



## Trabajo Fin de Grado

*Síntesis y caracterización de nuevos complejos de zinc con interacciones débiles*

*Synthesis and characterization of new complexes of zinc with weak interactions*

Autor

**Enrique Lucia Lobera**

Directora

Irene Victoria Ara Laplana

**Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias  
2019**

## RESUMEN

En este trabajo se ha abordado la preparación y caracterización de cinco nuevos complejos de zinc(II) con ligandos xantato y con ligandos polifuncionales N- y O-dadores, que dan lugar a interacciones débiles por enlace de hidrógeno formando agregados supramoleculares.

Todos los nuevos complejos preparados se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR,  $^1\text{H}$ -RMN). También se emplearon técnicas de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de 3 de los complejos.

El complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(2\text{-hidroxipiridina})]$  (**1**) es pentacoordinado, ya que el ligando xantato está coordinado como quelato, pero con una gran diferencia en las distancias de enlace Zn–S. El empaquetamiento cristalino muestra una estructura en cadena por la presencia de enlaces de hidrógeno por interacción del H del grupo hidroxilo con uno de los átomos de S del ligando xantato.

En el complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(4\text{-dimetilaminopiridina})_2]$  (**3**) los ligandos xantato están coordinados de forma monodentada, por lo que el índice de coordinación es 4, en un entorno tetraédrico. Existen interacciones débiles por puente de hidrógeno entre uno de los átomos de azufre del xantato y un hidrógeno amínico.

El complejo  $\{\text{Zn}[(8\text{-hidroxiquinolinato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (**6**), octaédrico, forma un agregado supramolecular que adopta un patrón estructural de anillos de 8 eslabones por formación de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas.

## ABSTRACT

This work has addressed the preparation and characterization of five new zinc(II) complexes with xanthate ligands and with N- and O-donor polyfunctional ligands that give rise to weak hydrogen bond interactions forming supramolecular aggregates.

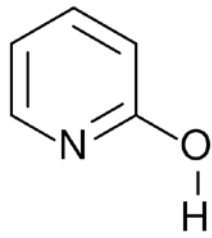
All the new complexes prepared have been characterized by spectroscopic techniques (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ). X-ray diffraction techniques were also used to determine the crystalline structure of 3 of the complexes.

The complex  $[\text{Zn}(\text{xanthate})^2(2\text{-hydroxypyridine})]$  (**1**) is pentacoordinated, since the xanthate ligand is coordinated as a chelate, with a large difference in the Zn–S bond distances. The crystalline packing shows a chain-like structure due to the presence of hydrogen bonds by interaction of the H of the hydroxy group and one of the S atoms of the xanthate ligand.

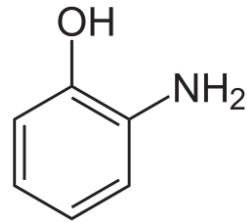
In the complex  $[\text{Zn}(\text{xanthate})_2(4\text{-dimethylaminopyridine})_2]$  (**3**) the xanthate ligands are coordinated as monodentate, so the coordination index is 4, in a tetrahedral environment. There are weak interactions by hydrogen bond between one of the sulfur atoms of the xanthate and an amino hydrogen.

The octahedral complex  $\{\text{Zn}[(8\text{-hydroxyquinoline})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (**6**) forms a supramolecular aggregate that adopts a structural pattern of 8-link rings by forming a double hydrogen bond between two molecules.

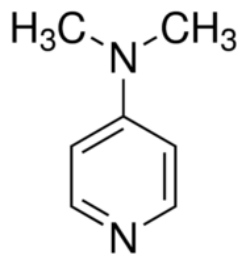
## LIGANDOS EMPLEADOS



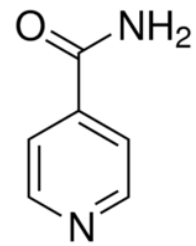
2-hidroxipiridina  
aminofenol



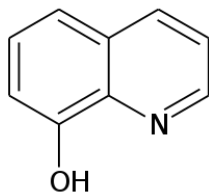
2-



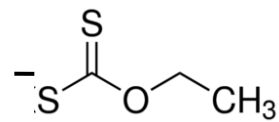
4-(dimetilamino)piridina



isonicotinamida



8-hidroxiquinolina



etilditiocarbonato (xantato)

## LISTA DE ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

ATR: *Attenuated Total Reflection* (Dispositivo de infrarrojo)

<sup>1</sup>H-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón

J: Constante de acoplamiento [Hz]

$\delta$ : Desplazamiento químico [ppm]

s: singlete

d: doblete

t: triplete

m: multiplete

DMSO: dimetilsulfóxido

# ÍNDICE

<b>1.- Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2.- Objetivos y planteamiento</b>	<b>4</b>
<b>3.- Resultados y discusión</b>	<b>5</b>
3.1.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-hidroxi piridina	5
3.2.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-aminofenol	8
3.3.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 4-dimetilaminopiridina	9
3.4.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con isonicotinamida	12
3.5.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 8-hidroxi quinolina	13
3.6.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con otros ligandos	16
<b>4.- Parte experimental</b>	<b>17</b>
4.1.- Técnicas generales e instrumentación	17
4.1.1.- Síntesis	17
4.1.2.- Espectros de IR	17
4.1.3.- Espectros de RMN	17
4.1.4.- Difracción de rayos X	17
4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios	18
4.2.1.- Preparación de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$	18
4.3.- Reacciones de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con distintos ligandos	18
4.3.1.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-hidroxi piridina	18
4.3.2.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-aminofenol	18
4.3.3.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 4-dimetilaminopiridina	18
4.3.4.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con isonicotinamida	19
4.3.5.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 8-hidroxi quinolina	19
4.3.6.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con otros ligandos	19
4.4.- Obtención de cristales	19
4.5.- Resolución de las estructuras cristalinas	19
<b>5.- Conclusiones</b>	<b>21</b>
<b>6.- Bibliografía</b>	<b>22</b>
<b>7.- Anexos</b>	

# 1.- INTRODUCCIÓN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de zinc(II) con ligandos polifuncionales que pueden dar lugar a interacciones débiles por enlace de hidrógeno. Los compuestos de coordinación o complejos están formados por un átomo central, generalmente un metal, unido a ligandos a través de enlaces covalentes. Según el número de centros de coordinación que contienen los complejos pueden ser mononucleares o polinucleares. En sus complejos, el zinc presenta estado de oxidación II y la geometría más común es tetraédrica. Sin embargo, no son raros los complejos octaédricos o pentacoordinados.<sup>1</sup> Los ligandos polifuncionales son ligandos que presentan átomos dadores que pueden coordinarse de diferentes maneras.

En los últimos años ha crecido el interés en la obtención de estructuras periódicas con determinadas propiedades químicas, físicas o geométricas, buscando aplicaciones concretas en procesos de catálisis, luminiscencia, almacenamiento y separación de gases, magnetismo o simulación de sistemas biológicos.<sup>2-5</sup> Por ello resulta muy interesante el poder organizar las moléculas para crear nuevas entidades polinucleares y supramoleculares, de modo similar a la fabricación de un dispositivo colocando las piezas que lo componen en el sitio adecuado. La construcción de especies polinucleares suele ser consecuencia de la formación de enlaces covalentes a través de ligandos puente. En la formación de supramoléculas juegan un papel decisivo las interacciones intermoleculares, más débiles, particularmente los enlaces de hidrógeno del tipo O–H...O y N–H...O, por ejemplo. La predicción de estructuras cristalinas es un área de estudio que ha evolucionado mucho en los últimos años debido al desarrollo de programas informáticos y al análisis de un volumen cada vez mayor de datos. Pero a pesar de todo, sigue siendo necesario el uso de trabajo experimental, ya que las posibilidades estructurales son muy amplias, los factores que influyen o bien no se conocen o no se pueden cuantificar de una manera fiable.

Un ligando muy versátil en la química de la coordinación es el ligando ditiocarbonato, también conocido como xantato. Alrededor de este ditiolato monoaniónico se ha desarrollado una química muy extensa y variada, ya que se han sintetizado una gran cantidad de complejos, tanto de elementos representativos como de metales de transición.<sup>6-9</sup> El interés en este tipo de derivados proviene tanto de sus características estructurales como de sus posibles aplicaciones como pesticidas o fungicidas, agentes vulcanizantes, agentes de flotación, etc. También se le han encontrado aplicaciones en el campo de la nanotecnología de partículas, autoensamblaje de moléculas para dar derivados supramoleculares y fenómenos de superficie.<sup>10</sup> El xantato puede coordinarse a través de sus átomos de azufre como un ligando monodentado o bidentado y, en este último caso, puede actuar como quelato o como puente a dos o incluso más metales.

La forma más habitual de introducir el ligando xantato en los complejos es por reacción de sus sales alcalinas con sales de los metales correspondientes. En este trabajo se ha utilizado el etilxantato de potasio, como fuente del ligando xantato, para preparar el producto de partida  $Zn(S_2COEt)_2$  que, por reacción con otros ligandos polifuncionales O- y N-dadores, da lugar a nuevos complejos. El ion  $Zn^{2+}$  es un ácido duro y, por lo tanto, forma complejos más fuertes con ligandos que contienen átomos dadores del segundo período (oxígeno, nitrógeno) que con el azufre o el fósforo. Por ello, en algunas reacciones, los ligandos O- y N- dadores pueden producir la ruptura de algunos de los enlaces Zn-S del xantato de zinc. En la elección de los ligandos N- y O- dadores se ha tenido en cuenta que poseen átomos de H unidos a centros muy electronegativos, lo que les confiere la capacidad de formar enlaces de hidrógeno que puedan generar especies supramoleculares.<sup>11-12</sup> De esta manera, los ligandos utilizados disponen de más de un grupo funcional para unirse al metal y, además, pueden interactuar con su entorno cristalino.

En esta memoria se describe la preparación de complejos de zinc que contienen simultáneamente ligandos con átomos dadores duros (N, O) y blandos (S) y que adicionalmente tienen capacidad para poder formar enlaces de hidrógeno. Estas interacciones están presentes, principalmente a través de los protones de los grupos amino o hidroxilo de los ligandos y los átomos de azufre de los xantatos. Los contactos con átomos de azufre no se han usado demasiado en estudios de ingeniería cristalina, pero los escasos resultados obtenidos hasta el momento no dejan de ser prometedores de cara a nuevas posibilidades de interacción entre moléculas. Es interesante comentar que las estructuras que presentan los cristales son el resultado del compromiso entre interacciones de distinta fortaleza, dirección y distancia, que



tienen un efecto cooperativo entre sí. La presencia de enlaces de hidrógeno puede influir en las propiedades ópticas, solubilidad, estabilidad térmica, conductividad o fortaleza mecánica, entre otras.

Los compuestos preparados se han estudiado y caracterizado mediante distintas técnicas espectroscópicas como IR y RMN. En los casos en que ha sido posible la obtención de cristales adecuados se ha llevado a cabo la determinación estructural por la difracción de rayos X. El trabajo realizado se presenta en el apartado Resultados y Discusión. En la Parte Experimental se describen con detalle los ensayos realizados. Se incluye un Anexo con figuras de los espectros de IR y RMN y datos cristalográficos.

## **2.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO**

En la titulación del Grado en Química por la Universidad de Zaragoza el Trabajo Fin de Grado (TFG) es una asignatura obligatoria de 9 créditos. Este Trabajo Fin de Grado se ha planteado como un trabajo de iniciación a la investigación. El estudiante se integra en un grupo para llevar a cabo una labor de investigación tutorizada, lo que le permite tomar conciencia de la metodología del trabajo científico, practicar los conocimientos adquiridos durante la titulación y aprender nuevas técnicas y el uso de equipos científicos. Dentro de sus posibilidades y del tiempo de que se dispone, los objetivos de este TFG son los siguientes:

### **1.- Avanzar en el conocimiento científico de los sistemas estudiados.**

El trabajo que se recoge en esta Memoria ha consistido en la preparación y caracterización de nuevos complejos de zinc con el ligando xantato y con ligandos polifuncionales O- y N-dadores, que puedan coordinarse a través de más de un átomo dador. Los ligandos tienen capacidad para generar enlaces de hidrógeno y dar lugar a agregados supramoleculares. Se han preparado y caracterizado 5 compuestos nuevos.

### **2.- Iniciar en la formación investigadora.**

El trabajo ha requerido el manejo de las técnicas habituales de síntesis de compuestos de coordinación. Para la caracterización de los compuestos se han utilizado técnicas espectroscópicas (IR y RMN), lo que requiere preparar las muestras, realizar las medidas e interpretar los resultados. También se han adquirido nociones de la técnica de determinación estructural por difracción de rayos X. Previamente ha sido necesario recopilar y revisar, al menos en parte, la bibliografía existente para conocer el estado de la cuestión.

### **3.- Desarrollar capacidades transversales.**

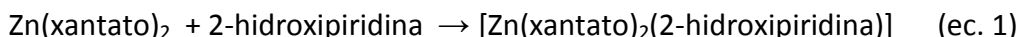
Es necesario organizar el trabajo a desarrollar, coordinarse con el resto de investigadores en el uso de los aparatos, racionalizar los recursos disponibles, plantear los ensayos a realizar, resolver los problemas que vayan surgiendo, etc. Finalmente, la redacción, exposición y defensa de la memoria permite desarrollar competencias relacionadas con la comunicación, búsqueda bibliográfica, selección y síntesis de contenidos, etc.

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El derivado  $Zn(S_2COEt)_2$  tiene una estructura polimérica compleja en la que el átomo de zinc se encuentra en un entorno tetraédrico, con los ligandos xantato actuando como puentes, de modo que cada uno de los átomos de S alrededor del centro metálico pertenece a un ligando diferente de xantato.<sup>13</sup> La reacción entre  $Zn(S_2COEt)_2$  y diversos ligandos provoca la ruptura del polímero y la formación de especies, generalmente mononucleares, con distintas estequiometrías mixtas, en las que el ligando se incorpora a la esfera de coordinación del metal. La existencia de átomos de hidrógeno unidos a átomos muy electronegativos en estos ligandos posibilita la formación de enlaces de hidrógeno. A continuación se presentan los ensayos que se han realizado en este trabajo.

#### 3.1.- Reacción de $Zn(xantato)_2$ con 2-hidroxipiridina

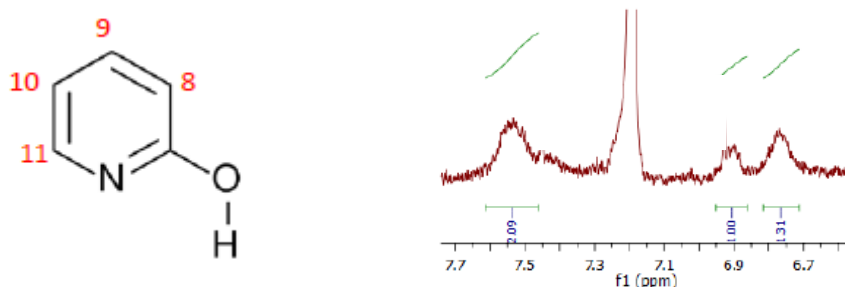
Se ha llevado a cabo la reacción entre  $Zn(xantato)_2$  y el ligando 2-hidroxipiridina en proporción 1:1, utilizando acetona como disolvente a temperatura ambiente (ecuación 1). Como resultado de la misma se ha aislado un sólido de color blanco, que corresponde al derivado  $[Zn(xantato)_2(2-hidroxipiridina)]$  (**1**).



El espectro de IR del complejo **1** muestra bandas correspondientes tanto al ligando xantato como al ligando 2-hidroxipiridina, con números de onda desplazados con respecto a los de los productos de partida. El modo de coordinación del ligando xantato se puede tratar de deducir a partir del espectro de IR, aunque la asignación de bandas podría ser dudosa cuando están presentes bandas de otros ligandos en la misma zona del espectro que los ligandos xantato. Las bandas intensas de  $\nu(C-O)_{as}$  de los xantatos quelato, que aparecen en la zona de 1220-1280  $cm^{-1}$ , se desplazan a valores de 1180-1190  $cm^{-1}$  cuando el ligando xantato se coordina como monodentado.<sup>14</sup> El espectro de IR del complejo **1** muestra dicho pico a 1190  $cm^{-1}$ , lo que parece indicar que el ligando xantato está coordinado como monodentado. Otros

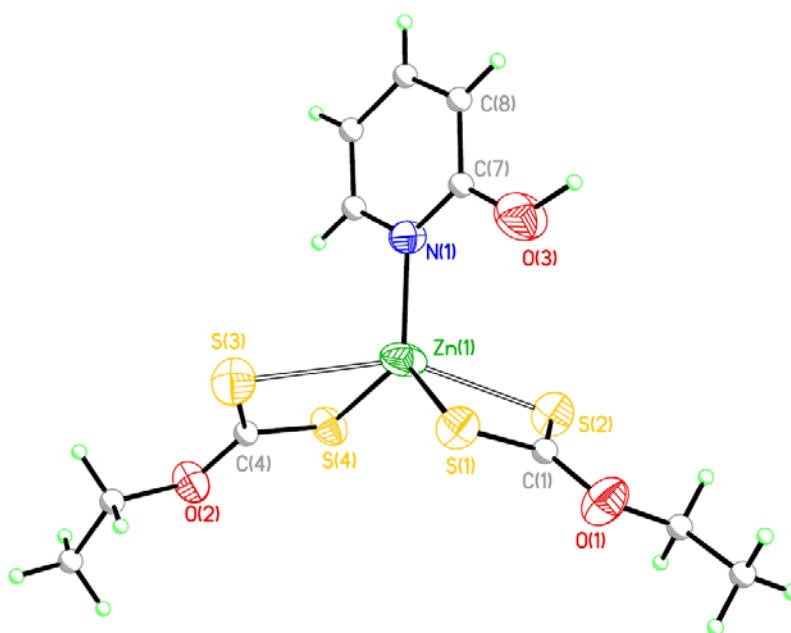
picos del espectro de IR (298 K, ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1120  $\nu(\text{C-O})_s$ ; 1024  $\nu(\text{C-S})$ ; 1606, 1473, 1437, 1323, 793, 596, 340.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1** muestra las señales correspondientes a los protones del grupo etilo del xantato y a los protones del ligando, cuyas integraciones son compatibles con la estequiometría propuesta. Las señales del ligando hidroxipiridina aparecen como singletes anchos al no estar bien definidas.



$^1\text{H-RMN}$  (293 K, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.80 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-Et}$ ); 4,6 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-Et}$ ); 6.84 (s ancho, 1 H, H10); 6.97 (s ancho, 1 H, H8); 7.60 (s ancho, 2 H, H9-H11).

Se han obtenido cristales de este derivado, lo que ha permitido determinar su estructura cristalina (Figura 1). La Tabla 1 recoge las distancias y ángulos de enlace más importantes.



**Figura 1.** Estructura del complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(2\text{-hidroxipiridina})]$  (**1**)

La molécula presenta un índice de coordinación 5, con una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, en la que el átomo de zinc está situado ligeramente por encima del plano basal formado por los 4 átomos de azufre de los ligandos xantato. Los ángulos S–Zn–S varían entre 90.23(6) y 152.63(6) °. Las distancias Zn–S tiene valores muy dispares, pues para cada ligando xantato hay una distancia corta y una distancia larga (2,294 - 2,842 y 2,315 - 2,663 Å). Esta asimetría en las distancias indica el ligando 2-hidroxipiridina cubre parte de las necesidades de densidad electrónica del centro metálico, lo que hace que no sea tan necesaria la contribución de todos los átomos de azufre. Esta coordinación, de un modo quelato asimétrico, con una distancia mucho más larga que la otra, es compatible con lo indicado por el espectro de IR, que parecía indicar la existencia del ligando xantato monodentado.

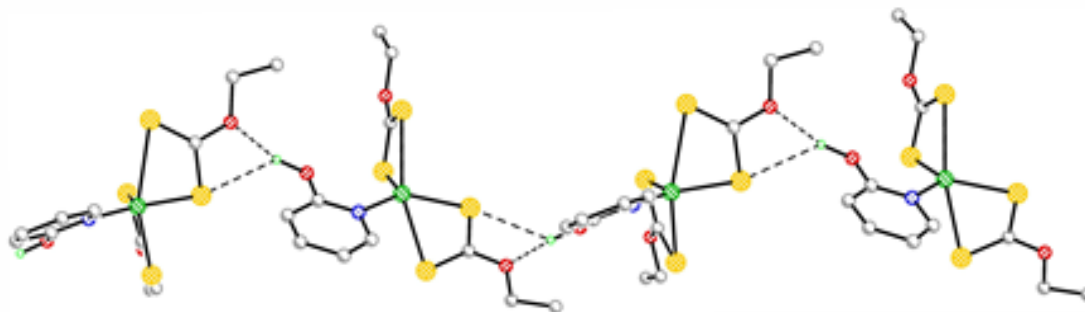
Distancias de enlace(Å)	
Zn(1)-N(1)	2,016(4)
Zn(1)-S(4)	2,2942(15)
Zn(1)-S(1)	2,3145(16)
Zn(1)-S(2)	2,663(2)
Zn(1)-S(3)	2,842(2)
S(1)-C(1)	1,695(6)
S(2)-C(1)	1,672(6)
S(3)-C(4)	1,657(5)
S(4)-C(4)	1,707(6)
O(1)-C(1)	1,322(7)
O(1)-C(2)	1,463(8)
O(2)-C(4)	1,329(6)
O(2)-C(5)	1,461(7)

Ángulos de enlace(°)	
N(1)-Zn(1)-S(4)	114,75(13)
N(1)-Zn(1)-S(1)	122,10(13)
S(4)-Zn(1)-S(1)	122,37(7)
N(1)-Zn(1)-S(2)	105,96(13)
S(4)-Zn(1)-S(2)	101,30(6)
S(1)-Zn(1)-S(2)	72,44(6)
N(1)-Zn(1)-S(3)	101,18(13)
S(4)-Zn(1)-S(3)	69,78(5)
S(1)-Zn(1)-S(3)	90,23(6)
S(2)-Zn(1)-S(3)	152,63(6)
C(1)-S(1)-Zn(1)	87,6(2)
C(1)-S(2)-Zn(1)	77,1(2)
C(4)-S(3)-Zn(1)	74,3(2)
C(4)-S(4)-Zn(1)	90,67(18)
C(1)-O(1)-C(2)	119,5(5)
C(4)-O(2)-C(5)	120,6(5)

**Tabla 1.** Distancias y ángulos de enlace del complejo  $[Zn(xantato)_2(2\text{-hidroxipiridina})]$  (**1**)

En la Figura 2 se muestra el empaquetamiento cristalino del complejo **1**. Las moléculas están unidas por enlaces de hidrógeno formando una estructura

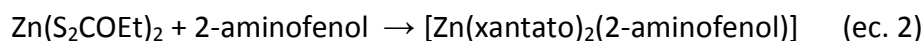
supramolecular en cadena. Estos enlaces de hidrógeno se forman entre el protón del grupo hidroxilo y el átomo S4, el que presenta la distancia más corta Zn-S, por un lado, y el átomo O2, por otro lado. La distancia H3–S4 es de 2.783 Å, lo que indica una interacción de fortaleza considerable, teniendo en cuenta que es bastante inferior a la suma de los radios de van der Waals de S e H (3.05 Å). La interacción H3–O2 también es bastante fuerte, ya que la distancia entre ambos átomos es de 2.038 Å.



**Figura 2.** *Empaquetamiento cristalino del complejo 1.*

### 3.2.- Reacción de Zn(xantato)<sub>2</sub> con 2-aminofenol

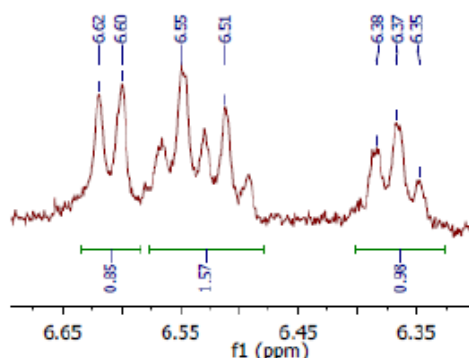
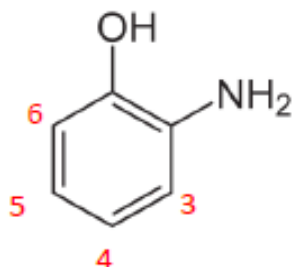
La reacción entre Zn(xantato)<sub>2</sub> y el ligando 2-aminofenol (1:1) da lugar a un sólido blanco que se identifica, mediante medidas espectroscópicas, como [Zn(xantato)<sub>2</sub>(2-aminofenol)] (**2**). El proceso (ecuación 2) se lleva a cabo en acetona a temperatura ambiente en proporción 1:1.



El espectro de IR del compuesto muestra bandas correspondientes tanto al ligando xantato como al ligando 2-aminofenol, con números de onda desplazados con respecto a los de los productos de partida. La zona correspondiente al ligando xantato es bastante similar al complejo **1**:  $\nu(\text{C-O})_{\text{as}} = 1191 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{s}} = 1118 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-S}) = 1034 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que el modo de coordinación del ligando xantato podría ser similar en ambos casos.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) muestra las señales correspondientes al grupo etilo de los ligandos xantato [ $\delta = 1.24$  (t) y 4.31 (q) ppm] y a los protones del aminofenol: 4.43 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>); 6.37 (t, 1 H, H5); 6.51-6.55 (m, 2 H, H4-H6); 6.61 (d, 1 H,

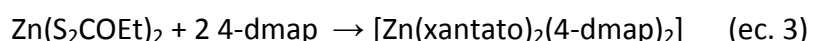
H3); 8.98 (s, 1 H, OH) ppm. La intensidad relativa de ambas señales indica que la estequiometría es la que se propone para el compuesto **2**.



No se han podido obtener cristales de este compuesto, por lo que no sabemos su estructura con exactitud. No obstante, proponemos una geometría de pirámide de base cuadrada, con asimetría en las distancias Zn–S por analogía con el complejo **1**.

### 3.3.- Reacción de Zn(xantato)<sub>2</sub> con 4-dimetilaminopiridina

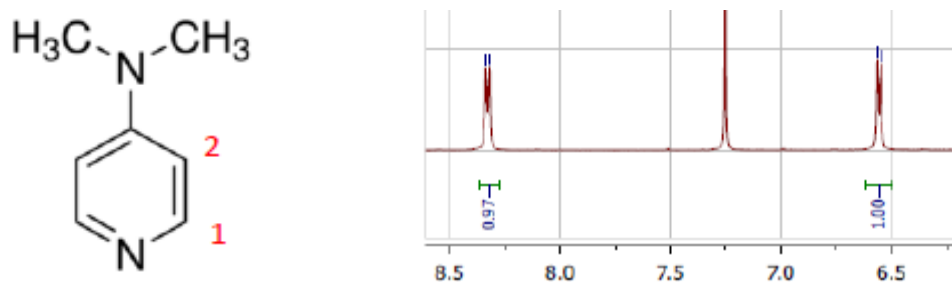
La reacción entre Zn(xantato)<sub>2</sub> y 4-dimetilaminopiridina (4-dmap) tuvo lugar en diclorometano como disolvente y a temperatura ambiente durante 45 min. Aunque el compuesto Zn(xantato)<sub>2</sub> no es demasiado soluble en diclorometano, la adición del ligando produce, casi instantáneamente, una disolución totalmente transparente. Tras el tratamiento posterior, se obtuvo un sólido blanco cuyo espectro de IR muestra la presencia del ligando xantato y del ligando 4-dimetilaminopiridina. La ecuación 3 recoge el proceso de síntesis del complejo [Zn(xantato)<sub>2</sub>(4-dimetilaminopiridina)<sub>2</sub>] (**3**).



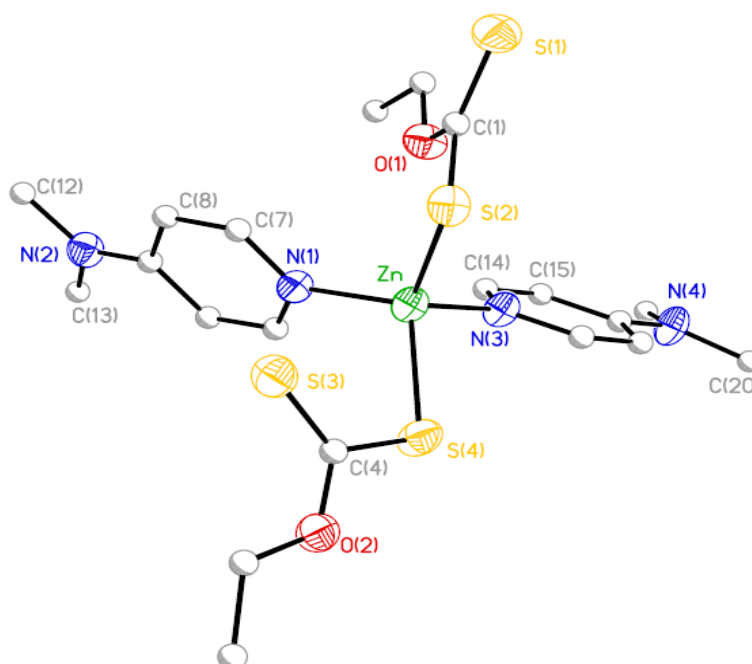
Aunque inicialmente los reactivos se añaden en proporción 1:1, la estequiometría de la reacción es 1:2. La determinación de la estructura del compuesto mediante difracción de rayos X así lo confirma, pero también las medidas espectroscópicas apuntan en el mismo sentido. Efectivamente, las bandas características del ligando xantato,  $\nu(\text{C-O})_{\text{as}} = 1197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{s}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-S}) = 1041 \text{ cm}^{-1}$ , parecen indicar que el ligando xantato se ha coordinado de modo monodentado, lo que implica que deban coordinarse 2 ligandos dimetilaminopiridina para completar el índice de coordinación 4 del centro metálico.

En el espectro de IR también se observan las típicas bandas a 3454 y 3448  $\text{cm}^{-1}$  que denotan la presencia de enlaces N–H.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) muestra las señales correspondientes al grupo etilo de los ligandos xantato [ $\delta = 1.4$  (t, 6H) y 4.48 (q, 4 H) ppm] y a los protones de la dimetilaminopiridina: 2.92 (s, 12 H, N- $\text{CH}_3$ ); 6.55 (d, 4 H, H2); 8.33 (d, 4 H, H1) ppm. La intensidad relativa de ambas señales indica que la estequiometría es la que se propone para el compuesto **3**.



La Figura 3 muestra la estructura del compuesto **3**, determinada mediante difracción de rayos X sobre un monocristal del mismo.



**Figura 3.** Estructura de  $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2(4\text{-dimetilaminopiridina})_2]$ . (3)

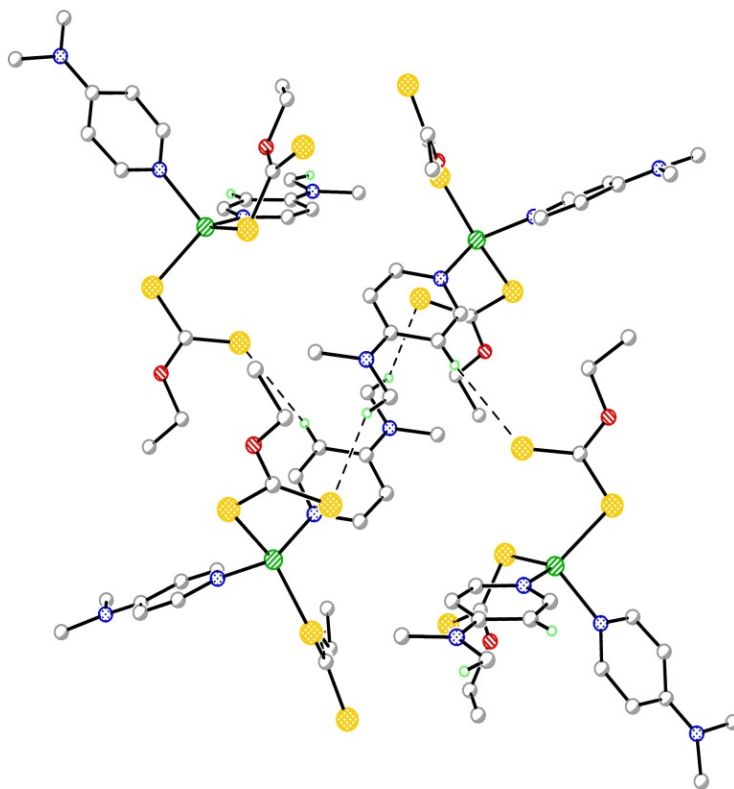


La geometría del compuesto es tetraédrica distorsionada, formada por dos ligandos xantato, coordinados de modo monodentado, y dos ligandos dimetilaminopiridina, coordinados a través del átomo de nitrógeno piridínico. Los ángulos alrededor del centro metálico varían entre 96.19(6) y 118.65(3)°. Las distancias Zn-S tienen valores de 2.3026(7) y 2.3309(7) Å. Las distancias Zn-N son 2.0258(18) y 2.0602(18) Å. La Tabla 2 recoge los valores más importantes de distancias y ángulos de enlace.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Zn-N(1)	2,0258(18)	N(1)-Zn-N(3)	105,27(7)
Zn-N(3)	2,0602(18)	N(1)-Zn-S(2)	114,73(5)
Zn-S(2)	2,3026(7)	N(3)-Zn-S(2)	110,56(6)
Zn-S(4)	2,3309(7)	N(1)-Zn-S(4)	109,13(6)
S(1)-C(1)	1,644(2)	C(1)-O(1)-C(2)	119,5(2)
S(2)-C(1)	1,717(3)		
S(3)-C(4)	1,642(2)		
S(4)-C(4)	1,714(2)	N(3)-Zn-S(4)	96,19(6)
O(1)-C(1)	1,339(3)	S(2)-Zn-S(4)	118,65(3)
O(1)-C(2)	1,452(3)	C(1)-S(2)-Zn	102,67(8)
O(2)-C(4)	1,340(3)	C(4)-S(4)-Zn	102,84(9)
O(2)-C(5)	1,444(3)	C(4)-O(2)-C(5)	119,8(2)

**Tabla 2.** Distancias y ángulos de enlace del complejo  $[Zn(S_2COEt)_2(4\text{-dimetilaminopiridina})_2]$  (**3**)

El empaquetamiento cristalino del compuesto muestra las interacciones por enlace de hidrógeno que están presentes (Figura 4).



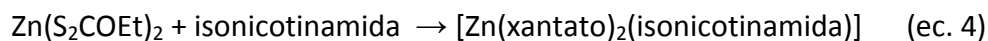
**Figura 4.** *Empaquetamiento cristalino del complejo  $[Zn(S_2COEt)_2(4\text{-dimetilaminopiridina})_2]$  (3)*

Se observa la doble interacción entre el átomo de azufre no coordinado del ligando xantato (S2) de una molécula y uno de los átomos de hidrógeno de un grupo metilo (H15) de otra molécula adyacente, formando un metalacido. La distancia S...H es de 3,053 Å, inferior a la suma de radios de Van der Waals (1,85 + 1,2), lo que indica que esa interacción no es en absoluto desdeñable. Por otro lado, también se observa que existe otra interacción, más débil, entre el átomo S2 y uno de los átomos de hidrógeno del anillo aromático, que da lugar a una cadena en zig-zag.

### 3.4.- Reacción de Zn(xantato)<sub>2</sub> con isonicotinamida

El complejo Zn(xantato)<sub>2</sub> y el ligando isonicotinamida se añadieron a un matraz en proporción 1:1 y se dejaron reaccionar a temperatura ambiente durante 45 min. El

tratamiento posterior del resultado de la reacción permitió aislar un sólido blanco para el que proponemos la estequiometría  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(\text{isonicotinamida})]$  (**4**). El proceso se recoge en la ecuación 4.



El producto se ha caracterizado mediante espectroscopía IR. El espectro IR muestra las bandas  $\nu(\text{C-O})_{\text{as}} = 1180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{s}} = 1107 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-S}) = 1039 \text{ cm}^{-1}$  que parecen indicar que el ligando xantato se ha coordinado de modo monodentado, o de modo asimétrico. Se trató de registrar también el espectro de RMN de protón, pero la baja solubilidad del producto no lo ha permitido.

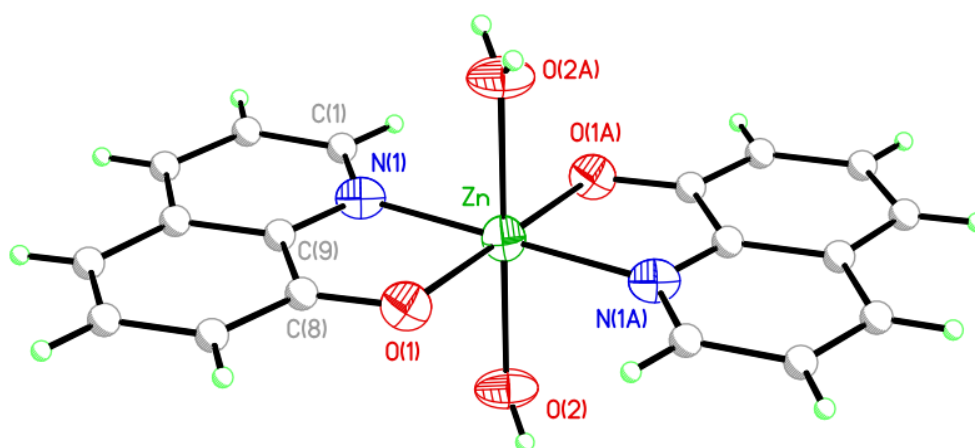
### 3.5.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 8-hidroxiquinolina

La 8-hidroxiquinolina es un ligando bidentado ampliamente conocido, que generalmente actúa como quelato y cuyos complejos con metales de transición se han usado ampliamente en áreas como procesos fotoquímicos, luminiscencia, o sensores ópticos.<sup>15</sup> Además de por los aspectos estructurales, los hidroxiquinolinatos de zinc(II) han mostrado cierto interés por su capacidad para potenciar las propiedades de transporte de electrones en OLEDs.<sup>16</sup>

La reacción entre  $\text{Zn}(\text{xantato})_2$  y el ligando 8-hidroxiquinolina tuvo lugar en proporción 1:1 a temperatura ambiente y en acetona durante al menos 1 h, dando lugar a un sólido cuyo espectro IR muestra la presencia de ambos ligandos. En el caso del ligando xantato, los valores a los que aparecen las bandas de vibración más características parecen indicar la coordinación como ligando monodentado:  $\nu(\text{C-O})_{\text{as}} = 1195 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})_{\text{s}} = 1102 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-S}) = 1047 \text{ cm}^{-1}$ . Es frecuente que el grupo hidroxilo de la 8-hidroxiquinolina se desprotona espontáneamente, generando un anión con carga negativa, 8-hidroxiquinolinato. De esta manera, el 8-hidroxiquinolinato actúa como un ligando quelato coordinándose mediante el átomo de O desprotonado y el átomo de N. Un ejemplo comparable es la reacción del acetato de zinc con 8-hidroxiquinolina, que da lugar a un complejo tetranuclear con estructura de 2 semicubanos fusionados.<sup>17</sup> No hemos podido obtener cristales ni medir espectro de RMN en disolución debido a la baja solubilidad del producto, pero por analogía con el acetato derivado proponemos la estequiometría  $[\text{Zn}_4(\text{xantato})_2(\text{8-hidroxiquinolinato})_6]$  para este compuesto (**5**).

En uno de los intentos para obtener cristales se utilizó como disolvente el DMSO, que es un disolvente muy coordinante. Se observó que en DMSO el complejo sí se disuelve y se pudo cristalizar un sólido. Se midió en ese disolvente el espectro  $^1\text{H}$ -RMN, en el que aparecen los picos correspondientes a los protones del ligando 8-hidroxiquinolina y también los del ligando xantato, pero la proporción entre ambas señales no se ajusta a la estequiometría propuesta inicialmente.

El análisis estructural por difracción de rayos X del sólido obtenido determinó que en realidad se trata de  $[\text{Zn}(\text{8-hidroxiquinolinato})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{6})$ , un complejo octaédrico con 2 ligandos 8-hidroxiquinolinato coordinados a través de sus átomos de oxígeno y nitrógeno y con dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en posiciones *trans* (Figura 5). Por lo tanto, parece ser que el DMSO ha desplazado a los ligandos xantato y, a su vez, el DMSO también ha sido desplazado por el 8-hidroxiquinolinato y por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en el medio.



**Figura 5.** Estructura de  $[\text{Zn}(\text{8-hidroxiquinolinato})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{6})$

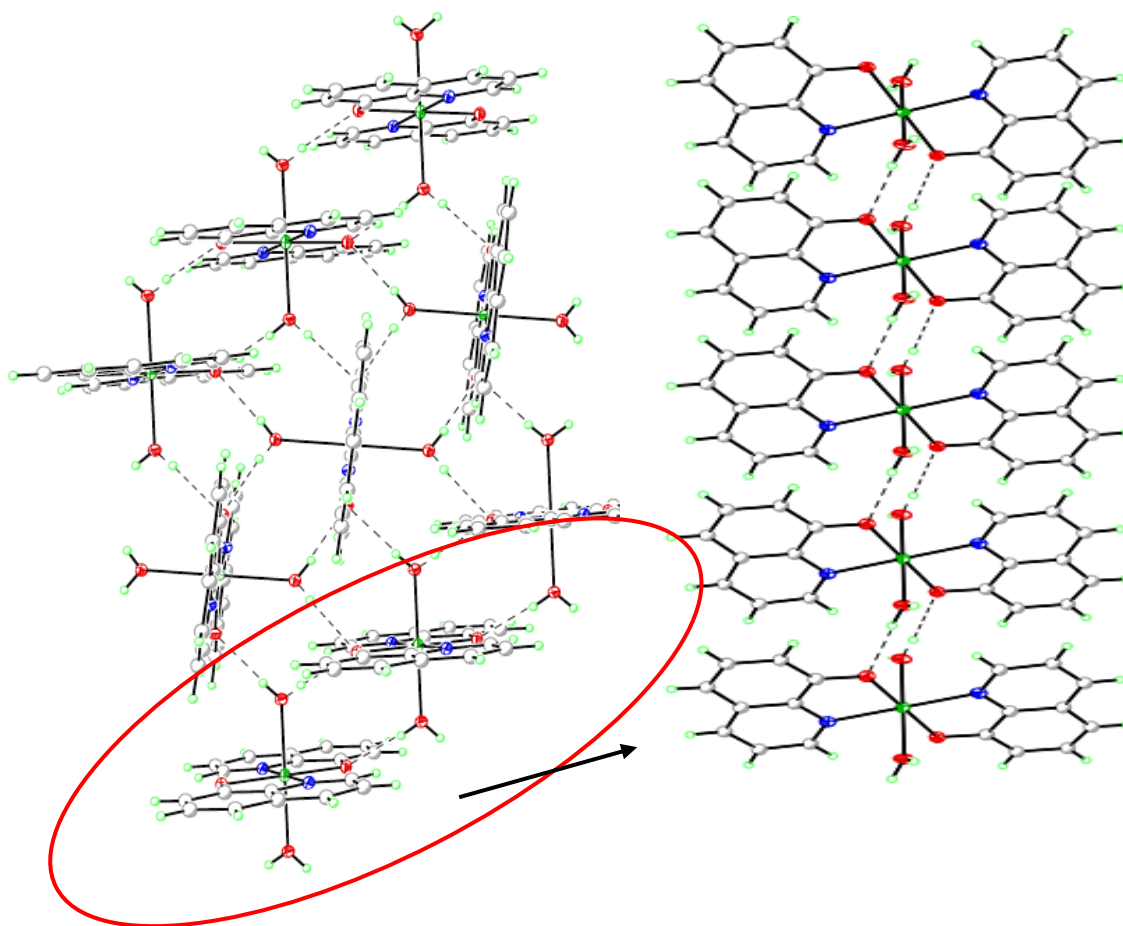
Las distancias de enlace Zn-O son de 2.0588 Å para el O de los dos ligandos 8-hidroxiquinolinato y de 2.2386 Å para el O de los dos ligandos  $\text{H}_2\text{O}$ . Las distancias Zn-N son 2,1002 Å. El ángulo de enlace O-Zn-O de los átomos de O de los ligandos es de 180°. El ángulo de mordedura O-Zn-N es de 81,43° y el ángulo de enlace O-Zn-N para átomos de O y N correspondientes a distintos ligandos es de 98,57°. La Tabla 3 recoge todos los datos relativos a ángulos y distancias de enlace.

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace			
Zn-O(1)	2.0588(15)	O(1)-Zn-O(1)#1	180.0
Zn-O(1)#1	2.0588(15)	O(1)-Zn-N(1)#1	98.57(7)
Zn-N(1)#1	2.1002(19)	O(1)#1-Zn-N(1)#1	81.43(7)
Zn-O(2)#1	2.1002(19)	O(1)-Zn-N(1)	81.43(7)
Zn-O(2)	2.2386(18)	O(1)#1-Zn-N(1)	98.57(7)
Zn-N(1)	2.2386(18)	N(1)#1-Zn-N(1)	180.00(10)
		O(1)-Zn-O(2)	89.90(7)
		O(1)#1-Zn-O(2)	90.10(7)
		N(1)#1-Zn-O(2)	86.78(8)
		O(2)-Zn-O(2)#1	93.22(8)
		O(1)-Zn-O(2)#1	90.10(7)
		O(1)#1-Zn-O(2)#1	179.999(1)
		N(1)#1-Zn-O(2)#1	93.22(8)
		N(1)-Zn-O(2)#1	86.78(8)
		N(1)-Zn-O(2)	89.90(7)

**Tabla 3.** *Ángulos y distancias de enlace de [Zn(8-hidroxiquinolato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](6)*

La Figura 6 muestra cómo se dispone la molécula en el espacio y como interacciona con moléculas vecinas del mismo compuesto formando un agregado supramolecular que mantiene unidas entre sí las moléculas de Zn[(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] mediante puentes de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno se establecen entre los átomos de H de los ligandos H<sub>2</sub>O y los oxígenos de los ligandos 8-hidroxiquinolato. Las distancias entre el átomo de oxígeno del ligando H<sub>2</sub>O y el átomo de oxígeno del hidroxiquinalinato son 2.799 y 2.815 (ver figura) lo que indica enlaces de hidrogeno de gran fortaleza.

En la Figura 6 se puede observar el agregado supramolecular resultado de la interacción por puente de hidrógeno entre moléculas vecinas, que adopta un patrón estructural del tipo R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8)<sup>18</sup> por formación de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas.



**Figura 6.** Estructura del agregado supramolecular de  $[Zn(8\text{-hidroxiquinolato})_2(H_2O)_2](6)$

### 3.6.- Reacción de $Zn(\text{xantato})_2$ con otros ligandos

En condiciones similares a los ensayos descritos en los apartados anteriores se ha llevado a cabo la reacción entre  $Zn(\text{xantato})_2$  y los ligandos ácido malónico, ácido picolínico, ácido orótico, ácido dipicolínico, glicina, hemisulfato de 3'-6 diaminoacridina, ácido salicílico y oxamida. En ninguno de estos ensayos se ha podido identificar un producto final de la reacción. En algunos de estos casos no ha habido reacción, incluso después de mantener a temperatura de reflujo durante varias horas la mezcla de partida. En otros casos, la mezcla final parecía corresponder a productos de descomposición.

## **4.- PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1.- Técnicas generales e instrumentación**

#### **4.1.1.- Síntesis**

La mayor parte de las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente o a la temperatura de reflujo del disolvente, en atmósfera abierta, utilizando disolventes y reactivos comerciales. Se ha utilizado una línea de vacío equipada con una bomba Edwards RV3 para evaporar disolventes o para trabajar en atmósfera inerte cuando ha sido necesario. Se ha empleado una centrifugadora Hettich Zentrifugen Rotofix 32A para separar sólidos en suspensión.

#### **4.1.2.- Espectros de IR**

Los espectros de infrarrojo se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 que cubre un rango de 4000 a 250  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se han medido en sólido mediante el dispositivo ATR a temperatura ambiente. No se ha realizado la asignación completa y detallada de todas y cada una de las bandas de los espectros, sino solo de las más características para identificar la presencia de determinados grupos funcionales.

#### **4.1.3.- Espectros de RMN**

Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$ -RMN) se registraron en un espectrómetro BRUKER 400 MHz sobre muestras en disolución en disolventes deuterados a temperatura ambiente.

#### **4.1.4.- Difracción de Rayos X**

La toma de datos para la determinación estructural por difracción de rayos X se ha llevado a cabo utilizando un difractómetro Bruker Smart Apex CCD, equipado con un monocromador de grafito para la radiación Mo-K $\alpha$  y con un equipo de bajas temperaturas para trabajar a 100 K.

## 4.2.- Preparación de productos de partida e intermedios

### 4.2.1.- Preparación de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$

En un matraz de 100 mL se disuelve 1,00 g (7,3 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$  en 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y a continuación se adiciona 2,35 g (14,69 mmol) de  $\text{K}(\text{S}_2\text{COEt})$ . La suspensión resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 30 min. La suspensión se filtra y el sólido se lava con 2 fracciones de isopropanol ( $2 \times 2$  mL) y se seca con hexano. Rendimiento: 1,955 g (86 %).

## 4.3.- Reacciones de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con distintos ligandos

### 4.3.1.- Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-hidroxipiridina.

Se disuelven 0,20g (0,65 mmol) de  $\text{Zn}(\text{xantato})_2$  en 20 ml de acetona en un matraz de 50 mL. A continuación se añaden 0,06g (0,63 mmol) de 2-hidroxipiridina. Se observa que después de la adición del ligando se forma una disolución transparente. Tras 45 min de reacción a temperatura ambiente se evapora el disolvente en la línea de vacío, obteniendo un residuo aceitoso que se trata con pequeñas fracciones de isopropanol ( $2 \times 2$  mL), lo que da lugar a un sólido, que se filtra y se seca con hexano. Rendimiento: 0,057 g.

### 4.3.2.-Reacción de $\text{Zn}(\text{xantato})_2$ con 2-aminofenol

Se disuelven 0,20g (0,65 mmol) de  $\text{Zn}(\text{xantato})_2$  en 20 mL de acetona en un matraz de 50 mL. A continuación se añaden 0,07g (0,64 mmol) de 2-aminofenol, observándose que, inmediatamente después de la adición del ligando se forma una disolución transparente con una tonalidad amarillenta. Tras 1 h de reacción a temperatura ambiente se evapora el disolvente en el rotavapor, obteniendo un residuo aceitoso, que por tratamiento con isopropanol ( $2 \times 2$  mL) da lugar a un sólido, que se filtra y se seca con hexano. Rendimiento: 0,082 g.

### 4.3.3.- Reacción de $\text{Zn}(\text{Xantato})_2$ con dimetilaminopiridina

Se disuelven 0,20g (0,65 mmol) de  $\text{Zn}(\text{Xantato})_2$  en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un matraz de 50 mL. A continuación, se añaden 0,08g (0,65 mmol) de dimetilaminopiridina. La suspensión resultante permanece 45 min en agitación a temperatura ambiente. A continuación, se evapora el disolvente usando la línea de vacío. Tras evaporar el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  queda un residuo aceitoso que se trata con isopropanol ( $2 \times 2$  mL) y hexano. El sólido obtenido se filtra. Rendimiento: 0,14g.



#### **4.3.4.- Reacción de Zn(xantato)<sub>2</sub> con isonicotinamida**

Se disuelven 0,21g (0,68 mmol) de Zn(Xantato)<sub>2</sub> en 20 mL de acetona en un matraz de 25 mL y a continuación, se añaden 0,08g (0,65 mmol) de isonicotinamida. La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 45 min a temperatura ambiente. Terminada la reacción se evapora el disolvente mediante la línea de vacío. El residuo aceitoso se trata con pequeñas fracciones de isopropanol (2 x2mL) y hexano y se filtra el sólido resultante. Rendimiento: 0,08 g.

#### **4.3.5.- Reacción de Zn(Xantato)<sub>2</sub> con 8-hidroxiquinolina**

Se disuelven 0,11g (0,36 mmol) de Zn(Xantato)<sub>2</sub> en 15 mL de acetona en un matraz de 50 mL. A continuación se añaden 0,05g (0,35 mmol) de 8-hidroxiquinolina. La reacción transcurre durante 1 h con agitación a temperatura ambiente. Una vez terminada la reacción se evapora el disolvente en la línea de vacío. El residuo aceitoso obtenido se trata con pequeñas fracciones de isopropanol (2x2mL) y hexano. El sólido que se obtiene pesa 0,0795 g.

#### **4.3.6- Reacción de Zn(xantato)<sub>2</sub> con otros ligandos**

De forma similar a las preparaciones descritas en los apartados anteriores se llevó a cabo la reacción entre Zn(xantato)<sub>2</sub> y los ligandos ácido malónico, ácido picolínico, ácido orótico, ácido dipicolínico, glicina, hemisulfato de 3'-6 diaminoacridina, ácido salicílico y oxamida en proporción 1:1 y en acetona a reflujo durante al menos 4 h. En todos los casos se recuperó el producto de partida sin reaccionar.

### **4.4.- Obtención de cristales**

Los cristales de los complejos **1**, **3** y **6** se obtuvieron por difusión lenta de hexano sobre disoluciones de los mismos en acetona a temperatura ambiente. Los cristales del complejo **6** se obtuvieron por parcial evaporación de una disolución del complejo **5** en dimetilsulfóxido (DMSO).

### **4.5.- Resolución de las estructuras cristalinas**

Los cristales seleccionados de los complejos se fijaron con epoxy en el extremo de una fibra de vidrio colocada en la cabeza de un goniómetro, que se montó en un

difractómetro Bruker Smart APEX CCD. La toma de datos se llevó a cabo por rotaciones del ángulo  $\omega$ , situado inicialmente a  $-28^\circ$ , en tres conjuntos de datos a valores de  $\phi = 0^\circ, 120^\circ$  y  $240^\circ$ , con el detector situado a  $2\theta = 28^\circ$ . En cada uno de estos conjuntos se tomaron 606 imágenes a intervalos de  $0,3^\circ$  y 10 segundos de exposición. Todas las operaciones se realizaron a temperatura ambiente. Estos conjuntos de datos se integraron utilizando el programa SAINT.<sup>19</sup> La corrección de absorción se llevó a cabo con el programa SADABS.<sup>20</sup> Se aplicaron también correcciones de Lorentz y polarización. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y los átomos de la misma se localizaron en sucesivos refinamientos. Todos los átomos, salvo los de hidrógeno, se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se añadieron en posiciones calculadas y se les asignaron parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico relacionados con los átomos de carbono a los que están unidos. La estructura se refinó utilizando el programa SHELXL-97.<sup>21</sup>

## 5.- CONCLUSIONES

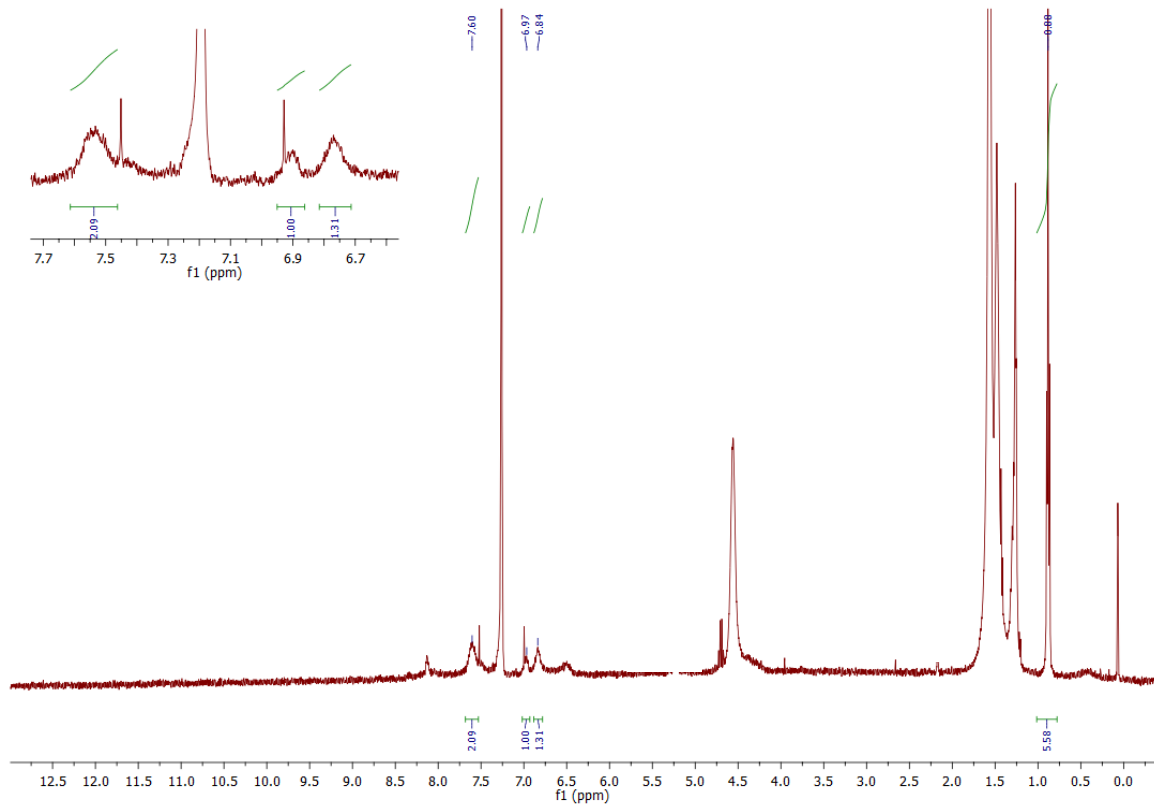
1. Se han preparado y caracterizado cinco nuevos complejos de zinc(II) con ligandos xantato y con ligandos polifuncionales N- y O-dadores que dar lugar a interacciones débiles por enlace de hidrógeno formando agregados supramoleculares. Todos los nuevos complejos preparados se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR,  $^1\text{H}$ -RMN).
2. El complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(2\text{-hidroxipiridina})]$  (**1**) es pentacoordinado, con geometría de pirámide de base cuadrada. El empaquetamiento cristalino da lugar a una estructura en cadena por la presencia de enlaces de hidrógeno por interacción del H del grupo hidroxilo con uno de los átomos de S del ligando xantato.
3. En el complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(4\text{-dimetilaminopiridina})_2]$  (**3**) es tetracoordinado con geometría tetraédrica, ya que los ligandos xantato están coordinados de forma monodentada. Existen interacciones débiles por puente de hidrógeno entre uno de los átomos de azufre del xantato y un hidrógeno amínico.
4. El complejo  $\{\text{Zn}[(8\text{-hidroxiquinolinato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (**6**), octaédrico, forma un agregado supramolecular que adopta un patrón estructural de anillos de 8 eslabones por formación de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas.
5. Como continuación a este trabajo se puede plantear la posibilidad de incorporar a los huecos que se generan en las estructuras cristalinas de estas moléculas otras especies.
6. Este trabajo ha permitido afianzar los conocimientos teóricos y prácticos adquiridos durante la realización del Grado en Química, conocer un campo de trabajo muy interesante y una visión general de lo que supone y cómo se plantea y lleva a cabo la investigación científica.

## 6.- BIBLIOGRAFÍA

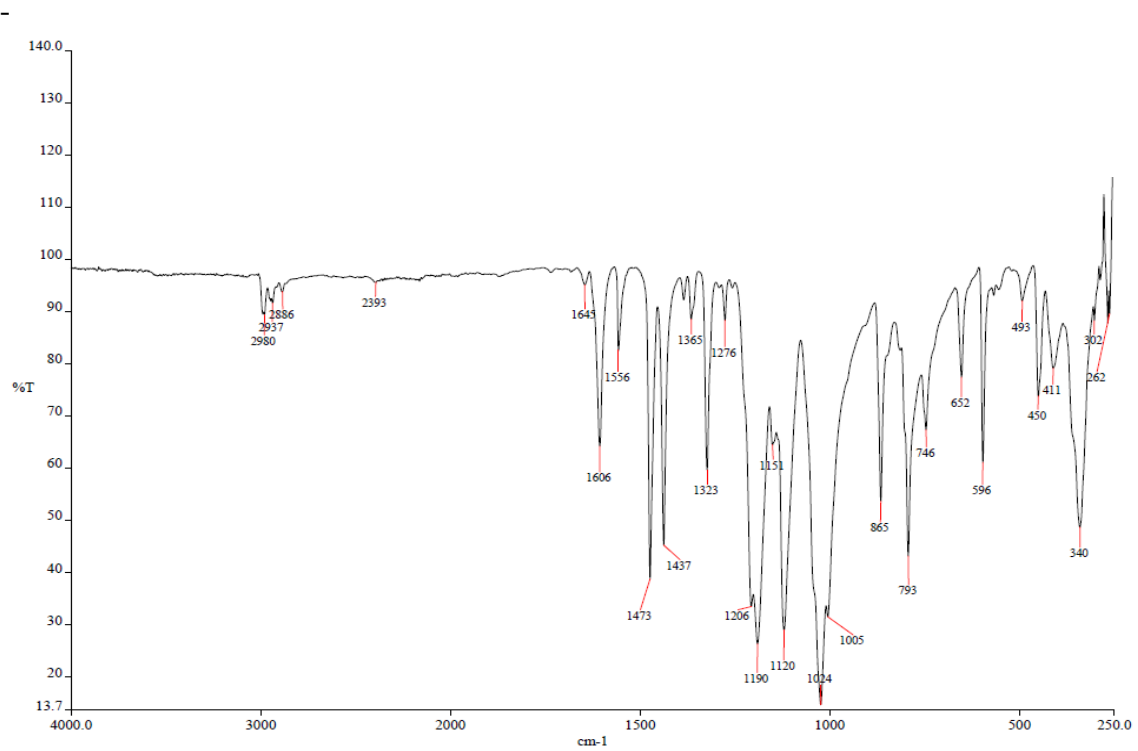
- 1.- N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, **1993**.
- 2.- H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim y O. M. Yaghi, *Science* **2010** 329 (5990) 424.
- 3.- M. Yoon, R. Srirambalaji y K. Kim. Homochiral metal–organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **2012** 112 (2) 1196.
- 4.- Y. Cui, Y. Yue, G. Qian y B. Chen, Luminescent functional metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* **2012** 112 (2) 1126.
- 5- J. Cejka, Ed. *Metal-Organic Frameworks Applications: from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH, **2011**.
- 6.- D. Coucouvanis, The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes (I). *Progress in Inorganic Chemistry*, **1970**, 11, 233.
- 7.- D. Coucouvanis, The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes (II) *Progress in Inorganic Chemistry*, **1979**, 26, 301.
- 8.- G. Hogarth, Transition metal dithiocarbamates, *Progress in Inorganic Chemistry*, **2005**, 53, 71.
- 9- S. J. Archibald, *Comprehensive Coordination Chemistry*, McCleverty y Meyer, Eds., Vol 6, Pergamon Press, **2004**.
- 10.- S. Efrima y N. Pradhan, *Comptes Rendus Chimie*, **6**, **2003**, 1035.
- 11.- G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- 12.- J. W. Steed, D. R. Turner y K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, Chichester, **2007**.
- 13.- T. Ikeda y H. Hagihara, *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 919.
- 14.- J. Zagal y J.A. Costamagna, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, 13, 411.
- 15.- T. S. Basu Baul, K. Nongsiej, K. Biswas, S. R. Joshi y H. Höpfl, Pyridine aided progression from amorphous to crystalline bis([5-(aryl)-1-dizényl]quinolin-8-olat)zinc(II) compounds. Solution and solid state structural characterization, nanoparticle formation and antibacterial activity. *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, 482, 756-773.

- 16.- Y.-M. Hu, J. Qu, Y.-L. Yi, H.-L. Gao y J.-Z. Cui, Syntheses, crystal structures, and properties of four transition metal complexes based on 5-nitro-8-hydroxyquinoline. *J. Coord. Chem.*, **2013**, *66*(1), 18-27.
- 17.- T. K. Ghosh, S. Jana y A. Ghosh, Exploitation of the Flexidentate Nature of a Ligand To Synthesize Zn(II) Complexes of Diverse Nuclearity and Their Use in Solid-State Naked Eye Detection and Aqueous Phase Sensing of 2,4,6-Trinitrophenol. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 15216-15228.
- 18.- M. C. Etter, J. C. MacDonald y J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1990** *B46* 256.
- 19.- SAINT+ v. 6.02, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison WI, **1999**.
- 20.- G. M. Sheldrick, SADABS v. 2.03, University of Göttingen, Germany **1996**.
- 21.- G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany **1997**.

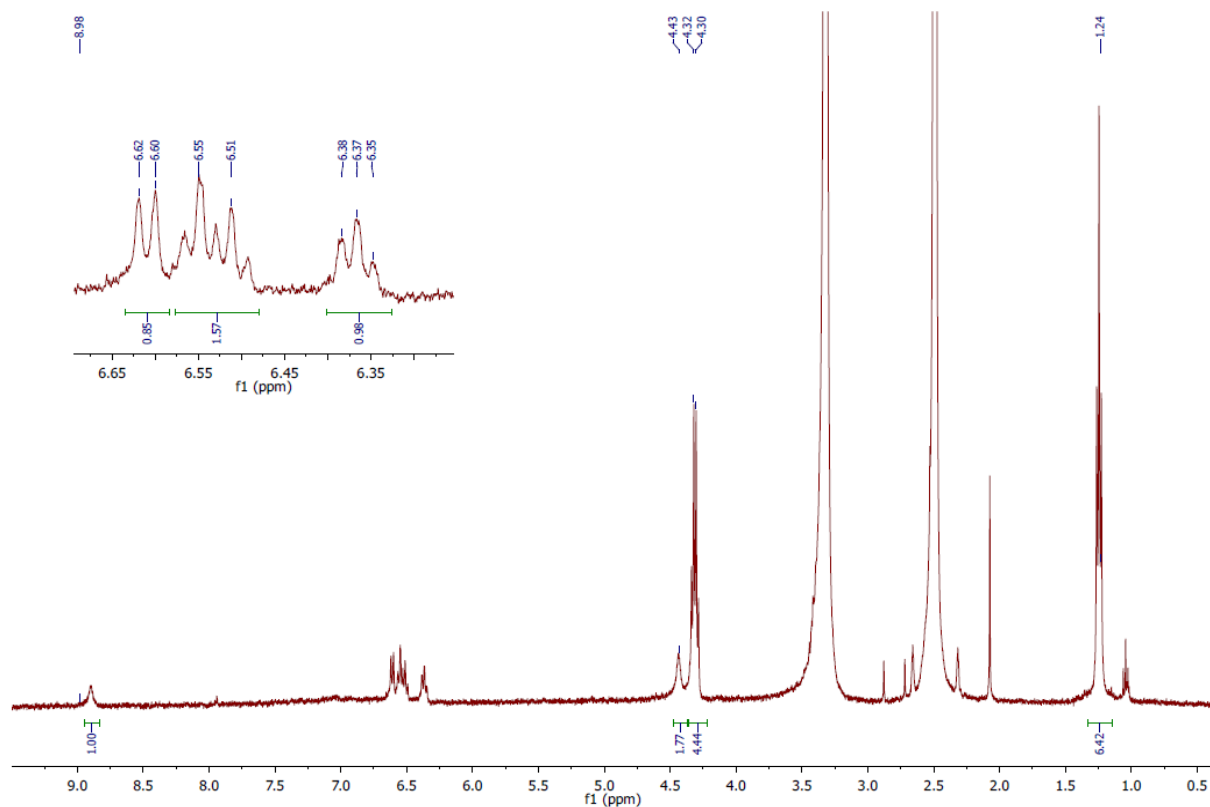
## ANEXOS



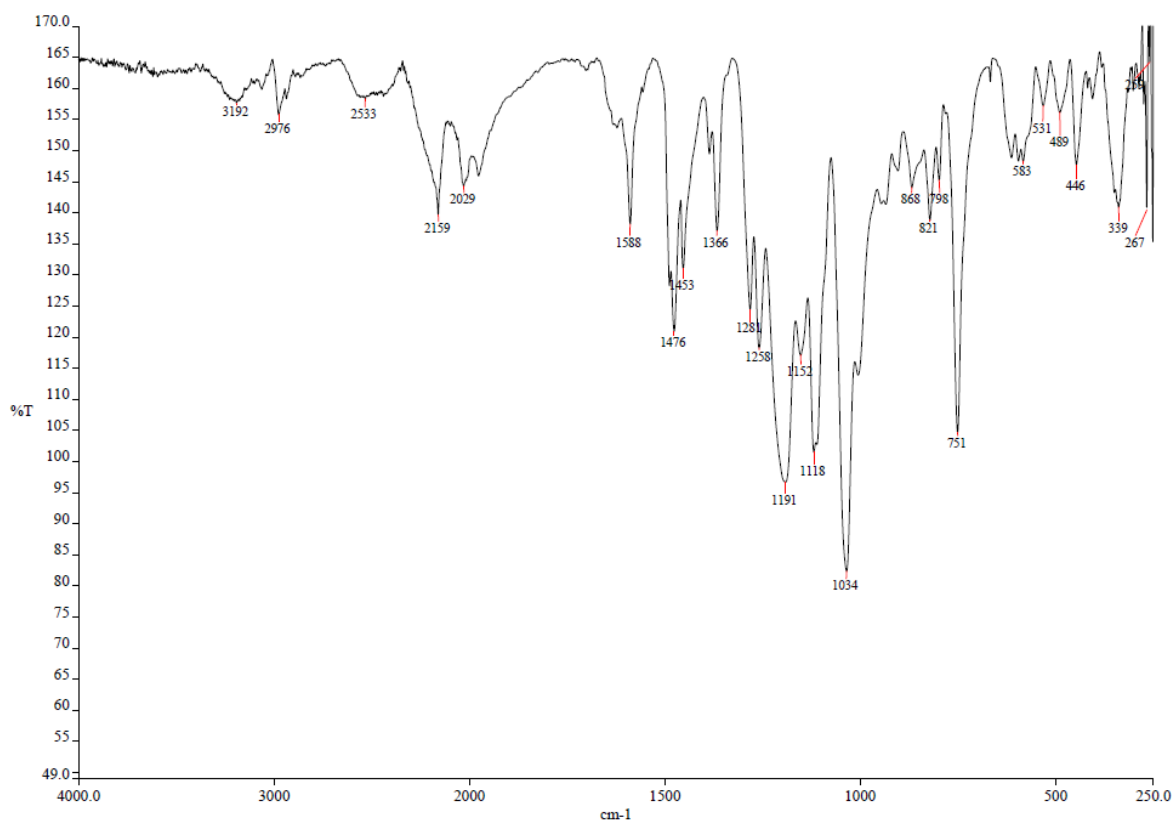
**Figura A1.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (298 K,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(2\text{-hidroxipiridina})]$ .



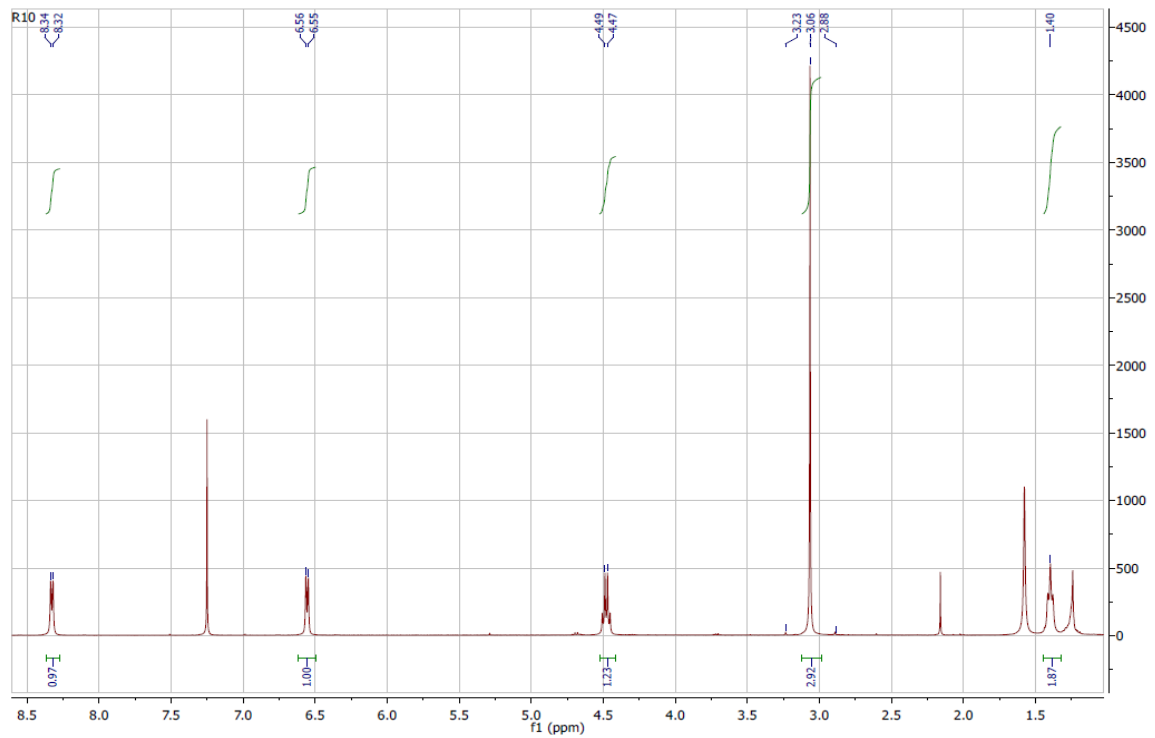
**Figura A2.** Espectro de IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(2\text{-hidroxipiridina})]$



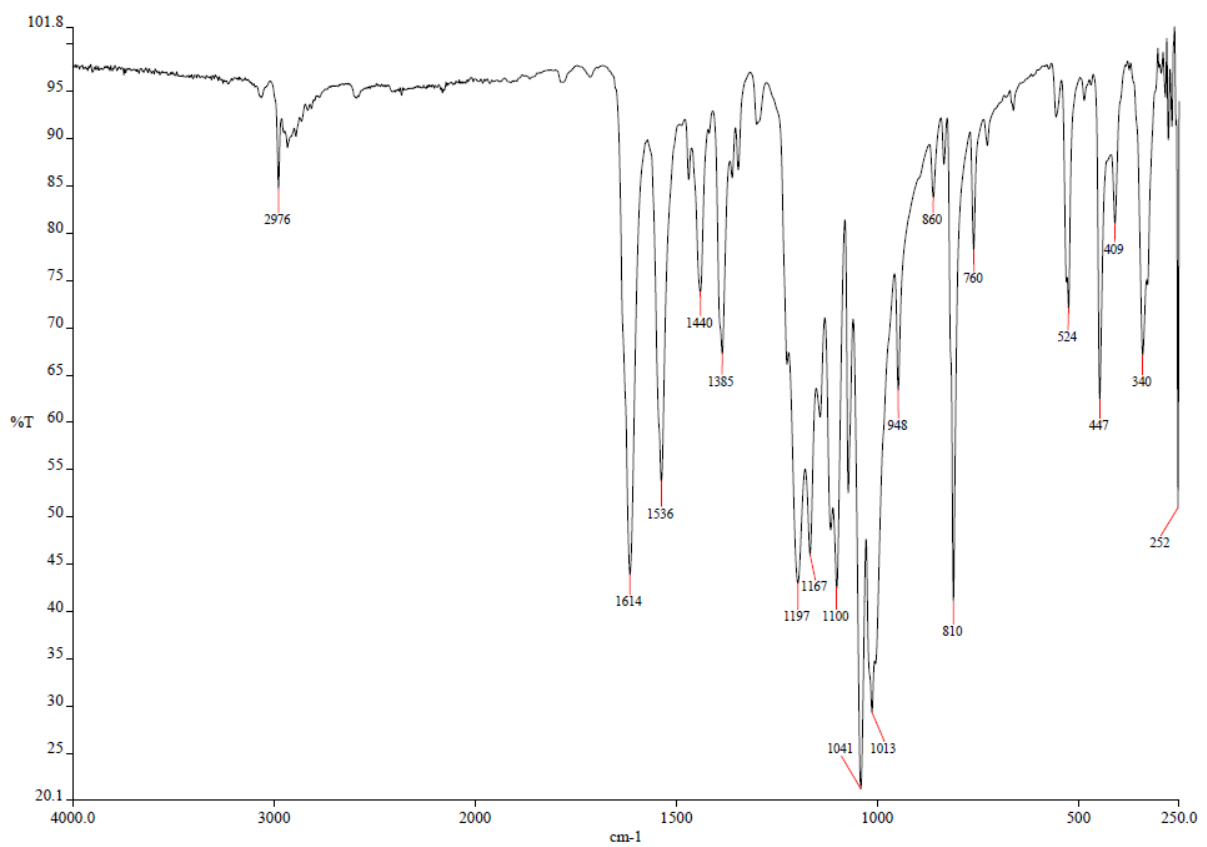
**Figura A3.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN (298 K, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) del complejo [Zn(xantato)<sub>2</sub>(2-aminofenol)].



**Figura A4.** Espectro de IR del complejo [Zn(xantato)<sub>2</sub>(2-aminofenol)].

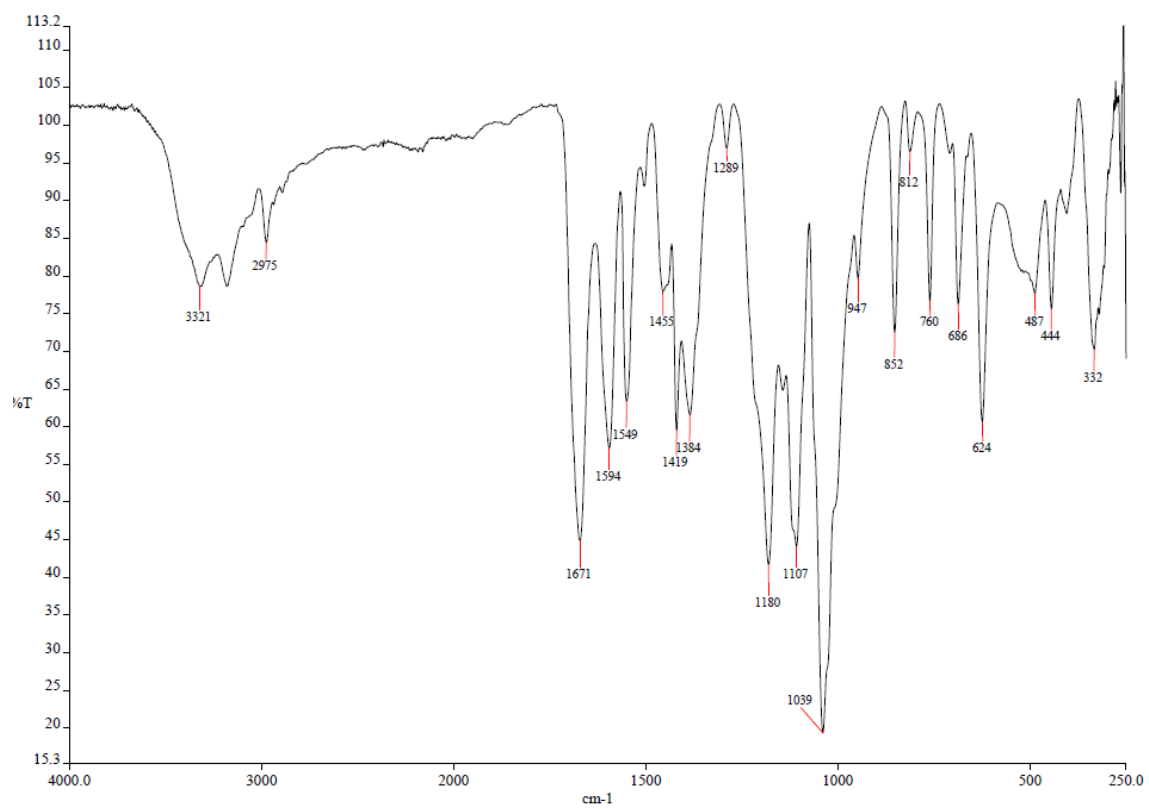


**Figura A5.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN (298 K, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) del complejo [Zn(xantato)<sub>2</sub>(4-dimetilaminopiridina)<sub>2</sub>].

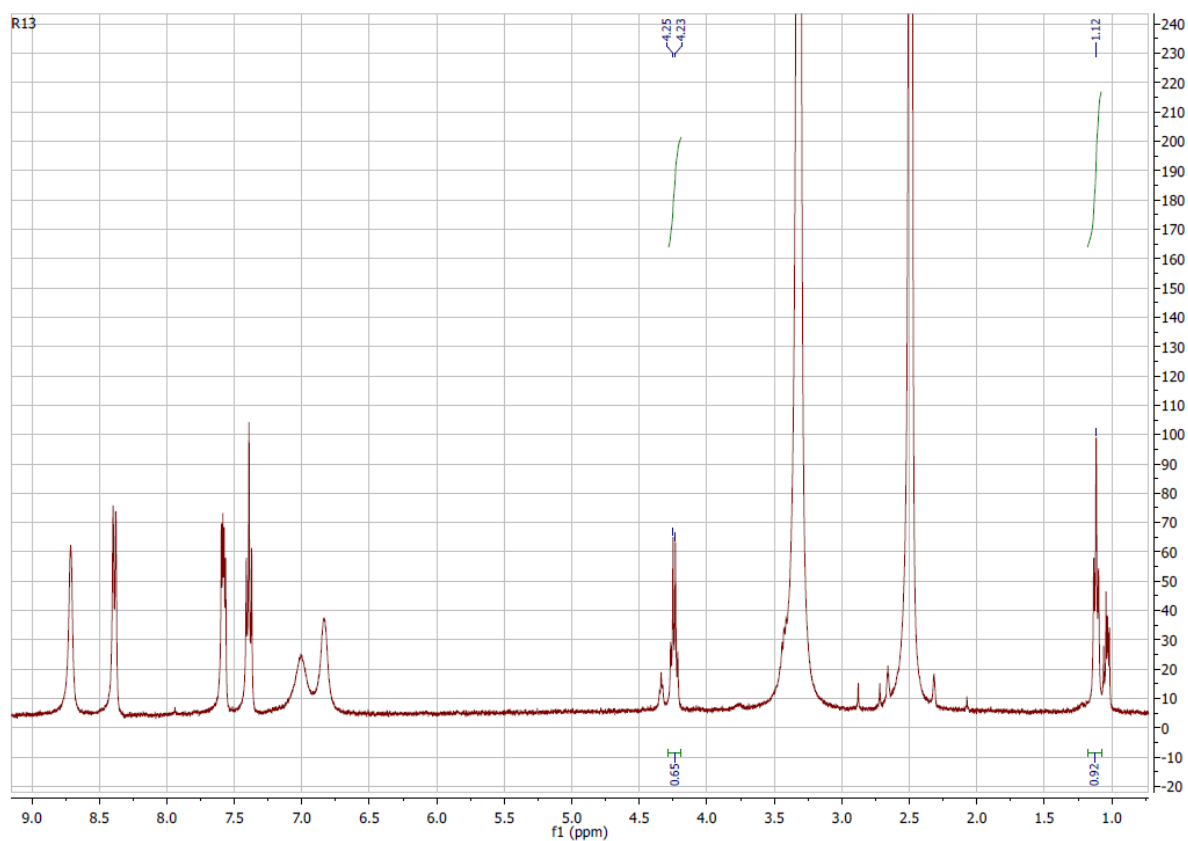


**Figura A6.** Espectro de IR del complejo [Zn(xantato)<sub>2</sub>(4-dimetilaminopiridina)<sub>2</sub>]

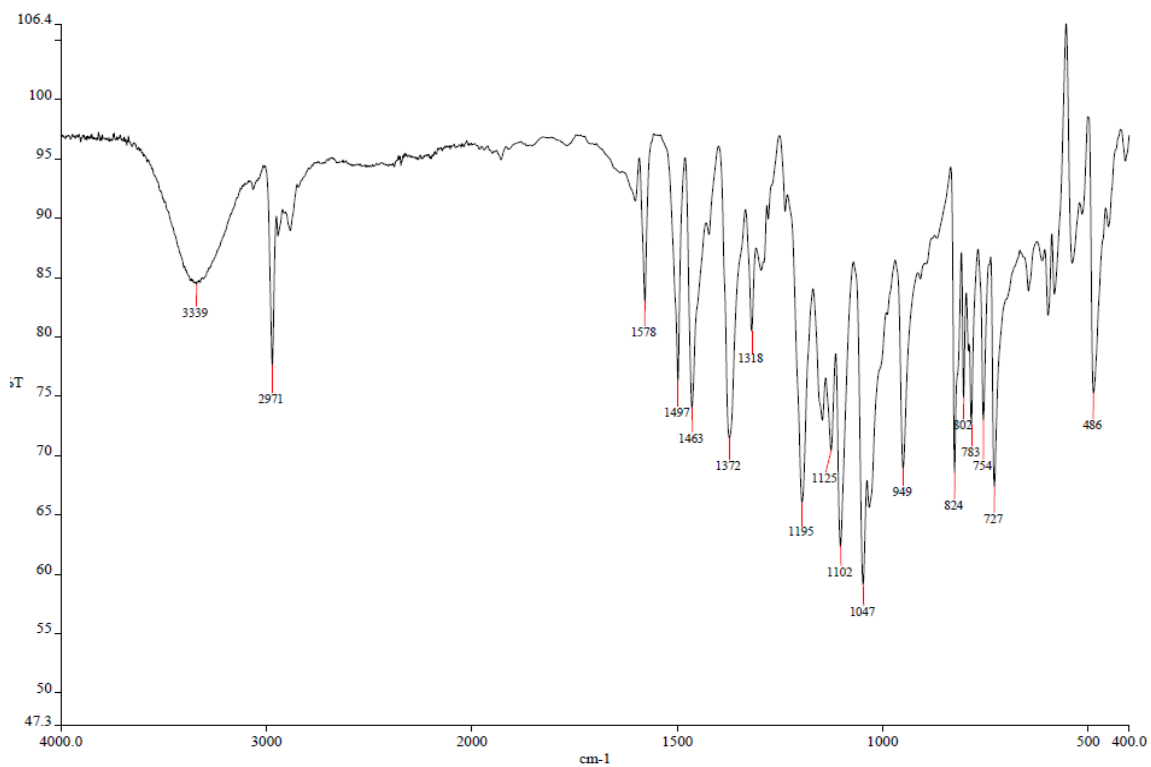




**Figura A7.** Espectro IR del compuesto  $[\text{Zn}(\text{xantato})_2(\text{isonicotinamida})]$ .



**Figura A8.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (298 K,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) del complejo  $[\text{Zn}(\text{8-hidroxiquinolato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



**Figura A9.** Espectro de IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{8-hidroxiquinolato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

**Tabla A-1.** Datos cristalográficos para Zn(xantato)<sub>2</sub>(2-hidroxi piridina) (**1**)

Empirical formula	C <sub>3.67</sub> H <sub>5.33</sub> N <sub>0.33</sub> OS <sub>1.33</sub> Zn <sub>0.33</sub>
Formula weight	134.62
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.1698(19) Å $\alpha$ = 90 deg. b = 13.656(3) Å $\beta$ = 94.433(3) deg. c = 14.025(3) Å $\gamma$ = 90 deg.
Volume	1751.0(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	12, 1.532 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.883 mm <sup>-1</sup>
F(000)	828
Crystal size	0.17 x 0.11 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.08 to 28.72 deg.
Limiting	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	16066 / 4225 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta = 28.72	93.2 %
Max. and min. Transmission	0.9285 and 0.7402
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4225 / 0 / 189
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1707
R indices (all data)	R1 = 0.1082, wR2 = 0.1971
Largest diff. peak and hole	0.603 and -0.505 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabla A-2.** Datos cristalográficos para Zn(xantato)<sub>2</sub>(4-dimetilaminopiridina) (**3**)

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn
Formula weight	552.09
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 29.9635(17) Å    α = 90 deg. b = 11.4194(7) Å    β = 92.0580(10) deg. c = 15.5419(9) Å    γ = 90 deg.
Volume	5314.5(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.380 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.261 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2304
Crystal size	0.27 x 0.15 x 0.13 mm
Theta range for data collection	1.91 to 28.75 deg.
Limiting indices	-38<=h<=38, -15<=k<=14, -19<=l<=20
Reflections collected / unique	24400 / 6415 [R(int) = 0.0203]
Completeness to theta = 28.75	92.8 %
Max. and min. Transmission	0.8532 and 0.7270
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6415 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0913
R indices (all data)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1011
Largest diff. peak and hole	0.468 and -0.484 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabla A-3.** Datos cristalográficos para Zn(8-hidroxiquinolinato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**6**)

Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> Zn <sub>0.5</sub>
Formula weight	194.85
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 13.208(3) Å    α = 90 ° b = 5.4452(10) Å    β = 106.132(2) ° c = 11.143(2) Å    γ = 90 °
Volume	769.9(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.681 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.623 mm <sup>-1</sup>
F(000)	400
Crystal size	0.20 x 0.13 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.21 to 28.41 °
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 17, -7 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	6543 / 1824 [R(int) = 0.0231]
Completeness to theta = 28.41	94.3 %
Max. and min. transmission	0.9089 and 0.7373
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1824 / 0 / 123
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0843
R indices (all data)	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0891
Largest diff. peak and hole	0.691 and -0.641 e. Å <sup>-3</sup>