.; Madhav, H. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. **2018**, 6.

¹⁸ Ling-Yan, H.; Xiao-Yang, Q.; Jun-Yan, C.; Shu-Juan, L.; Su-Min, W. *Polyhedron*. **2018**, 156, 105.

¹⁹ Onue, H.; Moritani, M. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1972**, 43, 431.

²⁰ Powell, D. P.; Sheppard, N. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1960**, 2519.

²¹ Onue, H.; Minmi, K.; Nakagawa, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1970**, 43, 3480.

En el caso **i**, la donación de la carga transcurre a través del doble enlace C=N, es decir, del orbital π y como consecuencia el enlace se va a ver debilitado, y la banda se va a desplazar hacia números de onda más pequeños. Además, es posible que exista una retrodonación del metal al orbital $\pi^*(C=N)$, debilitando aún más el enlace imínico.

En el caso **ii**, el par de electrones de no enlace del nitrógeno dona carga al metal. Este par electrónico se encuentra alojado en un orbital de no enlace, por lo tanto, la constante de fuerza del enlace C=N no se va a ver afectada. Sin embargo, el metal puede retrodonar al orbital $\pi^*(C=N)$, disminuyendo la fuerza de enlace y también la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$.

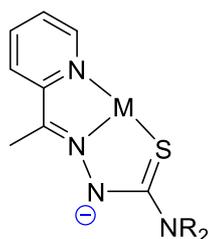
No obstante es necesario indicar que la banda $\nu(C=N)$ no siempre es fácil de identificar en el espectro IR porque si, por ejemplo, existen bandas $\nu(C=C)$ de los anillos aromáticos se pueden solapar unas con otras.

Finalmente, en ambos casos la frecuencia de vibración $\nu(C=N)$ disminuye, siendo más importante el caso **i**, donde el desplazamiento va a disminuir unos 150 cm^{-1} , mientras que en el caso **ii** disminuirá entre $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$.

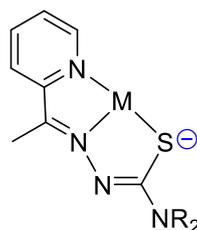
➤ Estudio de la banda $\nu(C=S)$

En el espectro de IR de los ligandos tiosemicarbazona y sus complejos derivados, el estudio de la banda C=S puede resultar bastante complicada ya que existe un fuerte acoplamiento entre diferentes bandas del sistema $N=C(NH_2)=S$. Entre ellas cabe destacar dos, la banda $\nu(C=S)$, con un fuerte carácter C=S, que aparece entre $960\text{ y }740\text{ cm}^{-1}$ y la banda $\nu(NCS)$ que cae en el intervalo $1320\text{ y }1250\text{ cm}^{-1}$ y es una combinación de $(CN)+\nu(CS)+\delta(NH)$. Ambas bandas no son fáciles de identificar por la zona del espectro en que la aparecen.

La unión del metal al grupo C=S en el complejo puede dar lugar a dos distribuciones de carga extremas:



caso **i**



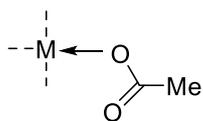
caso **ii**

La situación real será un híbrido entre estas dos situaciones límite. En cualquier caso, tras la coordinación la banda $\nu(\text{NCS})$ se desplaza entre 10 y 40 cm^{-1} , hacia números de onda menores. En cambio, la banda $\nu(\text{C=S})$ se desplaza entre 40 y 120 cm^{-1} .^{22,23,24,25}

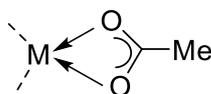
➤ Estudio de las bandas $\nu(\text{COO})$ del acetato

El estudio de las bandas de los ligandos acetato va a ser de gran utilidad a la hora de caracterizar los complejos. Identificando las correspondientes bandas se va a poder descubrir si el acetato es monodentado o si por el contrario es bidentado. Incluso podemos deducir si el complejo es un dímero con el ligando acetato actuando como puente.

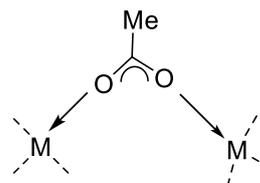
Para la identificación de las bandas del acetato hay que tener en cuenta el modo en cómo el acetato se coordina al centro metálico. Hay tres modos distintos que se representan a continuación:



i. monodentado



ii. bidentado quelato



iii. bidentado puente

En principio es de esperar la presencia de dos bandas en el espectro IR. Una correspondiente a la vibración de tensión asimétrica y otra a la simétrica de los enlaces OCO que aparecen sobre 1560 y 1416 cm^{-1} .

Para el caso **i**, el valor de $\Delta\nu$ es mayor que 200 cm^{-1} , siendo $\Delta\nu = \nu_a(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$.²⁶ Para el caso **ii**, dichas bandas se van a desplazar hacia números de onda inferiores y superiores respectivamente, la diferencia existente entre ellas es de 80-40 cm^{-1} . Por último, para el caso **iii**, la diferencia entre las dos bandas va a ser de 170-140 cm^{-1} .

²² Willes, D. M.; Gingras, B. A.; Suprunchuk, T. *Canadian Journal of Chemistry*. **1967**, 45, 469.

²³ Willes, D. M.; Suprunchuk, T. *Canadian Journal of Chemistry*. **1967**, 45, 2258.

²⁴ Vila, J. M.; Pereira, M^a. T.; Ortigueira, J.M.; Graña, M.; Lata, D.; Suárez, A.; Fernández, J. J.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Adams, H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1999**, 4193.

²⁵ Adekunle, F.; Oluwafunmilayo. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **2016**, 11, 1251.

➤ **Espectroscopia de masas**

Dentro de la espectrometría de masas, existen varias técnicas, la empleada en este trabajo ha sido la Ionización de Electrospray (ESI). Consiste principalmente en hacer pasar una muestra en fase gas ionizada entre dos placas cargadas, los iones se aceleran y se separan en relación a su m/z y finalmente la señal es amplificada mediante un transductor y se produce la señal de salida.

Esta técnica se ha empleado para confirmar si el ligando se encuentra coordinado al centro metálico. Sin embargo, no ha resultado ser una técnica exitosa en este trabajo en el que se estudian compuestos de zinc bastante lábiles. En el caso de los complejos con ligandos bidentados [N,N] suponemos que, tras la ionización, la rotura del enlace metal-ligando se produce con demasiada rapidez para que se pueda observar el ión molecular u otros fragmentos con ligando coordinado. Sin embargo, en el caso de la tiosemicarbazona tridentada [N,N,S] sí que se va a observar el pico del ión correspondiente al ligando coordinado. Suponemos que se debe a que hay un mayor número de átomos donadores que se coordinan al ión metálico, y por lo tanto, el complejo va a ser menos lábil que los complejos bidentados.

➤ **Conductividad molar específica**

El objetivo de esta técnica es averiguar si el complejo se comporta en disolución como un electrolito, es decir, si se trata de un ión complejo con un contraión que neutralice la carga del complejo y se disocia en disolución o si por el contrario hay un ión que forma parte de la esfera de coordinación del complejo. Además, existe una relación entre el valor de conductividad específica y el número de especies cargadas en disolución, de manera que, además de determinar si el complejo se comporta como electrolito, podemos saber la relación entre ión complejo y número de contraiones.

Para determinar la conductividad se elaboraron disoluciones de concentración conocida, 10^{-3} M en el disolvente más apropiado para cada compuesto.

Los dos disolventes utilizados fueron dimetilformamida y metanol. A continuación se recogen los datos en intervalos de conductividad ($S \cdot cm^2/mol$) para distintos tipos de electrolitos en dimetilformamida y metanol.

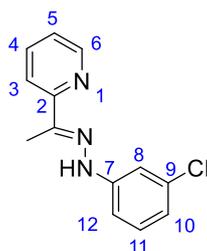
Disolvente	1:1	2:1
MeOH	80 - 115	160 - 220
DMF	65 - 90	130 - 170

Tabla 8. Valores de conductividad para electrolitos 1:1 y 2:1.²⁷

Gracias a esta técnica podemos confirmar que los compuestos no se comportan como electrolitos, los valores de conductividad se exponen más adelante, en el apartado de los estudios de los complejos **1a**, **1b**, **2b**, **1c** y **2c**.

4.2. ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

➤ ESTUDIO DEL LIGANDO A



El ligando **a** se ha sintetizado por reacción de 2-acetilpiridina con clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en etanol y con catálisis ácida.

En el espectro de **RMN de ¹H** aparece un singlete a campo bajo a 10.09 ppm que se corresponde al protón del grupo hidrazona. La señal del H₆ aparece a 8.65 ppm como un doblete y tiene una constante de acoplamiento de 5.1 Hz con H₅. A 8.20 ppm aparece un multiplete que integra por 2H y corresponde a H₅ y H₃. Aparece una señal ancha a 7.59 ppm que integra por 1H y se corresponde con H₄.

El resto de señales correspondientes al anillo bencílico aparecen a campo más alto que las del anillo de piridina. Esto se debe a que los hidrógenos están menos desapantallados. Las señales de H₈, H₁₀, H₁₁ y H₁₂ aparecen respectivamente a 7.52 ppm como un singlete, un doblete a 7.35

²⁷ Geary, W. J. *Coordination Chemistry Reviews*. **1971**, 7, 81.

ppm, un triplete a 7.30 ppm y un multiplete a 6.90 ppm. A campo más alto, concretamente a 2.38 ppm, aparece un singlete correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo.

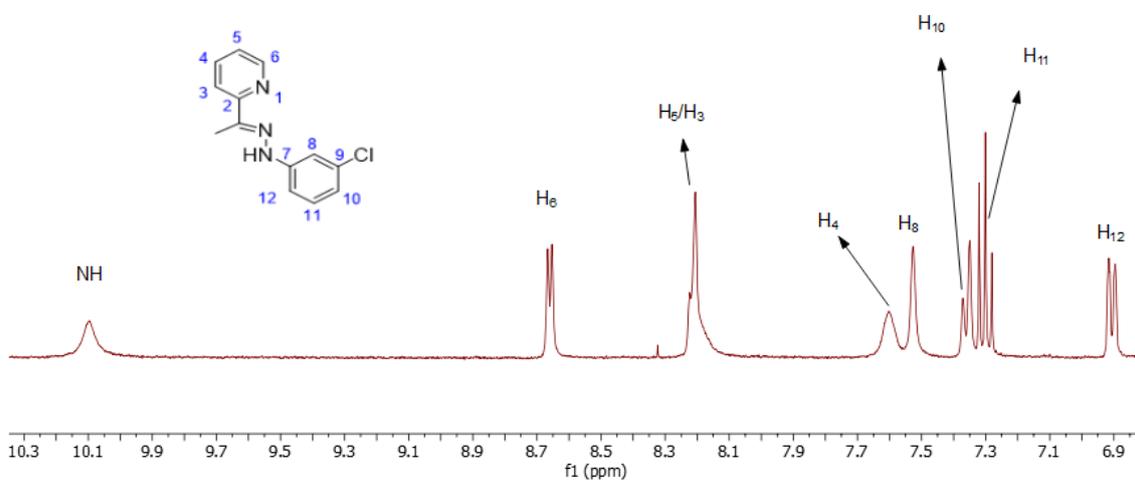


Figura 1. Espectro parcial de RMN de ¹H del ligando a.

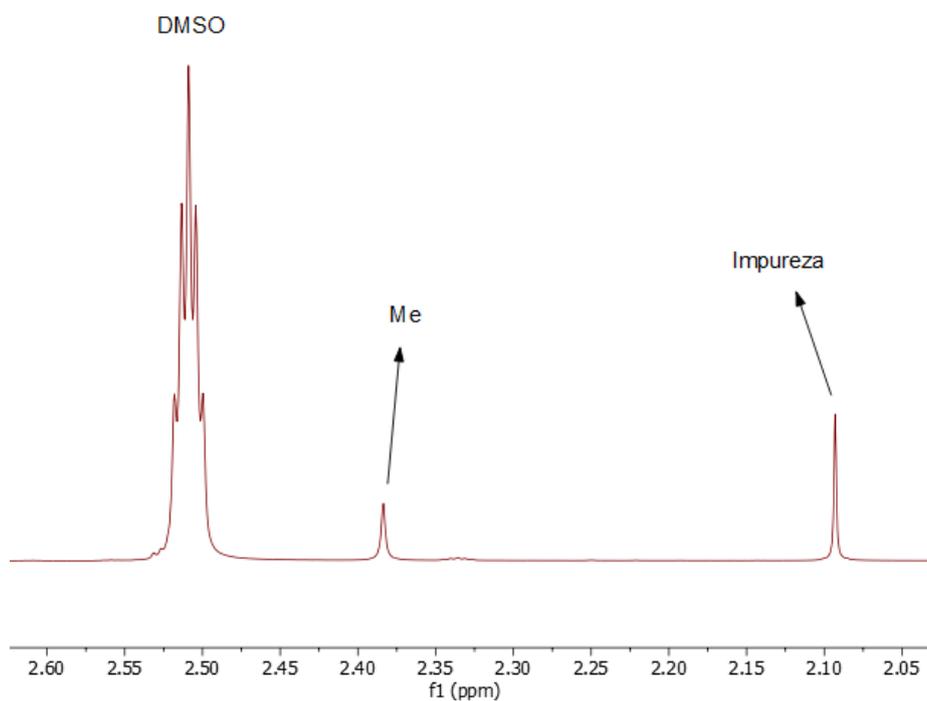


Figura 2. Espectro parcial de RMN de ¹H del ligando a.

En cuanto al espectro de **RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$** del ligando **a**, se puede observar una primera señal poco intensa a 151.0 ppm que corresponde al carbono cuaternario del anillo de piridina adyacente al nitrógeno, C_2 .

Con la ayuda del **espectro DEPT-135** se han podido identificar los carbonos cuaternarios, ya que sus señales desaparecen en dicho espectro. En la Figura 5, se observa un espectro parcial de DEPT comparado con el espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. Aparecen en recuadros aquellas señales que desaparecen en el DEPT, es decir, las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios, C_2 , $\text{C}=\text{N}$, C_7 y C_9 .

La siguiente señal aparece a 146.4 ppm y pertenece al carbono $\text{C}=\text{N}$. La señal del carbono C_6 aparece a 144.2 ppm, a campo relativamente bajo debido al efecto del nitrógeno piridínico.

El resto de las señales de los carbonos aromáticos aparecen entre 137 y 112 ppm, aproximadamente, tal y como se indica en la sección experimental y en la Figura 3 y 4.

Por último, la señal del metilo es la que aparece, como es de esperar, a campo más alto, 12.6 ppm.

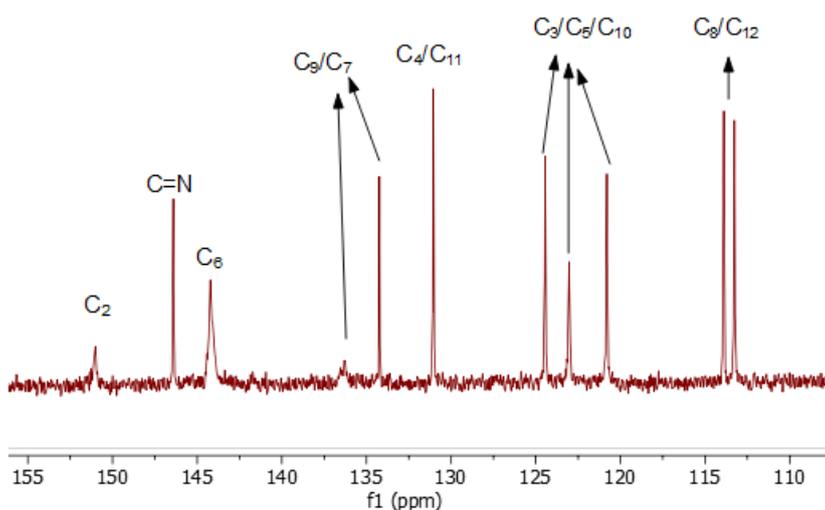


Figura 3. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **a**.

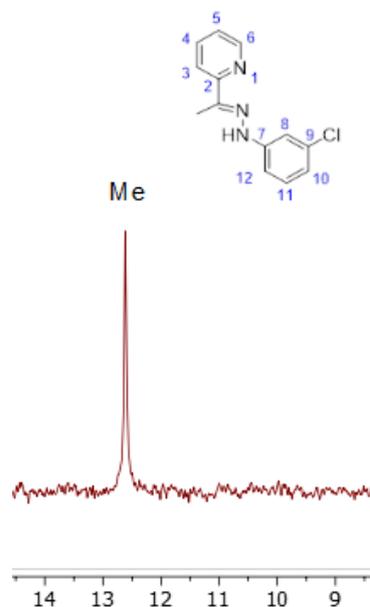


Figura 4. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **a**.

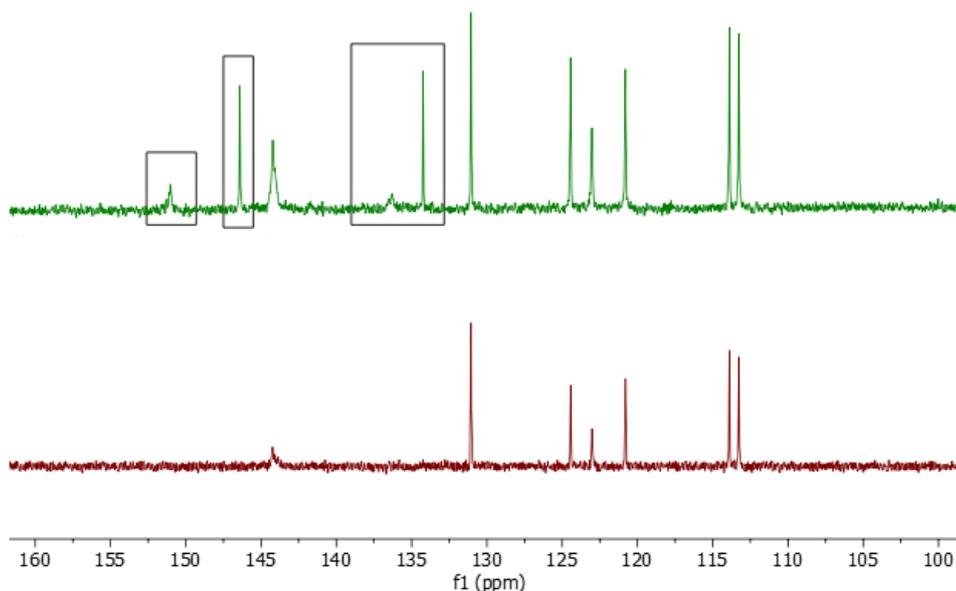


Figura 5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y DEPT del ligando a.

En cuanto al espectro IR del complejo, Figura 6, se puede apreciar una banda ancha centrada a 3376.5 cm^{-1} que se corresponde con la tensión $\nu(\text{N-H})$. A 1589.8 cm^{-1} aparece la banda $\nu(\text{C=N})$.

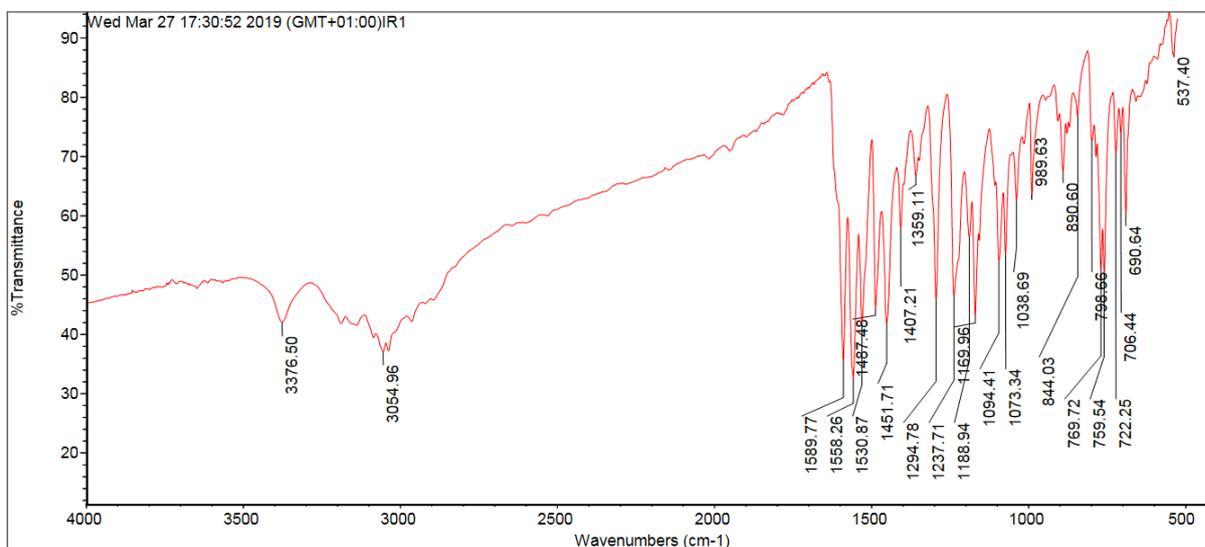
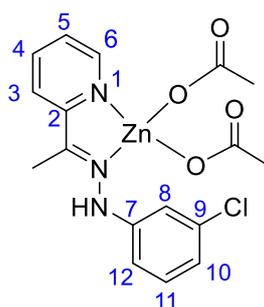


Figura 6. Espectro de IR del ligando a.

➤ ESTUDIO DEL COMPLEJO 1A



El complejo **1a** se ha sintetizado por reacción del ligando **a** con acetato de zinc dihidratado en etanol y a reflujo.

En el espectro de **RMN de ^1H** aparece la señal del protón del grupo hidrazona a 9.68 ppm. Se ha desplazado 0.41 ppm hacia campo alto en comparación con la hidrazona libre. A continuación, aparece la señal correspondiente al H_6 , a 8.55 ppm, desplazándose 0.10 ppm hacia campo alto en comparación con su posición en el espectro del ligando libre. Estas variaciones indican que el ligando se ha coordinado.

Se ha observado también la variación de posición de las restantes señales respecto al espectro del ligando libre, en diferente magnitud, lo que indica claramente la coordinación del ligando al centro metálico.

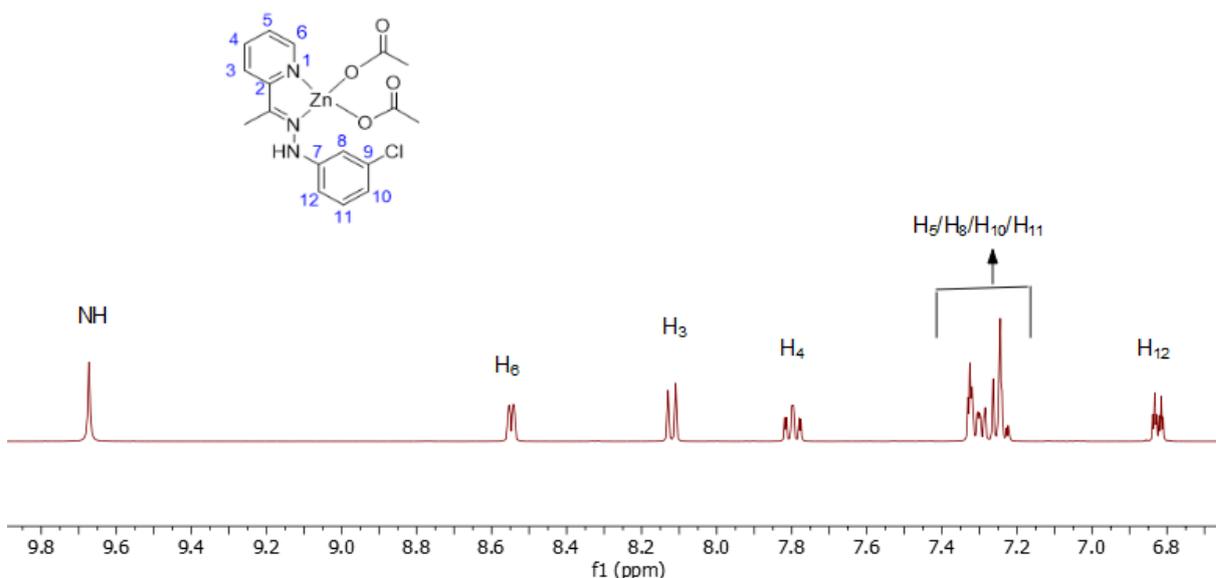


Figura 7. Espectro parcial de RMN de ^1H del complejo 1a.

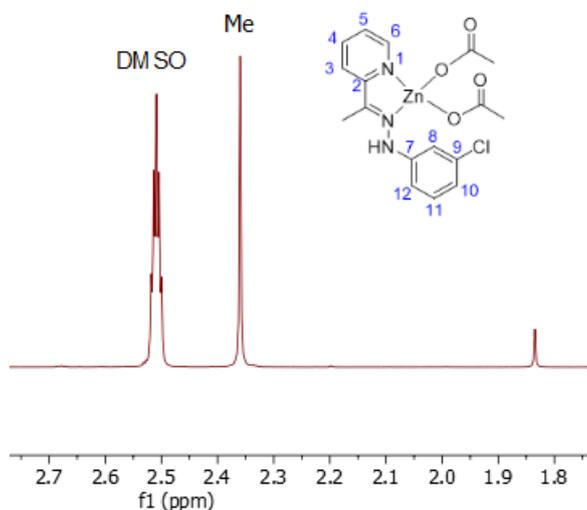


Figura 8. Espectro parcial de RMN de ^1H del complejo 1a.

En el **espectro de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$** a 148.8 ppm se observa que la señal del carbono C_6 se ha desplazado con respecto al ligando libre 4.6 ppm hacia campo bajo, lo que indica que hay coordinación a través del nitrógeno del grupo piridina. Con ayuda del espectro **DEPT-135** (ver Figura 11) ha sido posible asignar las señales de los carbonos cuaternarios, ya que éstos desaparecen en dicho espectro. Se observa a 156.3 ppm la señal del carbono cuaternario C_2 , que se ha desplazado 5.3 ppm hacia campo bajo con respecto al ligando **a**, igual que el carbono $\text{C}=\text{N}$, que se ha desplazado 1.1 ppm y aparece a 147.5 ppm, como consecuencia de la coordinación a través del nitrógeno imínico. Otras señales aromáticas también muestran desplazamientos con respecto al espectro del ligando libre aunque resultan más difíciles de cuantificar por la dificultad para asignarlas. Por último, aparece la señal del carbono correspondiente al metilo; un singlete a 11.7 ppm.

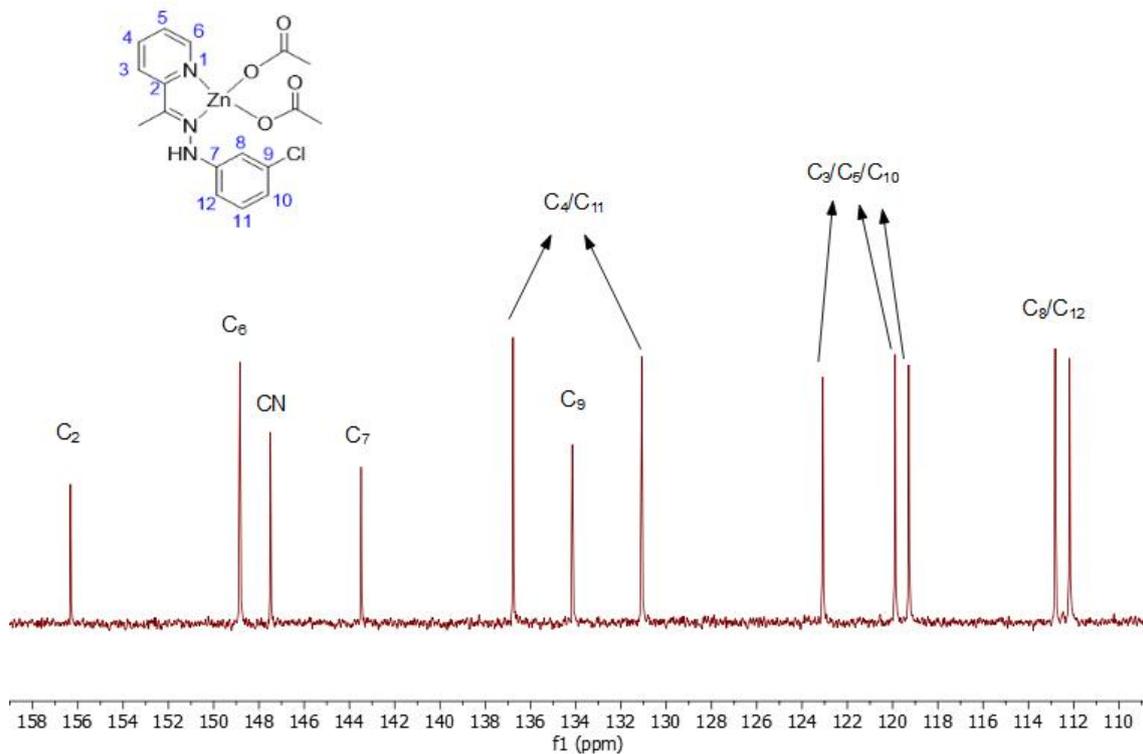


Figura 9. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo 1a.

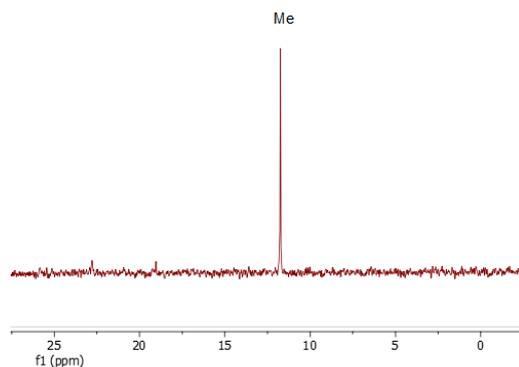


Figura 10. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo 1a.

Es preciso indicar que, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de este complejo (ver Figura 10) no aparecen las señales correspondientes a los ligandos acetato. Dicha ausencia puede deberse al carácter lábil de la unión de dichos ligandos al átomo del metal ya que actúan como monodentados. Esta unión lábil hace que intercambien rápidamente su posición entre sí o con

pequeñas cantidades del ligando en disolución, lo que hace que su señal se confunda con la línea base.

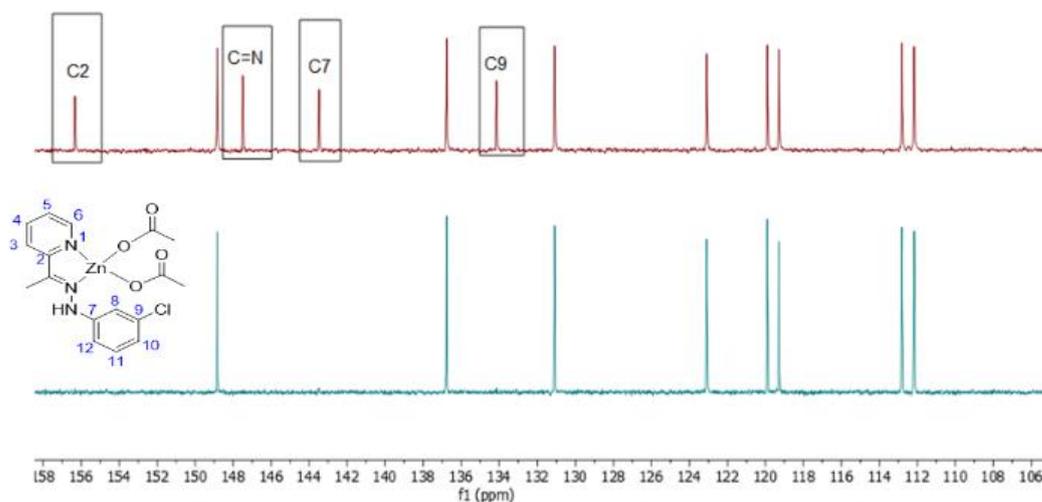


Figura 11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y DEPT del complejo 1a.

En el espectro de IR hemos asignado a las vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de los grupos acetato dos bandas a 1589.3 cm^{-1} y a 1252.7 cm^{-1} , respectivamente. Tal y como se ha comentado anteriormente la diferencia entre la posición de ambas bandas indica que los ligandos actúan como monodetandos. La banda del grupo C=N aparece a 1548.1 cm^{-1} , es decir, se desplaza 41.7 cm^{-1} hacia números de onda más bajos debido a que el enlace se debilita porque el nitrógeno se está coordinando con el zinc.

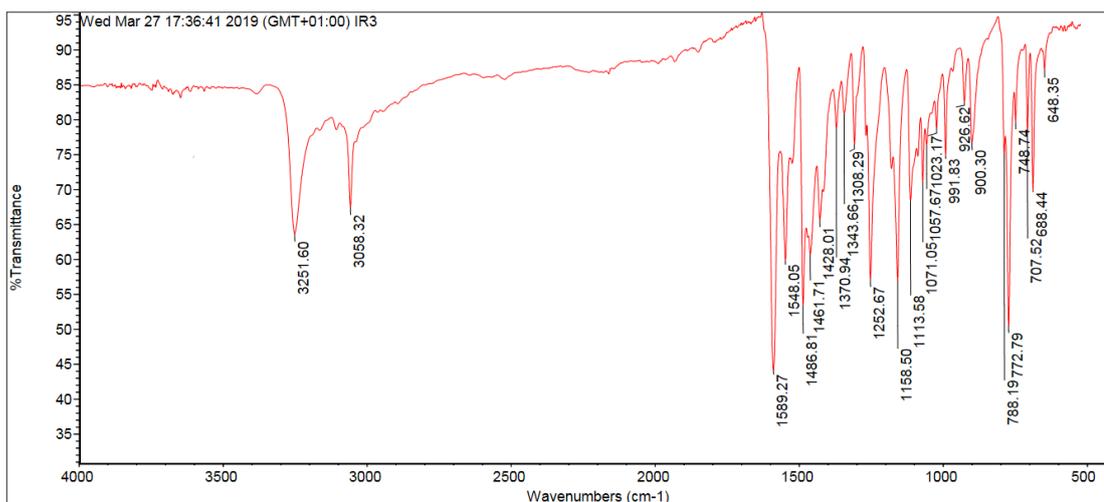
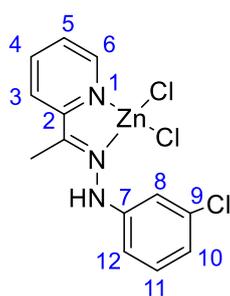


Figura 12. Espectro de IR del complejo 1a.

Se ha realizado la medida de **conductividad** en una disolución de concentración 10^{-3} M del complejo en dimetilformamida y se ha obtenido un valor de $\Lambda_M = 32.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$. Por lo tanto, se puede concluir que el complejo **1a** es un no electrolito en disolución lo que indica que dos ligandos acetato se encuentran coordinados neutralizando la carga del fragmento metal-ligando hidrazona.

➤ ESTUDIO DEL COMPLEJO 2A



El complejo **2a** se ha obtenido mediante la reacción a reflujo de cloruro de zinc(II) y la cantidad adecuada del ligando **a** en etanol.

En el espectro de **RMN de ^1H** del complejo **2a** (ver Figura 13 y 14) se observan cambios en los desplazamientos de los protones en comparación con el ligando **a** sin complejar.

El protón NH aparece a 10.22 ppm, de nuevo como un singlete que integra por 1H. Se desplaza 0.13 ppm hacia campo bajo con respecto al ligando libre, y también respecto al complejo **1a**. La señal del hidrógeno H_6 aparece a 8.70 ppm y se desplaza 0.05 ppm hacia campo bajo con respecto al ligando sin coordinar. La misma variación ocurre con respecto al complejo **1a** pero en una magnitud de 0.15 ppm. El desplazamiento químico va a ser más acusado en otras señales: la señal del H_4 aparece a 7.70 ppm y se desplaza 0.11 pm hacia campo bajo con respecto del ligando libre. Con respecto al complejo **1a** se desplaza 0.10 ppm hacia campo alto. Otra variación observable es la de la señal del H_5 , que aparece a 8.32 ppm y se desplaza, con respecto al ligando sin coordinar, unos 0.12 ppm hacia campo bajo.

En las Figura 15 y 16 se pueden observar las variaciones en los desplazamientos entre el ligando libre y sus complejos derivados.

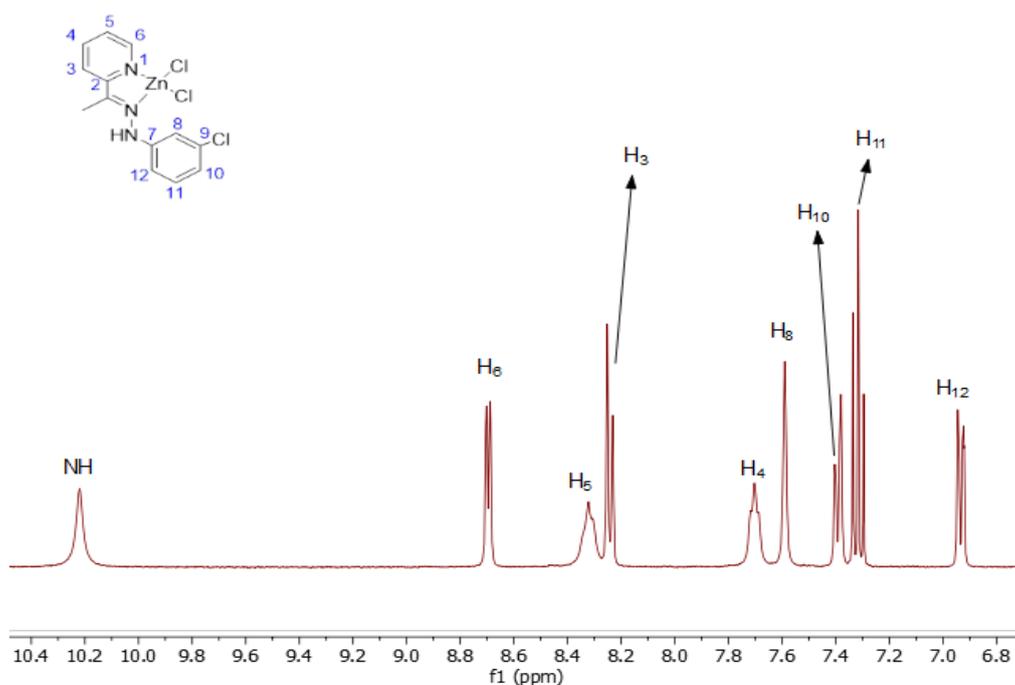


Figura 13. Espectro parcial de RMN de ^1H del complejo **2a**.

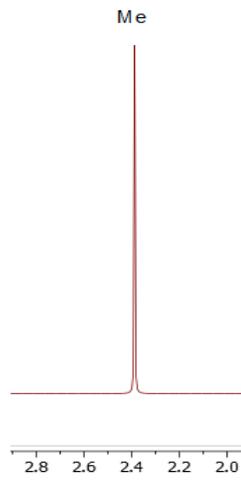


Figura 14. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo 2a.

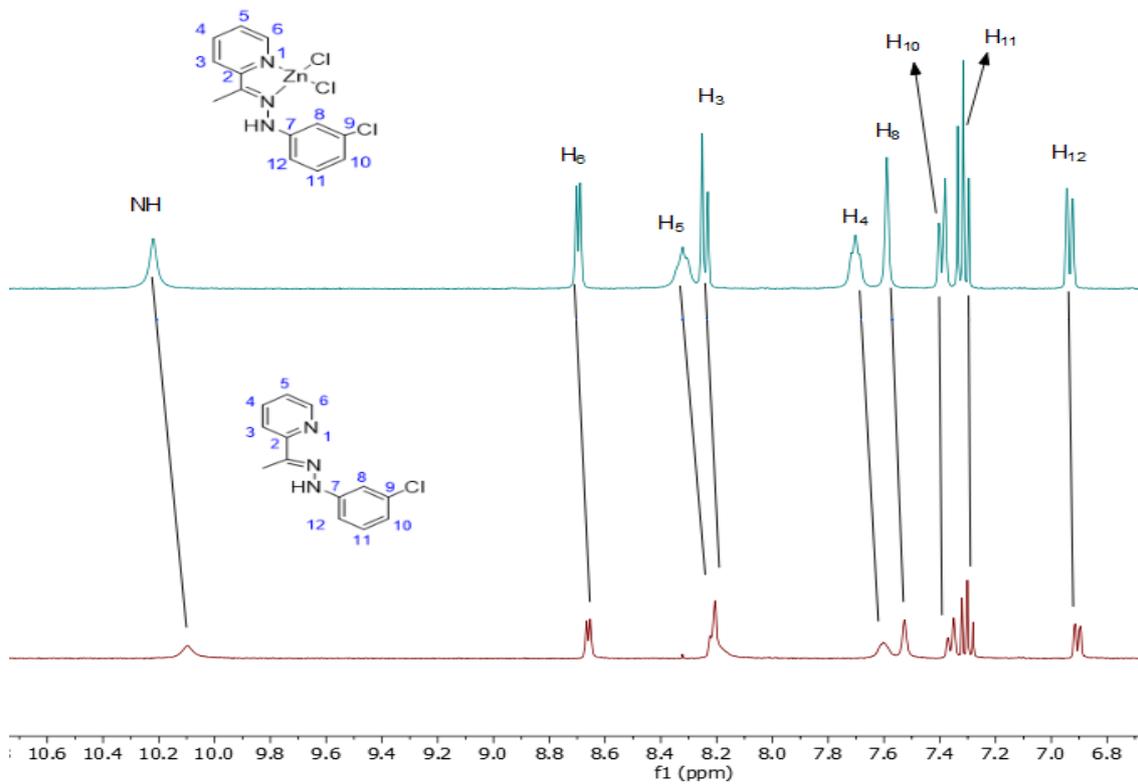


Figura 15. Espectro parcial de RMN de ^1H del ligando a (inferior) y del complejo 2a (superior).

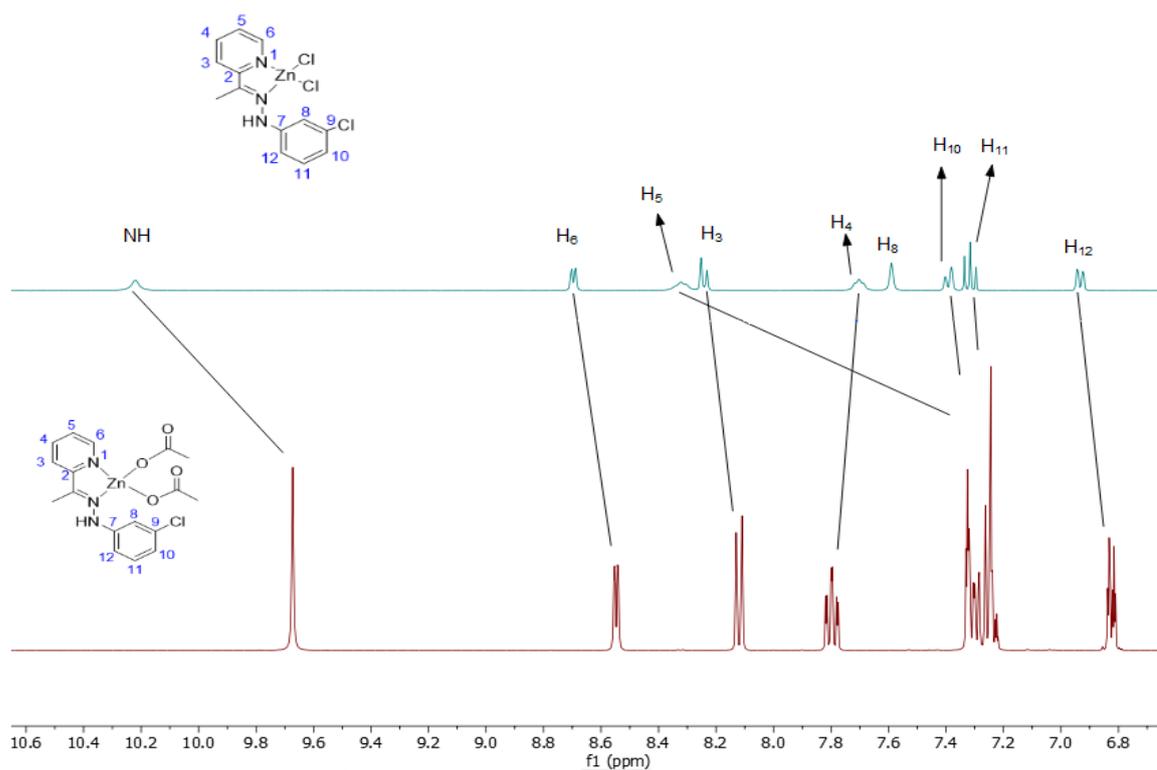
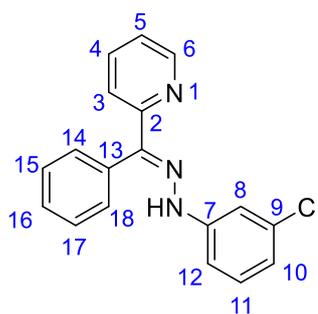


Figura 16. Espectros parciales de RMN de ^1H del complejo **1a** (inferior) y **2a** (superior).

En el espectro de **IR** se observa la banda $\text{C}=\text{N}$ a 1552.8 cm^{-1} y la banda N-H a 3271.7 cm^{-1} . Ambas bandas se desplazan 37.0 y 104.8 cm^{-1} hacia números de onda menores en comparación con la posición en el ligando libre. Tal y como se comentó más arriba, este hecho confirma la coordinación del ligando.

Además, se ha realizado una medida de **conductividad** de una disolución 10^{-3} M en metanol del complejo **2a** y el valor obtenido ha sido $\Lambda_M = 61.7\text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$. El complejo **2a** es no electrolito.

➤ ESTUDIO DEL LIGANDO B



El ligando **b** se ha sintetizado por reacción de 2-benzoilpiridina y clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en etanol y con catálisis ácida.

El espectro de **RMN de ^1H** (ver Figura 17) confirma que la reacción de condensación ha tenido lugar, debido a que no aparecen las señales de hidrógeno de la hidrazona libre (NH_2). Se puede identificar claramente la señal NH a 10.15 ppm, que es la señal que aparece a campo más bajo. A continuación, vuelve a aparecer la señal correspondiente al H_6 , a 8.77 ppm, lo mismo que ocurría en el ligando **a**. Esta señal es muy característica, pues se trata de un doblete que tiene una constante de acoplamiento de 5.2 Hz con el hidrógeno vecino (H_5).

La presencia del anillo bencílico hace más difícil la asignación de señales del espectro de RMN de ^1H . Aparece un multiplete que integra por nueve hidrógenos, en el intervalo de 7.78 ppm a 7.45 ppm. Aunque las señales no se han podido identificar de manera inequívoca, la integración coincide con los hidrógenos restantes que quedan por identificar, es decir, se corresponde con los hidrógenos del anillo bencílico y con H_3 , H_4 , H_8 y H_{10} del anillo de piridina.

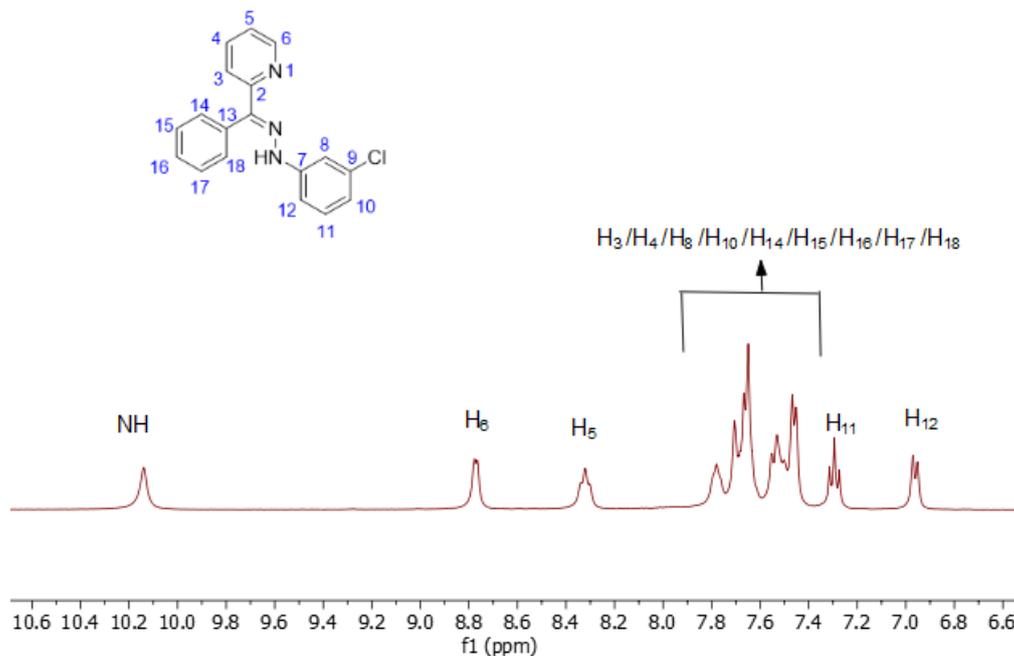


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del ligando b.

En el espectro de **RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$** (ver Figura 18) aparece a 145.7 ppm la señal correspondiente al carbono C=N. La señal del carbono C₂ se ha asignado a 149.8 ppm y la del carbono C₆ a 143.8 ppm. Los carbonos C₁₄, C₁₈ y C₁₅, C₁₇ dan lugar a dos señales a 130.3 y 130.2 ppm ya que son equivalentes dos a dos. El resto de señales aromáticas resultan más difíciles de asignar debido a su gran número y proximidad.

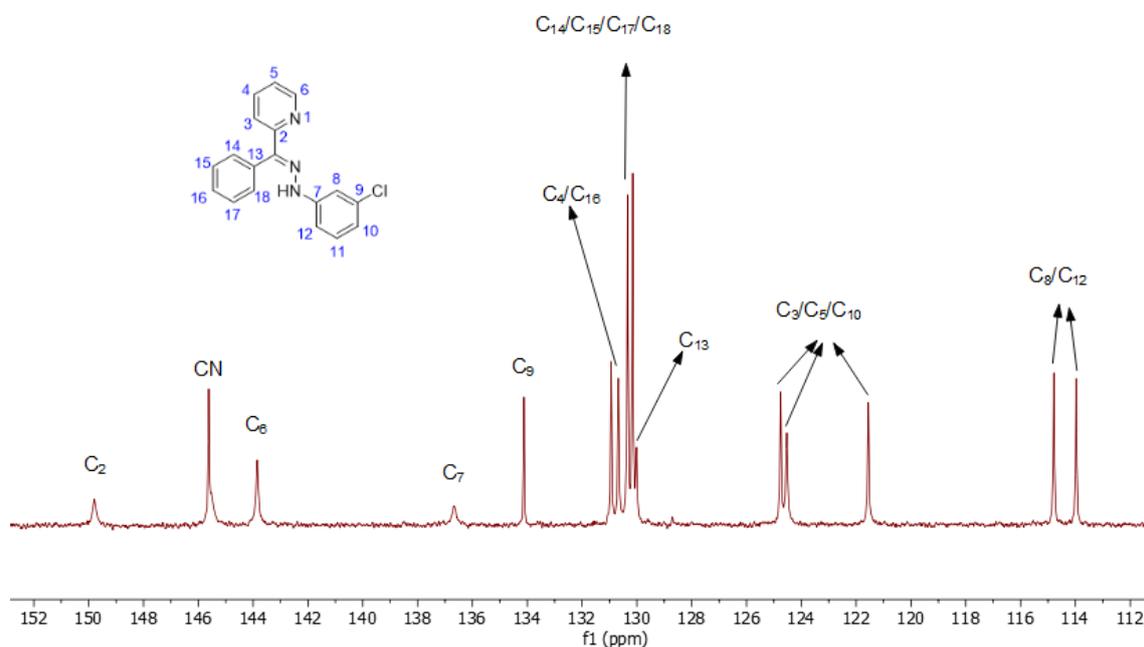


Figura 18. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando b.

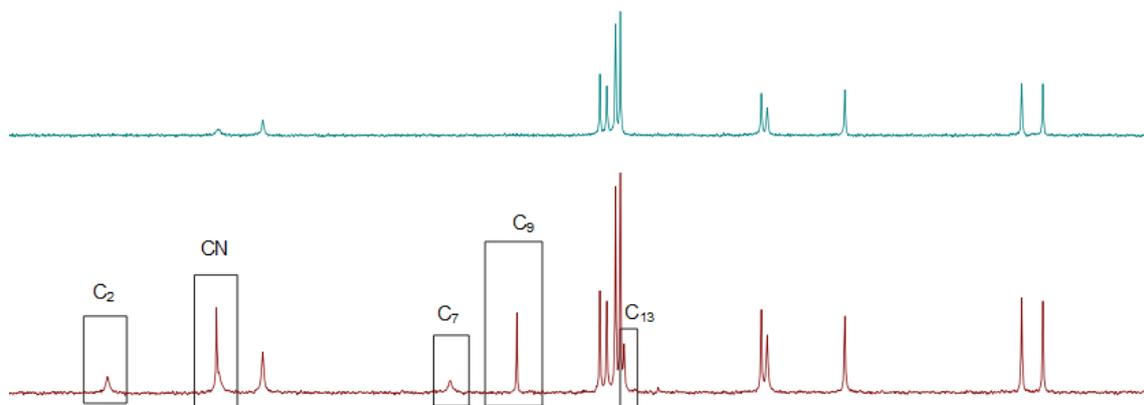
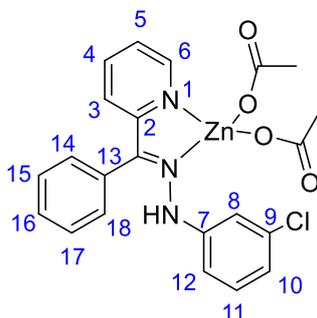


Figura 19. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y DEPT del ligando b.

El espectro **DEPT-135** combinado con el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ayuda a confirmar las señales de los carbonos cuaternarios (ver Figura 19).

En cuanto al espectro **IR**, se observa una banda a 1594.8 cm^{-1} asignada a la vibración de la tensión del grupo imino, $\nu(\text{C}=\text{N})$. A 3067.0 cm^{-1} se observa la banda $\nu(\text{N}-\text{H})$.

➤ ESTUDIO DEL COMPLEJO 1B



La obtención del complejo **1b** se ha hecho mediante una reacción a reflujo entre el ligando **b** y la sal metálica acetato de zinc(II) dihidratado, utilizando como disolvente etanol.

Con el espectro de **RMN de ^1H** (ver Figura 20 y 21) se ha podido confirmar la presencia del protón NH a 9.37 ppm. Se ha desplazado hacia campo alto 0.78 ppm, como consecuencia de la coordinación al centro metálico. Un desplazamiento similar se ha observado en el espectro del complejo **1a** con respecto al ligando **a**. La señal de H_6 aparece a 8.40 ppm también desplazada 0.37 ppm con respecto al ligando como consecuencia de la coordinación a través del átomo de nitrógeno del grupo piridina. La asignación de las restantes señales de la zona aromática del espectro resulta más difícil por el elevado grado de solapamiento observado. Aun así, se han podido asignar tentativamente la señal del H_5 que aparece a 7.84 ppm, observándose un desplazamiento de 0.49 ppm hacia campo alto, y la señal del hidrógeno H_{12} que aparece a 6.83 ppm y también se desplaza hacia campo alto 0.13 ppm con respecto al ligando **b**. Estas variaciones en las señales se pueden observar en el espectro de la Figura 22.

Por último, a 1.8 ppm aparece un singlete muy intenso que integra por 6H, que se corresponde con los hidrógenos de los acetatos.

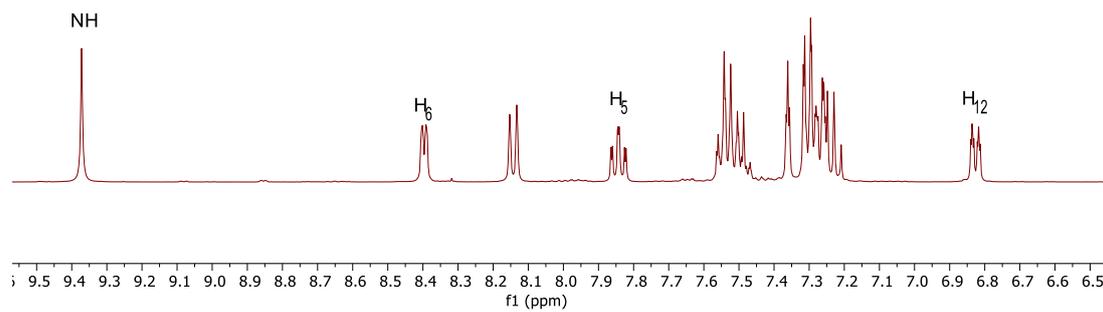
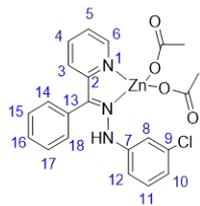


Figura 20. Espectro parcial de RMN de ^1H del complejo 1b.

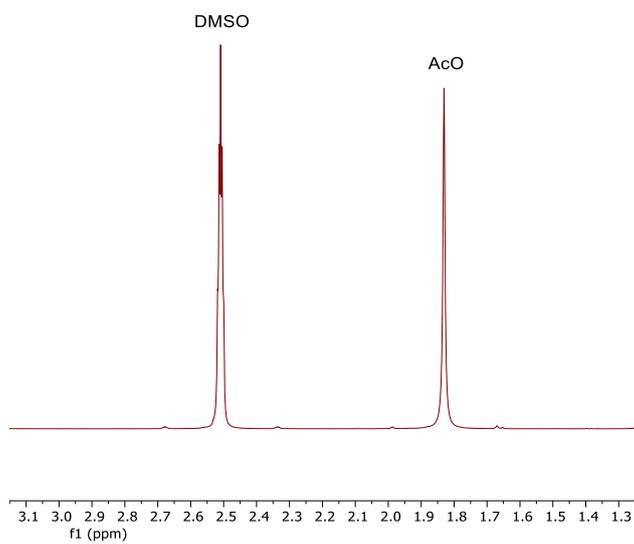


Figura 21. Espectro parcial de RMN de ^1H del complejo 1b.

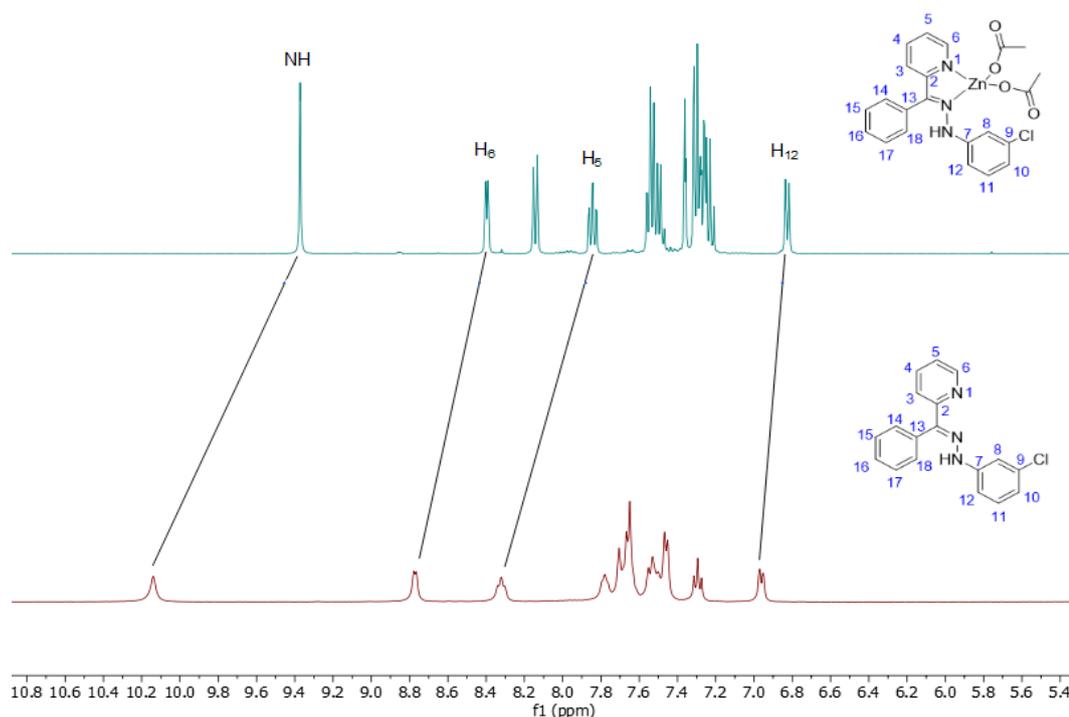


Figura 22. Espectros parciales de RMN de ^1H del ligando **b** (inferior) y del complejo **1b** (superior).

Espectro de RMN de ^{13}C (ver Figura 23): al igual que sucedía en el espectro del complejo **1a**, en el espectro de **1b** las señales de los carbonos C_2 , $\text{C}=\text{N}$ y C_6 , aparecen desplazadas a campo bajo, con respecto al ligando sin coordinar, buen indicativo de la coordinación a través de los nitrógenos imínico y piridínico. El C_2 aparece a 156.8 ppm y se ha desplazado hacia campo bajo 7.0 ppm. El $\text{C}=\text{N}$ aparece a 147.0 ppm, se ha desplazado 2.7 ppm. Por último, la señal del carbono C_6 se ha desplazado 5.1 ppm hacia campo bajo con respecto al ligando libre, y aparece a 148.9 ppm.

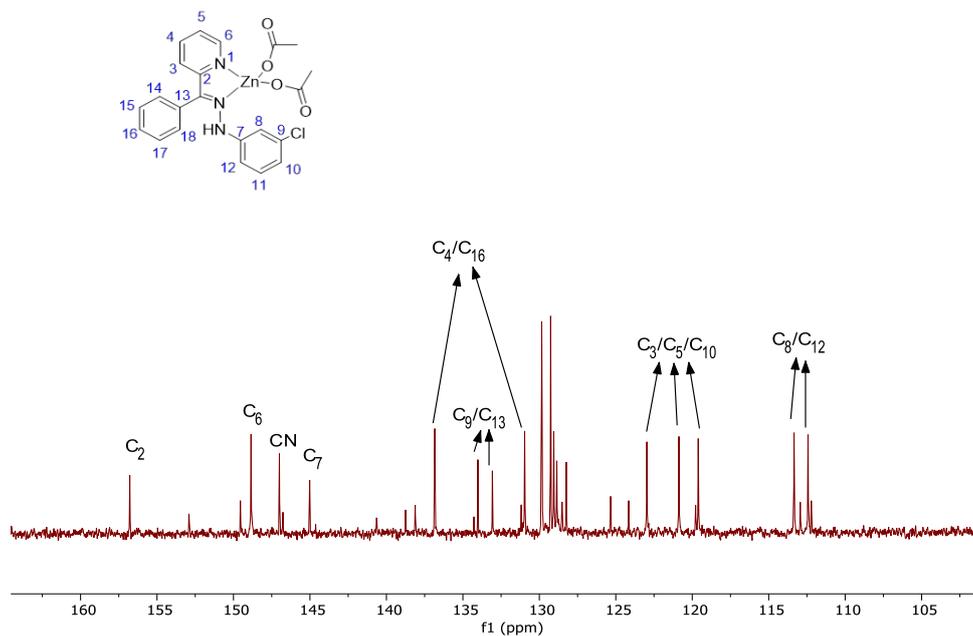


Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo 1b.

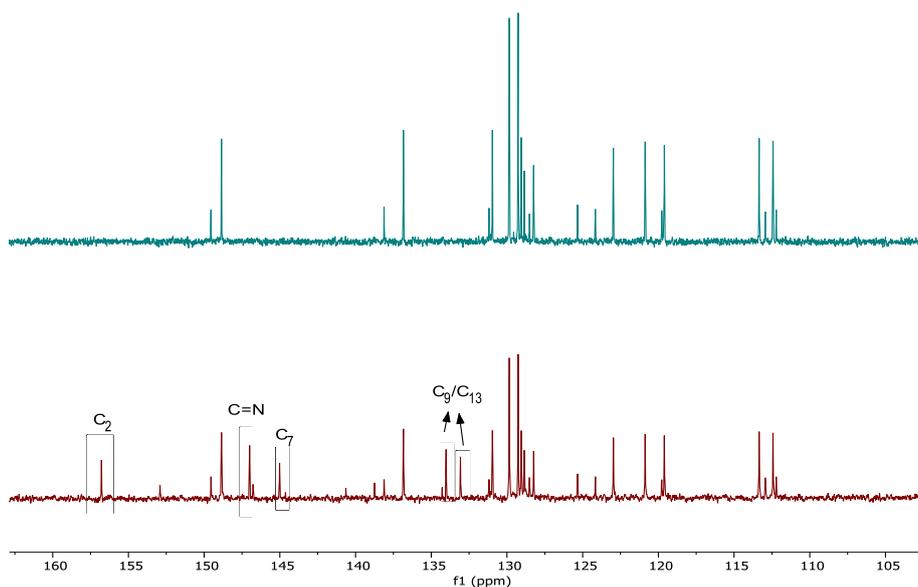


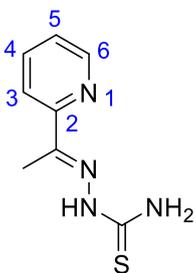
Figura 24. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y DEPT-135 del complejo 1b.

En el espectro IR aparece la banda $\nu(\text{CN}) = 1544.1 \text{ cm}^{-1}$ que se ha desplazado 50.7 cm^{-1} hacia números de onda menores a causa de la coordinación. Además, se han asignado dos bandas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los grupos acetato a 1594.6 cm^{-1} y 1249.5

cm^{-1} , siendo la diferencia entre ambas de 345.1 cm^{-1} , es decir, están actuando como acetatos monodentados.

Por otro lado, se ha realizado una medida de **conductividad**, en una disolución 10^{-3}M del complejo **1b** en metanol y se ha obtenido un valor experimental de $\Lambda_M = 34.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$. Por lo tanto, se puede concluir que el complejo no se comporta como un electrolito, señal inequívoca de la coordinación de los ligandos acetato al átomo de zinc.

➤ ESTUDIO DEL LIGANDO C



Para la obtención del ligando **c** se hace reaccionar 2-acetilpiridina con tiosemicarbazida bajo a reflujo en etanol y catálisis ácida.

La reacción para la obtención del ligando **c** ha resultado efectiva, ya que las señales registradas del espectro de **RMN de ^1H** se corresponden con las esperadas para el compuesto tiosemicarbazona. El protón NH aparece como un singlete a 10.31 ppm. La señal de hidrógeno H6 aparece a 8.58 ppm como un doblete y con una constante de acoplamiento de $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 4.8 \text{ Hz}$. Las señales del grupo NH_2 aparecen a 8.40 y 8.14 ppm. El resto de señales han sido identificadas fácilmente y aparecen indicadas en el espectro (ver Figura 25 y 26).

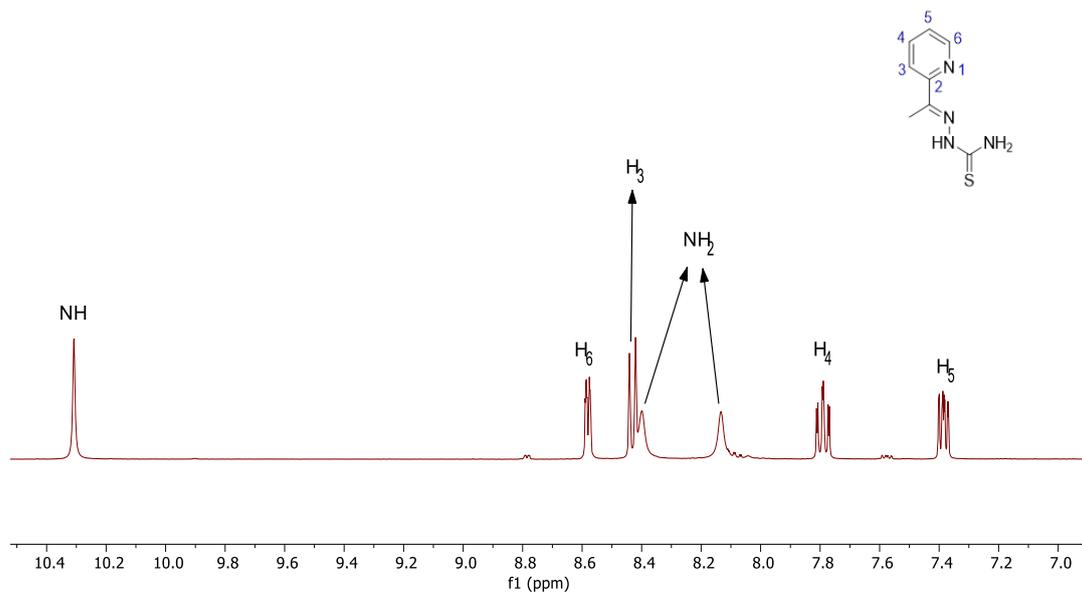


Figura 25. Espectro parcial de RMN de ^1H del ligando c.

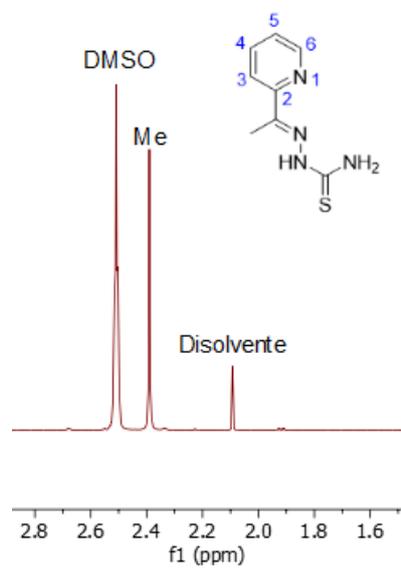


Figura 26. Espectro parcial de RMN de ^1H del ligando c.

En el espectro de **RMN de ^{13}C** se confirma la presencia del carbono imínico a 148.6 ppm. En él se destaca también la señal correspondiente a C=S a 179.6 ppm. El carbono adyacente al nitrógeno del anillo piridina, C_6 , aparece a 148.9 ppm. El carbono cuaternario C_2 aparece a 155.1 ppm. Los carbonos restantes del anillo aparecen en un rango de 136.8 – 121.4 ppm. El metilo se ilustra en el espectro parcial (ver Figura 28), a 12.6 ppm.

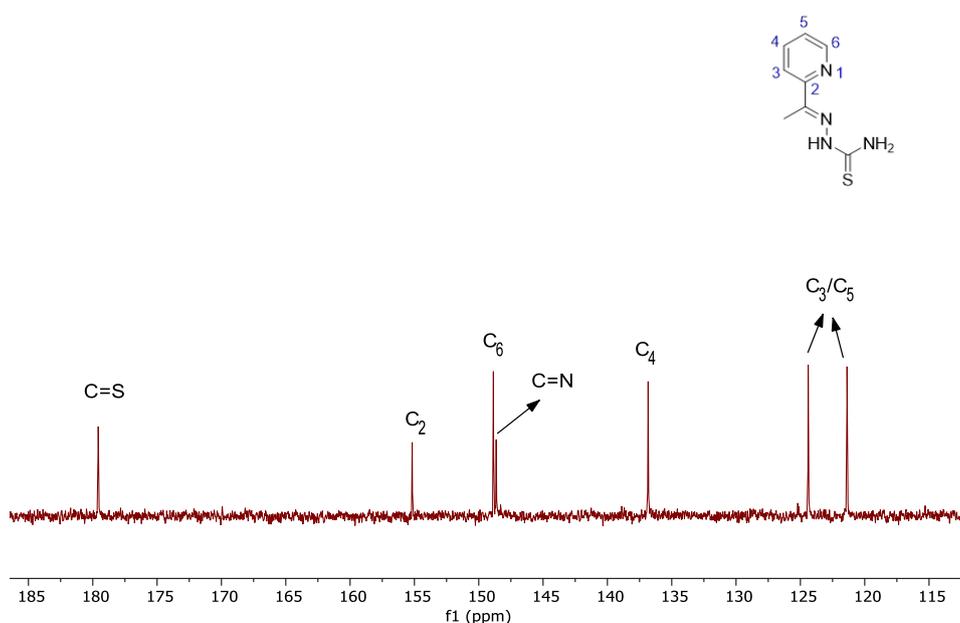


Figura 27. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **c**.

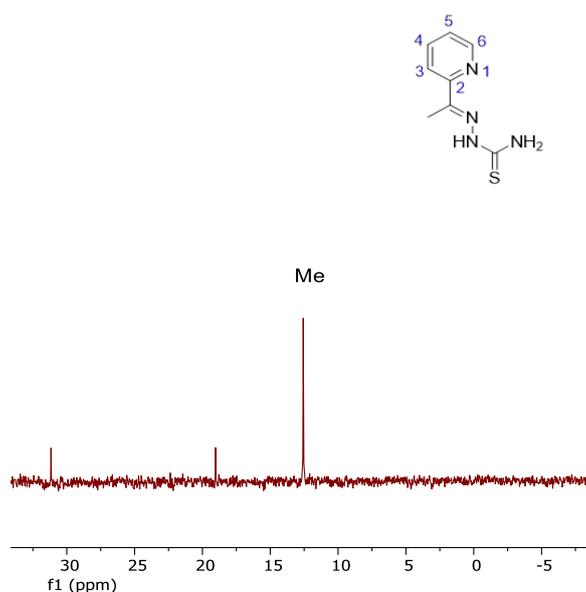
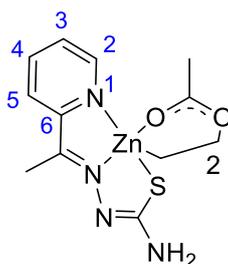


Figura 28. Espectro parcial de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **c**.

En el espectro **IR** hay varias bandas interesantes. Una de ellas que aparece a 778.6 cm^{-1} se ha asignado tentativamente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$. Gracias a la identificación de esta banda y, sobre todo a la ausencia de bandas en la zona $2600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, que correspondería al hidrógeno HS, se puede confirmar que la tiosemicarbazona está actuando en su forma tiona en vez de en su forma tiol. La banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ se ha asignado en 1595.7 cm^{-1} . Su asignación es importante ya que nos proporcionará información sobre la coordinación al metal.

Aparecen además las bandas correspondientes a los grupos N-H y NH_2 . Estas señales caen concretamente en $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{NH}_2) = 3416.2\text{ cm}^{-1}$, 3358.9 cm^{-1} y 3146.9 cm^{-1} .

➤ ESTUDIO DEL COMPLEJO 1C



La reacción del ligando **c** con acetato de zinc(II) en etanol ha llevado a la obtención del complejo de transición dímero con ligandos acetato puente.

En el espectro de **RMN de ¹H** no se observa la señal del protón NH, por lo tanto, se concluye que el nitrógeno ha perdido el protón. La ausencia de dicho protón indica que el ligando se ha coordinado a través del átomo de azufre. Además, en el espectro **IR** se ha identificado la banda $\nu(\text{C}=\text{S}) = 729.5\text{ cm}^{-1}$, que se ha desplazado 49.1 cm^{-1} hacia números de onda menores respecto a la posición de dicha banda en el espectro del ligando libre. Este hecho respalda que, en efecto, se ha producido la coordinación al zinc.

El resto de señales se han identificado y se muestran a continuación en la Figura 29, haciendo a la par una comparación con el ligando libre para poder observar los cambios que se han producido en las posiciones. El espectro en la parte superior corresponde al ligando libre y el inferior con el complejo.

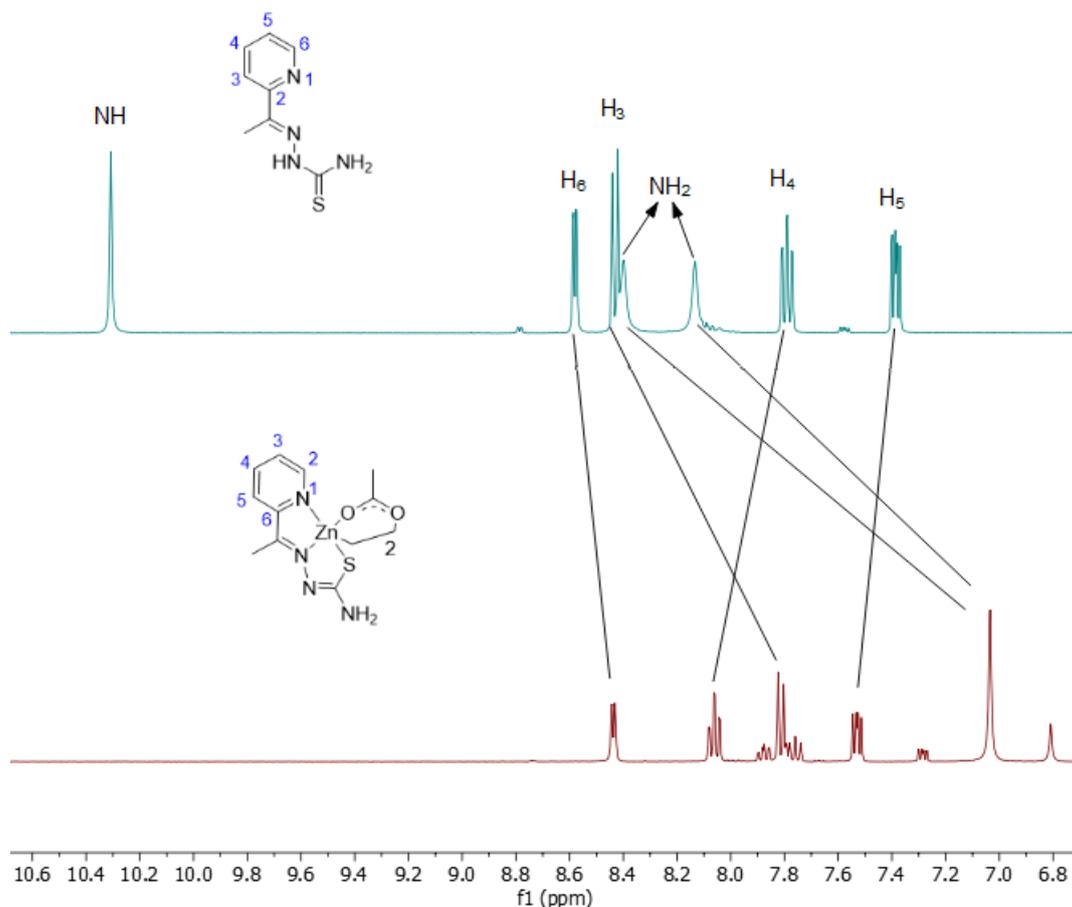


Figura 29. Espectro parcial de RMN de ^1H del ligando **c** y del complejo **1c**.

Como puede verse la señal de H_6 se ha desplazado a campo alto en similar magnitud de los derivados de **a** y **b**. La señal del grupo NH_2 que en el ligando libre aparecía como dos singletes individuales, en el espectro del complejo **1c** aparece como un solo singlete más intenso, a 7.04 ppm, desplazándose hacia campo alto con respecto a las señales del ligando libre 1.36 y 1.10 ppm respectivamente. El resto de las señales también se desplazan en diferentes magnitudes hacia campo alto, con la excepción de la correspondiente a H_4 y H_5 que lo hacen en sentido contrario. La señal de H_4 aparece a 8.06 y se desplaza 0.27 ppm hacia campo bajo. En cambio, la señal de H_3 que aparece a 7.82 ppm se desplaza hacia campo alto 0.61 ppm. Por último, la señal de los hidrógenos de los ligandos acetato aparece a 1.76 ppm.

El espectro de **RMN de ^{13}C** muestra la señal correspondiente al C=S a 181.3 ppm, desplazada hacia campo bajo 1.7 ppm con respecto a su posición en el ligando libre. Esto indica que el ligando se ha complejado.

Sin embargo, las señales de los carbonos C=N y del C₂ que aparecen a 143.3 ppm y 150.4 ppm se han desplazado hacia campo alto 5.3 y 4.7 ppm respectivamente con respecto a su posición en el ligando libre. La señal del carbono C₆ se desplaza en menor magnitud hacia campo bajo, ya que aparece a 148.3 ppm y se desplaza 0.6 ppm.

No se observa ninguna tendencia sistemática en cuanto a la variación en los desplazamientos químicos de las señales del ligando y del complejo, ni en los espectros de RMN de ^{13}C . Sin embargo, es evidente que hay una variación en la posición de la señal cuando el ligando se coordina.

En el espectro **IR** se ha observado el desplazamiento de las bandas identificadas en el ligando libre. Las bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{S})$ aparecen a 1587.6 cm^{-1} y 729.5 cm^{-1} , disminuyendo en valores de números de onda 8.1 cm^{-1} y 49.1 cm^{-1} respectivamente, esto indica que la coordinación se ha producido a través de dichos grupos. Además, se identifican las bandas correspondientes al grupo acetato, $\nu(\text{COO})= 1413.7 \text{ cm}^{-1}$ y 1558.9 cm^{-1} . La diferencia entre ambas bandas es de $\Delta\nu= 145.2 \text{ cm}^{-1}$, por lo tanto, se confirma que los acetatos están actuando como ligandos bidentados puente.

En cuanto al espectro de **masas** (ver Figura 30), se ha podido identificar el grupo de señales correspondiente al fragmento formado por el metal coordinado al ligando, centrado a una relación m/z de 256.98 uma y con el patrón isotópico esperado, tras haber perdido el ión acetato.

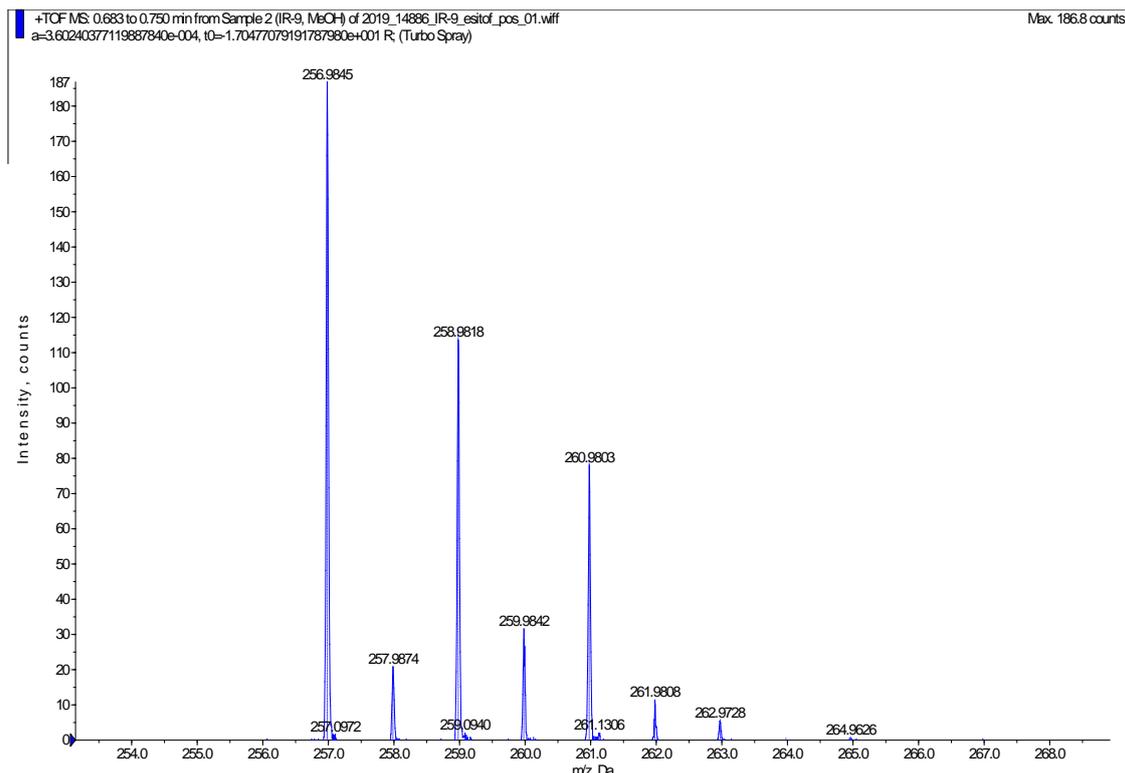


Figura 30. Espectro de masas del complejo 1c.

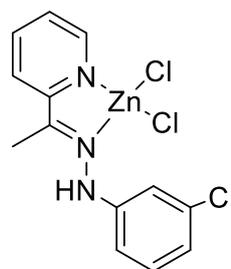
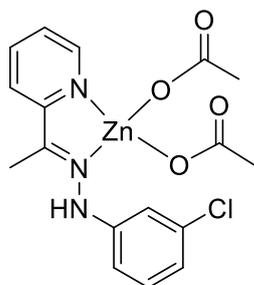
➤ Estudio de la reacción del *ligando c* con $ZnCl_2$ en presencia y ausencia de base.

Se ha llevado a cabo una reacción utilizando las mismas condiciones empleadas para la síntesis del complejo **1c** pero cambiando la sal metálica; en vez de utilizar acetato de zinc(II) dihidratado, se ha utilizado cloruro de zinc(II). La ausencia de variaciones en la posición de las señales del espectro de RMN de 1H con respecto al ligando libre indica que el ligando no se ha coordinado al centro metálico. Se repitió la misma reacción en las mismas condiciones, añadiendo en este caso un 20% en exceso de acetato sódico. Se observó la aparición de un precipitado de color amarillo pálido que se separó por filtración a vacío. El espectro de RMN de 1H de este compuesto mostraba la desaparición de la señal del protón NH, así como, desplazamientos en el resto de las señales similares a los observados en el espectro del complejo **1c**. Si bien es cierto que aparecían otras señales que no se consiguieron identificar. Esta observación parece indicar que la desprotonación del grupo NH es necesaria para que se produzca la coordinación al centro metálico.

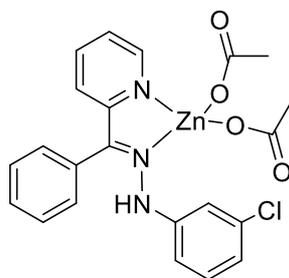
5. CONCLUSIONES

Conclusiones

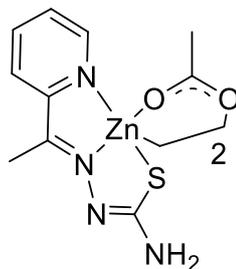
- Por reacciones de condensación entre las cetonas 2-acetilpiridina y 2-benzoilpiridina con clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina o tiosemicarbazida en etanol y con catálisis ácida se obtuvieron los ligandos **a**, **b** y **c**.
- Por reacción del ligando hidrazona **a** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o con ZnCl_2 conduce a la obtención de los compuestos de coordinación **1a** y **2a** en los que el ligando actúa como bidentado [N,N]. Dos posiciones adicionales de coordinación están ocupadas por los ligandos acetato o cloro.



- El ligando hidrazona **b** lleva a la formación del complejo de coordinación **1b** al reaccionar con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El enlace ocurre a través del nitrógeno del anillo de piridina y del nitrógeno del grupo imínico, por lo que el ligando actúa como bidentado [N,N]. Dos posiciones de coordinación son ocupadas por ligandos acetato monodentados.



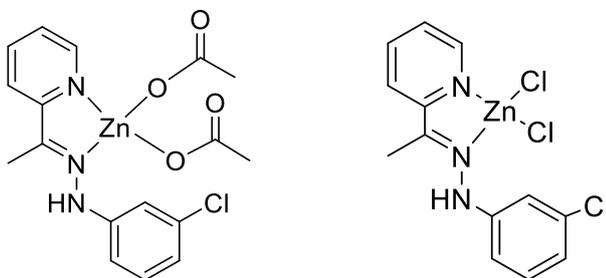
- Por reacción del ligando tiosemicarbazona **c** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obtiene el complejo **1c** en el cual el ligando **c** actúa como tridentado [N,N,S] tras experimentar la desprotonación en el grupo NH. Este complejo tiene una estructura dimérica en la cual dos ligandos acetato actúan como puente entre dos centros metálicos. La estructura del complejo **1c** es la siguiente:



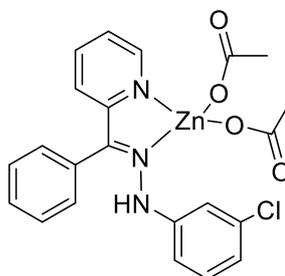
- Se llevó a cabo la reacción del ligando **c** con ZnCl_2 en las mismas condiciones de reacción sin que se produjera reacción alguna. Sin embargo, cuando se añadió un exceso de acetato sódico al medio, se observó la desprotonación del ligando y su coordinación al centro metálico.

Conclusións

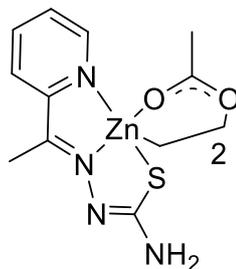
- Por reaccións de condensación entre as cetonas 2-acetilpiridina e 2-benzoilpiridina con clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina ou tiosemicarbazida en etanol e con catálisis ácida obtivéronse os ligandos **a**, **b** e **c**.
- Por reacción do ligando hidrazona **a** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou con ZnCl_2 conduciu á obtención dos compostos de coordinación **1a** e **2a** nos que o ligando actúa como bidentado [N,N]. Dúas posicións adicionais de coordinación están ocupadas polos ligandos acetato ou cloro.



- O ligando hidrazona **b** leva á formación do complexo de coordinación **1b** ao reaccionar con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O enlace ocorre a través do nitróxeno do anel de piridina e do nitróxeno do grupo imínico, polo que o ligando actúa como bidentado [N,N]. Dúas posicións de coordinación son ocupadas polos ligandos acetato monodentados:



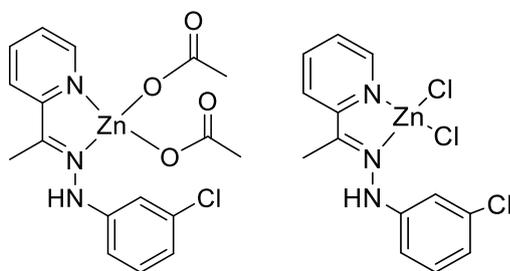
- Por reacción do ligando tiosemicarbazona **c** con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtívose o complexo **1c** no cal o ligando **c** actúa como tridentado [N,N,S] tras experimentar a desprotonación no grupo NH. Este complexo ten unha estrutura dimérica na cal os ligandos acetato actúan como ponte entre dous centros metálicos. A estrutura do complexo **1c** é a seguinte:



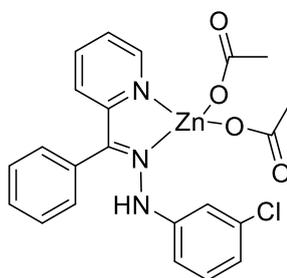
- Levouse a cabo a reacción do ligando **c** con ZnCl_2 , nas mesmas condicións de reacción sin que se produxera reacción algunha. Sen embargo, cando seañadiu un exceso de acetato sódico ao medio, observouse a desprotonación do ligando e a súa coordinación ao centro metálico.

Conclusions

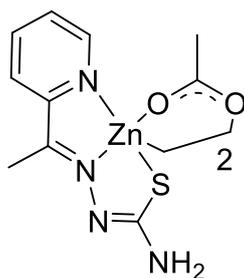
- Ligands **a**, **b** and **c** were obtained by condensation reactions between ketones 2-acetylpyridine and 2-benzoylpyridine and 3-chlorophenylhydrazine hydrochloride or thiosemicarbazide in ethanol and with acid catalysis.
- Reaction of the hydrazine ligand **a** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and with ZnCl_2 gave coordination compounds **1a** and **2a**, respectively, in which the ligand acts as bidentate [N,N]. Two additional coordination positions are occupied by the acetate or chloride ligands.



- Reaction of hydrazone ligand **b** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gave coordination complex **1b**. The bond occurs through the nitrogen of the pyridine ring and the nitrogen of the imino group, whereby the ligand acts as a bidentate [N,N]. Two additional coordination positions are occupied by monodentate acetate ligands.



- Complex **1c** is obtained by reaction of the thiosemicarbazone ligand **c** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In **1c** the ligand acts as tridentate [N,N,S] after undergoing deprotonation in the NH group. This complex has a dimeric structure in which two acetate ligands act as a bridge between the two metal centers. The structure of complex **1c** is as follows:



- The reaction of ligand **c** with ZnCl_2 was carried out under the same reaction conditions without any reaction taking place. However, when an excess of sodium acetate was added to the medium, the deprotonation of the ligand and its coordination to the metal center was observed.