



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE LA
1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA COMO LIGANDO
PARA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON LOS METALES COBRE,
NÍQUEL, ZINC, MANGANESO, HIERRO, COBALTO Y RUTENIO
(Modalidad Tesis de Grado)

LUIS EDUARDO MALAVÉ OCA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

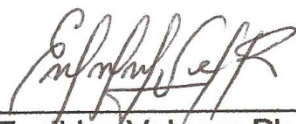
Cumaná, 2012

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE LA
1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA COMO LIGANDO
PARA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON LOS METALES COBRE,
NÍQUEL, ZINC, MANGANESO, HIERRO, COBALTO Y RUTENIO

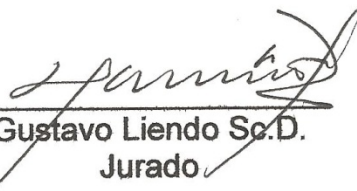
APROBADO POR:



Daniel Loroño Ph.D.
Asesor Académico



Euclides Velazco Ph.D.
Jurado



Gustavo Liendo Sc.D.
Jurado

DEDICATORIA

A mi madre Adoración Oca por siempre querer el mejor de los futuros para mí y a mi padre Luis Malavé por enseñarme que siempre vale la pena hacer el esfuerzo por lo que se quiere. Ustedes son la razón y mi ejemplo de vida, sin su apoyo esto simplemente no sería posible, los amo.

A mis hermanos Karla, Carolina, Carlos Enrique, Luis Rafael e Isabel, por todas las cosas que hemos compartido, por su cariño y apoyo; este logro también es de ustedes.

A Romina Díaz el amor de mi vida, gracias por tu comprensión, apoyo y paciencia. Para el amor verdadero jamás habrá distancias ni tiempos largos.

AGRADECIMIENTO

A Dios todo poderoso, único y verdadero; por permitirme alcanzar esta meta.

Al Dr Daniel Loroño por darme la oportunidad de trabajar y aprender a su lado además ser guía, amigo y tutor en todo momento. Toda mi admiración y respeto hacia a usted profesor.

A toda mi familia por su apoyo incondicional y muy especialmente a mi abuelo Eduardo Salmerón, gracias por ser tan especial conmigo, donde quiera que estés siempre estaré orgulloso de ti.

A mis amigos Pablo Guzmán, Frederys Hernández, Surima Dakdouk, Karina Marín, Zenaida Barroyeta, Haidetty Villarroel y Antonio Alcalá; por todos los momentos vividos en nuestro curso por esta casa de estudio.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y especialmente al Dr. Alexander Briceño, por toda la ayuda brindada para la caracterización de los compuestos.

ÍNDICE

	Pag
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VIII
NÚMERO DE COMPUESTOS.....	IX
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	19
1. PROCEDIMIENTO GENERAL	19
2. INSTRUMENTACIÓN.....	19
3. SÍNTESIS DEL NOVEL 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA .	19
4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS A PARTIR DEL LIGANDO	
1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA (1).	20
4.1 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Zn}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (2)	20
a. Con acetato de zinc	20
b. Con cloruro de zinc.....	20
4.2 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Ni}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (3).....	21
4.3 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Mn}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (4)	21
4.4 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Fe}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (5)	21
4.5 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (6)	22
4.6 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Cu}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (7).....	22
4.7 $[\{\text{PhNC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ar}\}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (8).....	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
1.SÍNTESIS DEL NOVEL 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA .	24
2.SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS A PARTIR DEL NOVEL	
1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA.....	27
3.ESTRUCTURAS PROPUESTAS	33
CONCLUSIONES	37
BIBLIOGRAFÍA	38
APÉNDICE.....	41

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. Sal de Zeise, 1827	2
Figura 2. Formas tautoméricas de la tiourea.....	4
Figura 3. Reacción para la obtención de <i>N,N'</i> -difenioltiourea.	4
Figura 4. Reacción general de aminas con isotiocianato para la formación de tioureas.	5
Figura 5. Rutas sintéticas estudiadas para la obtención de tioureas.	6
Figura 6. Reacción para la obtención de la <i>N'</i> -carbamatiol- <i>N,N</i> -dimetil-amidina. 6	6
Figura 7. Fórmula general para la Cu(II)- bis-tiosemicarbazona (BTSC).	7
Figura 8. Estructura cristalina del complejo [Cu(II)(TMBTSC)]......	7
Figura 9. Formas tautoméricas de la semicarbazona para la formación de la pirazolona.....	8
Figura 10. Fórmula de la la <i>p</i> -acetamidobenzaldehido tiosemicarbazona.	9
Figura 11. Fórmula estructural de la Isatin-3-tiosemicarbazona.....	9
Figura 12. Fórmulas estructuras de la 3-HP y la 5-HP.....	10
Figura 13. Diagramas de transiciones electrónicas posibles que se observan en el UV-Vis.	11
Figura 14. Vibraciones moleculares características que se observan en el IR . 13	13
Figura 15. Diferencia energética entre los espines nucleares.....	16
Figura 16. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.	18
Figura 17. Reacción para la obtención del 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea. 24	24
Figura 18. Espectro IR en KBr de 1	25
Figura 19. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ de 1	26
Figura 20. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ de 1	26
Figura 21. Reacción general de 1 con manganeso, níquel y zinc.	27
Figura 22. Reacción de 1 con zinc, cobalto y hierro.....	27
Figura 23. Reacción de 1 con el [Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂]......	28
Figura 24. Espectro RMN ¹ H de 2 en CDCl ₃	30
Figura 25. Espectro UV-Vis de 1	31
Figura 26. Estructura propuesta de [Zn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂].	34
Figura 27. Estructura propuesta de [Mn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂].	34
Figura 28. Estructura propuesta de [Ni(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂].	35
Figura 29. Estructura propuesta de [Co(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂ .2H ₂ O].	35
Figura 30. Estructura propuesta de [(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S)Ru(PPh ₃) ₂ Cl].	36

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Principales frecuencias vibratorias (cm^{-1}) del ligando 1-(2,6-diisopropil)-3-feniltiourea (L) y los complejos formados con los diferentes metales.	29
Tabla 2. Bandas de absorción observada en los espectros UV-Vis del compuesto 1 y de los complejos sintetizados a partir del mismo.	31
Tabla 3. Valores de susceptibilidad magnética para los diferentes complejos preparados a partir de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.	32
Tabla 4. Valores de los momentos magnéticos calculados y de referencia para los complejos sintetizados a partir de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea...	33

LISTA DE ABREVIATURAS

Et:	Etil
Me:	Metil
Ar	2,6-diisopropilfenil
BTSC:	Bis-tiosemicarbazona
HTSC	Tiosemicarbazona
RSV	<i>Rous sarcma virus</i>
SIDA	Síndrome de inmunodeficiencia adquirida
3-HP	la 3-hidroxo-2-formilpiridina tiosemicarbazona
5-HP	la 5-hidroxo-2-formilpiridina tiosemicarbazona
FLC	células eritroleucémicas de Friend
mmol	milimol
ml	militro
<i>i</i> Pr:	Isopropil
Ph:	Fenil
THF:	Tetrahidrofurano
<i>n</i> -BuLi:	Butil litio
RMN	Resonancia magnética nuclear
DMSO- <i>d</i> ₆ :	Dimetilsulfoxido deuterado
δ:	Desplazamiento químico
t:	Triplete (RMN)
d:	Doblete (RMN)
s:	Singlete (RMN)
IR:	Infrarrojo
m:	Media (IR)
d:	Débil (IR)
f:	Fuerte (IR)
UV-Visible:	Ultravioleta visible
KeV	Kiloelectronvoltio
M-L:	Metal-Ligando
Xg:	Susceptibilidad específica por gramo
<i>MM</i> :	Masa molar
<i>X</i> _M :	Susceptibilidad molar corregida
μ _{eff} :	Momento magnético
MB:	Magnetones Bohr

NÚMERO DE COMPUESTOS

Número	Compuesto
1	[PhN(H)C(S)N(H)Ar]
2	[Zn{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂]
3	[Ni{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂]
4	[Mn{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂]
5	[Fe{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂]
6	[Co{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂ ·2H ₂ O]
7	[Cu{PhNC(S)N(H)PhAr} ₂]
8	[Ru{PhNC(S)N(H)PhAr}(PPh ₃) ₃ Cl]

RESUMEN

Se hizo reaccionar en una relación equimolar la 2,6-diisopropilfenilamina y el fenilisotiocianato para obtener el ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea formando nuevos complejos de Mn, Fe, Co, Ni, Ru y Zn. Los compuestos sintetizados se analizaron por medio de técnicas espectroscopia IR y UV-Vis, además de estudiarse por las técnicas de susceptibilidad magnética. Se estudió por RMN y difracción de rayos X el ligando así también los complejos de Zn (II). Dada las características de los espectros analizados, se propone que el novel ligando sintetizado posee una coordinación del tipo (κ^2N,S) con los metales Zn(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II); proponiéndose una geometría tetraédrica para el Zn(II), Mn(II), Ni (II) y octaédrica para el Co(II). Para el Ru(II) se propone solo la interacción del azufre con el metal formando un complejo pirámide base cuadrada.

INTRODUCCIÓN

Una de las propiedades químicas más notables de los elementos de transición es su capacidad para formar complejos o compuestos de coordinación. Los complejos son compuestos formados por moléculas o grupos aniónicos, llamados ligandos, que se caracterizan por poseer átomos con pares de electrones libres que se unen al átomo central a través de enlaces coordinados. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar enlaces covalentes coordinados con los iones metálicos (Brescia y Arents, 1980).

Cualquier intento de resumir la historia de la química de coordinación se complica por el hecho de que no hay un principio claramente definido. No fue sino hasta mediados del siglo XIX que los compuestos de coordinación comenzaron a ser objeto de la investigación química y se convirtió en una disciplina independiente a través del trabajo de Alfred Werner. Werner les llamó “compuestos de coordinación”, formados por un átomo metálico central (o ion central) y un cierto número de moléculas o iones coordinados llamados “ligandos” (Gispert, 2008).

El desarrollo de la química organometálica, que siguió al descubrimiento del ferroceno en el tercer cuarto del siglo XX, se produjo esencialmente en los países anglosajones. Sin embargo, fue en 1760, en una farmacia militar de París donde nació esta disciplina. Cadet, que trabajaba con tintas que contenían cobalto, utilizaba para su preparación sales de cobalto que a su vez contenían arsénico. Fue de esta forma como descubrió que el líquido fumante y maloliente de Cadet contenía óxido de cacodilo y tetrametildarsina (Astruc, 2003)

El siglo XIX está marcado por el descubrimiento en 1827 del primer complejo π : la sal de Zeise (Figura 1), $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$, descubrimiento al que siguieron los

trabajos de Frankland quien sintetizó numerosos alquilos metálicos muy sensibles al aire: ZnEt_2 (1849), HgMe_2 (1852), SnEt_4 y BMe_3 (1860). Los derivados de mercurio y de zinc se utilizaron enseguida para la síntesis de numerosos compuestos organometálicos de los grupos principales (Astruc, 2003).

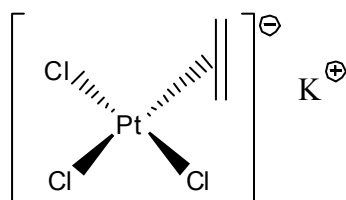


Figura 1. Sal de Zeise, 1827

Por ejemplo, Friedel y Crafts prepararon los organoclorosilanos $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ a partir de SiCl_4 y de ZnR_2 (1863). Poco después, el alsaciano Schützenberger, sintetizó los primeros complejos de carbonilo metálico: los complejos $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ (1868-1870). Veinte años más tarde, aparecieron los carbonilos metálicos binarios: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (Mond, 1890) y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (Mond y Berthelot, 1891). A partir de 1893 y durante los veinte años siguientes, Werner desarrolló las ideas modernas de la química inorgánica (Astruc, 2003).

Era conocido que el cobalto formaba un “complejo” con la fórmula $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, pero la naturaleza de la asociación era misteriosa. Werner propuso la estructura $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ con el cobalto (III) rodeado por seis moléculas de amoníaco (NH_3) formando octaedro. Estos complejos formaron los arquetipos de la teoría de la coordinación de Werner haciéndolo merecedor del premio Nobel de química en el año 1913. En los compuestos de coordinación que se estudiaron en el cambio de siglo, el término “ligando” se mantuvo estable, incluso, en su forma dissociada. Por lo tanto, los complejos de Werner fueron los compuestos de mayor fidelidad en el sentido original del término (Gispert, 2008).

La química organometálica de los metales de transición puede considerarse como un puente de unión entre la química orgánica clásica y la química inorgánica, ya que se estudia la interacción entre iones de metales inorgánicos con moléculas orgánicas. Numerosas síntesis industriales están basadas en reacciones organometálicas, y continuamente se están desarrollando nuevos procesos. En los últimos años, la química organometálica ha proporcionado métodos de síntesis muy efectivos en el campo de la química orgánica. Asimismo, en el campo de la bioquímica, se ha establecido una importante relación con la química organometálica a partir del descubrimiento de algunas metaloenzimas, cuyo funcionamiento queda enmarcado dentro de esta área de la química. La pirólisis controlada de ciertas especies organometálicas, ha resultado ser un método de síntesis efectiva de algunos materiales en estado sólido. Sin lugar a dudas, la química organometálica ha jugado un papel fundamental en el renacer que la química inorgánica experimento en las décadas de 1950 y 1960 (Crabtree y Peris, 1997).

El premio Nobel de química correspondiente al año 1963 fue adjudicado conjuntamente a Ziegler y Natta. Sus investigaciones hicieron posible el desarrollo del proceso de polimerización del etileno a bajas presiones. Como consecuencia directa, existen ahora miles de artículos de polietileno que son de uso común. El catalizador de Ziegler-Natta para esta polimerización es un complejo de los metales aluminio y titanio. También, se advierte la importancia de los complejos metálicos si se piensa que la clorofila, que es vital para la fotosíntesis de las plantas, es un complejo de magnesio, y que la hemoglobina, que lleva oxígeno a las células animales, es un complejo de hierro (Basolo y Johnson, 1986).

Los ligandos orgánicos se caracterizan por poseer átomos con pares de electrones libres, los cuales son utilizados para formar enlaces coordinados con átomos centrales. Un ligando bidentado es un ligando quelante que tiene la capacidad de formar un anillo que incluye un centro metálico. En un principio los

ligandos quelantes conocidos eran todos bidentados (etilendiamina, ión oxalato, ión acetilacetinato). Los estudios recientes han incorporado ligandos ter, cuatri y en general multidentados, en aquellas estructuras moleculares cuyos átomos dadores están localizados de manera tal que puedan formar más de un anillo quelantes en torno a un mismo ión metálico (Moeller, 1994).

Entre los ligandos de interés para la química de coordinación se encuentran las tioureas (también llamadas tiocarbamida o sulfourea), la tiourea es la diamida del ácido tiocarbónico similar a la urea, pero contiene azufre en lugar de oxígeno. La tiourea se presenta como la mezcla de dos tautómeros (Figura 2) por lo tanto, proporciona tres grupos funcionales (amino, imino, y tiol) (Primo, 1996).

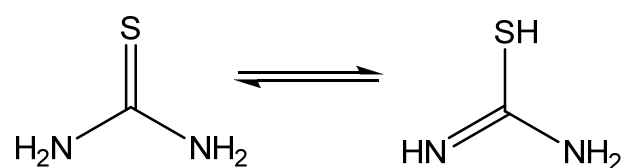


Figura 2. Formas tautoméricas de la tiourea.

Las tioureas pueden ser obtenidas por diversas rutas de síntesis, por ejemplo de la reacción de la anilina con el disulfuro de carbono para obtener la *N,N'*-difeniltiourea (Figura 3). Esta tiourea presenta un especial interés en la industria debido a su función como acelerador de vulcanización (Primo, 1996).

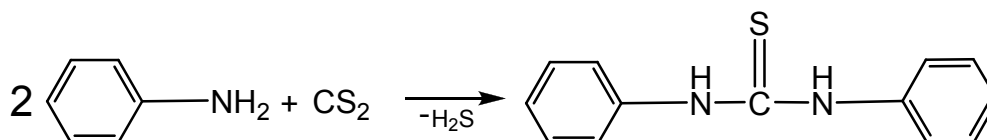


Figura 3. Reacción para la obtención de *N,N'*-difeniltiourea.

La química combinatoria es una técnica indispensable en la industria agroquímica y farmacéutica, esta capacidad de sintetizar y de probar compuestos ofrece muchas ventajas y un alto rendimiento al procesamiento químico, pero nuevos métodos sintéticos se requieren para cubrir las diversas

demandas actuales. Un ejemplo de un procedimiento ampliamente utilizado es la formación de tioureas a través de la reacción de aminas con los isotiocianatos (Figura 4). El producto resultante es un agente antitiroideo que, también, se puede utilizar para la formación de otro productos, tales como formación de la guanidina que tiene un valor inmerso de carácter farmacéutico (Batey y Powell, 2000).

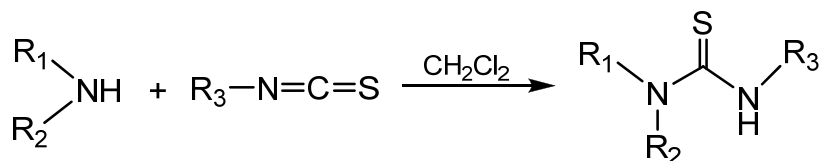


Figura 4. Reacción general de aminas con isotiocianato para la formación de tioureas.

Las tioureas son compuestos de gran importancia en la química aplicada a la medicina debido a la actividad biológica que éstas presentan contra las bacterias e infecciones microbianas, como fungicida, herbicida y rodenticida. La reacción de isotiocianatos con aminas primarias o secundarias es un método común de sintetizar tioureas asimétricas, pero sufre de reacciones secundarias tales como la formación de uretano (en un medio alcohólico donde se encuentra a menudo la reacción llevada a cabo) o el intercambio entre la amina y el isotiocianato. Muchos isotiocianatos poseen baja estabilidad a largo plazo lo que conlleva a muchas dificultades a la hora de sintetizarlos. Por lo tanto, los métodos alternativos que se han desarrollado para la síntesis de ambos, tioureas simétrica y asimétrica, evitando el uso de isotiocianatos. En la siguiente figura (Figura 5) se muestra el esquema de diversas síntesis para la obtención de tioureas asimétricas (Katritzky *et al.*, 2004).

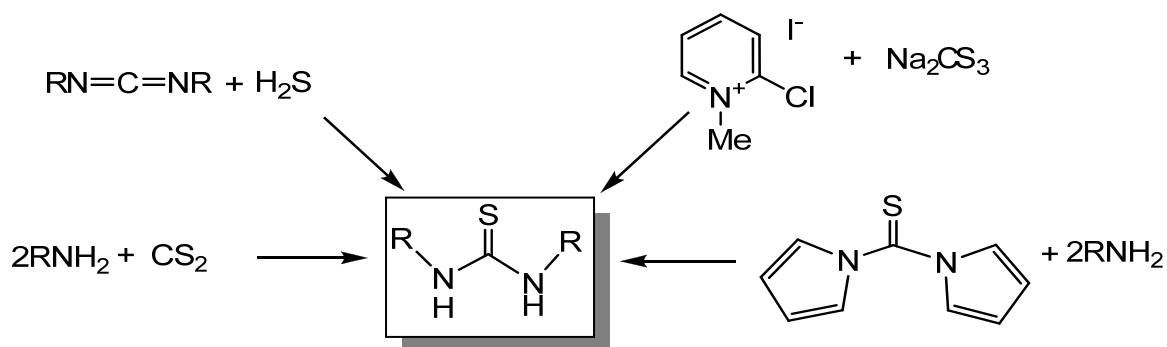


Figura 5. Rutas sintéticas estudiadas para la obtención de tioureas.

Entre los productos de gran interés en la industria farmacéutica, se encuentran compuestos orgánicos como los tiadiazoles. Estos productos han sido reportados por tener un amplio espectro de actividades biológicas, incluidas propiedades antibacterianas, antiinflamatorias, antiulcerativas y antidiabéticas. Una de las síntesis consiste en la aminación del *N'*-carbamatol-*N,N*-dimetilamidina (Figura 6). Para la obtención de la amidina, es necesaria la reacción entre una tiourea y dimetil-aceto-*N,N*-dimetilalcanamida por condensación (Wu y Zhang, 2008).

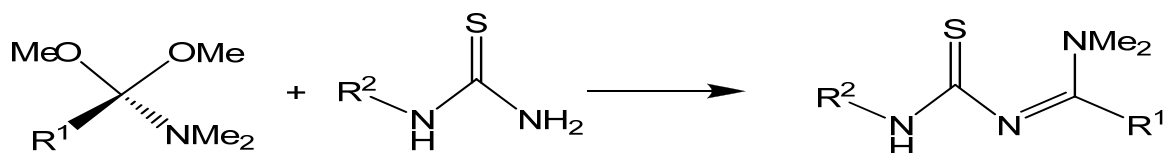


Figura 6. Reacción para la obtención de la *N'*-carbamatol-*N,N*-dimetil-amidina.

En este orden de ideas, los complejos de metales de transición con el ligando bis-tiosemicarbazona (BTSC) (Figura 7) se han estudiado por casi 50 años. Intereses posteriores se ha centrado en las propiedades redox, las estructuras y actividad biológica de estos complejos (Dilworth *et al.*, 2002).

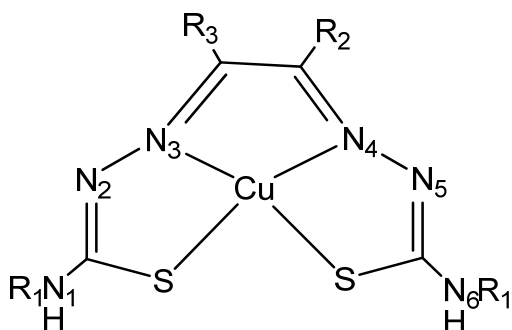


Figura 7. Fórmula general para la Cu(II)- bis-tiosemicarbazona (BTSC).

En particular, los complejos [Cu(II)(BTSC)] se han conocido por algún tiempo por ser agentes antitumorales. Sin embargo, es la capacidad de hipoxia (o falta de oxígeno) del [Cu(II)(BTSC)] y su uso como agente de transporte de los isótopos radiactivos de cobre a tumores o leucocitos, que han atraído la atención de los investigadores. Ejemplo de ello es un informe donde se muestra que la Cu(II)-tetrametil-bis-tiosemicarbazona (Figura 8) mejora significativamente el tiempo de supervivencia de los animales a los que se les implantaron células con cáncer de colon humano (Dilworth *et al.*, 2002).

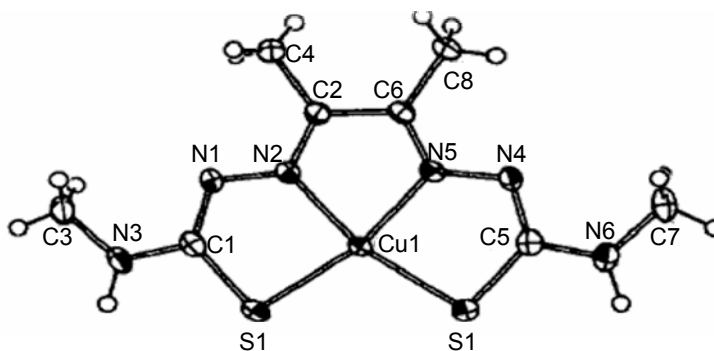


Figura 8. Estructura cristalina del complejo [Cu(II)(TMBTSC)].

La síntesis de las tiosemicarbazonas (HTSC) conducen la ciclación en presencia de un catión metálico por lo que presenta un especial interés, ya que el producto final obtenido son pirazolonas (Figura 9), que son una clase de compuestos que incluyen algunos medicamentos de amplio uso analgésico y

antiinflamatorio. Se han llevado a cabo pruebas preliminares de las actividades antiinflamatoria en complejo de zinc (Casas *et al.*, 2002).

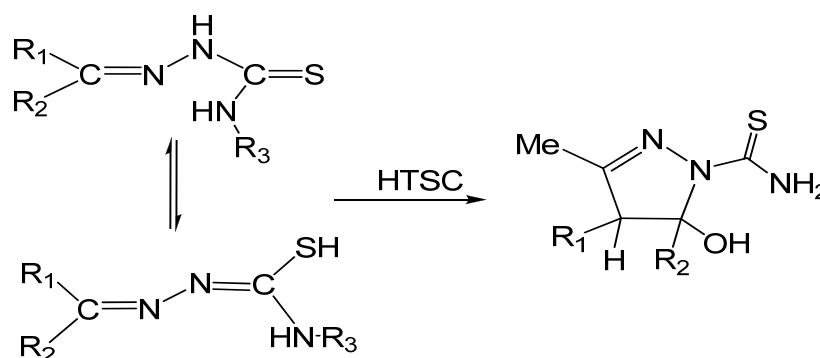


Figura 9. Formas tautoméricas de la semicarbazona para la formación de la pirazolona.

Los estudios sobre la actividad biológica de las tiosemicarbazonas han suministrado un amplio rango de aplicaciones para estos compuestos: antitumoral, antiviral, antibacteriana, antimalárica o antifúngica, estando normalmente esta actividad relacionada con la presencia de anillos heterocíclicos en la molécula. Las tiosemicarbazonas heterocíclicas ejercen su acción biológica en células de mamíferos inhibiendo la ribonucleótido reductasa, una enzima clave en las síntesis de precursores de ADN, siendo en muchos casos la actividad biológica de sus complejos metálicos mayor que la de las tiosemicarbazonas sin coordinar. Estudios sobre la actividad antituberculosa de tiosemicarbazonas llegaron a la conclusión que sus propiedades más interesantes eran las derivadas de benzaldehído tiosemicarbazonas, siendo la más utilizada la *p*-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona (Figura 10), también es conocida como tiacetazona, que ha sido empleada en África y Sudamérica como agente antimicrobiano para el tratamiento de la tuberculosis (Castiñeiras y Bermejo, 2007).

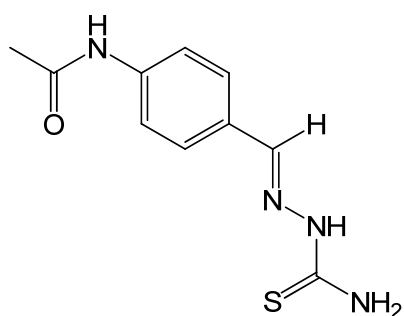


Figura 10. Fórmula de la la *p*-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona.

Diversos estudios con derivados de isatin tiosemicarbazona y otras tiosemicarbazonas heterocíclicas han demostrado que modificaciones estructurales en las cadenas laterales de estos compuestos tienen gran importancia en su actividad antivírica. Se han llevado a cabo numerosos estudios con tiosemicarbazonas heterocíclicas demostrándose que los derivados de isatin-3-tiosemicarbazona (Figura 11) son especialmente activos contra los virus *vaccinia* y *Rous sarcoma virus* (RSV) (Castiñeiras y Bermejo, 2007).

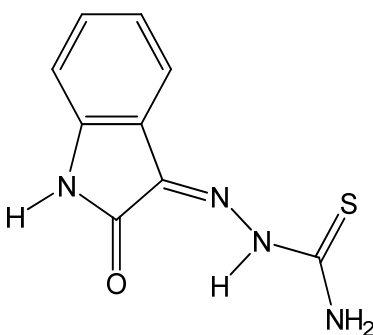


Figura 11. Fórmula estructural de la Isatin-3-tiosemicarbazona

Por otra parte, también hay estudios de actividad de tiosemicarbazonas frente a retrovirus, siendo sometida la Isatin β -tiosemicarbazona a modificaciones sistemáticas en un intento de desarrollar fármacos con propiedades contra el síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA) (Castiñeiras y Bermejo, 2007).

Entre los derivados de 2-formilpiridina, la introducción de un grupo 3-hidroxo en el anillo heterocíclico para dar lugar al compuesto denominado 3-HP (Figura 12) provoca una disminución en su toxicidad y un aumento de la actividad antitumoral, mientras que la 5-hidroxo-2-formilpiridina tiosemicarbazona (5-HP), es altamente efectiva frente a la leucemia L1210, al carcinoma ascítico de Ehrlich y al linfoma L-5178Y, y presenta actividad moderada frente al carcinoma pulmonar de Lewis y al adenocarcinoma 755.

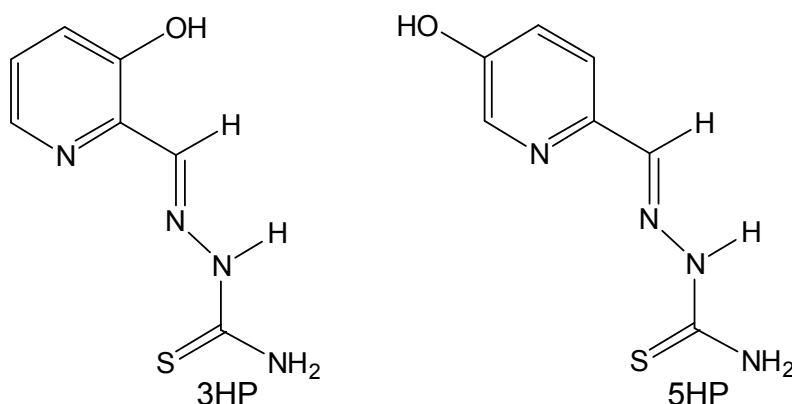


Figura 12. Fórmulas estructurales de la 3-HP y la 5-HP.

La principal diferencia entre ambos ligandos es que el 3-HP puede actuar con ligando bidentado ONS o NNS, mientras que el 5-HP no puede actuar como ligando bidentado ONS, excepto en complejos polinucleares.

Respecto a los complejos metálicos de tiosemicarbazonas que han demostrado actividad citotóxica contra células tumorales, la mayoría de los compuestos activos son de cobre (II), aunque también se ha observado actividad citotóxica y neoplásica en numerosos complejos de paladio (II) y platino (II), incluso en complejos tetranucleares ortometalados. También se han realizado estudios con complejos diorganestánnicos que inhiben la proliferación de FLC (células eritroleucémicas de Friend) y de diversas bis-tio-semicarbazonas, como las derivadas de cetoxal bistiosemicarbazona y complejos de 2,6-diacetilpiridina

bistiosemicarbazona con manganeso (II), hierro (II) y (III), cobalto (II), níquel (II), cobre (II), zinc (II), paladio (II) y platino (II) (Castiñeiras y Bermejo, 2007).

ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen saltos electrónicos entre niveles cuánticos. Para ello, se barre el espectro electromagnético en la zona del ultravioleta-visible (UV-Vis) midiéndose las absorciones de energía cuando se alcanza la condición de resonancia $E=h\nu$. Únicamente se observan transiciones en aquellos compuestos que tengan suficientemente próximos en energía sus orbitales llenos y vacíos entre los cuales se puedan producir transiciones. Dos casos habituales que se observan en el UV-Vis son los sistemas con enlaces π donde se observan las transiciones entre los orbitales π enlazantes llenos y los π antienlazantes vacíos. El otro caso son los complejos de los metales de transición esto debido a que los orbitales frontera son orbitales d del metal que están habitualmente semicompletos y se pueden observar transiciones entre ellos. De forma gráfica podemos observar en la Figura 13 los saltos electrónicos que se observan en el UV-vis.

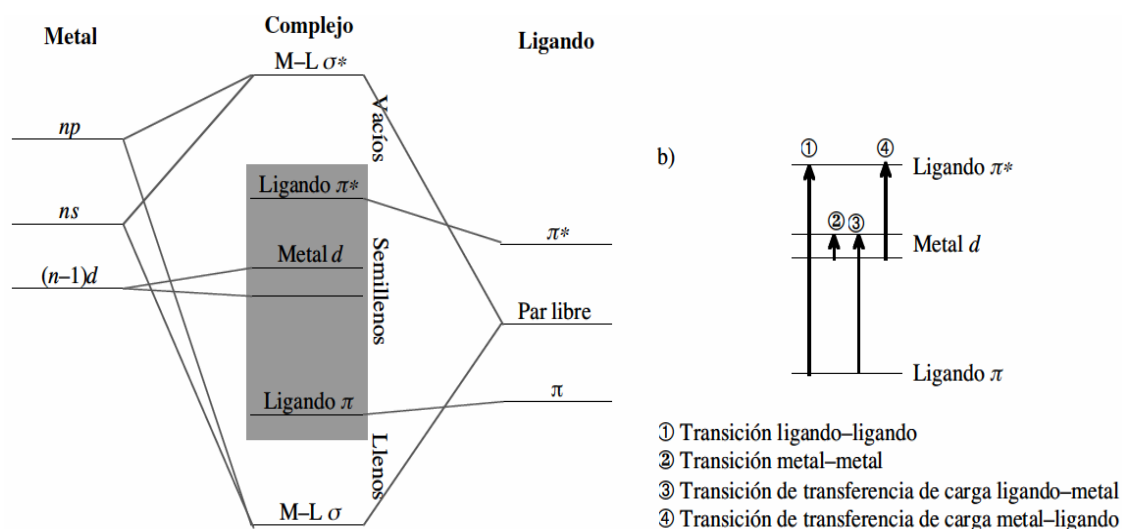


Figura 13. Diagramas de transiciones electrónicas posibles que se observan en el UV-Vis.

ESPECTROSCOPIA IR

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre los 600 y los 400000 nm (0,6 y 400 μ , $1 \mu = 10^{-4}$ cm) y su efecto sobre la materia orgánica, como se indicó con anterioridad, es producir deformaciones de los enlaces de la sustancia. Debido a su gran amplitud se suele dividir en tres zonas: 4000-600 cm^{-1} : infrarrojo normal (medio), 4000-12500 cm^{-1} : infrarrojo cercano o próximo y 600- 50 cm^{-1} : infrarrojo lejano

Siendo el IR medio el normalmente utilizado experimentalmente en determinación estructural (2,5-16 μ). Debido a consideraciones de tipo histórico la unidad más usada en la espectroscopia infrarroja no es la longitud de onda (λ) sino el número de onda ($\nu = 1/\lambda \text{ cm}^{-1}$).

Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas, llevan asociado un movimiento característico de los átomos, los principales son: las deformaciones de enlace, ángulos de valencia, ángulos diedros, deformaciones fuera del plano, etc.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión (Figura 14). Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En

la siguiente figura se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares:

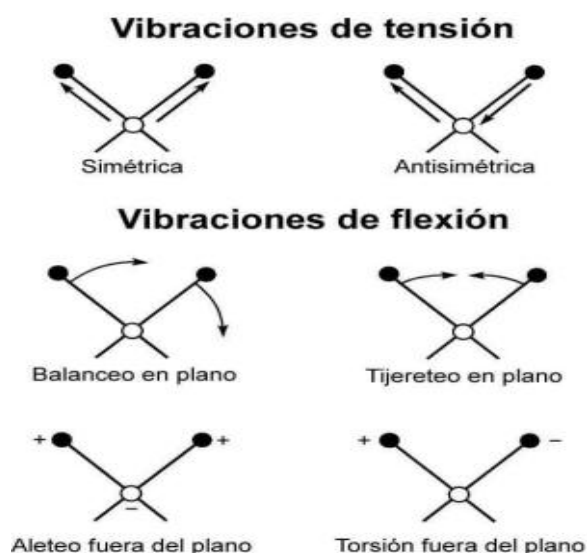


Figura 14. Vibraciones moleculares características que se observan en el IR

SUCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Existen relaciones directas entre las propiedades magnéticas de la materia y el número y distribución de los electrones desapareados en sus diversos átomos o iones constitutivos. Los complejos que contienen cationes metálicos con electrones desapareados, son paramagnéticos, es decir, son atraídos por campos magnéticos externos, ya que poseen un momento magnético característico. Los momentos magnéticos de los cationes presentes en los complejos no se miden directamente, sino que se calculan a partir de medidas de la susceptibilidad magnética de los complejos de los cuales forman parte. En una balanza de susceptibilidad magnética ésta se midió directamente y a partir de la siguiente ecuación, se calculó la susceptibilidad específica por gramo (X_g):

$$X_g = [C \cdot l \cdot (R - R_0)] / (m \cdot 10^9)$$

donde, C: constante de la balanza; l: longitud de la muestra en el tubo; R y R_0 : susceptibilidad magnética del tubo con muestra y del tubo vacío

respectivamente; m: masa de la muestra del compuesto (gramos). En la Tabla 3, se muestran los valores de susceptibilidad magnética R medidas por unidad de volumen y la susceptibilidad específica por gramo (X_g).

Multiplicando la susceptibilidad gramo por la masa molar del complejo se obtuvo la susceptibilidad molar X_M que se pueden observar en la Tabla 3. Este último valor es corregido al restarle la contribución diamagnética de los iones y átomos que forman el complejo. Este efecto diamagnético se produce debido a los electrones que se encuentran en capas cerradas; en dichas capas los momentos espín-electrón y los momentos orbitales de los electrones individuales se equilibran entre sí, sin embargo, en presencia de un campo magnético los planos de los orbitales se encuentran ligeramente inclinados, lo que origina un pequeño momento orbital neto que se opone al campo aplicado. A partir de la ley de Curie, se puede calcular el momento magnético efectivo μ_{eff} , mediante la fórmula:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 (X_M T)^{1/2}$$

La importancia de μ_{eff} radica en el hecho de que para muchos compuestos, éste puede ser calculado teóricamente a partir de conocimientos de la estructura y el tipo de enlace.

Al comparar los valores experimentales de momento magnético con valores calculados para distintos tipos y formas de enlace, es factible sugerir una estructura particular, entre varias posibilidades y descartar otras. El valor de μ_{eff} permite sugerir aparte de la geometría, el estado de oxidación del metal, la cantidad de cationes presentes en cada unidad fórmula de complejo y el número de electrones desapareados en el catión. Los momentos magnéticos de átomos iones y moléculas se expresan en términos de magnetones de Bohr, ésta unidad se define en términos de constantes fundamentales como:

$$1 \text{ M.B.} = eh/4\pi mc$$

donde e es la carga electrónica, h es la constante de Planck, m la masa del electrón y c la velocidad de la luz. En unidades del sistema internacional, $1 \text{ M. B.} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , entre otros. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la siguiente figura, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa, mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β (beta). La diferencia de energía entre los dos estados de espín alfa y beta, depende de la fuerza del campo magnético aplicado (H_0). Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la siguiente gráfica se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético (Figura 15).

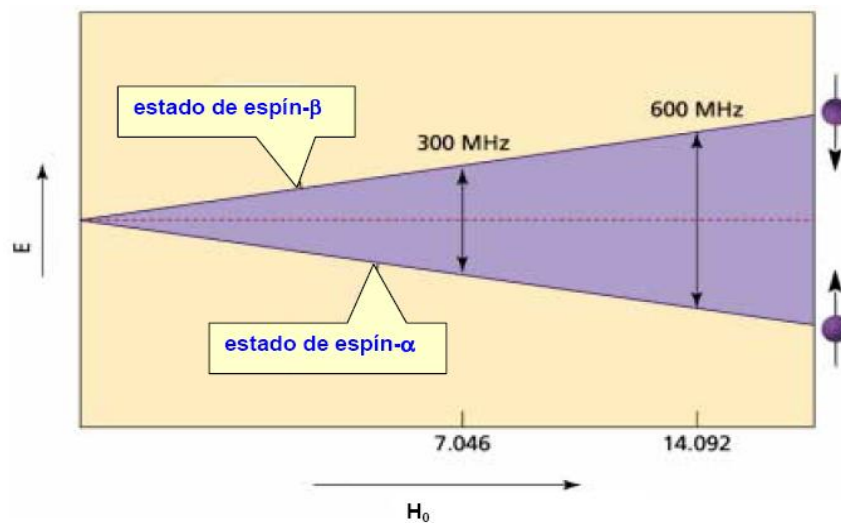


Figura 15. Diferencia energética entre los espines nucleares.

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín alfa y beta. El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son la radiación electromagnética, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10,1 nanómetros (nm), correspondiendo a frecuencias del rango de 30-31 PHz. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones. La energía de los rayos X es del orden de 12,3 KeV.

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es

desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales. Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm distancia que hay entre átomos. Así ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales. Analicemos qué ocurre cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la Figura 16, y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La Figura 16 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así tenemos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

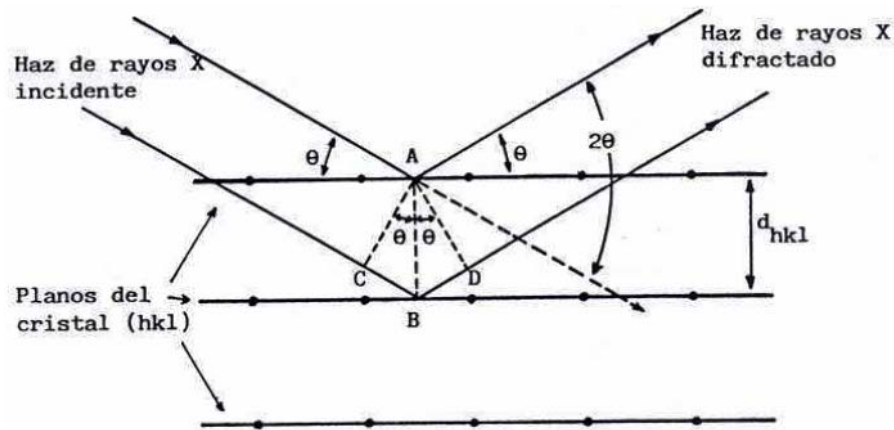


Figura 16. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

La difracción de rayos X nos proporciona por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celda unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

La idea principal del presente proyecto de investigación es estudiar la reactividad de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea frente a diferentes metales, debido a las numerosas bondades que presentan los compuestos relacionados a la feniltiourea.

METODOLOGÍA

1. PROCEDIMIENTO GENERAL

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, con un Schlenk estándar usando técnicas de cánula o caja seca llena de nitrógeno. Los solventes utilizados fueron secados y desgaseados en un agente apropiado antes de su uso.

2. INSTRUMENTACIÓN

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 1310. Los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) de los compuestos a través de un espectrofotómetro marca Bruker Avance 500 empleando solventes deuterados, referidos al TMS. Se utilizó un difractor de monocristales-Rigaku AFC-7S para resolver los cristales obtenidos en DMSO. Los espectros UV-Visible se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 11. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron con una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey modelo 436, empleándose $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la calibración de la misma.

3. SÍNTESIS DEL NOVEL 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA (1)

Se hizo reaccionar el fenilisotiocianato (4,31 ml, 36,03 mmol) en etanol (30 ml) adicionándole 2,6-diisopropilfenilamina (5,00 ml, 36,03 mmol). La mezcla se reflujo durante 2 horas y se dejó en agitación toda la noche, obteniéndose un sólido blanco al cual se le removió al vacío el etanol y lavó con hexano (50 ml). El sólido obtenido se filtró y se dejó secar en la estufa a 70 °C durante un día (16,08 mmol, 46,22% de rendimiento).

RMN ^1H (CDCl_3/ppm): δ 8,81 (s, 2H, NH), 7,49 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7,16 (m, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}$), 3,32 (m, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,25 (d, 12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN ^{13}C

(CDCl₃/ppm): δ 180,82 (-C=S), 147,96 (-C-N), 130,29 [*p*-C(Ph)], 129,59 [*o*-C (Ph)], 128,83 [*m*-C(Ph)], 126,61 [*p*-C(Dipp)], 125,72 [*o*-C(Dipp)], 124,80 [*m*-C(Dipp)], 28,82 [CH(CH₃)₂], 23,15 [CH(CH₃)₂]. IR (KBr/cm⁻¹): 3420(m) (N-H), 2910(f) [(C-H) alquil], 1590(m) y 1480(f) [(C=C) Aromático], 1380(d) [(C-H) CH₃], 1200(f) (-C-N), 1040(f) (-C=S).

4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS A PARTIR DEL LIGANDO 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA (1).

4.1 [{PhNC(S)N(H)Ar}₂Zn]; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (2)

a. Con acetato de zinc

Se preparó una solución con el novel **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) a la cual se le adicionó gota a gota una solución de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0,07 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml). La solución se reflujo por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. Al sólido blanco obtenido se le removió el solvente bajo vacío y se trató con hexano filtrándose al vacío. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,43 mmol, 67,16% de rendimiento).

RMN ¹H (CDCl₃/ppm): 7,39 (m, 5H, -C₆H₅), 6,90 (m, 3H, -C₆H₃Pr), 3,28 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,23 (d, 12H, -CH(CH₃)₂). RMN ¹³C (CDCl₃/ppm): δ 179,87 (-C=S), 147,79 (-C-N), 130,35 [*p*-C(Ph)], 129,53 [*o*-C (Ph)], 127,09 [*m*-C(Ph)], 126,80 [*p*-C(Dipp)], 125,91 [*o*-C(Dipp)], 124,87 [*m*-C(Dipp)], 28,78 [CH(CH₃)₂], 23,42 [CH(CH₃)₂]. IR (KBr/cm⁻¹): 3420(m) (N-H), 2910(f) [(C-H) alquil], 1590(m) y 1480(f) [(C=C) Aromático], 1380(d) [(C-H) CH₃], 1200(f) (-C-N), 1040(f) (-C=S).

b. Con cloruro de zinc

Una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en THF (20 ml) fue tratada con una solución estándar de *n*-BuLi (0,53 ml, 1,2 mol.l⁻¹ en hexano, 0,64 mmol). Se agitó la solución por 2 horas y luego se le agregó una solución estándar de ZnCl₂ (0,32 ml, 1 mol.l⁻¹ en éter dietílico, 0,32 mmol). Se dejó la solución en agitación hasta el día siguiente. El sólido beige obtenido se le removió el

solvente y se lavó con hexano filtrándose mediante una cánula. Se dejó secar el sólido a temperatura ambiente por un día (0,49 mmol, 87,78%).

IR (KBr/cm⁻¹): 3430(f) (N-H), 2930(f) [(C-H) alquil], 1590(f) y 1460(f) [(C=C) Aromático], 1380(m) [(C-H) CH₃], 1200(m) (-C-N), 1050(m) (-C=S).

4.2 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Ni; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (3)

Una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) se le adicionó gota a gota una solución de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0,08 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml) se refluxó por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. Al sólido azul verdoso obtenido se le removió el solvente bajo vacío y se trató con hexano para luego ser filtrado. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,32 mmol, 49,96% de rendimiento).

IR (KBr/cm⁻¹): 3400(f) (N-H), 2980(f) [(C-H) alquil], 1590(f) y 1470(f) [(C=C) Aromático], 1390(f) [(C-H) CH₃], 1210(f) (-C-N), 1050(m) (-C=S).

4.3 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Mn; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (4)

A una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) se le adicionó gota a gota una solución de Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (0,08 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml) se refluxó por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. Se le removió el solvente utilizando vacío al sólido beige obtenido para luego ser lavado con hexano y posteriormente ser filtrado. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,34 mmol, 53,46% de rendimiento).

IR (KBr/cm⁻¹): 3390(m) (N-H), 2980(m) [(C-H) alquil], 1590(m) y 1490(f) [(C=C) Aromático], 1390(m) [(C-H) CH₃], 1220(m) (-C-N), 1030(d) (-C=S).

4.4 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Fe; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (5)

A una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) se le adicionó gota a gota una solución de FeCl₂·4H₂O (0,06 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml) se refluxó por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. El sólido beige

obtenido se le removió el solvente al vacío y se trató con hexano para luego ser filtrado. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,30 mmol, 47,17% de rendimiento).

IR (KBr/cm⁻¹): 3420(f) (N-H), 2980(f) [(C-H) alquil], 1590(m) y 1460(f) [(C=C) Aromático], 1380(m) [(C-H) CH₃], 1220(m) (-C-N), 1060(d) (-C=S).

4.5 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Co; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (6)

A una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) se le adicionó gota a gota una solución de CoCl₂·6H₂O (0,08 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml) se reflujo por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. El sólido beige obtenido se le removió el solvente al vacío y se trató con hexano para luego ser filtrado. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,38 mmol, 63,33% de rendimiento).

IR (KBr/cm⁻¹): 3380(f) (N-H), 2970(m) [(C-H) alquil], 1580(m) y 1470(f) [(C=C) Aromático], 1380(f) [(C-H) CH₃], 1200(m) (-C-N), 1030(d) (-C=S).

4.6 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Cu; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (7)

A una solución de **1** (0,20 g, 0,64 mmol) en etanol (20 ml) se le adicionó gota a gota una solución de Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0,06 g, 0,32 mmol) en etanol (10 ml) se reflujo por 2 horas a 80 °C y se dejó en agitación toda la noche. Se obtuvo un aceite verde oscuro al cual se le removió el solvente al vacío y se trató con hexano para luego ser filtrado. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día (0,02 mmol, 3,00% de rendimiento).

IR (KBr/cm⁻¹): dada la reactividad de la muestra, no se observaron bandas características en el espectro.

4.7 [PhNC(S)N(H)Ar]₂Ru(PPh₃)₂Cl; (Ar = 2,6-diisopropilfenil) (8)

A una solución de **1** (0,06 g, 0,20 mmol) en etanol (20 ml), sometida a un calentamiento breve, se le adicionó gota a gota una solución de [Ru(PPh₃)₃Cl₂]

(0,10 g, 0,20 mmol) en etanol (10 ml) se reflujo por 2 horas a 60 °C y se dejó en agitación por 3 días. Se agrego una solución de AgNO₃ (0,25 g, 1,47 mmol) para luego ser filtrado sobre una porción de celita. Se dejó secar el sólido en la estufa a 70 °C por un día. El sólido obtenido fue disuelto en acetonitrilo y filtrado para remover el exceso de AgNO₃. El filtrado fue tratado con una solución de NH₄PF₆ y puesto a cristalizar sobre un vidrio de reloj a temperatura ambiente.

IR (KBr/cm⁻¹): 2980(m) (N-H), 2000(m) (-P-Ph₃), 1995(d) [(C-H) alquil], 1580(m) y 1470(f) [(C=C) Aromático], 1380(f) [(C-H) CH₃], 1210(m) (-C-N), 1050(d) (-C=S).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. SÍNTESIS DEL NOVEL 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA (1)

Se hizo reaccionar cantidades equimolares de fenilisotiocianato (en etanol) con la amina 2,6-diisopropilfenilamina en reflujo durante 2 horas y se dejó en agitación hasta el día siguiente. El ligando obtenido fue un sólido blanco, siendo este utilizado para sintetizar varios complejos metálicos.

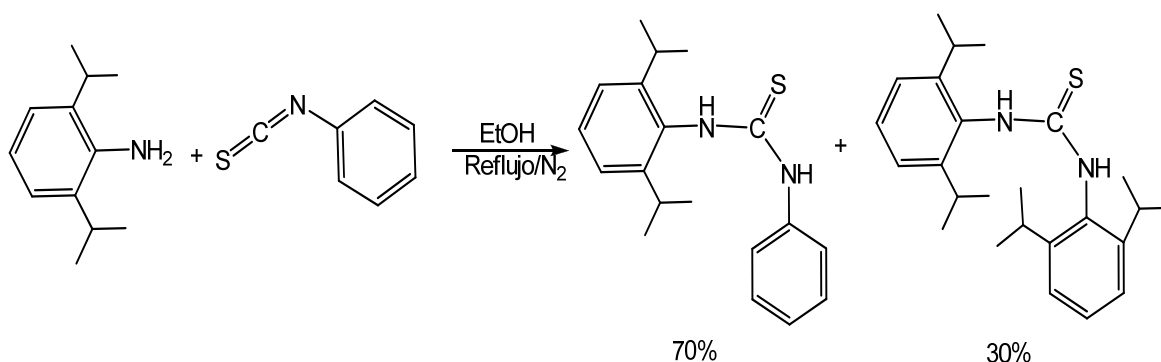


Figura 17. Reacción para la obtención del 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

El espectro IR del ligando 1-(2,6-diisopropil)-3-feniltiourea (Figura 18) exhibe una absorción característica a 3420 cm^{-1} , la cual se sugiere el alargamiento N-H de aminas secundarias; además de una serie de bandas entre 3100 y 2920 cm^{-1} , las cuales podrían ser producto del solapamiento de las señales correspondientes a los enlaces C-H presentes en la estructura de los sustituyentes isopropil de uno de los anillos aromáticos, corroborando con una señal a 1320 cm^{-1} atribuible a los grupos $-\text{CH}_3$ del mismo sustituyente. El estiramiento correspondiente al $\nu(\text{C}=\text{N})$ del 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea, desaparece por la incorporación del nuevo grupo amina en la tiourea, pudiéndose apreciar la interacción $\nu(\text{S}=\text{C}-\text{NH})$ entre 1570 y 1560 cm^{-1} . Finalmente, el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{S})$ se muestra bien definido a los 1040 cm^{-1} .

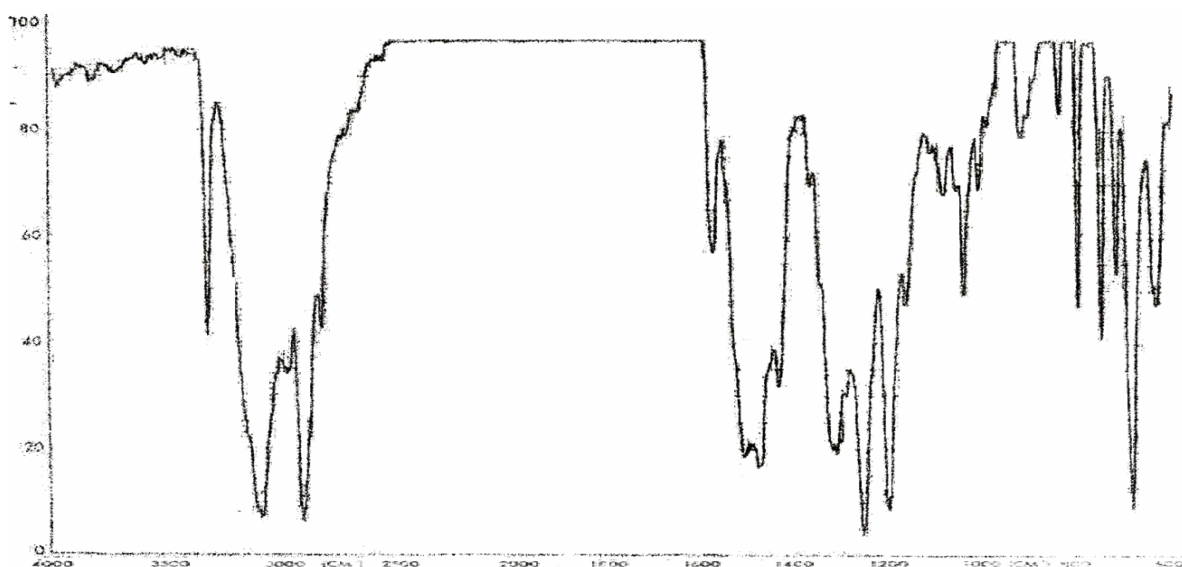


Figura 18. Espectro IR en KBr de **1**.

El análisis de ^1H RMN del ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea, muestra los desplazamientos químicos esperados para este compuesto (Figura 19), resaltando la resonancia de ^1H para N(H)Ph a 8,81 ppm, y los protones aromáticos entre 7,16 y 7,49 ppm. Los protones correspondientes al grupo

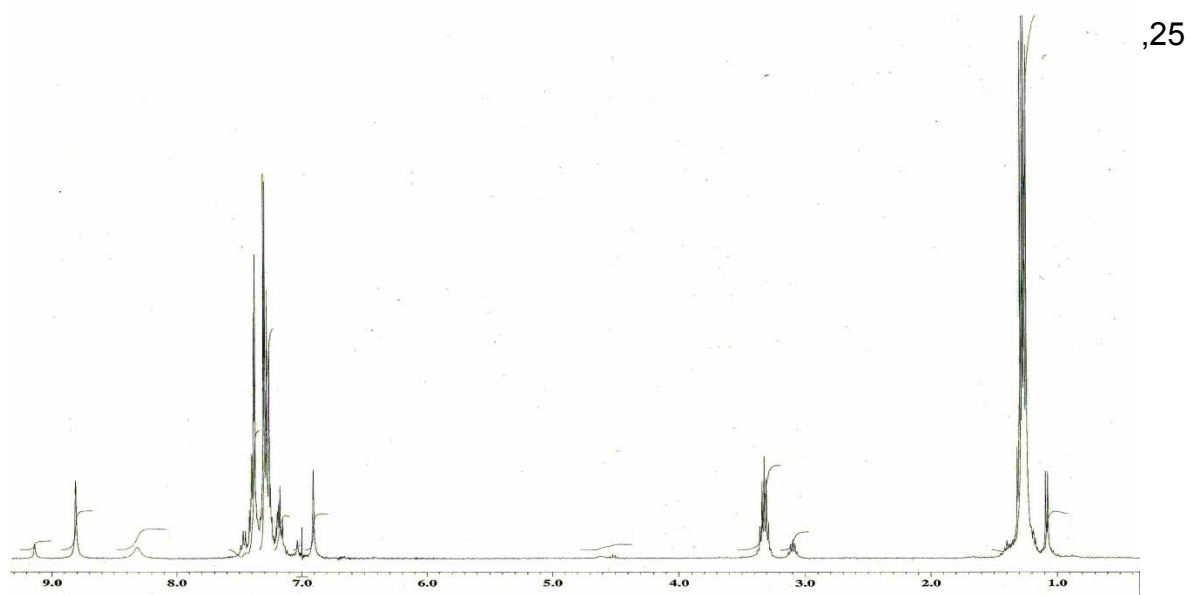


Figura 19. Espectro RMN ^1H en CDCl_3 de **1**.

El espectro ^{13}C RMN del novel (Figura 20), se encuentra acorde a lo esperando, resaltando las señales a 180,82 ppm para la resonancia (C=S) y la de 147,96 ppm para la resonancia (C-N). Se pueden observar las señales de los carbonos aromáticos entre 130,29 y 128,83 ppm. A campo alto encontramos los carbonos del isopropil 28,82 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] y 23,15 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

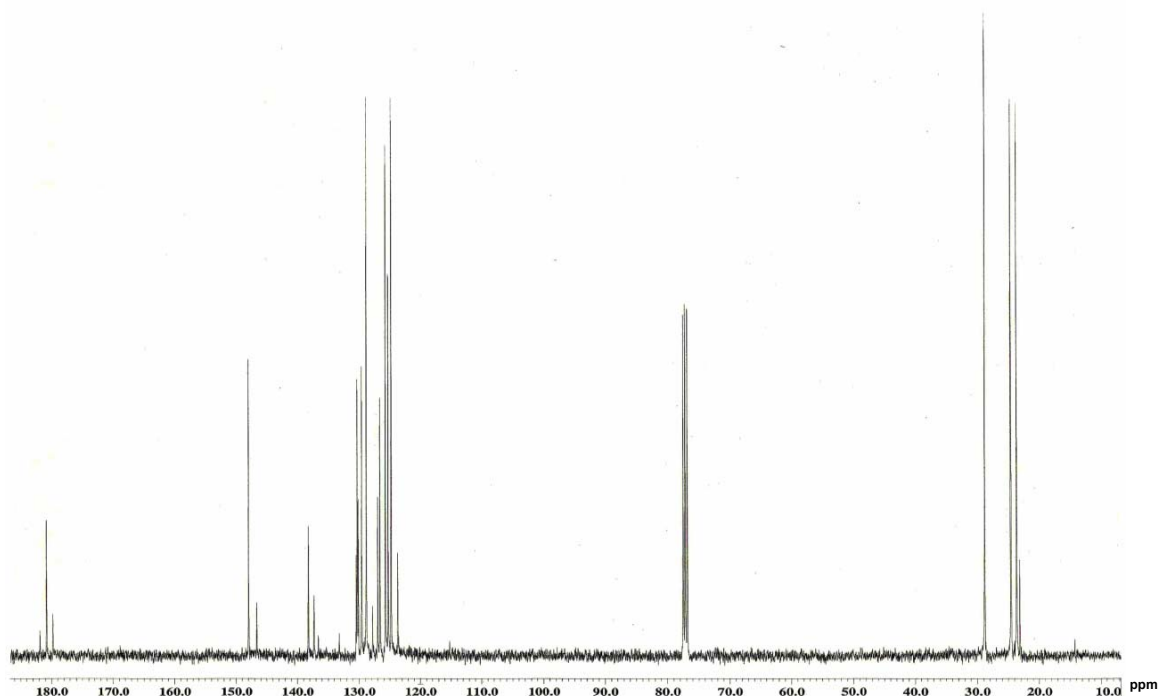


Figura 20. Espectro RMN ^{13}C en CDCl_3 de **1**.

El RMN ^1H muestra una sumatoria de las integrales de 60 protones totales lo que concuerda con la suma de los protones de la mezcla de las estructuras propuestas. Las señales para protones equivalentes se puede observar como una mezcla de señales unas más intensas que las otras dificultando la asignación de los picos debido a que se podía asumir como multiplicidad de la señal, sin embargo se infiere que las señales de menor intensidad pueden provenir del 1,3-(2,6-diisopropilfenil)-tiourea con una proporción de 30% y 70% para al 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea, estos porcentajes se basan en

dichas integrales observadas en el espectro. Las estructuras de esta mezcla de productos pudieron ser observadas mediante difracción de rayos X.

2. SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS A PARTIR DEL NOVEL 1-(2,6-DIISOPROPILFENIL)-3-FENILTIOUREA.

Se prepararon soluciones del novel 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea en etanol, las cuales fueron calentadas por un lapso de 30 minutos bajo agitación. A estas soluciones del novel se les añadieron gota a gota las soluciones del metal (previamente disueltas en etanol), a diferentes relaciones molares determinadas para cada metal según su valencia y reactividad con el novel (Figuras 21 – 23).

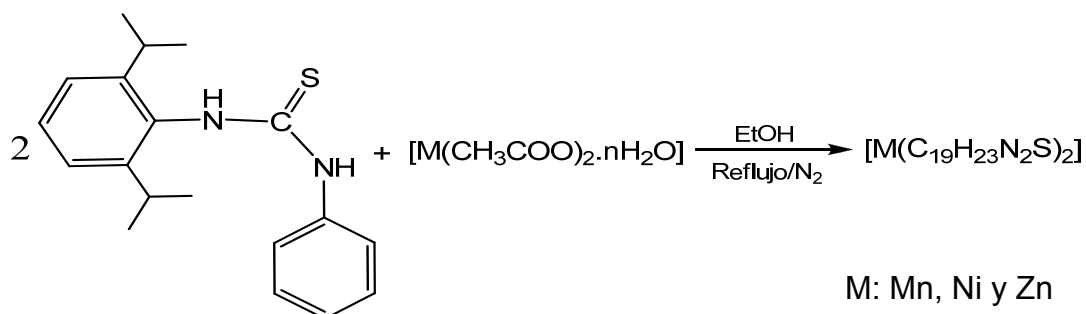


Figura 21. Reacción general de **1** con manganeso, níquel y zinc.



Figura 22. Reacción de **1** con zinc, cobalto y hierro.

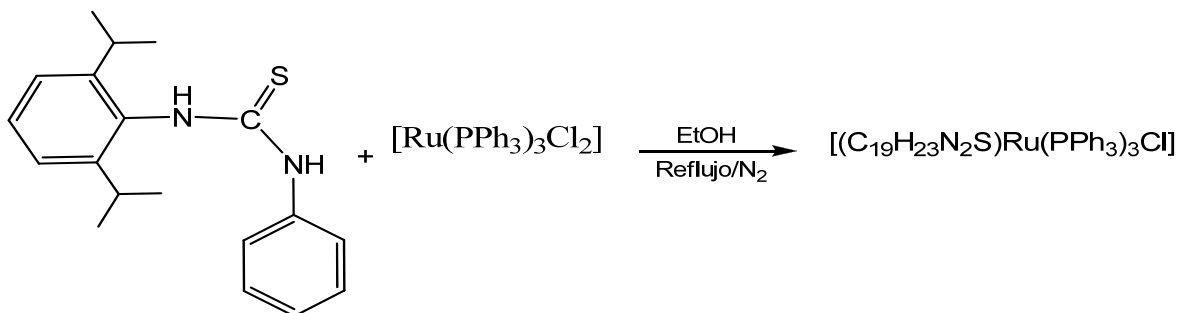


Figura 23. Reacción de **1** con el $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$.

Los espectros IR correspondientes a los complejos metálicos formados entre la 1-(2,6-diisopropil)-3-feniltiourea y los metales Zn, Ni, Fe, Mn, Co y Ru; mostraron en términos generales las bandas características del ligando pero con un pequeño corrimiento, indicando la posible interacción metal-ligando. En la Tabla 1, se observa el corrimiento de la banda de estiramiento de la amina (N-H) siendo este grupo de especial interés en el ligando debido a que posee la facilidad de coordinarse a los metales. En la banda correspondiente al estiramiento C=S de la tiourea, posible precursor de la coordinación del complejo, se pudo observar en los complejos metálicos hubo un corrimiento de la banda además de una disminución de la señal con respecto al IR del ligando. En el espectro IR del complejo con rutenio en el también mostró importantes bandas entre 2000 y 1995 cm^{-1} que no se observaron con los demás metales. Esta banda es atribuida a la fosfina presente en su complejo original $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ empleado para la síntesis, además que no se aprecia en el espectro la banda correspondiente a N-H lo que da un buen indicio de la formación del complejo rutenio. Estas características pueden ser tomadas en consideración para tener confirmación de la formación de complejos entre la 1-(2,6-diisopropil)-3-feniltiourea y los metales Zn, Ni, Fe, Mn, Co y Ru.

El espectro IR del compuesto de zinc muestra las bandas características del compuesto **1**, sin embargo, presenta corrimientos en las bandas asignadas a la frecuencia vibracional $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1060 cm^{-1} , la cual se apreciaba a 1040 cm^{-1} para el novel. Este espectro sugiere la posible coordinación del zinc con el compuesto **1** por medio del azufre de la tiourea, y aunque la frecuencia del estiramiento N-H aparece para el compuesto de zinc como para el novel a una longitud de onda de 3420 cm^{-1} se espera que haya coordinado con una amina por medio de un enlace dativo. Se estudio el complejo mediante espectroscopía IR, observándose corrimientos de las señales del estiramiento N-H (3400 cm^{-1})

y a la señal del enlace C=S (1050 cm^{-1}) con respecto al compuesto **1**. El espectro IR del $[\text{Mn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$ mostró las señales características del novel con un corrimiento de las longitudes de onda 3390 y 1030 cm^{-1} , con respecto al ligando, las cuales se atribuyeron a las frecuencias de estiramiento N-H y la frecuencia vibracional C=S respectivamente. Se estudio el complejo $[\text{Fe}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$ mediante la espectroscopía IR, observándose corrimientos de la señal asignada al enlace C=S (1060 cm^{-1}) con respecto al compuesto **1**. El espectro IR del compuesto $[(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, presento en líneas generales las bandas características del novel 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea, sin embargo no se observa la señal correspondiente al estiramiento N-H y un corrimiento de la banda a 1050 cm^{-1} con respecto al compuesto **1** del enlace C=S.

Cabe destacar la presencia en este espectro de una serie de bandas entre 2000 y 1995 cm^{-1} que no se observaron con los demás metales, esto debido a que esta banda se corresponde con la fosfina presente en su complejo original $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$. La Tabla 1 muestra un resumen de las bandas de mayor interés en los diversos espectros IR.

Tabla 1. Principales frecuencias vibratorias (cm^{-1}) del ligando 1-(2,6-diisopropil)-3-feniltiourea (L) y los complejos formados con los diferentes metales.

Compuestos	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$ alquil	$\nu(\text{C=C})$ aromático	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-H})$ CH_3	$\nu(\text{C=S})$
L	3420	2910	1590 y 1480	1200	1380	1040
L + Zn	3420	2920	1590 y 1470	1210	1380	1060
L + Ni	3400	2980	1590 y 1470	1210	1390	1050
L + Fe	3420	2980	1590 y 1460	1220	1380	1060
L + Mn	3390	2980	1590 y 1490	1220	1390	1030
L + Cu	--	--	--	--	--	--
L + Co	3380	2970	1580 y 1470	1200	1380	1050
L + Ru	--	2980	1590 y 1470	1210	1380	1050

ν : frecuencia vibracional en cm^{-1} .

El compuesto $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$ también fue analizado mediante ^1H -RMN (Figura 24) apreciándose las bandas características asignadas al ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea con un pequeño corrimiento de los desplazamientos químicos para los protones aromáticos y amino. Es necesario destacar que en el espectro no se detectó la señal 8,85 ppm que en el novel fue asignada para un posible enlace S-H en la forma tautomérica de la tiourea que ya fue mostrada en la Figura 2. El espectro RMN ^{13}C presenta las mismas señales características para los diversos grupos funcionales del compuesto **1**. Cabe destacar que los RMN ^{13}C y RMN ^1H del complejo se realizaron a temperatura ambiente y a 50 °C para observar si se mantienen las señales y la conformación del compuesto obtenido.

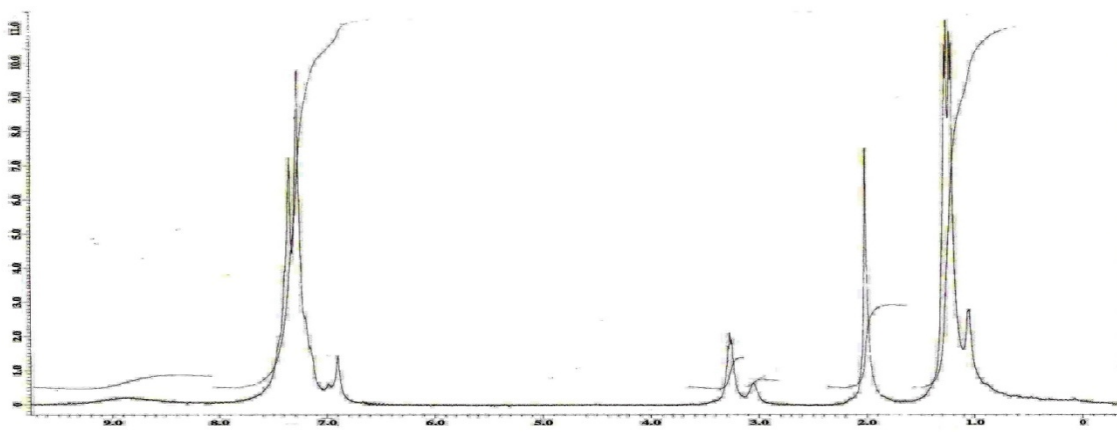


Figura 24. Espectro RMN ^1H de **2** en CDCl_3 .

Los espectros UV-Vis de los compuestos sintetizados se realizaron utilizando dioxano como solvente debido a que este solvente presenta sus bandas características de absorción a los 215 nm evitando interferir con las señales de los compuestos estudiados. En el espectro electrónico del ligando se puede observar una absorción a 240 nm es atribuible al $\text{C}=\text{C}$ de los anillos aromáticos así como también una absorción a 297 nm que es atribuible a la señal del $\text{C}=\text{S}$ de la tiourea. Estas bandas de absorción se muestran en la Figura 25.

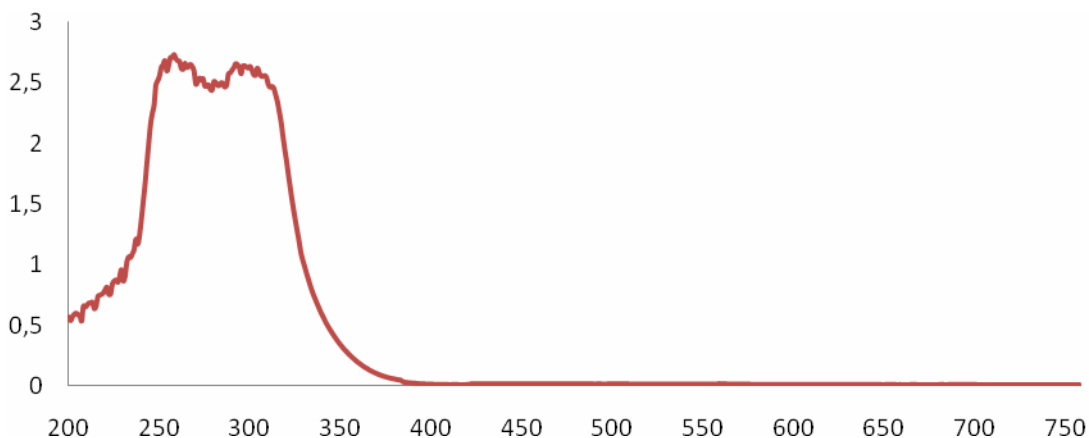


Figura 25. Espectro UV-Vis de **1**.

En la Tabla 2 se muestran las bandas características observadas en el ligando y los complejos formados a partir del mismo.

Tabla 2. Bandas de absorción observada en los espectros UV-Vis del compuesto **1** y de los complejos sintetizados a partir del mismo.

Compuesto	Transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	Transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	TC (nm)
1-(2,6-diisopropil)-3-feniltourea	264	297	-
[Mn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	253	-	-
[(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S)Ru(PPh ₃) ₃ Cl]	247	-	-
[Ni(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	257	-	291
[Zn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	258	-	300

TC: transferencia de carga $\pi \rightarrow d$

Cabe destacar que no se notan transiciones $d \rightarrow d$ en los complejos sintetizados y con mayor razón en el de Zn debido a que este presenta una configuración d^{10} y no permite transiciones electrónicas de este tipo. Sin embargo, en el complejo de Ni se observa una banda de transferencia de carga a 291 nm y en el de Zn una banda a 300 nm la cual han sido reportadas como bandas de

transferencia de cargas en complejos de níquel con geometría plano cuadrada y en complejos de zinc tetraédricos.

Se hicieron medidas de la susceptibilidad magnética de los compuestos sintetizados para tener visión de la posible geometría de los centros metálicos involucrados en las síntesis. Los valores de susceptibilidad específica por gramo (X_g) y susceptibilidad molar (X_M) obtenidos a partir de las medidas realizadas con las debidas correcciones diamagnéticas del ligando a partir de las constantes de pascal, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de susceptibilidad magnética para los diferentes complejos preparados a partir de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

Compuesto	m(g)	L(cm)	R-R ₀	X_g $\times 10^{-5}$	X_M $\times 10^{-3}$
[Zn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	0,058	1,5	-18	-0,05	-0,36
[Ni(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	0,061	1,8	164	0,55	3,75
[Mn(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂]	0,048	1,3	742	2,11	14,18
[Co(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S) ₂ .2H ₂ O]	0,038	1,7	352	1,58	10,68
[(C ₁₉ H ₂₃ N ₂ S)Ru(PPh ₃) ₃ Cl]	0,071	2,3	52	0,14	1,50

X_g : cm³/g y X_m :cm³/mol

En la Tabla 4 se muestran, entre otros valores, los momentos magnéticos experimentales y teóricos para cada uno de los complejos sintetizados. Los momentos magnéticos teóricos presentados en dicha tabla, fueron calculados usando las ecuaciones a partir de la ley de Curie. En los compuestos de la primera serie de transición, la contribución orbital del catión al momento magnético del complejo es casi completamente eclipsada por el campo de los ligandos. En compuestos octaédricos, cuando el campo del ligando, Δ_O , es relativamente fuerte, los electrones se distribuyen entre los orbitales t_{2g} y e_g en un estado de alto espín. En este estado los electrones del catión, que permanecen desapareados, generan el paramagnetismo del complejo.

Tabla 4. Valores de los momentos magnéticos calculados y de referencia para los complejos sintetizados a partir de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

Compuesto	μ_{eff} calculado	μ_{eff} teórico	Geometría probable
$[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$	0	diamagnético	Tetraédrica
$[\text{Ni}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$	3,00	3,04	Tetraédrica
$[\text{Mn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$	5,84	5,90	Tetraédrica
$[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	5,09	4,70-5,20	Octaédrica
$[(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	1,89	1,92	Octaédrica

Los momentos magnéticos tabulados están expresados en magnetones de Bohr. $1 \text{ MB} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$.

3. ESTRUCTURAS PROPUESTAS

A pesar de que se pudo hacer difracción de rayos X para el compuesto **1**, los diferentes complejos sintetizados no pudieron obtenerse de forma cristalina, por lo que no se puede tener la certeza que este método nos brinda para dilucidar estructuras cristalinas. Sin embargo a partir de los datos recolectados mediante diferentes técnicas durante esta investigación, permiten sugerir la coordinación del ligando con los centros metálicos estudiados interactuando con los átomos de nitrógeno y azufre de la tiourea generando una coordinación del tipo $\kappa^2\text{N,S}$ con una deslocalización electrónica en dicha interacción metal ligando.

Basados en la evidencia de los datos recolectados durante este trabajo de investigación se sugieren las siguientes estructuras probables para los complejos metálicos a partir de la 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea

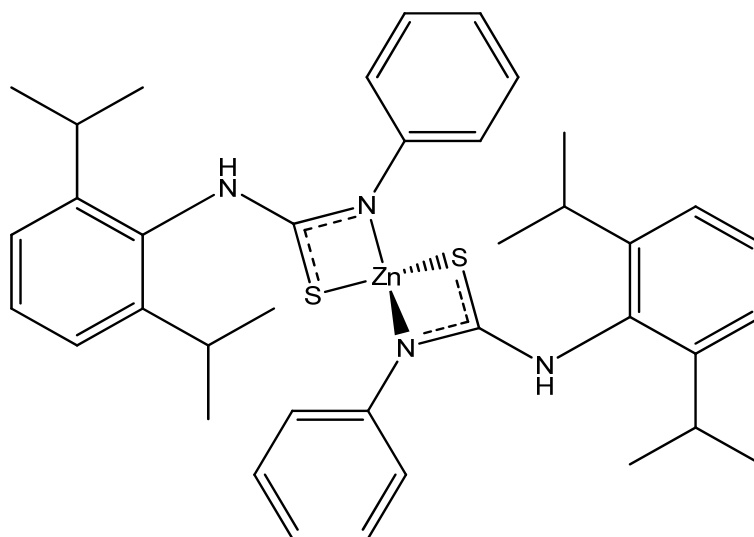


Figura 26. Estructura propuesta de $[Zn(C_{19}H_{23}N_2S)_2]$.

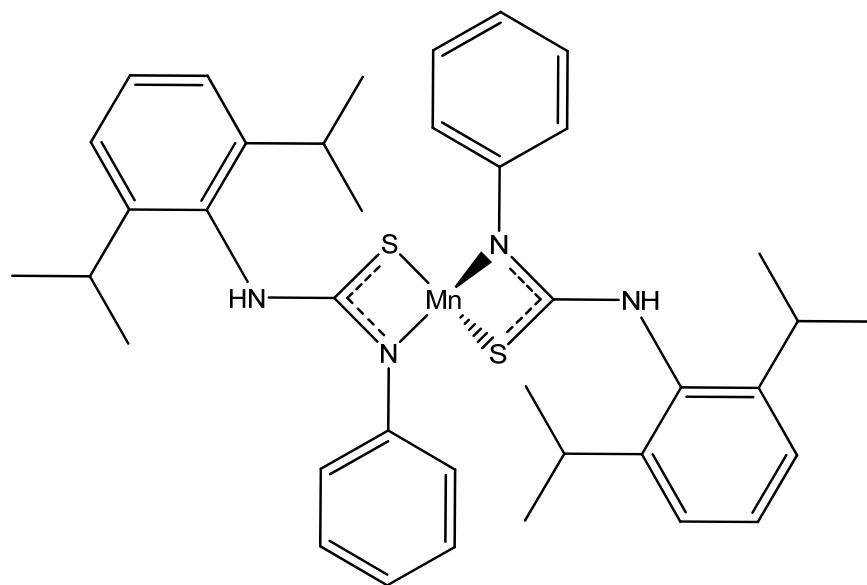


Figura 27. Estructura propuesta de $[Mn(C_{19}H_{23}N_2S)_2]$.

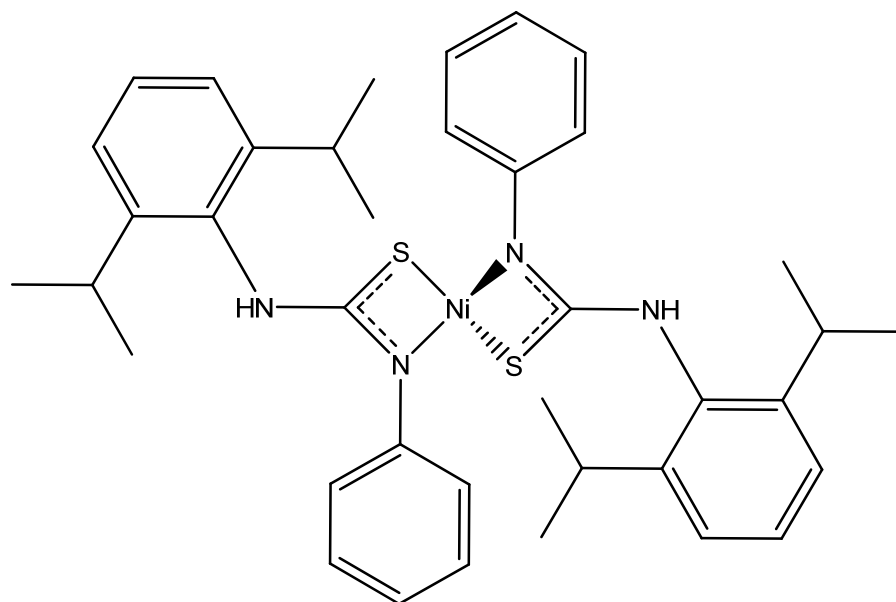


Figura 28. Estructura propuesta de $[\text{Ni}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$.

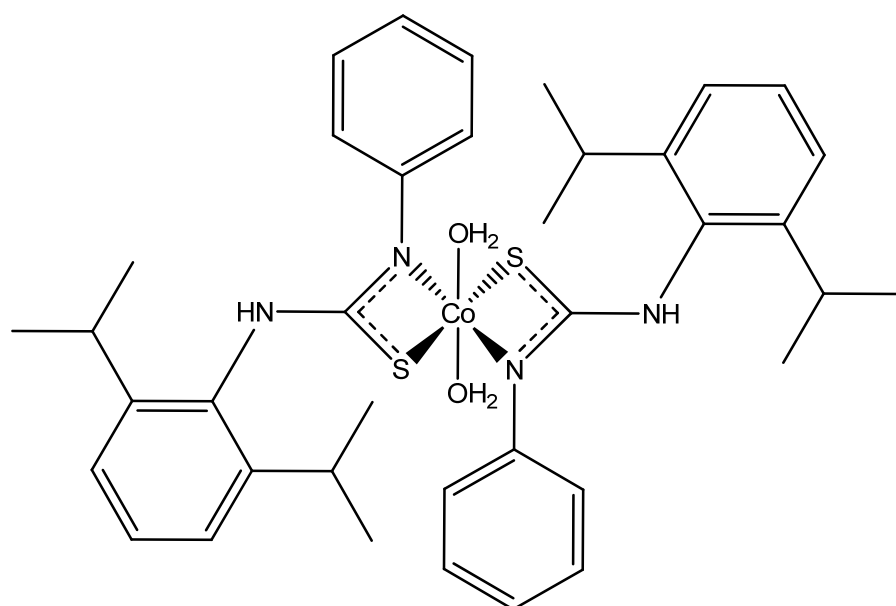


Figura 29. Estructura propuesta de $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

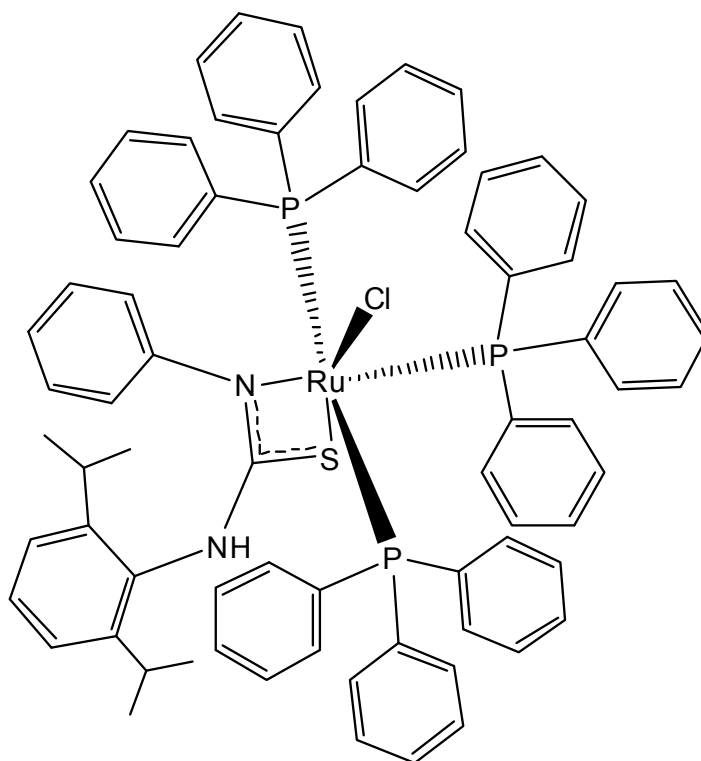


Figura 30. Estructura propuesta de $[(C_{19}H_{23}N_2S)Ru(PPh_3)_2Cl]$.

CONCLUSIONES

Se pudo confirmar la formación del ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea haciendo reaccionar en una relación 1:1 la 2,6-diisopropilfenilamina y el fenilisotiocianato.

Con este ligando se formaron nuevos complejos de Mn, Fe, Co, Ni, Ru y Zn.

Los compuestos sintetizados se estudiaron por medio de técnicas espectroscópicas IR y UV-Vis, además se aplicaron técnicas de susceptibilidad magnética, RMN y difracción de rayos X, sugiriendo la formación del ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea y los complejos de zinc, níquel, cobalto, rutenio y manganeso.

Los espectros analizados sugieren que el novel ligando sintetizado posee una coordinación del tipo (κ^2N,S) con los metales hasta ahora estudiados.

Se sugiere una estructura tetraédrica para los complejos de zinc y manganeso, para el complejo níquel se sugiere una geometría tetraédrica distorsionada dados los resultados obtenidos de susceptibilidad magnética.

Para los complejos metálicos de cobalto y rutenio se sugiere una estructura octaédrica.

BIBLIOGRAFÍA

Astruc, D. 2003. *Química organometálica*. Editorial Reverté, S.A. Primera Edición. España.

Barán, E. 1995. *Química bioinorgánica*. Editorial MacGraw-Hill/interamericana de España, S.A. Madrid.

Basolo, F. y Johnson, R. 1986. *Química de los compuestos de coordinación*. Editorial Reverté, S.A. Primera Edición. España.

Batey, R. y Powell, D. 2000. A general synthetic method for the formation of substituted 5-aminotetrazoles from thioureas: A strategy for diversity amplification. *Organic Letters*. 2 (20): 3237-3240.

Bayazeed, A.y Yousif, S. 2010. Synthesis, characterization and biological activity of N-phenylN-(2-phenolyl)thiourea (PPTH) and its metal complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Pt(II) and Hg(II). *Oriental Journal of Chemistry*. 3(26), 763-773

Bodie, D. y Dar, McD. 1970. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Editorial Reverté. España.

Brescia F. y Arents J. 1980. *Fundamentos de química*. Compañía editora continental, S.A. Tercera edición. México.

Casas, J.; Castaño, M.; Castellano, E.; Ellena, J.; García M.; Gato, A.; Sánchez, A.; Sanjuán, L. y Sordo1a, J. 2002. Metal-induced cyclization of thiosemicarbazones derived from β -keto amides and β -keto esters: open-chain and cyclized ligands in zinc (II) Complexes. España. *Inorganic Chemistry*, 41: 1550-1557.

Castiñeiras, A. y Bermejo, E. 2007. Complejos metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida. Tesis doctoral. Departamento de química inorgánica, Universidad de Santiago de Compostela. España.

Conly, R. 1999. *Espectroscopia infrarrojo*. Editorial Alhambra. México.

Crabtree, R. y Peris, E. *Química organometálica de los metales de transición*. Publicaciones de la Universitat Jaume. Tercera edición. 1997. España

Dilworth, J.; Cowley, A.; Donnelly, P.; Labisbal, E. y Sousa, A. 2002. An unusual dimeric structure of a Cu(I) bis(thiosemicarbazone) complex: implications for the mechanism of hypoxic selectivity of the Cu(II) derivatives. *Journal of American Chemical Society*, 124: 5270-5271.

Douglas, B.; McDaniel, D. y Alexandre, J. 1987. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Segunda edición. Editorial Reverté, S.A. Barcelona

Gispert, J. 2008. *Coordination chemistry*. Compañía Editorial WILEY-VCH. Primera Edición. España.

Howlader, M.; Hossain, M. y Akhter, N. 2008. Template synthesis of Cu(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of 2-aminophenol in presence of 4-benzyloxybenzaldehyde and 2-butenal. *Indian Journal of Chemistry*, 47A:214-219.

Katritzky, A.; Ledoux, S.; Witek, R. y Satheesh, K. 2004. 1-(Alkyl/Arylthiocarbamoyl) benzotriazoles as stable isothiocyanate equivalents: synthesis of di- and trisubstituted thioureas. *Journal of Organic Chemistry*, 69: 2976-2982.

Lucia de Lima, R.; Teixeira, L. y Beraldo, H. 1999. Nickel(II), copper(I) and copper(II) complexes of bidentate heterocyclic thiosemicarbazones. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 10: 184-188.

Maldonado, M. 2006. Determinación de parámetros derivados de la estructura electrónica para complejos octaédricos de Co(II). Tesis doctoral. Departamento de Química, Universidad de Extremadura. España.

Moeller, H. 1994. *Química inorgánica*. Editorial Reverté, S.A. Primera Edición. España.

Murai, T.; Aso, H.; Tatematsu, Y.; Itoh, Y.; Niwa, H. y Kato, S. 2003. Reaction and characterization of thioamide dianions derived from *N*-Benzyl thioamides. Japan. *Journal of Organic Chemistry*, 68: 8514-8519.

Primo, E. 1996. *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*. Editorial Reverté, S.A. Tomo I. España.

Wu, Y. y Zhang, Y. 2008. An efficient one-pot of 3-substituted-5-amino-1,2,4-thiadiazoles from isothiocyanates and amidines. *Tetrahedron Letters*. 49: 2869-2871.

APÉNDICE

APÉNDICE A. Espectros IR

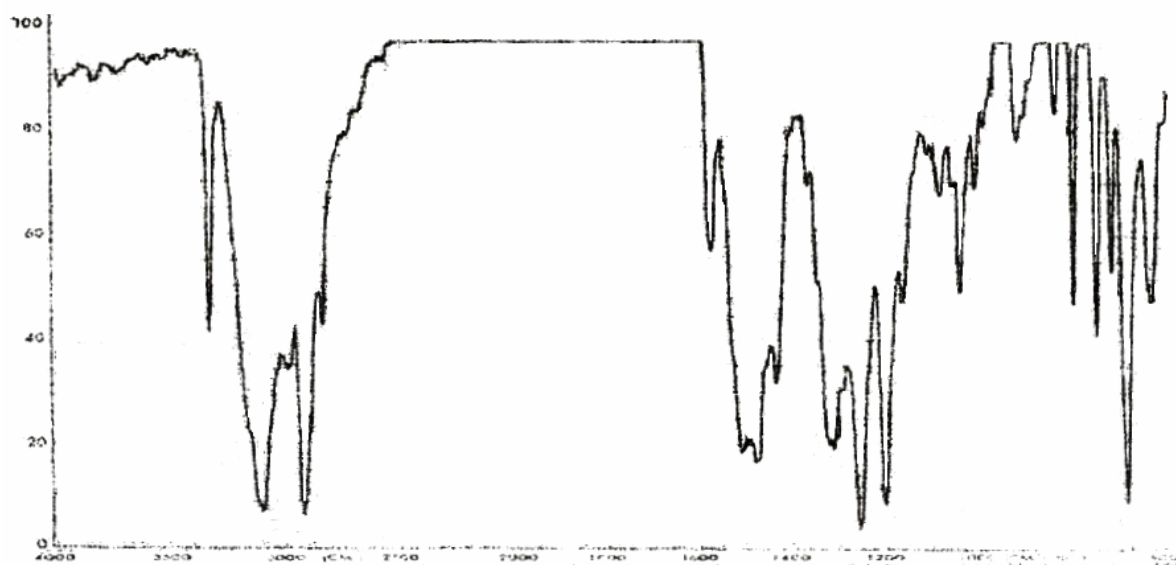
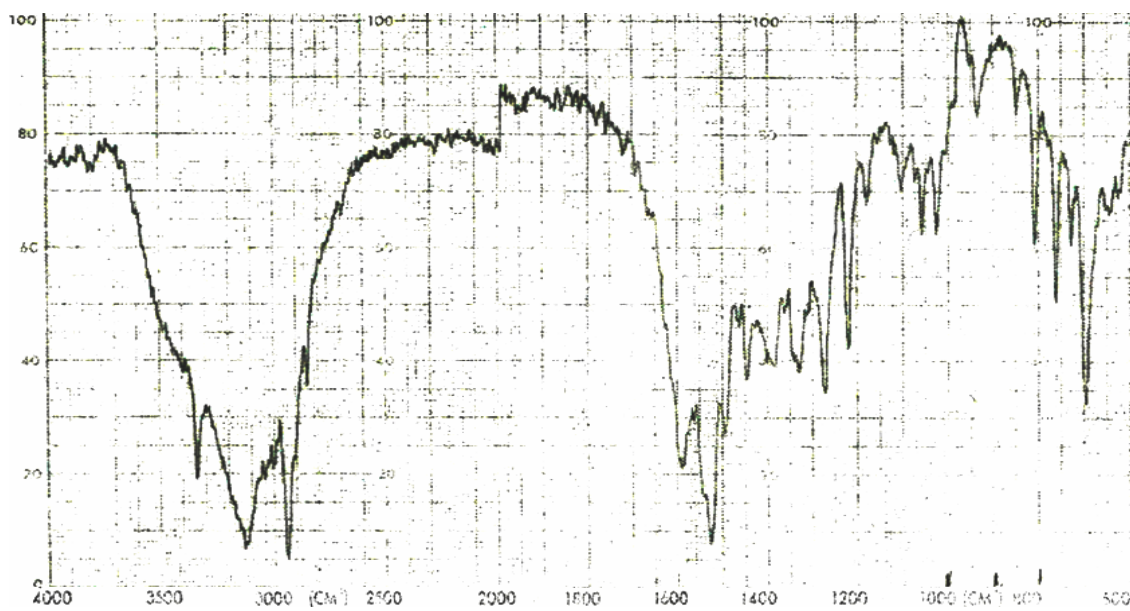


Figura A1. Espectro IR de 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

Figura A2. Espectro IR de $[Zn(C_{19}H_{23}N_2S)_2]$.

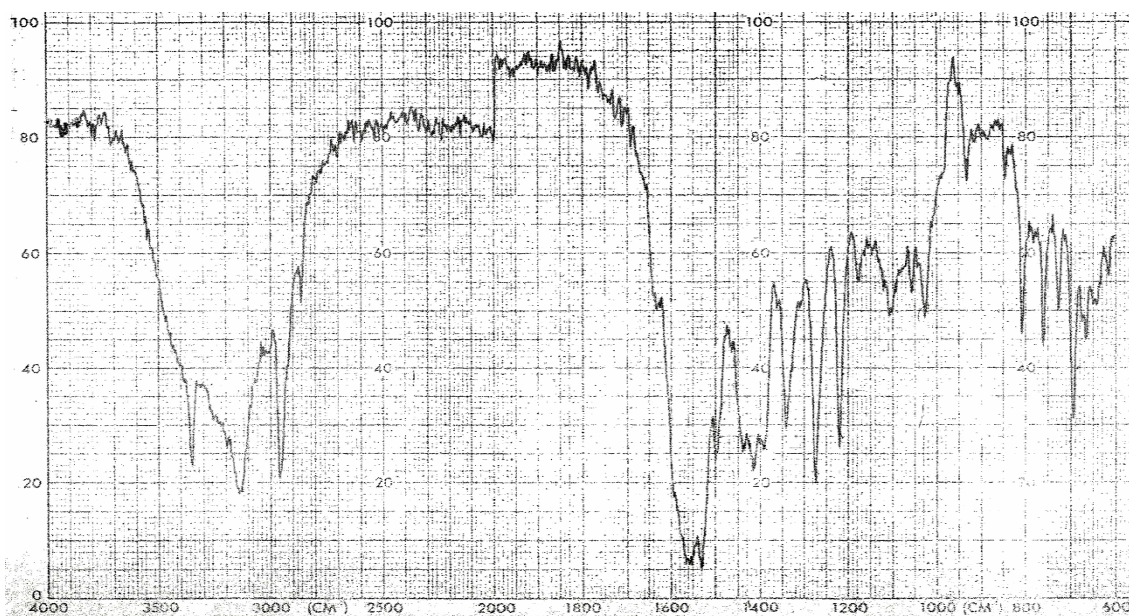


Figura A3. Espectro IR de $[\text{Mn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$.

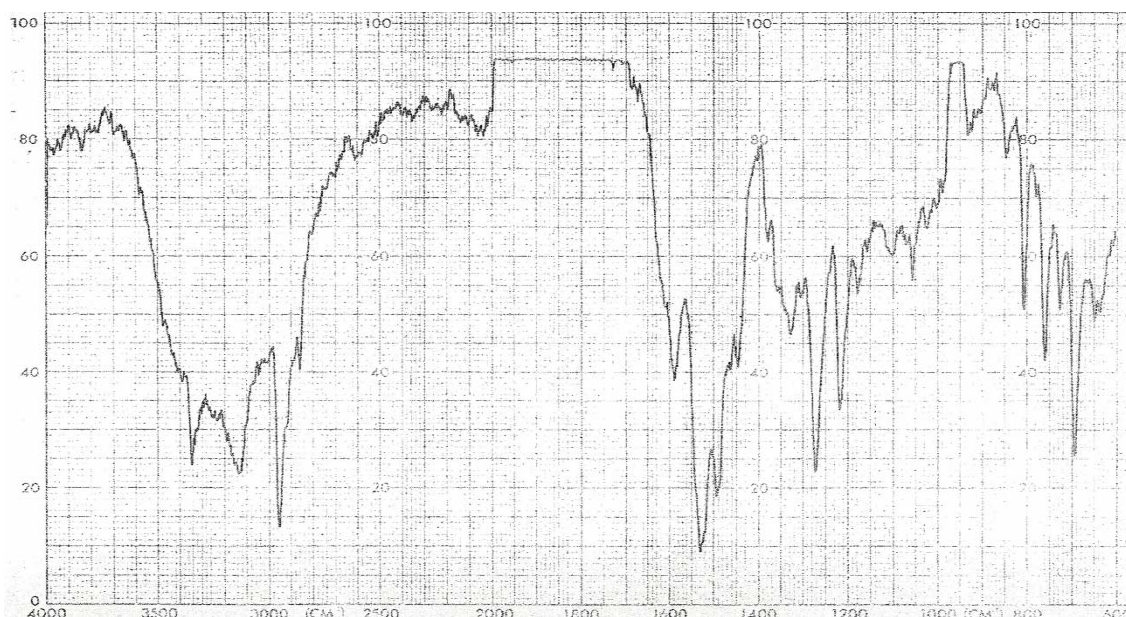


Figura A4. Espectro IR de $[\text{Fe}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$.

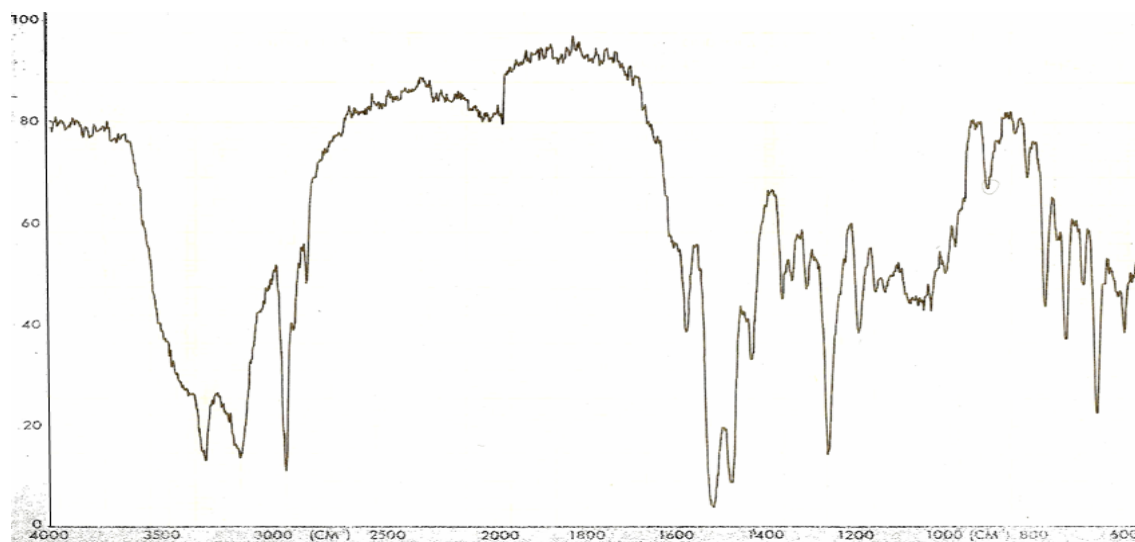


Figura A5. Espectro IR de $[\text{Co}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

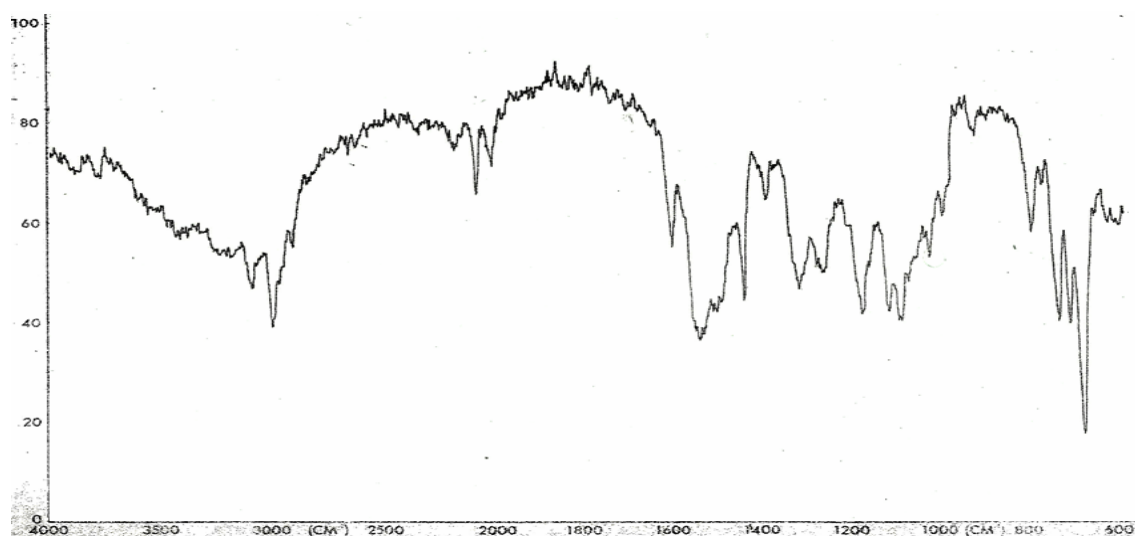


Figura A6. Espectro IR de $[(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$.

APÉNDICE B. Espectros UV-Vis

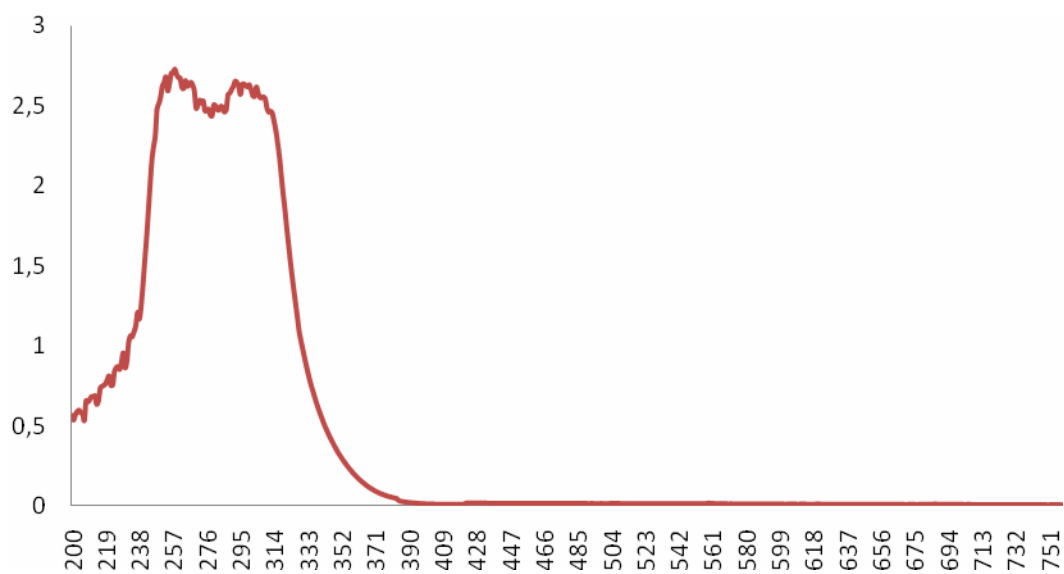


Figura B1. Espectro UV-Vis de 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

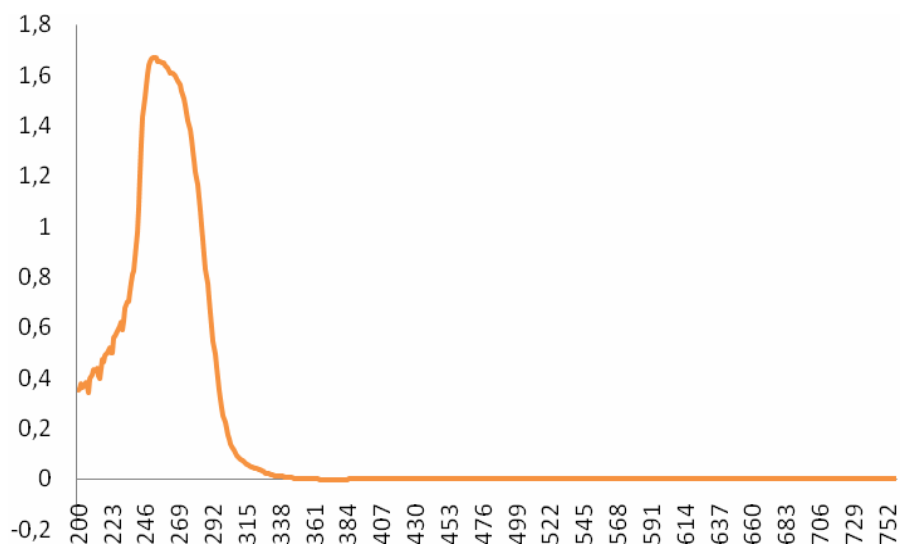


Figura B2. Espectro UV-Vis de [Mn(C₁₉H₂₃N₂S)₂].

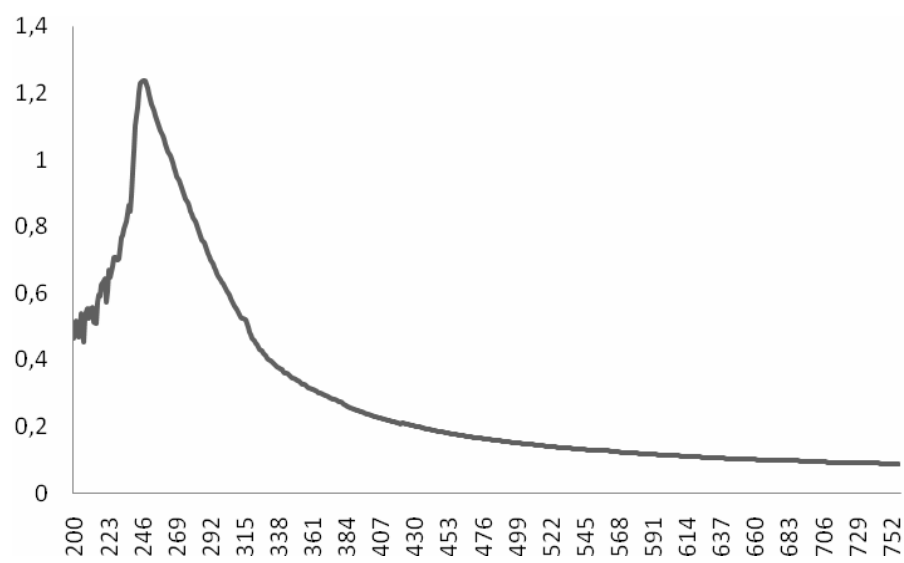


Figura B3. Espectro UV-Vis de $[(C_{19}H_{23}N_2S)Ru(PPh_3)_2Cl]$.

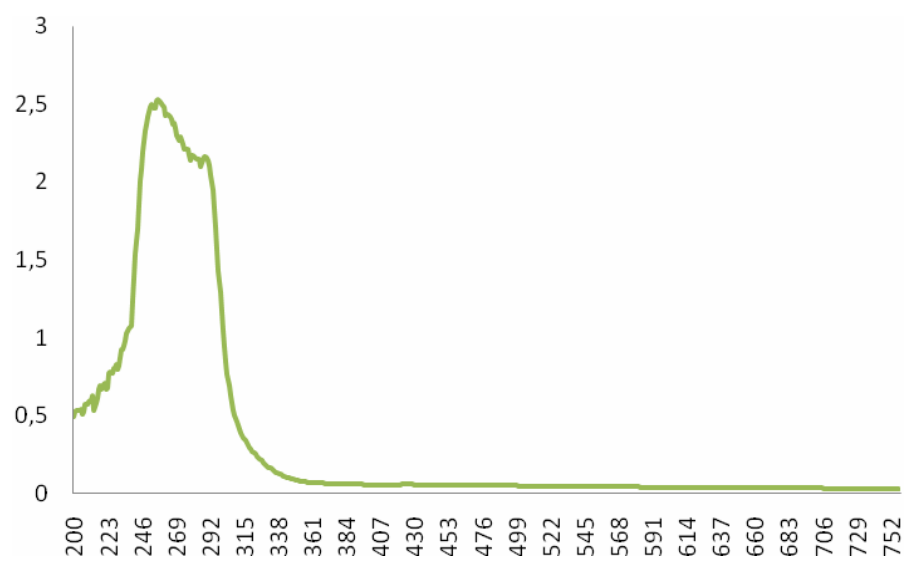


Figura B4. Espectro UV-Vis de $[Ni(C_{19}H_{23}N_2S)_2]$.

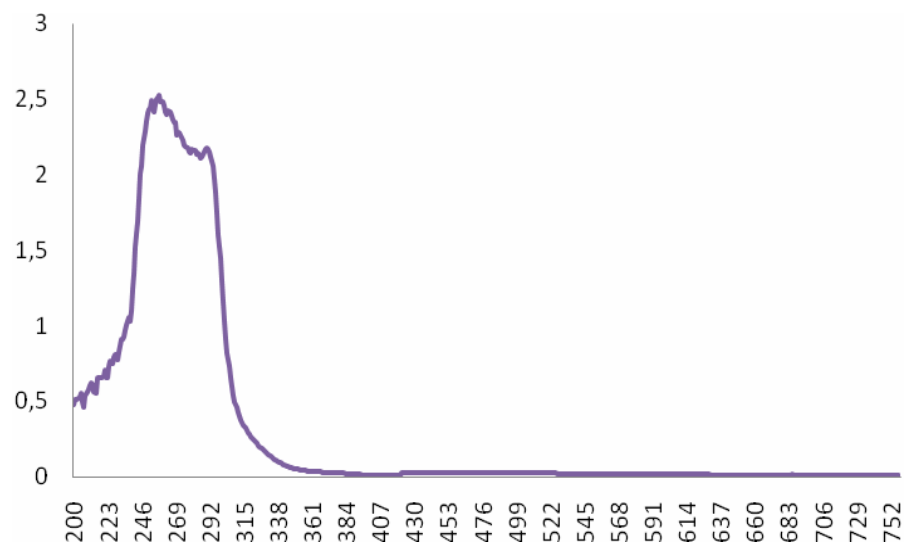


Figura B5. Espectro UV-Vis de [Zn(C₁₉H₂₃N₂S)₂].

APÉNDICE C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

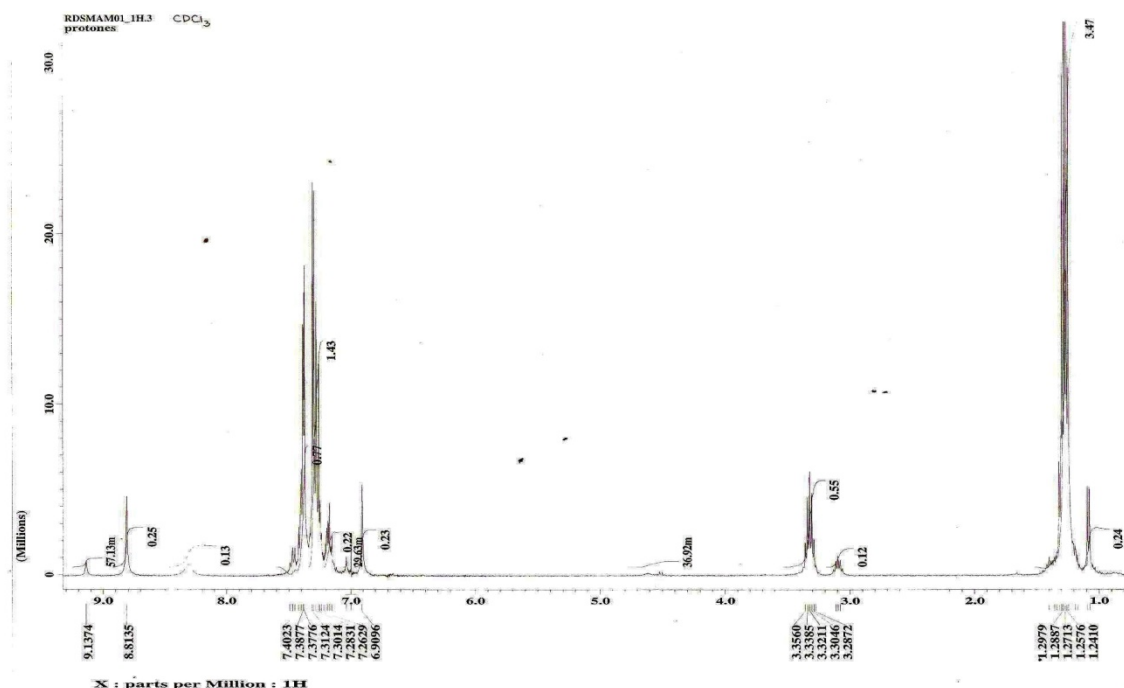


Figura C1. Espectro RMN ¹H del ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

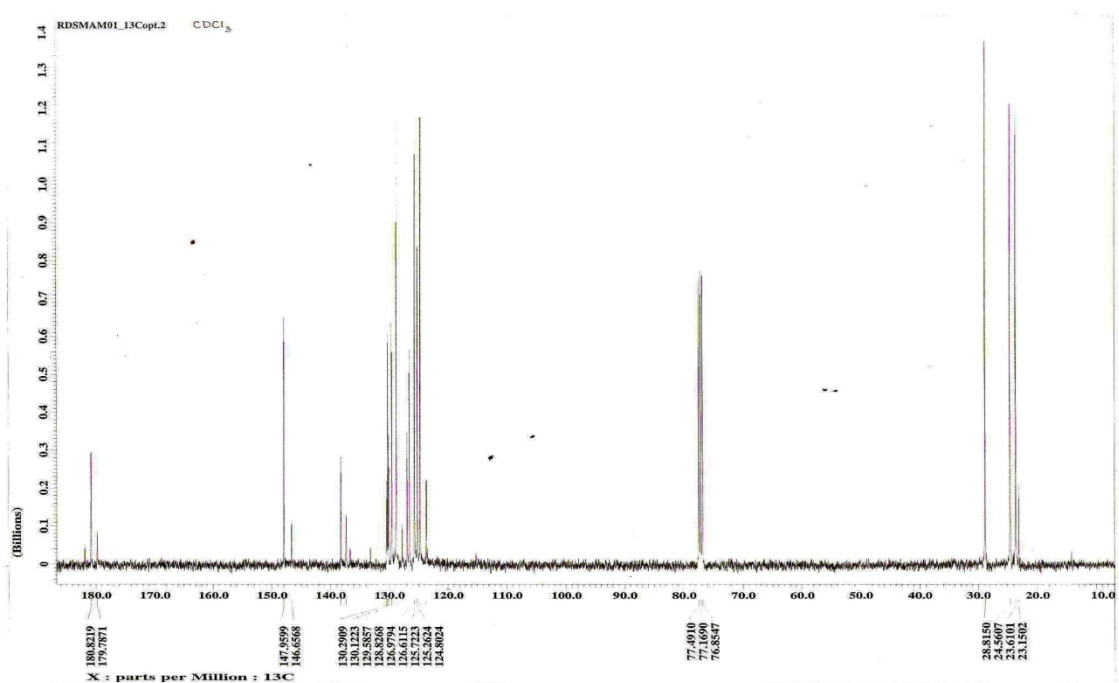


Figura C2. Espectro RMN ¹³C del novel 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea.

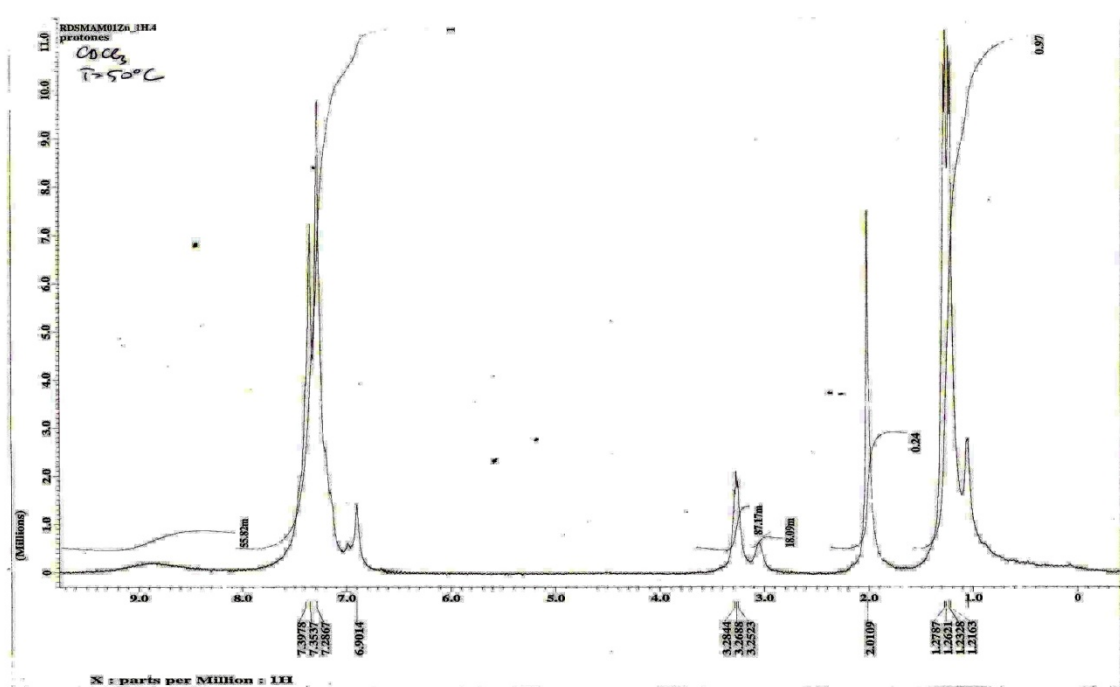


Figura C3. Espectro RMN ^1H del compuesto $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$.

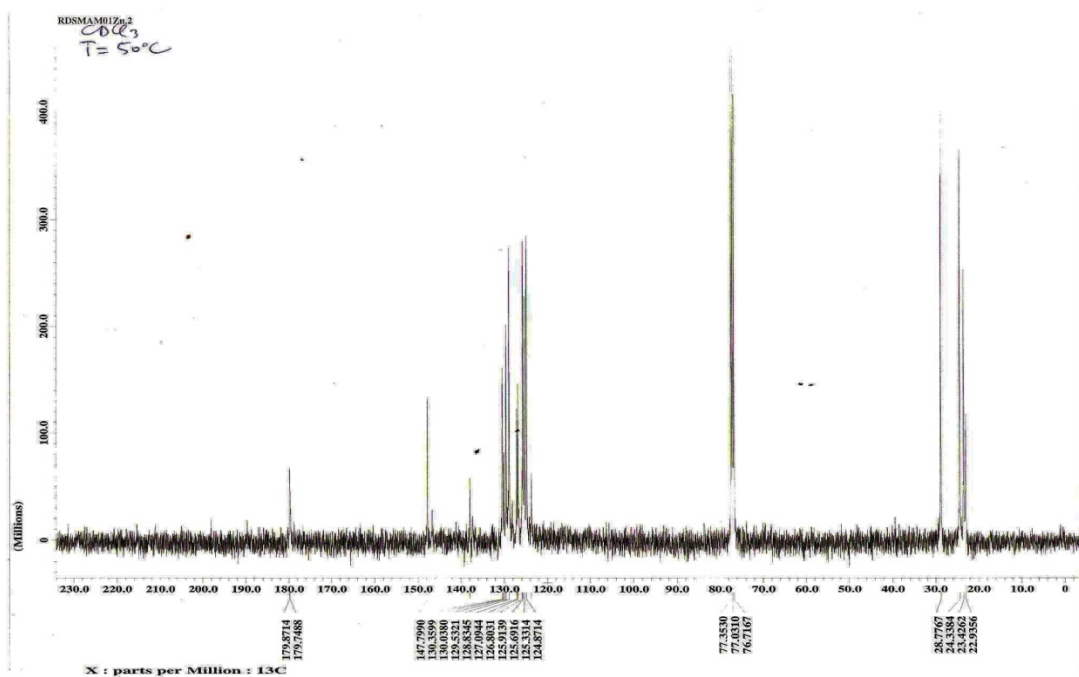


Figura C2. Espectro RMN ^{13}C del compuesto $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S})_2]$.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Estudio De La Síntesis De La1-(2,6-Diisopropilfenil)-3-Feniltiourea Como Ligando Para La Formación De Complejos Con Los Metales Cobre, Níquel, Zinc, Manganeso, Hierro, Cobalto Y Rutenio
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
MALAVÉ O, LUIS E	CVLAC	16817038
	e-mail	luiseduardomal@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Compuestos de coordinación
Tioureas
Ligando

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química de coordinación

Resumen (abstract):

Se hizo reaccionar en una relación equimolar la 2,6-diisopropilfenilamina y el fenilisotiocianato para obtener el ligando 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-feniltiourea formando nuevos complejos de Mn, Fe, Co, Ni, Ru y Zn. Los compuestos sintetizados se analizaron por medio de técnicas espectroscopia IR y UV-Vis, además de estudiarse por las técnicas de susceptibilidad magnética. Se estudió por RMN y difracción de rayos X el ligando así también los complejos de Zn (II). Dada las características de los espectros analizados, se propone que el novel ligando sintetizado posee una coordinación del tipo (κ^2N,S) con los metales Zn(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II); proponiéndose una geometría tetraédrica para el Zn(II), Mn(II), Ni (II) y octaédrica para el Co(II). Para el Ru(II) se propone solo la interacción del azufre con el metal formando un complejo pirámide base cuadrada.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Fecha de discusión y aprobación:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Loroño Daniel	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9298555
	e-mail	dlorono@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
Velazco Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9975901
	e-mail	evelazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Gustavo Liendo	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8255407
	e-mail	gliendop@ovi.com
	e-mail	
	e-mail	

Año	Mes	Día
2012	04	20

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-MalaveLuis.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIADO

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda ***SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009***.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *Martínez*

FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

Juan A. Bolaños Currello
JUAN A. BOLAÑOS CURRELLO
Secretario

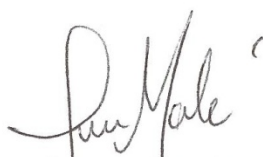


C.C.: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Malavé Luis



Loroño Daniel