



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

## Grao en Química

### Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Síntesis de complejos con potencial actividad  
fitosanitaria**

**Síntese de complexos con potencial actividade  
fitosanitaria**

**Syntheses of metal complexes as potential  
phytosanitary products**

**Andrea Rodríguez Montes**

**Curso: 2019 - 2020. Convocatoria: xuño**

**Directores: *Jesús J. Fernández Sánchez*  
*Alberto A. Fernández López***



## ABREVIATURAS

$\delta$ .....	Desplazamiento químico
ATR.....	Attenuated total reflectance
d (RMN).....	Doblete
DEPT.....	Distortion Enhancement by Polarization Transfer
dd (RMN).....	Doble doblete
DMF.....	Dimetilformamida
DMSO.....	Dimetilsulfóxido
dt (RMN).....	Doble triplete
IR.....	Infrarrojo
$J$ .....	Constante de acoplamiento
m (RMN).....	Multiplete
M-L.....	Metal-ligando
ppm.....	Partes por millón
RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear
s (RMN).....	Singlete
t (RMN).....	Triplete
td (RMN).....	Triple doblete
$\nu_{as}$ .....	Vibración asimétrica
$\nu_s$ .....	Vibración simétrica

# CRONOGRAMA

	Búsqueda bibliográfica
	Trabajo experimental
	Redacción de la memoria

Octubre 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			

Noviembre 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	

Diciembre 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					

Enero 2020						
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		

Febrero 2020						
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	

Marzo 2020						
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 2020						
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 2020						
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 2020						
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					

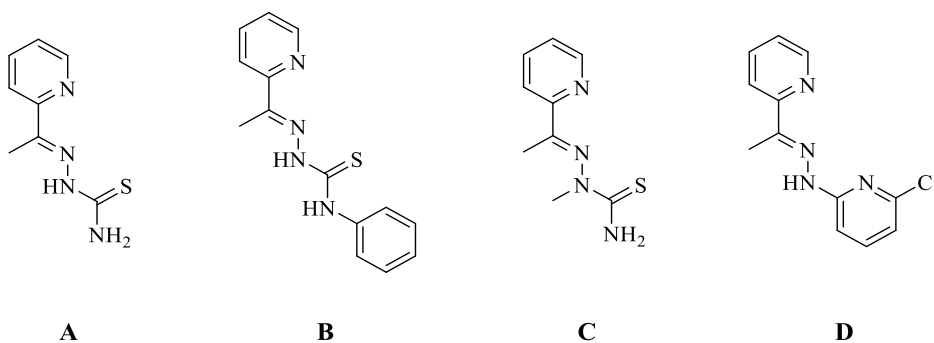
# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>2</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
1.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN .....	5
1.2. NATURALEZA DEL METAL: ZINC .....	7
1.3. NATURALEZA DEL LIGANDO .....	8
1.4. LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA .....	10
1.5. LIGANDOS HIDRAZONA.....	13
1.6. APLICACIONES BIOLÓGICAS.....	15
<b>2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
3.1. REACTIVOS .....	19
3.2. DISOLVENTES.....	19
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	20
3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS .....	21
3.4.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO A Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....	21
3.4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO B Y SU COMPLEJO DERIVADO .....	24
3.4.3. SÍNTESIS DEL LIGANDO C.....	26
3.4.4. SÍNTESIS DEL LIGANDO D Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....	27
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS .....	31
4.2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS .....	36
4.2.1. ESTUDIO DEL LIGANDO A Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....	36
4.2.2. ESTUDIO DEL LIGANDO B Y SU COMPLEJO DERIVADO .....	46
4.2.3. ESTUDIO DEL LIGANDO C.....	51
4.2.4. ESTUDIO DEL LIGANDO D Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....	54
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>65</b>
<b>CONCLUSIÓNS</b> .....	<b>67</b>
<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>69</b>



## RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y caracterización estructural de nueve compuestos con potencial actividad fitosanitaria: cuatro ligandos, tres tiosemicarbazonas y una hidrazona, y sus respectivos complejos derivados de zinc(II).



Las tiosemicarbazonas **A**, **B** y **C** se obtuvieron por condensación de 2-acetilpiridina con diferentes tiosemicarbazidas bajo calentamiento a reflujo en etanol y con catálisis ácida. De forma similar, la hidrazona **D** se sintetizó por reacción de 2-acetilpiridina y 2-cloro-6-hidrazinopiridina en etanol a temperatura ambiente y con catálisis ácida.

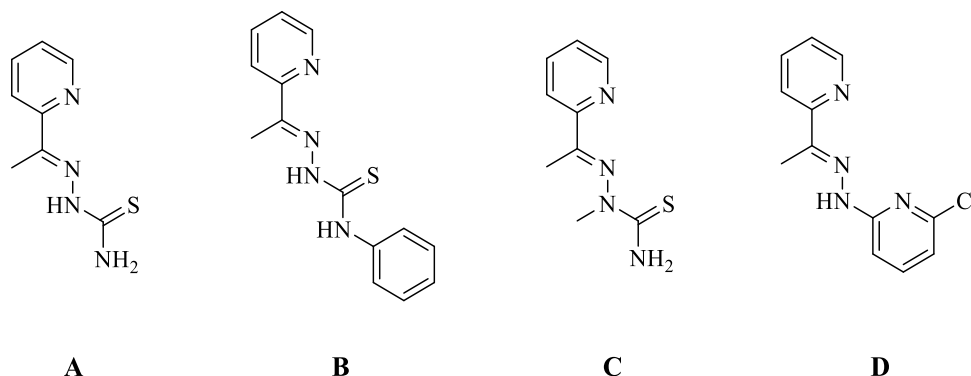
El tratamiento de los ligandos **A**, **B** y **D** con cloruro de zinc mediante calentamiento a reflujo en etanol dio lugar a los compuestos de coordinación **A1**, **B1** y **D1**. Del mismo modo, la reacción de los ligandos **A** y **D** con acetato de zinc dihidratado condujo a la formación de los complejos **A2** y **D2**. En todos ellos, los ligandos tiosemicarbazona e hidrazona actúan como agentes quelatantes tridentados [N,N,S] y [N,N,N], respectivamente.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}, espectroscopía de IR y medidas de conductividad molar.

**Palabras clave:** actividad fitosanitaria, complejos de zinc, compuestos de coordinación, hidrazonas, ligandos tridentados, tiosemicarbazonas.

## RESUMO

O presente traballo céntrase no estudo da síntese e caracterización estrutural de nove compostos con potencial actividade fitosanitaria: catro ligandos, tres tiosemicarbazonas e unha hidrazona, e os seus respectivos complexos derivados de zinc(II).



As tiosemicarbazonas **A**, **B** e **C** obtivéronse por condensación de 2-acetilpiridina con diferentes tiosemicarbazidas baixo quentamento a refluxo en etanol e con catálise ácida. De forma semellante, a hidrazona **D** sintetizouse por reacción de 2-acetilpiridina e 2-cloro-6-hidrazinopiridina en etanol a temperatura ambiente e con catálise ácida.

O tratamento dos ligandos **A**, **B** e **D** con cloruro de zinc mediante quentamento a refluxo en etanol deu lugar aos compostos de coordinación **A1**, **B1** e **D1**. Do mesmo xeito, a reacción dos ligandos **A** e **D** con acetato de zinc dihidratado conduciu á formación dos complexos **A2** e **D2**. En todos eles, os ligandos tiosemicarbazona e hidrazona actúan como axentes quelatantes tridentados [N,N,S] e [N,N,N], respectivamente.

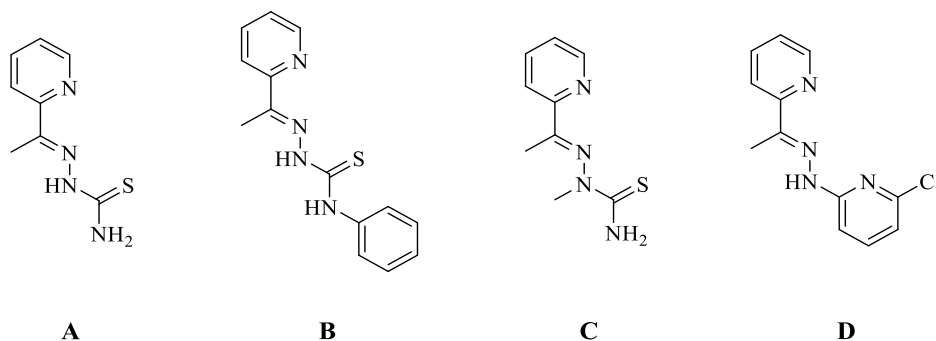
Os compostos obtidos caracterizáronse mediante as técnicas de espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}, espectroscopía de IR e medidas de condutividade molar.

**Palabras chave:** actividade fitosanitaria, complexos de zinc, compostos de coordinación, hidrazonas, ligandos tridentados, tiosemicarbazonas.



## SUMMARY

The present study is dedicated to the synthesis and structural characterization of nine potential phytosanitary products: four ligands, three thiosemicarbazones and one hydrazone, and their respective complexes derived from zinc(II).



Thiosemicarbazones **A**, **B** and **C** were obtained by condensation between 2-acetylpyridine and different thiosemicarbazides by heating under reflux in ethanol with acid catalysis. Similarly, hydrazone **D** was synthesized by reaction between 2-acetylpyridine and 2-chloro-6-hydrazinopyridine in ethanol at room temperature with acid catalysis.

The treatment of ligands **A**, **B** and **D** with zinc chloride by heating under reflux in ethanol led to coordination compounds **A1**, **B1** y **D1**. Likewise, reaction of ligands **A** and **D** with zinc acetate dihydrate led to the formation of complexes **A2** and **D2**. In all these compounds, thiosemicarbazone and hydrazone ligands act as [N,N,S] and [N,N,N] tridentate chelating agents, respectively.

The compounds obtained were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy, IR spectroscopy and molar conductivity measurements.

**Keywords:** coordination compounds, hydrazones, tridentate ligands, phytosanitary products, thiosemicarbazones, zinc complexes.



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

En 1913 Alfred Werner se convertía en el primer químico inorgánico en recibir el premio Nobel de Química, en reconocimiento a sus trabajos acerca de la caracterización estructural de los compuestos de coordinación. Sus estudios sentaron las bases para el desarrollo de la Química de la Coordinación moderna.

Un compuesto de coordinación puede definirse como una molécula (neutra o iónica) que contiene un átomo central, generalmente un metal, unido a un conjunto de átomos o grupos de átomos, denominados ligandos. Estos deben poseer al menos un par electrónico libre, normalmente localizado sobre un átomo dador, que pueda ser donado al ion central.<sup>1</sup>

La teoría de Werner se puede resumir en tres postulados principales<sup>2</sup>:

1. Los metales presentan dos tipos de valencias: una primaria (estado de oxidación) y otra secundaria (índice de coordinación), 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 neutraliza la carga que pueda presentar el compuesto.
3. La valencia secundaria define la estequiometría del complejo y depende de la naturaleza del metal, los ligandos y otros factores externos.

De esta forma, la estructura de los compuestos de coordinación vendrá definida por dos conceptos:

- Poliedro de coordinación: disposición espacial adoptada por los átomos dadores unidos directamente al ion central, que constituyen la primera esfera de coordinación.

---

<sup>1</sup> Ribas Gispert, J. *Química de Coordinación*; Omega: Barcelona, 2000.

<sup>2</sup> Rodríguez Argüelles, M. C.; Cao Vázquez, R. *Química de Los Compuestos de Coordinación*; Síntesis: Madrid, 2013.

- Número de coordinación: número de enlaces  $\sigma$  formados entre el átomo central y los ligandos.

Existen diferentes teorías que permiten explicar el enlace metal-ligando (M-L). Uno de los modelos más sencillos es la teoría del enlace de valencia (TEV), que considera el enlace como resultado de un solapamiento efectivo entre orbitales híbridos de los átomos implicados, que deben tener una energía y simetría adecuadas. Así, el enlace M-L se formaría por la donación de un par de electrones del ligando a un orbital vacante del ion central. Sin embargo, esta teoría no permite explicar ciertas propiedades magnéticas o electrónicas de los compuestos, por lo que su aplicación resulta limitada.<sup>3</sup>

Por otra parte, la teoría del campo cristalino (TCC) constituye un modelo estrictamente electrostático, en el que el complejo se concibe como una entidad constituida por un catión central rodeado de ligandos aniónicos. Estos se encuentran electrostáticamente atraídos por el catión, a la vez que existe repulsión entre ellos y los electrones del átomo central. De esta forma, la TCC estudia el efecto del campo generado por los ligandos sobre la energía de los orbitales atómicos del ion central. Aunque esta teoría resulta muy útil para el estudio de espectros electrónicos y magnetismo, presenta limitaciones al no considerar el efecto de la covalencia en el enlace M-L. La introducción de modificaciones condujo a la denominada teoría del campo de los ligandos, en la que sí se admite un cierto carácter covalente.

Por el contrario, la teoría de orbitales moleculares (TOM) intenta buscar una solución para la función de onda del complejo. Dado que no puede encontrarse una solución exacta para un sistema tan complicado, se utilizan diversas aproximaciones, entre las que destaca el método CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos). Aplicado a los complejos, este supone el solapamiento de los orbitales s, p y d del átomo central y los orbitales de grupo de los ligandos de simetría adecuada.<sup>1</sup>

---

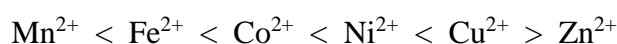
<sup>3</sup> Rodgers, G. E. *Química Inorgánica. Introducción a La Química de Coordinación, del estado sólido y descriptiva*; McGraw-Hill: Madrid, 1995.

## 1.2. NATURALEZA DEL METAL: ZINC

El zinc es un elemento metálico de número atómico 30, perteneciente al grupo 12 de la tabla periódica y de configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$ . Su estado de oxidación principal es +2, aunque se conocen algunos compuestos de zinc(I).

Los metales de transición forman complejos más estables que los metales de los grupos principales gracias a la presencia del subnivel  $d$  incompleto, que favorece la formación de enlaces estables con los ligandos, y a la mayor polarizabilidad de sus iones. Sin embargo, aunque el zinc pertenece a la primera serie  $d$  de la tabla periódica, no puede considerarse como un elemento de transición, ya que en su estado de oxidación más habitual tiene la capa  $d$  completa.

La relación carga/radio del átomo central es un factor determinante en la formación de los compuestos de coordinación, dado que afecta directamente a la interacción electrostática entre el metal y el ligando. Atendiendo a la serie de Irving-Williams, que ordena los iones divalentes de la primera serie de transición en función del valor de las constantes de estabilidad de sus complejos, se observa que el  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) es uno de los metales que forma complejos menos estables. Este hecho se puede justificar por la ausencia de EECC (energía de estabilización del campo cristalino) debido a la mencionada configuración electrónica.



Además, los complejos de zinc(II) suelen caracterizarse por su labilidad, es decir, por la facilidad con la que los ligandos se reemplazan en sus compuestos de coordinación. Los términos *inestable* y *lábil* son conceptos independientes y no deben confundirse entre sí. La estabilidad de un compuesto es un factor termodinámico determinado por la diferencia entre las energías libres de reactivos y productos, mientras que la labilidad se refiere exclusivamente a la cinética del proceso. Existen diversos factores que afectan a la labilidad, como el estado de oxidación del metal, la naturaleza de los ligandos, el medio de reacción, la temperatura y las concentraciones relativas de los reactivos.

El zinc(II) forma diversos compuestos de índice de coordinación 2, 3, 4, 5 y 6, siendo los tres últimos los más habituales en los complejos. En estos, las geometrías más comunes son tetraédrica, bipiramidal trigonal, piramidal de base cuadrada y octaédrica.<sup>4</sup> La estructura de sus complejos está muy influida por las condiciones de síntesis, como el disolvente, la estequiometría y la temperatura de reacción.<sup>5</sup>

Por otra parte, al tratarse de un ion de dureza intermedia, forma fácilmente complejos con ligandos con átomos dadores duros N y O y blandos S, como las tiosemicarbazonas e hidrazonas.<sup>6</sup>

### 1.3. NATURALEZA DEL LIGANDO

Los ligandos pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios, como su naturaleza química, denticidad o funcionalidad.

La **denticidad** se define como el número de átomos dadores que posee el ligando. Así, los ligandos monodentados son aquellos que presentan un único átomo dador, mientras que los polidentados poseen dos o más átomos dadores con capacidad de coordinarse simultáneamente al metal.

Según su **funcionalidad** o forma de unión al metal, podemos distinguir diferentes tipos de ligandos: ligandos puente, aquellos que contienen dos pares de electrones que ceden a dos centros metálicos de forma simultánea, y ligandos quelatantes, que forman con el metal uno o varios anillos cerrados, denominados quelatos. Un mismo ligando puede presentar diferentes funcionalidades al mismo tiempo, como se muestra en el ejemplo recogido en la **Figura 2**.

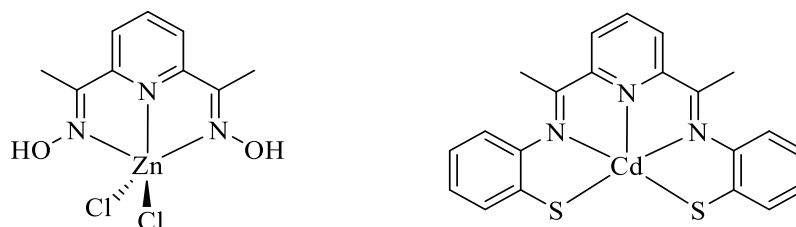
---

<sup>4</sup> *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1973; Vol. 3.

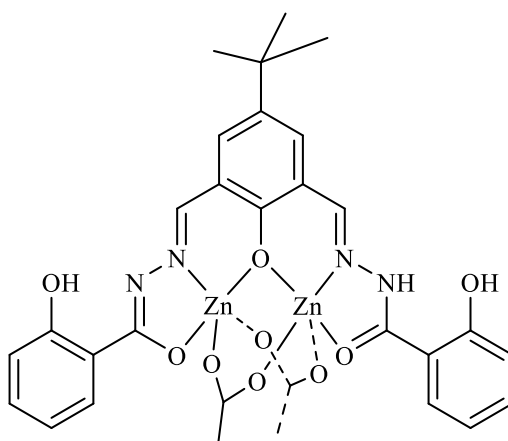
<sup>5</sup> Kasuga, N. C.; Sekino, K.; Ishikawa, M.; Honda, A.; Yokoyama, M.; Nakano, S.; Shimada, N.; Koumo, C.; Nomiya, K. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *96* (2–3), 298–310.

<sup>6</sup> Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Química Inorgánica*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2005.

Además, puede definirse una tercera clase de ligandos para aquellos que, dependiendo de las condiciones y el metal implicado, pueden coordinarse a través de uno de sus dos átomos dadores, pero no de ambos simultáneamente. Estos se denominan ligandos ambidentados.<sup>3</sup>



**Figura 1.** Ligandos polidentados quelatantes: tridentado (izq) y pentadentado (dcha).<sup>7</sup>



**Figura 2.** Ligando quelatante y puente.<sup>8</sup>

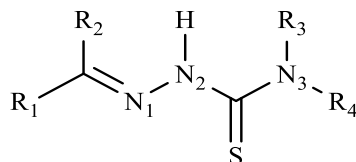
En el presente trabajo, se llevará a cabo el estudio de complejos derivados de ligandos base de Schiff, concretamente tiosemicarbazonas e hidrazonas que actúan como agentes quelatantes tridentados.

<sup>7</sup> *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1987; Vol. 5.

<sup>8</sup> Liu, E.; Li, L.; Davis, K.; Zhang, G. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1188*, 1–6.

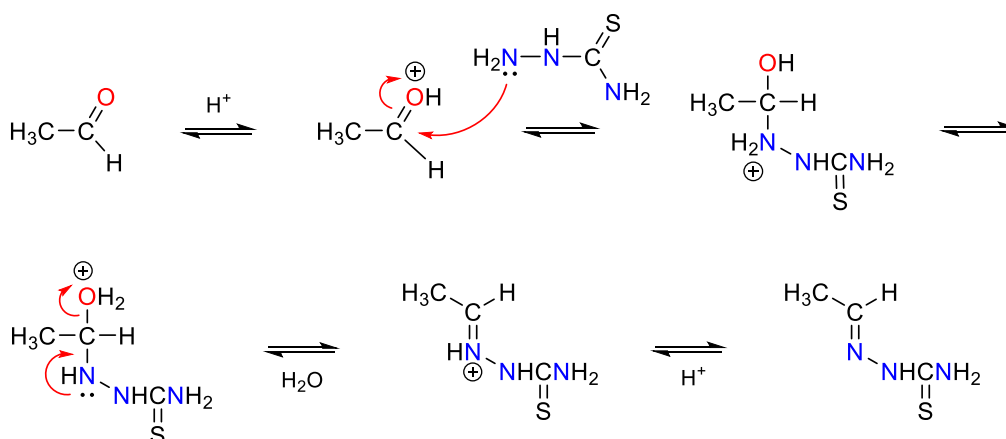
#### 1.4. LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA

Las tiosemicarbazonas constituyen un relevante grupo de ligandos con átomos dadores [N,S], capaces de formar una gran variedad de compuestos de coordinación con metales como Ru, Co, Ni, Cu o Zn. Su estructura general se muestra en la **Figura 3**:



**Figura 3.** Estructura general de una tiosemicarbazona.

Estos compuestos normalmente se sintetizan por condensación de un aldehído o cetona con una tiosemicarbazida en un medio ligeramente ácido (**Figura 4**).<sup>9,10</sup>



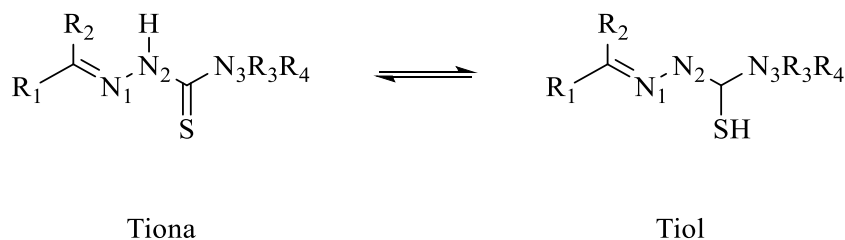
**Figura 4.** Mecanismo de formación de tiosemicarbazonas por condensación de un aldehído con una tiosemicarbazida.

<sup>9</sup> Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.* **1979**, 22 (7), 855–862.

<sup>10</sup> Scovill, J. P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 60 (1–2), 15–19.

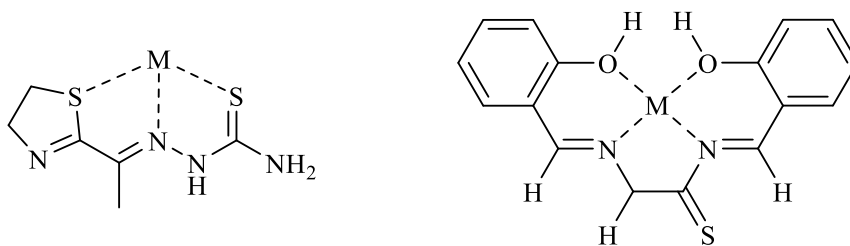


Las tiosemicarbazonas han sido ampliamente estudiadas en Química de la Coordinación por su versatilidad como ligandos. En disolución, presentan un equilibrio tautomérico tiol-tiona (**Figura 5**) y pueden coordinarse al metal tanto en su forma neutra como en alguna de sus formas aniónicas, generadas por la desprotonación del –NNH de la tiona o el -SH del tiol.<sup>11</sup>



**Figura 5.** Tautomería tiol-tiona

En la mayor parte de los complejos, las tiosemicarbazonas actúan como ligandos bidentados [N,S], formando anillos quelato de cinco miembros que proporcionan una gran estabilidad. No obstante, cuando presentan más átomos potencialmente donadores, pueden comportarse como ligandos tridentados, tetradentados o pentadentados (**Figura 6**).<sup>12,13</sup>



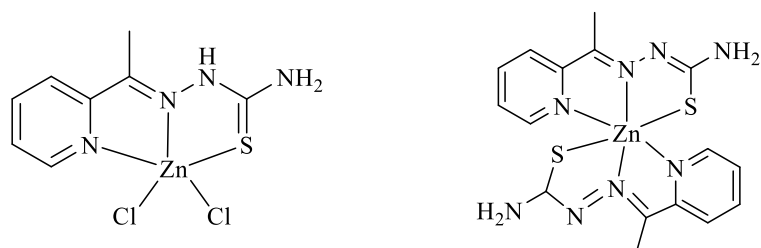
**Figura 6.** Ligando tiosemicarbazona tridentado (izquierda) y tetradentado (derecha).

<sup>11</sup> Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 977–1055.

<sup>12</sup> Viñuelas-Zahínos, E.; Luna-Giles, F.; Torres-García, P.; Fernández-Calderón, M. C. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, 46 (1), 150–159.

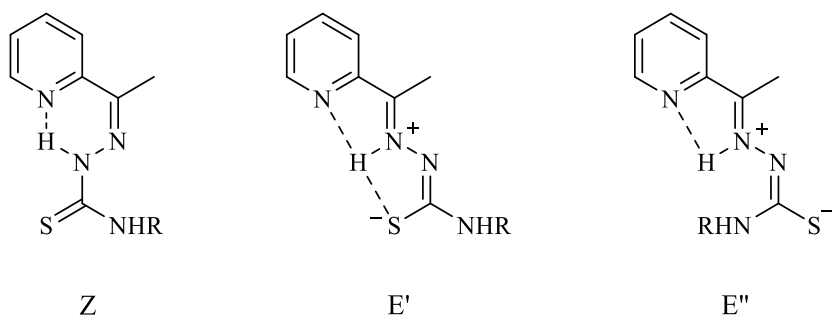
<sup>13</sup> De Sousa, G. F.; West, D. X.; Brown, C. A.; Swearingen, J. K.; Valdez-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Horner, M.; Bortoluzzi, A. J. *Polyhedron* **2000**, 19, 841–847.

En este trabajo, nos centraremos en el estudio de complejos de zinc(II) con tiosemicarbazonas N-heterocíclicas derivadas de 2-acetilpiridina, que funcionan como ligandos tridentados [N,N,S]. En ellos, la coordinación al metal se produce a través del átomo de nitrógeno del anillo de piridina, el nitrógeno azometino y el azufre del grupo tioamida. Este tipo de compuestos suelen adoptar una geometría piramidal cuadrada u octaédrica distorsionada (**Figura 7**).



**Figura 7.** Complejos de Zn(II) con ligandos tiosemicarbazona derivados de 2-acetilpiridina.<sup>14</sup>

Gracias a los numerosos estudios realizados por West *et al.* con tiosemicarbazonas heterocíclicas, entre ellas las derivadas de piridina<sup>15,16</sup>, se ha comprobado la existencia de diferentes isómeros conformacionales según la disposición de los anillos heterocíclicos de piridina respecto al sustituyente del nitrógeno imínico y del grupo azometino respecto al grupo tioamida (**Figura 8**).



**Figura 8.** Isómeros estructurales de tiosemicarbazonas heterocíclicas.

<sup>14</sup> Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Wiecek, J.; Skoulika, S.; Varadinova, T.; Demertzis, M. A. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100* (9), 1558–1567.

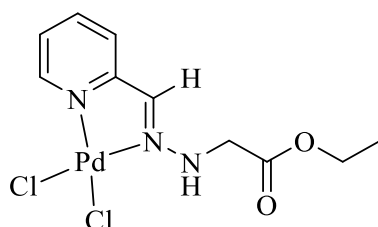
<sup>15</sup> West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.* **1994**, *19* (4), 426–431.

<sup>16</sup> West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.* **1996**, *21* (1), 52–57.

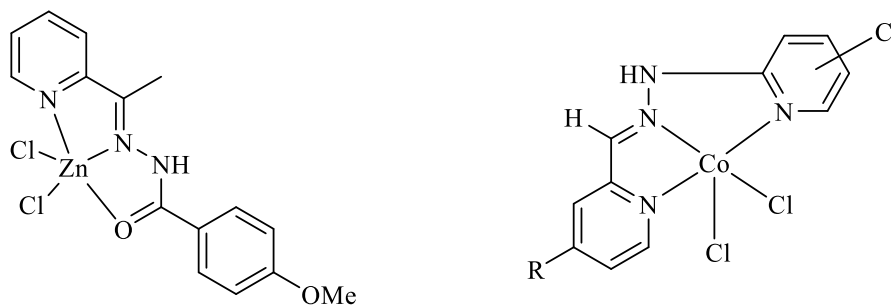
## 1.5. LIGANDOS HIDRAZONA

Las hidrazonas son compuestos orgánicos de fórmula  $R_1R_2C=NNR_3R_4$ , que pueden actuar como agentes quelatantes ante metales de transición como Cu, Co, Fe, Ni o Zn. Su síntesis, muy similar a la de las tiosemicarbazonas (**Figura 4**), tiene lugar por condensación de una hidrazina con un aldehído o cetona en un medio ligeramente ácido.

Los ligandos hidrazona pueden coordinarse a los centros metálicos gracias al carácter nucleofílico de sus átomos de nitrógeno. Además, en función del número y naturaleza de los sustituyentes que presente la estructura, podrán existir posiciones de coordinación adicionales, dando lugar a hidrazonas polidentadas (**Figuras 9-10**).



**Figura 9.** Complejo con ligando hidrazona actuando como bidentado [N,N].<sup>17</sup>



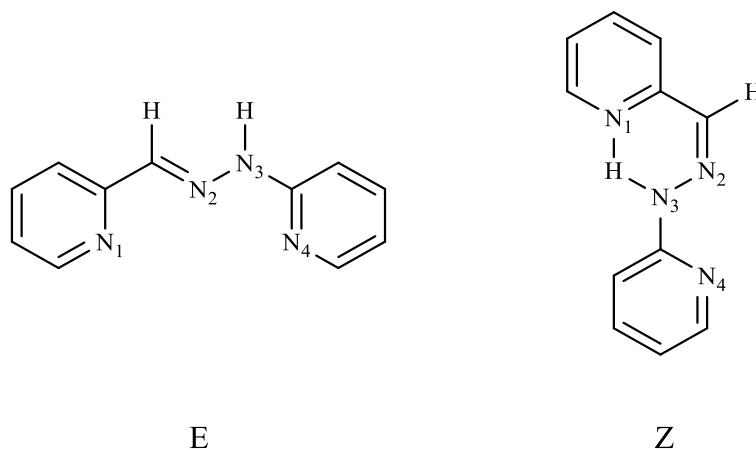
**Figura 10.** Complejos con ligandos hidrazona tridentados [N,N,O] y [N,N,N].<sup>18,19</sup>

<sup>17</sup> Filipovic, N.; Grubisic, S.; Jovanovic, M.; Dulovic, M.; Markovic, I.; Klisuric, O.; Marinkovic, A.; Mitic, D.; Andelkovic, K.; Todorovic, T. *Chem. Biol. Drug Des.* **2014**, *84* (3), 333–341.

<sup>18</sup> Dasgupta, S.; Karim, S.; Banerjee, S.; Saha, M.; Das Saha, K.; Das, D. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (4), 1232–1240.

<sup>19</sup> Mohan, M.; Gupta, M. P.; Chandra, L.; Jha, N. K. *Inorganica Chim. Acta* **1988**, *151* (1), 61–68.

Por otra parte, una misma hidrazona puede presentar diferentes posibilidades de coordinación dada la existencia de isómeros geométricos E y Z, como se muestra en la **Figura 11**. En este caso particular, el isómero E puede actuar como ligando bidentado, a través de sus átomos N<sub>1</sub> y N<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>, o como tridentado, vía N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>. Por el contrario, la hidrazona Z, estabilizada por un enlace de hidrógeno intramolecular, podrá comportarse únicamente como bidentado a través de los nitrógenos N<sub>1</sub> y N<sub>4</sub>, al menos en su forma protonada.<sup>20</sup>



**Figura 11.** Isómeros geométricos de una hidrazona derivada de piridina.

Las hidrazonas con sustituyentes N-heterocíclicos, como la preparada en este trabajo, y sus complejos derivados, han sido objeto de estudio en los últimos años por su potencial actividad biológica.

<sup>20</sup> Bell, C. F.; Mortimore, G. R.; Reed, G. L. *Org. Magn. Reson.* **1976**, 8, 45–48.

## 1.6. APLICACIONES BIOLÓGICAS

El zinc es un elemento esencial en el metabolismo celular de todos los seres vivos, siendo el segundo metal traza más abundante en sistemas biológicos después del hierro. Su papel es clave para el normal funcionamiento del organismo, donde actúa como regulador, estabilizador de estructuras proteicas y cofactor en cientos de enzimas. En plantas, el zinc(II) es un constituyente de la enzima anhidrasa carbónica, implicada en la conversión del CO<sub>2</sub> en ácido carbónico. Este metal también es necesario para la formación del triptófano, precursor del ácido indolacético, una importante fitohormona que regula el crecimiento vegetal.<sup>4</sup>

Los complejos de zinc(II) resultan especialmente interesantes como productos de aplicación farmacológica, dada su facilidad de intercambio de ligandos, su entorno de coordinación flexible y la abundancia fisiológica del zinc.

Por su parte, las tiosemicarbazonas e hidrazonas, especialmente las heterocíclicas, presentan una amplia variedad de aplicaciones biológicas, como antitumorales, antibacterianos, antivíricos o antifúngicos<sup>14,18,21</sup>. Estos compuestos se caracterizan por su versatilidad de coordinación a diferentes metales, como Ru, Ni, Cu o Zn, y la posibilidad de modificar fácilmente su estructura, lo que permite ajustar sus propiedades físicas y químicas.

En muchos casos, las propiedades biológicas que presentan estos complejos difieren de las de los ligandos o iones metálicos libres. Así, los compuestos de coordinación pueden ser más activos o incluso exhibir propiedades que no se encuentran en los ligandos libres, al mismo tiempo que se reducen efectos secundarios adversos. Además, se ha comprobado que la complejación modifica el comportamiento lipófilo de los compuestos, facilitando su transporte al interior celular a través de las membranas lipídicas.<sup>14</sup>

Los factores estructurales que controlan estas actividades biológicas dependen en gran medida del metal central. Sin embargo, se ha visto que los complejos con ligandos capaces de formar enlaces de hidrógeno con contraiones o moléculas de agua muestran una mayor actividad antimicrobiana, lo que parece indicar que este tipo de propiedades

---

<sup>21</sup> Beraldo, H.; Gambino, D. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2005**, *4* (1), 31–39.

constituyen un factor más importante que otros aspectos como el número de coordinación, la solubilidad o el comportamiento hidrofóbico.<sup>5,14</sup>

En los últimos años, se han publicado diferentes estudios sobre el potencial de algunas tiosemicarbazonas y sus complejos derivados como posibles productos fitosanitarios y de control alimentario, basados en su actividad contra hongos patógenos de plantas.<sup>22,23,24</sup>

---

<sup>22</sup> Degola, F.; Morcia, C.; Bisceglie, F.; Mussi, F.; Tumino, G.; Ghizzoni, R.; Pelosi, G.; Terzi, V.; Buschini, A.; Restivo, F. M.; Lodi, T. *Int. J. Food Microbiol.* **2015**, *200*, 104–111.

<sup>23</sup> Zani, C.; Bisceglie, F.; Restivo, F. M.; Feretti, D.; Pioli, M.; Degola, F.; Montalbano, S.; Galati, S.; Pelosi, G.; Viola, G. V. C.; Carcelli, M.; Rogolino, D.; Ceretti, E.; Buschini, A. *Food Chem. Toxicol.* **2017**, *105*, 498–505.

<sup>24</sup> Rogolino, D.; Gatti, A.; Carcelli, M.; Pelosi, G.; Bisceglie, F.; Restivo, F. M.; Degola, F.; Buschini, A.; Montalbano, S.; Feretti, D.; Zani, C. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–12.

## 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Tal y como se ha expuesto previamente, tiosemicarbazonas, hidrazonas y sus complejos derivados son productos que presentan una amplia variedad de actividades biológicas, pudiendo actuar como antibacterianos o antifúngicos. Este hecho indica que dichos compuestos podrían funcionar como productos fitosanitarios, teniendo en cuenta las implicaciones ambientales, económicas y sociales derivadas del desarrollo de este tipo de sustancias. Dado que esta posibilidad ha sido escasamente estudiada hasta el momento, consideramos especialmente interesante explorar esta vía de investigación.

Por este motivo, se planteó como objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado la síntesis y caracterización estructural de ligandos tiosemicarbazona e hidrazona, así como el estudio de su complejación con diferentes sales de zinc(II).

Además, mediante el desarrollo de este trabajo se pretenden reforzar los conocimientos adquiridos durante el Grado en Química, poniendo especial atención en las competencias relacionadas con el trabajo experimental realizado en un laboratorio de síntesis orgánica e inorgánica. Así mismo, se busca fomentar la iniciativa, pensamiento crítico, creatividad y capacidad de trabajo en un laboratorio, competencias fundamentales para una integración con garantías en el mundo laboral.

Por último, este trabajo ha servido de base para el desarrollo de un Trabajo de Fin de Grado en Biología complementario, en el que se plantea el diseño de un proyecto de investigación con el objetivo de evaluar la fitotoxicidad y potencial actividad fungicida de los compuestos aquí estudiados.





### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Para el desarrollo experimental de este trabajo se han empleado los siguientes reactivos y disolventes.

#### **3.1. REACTIVOS**

##### **3.1.1. REACTIVOS INORGÁNICOS**

- Cloruro de zinc(II) (Fluka, 98%)
- Acetato de zinc(II) dihidratado (Panreac, 99%)

##### **3.1.2. REACTIVOS ORGÁNICOS**

- 2-acetilpiridina (Aldrich, 99%)
- Tiosemicarbazida (Fluka, 98%)
- 2-metil-3-tiosemicarbazida (Aldrich, 97%)
- 4-feniltiosemicarbazida (Aldrich, 99%)
- 2-cloro-6-hidrazinopiridina (Alfa Aesar, 95%)

#### **3.2. DISOLVENTES**

- Etanol (Scharlau, 99.8%)
- Ácido acético (Sigma Aldrich, 99.8%)
- Hexano (Panreac, 95%)
- Éter etílico (Panreac, 99.7%)
- Dimetilsulfóxido deuterado DMSO-d<sup>6</sup> (Euriso-Top, 99.8%)

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los compuestos obtenidos se han caracterizado mediante las siguientes técnicas:

#### a. Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300.0 MHz para  $^1\text{H}$ ) y BRUKER AVANCE III HD 400 MHz (400.1 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ ) para una mayor resolución.

La preparación de las muestras se llevó a cabo en tubos adecuados para la técnica, empleando como disolvente dimetilsulfóxido deuterado, DMSO- $d^6$  (Euriso-Top, 99.8%). El procesado de los espectros se realizó mediante el programa MestReNova.

#### b. Espectroscopía de IR

Los espectros de ATR-IR se registraron en un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

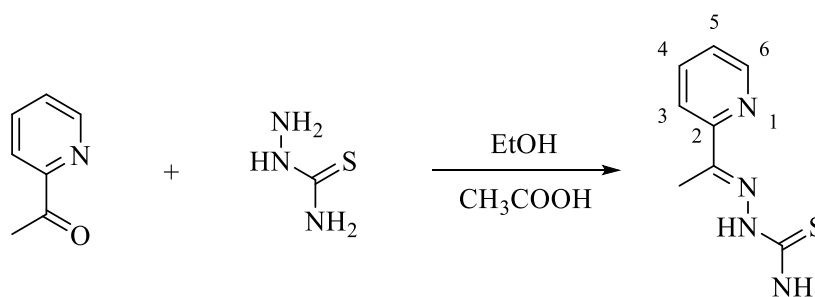
#### c. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se realizaron a temperatura ambiente en un conductivímetro CRISON modelo GLP 32, empleando disoluciones  $10^{-3}$  M de los compuestos en DMF.

### 3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

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

##### 3.4.1.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO A



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 0.4997 g (5.48 mmol) de tiosemicarbazida junto con 0.62 mL (5.53 mmol) de 2-acetilpiridina. A continuación, se añaden 50 mL de EtOH y tres gotas de ácido acético y la mezcla de reacción se somete a calentamiento a reflujo con agitación magnética durante 24h.

Transcurrido ese tiempo, la disolución es de color amarillo pálido y transparente. Se concentra en el rotavapor hasta la mitad de su volumen, apareciendo así un precipitado amarillo. Este se filtra a vacío y se obtiene un sólido cristalino de color amarillo muy pálido.

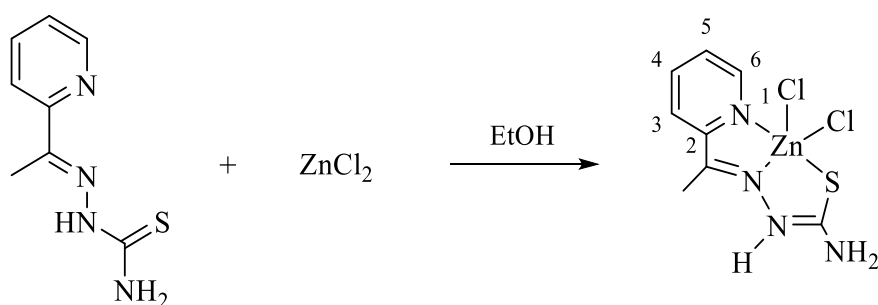
Rendimiento: 64%

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.30 (s, 1H, NH), 8.58 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>6</sub>), 8.42 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.2 Hz, H<sub>3</sub>), 8.40 (s, 1H, NH<sub>2</sub>), 8.13 (s, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.79 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.38 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.2 Hz, H<sub>5</sub>), 2.39 (s, 3H, Me).

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm):** 179.58 (C=S), 155.18 (C<sub>2</sub>), 148.88 (C<sub>6</sub>), 148.67 (C=N), 136.82 (C<sub>4</sub>), 124.40 (C<sub>5</sub>), 121.36 (C<sub>3</sub>), 12.56 (Me).

**ATR-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3176.7, ν(NH); 1600.9, ν(C=N); 782.3, ν(C=S).

### 3.4.1.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO A1



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0.2037 g (1.05 mmol) de ligando **A** en 30 mL de EtOH mediante agitación magnética a temperatura ambiente. A continuación, se adicionan 0.1443 g (1.06 mmol) de ZnCl<sub>2</sub>, lo que provoca una serie de rápidos cambios en el aspecto de la disolución, que pasa de amarillo pálido a intenso e, inmediatamente, se vuelve opaca y de color amarillo pastel, debido a la aparición de precipitado.

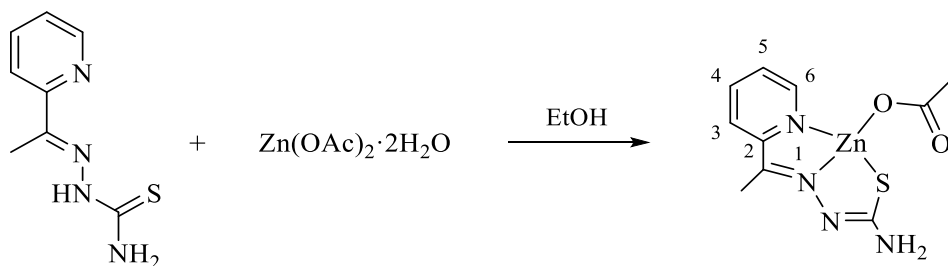
La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 24h, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a vacío, recuperándose un fino sólido blanquecino.

Rendimiento: 76%

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.36 (s, 1H, NH), 8.59 (señal ancha, 1H, H<sub>6</sub>), 8.43 (señal ancha, 2H, H<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>), 8.18 (señal ancha, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.82 (señal ancha, 1H, H<sub>4</sub>), 7.42 (señal ancha, 1H, H<sub>5</sub>), 2.38 (s, 3H, Me).

**Δm (10<sup>-3</sup> M, DMF, S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>) = 10.43**

### 3.4.1.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO A2



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0.1602 g (0.82 mmol) de ligando **A** en 50 mL de EtOH mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Al añadir 0.1830 g (0.83 mmol) de Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, la disolución sufre un cambio de color inmediato, pasando de blanco a amarillo intenso. La mezcla de reacción se somete a calentamiento a reflujo durante un día y se deja enfriar a temperatura ambiente. El fino sólido formado se recupera por filtración a vacío, obteniéndose un polvo de color amarillo intenso.

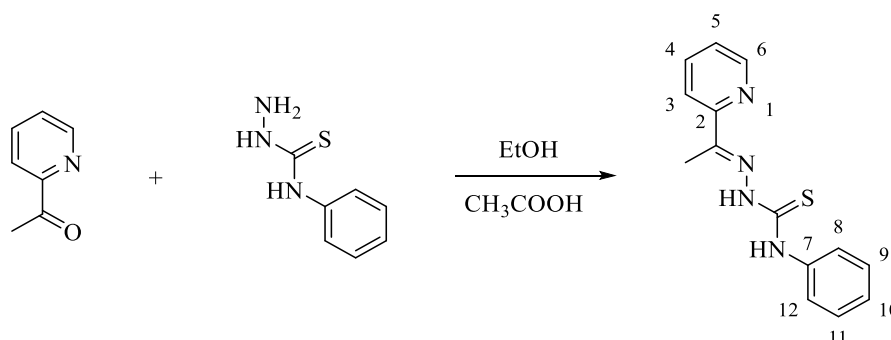
Rendimiento: 59%

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 8.44 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>6</sub>), 8.06 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.82 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 7.8 Hz, H<sub>3</sub>), 7.53 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.1 Hz, H<sub>5</sub>), 7.04 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.43 (s, 3H, Me), 1.81 (s, OAc).

**Λ<sub>m</sub> (10<sup>-3</sup> M, DMF, S·cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 1.10**

### 3.4.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO B Y SU COMPLEJO DERIVADO

#### 3.4.2.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO B



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 0.5099 g (3.05 mmol) de 4-feniltiosemicarbazida y 0,34 mL (3.03 mmol) de 2-acetilpiridina, junto con 50 mL de EtOH y unas gotas de ácido acético. La mezcla de reacción se calienta a reflujo con agitación magnética durante un día.

Tras este tiempo, la mezcla de reacción es de color amarillo suave y presenta un precipitado blanquecino. Se deja enfriar y se concentra en el rotavapor hasta la mitad de su volumen. La disolución se filtra a vacío, obteniéndose así un sólido cristalino de color amarillo intenso.

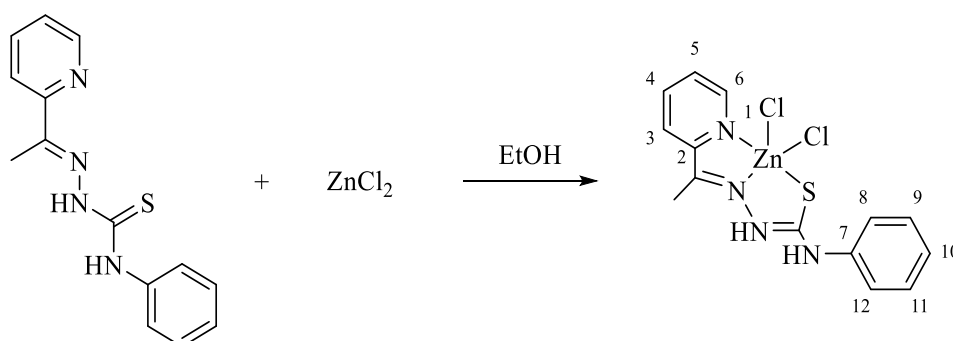
Rendimiento: 60%

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.67 (s, 1H, NH), 10.19 (s, 1H, NH), 8.61 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>6</sub>), 8.54 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.2 Hz, H<sub>3</sub>), 7.82 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.56 (dd, 2H, H<sub>8</sub>, H<sub>12</sub>), 7.41 (m, 3H, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>11</sub>), 7.24 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>, H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>) = 7.4 Hz, H<sub>10</sub>), 2.48 (s, 3H, Me).

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm):** 177.75 (C=S), 154.99 (C<sub>2</sub>), 149.66 (C=N), 148.95 (C<sub>6</sub>), 139.62 (C<sub>7</sub>), 136.87 (C<sub>4</sub>), 128.58 (C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub>), 126.63 (C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>), 126.02 (C<sub>10</sub>), 124.59 (C<sub>5</sub>), 121.72 (C<sub>3</sub>), 12.95 (Me).

**ATR-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3200, ν(NH); 1580.9, ν(C=N); 781.8, ν(C=S).

### 3.4.2.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO B1

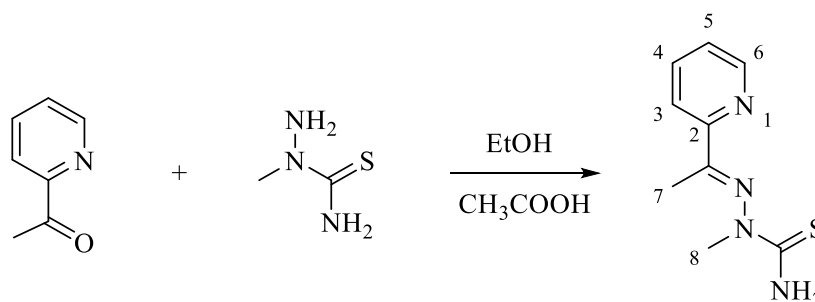


En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0.2250 g (0.83 mmol) de ligando **B** en 30 mL de EtOH mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 0.1150 g (0.84 mmol) de ZnCl<sub>2</sub>, lo que provoca un inmediato cambio de color en la disolución, que pasa de amarillo pálido a naranja.

La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un 24h y se deja enfriar a temperatura ambiente. El sólido formado, un fino polvo de color amarillo intenso, se recupera mediante filtración a vacío.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.72 (s, 1H, NH), 10.21 (s, 1H, NH), 8.62 (señal ancha, 1H, H<sub>6</sub>), 8.53 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.1 Hz, H<sub>3</sub>), 7.85 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.54 (d, 2H, H<sub>8</sub>, H<sub>12</sub>), 7.41 (m, 3H, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>11</sub>), 7.25 (m, 1H, H<sub>10</sub>).

### 3.4.3. SÍNTESIS DEL LIGANDO C



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 0.5015 g (4.77 mmol) de 2-metil-3-tiosemicarbazida y 0.53 mL (4.72 mmol) de 2-acetilpiridina. Se añaden también 50 mL de EtOH y unas gotas de ácido acético. La mezcla de reacción se calienta a reflujo con agitación durante un día.

La disolución, que inicialmente era de color amarillo suave, pasa a ser negra. Esta se concentra en el rotavapor hasta la mitad de su volumen y se enfría, obteniéndose un aceite negro, que se intenta cristalizar en hexano sin éxito y, seguidamente, en éter. La mezcla se deja un día en refrigeración, lo que favorece la aparición de un precipitado amarillo y negro, que se separa por filtración a vacío y se lava con éter. El sólido negro obtenido se lava con acetona mediante agitación magnética durante unos minutos, formándose así un precipitado blanquecino. Finalmente, este se filtra a vacío, recuperándose un fino polvo de color blanco grisáceo.

Rendimiento: 30%

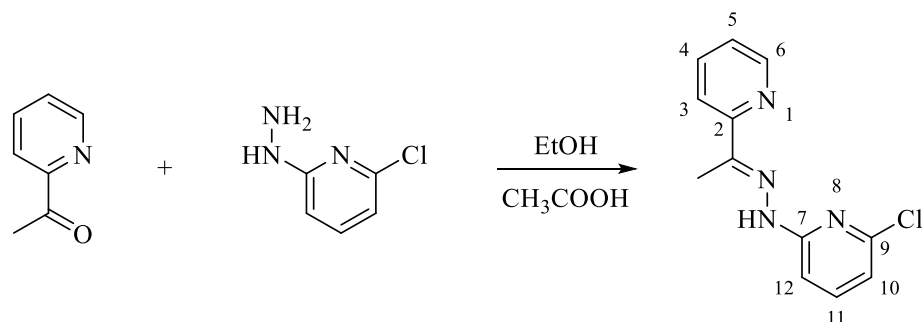
**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 9.15 (s, 1H, NH), 8.57 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>6</sub>), 7.83 (td, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.59 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.1 Hz, H<sub>3</sub>), 7.34 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.1 Hz, H<sub>5</sub>), 6.49 (s, 1H, NH), 3.13 (s, 3H, Me<sub>8</sub>), 1.62 (s, 3H, Me<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm):** 178.77 (C=S), 161.33 (C<sub>2</sub>), 149.26 (C<sub>6</sub>), 137.58 (C<sub>4</sub>), 123.61 (C<sub>5</sub>), 119.87 (C<sub>3</sub>), 77.80 (C=N), 34.85 (C<sub>8</sub>), 24.97 (C<sub>7</sub>).



### 3.4.4. SÍNTESIS DEL LIGANDO D Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS

#### 3.4.4.1. SÍNTESIS DEL LIGANDO D



En un vaso de precipitados de 100 mL se añaden 0.5040 g (3.51 mmol) de 2-cloro-6-hidrazinopiridina junto con 0.39 mL (3.48 mmol) de 2-acetilpiridina, y se disuelven en 30 mL de EtOH con unas gotas de ácido acético. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante un día. Al disolverse los reactivos, se obtiene una disolución transparente y de color naranja.

Tras 24h de agitación, la disolución, que mantiene el mismo aspecto, se concentra en el rotavapor hasta 1/3 del volumen inicial y se deja enfriar, apareciendo así un precipitado cristalino. Este se filtra a vacío y se obtiene un sólido naranja en forma de agujas.

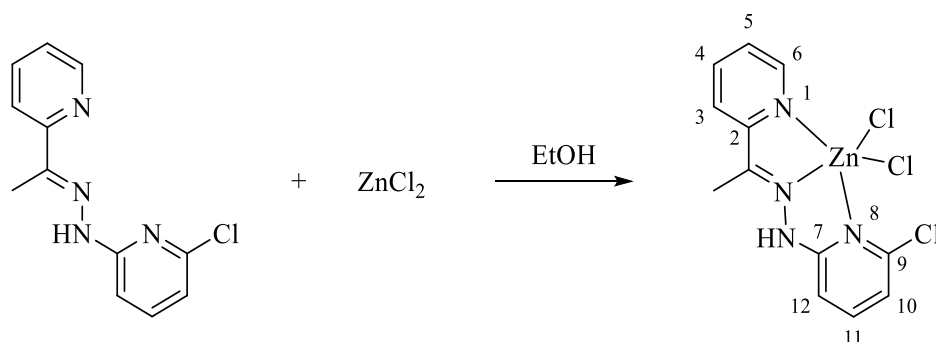
Rendimiento: 51%

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.37 (s, 1H, NH), 8.57 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>/H<sub>6</sub>) = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>6</sub>), 8.14 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>) = 1.1 Hz, H<sub>3</sub>), 7.81 (m, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz, H<sub>4</sub>), 7.72 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>, H<sub>11</sub>/H<sub>12</sub>) = 7.9, H<sub>11</sub>), 7.34 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>12</sub>), 6.89 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>10</sub>/H<sub>12</sub>) = 0.7 Hz, H<sub>10</sub>), 2.40 (s, 3H, Me).

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm):** 158.10 (C<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>), 156.00 (C<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>), 148.92 (C<sub>6</sub>), 148.58 (C=N/C<sub>9</sub>), 146.53 (C=N/C<sub>9</sub>), 141.58 (C<sub>11</sub>), 136.84 (C<sub>4</sub>), 123.61 (C<sub>5</sub>), 120.18 (C<sub>3</sub>), 115.04 (C<sub>10</sub>), 106.31 (C<sub>12</sub>), 12.08 (Me).

**ATR-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3342.6, ν(NH); 1576.8, ν(C=N).

### 3.4.4.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO D1



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0.2019 g (0.82 mmol) de ligando **D** en 30 mL de EtOH mediante agitación magnética. Sobre esta disolución se añaden 0.1120 g (0.82 mmol) de ZnCl<sub>2</sub>, lo que provoca un cambio inmediato en el color de la misma, que pasa de un amarillo pálido a intenso. La mezcla de reacción se somete a calentamiento a reflujo durante un día y el precipitado formado se filtra a vacío, obteniéndose un fino sólido amarillo pálido.

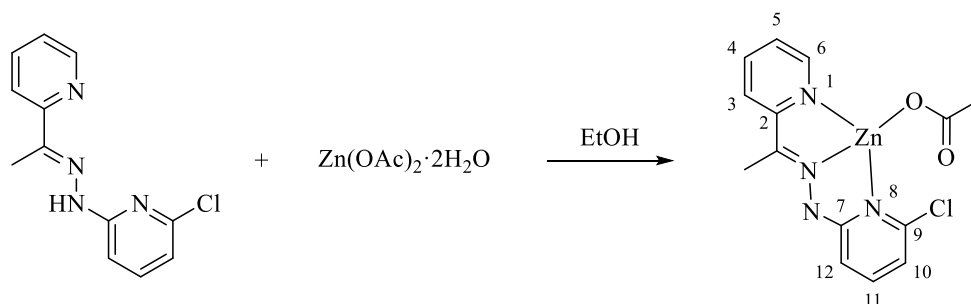
Rendimiento: 87%

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz):** 10.38 (s, 1H, NH), 8.59 (señal ancha, 1H, H<sub>6</sub>), 8.14 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.0 Hz, H<sub>3</sub>), 7.79 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>11</sub>), 7.32 (señal ancha, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>12</sub>), 6.92 (señal ancha, 1H, H<sub>10</sub>), 2.42 (s, 3H, Me).

**ATR-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3238.3, ν(NH); 1606.2, ν(C=N).

**Λ<sub>m</sub> (10<sup>-3</sup> M, DMF, S·cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 8.30**

### 3.4.4.3. SÍNTESIS DEL COMPLEJO D2



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0.1575 g (0.64 mmol) de ligando **D** en 30 mL de EtOH por medio de agitación magnética. Una vez disuelto el ligando, se añaden 0.1413 g (0.64 mmol) de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y la disolución cambia inmediatamente de color amarillo suave a naranja y, finalmente, a rojo.

La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante un día. Transcurrido este tiempo, la disolución se concentra en el rotavapor hasta 1/3 de su volumen inicial y el precipitado resultante se filtra a vacío, obteniéndose un sólido de color naranja.

Rendimiento: 47%

**$^1\text{H}$  RMN (400 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):** 7.82 (td, 1H,  $^3J(\text{H}_3/\text{H}_4) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H}_4/\text{H}_5) = 7.7$  Hz,  $^4J(\text{H}_4/\text{H}_6) = 1.8$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 7.69 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}_5/\text{H}_6) = 4.8$  Hz,  $^4J(\text{H}_4/\text{H}_6) = 1.8$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.64 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}_3/\text{H}_4) = 8.0$  Hz,  $^4J(\text{H}_3/\text{H}_5) = 1.1$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.25 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}_{10}/\text{H}_{11}) = 7.1$  Hz,  $^3J(\text{H}_{11}/\text{H}_{12}) = 8.5$  Hz,  $\text{H}_{11}$ ), 7.17 (m, 1H,  $^3J(\text{H}_4/\text{H}_5) = 7.7$  Hz,  $^3J(\text{H}_5/\text{H}_6) = 4.8$  Hz,  $^4J(\text{H}_3/\text{H}_5) = 1.1$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 6.63 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}_{11}/\text{H}_{12}) = 8.5$  Hz,  $^4J(\text{H}_{10}/\text{H}_{12}) = 0.7$  Hz,  $\text{H}_{12}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}_{10}/\text{H}_{11}) = 7.1$  Hz,  $^4J(\text{H}_{10}/\text{H}_{12}) = 0.7$  Hz,  $\text{H}_{10}$ ), 1.84 (s, OAc).

**$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  RMN (400 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm):** 151.53 ( $\text{C}_2/\text{C}_7/\text{C}_9$ ), 149.70 ( $\text{C}_2/\text{C}_7/\text{C}_9$ ), 147.20 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 146.11 ( $\text{C}_6$ ), 139.96 ( $\text{C}_{11}$ ), 139.53 ( $\text{C}_4$ ), 123.17 ( $\text{C}_5$ ), 120.56 ( $\text{C}_3$ ), 114.37 ( $\text{C}_{10}$ ), 109.03 ( $\text{C}_{12}$ ), 22.44 (Me-COO), 12.29 (Me).

**ATR-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1583.1  $\nu(\text{COO})$ ; 1568.6,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1395.0,  $\nu(\text{COO})$ .

**$\Lambda_m$  ( $10^{-3}$  M, DMF,  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) = 1.32**



## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

A continuación, se analizará la información más relevante obtenida a partir de las técnicas de caracterización empleadas en la identificación de los compuestos sintetizados.

#### 4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^1\text{H}$

El estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  permite confirmar la formación de los ligandos tiosemicarbazona e hidrazona, así como su posterior coordinación al zinc para dar lugar a los diferentes complejos derivados.

La coordinación al centro metálico a través de los átomos dadores, NNS y NNN, provoca alteraciones en su densidad electrónica, lo que conlleva variaciones en los desplazamientos químicos de los protones. La magnitud y sentido de estos cambios resultan difíciles de predecir, ya que son muchos los factores implicados, como el efecto inductivo, cambios en la anisotropía magnética de los nitrógenos heterocíclicos o cambios en las corrientes del anillo de piridina, entre otros.<sup>20</sup>

Uno de los aspectos centrales en el estudio de estos espectros es el análisis de la señal correspondiente al protón del grupo hidrazona ( $\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ ), que en los ligandos libres aparece entre 10.7 y 10.3 ppm. La presencia o ausencia de esta señal en los espectros de los complejos evidencia si el ligando se coordina al metal en su forma neutra o desprotonada. En el primer caso, cabe esperar que la interacción con el átomo de zinc induzca ligeros cambios en su posición respecto al ligando libre.

Los protones fenílicos, cuyas señales aparecen entre 8.6 y 7.4 ppm, también sufrirán desplazamientos como consecuencia de la unión al metal, siendo en este caso especialmente variables.

#### 4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  resultan muy útiles en la caracterización estructural de los compuestos, especialmente cuando se emplean experimentos de DEPT-135 como técnica complementaria. Estos facilitan en gran medida la identificación y asignación de las señales, ya que en ellos los carbonos primarios y terciarios permanecen inalterados, mientras que los secundarios se invierten y los cuaternarios desaparecen.

Al igual que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se producirán cambios en las posiciones de las señales tras la coordinación al metal como resultado de las variaciones en la densidad electrónica.

La señal debida al carbono imínico ( $\text{C}=\text{N}$ ) es especialmente interesante, ya que su presencia corrobora la formación de los ligandos, mientras que en el caso de los complejos derivados, su desplazamiento a campo bajo sugiere la coordinación al metal a través del átomo de nitrógeno.

De igual modo, se espera un desplazamiento a campo bajo en las señales de los carbonos  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ , adyacentes al nitrógeno del anillo de piridina, por disminución en la densidad electrónica tras la unión al zinc.

#### 4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE IR

Los espectros de IR constituyen un importante apoyo a la espectroscopía de RMN, especialmente en cuánto al estudio de la coordinación de los ligandos al metal.

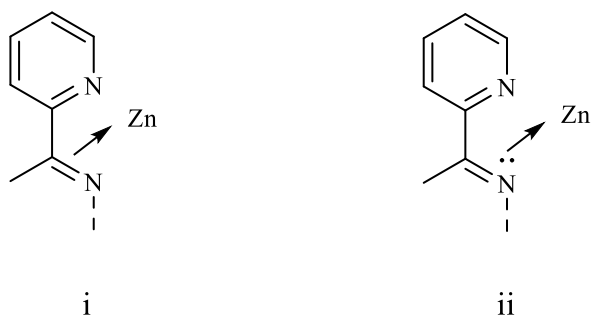
La presencia de las bandas características  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  permite corroborar la formación de los ligandos, así como la obtención de sus respectivos complejos derivados gracias a los desplazamientos que sufren dichas bandas con respecto a su posición en los ligandos libres.

El estudio de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , que aparece entre  $1600\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  en ligandos libres<sup>25</sup>, proporciona información sobre el modo de unión del grupo imino al átomo de

---

<sup>25</sup> He, L.; Qiu, X.; Cheng, J.; Liu, S.; Wu, S. *Polyhedron* **2018**, *156*, 105–110.

zinc.<sup>26,27</sup> Esta coordinación puede darse a través del doble enlace (**i**) o mediante el par electrónico libre del átomo de nitrógeno (**ii**).



En la situación **i**, la donación de carga al metal se produce a través del orbital  $\pi$  enlazante del grupo (C=N), lo que provoca una disminución en la fortaleza de dicho enlace y, en consecuencia, el desplazamiento de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda más bajos. A su vez, este efecto puede verse incrementado si existe retrodonación del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  del grupo imino.

En la situación **ii**, la coordinación al metal se da a través del par electrónico libre del nitrógeno, que se encuentra alojado en un orbital molecular no enlazante, por lo que el enlace imínico no se vería afectado. Sin embargo, como en el caso anterior, la posible retrodonación de carga del metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  desplazaría la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda inferiores.

Por lo tanto, en ambas situaciones se producirá una disminución en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y un desplazamiento de la banda a números de onda inferiores respecto a su posición en el ligando libre. No obstante, en el caso **i** este desplazamiento estará en torno a  $150\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el caso **ii** será menos acusado, de  $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de las tiosemicarbazonas, la identificación de la banda debida a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$  puede resultar complicada, ya que se ha observado que en compuestos que presentan el sistema N-C=S existe un fuerte acoplamiento con otros modos de vibración que poseen cierto carácter C=S, dando lugar a bandas en diferentes

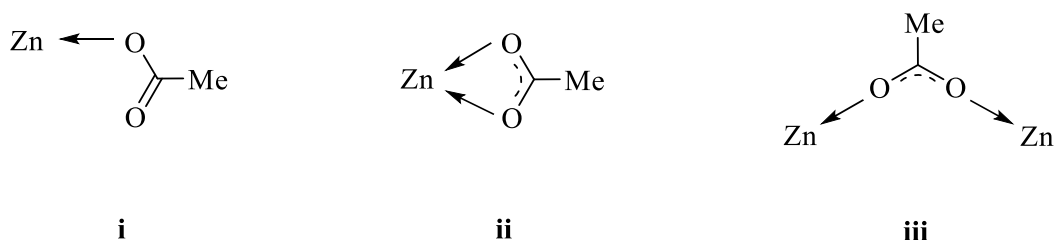
<sup>26</sup> Onoue, H.; Minami, K.; Nakagawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43* (11), 3480–3485.

<sup>27</sup> Onoue, H.; Moritani, I. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43* (2), 431–436.

regiones del espectro IR. En este trabajo, estudiaremos únicamente la banda con mayor carácter C=S, que aparece entre 830-805  $\text{cm}^{-1}$  en el ligando libre.<sup>28,29</sup>

Cabe esperar que la coordinación de la tiosemicarbazona al metal en su forma neutra apenas afecte a la posición de la banda  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , mientras que en el caso de complejos aniónicos se observaría un ligero desplazamiento hacia números de onda inferiores (820-790  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>11</sup>

Por otra parte, resulta también interesante el estudio de las bandas correspondientes a los ligandos acetato. Estos pueden coordinarse al metal de tres modos diferentes: actuando como ligandos monodentados (**i**), bidentados quelato (**ii**) o bidentados puente (**iii**).



En el espectro IR cabe esperar la presencia de dos bandas, una correspondiente a la vibración de tensión asimétrica  $\nu_{as}(\text{COO})$  y otra a la simétrica  $\nu_s(\text{COO})$ , que en ligando libre aparecen entre 1560 y 1416  $\text{cm}^{-1}$ .

Atendiendo a la diferencia en la posición de estas dos bandas en los espectros de los complejos, se podrá determinar de qué forma se ha coordinado el ligando acetato al centro metálico. Así, cuando actúe como monodentado (**i**) se observará una diferencia de más de 200  $\text{cm}^{-1}$  entre las dos bandas, mientras que al coordinarse como bidentado quelato (**ii**) esta será de 80-40  $\text{cm}^{-1}$ . En el último caso, cuando el acetato actúe como puente entre dos centros metálicos (**iii**), se espera una  $\Delta\nu$  de 170-140  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>30,31</sup>

<sup>28</sup> Wiles, D. A. I.; Gingkas, B. A. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 469.

<sup>29</sup> Wiles, D. A. I.; Gingkas, B. A. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2258.

<sup>30</sup> Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.

<sup>31</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2007.



#### 4.1.4. CONDUCTIVIDAD MOLAR ESPECÍFICA

El estudio de la conductividad permite determinar si un compuesto se comporta o no como un electrolito en disolución, es decir, si el complejo es una especie iónica cuya carga está neutralizada por un contraión o si, por el contrario, ese anión forma parte de la esfera de coordinación del metal.

Las medidas de conductividad se realizaron empleando disoluciones de concentración  $10^{-3}$  M en dimetilformamida. En la **Tabla 1** se recogen los intervalos de conductividad molar esperados para distintos tipos de electrolitos en este disolvente.

Electrolito	$\Lambda_m / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
1:1	65-90
2:1	130-170

**Tabla 1.** Rangos de conductividad molar esperados para complejos electrolitos a  $10^{-3}$ M en DMF.<sup>32</sup>

---

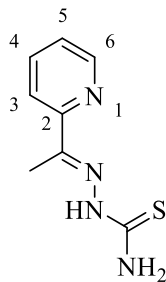
<sup>32</sup> Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7 (1), 81–122.

## 4.2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS

### 4.2.1. ESTUDIO DEL LIGANDO A Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS

#### 4.2.1.1. ESTUDIO DEL LIGANDO A

El ligando **A** se obtiene mediante condensación de tiosemicarbazida con 2-acetilpiridina bajo calentamiento a reflujo en etanol y con catálisis ácida.



**A**

El espectro de **RMN de <sup>1</sup>H** permite confirmar la obtención del ligando **A**, ya que muestra dos singletes a 8.40 y 8.13 ppm que se corresponden con el grupo NH<sub>2</sub> presente en la tiosemicarbazona. Estas dos señales diferenciadas indican que los protones del grupo tioamida (C(=S)NH<sub>2</sub>) no son idénticos entre sí, dado que uno de ellos se encontraría formando un enlace de hidrógeno con el nitrógeno del grupo imino.<sup>33</sup> Además, junto con estas señales, aparece a 10.30 ppm un singlete debido al protón NH.

Entre 8.60 y 7.30 ppm se encuentra la región correspondiente a los protones fenílicos, que dan lugar a señales complejas a causa de los numerosos acoplamiento en el anillo aromático (**Figura 12**). En primer lugar, se observa un multiplete a 8.58 ppm que se asigna a H<sub>6</sub>, con unas constantes de 4.8 y 1.8 Hz, debidas al acoplamiento con H<sub>5</sub> y H<sub>4</sub>, respectivamente. A continuación, aparece un segundo multiplete con un desplazamiento de 8.42 ppm y constantes de acoplamiento de 8.2 y 1.2 Hz, que corresponde a H<sub>3</sub> y sus acoplamientos con H<sub>4</sub> y H<sub>5</sub>. La señal debida al protón H<sub>4</sub> aparece a 7.79 ppm y presenta unas constantes de acoplamiento de <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>) = 7.4 Hz y <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>) = 1.8 Hz. Por último, encontramos el multiplete asignado a H<sub>5</sub> a 7.38 ppm, cuyas constantes de acoplamiento coinciden con lo esperado.

<sup>33</sup> Vázquez-García, D.; Fernández, A.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Ortigueira, J. M.; Vila, J. M.; Suárez, A.; Adams, H. J. *Organomet. Chem.* **2000**, 595, 199–207.

A campo alto aparece una única señal, un singlete correspondiente al grupo metilo (Figura 13).

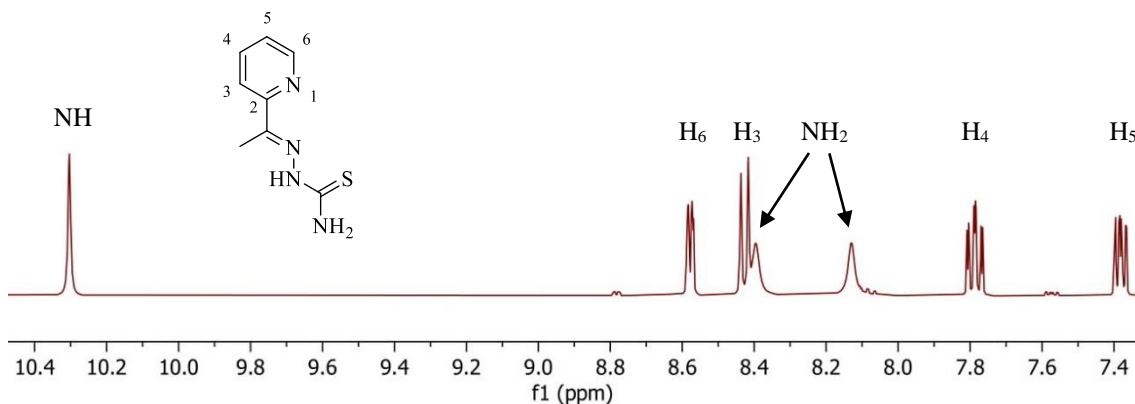


Figura 12. Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando A.

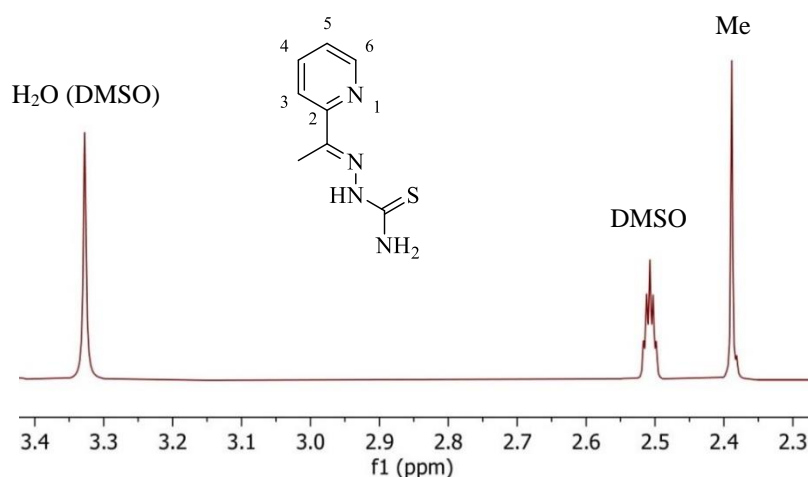
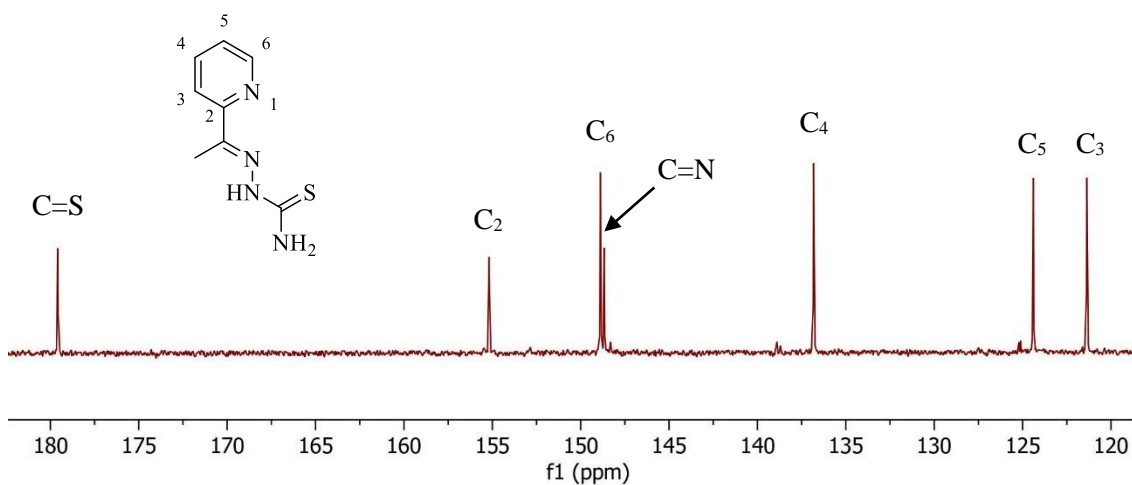


Figura 13. Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando A.

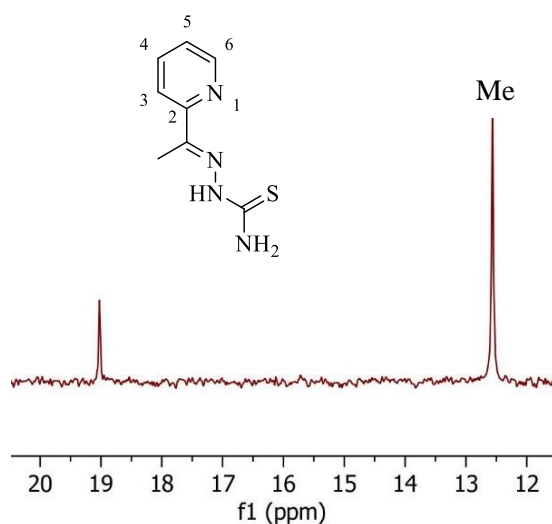
En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  (Figura 14) se observan algunas señales que desaparecen en el DEPT-135 (Figura 16), lo que permite su identificación como carbonos cuaternarios. Entre estas, destaca la señal a 148.67 ppm, debida al carbono imínico (C=N), que corrobora la obtención del ligando tiosemicarbazona. Así mismo, aparecen otros carbonos cuaternarios a 179.58 y 155.18 ppm, que se corresponden con C=S y C<sub>2</sub>, respectivamente.

Las señales del anillo aromático debidas a los carbonos terciarios se asignan de la siguiente manera: 148.88 ppm (C<sub>6</sub>), 136.82 ppm (C<sub>4</sub>), 124.40 ppm (C<sub>5</sub>) y 121.36 ppm (C<sub>3</sub>).

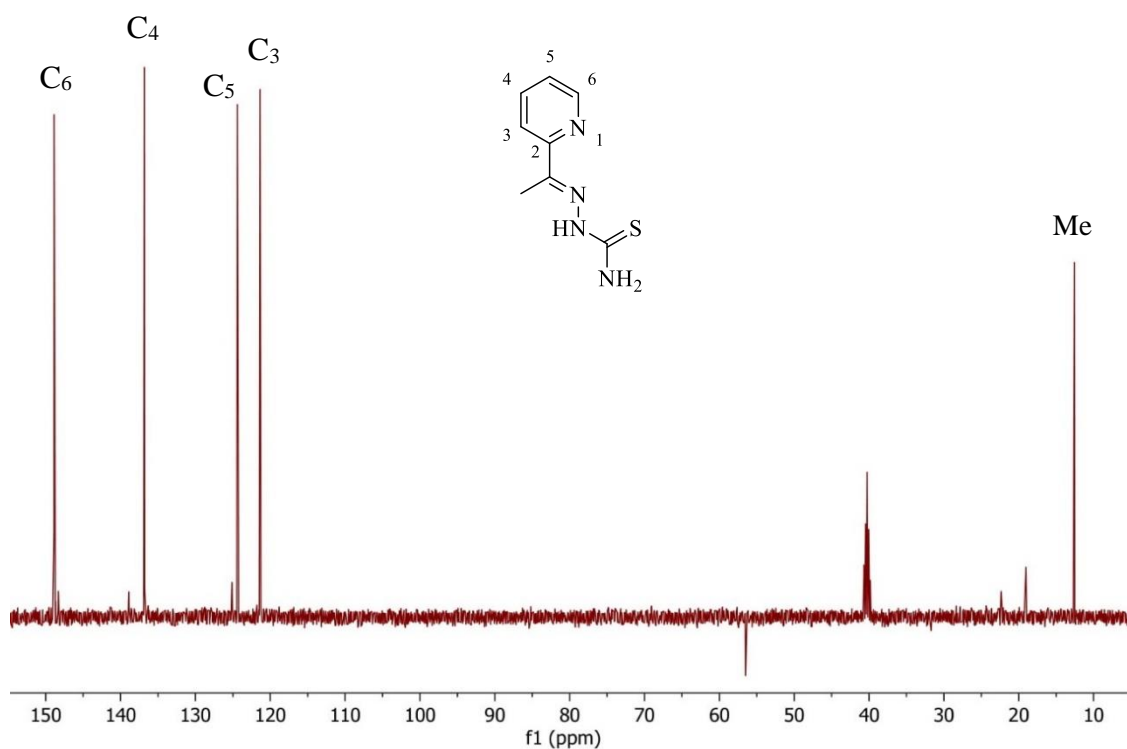
Por otra parte, en la región alifática del espectro, aparece la señal correspondiente al grupo Me a 12.56 ppm (**Figura 15**).



**Figura 14.** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del ligando A.

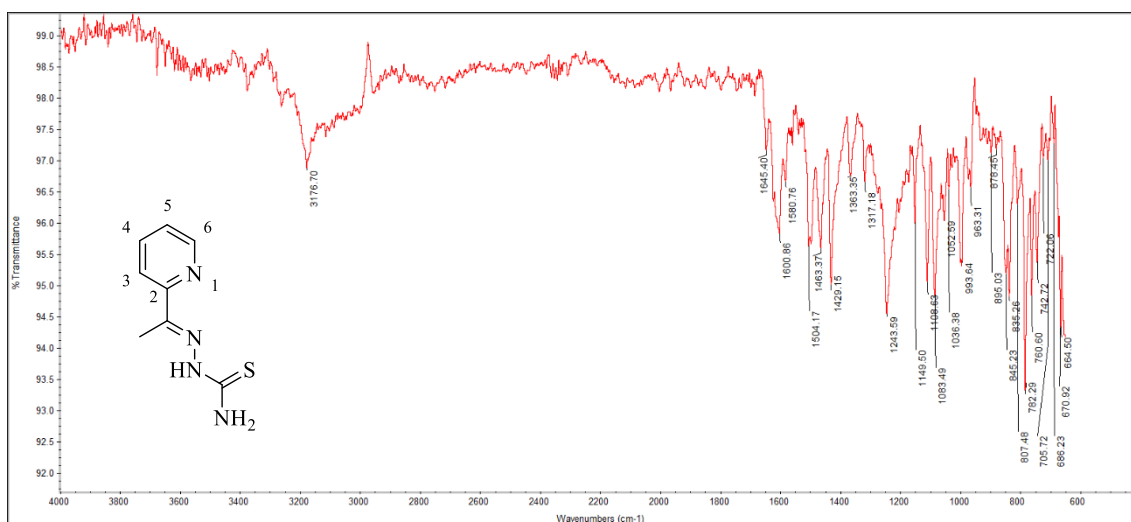


**Figura 15.** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del ligando A.



**Figura 16.** Espectro DEPT-135 del ligando A.

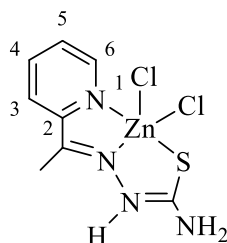
Mediante espectroscopía de IR (**Figura 17**) se confirma también la formación del grupo imino del ligando, dada la presencia de una banda a  $1600.9\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . También se observan bandas a  $3176.7$  y  $782.3\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , respectivamente.



**Figura 17.** Espectro de IR del ligando A.

#### 4.2.1.2. ESTUDIO DEL COMPLEJO A1

La reacción entre el ligando tiosemicarbazona **A** y cloruro de zinc bajo calentamiento a reflujo en etanol conduce a la formación del compuesto de coordinación **A1**.

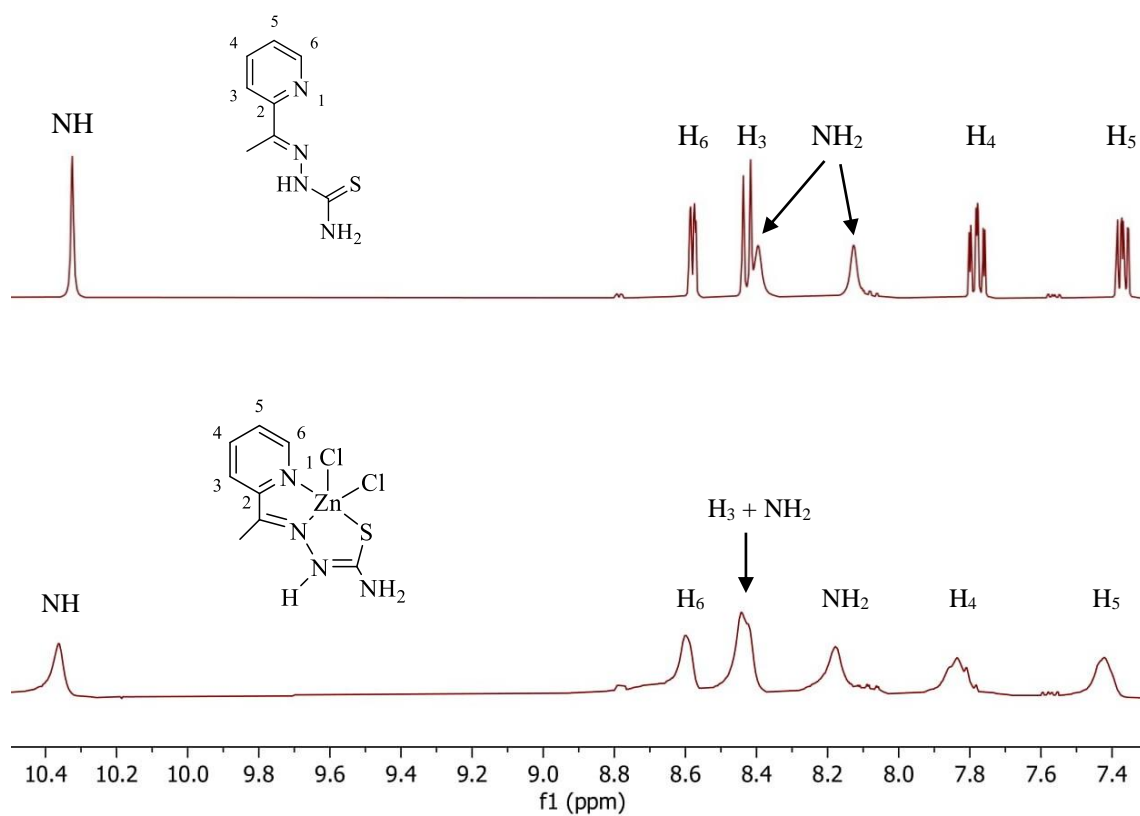


**A1**

Su espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  muestra señales anchas y ligeramente desplazadas respecto a las del ligando libre, lo que permite concluir que se ha producido la complejación. La baja definición de las señales parece indicar que la unión del ligando con el átomo de zinc es bastante lábil en las condiciones en que se ha realizado el espectro. Además, la presencia de una señal a 10.36 ppm, correspondiente al grupo NH, evidencia que el ligando se mantiene protonado una vez coordinado al centro metálico.

El resto de señales, debidas a los protones fenílicos, aparecen ligeramente desplazadas a campo bajo respecto al espectro de la tiosemicarbazona, como se muestra en la **Figura 18**.

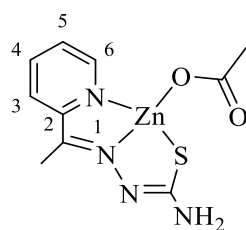
Por otra parte, la realización de una medida de conductividad de una disolución del complejo **A1** en dimetilformamida, en la que se obtuvo un valor de conductividad molar de  $10.43 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , muestra que el compuesto no se comporta como un electrolito.



**Figura 18.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **A** y el complejo **A1**.

#### 4.2.1.3. ESTUDIO DEL COMPLEJO **A2**

El complejo **A2** se obtiene por reacción del ligando **A** con acetato de zinc dihidratado mediante calentamiento a reflujo en etanol.



**A2**

En el espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  se observan señales desplazadas respecto a las del ligando **A** y la desaparición del singlete a 10.30 ppm debido al grupo NH, lo que indica que la tiosemicarbazona se ha coordinado al metal en su forma desprotonada.

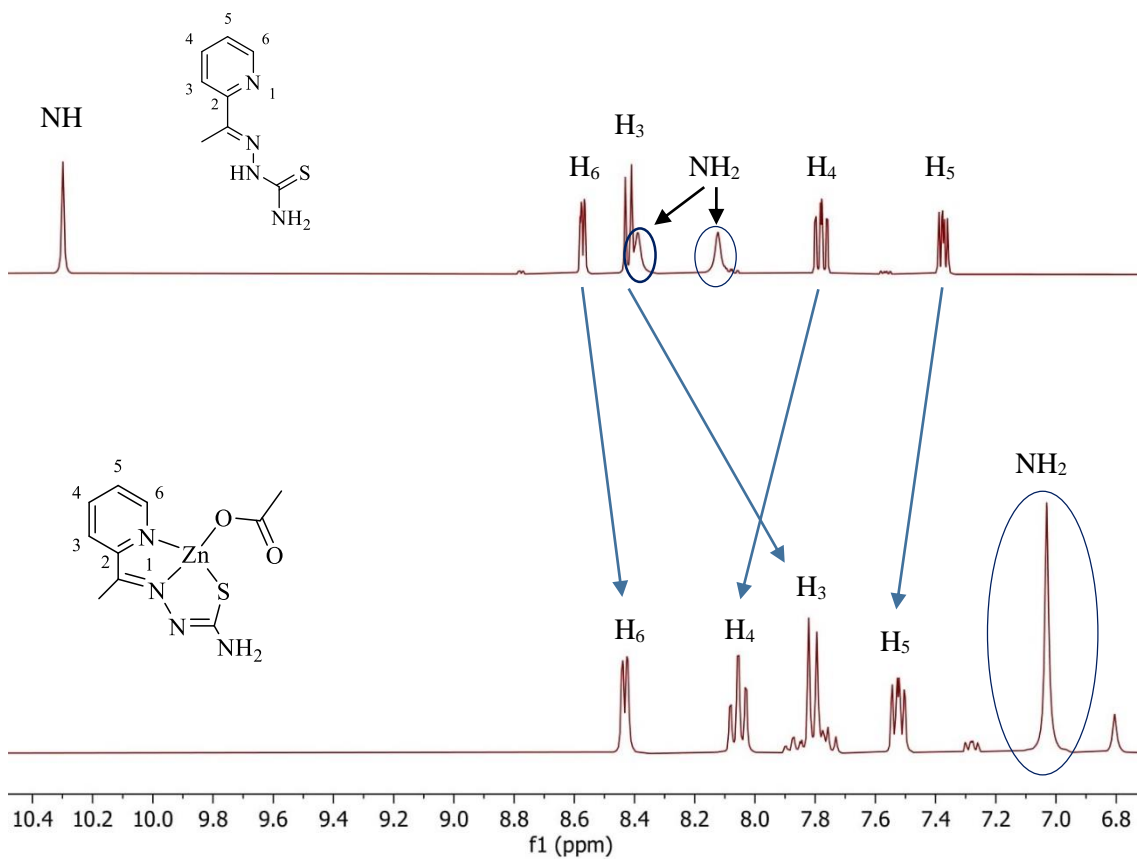
Respecto a las señales de los protones fenílicos, en primer lugar aparece un doblete a 8.44 ppm debido a  $\text{H}_6$ , con unas constantes de acoplamiento con  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_4$  de 5.0 y 1.8 Hz, respectivamente, seguido por un triple doblete a 8.06 ppm correspondiente a  $\text{H}_4$ . A continuación, aparece a 7.82 ppm un doblete asignado a  $\text{H}_3$ , que presenta una constante de acoplamiento con  $\text{H}_4$  de 7.8 Hz. Por último, se observa un multiplete a 7.53 ppm debido a  $\text{H}_5$ , con unas constantes de 7.7, 5.0 y 1.1 Hz, correspondientes a los acoplamientos con  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_3$ , respectivamente.

Atendiendo a la comparativa entre los espectros del ligando **A** y el complejo **A2** (*Figura 19*), se observa que las señales asignadas a los protones  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_3$  en este último sufren un desplazamiento a campo alto de 0.14 y 0.60 ppm, respectivamente, mientras que las debidas a  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$  se desplazan 0.27 y 0.15 ppm a campo bajo tras la coordinación al metal. Esta variación en la posición de las señales conduce a una inversión en el orden de aparición de  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_4$ .

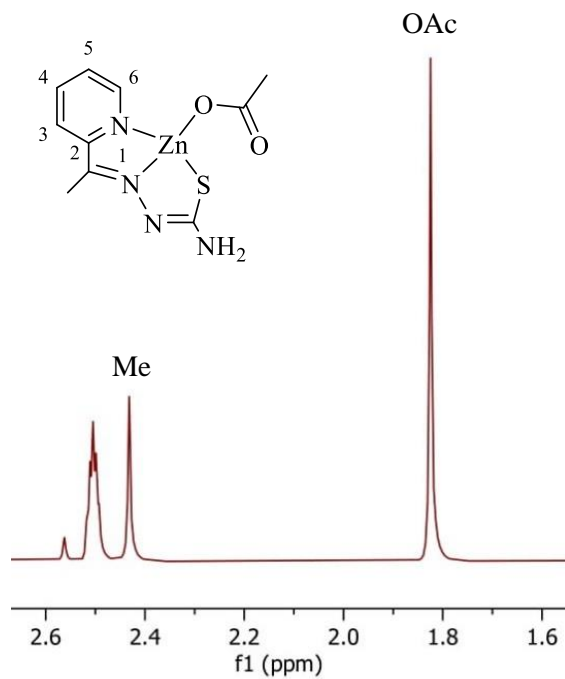
Por otra parte, se obtiene una única señal que integra por los 2H del grupo  $\text{NH}_2$ , ya que, al producirse la coordinación al metal, desaparece la interacción existente entre uno de estos protones y el nitrógeno del grupo imino, que pasa a estar unido al Zn. Además, vemos que esta señal aparece muy desplazada, aproximadamente 1.2 ppm a campo alto respecto a su posición en el espectro del ligando libre.

Finalmente, en la región alifática (*Figura 20*) aparecen las señales correspondientes a los grupos metilo y acetato a 2.43 y 1.81 ppm, respectivamente.





**Figura 19.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando A y el complejo A2.



**Figura 20.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo A2.

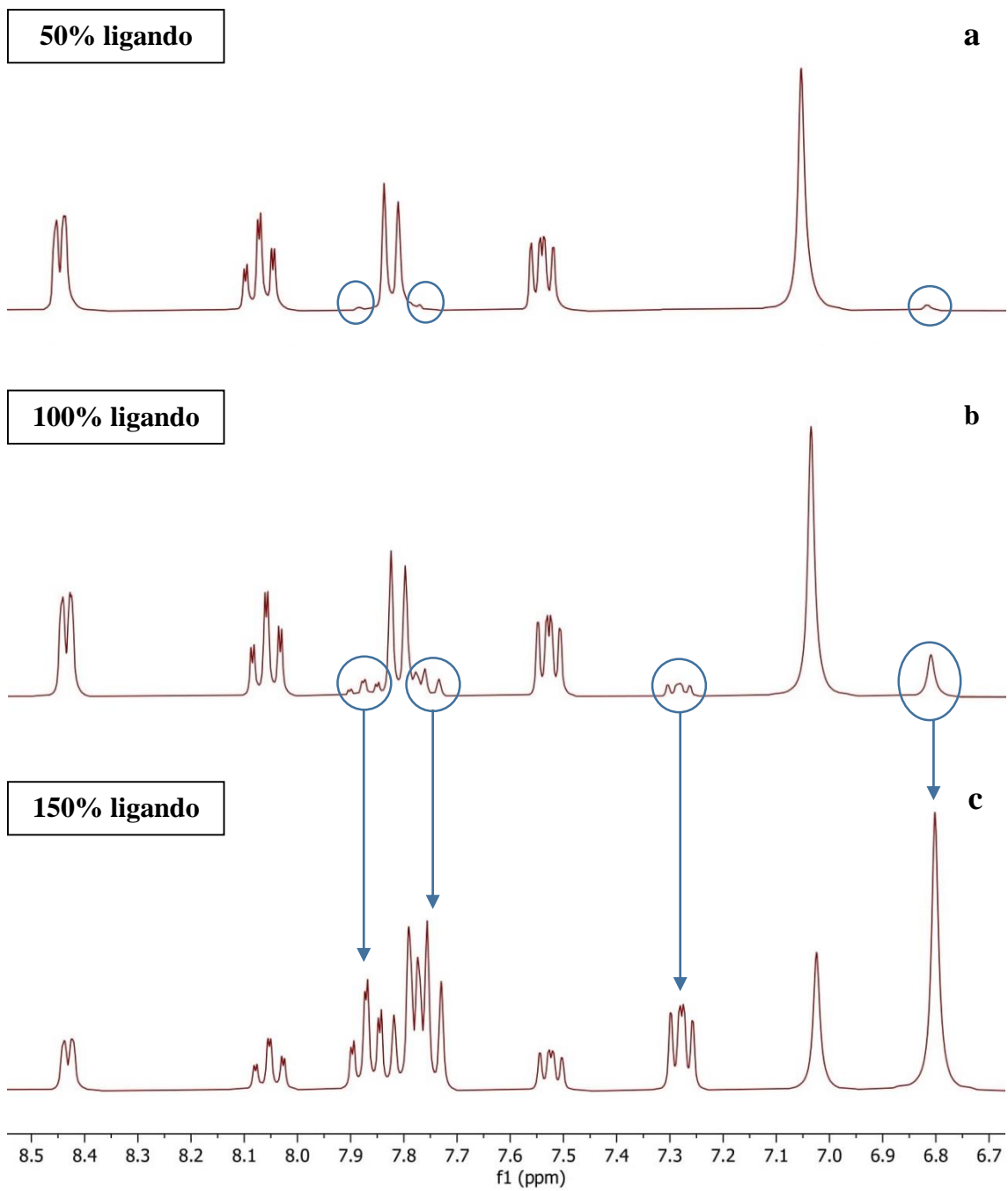
En el espectro se aprecian algunas señales poco intensas que podrían deberse a la formación de un segundo complejo con dos ligandos tiosemicarbazona coordinados al átomo de zinc y el consiguiente desplazamiento del ligando acetato. Con el objetivo de estudiar esta posibilidad, se realizó un ensayo en tubo de RMN con concentraciones crecientes de ligando **A**, empleando un 50, 100 y 150% de la cantidad necesaria para obtener una relación estequiométrica 1:1. Los espectros de **RMN de  $^1\text{H}$**  de los compuestos obtenidos se recogen en la **Figura 21**.

En el caso del compuesto sintetizado en relación molar 1:2 (ligando: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ), se observa que se mantienen las mismas señales principales que en el complejo original a la vez que se minimizan considerablemente los picos secundarios (**Figura 21a**). Al añadir la cantidad de ligando **A** restante para alcanzar una relación estequiométrica 1:1, se intensifican las señales secundarias y este segundo complejo pasa a estar presente en un 20% (**Figura 21b**). Por último, la adición de un 50% de ligando en exceso muestra como el complejo con dos ligandos se hace mayoritario, obteniéndose el doble de este que de complejo monoligando (**Figura 21c**).

Por lo tanto, el complejo **A2** ha de sintetizarse preferiblemente en una relación estequiométrica 1:2, es decir, con defecto de tiosemicarbazona, dado que al aumentar su concentración se produce la coordinación de un segundo ligando.

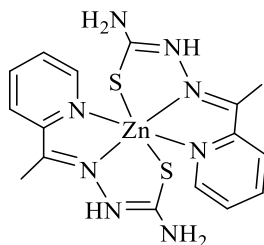
Por otro lado, se observa que en el espectro de **A2** las señales aparecen bien definidas, a diferencia de lo que sucedía en el espectro del compuesto **A1**. Esto parece indicar que, como consecuencia de la desprotonación, la unión del ligando al zinc es considerablemente menos lábil.

Además de la caracterización mediante espectroscopia de **RMN de  $^1\text{H}$** , se realizó una medida de **conductividad** en la que se obtuvo un valor de  $1.10 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , que indica que el complejo no es un electrolito.



**Figura 21.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo A2 sintetizado en diferentes relaciones estequiométricas.

Seguendo el mismo procedimiento experimental, se hizo reaccionar el ligando **A** con perclorato de zinc hexahidratado en relación estequiométrica 2:1 con el objetivo de obtener el complejo **A3**. Sin embargo, el espectro de **RMN de <sup>1</sup>H** obtenido resultó poco concluyente.

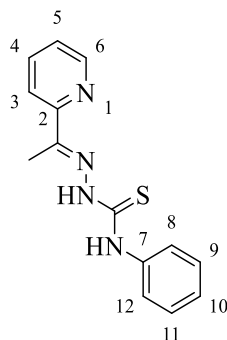


**A3**

#### 4.2.2. ESTUDIO DEL LIGANDO B Y SU COMPLEJO DERIVADO

##### 4.2.2.1. ESTUDIO DEL LIGANDO B

La reacción de 4-feniltiosemicarbazida y 2-acetilpiridina mediante calentamiento a reflujo en etanol con catálisis ácida conduce a la formación del ligando **B**.



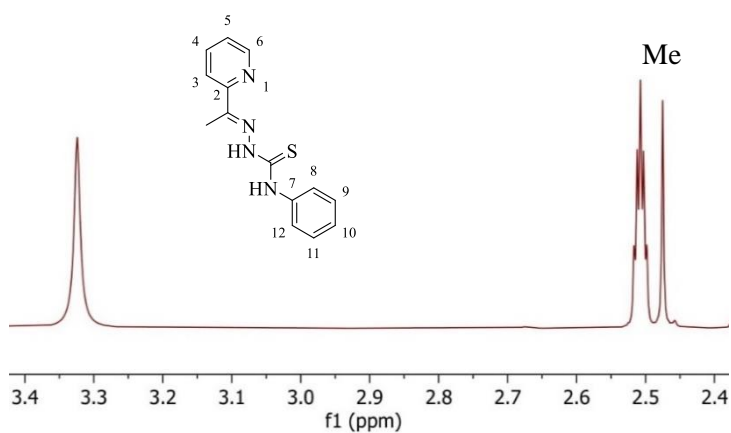
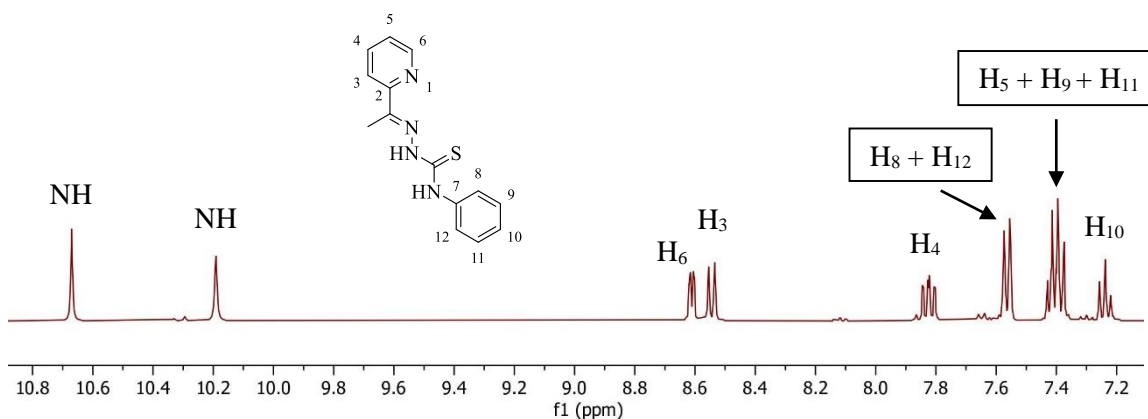
**B**

Su espectro de **RMN de <sup>1</sup>H** muestra dos singletes a 10.67 y 10.19 ppm que se corresponden con los protones NH. Aunque estas dos señales no se pueden asignar con certeza, cabe esperar que sea el protón del grupo NPh el que presente un mayor desplazamiento debido al efecto desapantallante del anillo aromático.

En la región de los protones fenílicos (**Figura 22**), a 8.61 ppm, se observa un multiplete debido a H<sub>6</sub>, con constantes de acoplamiento de 4.8 Hz con H<sub>5</sub> y 1.8 Hz con H<sub>4</sub>. Del mismo modo, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> generan sendos multipletes a 8.54 y 7.82 ppm, respectivamente.

Por otra parte, aparece un doblete que integra por 2H, que se asigna a H<sub>8</sub> y H<sub>12</sub>, mientras que los protones H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub> y H<sub>11</sub> originan un único multiplete a 7.41 ppm. La señal de H<sub>10</sub> aparece a 7.24 ppm como un triplete doblete por su acoplamiento con H<sub>9</sub> y H<sub>11</sub>.

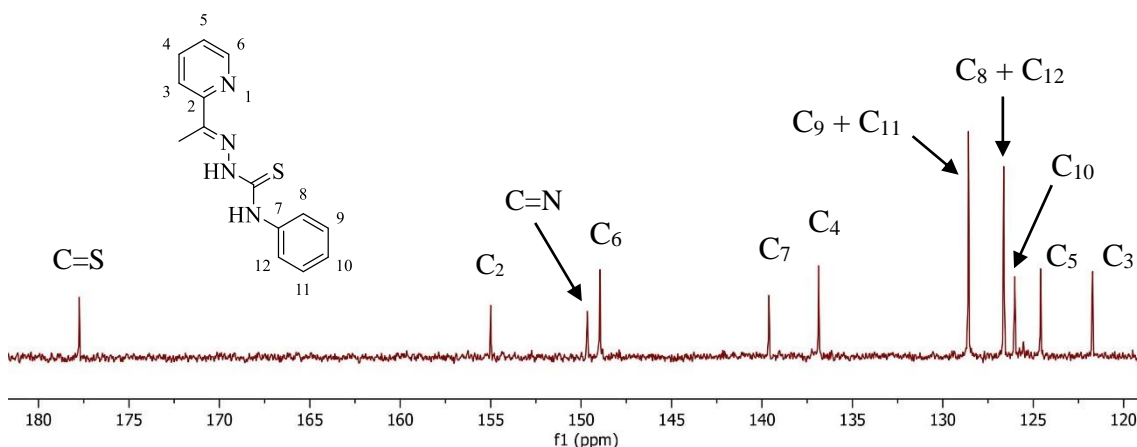
A campo alto (**Figura 23**) se observa una señal que integra por los 3H del grupo metilo.



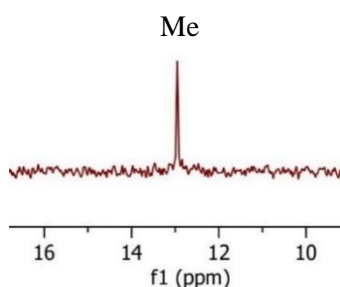
En el espectro de **RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (*Figura 24*) podemos observar a 149.66 ppm la señal correspondiente al grupo C=N, confirmándose así la formación efectiva del ligando **B**. Junto con esta señal, aparecen otras que podemos identificar como carbonos cuaternarios con el apoyo del DEPT-135 (*Figura 26*): C=S a 177.75 ppm, C<sub>2</sub> a 154.99 ppm y C<sub>7</sub> a 139.62 ppm.

Atendiendo a los carbonos terciarios, encontramos la señal asignada a C<sub>6</sub> a 148.95 ppm, seguida por C<sub>4</sub> a 136.87 ppm. A continuación, aparecen dos señales del anillo fenílico que integran cada una de ellas por 2 carbonos: una a 128.58 ppm, que se corresponde con C<sub>9</sub> y C<sub>11</sub>, y otra a 126.63 ppm, que integra por C<sub>8</sub> y C<sub>12</sub>. El C<sub>10</sub>, más apantallado, da lugar a su propia señal a 126.02 ppm. Las dos señales restantes del anillo de piridina, C<sub>5</sub> y C<sub>3</sub>, aparecen a 124.59 y 121.72 ppm, respectivamente.

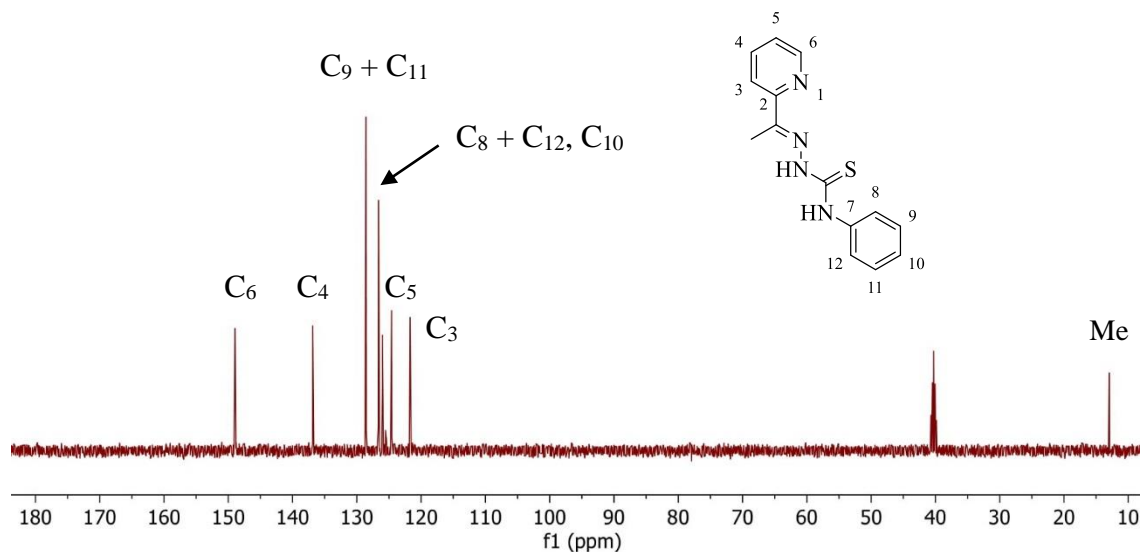
Por último, se obtiene la señal del carbono metílico a 12.95 ppm (*Figura 25*).



*Figura 24. Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del ligando B.*

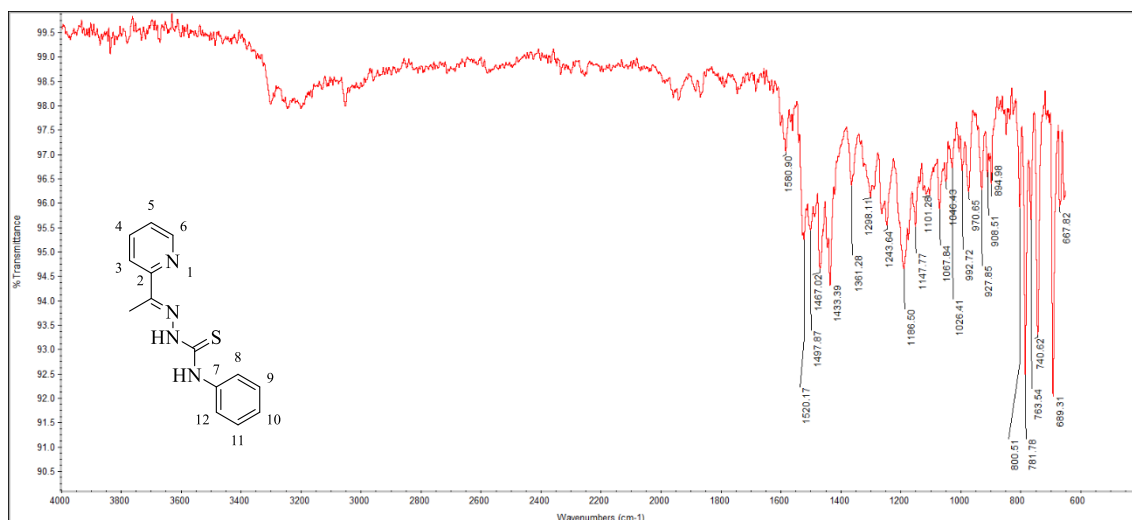


*Figura 25. Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del ligando B.*



**Figura 26.** Espectro DEPT-135 del ligando B.

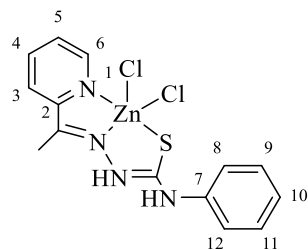
Por otro lado, en el espectro de **IR** (**Figura 27**) se observan algunas de las bandas características del ligando, entre las que destacan las correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  a  $1580.9$  y  $781.8\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, aparece una tercera banda menos intensa a  $3200\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{NH})$ .



**Figura 27.** Espectro de IR del ligando B.

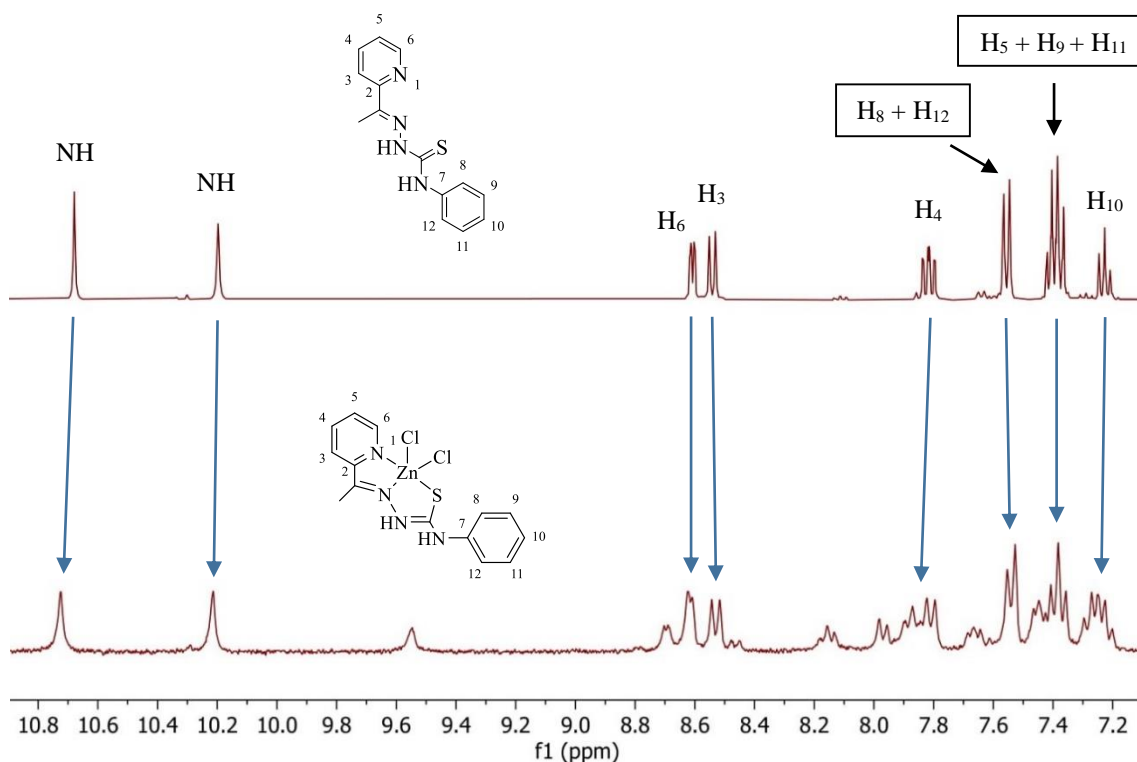
#### 4.2.2.2. ESTUDIO DEL COMPLEJO B1

La reacción del ligando **B** con  $\text{ZnCl}_2$  mediante calentamiento a reflujo en etanol da lugar al compuesto de coordinación **B1**.



**B1**

El espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  evidencia que el compuesto obtenido presenta una baja pureza, por lo que la asignación de señales se ha realizado de forma tentativa. Tal y como se muestra en la **Figura 28**, en este se observan señales anchas y ligeramente desplazadas respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo que sugiere que se ha producido la complejación. Además, la presencia de los dos singletes correspondientes a los grupos amino (NH) a 10.72 y 10.21 ppm indica que el ligando se mantiene protonado tras su unión al Zn.

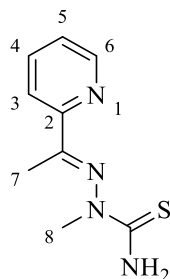


**Figura 28.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **B** y el complejo **B1**.



### 4.2.3. ESTUDIO DEL LIGANDO C

El ligando **C** se obtiene por condensación de 2-metil-3-tiosemicarbazida con 2-acetilpiridina en etanol y con catálisis ácida.

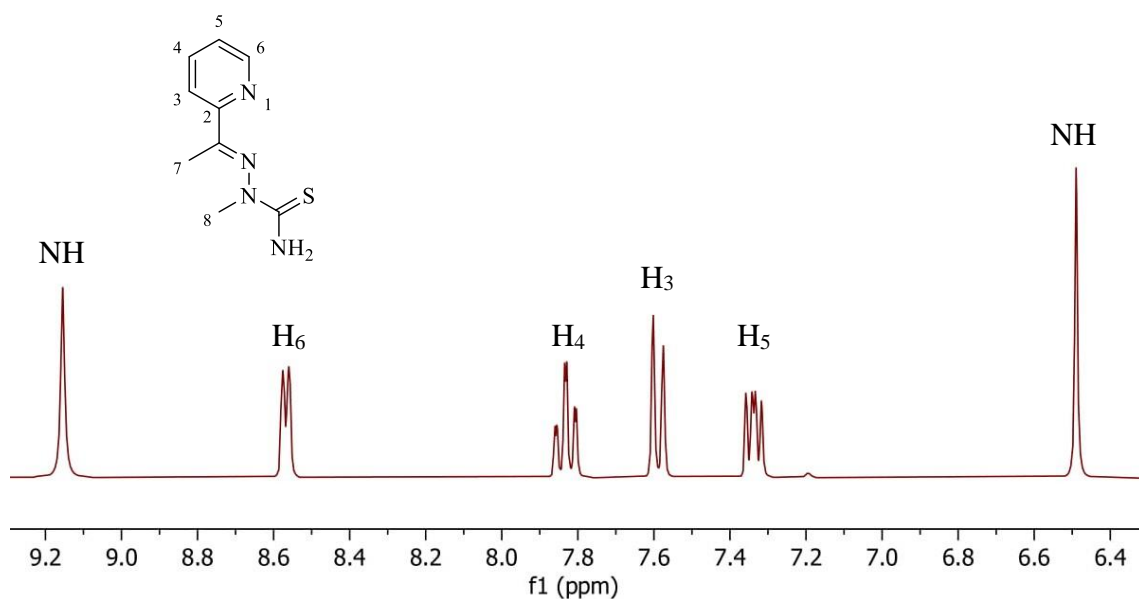


**C**

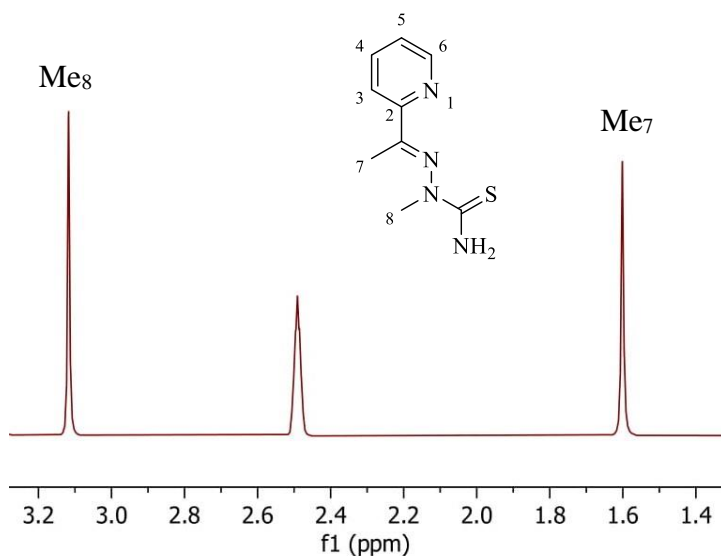
Su espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  (*Figuras 29-30*) muestra dos singletes a 9.15 y 6.49 ppm correspondientes a los protones del grupo  $\text{NH}_2$ . Al igual que en el caso del ligando **A**, esta diferencia en el desplazamiento de las señales se debe a la formación de un enlace de hidrógeno entre uno de los protones y el átomo de nitrógeno del grupo imino. Esto provoca que dicho protón experimente un mayor apantallamiento y que, en consecuencia, su señal se desplace a campo alto.

En la región aromática, observamos un multiplete a 8.57 ppm debido a  $\text{H}_6$ , con unas constantes de acoplamiento de 4.8 Hz con  $\text{H}_5$  y 1.8 Hz con  $\text{H}_4$ . La señal de  $\text{H}_4$  aparece a 7.83 ppm como un triple doblete por su acoplamiento con  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_6$ , seguida por un doble doblete a 7.59 ppm que se asigna a  $\text{H}_3$  y que presenta unas constantes de acoplamiento de 8.0 y 1.1 Hz con  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$ , respectivamente. Finalmente, se obtiene el multiplete correspondiente a  $\text{H}_5$  a un desplazamiento de 7.34 ppm.

Por otra parte, el espectro presenta dos singletes a campo alto: uno a 3.13 ppm, asignado al grupo metilo del  $\text{C}_8$ , y otro a 1.62 ppm, debido al del  $\text{C}_7$ , cuyos protones se encuentran menos desapantallados.



**Figura 29.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando C.

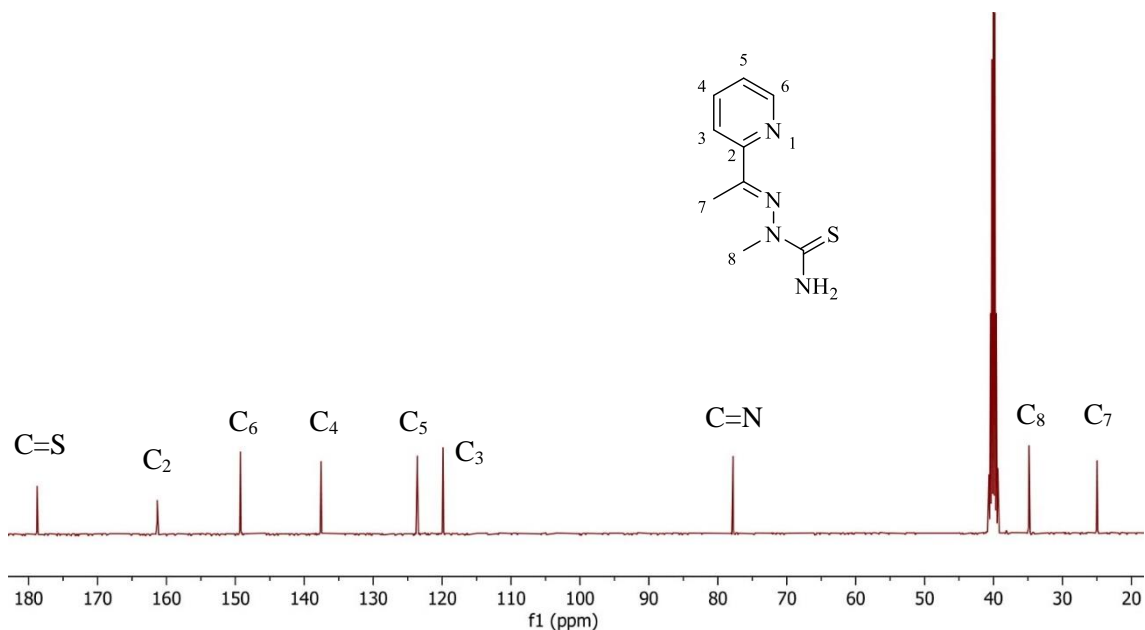


**Figura 30.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando C.

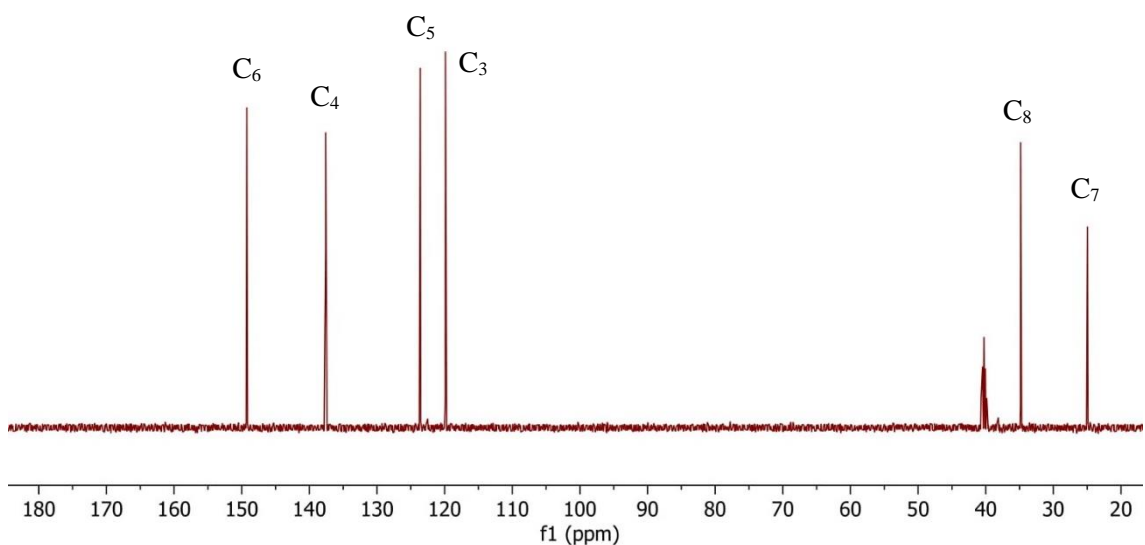
En el espectro de **RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  se observa una señal a 77.80 ppm que asignamos al carbono del grupo azometino ( $\text{C}=\text{N}$ ). Dicha posición no es habitual para este tipo de átomos de carbono y debe estar relacionada con la ausencia del hidrógeno NH, aunque hasta el momento no hemos podido encontrar una explicación aceptable.

Las otras señales debidas a los carbonos cuaternarios C=S y C<sub>2</sub>, identificadas también gracias al DEPT-135 (*Figura 32*), aparecen a 178.77 y 161.33 ppm, respectivamente. Estas vienen seguidas por las señales de los carbonos fenílicos C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>3</sub>, cuyas asignaciones se muestran en la *Figura 31*.

Por último, observamos dos señales a campo alto correspondientes a los dos grupos metilo del ligando: C<sub>8</sub> a 34.85 ppm y C<sub>7</sub> a 24.97 ppm.



*Figura 31. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} del ligando C.*

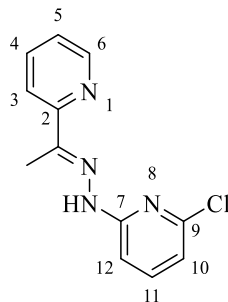


*Figura 32. Espectro DEPT-135 del ligando C.*

## 4.2.4. ESTUDIO DEL LIGANDO D Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS

### 4.2.4.1. ESTUDIO DEL LIGANDO D

El ligando **D** se ha sintetizado mediante condensación de 2-cloro-6-hidrazinopiridina y 2-acetilpiridina en etanol a temperatura ambiente y con catálisis ácida.



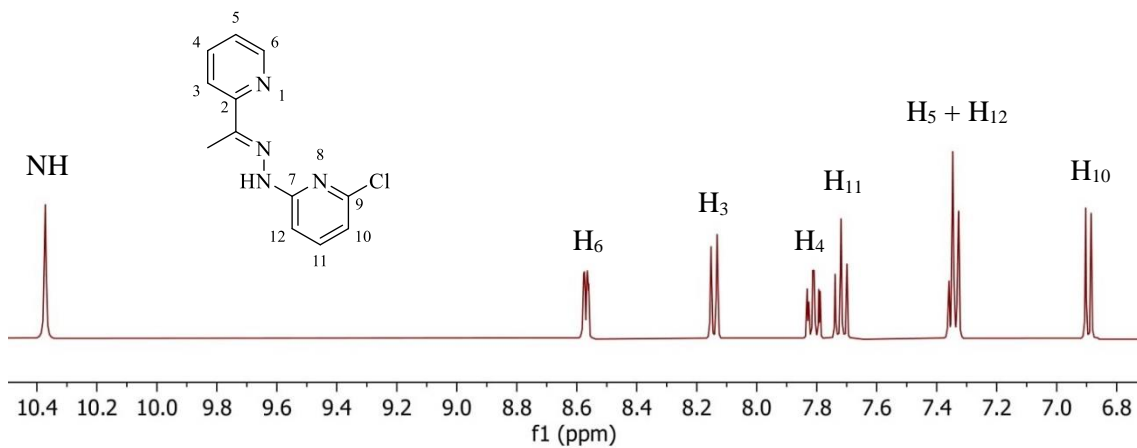
**D**

El espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  muestra un singlete a 10.37 ppm correspondiente al NH de la hidrazona. Entre 8.6 y 6.8 ppm aparecen las señales debidas a los anillos de piridina (**Figura 33**).

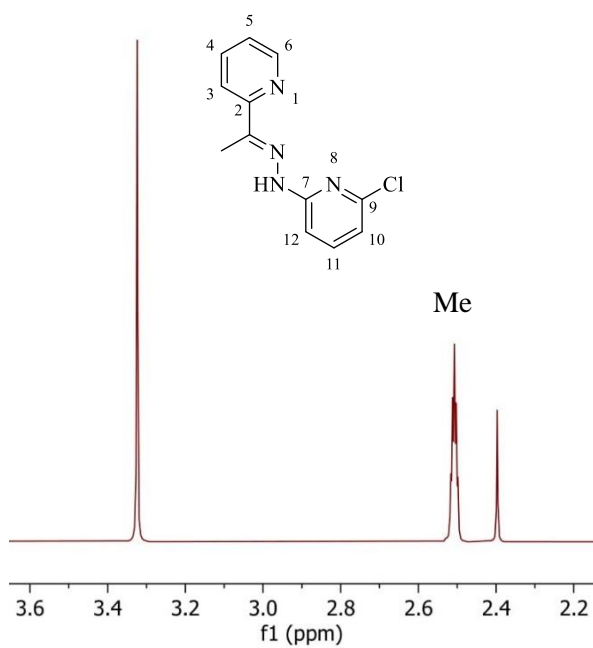
El protón  $\text{H}_6$  origina un multiplete a 8.57 ppm por acoplamiento con  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$ , seguido por un doble triplete a 8.14 ppm asignado a  $\text{H}_3$ , que presenta unas constantes de acoplamiento con  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$  de 8.2 y 1.1 Hz, respectivamente. A campo más alto, el protón  $\text{H}_4$  da lugar a un multiplete a 7.81 ppm, mientras que la señal de  $\text{H}_{11}$ , a 7.72 ppm, se observa como un triplete debido al acoplamiento con  $\text{H}_{10}$  y  $\text{H}_{12}$ .

Por otra parte, se obtiene un multiplete centrado a 7.34 ppm que integra por los protones  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_{12}$ . La señal de  $\text{H}_{10}$ , que se encuentran ligeramente más apantallado, aparece como doble doblete con unas constantes de acoplamiento de 7.6 y 0.7 Hz con  $\text{H}_{11}$  y  $\text{H}_{12}$ , respectivamente.

En la región alifática, encontramos un singlete que integra por los tres protones del grupo metilo (**Figura 34**).



**Figura 33.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando D.

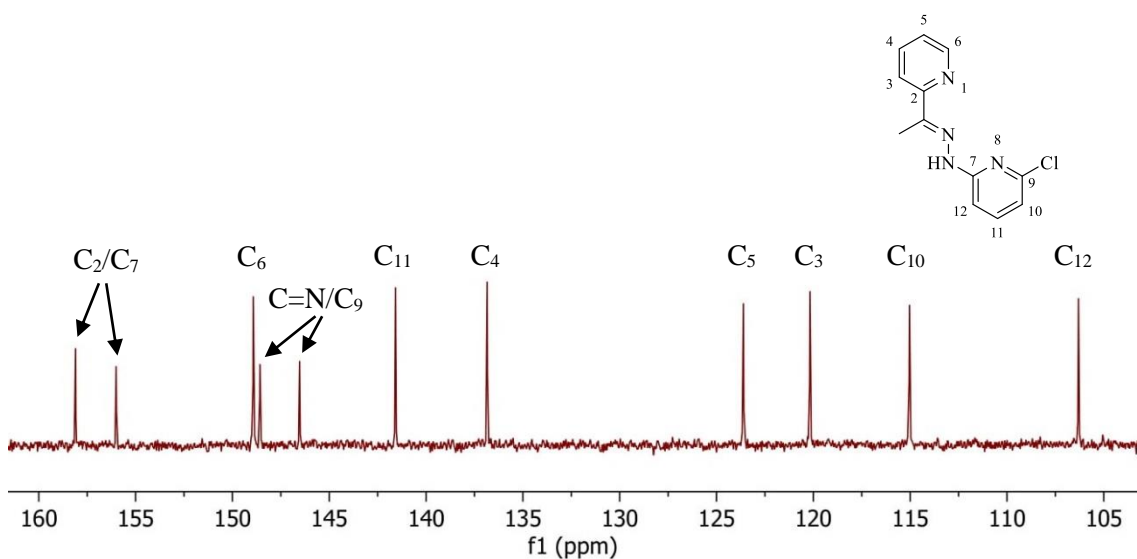


**Figura 34.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando D.

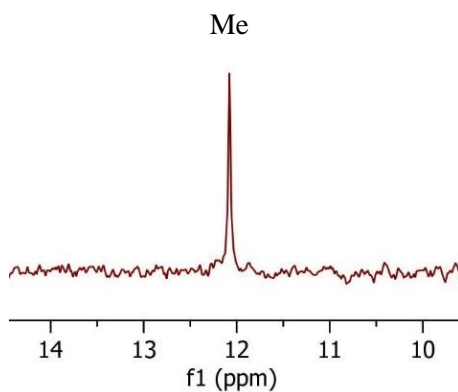
En el espectro de **RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$** , las señales debidas a los carbonos cuaternarios  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_7$  aparecen entre 158.10 y 156.00 ppm, mientras que  $\text{C}_9$  y el carbono imínico ( $\text{C}=\text{N}$ ) lo hacen entre 148.58 y 146.53 ppm, respectivamente.

Los carbonos terciarios  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{11}$  y  $\text{C}_4$ , los más desapantallados debido a su posición en el anillo de piridina, aparecen a 148.92, 141.58 y 136.84 ppm, respectivamente. El resto de señales se obtienen a campo más alto, entre 123.61 y 106.31 ppm (**Figura 35**).

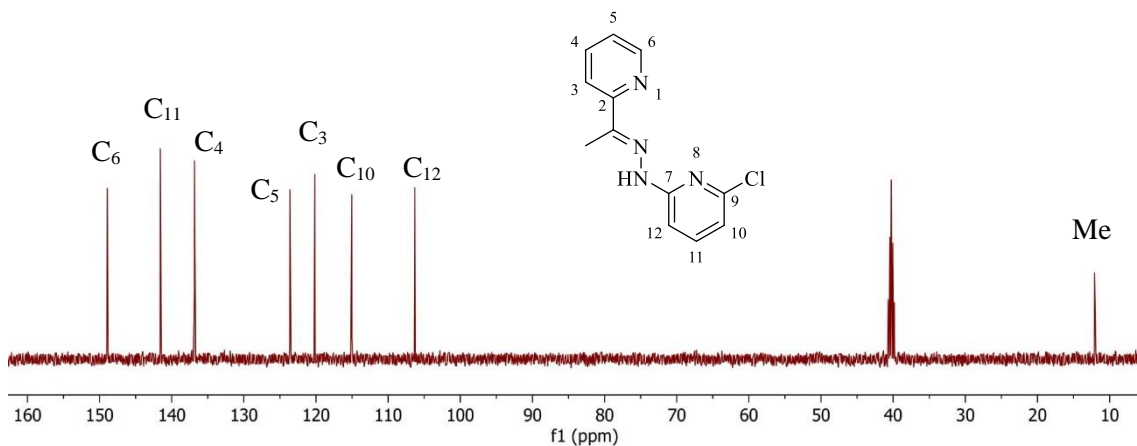
A campo alto, se observa la señal correspondiente al grupo metilo a 12.08 ppm (**Figura 36**).



**Figura 35.** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del ligando D.

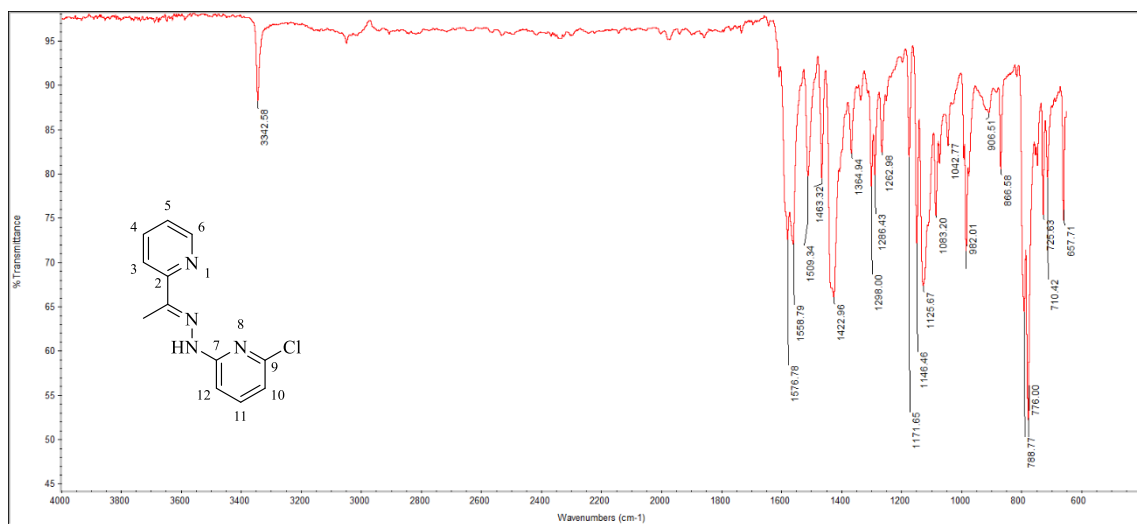


**Figura 36.** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  del ligando D.



**Figura 37.** Espectro DEPT-135 del ligando D.

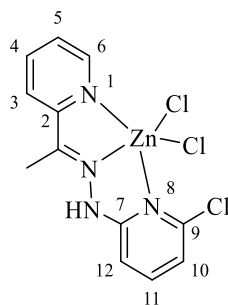
La espectroscopía de **IR** (**Figura 38**) corrobora la formación del ligando hidrazona dada la presencia de una banda a  $1576.8\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Además, se observa una segunda más débil a  $3342.6\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración  $\nu(\text{NH})$ .



**Figura 38.** Espectro de IR del ligando D.

#### 4.2.4.2. ESTUDIO DEL COMPLEJO D1

El complejo **D1** se obtiene por reacción a reflujo del ligando **D** y cloruro de zinc.



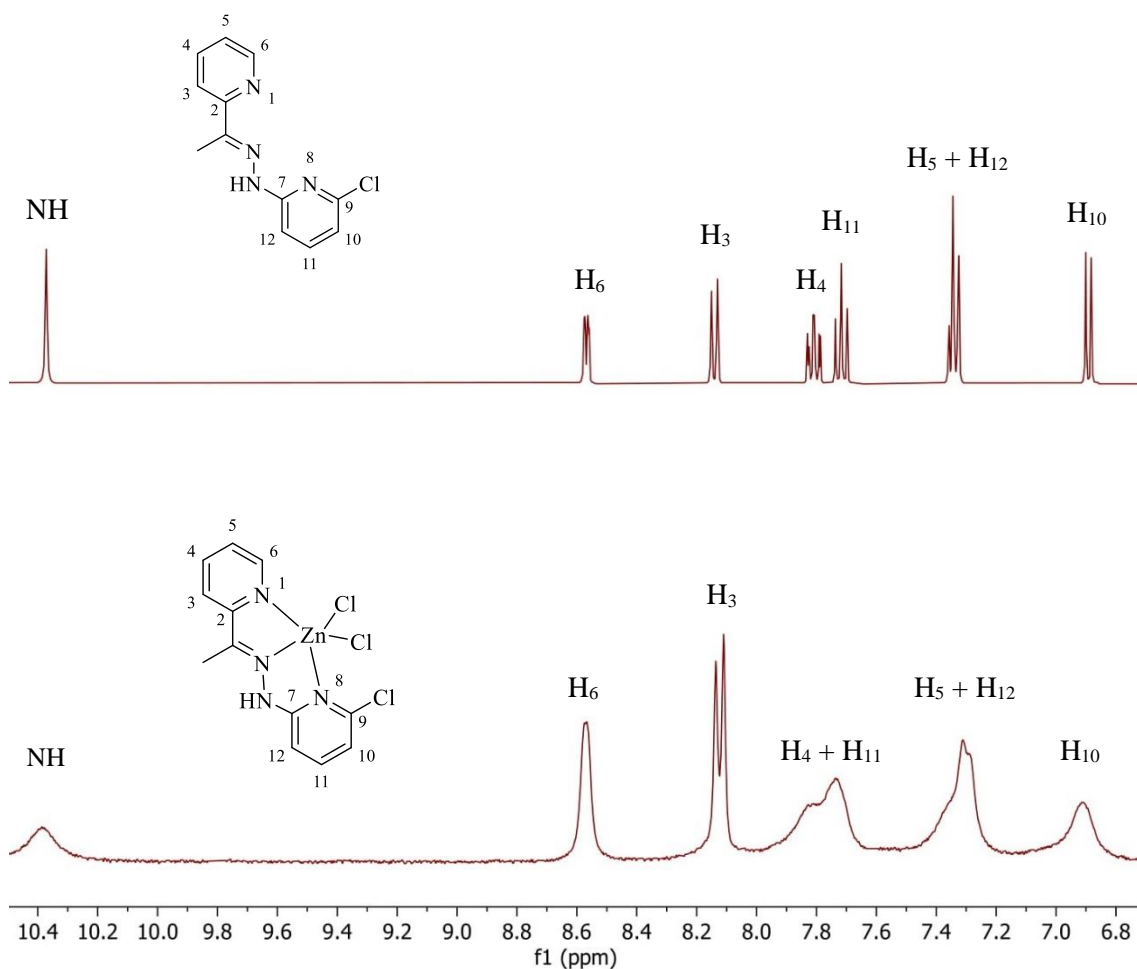
**D1**

El espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  (*Figura 39*) presenta señales anchas y poco definidas, lo que sugiere una unión lábil entre el ligando y el átomo de zinc en las condiciones en las que se ha realizado el espectro. Por otra parte, observamos que se mantiene la señal correspondiente al protón NH, aunque desplazada ligeramente a 10.38 ppm en este espectro, confirmándose así que la hidrazona se coordina al metal en su forma protonada.

Los protones de los anillos de piridina originan en su mayoría señales anchas que aparecen ligeramente desplazadas a campo bajo respecto a las del ligando libre, entre 0.1 y 0.3 ppm. Así, la señal de  $\text{H}_6$  aparece a 8.56 ppm, seguida por  $\text{H}_3$  como un doblete por su acoplamiento con  $\text{H}_4$ . Los protones  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_{11}$  dan lugar a única señal centrada a 7.79 ppm, al igual que  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_{12}$ , a 7.32 ppm.

En la región alifática se observa la señal del grupo metilo a 2.42 ppm, desplazada 0.2 ppm a campo bajo respecto al espectro del ligando **D**.

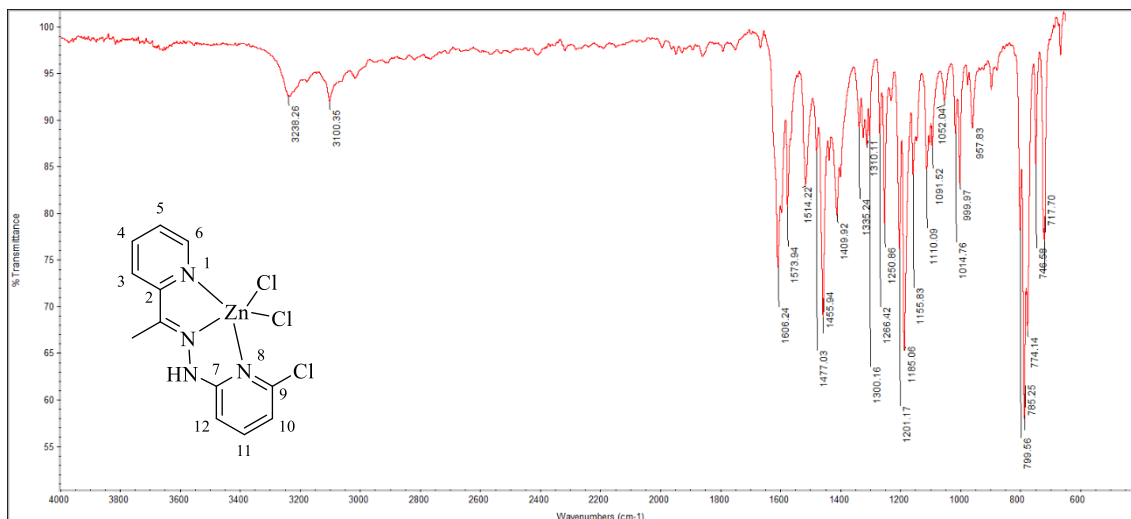




**Figura 39.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando D y el complejo D1.

El espectro de **IR** (**Figura 40**) muestra la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1606.2\text{ cm}^{-1}$ , lo que supone un desplazamiento de  $29.4\text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda superiores respecto a la hidrazona libre. Este resultado no concuerda con lo esperado, ya que debería observarse una disminución en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  como resultado del debilitamiento del enlace C-N tras la coordinación al metal.

Por otro lado, observamos una banda poco intensa debida a la vibración  $\nu(\text{NH})$  a  $3238.3\text{ cm}^{-1}$ , desplazada en torno a  $100\text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda más bajos.

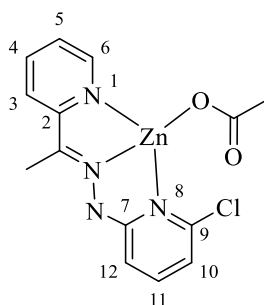


**Figura 40.** Espectro de IR del complejo **D1**.

Finalmente, atendiendo a la **conductividad molar** obtenida ( $8.30 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ), podemos concluir que el compuesto **D1** no se comporta como un electrolito en disolución.

#### 4.2.4.3. ESTUDIO DEL COMPLEJO **D2**

El complejo **D2** se obtiene por reacción del ligando **D** y acetato de zinc dihidratado mediante calentamiento a reflujo en etanol.



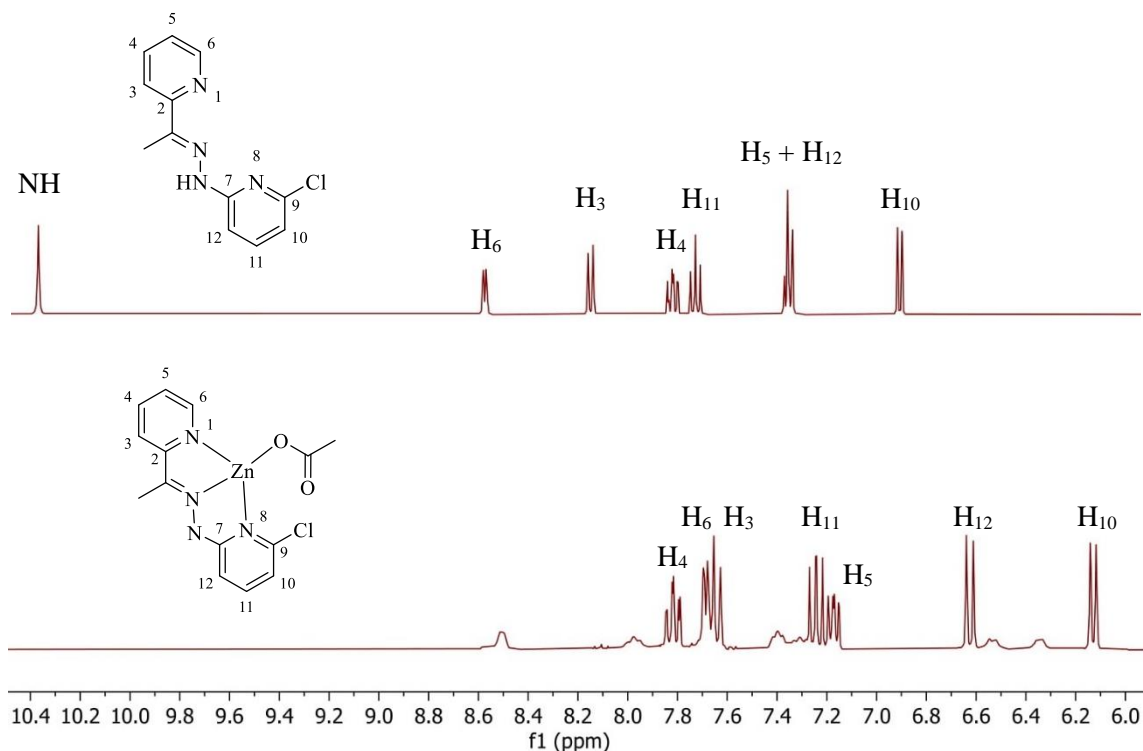
**D2**

En el espectro de **RMN de  $^1\text{H}$**  (*Figura 41*) se pueden observar importantes desplazamientos en las señales de los protones fenílicos respecto a su posición en la hidrazona libre, así como la desaparición de la señal del NH, lo que confirma la obtención del complejo en su forma desprotonada.

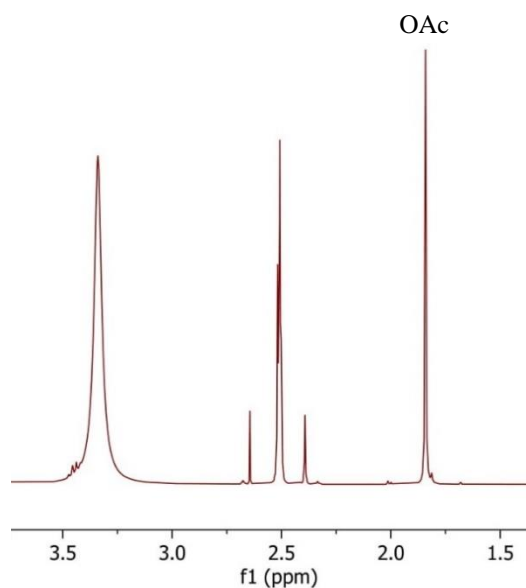
La señal asignada a  $\text{H}_6$  aparece muy desplazada a campo alto, 0.88 ppm respecto al ligando, al igual que  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_{11}$ , aunque en menor medida. Por el contrario, el protón  $\text{H}_4$  da lugar a un triple doblete a 7.82 ppm, prácticamente en la misma posición.

En cuanto a los protones  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_{12}$ , que en la hidrazona originaban un único multiplete centrado a 7.34 ppm, se observa un desplazamiento a campo bajo de la señal correspondiente a  $\text{H}_5$  de 0.17 ppm, mientras que  $\text{H}_{12}$  se desplaza 0.71 ppm a campo alto. El protón  $\text{H}_{10}$  sufre también un considerable desplazamiento a campo alto de 0.76 ppm como resultado de la coordinación al zinc.

En la región alifática del espectro, encontramos un singlete a 1.84 ppm correspondiente al acetato, mientras que la señal del grupo metilo podría estar ocluida por la del disolvente (*Figura 42*).



**Figura 41.** Espectros parciales de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **D** y el complejo **D2**.



**Figura 42.** Espectro parcial de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo D2.

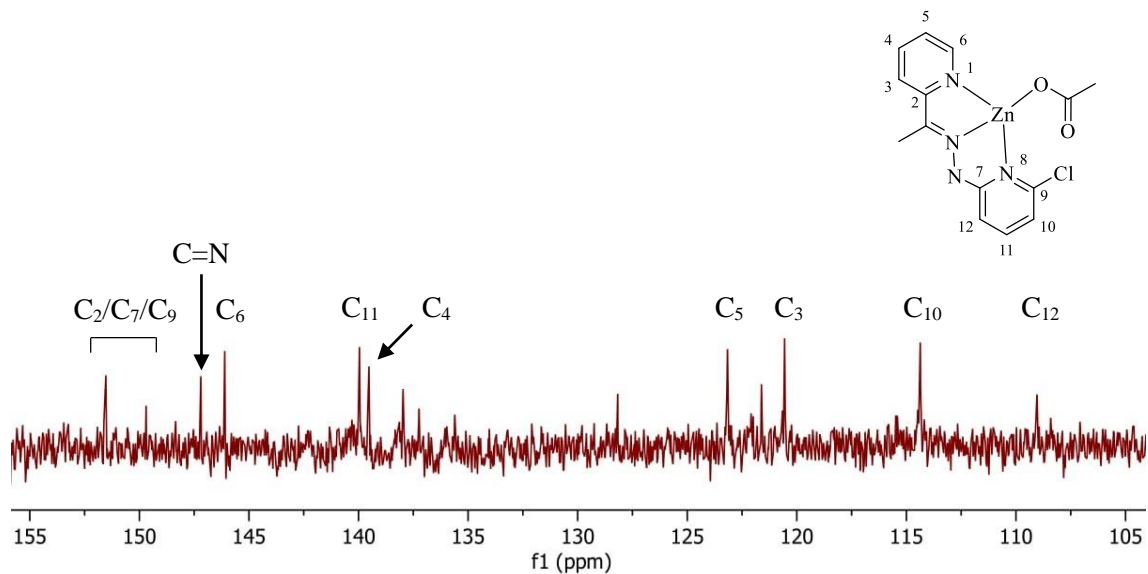
Al igual que en el caso de los complejos **A1** y **A2**, observamos que el espectro de **D2** muestra señales mucho más definidas que el de **D1**. Esto podría corroborar que la desprotonación está relacionada con una menor labilidad en la unión del ligando al átomo de zinc.

En cuanto al espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  (**Figura 43**), debe tenerse en cuenta que, debido a la baja concentración del producto, la asignación de señales es tentativa.

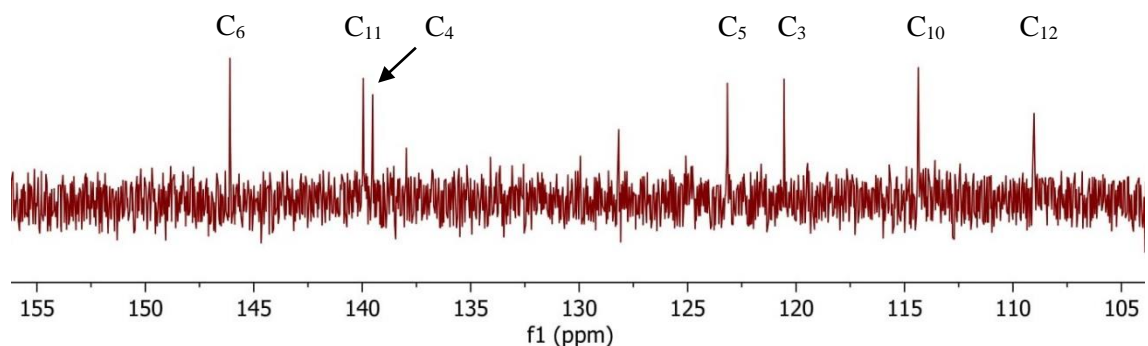
Con apoyo del espectro de DEPT-135 (**Figura 44**) se han identificado y asignado las señales de los carbonos cuaternarios, entre ellas la correspondiente al grupo imino ( $\text{C}=\text{N}$ ) a 147.20 ppm. Esto supone un ligero desplazamiento a campo bajo respecto a su posición en la hidrazona libre, tal y como cabría esperar dada la disminución en la densidad electrónica tras su coordinación al metal.

Por otra parte, las señales de los carbonos  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_7$ , que aparecen entre 151.53 y 149.70 ppm, muestran un desplazamiento en torno a 6.5 ppm a campo alto, al igual que la señal de  $\text{C}_6$ , que aparece desplazada 2.81 ppm con respecto al ligando libre. Estos resultados no siguen la tendencia esperada, ya que, como consecuencia de la coordinación a través del nitrógeno de la piridina, se produciría un desapantallamiento de los carbonos adyacentes a este y el consiguiente desplazamiento a campo alto.

El resto de señales aromáticas presentan también ligeros desplazamientos: C<sub>11</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>10</sub> a campo alto y C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>12</sub> a campo bajo.



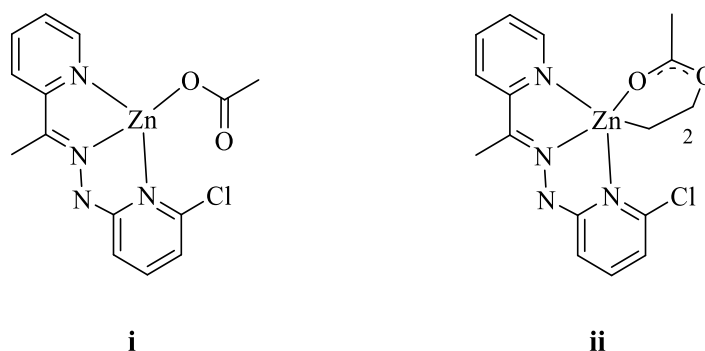
**Figura 43.** Espectro parcial de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del complejo D2.



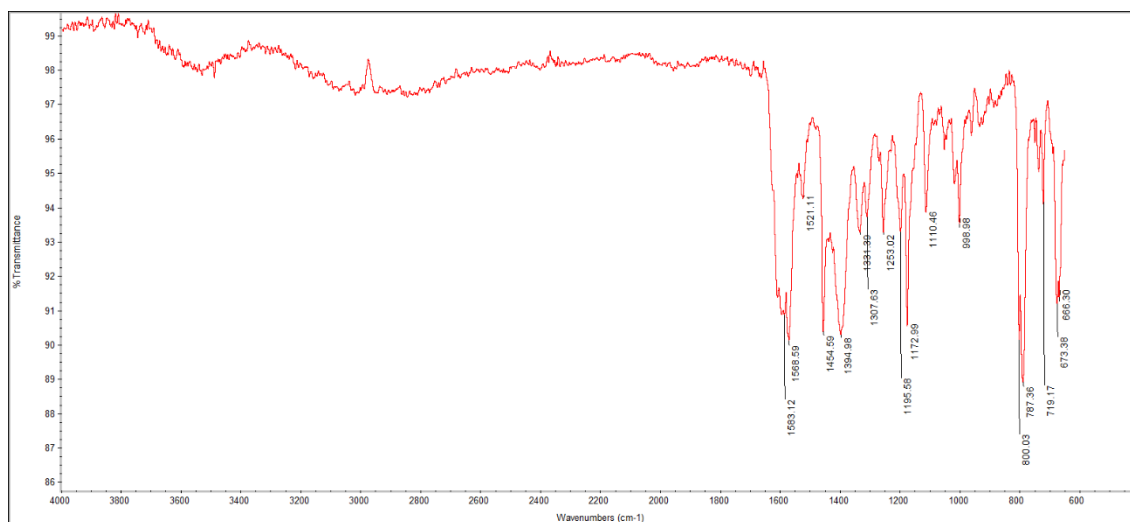
**Figura 44.** Espectro DEPT-135 del complejo D2.

En su espectro de **IR** (**Figura 45**) la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparece a  $1568.6\text{ cm}^{-1}$ , de forma que sufre un desplazamiento de  $8.2\text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda más bajos respecto a su posición en la hidrazona libre. Esta disminución en la frecuencia de vibración es consecuencia del debilitamiento del enlace C-N tras la coordinación al átomo de zinc. Además, la desaparición de la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{NH})$ , presente en el espectro del ligando **D**, confirma su desprotonación.

Por otra parte, se observan dos bandas a  $1583.1$  y  $1395.0$   $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , respectivamente. La diferencia en la posición de estas bandas,  $188$   $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra en una situación intermedia entre la esperada para ligandos acetato terminales ( $>200$   $\text{cm}^{-1}$ ) y puente ( $140$ - $170$   $\text{cm}^{-1}$ ), por lo que son posibles dos formulaciones: una mononuclear, con el acetato como ligando terminal (**i**), o una dinuclear, con dos ligandos acetato actuando como puentes (**ii**).



Los datos espectroscópicos y de conductividad no permiten diferenciar entre ambas formulaciones, por lo que, al no haber podido realizar un espectro de masas, no es posible discernir el modo de coordinación del ligando en este caso.

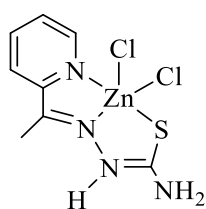


**Figura 45.** Espectro de IR del complejo D2.

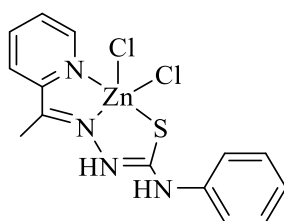
Por último, gracias a la medida de **conductividad molar**, en la que se obtuvo un valor de  $1.32$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , podemos concluir que el compuesto **D2** no se comporta como un electrolito en disolución.

## CONCLUSIONES

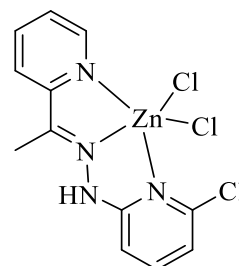
- La reacción de condensación entre 2-acetilpiridina y tiosemicarbazida, 4-feniltiosemicarbazida o 2-metil-3-tiosemicarbazida, mediante calentamiento a reflujo en etanol y con catálisis ácida, condujo a la obtención de los ligandos tiosemicarbazona **A**, **B** y **C**, respectivamente.
- El ligando hidrazona **D** se obtuvo por condensación de 2-acetilpiridina con 2-cloro-6-hidrazinopiridina en etanol a temperatura ambiente y con catálisis ácida.
- El tratamiento de los ligandos **A**, **B** y **D** con cloruro de zinc dio lugar a los compuestos de coordinación **A1**, **B1** y **D1**, en los que los ligandos se coordinan al zinc en su forma neutra y actúan como tridentados [N,N,S] (**A1**, **B1**) o [N,N,N] (**D1**). Además, en todos ellos, dos posiciones de coordinación adicionales están ocupadas por ligandos cloruro.



**A1**

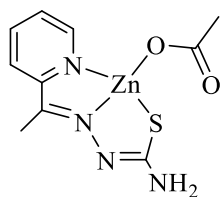


**B1**

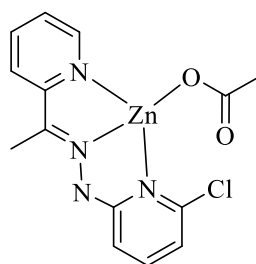


**D1**

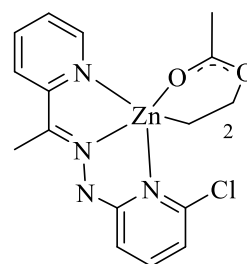
- La reacción de los ligandos **A** y **D** con acetato de zinc dihidratado condujo a la formación de los complejos **A2** y **D2**, donde los ligandos actúan también como agentes quelatantes tridentados. Sin embargo, en este caso, ambos se coordinan al metal en su forma desprotonada. En el complejo **A2**, un ligando acetato monodentado completa la esfera de coordinación del zinc, mientras que en el caso de **D2**, no se ha podido determinar si la estructura es mononuclear, con un único ligando acetato terminal, o dinuclear, con dos ligandos acetato actuando como bidentados puente.



**A2**



**D2**

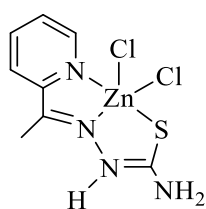


- Por otra parte, se ha observado que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **A1** y **D1** muestran señales anchas y poco definidas, al contrario de lo que ocurre en los espectros de **A2** y **D2**. Esto podría indicar que la desprotonación disminuye considerablemente la labilidad de la unión M-L.

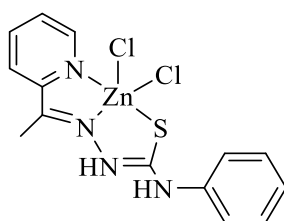


## CONCLUSIÓNS

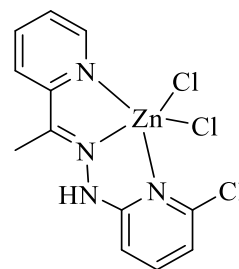
- A reacción de condensación entre 2-acetilpiridina e tiosemicarbazida, 4-feniltiosemicarbazida ou 2-metil-3-tiosemicarbazida, mediante quentamento a refluxo en etanol e con catálise ácida, conduciu á obtención dos ligandos tiosemicarbazona **A**, **B** e **C**, respectivamente.
- O ligando hidrazona **D** obtívose por condensación de 2-acetilpiridina con 2-cloro-6-hidrazinopiridina en etanol a temperatura ambiente e con catálise ácida.
- O tratamento dos ligandos **A**, **B** e **D** con cloruro de zinc deu lugar aos compostos de coordinación **A1**, **B1** e **D1**, nos que os ligandos se coordinan ao zinc na súa forma neutra e actúan como tridentados [N,N,S] (**A1**, **B1**) ou [N,N,N] (**D1**). Ademais, en todos eles, dúas posicións de coordinación adicionais están ocupadas por ligandos cloruro.



**A1**

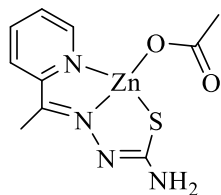


**B1**

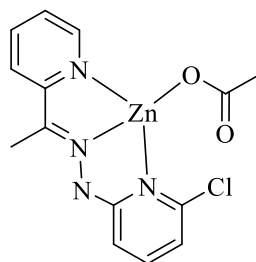


**D1**

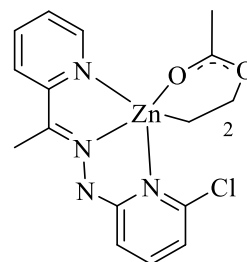
- A reacción dos ligandos **A** e **D** con acetato de zinc dihidratado conduciu á formación dos complexos **A2** e **D2**, onde os ligandos actúan tamén como axentes quelatantes tridentados. Non obstante, neste caso, ambos se coordinan ao metal na súa forma desprotonada. No complexo **A2**, un ligando acetato monodentado completa a esfera de coordinación do zinc, mentres que no caso de **D2**, non se puido discernir se se trata dunha especie mononuclear, cun único ligando acetato terminal, ou dunha especie dinuclear, con dous ligandos acetato actuando como bidentados ponte.



**A2**



**D1**

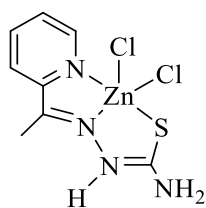


**D2**

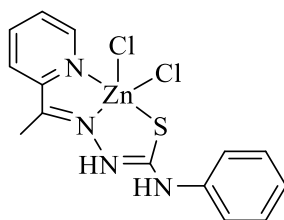
- Por outra parte, observouse que os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos **A1** e **D1** amosan sinais anchas e pouco definidas, ao contrario do que acontece nos espectros de **A2** e **D2**. Isto podería indicar que a desprotonación diminúe considerablemente a labilidade da unión M-L.

## CONCLUSIONS

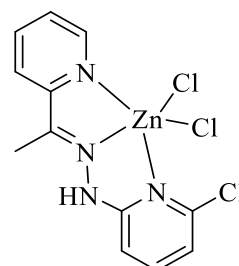
- The condensation reaction between 2-acetylpyridine and thiosemicarbazide, 4-phenylthiosemicarbazide or 2-methyl-3-thiosemicarbazide, by heating under reflux in ethanol with acid catalysis, led to the formation of thiosemicarbazone ligands **A**, **B** and **C**, respectively.
- The hydrazone ligand **D** was synthesized by condensation reaction between 2-acetylpyridine and 2-chloro-6-hydrazinopyridine in ethanol at room temperature with acid catalysis.
- The treatment of ligands **A**, **B** and **D** with zinc chloride gave rise to coordination compounds **A1**, **B1** y **D1**. These ligands act as [N,N,S] (**A1**, **B1**) or [N,N,N] (**D1**) tridentate as they coordinate to zinc in their neutral form. Besides, in all of these complexes, two additional coordination positions are occupied by chloride ligands.



**A1**

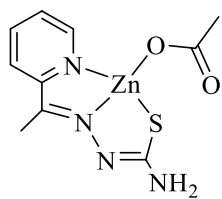


**B1**

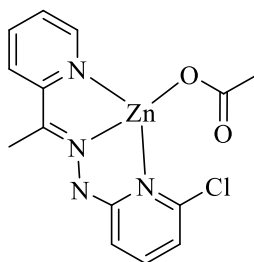


**D1**

- The reaction of ligands **A** and **D** with zinc acetate dihydrate led to the formation of complexes **A2** and **D2**, in which the ligands also act as tridentate chelating agents. Nevertheless, in this case, both coordinate to the metal in their deprotonated form. In the complex **A2**, a monodentate acetate ligand is occupying the fourth coordination position about the zinc atom. However, in the case of **D2**, it could not be determined whether it is a mononuclear species, with a single terminal acetate ligand, or a dinuclear one, with two acetates acting as bridging ligands.



**A2**



**D2**

- Furthermore, the  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes **A1** and **D1** show wide and poorly defined signals, unlike **A2** and **D2** spectra. This could indicate that deprotonation decreases considerably the lability of the M-L bond.