



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON PLATINO(II).  
ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**KARLA ESTEFANÍA CUREÑO HERNÁNDEZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

### **PROFESORES**

**PRESIDENTE:** SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

**VOCAL:** MARTHA ELENA SOSA TORRES

**SECRETARIO:** JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

**1er. SUPLENTE:** CRISTINA DEL CARMEN JIMÉNEZ CUIEL

**2° SUPLENTE:** PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

LABORATORIO 214

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Silvia Elena Castillo Blum**

## **SUSTENTANTE:**

**Karla Estefanía Cureño Hernández**

## **Agradecimientos**

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación en Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA, IN222513; al proyecto PAIP 50009036 y al Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación”.

## Índice general

<b>1. Índice de abreviaturas</b>	3
<b>2. Introducción</b>	4
<b>3. Marco teórico</b>	5
3.1. Platino	5
3.2. Bencimidazoles	9
3.3. Espectroscopía electrónica	10
3.3.1. Absorción	13
3.3.2. Emisión	17
<b>4. Antecedentes</b>	21
<b>5. Justificación</b>	30
<b>6. Objetivos</b>	31
6.1. Objetivo general	31
6.2. Objetivos particulares	31
<b>7. Procedimiento experimental</b>	32
7.1. Reactivos y materiales	32
7.2. Síntesis del ligante bbimpy	34
7.3. Síntesis de compuestos de coordinación	35
7.4. Caracterización de los compuestos	37
<b>8. Resultados y análisis de resultados</b>	38
8.1. Observaciones generales	38
8.2. Análisis elemental	39
8.3. Espectroscopía de infrarrojo	40
8.4. Resonancia Magnética Nuclear	43
8.5. Espectroscopía electrónica de absorción	58
8.6. Espectroscopía electrónica de emisión	61
<b>9. Estructuras propuestas</b>	64
<b>10. Conclusiones</b>	65

<b>11. Bibliografía</b>	66
<b>12. Anexos</b>	73
12.1. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido	73
12.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución	75
12.3. Espectros electrónicos de emisión en estado sólido	77

## 1. Índice de abreviaturas

2gb	2-guanidinobencimidazol
2pb	2-(2-piridil)bencimidazol
4tb	2-(4-tiazolil)bencimidazol
bbimpy	2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy</i>
IC	<i>Internal conversion</i>
IR	Infrarrojo
ISC	<i>Intersystem crossing</i>
LC	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MLCT	<i>Metal – to – Ligand Charge Transfer</i>
MMLCT	<i>Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Devices</i>
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
UV-Vis	Ultravioleta – visible
UV-Vis-NIR	Ultravioleta – visible – Infrarrojo cercano
$\delta$	Desplazamiento químico
$\epsilon$	Coefficiente de extinción molar

## 2. Introducción

La luminiscencia ha sido un tema de interés en los últimos años por diversas razones. Entre ellas se encuentran la posibilidad de manipular tiempos de vida de emisión, así como la emisión a longitudes de onda específicas, por lo que es una herramienta útil para la investigación. Los compuestos luminiscentes de platino poseen propiedades químicas y fotofísicas atractivas tales como alta estabilidad, emisión en la región visible, altos rendimientos cuánticos de emisión y largos tiempos de vida de excitación. Las propiedades ópticas de complejos cuadrados planos  $d^8$  se deben en parte a que presentan una tendencia a apilarse en cadenas poliméricas en una dimensión, por lo que se dan interacciones Pt...Pt.

El diseño del ligante a emplear en el compuesto de coordinación, juega un papel muy importante en la determinación de la estabilidad y la eficiencia de luminiscencia de estos complejos. Los ligantes bidentados tipo diimina son un tipo de ligantes que han sido de gran interés. La gran popularidad de complejos tipo metal-bipiridina que muestran propiedades luminiscentes por transferencia de carga de los estados excitados, ha propiciado el estudio de este tipo de ligantes. La oportunidad de sintonizar las propiedades estéricas y electrónicas de la luminiscencia del centro metálico empleando ligantes análogos a la bipiridina son inmensas y se ha convertido en un tema de investigación actual considerable.

En el presente trabajo se sintetizaron y estudiaron las propiedades ópticas de compuestos de coordinación de platino(II) con los ligantes bencimidazólicos 2-(2-piridil)bencimidazol (2pb), 2-guanidinobencimidazol (2gb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol



(4tb), y 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), de los cuales se espera que cada uno de ellos sean luminiscentes debido a que estos ligantes tienen las características estructurales y fotofísicas que favorecerán la luminiscencia de los compuestos de coordinación sintetizados.

### 3. Marco teórico

#### 3.1. Platino

El platino es un metal localizado en la tercera serie de transición. Es el más conocido del grupo de metales de platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) y es muy útil por su actividad catalítica y su resistencia al ataque química.

**Tabla 3.1.1 Propiedades del platino**

Número atómico	78
Masa atómica	195.09
Estado de agregación	Sólido
Configuración electrónica	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Estados de oxidación comunes	2, 4
Punto de fusión	1773.5 °C
Punto de ebullición	4530 °C
Isótopos (abundancia)	<sup>190</sup> Pt (0.01%) <sup>192</sup> Pt (0.8%) <sup>194</sup> Pt (32.9%) <sup>195</sup> Pt (33.8%) <sup>196</sup> Pt (25.3%) <sup>198</sup> Pt (7.2%)
Isótopo activo en RMN	<sup>195</sup> Pt

El uso de este elemento es industrialmente importante debido a su excepcional actividad catalítica. Entre las aplicaciones importantes se encuentran la hidrogenación e hidrosilación de sustratos insaturados, la oxidación de  $\text{SO}_2$  para formar  $\text{SO}_3$ , la oxidación de  $\text{NH}_3$  para producir  $\text{HNO}_3$  y la oxidación de hidrocarburos en celdas de combustibles. La catálisis del platino tiene aplicaciones ambientales importantes ya que puede remover contaminantes provenientes de generadores de energía, combustión interna y efluentes de motores de turbina de gas. [57]

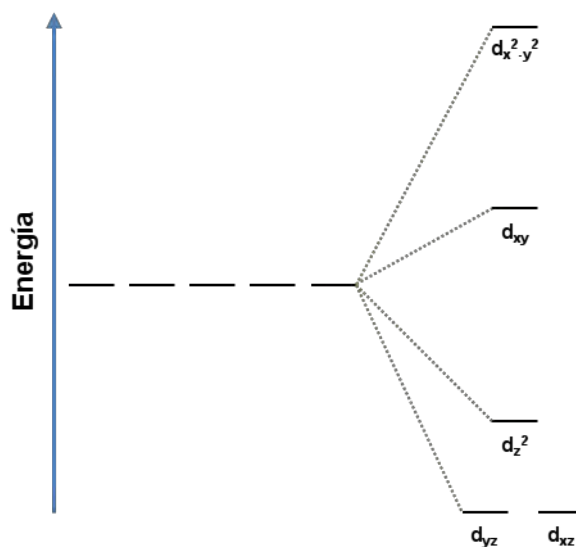
En joyería se usa debido a su resistencia al ataque químico y por lo tanto al deslustre, ya que el platino no reacciona con ácidos minerales, solo se puede disolver en agua regia. Además, se estima que más del 90% de los discos duros contienen platino en sus capas magnéticas. [25]

Por otro lado, además de los diversos dispositivos médicos que contienen platino, existen compuestos de platino que se utilizan clínicamente como antitumorales entre los cuales destacan el cisplatino (*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ), carboplatino (*cis*- $[\text{Pt}(1,1\text{-ciclobutanodicarboxilato})(\text{NH}_3)_2]$ ), y el oxaliplatino ( $[\text{Pt}(\text{oxalato})(\textit{trans}\text{-L-diaminociclohexano})]$ ), los cuales se sabe que se coordinan al ADN e inhiben la división celular [49]

Aunque la sal amarilla  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  es el compuesto de platino con mayor disponibilidad, debido a su baja solubilidad generalmente no se emplea para la síntesis de nuevos compuestos y se prefiere la sal de platino(II)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , el cual es un compuesto cristalino rojo soluble en agua. [49]

Los estados de oxidación comunes del platino son  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  los cuales frecuentemente forman compuestos de coordinación. El platino divalente presenta una configuración electrónica  $d^8$  y todos los complejos que forma son diamagnéticos.

En este estado de oxidación se favorece la geometría plana cuadrada, sin embargo, existen algunos complejos de geometría tetragonal y en algunos casos en los que la conformación del ligante lo requiere, presenta geometría de pirámide cuadrada o bipirámide trigonal. Para aquellos compuestos que presentan geometría cuadrada, el desdoblamiento del campo cristalino es como se muestra en la figura 3.1.1.



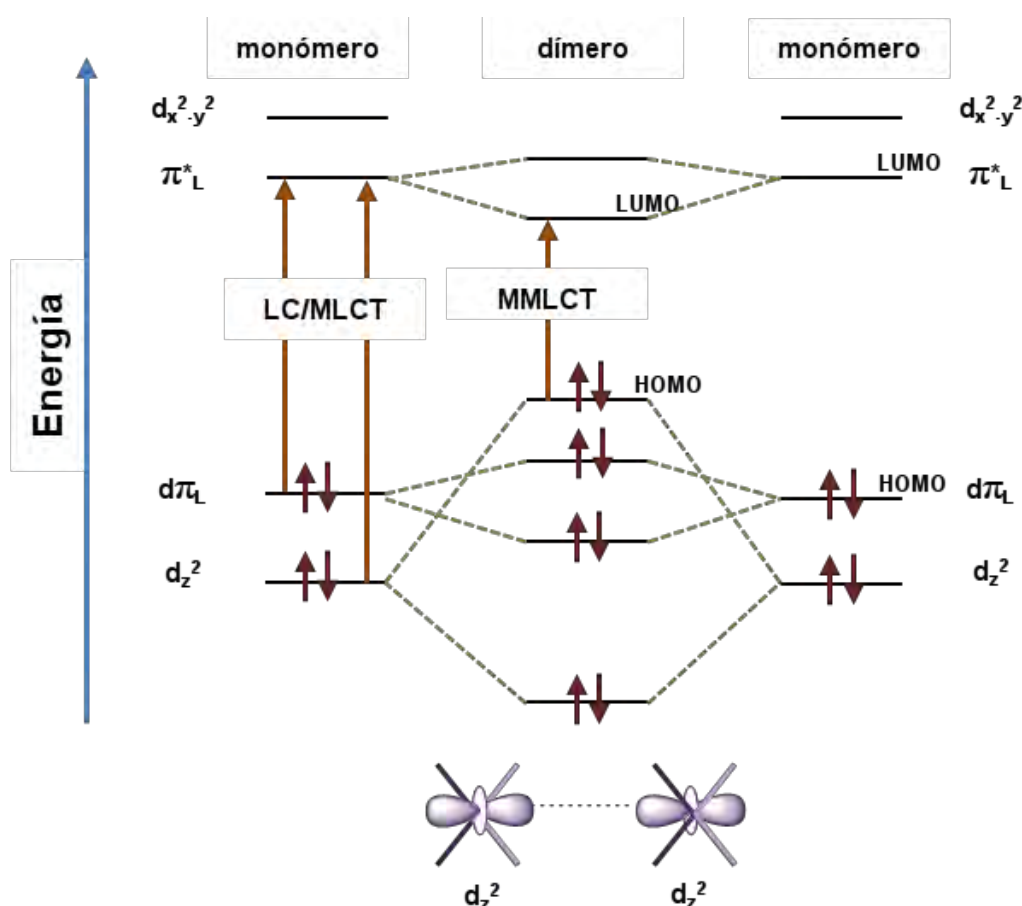
**Figura 3.1.1** Diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para geometría plana cuadrada

Dada la geometría de estos compuestos de coordinación de platino(II) junto con la presencia de los orbitales  $d_{z^2}$  llenos, que están orientados de forma normal al plano molecular, propicia que tales complejos sean diferentes de otros compuestos luminiscentes. La geometría plana permite que se presenten interacciones moleculares cara a cara tanto en el estado basal como en el estado excitado. En este último caso, es posible la formación de excímeros o exciplejos, si la interacción es entre moléculas iguales o diferentes respectivamente.

En este caso, la interacción axial podría tener lugar cuando la distancia intermolecular se encuentra en el intervalo de 3.0 a 3.5 Å, la cual suele implicar el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y la superposición de los orbitales del metal para dar lugar a la

interacción metal...metal ( $d_z^2 \cdots d_z^2$ ). El establecimiento de esta interacción metalofílica se acompaña de cambios profundos con respecto a las moléculas no interactivas que implican propiedades electrónicas, espectroscópicas y redox más ricas y únicas.

Por lo tanto, la estrecha proximidad e interacción de los complejos de platino induce un cambio de la naturaleza del HOMO como consecuencia de la desestabilización de los orbitales  $d_z^2$  cuando se compara con las moléculas no interactivas dando lugar a la posibilidad de transiciones con metal-metal (ligante), que se desplaza a una energía más baja que la transición LC o MLCT de las moléculas parentales. [5]



**Figura 3.1.1** Diagrama de orbitales moleculares simplificado para dos complejos de platino(II) que interactúan en su estado basal.

### 3.2. Bencimidazoles

Los bencimidazoles son compuestos heterocíclicos formados por un anillo de benceno y un anillo de imidazol. Los derivados de estos compuestos son de gran interés debido a sus diversas actividades biológicas y sus aplicaciones clínicas, ya que son notablemente efectivos tanto por su actividad inhibitoria como por su favorable selectividad. <sup>[40]</sup>

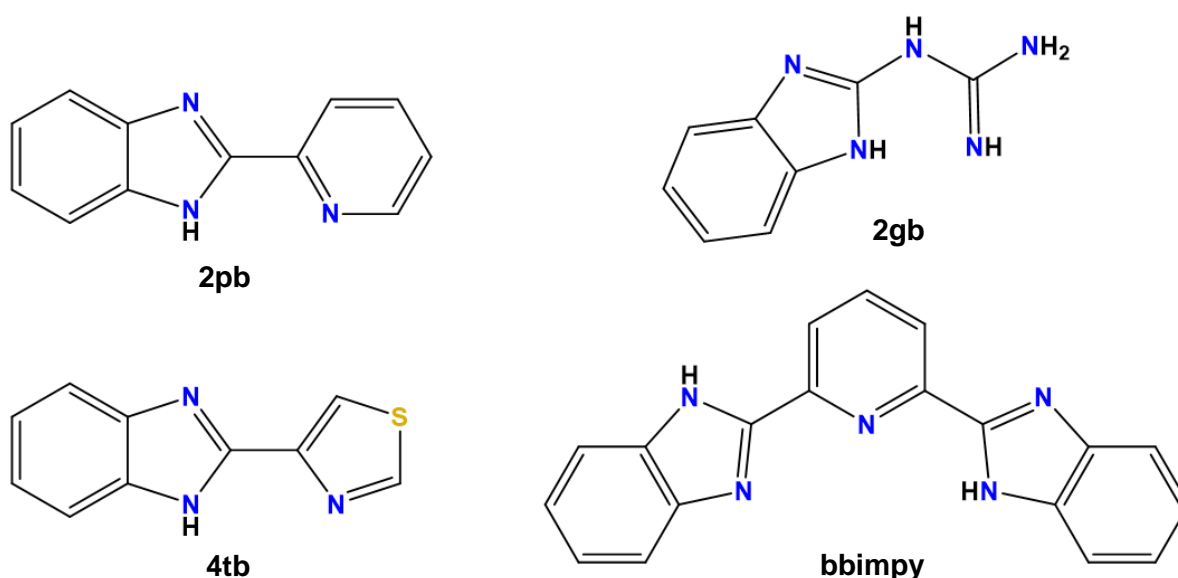
Durante muchos años de investigación, los bencimidazoles han evolucionado como un sistema heterocíclico muy importante debido a su presencia en una amplia gama de compuestos bioactivos como antiparasitarios, anticonvulsivos, analgésicos, antihistamínicos, antiulcerosos, antihipertensivos, antivirales, anticancerosos, antifúngicos, inhibidores de la bomba de protones y anticoagulantes. <sup>[62]</sup>

Este biciclo presenta una alta aromaticidad en el que se espera observar transiciones intraligante ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ) que suelen superponerse a las transiciones  $\sigma^* \leftarrow \sigma$  y  $\sigma^* \leftarrow n$  <sup>[14]</sup>. Además, el átomo de hidrógeno unido al N-1 se tautomeriza fácilmente y por lo tanto es el responsable de la isomerización en los derivados de estos compuestos <sup>[62]</sup>. En la figura 3.2.1 se muestra el equilibrio tautomérico que presentan los bencimidazoles.



**Figura 3.2.1** Equilibrio tautomérico de los bencimidazoles

Los bencimidazoles contienen un átomo de nitrógeno enlazante y han sido estudiados para tener un mayor entendimiento del enlace que se forma entre el imidazol y los metales en estudios bioquímicos. Su estudio como ligantes ha sido extenso y se han reportado compuestos bencimidazólicos que exhiben luminiscencia en compuestos de coordinación con platino. Para este trabajo se emplearán ligantes bencimidazólicos en la síntesis de los compuestos de coordinación. Los ligantes que se eligieron son los siguientes: 2-(2-piridil)bencimidazol (2pb), 2-guanidinobencimidazol (2gb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), y 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy). En este caso, los ligantes 2pb, 2gb y 4tb son bidentados, mientras que el bbimpy es tridentando.

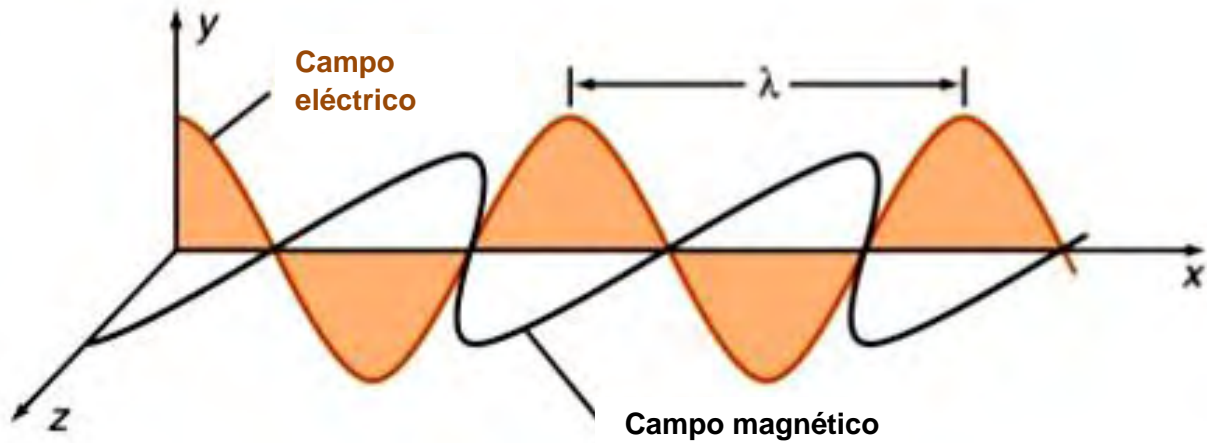


**Figura 3.2.2** Estructura de los ligantes bencimidazólicos 2pb, 2gb, 4tb y bbimpy

### 3.3. Espectroscopía electrónica

Las especies químicas interactúan con la radiación electromagnética <sup>[19]</sup>. La luz puede describirse en términos de ondas y partículas. En la figura 3.3.1 se muestra

una onda polarizada. En esta figura, el campo eléctrico se encuentra en el plano  $xy$  mientras que el campo magnético se encuentra en el plano  $xz$ .

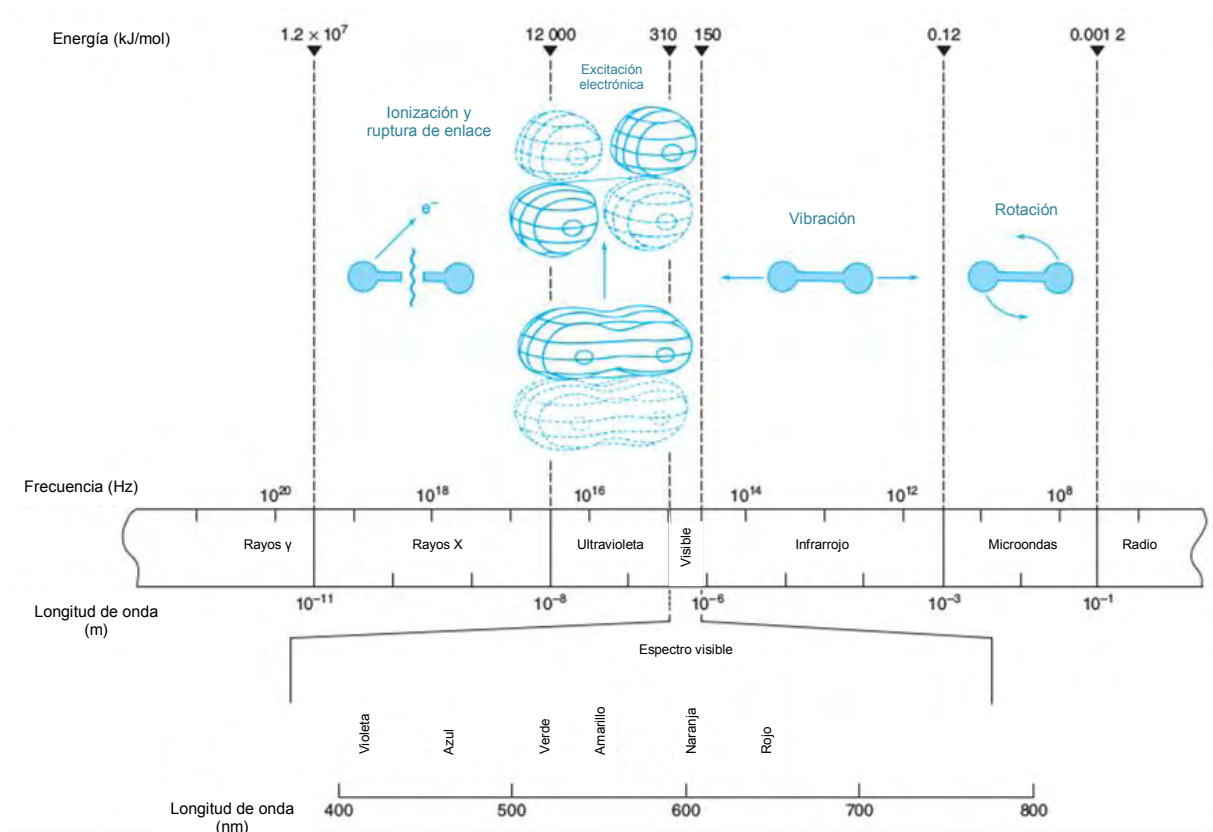


**Figura 3.3.1** Radiación electromagnética polarizada

La longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre cada cresta de las ondas. La frecuencia ( $\nu$ ) es el número de ciclos completos que lleva a cabo la onda al pasar por un punto en un segundo. La unidad de la frecuencia es 1/segundo y una oscilación por segundo se llama Hertz (Hz).<sup>[13]</sup>

El espectro electromagnético abarca un inmenso margen de longitudes de onda, a los cuales se les asocia una energía. En la figura 3.3.2 se presentan las principales regiones del espectro electromagnético. Las diferentes radiaciones desde los rayos gamma a las ondas de radio, se diferencian de la radiación visible en cuanto a la frecuencia y, por tanto, en la energía.

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula incrementa, en consecuencia, se dice que la molécula es promovida a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, la energía de la molécula es menor. El estado de menor energía de una molécula se conoce como estado basal o fundamental.<sup>[13]</sup>



**Figura 3.3.2** Regiones del espectro electromagnético

La absorción de la luz visible o ultravioleta puede dar lugar a transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados de los átomos y las moléculas. Las transiciones vibracionales que ocurren junto a las transiciones electrónicas están gobernadas por los factores de Frank-Condon. Los factores de Frank-Condon establecen que durante una transición electrónica los átomos no cambian de posición en una molécula de manera apreciable. El estado excitado se puede relajar al estado fundamental a través de una combinación de fluorescencia, conversión interna, cruce entre sistemas y fosforescencia. [59]



### 3.3.1. Absorción

Cuando una muestra absorbe luz, la irradiación del haz de luz disminuye. La potencia o la intensidad de la radiación ( $P$ ) es la energía por segundo por unidad de área del haz de luz. En general, un experimento espectrofotométrico puede describirse como en la figura 3.3.1.1. En primer lugar, la luz pasa a través de un monocromador (un prisma o un filtro) para seleccionar una longitud de onda. Una vez que la luz es monocromática, con intensidad  $P_0$ , se pasa a través de la muestra contenida en un recipiente de longitud  $b$ . La intensidad que proviene del haz que emerge del otro lado de la muestra se denomina  $P$ . Una parte de la luz puede ser absorbida por la muestra, por lo tanto,  $P \leq P_0$ .<sup>[13]</sup>



**Figura 3.3.1.1** Diagrama general de un experimento espectrofotométrico

La disminución de la intensidad de la radiación depende de la concentración del absorbente y de la longitud del camino recorrido por el haz. Estas relaciones se compilan en la ley de Lambert-Beer de la siguiente manera:

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A$$

En esta ecuación,  $\epsilon$  es una constante denominada *absortividad molar*. El logaritmo de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad transmitida se llama absorbancia ( $A$ ). Evidentemente, la absorbancia aumenta cuanto mayor sea la concentración de las especies absorbentes y el camino recorrido por el haz. En un

espectro de absorción se muestra como varía la absorbancia con la longitud de onda. Esta ley sólo es aplicable a disoluciones diluidas de las especies absorbentes, por lo que es una ley limitada. A altas concentraciones (superiores a 0.01 M) la distancia media entre las especies responsables de la absorción ha disminuido hasta el punto en que cada una afecta a la distribución de carga de las vecinas. En consecuencia, esta interacción puede alterar su posibilidad de absorber una radiación de determinada longitud de onda. <sup>[19]</sup>

Por otra parte, la absorbancia también se puede medir en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa. En este caso, al pasar el haz de luz, éste interacciona con una muestra sólida y una parte de la luz es absorbida mientras que la otra es reflejada en diversas direcciones. Posteriormente, la luz reflejada es colectada en espejo esférico que concentra el haz de luz en un detector y se obtiene el espectro. <sup>[14]</sup>

La parte de la molécula responsable de la absorción de radiación se denomina cromóforo. Cualquier sustancia que absorba luz visible presenta un color al irradiar con luz blanca a través de ella o cuando se refleja la luz. La sustancia absorbe a ciertas longitudes de onda y el ojo humano detecta la longitud de onda que no se absorbió, por lo tanto, la sustancia presenta el color complementario al color absorbido. En la Tabla 3.3.1.1 se presentan los colores que se observan al absorber a ciertas longitudes de onda. <sup>[13]</sup>

La variedad de colores que presentan los compuestos de coordinación de los metales de transición ha sido de interés desde hace tiempo. Estos colores surgen de transiciones electrónicas entre niveles cuyos espaciamentos corresponden a las longitudes de onda disponibles en el espectro visible.

**Tabla 3.3.1.1** Colores de la luz visible

Longitud del máximo de absorción	Color absorbido	Color observado
380 – 420	Violeta	Amarillo – verde
420 – 440	Violeta – azul	Amarillo
440 – 470	Azul	Naranja
470 – 500	Azul – verde	Rojo
500 – 520	Verde	Morado
520 – 550	Amarillo – verde	Violeta
550 – 580	Amarillo	Violeta – azul
580 – 620	Naranja	Azul
620 – 680	Rojo	Azul – verde
680 – 780	Rojo	Verde

En los compuestos de coordinación, estas transiciones suelen denominarse transiciones  $d-d$  debido a que en ellas participan orbitales moleculares  $d$  de carácter metálico. Evidentemente, los colores que se producen están relacionados con la magnitud del espaciamiento entre estos niveles. Dado que el espaciamiento entre niveles depende de diversos factores como la geometría del complejo, la naturaleza de los ligantes o el estado de oxidación del centro metálico, los espectros electrónicos pueden proporcionar información importante con respecto a la estructura del compuesto. <sup>[29]</sup>

Las transiciones electrónicas se efectúan siguiendo las llamadas reglas de selección. Estas reglas reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula. Cualquier transición que viole una regla de selección es denominada prohibida. Sin embargo, existen diversos mecanismos

mediante los cuales las reglas de selección se relajan y producen transiciones, aunque sean de baja intensidad.

La primera regla de selección (regla de Laporte) menciona que las únicas transiciones permitidas son aquellas que tienen cambio de paridad, es decir, las transiciones de gerade a ungerade ( $g \rightarrow u$ ) y de ungerade a gerade ( $u \rightarrow g$ ) son permitidas, pero las  $g \rightarrow g$  o  $u \rightarrow u$  no lo son.

La segunda regla de selección menciona que cualquier transición para la cual  $\Delta S \neq 0$  está prohibida, es decir, para que pueda ser permitida la transición no debe incluir cambio del estado de espín. La regla de selección de espín se rompe en compuestos de coordinación que presentan apareación de espín. Este comportamiento es común para los elementos de transición más pesados, por lo tanto, las bandas asociadas con transiciones formalmente prohibidas por espín, aumentan lo suficiente de intensidad para poder observarlas. En la siguiente tabla, se muestra un resumen que muestra la intensidad de las bandas para diferentes tipos de transiciones electrónicas.

**Tabla 3.3.1.2** Absorbancias molares para diferentes transiciones electrónicas

Tipo de transición	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Prohibida por espín Prohibida por Laporte	$10^{-3} - 1$
Permitida por espín Prohibida por Laporte	$1 - 10^3$
Permitida por espín Permitida por Laporte	$10^3 - 10^6$

Los espectros de absorción de la mayor parte de los iones o moléculas inorgánicas suelen tener máximos de absorción amplios y poca estructura fina. Como excepción se tiene a los espectros de los iones de lantánidos y actínidos que se componen de señales de absorción estrechas, bien definidas y característicos poco modificadas por el tipo de ligante coordinado al ion. Para los metales de las dos primeras series de transición, las señales en los espectros de absorción se deben a las transiciones entre orbitales d como se mencionó anteriormente. Sin embargo, también se puede tener absorción por transferencia de carga.

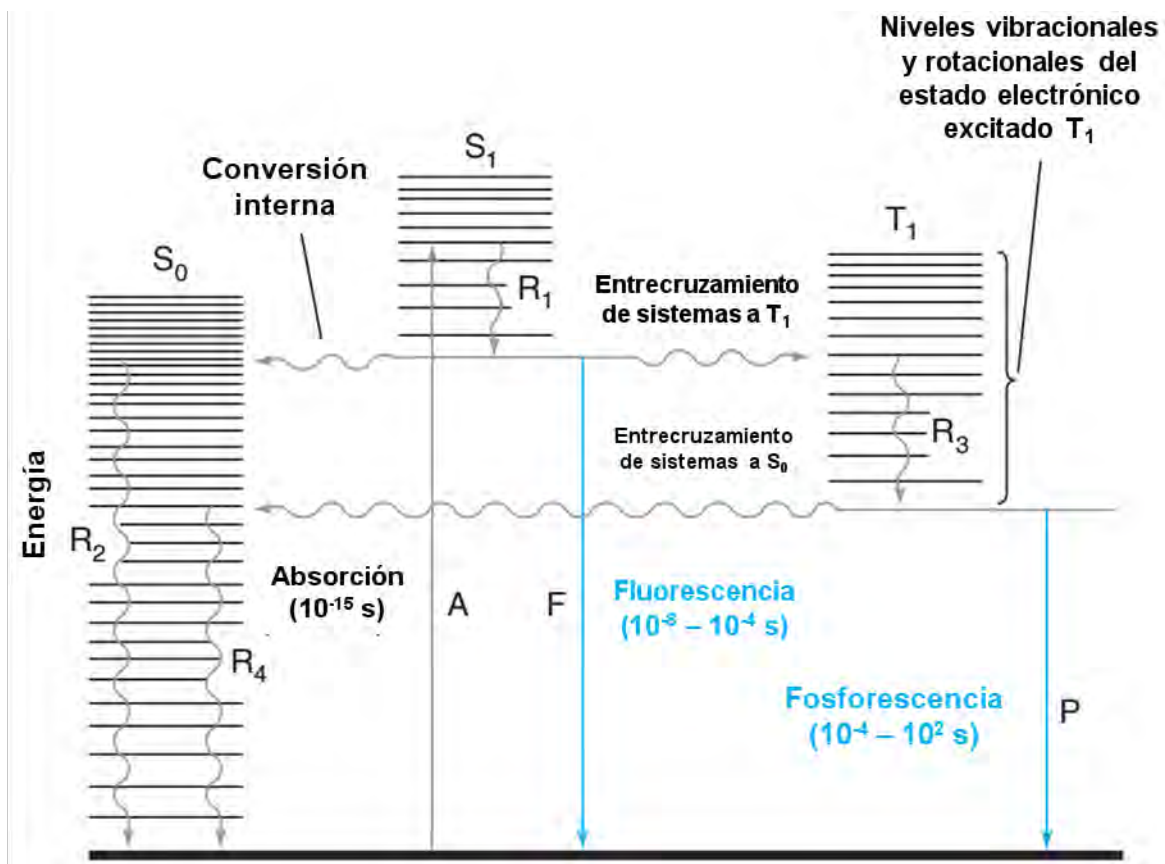
Para que esto ocurra, uno de los componentes debe poseer propiedades de donador de electrones y el otro de aceptor de electrones. Por lo tanto, la absorción de radiación equivale a la transferencia de un electrón desde el grupo donador a un orbital que está asociado al aceptor. Cabe mencionar que estos espectros presentan absorptividades molares de los máximos de absorción muy grandes (mayores a 10000)

### **3.3.2. Emisión**

Una molécula en un estado electrónico excitado puede desactivarse emitiendo espontáneamente radiación electromagnética, dando lugar al espectro de emisión, que proporciona información complementaria a la del espectro de absorción sobre la estructura de niveles de energía de la molécula. <sup>[3]</sup>

La luminiscencia se define como la emisión de luz de una sustancia, la cual es producida por los estados electrónicamente excitados. Se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, según sea el estado de excitación singulete o triplete respectivamente. En el estado singulete el electrón en el orbital excitado presenta

espín antiparalelo con respecto al electrón en estado basal ( $S=0$ ). Mientras que en el estado triplete el electrón en estado excitado tiene la misma orientación de espín que el electrón en estado basal ( $S=1$ ). Dependiendo del caso, la relajación del electrón podría ser rápida (transición permitida) o lenta (transición prohibida) y los tiempos de vida varían. Para esquematizar este fenómeno se emplea el diagrama de Jablonski. <sup>[31]</sup>



**Figura 3.3.2.1** Diagrama de Jablonski

En general, cuando una molécula absorbe radiación electromagnética que tiene la suficiente energía para causar una transición electrónica, también tienen lugar transiciones vibracionales y rotacionales. Suponer que la absorción promueve a la molécula del estado electrónico basal ( $S_0$ ) al nivel vibracional y rotacionalmente

excitado ( $S_1$ ). Usualmente, el primer proceso que ocurre después de la absorción es la relajación vibracional al nivel vibracional de menor energía del estado excitado  $S_1$ . En esta transición no radiativa (etiquetado como  $R_1$  en la figura anterior) la energía vibracional se transfiere a otra molécula mediante colisiones y no por la emisión de un fotón. El efecto neto es convertir parte de la energía del fotón absorbido en calor que se propaga a través del medio.

Una vez en el nivel  $S_1$  pueden ocurrir diferentes eventos. La molécula puede entrar al nivel vibracional de mayor energía de  $S_0$  con la misma energía de  $S_1$ . A este fenómeno se le conoce como conversión interna (IC). Desde este estado excitado, la molécula se puede relajar regresando al estado vibracional basal y transferir esta energía a las moléculas vecinas mediante colisiones. Este proceso no radiativo se muestra como  $R_2$  en el diagrama.

De manera alterna, la molécula puede cruzar de  $S_1$  al estado excitado  $T_1$ . Este proceso se conoce como entrecruzamiento de sistemas (ISC). Después de la relajación vibracional no radiativa ( $R_3$ ) la molécula se encuentra en el nivel vibracional de menor energía de  $T_1$ . Desde este estado, la molécula puede someterse a un segundo entrecruzamiento y pasar a  $S_0$ , seguido de la relajación no radiativa  $R_4$ .

Además de los procesos antes mencionados, la molécula también puede relajarse desde  $S_1$  o  $T_1$  al  $S_0$  emitiendo un fotón. La transición radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$  se conoce como fluorescencia, mientras que la transición radiativa  $T_1 \rightarrow S_0$  se conoce como fosforescencia. El tiempo de vida de la fluorescencia varía entre  $10^{-8}$  y  $10^{-4}$  s, mientras que el tiempo de vida de la fosforescencia es mayor ( $10^{-4} - 10^2$  s) debido a

que en la fosforescencia se involucra un cambio de espín, lo cual no está permitido, de acuerdo a las reglas de selección. <sup>[13]</sup>

Cabe mencionar que la conversión interna y el cruce entre sistemas compiten con la luminiscencia, por lo que no todas las moléculas en el estado electrónico excitado más bajo vuelven al fundamental emitiendo un fotón. El número de las moléculas que lo hacen se mide usando el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ), que se define como el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. El rendimiento cuántico de fluorescencia viene dado por:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i}$$

Donde  $k_f$  es la constante de velocidad de emisión de fluorescencia y  $\sum k_i$  es la suma de las constantes de velocidad de los procesos de desactivación del estado excitado singlete más bajo que compiten con la fluorescencia. En general, cuanto mayor sea el número de procesos que compiten con la fluorescencia y mayores sean sus constantes de velocidad, más corto será el tiempo de vida.

En el caso de la fosforescencia, el rendimiento cuántico viene dado por:

$$\Phi_p = \Phi_{cs} \frac{k_p}{k_p + \sum k_j}$$

Donde  $k_p$  es la constante de velocidad de fosforescencia,  $\Phi_{cs}$  es la eficiencia del cruce entre sistemas singlete – triplete y  $\sum k_j$  es la suma de las constantes de velocidad de los procesos de desactivación del estado triplete que compiten con la fosforescencia. <sup>[3]</sup>



En general, en el espectro de emisión se observan las transiciones a mayor longitud de onda que en el espectro de absorción. Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda se conoce como desplazamiento de Stokes. Debido a que la excitación electrónica no altera la geometría nuclear significativamente, el espectro de absorción y el espectro de emisión de un compuesto frecuentemente parecen ser imágenes especulares. <sup>[13]</sup>

Durante los últimos años, la luminiscencia se ha considerado como una herramienta muy útil en bioquímica y biofísica. La fluorescencia se considera como una metodología dominante y se usa extensivamente en biotecnología, citometría de flujo, diagnóstico médica, secuenciación de ADN, en medicina forense, en análisis genéticos, entre otros.

#### **4. Antecedentes**

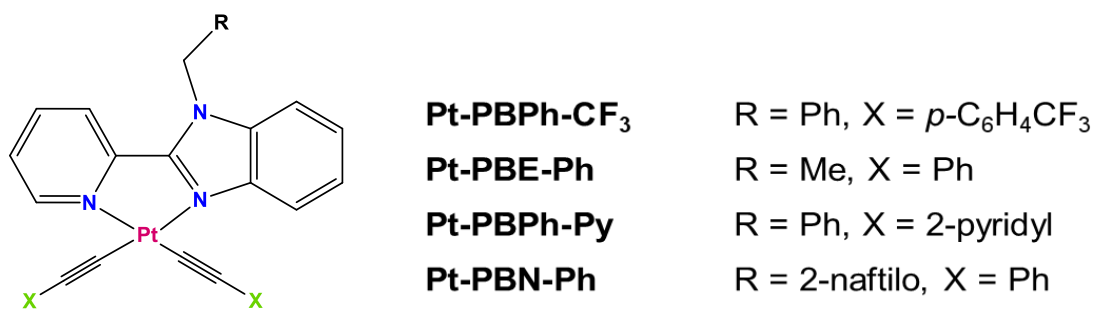
La investigación de los compuestos luminiscentes de metales de transición ha sido significativa en el transcurso de los años debido a la gran variedad de estudios, ya sean fundamentales o aplicados, que se pueden llevar a cabo con dichos sistemas. <sup>[42]</sup>

Últimamente se ha enfatizado en el diseño de complejos con metales de la tercera serie de transición con diferentes propiedades fotofísicas. Estos complejos suelen presentar altos rendimientos cuánticos de fosforescencia del estado triplete excitado, esto se debe a la mezcla de los estados singulete y triplete promovido por el acoplamiento espín – órbita del ion metálico. Entre estos metales se encuentra el platino(II) y cuyos compuestos de coordinación han llamado la atención por sus

aplicaciones en la conversión de luz en energía química (fotosíntesis artificial), OLEDs o dispositivos biológicos. [9]

La gran popularidad de los compuestos de coordinación con ligantes análogos a la bipyridina que presentan luminiscencia, ha propiciado el estudio de diversos ligantes tipo diimina que podrían presentar un comportamiento semejante a los compuestos antes mencionados. [39]

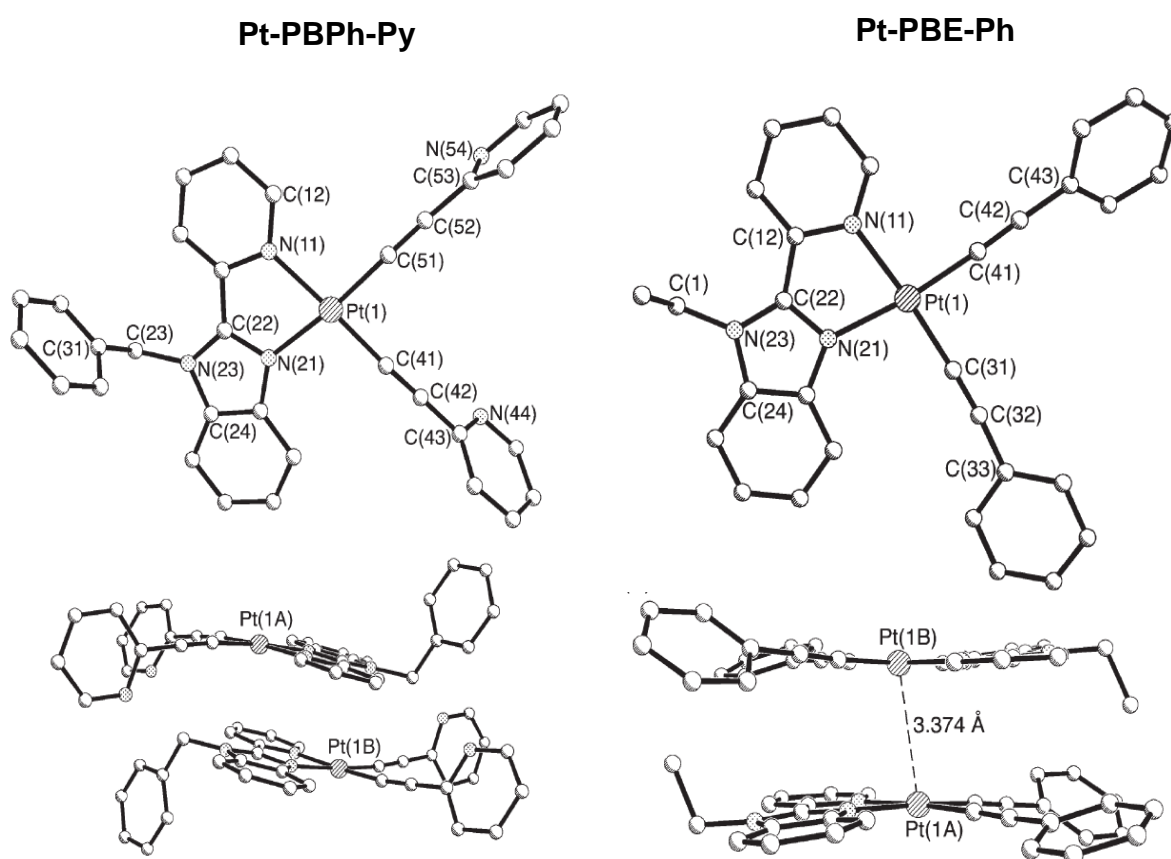
Un ejemplo de estos compuestos se encuentra informado por el grupo de Nail Shavaleev en la Universidad de Bristol (UK) [39]. En este estudio se sintetizaron compuestos de coordinación empleando el ligante 2-(2-piridil)bencimidazol (denominado PB) con diferentes sustituyentes (fenilo, pentafluorofenilo, naftilo, antraceno, pireno) unidos a uno de los átomos de nitrógeno. Los compuestos sintetizados presentan luminiscencia en el intervalo de 553 a 605 nm. Además, estos compuestos de coordinación presentan tiempos de vida mayores a 500 ns y rendimientos cuánticos mayores al 6% en diclorometano a temperatura ambiente.



**Figura 4.1** Compuestos de platino(II) sintetizados

En esta publicación se discuten en especial los complejos **Pt-PBE-Ph** y **Pt-PBPh-Py** los cuales presentan geometría plana cuadrada distorsionada debido a que el ángulo de mordida formado por el ligante PB es limitado (78°). En ambos casos se

obtuvieron las estructuras de rayos X como se muestra en la figura 4.2. Para el compuesto **Pt-PBE-Ph** se observa un apilamiento en pares debido a la interacción  $Pt \cdots Pt$  presente cuya distancia es igual a 3.374 Å. En el complejo **Pt-PBPh-Py** los pares adyacentes se apilan de manera desplazada de modo que no hay ninguna interacción axial evidente de  $Pt \cdots Pt$ .



**Figura 4.1** Estructuras de los compuestos **Pt-PBPh-Py** y **Pt-PBE-Ph** respectivamente

Posteriormente, se discuten los espectros de absorción y emisión de la serie de compuestos sintetizados. En general, la absorción de menor energía en cada caso es la transferencia de carga metal – ligante (MLCT por sus siglas en inglés), transición característica para el cromóforos de  $Pt^{II}$  con ligantes tipo diimina. Para

esta serie de compuestos, esta transición es intensa y se encuentra claramente definida entre 396 y 411 nm. Los resultados de los espectros de luminiscencia se encuentran resumidos en la Tabla 4.1. Es importante destacar que la presencia de sustituyentes en la unidad de acetiluro ( $C_6H_4CF_3$ ; 2-piridilo) favorece las propiedades fotofísicas de los complejos, por lo que presentan mayores rendimientos cuánticos y tiempos de vida más largos. Esto se debe a que estos sustituyentes aumentan el campo ligando, ocasionando que los orbitales  $d(\pi)$  disminuyan en energía. En consecuencia, el máximo de luminiscencia para estos compuestos se encuentra a mayor energía (550 – 560 nm)

**Tabla 4.1.** Propiedades luminiscentes para la serie de compuestos de  $Pt^{II}$  ( $CH_2Cl_2$ , temperatura ambiente)

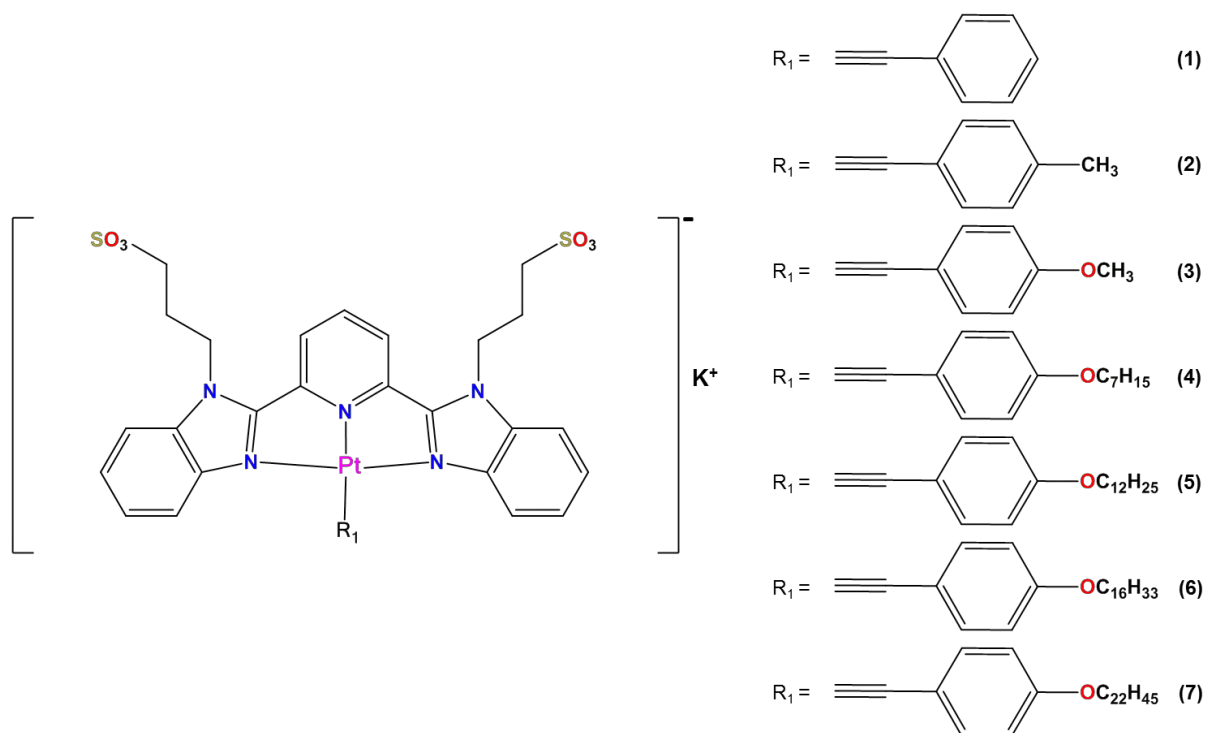
Compuesto	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau$ (ns)	$\Phi$
Pt-PBPh-Py	553	404	0.054
Pt-PBPh- $CF_3$	560	515	0.059
Pt-PBE- $CF_3$	556	398	0.055
Pt-PBE-Ph	595	225	0.027
Pt-PBF-Ph	605	230	0.021
Pt-PBN-Ph	597	274	0.030
Pt-PBPh-Ph	600	278	0.027

Como conclusión, esta serie de compuestos de platino(II) presenta transiciones intensas en los espectros de emisión, así como largos tiempos de vida,

especialmente aquellos compuestos con sustituyentes que extraen densidad electrónica del grupo acetiluro.

Por otro lado, en la Universidad de Hong Kong, Wing – Wah Yam y colaboradores sintetizaron compuestos de coordinación de platino(II) con el ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bzimpy) y diferentes sustituyentes de cadenas alquílicas.

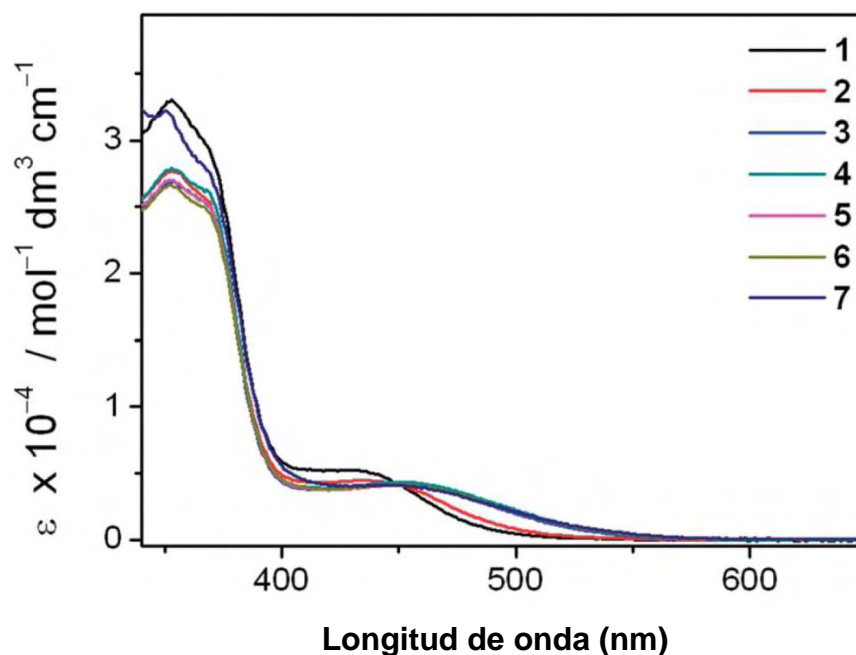
[12] En esta publicación, sintonizaron las propiedades espectroscópicas a través de la variación de la longitud de la cadena alquílica y se realizó un estudio sistemático de los cambios estructurales moleculares en el autoensamblaje de los complejos. La estructura de los compuestos sintetizados se muestra en la figura 4.2.



**Figura 4.2** Estructuras de compuestos de coordinación con ligante bzimpy

Estos compuestos son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos excepto DMSO y DMF. En los espectros de absorción UV – Vis en DMSO se observan transiciones intensas ( $\epsilon = 10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) en 325 – 380 nm y transiciones de

menor intensidad ( $\epsilon = 10^3 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) alrededor de 421 – 456 nm como se muestra en la figura 4.3.



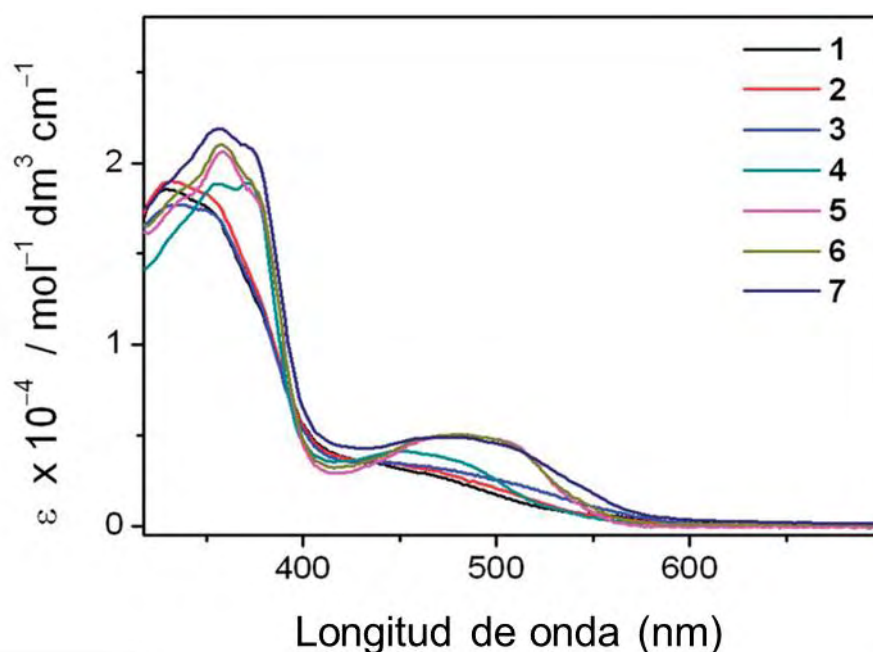
**Figura 4.3** Espectros UV-Vis de absorción de los compuestos 1-7 en DMSO ( $10^{-5}$  M)

Las transiciones que se observan a mayor energía se asignan a transiciones intraligante ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ) del ligante bzimpy y transiciones intraligante ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ) de los ligantes alquinílicos, mientras que las transiciones de menor energía se asignan a la mezcla de la transferencia de carga metal – ligante ( $\pi^*(\text{bzimpy}) \leftarrow d\pi(\text{Pt})$ ) y la transferencia de carga ligante – ligante ( $\pi^*(\text{bzimpy}) \leftarrow \pi(\text{alquinilo})$ ).

Las bandas de absorción de menor energía muestran un desplazamiento en energía con un cambio de las propiedades electrónicas de los ligantes alquinílicos. Se observa un desplazamiento al rojo del compuesto 1 (436 nm) al 2 (440 nm) y al 3 (456 nm) asociado a la capacidad de donador de electrones de los sustituyentes en los arilalquinílicos ( $-\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3$ ).

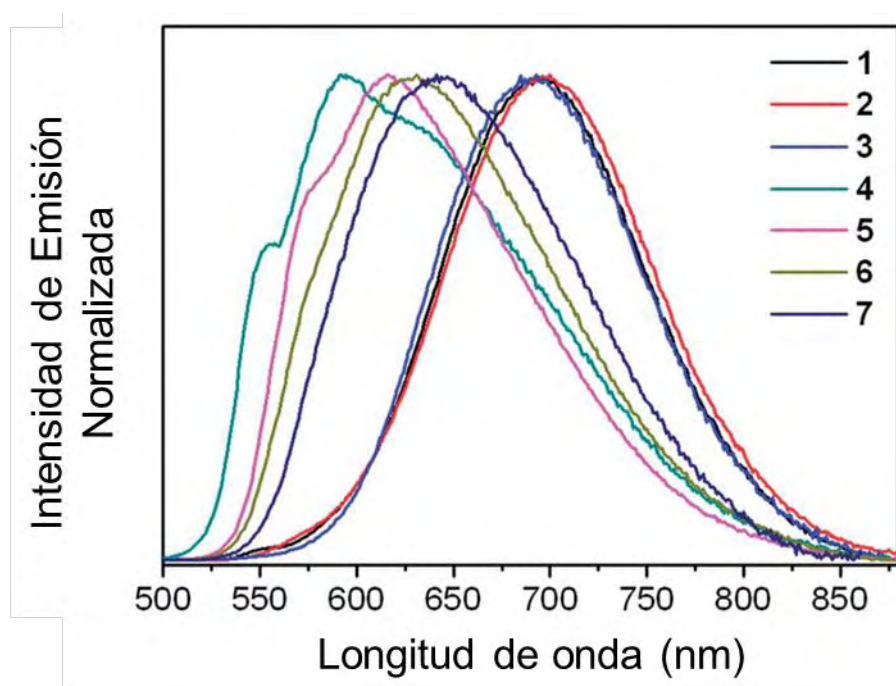
En el caso de los espectros de emisión, se encontró que los compuestos del 1-7 no son emisivos en disolución de DMSO a temperatura ambiente. Sin embargo, de acuerdo a estudios previos, se sabe que los complejos anfífilicos de platino(II) tienden a formar agregados nanoestructurados en medio acuoso, por lo que se obtuvieron los espectros UV – Vis de absorción y emisión en disolución acuosa.

Al comparar los espectros de absorción en disolución acuosa con los obtenidos previamente en DMSO, se observa que en todos los compuestos la transición de menor energía muestra un desplazamiento hacia el rojo y son tentativamente asignadas a la transferencia de carga metal – metal – ligante (MMLCT por sus siglas en inglés) debida a la interacción Pt $\cdots$ Pt y al apilamiento  $\pi - \pi$  dada la posibilidad de la formación de agregados nanoestructurados. Además, para esta transición se observa que para los compuestos 3 – 7 al aumentar la longitud de la cadena alquílica la absorbancia para la transición MMLCT alrededor de 500 nm se mejora.



**Figura 4.4** Espectros UV – Vis de absorción de los compuestos 1-7 en disolución acuosa ( $10^{-5}$  M)

Posteriormente se obtuvieron los espectros de emisión en disolución acuosa. Para los compuestos 1 – 3 se observa la emisión en el intervalo 693 – 698 nm. La energía de emisión concuerda con lo informado en la literatura para compuestos que forman agregados en disolución acuosa. Esta transición se asigna al estado excitado  $^3\text{MMLCT}$  asociado a las interacciones  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Pt}$  y  $\pi - \pi$ . En el compuesto 4 se observa un significativo desplazamiento hacia el azul teniendo la emisión en 594 nm, debido a la incorporación de la cadena alquílica. Sin embargo, para los compuestos 5, 6 y 7 en los que aumenta la longitud de la cadena alquílica se observa un gradual desplazamiento al rojo, encontrando los máximos de emisión de 594 a 616, 630 y 644 nm respectivamente.



**Figura 4.5** Espectros de emisión de los compuestos 1-7 en disolución acuosa ( $10^{-5}$  M)

Dado que los compuestos del 3 al 7 sólo difieren en la cadena alquílica unida al ligante alquinílico, se esperaba que presentaran propiedades electrónicas muy similares, sin embargo, los cambios observados en la energía de emisión se atribuyen al posible cambio en el microambiente por la formación de



nanoestructuras. Alternativamente, se puede decir que con el aumento de la longitud de la cadena alquílica el microambiente se vuelve más no polar e hidrófobo, por lo que cambia la polaridad local y se espera un desplazamiento hacia el rojo de los máximos de emisión. No obstante, este argumento no explica el cambio de energía del compuesto 3 al 4. Esto se debe a que si el cambio en energía es producido por el cambio en la polaridad local, se espera que la emisión de los compuesto 1 al 3 que carecen de cadenas alquílicas se encuentre más cercana al azul. Por lo tanto, el desplazamiento de la energía de emisión del compuesto 3 al 4 sugiere la formación de nanoestructuras.

En conclusión, los compuestos de coordinación de  $Pt^{II}$  con el ligante bzimpy y ligantes alquínílicos unidos diferentes cadenas alquílicas mostraron propiedades espectroscópicas inesperadas. Se observó que la introducción de cadenas alquílicas tiene un gran efecto en el control del empaquetamiento molecular y por lo tanto en las propiedades espectroscópicas de los compuestos.

## 5. Justificación

Los compuestos luminiscentes de platino con ligantes bencimidazólicos poseen propiedades químicas y fotofísicas atractivas tales como alta estabilidad, emisión en la región visible, altos rendimientos cuánticos de emisión y largos tiempos de vida de luminiscencia.

En el presente trabajo se pretenden sintetizar y estudiar las propiedades ópticas de compuestos de coordinación de platino(II) con los ligantes bencimidazólicos 2-guanidinobencimidazol (2gb), 2-(2-piridil)bencimidazol (2pb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb) y 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), de los cuales se espera que sean luminiscentes.

## **6. Objetivos**

### **6.1. Objetivo general**

- Realizar un estudio de las propiedades de absorción y emisión de compuestos de coordinación de platino con ligantes bencimidazólicos 2pb, 2gb, 4tb y bbimpy.

### **6.2. Objetivos particulares**

- Sintetizar el ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy).
- Sintetizar los compuestos de coordinación de platino(II) con los ligantes 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), 2-(2'-piridil)bencimidazol (2pb) y 2-guanidinobencimidazol (2gb).
- Caracterizar los compuestos de coordinación sintetizados por las técnicas de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear.
- Realizar un estudio por espectroscopía electrónica de absorción y emisión en estado sólido de los compuestos sintetizados.

## 7. Procedimiento experimental

### 7.1. Reactivos y materiales

Los reactivos empleados para la síntesis del ligante bbimpy, la síntesis de los compuestos de coordinación, así como los disolventes empleados para la caracterización de los compuestos se enlistan en la siguiente tabla.

Reactivo	Marca	Pureza
Tetracloroplatinato(II) de potasio $K_2[PtCl_4]$	Sigma Aldrich	98%
Tetracloroplatinato de sodio $Na_2[PtCl_4]$	Sigma Aldrich	
2-guanidinobencimidazol (2gb)	Sigma Aldrich	95%
2-(2'piridil)bencimidazol (2pb)	Sigma Aldrich	97%
2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb)	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$
o-fenilendiamina	Sigma Aldrich	99.5%
Ácido 2,6-piridincarboxílico	Sigma Aldrich	99%
Ácido fosfórico	Sigma Aldrich	85% wt
Acetona	J. T. Baker	99.6%
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma Aldrich	$\geq 99.5\%$
Diclorometano	J. T. Baker	100%
Metanol	J. T. Baker	99.96%

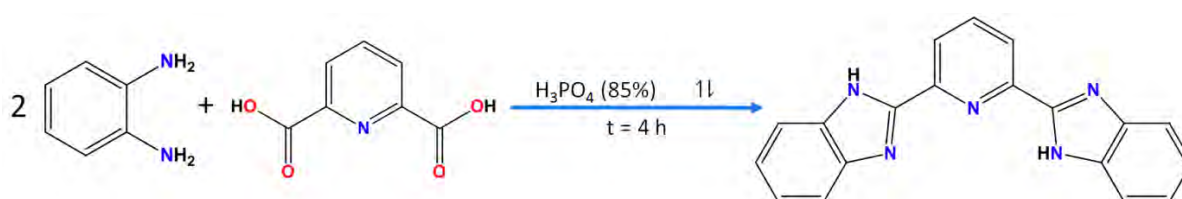
Los equipos utilizados para la caracterización de los compuestos de coordinación y los ligantes son los siguientes.

<b>Técnica</b>	<b>Equipo</b>	<b>Ubicación</b>
Análisis Elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la investigación, Facultad de Química, Edificio Mario Molina
FTIR-ATR	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$	Unidad de Servicios y Apoyo a la investigación, Facultad de Química, Edificio Mario Molina
Resonancia Magnética Nuclear	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la investigación, Facultad de Química, Edificio Mario Molina
UV-Vis (disolución)	Hewlett Packard 8453 de diodos equipados con control de temperatura Peltier Hewlett Packard 89090	Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
UV-Vis-NIR (estado sólido)	Espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR de Varian con una ventana de 200 a 1200 nm	Laboratorio 211, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
Emisión (estado sólido)	Espectrofotómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con un intervalo óptico de 290-850 nm	Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
Conductividad eléctrica	Conductímetro OAKTON PC 2700	Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química

## 7.2. Síntesis del ligante bbimpy

La síntesis del ligante se llevó a cabo de acuerdo a lo informado en la literatura. En un matraz bola de 50 mL se adiciona 10 mmol (1.0820 g) de o-fenilendiamina y 5mmol (0.3580 g) de ácido 2,6-piridinocarboxílico. Ambos reactivos se disuelven en 10 mL de ácido fosfórico al 85%, se mezclan y calientan a reflujo con agitación vigorosa durante 4 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla se añade a un vaso de precipitados de 250 mL y se coloca en un baño de hielo. Se lava con agua destilada hasta observar un precipitado color azul, el cual se filtra y se lava con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> hasta llegar a pH=7.

Por último, el sólido resultante se lava con metanol y carbón activado. Esta mezcla se filtra en caliente y se evapora el disolvente. El producto obtenido es un sólido color blanco cuya estructura se confirma por análisis elemental y las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y resonancia magnética nuclear. El rendimiento de la reacción es de 66% (1.0583 g).



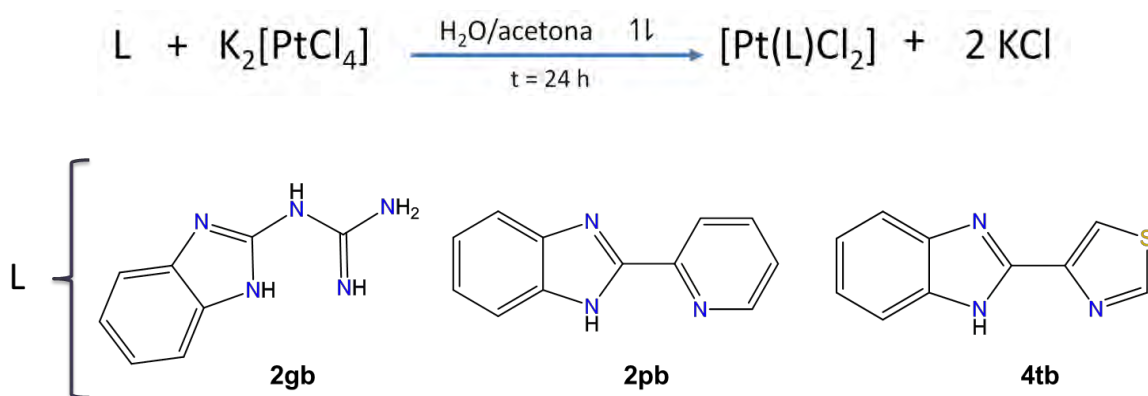
**Figura 7.2.1** Esquema general de síntesis ligante bbimpy

### 7.3. Síntesis de compuestos de coordinación

La síntesis de los compuestos de coordinación se divide en dos secciones, la primera con los ligantes bidentados (2gb, 2pb y 4tb) y la segunda con el ligante tridentado (bbimpy).

Para la síntesis de los compuestos de coordinación con los ligantes bidentados se disolvieron 200 mg (0.482 mmol) de tetracloroplatinato(II) de potasio en 10 mL de agua destilada. Por separado, se disolvió la cantidad correspondiente a 0.482 mmol de cada ligante en 25 mL de acetona, de tal manera que la relación estequiométrica de la sal de platino y el ligante sea 1:1. En un matraz bola de 50 mL se mezclan ambas disoluciones a reflujo durante 24 horas con agitación constante.

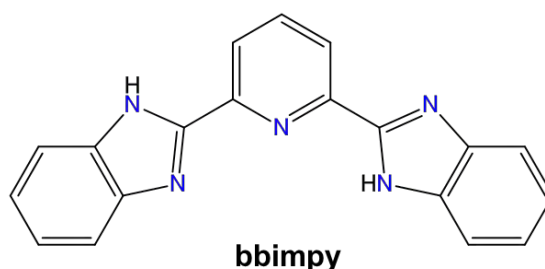
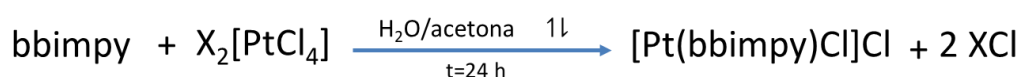
El compuesto de coordinación precipita como un polvo fino debido a que es insoluble en los disolventes empleados. Terminado el tiempo de reacción, se filtra el precipitado obtenido, se lava con agua (3x10 mL) y posteriormente con acetona (3x10 mL) para eliminar los posibles remanentes de materia prima. Por último, se deja secar el producto a vacío.



**Figura 7.3.1** Esquema general de síntesis de compuestos de coordinación con ligantes bidentados

Para la síntesis del compuesto de coordinación con el ligante bbimpy se utilizó tetracloroplatinato(II) de sodio y de potasio como materia prima. Así como se describió antes, se prepararon disoluciones acuosas de las sales de platino disolviendo 0.482 mmol (200 mg de  $K_2[PtCl_4]$  y 219 mg de  $Na_2[PtCl_4]$ ) en 10 mL de agua destilada. Posteriormente se disolvió la cantidad correspondiente del ligante para que la relación estequiométrica fuera 1:1. Ambas disoluciones se mezclaron en un matraz bola de 50 mL a reflujo con agitación constante durante 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se filtra el precipitado obtenido, se lava con agua (3x10 mL) y posteriormente con acetona (3x10 mL). Finalmente, el producto obtenido se deja secar al vacío y se recolecta.



**Figura 7.3.1** Esquema general de síntesis de compuestos de coordinación con ligante bbimpy

Es importante mencionar que la síntesis con los ligantes bidentados también se llevó a cabo con el tetracloroplatinato(II) de sodio; sin embargo, al caracterizar estos compuestos y compararlos con los compuestos obtenidos a partir de la sal de potasio no se observaron diferencias, por lo que sólo se informan los resultados empleando como materia prima el tetracloroplatinato(II) de potasio, ya que se obtuvo un mejor rendimiento.



#### 7.4. Caracterización de los compuestos

Los experimentos de análisis elemental, espectroscopía de IR y resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI). Para los espectros de absorción y emisión en estado sólido, se colocó la cantidad de muestra necesaria para cubrir el portamuestra de los equipos correspondientes y posteriormente se realizaron las mediciones.

En el caso de la espectroscopía de absorción en disolución, se prepararon disoluciones madre estándar de cada ligante y los compuestos de coordinación sintetizados de concentración  $10^{-3}$  M y posteriormente se prepararon disoluciones diluidas de tal manera que la concentración variara en el intervalo de  $1 \times 10^{-6}$  M a  $5 \times 10^{-6}$  M. Se obtuvieron los espectros de absorción empleando una celda de cuarzo con  $l=1$  cm y se calcularon los coeficientes de extinción molar empleando la ley de Lambert – Beer.

Adicionalmente, se realizaron mediciones de conductividad eléctrica para comprobar que los compuestos obtenidos con el ligante bbimpy son iónicos, mientras que los compuestos con los ligantes 2gb, 2pb y 4tb no lo son. Para estas mediciones, se prepararon disoluciones de concentración  $10^{-3}$  M de cada uno de los compuestos de coordinación obtenidos en DMF. Se preparó una disolución patrón de KCl a la misma concentración y se calibró el equipo. Posteriormente, se midió la conductividad eléctrica de cada compuesto.

## 8. Resultados y análisis de resultados

### 8.1. Observaciones generales

En general, la síntesis de los compuestos de coordinación no presenta subproductos al finalizar la reacción, sólo se observa el precipitado suspendido en los disolventes y no requiere purificación después de filtrarlo y lavarlo como se menciona en el procedimiento. Los compuestos de coordinación sintetizados presentaron diferentes colores y el rendimiento de las reacciones varía del 43 al 82%. En la siguiente tabla se presenta el color y el rendimiento para cada compuesto.

**Tabla 8.1.1.** Colores y rendimientos de reacción de los compuestos de coordinación

Compuesto	Color	Rendimiento
$[\text{Pt}(\text{2gb})\text{Cl}_2]$	Verde	54%
$[\text{Pt}(\text{2pb})\text{Cl}_2]$	Amarillo	82%
$[\text{Pt}(\text{4tb})\text{Cl}_2]$	Amarillo	71%
$[\text{Pt}_2(\text{bbimpy})_2-\mu\text{-Cl}]\text{Cl}_3$	Rojo	40%
$[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl}$	Amarillo	43%

En el caso del ligante bbimpy, se obtuvieron dos compuestos de diferente color, por lo que es importante destacar algunos detalles observados al momento de llevar a cabo la síntesis. El compuesto que presenta un color rojo fue obtenido a partir del tetracloroplatinato(II) de potasio. Al momento de mezclar la disolución de esta sal con la disolución del ligante, se observa que la mezcla de reacción presenta un color naranja rojizo y alrededor de una hora después de haber iniciado el reflujo se comienza a apreciar un cambio de color a un rojo intenso y después de unos minutos empieza a precipitar el compuesto de coordinación.

A diferencia de la síntesis con la sal de potasio, al llevar a cabo la síntesis con el tetracloroplatinato(II) de sodio, se observa que la coloración inicial de la mezcla de reacción también naranja rojizo pero transcurridos unos minutos comienza a cambiar a amarillo y posteriormente se aprecia el comienzo de la precipitación del compuesto de coordinación. Dicho lo anterior, se podría pensar que con la sal de potasio se favorece la formación del producto termodinámico mientras que en la síntesis con la sal de sodio se favorece la formación del producto cinético, razón por la cual estos compuestos presentan diferente color. Cabe mencionar que por estudios previos se sabe que el color de los compuestos de coordinación de platino(II) depende en parte de las interacciones metal – metal que pueden presentarse así como del empaquetamiento de las moléculas, por lo que se podría pensar que ambos compuestos presentan un empaquetamiento diferente y por lo tanto tienen un diferente color. Sin embargo, como se muestra en los resultados posteriores, cabe la posibilidad de que el compuesto de color rojo sea un compuesto dinuclear y que se encuentre un puente de cloro entre los dos centros metálicos.

Adicionalmente, se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica, obteniendo como resultado que los compuestos obtenidos con el ligante bbimpy son electrolitos 1:1. Cabe destacar que se observó un cambio de color del compuesto rojo a amarillo al preparar la disolución en DMF, por lo que se puede pensar que se tiene una especie diferente en disolución y en caso de que el compuesto sea dinuclear, el puente de cloro se rompa y se tenga el compuesto mononuclear amarillo. Los compuestos sintetizados con los ligantes bidentados 2gb, 2pb y 4tb no presentaron conductividad eléctrica, por lo que no son electrolitos.

## 8.2. Análisis elemental

Se obtuvieron los resultados de análisis elemental tanto para los ligantes como los compuestos de coordinación. En todos los casos los porcentajes obtenidos concuerdan con los calculados para la fórmula mínima propuesta.

**Tabla 8.2.1.** Resultados de análisis elemental para ligantes y compuestos de coordinación

Compuesto	%H (exp/calc)	%C (exp/calc)	%N (exp/calc)	%S (exp/calc)
2gb (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O)	5.37/5.58	51.32/51.16	36.94/37.29	---
[Pt(2gb)Cl <sub>2</sub> ]	2.00/2.05	22.04/21.78	15.02/15.87	---
2pb (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> )	4.24/4.65	73.27/73.83	21.39/21.52	---
[Pt(2pb)Cl <sub>2</sub> ](C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	1.80/1.96	34.74/34.69	8.09/8.09	---
4tb (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S)	3.15/3.50	59.52/59.68	20.89/20.88	15.50/15.93
[Pt(4tb)Cl <sub>2</sub> ]	1.26/1.51	25.89/25.71	9.03/8.99	6.63/6.86
bbimpy (C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O)	4.41/4.40	71.01/71.24	21.70/21.86	---
[Pt <sub>2</sub> (bbimpy) <sub>2</sub> -μ-Cl]Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.89/3.67	33.29/33.29	10.11/10.22	---
[Pt(bbimpy)Cl]Cl·0.5H <sub>2</sub> O	2.28/2.40	39.01/38.92	11.53/11.94	---

## 8.3. Espectroscopía de Infrarrojo

Como parte de la caracterización de los compuestos sintetizados, se obtuvieron los espectros de infrarrojo de cada compuesto de coordinación y se compararon con los

espectros IR de los ligantes correspondientes. En la *Tabla 8.3.1.* se presenta un resumen de las vibraciones indicativas de la coordinación, observadas en los espectros de cada compuesto.

**Tabla 8.3.1.** Bandas representativas de espectros de IR de ligantes y compuestos de coordinación

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{C-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N})$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{N-H})$ $\text{cm}^{-1}$
2gb	3445	739	1599	1460
[Pt(2gb)Cl <sub>2</sub> ]	3302	740	1610	1461
2pb	3058	740	1594	1440
[Pt(2pb)Cl <sub>2</sub> ]	3547	753	1602	1460
4tb	3092	737	1579	1404
[Pt(4tb)Cl <sub>2</sub> ]	3498	762	1590	1437
bbimpy	3180	737	1575	1435
[Pt <sub>2</sub> (bbimpy) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl]Cl <sub>3</sub>	3450	746	1612	1476
[Pt(bbimpy)Cl]Cl	3543	746	1624	1479

En general se observa un desplazamiento de las bandas representativas del ligante a mayor energía al coordinarse con el centro metálico. Esto se debe a que los ligantes empleados presentan un equilibrio tautomérico de protón entre los nitrógenos presentes en el anillo imidazólico, por lo que el doble enlace entre el carbono y el nitrógeno en este anillo se encuentra deslocalizado.

Al coordinarse los ligantes al platino, se pierde este equilibrio ya que el platino se enlaza por el nitrógeno no protonado y por lo tanto el carácter de doble enlace entre

este átomo y el carbono aumenta, lo que provoca el desplazamiento de las bandas a mayor energía.

Posteriormente, se obtuvieron los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación, en los cuales es posible observar las vibraciones correspondientes a los enlaces Pt – N y Pt – Cl. En estudios previos, se ha encontrado que dentro del intervalo de 650 a 265  $\text{cm}^{-1}$  se pueden distinguir estas vibraciones para isómeros de geometría plana cuadrada del tipo  $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$  donde X se refiere a Cl o a Br. Para estos compuestos se ha demostrado que la vibración de estiramiento Pt – Cl está en el intervalo 350 – 200  $\text{cm}^{-1}$ . La posición del  $\nu(\text{M} - \text{Cl})$  depende de la naturaleza del ligante L, por ejemplo para compuestos de coordinación con ligantes amino, como la piridina, se encuentran a mayor frecuencia. <sup>[46]</sup>

Las vibraciones asociadas a  $\nu(\text{Pt} - \text{N})$  se encuentran alrededor de 500  $\text{cm}^{-1}$  en la mayoría de los compuestos de coordinación con aminas; la posición de esta banda depende del grupo donador. Por ejemplo, se ha informado que la frecuencia de vibración de la piridina en 406  $\text{cm}^{-1}$  se incrementa al coordinarse con el centro metálico y que el desplazamiento a mayor energía es proporcional a la energía de estabilización de campo cristalino. En vista de esta dependencia, no es sorprendente que en los complejos de platino se encuentre esta banda a una frecuencia 30 o 40  $\text{cm}^{-1}$  mayor. <sup>[10]</sup>

Para los compuestos de coordinación sintetizados se encontraron las vibraciones señaladas en la tabla 8.3.2. En general, en todos los casos se observa la vibración  $\nu(\text{Pt} - \text{N})$  entre 426 y 439  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la vibración  $\nu(\text{Pt} - \text{Cl})$  se encuentra alrededor de 335  $\text{cm}^{-1}$ . Estas vibraciones concuerdan con lo encontrado en la literatura para compuestos de coordinación de platino(II) con ligantes tipo diimina.

Adicionalmente, para el compuesto de coordinación rojo obtenido con el ligante bbimpy se observa una banda intensa en 310  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo a estudios previos, esta banda es atribuida a la vibración  $\nu(\text{Pt} - \text{Cl})$  en compuestos de coordinación que presentan un puente cloro, por lo que se propone que este compuesto sea dinuclear. Un aspecto importante en destacar, es el hecho de que en los compuestos de coordinación con el ligante bbimpy se observa la vibración  $\nu(\text{Pt} - \text{Cl})$ , con lo que se puede proponer la coordinación del cloro al centro metálico, descartando la posibilidad de que alguna de las moléculas de agua que se encontraron en el análisis elemental este dentro de la esfera de coordinación del compuesto.

**Tabla 8.3.2.** Bandas de espectros de IR lejano de los compuestos de coordinación

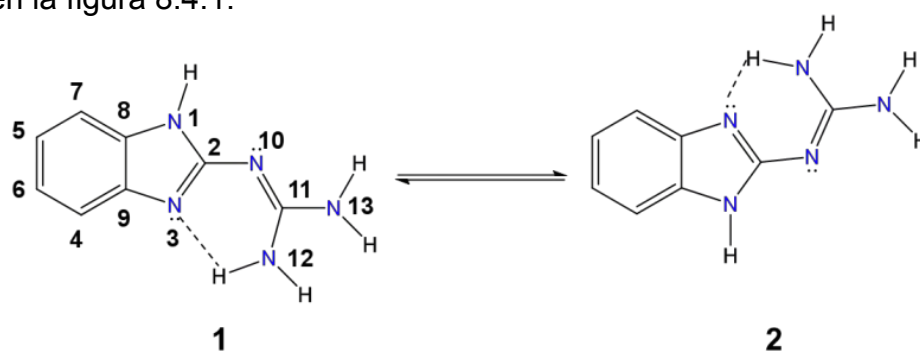
Compuesto	$\nu(\text{Pt} - \text{N})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Pt} - \text{Cl})$ $\text{cm}^{-1}$
[Pt(2gb)Cl <sub>2</sub> ]	439	330
[Pt(2pb)Cl <sub>2</sub> ]	439	339
[Pt(4tb)Cl <sub>2</sub> ]	431	335
[Pt <sub>2</sub> (bbimpy) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl]Cl <sub>3</sub>	434	339
[Pt(bbimpy)Cl]Cl	426	330

#### 8.4. Resonancia Magnética Nuclear

Como parte de la caracterización los ligantes se obtuvieron los espectros de RMN unidimensionales (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) y bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC) en DMSO-d<sub>6</sub>. En todos los casos se recurrió a los espectros bidimensionales para corroborar que las señales presentes en los espectros unidimensionales fueron asignadas

correctamente. Por fines prácticos sólo se muestran los espectros del ligante bbimpy y los resultados de los demás ligantes se encuentran resumidos en tablas.

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos para el ligante 2gb. Este compuesto es una molécula compleja debido a que estabiliza diversos tautómeros e isómeros. Se ha informado que los bencimidazoles presentan un equilibrio tautomérico, por lo que el hidrógeno del anillo imidazólico puede encontrarse tanto en el átomo de nitrógeno (1) como en el (3). Sin embargo, por medio de diversos estudios previos, se sabe que existen principalmente dos conformeros como se muestra en la figura 8.4.1.

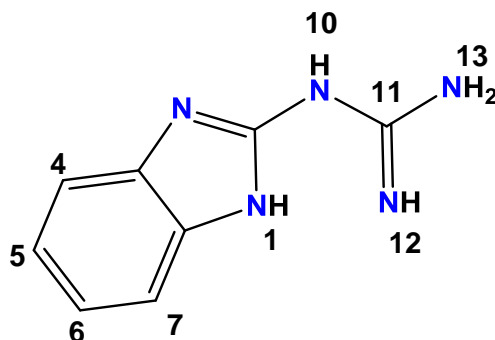


**Figura 8.4.1** Conformeros del 2-guanidinobencimidazol

En el espectro de  $^1\text{H}$  se observan 3 señales. En primer lugar, se observa un singulete en 11 ppm asignado al protón ácido del anillo de imidazol. Posteriormente en 7.16 ppm se encuentra un singulete que integra para dos protones, el cual se asigna a los protones 4 y 7 del anillo de benceno. La última señal corresponde a un multiplete en 6.9 ppm que integra para cuatro protones correspondientes a los protones del grupo guanidino presente en la molécula. En la literatura se ha discutido el espectro de este ligante y se observan las mismas señales aquí señaladas, sin embargo, la integración que se obtuvo no fue la esperada ya que hacen falta los protones 5 y 6, lo cual puede deberse a los diferentes conformeros que estabiliza el 2gb.



**Tabla 8.4.1.** Datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante 2gb en DMSO- $d_6$

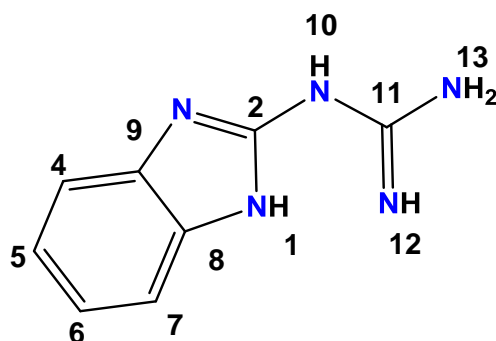


# H	1	4,7	10, 12, 13
$\delta$ (ppm)	11.00	7.16	6.90
Multiplicación	s	s	m
Integración	1H	2H	4H

Simultáneamente, se llevó a cabo la asignación de las señales presentes en el espectro de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los carbonos presentes en la molécula. En este espectro, se observan 5 señales. En 158.87 ppm se encuentra una señal de asignada al carbono cuaternario entre los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico (carbono 2). En 158.56 ppm se encuentra la segunda señal asignada al carbono cuaternario presente en el grupo guanidino de la molécula (carbono 11).

La tercera señal se encuentra en 142 ppm correspondientes a los carbonos cuaternarios que unen el anillo de benceno y el anillo de imidazol (carbonos 9 y 8). La cuarta señal se encuentra en 119.14 ppm y se asigna a los carbonos 5 y 6 del anillo de benceno. Finalmente, la última señal se encuentra en 114.72 ppm asignada a los carbonos 4 y 7 del anillo de benceno. Estos resultados se encuentran resumidos en la tabla 8.4.2.

**Tabla 8.4.2.** Datos del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante 2gb en DMSO- $d_6$



# C	2	11	9,8	5,6	4,7
$\delta$ (ppm)	158.87	158.56	142.00	119.14	114.72

A continuación, se analizan los resultados obtenidos para el ligante 2pb. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se obtuvieron 7 señales. La primera de ellas es un singlete que integra para un protón y se encuentra en 13.09 ppm, correspondiente al protón del anillo imidazólico.

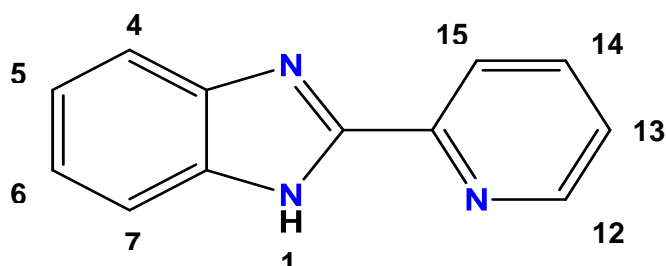
Posteriormente se encuentran 4 señales correspondientes a los protones de la piridina. En 8.73 ppm se encuentre un doble de dobles de dobles ( $J= 4.9, 1.8, 1.0$  Hz) asignada al protón 12 del anillo de piridina debido que este protón tiene como primer vecino el protón 13, como segundo vecino al 14 y como tercer vecino el protón 15, en consecuencia, al tener tres constantes de acoplamiento diferentes esta señal se encuentra desdoblada y como resultado se obtiene un doble de dobles de dobles.

En seguida, en 8.33 se encuentra un doble de triples ( $J= 8.0, 1,1$  Hz) correspondiente al protón 15 de la piridina, debido a que tiene como primer vecino al protón 14 y como segundos vecinos a los protones 13 y 12 de la piridina. Para el protón 14 se encuentra en 8.00 ppm un triple de dobles ( $J=7.7, 1.8$  Hz) dado que

tiene como primeros vecinos a los protones 13 y 15 y como segundo vecino al protón 12 de la piridina. Por último, para el protón 13 se encuentra un doblete en 7.71 ppm ( $J=7.7$  Hz).

Las dos señales restantes corresponden a los protones del anillo del benceno del bencimidazol. La primera señal se encuentra en 7.52 ppm y corresponde a un multiplete asignado a los protones 4 y 7. La segunda señal corresponde a los protones 5 y 6 y se encuentra en 7.23 ppm. Estas señales son multipletes debido a que cabe la posibilidad de que se estén traslapando las señales correspondientes a cada protón, pero dada la cercanía del desplazamiento químico al que se encuentran se observa un multiplete.

**Tabla 8.4.3.** Datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante 2pb en DMSO- $d_6$



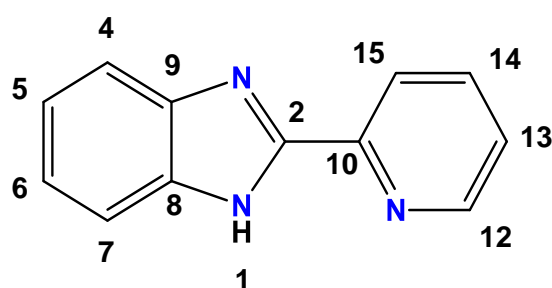
# H	1	12	15	14	13	4,7	5,6
$\delta$ (ppm)	13.09	8.73	8.33	8.00	7.71	7.52	7.23
Multiplicidad	s	ddd	dt	td	d	m	m
Integración	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H

En el espectro de carbono se observan 12 señales correspondientes a los 12 carbonos presentes en la molécula (tabla 8.4.4.). En este espectro, se observa que las señales asignadas para los carbonos cuaternarios son de menor intensidad comparadas con aquellas señales que corresponden a los carbonos terciarios.

Además, los carbonos que se encuentran a mayor desplazamiento químico son aquellos que se encuentran enlazados a heteroátomos ya que estos desprotegen a los átomos de carbono vecinos y por lo tanto se observan a mayores frecuencias.

Tal es el caso de los carbonos 2, 10 y 12, siendo el carbono 2 el que se encuentra a mayor frecuencia por estar enlazado a los dos átomos de nitrógeno del anillo bencimidazólico. Los carbonos 10 y 12 se encuentran enlazados directamente al átomo de nitrógeno de la piridina y por lo tanto son los siguientes carbonos que se encuentran a mayor frecuencia.

**Tabla 8.4.4.** Datos del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante 2pb en DMSO- $d_6$



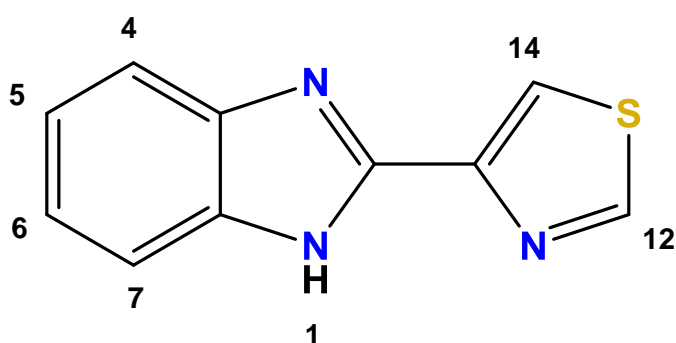
# C	2	12	10	8	14	9
$\delta$ (ppm)	150.70	149.34	148.51	143.85	137.51	134.90
# C	4	5	6	15	13	7
$\delta$ (ppm)	124.68	123.09	121.86	121.38	119.26	112.04

En el caso del ligante 4tb, se obtuvieron 5 señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . A mayor frecuencia se encuentra el protón ácido del anillo imidazólico en 12.98 ppm. En seguida se encuentran las señales correspondientes a los protones del tiazol. En 9.32 ppm ( $J=2.0$  Hz) se observa un doblete asignado al protón 12 debido a que alcanza a acoplarse al protón 14 del mismo anillo. En 8.45 ppm ( $J=2.0$  Hz) se

observa otro doblete correspondiente al protón 14 ya que del mismo modo, este protón alcanza a acoplarse con el protón 12.

Las señales restantes corresponden a los protones del anillo de benceno del bencimidazol. En 7.56 ppm se observa un doblete ( $J=38.8$  Hz) que integra para dos protones asignado a los protones 4 y 7. Por último en 7.20 ppm se encuentra un doble de triples ( $J=7.2, 3.5$  Hz) que corresponde a los protones 5 y 6. En el caso del protón 5, tiene como primeros vecinos a los protones 4 y 6 y como segundo vecino al protón 7. El protón 6, tiene como primeros vecinos a los protones 5 y 7 y como segundo vecino al protón 4, por lo tanto, al tener dos constantes de acoplamiento diferentes la señal que se observa es un doble de triples. El resumen de estos resultados se encuentra en la siguiente tabla.

**Tabla 8.4.5.** Datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante 4tb en DMSO- $d_6$

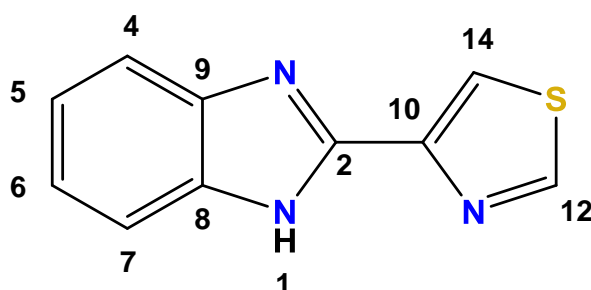


# H	1	12	14	4,7	5,6
$\delta$ (ppm)	12.98	9.32	8.45	7.59	7.20
Multiplicidad	s	d	d	d	t
Integración	1H	1H	1H	2H	2H

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron 10 señales que concuerdan con los 10 átomos de carbono presentes en la molécula. El resumen de los resultados se

encuentra en la tabla 8.4.6. Es importante destacar ciertos puntos. A mayor desplazamiento se encuentra la señal asignada al carbono 12 en 155.75 ppm debido a que está enlazado a dos heteroátomos, el nitrógeno y el azufre presentes en el anillo de tiazol. Del mismo modo que en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante 2pb discutido previamente, las señales asignadas a los carbonos cuaternarios son de menor intensidad comparadas con las señales que corresponden a los carbonos terciarios de la molécula

**Tabla 8.4.6.** Datos del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante 4tb en DMSO- $d_6$



# C	12	2	10	9	8
$\delta$ (ppm)	155.75	147.31	147.22	143.98	134.58
# C	7	4	14	5	6
$\delta$ (ppm)	122.74	122.02	119.61	118.98	112.00

Por último, se obtuvieron los espectros unidimensionales y bidimensionales del ligante bbimpy. La fórmula mínima de este ligante es  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5$ ; sin embargo, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  sólo se observan 5 señales, esto se debe a que es un ligante simétrico y por lo tanto en el espectro se observan la mitad de las señales esperadas. En la figura 8.4.1 se muestra el espectro obtenido para este compuesto.

Al igual que en los espectros de los ligantes antes discutidos, el protón ácido del anillo imidazólico (protón 1) es el que se encuentra a mayor desplazamiento en 12.99 ppm. Esta señal es un singulete que integra para dos protones debido a que en la molécula se tienen dos bencimidazoles.

Posteriormente, en 8.35 ppm se observa un doblete ( $J=7.8$  Hz) que integra para dos protones. En la figura de la tabla 8.4.7 se marcan estos protones como 13 y 13' por ser equivalentes. Esta señal es un doblete debido a que estos protones tienen como vecino próximo al protón 14 y al acoplarse se observa esta señal.

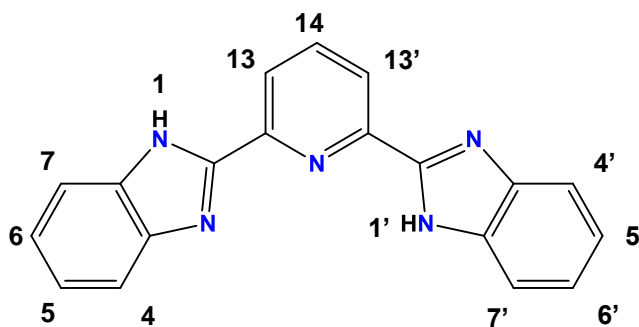
La tercera señal es un doble de dobles ( $J=8.2, 7.3$  Hz) que se encuentra en 8.17 ppm. Esta señal corresponde al protón 14 que se encuentra en el anillo de piridina de la molécula. La multiplicidad que se observa puede explicarse como resultado de dos constantes de acoplamiento diferentes que se presentan al tener como vecinos próximos a los protones 13 y 13' en el mismo anillo.

Las dos señales restantes se asignan a los protones del anillo de benceno del bencimidazol, las cuales se observan a un desplazamiento químico similar a como se observaron en los espectros de los ligantes 2pb y 4tb. Para el conjunto de protones 4, 4', 7 y 7' se tienen dos dobletes ( $J=8.0$  Hz) en 7.76 ppm. Esta multiplicidad se debe a que los protones 4 y 4' tienen como vecinos a los protones 5 y 5' respectivamente. Los protones 7 y 7' tienen como vecinos a los protones 6 y 6' por lo que se observa el doblete. El desplazamiento químico para estos protones es muy similar debido al tautomerismo presente en la molécula y por lo tanto no fue posible diferenciar uno de otro. Para el conjunto de protones 5, 5', 6 y 6' se observan dos tripletes ( $J=6.8$  Hz) en 7.32 ppm. Nuevamente, la multiplicidad observada se

debe a los protones vecinos correspondientes que se acoplan con los protones asignados.

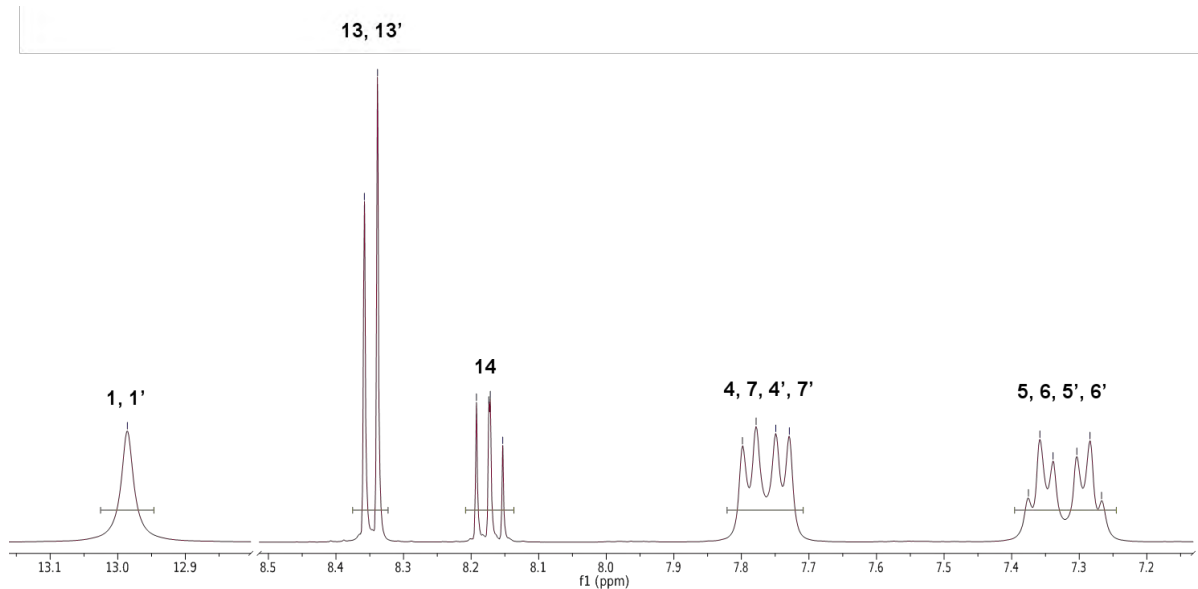
Para llevar a cabo esta asignación, se recurrió al espectro bidimensional COSY, en el cual se observa la correlación homonuclear. En este caso, se obtuvieron los espectros COSY que correlacionan los átomos de hidrógeno. Como se aprecia en la figura 8.4.2, la diagonal cruza a través del espectro lo cual es como si existiera la correlación de los protones con sí mismos, es decir, es la correlación del protón 1 con el protón 1, el protón 4 con el 4 y así sucesivamente. Además de esta correlación, se logra observar la correlación con los protones vecinos. Así pues, se tiene que los protones 5 y 5' se correlacionan con los protones 6 y 6' respectivamente. Del mismo modo, se observa que los protones 4 y 4' se correlacionan con los protones 7 y 7' respectivamente.

**Tabla 8.4.7.** Datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

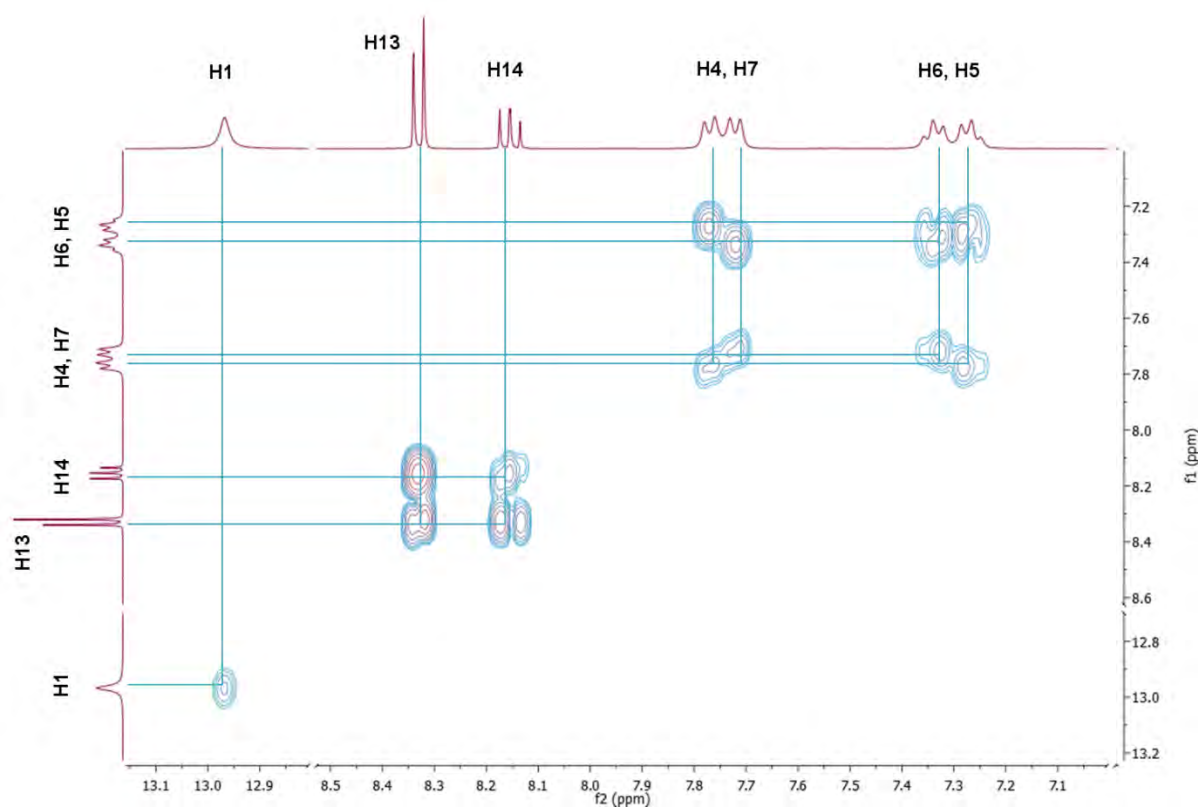


#H	1,1'	13,13'	14	4,7,4',7'	5,6,5',6'
$\delta$ (ppm)	12.99	8.35	8.17	7.76	7.32
Multiplicidad	s	d	dd	dd	dt
Integración	2H	2H	1H	4H	4H





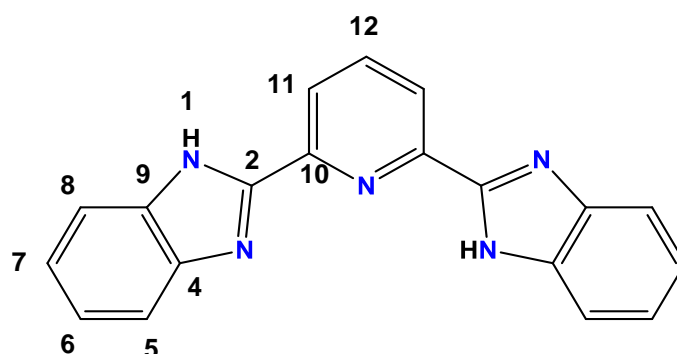
**Figura 8.4.1** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$



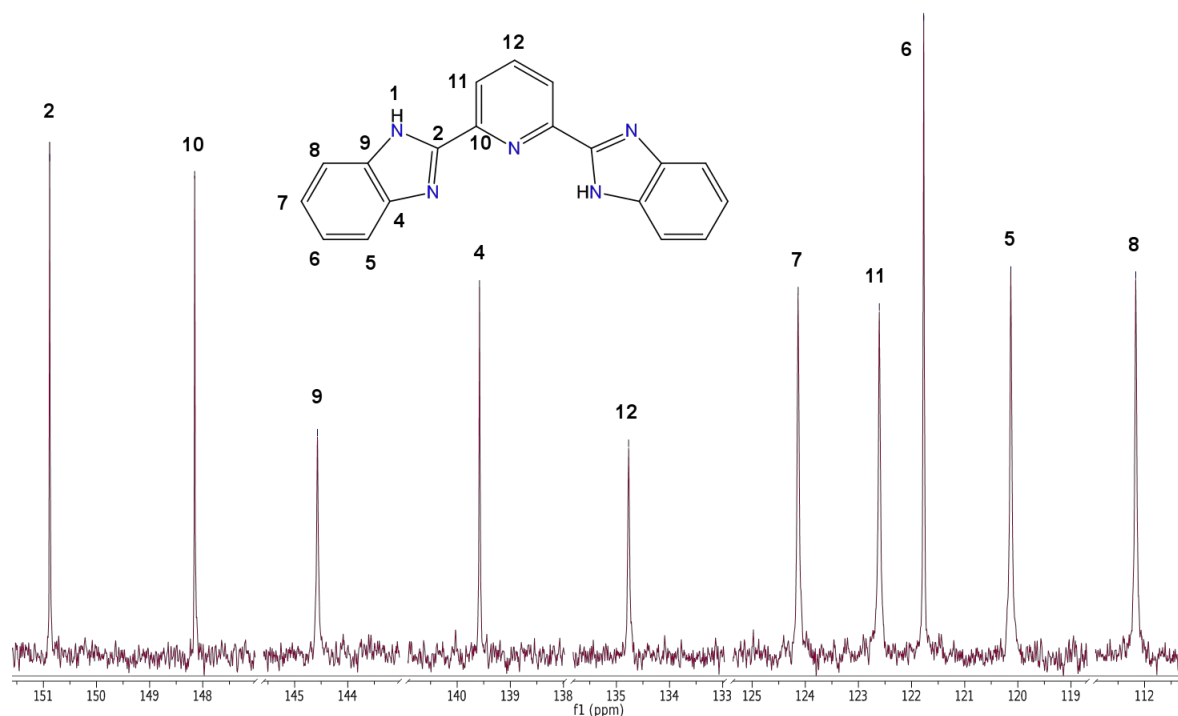
**Figura 8.4.2** Espectro bidimensional COSY del ligante bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

Después de hacer el análisis previo se continúa con el análisis del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . En este espectro se observan 10 señales ya que, como se mencionó antes, la molécula es simétrica y por lo tanto en los espectros se observan la mitad de las señales esperadas. De manera similar a los ligantes anteriores, se asignan las señales que se encuentran a mayor desplazamiento a aquellos átomos de carbono que se encuentran unidos a heteroátomos. En 150.88 ppm se encuentra el carbono 2, que es el carbono que se ubica entre los dos átomos de nitrógeno del anillo imidazólico. En seguida, en 148.15 ppm se encuentra el carbono 10, el cual está enlazado al átomo de nitrógeno del anillo de piridina.

**Tabla 8.4.6.** Datos del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

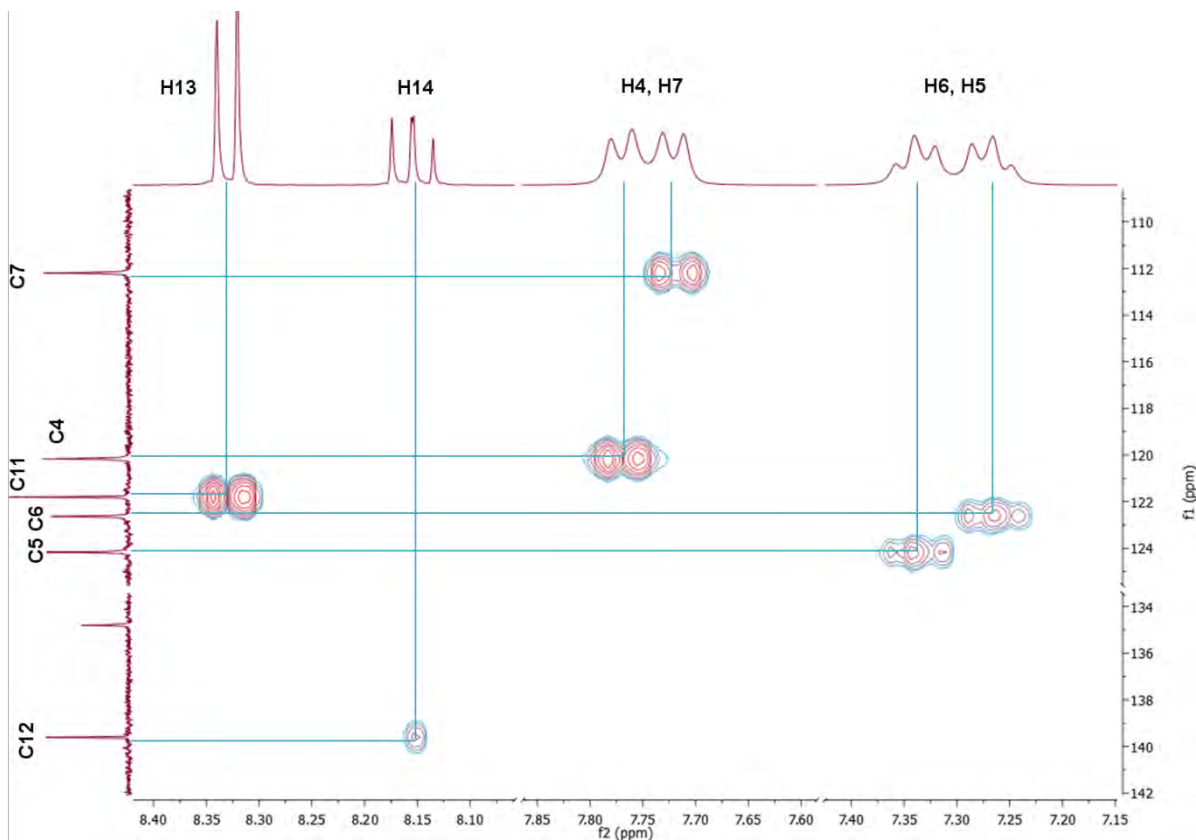


# C	2	10	9	4	12
$\delta$ (ppm)	150.88	148.15	144.57	139.58	134.77
# C	7	11	6	5	8
$\delta$ (ppm)	124.14	122.61	121.77	120.13	112.17



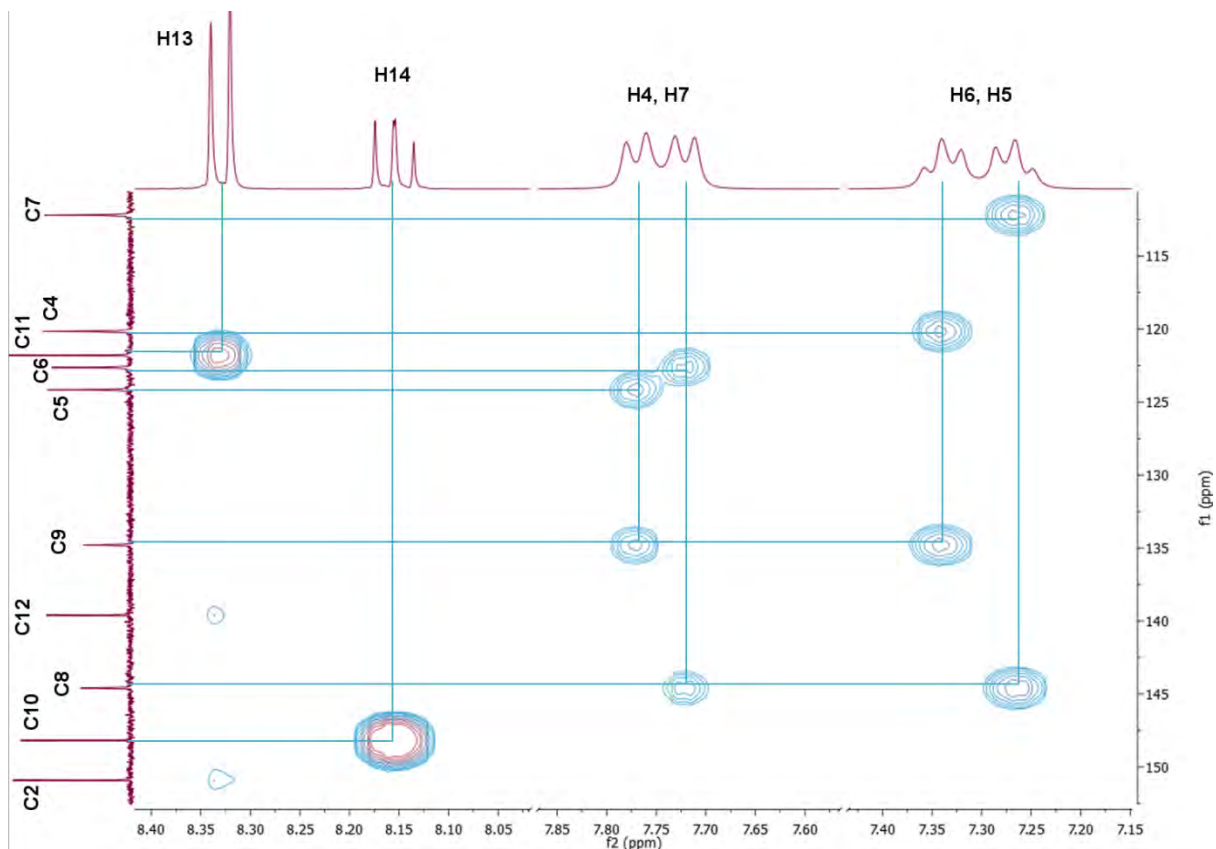
**Figura 8.4.3** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante bbimpy en  $\text{DMSO-d}_6$

Para la asignación de las siguientes señales se recurrieron a los experimentos bidimensionales. En el espectro HSQC se observa la correlación heteronuclear a un enlace de distancia. Con este espectro, se asignó la señal en 139.58 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$  al carbono 4 ya que, como se aprecia en el espectro HSQC, este carbono se correlaciona con el protón 14 de la molécula. La señal en 124.14 ppm corresponde al carbono 7 mientras que la señal en 122.61 ppm corresponde al carbono 11. Nuevamente, las señales de estos carbonos se ven correlacionadas con los protones 5 y 6 respectivamente en el espectro bidimensional. Posteriormente, se observa la correlación del protón 13, por lo que en el espectro de  $^{13}\text{C}$  la señal en 121.77 se asigna al carbono 6. Por último, se aprecia la correlación de los protones 4 y 7, teniendo como resultado que la señal en 120.13 ppm corresponde al carbono 5 y la señal en 112.17 ppm al carbono 8.



**Figura 8.4.4** Espectro HSQC del ligante bbimpy en DMSO-d<sub>6</sub>

Para la asignación de las últimas dos señales fue necesario recurrir al espectro bidimensional HMBC, en el cual se observa la correlación heteronuclear a dos y tres enlaces de distancia. Al igual que en espectro HSQC, se obtuvo la correlación entre <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. Para el carbono 7, se asignó la señal que se encuentra en 124.14 ppm debido a que se aprecia la correlación con los protones 7 y 6 que se encuentran a dos y tres enlaces de distancia respectivamente. Finalmente, la señal en 134.77 ppm se asigna al carbono 12 dado que los protones 4 y 5 se correlacionan con este carbono al estar a dos y tres enlaces de distancia respectivamente.



**Figura 8.4.5** Espectro HMBC del ligante bbimpy en DMSO-d<sub>6</sub>

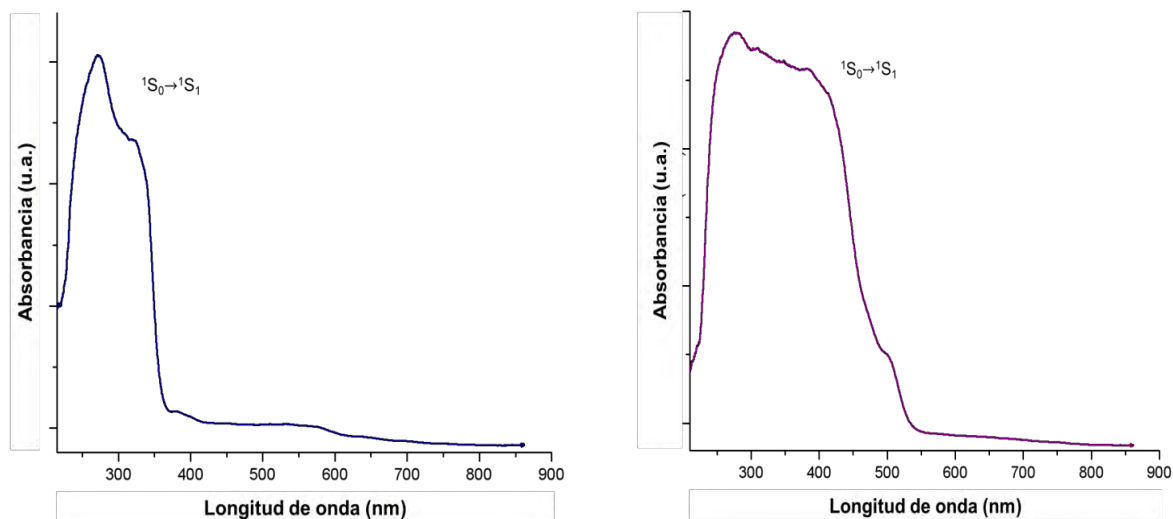
Además de que estas últimas señales pudieron ser asignadas empleando este espectro, también se corrobora que la información que proporciona el espectro HSQC es congruente y por lo tanto la asignación es adecuada. Por ejemplo, se logra observar que el carbono 7 se correlaciona con protón 6, el cual se encuentra a dos enlaces de distancia. Del mismo modo, se observa la correlación del carbono 4 con el protón 5 que está a dos enlaces de distancia. Además, se tiene la correlación del carbono 6 con el protón 7, el carbono 5 con el protón 4 y el carbono 10 con el protón 14, todos ellos ya sea a dos o tres enlaces de distancia.

## 8.5. Espectroscopía de absorción

Se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en estado sólido y en disolución empleando como disolvente DMSO. En primer lugar, se discutirán los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa. En general, en todos los espectros de los ligantes se aprecia la absorción en la región UV, entre 270 y 340 nm. Alrededor de 270 nm se observa un máximo de absorción mientras que alrededor de 320 y 340 nm se observa un hombro en todos los casos. Estos máximos y hombros se atribuyen a las transiciones intraligante de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$  propias de los sistemas aromáticos.

En el caso de los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación, se aprecia el primer máximo de absorción que se observa en los espectros de los respectivos ligantes en la misma zona, alrededor de 270 nm. Sin embargo, a diferencia de los ligantes, estos espectros son notablemente más anchos. Esto se debe a que el  $\text{Pt}^{\text{II}}$  es rico en electrones (configuración electrónica  $d^8$ ), por lo que puede donar densidad electrónica al ligante y éste al ser aromático puede recibirla. Por lo tanto, se puede afirmar que el ensanchamiento de los espectros de los compuestos de coordinación se debe a la transferencia de carga metal – ligante (MLCT).

Además, en los espectros de los compuestos de coordinación con los ligantes 2pb y bbimpy se logra apreciar un pequeño hombro en 500 nm. Esta señal podría ser atribuida a transiciones  $d - d$  propias del centro metálico las cuales, al ser prohibidas por la regla de selección de Laporte, son de menor intensidad. Como ejemplo de los espectros obtenidos, se presentan los espectros del ligante 2pb y su respectivo compuesto de coordinación en la siguiente figura.



**Figura 8.5.1** Espectros electrónicos de UV – Vis – NIR por reflectancia difusa de ligante bbimpy (azul) y compuesto  $[Pt(2gb)Cl_2]$  (morado) a temperatura ambiente

Posteriormente se analizan los espectros electrónicos en disolución. Nuevamente, en los espectros de los ligantes se observan transiciones intraligante de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$  características de los compuestos aromáticos en la región ultravioleta. Sin embargo, para los ligantes 2pb, 4tb y bbimpy el primer máximo de absorción se encuentra entre 303 y 313 nm. Posteriormente se observa un hombro entre 315 y 331 nm.

En el caso del espectro electrónico del ligante 2gb, es posible apreciar cuatro transiciones de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$ . Cabe destacar que todas las transiciones observadas presentan coeficientes de extinción molar del orden de  $10^4$ , por ser transiciones permitidas por las reglas de selección. En la siguiente tabla se muestra un resumen de las bandas presentes en los espectros, así como sus coeficientes de extinción molar.

**Tabla 8.5.2** Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción de los ligantes

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Transición
2gb	260	10705	$\pi^* \leftarrow \pi$
	267	11955	$\pi^* \leftarrow \pi$
	303	29531	$\pi^* \leftarrow \pi$
	313	30371	$\pi^* \leftarrow \pi$
2pb	313	23607	$\pi^* \leftarrow \pi$
	325	18671	$\pi^* \leftarrow \pi$
4tb	303	23356	$\pi^* \leftarrow \pi$
	315	17494	$\pi^* \leftarrow \pi$
bbimpy	312	28433	$\pi^* \leftarrow \pi$
	331	32287	$\pi^* \leftarrow \pi$

En los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación se observa un fenómeno similar a lo observado en los espectros en estado sólido. Nuevamente, a menor longitud de onda se encuentran las transiciones intraligante propias del ligante de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$ , características de los sistemas aromáticos. Además, se observa un ensanchamiento de los espectros dada la transferencia de carga metal – ligante que se presenta. En estos espectros, no fue posible asignar transiciones d – d dado que tienen un coeficiente de extinción molar bajo por ser prohibidas y por lo tanto podrían quedar ocultas entre las transiciones de mayor intensidad y no ser observadas.



**Tabla 8.5.3** Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Transición
[Pt(2gb)Cl <sub>2</sub> ]	261	8336	$\pi^* \leftarrow \pi$
	303	8335	$\pi^* \leftarrow \pi$
[Pt(2pb)Cl <sub>2</sub> ]	260	6289	$\pi^* \leftarrow \pi$
	330	12915	$\pi^* \leftarrow \pi$
	344	13382	$\pi^* \leftarrow \pi$
[Pt(4tb)Cl <sub>2</sub> ]	261	8517	$\pi^* \leftarrow \pi$
	331	15232	$\pi^* \leftarrow \pi$
[Pt <sub>2</sub> (bbimpy) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl]Cl <sub>3</sub>	259	3934	$\pi^* \leftarrow \pi$
	333	9526	$\pi^* \leftarrow \pi$
	371	7676	MLCT
[Pt(bbimpy)Cl]Cl	315	29114	$\pi^* \leftarrow \pi$
	330	30590	$\pi^* \leftarrow \pi$

## 8.6. Espectroscopía de emisión

Finalmente, como parte de la caracterización de los compuestos sintetizados se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente y se compararon con los respectivos ligantes. En este caso, se observó que todos los ligantes presentan un máximo de emisión entre 386 y 578 nm. En la tabla 8.6.1 se muestran los resultados obtenidos para los máximos de emisión y las longitudes de onda a la que fue excitado cada compuesto.

**Tabla 8.6.1.** Longitudes de onda de los máximos de emisión observados y longitudes de onda de excitación para los ligantes

Ligante	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{ex}$ (nm)
2gb	577	330
2pb	508	330
4tb	578	330
bbimpy	386	280

En el caso de los compuestos de coordinación, se encontró que los compuestos con los ligantes 2pb, 4tb y bbimpy son luminiscentes y presentan un máximo de emisión entre 560 y 644 nm, correspondientes para la región amarillo – rojo del espectro visible. En la siguiente tabla, se muestra un resumen de los resultados obtenidos. Como se observa, en todos los casos se tiene el máximo de emisión a mayor longitud de onda debido a la coordinación del platino.

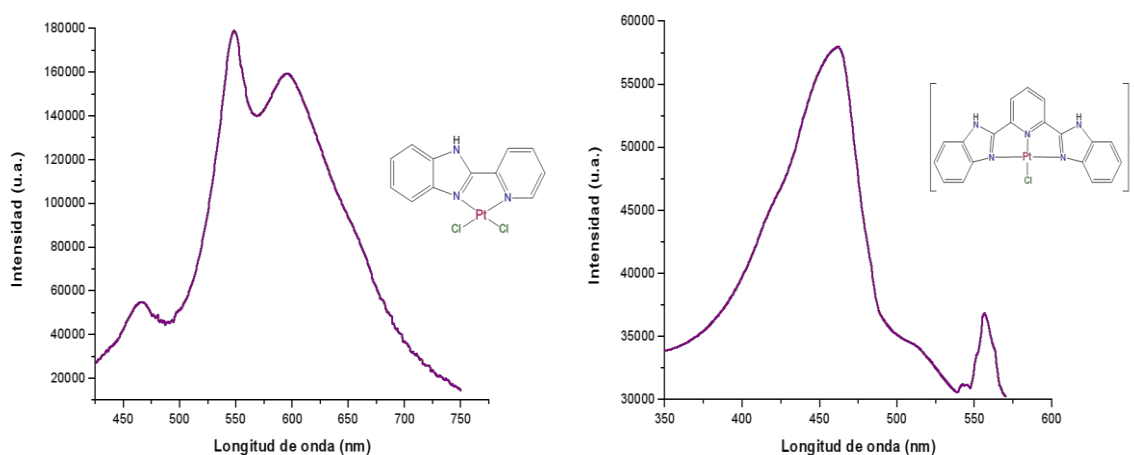
**Tabla 8.6.2.** Longitudes de onda de los máximos de emisión observados y longitudes de onda de excitación para los compuestos de coordinación

Compuesto	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{ex}$ (nm)
[Pt(2pb)Cl <sub>2</sub> ]	547, 593	390
[Pt(4tb)Cl <sub>2</sub> ]	620	394
[Pt <sub>2</sub> (bbimpy) <sub>2</sub> - $\mu$ -Cl]Cl <sub>3</sub>	644	400
[Pt(bbimpy)Cl]Cl	465, 555	295

Por estudios previos, se sabe que la emisión de los compuestos de platino se debe en parte por la presencia de interacciones Pt $\cdots$ Pt, por lo que se podría pensar que en

los compuestos que resultaron ser luminiscentes existen este tipo de interacciones en estado sólido. En contraste, dado que el compuesto de coordinación no fue luminiscente, se podría pensar que no existe la interacción metal – metal y que el apilamiento de las moléculas no sea el adecuado para que esta interacción se presente y en consecuencia la luminiscencia se apague.

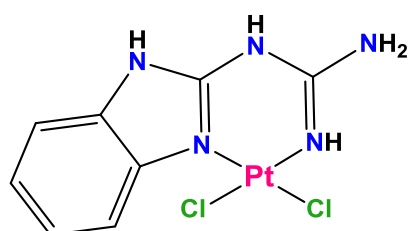
Además, para los compuestos de coordinación con los ligantes 2pb y bbimpy (compuesto amarillo) se observó un fenómeno interesante. Como se muestra en la figura 8.6.1, se logran apreciar dos bandas de emisión. De acuerdo a estudios previos, se sabe que cuando una molécula emite fosforescencia, se puede llegar a observar una segunda banda de emisión de vida larga en el espectro y que puede coincidir con la banda de fluorescencia. A esta segunda banda se le conoce como fluorescencia retardada, la cual se produce cuando la molécula en el estado triplete, desde el que se emite fosforescencia, vuelve al primer estado excitado singlete de nuevo y al regresar al estado basal emite fluorescencia. [3] Dicho lo anterior, es posible que este fenómeno se esté llevando a cabo en estos compuestos y por lo tanto se logran apreciar dos máximos de emisión. Sin embargo, se requeriría medir los tiempos de vida para poder asignar estas transiciones ya sea como fluorescencia o fosforescencia.



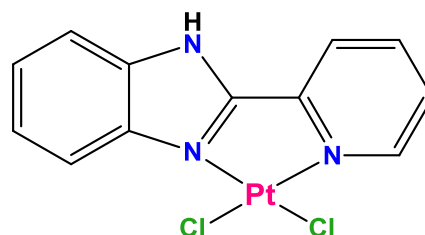
**Figura 8.6.1** Espectros de emisión para compuestos  $[Pt(2pb)Cl_2]$  y  $[Pt(bbimpy)Cl]Cl$  respectivamente

## 9. Estructuras propuestas

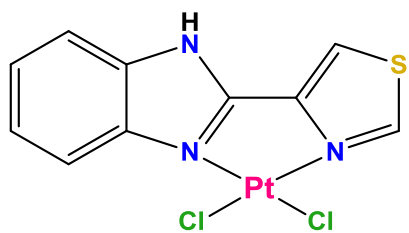
Con base en todos los resultados discutidos, se proponen las siguientes estructuras para los compuestos de coordinación. En todos los casos, los compuestos de coordinación presentan un número de coordinación 4 y una geometría plana cuadrada.



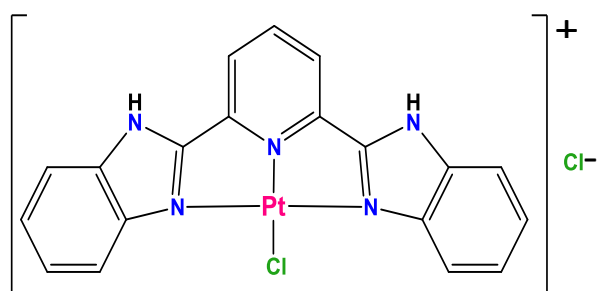
**[Pt(2gb)Cl<sub>2</sub>]**



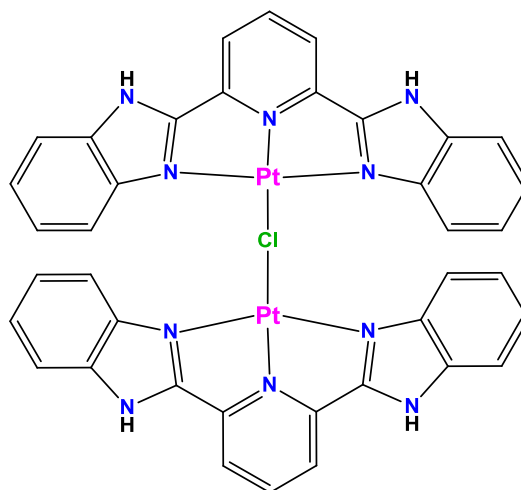
**[Pt(2pb)Cl<sub>2</sub>]**



**[Pt(4tb)Cl<sub>2</sub>]**



**[Pt(bbimpy)Cl]Cl**



**[Pt<sub>2</sub>(bbimpy)<sub>2</sub>-μ-Cl]Cl<sub>3</sub>**

**Figura 9.1** Estructuras propuestas para los compuestos de coordinación sintetizados

## 10. Conclusiones

- Se sintetizaron 5 compuestos de coordinación con los ligantes bencimidazólicos 2gb, 2pb, 4tb y bbimpy. Para cada compuesto se propone un número de coordinación 4 y una geometría plana cuadrada.
- Con el ligante bbimpy se obtuvieron dos compuestos de coordinación que presentan diferente color, rojo y amarillo. De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo lejano, se propone que el compuesto rojo es un compuesto dinuclear que presenta un puente cloro.
- En la comparación de los espectros de infrarrojo, se observa que en todos los casos se presenta un desplazamiento de las bandas representativas del ligante a mayor energía debido a la pérdida del equilibrio tautomérico que presentan los bencimidazoles al coordinarse al centro metálico.
- Con las mediciones de conductividad eléctrica se concluye que los compuestos de coordinación con los ligantes 2gb, 2pb y 4tb no son electrolitos. Sin embargo, los compuestos de coordinación con el ligante bbimpy son electrolitos 1:1, por lo que se propone que el puente cloro presente en el compuesto dinuclear se rompe en disolución.
- En los espectros electrónicos de absorción se encuentran transiciones intraligante en la región ultravioleta mientras que para los compuestos de coordinación se observa un desplazamiento hacia la región visible y un ensanchamiento de las bandas de los espectros debido a la transferencia de carga metal – ligante al llevarse a cabo la coordinación.
- Los compuestos de coordinación con los ligantes 2pb, 4tb y bbimpy presentan propiedades luminiscentes. En los espectros electrónicos de

emisión se observa que los ligandos emiten a menores longitudes de onda que sus respectivos compuestos de coordinación.

- Los espectros de los compuestos [Pt(2pb)Cl<sub>2</sub>] y [Pt(bbimpy)Cl]Cl presentan dos máximos de emisión que se podrían atribuir al fenómeno de fluorescencia retardada.

## 11. Bibliografía

1. A. D. Allen, T. Theophanides. Platinum(II) complexes: Infrared spectra in the 300 – 800 cm<sup>-1</sup> region. *Canadian Journal of Chemistry*, 1964, 42, 1551 – 1554.
2. Abbas Raja Naziruddin, Anzhela Galstyan, Adriana Iordache, Constantin G. Daniliuc, Cristian A. Strassert, Luisa De Cola. Bidentate NHC<sup>+</sup>pyrozoate ligands in luminescent platinum(II) complexes. *Dalton Transactions*, 2015, 44, 8467 – 8477.
3. Alberto Requena Rodríguez, José Zuñiga Román. Espectroscopía. Primera Edición, Ed. Pearson, España, 2004.
4. Alessandro Aliprandi, Christelle M. Croisetu, Matteo Mauro, Luisa De Cola. Chiral Amplification by Self-Assembly of Neutral Luminescent Platinum(II) Complexes. *Chemistry – A European Journal*, 2017, 23, 1 – 6.
5. Alessandro Aliprandi, Damiano Genovese, Matteo Mauro, Luisa De Cola. Recent Advances in Phosphorescent Pt(II) Complexes Featuring Metallophilic Interactions: Properties and Applications. *Chemistry Letters*, 2015, 44, 1152 – 1169.
6. Alexander Tronnier, Alexander Pöthig, Stefan Metz, Gerhard Wagenblast, Ingo Münster, Thomas Strassner. Enlarging the  $\pi$  System of Phosphorescent (C<sup>+</sup>C\*) Cyclometalated Platinum(II) NHC Complexes. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 6346 – 6356.
7. Anthony Yiu-Yan Tam, Daniel Ping-Kuen Tsang, Mei-Yee Chan, Nianyong Zhu, Vivian Wing-Wah Yam. A luminescent cyclometalated platinum(II) complex and its green organic light emitting device with high device performance. *Chemical Communications*, 2011, 47, 3383 – 3385.

8. Anthony Yiu-Yan Tam, Keith Man-Chung Wong, Vivian Wing-Wah Yam. Unusual Luminescence Enhancement of Metallogels of Alkynylplatinum(II) 2,6-Bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine Complexes upon a Gel-to-Sol Phase Transition at Elevated Temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, 6253 – 6260.
9. Biaolin Yin, Felix Niemeyer, J. A. Gareth Williams, Ji Jiang, Abdou Boucekkine, Loïc Toupet, Hubert Le Bozec, Véronique Guerchais. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Cyclometalated 4-Styryl-Functionalized 2-Phenylpyridine Ligands. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 8584 – 8596.
10. Carola Engelter, Alan T. Hutton, David A. Thornton. The Infrared Spectra (500 – 150  $\text{cm}^{-1}$ ) of The Complexes *cis*- and *trans*-  $[\text{Pt}(\text{pyridine})_2\text{X}_2]$  (X = Cl, Br, I, SCN). *Journal of Molecular Structure*, 1978, 44, 23 – 30.
11. Carrie W. Rogers, Michael O. Wolf. Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 341 – 350.
12. Charlotte Po, Anthony Yiu – Yan Tam, Vivian Wing – Wah Yam. Tuning of spectroscopic properties *via* variation of the alkyl chain length: a systematic study of molecular structural changes on self – assembly of amphiphilic sulfonate – pendant platinum(II) bzimpy complexes in aqueous medium. *Chemical Science*, 2014, 5, 2688 – 2695.
13. Daniel C. Harris. Quantitative Chemical Analysis. Octava edición, W. H Freeman and Company, EUA, 2010.
14. Daniela Franco Bodek. Estudio de absorción y emisión en el UV – visible de los compuestos de Pt(II) y Pt(IV) con benzimidazoles. Tesis de Licenciatura, México, D. F., 2009.
15. Dedy Septiadi, Alessandro Aliprandi, Matteo Mauro, Luisa De Cola. Bio-imaging with neutral luminescent Pt(II) complexes showing metal...metal interactions. *RSC Advances*, 2014, 4, 25709 – 25718.
16. Dik-Lung Ma, Victor Pui-Yan Ma, Daniel Shiu-Hin Chan, Ka-Ho Leung, Hong-Zhang He, Chung-Hang Leung. Recent advances in luminescent heavy metal complexes for sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 3087 – 3113.
17. Dileep A. K. Vezzu, Joseph C. Deaton, James S. Jones, Libero Bartolotti, Caleb F. Harris, Alfred P. Marchetti, Marina Kondakova, Robert D. Pike, Shouquan

- Huo. Highly Luminescent Tetradentate Bis-Cyclometalated Platinum Complexes: Design, Synthesis, Structure, Photophysics, and Electroluminescence Application. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49, 5107 – 5119.
18. Dongfang Qiu, Yingchen Guo, Hongwei Wang, Xiaoyu Bao, Yuquan Feng, Qunzeng Huang, Junliang Zeng, Guozeng Qiu. Synthesis, crystal structure, photophysical property and electropolymerization of Pt(II) complexes with carbazole-grafting 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14, 1520 – 1524.
  19. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Principios de análisis instrumental. Sexta edición, CENGAGE Learning, México, 2008.
  20. Elizabeth Suk-Hang Lam, Daniel Ping-Kuen Tsang, Wai Han Lam, Anthony Yiu-Yan Tam, Mei-Yee Chan, Wing-Tak Wong, Vivian Wing-Wah Yam. Luminescent Platinum(II) Complexes of 1,3-Bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)benzene-Type Ligands with Potential Applications in Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry – A European Journal*, 2013, 19, 6385 – 6397.
  21. Eric Turner, Nathan Bakken, Jian Li. Cyclometalated Platinum Complexes with Luminescent Quantum Yields Approaching 100%. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52, 7344 – 7351.
  22. Fatma Gümüş, Öztekin Algül, Gökçen Eren, Hatice Eroğlu, Nuran Diril, Sibel Gür, Aykut Özkul. Synthesis, cytotoxic activity on MCF-7 cell line and mutagenic activity of platinum(II) complexes with 2-substituted benzimidazole ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2003, 38, 473 – 480.
  23. Federico Bergero, Cecilia E. Silvana Alvaro, Norma Sbarbati Nudelman, Susana Ramos de Debiaggi. Hydrogen bonding in aromatic polyamine 2-guanidinobenzimidazole: Study based on density functional theory calculations. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 896, 18 – 24.
  24. Fenghui Liu, Wanzhi Chen, Daqi Wang. Synthesis and characterization of amidate bridged dimeric and oligomeric platinum complexes having short platinum–platinum interactions. *Dalton Transactions*, 2006, 3445 – 3453.
  25. Frank Robinson Hartley. The Chemistry of platinum and palladium: with particular reference to complexes of the elements. Applied Science Publishers LTD, Londres, 1973.
  26. Gorakh S. Yelloi, Jyoti G. Yelloi, Vijaya B. Kenche, Xiang Ming Liu, Kevin J. Barnham, Antonio Donaire, Christoph Janiak, José Ruiz. Synthesis of 2-Pyridyl-



- benzimidazole Iridium(III), Ruthenium(II), and Platinum(II) Complexes. Study of the Activity as Inhibitors of Amyloid- $\beta$  Aggregation and Neurotoxicity Evaluation. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54, 470 – 475.
27. J. A. Gareth Williams, Andrew Beeby, E. Stephen Davies, Julia A. Weinstein, Claire Wilson. An Alternative Route to Highly Luminescent Platinum(II) Complexes: Cyclometalation with N<sup>^C^</sup>N-Coordinating Dipyridylbenzene Ligands. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42, 8609 – 8611.
28. James A. Bailey, Michael G. Hill, Richard E. Marsh, Vincent M. Miskowski, William P. Schaefer, Harry B. Gray. Electronic Spectroscopy of Chloro(terpyridine)platinum(II). *Inorganic Chemistry*, 1995, 34, 4591 – 4599.
29. James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter. Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Cuarta edición, Editorial Oxford, México, 2003.
30. Jorge A. R. Navarro, M. Angustias Romero, Juan M. Salas, Miguel Quirós, Jaouad El Bahraoui, José Molina. Binuclear Platinum(II) Triazolopyrimidine Bridged Complexes. Preparation, Crystal Structure, NMR Spectroscopy, and ab Initio MO Investigation on the Bonding Nature of the Pt(II)···Pt(II) Interaction in the Model Compound {Pt<sub>2</sub>[NHCHN(C(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>))]<sub>4</sub>}. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 7829 – 7835.
31. Joseph R. Lakowics. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Tercera edición, Editorial Springer, EUA, 2006.
32. Justin R. Kumpfer, Stephen D. Taylor, William B. Connick, Stuart J. Rowan. Vapochromic and mechanochromic films from square-planar platinum complexes in polymethacrylates. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 14196 – 14204.
33. Katherine L. Garner, Louise F. Parkes, Jason D. Piper, J. A. Gareth Williams. Luminescent Platinum Complexes with Terdentate Ligands Forming 6-Membered Chelate Rings: Advantageous and Deleterious Effects in N<sup>^N^</sup>N and N<sup>^C^</sup>N-Coordinated Complexes. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49, 476 – 487.
34. Keith Man-Chung Wong, Vivian Wing-Wah Yam. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes—From fundamental studies to sensory functions. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 251, 2477 – 2488.
35. Lisa Murphy, J. A. Gareth Williams. Luminescent Platinum Compounds: From Molecules to OLEDs. Springer, Berlin, 2010, 75 – 111.

36. Marek Z. Wisniewski, Tadeusz Glowiak, Adam Opolski, Joanna Wietrzyk. Synthesis, characterization and antiproliferative activity of the Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) complexes of 2-(4-thiazolyl)benzimidazole (thiabendazole). *Metal Based Drugs*, 2001, 4, 189 – 194.
37. Masako Kato. Luminescent Platinum Complexes Having Sensing Functionalities. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2007, 80, 287 – 294.
38. Matteo Mauro, Alessandro Aliprandi, Dedy Septiadi, Nermin Seda Kehr, Luisa De Cola. When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 4144 – 4166.
39. Nail M. Shavaleev, Zöe R. Bell, Timothy L. Easun, Ramune Rutkaite, Linda Swanson, Michael D. Ward. Complexes of substituted derivatives of 2-(2-pyridyl)benzimidazole with Re(I), Ru(II) and Pt(II): structures, redox and luminescence properties. *Dalton Transactions*, 2004, 3678 – 3688.
40. Namrata Singh, Annamalai Pandurangan, Kavita Rana, Preeti Anand, Arshad Ahmad, Amit Kumar Tiwar. Benzimidazole: A short review of their antimicrobial activities. *International Current Pharmaceutical Journal*, 2012, 1(5), 119 – 127.
41. Nicolas Nédélec, Fernande D. Rochon. Novel mixed-ligands Pt(II) complexes: synthesis, multinuclear magnetic resonance and crystal structures of *cis*- and *trans*-Pt(sulfoxide)(pyrimidine)Cl<sub>2</sub>. *Inorganica Chimica Acta*, 2001, 319, 95 – 108.
42. Oliver J. Stacey, Benjamin D. Ward, Simon J. Coles, Peter N. Horton, Simon J. A. Pope. Chromophore-labelled, luminescent platinum complexes: syntheses, structures, and spectroscopic properties. *Dalton Transactions*, 2016, 45, 10297 – 10307.
43. Peter J. Steel. Heterocyclic Tautomerism. 2 – Guanidinobenzimidazole. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1991, 28, 1817 – 1818.
44. Ping Wang, Chung-Hang Leung, Dik-Lung Ma, Siu-Cheong Yan, Chi-Ming Che. Structure-Based Design of Platinum(II) Complexes as *c-myc* Oncogene Down-Regulators and Luminescent Probes for G-Quadruplex DNA. *Chemistry - A European Journal*, 2010, 16, 6900 – 6911.
45. Qin-De Liu, Wen-Li Jia, Suning Wang. Blue Luminescent 2-(2'-Pyridyl)benzimidazole Derivative Ligands and Their Orange Luminescent Mononuclear and Polynuclear Organoplatinum(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 1332 – 1343.

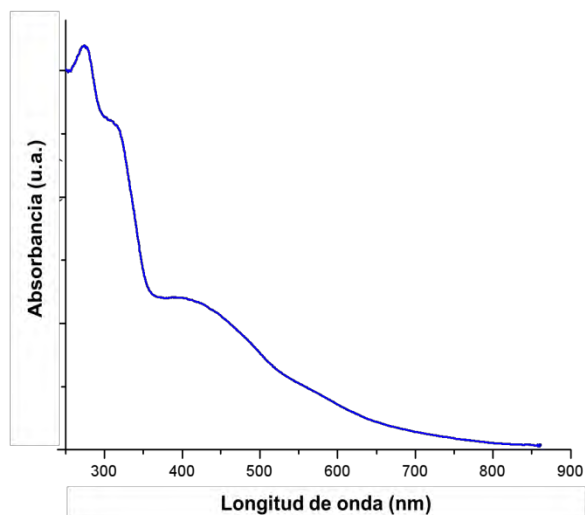
46. R. A. Walton. The infrared spectra of complexes of palladium (II) and platinum (II) halides with methyl and phenyl cyanides. *Spectrochimica Acta*, 1965, 21, 1795 – 1801.
47. R.M. Hernández-García, N. Barba-Behrens, R. Salcedo, G. Höjer. Theoretical study of 2-guanidinobenzimidazole. HF, MP2 and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 637, 55 – 72.
48. Riaan Büchner, Corey T. Cunningham, John S. Field, Raymond J. Haines, David R. McMillin, Grant C. Summerton. Luminescence properties of salts of the [Pt(4'Ph-terpy)Cl]<sup>+</sup> chromophore: crystal structure of the red form of [Pt(4'Ph-terpy)Cl]BF<sub>4</sub> (4'Ph-terpy = 4'-phenyl-2,2': 6',2''-terpyridine). *Dalton Transactions*, 1999, 711 – 717.
49. Robert H. Crabtree, Hugo Torrens. Platinum: Inorganic & Coordination Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2011, 1 – 9.
50. S.E. Castillo-Blum, M. Flores-Alamo, D. Franco-Bodek, G. Hernandez, H. Torrens. Equilibrium mixture from platinum(II) with 4-(1H-benzimidazol-2-yl)-1,3-thiazole (TBZ) and polyfluorobenzothiolates. Molecular structures of [PtCl<sub>2</sub>(TBZ)], [Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)<sub>2</sub>(TBZ)] and [Pt<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>-4)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>-4)<sub>2</sub>(TBZ)<sub>2</sub>]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 45, 44 – 47.
51. Sergey M. Borisov, Ingo Klimant. Efficient metallation in diphenylether – A convenient route to luminescent platinum(II) complexes. *Dyes and Pigments*, 2009, 83, 312 – 316.
52. Sheng-Yuan Chang, Jakka Kavitha, Jui-Yi Hung, Yun Chi, Yi-Ming Cheng, Elise Y. Li, Pi-Tai Chou, Gene-Hsiang Lee, Arthur J. Carty. Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Isoquinolinyl Indazolate Ligands: Synthetic Reaction Pathway and Photophysical Properties. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46, 7064 – 7074.
53. Shu-Mei Yue, Hong-Bin Xu, Jian-Fang Ma, Zhong-Min Su, Yu-He Kan, Heng-Jun Zhang. Design and syntheses of blue luminescent zinc(II) and cadmium(II) complexes with bidentate or tridentate pyridyl-imidazole ligand. *Polyhedron*, 2006, 25, 635 – 644.
54. Shouquan Huo, Jeffrey Carroll, Dileep A. K. Vezzu. Design, Synthesis, and Applications of Highly Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2015, 4, 1210 – 1245.

55. Silvia E. Castillo-Blum, Noráh Barba-Behrens. Coordination chemistry of some biologically active ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 196, 3 – 30.
56. Sonia Huertas, Muriel Hissler, James E. McGarrah, Rene J. Lachicotte, Richard Eisenberg. Syntheses and Structural Characterization of Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Di-*tert*-butylbipyridine and New 1,1-Dithiolate Ligands. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40, 1183 – 1188.
57. Stanley E. Livingstone. The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum. *Pergamon Press*, Great Britain, 1975, 1163 – 1370.
58. Stavros Mylonas, Athanasios Valavanidis, Konstantinos Dimitropoulos, Moschos Polissiou, Asterios S. Tsiftoglou, and Ioannis S. Vizirianakis. Synthesis, Molecular Structure Determination, and Antitumor Activity of Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of 2-substituted Benzimidazole. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1988, 34, 265 – 275.
59. Thomas Engel, Philip Reid. Química Física. Primera edición, Editorial Pearson, España, 2006.
60. Witold Paw, Scott D. Cummings, M. Adrian Mansour, William B. Cennick, David K. Geiger, Richard Eisenberg. Luminescent platinum complexes: tuning and using the excited state. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, 171, 125 – 150.
61. Xiao-Feng He, Christopher M. Vogels, Andreas Decken, Stephen A. Westcott. 2-Thiophen-2-ylbenzothiazole, -benzoxazole, and -benzimidazole platinum complexes. *Canadian Journal of Chemistry*, 2003, 81, 861 – 865.
62. Yogita Bansal, Om Silakar. The therapeutic journey of benzimidazoles: A review. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, 20, 6208 – 6236.

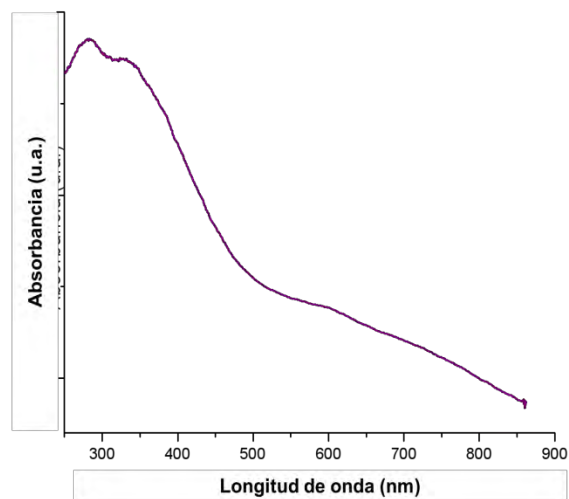
## 12. Anexos

### 12.1. Espectros electrónicos de absorción en estado sólido

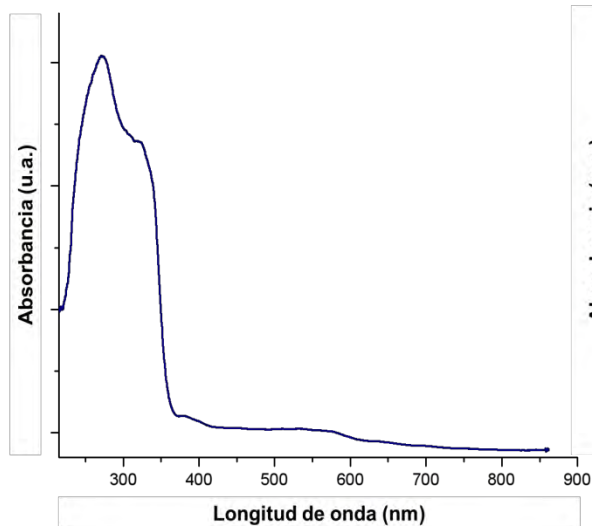
Ligante 2gb



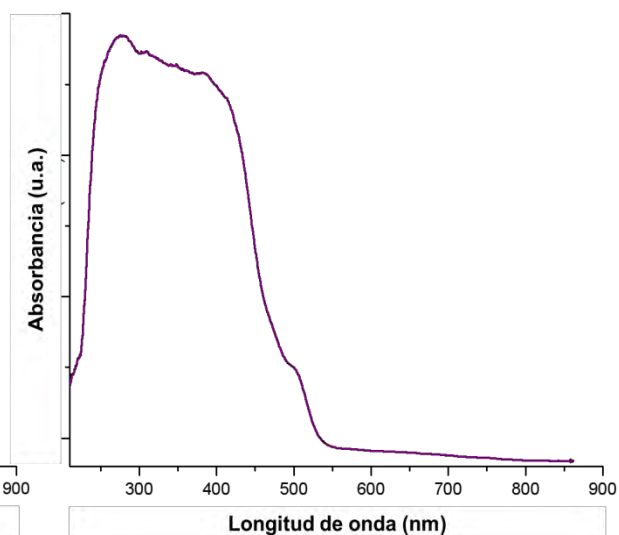
Compuesto [Pt(2gb)Cl<sub>2</sub>]



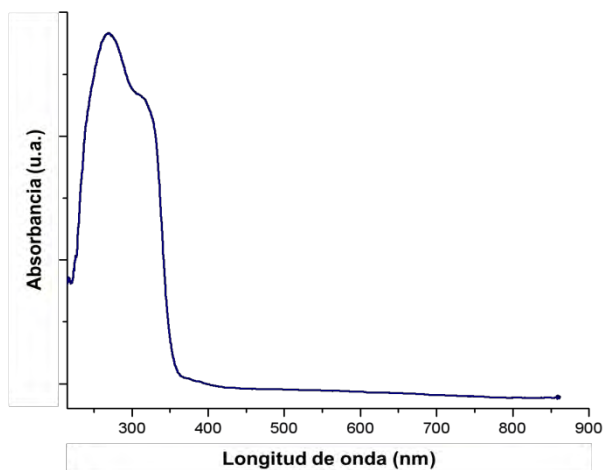
Ligante 2pb



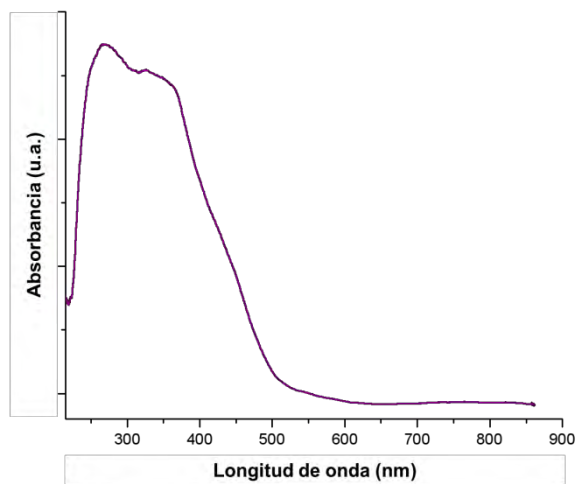
Compuesto [Pt(2pb)Cl<sub>2</sub>]



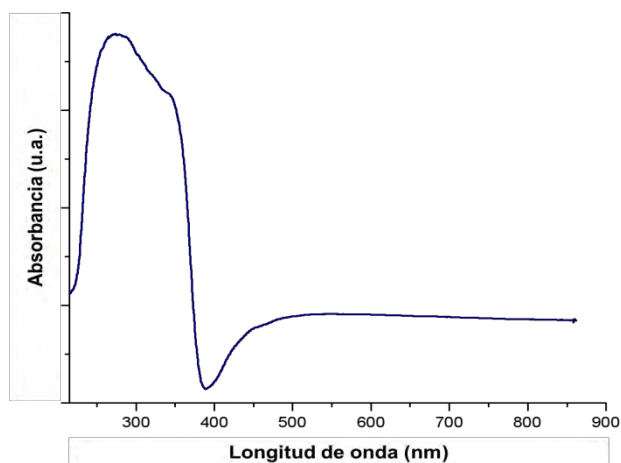
**Ligante 4tb**



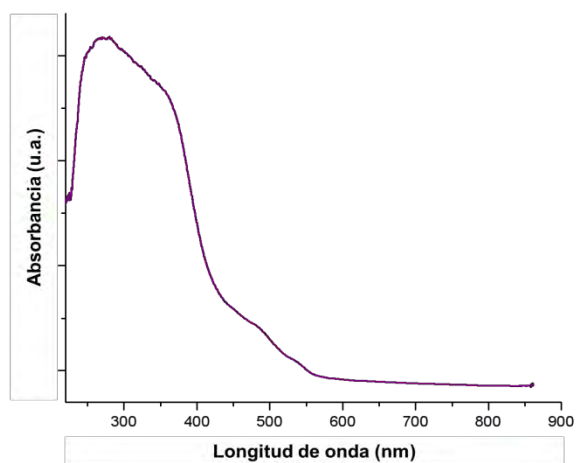
**Compuesto [Pt(4tb)Cl<sub>2</sub>]**



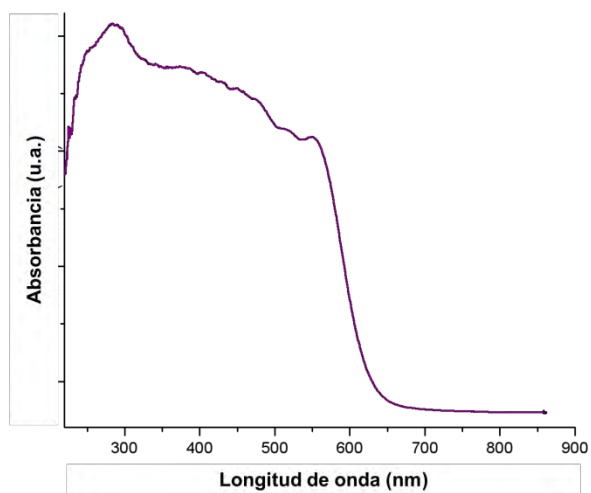
**Ligante bbimpy**



**Compuesto [Pt(bbimpy)Cl]Cl**

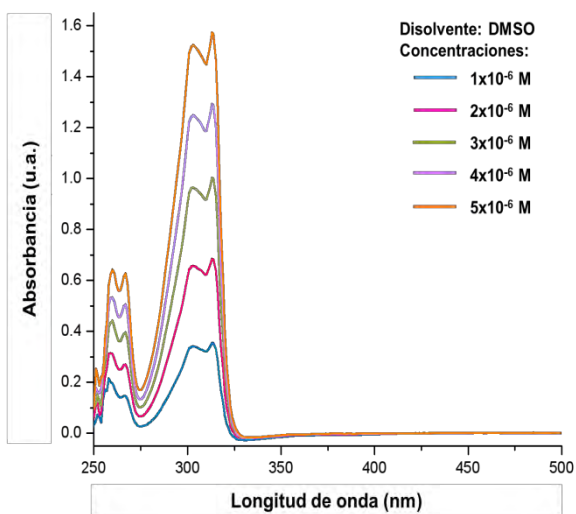


**Compuesto [Pt<sub>2</sub>(bbimpy)<sub>2</sub>-μ-Cl]Cl<sub>3</sub>**

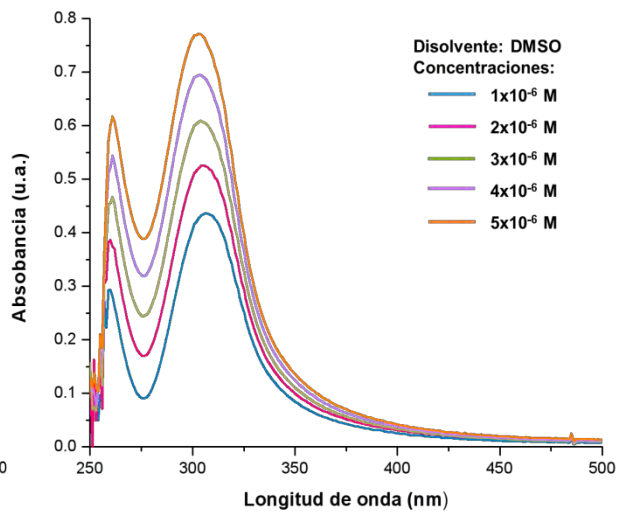


## 12.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución

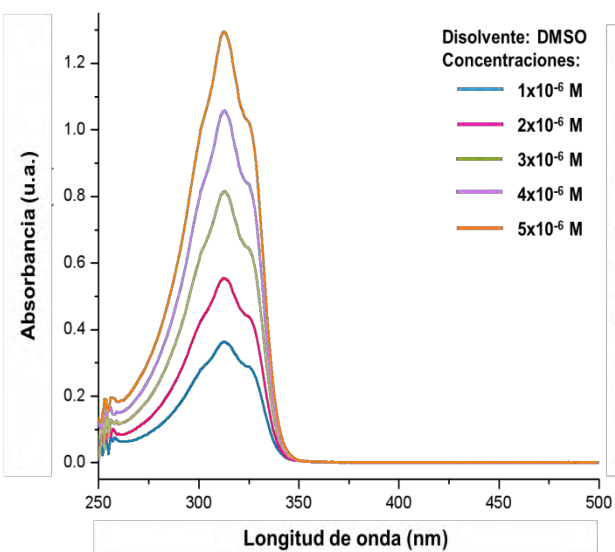
### Ligante 2gb



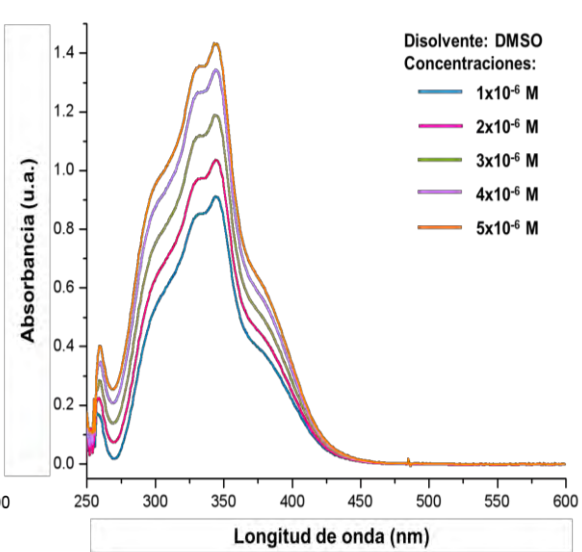
### Compuesto $[Pt(2gb)Cl_2]$



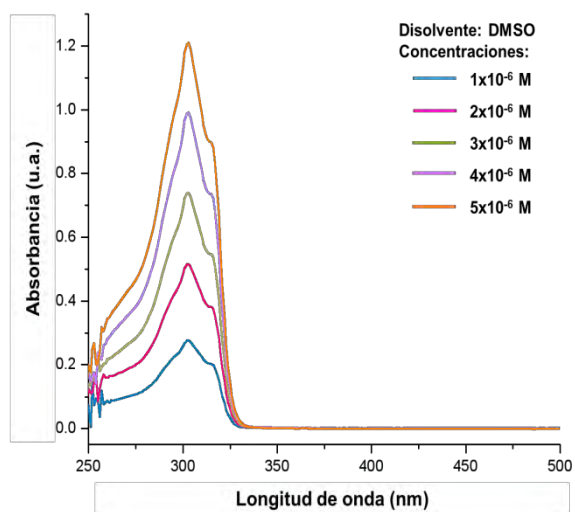
### Ligante 2pb



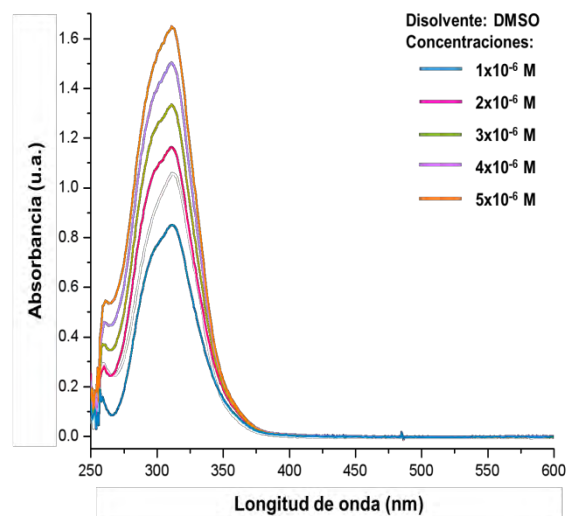
### Compuesto $[Pt(2pb)Cl_2]$



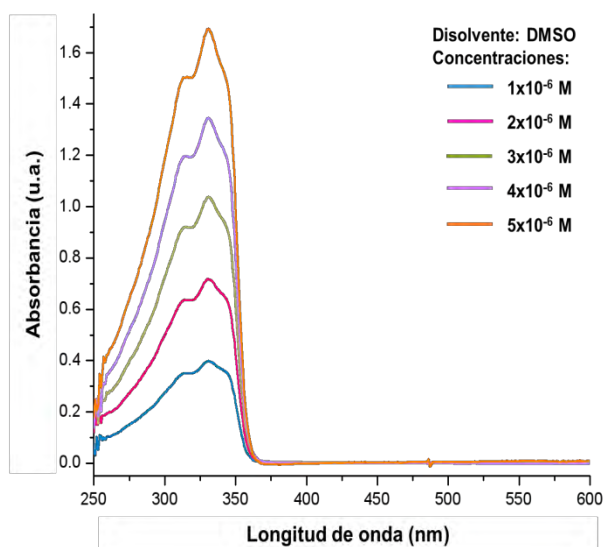
**Ligante 4tb**



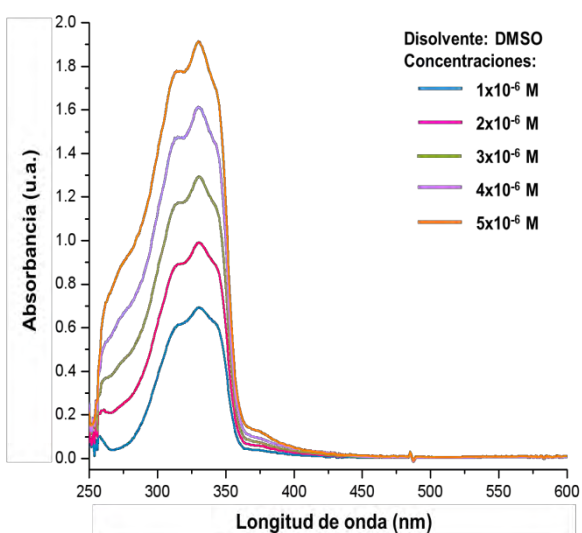
**Compuesto  $[\text{Pt}(4\text{tb})\text{Cl}_2]$**



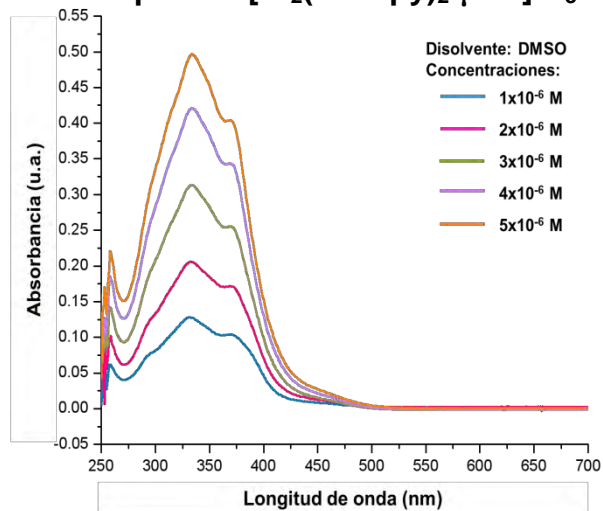
**Ligante bbimpy**



**Compuesto  $[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl}$**



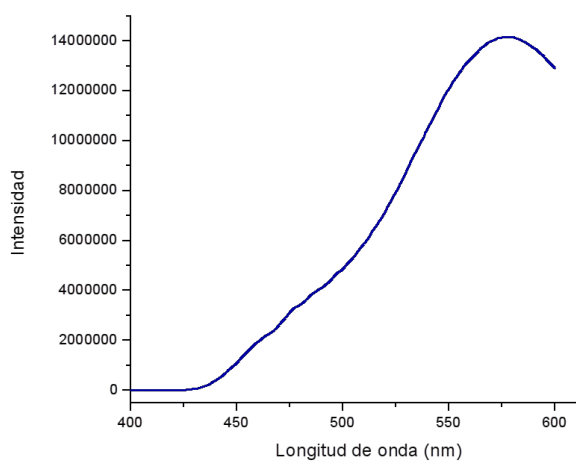
**Compuesto  $[\text{Pt}_2(\text{bbimpy})_2-\mu\text{-Cl}]\text{Cl}_3$**



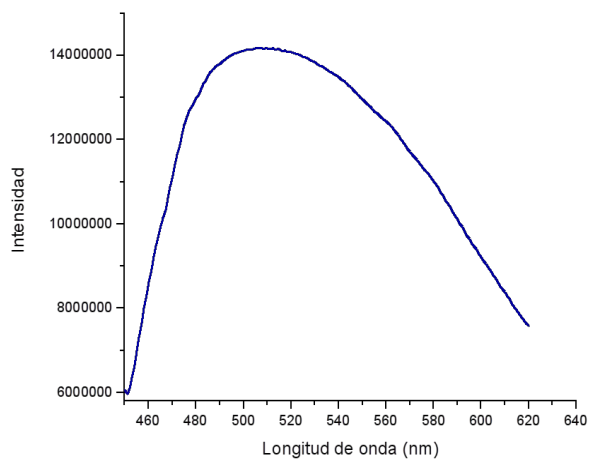


### 12.3. Espectros electrónicos de emisión en estado sólido

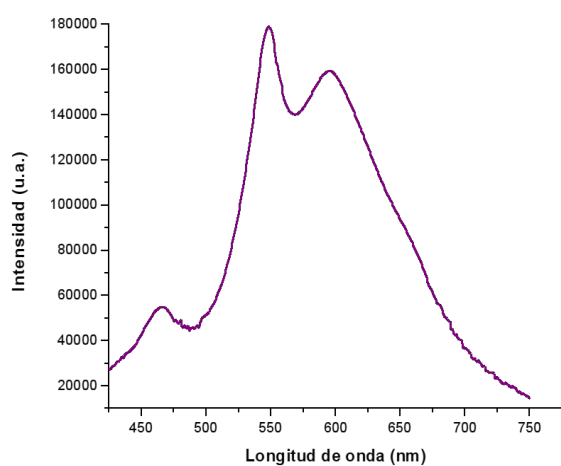
**Ligante 2gb**



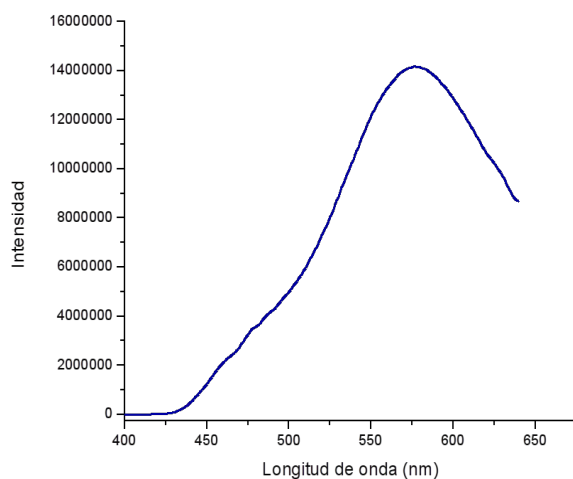
**Ligante 2pb**



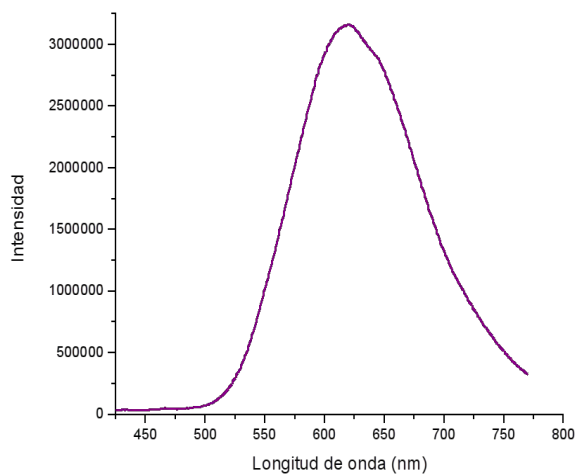
**Compuesto [Pt(2pb)Cl<sub>2</sub>]**



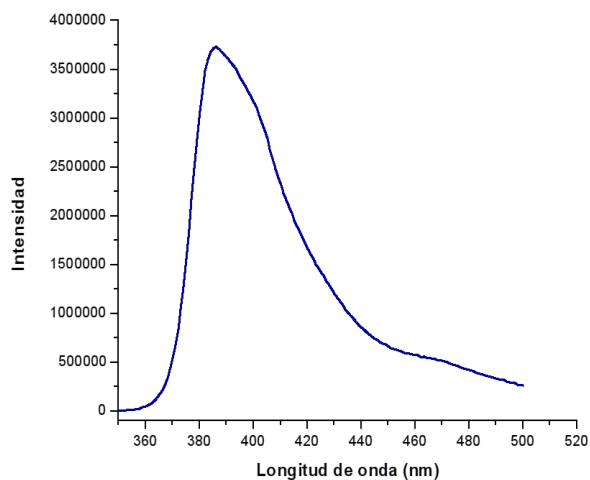
**Ligante 4tb**



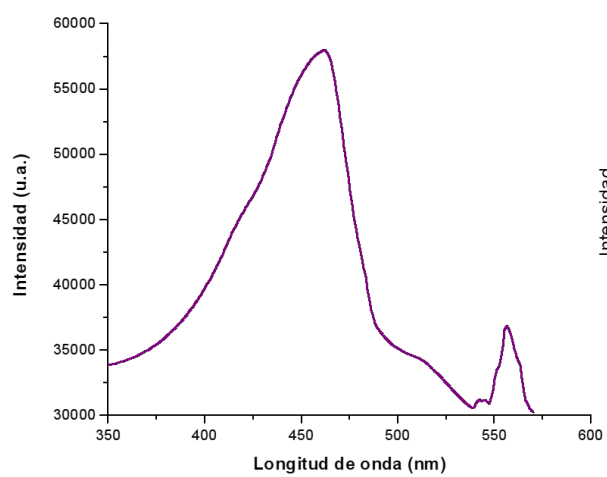
**Compuesto [Pt(4tb)Cl<sub>2</sub>]**



**Ligante bbimpy**



Compuesto  $[\text{Pt}(\text{bbimpy})\text{Cl}]\text{Cl}$



Compuesto  $[\text{Pt}_2(\text{bbimpy})_2-\mu\text{-Cl}]\text{Cl}_3$

