



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis de compuestos ciclotalados de rutenio(II) con ligantes π -extendidos para su evaluación en el reconocimiento de iones

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MIROSLAVA ARRONTE MORALES

RONAN LE LAGADEC
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL, 2022



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis de compuestos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes π -extendidos para su evaluación en el reconocimiento de iones

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MIROSLAVA ARRONTE MORALES



Ciudad de México,

2022

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Dra. Larissa Alexandrova
VOCAL:	Dr. Juventino José García Alejandre
VOCAL:	Dra. María Ortencia González-Díaz
VOCAL:	Dr. Jorge Tiburcio Báez
SECRETARIO:	Dr. David Morales Morales

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Química Inorgánica 2

Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor: Dr. Ronan Le Lagadec

Sustentante: Q. Miroslava Arronte Morales

Agradecimientos

Primeramente, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la máxima casa de estudios en México y mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme brindado los conocimientos académicos y culturales para llegar hasta aquí, por todas las experiencias y alegrías que viví los últimos 11 años. También quiero agradecer al Instituto de Química donde me pude desarrollar como científica.

Al Dr. Ronan Le Lagadec, asesor de este trabajo y de mi tesis de licenciatura, por su guía y apoyo no solo a la realización de este trabajo sino a mi formación en el camino de la ciencia.

A los sinodales: la Dr. Larissa Alexandrova, el Dr. Juventino García Alejandre, la Dra. María Ortencia González Díaz, el Dr. David Morales Morales y el Dr. Jorge Tiburcio Báez por su tiempo brindado para la revisión de este trabajo y por todos los consejos otorgados.

Al posgrado de Ciencias Químicas por el apoyo brindado y al CONACyT por la beca otorgada para poder realizar mis estudios de posgrado (No. Registro Becario:1027686). Al apoyo económico del proyecto brindado por CONACyT A1-S-15068 y por PAPIIT UNAM 207419.

Índice	pagina
Introducción	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1 <i>Compuestos ciclometalados de rutenio(II)</i>	3
1.2 <i>Ligantes π-extendidos</i>	11
1.3 <i>Sensores de iones con rutenio(II) como centro metálico</i>	12
1.3.1 <i>Espectroscopia de fluorescencia y UV-visible aplicado en sensores de iones</i>	16
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	21
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
3.1 <i>Síntesis y caracterización de los ligantes</i>	22
3.1.1 <i>Benzo[h]quinolina-5,6-diona</i>	22
3.1.2 <i>1H-benzo[h]imidazo-(5,6-f)quinolina</i>	24
3.1.3 <i>2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina</i>	27
3.2 <i>Síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados de rutenio(II)</i>	30
3.3 <i>Pruebas ópticas como sensor de iones.</i>	35
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 <i>Reactivos e Instrumentación</i>	55
4.2 <i>Síntesis de los ligantes</i>	56
4.2.1 <i>benzo[h]quinolina-5,6-diona</i>	56
4.2.2 <i>1H-benzo[h]imidazo-(5,6-f)quinolina</i>	56
4.2.3 <i>2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina</i>	57
4.3 <i>Síntesis de los compuestos ciclometalados de rutenio(II)</i>	57
4.3.1 <i>Dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$</i>	57
4.3.2 <i>Compuesto A1</i>	57
4.3.3 <i>Compuesto B1</i>	58
4.4 <i>Pruebas ópticas como sensor de iones</i>	59
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	63
CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS	63
Bibliografía	64
Anexos	67

Abreviaturas

MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
MeCN-d ₃	Acetonitrilo deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
CHCl ₃ -d	Cloroformo deuterado
Acetona-d ₆	Acetona deuterada
Phen	1,10-Fenantrolina
biqH	1H-benzo[<i>h</i>]imidazo-[4,5- <i>f</i>]-quinolina
pbiqH	2-fenil-1H-benzo[<i>h</i>]imidazo-(4,5- <i>f</i>)quinolina
BQD	7,8-benzoquinolina-5,6-diona
IR	Infrarrojo
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
MLCT	Transferencia de carga metal-ligante
UV-Vis	Ultravioleta-visible
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante

Introducción

El presente trabajo es una continuación del proyecto sobre sensores de iones, que realicé en el 2019^[1] para obtener el título de licenciatura en química bajo la supervisión del doctor Ronan Le Lagadec. Se sintetizó un compuesto ciclotmetalado de rutenio(II) ($[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$) para la evaluación de sus propiedades ópticas (absorbancia) y electroquímicas resultantes de la interacción con los aniones cloruro, bromuro, yoduro y cianuro.^[1]

Los sensores de iones han sido estudiados en campos como la química, la nanotecnología, la biotecnología y la medicina debido a las ventajas que presentan frente a otros métodos de análisis cuantitativos. Los sensores de iones funcionan gracias a las interacciones existentes entre el ion con el reconocedor, que en general son del tipo enlace de hidrógeno, por medio de los ligantes o por la coordinación del ion al centro metálico en caso de ser un metaloreceptor. Un sensor ideal debe poseer ciertas características, como sensibilidad, selectividad, linealidad, alta resolución, reproducibilidad, repetibilidad y tiempo de respuesta. Por esta razón, a lo largo de los años se ha invertido mucho esfuerzo en el diseño de receptores para la detección de aniones, debido a las características peculiares de los aniones, como, diferentes tamaños y cargas, y si son especies dependientes del pH.^[2]

Con el fin de ampliar este tema de investigación y debido a que en nuestro grupo de investigación se ha trabajado con compuestos ciclotmetalados del grupo 8 de la tabla periódica (Fe, Ru y Os), se evaluarán las propiedades ópticas (fluorescencia y absorbancia) de los compuestos ciclotmetalados de rutenio(II) presentados en la Figura 1, como metaloreceptores de aniones que son de importancia para la salud y el medio ambiente (F^- , Cl^- , Br^- , I^- y AcO^-). Se aprovechará que existe un protón en la parte del grupo imidazol presente en los ligantes ciclotmetalados para poder hacer interacciones con los aniones vía enlace de hidrógeno similares a como se explica en el trabajo desarrollado por el grupo de Baitalik.^[3]

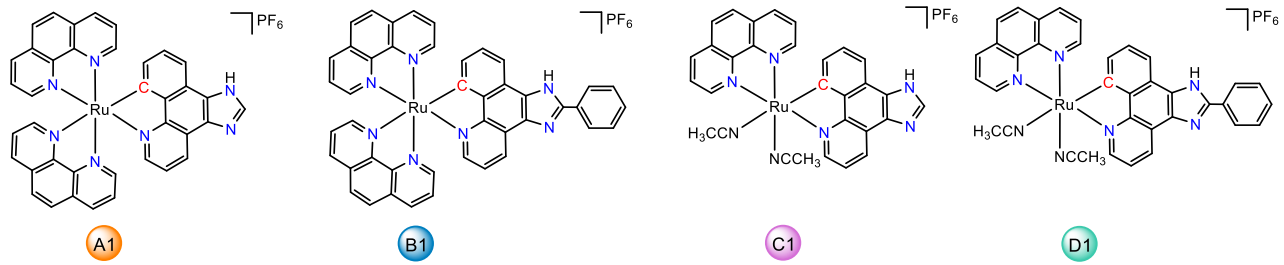


Figura 1. Compuestos ciclometalados de rutenio(II) planeados para evaluar su aplicación como sensor de iones.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Compuestos ciclometalados de rutenio(II)

Se considera un compuesto ciclometalado al sistema conformado por un centro metálico que está enlazado a un heteroátomo donador, como lo son N, O, P, S, Se y As^[5] y a su vez forma un ciclo mediante un enlace σ entre el metal y un átomo de carbono (ver Figura 2).

Las reacciones de ciclometalación generalmente ocurren gracias a la activación de un enlace C-H. Sin embargo, existen ejemplos con activaciones C-C, C-O y hasta C-Si.^[5]

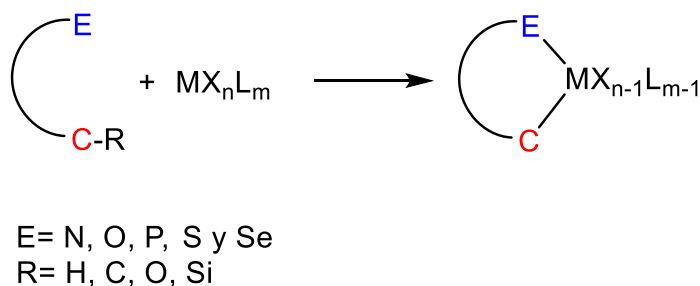
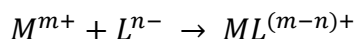


Figura 2. Esquema general de los compuestos ciclometalados.

La activación del enlace C-H puede ocurrir por diferentes mecanismos, entre los cuales destacan: adición oxidativa (ver figura 3), sustitución electrofílica (ver figura 4), metátesis de enlace σ (ver figuras 6 y 7) y transmetalación (ver figura 7). Las reacciones de ciclometalación, se desarrollan con facilidad debido a que la activación del enlace C-H está favorecido por el efecto quelato.^[6]

El efecto quelato hace que los complejos polidentados sean termodinámicamente más estables que sus homólogos monodentados. La definición de este efecto puede abarcarse en términos termodinámicos y para esto hay que recordar que la estabilidad de los compuestos suele definirse por la constante de equilibrio K y esta a su vez se relaciona con la entropía y entalpía del sistema.

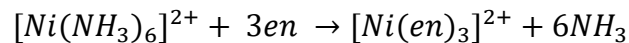


$$K = \frac{[ML^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][L^{n-}]}$$

En términos entálpicos y entrópicos, tenemos que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El efecto quelato es el aumento de estabilidad de un sistema que contiene ligantes quelatos, en comparación con la estabilidad de un sistema lo más parecido, pero sin o muy pocos ligantes quelato.^[7] Considérese, como ejemplo, la siguiente reacción:



En el sistema $[Ni(en)_3]^{2+}$ (en = etilendiamina) se forman tres anillos quelato, es 10^{10} veces más estable que el sistema $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. En términos de entalpía y entropía se tiene que el enlace del amoníaco (NH_3) y la etilendiamina es muy semejante, por lo que ΔH es cercano a cero. Sin embargo, hay un aumento neto del número de moléculas sin enlaces, es decir, son necesarias solo 3 moléculas de etilendiamina para desplazar a seis amoníacos y esto provoca un aumento en la entropía del sistema.^[7]

El efecto quelato es relevante para los anillos de cinco miembros porque se forma fácilmente un ciclo con una energía de tensión angular baja, permitiendo que el átomo de metal central se una tanto al heteroátomo donador como al átomo de carbono.^[6]

Habiendo establecido una definición para efecto quelato, se puede pasar a explicar las reacciones de ciclometalación anteriormente presentadas. Para una reacción del tipo adición oxidativa, el complejo metálico debe tener un orbital molecular σ -vacío y un orbital de alta energía que contenga el par de electrones que será transferido a un orbital σ^* perteneciente al enlace C-H durante la reacción de adición oxidativa.^[8] Cuando el enlace C-H interacciona con el centro metálico, da lugar al rompimiento de dicho enlace y en consecuencia se forman dos nuevos enlaces: M-C y M-H. A su vez el estado de oxidación del metal aumenta en dos unidades. El nuevo enlace M-H puede permanecer, formando un hidruro metálico o puede eliminarse por medio de una eliminación reductora posterior a la reacción de ciclometalación.

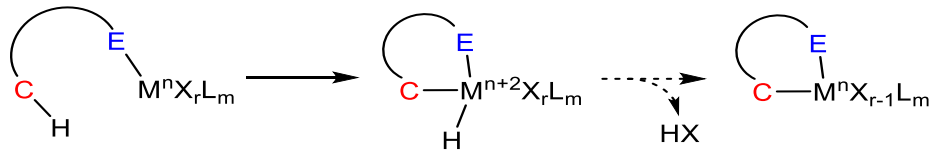


Figura 3. Reacción de ciclometalación vía adición oxidativa.

Cuando se considera un mecanismo electrofílico, el hidruro metálico no se forma por lo que el estado de oxidación del metal no cambia. Generalmente la activación del enlace electrofílico se observa con metales de transición tardía pobres en electrones con sistemas aromáticos.

Si se tiene un enlace $C_{arilo}-H$ y se quiere activar este enlace por medio un metal de transición, como el paladio(II) que es conocido por su carácter electrofílico, similar a una sustitución electrofílica aromática. Se ha observado una aceleración en la activación del enlace C-H del arilo con metales de transición tras la inserción de sustituyentes donadores de electrones en el anillo aromático (figura 4).^[5]

En el modelo orgánico de esta reacción se forman intermediarios clave, como un complejo π y posteriormente un complejo σ (intermediario arenio).^[5] Albrecht y colaboradores, observaron un intermediario del complejo σ con la formación de un definido ciclometalado tipo pinza NCN con platino(II) como centro metálico.^[9] Para poder desplazar el equilibrio hacia los productos, en este mecanismo, es necesario agregar una base para neutralizar el ácido formado en el ultimo paso de la ciclometalación.

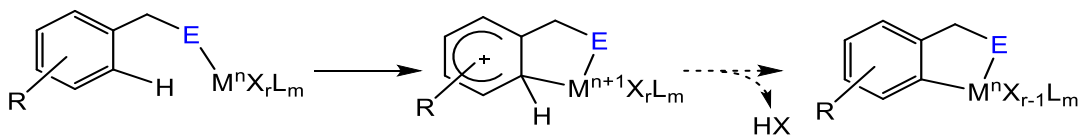


Figura 4. Reacción de ciclometalación vía sustitución electrofílica.

Otro tipo de mecanismo que se utiliza comúnmente cuando se trata de un metal, generalmente de la primera serie de transición, con pobre densidad electrónica y altos estados de oxidación, es la metátesis de enlace σ . Consiste en la coordinación de un heteroátomo donador

al centro metálico para formar un estado de transición de 4 miembros (α -figura 5) para que el equilibrio se desplace hacia la formación del hidrocarburo correspondiente y la formación del enlace σ C-Metal.^[5]

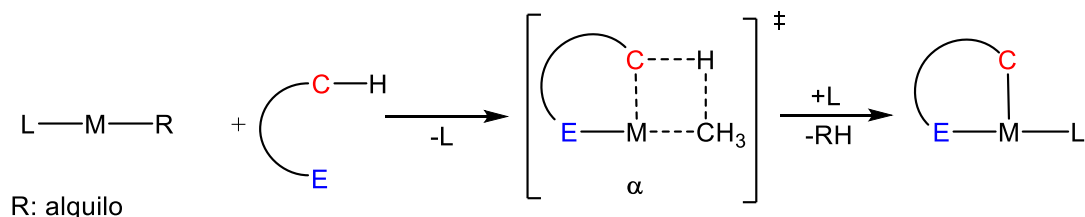


Figura 5. Reacción de ciclometalación vía metátesis de enlace σ .

Además, se ha propuesto una variación del mecanismo de esta reacción para metales con una alta densidad electrónica. En este mecanismo la densidad electrónica del metal ayuda a estabilizar el estado de transición formado (β -figura 6). A este mecanismo se le ha llamado por sus siglas en inglés σ -CAM (metátesis asistida por complejo σ).^[5]

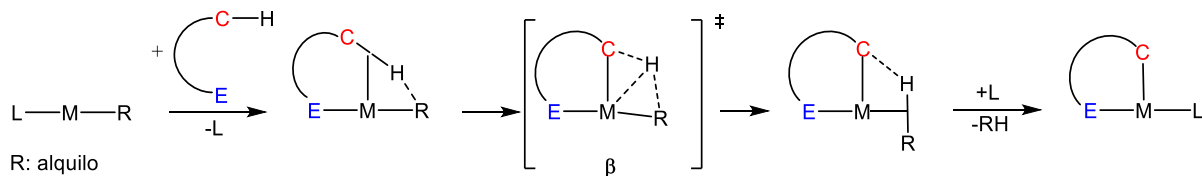


Figura 6. Reacción de ciclometalación vía metátesis asistida por complejo σ .

Por último, la reacción por transmetalación ocurre con la activación del enlace C-M', donde M' puede ser Li, Mg, Sn, B, Ag, Au, Zn, y Hg.^[5] En esta reacción un complejo metálico reacciona con otro y el resultado general es la redistribución de los ligantes alrededor de dos centros metálicos (figura 7).

La transmetalación en compuestos ciclometalados se desarrolló para complejos de rutenio y osmio, sin embargo, se ha empleado para la síntesis de especies de hierro(II).^[10]

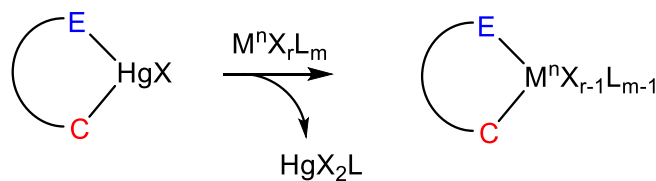


Figura 7. Reacción de ciclometalación vía transmetalación.

Los compuestos ciclometalados ha sido principalmente estudiado con los metales de la segunda y tercera serie de transición pertenecientes a los grupos 8, 9 y 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt). Sin embargo, las reacciones de ciclometalación ocurren con la mayoría de los metales de transición.^[5]

Las aplicaciones de los metalaciclos son variadas. Se utilizan en el área de catálisis, como agentes anticancerosos, en el área de desarrollo de materiales, como reconocedores en sensores, dispositivos fotofísicos en OLED's y como almacenadores de luz y transferencia de energía en celdas fotovoltaicas.^[5]

En el caso específico de los compuestos ciclometalados de rutenio(II), encontramos que sus características fisicoquímicas incluyen: (a) un desplazamiento catódico de los potenciales electroquímicos correspondientes a varios pares redox del metal, (b) un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción UV/Vis correspondientes a las transiciones MLCT, y (c) valiosas propiedades de luminiscencia.^[11] Por este motivo, estos complejos han sido estudiados para diversas aplicaciones. A continuación, se mostrarán algunos ejemplos.

Se han utilizado compuestos ciclometalados de rutenio como colorantes de alta eficiencia para la aplicación en CSSC (celdas solares sensibilizadas por colorantes de alta eficiencia), como los mostrados en la figura 8. Estos compuestos fueron sintetizados por Peña y colaboradores con el fin de mostrar la diferencias de las propiedades fotofísicas de los compuestos ciclometalados de rutenio(II) en comparación con sus análogos de coordinación.^[12] Principalmente en éstos compuestos de rutenio(II) con el ligante phpyH (2-fenilpiridina) se observa una reducción en la energía del estado ³MLCT (transferencia de carga metal-ligante) por debajo de los análogos

compuestos coordinados, lo cual influye en el tiempo de vida del estado excitado, llegando a un valor de 25-45 ps.^[12]

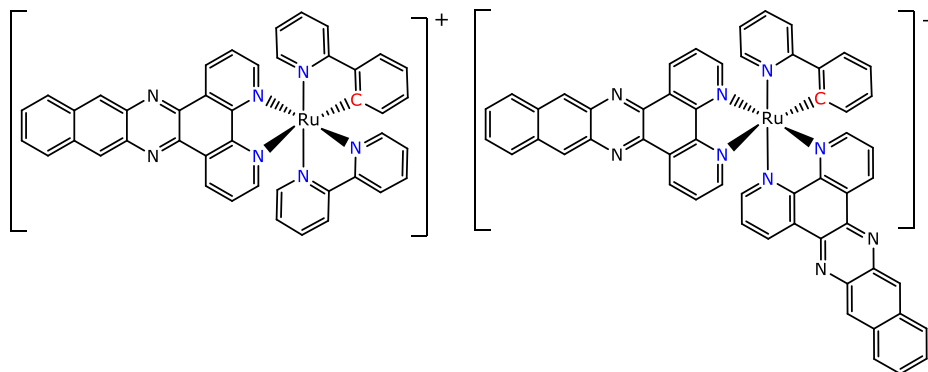


Figura 8. Compuestos ciclometalados de rutenio(II) sintetizados por Peña.^[12]

Los compuestos ciclometalados de rutenio son particularmente eficientes en catálisis para reacciones de hidrogenación, ya sea por H₂ o por transferencia de hidruros^[11]; siendo, la transferencia de hidrógeno para reducción de cetona, la reacción más estudiada con rutenociclos.^[13] El grupo de Baratta es uno de los más activos en aplicaciones catalíticas de algunos compuestos ciclometalados de rutenio. Por ejemplo, en el 2004 sintetizaron el compuesto **γ**, que es altamente activo para la reducción de una variedad de aril, alquil, diaril y dialquil cetonas logrando TOF al 50% de conversión (TOF₅₀) de hasta 63,000 h⁻¹ y TON de 1,980 (ver figura 9).^{[13],[14]}

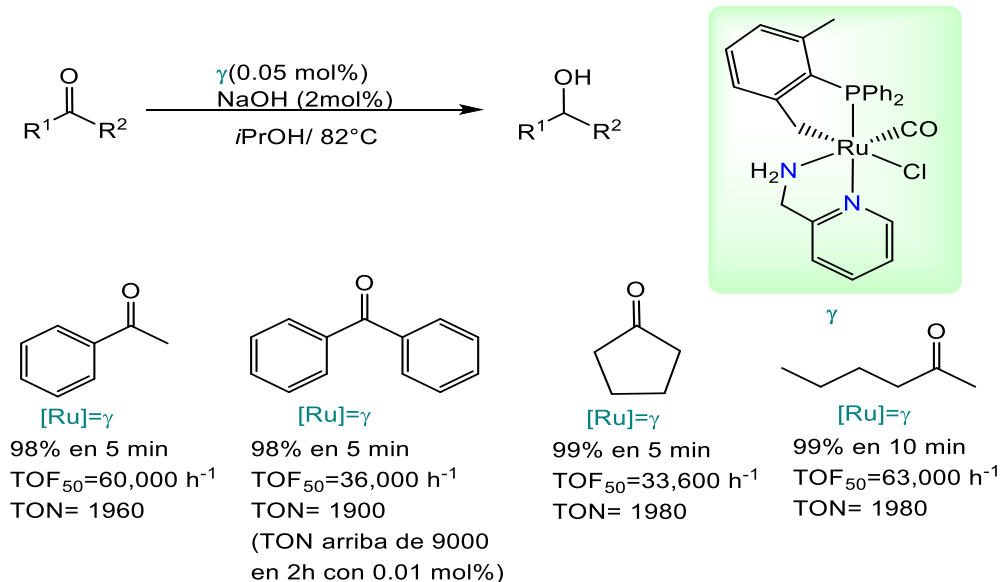


Figura 9. Reacción de reducción de cetonas donde se utiliza el catalizador (γ) sintetizado por el grupo de Baratta.^[14]

En el ámbito de la salud, encontramos varios ejemplos de la utilización de compuestos ciclometalados de rutenio como agentes anticancerosos. El grupo de investigación del doctor Le Lagadec, en el 2016, publicó un estudio en donde se comparaban las propiedades citotóxicas de un compuesto ciclometalado (**2**) con fenilpiridina y su análogo de coordinación (**1**) con bipyridina (ver figura 10), llegando a la conclusión que la citotoxicidad en células de cáncer gástrico y de colon, inducida por **2** es significativamente mayor en comparación con **1**.^[15] Posteriormente, en el 2020, publicó la síntesis de una serie de compuestos ciclometalados polipiridínicos (ver figura 11) altamente citotóxicos ($IC_{50} < 1\mu M$) en dos líneas celulares de cáncer gástrico (AGS, KATO III) que son resistentes al cisplatino ($IC_{50} > 25\mu M$). A su vez comparan la actividad citotóxica de los complejos en células que se mantuvieron siempre en la oscuridad con células que fueron iluminadas con luz blanca durante 1 h. Los resultados se muestran en la figura 11. Sin embargo, en el caso de las células irradiadas el IC_{50} disminuye y se correlaciona con cambios morfológicos en las células característicos de la muerte celular.^[4]

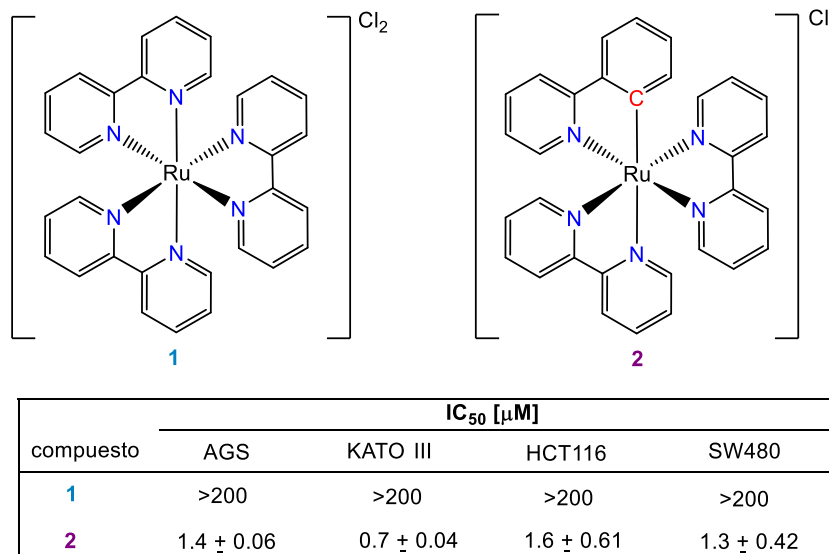


Figura 10. Compuestos de coordinación (**1**) y ciclometalado (**2**) y su actividad citotóxica IC₅₀ en líneas celulares de cáncer gástrico (AGS, KATO III) y de colón (HCT116, SW480).^[15]

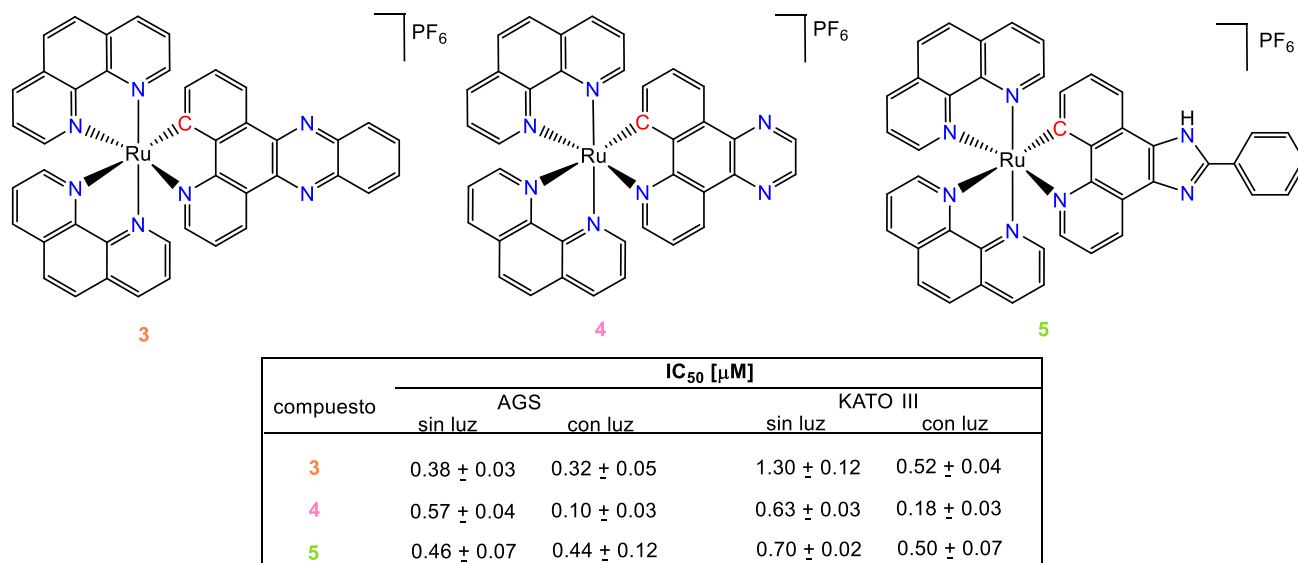


Figura 11. Compuestos ciclometalados de rutenio(II) y su actividad citotóxica IC₅₀ en líneas celulares de cáncer gástrico (AGS y KATO III), con y sin irradiación de luz.^[4]

1.2 Ligantes π -extendidos

Un compuesto π -extendido está formado por varios fragmentos insaturados conjugados, ya sea de forma abierta como los etilenos o alilos o de forma cíclica como fenilos, ciclopentadienilos y derivados. Al final se tiene un sistema con electrones π que están conjugados y se extiende a través del ligante conforme aumenta el sistema aromático.^[16]

Los ligantes π -extendidos unidos a un centro metálico se han estudiado principalmente para aplicaciones biológicas basadas en su interacción con el ADN por medio de la intercalación.^[17] Estos ligantes también tienen la capacidad de actuar como fotosensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC).^[18] Se ha estudiado especialmente los ligantes π -extendidos derivados de la fenazina unidos a rutenio(II) que forman un sistema donador-aceptor capaz de producir estados excitados de transferencia de carga de larga duración tal y como se ha visto en los estudios del grupo de investigación de Pryce.^[18] También el grupo de McFarland, se ha dedicado a la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación^[19] y organometálicos de rutenio(II) para su aplicación fotobiológica, como la obtención de agentes citotóxicos en células humanas cancerosas por medio de terapia fotodinámica (PDT), fotoquimioterapia (PCT) y como unidades de fotocaptura para la administración precisa de inhibidores enzimáticos^[20] (ver Figura 12).

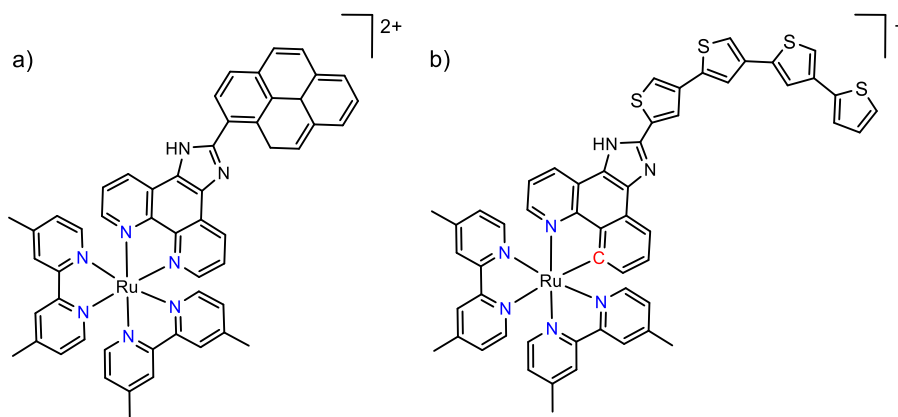


Figura 12. Compuestos con ligantes π -extendidos de a) coordinación^[19], b) organometálico^[20]; sintetizados por el grupo de McFarland por sus posibles aplicaciones fotobiológicas.

1.3 Sensores de iones con rutenio(II) como centro metálico

Un sensor está formado por un reconocedor que puede ser una especie química o una biológica, la cual es la encargada de identificar, de manera selectiva, a un analito y un transductor que se encarga de procesar la información química recibida por el reconocedor. La información química recibida puede ser de carácter electroquímico u óptico (absorbancia o fluorescencia) y el transductor se encarga de transformarla en una señal analítica para la cuantificación o el análisis cualitativo del analito. El reconocedor es el corazón de un sistema de medición (Ver figura 13).^[21]

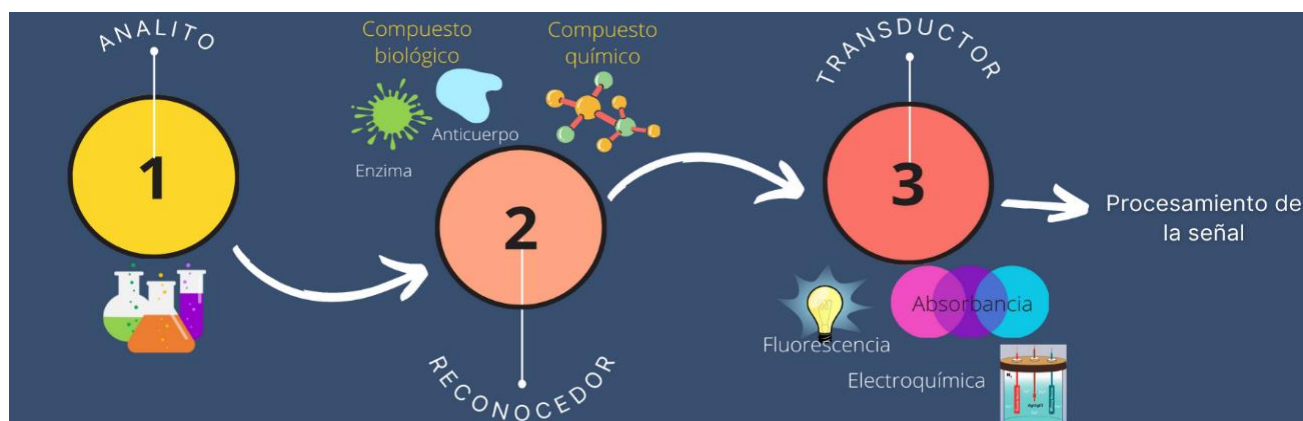


Figura 13. Composición de un sensor.

Podemos clasificar a los sensores en tres grupos (ver figura 14): los sensores físicos que se utilizan para medir cantidades físicas como la temperatura, presión, luz, masa, voltaje; los sensores químicos, que responden a un analito de manera selectiva a través de una reacción química y los biosensores que responden a sustancias químicas o biológicas por medio de un reconocedor biológico.^[22]

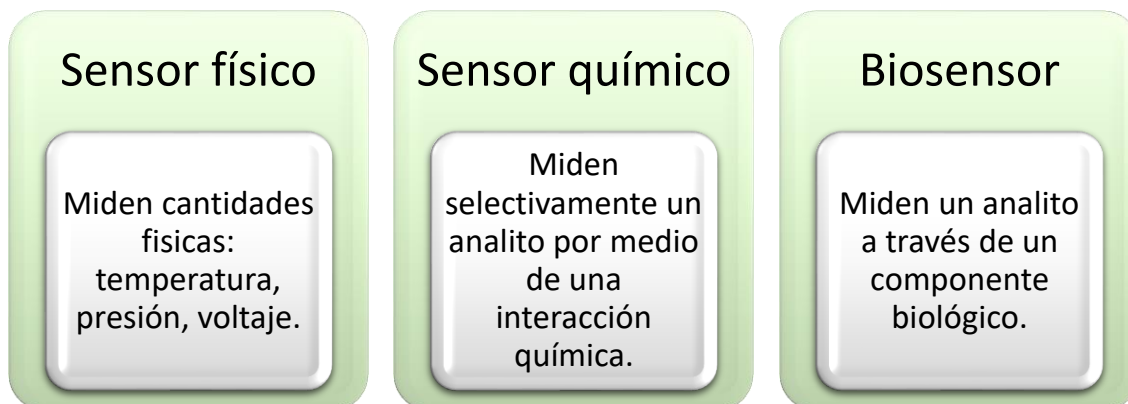


Figura 14. Clasificación de los sensores.

El progreso de los sensores se ha vuelto cada vez más importante debido a sus diversas aplicaciones en el ámbito ambiental, en el monitoreo de la calidad de los alimentos, el diagnóstico médico, la fabricación automotriz e industrial, etc.^{[2],[23],[24]}

En el caso específico de los biosensores, se pueden detectar y medir concentraciones bajas de patógenos específicos o sustancias químicas e incluso medir niveles de pH. Sin embargo, para que se le pueda llamar biosensor el receptor debe ser un bioreceptor, es decir, una especie biológica como: enzimas, células, una secuencia de ácido nucleico (ADN, ARN), proteínas, virus, bacteria, anticuerpos, tejidos, etc. La interacción entre el bioreceptor y el analito se denomina bioreconocimiento.^{[23],[25]}

Este trabajo se enfoca en los sensores químicos, más específicamente aquellos que tienen como reconocedor compuestos organometálicos. Podemos clasificar este tipo de reconocedores según su interacción con el analito (ver figura 15). Cuando la interacción ocurre a través de la coordinación directa del analito con el centro metálico y cuando la interacción entre analito-receptor es a través de los ligantes coordinados al centro metálico. En este último tipo de interacción, la más común es a través de enlaces de hidrógeno.

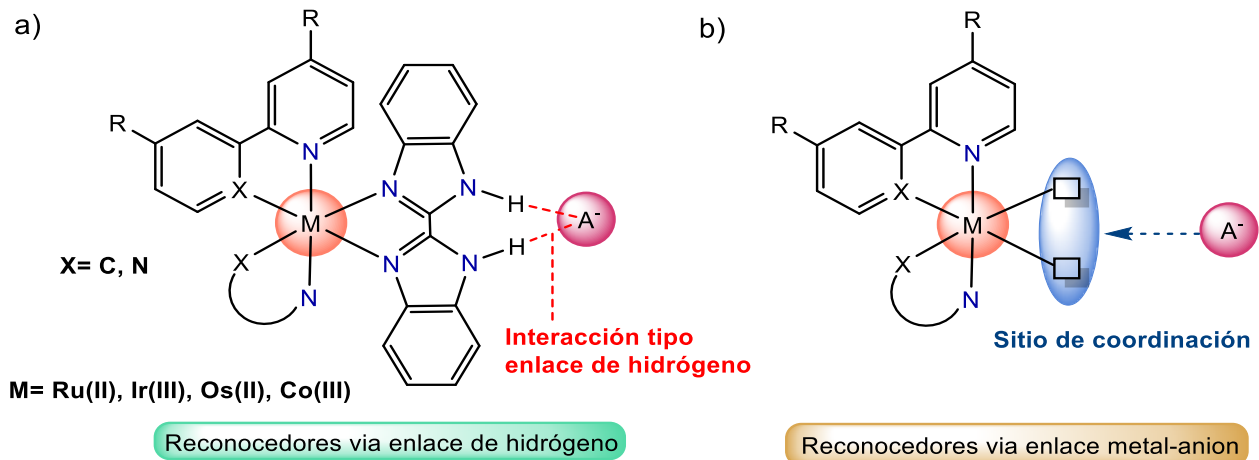


Figura 15. Tipo de reconocedores con metales de transición. (a) reconocedores de aniones con interacción enlace de hidrógeno^[26], (b) reconocedores de aniones con interacción metal-anión.

En los sensores tipo a), en el caso exclusivo de rutenio como centro metálico, únicamente se han informado compuestos de coordinación. A continuación, se describen algunos ejemplos.

Se han investigado las propiedades fotofísicas, electroquímicas y de detección de aniones de tres complejos de rutenio(II) con ligandos derivados del biimidazol (BiimH₂) (ver figura 16), en los que la fracción del rutenio con los ligandos bipyridina actúa como cromóforo y los ligandos derivados de BiimH₂ actúan como el receptor de los aniones a través de los enlaces de hidrógeno. Esto depende del estado en que se encuentre este ligante, puede haber tres: el neutral, el monodesprotonado y el bisdesprotonado. El estado en el que se encuentre el ligante depende de diversos factores en el sistema, como la acidez del metaloreceptor y la basicidad del anión. La fuerza de interacción del receptor y el anión depende de la acidez del protón N-H del grupo imidazol perteneciente a uno de los ligandos y de la basicidad de los aniones, por lo que la desprotonación tiende a ocurrir en presencia de aniones altamente electronegativos y polarizantes como F⁻ y OAc⁻, y tiende a formar enlaces de hidrógeno con los aniones más polarizables como Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ y HSO₄⁻.^[27]

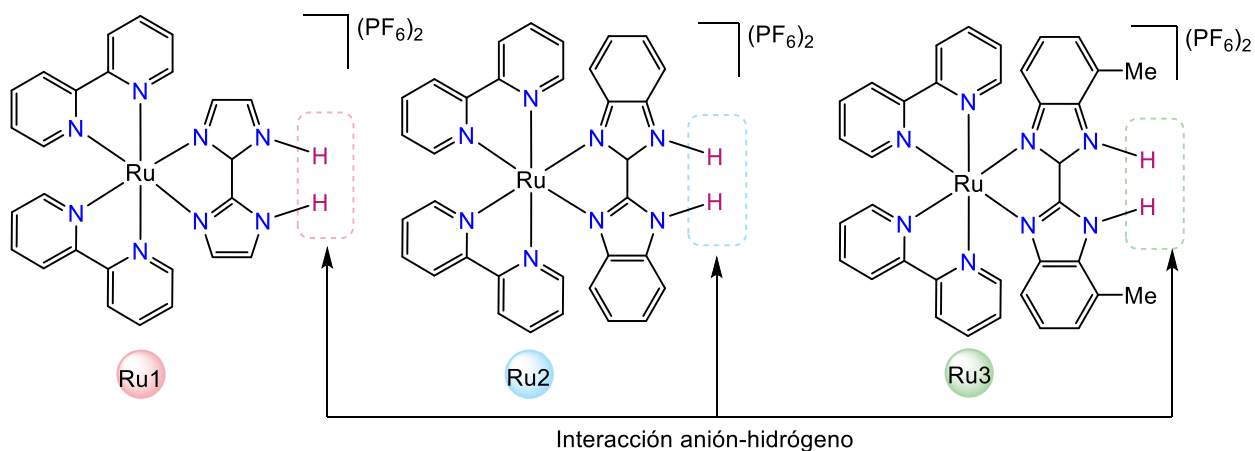


Figura 16. Compuestos de coordinación con Ru(II) usados como sensor de aniones.^[27]

También se tiene los compuestos sintetizados por Baitalik y colaboradores en el 2011 (ver figura 17), los cuales fueron utilizados como sensor de aniones, especialmente selectivos al anión F⁻. En estos compuestos de coordinación de rutenio(II) con ligandos polipiridínicos, la interacción anión-receptor es del tipo a) como se explica en la figura 15.^[3]

La unión del anión con el receptor se confirma mediante técnicas de absorción, emisión, voltamperometría cíclica y espectroscópica de ¹H-RMN. A partir de estos estudios y la semejanza de los patrones espectrales de absorción y emisión de los receptores en presencia de OH⁻, sugiere que los protones NH de imidazol coordinados con metal en **RuA** y **RuB** se desprotonan sucesivamente en presencia de un exceso de aniones. Por esta razón se ha concluido que estos compuestos funcionan como sensores selectivos para aniones F⁻.^[3]

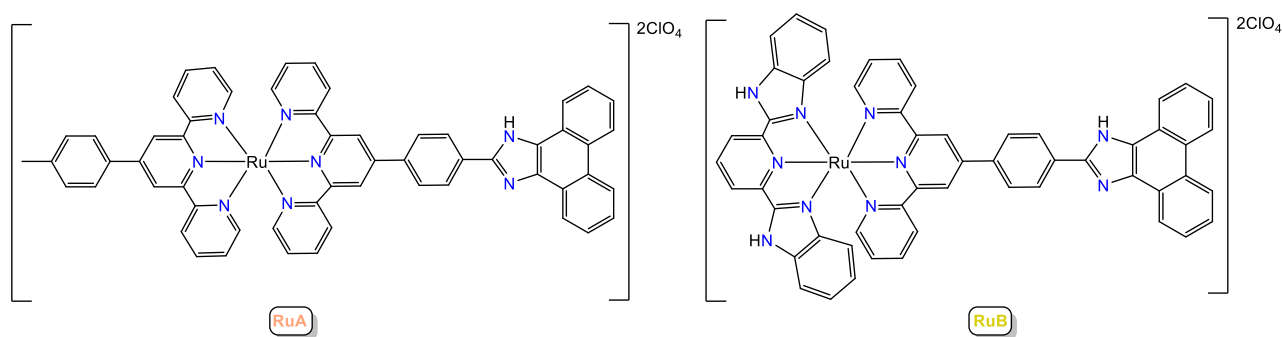


Figura 17. Compuestos de coordinación de rutenio(II) sintetizados por Baitalik.^[3]

Para los sensores tipo b), se tiene el ejemplo los complejos sintetizados por Dorazco en el 2014, los cuales son derivados ciclotmetalados de platino(II) con un ligante tipo pinza NCN que, en combinación con un surfactante catiónico, funciona para la detección selectiva del anión cloruro en muestras de agua mineral embotellada con un rango de concentración micromolar. La interacción receptor anión ocurre por medio del enlace platino-cloruro formado. El cloruro a su vez interactúa con los hidrógenos aromáticos de la pinza, tal cual se muestra en el compuesto **D** de la figura 18, formando enlaces intramoleculares (puente de hidrógeno) que dan lugar a la estabilidad del complejo (ver figura 18).^[24]

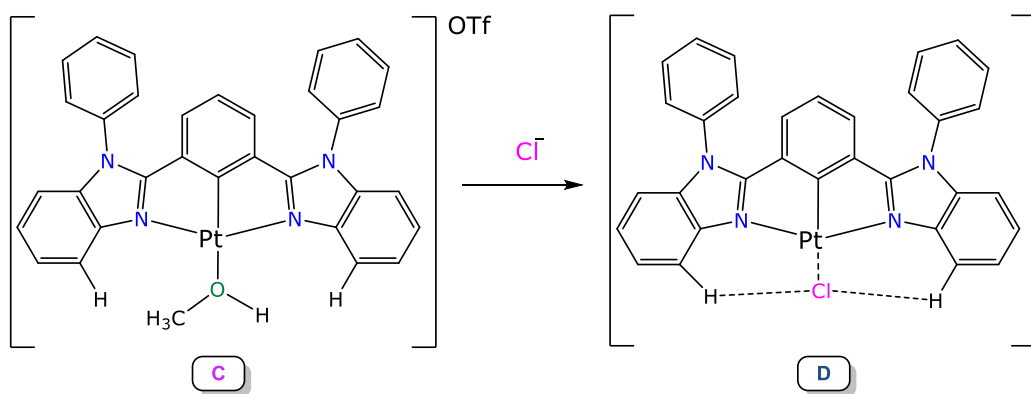


Figura 18. Compuestos tipo pinza NCN de platino(II) sintetizados por Dorazco.^[24]

1.3.1 Espectroscopia de fluorescencia y UV-visible aplicado en sensores de iones

Entre las pruebas espectrofotométricas para poder medir la señal analítica proveniente de la interacción entre el reconocedor y el analito en un sensor de aniones, se encuentra la fluorescencia y la respuesta UV-visible.

La interacción más simple entre las moléculas y la luz es la absorción de un fotón. Esta interacción puede ser capaz de promover un electrón desde el estado electrónico fundamental a un estado excitado.^[28]

En el artículo publicado por Bao-Hui Ye, se hicieron estudios espectrofotométricos UV-vis para ver la interacción de los compuestos con diferentes aniones (figura 16). Si nos enfocamos únicamente en el compuesto **Ru3**, experimentalmente se conoce que es selectivo a los aniones F^- y AcO^- debido a que cuando añadieron 10 equivalentes de diferentes aniones (F^- , AcO^- , Cl^- , Br^- ,

I^- , NO_3^- ó HSO_4^-) a una disolución del compuesto **Ru3** disuelto en acetonitrilo, únicamente los aniones F^- y AcO^- indujeron un desplazamiento significativo hacia el rojo de la banda MLCT de 462 a 548 nm, y los otros aniones solo indujeron cambios menores en los espectros de absorción. Estos fenómenos indican que existen fuertes interacciones entre el complejo y los aniones F^- y AcO^- .^[27] En la figura 19 se observan los espectros de absorción del compuesto **Ru3** con el fluoruro.

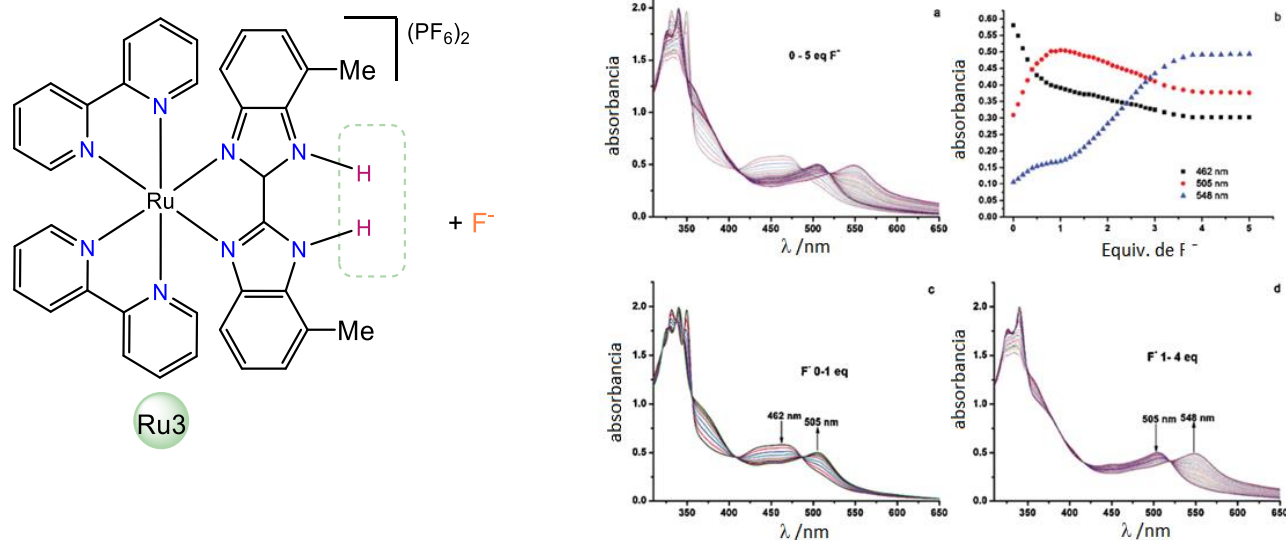


Figura 19. Curva de titulación UV-vis del compuesto **Ru3** en acetonitrilo tras la adición de F^- (a) 0-5 equivalentes, (C) 0-1 equivalentes y (d) 1-4 equivalentes (b) Absorbancia a 462, 505 y 548 nm vs equivalentes de F^- .^[27]

En el caso de la fluorescencia, tras la absorción de radiación UV-visible las moléculas pueden relajarse de dos modos: no radiativo (en forma de calor) o radiativo (fluorescencia). Por definición, las emisiones de fluorescencia son transiciones radiativas permitidas por espín con una vida útil corta, del orden de un nanosegundo a unos pocos cientos de nanosegundos.^[28]

Los llamados procesos fotofísicos, incluida la absorción de luz, se analizan convenientemente utilizando el diagrama de Jablonski (ver figura 20). En este diagrama, los

estados electrónicos están representados por líneas horizontales y por fines prácticos, solo se consideran los primeros estados excitados; los estados de multiplicidad diferente se separan horizontalmente. Los niveles de vibración (ν) están representados por líneas finas, y la más baja indica el nivel $\nu = 0$. Las transiciones radiativas, asociadas con la absorción o emisión de un fotón, se indican con flechas rectas, mientras que las transiciones sin radiación se indican con flechas onduladas.^[28]

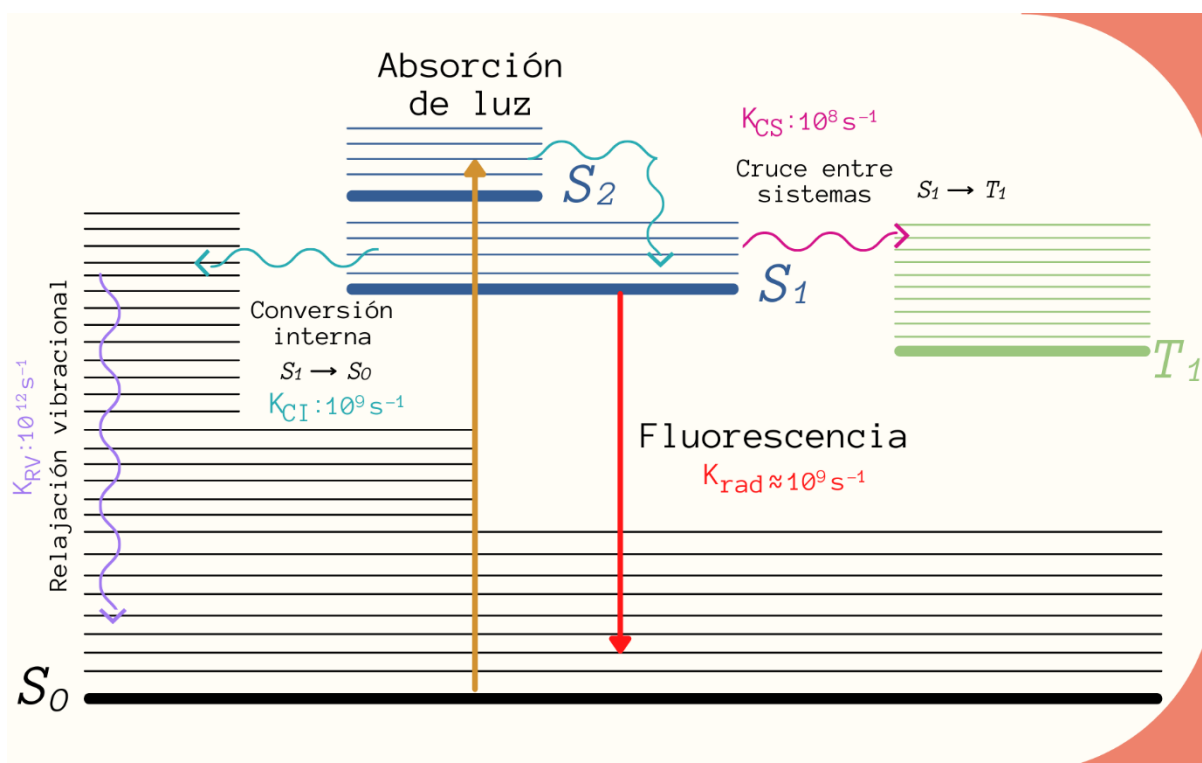


Figura 20. Diagrama energético (Jablonski) donde se muestran los principales fenómenos que ocurren en una molécula tras la absorción de un fotón con sus respectivas constantes de velocidad (K).

Debido a que la conversión entre los estados superiores y la relajación vibracional es casi instantánea, toda la fluorescencia se emite desde el estado excitado de menor energía de la molécula; este estado corresponde al nivel vibracional inferior del primer singulete excitado (S_1), a esto se le conoce como la regla de Kasha.^[28]

Las tecnologías de fluorescencia de vanguardia, incluida la microscopía de fluorescencia, la fluorescencia de molécula única (smFRET), la transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET), la espectroscopia de correlación de fluorescencia (FCS) y la microscopía de imagen de tiempo de vida fluorescente (FLIM), son cada vez más importantes en la ciencia. Los sensores fluorescentes se utilizan habitualmente para una variedad de análisis biológicos, incluidos los analitos sanguíneos, que son de suma importancia en la medicina para evaluar, estabilizar y gestionar adecuadamente a los pacientes de cuidados críticos.^[28]

Regresando a los ejemplos de sensores presentados anteriormente, nos enfocamos en el compuesto sintetizado por Dorazco, en el cual, se observa que cuando se excitan a 360 nm, las disoluciones del complejo **C** (ver figura 21) en DMF / agua son luminiscentes con máximos de emisión a 500 y 537 nm. Se obtienen resultados similares en acetonitrilo / agua. Los rendimientos cuánticos de **C** en estas mezclas de solventes son $\phi = 0.054$ (CH₃CN / H₂O) y $\phi = 0.15$ (DMF / H₂O). Los tiempos de vida media calculados tras la excitación a λ 360 nm fueron 2.0 y 2.2 μ s, respectivamente.^[24]

Cuando se añade NaCl (0-3.5 mM) a una disolución acuosa del complejo **C** (20 μ M) en DMF / H₂O, amortiguada con un buffer de ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico (MOPS) 40 mM (pH 7.0), se observa que la señal de emisión se apaga y hay un desplazamiento al rojo para ambas bandas de emisión ($\Delta\lambda = 7-9$ nm; Figura 21). Estos cambios espectrales se deben a la conversión (parcial) de **C** en **D** (figura 18). Debido al fuerte efecto *trans* del enlace σ platino-carbono, el equilibrio dinámico entre **C** y **D** se establece rápidamente y las mediciones se pueden realizar en minutos. Se observó un comportamiento similar para las disoluciones de **C** en CH₃CN / H₂O.^[24]

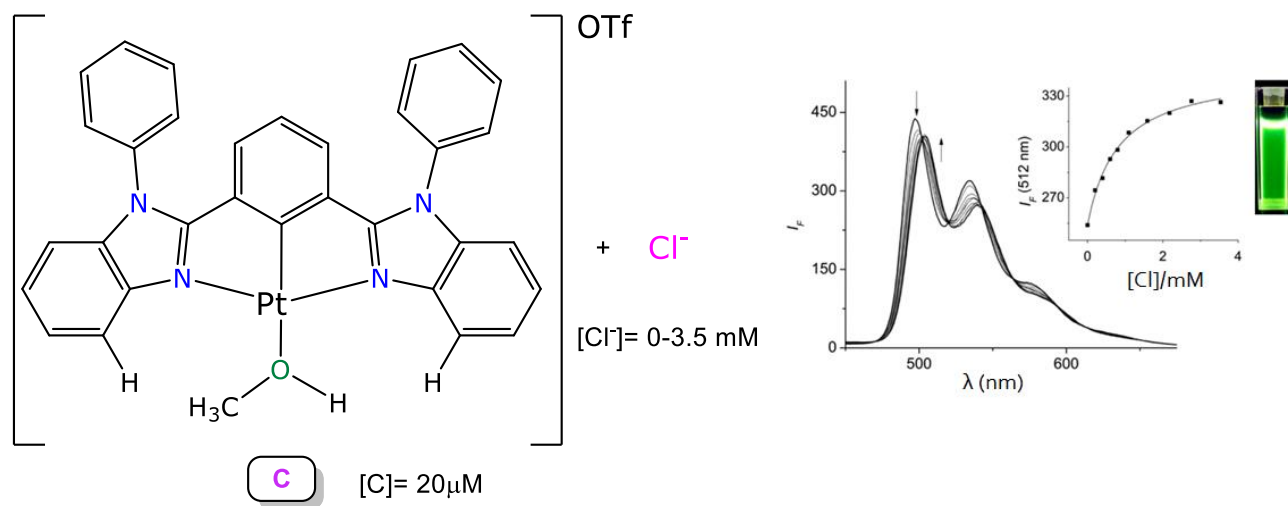


Figura 21. Cambios en el espectro de emisión (λ_{ex} 360 nm) de **C** en una mezcla de disolventes 50:50 de DMF/agua.^[24]

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Hipótesis

Al sintetizar una serie de complejos de rutenio(II) ciclometalados con dos ligantes π -extendidos (1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-f)quinolina (**biqH**) y 2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-f)quinolina (**pbiqH**)) sustituidos por imidazoles, el protón de este sustituyente se podrá desprotonar en presencia de bases fuertes y esta reacción provocará un cambio en el perfil espectrofotométrico de absorción de UV-visible que nos permitirá evaluar su capacidad como un receptor de aniones.

Objetivo general

Sintetizar una serie de compuestos organometálicos de rutenio(II) con los ligantes ciclometalados π -extendidos (**biqH** y **pbiqH**) para su aplicación como sensores de iones.

Objetivos particulares

- ✚ Sintetizar los compuestos 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-f)quinolina (**biqH**) y 2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-f)quinolina (**pbiqH**) que posteriormente se utilizarán como ligantes.
- ✚ Sintetizar los compuestos ciclometalados [Ru(biq)(phen)₂]PF₆ (**A1**), [Ru(pbiq)(phen)₂]PF₆ (**B1**), [Ru(biq)(phen)(NCMe)₂]PF₆ (**C1**) y [Ru(pbiq)(phen)(NCMe)₂]PF₆ (**D1**).
- ✚ Hacer experimentos de absorbancia en UV-visible de cada compuesto (**A1**, **B1**, **C1** y **D1**) en presencia de aniones a diferentes concentraciones (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, AcO⁻) provenientes de las respectivas sales con potasio.
- ✚ Evaluar la selectividad de los compuestos en una mezcla de aniones mediante la medición de la absorbancia en UV-visible.
- ✚ Comprobar si los compuestos **A1**, **B1**, **C1** y **D1** presentan fluorescencia

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se analizan los resultados obtenidos en la síntesis de los ligantes y de los compuestos ciclometalados y su caracterización por medio de espectros de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) y espectros de infrarrojo (IR). Además, se discuten los resultados de las pruebas espectrofotométricas realizadas para la evaluación de los complejos como sensor de iones. Cabe aclarar que los compuestos **C1** y **D1** originalmente planeados para su síntesis no se pudieron hacer por falta de tiempo y debido a las condiciones en que este trabajo fue elaborado.

3.1 Síntesis y caracterización de los ligantes

3.1.1 Benzo[*h*]quinolina-5,6-diona

Es el compuesto precursor que se necesita para la síntesis del ligante π -extendido **biqH** (1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina) y el ligante **pbiqH** (2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-*f*)quinolina), el cual se preparó de acuerdo a lo descrito en la literatura con un rendimiento del 90%.^[17]

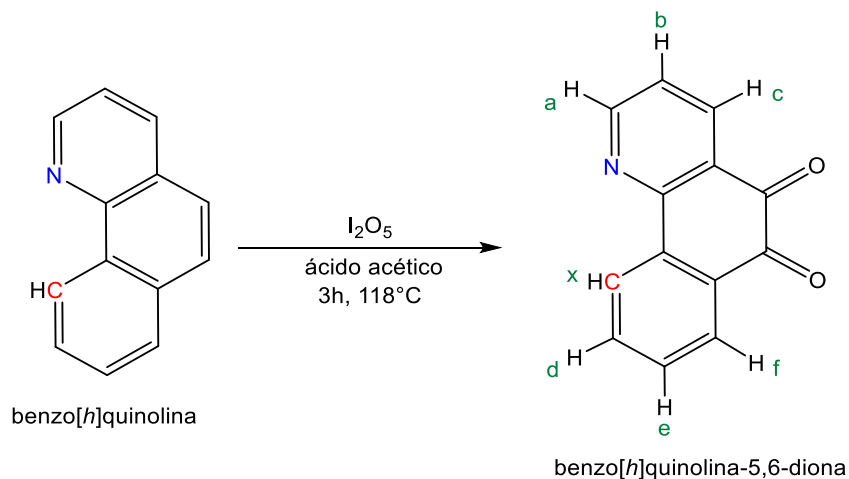


Figura 22. Síntesis del precursor benzo[*h*]quinolina-5,6-diona.

En el espectro de ^1H -RMN que corresponde a la figura 23, se observa que la integración de las señales concuerda con el número de protones de la molécula, además el desplazamiento y las constantes de acoplamiento de las señales observadas corresponde a lo reportado en la literatura.^[17] ^1H -RMN (300 MHz cloroformo-*d*): δ 8.91 (dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz, 1H, a), 8.72 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, x), 8.41 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H, c), 8.22 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, f), 7.82 (td, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H, d), 7.60 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1H, e), 7.44 (dd, $J = 7.8, 4.7$ Hz, 1H, b).

Por otro lado, en el espectro de IR que se muestra en la figura 24, se observa una banda de vibración de alta intensidad en 1672 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace C=O. De acuerdo con este análisis se puede decir que se obtuvo con éxito el precursor benzo[*h*]quinolina-5,6-diona.

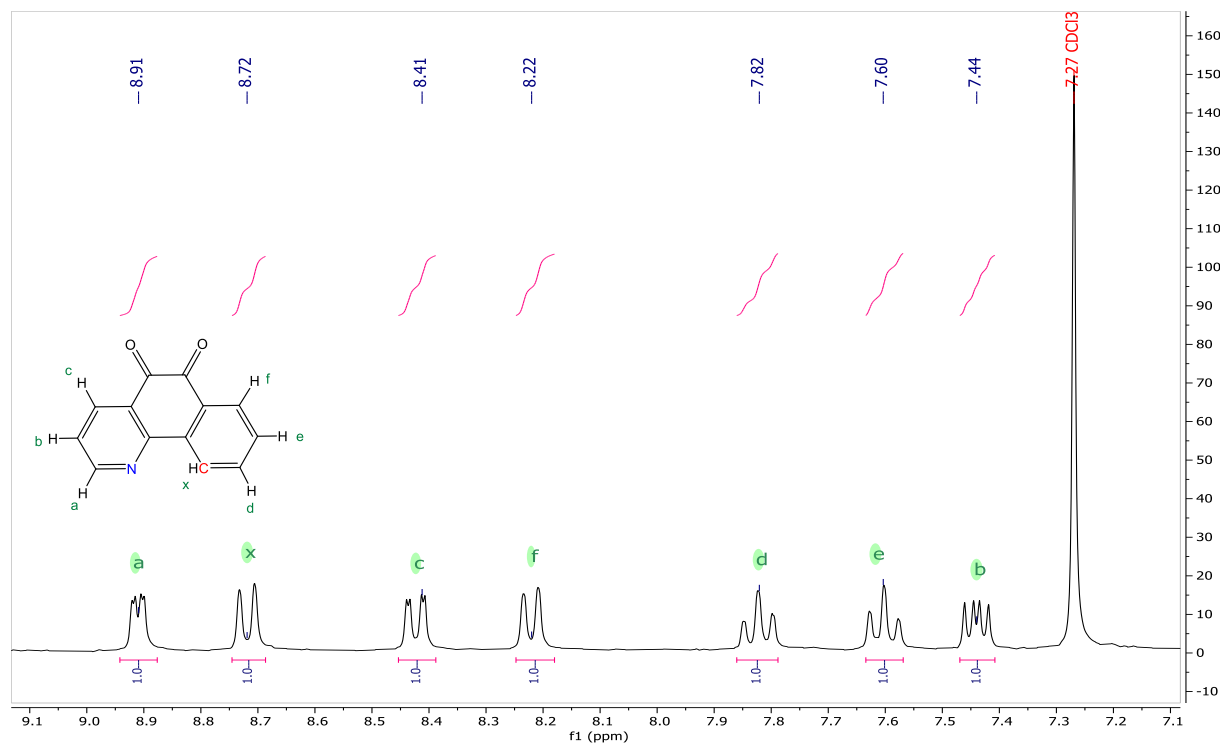


Figura 23. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 -*d*) de benzo[*h*]quinolina-5,6-diona.

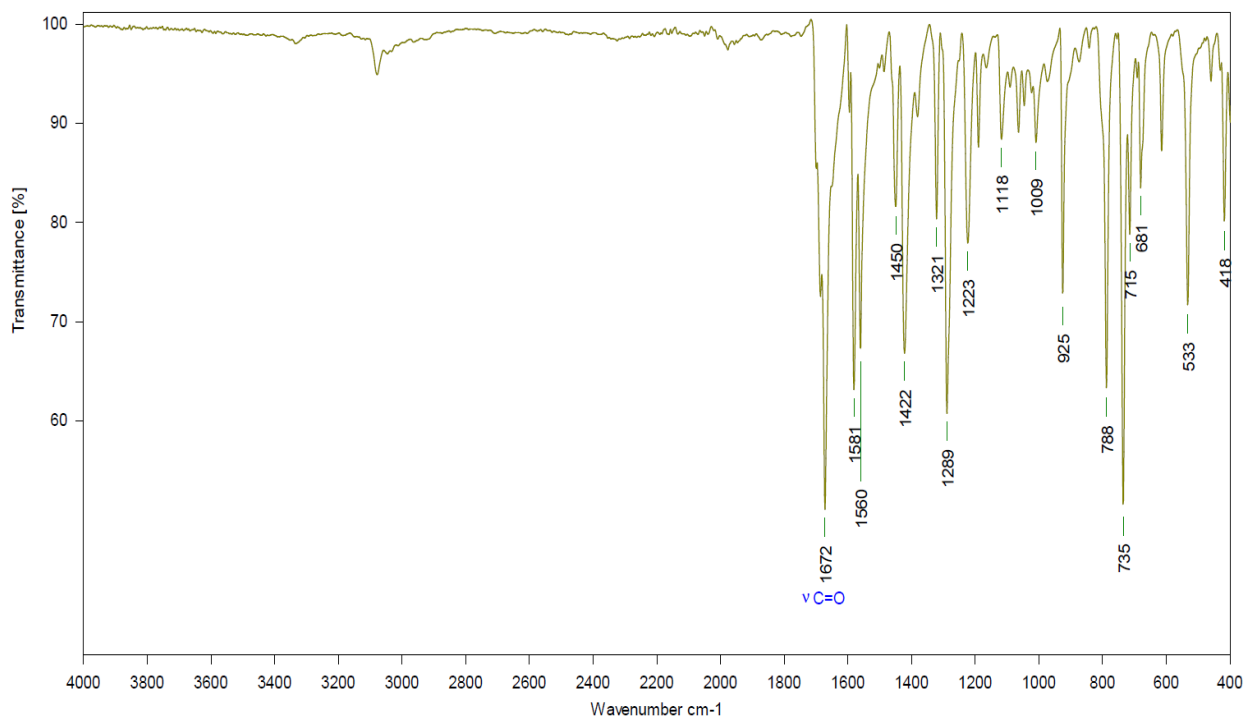


Figura 24. Espectro FTIR-ATR de benzo[*h*]quinolina-5,6-diona.

3.1.2 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina

El ligante π -extendido **biqH**, mostrado en la figura 25, se sintetizó de acuerdo a la literatura^[4] con un rendimiento del 65%.

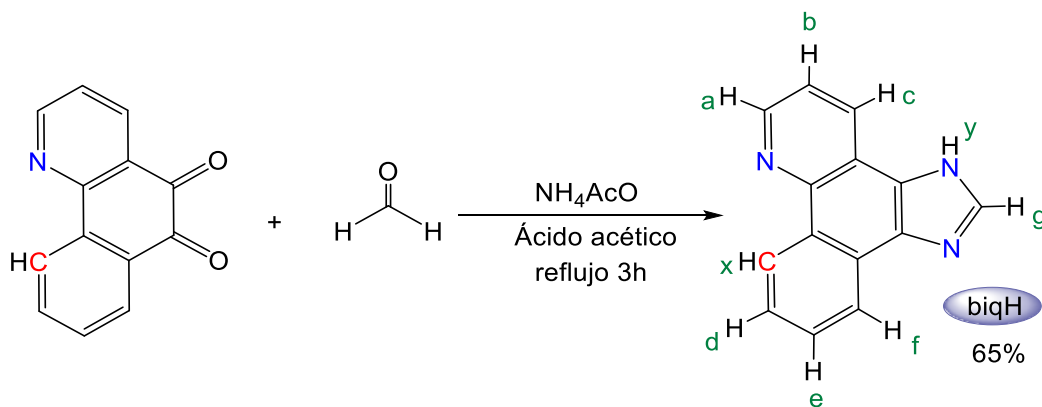
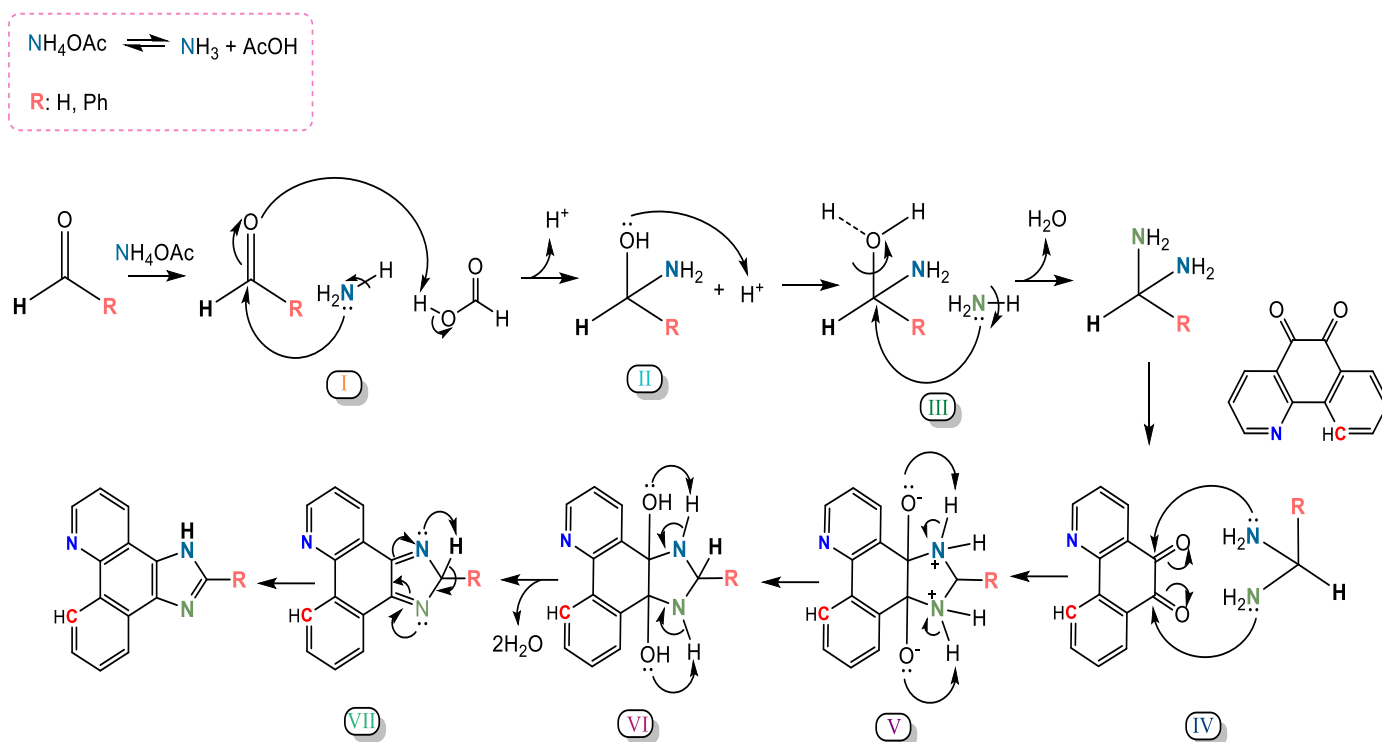


Figura 25. Esquema de reacción para obtener **biqH**.

El mecanismo de reacción de formación de los ligantes π -extendidos propuesto, se observa en el esquema 1. La reacción comienza con la unión del acetato de amonio al aldehído (formaldehído para **biqH** y benzaldehído para **pbiqH**) como se observa en I. Debido a que la reacción ocurre en medio ácido, se libera agua de la molécula recién formada (III) tras la inserción de otro nitrógeno, el cual, atacará al carbonilo formando así la diamina correspondiente. La diamina reaccionará con la benzo[*h*]quinolina-5,6-diona por medio de un ataque nucleofílico por parte del par electrónico de los nitrógenos a los carbonilos (IV) y se formará el intermediario VI. Sin embargo, es indispensable aclarar que la reacción entre la diamina y la benzo[*h*]quinolina-5,6-diona ocurre en dos pasos. Por último, ocurre una doble reacción de condensación entre los oxígenos (OH) y los nitrógenos (NH); en esta reacción se liberarán dos moléculas de agua y se obtendrá el intermediario VII. El reordenamiento de los electrones en el intermediario VII, nos conduce a la formación de la molécula final: 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina si la reacción inicialmente se hace con formaldehído o 2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-*f*)quinolina si la reacción procede con benzaldehído.



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los ligantes π -extendidos.

En el espectro de ^1H -RMN (ver figura 26), que la integración de las señales concuerda con el número de protones de la molécula, así como el desplazamiento y el acoplamiento de las señales observadas corresponde a lo reportado en la literatura.^[4] ^1H -RMN (300 MHz dimetilsulfóxido-*d*): δ 13.63 (s, 1H, y), 9.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, a), 8.94 (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 1H, x), 8.79 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, f), 8.44-8.38 (m, 2H, c, g), 7.83-7.66 (m, 3H, b, d, e).

En el espectro de IR que se muestra en la figura 27, se observa una banda de vibración de media intensidad en 1626 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace C=N. También en 3090 cm^{-1} observamos la banda que corresponde a la vibración del enlace N-H y la banda intensa en 768 cm^{-1} corresponde al oscilamiento N-H que únicamente se observa para aminas primarias y secundarias. De acuerdo con este análisis se puede decir que se obtuvo con éxito el ligante 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina.

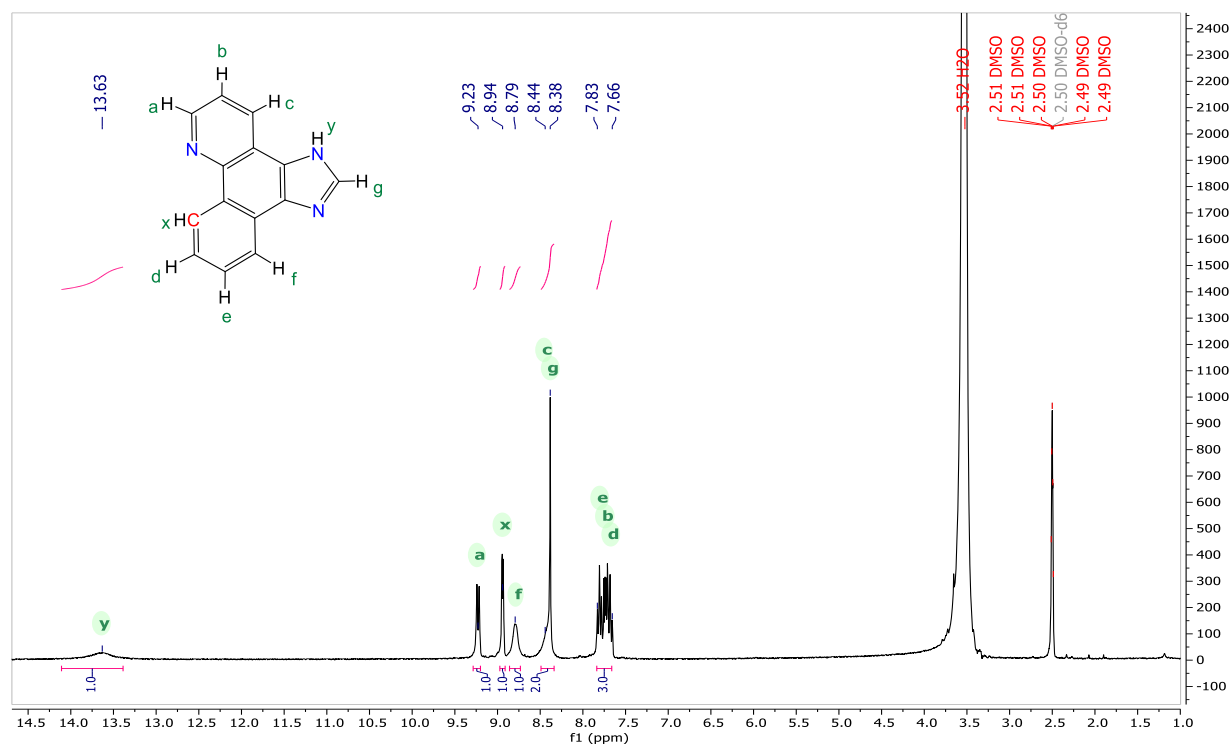


Figura 26. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina.

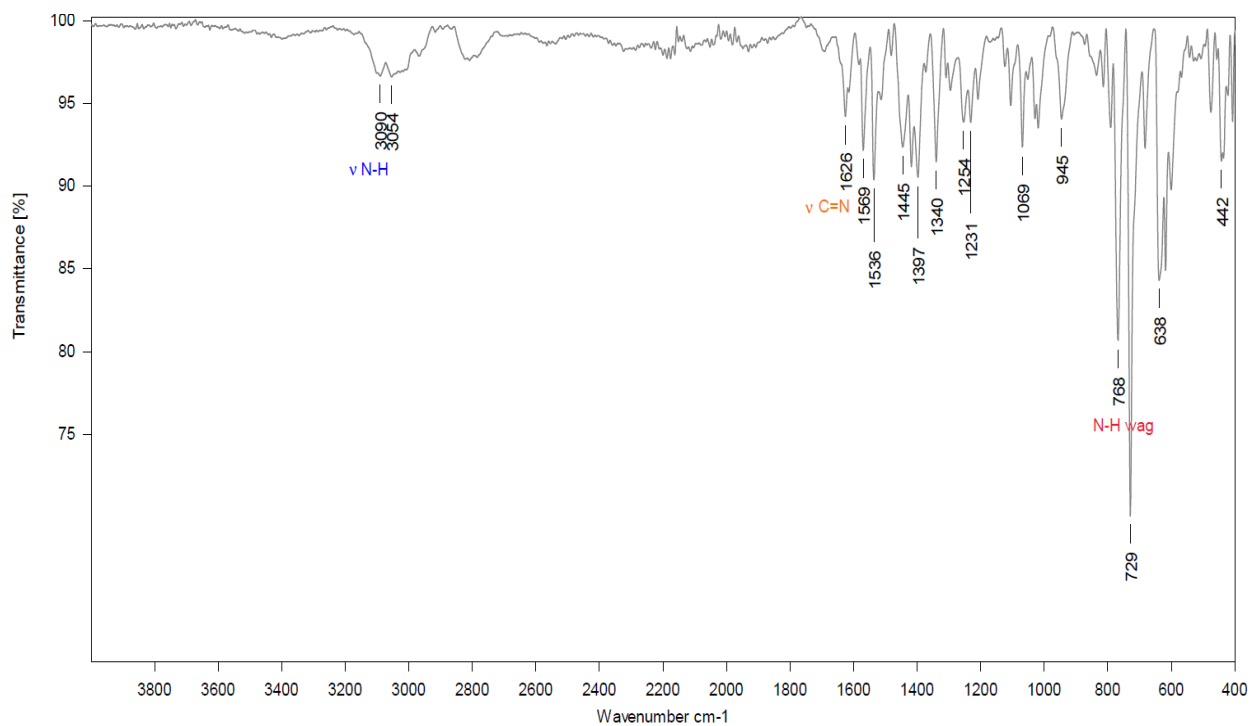


Figura 27. Espectro FTIR-ATR de 1H-benzo[h]imidazo-(5,6-f)quinolina.

3.1.3 2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina

El ligante π -extendido **pbiqH**, mostrado en la figura 28, se sintetizó de acuerdo a la literatura^[4] y se obtuvo con un rendimiento del 68%. El mecanismo de reacción se discute en el esquema 1.

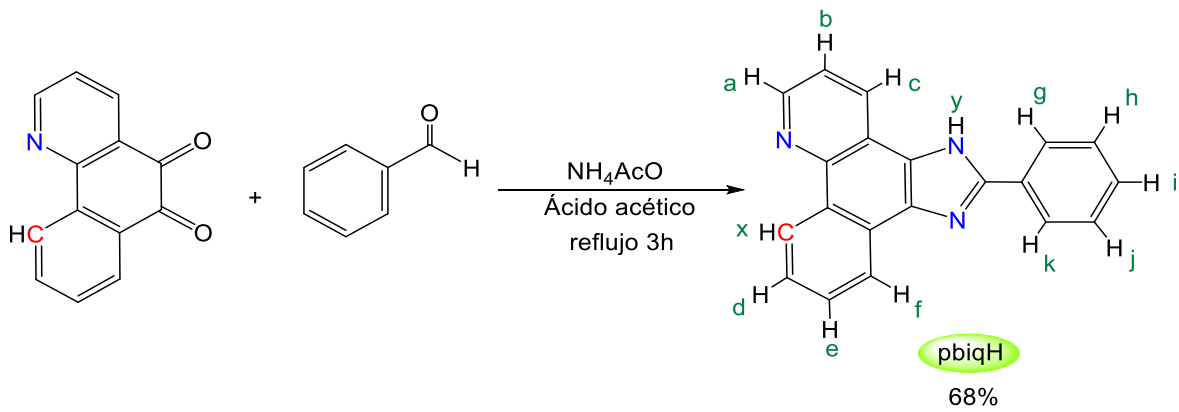


Figura 28. Esquema de reacción para obtener pbiqH.

En el espectro de ^1H -RMN (ver figura 29), la integración de las señales concuerda con el número de protones de la molécula, así como el desplazamiento y el acoplamiento de las señales observadas corresponde a lo reportado en la literatura.^[4] ^1H -RMN (300 MHz dimetilsulfóxido- d_6): δ 13.71 (s, 1H, y), 9.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, a), 8.96 (dd, $J = 4.4, 1.8$ Hz, 1H, x), 8.90 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H, f), 8.57 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, c), 8.31-8.27 (m, 2H, g, k), 7.89-7.49 (m, 6H, b, d, e, h, i, j).

En el espectro de IR que se muestra en la figura 30, se observa una banda de vibración de media intensidad en 1697 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{N}$, también la banda intensa en 765 cm^{-1} , corresponde al oscilamiento N-H que únicamente se observa para aminas primarias y secundarias y por último nos enfocamos en la banda en 690 cm^{-1} que se asocia al estiramiento $=\text{C-H}$ en un anillo aromático monosustituido. De acuerdo con este análisis se puede decir que se obtuvo con éxito el ligante 2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-*f*)quinolina.

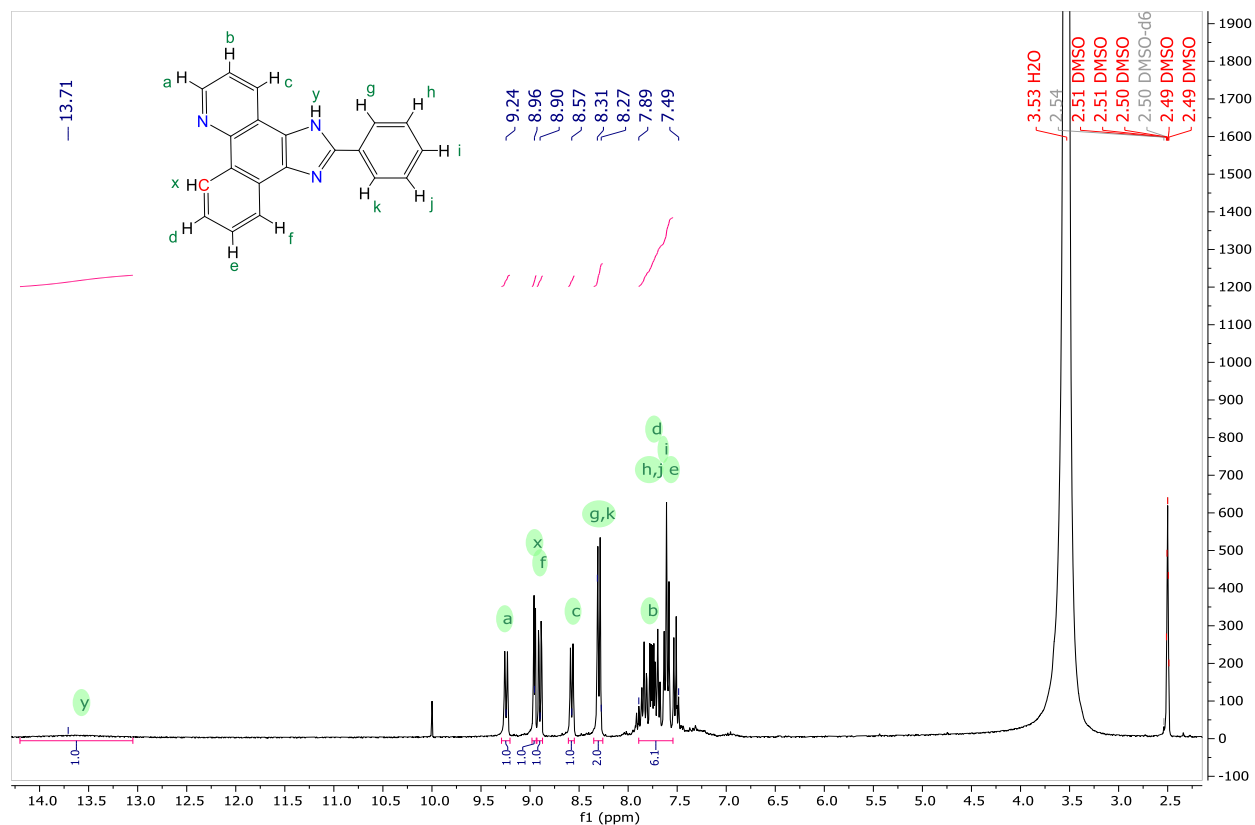


Figura 29. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de 2-fenil-1H-benzo[*h*]imidazo-(4,5-*f*)quinolina.

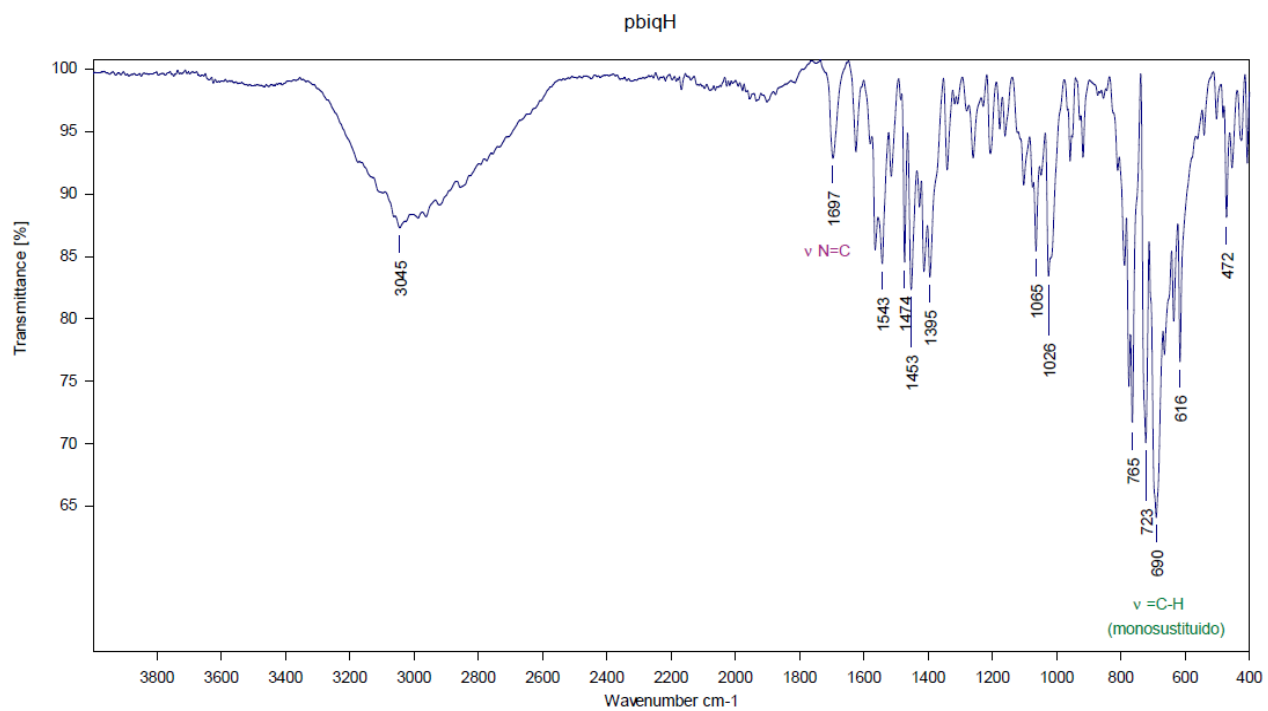


Figura 30. Espectro FTIR-ATR de 2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina.

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados de rutenio(II)

Para empezar con las reacciones de ciclometalación, es necesario sintetizar el dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, el cual se preparó de acuerdo a la metodología usada en el trabajo previo a este^[1] y se obtuvo con un rendimiento del 84%, posteriormente se prepara el complejo ciclometalado de rutenio con el ligante **biqH**, que da lugar al precursor **T1** con un rendimiento del 24% (ver Figura 31) y con el ligante **pbiqH** para obtener el precursor **T2** con un rendimiento del 48% (ver Figura 32).

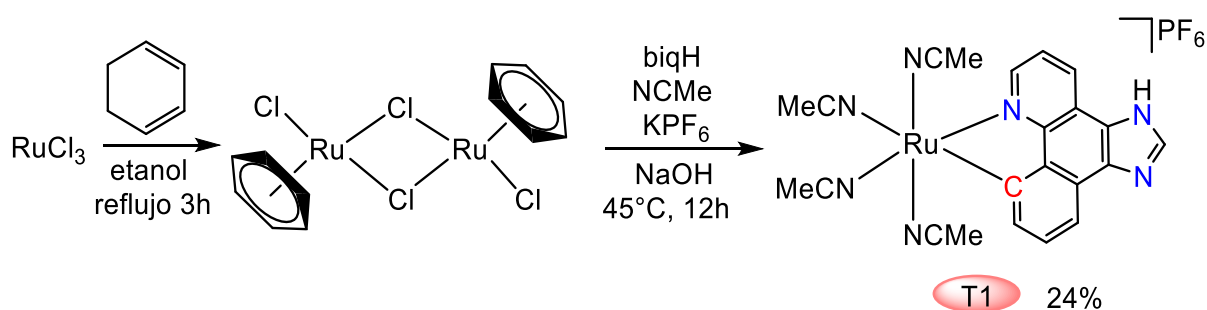


Figura 31. Obtención del complejo $[\text{Ru}(\text{biq})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**T1**).

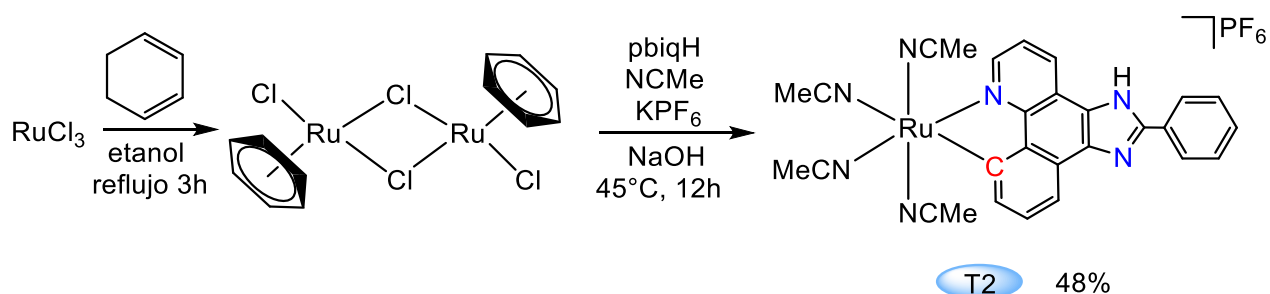


Figura 32. Obtención del complejo $[\text{Ru}(\text{pbiq})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**T2**).

Solo se pudo obtener el espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Ru}(\text{pbiq})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**T2**) (figura 33) debido a diversas complicaciones que surgieron por la inestabilidad del compuesto **T1**. Además, no se pudieron obtener los espectros FT-IR de dichos compuestos debido a su inestabilidad y la falta de tiempo para usar el equipo de RMN debido a la situación sanitaria vivida en el país durante la realización de este proyecto. Se sabe que se obtuvieron ambos compuestos debido al color presentado en la reacción y a la previa experiencia que se tiene al trabajar con este tipo de precursores de $\text{Ru}(\text{II})$. Los productos que se obtuvieron son de color amarillo y

concuerta con el color reportado en la literatura.^[4] En el espectro de resonancia de protón del compuesto **T2** podemos observar una señal singulete a 11.74 ppm, que corresponde a la del protón del imidazol.

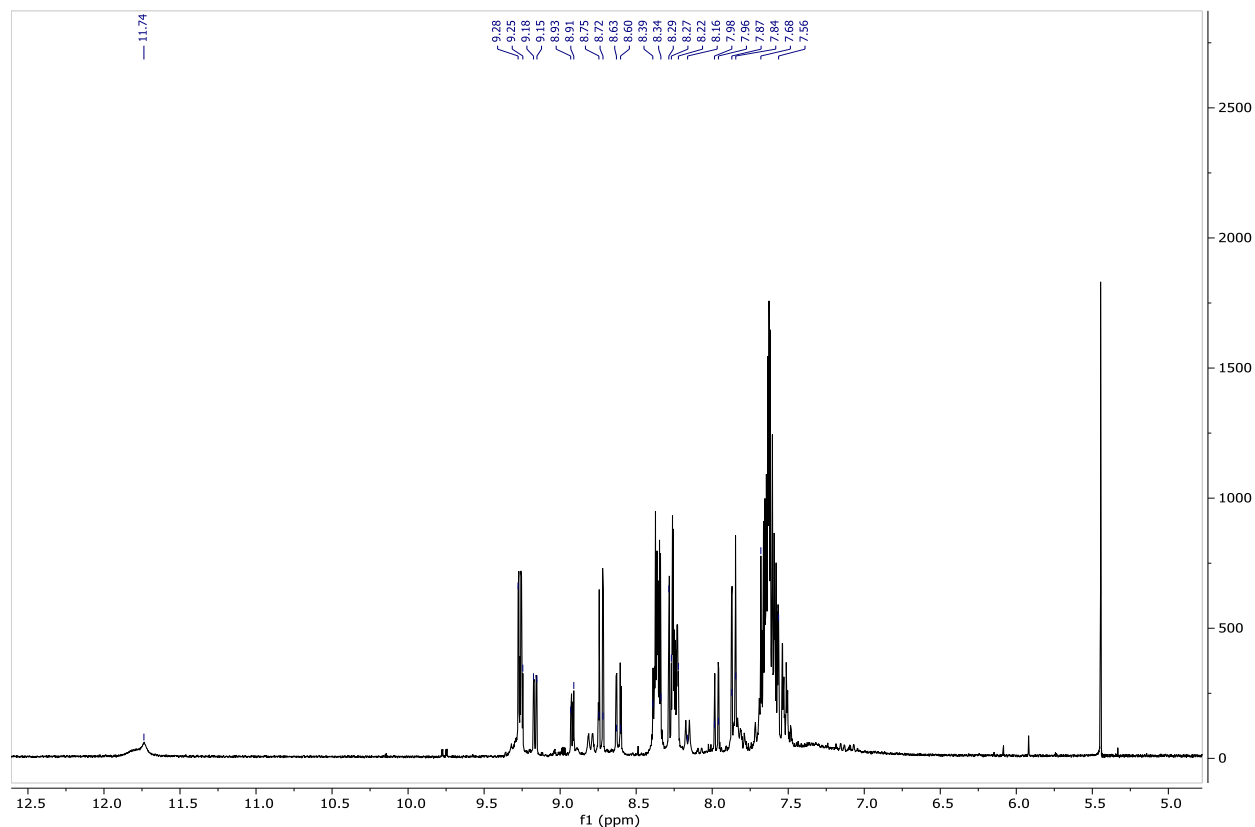


Figura 33. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, MeCN-d_3) de $[\text{Ru}(\text{pbiq})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**T2**).

A partir de los precursores **T1** y **T2** se obtuvieron los complejos **A1** y **B1**, como se muestra en las siguientes figuras (34 y 35), obteniendo rendimientos del 58% y 91%, respectivamente.

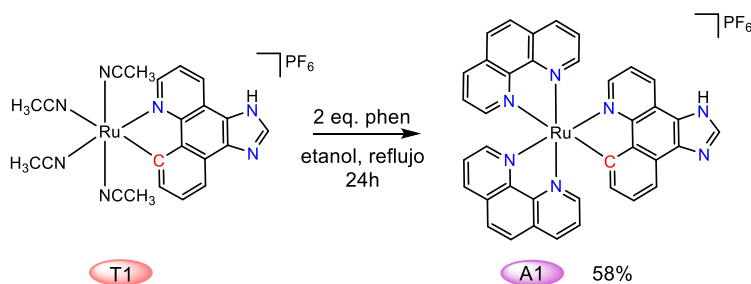


Figura 34. Obtención del complejo **A1**.

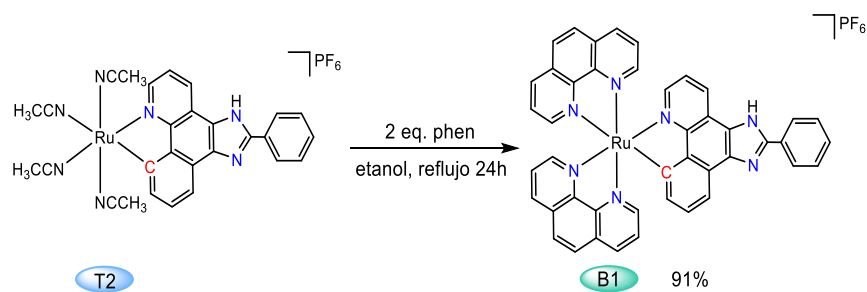


Figura 35. Obtención del complejo **B1**.

Se obtienen los espectros de ^1H -RMN del compuesto **A1** (figura 36) y del compuesto **B1** (figura 37). En el caso del compuesto **A1**, la integración de las señales más importantes indica que el compuesto presenta impurezas, provenientes de la fenantrolina no coordinada; lo mismo sucede con el compuesto **B1**. Cabe mencionar que los compuestos se intentaron purificar en columna de sílica. Sin embargo, al determinar las resonancias correspondientes, la integración de señales no concordaba y por la falta de tiempo que se tenía por la situación sanitaria vivida en el país cuando se realizó este trabajo de investigación, se tomó la decisión de continuar las pruebas con las mezclas crudas de los compuestos debido al poco tiempo con el que se contaba para la realización de este proyecto.

Por otro lado, en el espectro FT-IR del compuesto **A1** (figura 38) se observa la vibración del enlace N-H del ligante a 2922 cm^{-1} y para el compuesto **B1** la banda del enlace N-H se encuentra alrededor de 3000 cm^{-1} (figura 39). Además, se observa en ambos compuestos la banda de vibración característica del P-F del contraión en 827 cm^{-1} para **A1** y 833 cm^{-1} para **B1**.

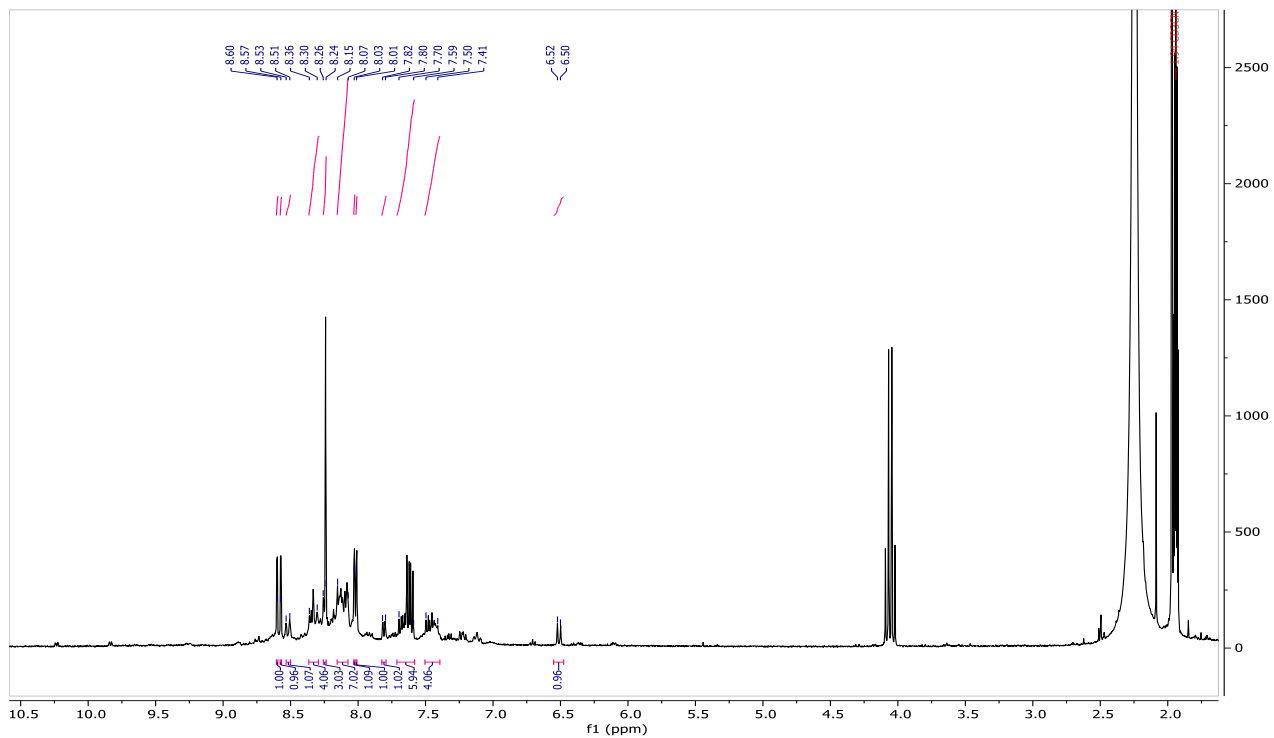


Figura 36. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, MeCN-d_3) de $[\text{Ru}(\text{biq})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (A1).

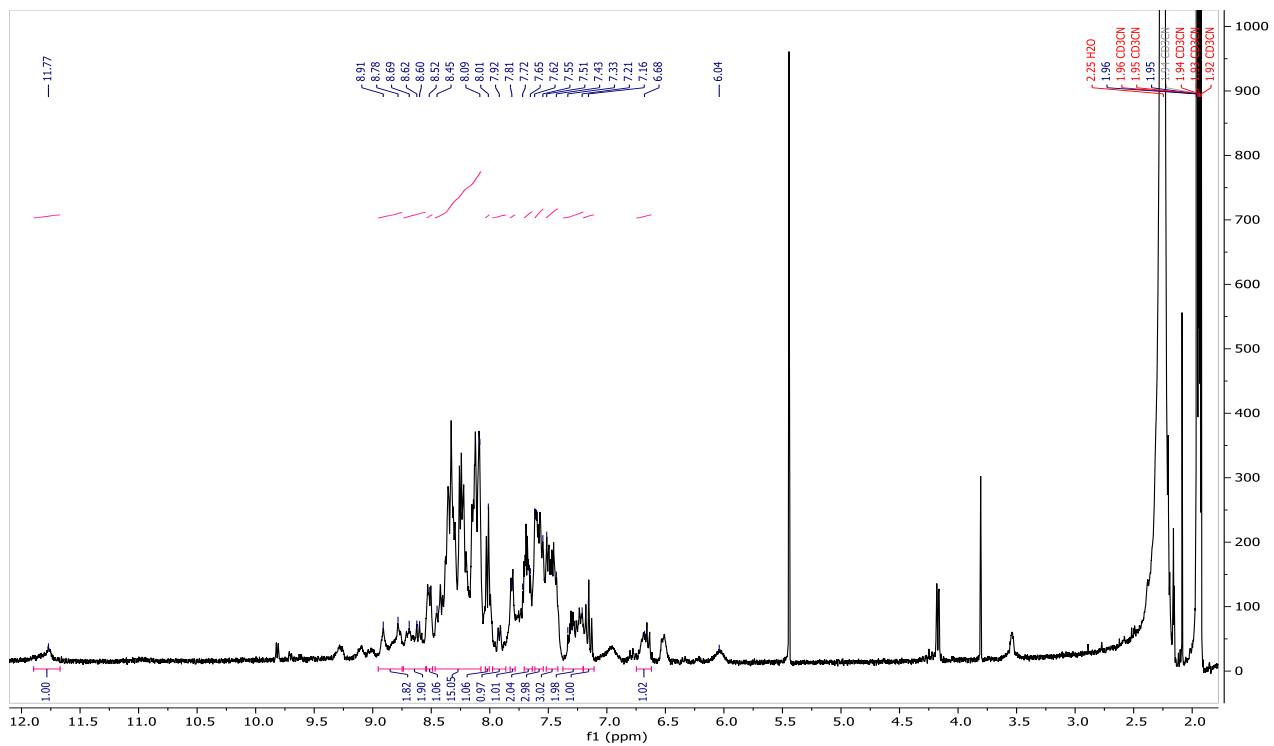


Figura 37. Espectro ^1H -RMN (300 MHz, MeCN-d_3) de $[\text{Ru}(\text{pbiq})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (B1).

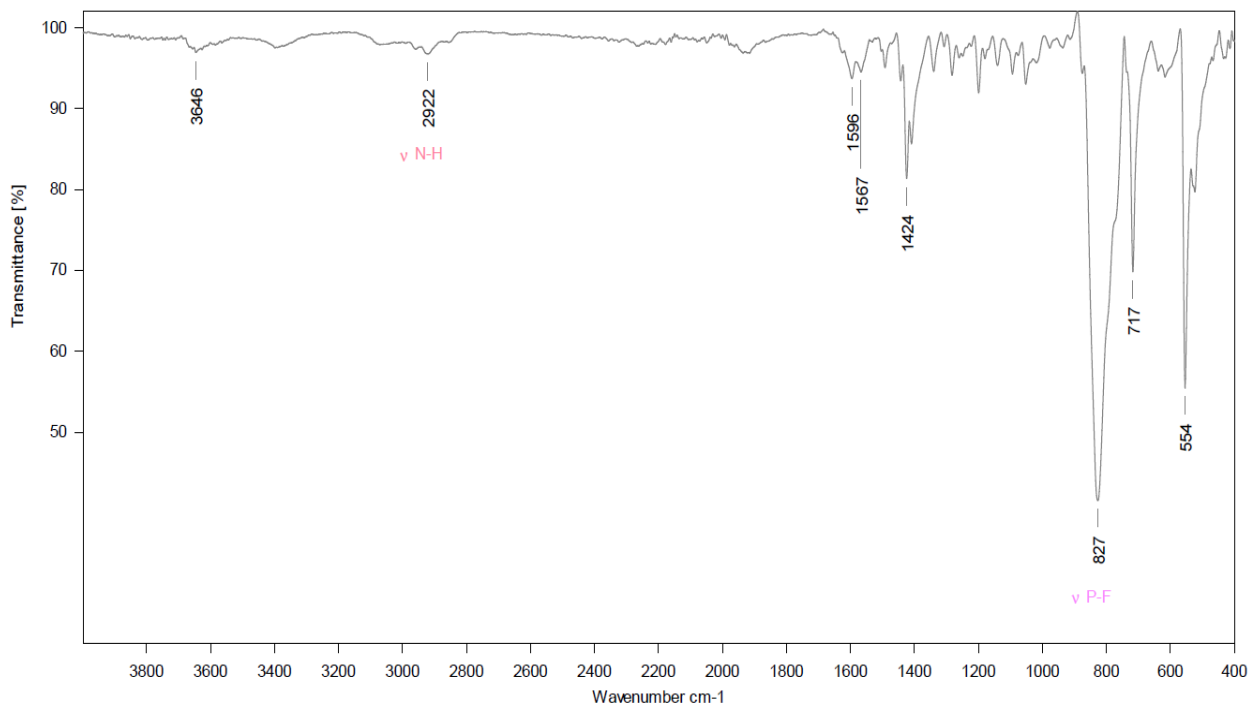


Figura 38. Espectro FTIR-ATR de [Ru(biq)(phen)₂]PF₆ (A1).

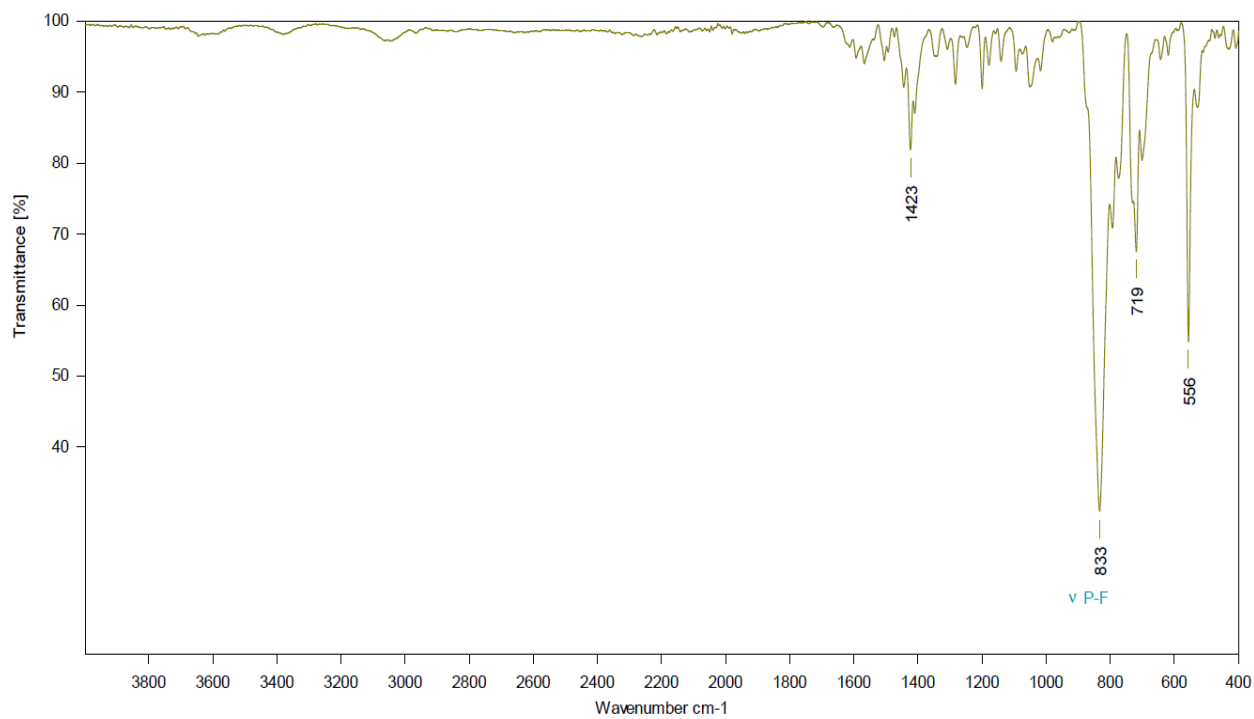
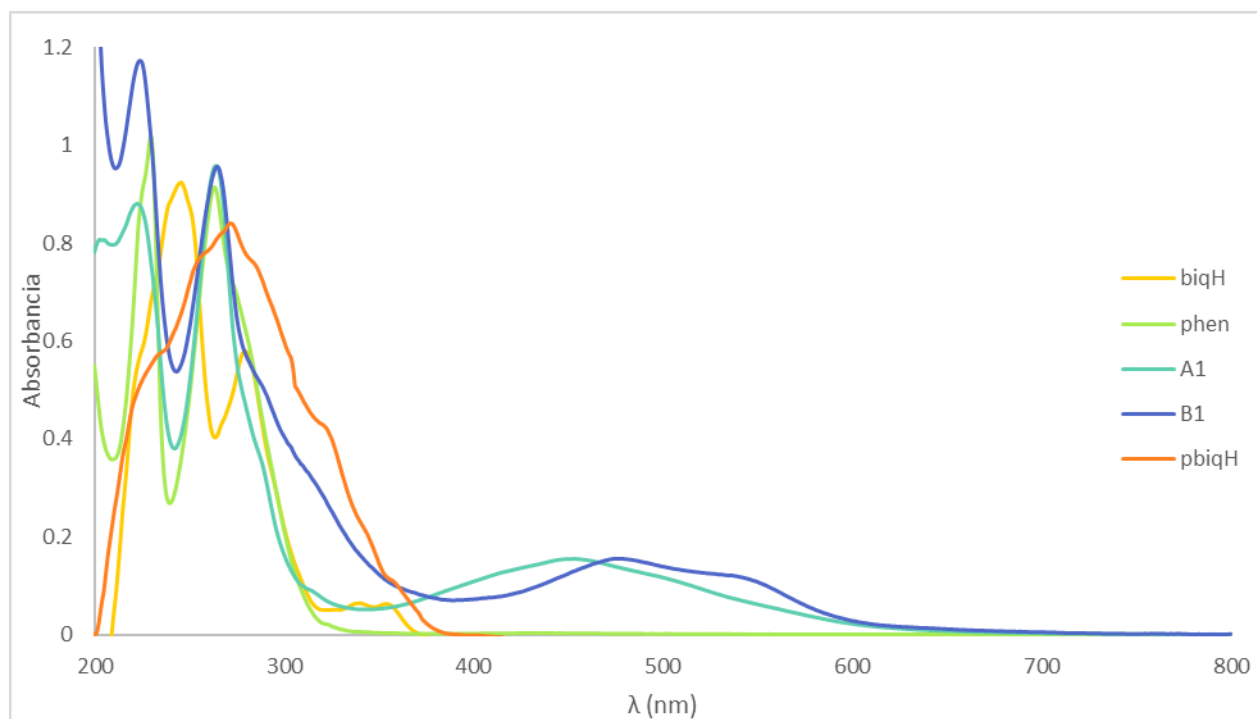


Figura 39. Espectro FTIR-ATR de [Ru(pbiq)(phen)₂]PF₆ (B1).

3.3 Pruebas ópticas como sensor de iones.

Como primer experimento se realizaron los espectros de UV-vis en acetonitrilo a 25°C para observar su comportamiento. El resultado se puede observar en la Grafica 1, donde se comparan los espectros de los ligantes libres y de los complejos **A1** y **B1**. En la tabla 1 se presenta la información de la gráfica correspondiente y la concentración de los compuestos a la que se midió el UV-vis.



Grafica 1. Espectro de UV-visible en acetonitrilo a 25°C de los compuestos biqH, pbqH, fenantrolina (phen), **A1** y **B1**.

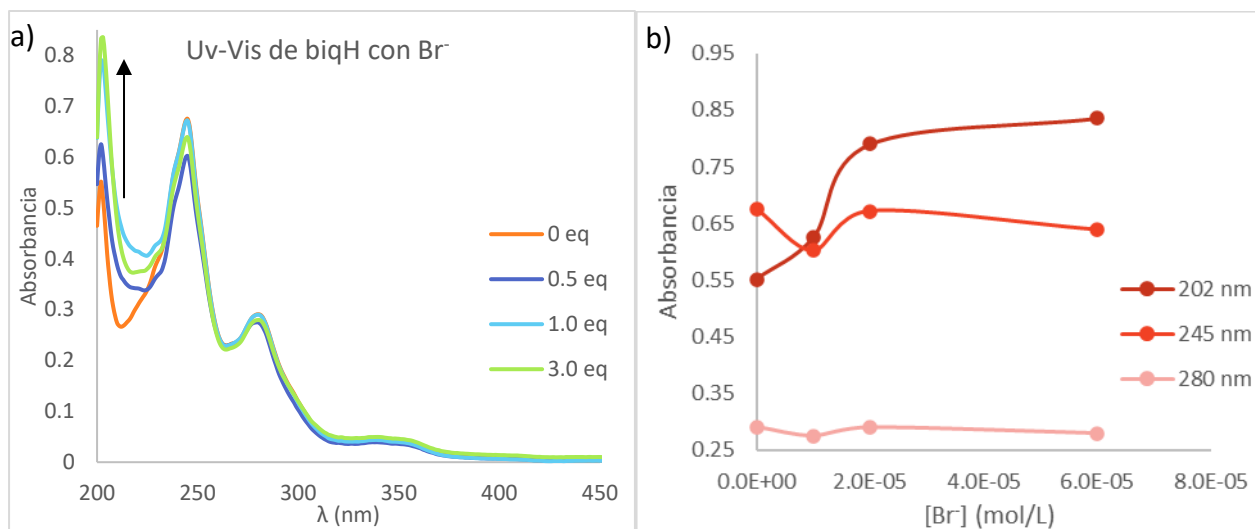
El compuesto **A1** podemos observar cuatro bandas en 203, 223, 264 y 453 nm, donde las bandas de 200-300 nm corresponden a las transiciones proveniente de los ligantes (phen y biqH), mientras que la banda en 453 nm corresponde a la transferencia de carga metal-ligante (MLCT). Lo mismo sucede con el compuesto **B1**, las bandas en 224 y 265 nm son correspondientes a los ligantes (phen y pbqH) mientras que la banda en 472 nm es del tipo MLCT.

Tabla 1. Datos sobre la gráfica 1

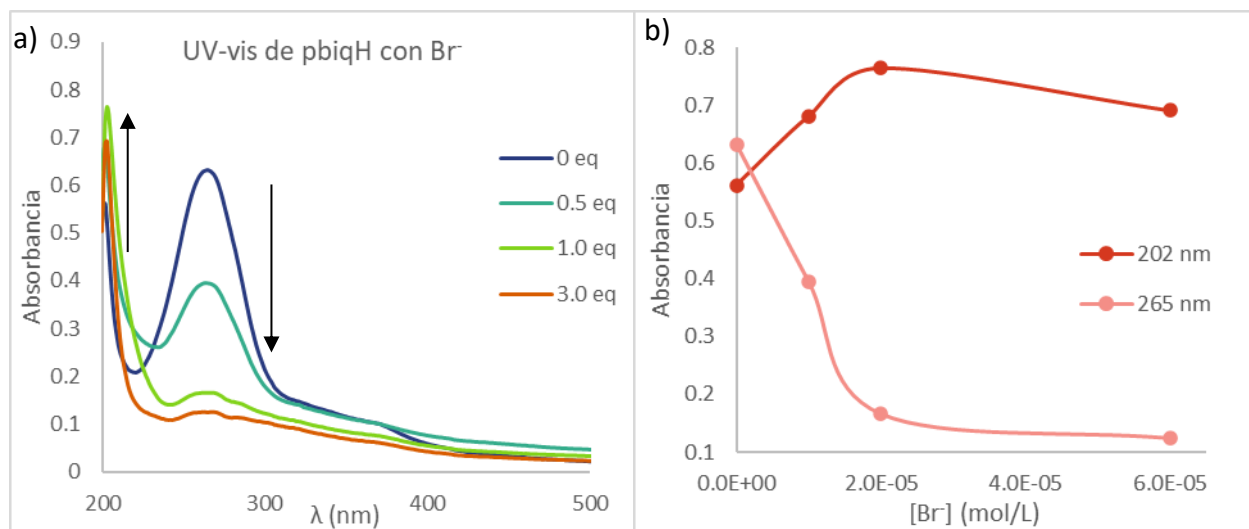
Compuesto	Concentración (mol/L)	Absorbancia max	λ (nm)
biqH	2.51×10^{-5}	0.9252	246
		0.5800	280
		0.0651	340
		0.0640	354
pbiqH	2.54×10^{-5}	0.8404	272
phen	2.50×10^{-5}	1.01675	230
		0.9138	263
A1	1.27×10^{-5}	0.8088	203
		0.8818	223
		0.9596	264
		0.1546	453
B1	1.28×10^{-5}	1.1745	224
		0.9577	265
		0.1564	472

A continuación, se mostrarán los resultados de las interacciones de los ligantes libre **biqH** y **pbiqH** con los aniones OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- y AcO^- . Estos experimentos se hicieron con el fin de comparar la interacción de los complejos de rutenio con los aniones y la interacción de los ligantes con los aniones. Estos experimentos se hicieron a 25°C , en medio acuoso con un buffer de fosfatos a $\text{pH}=7$. Cabe aclarar que hacer los experimentos en una mezcla acetonitrilo/agua con el 8.5% de acetonitrilo en lugar de usar únicamente un disolvente orgánico con el fin de controlar el pH y poder ampliar el campo de aplicación como sensores.

Los resultados obtenidos por espectrometría de UV-visible indica que hay una interacción entre los compuestos orgánicos libres **biqH** y **pbiqH** con los aniones Br^- y I^- , por este motivo únicamente se mostrarán y analizarán los espectros de absorción correspondientes a estos aniones (Gráfica 2 a 5). Todos los demás espectros obtenidos se encuentran en la parte de Anexos.



Gráfica 2. a) Espectro de absorción de **biqH** (20 μM) con Br^- (10 μM hasta 60 μM), b) Curva de $[\text{Br}^-]$ vs absorbancia a 202, 245 y 280 nm.



Gráfica 3. a) Espectro de absorción de **pbqH** (20 μM) con Br^- (10 μM hasta 60 μM), b) Curva de $[\text{Br}^-]$ vs absorbancia a 202 y 265 nm.

Tabla 2. Datos sobre las curvas de [Br⁻] vs absorbancia.

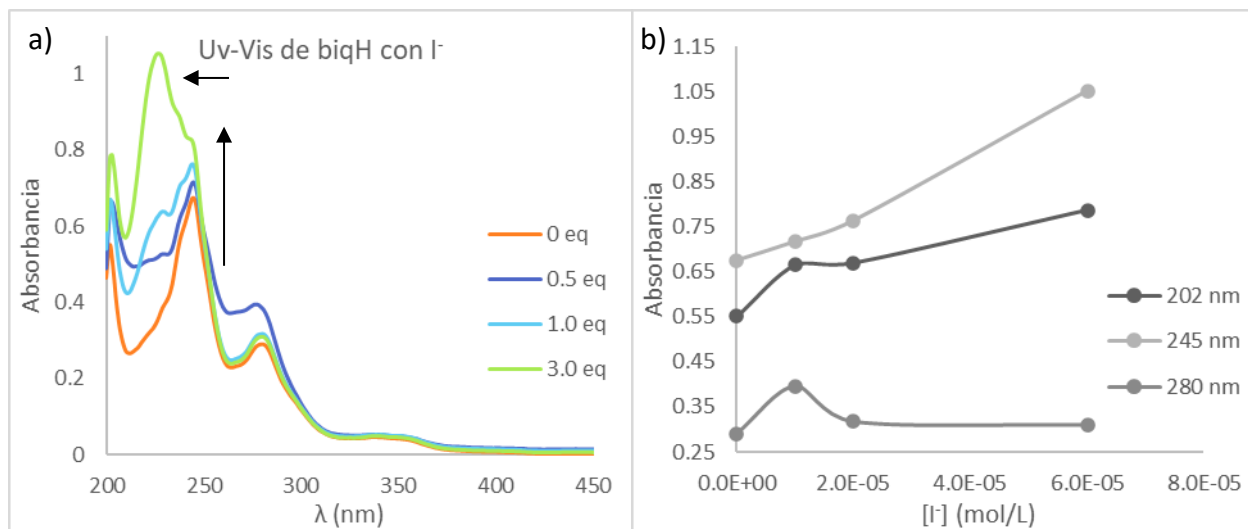
Compuesto	eq. Br ⁻	[Br ⁻] (μM)	A max a 202 nm	A max a 245 nm	A max a 280 nm
biqH	0	0	0.5518	0.6752	0.2908
	0.5	10	0.6252	0.6022	0.2749
	1.0	20	0.7898	0.6718	0.2900
	3.0	60	0.8355	0.6390	0.2795
pbiqH	eq. Br ⁻	[Br ⁻] (μM)	A max a 202 nm	A max a 265 nm	
	0	0	0.5618	0.6325	
	0.5	10	0.6817	0.3951	
	1.0	20	0.7656	0.1665	
	3.0	60	0.6915	0.1245	

Para el caso del espectro de absorbancia de **biqH** con Br⁻ (Gráfica 2) observamos que, a 202 nm, la intensidad de la banda de absorción va incrementando su valor conforme se va incrementando los equivalentes añadidos de bromuro hasta que de 1 equivalente a 3 equivalentes no cambia significativamente la absorbancia. Las otras bandas a 245 nm y 280 nm no sufren cambios importantes en sus intensidades.

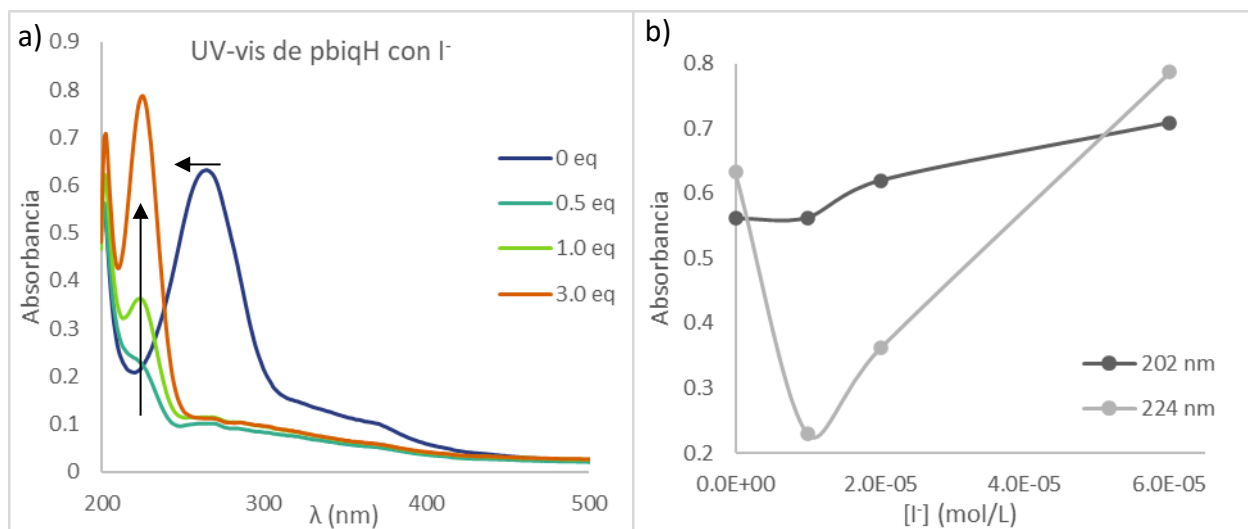
Por otro lado, en el espectro de UV-vis de **pbiqH** con Br⁻ (Gráfica 3) se observa que la intensidad de la banda de absorción a 202 nm incrementa conforme se van añadiendo equivalentes de anión hasta alcanzar su valor de absorbancia máximo a 1 equivalente de anión añadido y la banda a 265 nm, por el contrario, disminuye su intensidad.

Estos cambios en las absorbancias indican que se está formando una interacción entre el compuesto orgánico y el anión bromuro.

Los valores de las absorbancias máximas a cada longitud de onda analizada que corresponden a todos los equivalentes de Br⁻ añadidos a los compuestos **biqH** y **pbiqH** se observan en la Tabla 2.



Gráfica 4. a) Espectro de absorción de **biqH** (20 μM) con I^- (10 μM hasta 60 μM), b) Curva de $[\text{I}^-]$ vs absorbancia a 202, 245 y 280 nm.



Gráfica 5. a) Espectro de absorción de **pbqH** (20 μM) con I^- (10 μM hasta 60 μM), b) Curva de $[\text{I}^-]$ vs absorbancia a 202 y 224 nm.

Tabla 3. Datos sobre las curvas de [I⁻] vs absorbancia.

Compuesto	eq. I ⁻	[I ⁻] (μM)	A max a 202 nm	A max a 245 nm	A max a 280 nm
biqH	0	0	0.5518	0.6752	0.2908
	0.5	10	0.6656	0.7171	0.3964
	1.0	20	0.6702	0.7639	0.3171
	3.0	60	0.7867	1.0528 (227 nm)	0.3096
pbiqH	eq. I ⁻	[I ⁻] (μM)	A max a 202 nm	A max a 224 nm	
	0	0	0.5618	0.6325 (265 nm)	
	0.5	10	0.5630	0.2291	
	1.0	20	0.6200	0.3615	
	3.0	60	0.7090	0.7875	

En el caso del espectro de absorbancia de **biqH** con I⁻ (Gráfica 4) se observan dos fenómenos, el primero es el incremento de la absorbancia conforme se van agregando equivalentes del anión tanto para 245 nm como para 202 nm, obteniendo valores de R y R² a 245 nm de 0.9948 y 0.9895 respectivamente lo que nos indica que el porcentaje de variación en la linealidad es mínimo, es decir, la absorbancia aumenta de forma lineal. El segundo fenómeno observado es un desplazamiento hipsocrómico en la banda ubicada a 245 nm, puesto que cuando se añaden 3 equivalentes del anión esta banda se desliza hasta 227 nm.

Para el caso de **pbiqH** con I⁻ (Gráfica 5) se observa que, a 224 nm, la intensidad en la absorbancia disminuye drásticamente cuando se añaden los 0.5 equivalentes de la sal de yoduro y conforme se van agregando equivalentes, la intensidad de la absorbancia va aumentando de forma lineal. Los valores de R y R² se calcularon para los valores obtenidos entre 0.5 equivalentes y 3.0 equivalentes añadidos de I⁻, y fueron de 0.9992 y 0.9985, respectivamente. Además, también se observa el efecto hipsocrómico con la presencia de yoduro debido a que, la banda de absorbancia que se observa a 265 nm se desliza hasta 224 nm.

Al igual que en el caso de bromuro, los cambios en los espectros de absorbancia ya descritos, nos indica una interacción entre los compuestos orgánicos **biqH** y **pbiqH** con el I⁻.

Los valores de las absorbancias máximas a cada longitud de onda analizada que corresponden a todos los equivalentes de I^- añadidos a los compuestos **biqH** y **pbiqH** se observan en la Tabla 3.

Una vez obtenidos los espectros de UV-visible de los compuestos orgánicos, se procedió a tomar los espectros de UV-visible de las mezclas crudas de los compuestos organometálicos **A1** y **B1** con los diferentes aniones (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- y AcO^-) y al igual que para los compuestos orgánicos, las pruebas ópticas se realizaron en medio acuoso con el 4% de acetonitrilo con el fin de solubilizar completamente los compuestos. El medio acuoso fue a $pH = 7$ controlado con un buffer de fosfatos y a temperatura constante de $25^\circ C$.

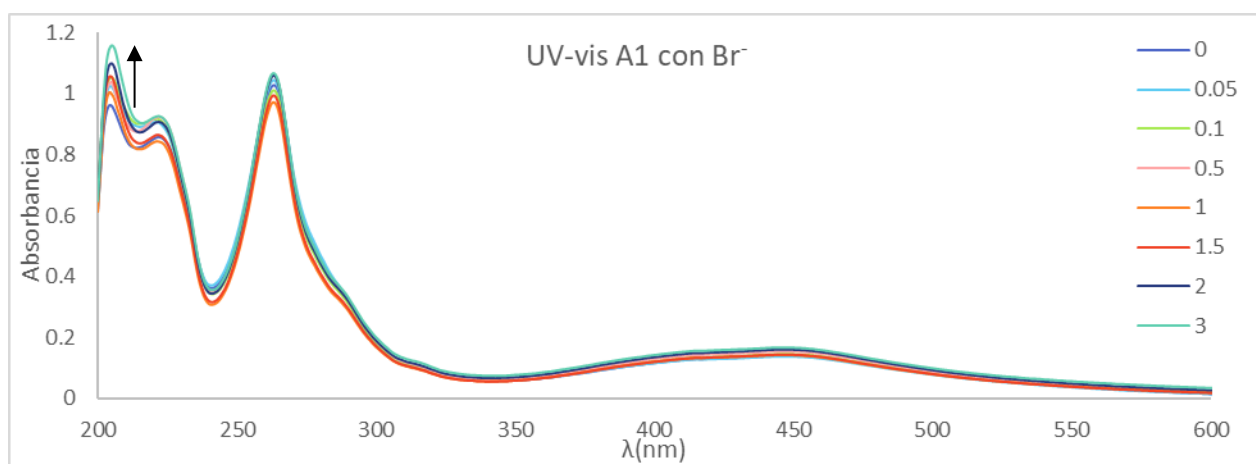
Cabe aclarar que fuera de los cambios, que a continuación se mostrarán, en los espectros ópticos de absorbancia, no hubo ningún otro cambio. Es decir, conforme se fueron añadiendo equivalentes de cada anión no se observó la formación de precipitado o un cambio de color en la región visible evidente o algún otro cambio físico, las disoluciones de **A1** y **B1** se mantuvieron iguales independientemente de los aniones añadidos. En la figura 40 se muestra una foto que se le tomaron a las disoluciones de los compuestos organometálicos.



Figura 40. Foto de las disoluciones en agua con 4% de acetonitrilo de **A1** (Izquierda) y **B1** (derecha) a una concentración de 1×10^{-4} M.

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectrometría de UV-visible se propone que ocurre una interacción entre los compuestos **A1** y **B1** y los aniones Br^- y I^- . Por este motivo únicamente se mostrarán y analizarán los espectros de absorción correspondientes (Gráfica 6 a

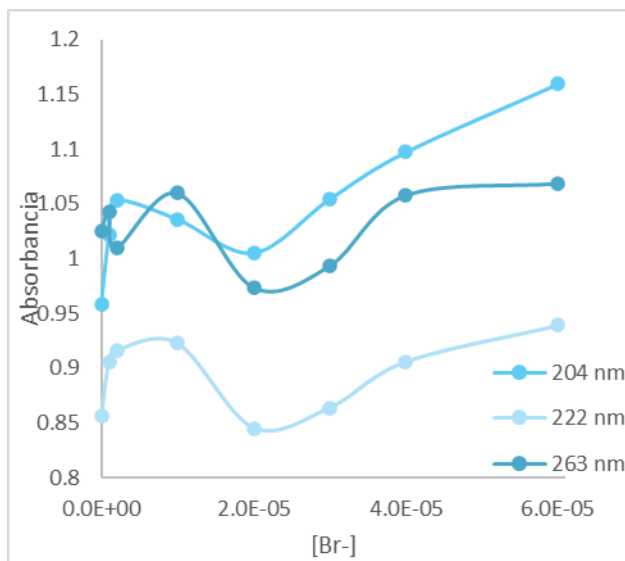
9) con la respectiva información detallada de las concentraciones y absorbancias (Tabla 4-6). Todos los demás espectros obtenidos se encuentran en la parte de Anexos. Únicamente se muestran los resultados de los complejos de rutenio con los aniones bromuro y yoduro, porque con los otros aniones no se observa una tendencia lineal en cuanto a la absorbancia en función de la concentración del anión. Es apropiado aclarar que la banda correspondiente a la MLCT, en 453 nm para **A1** y 472 nm para **B1**, no se analiza puesto que el cambio que se esperaba observar sucede en el ligante ciclotmetalado **biq** para **A1** y **pbiq** para **B1**.



Gráfica 6. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μM) con Br^- (1 μM hasta 60 μM).

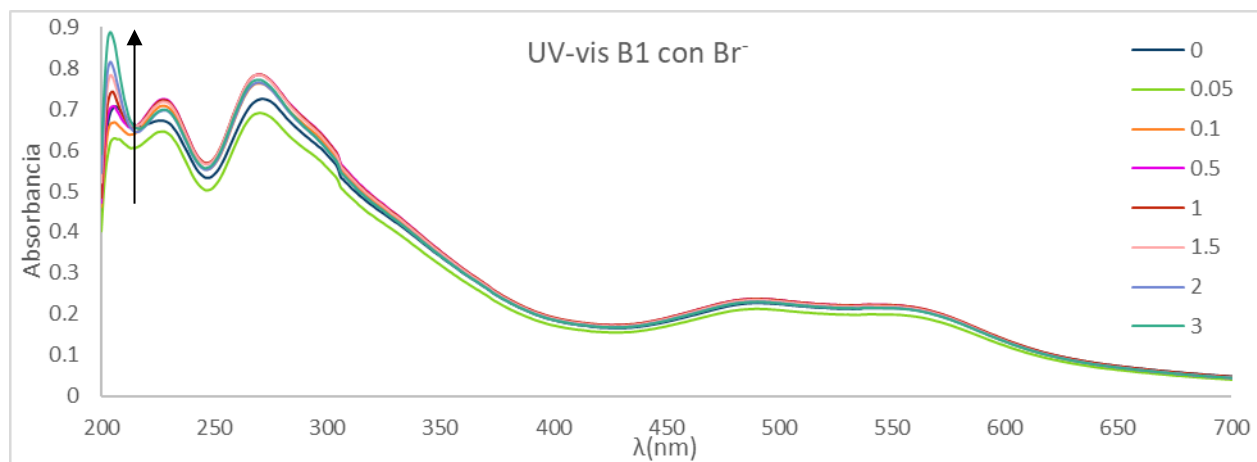
Tabla 4. Datos sobre las curvas $[\text{Br}^-]$ vs absorbancia y la gráfica 6.

Eq. Br^-	$[\text{Br}^-]$ (μM)	Abs. a 204 nm	Abs. a 222 nm	Abs. a 263 nm
0	0	0.9588	0.8567	1.0257
0.05	1.0	1.0212	0.9059	1.0428
0.1	2.0	1.0532	0.9164	1.0102
0.5	10	1.0361	0.9230	1.0600
1.0	20	1.0053	0.8453	0.9736
1.5	30	1.0545	0.8638	0.9935
2.0	40	1.0975	0.9059	1.0580
3.0	60	1.1600	0.9393	1.0689



Gráfica 6.1. Curva de $[\text{Br}^-]$ vs absorbancia

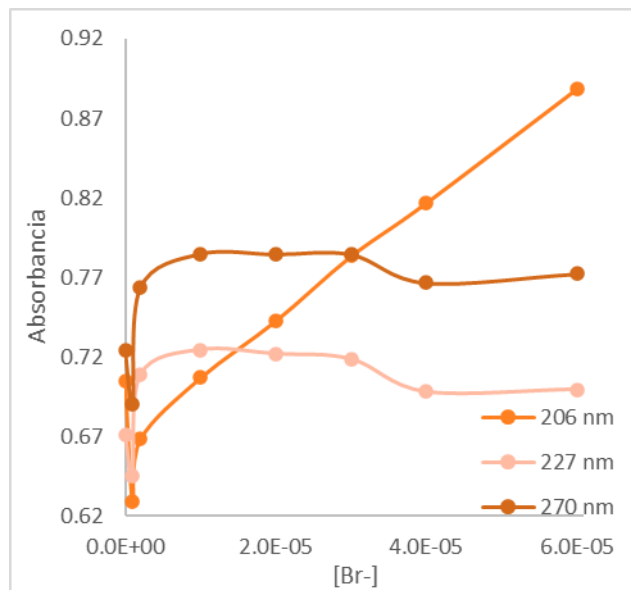
A 204 nm se observa linealidad en la intensidad de absorbancia a partir de 1 equivalente de Br⁻ agregado, al calcular los valores de R y R² se obtienen valores de 0.9935 y 0.9870, lo cual nos indica que el compuesto **A1** interacciona con el Br⁻. A 222 nm también se observa linealidad en la absorbancia a partir de 1 equivalente sin embargo los valores de R y R² son menores.



Gráfica 7. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μM) con Br⁻ (1.1 μM hasta 64 μM).

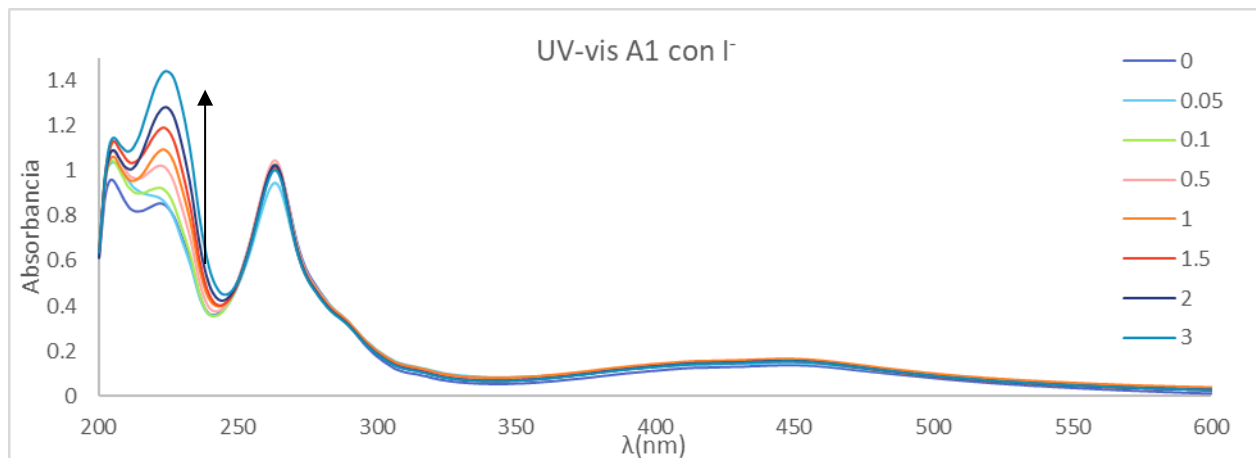
Tabla 5. Datos sobre las curvas [Br⁻] vs absorbancia y gráfica 7.

Eq. Br ⁻	[Br ⁻] (μM)	Abs. a 206 nm	Abs. a 227 nm	Abs. a 270 nm
0	0	0.7050	0.6709	0.7238
0.05	1.0	0.6287	0.6451	0.6904
0.1	2.0	0.6683	0.7086	0.7635
0.5	10	0.7070	0.7245	0.7849
1.0	20	0.7427	0.7219	0.7846
1.5	30	0.7834	0.7186	0.7845
2.0	40	0.8169	0.6980	0.7665
3.1	60	0.8885	0.6995	0.7722



Gráfica 7.1. Curva de [Br⁻] vs absorbancia

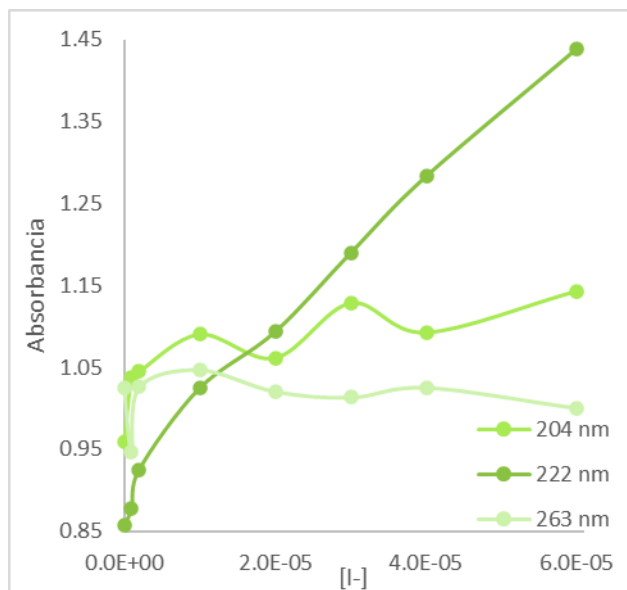
En la absorbancia máxima a 206 nm se observa que la tendencia es lineal en el incremento de la intensidad de absorbancia a partir del dato de 0.1 equivalentes y los valores de R y R² son de 0.9989 y 0.9977. Mientras que, en el caso de las bandas a 227 nm y 270 nm, no hay un cambio significativo en el valor de absorbancia máxima. Por lo que se propone que el compuesto **B1** es un receptor del anión bromuro.



Gráfica 8. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μM) con I^- (1 μM hasta 60 μM).

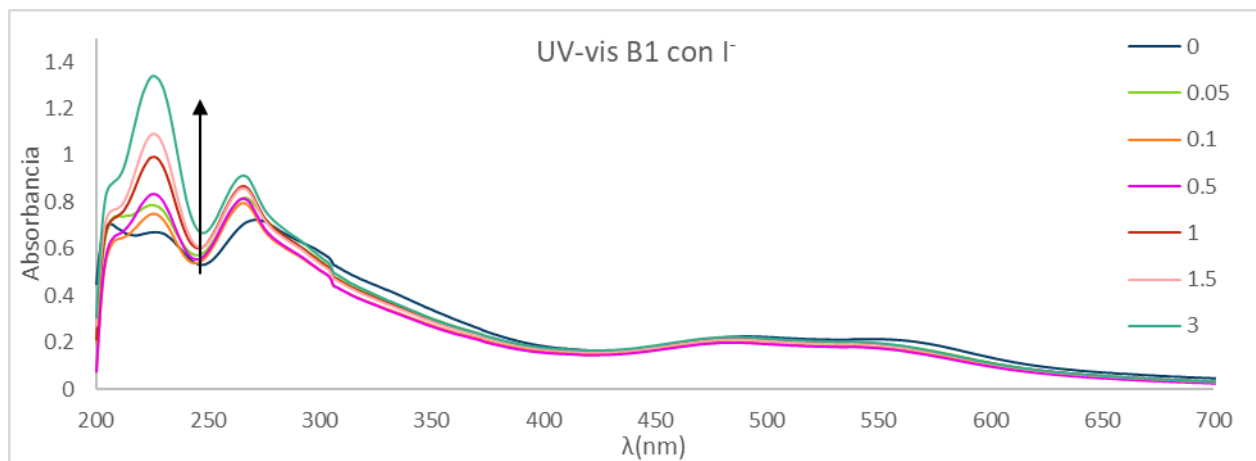
Tabla 6. Datos sobre las curvas $[\text{I}^-]$ vs absorbancia y gráfica 8.

Eq. I^-	$[\text{I}^-]$ (μM)	Abs. a 204 nm	Abs. a 263 nm	Abs. a 263 nm
0	0	0.9588	0.8567	1.0257
0.05	1.0	1.0383	0.8783	0.9466
0.1	2.0	1.0449	0.9254	1.0259
0.5	10	1.0903	1.0246	1.0471
1.0	20	1.0615	1.0934	1.0206
1.5	30	1.1283	1.1897	1.0134
2.0	40	1.0926	1.2832	1.0255
3.0	60	1.1432	1.4394	1.0004



Gráfica 8.1. Curva de $[\text{I}^-]$ vs absorbancia

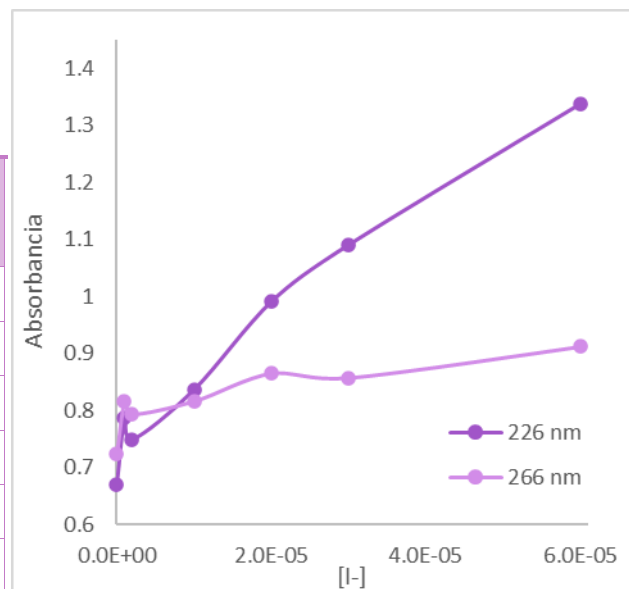
Con yoduro sucede un comportamiento anómalo e interesante, se observa un incremento lineal de la absorbancia en la banda de absorción correspondiente a 222 nm, donde los valores de R y R² son de 0.9928 y 0.9856 respectivamente. Además, la intensidad de la absorbancia presenta la tendencia lineal a 222 nm. En el caso del bromuro, la intensidad de la absorbancia que presenta linealidad es la banda ubicada en 204 nm. Por lo cual se propone que el compuesto **A1** funciona como un receptor del ion yoduro y en teoría podríamos distinguir con la espectrometría de UV-visible si reacciona con yoduro o con bromuro, dependiendo de en qué banda se observa el cambio en la intensidad.



Gráfica 9. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μM) con I^- (1.1 μM hasta 64 μM).

Tabla 7. Datos sobre las curvas $[\text{I}^-]$ vs absorbancia y gráfica 9.

Eq. Cl^-	$[\text{Cl}^-]$ (μM)	Abs. a 226 nm	Abs. a 266 nm
0	0	0.6709	0.7238
0.05	1.0	0.7863	0.8162
0.1	2.0	0.7488	0.7941
0.5	10	0.8364	0.8171
1.0	20	0.9909	0.8661
1.5	30	1.0903	0.8580
3.1	60	1.3377	0.9128



Gráfica 9.1. Curva de $[\text{I}^-]$ vs absorbancia

La absorbancia máxima del compuesto **B1** se observa a 271 nm, sin embargo, cuando se empiezan a añadir I⁻, la longitud de onda de la absorbancia máxima en esta región es de 266 nm, lo cual es el efecto hipsocrómico que se había observado en el caso de **biqH** y **pbiqH** con el mismo anión. En la longitud de onda de 226 nm se observa una tendencia lineal y ascendente en los valores de la absorbancia con valores de R y R² de 0.9910 y 0.9820. Finalmente, no se analizó la región de 206 nm puesto que no hay un máximo bien definido.

Llegado a este punto donde ya se analizaron los espectros de **A1** y **B1** con los diferentes equivalentes de aniones, se propone que **A1** es un buen receptor para el ion I⁻ y Br⁻ pero hay que considerar que la respuesta con el anión yoduro es más lineal y a más baja concentración (1μM, 0.05 equivalentes) que con el anión bromuro (20μM, 1 equivalentes). Además, que la linealidad se presenta en diferentes longitudes de onda, con el yoduro en la absorbancia a 222 nm y con el bromuro a 204 nm. El compuesto **B1** también es un buen receptor para ambos aniones (I⁻ y Br⁻), pero cuando está en presencia del ion bromuro la linealidad se presenta a partir de 0.1 equivalentes (2μM) en la absorbancia máxima a 206 nm y en el caso de yoduro, la linealidad se presenta en la absorbancia máxima a 226 nm a partir de 0.1 equivalentes. Los valores más importantes de los espectros de absorbancia y las gráficas de [anión] vs absorbancia se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Compilación de resultados sobre la interacción de I⁻ y Br⁻ con **A1** y **B1**

Interacción	A1-I ⁻	B1-I ⁻	A1-Br ⁻	B1-Br ⁻
Absorbancia máxima	222 nm	226 nm	204 nm	206 nm
Equivalentes de anión	0.05	0.1	1.0	0.1
[anión]	1μM	20μM	2μM	2μM
R	0.9928	0.9910	0.9935	0.9989
R ²	0.9856	0.9820	0.9870	0.9977

También es apropiado mencionar que sucede el mismo fenómeno para ambos compuestos (**A1** y **B1**), la linealidad presente con yoduro sucede en la segunda banda que se observa a 222 nm y 226 nm respectivamente, mientras que en el caso de bromuro es en la primera banda que se observa en los espectros, a 204 y 206 nm.

Debido a los resultados favorables obtenidos para I^- y Br^- en todos los compuestos, se descarta la hipótesis inicial de este trabajo ya que no hay indicios de que una desprotonación del protón perteneciente al NH del grupo imidazol este ocurriendo, ya que si fuera así entonces en los resultados de absorbancia se observaría un incremento o decremento de la intensidad de la absorbancia de forma lineal en función del aumento de la concentración del analito, en este caso, cuando los compuestos (**A1**, **B1**, **biqH** y **pbiqH**) estén en presencia de los aniones más básicos (OH^- y F^-).

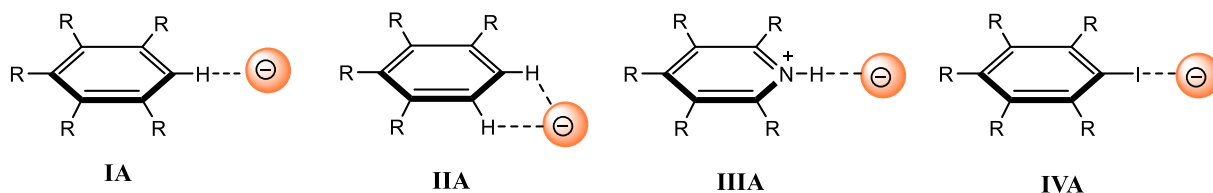
Para poder explicar los resultados obtenidos hay que considerar la naturaleza del anión (tamaño, polarizabilidad y atracción electrostática), ya que es relevante respecto a su interacción, en este caso, con el sistema π de los ligantes.

Entre las interacciones intermoleculares de un sistema de electrones π , las interacciones anión- π son las menos comunes. De las interacciones más comunes con el anillo aromático se encuentra el apilamiento π con otros anillos aromáticos así como las interacciones catión- π que se forman entre los anillos aromáticos y los cationes grandes (cationes blandos).^[29] Una interacción entre un anión o un par de electrones es posible con anillos aromáticos pobres en densidad electrónica y se ha documentado varias interacciones de ese tipo.^[29]

La interacción de los aniones con arenos es versátil y se han predicho y observado experimentalmente diferentes geometrías de interacción (figura 40). En primer lugar, los aniones pueden situarse en la posición "lateral" en el plano del areno. En este caso, las especies aniónicas interactúan a través de puentes no clásicos CH-anión (IA y IIA) y enlaces de hidrógeno (IIIA) con,

por ejemplo, un areno heterocíclico protonado o, a través de enlaces halógenos (IVA) con el areno. En segundo lugar, el anión puede situarse "encima" del areno (VA-VIIIA) interactuando directamente con el sistema π mediante interacciones anión- π .^[30]

Interacciones CH-anión y CX-anión



complejos Anión- π

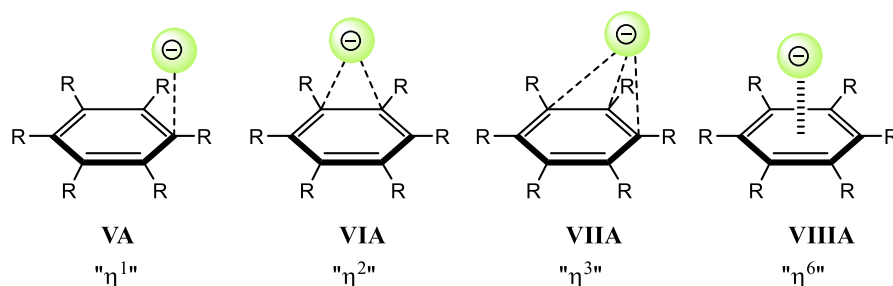


Figura 40. Posibles interacciones de los aniones con los arenos: para los aniones en la posición lateral es posible la interacción mono o ditópica CH-anión (IA y IIA), enlace hidrógeno (IIIA) y enlace halógeno (IVA). Además, los complejos π -anión con diferentes hapticidades (VA-VIIIA).^[30]

Para investigar el efecto del anión en los complejos π -anión, el equipo de Markus Albrecht realizó una serie de estudios.^{[30],[31]} Primeramente, se estudió el efecto del tamaño del anión empleando un sistema penta-fluorobencil sustituido y cristalizando con cloruro, bromuro y yoduro de amonio, esto mostró que los aniones halogenuros están situados encima de los fragmentos aromáticos. Como se esperaba, las distancias entre el centro del anillo y el anión aumentaron en el siguiente orden: cloruro (3.60 Å), bromuro (3.67 Å) y yoduro (3.78 Å) (Figura 41-a). Después investigaron una serie de dicaciones de 1,3 bis(difenil-penta-fluorobencilfosfonio)propano y los cristalizaron con varios aniones.^[32] Resulta interesante que aniones como el bromuro no llenaron eficazmente el espacio entre los dos arenos adyacentes

deficientes en electrones, por lo que se observaron dos interacciones π -anión monotópicas (Figura 41-b) para cada anillo aromático. Sin embargo, al aumentar el tamaño del anión se produjo una interacción π -anión ditópica (Figura 41-b), en la que el anión está estabilizado por dos unidades C_6F_5 (ver figura 41-c).

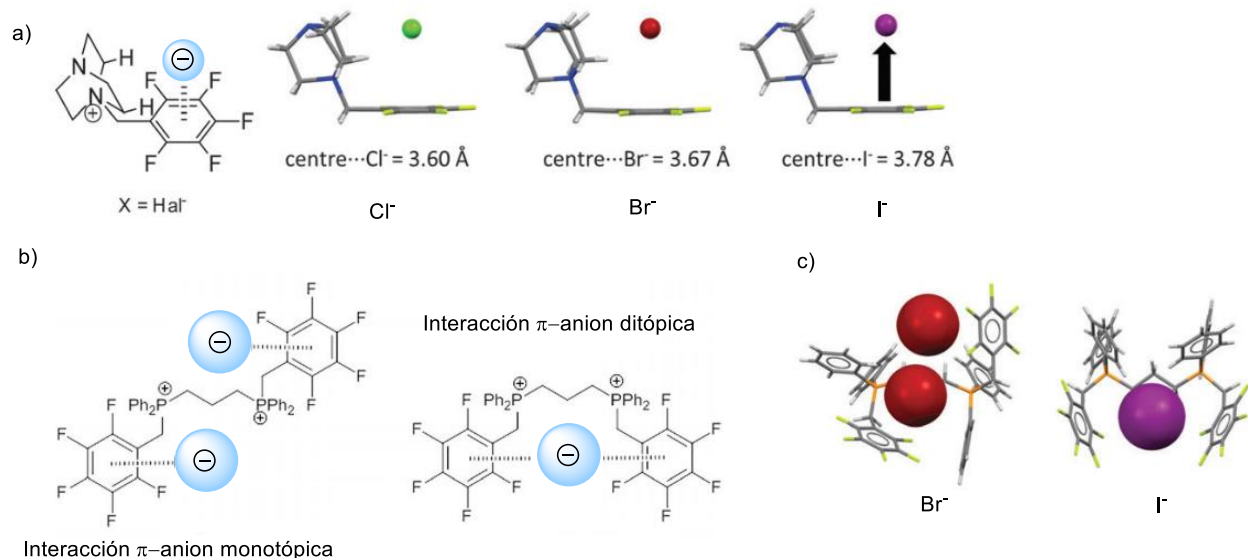


Figura 41. a) Interacción entre el sistema penta-fluorobencil sustituido con diferentes halogenuros (cloruro: verde, bromuro: rojo, yoduro: morado)^[30], b) Interacción monotópica y ditópica entre el dicatión de 1,3 bis(difenil-penta-fluorobencilfosfonio)propano y aniones,^[32] c) Cristales del dicatión de 1,3 bis(difenil-penta-fluorobencilfosfonio)propano con bromuro y yoduro.^[30]

Por último, tenemos la investigación de Patricia Hunt y colaboradores donde se llevó a cabo un análisis sistemático de las interacciones de enlace de hidrógeno, anión- π^+ y π^+ - π^+ presentes en el par iónico de cloruro de 1,3-dimetilimidazolio $[C_1C_1im]Cl$ y su dímero correspondiente $[C_1C_1im]_2Cl_2$. Las interacciones se caracterizaron utilizando cálculos DFT y teoría cualitativa de orbitales moleculares (MO) (ver Figura 42).^[33]

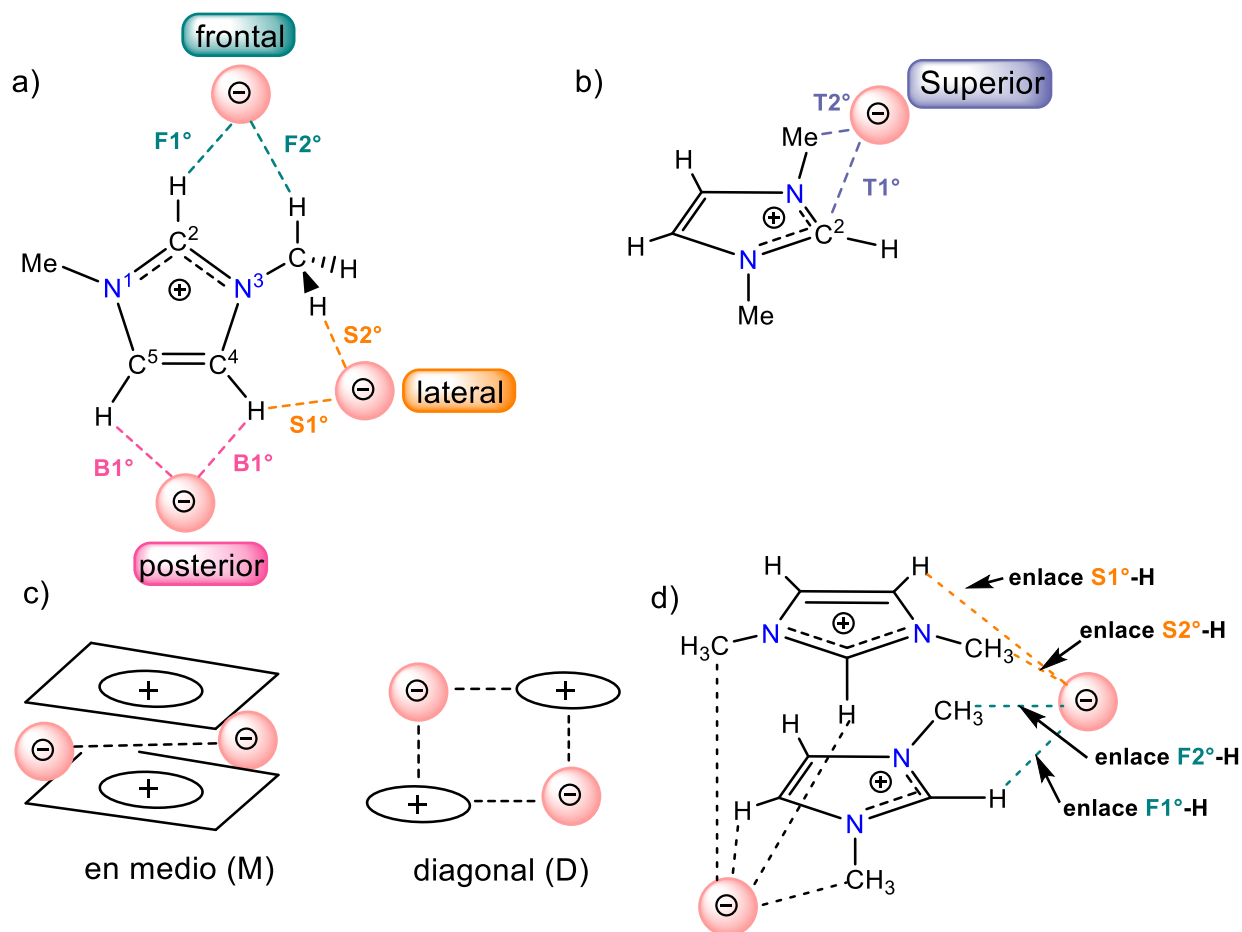


Figura 42. Sitios de interacción aniónica a) coplanar (frontal, lateral y posterior) y (b) fuera del plano (superior) alrededor de un catión $[C_1C_1im]^+$. (c) Elementos estructurales generales medios y diagonales para los dímeros de par iónico de $[C_1C_1im]_2Cl_2$ y (d) Interacciones existentes en el dímero.^[33]

En este trabajo el uso de un catión simétrico $[C_1C_1im]^+$ reduce el número de número de sitios de interacción aniónica y a continuación se explicarán las interacciones que se observan en la figura 42. Las interacciones de enlace de hidrógeno primarias (1°) se definen como las que se producen con los protones del anillo, y las secundarias (2°) son las que se producen con las cadenas alquílicas. La interacción anión- π^+ con el C_2 se define como la interacción **T1°** (superior-primaria)

Las configuraciones, frontal (**F**) y lateral (**S**) participan cada una en una interacción primaria de enlace de hidrógeno con los protones del anillo, por ejemplo, **F1°** y **S1°** y una interacción secundaria de enlace de hidrógeno con los protones del metilo, por ejemplo, **F2°** y **S2°** (Figura 42-a). La configuración superior (Figura 42-b) forma una interacción anión- π^+ primaria con el átomo C₂ del catión [C₁C₁im]⁺, es decir, **T1°**, y dos interacciones de enlace de hidrógeno secundarias equivalentes con los dos protones de metilo, ambos etiquetados como **T2°**. Además, la configuración posterior (Figura 42-a) forma dos interacciones primarias equivalentes, **B1°**.

El elemento medio (**M**) se identifica por los cationes apilados en paralelo, con los dos aniones situados en un plano medio, entre los anillos de los cationes [C₁C₁im]⁺. Cada anión es capaz de interactuar con ambos cationes dentro de esta disposición. Además, se consigue una interacción de apilamiento $\pi^+-\pi^+$ potencialmente repulsiva, estabilizada por la presencia de los aniones. El elemento diagonal (**D**) consta de la posición de ambos aniones en las diagonales opuestas de un rectángulo con los cationes [C₁C₁im]⁺ ocupando las esquinas restantes. Esta disposición maximiza el número de interacciones catión-anión en el plano frontal y fuera del plano superior, con poca posibilidad de apilamiento $\pi^+-\pi^+$.^[33]

Retomando los compuestos de este proyecto, en el ligante ciclotmetalado correspondiente (**biq** y **pbiq**) se tiene un imidazol, el cual contiene dos átomos de nitrógeno que retiran densidad electrónica del anillo de 5 miembros, sumado a esto se tiene la información que el imidazol tiene un pK_a de 7.0 por lo que en medio acuoso se presenta el siguiente equilibrio^[34]:

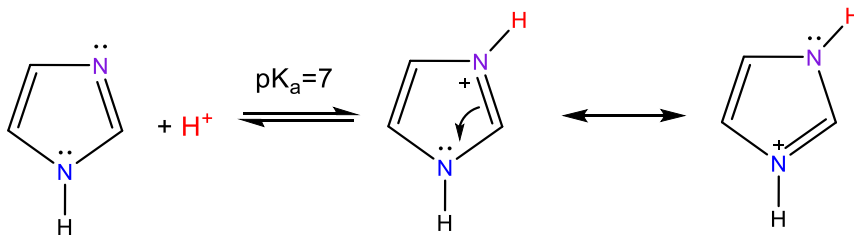


Figura 43. Equilibrio ácido-base de la molécula imidazol y su estructura resonante.^[34]

Considerando que el medio en el cual se desarrollaron las pruebas como receptor de aniones fue acuoso con un buffer a $\text{pH} = 7$, es importante asumir que sucede el equilibrio mostrado en la figura 43, tanto para los compuestos **biqH**, **pbiqH** como para los complejos **A1** y **B1**.

De acuerdo con las interacciones que ya se explicaron, se propone que los compuestos sintetizados y usados como receptores de aniones funcionen gracias a las interacciones anión-enlace de hidrogeno y π -anión con el bromuro y yoduro debido a su tamaño y capacidad polarizable. En las siguientes figuras se consideraron las posiciones del anión respecto a la molécula en la que hubiera las mayores interacciones posibles.

Como primer caso tenemos al compuesto **biqH** y las posibles interacciones existentes con yoduro y bromuro, que fueron los aniones que presentaron un aumento lineal de la absorbancia dependiente de la concentración de anión añadido. En la figura siguiente se muestran gráficamente estas posibles interacciones, asumiendo que el imidazol presenta la protonación a $\text{pH} = 7$ que se muestra en la figura 43.

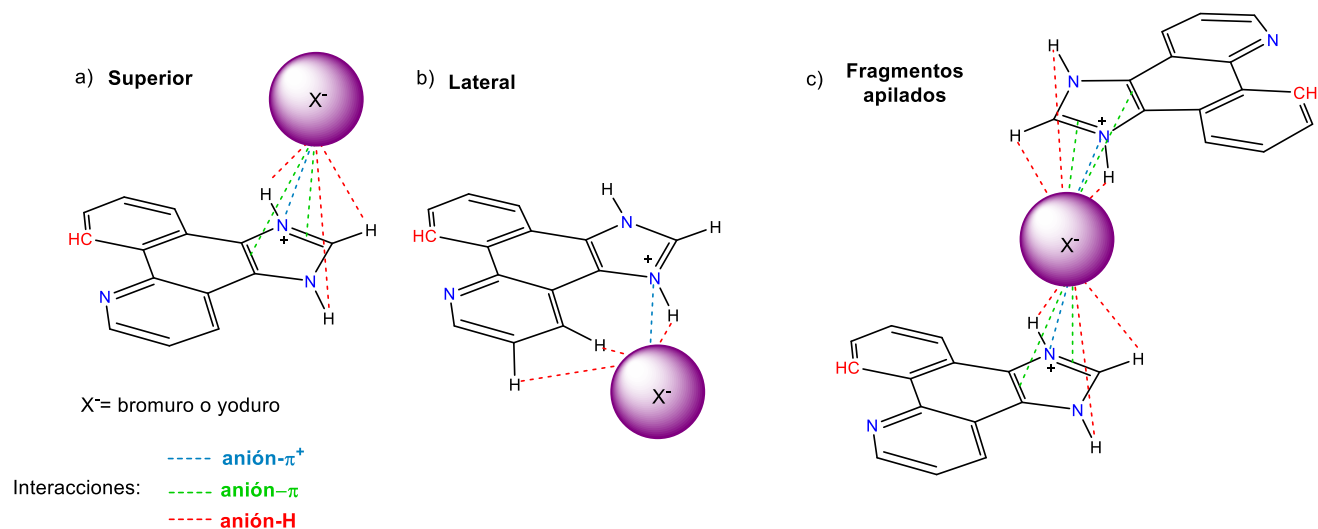


Figura 44. Interacciones entre el **biqH** con el anión en a) posición superior, b) posición lateral y c) posición media entre dos moléculas de **biqH**.

Observamos que en la sección a) de la imagen, el anión se encuentra por encima del imidazol y aquí dependiendo del tamaño y la polarizabilidad del anión (Br^- o I^-) puede haber interacciones del tipo anión-hidrógeno con los hidrógenos unidos a los nitrógenos del fragmento del imidazol, del tipo anión- π^+ con el nitrógeno cargado positivamente y del tipo anión- π con los orbitales de los dobles enlaces presentes en el imidazol. En la sección b) el anión se encuentra a un costado del compuesto, aquí las interacciones que podrían existir son del tipo anión-H con el hidrógeno del imidazol, y los dos hidrógenos pertenecientes al ciclo más cercano; si el imidazol se encuentra protonado y con carga positiva entonces también pudiera existir la interacción anión- π^+ . En esta posición también podría haber una molécula **biqH** a un costado, manteniendo al anión en medio de ambas.

Por último, tenemos la sección c) donde la posición en la que el anión está en la parte superior de la molécula, pero al mismo tiempo en la parte inferior de otra molécula **biqH**; aquí se tienen la misma interacción que en la sección a) pero considerando ambas moléculas. Siendo esta última la que más interacciones posee por lo cual es la más probable de ocurrir.

Con el compuesto **pbiqH** se tendrían las siguientes interacciones mostradas en la figura 45.

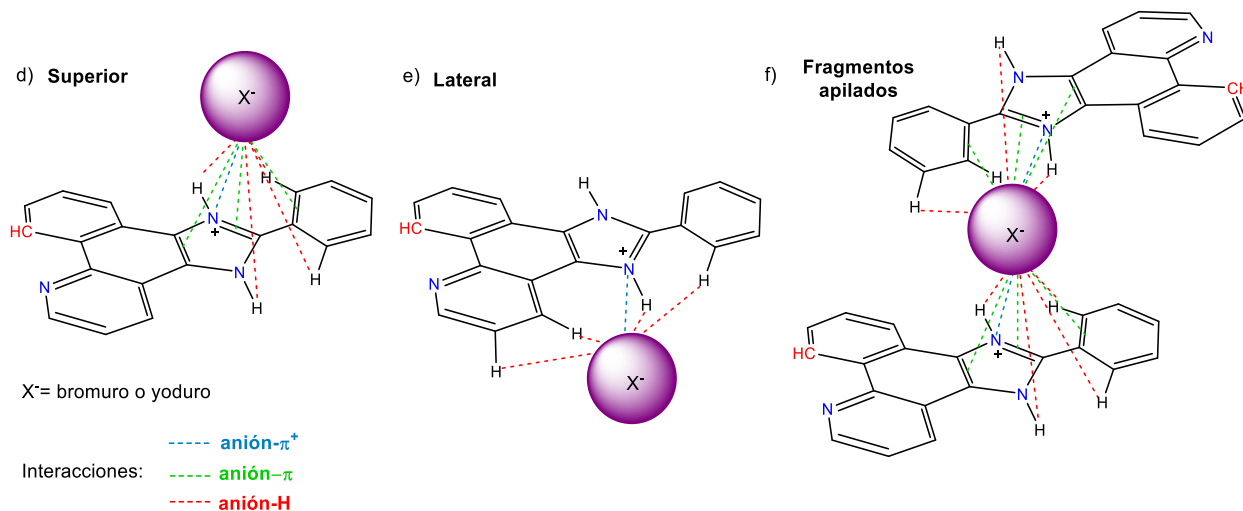


Figura 45. Interacciones entre el **pbiqH** con el anión en d) posición superior, e) posición lateral y f) posición media entre dos compuestos **pbiqH**.

Las interacciones con el compuesto **pbiqH** principalmente son las mismas pero el anillo aromático extra que está unido al imidazol puede estabilizar aun al anión por medio de las interacciones anión-H que se pueden dar, inclusive podría existir una interacción anión- π con los orbitales del doble enlace más cercano al imidazol debido a la influencia de los nitrógenos adyacentes.

Con los compuestos ciclometalados **A1** y **B1** sucederían en principio las mismas interacciones con la excepción de que incluso un anión tan grande como yoduro pudiera estar estabilizado por la fenantrolina coordinada con la geometría y posición correcta como se observa en la figura 46. En el caso de bromuro, debido a su tamaño, la probabilidad de que sea estabilizado por una de las fenatrolinas es pequeña.

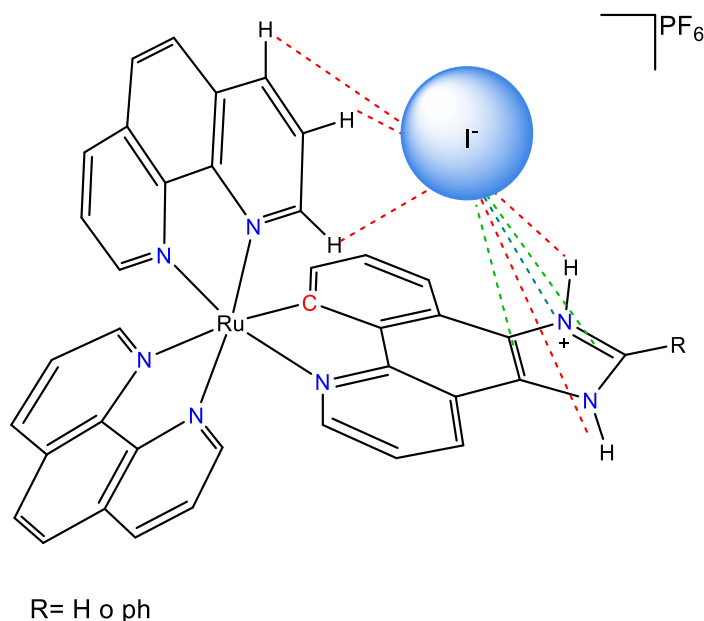


Figura 46. Posibles interacciones entre los complejos **A1** y **B1** con yoduro.

Cabe resaltar que estas interacciones son propuestas para explicar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, sin embargo, para poder confirmar la teoría de las interacciones de yoduro y bromuro con los compuestos sintetizados se requiere obtener cristales de los compuestos en presencia de los aniones y/o demostrar las interacciones por medio de cálculos computacionales.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos e Instrumentación

Los reactivos benzo[*h*]quinolina, ácido acético glacial, pentóxido de yodo, hidróxido de sodio, hexafluorofosfato de potasio, formaldehído, benzaldehído, hidróxido de amonio, 1,4-ciclohexadieno, fenantrolina, acetato de amonio fueron comprados en Sigma-Aldrich. El tricloruro de rutenio se compró en PressureChemicals.

Las sales utilizadas en las pruebas espectrofotométricas: fluoruro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio son de la marca Meyer mientras que acetato de sodio es de Sigma-Aldrich.

El acetonitrilo seco que se utiliza para la síntesis de los complejos es de Sigma-Aldrich, mientras que el acetonitrilo usado para la purificación en columna y los espectros de UV-vis es grado RA de la marca Tecsiquim. El etanol utilizado es de la marca Fermont. El agua desionizada que usa para las pruebas espectrofotométricas (UV-vis) es de la marca Milli Q. El diclorometano es grado RA, sin embargo, se seca y se destila para su uso en las purificaciones por columna.

Los espectros de resonancias magnéticas nucleares de protón fueron tomadas en un equipo Bruker de 300 MHz, los espectros de UV-visible se hicieron en un equipo de la marca Shimadzu, modelo UV-2700 mientras que la temperatura fue controlada a 25°C con un CPS-Controller de la marca Shimadzu.

En el caso de las disoluciones que se prepararon para los espectros de UV-visible se utilizó material volumétrico clase A y todas las alícuotas fueron tomadas con micropipetas marca Eppendorf Research. Las celdas utilizadas fueron microceldas de cuarzo de 10 mm, marca Hellma Analytics.

4.2 Síntesis de los ligantes

4.2.1 benzo[*h*]quinolina-5,6-diona

Se colocaron 522 mg (2.9 mmol) de benzo[*h*]quinolina en un matraz bola con 12 mL de ácido acético glacial con agitación constante. Una vez que la benzo[*h*]quinolina se disolvió, se añadieron 1.23 g (3.7 mmol) de pentóxido de yodo y se puso la reacción a reflujo (118°C) por 3 horas. El producto purpura precipita tras la adición de agua desionizada (~40 mL) y se deja reposar toda la noche a temperatura ambiente. El precipitado se aísla por medio de una filtración a vacío y se deja secar al alto vacío.

El polvo obtenido se disuelve en cloroformo (~60 mL) y da una solución de color rojo oscuro que se lavó por duplicado con 30 mL de una solución saturada de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) y 30 mL de una solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃). La capa orgánica se secó con sulfato de sodio (NaSO₄) anhidro y el disolvente se eliminó mediante evaporación rotatoria para dar un sólido amarillo.

El rendimiento de la reacción fue del 90%, obteniendo 546 mg (2.6 mmol) de benzo[*h*]quinolina-5,6-diona.

4.2.2 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina

Se ponen 106 mg (0.506 mmol) de benzo[*h*]quinolina-5,6-diona en un matraz bola y se disuelve en 3 mL de ácido acético glacial, posteriormente se añaden 0.05 mL (0.67 mmol) de formaldehído al 37% m/v y 772 mg (10 mmol) de acetato de amonio (NH₄OAc). La reacción se llevó a cabo por 3 horas a reflujo (118°C) bajo agitación constante.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 15 mL de agua destilada. El producto se precipita añadiendo gota a gota 10 mL de una solución de hidróxido de amonio y se obtiene un precipitado color beige, el cual, se filtra y se lava con agua, para después dejarlo secar a vacío en la doble línea nitrógeno-vacío. El rendimiento de esta reacción fue del 65%, obteniendo 72 mg (0.33 mmol) de 1H-benzo[*h*]imidazo-(5,6-*f*)quinolina.

4.2.3 2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina

En un matraz bola se ponen 105 mg (0.506 mmol) de benzo[h]quinolina-5,6-diona y se disuelve con 3 mL de ácido acético glacial, posteriormente se añaden 0.07 mL (0.68 mmol) de benzaldehído y 779 mg (10.1 mmol) de acetato de amonio (NH₄OAc). La reacción se llevó a cabo por 3 horas a reflujo (118°C) y con agitación constante.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 15 mL de agua destilada. El producto se precipita añadiendo gota a gota 10 mL de una solución de hidróxido de amonio y se obtiene un precipitado color amarillo, el cual, se filtra y se lava con agua para después dejarlo secar a vacío en la doble línea nitrógeno-vacío. El rendimiento de esta reacción fue del 68%, obteniendo 101 mg (0.34 mmol) de 2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina.

4.3 Síntesis de los compuestos ciclotmetalados de rutenio(II)

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos se utilizó una línea de vacío-nitrógeno.

4.3.1 Dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$

Se ponen a reaccionar 2 g (9.64 mmol) de RuCl₃ en un matraz bola con 300 mL de etanol y con 8 mL (84.56 mmol) de 1,4-ciclohexadieno, bajo agitación constante, a reflujo por 3 horas. Una vez terminada la reacción, se observa un precipitado café, el cual, se filtra a vacío y se lava con etanol frío (50 mL). Por último, se deja secando a vacío hasta obtener un peso constante. El rendimiento obtenido fue del 84% (2.02 g, 4.04 mmol)

4.3.2 Compuesto A1

Para obtener este compuesto primeramente se tiene que obtener el precursor ([Ru(biq)(NCMe)₄PF₆]). Este precursor se obtuvo poniendo a reaccionar 151.2 mg (0.3 mmol) del dímero de rutenio ($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$) con 125 mg (0.57 mmol) del ligante biqH (1H-benzo[h]imidazo-(5,6-f)quinolina) en un tubo de Schlenk con 30 mL de acetonitrilo seco, 30 mg (0.75 mmol) de NaOH y 278.5 mg (1.51 mmol) de KPF₆. Se tiene que cuidar muy bien la atmosfera inerte y a su vez, se desgasifica enfriando con nitrógeno líquido para poner a vacío mientras se

descongela la mezcla. Se repite el proceso de desgasificación al menos 3 veces. La reacción se deja bajo agitación y a reflujo por 24 horas.

Una vez que acaba el tiempo de reacción, se evapora el disolvente poniendo el tubo de schlenck a vacío en la doble línea nitrógeno-vacío. Una vez que se obtenga el producto a peso constante, se redisuelve en 20 mL de diclorometano seco. La disolución se filtra en una columna de Al₂O₃ usando, como eluyente, una mezcla 10:1 CH₂Cl₂/MeCN. Se colecta la fracción amarilla y se evapora el disolvente en la línea de vacío. El rendimiento de esta reacción es del 24% (86.3 mg, 0.14 mmol).

Posteriormente se pone a reaccionar el precursor ([Ru(biq)(NCMe)₄]PF₆) (86.3 mg, 0.14 mmol) con 2 equivalentes de fenantrolina (55.4 mg, 0.3 mmol) en 20 mL de etanol. Se vuelve a desgasificar la mezcla con la técnica que ya se explicó y se mantiene en atmosfera inerte bajo agitación constante y a reflujo por 24 horas. Una vez pasado el tiempo de reacción, el disolvente se evapora al vacío. El compuesto se redisuelve en la menor cantidad de disolvente (una mezcla 95:5 CH₂Cl₂/EtOH) posible para purificar en columna cromatográfica de sílica gel, usando la misma mezcla de disolventes como eluyente. Se recolecta la fracción roja y se evapora el disolvente al vacío. El compuesto final es de color rojizo-morado y el rendimiento de esta reacción es del 58% (65.5 mg, 0.08 mmol).

4.3.3 Compuesto B1

Se sigue la misma metodología que para el compuesto **A1**. Primero se pone a reaccionar 150.1 mg (0.3 mmol) del dímero de rutenio ([η^6 -C₆H₆)RuCl₂]₂) con 176.5 mg (0.6 mmol) del ligante pbiqH (2-fenil-1H-benzo[h]imidazo-(4,5-f)quinolina), 276.4 mg (1.5 mmol) de KPF₆ y 33.9 mg (0.8 mmol) de NaOH en 30 mL de acetonitrilo seco a reflujo por 24 horas bajo agitación constante y asegurándose de desgasificar el tubo de Schlenk, así como de dejar la reacción en atmosfera inerte. El disolvente se evaporó al vacío para después purificar el compuesto en una columna de Al₂O₃ usando, como eluyente, una mezcla 10:1 CH₂Cl₂/MeCN al igual que en la metodología descrita para la obtención del compuesto **A1**. El rendimiento de esta reacción es del 48% (200 mg, 0.28 mmol).

Para finalizar se pone a reaccionar el precursor ($[\text{Ru}(\text{pbiq})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$) (110 mg, 0.16 mmol) con 2 equivalentes de fenantrolina (57.7 mg, 0.32 mmol) en 20 mL de etanol. El tubo de Schlenk se desgasifica y se mantiene en atmósfera inerte bajo agitación constante y a reflujo por 24 horas. El compuesto se purifica con una columna de sílica gel y usando como eluyente una mezcla 95:5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. El compuesto final es de color rojizo y el rendimiento de esta reacción es del 91% (130.6 mg, 0.145 mmol).

4.4 Pruebas ópticas como sensor de iones

Primeramente, se realizaron los espectros de UV-visible de los compuestos **phen**, **biqH**, **pbiqH**, **A1** y **B1** en acetonitrilo con el fin de observar el espectro de cada uno de ellos. Se tuvo que llegar a una concentración de 2.5×10^{-5} M para los compuestos orgánicos y para los complejos organometálicos se necesitó una concentración de 1.28×10^{-5} M poder tomar el espectro de UV-visible para que el coeficiente de absorptividad molar (ϵ) no fuera muy grande y cumpla con linealidad en la absorbancia.

En el caso de **A1** y **B1** se pesaron 2.1 mg (2.5×10^{-3} mmol) y 2.3 mg (2.6×10^{-3} mmol) respectivamente para disolver y llevar al aforo en un matraz de 2 mL. De esa disolución se tomó una alícuota de 1 mL y se llevó al aforo de 10 mL, este paso se repitió una vez más con el fin de llegar a la concentración deseada.

Para el caso de los compuestos **biqH** y **pbiqH** se pesaron 2.2 mg (0.01 mmol) y 3.0 mg (0.01 mmol) respectivamente, se disolvió y se llevó al aforo de 2 mL. Posteriormente se tomó 1 mL de esta disolución se llevó al aforo de 10 mL; se volvió a tomar 1 mL de la disolución anterior y se aforó a 10 mL. Por último, se tomó 1 mL y se aforó a 2 mL para obtener una concentración de 2.5×10^{-5} M para ambos compuestos.

Por último, para la fenantrolina (**phen**) se pesaron 3.6 mg (0.02 mmol) y se llevaron al aforo de 2 mL, de esta disolución se toma una alícuota de 1 mL y se llena al aforo en un matraz aforado de 10 mL; este paso se repite una vez más y se vuelve a tomar una alícuota de 1.25 mL para llevar al aforo de 5 mL. La concentración obtenida de esta disolución fue de 2.5×10^{-5} M.

Una vez obtenidos los espectros individuales en acetonitrilo, se procedió a tomar los espectros en medio acuoso y en presencia de las sales NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaOH y NaAcO. Sin embargo, se tenían que controlar ciertas variables como la temperatura y el pH del medio. La temperatura se fijó a 25°C para todos los experimentos de UV-visible y el pH se fijó por medio de un buffer de fosfatos a pH = 7.

El buffer se preparó con agua desionizada, siguiendo la ecuación de Henderson-Haselbach que se muestra a continuación.

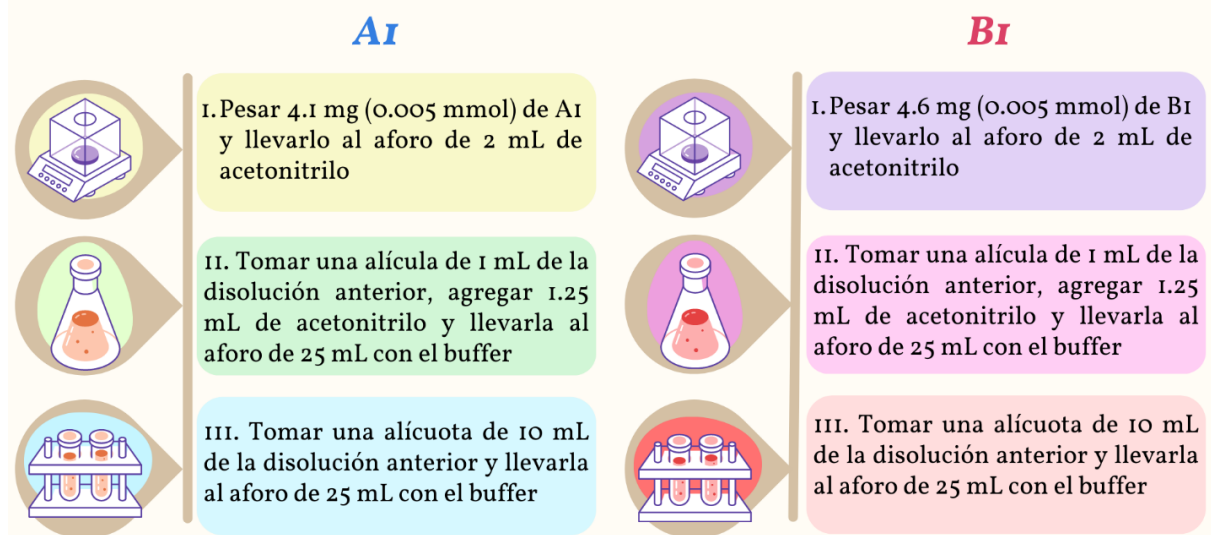
$$pH = pka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$7 = 7.21 + \log \frac{[K_2HPO_4]}{[KH_2PO_4]}$$

Para poder preparar 1 litro de buffer a una concentración de 0.1 M y a pH=7 en base a la ecuación anterior se pesaron 6.6211 g de hidrogeno-fosfato de potasio (K_2HPO_4) y 8.4352 g de fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4) y se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 1L con agua desionizada.

Para los compuestos **A1** y **B1** se preparó su correspondiente disolución madre, para la cual se estableció una concentración de $4 \times 10^{-5} M$ en agua con un porcentaje de acetonitrilo del 4% y el procedimiento se describe en siguiente esquema. Cabe aclarar que se tuvo que agregar acetonitrilo debido a la escasa solubilidad de los complejos y los compuestos orgánicos en agua.

Preparación de las disoluciones madre de A1 y B1



Esquema 2. Pasos por seguir para preparar las disoluciones madre de los compuestos **A1** y **B1**.

Para realizar las pruebas fue necesario preparar disoluciones madre de cada anión, todas ellas se hicieron con las sales de sodio correspondientes (NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaOH, NaAcO) y para todas se siguió el mismo procedimiento, el cual se explica en el esquema 3.

Preparación de las disoluciones madre de las sales

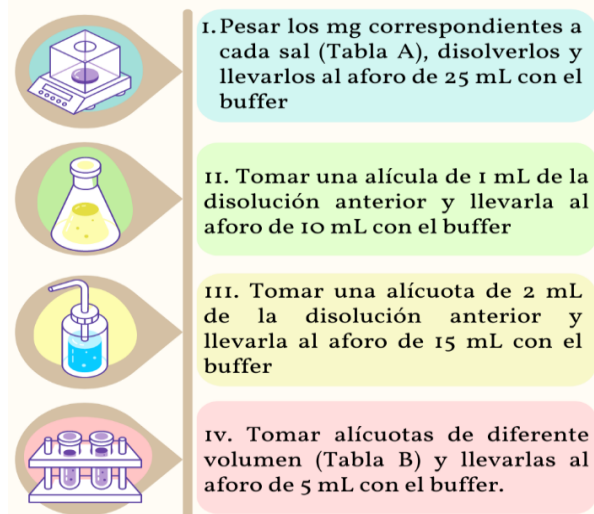


Tabla A. Peso de las sales

NaF	16 mg
NaCl	22 mg
NaBr	38.6 mg
NaI	56.3 mg
NaOH	16 mg
NaOAc	30.9 mg

Tabla B. Alícuotas de cada sal

0.05 eq	0.05 mL
0.1 eq	0.1 mL
0.5 eq	0.5 mL
1.0 eq	1.0 mL
1.5 eq	1.5 mL
2.0 eq	2.0 mL
3.0 eq	3.0 mL

Esquema 3. Pasos por seguir para preparar las disoluciones madre de las sales NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaOH, NaAcO.

La concentración de cada sal después del paso IV, depende del número de equivalentes establecido, para 0.05 equivalentes la concentración queda en 2×10^{-6} M, para 0.1 equivalentes en 4×10^{-6} M, para 0.5 equivalentes en 2×10^{-5} M, para 1 equivalente en 4×10^{-5} M, para 1.5 equivalentes en 6×10^{-5} M, para 2 equivalentes en 8×10^{-5} M y finalmente para 3 equivalentes en 1.2×10^{-4} M.

Por último, se tiene que tomar 0.5 mL de cada disolución madre de los compuestos **A1** y **B1**, se mezclan con 0.5 mL de cada equivalente de cada sal y se llena la celda de cuarzo para adquirir el espectro de UV-visible. Finalmente, la concentración final dentro de la celda y a la cual se llevaron a cabo las mediciones están en la siguiente tabla.

Tabla 9. Concentraciones finales a las que se midieron los espectros de absorbancia.							
Equivalente anión	0.05	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
[Anión] mol/L	1×10^{-6}	2×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	3×10^{-6}	4×10^{-6}	6×10^{-6}
[A1/B1] mol/L	2×10^{-5}						

Para los experimentos por espectroscopia UV-visible de los compuestos **biqH** y **pbiqH** con diferentes equivalentes de aniones (0, 1.0 y 3.0 equivalentes) se pesaron 1.8 mg (0.008 mmol) y 2.4 mg (0.008 mmol) respectivamente y se llevan al aforo de 2 mL de acetonitrilo, se toma una alícuota de 1 mL y se ponen en un matraz aforado de 10 mL, a este matraz se le añaden 2.5 mL de acetonitrilo y se lleva al aforo con el buffer de fosfatos. Posteriormente se toma una alícuota de 1 mL, se pone en un matraz aforado de 10 mL, se le añaden 0.5 mL de acetonitrilo y se lleva al aforo con buffer de fosfatos. Las disoluciones de **biqH** y **pbiqH** acaban con una concentración de 4×10^{-5} M en una mezcla de agua con 8.5% de acetonitrilo. Se añaden 0.5 mL de disoluciones de **biqH** y **pbiqH** al 4×10^{-5} M con 0.5 mL de las disoluciones de los aniones para medir a 1.0 equivalente y 3.0 equivalentes de anión añadido; en el caso de 0 eq se añaden 0.5 mL de las disoluciones de los compuestos y 0.5 mL de buffer. La concentración de los compuestos en la celda es de 2×10^{-5} M.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En conclusión, con la poca evidencia experimental que se tiene no se puede descartar la hipótesis inicialmente planteada; sin embargo, las interacciones de los compuestos **A1** y **B1** que se esperaban, eran principalmente, con los aniones OH^- y F^- . Por el contrario, los receptores **A1** y **B1** presentaron una respuesta lineal en la intensidad de la absorbancia solo en la presencia de Br^- y I^- .

Se buscó una respuesta para estas interacciones y se encontró una posible solución poco común, interacciones entre los anillos del imidazol con los aniones del tipo enlace de hidrogeno y anión- π . Sin embargo, se requieren de más pruebas experimentales como el seguimiento de las curvas de titulación por RMN ^1H , la obtención de cristales en un medio que contenga un exceso de los aniones bromuro y yoduro e incluso de cálculos teóricos para ver si la distancia del anión, el tamaño y su polarizabilidad es capaz de mantener dichas interacciones.

Se tienen altas expectativas para la aplicación de estos complejos de rutenio(II) en diferentes áreas debido a su versatilidad, la importancia de la detección de aniones y la falta de este tipo de complejos que sean buenos receptores para aniones tan grandes como yoduro y bromuro que abren diversos campos para su estudio en el ámbito ambiental, en el ámbito de salud y en el ámbito de calidad en industria alimentaria.

CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS

Debido a la situación sanitaria que se vivió durante el año 2020 hasta la fecha de realización de este trabajo, algunos de los experimentos que se tenían planeados no se pudieron llevar a cabo. Para poder considerar este proyecto como completo se requieren hacer los experimentos de emisión de luz (fluorescencia) para complementar el estudio de las propiedades ópticas de estos compuestos. De igual forma faltaría realizar las pruebas de selectividad y aplicar los compuestos **A1** y **B1** en algún sistema contaminado con el ion para el cual, serian selectivos los complejos de rutenio(II). Finalmente faltaría la síntesis de los compuestos **C1** y **D1** para su evaluación como receptores de aniones.

Bibliografía

- [1] Arronte-Morales, M., (2019). *Síntesis y Caracterización de Compuestos Ciclometalados de Rutenio(II) Con Posibles Aplicaciones Como Sensor de Aniones*. [Tesis de licenciatura], Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] Li, A., Wang, J., Wang, F., Jiang, Y., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3581–4008.
- [3] Bhaumik, C., Saha, D., Das, S., Baitalik, S., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12586–12600.
- [4] Solís-ruiz, J.A., Barthe, A., Riegel, G., Saavedra-díaz, R.O., Gaiddon, C., Le Lagadec, R., *J. Inorg. Biochem.* **2020**, 208, 111080.
- [5] Albrecht, M., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576–623.
- [6] Omae, I., (2014). *Cyclometalation Reactions: Five-Membered Ring Products as Universal Reagents*. Springer, Japan.
- [7] Cotton, A., Wilkinson, G., (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & sons, USA.
- [8] Ryabov, A.D., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403–424.
- [9] Albrecht, M., Spek, A.L., Van Koten, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7233–7246.
- [10] Ryabov, A.D., *Molecules.* **2021**, 26, 210.
- [11] Djukic, J.P., Sortais, J.B., Barloy, L., Pfeffer, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817–853.
- [12] Peña, B., Leed, N.A., Dunbar, K.R., Turro, C., *J. Phys. Chem.* **2012**, 116, 22186–22195.
- [13] Ritleng, V., de Vries, J.G., *Molecules.* **2021**, 26,.
- [14] Baratta, W., Da Ros, P., Del Zotto, A., Sechi, A., Zangrando, E., Rigo, P., *Angew Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3584–3588.
- [15] Rico Bautista, H., Saavedra Díaz, R.O., Shen, L.Q., Orvain, C., Gaiddon, C., Le Lagadec, R., Ryabov, A.D., *J. Inorg. Biochem.* **2016**, 163, 28–38.
- [16] Miessler, G., Fischer, P., Tarr, D., (2014). *Inorganic Chemistry*. Pearson. USA.

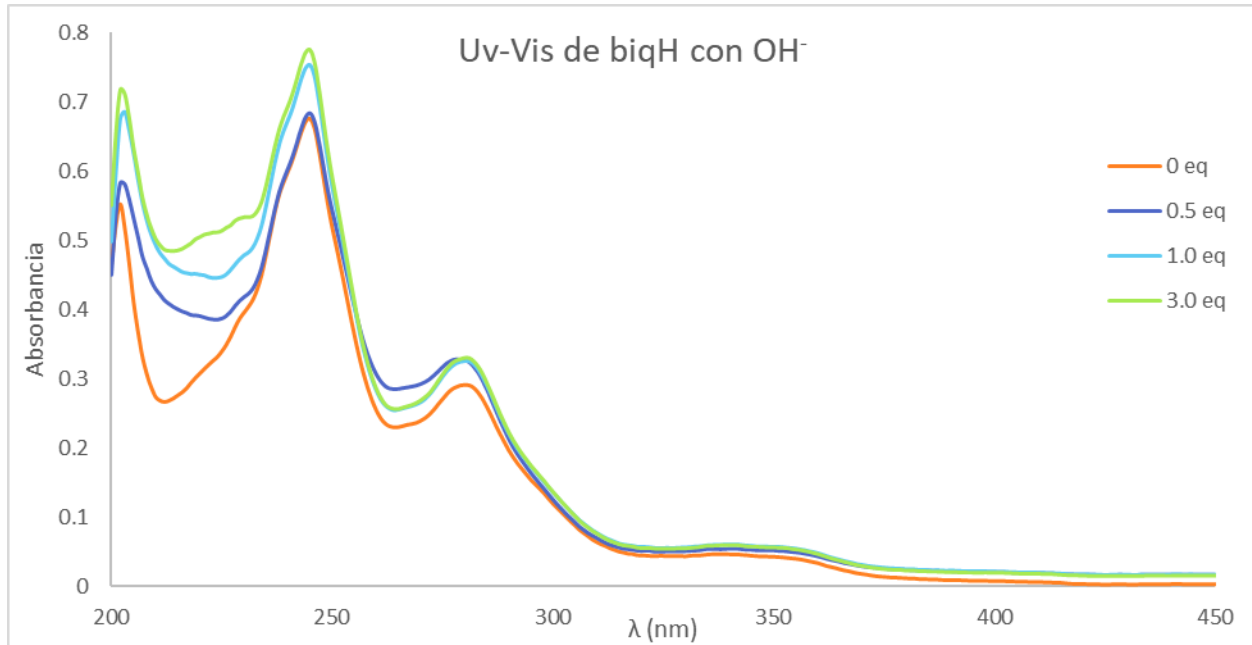
- [17] Sainuddin, T., McCain, J., Pinto, M., Yin, H., Gibson, J., Hetu, M., McFarland, S.A., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 83–95.
- [18] Kaufmann, M., Müller, C., Cullen, A.A., Brandon, M.P., Dietzek, B., Pryce, M.T., *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 760–773.
- [19] Ghosh, G., Yin, H., Monro, S.M.A., Sainuddin, T., Lapoot, L., Greer, A., McFarland, S.A., *Photochem. Photobiol.* **2020**, 96, 349–357.
- [20] Ghosh, G., Colón, K.L., Fuller, A., Sainuddin, T., Bradner, E., McCain, J., Monro, S.M.A., Yin, H., Hetu, M.W., Cameron, C.G., McFarland, S.A., *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 7694–7712.
- [21] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 1247–1250.
- [22] Eggins, B., (2002). *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, Northern Ireland, UK.
- [23] Naresh, V., Lee, N., *Sensors.* **2021**, 21, 1–35.
- [24] Dorazco-Gonzalez, A., *Organometallics.* **2014**, 33, 868–875.
- [25] Yoon, J.Y., (2016). *Introduction to Biosensors: From Electric Circuits to Immunosensors*. 2nd ed. Springer, USA.
- [26] Rommel, S.A., Sorsche, D., Fleischmann, M., Rau, S., *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 18101–18119.
- [27] Mo, H.J., Niu, Y.L., Zhang, M., Qiao, Z.P., Ye, B.H., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8218–8225.
- [28] Balzani, V., Ceroni, P., Juris, A., (2014). *Photochemistry and Photophysics*. Wiley, Alemania.
- [29] Molčanov, K., Mali, G., Grdadolnik, J., Stare, J., Stilinović, V., Kojić-Prodić, B., *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 5182–5193.
- [30] Giese, M., Albrecht, M., Rissanen, K., *Chem. Comm.* **2016**, 52, 1778–1795.
- [31] Michael, M., Albrecht, M., Sackmann, J., Hoffmann, A., Dierkes, F., Rissanen, K., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11329–11334.

- [32] Giese, M., Albrecht, M., Valkonen, A., Rissanen, K., *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3247–3253.
- [33] Matthews, R.P., Welton, T., Hunt, P.A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 14437–14453.
- [34] Ouellette, R., Rawn, D., (**2014**). Amines and Amides. En *Organic Chemistry. Structure, Mechanism, and Synthesis* (pp. 803–842). Elsevier.

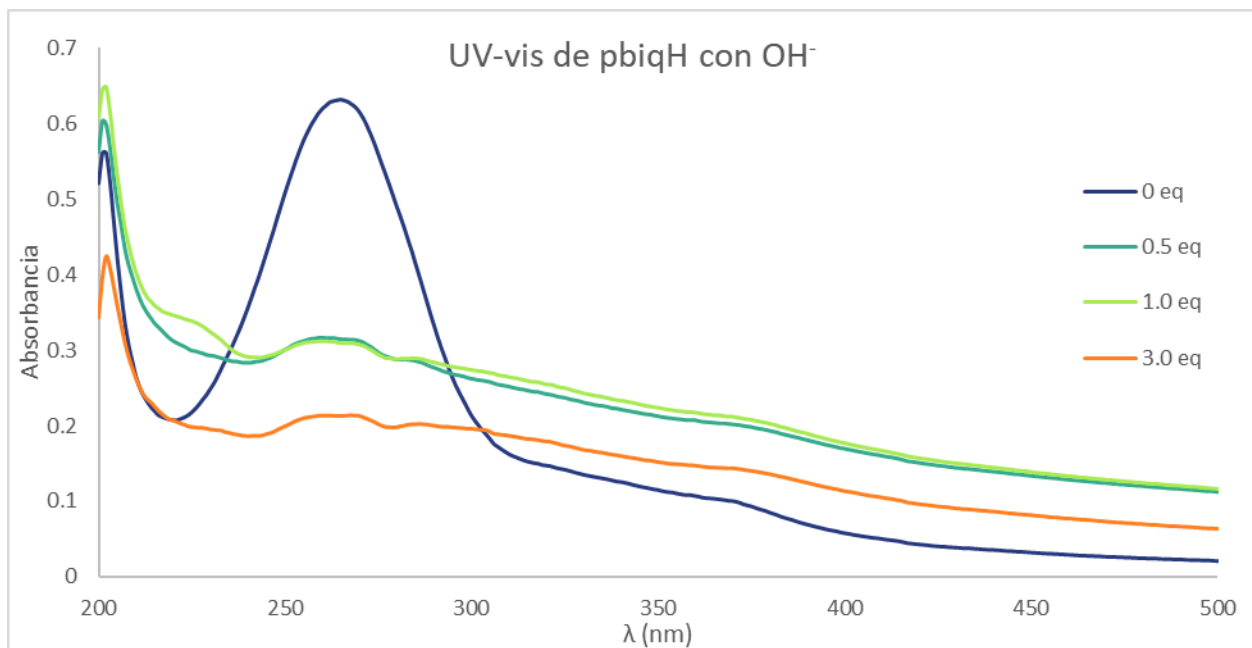
Anexos

Anexo del apartado 3.3 Pruebas ópticas como sensor de iones.

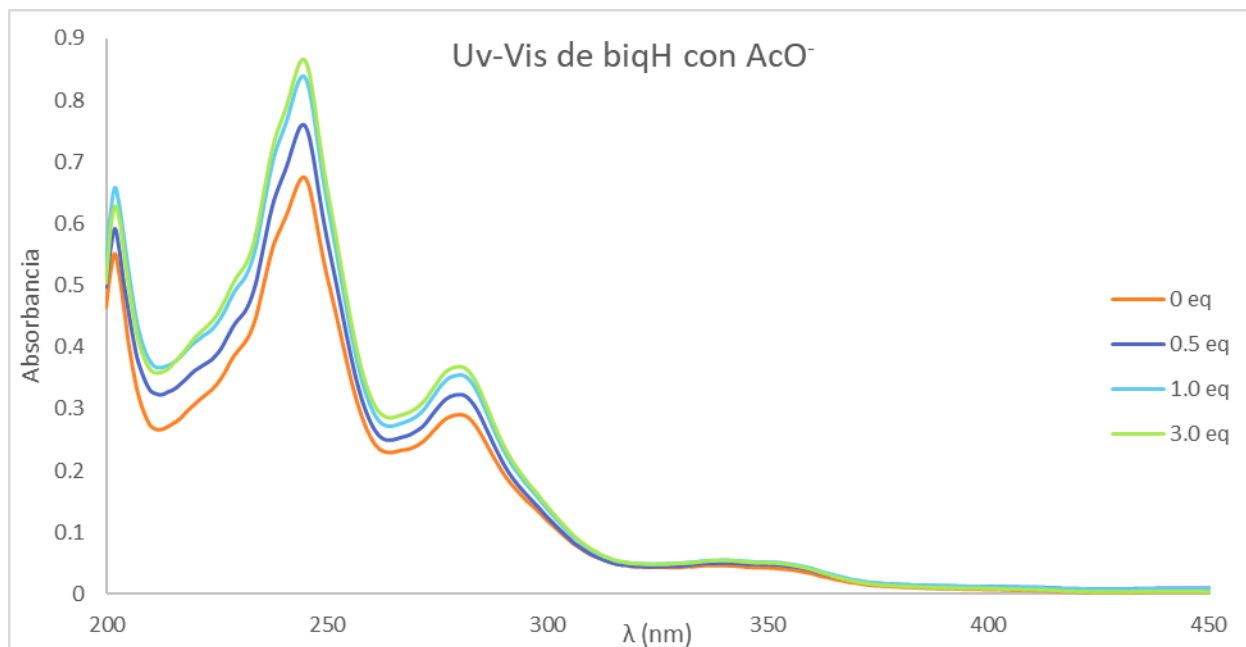
Espectros de absorción de los compuestos orgánicos **biqH** y **pbiqH**.



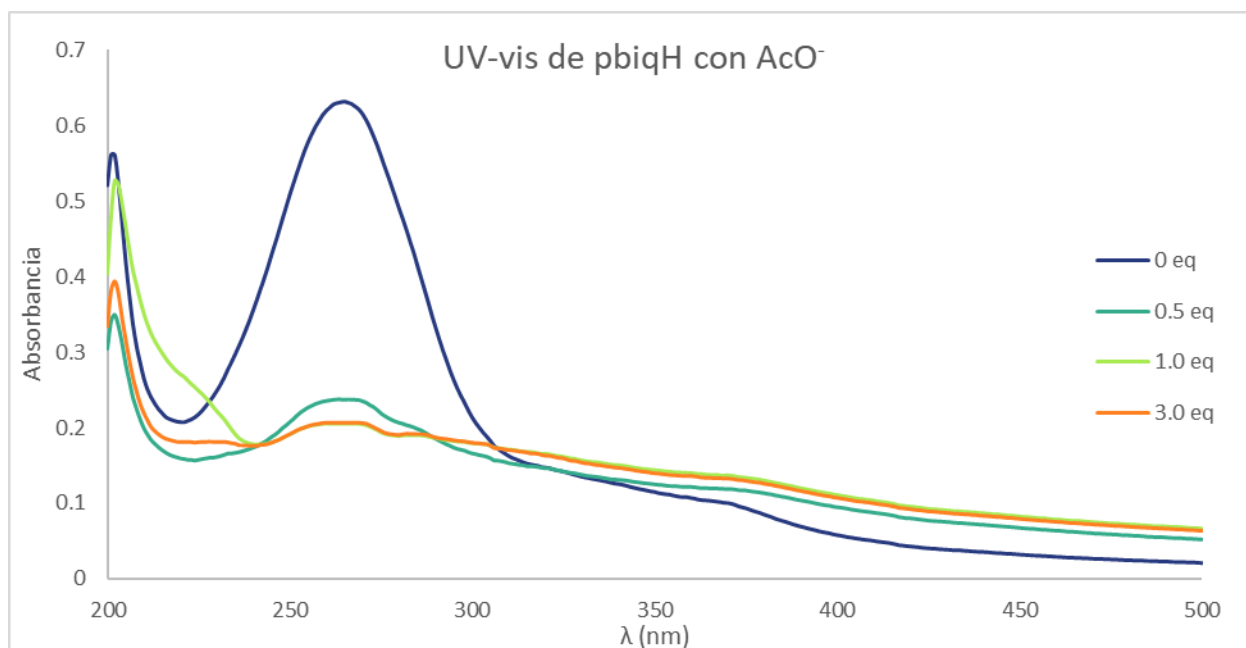
Gráfica 10. Espectro de absorción de **biqH** (20 μM) con OH^- (10 μM hasta 64 μM).



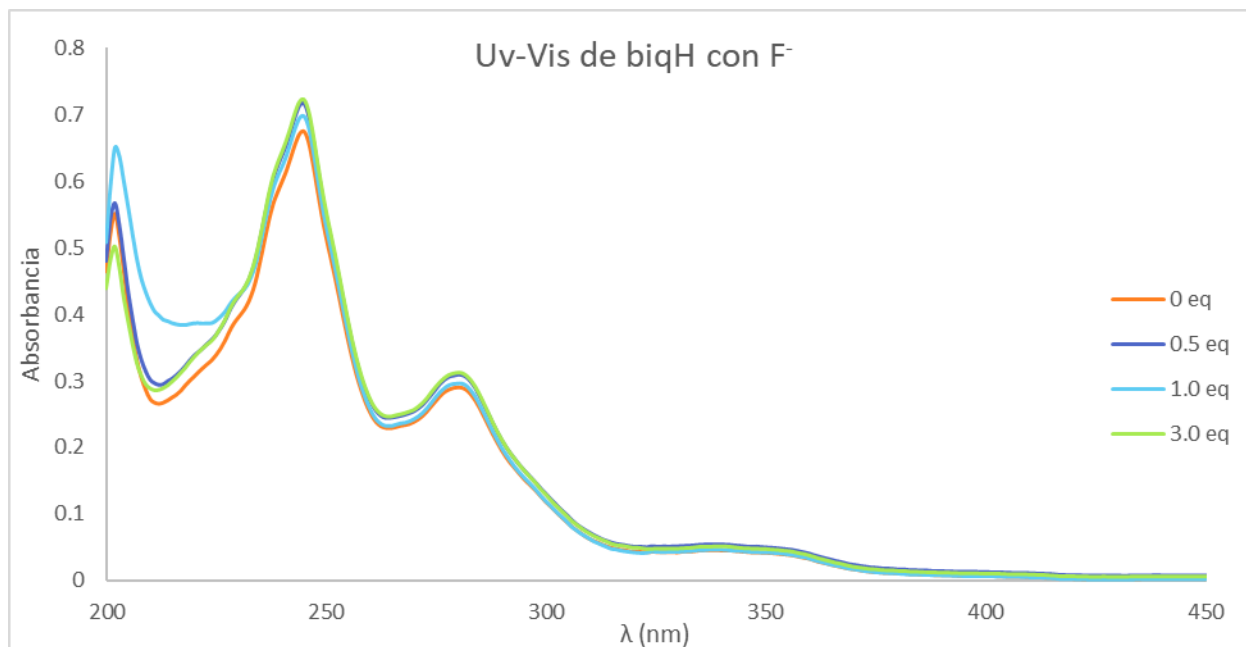
Gráfica 11. Espectro de absorción de **pbiqH** (20 μM) con OH^- (10 μM hasta 64 μM)



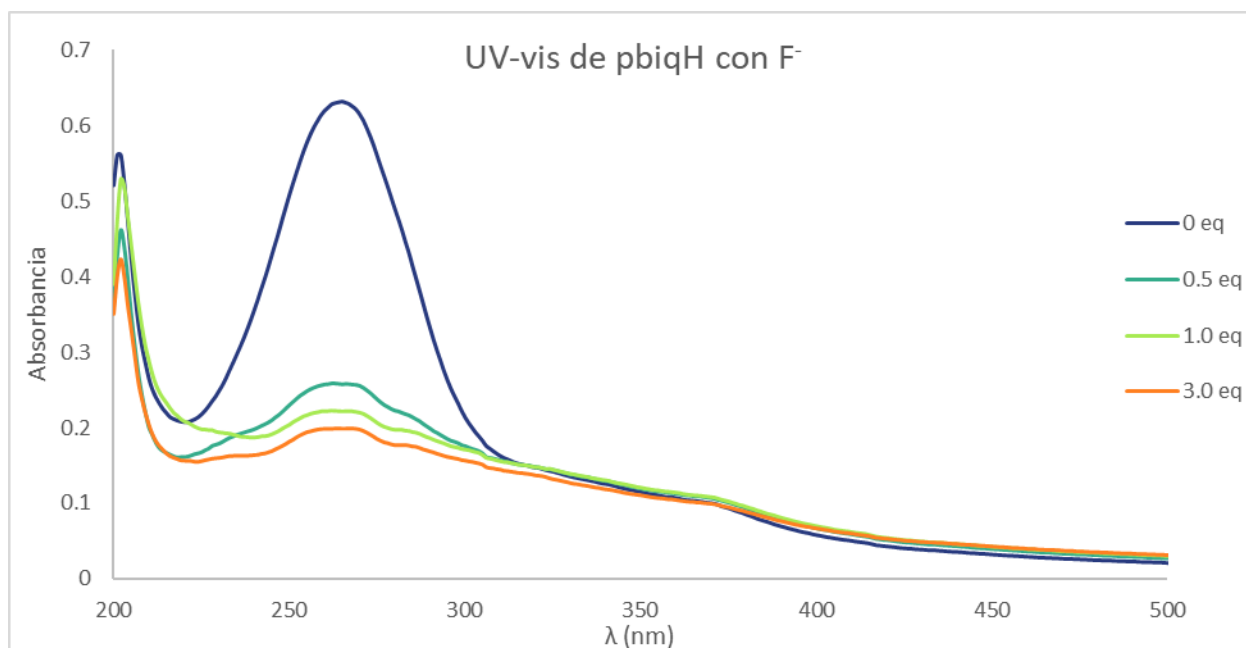
Gráfica 12. Espectro de absorción de **biqH** (20 μM) con AcO⁻ (10 μM hasta 60 μM)



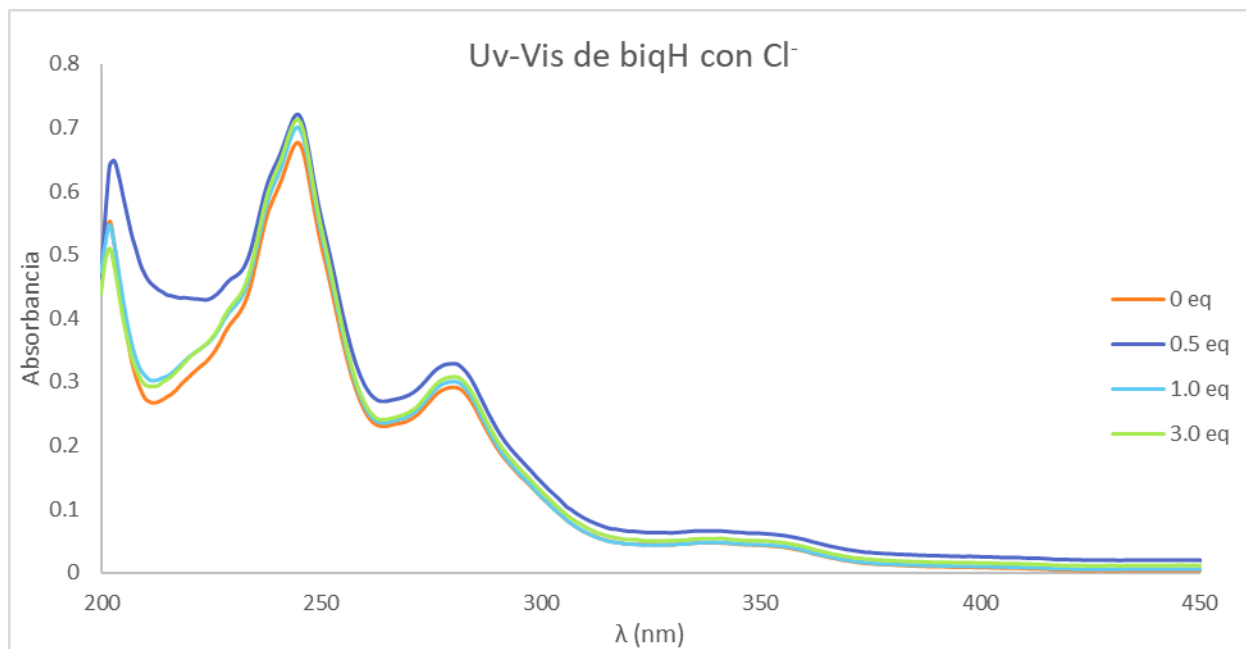
Gráfica 13. Espectro de absorción de **pbiqH** (20 μM) con AcO⁻ (10 μM hasta 60 μM)



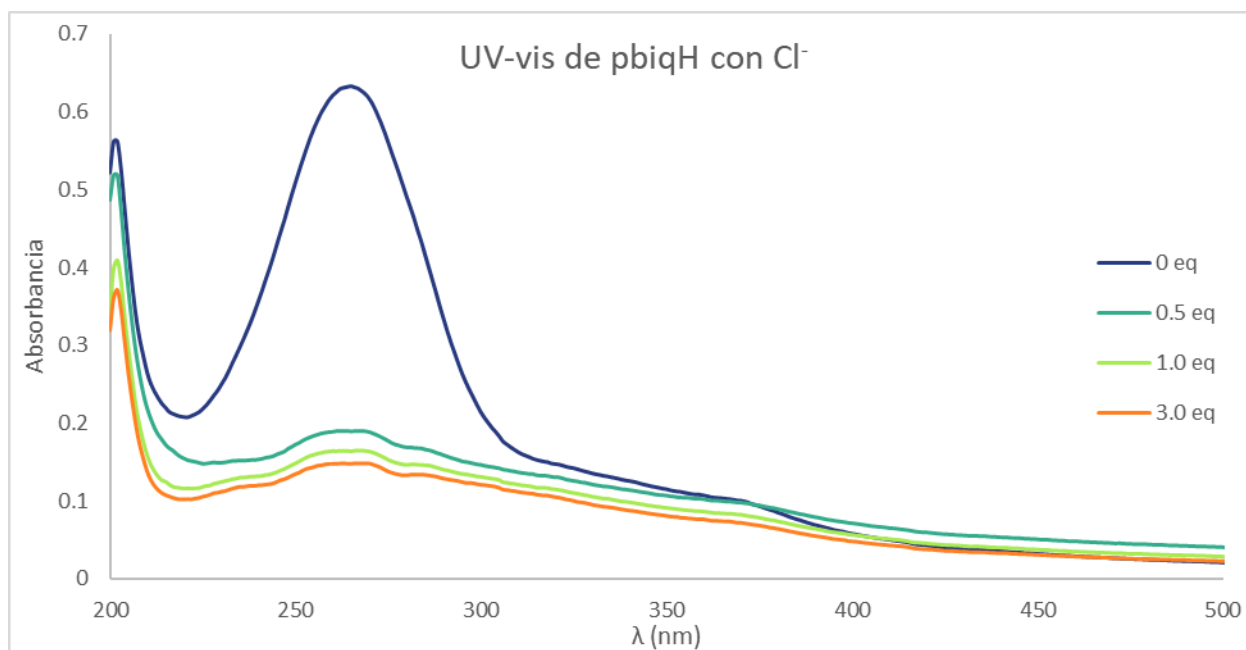
Gráfica 14. Espectro de absorbancia de **biqH** (20 μM) con F⁻ (10 μM hasta 61 μM)



Gráfica 15. Espectro de absorbancia de **pbiqH** (20 μM) con F⁻ (10 μM hasta 61 μM)

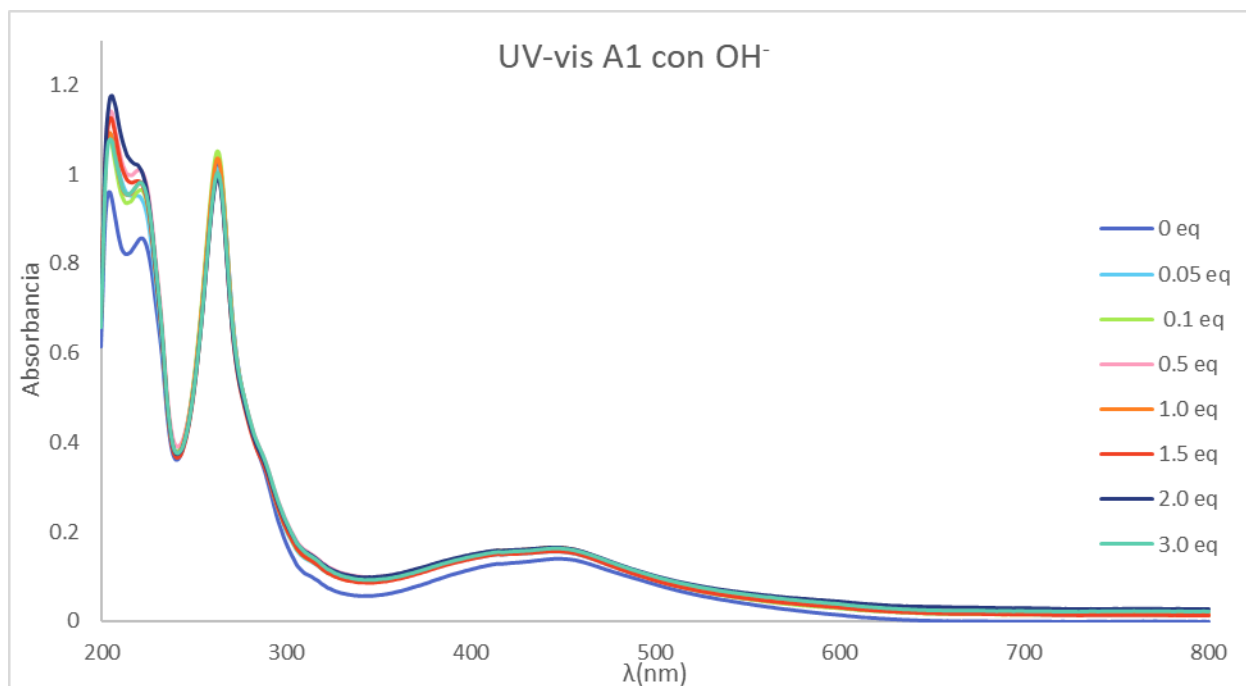


Gráfica 16. Espectro de absorbancia de **biqH** (20 μM) con Cl⁻ (10 μM hasta 60 μM)

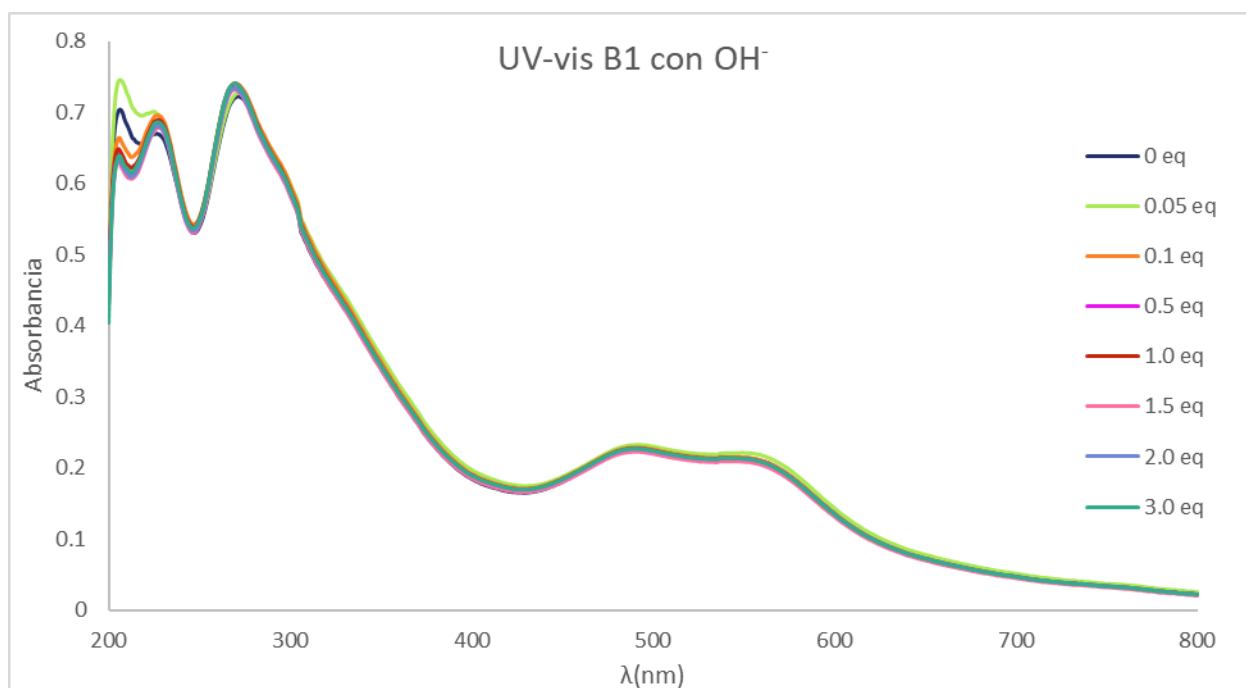


Gráfica 17. Espectro de absorbancia de **pbiquH** (20 μM) con Cl⁻ (10 μM hasta 60 μM)

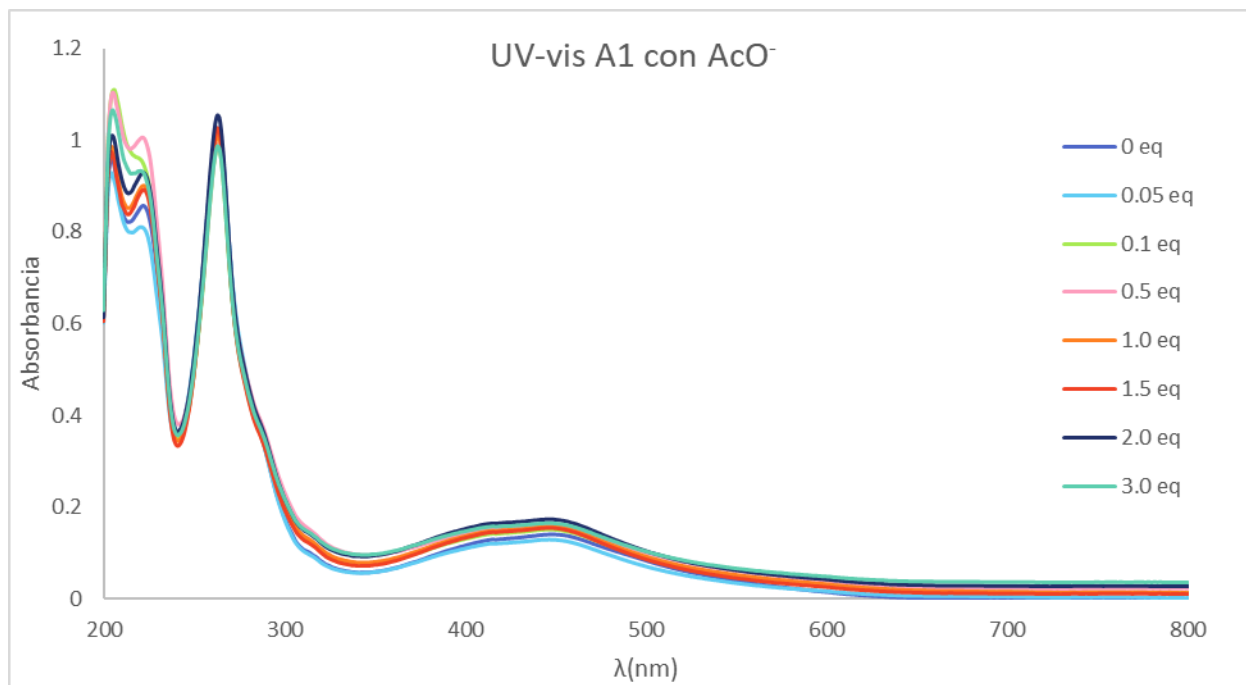
Espectros de absorción de los complejos **A1** y **B1**.



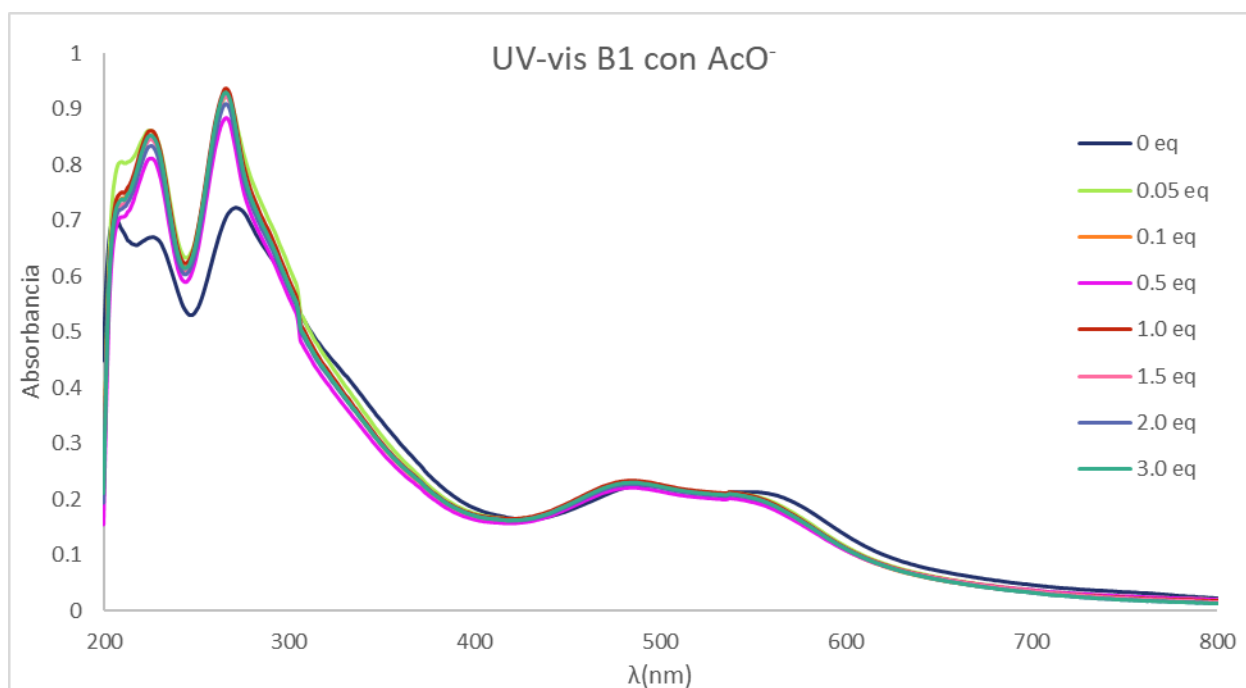
Gráfica 18. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μM) con OH⁻ (1.1 μM hasta 64 μM).



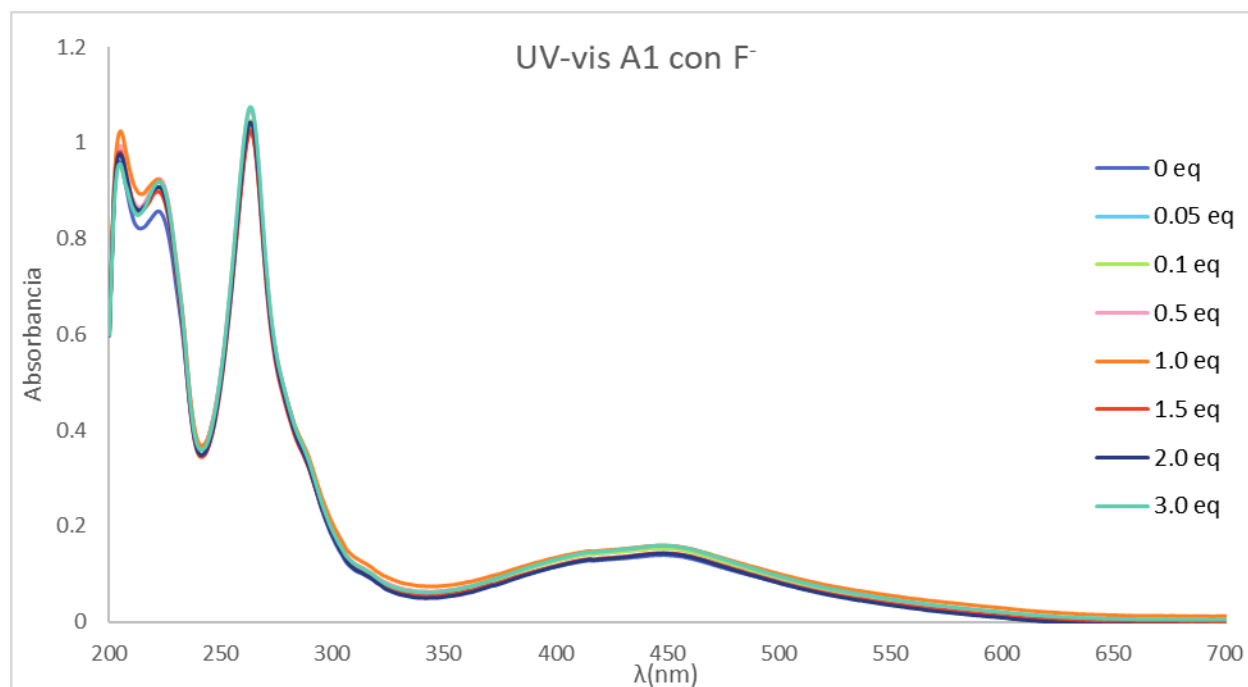
Gráfica 19. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μM) con OH⁻ (1.1 μM hasta 64 μM).



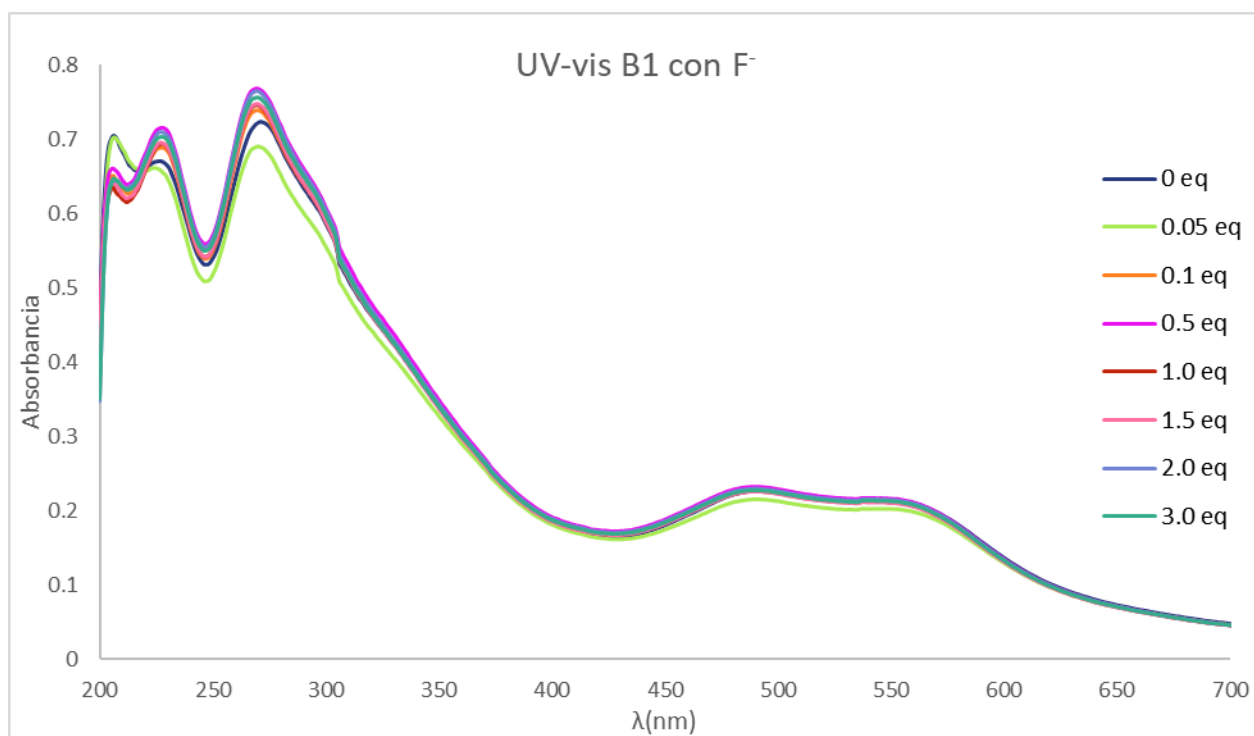
Gráfica 20. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μ M) con AcO^- (1 μ M hasta 60 μ M).



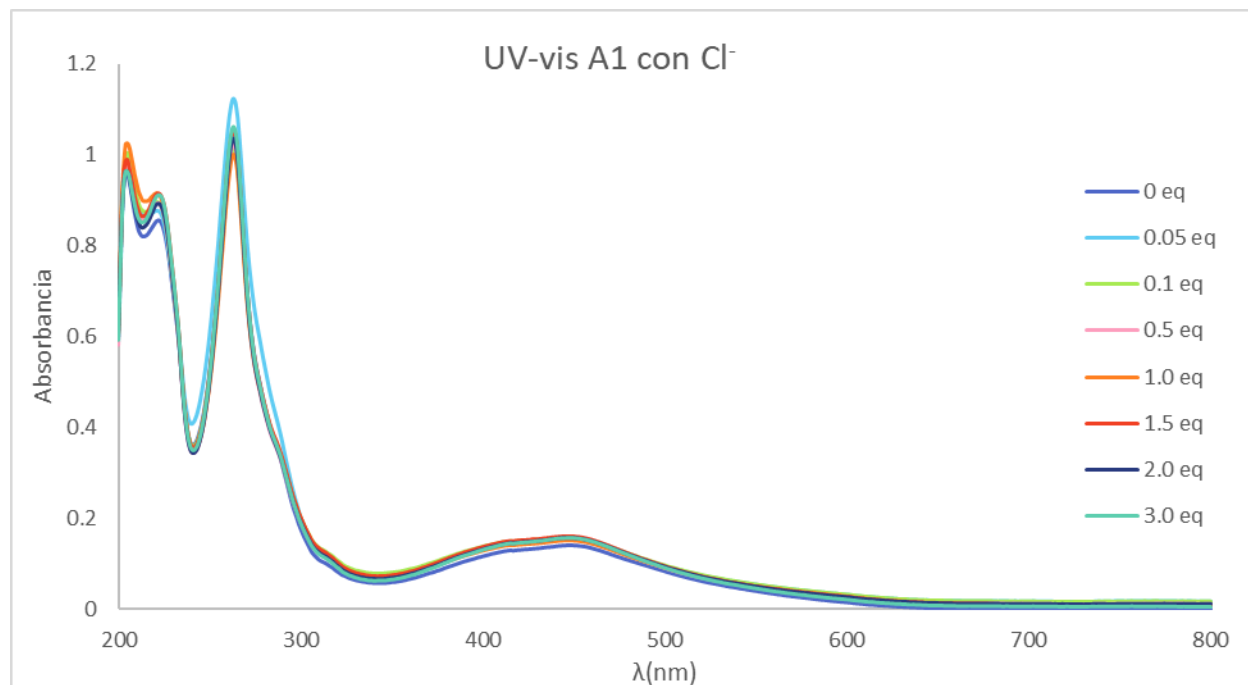
Gráfica 21. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μ M) con AcO^- (1.1 μ M hasta 64 μ M).



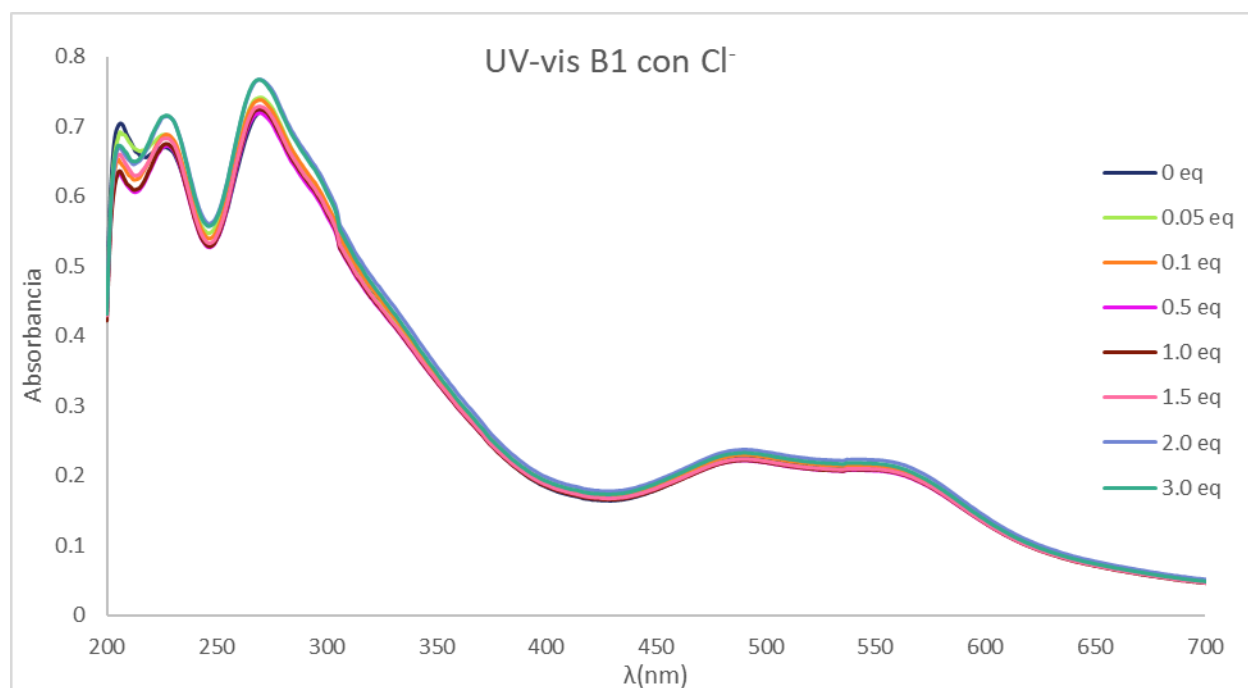
Gráfica 22. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μM) con F⁻ (1 μM hasta 61 μM).



Gráfica 23. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μM) con F⁻ (1 μM hasta 61 μM).



Gráfica 24. Espectro de absorbancia de **A1** (20 μM) con Cl⁻ (1 μM hasta 60 μM).



Gráfica 25. Espectro de absorbancia de **B1** (20 μM) con Cl⁻ (1.1 μM hasta 64 μM).