



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Complejos de Ni(II) y Ag(I) con la tiosemicarbazona derivada del 6-amino-1,3- dimetil-5-formiluracilo

Alumno: María Dolores Sánchez Ariza

Julio, 2019



UNIVERSIDAD DE JAÉN

UNIVERSIDAD DE JAÉN
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

GRADO EN QUÍMICA
Trabajo Fin de Grado

Complejos de Ni(II) y Ag(I) con la tiosemicarbazona derivada del 6-amino-1,3- dimetil-5-formiluracilo

María Dolores Sánchez Ariza

Julio, 2019

ÍNDICE

RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. Aspectos más relevantes sobre las tiosemicarbazonas	6
1.2. Características generales	6
1.3. Actividad biológica	8
<i>1.3.1. Actividad antituberculosa</i>	<i>8</i>
<i>1.3.2. Actividad antivírica</i>	<i>9</i>
<i>1.3.3. Actividad antimicrobiana</i>	<i>10</i>
<i>1.3.4. Actividad antitumoral.....</i>	<i>10</i>
<i>1.3.5. Otras aplicaciones.....</i>	<i>11</i>
1.4. Estudios estructurales de complejos con ligandos derivados de las tiosemicarbazonas	11
<i>1.4.1. Complejos metálicos con derivados de la tiosemicarbazona del ácido pirúvico.....</i>	<i>12</i>
<i>1.4.2. Complejos metálicos con derivados de la butanona-tiosemicarbazona.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.3. Complejos metálicos con derivados de la piridilcetona-tiosemicarbazona.....</i>	<i>13</i>
2. OBJETIVOS.....	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
3.1. Reactivos empleados.....	16
3.2. Instrumentación utilizada	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1. Síntesis y caracterización estructural de la hidrazona derivada del 6-amino-1,3-dimetil-5-formiluracilo, H₂TSDO	19

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos de níquel y plata obtenidos a partir del ligando H₂TSDO.	26
4.2.1. Estudio del complejo de Ni(II): [Ni(HTSDO(PPh ₃)]NO ₃	26
4.2.2. Estudio del complejo de Ag(I): Ag(H ₂ TSDO)NO ₃	33
5. CONCLUSIONES.....	41
6. BIBLIOGRAFÍA.....	43

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en el estudio, síntesis y caracterización de los complejos de Ag(I) y Ni(II) con la tiosemicarbazona derivada del 6-amino-1,3-dimetil-5-formiluracilo (H₂TSDO) en presencia de trifenilfosfina.

La caracterización ha incluido análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, medidas de conductividad, susceptibilidad magnética y difracción de rayos X.

ABSTRACT

In the present work, the synthesis and structural characterization of Ni(II) and Ag(I) complexes with the thiosemicarbazone derived from 6-amino-1,3-dimethyl-5-formyluracil (H₂TSDO) in the presence of triphenylphosphine are reported.

The characterization has included elemental analysis, mass spectrometry, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, conductivity measurements, magnetic susceptibility and single-crystal X-ray diffraction methods.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Aspectos más relevantes sobre las tiosemicarbazonas.

Las tiosemicarbazonas son un gran grupo de compuestos orgánicos cuyas actividades biológicas están en función del aldehído o cetona y han sido ampliamente estudiadas debido a su actividad biológica.

Estos ligandos son planos, mononegativos y se coordinan al metal de una manera tridentada. También hay una considerable deslocalización electrónica entre el heterociclo y la cadena de tiosemicarbazona que produce un cambio en las propiedades reductoras de la misma [13]. Los complejos de coordinación de estas tiosemicarbazonas pueden ser más o menos activos que las propias tiosemicarbazonas libres.

1.2. Características generales.

La estructura general que presentan las tiosemicarbazonas es la siguiente:

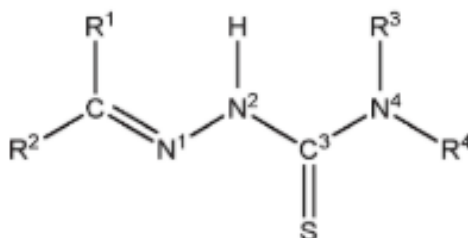


Figura 1. Estructura general de las tiosemicarbazonas.

Como se puede observar en la estructura correspondiente a la Fig.1, característica de las tiosemicarbazonas, no puede haber libre rotación debido a que la cadena muestra cierto grado de deslocalización electrónica.

Una de las principales características de las tiosemicarbazonas es la existencia de tautomería tiol-tiona, tal como podemos ver a continuación, en la Fig.2:

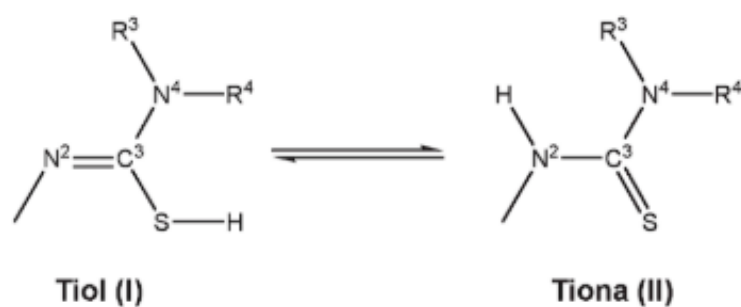


Figura 2. Tautomería tiol-tiona.

En dichos compuestos, la importancia de formas aniónicas es fundamental, debido a que la gran mayoría tienen la capacidad de formar complejos metálicos en presencia de disolución alcalina y pueden disolverse en álcalis.

Con algunos límites y debido a la deslocalización de carga que presentan las tiosemicarbazonas, estas se pueden considerar como sistemas planos, como se puede apreciar en la Fig.3:

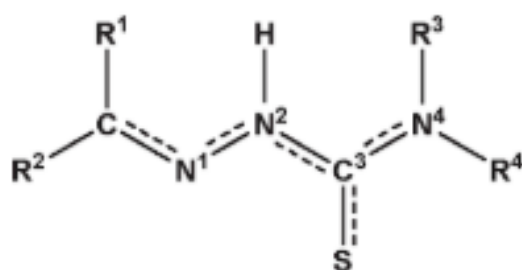


Figura 3. Deslocalización de carga en la tiosemicarbazona.

Las tiosemicarbazonas que poseen heterociclos tienen una gran importancia biológica, en especial las orto sustituidas. Cabe destacar la piridina y la isoquinolina, ya que debido a su relación estructura-actividad son los dos sistemas de heterociclos que más se han estudiado.

La reacción que tiene lugar para la formación de las tiosemicarbazonas ocurre de forma similar a las de las bases de Schiff y se puede observar a continuación en la Fig.4:

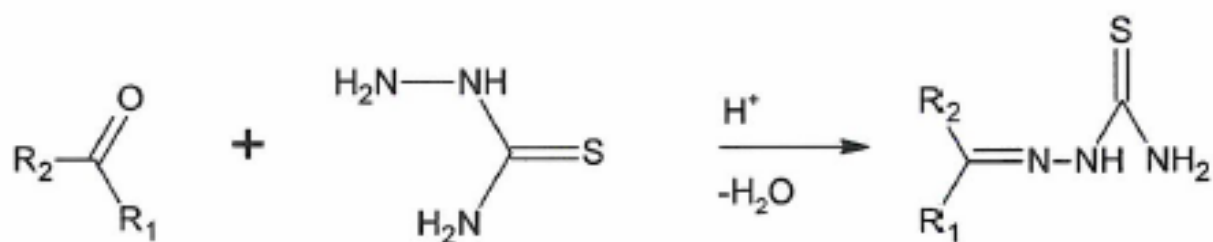


Figura 4.Reacción de obtención de las tiosemicarbazonas.

1.3. Actividad biológica.

Las propiedades biológicas de las tiosemicarbazonas pueden sufrir grandes cambios cuando pasan a formar parte de los compuestos de coordinación, es decir, se ha comprobado que las tiosemicarbazonas pueden activarse cuando se complejan al ión metálico, estando anteriormente inactivas. Además, hay tiosemicabazonas con una alta toxicidad, que al unirse a ciertos metales pueden perder en gran medida sus efectos nocivos.

Como consecuencia de la presencia de anillos heterocíclicos, las tiosemicarbazonas han demostrado tener una gran variedad de aplicaciones, como actividad antituberculosa, antitumoral, antiviral, antibacteriana y antifúngica. Todo esto se ha comprobado a través de estudios sobre dicha actividad.

A continuación pasamos a describir brevemente las diversas actividades biológicas de las tiosemicarbazonas.

1.3.1. Actividad antituberculosa.

A través de estos estudios se llegó a la conclusión de que las más empleadas son las derivadas del p-acetamidobenzaldehído, comúnmente llamadas tiacetazonas (Fig.5). Dichos compuestos se utilizaron como agente antimicrobial para combatir la tuberculosis.

Posteriormente se descubrió que las terapias que se utilizaban con este tipo de tiosemicarbazonas presentaban una serie de inconvenientes, como son,

la anemia hemolítica, edema cerebral, disfunciones hepáticas, erupciones cutáneas, así como una rápida resistencia a los fármacos por parte del microorganismo.

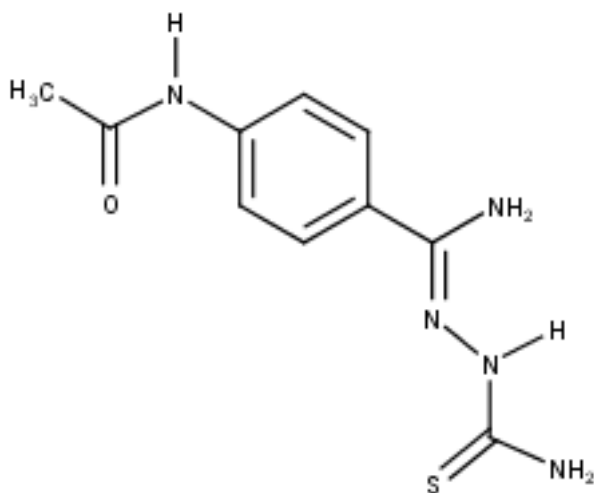


Figura 5. Estructura de la tiacetazona.

1.3.2. Actividad antivírica.

Las propiedades antivíricas suelen asociarse principalmente a dos motivos: a la capacidad que tienen las tiosemicarbazonas para refrenar la Ribonucleósido Difosfato Reductasa, conocida como RDR, aunque también se puede deber a la inhibición de otras enzimas, donde se cohibe la ADN polimerasa dependiente de ARN [9].

Se han realizado estudios sobre la actividad de las tiosemicarbazonas con respecto a retrovirus, de tal forma que se sometió a la isatin β -tiosemicarbazona a una serie de modificaciones sistemáticas con el fin de desarrollar fármacos que contengan propiedades contra el SIDA [19,2], mostrando algunos de estos compuestos un alto índice terapéutico y siendo efectivos contra el retrovirus.

1.3.3. Actividad antimicrobiana.

La tiacetazona, como se había mencionado anteriormente, presenta actividad biológica frente a una gran cantidad de microorganismos. Un ejemplo de ello es el derivado con p-acetamidobenzaldehído, el cual ha sido utilizado frente al microorganismo que es causante de la lepra, que presenta una actividad semejante a la que se ha observado para el tratamiento contra la tuberculosis.

Para frenar el crecimiento de numerosas bacterias que son perjudiciales para el ser humano se ha puesto en práctica la actividad antibacteriana de una serie de tiosemicarbazonas, así como sus complejos metálicos. Muchas de estas presentan resistencia a medicamentos como son la penicilina. La actividad antibacteriana de estos compuestos se puede ver favorecida debido a la formación de complejos plano-cuadrados diamagnéticos con un ligando débil y a la disustitución presente sobre el nitrógeno tioamida [11]. Se ha comprobado que el anillo del heterociclo que se encuentra presente es de piridina.

1.3.4. Actividad antitumoral.

French y Blanz se encargaron de llevar a cabo estudios sistemáticos sobre la actividad que presenta la 2-formil tiosemicarbazonas en presencia de diversos anillos heterociclos, mostrando de esta manera que la cadena lateral de la tiosemicarbazona debe estar adyacente al N-heterocíclico y que un ligando tridentado NNS conjugado es imprescindible para que muestre actividad anticancerígena frente a una gran variedad de células tumorales.

Las tiosemicarbazonas heterocíclicas constan de una actividad que permite bloquear la síntesis de ADN en las células para refrenar la enzima ribonucleósido difosfato reductasa, llamada comúnmente RDR, de tal forma que quelata a un ion de hierro necesario para que se produzca la actividad enzimática.

Sin embargo, no podemos garantizar que el único medio utilizado para detener la actividad antitumoral de las tiosemicarbazonas sea la inhibición del RDR, debido a que distintas tiosemicarbazonas heterocíclicas han mostrado tener la capacidad para modificar la actividad de otras enzimas.

Se puede interpretar la acción antitumoral de diversos complejos metálicos con las tiosemicarbazonas a través de los siguientes mecanismos de reacción:

- A través de la coordinación de la tiosemicarbazona al hierro (II) se consigue inhibir la ribonucleótido reductasa. Con este mecanismo se consigue liberar una molécula de tiosemicarbazona que presenta una estereoisomería apropiada para impedir el centro activo de la RDR.
- Formación del 2-amino-1,3,4-tiadiazol como consecuencia de la reducción del metal a partir de la oxidación de la tiosemicarbazona. Los complejos de Cu(II) y Co(II) son los que presentan mayor citotoxicidad, lo que concuerda perfectamente con este mecanismo. De entrada, la oxidación de las tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos está más favorecida que la oxidación derivada de cetonas, ya que facilitan que se genere un ciclo.
- Interacción del complejo metálico, a través de un proceso redox, con el radical superóxido u otro radical importante a nivel celular. Se ha podido observar en algunos compuestos de Cu(II) acción dismutante sobre el radical superóxido, ya que este mecanismo permite explicar la mayor citotoxicidad de los complejos formados con este metal.

1.3.5. Otras aplicaciones.

En función de la capacidad que presenta para cambiar el ciclo celular e intervenir en procesos de síntesis y rotura de ADN, se ha verificado la actividad nucleasa in vitro de varias tiosemicarbazonas en plásmidos de ADN, induciendo la rotura de ADN [15,1].

Algunas de los usos más importantes de estas tiosemicarbazonas son sus propiedades fluorescentes de varios compuestos, por tanto, podría emplearse para conocer el reparto en células tumorales humanas [4].

1.4. Estudios estructurales de complejos con ligandos derivados de las tiosemicarbazonas.

Las tiosemicarbazonas presentan una gran riqueza estructural, tienen la capacidad de coordinarse a distintos metales, por lo que esto ha provocado que

se formen una gran variedad de complejos con distintos ligandos. A continuación se van a citar algunas de las más importantes.

1.4.1. Complejos metálicos con derivados de la tiosemicarbazona del ácido pirúvico.

Como se ha comentado anteriormente, hay una gran cantidad de complejos que se han coordinado con las tiosemicarbazonas, en especial con este derivado, debido a su gran capacidad coordinante.

Un claro ejemplo es el metil-piruvato-hidrazinopiruviltiosemicarbazona, del cual se ha resuelto la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{mpipt})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [5], que puede ser observado en la Fig.6. Un dato importante es que la tiosemicarbazona se coordina por medio del azufre y presenta un entorno distorsionado.

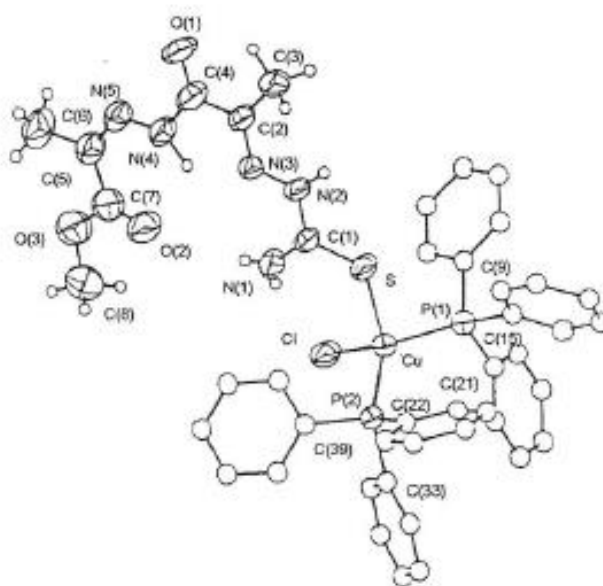


Figura 6. Unidad molecular del $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{mpipt})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

1.4.2. Complejos metálicos con derivados de la butanona-tiosemicarbazona.

En este tipo de complejos cabe destacar la importancia de la estructura de la butano-2,3-dioxima-3-tiosemicarbazona,(HBuotsc), la cual aparece en unidades diméricas por enlaces de hidrógeno de la oxina.

Si este ligando se une al paladio da lugar a la formación del siguiente complejo: $[\text{PdCl}(\text{Buotsc})]$ [10], observado en la Fig.7.

Dicho complejo se coordina con el azufre y con dos tipos de nitrógeno; el azometínico y el oxímico, y de esta forma adopta una disposición plano-cuadrada.

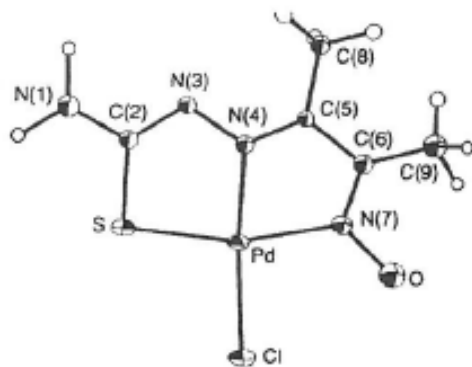


Figura 7.Estructura del $[\text{PdCl}(\text{Buotsc})]$.

1.4.3. Complejos metálicos con derivados de la piridilcetona-tiosemicarbazona.

Debido al estudio de derivados de 2-piridilcetona se ha conseguido resolver la estructura del ligando di-2-piridil-cetona-tiosemicarbazona y sus dos complejos: $[(\text{CuCl}(\text{D}))_2] \cdot 2\text{DMF}$ y el $[(\text{Cu}(\text{CN})(\text{D}))_2] \cdot 2\text{MeOH}$. El ligando es tetradentado a través del azufre, el nitrógeno azometínico y los dos nitrógenos de las piridinas, formándose dos pirámides cuadradas distorsionadas.

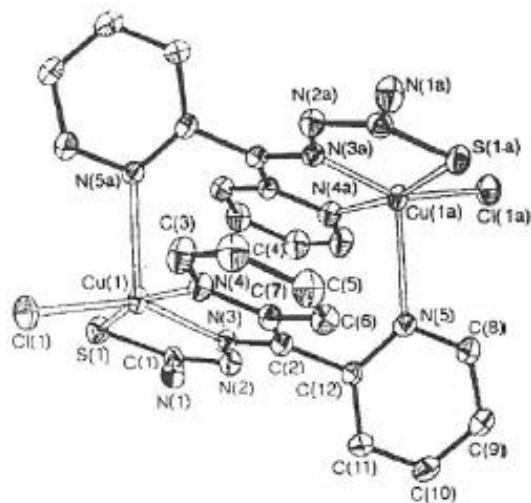


Figura 8. Vista en perspectiva de $[(\text{Cu}(\text{D})\text{Cl})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

-oOo-

2. OBJETIVOS.

En el reglamento del Trabajo de Fin de Grado de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén, (art. 7, Naturaleza del TFG) se recoge “El Trabajo Fin de Grado supone la realización por parte del alumnado de un proyecto, memoria o estudio en el que se integran y desarrollan contenidos formativos recibidos, y debe estar orientado a la aplicación de competencias asociadas al título del Grado”. En este sentido, tanto en la memoria de grado como en la guía docente de esta memoria, se recogen como resultados del aprendizaje.

- Capacidad de integrar creativamente sus conocimientos para resolver un problema químico real.
- Capacidad para estructurar una defensa sólida de los puntos de vista personales apoyándose en conocimientos científicos bien fundados.
- Destreza en la elaboración de informes científicos complejos, bien estructurados y redactados.

Atendiendo a toda la normativa citada anteriormente, se ha tenido presente en todo momento que el principal objetivo del Trabajo Fin de Grado es la formación del alumnado, es decir, instruirle tanto en el manejo experimental de técnicas de laboratorio como enseñarle a pensar como científico sobre un objeto de investigación real. Para conseguir estos fines y dentro del contexto descrito en la introducción se ha utilizado como pretexto un objeto de investigación, que ha consistido en la síntesis y estudio estructural de la tiosemicarbazona derivada del 6-amino-1,3-dimetil-5-formiluracilo (H_2TSDO) y dos complejos metálicos de la misma con $Ni(II)$ y $Ag(I)$.

-oOo-

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Reactivos empleados.

A continuación se va a exponer los reactivos y disolventes que se ha utilizado para la obtención del ligando y de los complejos que se han sintetizado:

Trifenilfosfina (98%)	-----Alfa Aesar
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(97%)	-----Riedel-de Haën
Tiosemicarbazida (99%)	-----Abdcr
AgNO ₃	-----Alfa Aesar
Ácido acético (100%)	-----VWR
Anhídrido acético	-----Panreac
Etanol	-----VWR
DMSO	-----VWR
Acetonitrilo (99.7%)	-----Panreac
N, N-Dimetilformamida (99%)	-----Panreac

3.2. Instrumentación utilizada.

La instrumentación utilizada para llevar a cabo las diferentes técnicas pertenece a la Universidad de Jaén (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación y Departamento de Química Inorgánica y Orgánica) y es la que se describe a continuación:

El análisis cuantitativo de C, H, N y S se ha realizado mediante un analizador elemental Thermo Finnigan Flash EA1112 CHNS-O.

Los espectros de RMN (¹H, ¹³C, HSQC, HMBC) se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 400. Como disolvente se utilizó DMSO-d₆.

Los espectros de absorción en la zona de IR (4000-400 cm⁻¹, con KBr) se han obtenido en un equipo Perkin-Elmer 299B.

Para la obtención de los espectros de masas, se han utilizado equipos Thermo DSQ II unido a un cromatógrafo de gases Trace GC ultra, para el ligando tiosemicarbazona (H₂TSDO), y Bruker Esquire 6000 unido a un HPLC Agilent 1100, en el caso de los complejos metálicos.

Las medidas de susceptibilidad magnética del complejo de Ni(II), así como del ligando H₂TSDO libre, se han llevado a cabo a temperatura ambiente, utilizando una balanza Mark 1 (Sherwood Scientific Ltd). Para calcular dichas medidas ha sido necesario la utilización de correcciones diamagnéticas a través de las constantes de Pascal.

Las medidas de conductividad se han realizado mediante un conductímetro Radiometer CMD2e sobre disoluciones 10⁻³M en dimetilformamida (DMF).

Los estudios cristalográficos sobre el complejo de Ni(II), se han llevado a cabo como sigue. Un cristal prismático rojo del complejo [Ni(HTSDO(PPh₃))NO₃·½CH₃CN (0.18x0.16x0.07 mm³) fue estudiado (T=100 K) en un difractómetro Bruker D8 Venture usando radiación MoK α (λ =0.71073 Å) con monocromador de grafito. La celda unidad fue determinada a partir de 9464 reflexiones (2.55 $\leq\theta\leq$ 25.47°). Se recogieron un total de 126298 reflexiones (2.21 $\leq\theta\leq$ 25.50°, -14 $<h<$ 14, -16 $<k<$ 16 and -21 $<l<$ 21) de las que 10625 ($I>2\sigma(I)$) fueron promediadas y utilizadas para resolver y refinar la estructura. La estructura fue resuelta mediante métodos directos y refinada, mediante métodos de mínimos cuadrados de matrices completas en F², usando SHELXT 2014/5 y SHELXL-2016/4 [17]. Se aplicaron correcciones de Lorentz, polarización y absorción ‘multi-scan’ usando SADABS [16].

Todos los átomos no-H fueron refinados anisotrópicamente; los hidrógenos unidos a carbono fueron colocados mediante modelos prefijados; los hidrógenos unidos a nitrógeno fueron encontrados en sucesivas síntesis de diferencias y refinados isotrópicamente. Todos los cálculos y dibujos se han realizado con PLATON [2] y MERCURY [3]. Datos cristalográficos: Fórmula 2(C₂₆H₂₆N₆NiO₂PS)·2(NO₃)·C₂H₃N, M=1317.61, triclínico (P-1), celda unidad: a=12.248(2), b=13.523(2), c=17.925(2) Å, α = 82.655(5), β =78.504(5), γ =85.271(5)°, V= 2880.5(7) Å³, Z=2, densidad(calc)=1.519 Mg·m⁻³, μ = 0.854 mm⁻¹, F(000)=1364. Se usó una expresión de ponderación $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0385P)^2+2.2184P]$ donde $P=\frac{1}{3}(F_o^2+2F_c^2)$ y se refinaron 811 parámetros; razón datos/parámetros, 13.1. Los valores finales de los factores de acuerdo fueron R[$I>2\sigma(I)$]=0.0295 y wR=0.0758. La bondad del ajuste (gof) fue

1.048. Residuos máximo y mínimo en el mapa Fourier de diferencias final, 0.503 y -0.639 e·Å⁻³.

-oOo-

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Síntesis y caracterización estructural de la hidrazona derivada del 6-amino-1,3-dimetil-5-formiluracilo, H₂TSDO.

La reacción para la obtención del ligando es la siguiente:

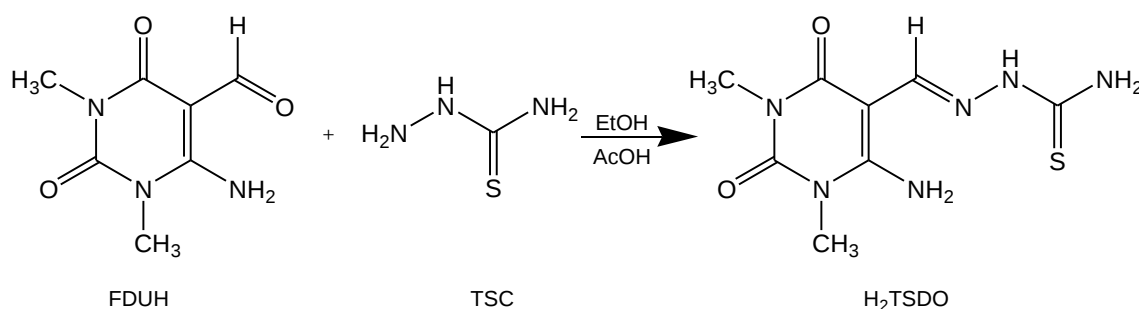


Figura 9. Síntesis del ligando.

Para llevar a cabo la síntesis del ligando (Fig.9), procedemos a hacer reaccionar 10 mmol de FDUH con 11 mmol de tiosemicarbazida y 50 mL de etanol. Se le añaden 7 gotas de ácido acético, que actúa como catalizador. A continuación se pone en una placa calefactora, dentro de un baño de aceite. Esta reacción se lleva a cabo a reflujo durante 24 horas.

Una vez pasado este tiempo, se retira el matraz y se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente filtrar, obteniéndose de esta forma el ligando deseado: 6-amino-1,3-dimetil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carbaldehidosemicarbazona, denominado en adelante como H₂TSDO. Dicho compuesto es de color blanco y su análisis elemental responde a la fórmula bruta C₈H₁₂N₆O₂S (M=256,28 g/mol).

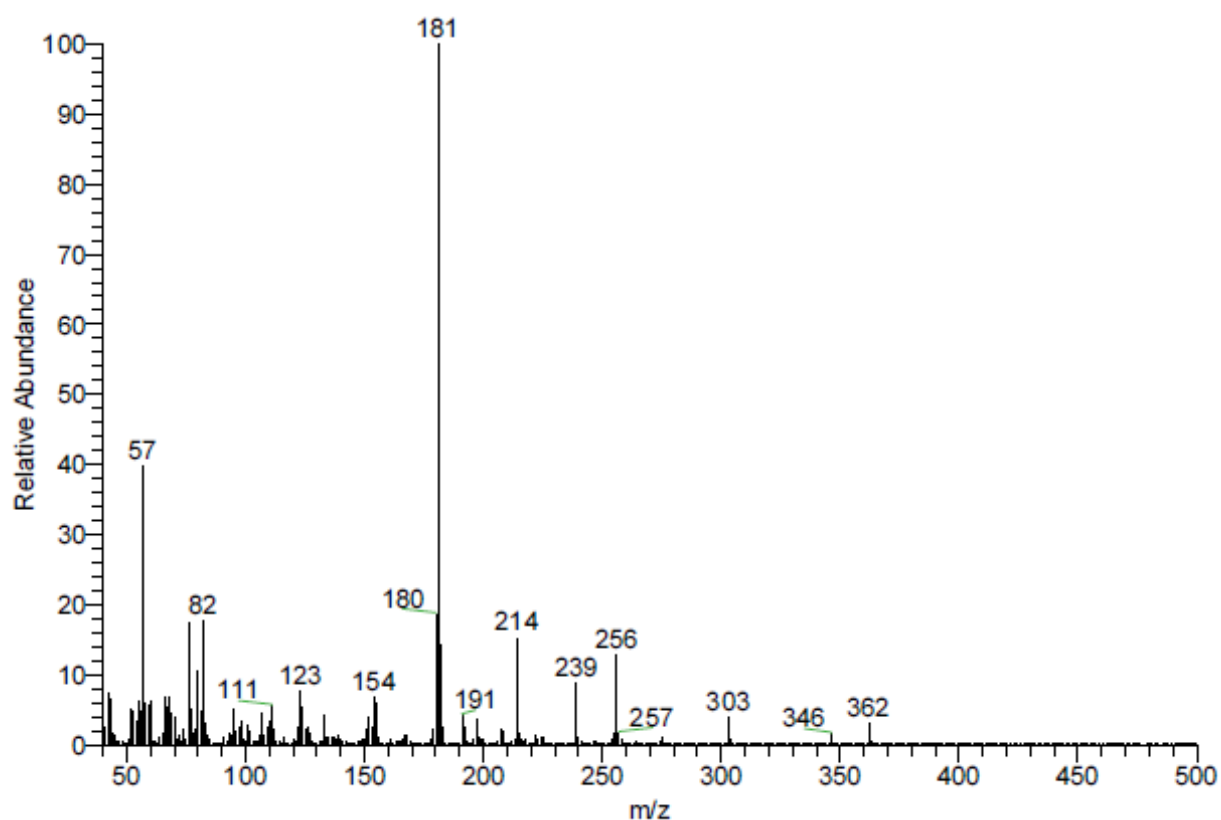


Figura 10. Espectro de masas del ligando.

Como se puede apreciar en la figura 10, en el espectro de masas se observa el pico molecular cuyo valor es de 256, coincidiendo con el peso molecular del ligando. Podemos observar que el pico base tiene un valor m/z de 181, correspondiente a la pérdida de $[\text{CN}_2\text{SH}_3]^+$ (d). Con un valor m/z de 214 se encuentra otro pico, coincidiendo con la pérdida del grupo $\text{C}=\text{S}$. Por último, cabe destacar la pérdida de un grupo CH_3NCO (a), correspondiente a un pico cuya relación m/z es de 57 [12].

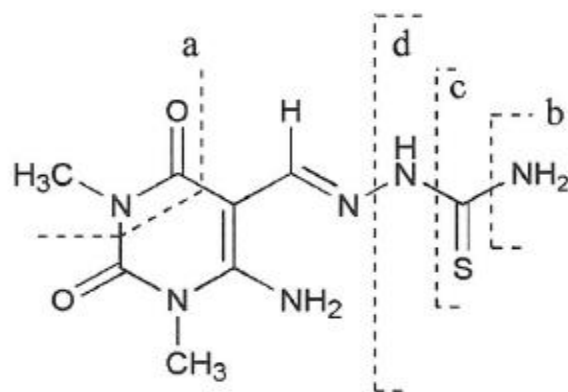


Figura 11. Fragmentación del ligando.

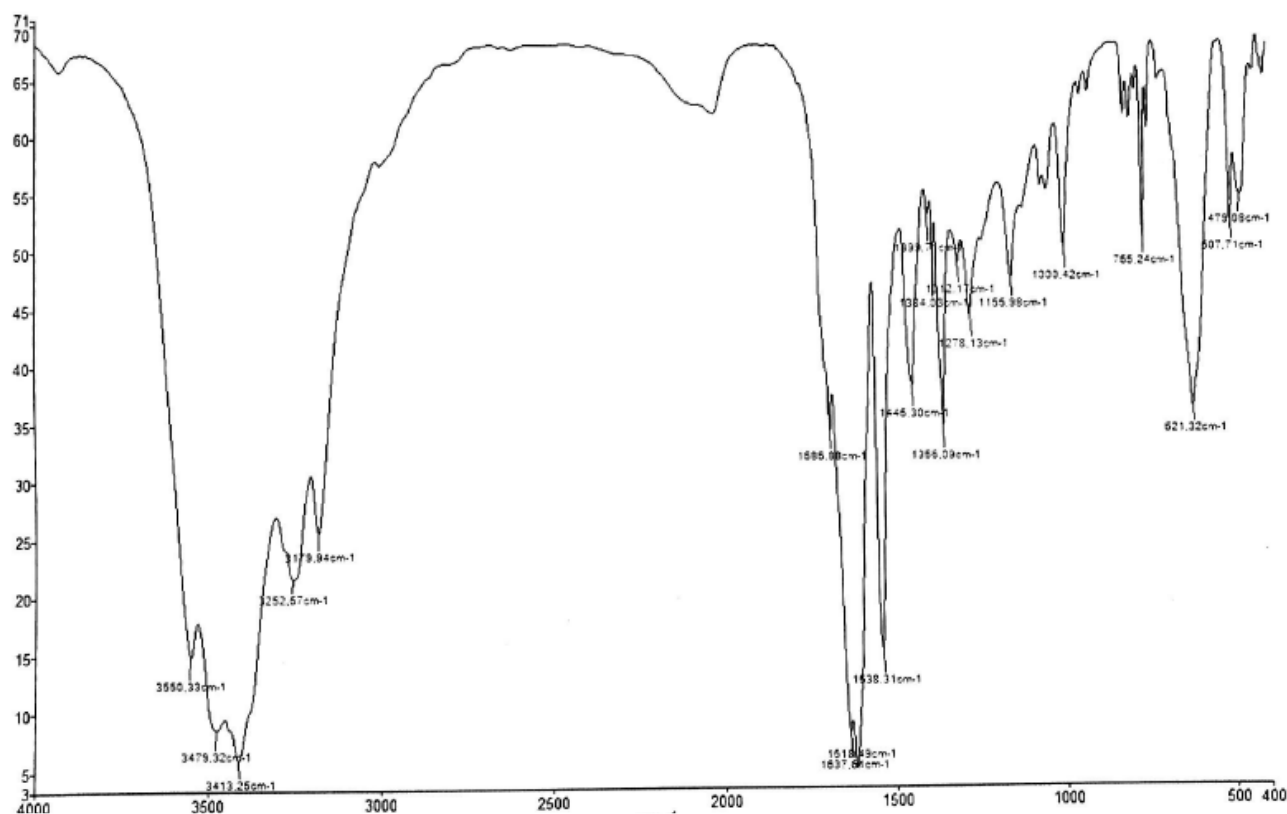


Figura 12. Espectro infrarrojo del ligando H₂TSDO.

Las vibraciones más significativas (cm⁻¹) que podemos encontrar en el espectro infrarrojo (Fig. 12) son las siguientes: ν (N-H), 3479, 3413 y 3252;

$\nu(\text{C}=\text{O})$, 1685; $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$, 1618; $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$, 1278 y 1446; tioamida I y II, 1356 y 1538; $\nu(\text{N}-\text{N})$, 1000.

Debido al grupo 6-amino, al amino terminal que se encuentra unido al resto del uracilo y al grupo N-H de la hidrazona, en el espectro IR del ligando H_2TSDO se pueden encontrar vibraciones $\nu(\text{N}-\text{H})$. A 3479 y 3413 cm^{-1} se pueden distinguir las bandas asociadas al amino terminal, de tal forma que cada una de ellas debe corresponder a los modos de vibración de tensión simétrica y asimétrica. A menor energía, 3252 cm^{-1} , aparece el modo de vibración del N-H hidrazínico. La banda asociada al grupo carbonilo (1685 cm^{-1}) se ha asignado al acoplamiento de las vibraciones de tensión de estos grupos del anillo de uracilo.

La banda que aparece a 1618 cm^{-1} se debe al modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del enlace azometínico. Sin embargo, encontramos otro modo de vibración como el $\nu(\text{C}=\text{C})$ que está acoplado de una forma muy fuerte con el $\nu(\text{C}-\text{N})$, lo cual ocasiona un desplazamiento a menor energía, por lo que aparece en torno a 1650 cm^{-1} y no a 1600 cm^{-1} como realmente sucede. Dicho acoplamiento provoca la aparición de dos bandas a 1446 y 1278 cm^{-1} aproximadamente.

El modo de vibración llamado amida II combina el oscilamiento N-H con la vibración C-N en su forma *trans*, pudiendo ser observado a 1535 cm^{-1} . A 3100 cm^{-1} se puede observar una banda a la cual se le puede atribuir un sobretono, aunque no es algo que se pueda decir con certeza debido a que en esta zona se encuentran los modos vibraciones $\nu(\text{N}-\text{H})$.

Para dar por concluida la interpretación, las bandas de tioamida tipo I y II se pueden asignar con bastante facilidad en nuestro ligando, así por ejemplo se puede observar como la tioamida tipo I se encuentra a 1538 cm^{-1} , la cual está compuesta del acoplamiento de dos modos vibracionales $\nu(\text{C}-\text{N}53)$ y $\delta(\text{C}-\text{N}52)$ en sistemas que presentan alta conjugación. Dichos dos modos se acoplan a $\nu(\text{C}-\text{N}52)$ y a $\delta(\text{N}52-\text{H})$. Sin embargo, la banda de tioamida de tipo III, se observa a 1355 cm^{-1} y corresponde al acoplamiento de los modos de tensión y vibración de los enlaces C-S, C-N y N-H [5].

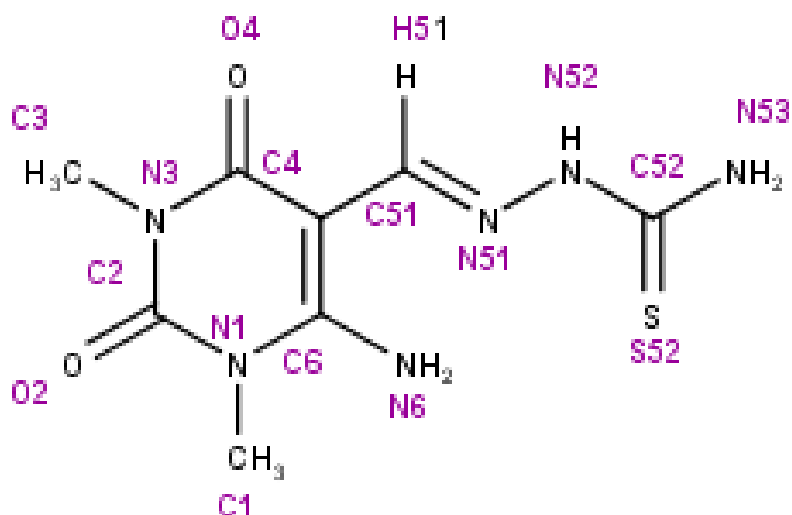


Figura 13. Estructura numerada del ligando H₂TSDO.

El espectro de ¹H-RMN se muestra en la Fig.14 y en él aparecen las señales previsible (ppm) para la molécula en cuestión, esto es; 3.1, N3-CH₃; 3.3, N1-CH₃; 8.4, H51; 7.8, C52-NH₂ y 10.9, H52; finalmente, la señal ancha centrada sobre 8.1 ppm se puede asignar a los protones del grupo 6-amino.

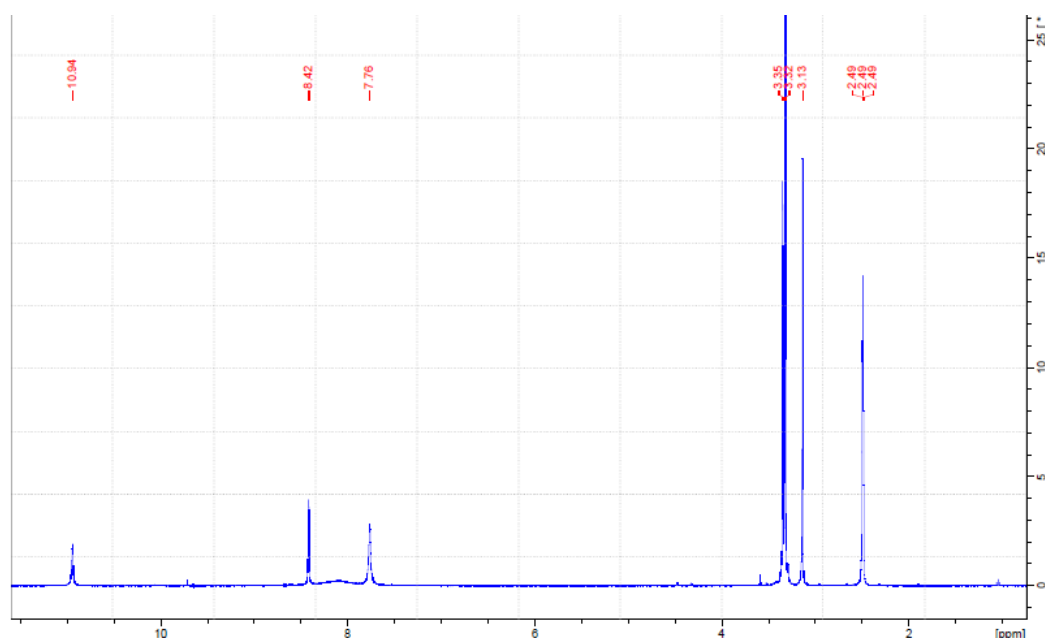


Figura14.Espectro de RMN de ¹H del ligando H₂TSDO en DMSO-d₆.

El espectro de ^{13}C -RMN se muestra en la Fig.15 y en él aparecen las señales más características (ppm) para dicha molécula, así; 27.57, C3; 29.57, C1; 82.39, C5; 144.13, C51; 150.16, C2; 152.60, C4; 160.97, C6 y 175.70, C52.

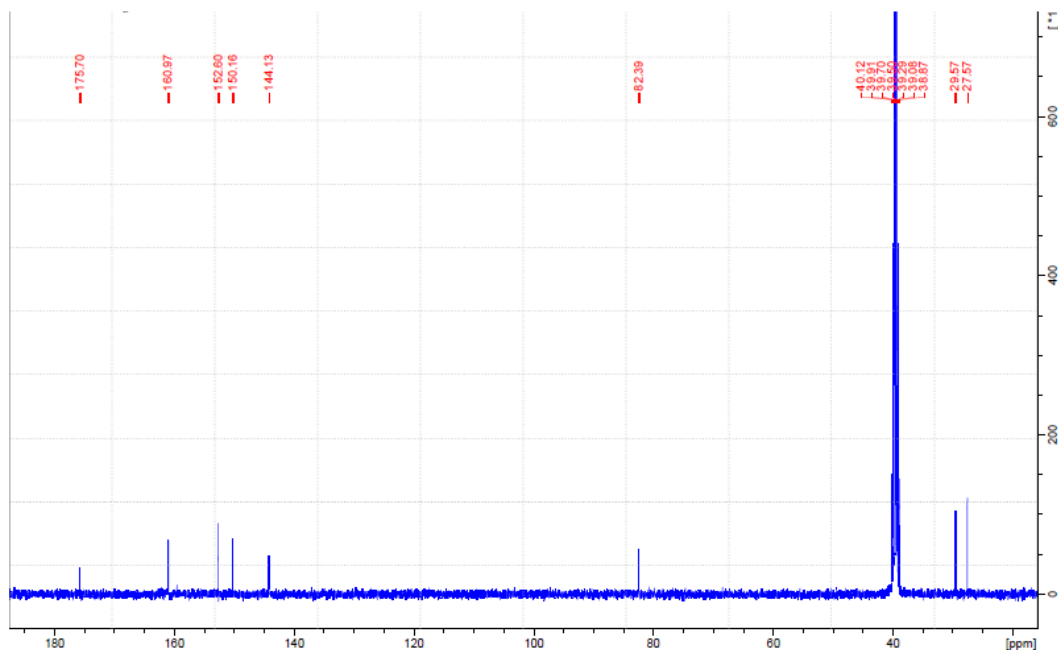


Figura 15. Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO del H_2TSDO .

Este análisis nos permite conocer el número de carbonos que presenta nuestro ligando. Podemos observar que hay una señal por cada carbono presente, debido a que en el ^{13}C -RMN los carbonos están desacoplados. El espectro muestra ocho señales, correspondientes a los ocho carbonos presentes.

El C51 se puede distinguir con bastante facilidad, correspondiente al enlace azometínico, el C6 tiene como sustituyente una amina primaria o dos sustituyentes metilos que se corresponden con el C1 y C3.

Sin embargo, como en este espectro los dos grupos carbonílicos no se pueden asignar con facilidad, se va a utilizar el espectro de HSQC (Fig.16) y HMBC (Fig.17).

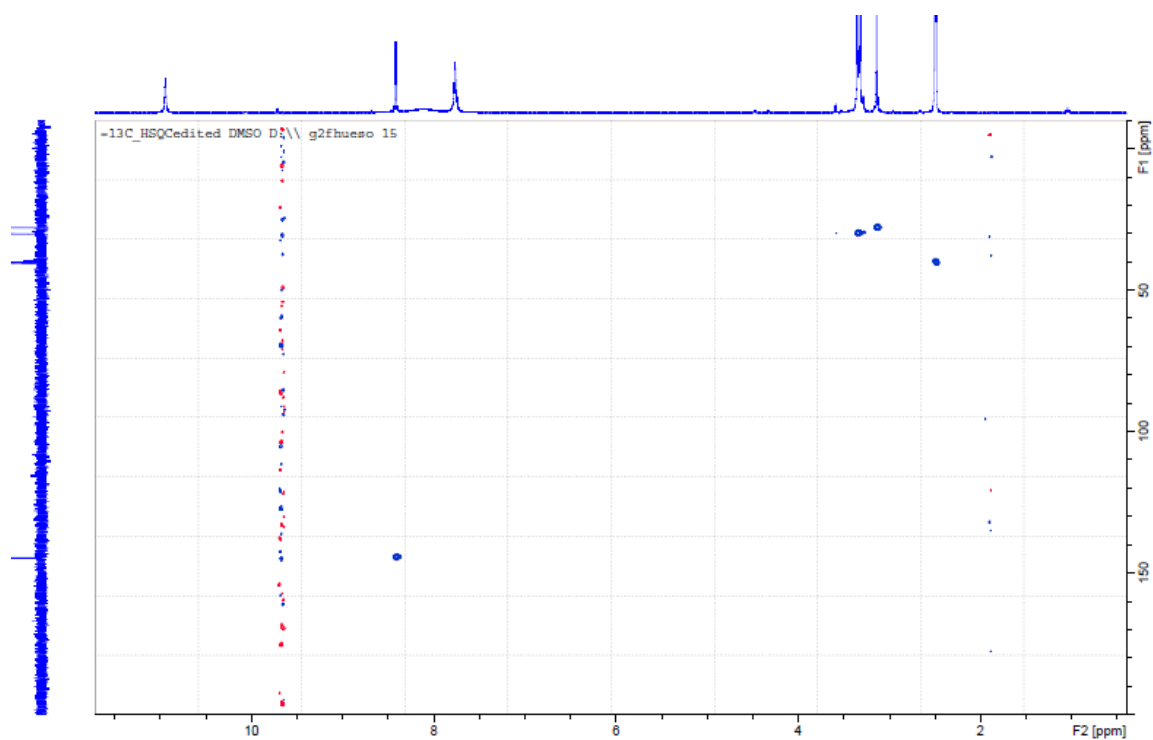


Figura 16. Espectro de RMN de HSQC del ligando H₂TSDO en DMSO-d₆.

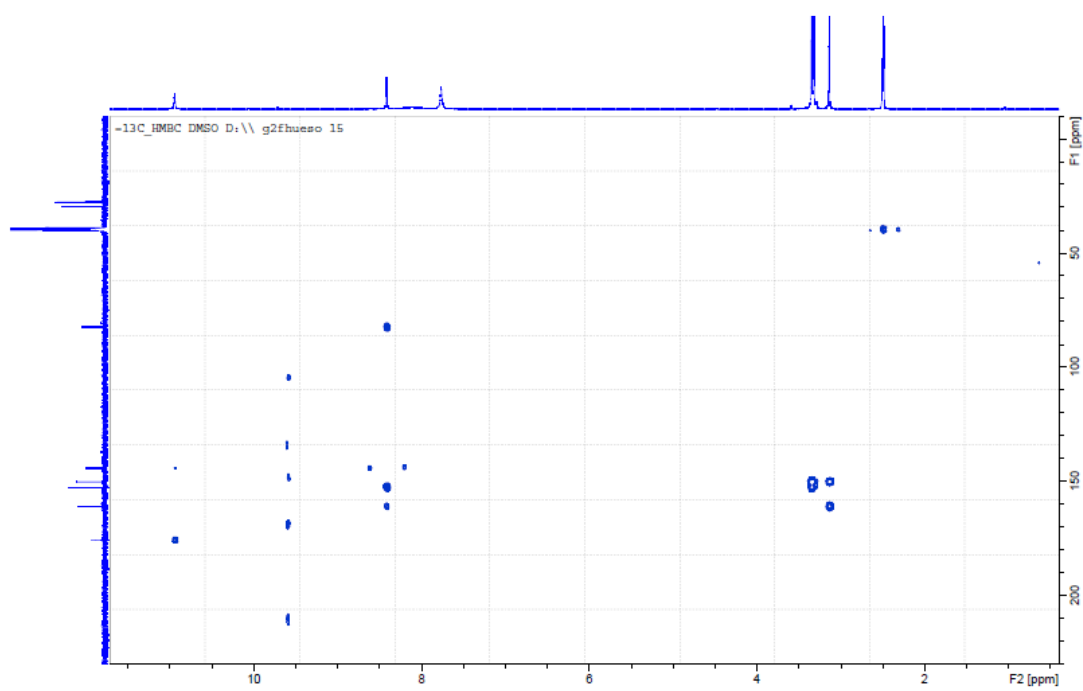


Figura 17. Espectro de RMN de HMBC del ligando H₂TSDO en DMSO-d₆.

A pesar de haber utilizado dos técnicas más, la asignación de los grupos carbonilos sigue sin estar clara.

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos de níquel y plata obtenidos a partir del ligando H₂TSDO.

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos al realizar la síntesis de los complejos de níquel y plata, en el que en ambos casos, la atención se ha centrado en los que han sido obtenidos a partir de nitrato.

4.2.1. Estudio del complejo de Ni(II): [Ni(HTSDO(PPh₃))]NO₃.

El Ni(II) es un ion d⁸, a diferencia de lo encontrado en Pd(II) y Pt(II), que tienden de manera casi absoluta a formar complejos plano-cuadrados, el Ni(II) puede presentar diferentes geometrías en función de la relación metal/ligando y del carácter de campo fuerte o débil del ligando, como pueden ser la tetraédrica (ligandos de campo débil), octaédrica (exceso de ligando) o plano-cuadrada (ligandos de campo fuerte). Por tanto, la geometría que se espera que presente el complejo de Ni(II) sintetizado es plano cuadrada, debido a que tanto la PPh₃ (P-donador) como la tiosemicarbazona H₂TSDO (N,N,S ó N,O,S-donador) presentan características donadoras correspondientes a ligandos de campo fuerte y sus características estéricas no sugieren esferas de coordinación muy ocupadas.

Para llevar a cabo la síntesis del complejo se hizo reaccionar ½ mmol de ligando H₂TSDO, ½ mmol de Ni(NO₃)·6H₂O y ½ mmol de PPh₃, utilizando como disolvente 20 mL de EtOH. A continuación se puso en una placa calefactora durante un día hasta completar la reacción. El sólido naranja resultante se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar al aire. Los resultados analíticos fueron los siguientes, encontrado: 48.08%C, 4.37%H, 14.73%N y 4.54%S; calculado para [Ni(HTSDO)(PPh₃)]NO₃·H₂O (656.27 g/mol): 47.58% C, 4.30% H, 14.94% N y 4.89% S. El color de dicho complejo es naranja. La recrystalización del sólido en acetonitrilo permitió la obtención de cristales con fórmula [Ni(HTSDO(PPh₃))]NO₃·½CH₃CN aptos para su estudio mediante difracción de rayos X.

En cuanto a su conductividad en DMF, fijándonos en datos bibliográficos, el valor de los electrolitos de tipo 1:1 debe estar en el rango $65\text{-}90\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ [6]. El valor de la conductividad molar medido para el complejo de níquel fue de $70\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, lo que concuerda con la presencia en disolución de aniones nitrato y cationes $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})]^+$.

Un dato a considerar es que la espectrometría de masas de trampa iónica provoca que los iones que se han formado en la fuente a través de la aplicación de distintos voltajes, queden atrapados y concentrados por el campo eléctrico que se ha generado. Por este motivo, el espectro de la Fig.17, muestra el complejo en forma catiónica, es decir, sin el contranión nitrato. Debido a lo descrito anteriormente, la trayectoria va a depender del potencial y de la relación m/z [12]. Para poder explicar las distintas fragmentaciones que ha sufrido el complejo mediante el análisis del espectro de masas (Fig.18), se van a mostrar a continuación los resultados que se han obtenido.

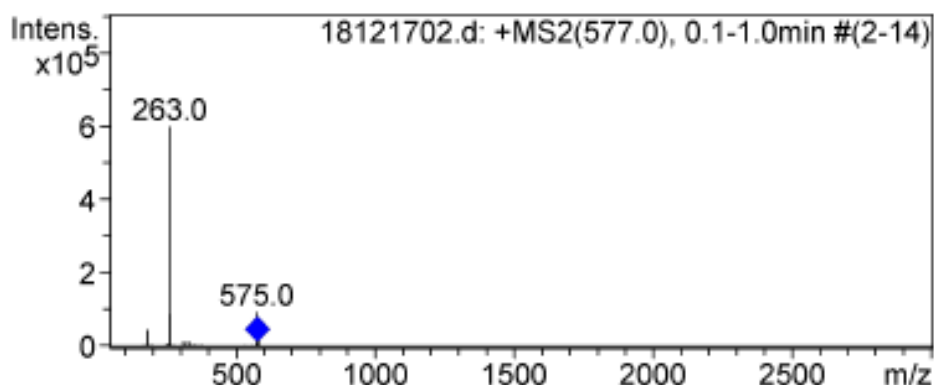


Figura 18. Espectro de masas del $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

El pico que aparece a 575 corresponde al fragmento $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]^+$ y el de 263 a la trifenilfosfina, lo cual, en principio, concuerda perfectamente con la fórmula propuesta.

En el espectro infrarrojo se va a poder observar las vibraciones correspondientes al fragmento $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]^+$ y al anión NO_3^- . De tal forma que comparando con el espectro de IR del ligando H_2TSDO que se ha analizado con anterioridad, se van a poder asignar las bandas características de los principales grupos presentes en este espectro.

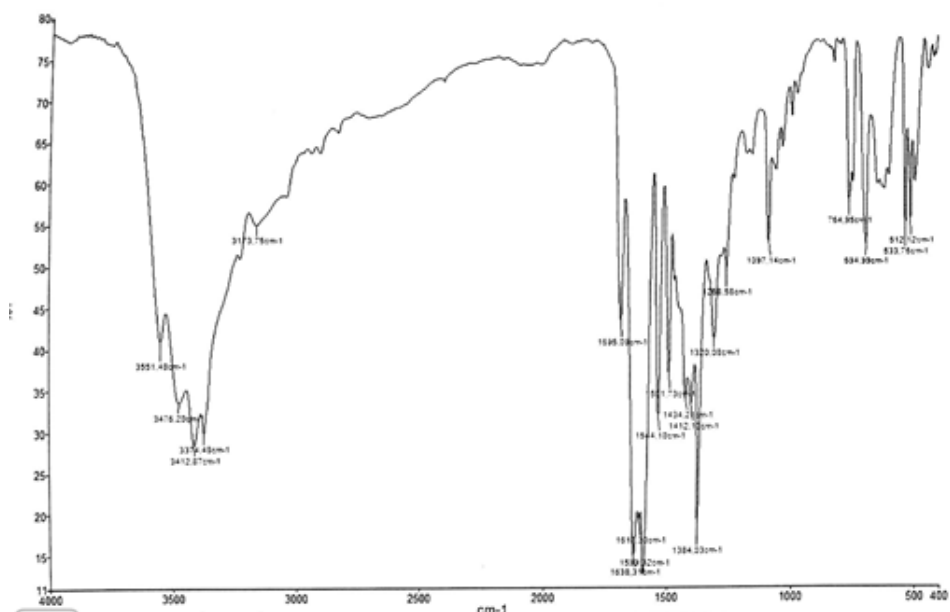


Figura 19. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Las vibraciones más significativas (cm^{-1}) que podemos encontrar en el espectro infrarrojo (Fig. 19) son las siguientes: $\nu(\text{N-H})$, 3475, 3412; $\nu(\text{C=O})$, 1638 y 1695; $\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$, 1599 y 1617; $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=C})$, 1320 y 1434; tioamida I y II, 1384 y 1544; $\nu(\text{N-N})$, 1097; $\nu(\text{NO}_3^-)$, 1501.

A 3475 y 3412 cm^{-1} se pueden distinguir bandas asociadas al grupo amino primario terminal. A una energía menor, 1638 y 1695 cm^{-1} respectivamente, se aprecian dos bandas correspondientes al grupo carbonilo del uracilo. Lo más probable es que el valor más alto se corresponda con el C4, mientras que el de menor valor se asocie al C2.

Si comparamos la banda de (N-N) del ligando con la del complejo, podemos observar como en este espectro dicha banda aparece a una mayor energía en comparación con la del H_2TSDO , esto se puede deber a la estructura resonante del tiol, que presenta conjugación de enlaces, provocando que la distancia N-N sea menor.

Las bandas de tioamida de tipo I y II aparecen a 1384 y 1544 cm^{-1} , valores de energía un poco más altos en comparación con el ligando debido a la coordinación de este con el metal.

Las medidas de susceptibilidad magnética, una vez corregido el diamagnetismo, han permitido calcular un momento magnético de 1.1 MB. El valor tan bajo del momento magnético para los complejos de Ni(II) se debe a una estructura plano-cuadrada y diamagnética. Todo esto se ha corroborado a través de la difracción de rayos X en monocristal. Aunque estos complejos deben ser diamagnéticos, es frecuente que haya un ligero paramagnetismo, menor de 1MB.

Finalmente, se ha podido estudiar mediante difracción de rayos X en monocristal la estructura del complejo de níquel recristalizado de una disolución con CH₃CN ([Ni(HTSDO)(PPh₃)]NO₃·½CH₃CN). La estructura cristalina del complejo consiste en unidades mononucleares [Ni(HTSDO)(PPh₃)]⁺ cuya carga está contrarrestada por aniones nitrato no coordinados y moléculas de acetonitrilo. Una vista de la celdilla unidad se recoge en la Fig. 20 y un detalle de una de las unidades catiónicas se muestra en la Fig. 21.

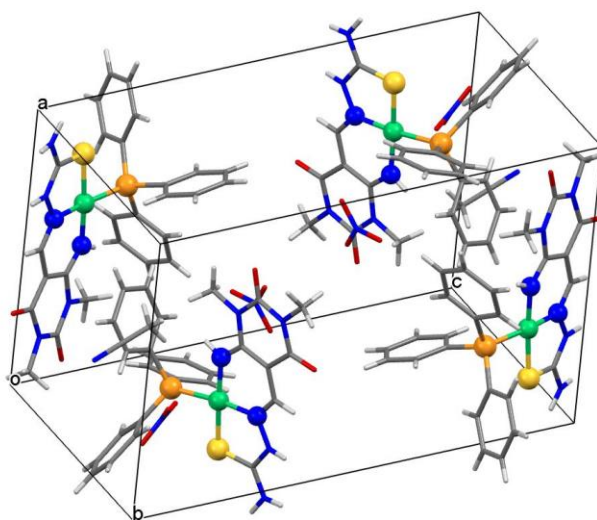


Figura 20. Vista de la celdilla unidad en la que se han destacado los centros plano-cuadrados NiN₂PS.

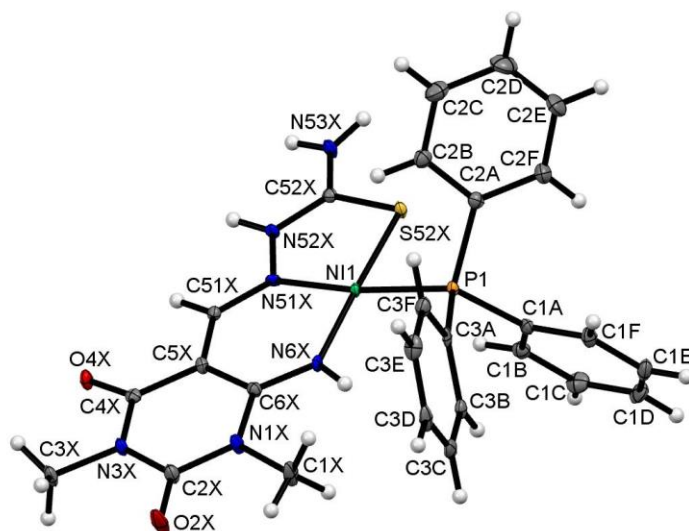


Figura 21. Vista ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de una unidad catiónica $[\text{Ni}(\text{HTSDO}(\text{PPh}_3))^+]$. La unidad asimétrica (ARU, asymmetrical residual unit) contiene dos unidades catiónicas, dos aniones nitrato y una molécula de acetonitrilo. Para mayor claridad, y dado que las dos unidades catiónicas son semejantes (etiquetadas como X e Y), sólo se muestra una de ellas.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) alrededor de los dos centros metálicos que constituyen la unidad asimétrica en la estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$.

	Ni1, etiqueta X	Ni2, etiqueta Y
Ni-P	2.2090(6)	2.119(6)
Ni-S	2.1614(6)	2.1700(6)
Ni-N51	1.877(2)	1.881(2)
Ni-N6	1.876(2)	1.874(2)
N6-Ni-N51	91.68(7)	91.37(7)
N6-Ni-S	176.67(5)	175.90(5)
N51-Ni-S	87.84(5)	87.87(5)
N6-Ni-P	93.49(5)	92.48(5)
N51-Ni-P	173.43(5)	168.93(5)
S-Ni-P	87.23(2)	89.01(2)

En la Tabla 1, se han recogido los datos geométricos más relevantes para describir los entornos de coordinación del ion níquel. A partir de ellos, se puede observar que ambas unidades $[\text{Ni}(\text{HTSDO}(\text{PPh}_3))^+]$ son prácticamente idénticas y contienen centros aproximadamente plano-cuadrados de níquel tetracoordinado al ligando derivado del uracilo, que actúa de forma tridentada a través de los átomos N6, N51 y S, dando lugar a dos anillos quelato de cinco y seis miembros, y al átomo de fósforo de la trifenilfosfina. Este comportamiento es relativamente lógico ya que es bien sabido que los iones con configuración d^8 tienen gran tendencia a formar centros de coordinación con simetría D_{4h} , especialmente cuando se enfrentan a ligandos de campo fuerte como serían, en nuestro caso, la trifenilfosfina [14] y el conjunto N,N,S-tridentado que proporciona el anión HTSDO⁻.

En el modo de coordinación del ligando hay que destacar el hecho de que se une al metal en forma aniónica, perdiéndose, como suele ocurrir en situaciones parecidas [7], un hidrógeno del grupo 6-amino, que como es bien sabido, tiene ya en este tipo de derivados de uracilo un fuerte carácter de imino, tal y como indica la distancia C6-N6 (1.330 Å) encontrada en su estructura libre de metal. Por tanto, en primer lugar, para acomodar al metal en la cavidad tridentada N6-N51-S, el ligando tiene que rotar alrededor de 180° sobre el enlace N52-C52 y, además, la pérdida de un protón del N6, hace que la distancia C6-N6 se acorte sensiblemente (ca. 0.02 Å) reforzando el carácter de imino del citado átomo de nitrógeno. De manera simultánea, se puede observar que el grupo C=S, cuya distancia de enlace inicial es de 1.691 Å, sufre un alargamiento del orden de 0.03 Å (1.721 y 1.714 Å) indicando la evolución del grupo tiona inicial hacia tiolato, como consecuencia de la coordinación al metal.

En las Tablas 2 a 4, se recogen los detalles geométricos de las interacciones a larga distancia, enlaces de hidrógeno e interacciones π , que conforman la arquitectura de la red cristalina, de acuerdo con los cálculos realizados con PLATON [18], previamente filtrados de acuerdo a los criterios que se recogen en la bibliografía [8]. De los datos de la Tabla 2, se puede inferir que los cationes $[\text{Ni}(\text{HTSDO})(\text{PPh}_3))^+$ se unen entre sí, formando cadenas N-H(amino)···O(carbonilo) que crecen siguiendo el eje a; a dichas cadenas, se unen los aniones nitrato mediante dos enlaces a sendos grupos N-H. Una vista de dichas cadenas se recoge en la Fig. 22. Las cadenas se unen entre sí a través

de diversas interacciones π - π y σ - π , cuyos datos se presentan en las Tablas 3 y 4, y las moléculas de acetonitrilo lo hacen a través de interacciones C-H $\cdots$ N.

Tabla 2. Enlaces de hidrógeno en la estructura de $[\text{Ni}(\text{HTSDO}(\text{PPh}_3))\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}]$.

D-H $\cdots$ A	D $\cdots$ A (Å)	D-H $\cdots$ A (°)
N52X-H52X $\cdots$ O2N [2-x,1-y,1-z]	2.730(3)	175(3)
N52Y-H52Y $\cdots$ O5N [3-x,1-y,-z]	2.677(2)	173(3)
N53X-H531 $\cdots$ O1N [2-x,1-y,1-z]	2.852(3)	177(3)
N53X-H532 $\cdots$ O2X [-1+x,y,z]	2.816(2)	175(2)
N53Y-H533 $\cdots$ O6N [3-x,1-y,-z]	2.956(3)	162(3)
N53Y-H534 $\cdots$ O2Y [1+x,y,z]	2.862(2)	162(2)

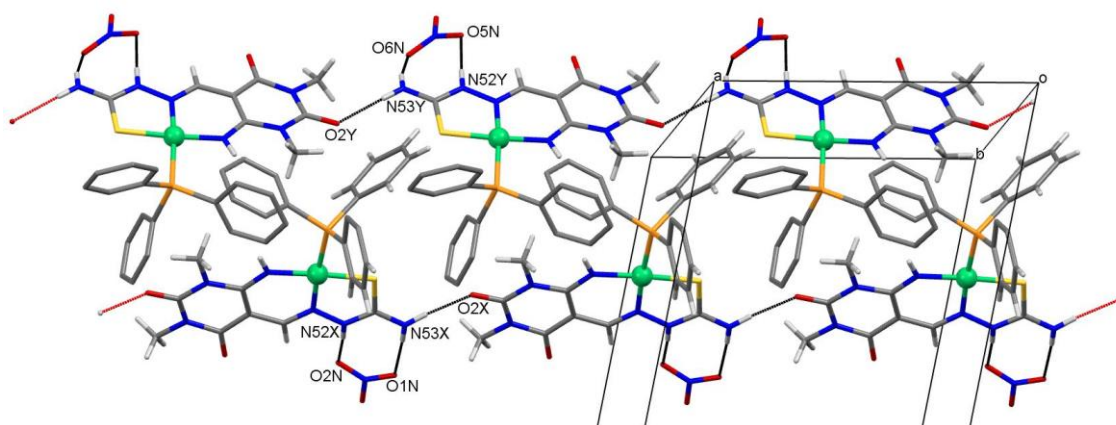


Figura 22. Vista de las dos cadenas (rotuladas X e Y) que se forman mediante enlaces de hidrógeno, creciendo ambas según el eje a; sólo se etiquetan los átomos involucrados en dichos enlaces. Destacados en verde, los átomos de níquel. Los hidrógenos de los fenilos y las moléculas de acetonitrilo se han omitido por claridad.

Tabla 3. Geometría de las interacciones $\pi-\pi$.^a

CgI...CgJ ^b	ARU J	d(Å) ^c	$\alpha(^{\circ})^c$	D(Å) ^c
Cg6...Cg9	x,y,z	3.586(1)	16.43(9)	1.418
Cg7...Cg9	3-x,-y,-z	3.586(1)	5.53(8)	1.158
Cg8...Cg8	3-x,-y,-z	3.506(1)	0.00(7)	1.235
Cg8...Cg9	3-x,-y,-z	3.624(1)	6.22(8)	1.279

(^a) Interacciones $\pi-\pi$ con distancia entre centroides inferior a 4 Å.

(^b) Cg6, C3A-C3B-C3C-C3D-C3E-C3F; Cg7, Ni2-S52Y-C52Y-N52Y-N51Y; Cg8, Ni2-N6Y-C6Y-C5Y-C51Y-N51Y; Cg9, N1Y-C2Y-N3Y-C4Y-C5Y-C6Y.

(^c) d, distancia entre los centroides de los ciclos I y J; α , ángulo diedro entre los planos I y J; D (slippage, <2 Å), distancia entre el centroide I y la proyección perpendicular del centroide J sobre el ciclo I.

Tabla 4. Interacciones $\sigma-\pi^a$ y C-H...A.

X-Y...CgJ ^b	ARU J	d(Y...CgJ)(Å)	$\alpha(X-Y...CgJ)^{\circ}$
C2Y-O2Y...Cg7	3-x,-y,-z	3.466(2)	64.9(1)
C3D-H3D...Cg8	x,y,x	2.81	109
C4D-H4D...Cg1	1+x,-1+y,z	2.77	116
C1Y-H1Y3...Cg11	x,y,z	2.81	119
C1X-H1X2...Cg6	x,y,z	1.79	137
C2D-H2D...N1S	2-x,1-y,-z	2.89	133
C3E-H3E...N1S	3-x,1-y,-z	2.89	128

(^a) Interacciones $\sigma-\pi$ con d(Y...Cg)<4 Å.

(^b) Cg1, Ni1-S52X-C52X-N52X-N51X; Cg6, C3A-C3B-C3C-C3D-C3E-C3F; Cg7, Ni2-S52Y-C52Y-N52Y-N51Y; Cg8, Ni2-N6Y-C6Y-C5Y-C51Y-N51Y; Cg11, C5A-C5B-C5C-C5D-C5E-C5F.

4.2.2. Estudio del complejo de Ag(I): Ag(H₂TSDO)NO₃.

Para llevar a cabo la síntesis del complejo de Ag(I) se hizo reaccionar ½ mmol de H₂TSDO y ½ mmol de AgNO₃, utilizando como disolvente 20 mL de EtOH, cubriendo el recipiente con papel de aluminio para evitar la fotorreducción

de la Ag(I). A continuación se pone en una placa calefactora durante un día hasta completar la reacción. Una vez filtrado se aisló el complejo en forma de polvo blanco. Los resultados analíticos fueron los siguientes, encontrado: 22.56% C, 3.09% H, 22.81 %N y 6.65% S; calculado para $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{NO}_3)$: 22.54 % C, 2.84 % H, 23.01 % N y 7.52 % S. Hay que reseñar que la misma reacción llevada a cabo en presencia de trifenilfosfina en cantidades equimoleculares dio lugar al mismo compuesto.

El valor de la conductividad molar de una disolución 10^{-3}M (DMF) del complejo fue de $51 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, indicativo de la presencia de iones nitrato y unidades $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TSDO})]^+$ en disolución.

El espectro de masas se muestra en la Fig. 23. El resultado más relevante es que en él aparece un pico 362.8 que puede corresponder al fragmento $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TSDO})]^+$.

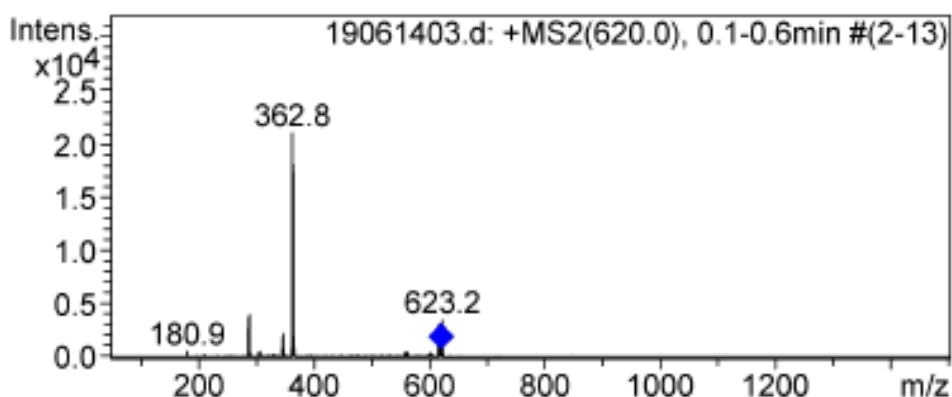


Figura 23. Espectro de masas de $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{NO}_3)$.

En el espectro infrarrojo (Fig.25) se va a poder observar las vibraciones correspondientes al fragmento $[\text{Ag}(\text{HTSDO})]^+$ y al anión NO_3^- . De tal forma que comparando con el espectro de IR del ligando H_2TSDO (Fig.24) que se ha analizado con anterioridad, se van a poder asignar las bandas características de los principales grupos presentes en este espectro.

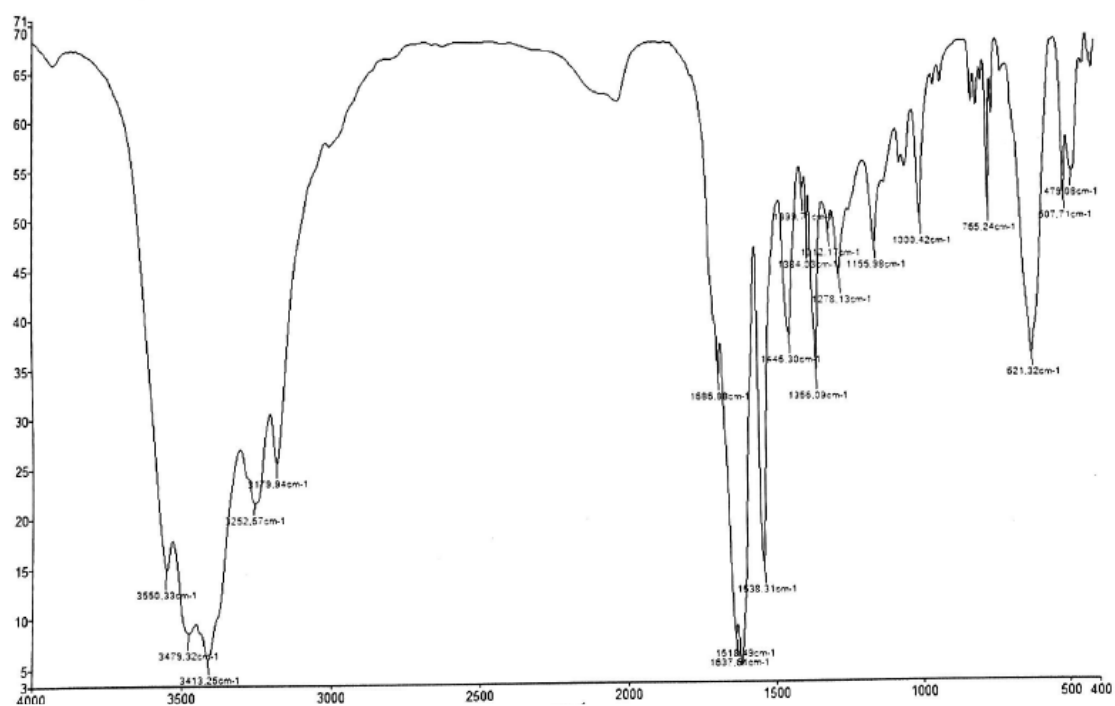


Figura 24. Espectro infrarrojo del ligando H₂TSDO.

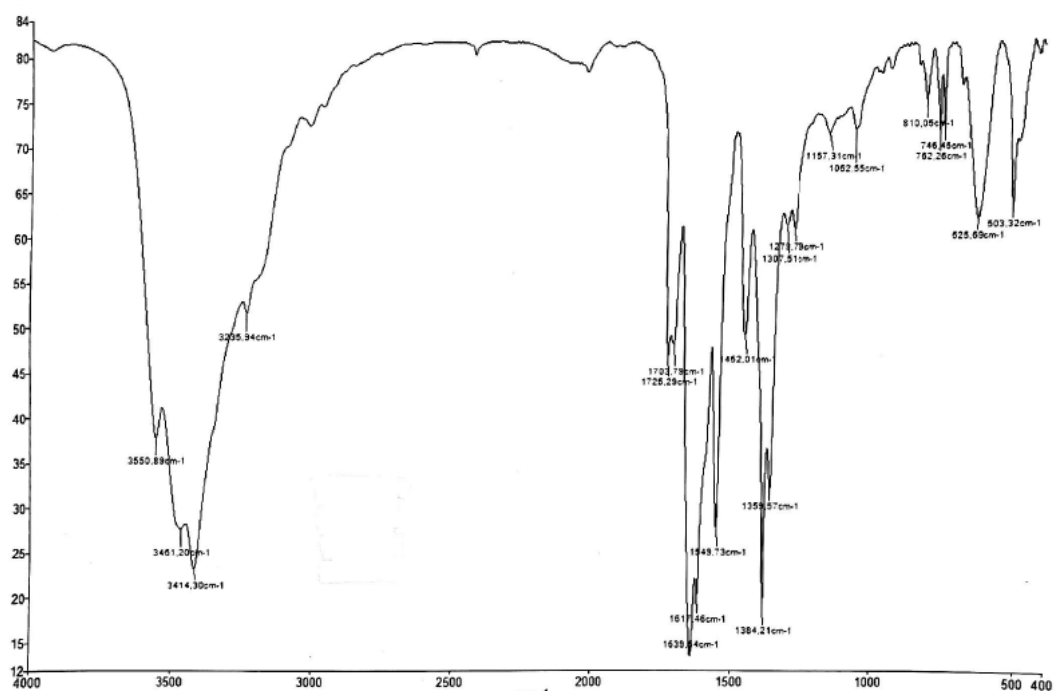
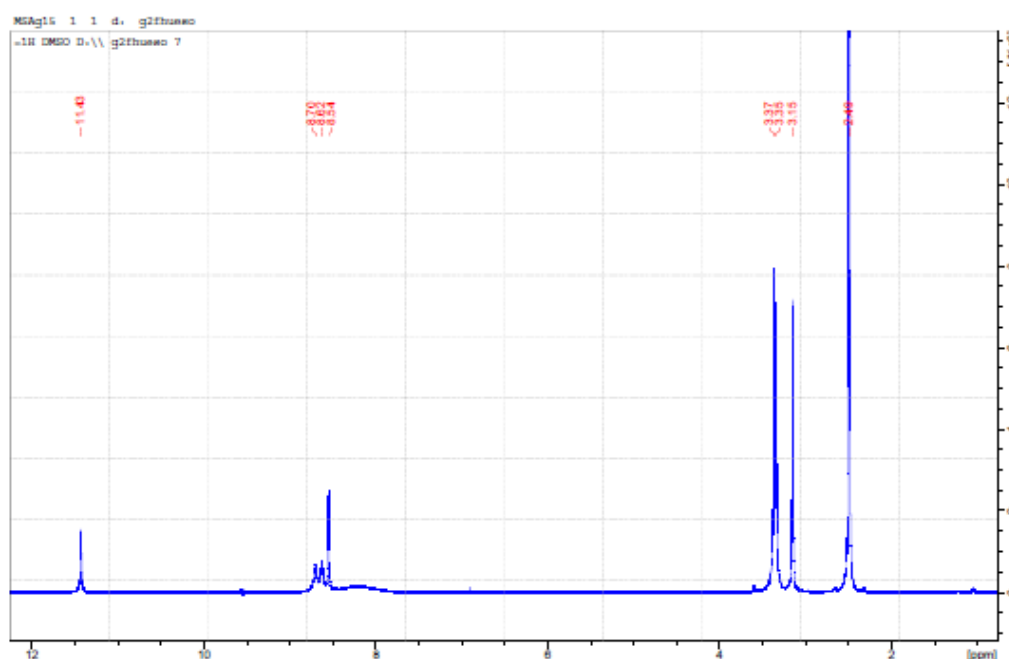


Figura 25. Espectro infrarrojo del complejo Ag(C₈H₁₁N₆O₂S)(NO₃).

Las bandas a 3414 y 3451 cm^{-1} se asocian al grupo amino primario terminal. A una energía menor, 1639 y 1703 cm^{-1} respectivamente, se aprecian dos bandas correspondientes al grupo carbonilo del uracilo.

Las bandas de tioamida de tipo I y II aparecen a 1384 y 1549 cm^{-1} , valores de energía un poco más altos en comparación con el ligando debido a la coordinación de este con el metal. Estas bandas, al estar muy combinadas, no permiten extraer conclusiones demasiado claras, pero se puede pensar que, en principio, la modificación de las mismas apunta a una coordinación de la tiosemicarbazona a través del átomo de azufre.



36

Las señales más significativas (ppm) que podemos encontrar en el espectro de ^1H -RMN (Fig. 26) son las siguientes: 3.36, N1-CH₃; 3.15, N3-CH₃; 8.54, H51 y 11.53, H52.

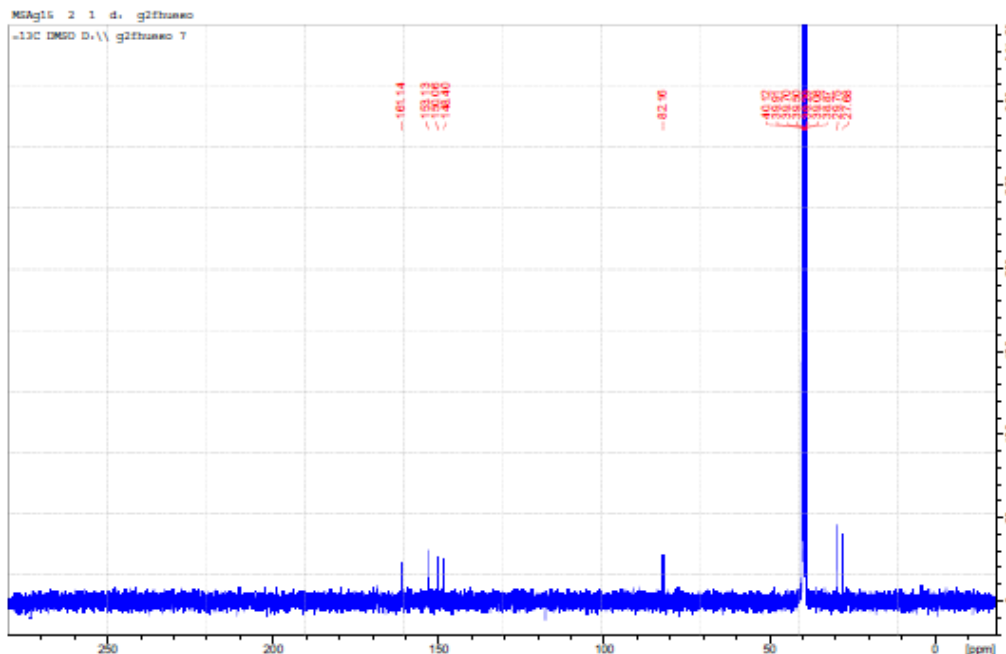


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{NO}_3)$ en DMSO-d_6 .

Las señales más significativas (ppm) que podemos encontrar en el espectro de ^{13}C -RMN (Fig. 27) son las siguientes: 27.68, C3; 29.75, C1; 82.16, C5; 148.40, C51; 150.13, C2; 153.13, C4; 161.14, C6.

Si comparamos el espectro de ^{13}C del ligando con el del complejo de plata, podemos observar que en este último no aparece la señal correspondiente al C52, que debería encontrarse 175 ppm aproximadamente.

También se pueden observar algunas diferencias con respecto a algunas señales. Por ejemplo, las señales correspondientes al C4, C6 y C51 resuenan a una mayor longitud en comparación con el ligando, sobre todo esta última.

En las Fig.28 y 29, se muestran los resultados de los experimentos HMBC y HSQC. Se han utilizado estas dos técnicas debido a que los grupos carbonílicos no se pueden asignar con facilidad, pero a pesar de ello, la asignación de dichos grupos sigue sin estar clara.

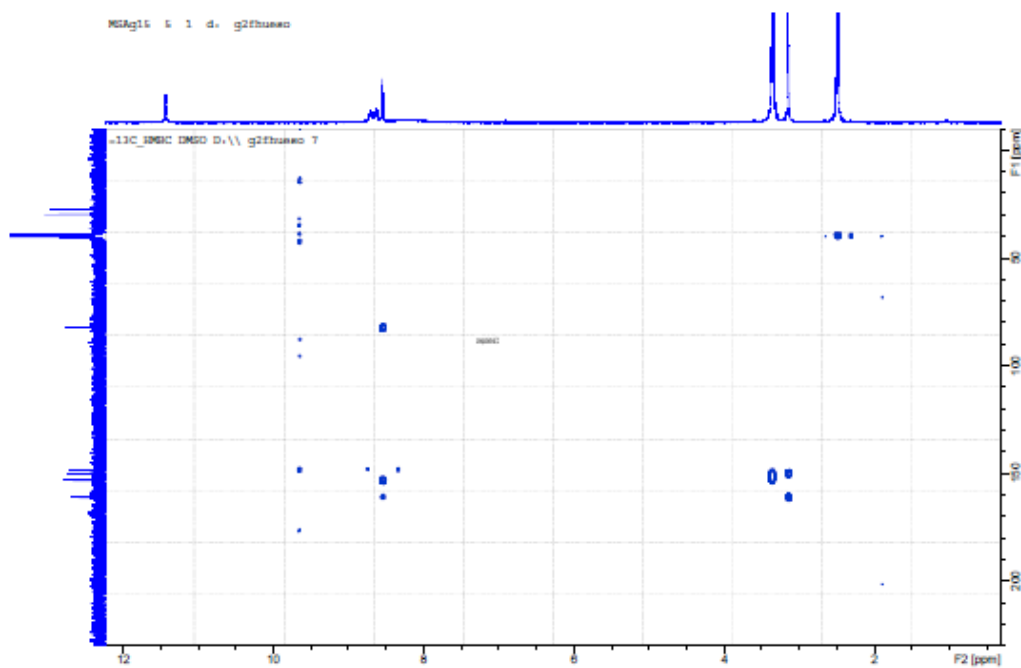


Figura 28. Espectro de RMN de HMBC del complejo $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{NO}_3)$ en DMSO-d_6 .

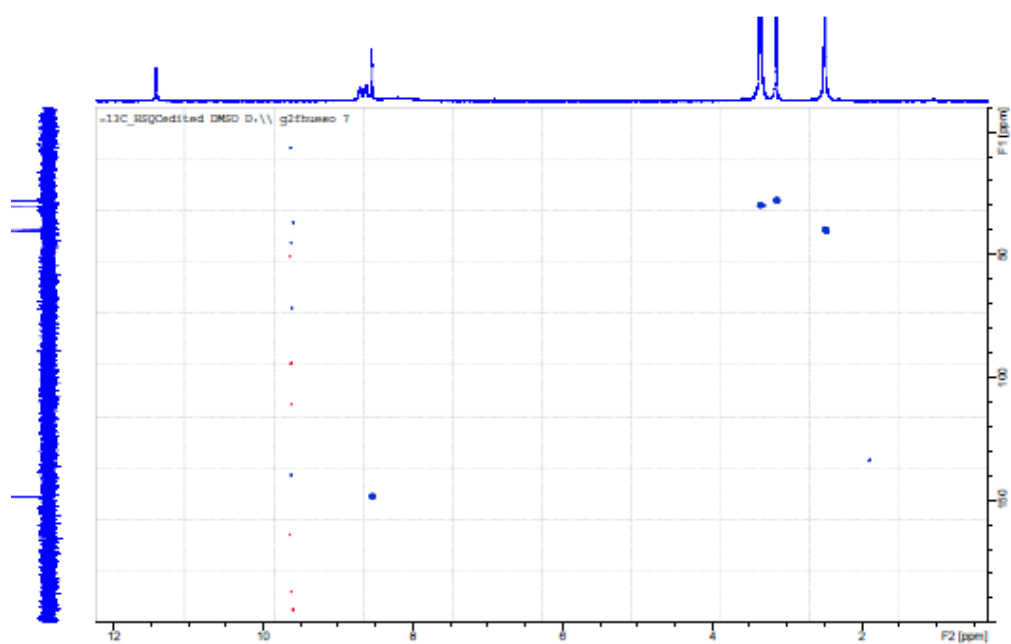


Figura 29. Espectro de RMN de HSQC del complejo $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{S})(\text{NO}_3)$ en DMSO-d_6 .

A la vista de los datos analíticos y espectroscópicos aportados, se podría sugerir de manera tentativa que, en el complejo de $\text{Ag}(\text{I})$, la tiosemicarbazona H_2TSDO no se coordina al metal de la misma manera que en el complejo de

Ni(II), en primer lugar, porque en el primer caso (Ni^{II}), la tiosemicarbazona se encuentra desprotonada y en el segundo (Ag^I), no. Esto tiene como consecuencia fundamental que el nitrógeno del grupo 6-amino no queda accesible a la coordinación, quedando imposibilitada la tridentación N,N,S. Por otro lado, hay que considerar la gran tendencia mostrada por el ión Ag(I) -que, a diferencia del Ni(II), tiene su capa *d* completa- a formar complejos de coordinación lineales ($D_{\infty h}$) o tetraédricos (T_d). A partir de esta premisa y de la no desprotonación del ligando, atendiendo a la afinidad ácido-base de Pearson del azufre y la plata -base y ácido blandos, respectivamente-, se podría proponer una estructura del tipo [S-Ag-O] en la que la tiosemicarbazona se uniese monodentadamente por el átomo de azufre al ión Ag(I) y la otra posición de coordinación se saturase con el oxígeno de un anión nitrato (Fig. 30, izqda). Esta sugerencia no contradice en modo alguno a lo indicado por las medidas de conductividad ya que, en disolución de un disolvente donador como es la DMF, el complejo podría sufrir solvolisis, sustituyendo el anión nitrato por una molécula de disolvente, dando así valores de conductividad concordantes con un electrolito 1:1.

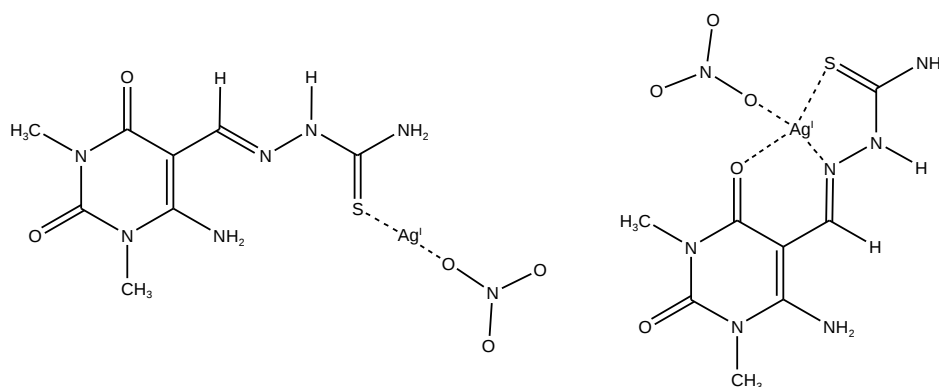


Figura 30. Estructura tentativas para el complejo de Ag(I). A la izquierda, la lineal, supuestamente más probable; a la derecha, tetraédrica deformada, mucho menos probable (ver texto).

No obstante, aunque la rigidez estereoquímica del ligando no estaría muy a favor, se podría proponer una alternativa tetraédrica (Fig. 30, dcha) en la que el anión nitrato permanecería coordinado al metal y la tiosemicarbazona lo haría tridentadamente, a través de los átomos de azufre y nitrógeno del sustituyente

tiosemicarbazona, siendo la tercera posición del conjunto tridentado el oxígeno O4 endocíclico, que es, en este tipo de derivados de uracilo, la posición de coordinación alternativa al N6 cuando no existe desprotonación.



5. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones a las que se pueden llegar una vez finalizado este trabajo son las siguientes:

Primera: Se realizó una revisión bibliográfica de las tiosemicarbazonas, que comprende una búsqueda de información de las distintas actividades biológicas de estas además de algunos complejos que han sido sintetizados a partir de derivados de estas tiosemicarbazonas.

Segunda: Se llevó a cabo la síntesis del 6-amino-1,3-dimetil-5-formiluracilo, así como la reacción de este con la tiosemicarbacida, dando lugar a la obtención de la tiosemicarbazona H₂TSDO, que se usó posteriormente como ligando. Asimismo, se han obtenido dos complejos con nitrato de níquel y nitrato de plata.

Tercera: Tanto el ligando como el complejo de plata se sometieron a un estudio espectroscópico completo, que comprende, IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, HSQC y HMBC, así como un análisis elemental y espectrometría de masas. A ambos complejos se les midió la conductividad y sólo al complejo de níquel se le realizó un estudio de difracción de rayos X y también se midió la susceptibilidad magnética.

Cuarta: Del complejo de Ni(II) podemos decir, de manera cierta ya que hay estudio de difracción de rayos X, que presenta una geometría plano-cuadrada (D_{4h}) y que el ligando se coordina de forma tridentada al metal a través de N, N y S, estando la cuarta posición saturada con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina.

Quinta: Los datos experimentales sobre el complejo de Ag(I), al no haber datos de difracción de rayos X, sólo permiten proponer de manera tentativa para el ión metálico una estructura lineal con una coordinación monodentada a través del átomo de azufre de la tiosemicarbazona o, de forma mucho menos probable, una estructura tetraédrica con coordinación tridentada O,N,S de la

tiosemicarbazona. En ambos casos, el anión nitrato estaría coordinado monodentadamente al metal, no apareciendo, en ninguna alternativa, la trifenilfosfina como ligando.

-oOo-

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X.; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1231.
2. Bal, T.R.; Anand, B.; Yogeeswari, P.; Sriram, D.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 4451.
3. Cambridge Crystallographic Data Centre; *MERCURY 4.1.0*; Cambridge; England; 2001–2016.
4. Cowley, A. R.; Davis, J.; Dilworth, J. D.; Donnelly, P. S.; Dobson, R.; Nightingale, A.; Peach, J. M.; Shore, B.; Kerr, D.; Seymour, L.; *Chem. Commun.* (2005) 845.
5. Ferraro, J. R.; *Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*; Plenum Press; 1971.
6. Geary, W. J; *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
7. Hueso Ureña, F; Moreno Carretero, M. N.; Peñas Chamorro, A. L.; Quirós Olozábal, M.; Salas Peregrín, J. M.; *Polyhedron* 18 (1999) 351.
8. Janiak, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 3885.
9. Kaska, W. C.; Carrano, C.; Michalowski, J.; Jackson, J.; Levinson, W.; *Bioinorg. Chem.* 8 (1978) 225.
10. Katti, K. V.; Singh, P. R; Barnes, C. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 14 (1993) 2153.
11. Klayman, D. L.; Lin, A. J.; Hoch, J. M.; Scovill, J. P.; Lambros, C.; Dobek, A. S.; *J. Pharm. Sci.*; 73 (1984) 1763.
12. Merritt, C.; McEwen Jr., C. N.; *Mass Spectrometry: Practical Spectroscopy Series* 1979, 3.
13. Palenik, G. J.; Rendle, D. F.; Carter, W. S.; *Acta Crystallogr.* B30 (1974) 2390.
14. Purcell, K. F.; Kotz, J. C.; *Inorganic. Chemistry*; W.B. Saunders Co., London, 1977.
15. Reddy, K. H.; Babu, M. S.; Babu, P. S.; Dayananda S.; *Indian J. Chem.* 43A (2004) 1223.
16. Sheldrick, G. M.; *SADABS 2.10*; 2003.
17. Sheldrick, G. M.; *SHELXL*; University of Gottingen; Germany; 2016.

18. Spek, A. L.; *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University; Utrecht; The Netherlands; 2003.
19. Teitz, Y.; Barko, N.; Abramoff, M.; Ronen, D.; *Chemother.* 40 (1994) 195.

-oOo-