

UNA VISIÓ DIFERENT DELS METALLS

INS Gerbert d'Aurillac

2n de Batxillerat - A

Treball de Recerca | 15 desembre 2011

*La ciència sempre serà una recerca,
mai un descobriment real.*

És un viatge, mai una arribada.

Karl R. Popper

INDEX GENERAL

0. INTRODUCCIÓ.....	1
1. PRINCIPIS DE LA QUÍMICA.....	4
1.1 La matèria.....	4
1.2 Del model d'orbitals fins les configuracions electròniques.....	5
1.3 L'enllaç químic.....	6
1.3.1 L'enllaç covalent.....	7
1.3.2 Estructures de Lewis.....	8
1.4 Aplicació dels principis químics als compostos de coordinació.....	8
2. LA QUÍMICA DE COORDINACIÓ.....	9
2.1 Història.....	9
2.2 Els complexos i conceptes a tenir en compte.....	10
2.3 Geometria dels compostos de coordinació.....	10
2.4 Tipus de compostos de coordinació: Isòmers.....	11
2.4.1 Isòmers estructurals.....	11
2.4.2 Estereoisòmers.....	13
2.5 Importància de la química de coordinació.....	14
3. LA QUÍMICA BIOINORGÀNICA.....	18
3.1 Química Inorgànica: el zinc i el coure.....	18
3.2 Biologia: l'uracil.....	19
3.3 Aplicacions en farmacologia.....	21
4. MÈTODES ESPECTROSCÒPICS.....	22
4.1 Espectroscòpia Infraroja.....	23
4.2 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear.....	24

5. EXPERIMENTACIÓ.....	28
5.1 Síntesi del lligand.....	28
5.2 Síntesi dels compostos.....	30
5.2.1 Pràctica 1: ZnCl_2 + nicotinat d'etil.....	30
5.2.2 Pràctica 2: ZnCl_2 + uracil.....	32
5.2.3 Pràctica 3: CuCl_2 + nicotinat d'etil.....	34
5.2.4 Pràctica 4: CuCl_2 + uracil.....	36
5.2.5 Pràctica 5: Acetat de coure + uracil.....	38
5.3 Resultats generals.....	42
6. INTERPRETACIÓ DELS ESPECTRES.....	43
6.1 Infraroig.....	44
6.2 Ressonància Magnètica Nuclear.....	46
6.3 Resultats generals.....	47
6.4 Propostes estructurals.....	49
7. CONCLUSIONS.....	51
8. FONTS D'INFORMACIÓ.....	53
8.1 Bibliografia.....	53
8.2 Articles de pàgina i llocs web.....	53
8.3 Articles audiovisuals.....	56
9. AGRAÏMENTS.....	57
10. ANNEXOS	

ÍNDEX D'IL·LUSTRACIONS

FIGURA 1	Taula periòdica dels elements.....	4
FIGURA 2	Diagrama de Moeller.....	6
FIGURA 3	Geometries que presenten els complexos.....	11
FIGURA 4	Isòmers òptics, on un és la imatge especular de l'altre.....	13
FIGURA 5	Formes <i>cis</i> i <i>trans</i> en un parell de cicloalcans.....	14
FIGURA 6	Comparativa de macromolècules biològiques.....	17
FIGURA 7	Nucleòtid que el forma l'àcid fosfòric, una pentosa i una base nitrogenada.....	20
FIGURA 8	Tautomeria que presenta una molècula com l'uracil.....	20
FIGURA 9	Espectre electromagnètic.....	22
FIGURA 10	Tipus de vibració de grups CH ₂	23
FIGURA 11	Reacció d'un àcid carboxílic i l'etanol.....	28
FIGURA 12	Muntatge de reflux.....	29
FIGURA 13	Canvi de pH en la solució.....	29
FIGURA 14	Nicotinat d'etil + ZnCl ₂ (1/2)	31
FIGURA 15	Compostos amb zinc.....	33
FIGURA 16	Nicotinat d'etil i CuCl ₂ agitant-se.....	35
FIGURA 17	Addició d'etanol.....	37
FIGURA 18	Resultant de l'uracil i CuCl ₂	37
FIGURA 19	Acetat de coure i uracil agitant-se.....	40
FIGURA 20	Estructura molecular del complex [ZnBr ₂ (C ₅ H ₄ NCOOMe) ₂].....	49
FIGURA 21	Estructura del complex [ZnNpy ₂ Cl ₂].....	49
FIGURA 22	Estructura iònica del complex [Zn(NO) ₂] Cl ₂	50
FIGURA 23	Estructura molecular del complex [Zn(NO) ₂ Cl ₂].....	50

0. INTRODUCCIÓ

A. Motivacions del treball

La química és una ciència poc valorada per la societat i que passa desapercibuda sovint. Tot i no donar-nos compte, es troba a tot arreu. Aprofitant d'aquesta manera l'Any Internacional de la Química (2011), amb la intenció de donar-la a conèixer, es dona un dels objectius que aquest treball presenta.

La idea general d'aquest treball no hauria estat possible sense l'aportació de la Universitat Autònoma de Barcelona a través del Programa Argó. A partir del meu interès per la química va sorgir la opció d'entrar en un terreny de joc complicat per a mi, i per tant, un repte: la química de coordinació. La curiositat d'aquests compostos de coordinació es troba, bàsicament, en els colors que poden adoptar amb proporcions iguals. Això va ser el que va motivar el científic Alfred Werner per dur a terme totes les seves investigacions, i donar peu a aquests compostos. Dins aquest món tan ampli tocava acotar el tema, i aquí va ser quan el vaig enfocar, o almenys una part, cap a la biologia. D'aquesta manera, amb alguna de les bases nitrogenades del DNA o del RNA, es podria provar d'unir-la a algun metall que es troba present en el nostre organisme. I anant encara més enllà, es duen a terme unes prediccions en l'àmbit de la farmacologia per tal de veure com podrien actuar enfront el nostre cos.

B. Objectius

Els objectius d'aquest treball queden sintetitzats en els següents punts:

- Promocionar la química com a ciència present en el dia a dia, demostrant que tot i entrar en la dificultat, es pot veure d'una manera més senzilla i entenedora per a tothom. Per això, al final d'aquest treball consta un glossari amb el vocabulari bàsic.
- Entendre la química de coordinació i saber-la exposar de manera senzilla.
- Ser capaç d'efectuar la síntesi d'alguns complexos.
- Introduir-me en l'anàlisi espectroscòpic de compostos químics i aprendre a identificar algunes substàncies.

C. Metodologia

Pel que fa la metodologia emprada, consta d'uns resultats obtinguts d'aquests grans blocs:

Part teòrica

En primer lloc, es troba un gran apartat teòric al tractar un tema amb un cert grau de dificultat per a una estudiant de batxillerat. S'ha establert una gran recerca bibliogràfica per estudiar els complexos de coordinació i conceptes relacionats, a més de conèixer la gran importància que tenen a la vida quotidiana. Es tracta d'entendre els complexos esmentats dins la ciència de la química, tot afegint de manera simplificada allò que cal saber d'aquesta ciència en general per tal de ser entenedor. A més, hi ha un breu resum sobre l'anàlisi de substàncies (a partir de l'espectroscòpia) per verificar que allò sintetitzat és el que s'esperava inicialment. Per últim, dins l'estructuració teòrica, hi ha també una secció sobre la part biològica, ja que sinó és difícil entrar en la medicina i fer prediccions sobre com podria actuar el que s'ha sintetitzat.

Part experimental

A partir d'aquest treball, em plantejo si hi ha la possibilitat de sintetitzar uns compostos de coordinació a partir dels metalls escollits: el zinc i el coure. Primerament, es provarà amb un lligand usat freqüentment, i llavors es portarà a la pràctica amb una base nitrogenada del RNA. Segons les meves prediccions, se sintetitzaran en ambdós casos. El nicotinat és un lligand d'ús freqüent, i l'uracil, tot i no ser provat en coordinació, és una molècula cíclica bastant semblant. Per tant, en aquest segon bloc, s'ha portat a la pràctica la síntesi dels compostos per tal de conèixer-los de més a prop. Seguidament, s'ha comprovat si realment s'ha obtingut allò que en principi s'esperava a partir de l'anàlisi espectroscòpic. Per tal de complementar-ho, es busca una simple solució i utilitat a aquests compostos, partint del guiatge d'experts com és la Dra. Amparo Caubet.

D. Altres

Entrant en les complicacions més significatives que ha aportat fer aquest treball, es podria parlar de l'assimilació de tots els conceptes nous, i la manera d'expressar-los de manera que puguin ser comprensibles per a tothom. A més, ha resultat molt complicat l'enfocament d'aquest treball, ja que com s'ha dit, tot és novetat.

PART TEÒRICA

La Química de Coordinació

1. PRINCIPIS DE LA QUÍMICA

1.1 La matèria

Només s'ha de mirar el nostre voltant per adonar-se del gran impacte que té la **química** arreu. Per tal de comprendre tot el voltant, es gaudeix d'una ciència que proporciona l'estudi de la matèria i de les seves propietats tan diverses. També es pot parlar de substàncies ja que aquest terme està atorgat a la vida quotidiana com a sinònim de matèria, però exactament, una substància es tracta d'una forma de matèria simple i pura. Ara bé, aquesta matèria, fins a quin punt de divisió arriba i fins quan definitivament sembla que s'ha de parar de mirar més enllà?

La divisió més petita que es troba en una partícula és l'**àtom**, el qual el formen **electrons**, **protons** i **neutrons**. Un àtom amb càrrega s'anomena **ió** i té dues variants: si és positiu s'anomena **catió**; si és negatiu, **anió**. Però això no acaba aquí, ja que els àtoms també poden unir-se i formar **molècules** o xarxes amb una ordenació específica. Tot i així, també hi ha la possibilitat de trobar una agrupació d'àtoms iguals formant **elements**. Els elements, poden combinar-se per tal de formar **compostos**, amb tota la varietat que aquests proporcionen a partir dels 112 elements de la taula periòdica representats en la fotografia següent:

The image shows a standard periodic table of elements. The title is 'TAULA PERIÒDICA DELS ELEMENTS'. The table is organized into rows and columns, with elements labeled by their chemical symbols and names. The legend at the bottom indicates the states of matter: Gas (blue), Liquid at 30°C (green), and Solid (red). The table also includes a color-coded background for different groups of elements.

FIGURA 1 Taula periòdica dels elements¹

¹ Font: Societat Química Catalana (IEC)

1.2 Del model d'orbitals fins les configuracions electròniques

Com ja s'ha vist, l'àtom és l'eix central per tal d'entendre la matèria. Al llarg dels anys s'ha anat estudiant i s'han anat desenvolupant diversos models per tal d'apropar-se a ell. Però com es pretén estudiar quelcom amb unes dimensions tan petites? Difícilment es trobarà la resposta si es vol resoldre directament, i per això cal buscar alguna manera per tal d'obtenir la solució: les radiacions electromagnètiques. Gràcies a l'**espectre** de cada element, que marca les radiacions absorbides o emeses pels seus electrons, permet entendre l'estructura dels àtoms, a més d'identificar-los.

Tots els models trobats fins el moment, han donat diverses hipòtesis de com es comporten els àtoms i els seus constituents (electrons a l'escorça; protons i neutrons al nucli). Gràcies a tota la investigació establerta fins aleshores s'ha arribat als coneixements d'un model d'orbitals. L'electró es troba atret al nucli per un efecte d'atracció, i es comporta com a **ona** i **partícula** a la vegada. Al parlar del terme **orbital**, té referència a una probabilitat bastant alta de trobar l'electró en una zona de l'espai que envolta el nucli, tot proporcionant un núvol de càrrega elèctrica negativa al seu voltant. Això dóna pas a la idea que la determinació de la trajectòria exacte de l'electró no es pot obtenir.

Vist el comportament que tenia l'electró cap a l'àtom, el científic Schrödinger va formular una equació un tant complicada d'interpretar. A partir d'aquí, va poder deduir quatre **nombres quàntics**, és a dir, uns nombres enters que indiquen la funció d'una ona:

Nombre quàntic	Representació	Informació	Valors compresos
Nombre quàntic principal	n	Grandària <u>orbital</u>	1 a 7
Nombre quàntic secundari o azimuthal	l	Forma geomètrica <u>orbital</u>	l=0 (orbital s) l=1 (orbital p) l=2 (orbital d) l=3 (orbital f)
Nombre quàntic magnètic	m	Orientació <u>orbital</u>	l, l-1, l-2, ... 0 ... -l
Nombre quàntic d'espí	s	Sentit de gir <u>electró</u> (propietats magnètiques)	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

TAULA 1 Relació entre nombres quàntics i la informació que ens donen, juntament amb els valors que poden adquirir

Per tal de determinar com estan distribuïts els electrons dels àtoms corresponents a cada orbital, es necessita de la seva **configuració electrònica** estudiada en estat fonamental. En altres paraules, els electrons han de tenir la menor **energia** possible ocupant els orbitals.

Per arribar a la configuració electrònica, és necessari saber el nombre d'electrons dels àtoms que cal estudiar. Per tal d'esbrinar el nombre d'electrons, s'ha de tenir en compte que és equivalent al nombre de protons, i per tant, a l'anomenat nombre atòmic (Z).

Per altra banda, cal saber distribuir les energies dels orbitals de menor a major. La suma dels nombres quàntics **n** i **l** determinen l'energia. Com més petit és el resultat d'aquesta suma, menys energia té l'orbital. En cas d'empat, el de menys energia serà aquell que tingui el nombre **n** menor. Ara bé, hi ha una tècnica que ajuda a visualitzar l'ordre d'energies més fàcilment. Es parla del diagrama de Moeller²:

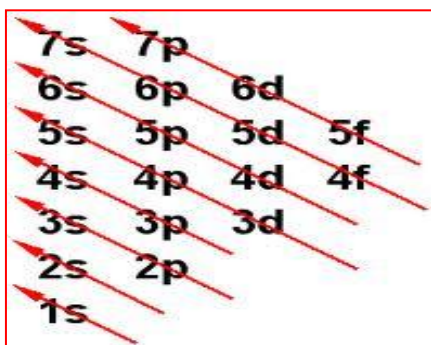


FIGURA 2 Diagrama de Moeller

Seguint aquest diagrama es poden concloure les configuracions electròniques d'aquells àtoms que es pretenguin observar. Primer de tot, com s'ha dit abans, s'ha de tenir en compte el nombre d'electrons que disposa. A partir d'aquí, s'han d'anar omplint els orbitals començant amb el nivell d'energia més petit ($1s^2$). Però què significa aquest nombre? Abans de tot s'ha

d'examinar. Anant per parts, el nombre 1 parla del primer nombre quàntic, és a dir, el principal (n). En definitiva, implica que és l'orbital de la mida més petita. Segon pas: la lletra **s**. Aquesta parla del segon nombre quàntic (l), i com indica la taula anterior, equivaldria al nombre 0, i per tant, a la primera forma (corresponent a una esfera). Per finalitzar, el nombre que forma el superíndex, indica el nombre d'electrons que hi caben. En tots els orbitals hi caben dos electrons amb espins oposats. A partir d'aquest moment, s'han de seguir els altres nivells energètics fins arribar al nombre d'electrons per tal d'omplir-ho.

1.3 L'enllaç químic

A partir de tota aquesta classificació de la matèria, ha sorgit una altra pregunta. Com s'uneixen aquests àtoms? Ho fan a través dels **enllaços químics** tot alliberant energia, i ajuda a entendre-ho les configuracions electròniques per determinar com es combinen entre si.

² Font: La Web de Física

La configuració electrònica, aleshores, és necessària per tal de comprendre la unió dels àtoms. No es pot limitar a saber que s'uneixen a través d'uns enllaços i punt. La ciència, com és la química, suggereix curiositat, i per aquest motiu s'ha d'anar més enllà. Les unions es formen perquè tot tipus de matèria necessita trobar-se en l'estat més estable possible, i per tal de ser-ho, busquen aparellaments que els permetin arribar-hi. A través d'aquest estudi es pot observar que a l'última capa s'hi troben els electrons que són essencials per tal de formar els enllaços. Per això l'estabilitat s'aconsegueix quan aquestes últimes capes estan completes, i és on tendeixen tots els àtoms per poder arribar als compostos. Per tal d'aconseguir l'estabilitat que tots els àtoms volen, poden guanyar, perdre o compartir electrons.

Hi ha un nombre enter, el **nombre d'oxidació**, que indica tots aquells electrons que participen en la formació del compost. Serà positiu quan aquell àtom perdi electrons o tingui tendència a agafar-ne, i per tant, serà negatiu quan en guanyi o tingui tendència a donar-ne.

Ara cal buscar una relació entre la taula periòdica dels elements i les configuracions electròniques. Tots els elements estan situats ordenadament per a un estudi simplificat, ja que en la taula periòdica tots segueixen uns paràmetres d'organització. Una de les maneres d'ordenar-la és a partir de les estructures d'aquests àtoms, és a dir, amb les configuracions electròniques. Es localitzen del bloc 3 al 12 els metalls de transició, com si es parlés de columnes. Són els elements que interessen dins aquest treball, ja que estan molt implicats en el tema dels compostos de coordinació. Són elements del bloc *d*, els quals poden formar ions amb diferents nombres d'oxidació. Tot i així, al fixar-se en el bloc 12, es podria excloure el zinc, el cadmi i el mercuri, per raó que aquests elements sempre mantenen una configuració electrònica d^{10} .

1.3.1 L'enllaç covalent

Quan es comparteixen electrons per poder aconseguir una energia menor a la que es disposava, es passa a un tipus d'enllaç anomenat covalent per complir la regla de l'octet (últim nivell s^2p^6). Amb aquest fi, s'aconsegueix la configuració estable del gas noble. Aquest enllaç és important per la unió entre el **metall** i el **ligand**, que es veurà més precisat posteriorment. Cal afegir que la molècula o compost format que resulta a partir d'aquest enllaç és molt fort, ja que proporciona molta estabilitat.

A més, es trobaria també l'enllaç metàl·lic i l'enllaç iònic, tot i que no s'hi entrarà en detall.

1.3.2 Estructures de Lewis

Lewis va ser qui va exposar la idea de l'enllaç covalent com a un parell d'electrons compartits, sense tenir cap idea sobre orbitals. Els parells d'electrons que es comparteixen són representats per una línia, i els altres parells lliures es representen per parells de punts. Per això, es dedueix que aquesta estructura és la mostra de la ubicació dels electrons. Ara bé, són unes estructures on se sap exactament on és l'electró, i com es coneix actualment, només existeix una probabilitat de trobar-lo al tenir un comportament d'ona i de partícula alhora. Si s'anés més enllà, caldria centrar-se en la teoria de l'enllaç de valència i fins i tot, en la teoria dels orbitals moleculars.

Segons aquestes estructures es poden distingir dos comportaments diferents de les substàncies. Hi ha, per una banda, els anomenats **àcids de Lewis**, els quals poden acceptar altres parells d'electrons. D'altra banda, les **bases de Lewis**, poden donar aquests parells. Més endavant, amb els compostos de coordinació, es farà referència a aquests aspectes.

1.5 Aplicació dels principis químics als compostos de coordinació

Finalment, la pregunta clau encarant aquest projecte és: Quina relació hi ha en tot el que s'ha esmentat anteriorment amb els compostos de coordinació? No té significació entendre què són aquests compostos sense arribar a comprendre el per què de la seva unió, de què estan formats, etc. Per això és necessari anar enrere observant fins l'últim detall dels components de cada compost.

2. LA QUÍMICA DE COORDINACIÓ

2.1 Història

Comença la història del món dels complexos l'any 1798, quan B. M. Tassaert va obtenir uns **cristalls** grocs formats per CoCl_3 i NH_3 , tot veient que independentment podien existir aquests compostos i que a més, podien combinar-se i de manera estable en ambdós casos. Dit d'una altra manera, els dos compostos per separat eren estables per si sols, però tot i així, es combinaven per formar un altre compost estable. Aquest succés va ser el que va proporcionar aquest nom, conegut encara avui dia com a compostos de coordinació.

A partir d'aquest moment va iniciar-se l'interès per aquests, fins arribar a l'última meitat del segle dinou, on el químic suec Alfred Werner va concloure la major part de la investigació donada fins aleshores. Tot va sorgir al preguntar-se sobre tota la varietat de colors d'uns determinats compostos, que s'aconseguien tot i tenir una mateixa estequiometria, o dit d'una altra manera, la mateixa quantitat de cada **reactiu** o bé de **producte** que donen lloc a una **reacció química**. La seva teoria, publicada el 1893, deia que majoritàriament tots els metalls de transició, els quals engloben del bloc 3 al 12 de la taula periòdica, tenen dos tipus de valència o **atomicitat**. Aquesta atomicitat permet exhibir a la mateixa vegada un àtom. Per una banda, hi ha la valència primària o també coneguda com a nombre d'oxidació, en el cas que es perden electrons per tal de formar l'ió metàl·lic. D'altra banda, la valència secundària (nombre de coordinació), és la que marca el nombre d'enllaços formats amb altres complexos. Aquest enllaç el formen els anomenats lligands a l'ió metàl·lic central.

Tota aquesta teoria es pot resumir en tres postulats³:

Primer postulat: La majoria dels elements químics presenten dos tipus de valència, la valència primària, avui nombre d'oxidació, i la valència secundària, avui nombre de coordinació. La valència secundària es representa per una línia contínua indicant l'enllaç de coordinació.

Segon postulat: Els elements tendeixen a satisfer tant la seva valència primària, com la seva valència secundària.

Tercer postulat: La valència secundària o nombre de coordinació, està dirigit fins a posicions definides en l'espai.

³ Fragment extret de la següent font: POVEDA, A. "Química de Coordinación – Teoría de Werner". Disponible des d'Internet en http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_1/html/quimica-de-coordinacion-teoria-de-werner.html

Aquesta teoria va ser ben acceptada a Alemanya, però no es pot dir el mateix pels països de parla anglesa. Això va provocar més esforços de Werner per tal de verificar les seves observacions, amb l'ajuda dels seus alumnes, fins rebre el premi Nobel de Química l'any 1913.

2.2 Els complexos i conceptes a tenir en compte

Aprofitant aquesta petita introducció a la història de la química de coordinació, es pot arribar a algunes conclusions, i per tant, a unes definicions necessàries per tal de comprendre-la millor. S'entén per **complex de coordinació** qualsevol espècie química que comporta, com el propi nom indica, una coordinació de lligands a un metall central amb orbitals no ocupats. Es troben els metalls centrals actuant com a àcids de Lewis, els quals reben parells d'electrons, com s'ha dit anteriorment, a causa de tenir orbitals buits per tal de formar enllaços coordinats. D'altra banda, hi ha els lligands que actuen com a bases de Lewis, és a dir, són molècules o ions amb parells d'electrons no compartits i poden formar enllaços covalents coordinats. Quan només es cedeix un parell d'electrons, es parla de lligand monodentat. Ara bé, si el nombre de parells augmenta, s'anomenen lligands polidentats. Quan es parla de lligands polidentats, a l'enllaçar-se a un ió metàl·lic formen una mena d'anell. Aquest anell s'anomena **quelat**, i en conseqüència, el lligand passa a dir-se agent quelant.

Aquests complexos, o bé els compostos que contenen ions complexos, són els anomenats compostos de coordinació.

2.3 Geometria dels compostos de coordinació

El nombre d'enllaços formats per tal que els lligands s'uneixin al metall central és el nombre de coordinació, amb un interval de 2 a 12. Els més freqüents són els de 2, 4 i 6, destacant majoritàriament el darrer nombre. El nombre depèn de varis factors, com pot ser el radi de l'àtom o ió metàl·lic central i els radis dels lligands units.

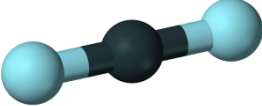
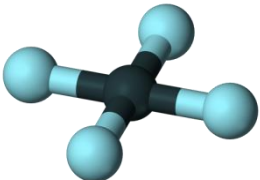
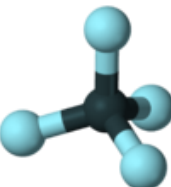
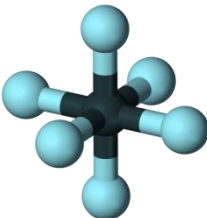
Aquells complexos que tenen dos lligands units a un metall central són principalment lineals. Estan limitats a complexos formats de Cu(I), Ag(I) i Au(I).

Els complexos que tenen com a nombre de coordinació 4. Disposen de dues geometries diferents: tetraèdrica o quadrada plana.

Els més freqüents, com s'ha dit més amunt, són els de nombre de coordinació 6, els quals gairebé sempre són octaèdrics.

FIGURA 3 ⁴

Geometries que presenten els complexos segons el nombre de coordinació que disposen

	
A. LINEAL (2)	B. QUADRADA PLANA (4)
	
C. TETRAÈDRICA (4)	D. OCTAÈDRICA (6)

2.4 Tipus de compostos de coordinació: Isòmers

Alguns complexos i compostos de coordinació poden aparèixer com a **isòmers**. Aquesta propietat és important perquè a partir de proporcions químiques equivalents, o dit amb unes altres paraules més senzilles, fórmules iguals, tenen una estructura o propietats desiguals. Tot i tenir àtoms a quantitats iguals, poden canviar les propietats físiques com el color, la solubilitat... Hi ha dues classes d'isomeria dins els ions complexos i els compostos de coordinació: els **isòmers estructurals** i els **estereoisòmers**. La primera categoria té una ordenació diferent, diferenciats en l'estructura elemental o el tipus d'enllaç dels lligands cap a l'àtom central. Existeixen diversos tipus (subclasses), com són d'ionització, de coordinació, d'enllaç... En canvi, la segona categoria, els estereoisòmers, consten del mateix nombre, tipus i ordenació de lligand, i només varien en la forma d'unió a l'espai cap al metall central. La isomeria geomètrica i la òptica són exemples.

2.4.1 Isòmers estructurals

Pel que fa als isòmers estructurals, s'explicaran quatre subclasses:

⁴ Font: Wapedia

Isomeria d'enllaç

La isomeria d'enllaç és un tipus un tant estrany, però això no treu que sigui curiós i el més interessant a l'hora d'estudi. Pel nom, es pot deduir la seva peculiaritat, i per això conclou que es presenta quan alguns lligands poden unir-se de maneres diferents al grup central. És un clar exemple la unió de metalls amb lligands ambidentats, els quals es poden unir al metall amb qualsevol dels àtoms, com per exemple per l'oxigen o pel nitrogen.

Isomeria de ionització

Es produeix un canvi de ions de l'esfera de coordinació. La part aniònica pot existir com a lligand potencial i en l'isòmer s'intercanvia amb lligands que formen part del catió complex. D'aquesta manera, s'obtenen ions diferents.


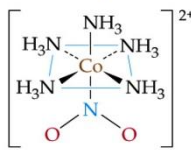
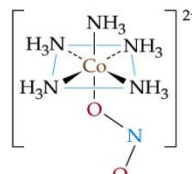
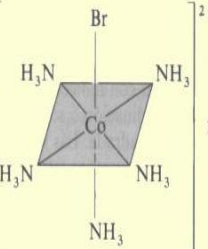
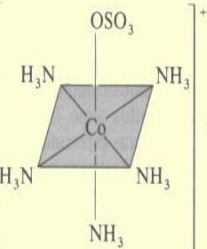
Isomeria d'hidratació

És similar a la isomeria de ionització. La diferència, en aquest cas, es troba en la quantitat de molècules d'aigua coordinades.

Isomeria de coordinació

Aquests tipus d'isòmers donen lloc a molècules on l'anió i el catió són ions complexes. La diferència que es troba és en la distribució dels lligands entre els centres metàl·lics.

En resum:

Isomeria d'enllaç ⁵		Isomeria de ionització ⁶	
Diferents enllaços metall-ligand		Diferents ions de dissolució	
 <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>$[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>$[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$</p> </div> </div>		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>$[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$</p> <p>SO_4^{2-}</p> <p>$[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ sulfato de pentaamminbromocobalto(III), A</p> <p>rojo - violeta</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>$[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$</p> <p>Br^-</p> <p>$[CoBr(NH_3)_5]Br$ bromuro de pentaamminbromocobalto(III), B</p> <p>rojo</p> </div> </div>	

⁵ Font: CARRILLO, F. « Química de Coordinación». Universidad de Castilla-La Mancha (en format ppt)

⁶ Font: La mateixa que l'anterior (en format ppt).

Isomeria d'hidratació	Isomeria de coordinació
Diferent nombre de molècules d'aigua coordinades	Diferent distribució dels lligands units al metall
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (violeta) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (verd) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verd)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CrCl}_6]$ $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5][\text{CrCl}_5(\text{NH}_3)]$ $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCl}_6]$

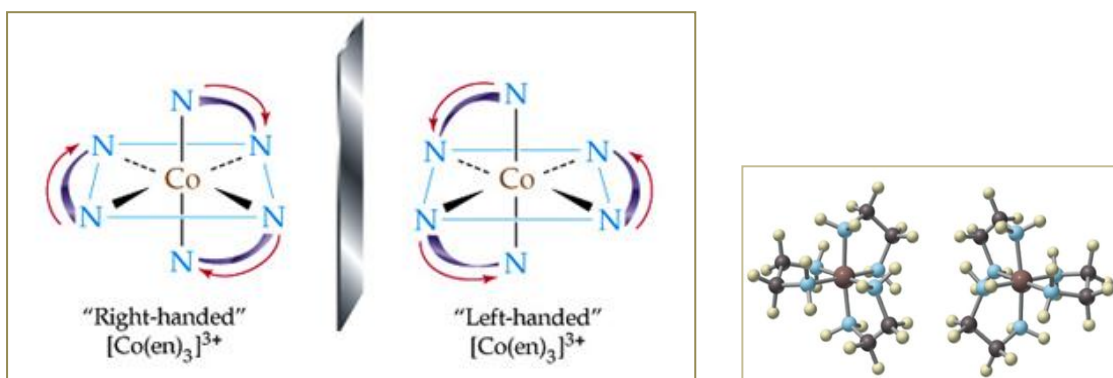
TAULA 2 Tipus d'isòmers estructurals

2.4.2 Estereoisòmers

A continuació s'expliquen els estereoisòmers:

Isomeria òptica

La isomeria òptica consta de parells de compostos, on un dels dos és una imatge especular de l'altre i que, per tant, no pot sobreposar-se a ell. Només es poden diferenciar pel seu comportament davant la llum polaritzada, ja sigui desviant-se cap a la dreta o cap a l'esquerra.

FIGURA 4 Isòmers òptics, on un és la imatge especular de l'altre⁷

Isomeria geomètrica

Formen part els isòmers que es diferencien només en la posició relativa espacial dels grups constituents. Distingeix dues formes: *cis* o *trans*. L'isòmer *cis* té els substituents en el mateix lloc del doble enllaç o en la mateixa cara d'un **cicloalquè**, i l'isòmer *trans* està al lloc oposat del doble enllaç o en bandes oposades del cicloalquè, tal i com es mostra en l'exemple subsegüent:

⁷ Font: CARRILLO, F. « Química de Coordinación). Universidad de Castilla-La Mancha (en format ppt)

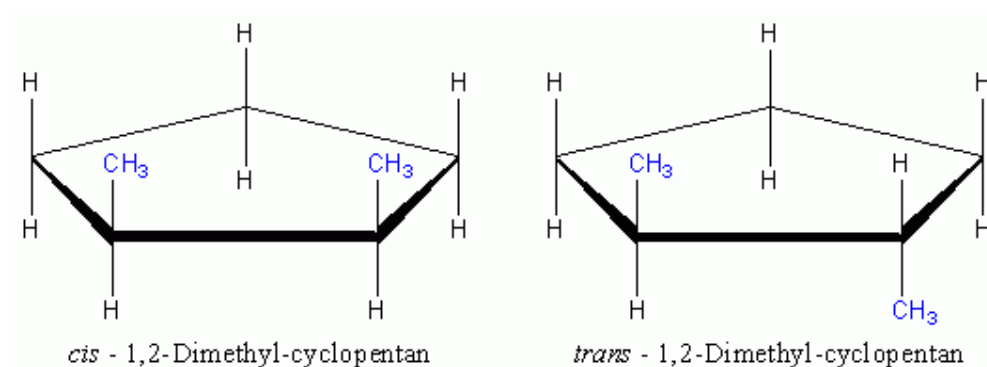


FIGURA 5 Formes *cis* i *trans* en un parell de cicloalcans⁸

2.5 Importància de la química de coordinació

Per donar més sentit a la química de coordinació, cal entendre quin impressió té a la vida quotidiana, ja que potser abans d'arribar a aquest punt, no se'ls troba cap utilitat important. Però si se sap a hores d'ara, que el mateix cos de molts éssers vius està format per aquesta complexitat química, canvia alguna cosa?

Es pot dir també que els compostos de coordinació tenen unes propietats químiques i físiques molt importants; n'és una prova el color característic de cada complex i les importants propietats magnètiques.

A continuació es presenten les **aplicacions** i **utilitats** més essencials que es troben:

❖ Importància industrial

Els ions metàl·lics estranys presents en molts processos industrials poden causar efectes perjudicials en un determinat producte. Per exemple, en les calderes s'adhereixen sediments o dipòsits. La solució és la utilització d'agents quelants per tal d'eliminar-los.

Tot i que no ho sembli, dins la indústria tenen un paper important en mètodes d'ablaniment de l'aigua i en l'extracció dels metalls preciosos de les mines.

Mètodes d'ablaniment de l'aigua

Es parla d'aigua dura, quan aquesta conté ions calci i magnesi. Quan aquests ions reaccionen amb els anions d'un sabó, és a dir, sals d'àcids carboxílics (grup COOH) de cadena

⁸ Font: Wikipedia

llarga, es formen sals insolubles. Alguns lligands, doncs, reaccionen amb els ions Ca^{2+} o Mg^{2+} per tal de ser més estables. Per aquest motiu es pot aconseguir deixar l'aigua blana, ja que les substàncies que contenen aquests lligands segresten els ions de la solució.

Un exemple és el polifosfat de sodi (ligand $\text{P}_6\text{O}_8^{6-}$), emprat en ús domèstic com a ablanidor. Un altre més conegut és l'EDTA, un lligand que forma sis enllaços covalents amb el catió central. Aquest té varies funcions: ajudar a ablanir l'aigua amb l'ús dels xampús, en el tint dels teixits... I també forma complexos estables amb ions metàl·lics per evitar una possible oxidació.

Extracció de metalls preciosos

L'extracció dels metalls a partir dels minerals, és gràcies a la formació de complexos.

La purificació i l'extracció de metalls dels minerals pot fer-se a partir de processos hidrometal·lúrgics i per extracció amb solvents. Un exemple molt clar és l'extracció de diminutes partícules d'or que es troben en les roques. Es tritura el mineral, per tal de barrejar-lo amb una solució de KCN bombollejant aire a través d'aquesta.

❖ Importància en anàlisi

Els compostos de coordinació també destaquen en anàlisi per tal de determinar tant qualitativament com quantitativament els ions metàl·lics, per la gran estabilitat que presenten. Un dels agents quelants utilitzat és l'EDTA, ja esmentat anteriorment al tenir un paper important en la indústria. S'empra per determinar concentracions dels ions com el Ca^{2+} i el Mg^{2+} , els quals poden establir determinacions un en presència de l'altre.

❖ Importància com a colorants

Els colorants solen ser compostos orgànics amb grups cromòfors, però que poden millorar-se amb ions metàl·lics.

❖ Importància dins la medicina

Formen part dins la medicina, un camp que presenta un ampli estudi per tal de buscar les millors solucions per guanyar en qualitat de vida. Molts dels metalls pesants són tòxics, i per

això existeixen varis mecanismes de toxicitat. Tots es basen, però, en la capacitat de coordinació a biomolècules, com seria el cas del DNA en aquest treball pròpiament dit.

Tractament del càncer

És conegut un complex de platí per la seva baixa reactivitat. A més, ho és per la seva funció dins el tractament del càncer, una malaltia molt freqüent avui en dia. Tot va començar quan un científic estudiava la rapidesa en què creixien uns bacteris en presència de camps elèctrics. Sorprenentment van comprovar que el creixement s'establia sense cap mena de divisió cel·lular, sinó que era causat per l'oxidació d'una part d'aquest platí metàl·lic. Al veure que no s'establia la divisió cel·lular, va ser provat pel tractament del càncer, i ha demostrat ser eficient en quantitats no gaire elevades al parlar d'un component tòxic. Ara bé, cal dir que només la forma geomètrica *cis* és vàlida, així demostrant les diferències entre les dues formes isomèriques existents. D'aquesta manera, s'aconsegueix unir aquesta forma *cis*-platí a molècules de DNA, cosa que la *trans* no realitza cap mena d'activitat biològica, i per això no té cap funció anticancerígena.

Tractament davant els enverinaments

Pot ocórrer en certes ocasions algun enverinament amb metalls pesats. Per tal de solucionar-ho, s'utilitza el component EDTA com a antídoto per formar complexos estables, els quals es poden dissoldre en aigua, i per tant, ser eliminats a través de l'orina de cada organisme.

❖ Importància biològica

Pot semblar estrany, però unes de les macromolècules més anomenades estan formades per ions complexos. Aquestes són l'hemoglobina i la clorofil·la. Són dues classes de porfirines, és a dir, compostos químics formats amb un anell heterocíclic pla amb un ió metàl·lic central: si és Fe (II) es parla d'hemoglobina, i si és Mg (II), de clorofil·la.

L'hemoglobina és un pigment vermell que es troba en els glòbuls vermells de la sang, on el grup principal hem, és un complex de ferro que quan s'oxida, forma un altre complex nou amb la capacitat de transportar l'oxigen necessari a les cèl·lules. Es pot explicar d'una altra manera comprenent bé l'estructura de l'hemoglobina. Es troba com a ió central el Fe (II) coordinat amb quatre àtoms de nitrogen, formant part del lligand (hem) i dos àtoms més de la proteïna

(globina). El grup hem és un lligand cíclic tetradentat, on juntament amb la proteïna anomenada globina, formen aquesta macromolècula.

Ara bé, l'existència de lligands més forts que l'oxigen, com és el cas del monòxid de carboni, pot ser perillós ja que impedeixen aquest transport d'oxigen fins al cervell provocant asfíxia. Això pot ocórrer ja que al respirar-lo es fixa i es bloqueja el grup hem, produint incapacitat als glòbuls vermells.

Ha arribat el torn de la clorofil·la. També està formada per un lligand cíclic i tetradentat, amb l'àtom central Mg (II) coordinat a quatre àtoms de nitrogen, el qual forma una estructura quadrada plana (vegeu la il·lustració B de la figura 3).

Aquestes fotografies ajuden a deduir les grans similituds entre molècules:

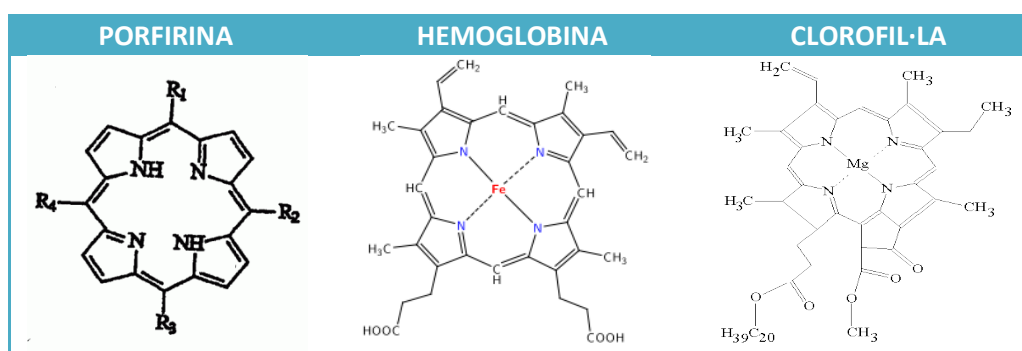


FIGURA 6 Comparativa de macromolècules biològiques⁹

Tot això és per demostrar la importància d'aquests complexos, ja que intervenen en molts processos tant biològics com industrials, sense ser-ne conscients.

A partir d'aquí s'acota el treball segons les preferències. Un cop estudiades totes les aplicacions, s'enfoca a temes biològics tractant la síntesi d'aquests complexos. La idea està en si es poden sintetitzar diversos compostos de coordinació formats per uns metalls presents en el nostre propi organisme, amb bases nitrogenades del DNA (o bé del **RNA**), tot veient els efectes que podrien causar. Abans de tot, es podran sintetitzar? Com interaccionaran?

⁹ Fonts respectives: Revista Galeno, CiFi, Course Winona)

3. LA QUÍMICA BIOINORGÀNICA

La **bioinorgànica** és una branca de la ciència amb investigacions molt recents, englobant la **biologia** i la química inorgànica tal i com indica el seu nom. Pot semblar contradictori, ja que la biologia és associada a la vida, i la química inorgànica a tot allò que no és viu, però tot i així es troben uns vint elements inorgànics que tenen papers fonamentals en processos biològics, com són el fòsfor, el magnesi, el ferro, etc. Per tant, es pot definir la bioinorgànica com la disciplina que estudia les interaccions i funcions dels elements i compostos inorgànics en sistemes biològics. Tot i així, aquests compostos inorgànics no es troben en grans quantitats; per això se'ls coneix com a oligoelements. Ara bé, això no treu que no siguin importants, ja que la manca d'aquests provoca deterioraments funcionals, impedeix el creixement dels organismes i que compleixin els seus cicles vitals.

S'estudiarà el cas del zinc i del coure, que tenen unes funcions essencials en el nostre organisme, tot i que moltes vegades no hi hagi consciència. En el camp de la bioinorgànica, doncs, es treballen interaccions amb el DNA, a l'igual que es fa en aquest treball entre els ions del coure i el zinc i l'uracil.

3.1 Química Inorgànica: el zinc i el coure

El coure i el zinc són dos metalls molt importants, ja que tenen molta importància en la vida quotidiana. A banda d'això, també tenen un paper destacat en l'organisme, participant com a oligoelements. Una deficiència d'un d'aquests, pot provocar diferents trastorns. A continuació s'exposen els dos metalls destacats amb les seves característiques principals:

El zinc (Zn II)

Configuració electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

El zinc és un element químic de nombre atòmic 30 situat en el grup 12 de la taula periòdica (vegeu figura 1). Aquest metall porta problemes de cara la consideració com a metall de transició, tal i com s'ha dit en l'apartat de l'enllaç químic (1.3). Estrictament, no ho és, ja que presenta el conjunt d'orbital complert. És l'element 23^o més abundant de la Terra.

El zinc és l'oligoelement menys tòxic. Forma part del metabolisme i del manteniment de la pell, del pàncrees i d'òrgans relacionats amb la reproducció. Per això, la manca de zinc es tradueix a

unes manifestacions patològiques àmplies i significatives. La seva deficiència en nutrició provoca una ingestió dietètica inadequada i un augment de les pèrdues corporals. Estudis realitzats entre el 1950 i el 1960 en joves egipcis, van provar com la seva carència provocava uns símptomes caracteritzats per una reducció del creixement corporal i alteracions en la maduració sexual.

El coure (Cu II)

Configuració electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

El coure és un element químic de nombre atòmic 29, situat en el grup 11 de la taula periòdica dels elements. És considerat un metall de transició, de color vermellós i brillantor metàl·lica. És un dels millors metalls conductors de l'electricitat.

El coure participa en la nutrició, de manera que té un paper biològic important en molts processos. Per exemple, tot i que no formi part de la clorofil·la, intervé en la fotosíntesi. També ajuda a la formació dels glòbuls vermells i a un manteniment estable dels vasos sanguinis, nervis, sistema immunitari i ossos. Amb tot això es pot deduir com de necessari és per a la vida humana.

La manca d'aquest element produïda per un desequilibri, és qui encadena una malaltia hepàtica coneguda amb el nom de Wilson.

3.2 Biologia: l'uracil

La intenció d'aquest projecte és sintetitzar uns compostos de coordinació a partir de dos metalls que es troben també en l'organisme (Zn i Cu), i una base nitrogenada exclusiva del RNA (l'uracil). S'ha anat repetint diverses vegades l'expressió "base nitrogenada", però exactament, a què es refereix?

Abans de tot, s'ha d'entendre la molècula sencera del DNA o bé del RNA per tal d'arribar a la base en concret. En els dos casos es parla d'àcids nucleics, és a dir, unes biomolècules que estan formades d'un **àcid fosfòric** (H_3PO_4), d'una **pentosa** anomenada desoxiribosa (DNA) o ribosa (RNA) (glúcid simple format per cinc àtoms de C) i d'una **base nitrogenada**.

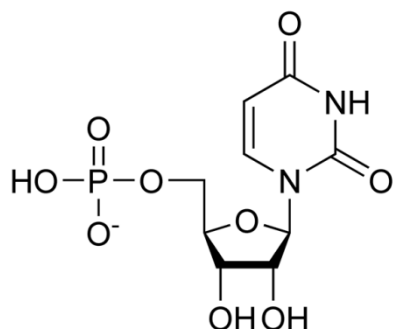


FIGURA 7 Nucleòtid que el forma l'àcid fosfòric, una pentosa i una base nitrogenada¹⁰

Després d'aquesta breu introducció, cal emfatitzar l'estructura de la base nitrogenada amb més detall, i així saber els components que la formen per preveure després quins reaccionaran. Els elements essencials de la vida, i per tant dels compostos orgànics, són: C, H, O, N. A partir d'aquí, es troben cinc bases nitrogenades, o dit d'una altra manera, cinc compostos orgànics cíclics formats per aquests elements químics vitals. Les bases nitrogenades conegudes són l'adenina (A), la timina (T), la guanina (G), la citosina (C) i l'**uracil** (U), encara que només afecta la darrera.

Ara que es té una lleugera idea sobre què és una base nitrogenada, cal centrar-se en la que interessa. L'uracil té la fórmula molecular de $C_4H_4N_2O_2$, i és una base pirimidínica formada per tan sols un anell cíclic. La seva base complementària, l'adenina, és purínica i consta de dos anells. Això significa que són dues bases que queden enfrontades en la doble hèlix del DNA.

L'uracil té una propietat un tant característica: la **tautomeria**. Això equival a dir que existeixen en equilibri dues espècies isomèriques, les quals poden intercanviar-se a partir de processos reversibles. En aquest cas, hi ha dues formes diferents de la biomolècula a causa dels electrons que marxen pel doble enllaç. Es troben dos tipus de tautomeria, però només és important d'entendre el següent:

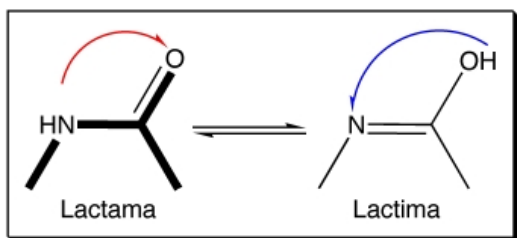


FIGURA 8 Tautomeria que presenta una molècula com l'uracil¹¹

S'observa com en una relació d'equilibri, pot desaparèixer el doble enllaç per tal d'unir-se l'oxigen a l'hidrogen, i així formar un grup OH.

¹⁰ Font: Wikipedia

¹¹ Font: Mathews Digital Library

3.3 Aplicacions en farmacologia

A partir dels compostos que es sintetitzen, s'haurien de buscar algunes aplicacions que podrien tenir després en el camp de la medicina. Al tractar-se de compostos bastant senzills, és evident que difícilment es pot complir aquest objectiu, ja que s'afegeix la impossibilitat de provar les possibles funcions en una fase experimental i clínica. Això no treu que puguin fer-se prediccions davant com podrien actuar aquests dos metalls en el nostre sistema actuant com a models de síntesi¹². En altres paraules, es podria partir d'aquests compostos més simples, per tal de veure la seva actuació davant l'organisme. Simplifica l'estudi, i així, es podria verificar a escala més gran la seva utilitat.

¹² Veure Annexos, pàgina 5

4. MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

Després de sintetitzar un compost químic, és el moment de passar a les proves, on a partir de diferents tècniques físiques s'aconseguirà veure de més a prop què contenen totes aquestes substàncies. Primer de tot, s'explicaran aquestes tècniques per tal de tenir un coneixement bàsic i entendre més el funcionament per ajudar després a la interpretació.

Dins la química es troben alguns mètodes d'anàlisi per determinar l'estructura de les substàncies com per exemple, l'espectroscòpia¹³, que es fonamenta en la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria. Aquesta interacció pot ser per xoc elàstic, per xoc inelàstic, o bé per absorció o emissió de **fotons** d'energia.

Quan una radiació electromagnètica interacciona amb unes determinades substàncies químiques, aquestes poden absorbir energia, en tant que produeixen canvis depenent de l'energia que s'absorbeixi. L'anàlisi de l'espectre serveix per detectar l'absorció o l'emissió de la radiació electromagnètica a unes determinades **longituds d'ona**, és a dir, la distància entre el principi i el final d'una ona. Llavors, toca relacionar els nivells d'energia que han estat implicats.

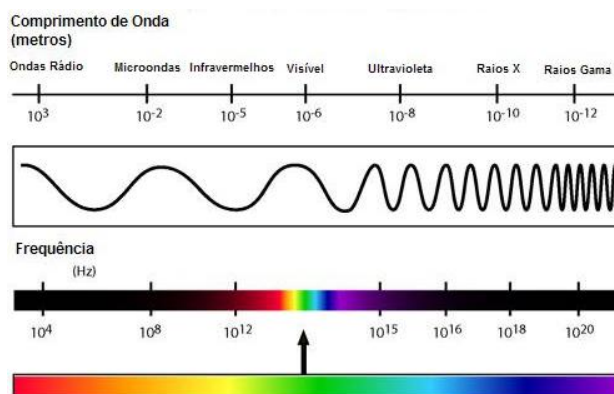


FIGURA 9 Espectre electromagnètic¹⁴

Les diferents tècniques són les següents, encara que no s'especificaran totes:

- ❖ Raigs-γ
- ❖ Raigs-X
- ❖ Radiació UV
- ❖ Llum visible
- ❖ Radiació IR
- ❖ Microones
- ❖ Ones de ràdio

¹³ Repassar "Principis de la Química"; veure pàgines 5 i 6

¹⁴ Font: Taringa

4.1 Espectroscòpia Infraroja (IR)

Freqüències: 10^{12} Hz

Només compon la part **infraroja** de l'espectre electromagnètic, gràcies a unes tècniques basades en l'absorció de fotons IR. S'utilitza, com en el cas anterior, per identificar un compost i saber-ne la composició. Cada tipus d'enllaç absorbeix a unes determinades longituds d'ona que permet identificar, d'aquesta manera, els grups funcionals continguts en la molècula. Aquests rajos fan vibrar la mostra, tot escalfant-la i ionitzant les biomolècules.

S'aconsegueix l'absorció en l'IR gràcies a les transicions entre els estats o nivells d'energia vibracionals i rotacionals dels enllaços de les molècules. Aquests moviments dels components, anomenats vibracionals, tenen freqüències naturals dins el rang de les freqüències d'infraroig ($0,78 \mu\text{m}$ - $100 \mu\text{m}$). Pot una molècula absorbir l'energia dels fotons si es produeix un canvi durant el moviment vibracional, o quan la freqüència que s'associa al fotó coincideix amb la freqüència natural en el moment de la vibració.

Les molècules consten de freqüències que roten i vibren, i això comporta diferents nivells d'energia. Les diatòmiques simples tenen un enllaç només, que es pot estirar. Les més complexes poden tenir més enllaços, i les vibracions establertes porten a absorcions a freqüències característiques que es poden relacionar als grups químics corresponents. Per exemple, els àtoms que componen el grup CH_2 poden vibrar fins a sis maneres diferents. En aquestes imatges es veuen representades:

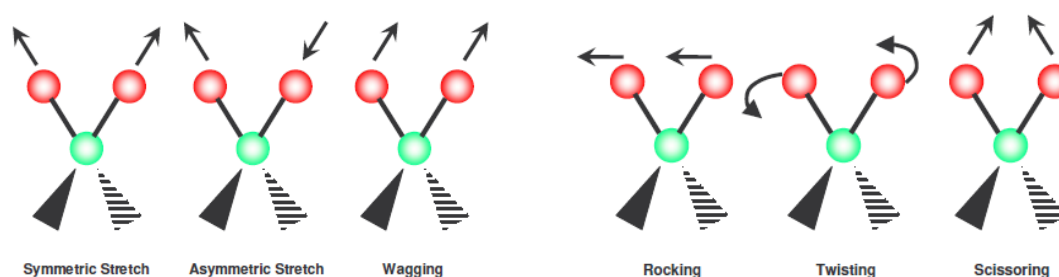


FIGURA 10 Tipus de vibració de grups CH_2 ¹⁵

És important el procés que es duu a terme per tal de preparar la mostra que s'interpretarà més tard. Es diferencia depenent de l'estat de matèria que es troba, però en aquest cas, només interessarà l'estat sòlid d'acord les preferències d'aquest treball.

¹⁵ Font: EHU

Les mostres sòlides es poden preparar de dues maneres diferents. Per una banda, es pot moldre la mostra amb un agent aglomerant per formar una suspensió en un morter de marbre. Després s'aplica una fina pel·lícula d'aquesta sobre una placa de sal i ja està llest. D'altra banda, existeix la proposta de triturar la mescla amb una sal finament per tal de comprimir-la en una premsa més tard. Així, s'obté una pastilla per on passarà el raig de llum del espectrofotòmetre. És la manera com s'han realitzat tots els anàlisis IR d'aquest treball.

Cal dir que els agents aglomerants absorbeixen també aquests rajos, i per tant mostren unes bandes característiques. Com a conseqüència, s'obtingran diferents espectres segons la preparació que es faci, a causa dels estats físics diversos que aconsegueixen.

Interpretació de l'espectre

Tal i com s'ha dit prèviament, se sabrà de quin grup funcional es tracta un pic d'una gràfica, depenent de la longitud d'ona que li correspongui.

Com en el cas anterior, cal entendre els gràfics per passar a la interpretació:

- Eix horitzontal: Nombre d'ona (en comptes de la freqüència)
- Eix vertical: Percentatge de la transmissió de la radiació que no s'absorbeix (transmitància)
- Els pics van cap a baix.

4.2 Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

Freqüències: 10^6 Hz

La segona tècnica és la **ressonància magnètica nuclear**, desenvolupada al veure que l'espectroscòpia es podia dur a terme per determinar estructures químiques. Això va ser possible a l'adonar-se que la **freqüència** de la ressonància d'un nucli depenia de l'entorn químic. Aquesta tècnica està relacionada amb el nucli de l'àtom i els canvis que es produeixen en el seu espí. Per tant, s'empra principalment per precisar les estructures moleculars a partir de l'absorció de radiació electromagnètica dels nuclis dels àtoms sotmesos a un camp magnètic. Unes ones de ràdio fan que els nuclis bombardegin, les quals són detectades per un receptor de ràdio especial on caldrà un descodificador per traduir aquestes ones.

Els nuclis ressonen a freqüències diferents, tal i com s'ha dit. Per canviar de posició s'ha de bombardejar un àtom de C amb una ona de freqüència diferent a la del H, per exemple. Depenent com canvien de posició, es pot determinar la composició.

Només es pot utilitzar aquesta tècnica quan els nuclis atòmics tenen el nombre màssic i atòmic imparell de protons, neutrons, o ambdós, pel sol fet que aquests nuclis són magnèticament actius. Això significa que tenen espí (com els electrons), perquè tenen nuclis de càrrega positiva rotant sobre un eix que fa que es comportin com a imants. Quan no hi ha un camp magnètic, els espins van a l'atzar. Però quan n'hi ha, els que tenen espí positiu van a la mateixa direcció del camp, i si són negatius, al contrari.

Per entendre millor un espectrofotòmetre de RMN s'exposen les parts principals que el componen:

Un **imant** encarregat de generar un camp magnètic amb intensitats variables, és sofert a adaptar la freqüència de ressonància de cada nucli. Cada espectrofotòmetre s'identifica amb la freqüència. També conté una **sonda** dins l'imant, on s'introdueix la mostra. Està format d'unes bobines, les quals emeten i reben radiofreqüències (RF). A més, hi ha una **consola** on es controla tota la part electrònica, i que a més, genera RF. Finalment l'**ordinador**, el qual està connectat a l'espectrofotòmetre per tal d'analitzar la informació que s'obté després d'haver absorbit les ones de ràdio des de la mostra fins al receptor que detecta el senyal.

A més, dins la seva estructura hi ha contingut heli i nitrogen líquid. L'heli líquid, a -269° , s'encarrega de refredar una bobina molt conductora que crea el camp magnètic a aquesta temperatura. El nitrogen líquid, a -195° , té la funció de rodejar-lo per tal que no s'evapori.

Abans d'introduir la mostra a l'aparell espectroscòpic, però, ha de ser deuterada. És a dir, se substitueixen hidrògens. D'aquesta manera s'aconsegueix un protó i també un neutró, i en conseqüència, una freqüència específica.

Interpretació de l'espectre

Indica el nombre de protons diferents existents en la molècula. Cal identificar el nombre d'hidrògens diferents que hi ha en una molècula per tal d'esbrinar el producte, trobant tres mètodes diferents per fer-ho:

- a) Substitució de cada H per qualsevol àtom diferent, comprovant d'aquesta manera si es troben compostos que no siguin iguals.
- b) Si hi ha la necessitat d'utilitzar més d'un terme per descriure dos àtoms d'hidrògen, són diferents. És a dir, no és el mateix un grup -OH que un -CH .
- c) Intercanviar per operacions de simetria els àtoms de C, i veure si són equivalents.

Un cop distingits els hidrògens que són diferents, s'identifica la representació gràfica:

- Eix horitzontal: Posició dels senyals dels diferents tipus d'àtoms d'hidrogen que la molècula conté.
- Eix vertical: Nombre d'un determinat tipus de nuclis que hi ha en la molècula.
- Els pics van cap amunt.

PART EXPERIMENTAL

La Química de Coordinació

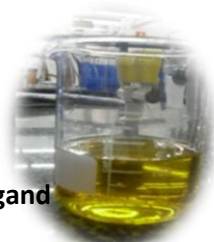
5. EXPERIMENTACIÓ

En aquest apartat, es troben totes les síntesis realitzades amb el zinc i el coure com a metalls, i d'altra banda, el nicotinat, o bé l'uracil de lligand. Quines síntesis seran possible?

5.1 Síntesi del lligand

(04/07/2011)

Síntesi del nicotinat d'etil com a lligand



Abans de tot, cal sintetitzar un lligand que serveixi per dur a terme més tard les síntesis dels complexos a partir de dos metalls diferents.

Per tal d'entendre-ho millor, s'esquematitza la reacció duta a terme en aquesta pràctica. A més, a continuació es troba tot el material emprat en el procediment que s'ha seguit més tard.

Reacció

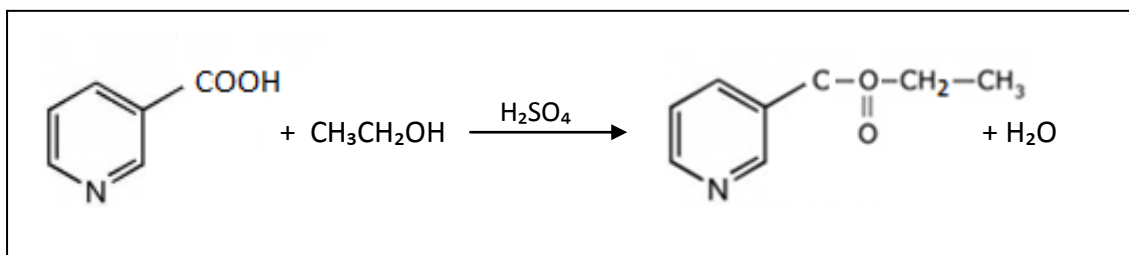


FIGURA 11 Reacció on a partir de l'àcid nicotínic i etanol, s'obté nicotinat d'etil i una molècula d'aigua¹⁰

Material

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| ❖ Baló de dues boques (100 ml) | ❖ Embut de forma alemanya |
| ❖ Proveta de 100 ml | ❖ Agitador magnètic |
| ❖ Embut d'addició | ❖ Manta calefactora |
| ❖ Nucli d'agitació | ❖ Espàtula |
| ❖ Refrigerant de reflux | ❖ Paper de pH |
| ❖ Gomes | ❖ Pipetes Pasteur |
| ❖ Vas de precipitats (250 i 100 ml) | ❖ Erlenmeyer de 250 ml |
| ❖ Embut d'extracció (250 ml) | ❖ Vidre de rellotge |

¹⁶ Font pròpia

Procediment

1. Pesar en un vidre de rellotge 20 g d'àcid nicotínic i d'altra banda, en una proveta, afegir 50 ml d'etanol.

2. Addicionar els 50 ml d'etanol en un baló de 100 ml de dues boques, l'àcid nicotínic i un nucli d'agitació (mosca).

3. Afegir 20 ml d'àcid sulfúric concentrat (H_2SO_4), a partir d'un embut d'addició per goteig, en un temps estimat d'1 hora i amb agitació constant amb un bany d'aigua-gel preparat prèviament.

4. Es deixa refredar a temperatura ambient després de 2 hores de reflux¹⁷.



FIGURA 12 Muntatge de reflux

5. El producte obtingut és groc, en el qual són abocats a 180 g d'aigua i 20 g de gel.

6. Afegir al producte carbonat sòdic per neutralitzar la mescla, tot comprovant amb el paper de pH que és d'un color verdós, el qual indica que el pH és 7 (neutre). La solució també ha de canviar de color, del groc intens a un de més fosc, i cada cop costarà més mesclar-la.



FIGURA 13 Canvi de pH en la solució¹⁸

7. Extreure tres vegades èter dietílic en una proveta de 50 ml per un embut de decantació.

8. S'asseca l'èter amb Na_2SO_4 i es deixa evaporar durant una nit.

9. Un cop obtingut el producte, ficar-lo al congelador per tal que se solidifiqui.

FIGURA 12 Muntatge de reflux¹⁷

¹⁷ Font pròpia

¹⁸ Fonts pròpies

1. Refrigerant de reflux; 2. Termòmetre; 3. Entrada d'aigua; 4. Matròs (el qual conté dins un nucli d'agitació); 5. Bany d'oli; 6. Agitador magnètic

5.2 Síntesi dels compostos

5.2.1 Pràctica 1: Síntesi entre el ZnCl_2 i el nicotinat d'etil

(06/07/2011)

Primerament es duu a terme la síntesi completa amb el lligand ja obtingut, el nicotinat d'etil, amb un metall molt freqüent com és el zinc. D'aquesta manera, es podrà veure si es podrà sintetitzar un compost amb condicions iguals de temperatura en tots els casos. També s'intentarà la reacció amb aquest mateix metall i una base nitrogenada exclusivament del RNA: l'uracil. Es podrà diferenciar en dues proporcions establertes.

➤ 1 METALL / 1 LLIGAND

1. Pesar el lligand: 0,732 g
2. Fer els càlculs per tal de saber els grams de metall (ZnCl_2) que necessitem a partir de 0,732 g de lligand
3. Pesar 0,66 g de ZnCl_2 en una balança, tot tarant el rellotge de vidre emprat.
4. Mesclar 10 ml d'etanol del 96% continguts en una proveta amb el zinc.
5. Afegir 5 ml d'etanol en una proveta al lligand sintetitzat en la pràctica 1.
6. En tots dos casos, afegir un imant (mosca), i col·locar en dos agitadors magnètics diferents perquè es dissolguin.
7. Afegir el ZnCl_2 sobre el lligand i deixar que es dissolgui durant 24 hores per tal d'observar més tard si serà possible la reacció.
8. Al cap de les 24 hores, preparar tot el material necessari per a un filtratge al buit.
9. Abocar tota la mescla al filtre i esperar que se separin els components.
10. Separar el producte desitjat en un pot.
11. Etiquetar, per tal de no confondre els diferents productes que se sintetitzin.

RESULTAT: S'ha obtingut un oli espès, el qual indica uns resultats no gaire esperançadors. Per tal de desfer-lo, o dit d'una altra manera, trencar-lo, s'intenta buscar una solució amb l'èter fred. Tot i així, no ha estat possible.

➤ 1 METALL / 2 LLIGANDS

1. Pesar el lligand col·locat en un vas de precipitats: 0,698 g.
2. Fer els càlculs a partir dels grams de lligand, per estimar el pes de l'espècie central: el zinc.
3. Pesar 0,315 g de ZnCl_2 d'altra banda.
4. Introduir 10 ml d'etanol del 96% en una proveta, per tal d'afegir-lo al vas de precipitats que conté el metall.
5. Afegir la mosca dins el vas de precipitats anterior per tal de posar en marxa l'agitador magnètic.
6. Fer el mateix pas que el nº 4 i 5, però en aquest cas, amb el lligand.
7. Vessar el metall a sobre el lligand, fent que es dissolguin tot esperant 24 hores per veure si reaccionaran, o no, més tard.
8. Quan ja han passat les hores marcades, amb tot el muntatge de filtratge ja preparat, abocar el producte per tal de separar els components.
9. Separar el producte que s'ha obtingut, posant-lo en un pot.
10. Etiquetar.

RESULTAT: S'obté un oli sequegat. Al ser refredat, s'ha cristal·litzat tot obtenint un sòlid de color blanquinós. Aquesta vegada, sembla que ha funcionat:

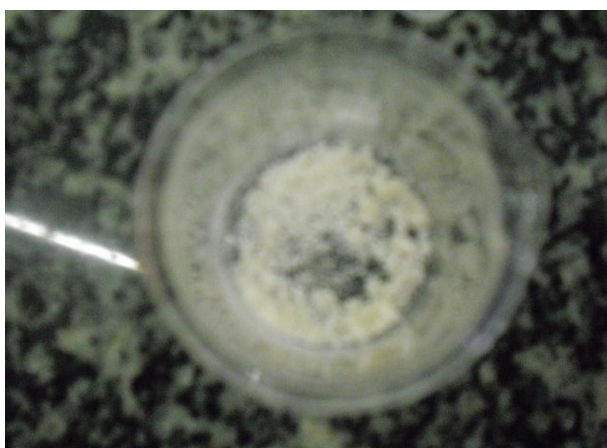


FIGURA 14 Nicotinat d'etil + ZnCl_2 (1/2)¹⁹

¹⁹ Fonts pròpies

5.2.2 Pràctica 2: Síntesi entre el ZnCl_2 i l'uracil**(07/07/2011)**

Aquesta pràctica, és la que serà útil per comparar els esdeveniments de l'anterior. Serà probable una síntesi amb una base nitrogenada? A partir dels resultats que esdevinguin, caldran uns estudis més detallats sobre l'efecte que podria causar en el nostre organisme. Es repetiran les dues mateixes proporcions:

➤ 1 METALL / 1 LLIGAND

1. Pesar el lligand: 0,720 g.
2. Calcular la massa de metall necessari a partir dels 0,720 g d'uracil.
3. Pesar l'uracil corresponent als càlculs previs.
4. En una proveta de 5 ml s'hi aboca etanol, el qual serà abocat després al vas de precipitats on hi ha el lligand.
5. S'afegeixen 5 ml per un altre cantó, els quals s'abocaran al vas de precipitats que conté el metall.
6. Introduir en els dos casos (nº 4 i 5) un imant (mosca) per tal que es dissolguin gràcies a l'activitat de l'agitador magnètic.
7. Deixar agitar fins que es vegi bastant dissolt, i abocar el metall sobre el lligand.
8. Esperar fins a 48 hores mentre es va dissolent.
9. 48 hores més tard, hem obtingut un líquid blanquinós que cal separar. A l'haver poc líquid, per tal que no sigui tan soluble ja que s'ha utilitzat anteriorment etanol, es posa en un bany de gel.
10. Separar els components a partir d'un filtratge al buit.
11. El producte obtingut es transporta en un altre pot, a punt per ser etiquetat.

RESULTAT: S'observa un producte blanquinós, com en la pràctica anterior. Aquesta vegada també sembla que s'ha aconseguit la reacció.

➤ 1 METALL / 2 LLIGANDS

1. Pesar la mateixa quantitat de lligand que en les proporcions 1/1: 0,720 g d'uracil.
2. A partir dels càlculs realitzats se sap la quantitat de clorur de zinc que es necessita, per tant, 0,438 g pesats dins un vas de precipitats.
3. En una proveta de 5 ml hi aboquem etanol del 96%, per fer la mescla amb el lligand que es troba ja en el vas de precipitats en les proporcions adequades.
4. Repetir el mateix punt anterior (nº 3), però abocar l'etanol en el vas que hi conté el metall.
5. Com en tots els altres casos, introduir una mosca diferent en cada vas de precipitats amb la mescla perquè pugui funcionar l'agitador magnètic, i així, aconseguir dissoldre-ho.
6. Abocar el clorur de zinc cap al lligand i esperar 48 hores encara en l'agitador magnètic perquè reaccionin.
7. Quan ja han passat 48 hores, tenim un producte líquid i blanc en un bany gel perquè es pugui filtrar seguidament.
8. Filtrar la mescla per tal de separar els components.
9. Aconseguir el producte en un pot separadament i etiquetar.

RESULTAT: S'ha tornat a obtenir un producte líquid i de color blanc que cal posar en un bany de gel per poder-lo filtrar seguidament.

En la il·lustració següent es poden observar els quatre casos diferents per establir la comparació entre tots els compostos que contenen zinc com a metall central.



FIGURA 15 Compostos amb zinc²⁰

²⁰ Font pròpia

5.2.3 Pràctica 3: Síntesi entre el CuCl_2 i el nicotinat d'etil

(11/07/2011)



Es canvia el metall, però es mantenen els mateixos lligands. Per tant, es faran les dues pràctiques anteriors, però amb un metall que tingui color: el coure. S'ha escollit aquest, ja que és un ió amb reaccions ràpides. De fet, també és un metall que es troba en el nostre organisme, present en alguns **enzims**. Primer és el torn del nicotinat d'etil com a lligand.

➤ 1 METALL / 1 LLIGAND

1. Pesar el lligand dins un vas de precipitats: 0,522 g.
2. Sabent el pes del lligand emprès, fer els càlculs per tal de saber també els grams necessaris del clorur de coure.
3. Pesar, doncs, el CuCl_2 necessari per esdevenir la reacció (0,589 g), en un vas de precipitats.
4. Com en totes les pràctiques realitzades, afegir etanol del 96% amb una proveta, d'una banda al vas de precipitats que conté el metall, i per l'altra, al del lligand.
5. Afegir una mosca en els dos casos, tot preparant-se per l'agitador magnètic.
6. El metall tornarà a ser el que s'abocarà sobre el lligand.
7. Deixar agitant les dues mescles 24 hores i esperar els resultats.
8. Després d'esperar, com en totes les pràctiques realitzades, cal separar la mescla.
9. Deixant de banda l'etanol en el vas de precipitats de sota, s'aconsegueix el producte que es vol per tal d'introduir-lo en un altre pot.
10. Etiquetar: 1/1 CuCl_2 + nicotinat.

RESULTAT: Al mesclar-ho, havien precipitat immediatament. Això fa pensar que l'uracil no és gaire reactiu. Quan ja s'ha filtrat i s'ha obtingut el producte, s'obté un de color blavós.

➤ 1 METALL / 2 LIGAND

1. Pesar el lligand en una balança, col·locat en un vas de precipitats. La massa és de 0,526 g.
2. Calcular la massa necessària de metall corresponents als grams de lligand, 0,297 g, i pesarlo dins un vas de precipitats.
3. En dues provetes diferents, introduir etanol del 96% per afegir-lo en els dos vasos de precipitats amb els variants components, per tal de poder dissoldre'ls.
4. Un cop afegit l'etanol en els dos casos, s'introdueix la mosca a cada vas per deixar que es dissolguin en l'agitador magnètic.

FIGURA 16 Nicotinat d'etil i CuCl_2 agitant-se²¹

5. Com en totes les altres ocasions, el metall s'abocarà sobre el lligand.
6. Esperar 24 hores per veure si reaccionen aquesta vegada.
7. Per veure si han reaccionat o no, després de deixar córrer el temps adequat, es fa un filtratge al buit, per aconseguir més rapidesa.
8. Separar el producte que es troba per sobre del filtre per col·locar-lo en un pot.
9. Etiquetar el pot amb el producte obtingut.

RESULTAT: Ha succeït com a l'experiència anterior, que tot i tenir les proporcions desiguals, els productes eren els mateixos: han precipitat instantàneament al mesclar-ho. El producte és blau.

²¹ Font pròpia

5.2.4 Pràctica 4: Síntesi entre el CuCl_2 i l'uracil

(12/07/2011)

Es torna a fer una altra síntesi amb l'uracil per tal de preveure l'activitat biològica d'aquest metall.

➤ **1 METALL / 1 LLIGAND**

1. Pesar l'uracil (0,500 g) per poder calcular la massa de metall seguidament.
2. Pesar el metall corresponent en un altre vas de precipitats: 0,760 g.
3. En els dos vasos de precipitats, separadament, s'afegeixen 5 ml d'etanol continguts en dues provetes diferents.
4. Els dos vasos de precipitats es dirigeixen a dos agitadors magnètics col·locats en una campana, amb una mosca dins de cadascun.
5. Deixar que es dissolguin durant una estona, i seguidament abocar el metall sobre el lligand.
6. Esperar 24 hores agitant-se per veure si reaccionen.
7. Quan ja han passat les 24 hores, parar l'agitador magnètic.
8. Amb el muntatge de filtració, separar els components.

RESULTAT: Aquesta vegada no ha estat possible, no han reaccionat. Es pot observar l'etanol i el coure d'un color verdós en el vas, i d'altra banda l'uracil retingut a sobre el filtre.

➤ **1 METALL / 2 LLIGAND**

1. Per començar, com sempre, pesar l'uracil com a lligand: 0,500 g.
2. Fer els càlculs per tal d'establir una pesada aproximada del clorur de coure.
3. Pesar el clorur: 0,380 g.
4. Abocar 5 ml d'etanol en les dues situacions continguts en una proveta, per després llençar una mosca en els dos vasos, preparant-se per l'agitador.



FIGURA 17 Addició d'etanol²²

5. Un cop dissolts els dos continguts dels vasos de precipitats, s'aboca el metall sobre l'uracil amb etanol.

6. Cal esperar 24 hores per veure si reaccionen finalment, o no, mentre es van agitant.

7. Parar l'agitador i filtrar els components, tot i que es pot deduir en aquest moment ja que la reacció no es produirà tampoc en aquest cas.

RESULTAT: Aquesta reacció tampoc s'ha pogut dur a terme, ja que es poden veure clarament els dos components separats: un que ha passat el filtre de color verdós, i l'altre que s'ha quedat retingut, d'un color blanquinós.

En un agitador magnètic...



Sense que actuï cap força...



FIGURA 18 Resultant de l'uracil i CuCl_2 ²³

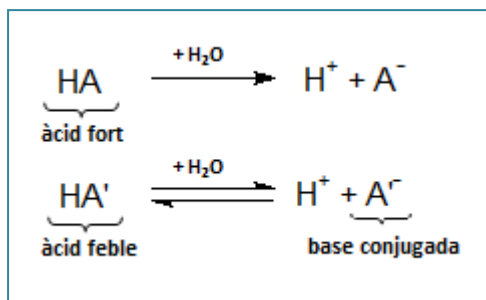
²² Font pròpia

²³ Fonts pròpies

5.2.5 Pràctica 5: Síntesi entre l'acetat de coure i l'uracil

(13/07/2011)

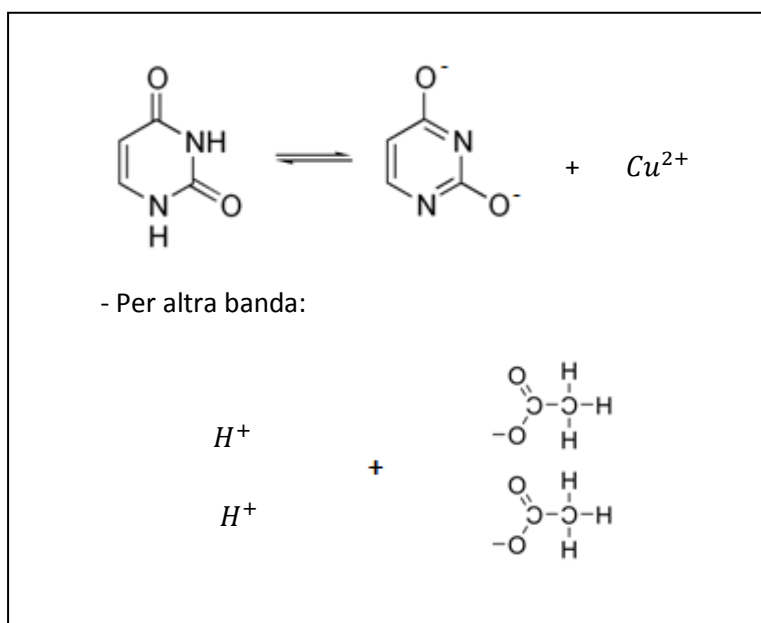
Ja que la síntesi anterior no ha estat possible, es busca una solució per tal de veure si d'aquesta manera aconseguiran reaccionar o no. La substitució establerta del clorur per l'acetat té una lògica explicació: l'acetat és un ió bàsic, cosa que no passa amb l'ió clorur. Per exemple, hi ha una reacció d'equilibri d'aquest tipus:



(On A i A' són qualsevol element unit a un àtom d'hidrogen, diferents entre si).

Tal i com s'indica en les reaccions anteriors, quan hi ha presència d'aigua els àtoms s'ionitzen. Si es parla d'un àcid fort, aquesta reacció serà més forta i aconseguirà la totalitat de cations d'hidrogen dissociats. En canvi, quan es troben amb un àcid feble, es produeix una reacció d'equilibri que a mida que es van obtenint productes, també van tirant enrere els reactius. La base conjugada formada, i per tant el ió negatiu, és capaç d'acceptar protons: aquest seria el cas de l'acetat.

A més a més, es pot augmentar el rendiment de la reacció gràcies a la propietat que l'uracil presenta: la tautomeria, explicada en l'apartat de la biomolècula en qüestió (vegeu pàgina 20). Aquest atribut li proporciona a l'uracil dues postures diferents al trencar el doble enllaç d'oxigen. En la nova forma adaptada, és a dir, sense el doble enllaç, l'acetat de coure pot arrencar un protó del tautòmer. Per una banda, queda carregat negativament l'uracil, i per l'altra, es forma àcid acètic (CH_3COOH). L'àcid acètic, tot i no ser volàtil, pot adoptar la seva temperatura d'ebullició a partir de 391'2 K (que equivalen a 118°C). Així, s'evapora i l'uracil té més tendència a unir-se a l'ió acetat. S'estableix un equilibri en aquesta reacció, de manera que es desplaça cap a la forma més estable l'uracil i el coure, deixant enrere l'acetat que s'evapora.



Segons les meves prediccions, interaccionaran d'aquesta manera, és a dir, amb l'oxigen. Això pot ser degut a què l'oxigen és més electronegatiu, i per tant té més tendència a agafar protons. Tot i així, no treu el cas que la reacció pugui establir-se amb el nitrogen²⁴.

²⁴ Font pròpia

Aquesta vegada, només s'utilitzarà com a lligand l'uracil, que interessa més. Com que ja s'ha vist que la pràctica 5 no ha tingut èxit ja que no han reaccionat els components, es veurà si també serà fallida o no aquesta experimentació.

➤ **1 METALL / 1 LLIGAND**

1. Pesar l'uracil com a lligand, el qual està col·locat en un vas de precipitats que serà tarat per la balança. L'uracil és de 0,500 g també.
1. Calcular la massa necessària de metall, i pesar-la: 0,810 g.
2. Com en totes les pràctiques realitzades, introduir en dues provetes de 10 ml etanol del 96%, per tal d'afegir-lo separatament en els vasos.
3. Introduir una mosca en cada cas i col·locar-los en agitadors magnètics.
4. Si és necessari, afegir etanol perquè sigui més fàcil dissoldre's.
5. Un cop dissolts, abocar el metall sobre el lligand, i esperar 24 hores per veure si aquesta vegada ja s'aconsegueix la reacció.



FIGURA 19 Acetat de coure i uracil agitant-se²⁵

6. Filtrar, i introduir en un pot diferent el producte blau.
7. Etiquetar la mostra.

RESULTAT: Al cap i a la fi, aquesta vegada sembla que ha sortit bé. Tot i que ha costat que es dissolguin tots els components, s'ha aconseguit una reacció, tot obtenint un producte blavós.

²⁵ Font pròpia



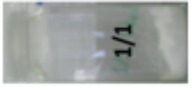
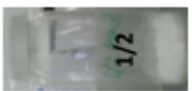






➤ 1 METALL / 2 LLIGAND

1. Pesar l'uracil, que com la vegada anterior, és de 0,500 g.
2. Calcular la massa d'acetat de coure necessari per a la pràctica (0,410g) , i pesar-ho tarant el recipient, un vas de precipitats.
3. Abocar 10 ml d'etanol per separat en cada vas, afegir-hi una mosca, i directament es posen en dos agitadors magnètics diferents.
4. Al ser uns components difícils de dissoldre, es va afegint etanol del 96%.
5. Quan s'han deixat uns quants minuts intentant fer la dissolució, s'aboca, com sempre, el metall i el lligand preparant-se per a la reacció que potser es produirà.
6. Esperar les 24 hores amb l'agitador magnètic en funcionament.
7. Un cop parat l'agitador magnètic al passar les hores adequades, filtrar el buit els components. S'aconsegueix el producte blau sobre del filtre, i l'etanol sota.
8. El producte blau s'introdueix en un pot, a punt per ser etiquetat.

RESULTAT: Aproximadament ha succeït com en l'apartat anterior, ja que també s'ha aconseguit la reacció a simple vista. El producte resultant també és blau.

5.3 Resultats generals

Els resultats s'exposen esquematitzats en la taula que apareix a continuació:

Components	Proporcions (metall/l·ligand)	Síntesi	Possible activitat biològica	Rendiment	Color del producte	Aparença	Il·lustració
ZnCl ₂ + àcid nicotínic	1/1	x	x				
	1/2	✓	x	77,83%	Blanc	Sòlid en pols	
ZnCl ₂ + uracil	1/1	✓	✓	44,76%	Blanc	Sòlid en pols	
	1/2	✓	✓	52,11%	Blanc	Sòlid en pols	
CuCl ₂ + àcid nicotínic	1/1	✓	x	59,05%	Blau	Sòlid en pols	
	1/2	✓	x	23,62%	Blau	Sòlid en pols	
CuCl ₂ + uracil	1/1	x	x				
	1/2	x	x				
acetat de coure + uracil	1/1	✓	✓	60,84%	Blau	Sòlid en pols	
	1/2	✓	✓	43,54%	Blau	Sòlid en pols	

6. INTERPRETACIÓ DELS ESPECTRES

Un cop realitzades totes les síntesis de l'apartat anterior, cal analitzar si realment s'ha obtingut allò que s'esperava a partir de l'anàlisi espectroscòpic següent.

Tal i com s'indica en l'apartat 4 d'espectroscòpia (vegeu pàgina 21), es tractaran d'entre tot el ventall de tècniques espectroscòpiques, la infraroja i la ressonància magnètica nuclear. Aquests mètodes permeten identificar estructures a partir de les radiacions electromagnètiques absorbides o emeses. Les absorcions són marcades per cada pic de la gràfica, les quals permeten identificar els grups funcionals en l'IR, i els hidrògens que es troben en una molècula determinada pel que fa la RMN.

Referent a l'espectroscòpia infraroja, s'esquematitzen els resultats en els quadres exposats a continuació. En cada gràfica es mostren els grups funcionals més destacats per les bandes, els quals permeten verificar la molècula de què es tracta.

En segon lloc, l'espectroscòpia de RMN proporciona més informació en comparació a l'IR. Aquesta, a més d'indicar tots els hidrògens (protons), exposa un desplaçament quan la molècula experimenta una coordinació. És un bon mètode per tal de saber si vertaderament han reaccionat els compostos. Cal dir, a més, que no és fàcil aconseguir fer RMN, per la perillositat que suposa aquest aparell i el seu cost elevat que presenta.

6.1 Infraroig

	<p>NITOTINAT + ZINC 1-1</p> <p> ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO): $1726,00 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=C, C=N): $1637,62 \text{ cm}^{-1}$ δ (C=C, C=N): 1250 cm^{-1} δ (C-H) en el pla: $847,11 \text{ cm}^{-1}$ δ (C-H) fora del pla: $684,23 \text{ cm}^{-1}$ </p>
	<p>NICOTINAT + ZINC 1-2</p> <p> ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO): $1718,21 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=C, C=N): $1637,79 \text{ cm}^{-1}$ δ (C=C, C=N): $1294,29 \text{ cm}^{-1}$ δ (C-H) en el pla: $1122,38 \text{ cm}^{-1}$ δ (C-H) fora del pla: $692,55 \text{ cm}^{-1}$ </p>
	<p>URACIL ZINC 1-1</p> <p> ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (N-H): $2371,62 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=O): $1776,76 \text{ cm}^{-1}$ </p>
	<p>URACIL ZINC 1-2</p> <p> ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=O): $2987,43 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=O): $1717,80 \text{ cm}^{-1}$ </p>
	<p>NICOTINAT COURE 1-1</p> <p> ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO): $1728,44 \text{ cm}^{-1}$ δ (COO): $1431,80 \text{ cm}^{-1}$ ν (CO): $1300,74 \text{ cm}^{-1}$ δ (CH₃): $1139,98 \text{ cm}^{-1}$ δ (C-H) fora del pla: $745,36 \text{ cm}^{-1}$ </p>

	<p>NICOTINAT COURE 1-2</p> <p>ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO): $1729,27 \text{ cm}^{-1}$ δ (COO): $1431,77 \text{ cm}^{-1}$ ν (CO): $1301,04 \text{ cm}^{-1}$ δ (CH₃): $1141,96 \text{ cm}^{-1}$ δ (C-H) fora del pla: $745,51 \text{ cm}^{-1}$</p>
	<p>URACIL ACETAT COURE 1-1</p> <p>ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (N-H): $2901,86 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=O): $1646,83,27 \text{ cm}^{-1}$</p>
	<p>URACIL ACETAT COURE 1-2</p> <p>ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (N-H): $2857,60 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO) lligand: $1739,58 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO) acetat: $1655,10 \text{ cm}^{-1}$ δ (COO): $1453,74 \text{ cm}^{-1}$</p>
	<p>NICOTINAT</p> <p>ν (C-H) aromàtic: $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (COO): $1726,00 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=C, C=N): $1590,34 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-H): $853,20 \text{ cm}^{-1}$</p>
	<p>URACIL</p> <p>ν (C-H) aromàtic: $3107,93 \text{ cm}^{-1}$ ν (C-O): 3050 cm^{-1} ν (C-H) alifàtic: $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ν (N-H): $2460,46 \text{ cm}^{-1}$ ν (C=O): $1716,27 \text{ cm}^{-1}$</p>

6.2 Ressonància Magnètica Nuclear

	<p>NICOTINAT ZINC 1-2</p> <p> H_1 (s): 9.3837 ppm H_2 (d): 9.0651 ppm H_4 (d): 8.6017 ppm H_3 (t): 7.7328 ppm H_5 (q): 4.4601 ppm H_6 (t): 1.4481 ppm </p>
	<p>URACIL ZINC 1-1</p> <p> H_1 (s): 7.4362 ppm H_2 (d): 7.4055 ppm H_3 (d): 5.7063 ppm H_4 (d): 5.6754 ppm </p>
	<p>URACIL ZINC 1-2</p> <p> H_1 (s): 7.4441 ppm H_2 (d): 7.4142 ppm H_3 (d): 5.7141 ppm H_4 (d): 5.6841 ppm </p>
	<p>NICOTINAT</p> <p> H_1 (s): 9.2244 ppm H_2 (d): 8.7899 ppm H_4 (d): 8.2976 ppm H_3 (t): 7.3998 ppm H_5 (q): 4.4312 ppm H_6 (t): 1.4191 ppm </p> <div data-bbox="986 1346 1353 1503"> </div>
	<p>URACIL</p> <p> H_1 (d): 7.4403 ppm H_2 (t): 7.4094 ppm H_3 (d): 5.7091 ppm H_4 (s): 5.6789 ppm </p> <div data-bbox="1050 1630 1273 1854"> </div>

Les gràfiques adjuntes es troben en els Annexos

6.3 Resultats generals

Després d'analitzar detingudament els espectres de l'apartat anterior, cal extreure conclusions per saber què s'ha sintetitzat i que no. Tot queda esquematitzat en les taules que apareixen a continuació respecte l'espectroscòpia de RMN de protó, ja que s'ha experimentat poc desplaçament de les bandes.

Llegenda

s: singlet

d: doblet

t: triplet

q: quadruplet

Aquests nombres indiquen els protons que tenen al seu voltant. A partir d'aquest, se li suma un per tal de determinar les bandes ("punxes") que s'indiquen en l'espectre.

LLIGAND: Nicotinat d'etil		COMPLEX: Zn ²⁺ (1/2)	
Nº d'H	Posició (ppm)	Nº d'H	Posició (ppm)
H ₁ (s)	9.22	H ₁ (s)	9.38
H ₂ (d)	8.79	H ₂ (d)	9.07
H ₄ (d)	8.30	H ₄ (d)	8.60
H ₃ (t)	7.40	H ₃ (d)	7.73
H ₅ (q)	4.43	H ₅ (q)	4.46
H ₆ (t)	1.42	H ₆ (t)	1.45

TAULA 3 Comparativa de resultats del nicotinat amb el zinc (1/2)

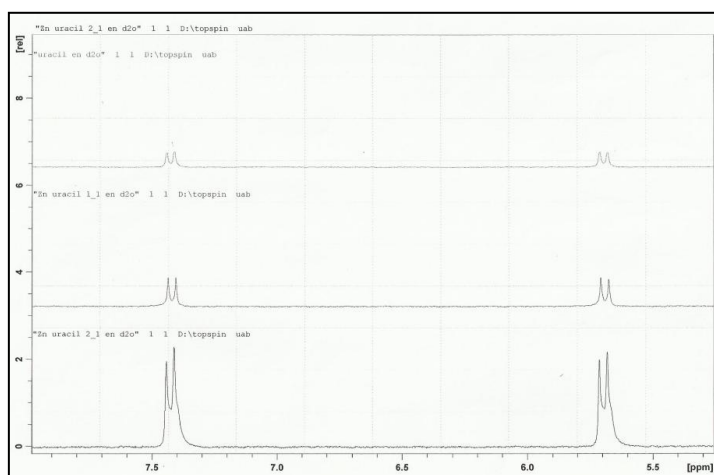
LLIGAND: Uracil		COMPLEX: Zn ²⁺ (1/1)	
Nº d'H	Posició (ppm)	Nº d'H	Posició (ppm)
H ₁ (d)	7.44	H ₁ (d)	7.44
H ₂ (t)	7.41	H ₂ (t)	7.41
H ₃ (d)	5.71	H ₃ (d)	5.71
H ₄ (s)	5.68	H ₄ (s)	5.68

TAULA 4 Comparativa de resultats de l'uracil amb el zinc (1/1)

LLIGAND:	Uracil	COMPLEX:	Zn ²⁺ (1/2)
Nº d'H	Posició (ppm)	Nº d'H	Posició (ppm)
H ₁ (d)	7.44	H ₁ (d)	7.44
H ₂ (t)	7.41	H ₂ (t)	7.41
H ₃ (d)	5.71	H ₃ (d)	5.71
H ₄ (s)	5.68	H ₄ (s)	5.68

TAULA 5 Comparativa de resultats de l'uracil amb el zinc (1/2)

Només s'ha pogut estudiar els espectres de RMN amb el zinc com a metall. Quan s'ha utilitzat el nicotinat d'etil de lligand, si que s'ha sintetitzat, com es pot verificar en els resultats de la taula 2. Es pot detectar un petit desplaçament, el qual indica que ha sofert el lligand una coordinació (en aquest cas, amb el zinc). En canvi, mitjançant les taules 3 i 4, no es pot presenciar una coordinació, ja que no s'ha establert desplaçament com en el cas anterior. A continuació s'exposa el conjunt d'espectres fets amb l'uracil²⁶, per tal de fer una visualització millor al no experimentar cap tipus de desplaçament en les bandes:



En definitiva, si que s'ha aconseguit la síntesi amb el nicotinat d'etil, però l'objectiu principal, és a dir, la síntesi amb una de les bases nitrogenades del RNA, no ha estat possible a pesar de ser molècules cícliques bastant semblants.

La síntesi dels complexos de coure, no es pot verificar totalment, i per això queda oberta la possibilitat d'interacció.

²⁶ Veure Annexos (apartat 10.5)

6.4 Propostes estructurals

A partir dels espectres que s'han obtingut, es poden predir algunes estructures que marquen diferents coordinacions enfront el metall. A més, es parteix també de la bibliografia per confortar les possibilitats que s'han donat:

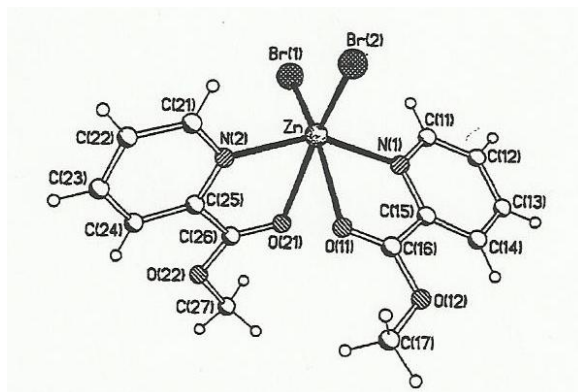


FIGURA 20 Estructura molecular del complex $[\text{ZnBr}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOMe})_2]$ ²⁷

Estudiant aquesta estructura molecular del complex format, es pot observar el zinc com a metall central coordinat a 2 N pirimidínics i a 2 Cl, de manera que formen un quelat. A banda d'això, es pot afegir que es tracta d'una forma *cis*, on es troben els dos ions bromur formant un angle de 90° entre ells.

Partint d'aquest fet, es presenten les possibilitats que s'han figurat encarant els complexos que han aconseguit ser sintetitzats en aquest treball. N'hi ha tres en les proporcions 1/2.

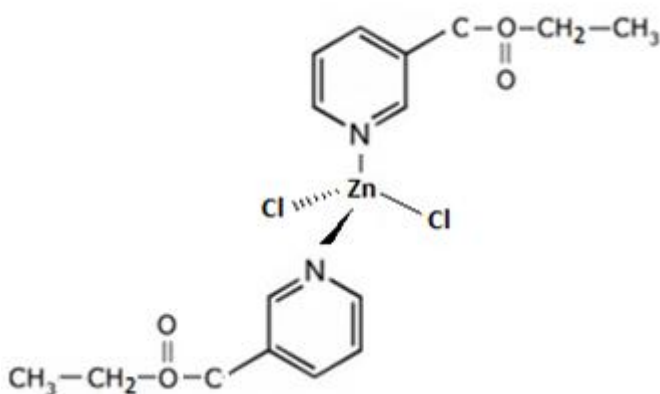


FIGURA 21 Estructura del complex $[\text{ZnNpy}_2\text{Cl}_2]$ ²⁸

²⁷ Font: Tesi Doctoral de la Universitat Autònoma de Barcelona

²⁸ Font pròpia

Es detecta una estructura tetraèdrica, on el metall Zn (II) es troba coordinat a un nitrogen pirimidínic de cada lligand corresponent, i als dos Cl que pertanyien a la sal ZnCl_2 .

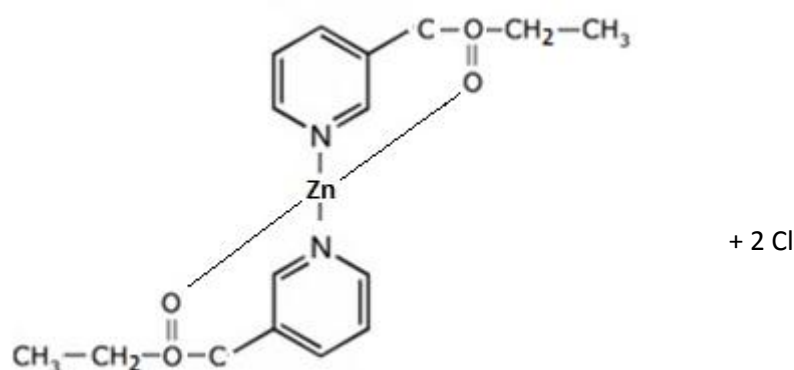


FIGURA 22 Estructura iònica del complex $[\text{Zn}(\text{NO})_2]\text{Cl}_2$ ²⁹

És una estructura també tetraèdrica, però en aquesta ha aparegut la possibilitat de formació d'un quelat. Aquesta vegada, el zinc es troba coordinat a 2 N i a 2 O del doble enllaç del grup ester. Els clors no es troben units al metall central, sinó que han quedat fora.

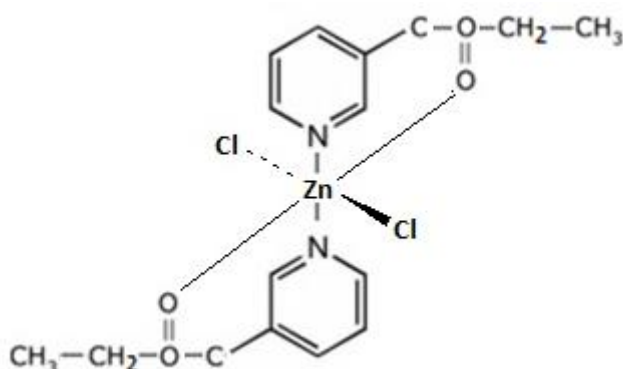


FIGURA 23 Estructura molecular del complex $[\text{Zn}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ ³⁰

És similar a la situació anterior, ja que és també un quelat. El que ha canviat és que els clors estan units també al zinc central. Per tant, l'estructura esdevindrà octaèdrica.

²⁹ Font pròpia

³⁰ Font pròpia

7. CONCLUSIONS

Al principi d'aquest treball, es plantejava si existia la possibilitat de sintetitzar diversos compostos de coordinació, a més d'analitzar els resultats després d'una bona documentació.

S'anirà per passos:

Pel que fa els compostos de zinc,

- Quan s'ha utilitzat el nicotinat d'etil com a lligand, s'han produït les síntesis tal i com marquen els desplaçaments en les gràfiques espectroscòpiques. Cal dir, però, que amb les proporcions 1/1 no ha pogut ser, ja sigui per condicions de temperatura, humitat...
- L'uracil com a lligand, en canvi, no ha sigut satisfactori de cara les síntesis. Semblava que la unió s'havia establert, però l'anàlisi espectroscòpic indicava el contrari.

Pel que fa els compostos de coure,

- Tots els compostos formats per coure i nicotinat d'etil han aconseguit unir-se de manera satisfactòria.
- Els compostos de coure i uracil han presentat dificultats. Abans de tot, a partir del clorur de coure, no va ser possible unir els dos components. Això es deu que el clorur és un ió bàsic. Amb l'acetat, doncs, si es van unir, i sembla que la síntesi haurà esdevingut.

En resum, tot i que semblava que es produiria la síntesi tant del nicotinat d'etil com de l'uracil al tractar de molècules cícliques semblants, la darrera no va ser possible. Això indica que l'uracil és poc reactiu. Encara que no s'hagi complert l'objectiu principal, és a dir, fer complexos amb possible activitat biològica, s'ha pogut sintetitzar compostos amb el lligand que jo mateixa havia fabricat.

- Referent a l'anàlisi espectroscòpic, he sigut capaç d'identificar algunes substàncies i d'interpretar els resultats, a més de tenir la gran oportunitat de conèixer per sobre el funcionament dels aparells d'infraroig i de ressonància magnètica nuclear.

- No es pot establir una activitat biològica específica en els complexos sintetitzats, a causa de tractar-se de molècules bastant senzilles. Al no poder passar a una fase experimental, només s'ha establert la possibilitat d'identificar-los com a models de síntesi, és a dir, uns models que permeten l'estudi per passar a molècules amb més grau de complexitat davant l'organisme. Aquests models poden ser d'enzims, ja que els dos metalls formen part de molt d'ells.

- Totes les ciències mantenen una estreta relació entre elles. En aquest cas es podria establir entre la química i la biologia, tot i que participen d'altres, com seria la física en espectroscòpia. Aquesta ocasió, doncs, ha servit per verificar la importància que té la química en medicina, ja que sense els seus coneixements no hi haurien totes les tècniques i medicaments que existeixen avui en dia. És una manera, doncs, per treure-li la mala fama que té.

Personalment, el present treball m'ha aportat molts coneixements de diversos camps i he sigut capaç d'entendre molts d'ells. A més, m'ha servit per adonar-me de la gran complexitat en què es troben els grans investigadors, ja que són camps molt oberts i requereixen molt temps. Especificant, la química és un camp molt extens que no tanca mai portes, plena d'excepcions, i per això ha resultat complicat.

8. FONTS D'INFORMACIÓ

8.1 Bibliografia

- ATKINS, Peter; LORETTA, Jones. *Principios de Química: los caminos del descubrimiento*. Buenos Aires: Médica Panamericana, 2006.
- C. LINDER, Maria. *Nutrición: Aspectos bioquímicos, metabólicos y clínicos*. Trad. de Santiago Santidrian. Pamplona: EUNSA, 1985.
- CAAMAÑO, Aureli; OBACH MUNTADA, Damià. *Oxigen 2, Química*. Barcelona: Editorial Teide, 2011.
- GARCÍA BARRENO, Pedro. *Cincuenta Años de ADN*. Madrid: Espasa, 2003.
- H. PETRUCCI, Ralph; S. HARWOOD, William; GEOFFREY HERRING, F. *Química General. Reactividad Química. Compuestos Inorgánicos y Orgánicos*. 2 Vol. 8a ed. Madrid: Prentice Hall, 2003.
- L. NELSON, David; M. COX, Michael. *Lehninger, Principios de Bioquímica*. 5a ed. Estats Units: Omega, 2009.
- PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Berlín, Heidelberg, Nova York: ALHAMBRA LONGMAN, 1976.

8.2 Articles de pàgines i llocs web

- ALBERTÍ AGUILÓ, F. "Complejos con ligandos derivados de purinas y pirimidinas N-sustituidas e iones metálicos de transición". [En línia]. Disponible des d'Internet: <http://www.tesisenred.net/handle/10803/9459> [consulta 09/07/2011]

- - “Aplicaciones de los compuestos de coordinación”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://campus.usual.es/~Inorganica/zona-alumnos/erf-inorganica/Aplicaciones%20de%20los%20complejos.pdf>

[consulta 18/08/2011]

- BRUIX, M. “Espectroscopía de RMN, aspectos instrumentales”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://www.uam.es/otros/germn/images/05Instrumentacion.pdf>

[consulta 17/09/2011]

- BRUST, G. “Infrared Spectroscopy”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://pslc.ws/spanish/ir.htm>

[consulta 27/10/2011]

- - “Complejos y su nomenclatura”. [En línia]. Disponible des d’Internet: http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysunomenclatura_13378.pdf

[consulta 19/09/2011]

- - “Coordination Chemistry”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/coordcpd.html>

[consulta 8/06/2011]

- EHU. “Técnicas a utilizar: Espectroscopía Infrarroja”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>

[consulta 24/09/2011]

- - “Espectroscopía de resonancia magnética nuclear”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf>

[consulta 18/09/2011]

- GOMEZ, M. A. “La química de los vampiros”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://centros5.pntic.mec.es/ies.victoria.kent/Rincon-C/Curiosid/Rc-62/Rc-62.htm>

[consulta 06/09/2011]

- GONZALO CLAROS, M. “Propiedades físico-químicas de las bases nitrogenadas”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

http://sebbm.bq.ub.es/BioROM/contenido/av_bma/apuntes/T2/t2_propBN.htm

[consulta 21/09/2011]

- GUEVARA GARCIA, J.A.; GONZALEZ VERGARA, E. “Una entrevista con Alfred Werner, el fundador de la Química de Coordinación”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://www.elementos.buap.mx/num15/pdf/64.pdf>

[consulta 19/07/2011]

- - “Isomeria”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

http://www.juntadeandalucia.es/averroes/recursos_informaticos/concurso1998/accesit8/ci.htm

[consulta 19/08/2011]

- LICATA, M. “El cobre en la alimentación”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://www.zonadiet.com/nutricion/cobre.htm>

[consulta 09/11/2011]

- LICATA, M. “El zinc en la alimentación”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://www.zonadiet.com/nutricion/zinc.htm>

[consulta 06/11/2011]

- MEDLINEPLUS. “Zinc en la dieta”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002416.htm>

[consulta 06/11/2011]

- - “Orbitales atómicos”. [En línia] Disponible des d’Internet:

<http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/orbita.html>

[consulta 25/07/2011]

- POVEDA, A. “Química de Coordinación - Aplicaciones”. [En línia]. Disponible des d’Internet: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_1/html/quimica-de-coordinacion-aplicaciones.html

[consulta 18/08/2011]

- POVEDA, A. “Química de Coordinación - Isomeria”. [En línia]. Disponible des d’Internet: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_1/html/quimica-de-coordinacion-isomeria.html

[consulta 19/08/2011]

- POVEDA, A. “Química de Coordinación - Teoría de Werner”. [En línia]. Disponible des d’Internet: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_1/html/quimica-de-coordinacion-teoria-de-werner.html

[consulta 14/06/2011]

- - “Química de Coordinación”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

http://members.tripod.com/al_7801.mx/quimica_coordinacion.html

[consulta 8/06/2011]

- RAMÍREZ, L. “Introducció a l’anàlisi espectroscòpic al batxillerat”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<https://experimentacioliure.wordpress.com/altres-materials/introduccio-a-l%e2%80%99analisi-espectroscopic-al-batxillerat/>

[consultes 09/10/2011 – 7/11/2011]

- TODO-CIENCIA.COM. “Los compuestos de coordinación y su importancia biológica e industrial”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://www.todo-ciencia.com/quimica/0i90865700d990266944.php>

[consulta 17/08/2011]

- UHU. “Espectroscopía RMN: Interpretación espectro RMN”. [En línia]. Disponible des d’Internet: <http://www.uhu.es/quimiorg/rmn3.html>

[consulta 21/09/2011]

- WIKIPEDIA. “Espectroscopía de resonancia magnética nuclear”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_resonancia_magn%C3%A9tica_nuclear

[consulta 17/09/2011]

- WIKIPEDIA. “Ligand”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Ligand>

[consulta 25/06/2011]

- WIKIPEDIA. “Uracil”. [En línia]. Disponible des d’Internet:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Uracil>

[consulta 21/09/2011]

8.3 Articles audiovisuals

- Propiedades eléctricas de nanopartículas eléctricas de materiales basados en polímeros de coordinación. [En línia]. Madrid, 16/03/2011.

<http://www.youtube.com/watch?v=76nesSVYYrl>

[consulta 09/06/2011]

9. AGRAÏMENTS

Agraeixo a les persones següents tot el seu suport en la realització d'aquest treball:

A la professora i tutora d'aquest treball de recerca, **Maria Garriga**, per ajudar-me a desenvolupar aquest treball aconsellant-me fins el final, així com fer-me obrir els ulls quan no el valorava com devia.

A la professora de Biologia a l'INS Gerbert D'Aurillac, **Carme Closas**, per ajudar-me en la part biològica d'aquest treball, i per facilitar-me informació. També al professor de Química **Lluís Aliberch** del mateix centre, per ajudar-me en la part que m'ha resultat més difícil d'interpretació espectroscòpica.

Al **Programa Argó** de la Universitat Autònoma de Barcelona, per donar-me aquesta gran oportunitat i poder disposar de laboratoris i eines que mai hauria imaginat a aquestes alçades. En específic a la Dra. **Josefina Pons** i al Dr. **Jordi García-Antón**, a més de tots els altres professors que formen el cos de Química Inorgànica pel guiatge en l'experiència.

A la Dra. **Amparo Caubet** de la Universitat de Barcelona, per concedir-me l'entrevista i per la seva amabilitat.

A totes les persones que m'han respost els correus de diferents universitats d'arreu, com són la Dra. **Pilar Amo**, de la Universidad Autónoma de Madrid; el Dr. **Juan Niclós** de la Universidad de Granada i la Dra. **Francisca M. Albertí**, de la Universitat de les Illes Balears.

Finalment, a tota la família i amics, per animar-me en tots els moments que veia que no me'n sortia, i per donar-me suport en el treball tot i mai entendre de què tracta.

Sense tots i cada un d'aquests no hauria estat possible.

