



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Compuestos de coordinación con
metales del bloque d y f”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

Presenta:

Eliot Bustos Bautista



MÉXICO, CD.MX.

2020



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

VOCAL: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

1er. SUPLENTE: GUILLERMINA YAZMIN ARELLANO SALAZAR

2do. SUPLENTE: KARLA PATRICIA SALAS MARTIN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

SUPERVISORA TÉCNICA:

Dra. Karla Patricia Salas Martin

SUSTENTANTE:

Eliot Bustos Bautista

Índice

Índice de tablas	3
Índice de figuras	4
Índice de abreviaturas	6
Relación de compuestos	7
1. Introducción	8
2. Marco teórico	9
2.1 Generalidades	9
2.2 Luminiscencia	10
2.2.1 Estados excitados singulete y triplete.....	10
2.2.2 Diagrama de Jablonski	11
2.2.3 Transiciones permitidas y prohibidas y su relación con la luminiscencia ...	13
2.2.4 Influencia del ambiente químico en los iones metálicos	15
2.2.5 Propiedades magnéticas de los metales de transición y lantánidos.....	16
2.2.6 Luminiscencia en los compuestos de coordinación.....	19
3. Antecedentes.....	22
4. Objetivos.....	26
4.1 Objetivo general	26
4.2 Objetivos particulares.....	26
5. Sección experimental.....	27
5.1 Síntesis del N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenildiimino.....	29
5.2 Síntesis del complejo K_2RuCl_2L (2)	29
5.3 Síntesis del complejo heteronuclear $K_2RuGdCl_2L$ (3).....	30
5.4 Síntesis del complejo heteronuclear $K_2RuLaCl_2L$ (4).....	31
6. Resultados.....	32
6.1 Espectroscopia infrarroja.....	32
6.2 Análisis elemental	37
6.3 Conductimetría	38
6.4 Susceptibilidad magnética.....	39
6.5 Resonancia magnética nuclear	41
6.6 Espectroscopia electrónica de absorción UV-VIS en disolución.	48
6.7 Espectroscopia de emisión en disolución.....	53
7. Conclusiones	56

8. Bibliografía.....	57
9. Anexos.....	60
9.1. <i>Espectro de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación.....</i>	60
9.2. <i>Espectros de RMN para el ligante y los compuestos de coordinación.</i>	61
9.3. <i>Espectros de excitación en disolución del ligante y los compuestos de coordinación.....</i>	66

Índice de tablas

Tabla 1. Transiciones electrónicas y coeficiente de extinción molar. ⁷	15
Tabla 2. Valores de tiempos de vida para los compuestos de coordinación.	24
Tabla 3. Equipos	27
Tabla 4. Reactivos.....	28
Tabla 5. Vibraciones observadas para los compuestos de coordinación.	34
Tabla 6. Vibraciones observadas para los compuestos de coordinación con lantánidos.....	35
Tabla 7. Vibraciones observadas en el espectro de infrarrojo lejano para los compuestos de coordinación. ^{49, 50}	36
Tabla 8. Resultados de análisis elemental para el ligante H ₂ L (1) y para los compuestos K ₂ RuCl ₂ L (2), K ₂ RuGdCl ₂ L (3), K ₂ RuLaCl ₂ L (4).	37
Tabla 9. Intervalos de conductancia molar (Λ_M) para 2, 3, 4 y electrolitos a una concentración 10 ⁻³ M en DMF a 25 °C. ⁵¹	38
Tabla 10. Valores de conductancia molar (Λ_M) de disoluciones de los compuestos sintetizados a una concentración 10 ⁻³ M en DMF a 25 °C.....	38
Tabla 11. Valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) determinado por el método de Gouy de los compuestos de coordinación obtenidos.	39
Tabla 12. Relación de las señales de hidrógeno con desplazamiento químico, la multiplicidad y su integración.....	45
Tabla 13. Señales de los espectros de ¹ H de RMN del ligante y los compuestos de coordinación en DMSO-d ₆	46
Tabla 14. Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción del ligante H ₂ L(1).	49
Tabla 15. Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción de los compuestos K ₂ RuCl ₂ L (2), K ₂ RuGdCl ₂ L (3), K ₂ RuLaCl ₂ L (4).....	52

Índice de figuras

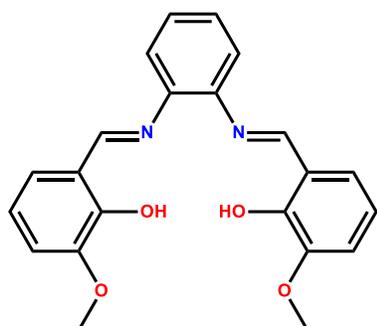
Figura 1. Estados electrónicos, la orientación de la flecha representa la dirección de espín.....	11
Figura 2. Diagrama de Jablonsky general.	13
Figura 3. Secuencia teórica de la formación de un compuesto de coordinación en general	16
Figura 4. Desdoblamiento de los orbitales "d" pertenecientes al rutenio 2+ con configuración octaédrica de bajo espín.	17
Figura 5. Representación esquemática de una balanza de Gouy.	18
Figura 6. Función de onda radial en función de la distancia al núcleo.	19
Figura 7. Transferencias de carga en un campo octaédrico.....	21
Figura 8. Ligante N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina	22
Figura 9. Espectros de emisión en MeCN a temperatura ambiente de los compuestos de coordinación con el ligante N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina y Nd ³⁺ e Yb ³⁺	23
Figura 10. Base de Schiff A (N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina) y base de Schiff B (N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenzilideno)-1,2-fenildiimino)	23
Figura 11. Compuesto 1 ([Ru(tctpy)(pfpdp)(NCS)]) y compuestos 2 ([Ru(tctpy)(2-tdp)(NCS)])	25
Figura 12. Espectro de absorción 1 y 2. El espectro calculado de 1 (gris punteado) en MeCN a temperatura ambiente.	25
Figura 13. Síntesis del N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenzilideno)-1,2-fenildiimino H ₂ L (1)	29
Figura 14. Síntesis del K ₂ RuL (2)	30
Figura 15. Síntesis del K ₂ RuGdCl ₂ L (3).....	30
Figura 16. Síntesis del K ₂ RuLaCl ₂ L (4)	31
Figura 17. Cavidades de H ₂ L (1) donde se puede llevar a cabo la coordinación de los metales.	32
Figura 18. Espectro IR por reflectancia difusa de H ₂ L (1).	33

Figura 19. Espectro IR por reflectancia difusa de K_2RuLaL_2	35
Figura 20. Numeración de los carbonos correspondientes a las señales observadas en el ligante N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina.	41
Figura 21. Espectro de 1H de RMN del ligante a 400 MHz en DMSO- d_6	42
Figura 22. Espectro de ^{13}C de RMN del ligante a 100 MHz en DMSO- d_6	42
Figura 23. Espectro de HSQC del ligante a 400 MHz en DMSO- d_6	43
Figura 24. Espectro COSY del ligante en DMSO- d_6	44
Figura 25. Espectro HMBC del ligante en DMSO- d_6	46
Figura 26. Espectro electrónico de absorción en disolución del ligante en DMSO a temperatura ambiente.	48
Figura 27. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto K_2RuCl_2L en DMSO a temperatura ambiente.....	49
Figura 28. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto $K_2RuGdCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.	50
Figura 29. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto $K_2[RuLaCl_2L]$ en DMSO a temperatura ambiente.....	51
Figura 30. Espectro electrónico de emisión en disolución del ligante en DMSO a temperatura ambiente.	53
Figura 31. Espectros electrónicos de emisión en disolución de los compuestos K_2RuCl_2L y $K_2RuGdCl_2L$ ligante en DMSO a temperatura ambiente.....	54
Figura 32. Espectro electrónico de emisión en disolución del compuesto $K_2RuLaCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.....	55

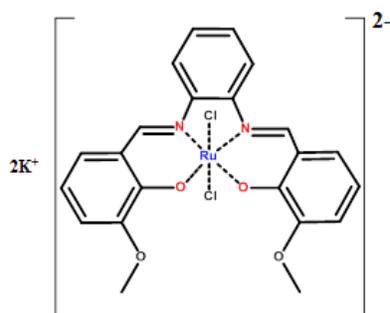
Índice de abreviaturas

CCF	Cromatografía en Capa Fina
COSY	Correlation Spectroscopy
DFT	Density Functional Theory
DMF	Dimetilformamida
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Dye-sensitized solar cells
FTIR-ATR	Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada
H₂L	N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenilideno)-1,2-fenildiimino
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy
LMTC	Transferencia de carga del ligante al metal
MeCN	Acetonitrilo
MLTC	Transferencia de carga del metal al ligante
NIR	Infrarrojo cercano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
UV-VIS-NIR	Ultravioleta – Visible – Infrarrojo cercano
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
Δ	Desplazamiento químico
ϵ	Coefficiente de extinción molar
λ	Longitud de onda
Λ_M	Conductividad Molar

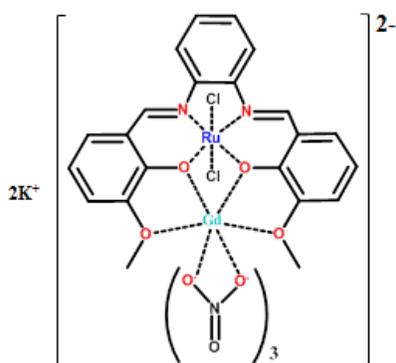
Relación de compuestos



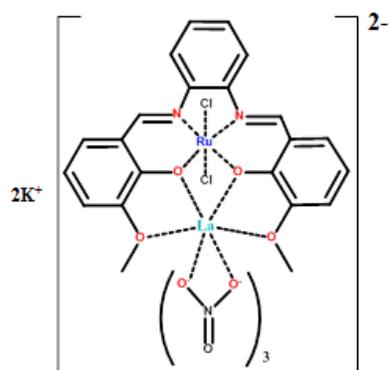
(1)



(2)



(3)



(4)

#	Compuesto
1	H ₂ L
2	K ₂ RuCl ₂ L
3	K ₂ RuGdCl ₂ L
4	K ₂ RuLaCl ₂ L

1. Introducción

La luminiscencia es la propiedad que tienen algunas sustancias de emitir luz y ha tomado gran relevancia para la sociedad actual, ya que se puede encontrar en diversos fenómenos, tal como; la bioluminiscencia en las luciérnagas, la luz procedente de focos mediante termoluminiscencia, la quimioluminiscencia como resultado de reacciones químicas (un ejemplo de esto, es la oxidación del fósforo blanco) o la fotoluminiscencia como consecuencia de irradiación de un haz de luz, por mencionar algunas.

El estudio de compuestos de coordinación heteronucleares de iones metálicos luminiscentes y su demanda para futuras aplicaciones se ha incrementado día tras día por la necesidad del desarrollo en diferentes áreas. Algunos casos son: en el campo de la medicina como agentes de contraste en resonancia magnética¹, para el diagnóstico de pacientes; la fabricación de celdas solares con fotosensibilizadores² o en el estudio de su contribución en el dopaje de sustancias químicas luminiscentes³.

Las iminas también conocidas como bases de Schiff han mostrado una gran capacidad para estabilizar compuestos de coordinación con metales de los bloques *d* y *f*. Sus características como cromóforos, es decir, que absorban y emitan energía mediante átomos donadores de electrones (nitrógeno y oxígeno) para generar compuestos luminiscentes las han convertido en objeto de estudio para futuras aplicaciones aprovechando su bajo costo y relativo fácil manejo.^{4, 5}

En el presente trabajo se muestra la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación K_2RuCl_2L (2), $K_2RuGdCl_2L$ (3) y $K_2RuLaCl_2L$ (4). La síntesis se llevó a cabo partir de una base de Schiff (1), Ru^{3+} y los iones lantánidos La^{3+} y Gd^{3+} . La caracterización se realizó por medio de técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: análisis elemental, espectroscopia de FT-IR, RMN de 1H y ^{13}C , espectroscopia electrónica de absorción y emisión, conductividad eléctrica en disolución y susceptibilidad magnética.

2. Marco teórico

2.1 Generalidades

Descubierto en 1844 por Karl Ernst Claus en Rusia, el rutenio (Ru) es un elemento ubicado en el grupo 8 del periodo 5 de la tabla periódica. Es un metal de transición con una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$ que posee varios estados de oxidación; +2, +3, +4, +5, +6⁶ o hasta +8⁷ siendo los dos primeros los más comunes. Presenta números de coordinación de 5 con geometría bipirámide trigonal y el más usual de 6 con geometría octaédrica.

Se ha estudiado su aplicación como agente catalítico en reacciones de oxidación⁸, en medicamentos con actividad citotóxica en algunas líneas celulares de cáncer⁹, en el estudio de polianilina con nanopartículas (RuO_2)¹⁰ e incluso algunas investigaciones indican que puede ser usado como fotosensibilizador en celdas solares¹¹.

Por su parte, lantano (La) y gadolinio (Gd) descubiertos en el siglo XIX se ubican en el periodo 6 de la tabla periódica. Pertenecen a la serie de los lantánidos con configuración electrónica $[\text{Xe}]5d^16s^2$ y $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ respectivamente. Presentan estado de oxidación de +3 y altos números de coordinación entre 6 y 12. Algunos de los actuales campos de investigación de estos metales se centran como agentes de contraste en resonancia magnética¹², en el tratamiento contra hiperfosfatemia¹³ y el estudio de la luminiscencia de metales de transición por medio de dopaje en la estructura de molibdato de lantano¹⁴.

Las bases de Schiff han tomado relevancia como objeto de trabajo para la formación de compuestos de coordinación en diversas áreas como catálisis, luminiscencia o bioinorgánica^{15, 16,17}. Estos ligantes se sintetizan a través de la condensación de una amina y un carbonilo para formar el grupo imino. Sus átomos donadores de electrones de oxígeno (O) y nitrógeno (N) son excelentes bases de Lewis que logran formar enlaces de coordinación con distintos metales. Las posibilidades que abarcan este tipo de moléculas, ya sea en la incorporación de celdas solares o formando parte de compuestos de coordinación, deja claro que su

uso es cada vez más común.

La unión de bases de Schiff con metales de transición y/o lantánidos, cuyo resultado pueden ser compuestos tanto homonucleares como heteronucleares, es objeto de estudio debido a sus propiedades de emisión de luz. Estos procesos de emisión se llevan a cabo como resultado de estímulos previos produciendo la irradiación de luz, el cual es un fenómeno que se denomina luminiscencia.¹⁸

2.2 Luminiscencia

La luminiscencia es un proceso de relajación cuyo origen es la absorción de energía de origen variado en un sistema químico. La absorción de energía produce una transición electrónica en la cual, el sistema pasa a un estado de mayor energía o estado excitado que posteriormente regresa a su estado fundamental y da lugar a la emisión de luz¹⁹.

2.2.1 Estados excitados singulete y triplete

Las absorciones de energía en forma de fotones en una molécula producen estados electrónicos de mayor energía que involucran la promoción de un electrón a un estado excitado: singulete o triplete. El estado singulete tiene como principal característica que los espines de los electrones relacionados con la excitación se encuentran emparejados o antiparalelos; es decir, que mantienen una relación entre ellos y forman una pareja (Figura 1). En cambio, cuando un electrón es promocionado a un estado energético mayor al fundamental, pero esta relación no se mantiene y los espines son paralelos, se denomina triplete. El estado triplete es de menor energía al singulete, debido al cambio de multiplicidad²⁰.

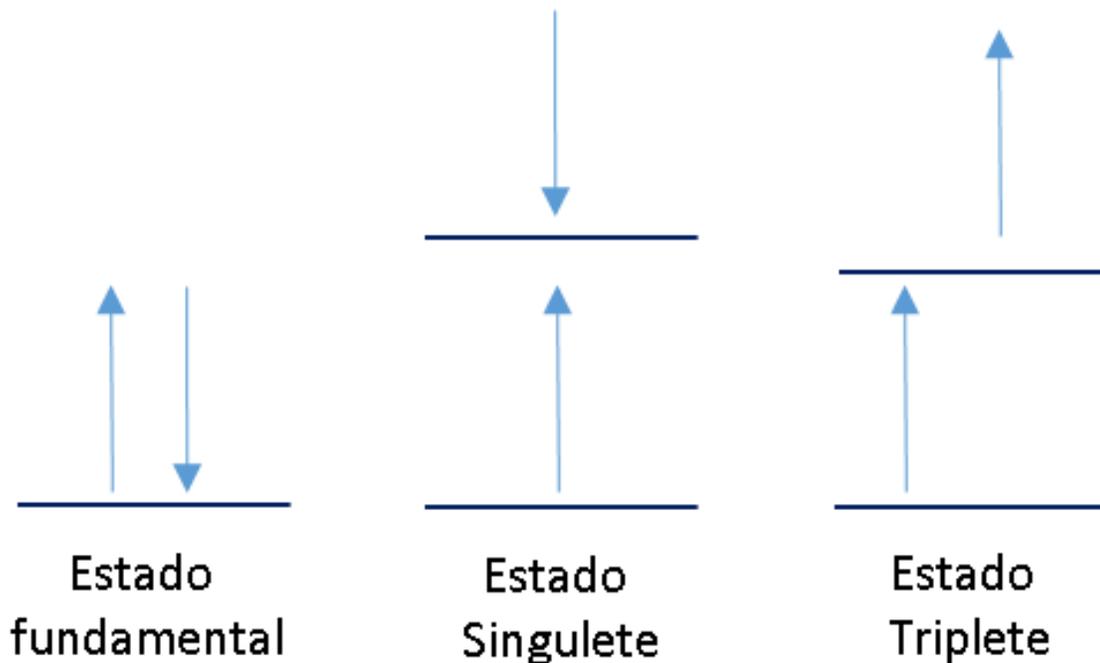


Figura 1. Estados electrónicos, la orientación de la flecha representa la dirección de espín.

2.2.2 Diagrama de Jablonski

Una forma de explicar de mejor manera la luminiscencia de estos compuestos de coordinación fue mediante un diagrama de estados propuesto por el profesor Alexander Jablonski entre 1920 y 1930. El diagrama (Figura 2) se basa en la absorción de energía, en donde un electrón es promovido de un estado conocido como fundamental o basal (S_0) a un estado excitado o singulete (S_2). Este proceso de absorción de energía en fotoluminiscencia suele ser muy rápido con órdenes de magnitud que se encuentran en el intervalo de 10^{-14} a 10^{-15} s.

Una vez llevado a cabo la absorción y el electrón se encuentra en el estado excitado (S_2), suelen suceder diversos procesos de relajación. El primero, es la relajación vibracional interna del electrón en el estado excitado (S_2); proceso que ocurre sumamente rápido en comparación con las demás relajaciones con tiempo de vida de 10^{-12} s (Figura 2). En los espectros electrónicos gaseosos de una molécula, las relaciones vibracionales se manifiestan como líneas muy finas o

discretas que conforman una transición electrónica; pero, en una disolución, la presencia del disolvente causa poca libertad de giro y vibración y el resultado es una banda de absorción uniforme²¹.

Posteriormente, en el nivel de más baja energía del estado excitado (S_2) el electrón decae al siguiente singulete (S_1), a través de procesos de conversión interna con tiempos de vida de 10^{-11} s. Suele haber nuevamente procesos de relajación vibracional interna que posicionan al electrón en el nivel de más baja energía de este estado (S_1). La conversión interna es un cruce entre dos estados con la misma multiplicidad y se lleva a cabo cuando dos niveles de energía electrónicos están lo suficientemente próximos como para que haya traslape de los niveles de energía vibracional²¹.

Por último, una molécula excitada en el estado (S_1) puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas de relajación. Dos de estas etapas son radiativas, la fluorescencia y la fosforescencia. La fluorescencia se lleva a cabo por medio de una transición sin cambio de multiplicidad, es decir, del estado vibracional excitado de más baja energía (S_1) al estado basal (S_0) con tiempos de vida de entre 10^{-5} a 10^{-10} s.

En cambio, si el electrón se relaja a un estado de energía con multiplicidad distinto como es el triplete (T_1), el proceso se denomina entrecruzamiento de sistemas y es un proceso no radiativo. Sin embargo, después de un cruce de sistemas, la relajación desde este estado triplete (T_1) al estado basal (S_0) es un proceso radiativo, pero lento con tiempos de vida de 10^{-4} a 10 s o más y se conoce como fosforescencia²².

Diagrama de Jablonski

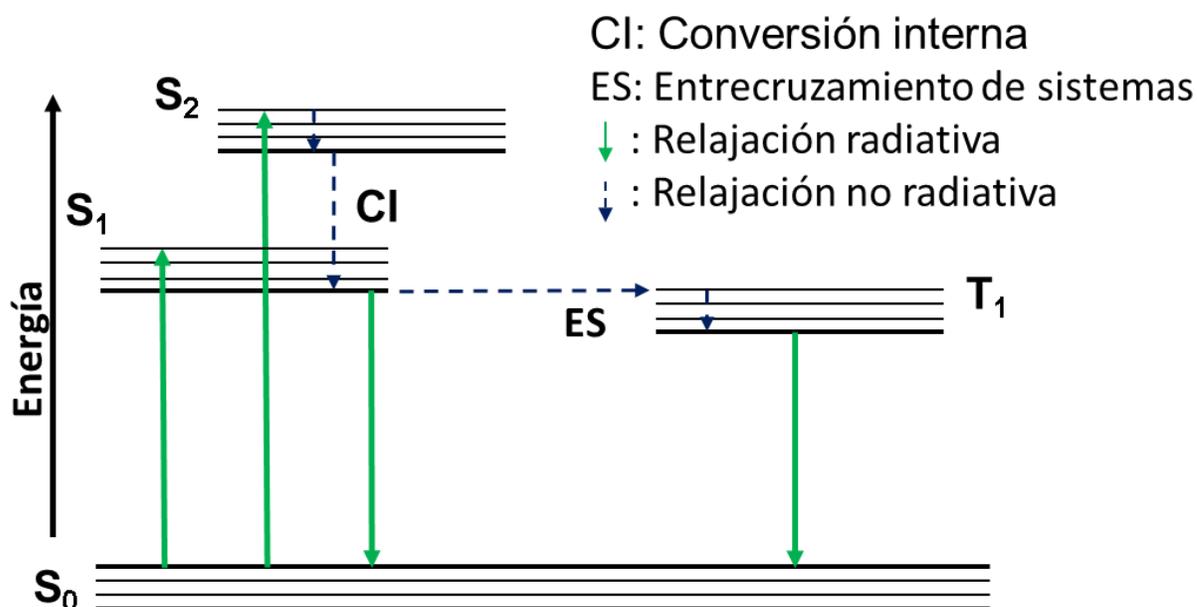


Figura 2. Diagrama de Jablonsky general.

2.2.3 Transiciones permitidas y prohibidas y su relación con la luminiscencia

Para llevar a cabo los procesos de excitación y relajación existen un conjunto de parámetros que se deben cumplir: las reglas de selección. Estas reglas de selección son un discriminante que establece cuáles transiciones son permitidas y cuáles prohibidas. Una transición permitida es aquella donde la medida de la asimetría de su redistribución de carga (momento dipolar de transición) no es cero y, por lo tanto, su intensidad también resulta diferente de cero; por su parte en una transición prohibida el momento dipolar de transición calculado es cero.

Existen dos reglas importantes para los compuestos de coordinación octaédricos que explican las intensidades de las transiciones relacionadas con la luminiscencia. La primera es la regla de Laporte que establece que en una molécula o ion centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de paridad. Por lo tanto, las transiciones $d-d$ y $f-f$ están prohibidas y el

hecho de que sean prohibidas explica la relativa baja intensidad de estas transiciones en los complejos octaédricos (que son centrosimétricos) ²³.

La regla de Laporte se puede relajar principalmente debido a que el complejo pueda desviarse de la centrosimetría debido a la asimetría intrínseca de la estructura o al experimentar una vibración asimétrica que destruya su centro de inversión. Además, las transiciones de este tipo suelen ser mucho más intensas que las transiciones prohibidas por espín²⁴.

La segunda regla es la de selección de spin, este tipo de transiciones electrónicas implica un cambio en la multiplicidad. Esto quiere decir que no debe existir una modificación en las orientaciones relativas de los electrones de un complejo. Es decir, un par de electrones antiparalelos no pueden ser transformados en uno paralelo, por lo que un singulete ($S=0$) no puede experimentar una transición a triplete ($S=1$) y la restricción queda expresada por la regla $\Delta S=0$ para transiciones permitidas por espín^{21, 23}.

Sin embargo, el acoplamiento de los momentos angulares de espín y orbital puede relajar la regla de selección de espín. La intensidad de las bandas de transiciones prohibidas por espín crece al aumentar el número atómico, debido a que el acoplamiento spin-orbita es mucho mayor para los átomos pesados. Este incumplimiento a la regla de selección de espín suele llamarse, efecto del átomo pesado^{23, 24}.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las intensidades típicas de las transiciones electrónicas de los compuestos de coordinación.

Tabla 1. Transiciones electrónicas y coeficiente de extinción molar.⁷

Transiciones	Intensidad $\epsilon(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Prohibida por espín y por Laporte	<1
Permitida por espín, prohibida por Laporte	20 - 1000
Permitida por espín	≈ 250
Permitida por espín y Laporte	1000 - 50 000

2.2.4 Influencia del ambiente químico en los iones metálicos

Los fenómenos ópticos como el color, la luminiscencia y las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación del bloque *d* se pueden ver modificadas por diversos factores. Entre los más importantes es el ambiente químico alrededor del centro metálico por la formación de enlaces con átomos donadores de electrones. Para comprender estos fenómenos se crearon diferentes teorías o modelos que intentan explicar de mejor manera el resultado de estas interacciones.

La teoría de campo cristalino es uno de estos modelos, su objetivo es racionalizar gran parte de las propiedades de los compuestos de coordinación²³. La teoría se basa en considerar la interacción entre un metal de transición y un ligante como cargas puntuales que, al aproximarse y formar un enlace, terminan por degenerar los orbitales del metal responsables de dicha interacción con el ligante.

Estos orbitales en el caso de los metales de transición pertenecen a los más externos y son representados con la letra *d*. Su degeneración y posterior desdoblamiento en diferentes energías, debido a la repulsión entre los electrones del ion metálico y los electrones del ligante, dan como resultado la variedad de propiedades que se pueden obtener a través del enlace en los compuestos de coordinación.

En esta teoría, el enlace entre metal y ligante es un ejemplo de una interacción de un ácido y una base de Lewis. El ligante, al presentar pares de electrones sin compartir se considera la base y el metal al tener orbitales disponibles se comporta como el ácido. La presencia de electrones de uno o varios ligantes es considerado como cargas puntuales negativas que interaccionan con los electrones en los orbitales d , lo que logra degenerar los orbitales del centro metálico y genera consecuencias importantes en las propiedades de los compuestos^{22, 24}. (Figura 3)

2.2.5 Propiedades magnéticas de los metales de transición y lantánidos

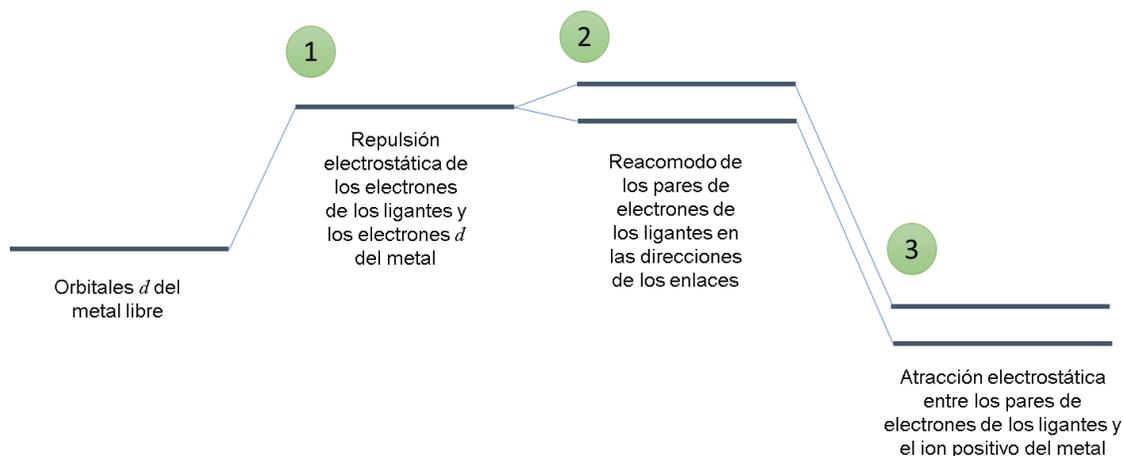


Figura 3. Secuencia teórica de la formación de un compuesto de coordinación en general

La susceptibilidad magnética es una de estas propiedades que cambia una vez que el centro metálico forma un compuesto de coordinación. Su relación con campo cristalino resulta del desdoblamiento de los orbitales d y los efectos de paramagnetismo y diamagnetismo son fenómenos que se explican estableciendo configuraciones con base al número de electrones pertenecientes al centro metálico^{20, 22}.

El diamagnetismo es un fenómeno que presentan todas las sustancias, pero su efecto predomina cuando se tienen solamente electrones apareados. Entonces la sustancia se clasifica como diamagnética y el fenómeno se manifiesta como una

leve repulsión frente a un campo magnético^{20, 22}. En cambio, el paramagnetismo se origina debido al número de electrones desapareados en los orbitales d del centro metálico. El Gd es un metal ampliamente utilizado en el diagnóstico médico por RMN, sus siete electrones ubicados en los orbitales f , le infieren paramagnetismo; es decir, aumenta la intensidad del campo magnético en la vecindad de la molécula que contiene Gd^{3+} , por lo que se modifican los tiempos de relajación longitudinal y como consecuencia se observa híperintensidad en las señales de los núcleos próximos a éste.

En el caso del Ru^{2+} con configuración electrónica d^6 es generalmente diamagnético, es decir, su momento magnético se considera igual a cero. Esto se debe a que las configuraciones electrónicas d^6 suelen presentar complejos octaédricos de bajo espín^{19, 26, 27}. (Figura 4)

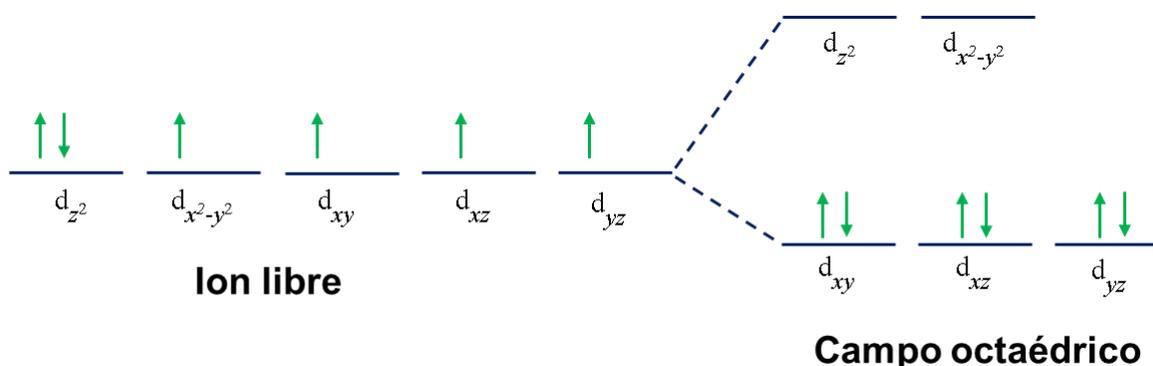


Figura 4. Desdoblamiento de los orbitales "d" pertenecientes al rutenio 2+ con configuración octaédrica de bajo espín.

En lo que corresponde a los compuestos de coordinación, el centro metálico es el responsable de la mayor contribución de las propiedades magnéticas del material. La determinación del momento magnético se considera casi exclusivamente por el número de electrones desapareados y su medición expresada en megatones de Bohr (MB) se puede realizar mediante el método de Gouy.

Este método se basa en la medición de la interacción entre los electrones desapareados de la sustancia y un campo magnético; por lo tanto, un material

diamagnético es repelido ligeramente por un campo magnético mientras que un material paramagnético es atraído a él. El compuesto se estudia en un tubo de cuarzo suspendido de una balanza en la que se registra el peso de la muestra. El tubo se coloca de manera que un extremo de la muestra está situado en el punto de flujo magnético máximo en un campo electromagnético mientras que el otro extremo está en un punto de bajo flujo²².

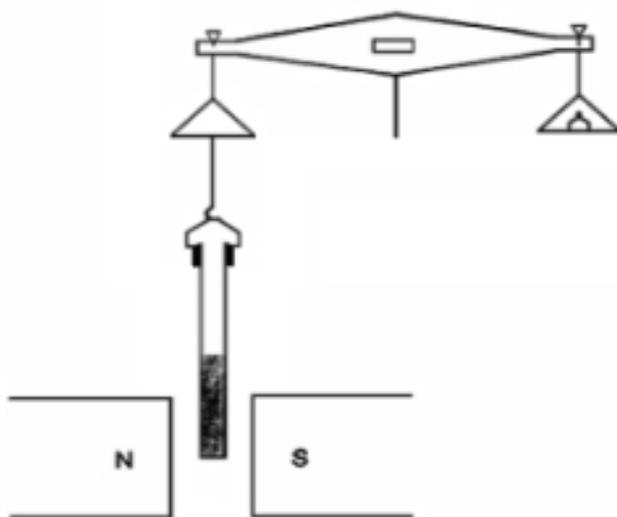


Figura 5. Representación esquemática de una balanza de Gouy.

La diferencia en el caso de los compuestos de coordinación con iones lantánidos radica en que contienen electrones en los orbitales f . En la figura 6 se muestra el cuadrado de la función de onda radial para los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$.

Contrario a lo que se pensaría, se observa cómo el máximo de la función de distribución radial de los electrones de los orbitales $4f$ se encuentra a menor distancia del núcleo, con respecto de los $5s$, $5p$ y $6s$. Es por ello, que los electrones $4f$ no son los más externos. Esto ayuda a explicar una de las principales características al momento de estudiar estos iones, su susceptibilidad magnética, ya que los electrones $4f$, a pesar de ser los responsables de las características ópticas y magnéticas de los metales, no participan en los enlaces. Los orbitales $5s$, $5p$ y $6s$ los protegen del ambiente químico que rodea al átomo y como resultado no

existe una degeneración en los orbitales f de los lantánidos y sus propiedades magnéticas permanecen casi inmutables^{28, 29}.

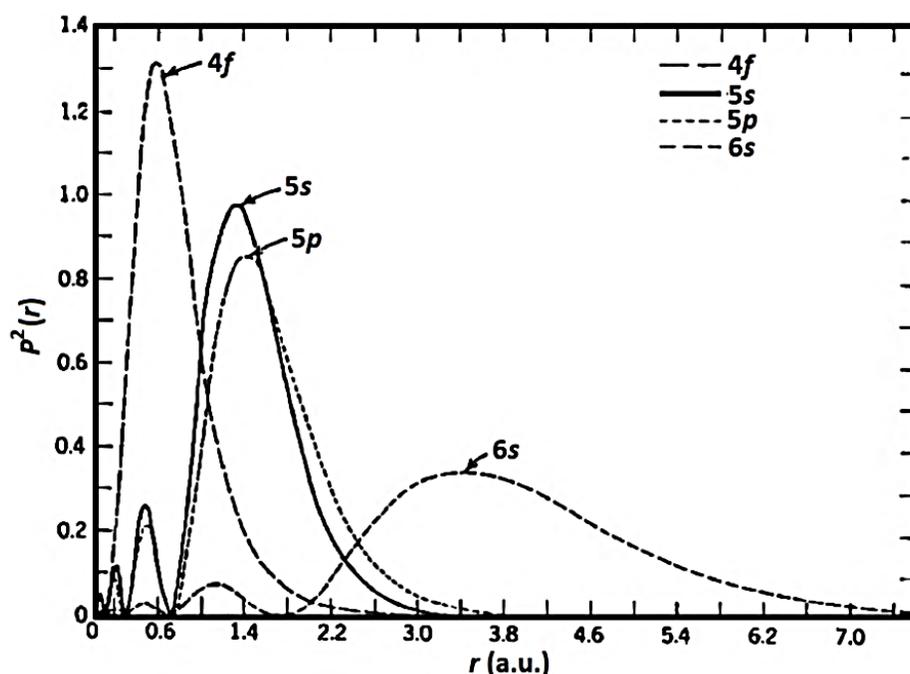


Figura 6. Función de onda radial en función de la distancia al núcleo.

2.2.6 Luminiscencia en los compuestos de coordinación

Todos los compuestos orgánicos usados como ligantes son capaces de absorber radiación electromagnética, porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. Para enlaces sencillos la energía de excitación asociada es considerablemente alta y queda restringida a la región conocida como ultravioleta de vacío ($\lambda < 185$ nm). Dichas transiciones requieren la excitación de n electrones no enlazantes hacia orbitales σ y sus coeficientes de extinción molar son de bajas a intermedios (100 a 3000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Es importante resaltar que la luminiscencia rara vez es consecuencia de la absorción de radiación menor a 250 nm ya que, tal radiación es suficientemente energética como para desactivar los estados electrónicos excitados por medio de procesos de predisociación o disociación²¹.

En cambio, los compuestos orgánicos con enlaces y grupos funcionales no saturados se basan en transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* en

la región ultravioleta y visible entre 200 y 700 nm. Los coeficientes de extinción molar para las transiciones $n-\pi^*$ tienen un valor entre 10 a 100 L mol⁻¹ cm⁻¹ y las transiciones de $\pi-\pi^*$ entre 1000 y 15000 L mol⁻¹ cm⁻¹. A estos compuestos orgánicos con la capacidad de absorber y emitir por medio de cambios energéticos se les llamó cromóforos, como es el caso de las bases de Schiff ^{21,30}.

Por otra parte, los iones lantánidos poseen coeficientes de extinción molar bajos (menos de 10 L mol⁻¹ cm⁻¹), y por ello no absorben ni emiten luz eficientemente. Una manera de mejorar la luminiscencia de estos metales es a través de la excitación indirecta de los estados electrónicos, empleando ligantes cromóforos como antena ^{31, 32, 33}. Sin embargo, los iones Gd³⁺ y La³⁺ no presentan este tipo de luminiscencia ya que, sus transiciones no solo están prohibidas por Laporte sino también por espín, por lo tanto, sus energías de excitación son muy altas y poco probables²⁹. En cambio, presentan propiedades ópticas basadas en sus tiempos de relajación largos (Gd)^{1, 13, 34} o su habilidad de mantener estados metaestables que modifiquen la luminiscencia del sistema (La)^{3, 14}.

Dado el traslape de orbitales entre el metal y los del ligante se pueden presentar transiciones electrónicas debidas a la transferencia de carga. Estos procesos de transferencia de carga se basan en la transición de un electrón que migra entre orbitales que poseen un carácter predominantemente de ligante y orbitales que tienen un carácter predominantemente del metal^{21, 35}, y de orbitales del metal a orbitales vacíos de carácter del ligante. Estos fenómenos se explican a través del modelo de orbitales moleculares y se clasifican dependiendo del tipo de transferencia. En la Figura 7 se ilustra la manera en que se clasifican estas transiciones.

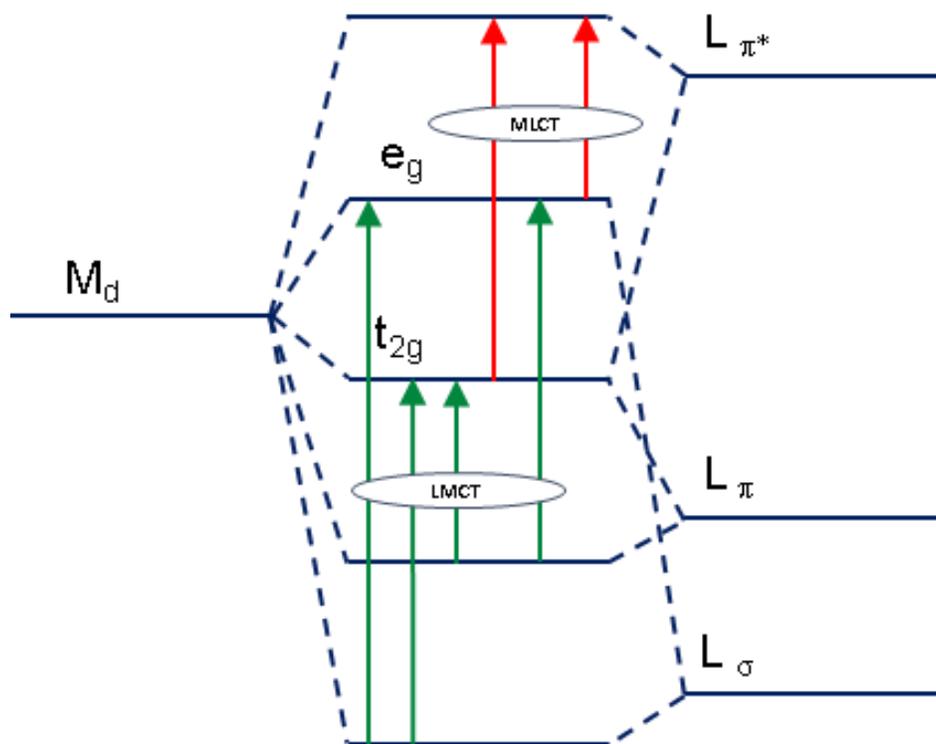


Figura 7. Transferencias de carga en un campo octaédrico.

La transición se clasifica como transferencia de carga del ligante al metal (LMCT) si la migración del electrón ocurre de un orbital del ligante al metal, y como una transición de transferencia de carga del metal al ligante (MLCT) si la migración de la carga tiene lugar en dirección opuesta. En la transferencia de carga ligante al metal, las bandas pueden producirse si los ligandos tienen pares no compartidos o si el átomo metálico tiene orbitales vacíos. En cambio, las transiciones de carga metal al ligante se observan más comúnmente cuando los orbitales d del metal quedan relativamente cercanos en energía de los orbitales vacíos del ligante de alta energía^{21,22,36,37}.

Las transferencias de carga ligante al metal suelen ser comunes en ligandos con átomos donadores de electrones; como las iminas, además de que, existen compuestos con Ru que muestran una transferencia de carga con un tiempo de vida alrededor de los microsegundos y muestra ser un versátil complejo redox fotoquímico^{22, 38}.

3. Antecedentes

El estudio de compuestos de coordinación con ligantes polidentados que contengan un compartimiento para metales de transición y otro para metales lantánidos, del tipo *d-f* es cada vez más común por sus diversas áreas de aplicación, como bioinorgánica, catálisis y procesos de luminiscencia ^{39, 40, 41}.

En 2014, Jones y colaboradores sintetizaron 5 compuestos de coordinación con iones lantánidos (La^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+}) y la base de Schiff bicompartimentada *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina ⁴².

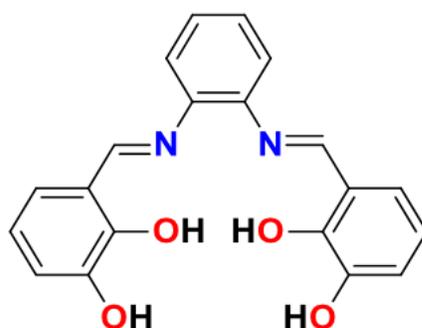


Figura 8. Ligante *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina

Estos compuestos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y analíticas como análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C , así como difracción de rayos X en DMF.⁴²

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los compuestos en disoluciones de acetonitrilo en concentraciones 10^{-5} M, a temperatura ambiente y se usó una longitud de onda de excitación de 420 nm. Con base en los resultados obtenidos se concluyó que la base de Schiff utilizada modifica las propiedades luminiscentes de los metales, debido a que existe un acoplamiento entre los niveles energéticos de ambas especies y se lleva a cabo una transferencia energía del ligante al metal.⁴²

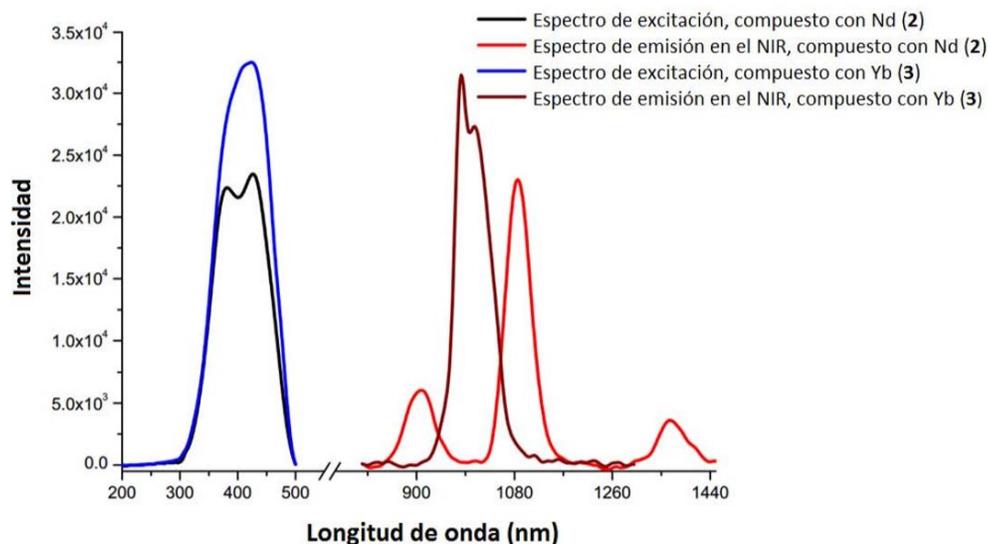


Figura 9. Espectros de emisión en MeCN a temperatura ambiente de los compuestos de coordinación con el ligante *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina y Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Con base en el estudio de Jones, la Dra. Olea Román sintetizó y caracterizó compuestos de coordinación con dos bases de Schiff (Figura 10) con iones lantánidos (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+}) y los iones metálicos de transición Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .^{43, 44}

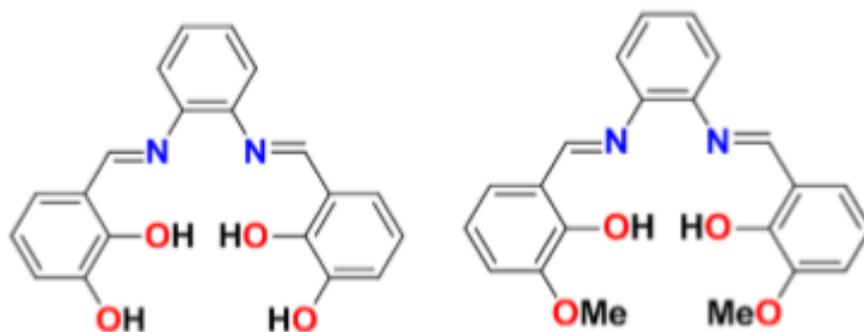


Figura 10. Base de Schiff A (*N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina) y base de Schiff B (*N,N'*-bis(2-hidroxi-3-metoxibenzilideno)-1,2-fenildiimino)

El objetivo fue el estudio de la luminiscencia de materiales heteronucleares del tipo *d-f* al modificar los grupos funcionales del cromóforo. Como resultado se obtuvieron 47 compuestos de coordinación dinucleares, de los cuales los compuestos de Nd con Ni, Cu y Zn presentaron un efecto antena, siendo el de Zn con la base de Schiff

B la más destacable por su tiempo de vida de 592 ns (Tabla 2). Lo que corroboró que la presencia de compuestos dinucleares con bases de Schiff como cromóforos modifica las propiedades ópticas de los iones lantánidos.

Tabla 2. Valores de tiempos de vida para los compuestos de coordinación.

Compuesto de coordinación	τ (ns)
[Cu(L^A)]	--
[NdCu(O₂NO)₃(L^A)·H₂O]	--
[Zn(L^A)(OH₂)]	0.24 ± 0.006
[NdZn(2NO)₂(Cl)(L^A)(OH₂)·2H₂O]	57 ± 22.6
[ZnL^B]	0.36 ± 0.007
[NdZn(O₂NO)₂(Cl)(L^B)·3H₂O]	343 ± 38.8
[NdZn(O₂NO)₃(L^B)(OH₂)·1.5H₂O]	592 ± 33.1

τ – tiempo de vida

Por su parte, los compuestos de Ru y ligantes con átomos donadores de electrones como es la bipyridina, ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades luminiscentes. El objetivo de estos estudios es el desarrollo e implementación de nuevas fuentes de energía por medio de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSC, por sus siglas en inglés).⁴⁵

La formación de electrodos de las celdas a través de complejos de bipyridina y Ru²⁺ sirven como sensibilizador en procesos de transferencia interfacial de electrones. En 2014 Shatruk y colaboradores, investigaron la absorción de radiación en los complejos [Ru(tctpy)(pfpdp)(NCS)] y [Ru(tctpy)(2-tdp)(NCS)] (Figura 11), los cuales difieren en el sustituyente del dipirrinato.

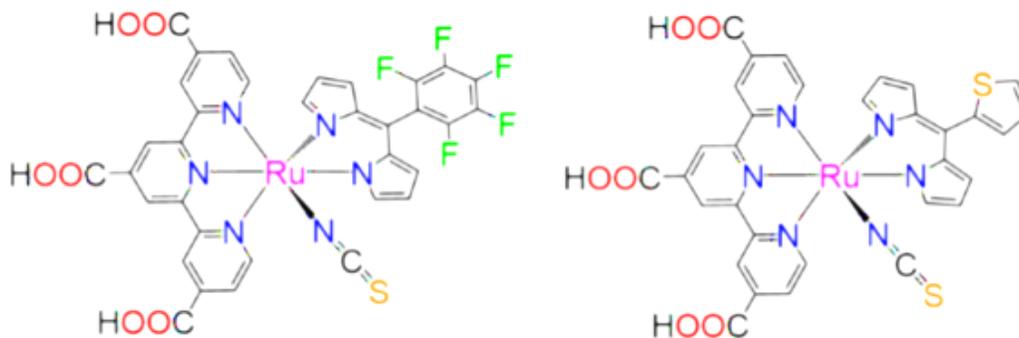


Figura 11. Compuesto 1 ($[Ru(tctpy)(pfpdp)(NCS)]$) y compuestos 2 ($[Ru(tctpy)(2-tdp)(NCS)]$)

Los espectros electrónicos en MeCN en concentraciones de 10^{-4} M, mostraron transferencias de carga del metal al ligante en regiones de ~ 750 nm y ~ 600 nm, además de transferencias intramoleculares por parte del ligante en ~ 470 nm. Para asignar las bandas de absorción a transiciones electrónicas específicas, se realizaron cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) dependiente del tiempo, que mostraron tener cierta relación con la sección experimental, manteniendo la forma del espectro pero presentando un desplazamiento.

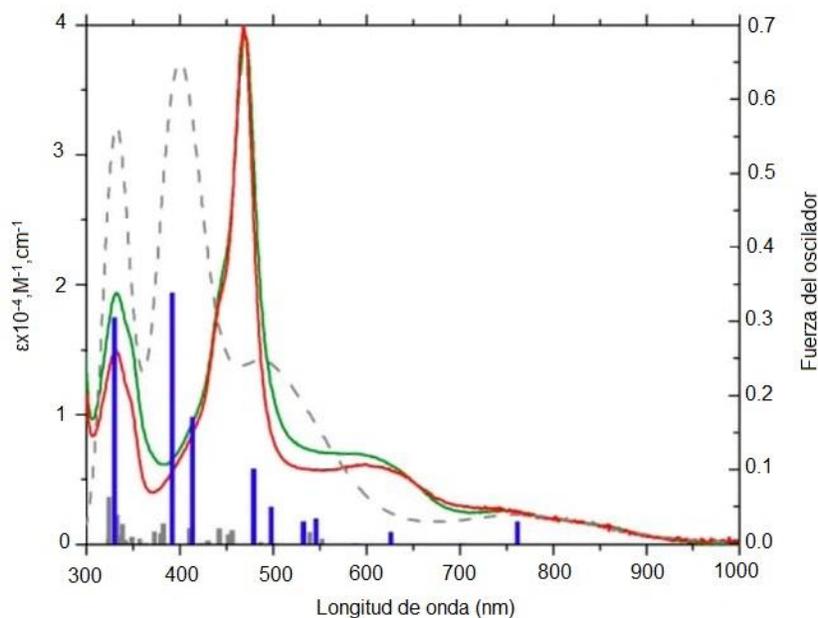


Figura 12. Espectro de absorción 1 y 2. El espectro calculado de 1 (gris punteado) en MeCN a temperatura ambiente.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación homo y heteronucleares (2), (3) y (4).

4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar el ligante N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenilideno)-1,2-fenildiimino (H_2L) (1) y caracterizar por técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: Análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo en estado sólido, RMN de 1H , ^{13}C , HSQC, HMBC, COSY, momento magnético, espectroscopia UV-VIS, conductimetría y punto de fusión.
- Sintetizar el compuesto de coordinación K_2RuCl_2L (2) y los compuestos heteronucleares $K_2RuGdCl_2L$ (3) y $K_2RuLaCl_2L$ (4) con el ligante (1)
- Caracterizar los compuestos de coordinación homonuclear K_2RuCl_2L (2) y heteronucleares $K_2RuGdCl_2L$ (3) y $K_2RuLaCl_2L$ (4) mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo en estado sólido, RMN 1H , ^{13}C , HSQC, HMBC y COSY, momento magnético efectivo, espectroscopia UV-VIS, conductimetría eléctrica y punto de fusión.

5. Sección experimental

Tabla 3. Equipos

	Equipo	Ubicación
Análisis elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de servicios y apoyo a la investigación y a la industria. Edificio Mario Molina, Facultad de Química.
Balanza de susceptibilidad magnética.	Sherwood Scientific Cambridge, UK	Laboratorio 211 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
Conductividad Eléctrica	Conductímetro OAKTON PC 2700	Laboratorio 214 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
Emisión (estado sólido)	Espectrómetro FluoroMax 4 Hotiba Scientific, con un intervalo de 290-850 nm	Laboratorio 213 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
FTIR-ATR		Laboratorio 213 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
UV-VIS (disolución)	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System	Laboratorio 214 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
UV-VIS-NIR (estado sólido)	Espectrómetro FluoroMax 4 Hotiba Scientific, con un intervalo de 290-850 nm	Laboratorio 213 de Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.

Tabla 4. Reactivos

Compuesto	Marca	% Pureza
o-fenilendiamina	Aldrich	99.50
o-vanillin	Aldrich	99
Etanol Anhidro	J.T Baker	99.90
RuCl₃·XH₂O	Aldrich	99.90
Gd(NO₃)₃·5H₂O	Aldrich	99.90
La(NO₃)₃·5H₂O	Aldrich	99.90

5.1 Síntesis del N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenilideno)-1,2-fenildiimino

En un matraz de bola de 250 mL, se agregó 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (3043 mg, 20 mmol) con 110 mL de etanol, en agitación para obtener una solución de color amarillo. Posteriormente se adicionó 1,2-fenilendiamina (1081 mg, 10 mmol) y se sometió a reflujo durante 6 horas. Al término de la reacción se observó la formación de un precipitado color anaranjado, lo que indica la formación de la base de Schiff; N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenilideno)-1,2-fenildiimino H₂L (1). La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró al vacío y posteriormente se lavó con etanol frío, el compuesto se obtuvo con un rendimiento de 89% ⁴⁶.

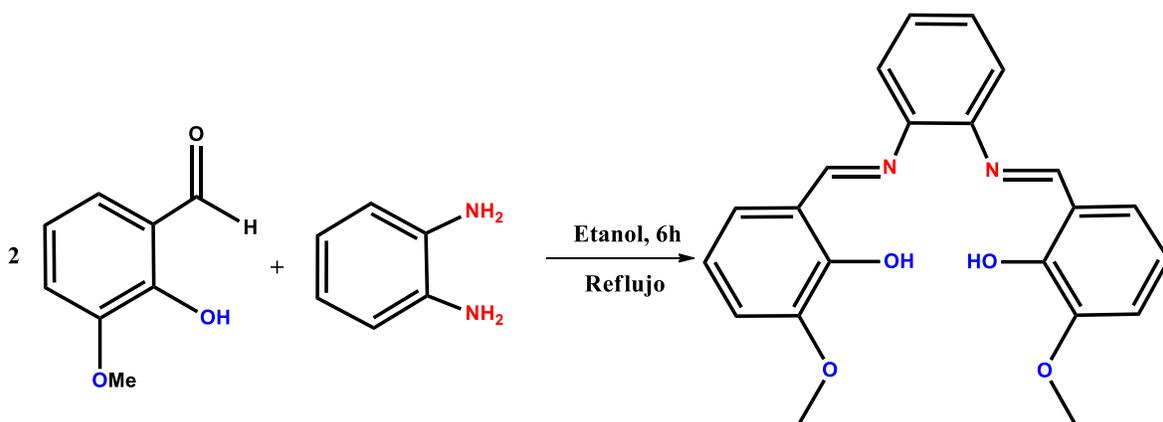


Figura 13. Síntesis del N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibenilideno)-1,2-fenildiimino H₂L (1)

5.2 Síntesis del complejo K₂RuCl₂L (2)

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente purgado se agregó H₂L (1) (171.26 mg, 0.455 mmol), RuCl₃·XH₂O (118.96 mg, 0.455 mmol), CH₃COOK (89.32 mg, 0.910 mmol) y se adicionó etanol destilado y desgasificado bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se colocó a reflujo tornándose oscura y traslúcida. Se monitoreó por CCF con una mezcla de elución tolueno/metanol (8:2), y una vez optimizado el tiempo de reacción, el cual fue 13 horas, se obtuvo una disolución verde oscura, la reacción se filtró y el producto fue secado en atmósfera inerte con un rendimiento del 72%.

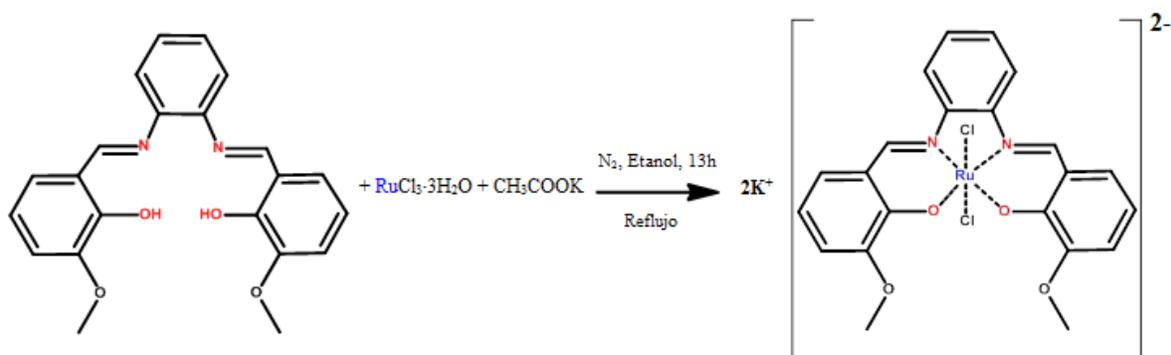


Figura 14. Síntesis del K_2RuL (2)

5.3 Síntesis del complejo heteronuclear $K_2RuGdCl_2L$ (3)

El compuesto (3) se sintetizó bajo atmósfera de nitrógeno agregando H_2L (1) (172.76 mg, 0.46 mmol), $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (120.02 mg, 0.46 mmol), CH_3COOK (90.10 mg, 0.92 mmol) y $Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (202.66 mg, 0.449 mmol) en un matraz Schlenk de 100 mL previamente purgado. Se agregaron 60 mL de etanol secado previamente bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó a reflujo y se monitoreó por 13 horas. El tiempo de reacción se determinó monitoreando la reacción por CCF con una mezcla de elución tolueno/metanol (8:2). El producto fue un precipitado en una disolución roja translúcida. El producto se filtró y fue secado bajo atmósfera de nitrógeno. El resultado fue un sólido oscuro, se pesó y se determinó un rendimiento de 66%.

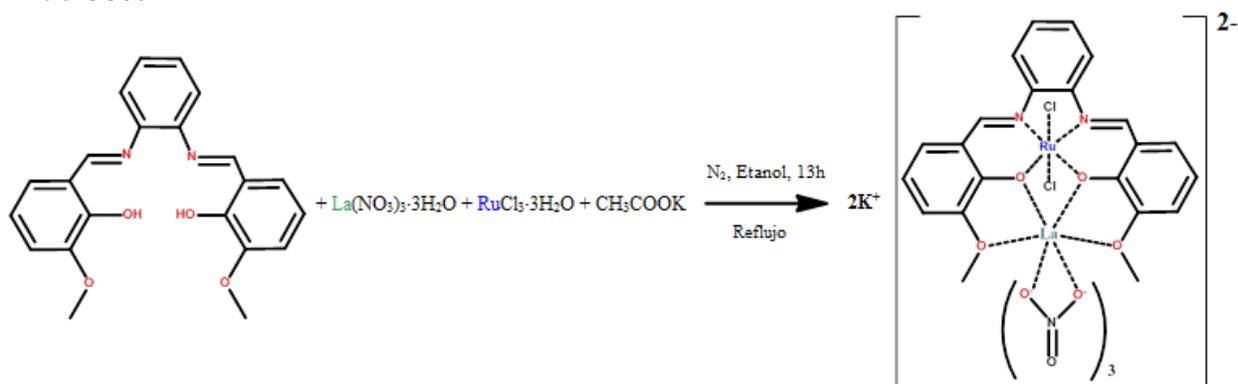


Figura 15. Síntesis del $K_2RuGdCl_2L$ (3)

5.4 Síntesis del complejo heteronuclear $K_2RuLaCl_2L$ (4)

El compuesto (4) se sintetizó de manera similar al de gadolinio, bajo atmósfera de nitrógeno agregando en un matraz Schlenk de 100 mL previamente purgado H_2L (169.00 mg, 0.449 mmol), $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (117.40 mg, 0.449 mmol), CH_3COOK (88.14 mg, 0.898 mmol) y $La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (198.75 mg, 0.46 mmol). Se agregaron 60 mL de etanol secado previamente bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó a reflujo y se monitoreó por 13 horas. El tiempo de reacción se determinó monitoreando la reacción por CCF con una mezcla de elución tolueno/metanol (8:2). El producto fue un precipitado en una disolución roja traslúcida. El producto fue filtrado y secado bajo atmósfera de nitrógeno. El resultado fue un sólido oscuro, se pesó y se determinó un rendimiento de 74%

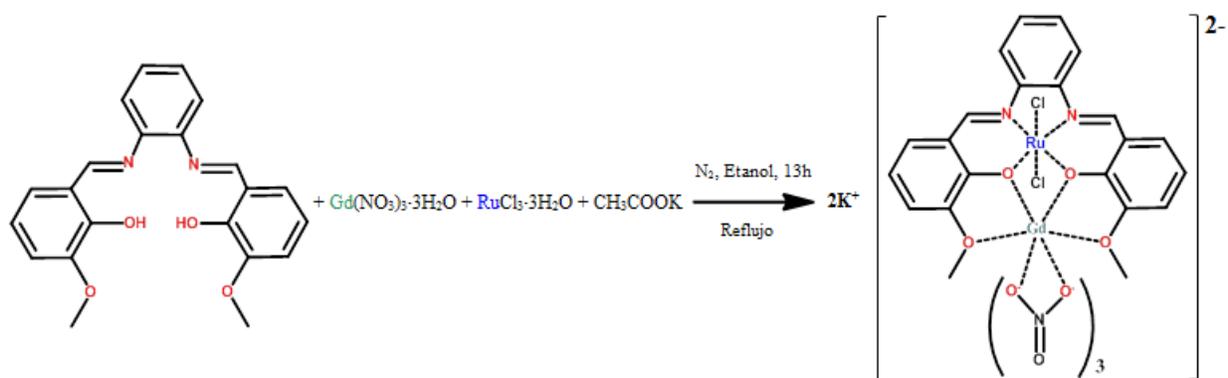


Figura 16. Síntesis del $K_2RuLaCl_2L$ (4)

6. Resultados

6.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los compuestos H_2L (1), K_2RuCl_2L (2), $K_2RuGdCl_2L$ (3) y $K_2RuLaCl_2L$ (4) se obtuvieron a través de la técnica de ATR-FTIR con el objetivo de identificar los modos vibracionales de enlaces representativos en la base de Schiff y analizar la naturaleza de la formación de enlaces de coordinación entre los átomos donadores de electrones de los grupos metóxilo, hidroxilo e imina con los metales.

Para una mejor comprensión acerca de estos enlaces, el ligante se representa con dos posibles sitios de coordinación para moléculas mononucleares y heteronucleares con metales del bloque *d* y *f*; la primera a través de la cavidad N_2O_2 formada por los grupos imina y los grupos hidroxilo y, la segunda mediante la cavidad O_2O_2 formada por los grupos hidroxilo y los grupos metóxilo en la molécula (Figura 17).

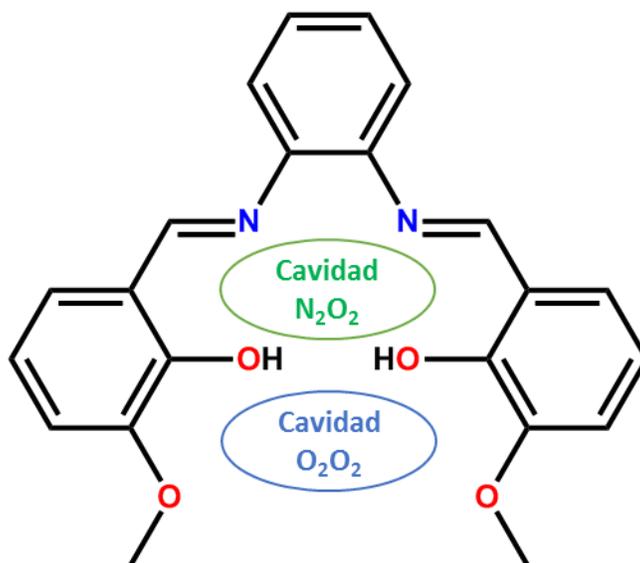


Figura 17. Cavidades de H_2L (1) donde se puede llevar a cabo la coordinación de los metales.

Para todos los espectros se decidió analizar tres casos para las bandas asociadas a la coordinación en las cavidades N_2O_2 y O_2O_2 . El primer caso corresponde a la banda en 1608 cm^{-1} (Figura 18) atribuida al estiramiento del doble enlace de carbono y nitrógeno del grupo imina ($C=N$) en el ligante. Ésta mostró un desplazamiento en el modo vibracional con respecto a los compuestos de coordinación, con bandas en 1604 y 1617 cm^{-1} para el compuesto mononuclear y los heteronucleares respectivamente, debido a la presencia del rutenio en la cavidad N_2O_2 (Tabla 5).⁴⁷.

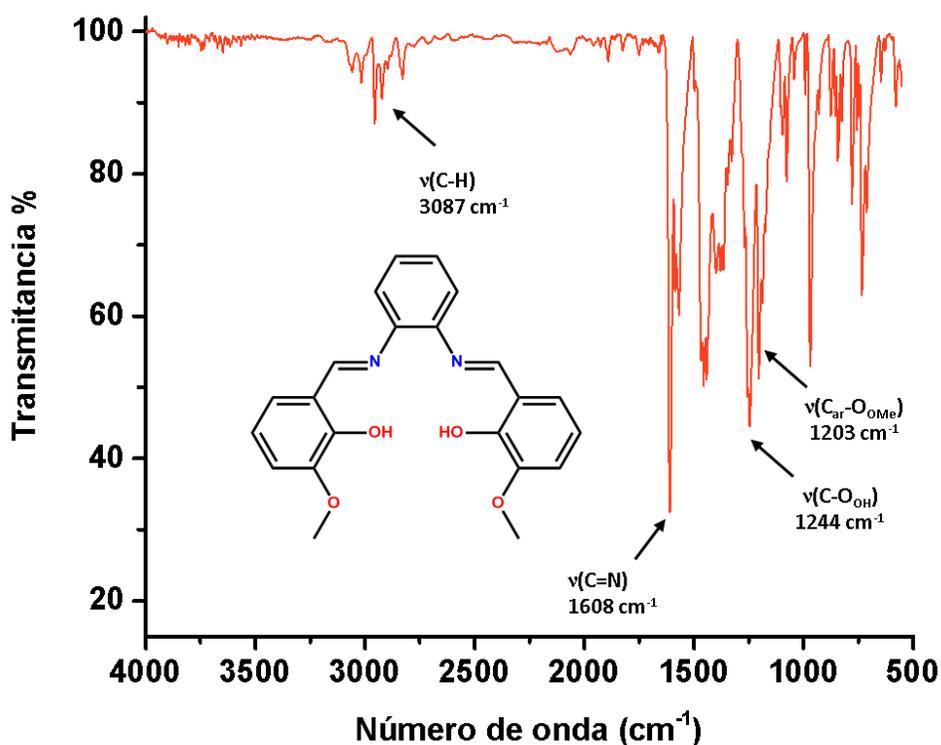


Figura 18. Espectro IR por reflectancia difusa de H₂L (1).

Tabla 5. Vibraciones observadas para los compuestos de coordinación.

Compuesto	Vibraciones Observadas (cm ⁻¹)		
	ν (C=N)	ν (C-O _{OH})	ν (C-O _{OME})
H ₂ L (1)	1608	1244	1203
K ₂ RuCl ₂ L (2)	1604	1251	1195
K ₂ RuGdCl ₂ L (3)	1617	1194	1172
K ₂ RuLaCl ₂ L (4)	1617	1196	1176

En el caso C-O del grupo fenol, se puede apreciar que la banda correspondiente a la vibración está en 1244 cm⁻¹ (Figura 18), en tanto para los compuestos formados únicamente con rutenio la banda se desplaza hacia mayores números de onda, observándola en 1251 cm⁻¹ (Tabla 5). Situación inversa para los heteronucleares que tienen Ru con La o Gd, los cuales presentan un desplazamiento hacia menores números de onda 1196 y 1194 cm⁻¹ respectivamente⁴⁷.

De manera análoga sucede para el enlace de carbono y oxígeno del grupo metóxilo de la base de Schiff (C-O_{OME}), ya que la banda en 1203 cm⁻¹ se desplaza a 1195 cm⁻¹ en el caso de K₂RuCl₂L (2) y 1176 y 1172 cm⁻¹ para los heteronucleares K₂RuGdCl₂L (3) y K₂RuLaCl₂L (4)⁴⁷.

Por último, en el caso de los compuestos que contienen lantánidos se deben considerar los modos vibracionales de N-O de los nitratos. Debido a que brindan información importante acerca de la naturaleza de la coordinación de estos, la cual puede ser en forma monodentada, bidentada o bien, ser un contraión.

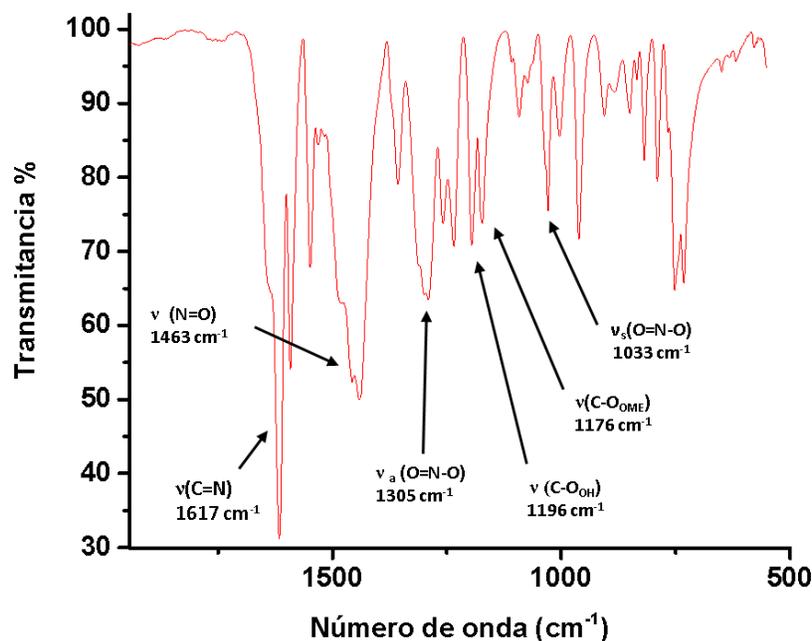


Figura 19. Espectro IR por reflectancia difusa de K_2RuLaL_2

Tres bandas son las que se pueden asociar con los iones nitrato en el intervalo entre 1028 y 1463 cm^{-1} en los espectros de $K_2RuGdCl_2L$ (3) y $K_2RuLaCl_2L$ (4). La primera se localizó en 1028 cm^{-1} para (3) y 1033 cm^{-1} para (4) y se atribuyen a vibraciones simétricas de oxígeno y nitrógeno (O=N-O). En 1294 cm^{-1} para (3) y 1305 cm^{-1} para (4) se observaron atribuidas a vibraciones asimétricas de oxígeno y nitrógeno (O=N-O). Y, por último, se identificó la vibración del doble enlace entre nitrógeno y oxígeno (O=N) en 1440 cm^{-1} para (3) y 1463 cm^{-1} para (4). Estas señales indicarían la presencia de nitratos en los compuestos coordinados en forma bidentada a los iones lantánidos (Tabla 6) ^{31, 32, 48}.

Tabla 6. Vibraciones observadas para los compuestos de coordinación con lantánidos.

Compuesto	Vibraciones Observadas (cm^{-1})		
	ν^i (N=O)	ν_a^{ii} (O=N-O)	ν_s^{iii} (O=N-O)
$K_2RuGdCl_2L$ (3)	1440	1294	1028
$K_2RuLaCl_2L$ (4)	1463	1305	1033

ⁱ ν : vibración

ⁱⁱ ν_a : vibración asimétrica

ⁱⁱⁱ ν_s : vibración simétrica

Posteriormente, se obtuvieron los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación, con el fin de poder observar los modos vibracionales de Ru-O y Ru-N que ayuden a corroborar el enlace de coordinación entre el ligante y el metal. Además, de elucidar y visualizar la interacción entre los átomos Cl y Ru, y así, corroborar la presencia de cloruros en la molécula.

Estos espectros exhiben una banda en el intervalo entre 436 y 445 cm^{-1} asociada al enlace Ru-O. Mientras que, entre 538 y 554 cm^{-1} se encuentra una banda que se atribuye a la vibración del enlace entre metal y nitrógeno (Ru-N). Además, de una banda ancha y de alta intensidad entre 319 y 334 cm^{-1} para vibración Ru-Cl. Todas las bandas concuerdan con datos experimentales de trabajos sobre bases de Schiff similares^{49,50}.

En la Tabla 7 se presenta un resumen de las bandas observadas en el espectro de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación.

Tabla 7. Vibraciones observadas en el espectro de infrarrojo lejano para los compuestos de coordinación^{49,50}

Compuesto	Vibraciones Observadas (cm^{-1})		
	ν (Ru-N)	ν (Ru-O)	ν (Ru-Cl)
$\text{K}_2\text{RuCl}_2\text{L}$ (2)	538	445	330
$\text{K}_2\text{RuGdCl}_2\text{L}$ (3)	554	436	334
$\text{K}_2\text{RuLaCl}_2\text{L}$ (4)	553	435	319

6.2 Análisis elemental

Todos los compuestos muestran una desprotonación por parte del ligante y son aniónicos presentando como contraión el potasio proveniente del acetato usado para la desprotonación. Mientras que, los compuestos con metales del bloque *f* ajustan con moléculas de agua en el análisis. La composición porcentual experimental concuerda con los porcentajes obtenidos de manera experimental para las fórmulas mínimas propuestas.

Tabla 8. Resultados de análisis elemental para el ligante H₂L (1) y para los compuestos K₂RuCl₂L (2), K₂RuGdCl₂L (3), K₂RuLaCl₂L (4).

Compuesto	%H (exp/calc)	%C (exp/calc)	%N (exp/calc)
(C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄) H ₂ L (1)	69.87/70.20	5.49/5.35	7.76/7.44
K ₂ [RuCl ₂ (C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄)] (K ₂ RuCl ₂ L) (2)	42.30/42.80	2.90/2.93	4.48/4.53
K ₂ [RuCl ₂ Gd(C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄)(NO ₃) ₃]•H ₂ O (K ₂ RuGdCl ₂ L) (3)	26.58/26.80	2.41/2.04	6.89/7.10
K ₂ [RuCl ₂ La(C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄)(NO ₃) ₃]•H ₂ O (K ₂ RuLaCl ₂ L) (4)	27.17/27.31	2.45/2.08	7.15/7.23

6.3 Conductimetría

La determinación de la conductividad eléctrica de los compuestos (10^{-3} M, en DMF) como parte de su caracterización nos permitió establecer el tipo de electrolitos obtenidos, los datos se muestran en la Tabla 9 y Tabla 10.

Tabla 9. Intervalos de conductancia molar (Λ_M) para electrolitos a una concentración 10^{-3} M en DMF a 25 °C. ⁵¹

Solvente	Constante dieléctrica	Tipo de electrolito		
		1:1	2:1	3:1
Dimetilformamida (DMF)	36.7	65-90	130-170	200-240

Tabla 10. Valores de conductancia molar (Λ_M) de disoluciones de los compuestos sintetizados a una concentración 10^{-3} M en DMF a 25 °C.

Compuesto	Disolvente	Conductividad [μ S]	Electrolito
H ₂ L	DMF	—	No electrolito
K ₂ RuCl ₂ L (2)	DMF	123	2:1
K ₂ RuGdCl ₂ L (3)	DMF	140	2:1
K ₂ RuLaCl ₂ L (4)	DMF	132	2:1

El valor de la conductividad eléctrica de todos los compuestos mostró que se trata de electrolitos 2 a 1, lo que indica dos iones de potasio como contraión. Se realizó la comparación de los valores obtenidos experimentalmente con los valores reportados en la literatura⁵¹.

6.4 Susceptibilidad magnética

Los momentos magnéticos de los distintos metales se midieron a través del método de Gouy, el cual se basa en aplicar un campo magnético que modifica el peso aparente de la muestra de manera que puede aumentar o disminuir, dependiendo del signo de la susceptibilidad magnética.

Estas mediciones brindan valiosa información de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación, en el caso de los metales del bloque *d*, acerca del estado de oxidación del centro metálico, su desdoblamiento de campo cristalino (alto o bajo espín), y la geometría de estos compuestos. Mientras que, los lantánidos poseen un momento magnético esencialmente, diferente del entorno químico por lo que no es posible establecer las mismas las condiciones que con los metales de transición a excepción del estado de oxidación (Tabla 11).

Tabla 11. Valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) determinado por el método de Gouy de los compuestos de coordinación obtenidos.

Compuesto	Catión	Configuración electrónica	Números de electrones desapareados	μ_{ef} literatura (M.B)	μ_{ef} exp. (M.B)
K_2RuCl_2L (2)	Ru^{2+}	$Kr]4d^6$	0	0	0
$K_2RuGdCl_2L$ (3)	Gd^{3+}	$[Xe]4f^7$	7	7.94	8.64
$K_2RuLaCl_2L$ (4)	La^{3+}	$[Xe]4f^0$	0	0	0

El estado de oxidación del compuesto de coordinación del Ru es +2, por lo que se llevó una reacción de este ion metálico. Hecho que se corrobora con estas mediciones, los lantánidos mantienen su estado de oxidación +3.

El complejo heteronuclear de $K_2RuLaCl_2L$ (4) es diamagnético, ya que los dos iones metálicos no poseen electrones desapareados. El compuesto de $K_2RuGdCl_2L$ (3) es paramagnético dado que el gadolinio (III) tiene 7 electrones desapareados en los orbitales 4*f*, el momento magnético experimental dio un valor de 7.94 MB (Tabla 11). Todos los datos se compararon con lo reportado en la literatura^{28, 31, 32}.

6.5 Resonancia magnética nuclear

Uno de los métodos utilizados para caracterizar este tipo de compuestos fue la espectroscopia de RMN de ^1H y de ^{13}C en DMSO-d_6 . Los espectros de ^1H y ^{13}C de la molécula con fórmula mínima de $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ tiene un eje de simetría C_2 por lo que mostraron 11 señales de ^{13}C y 8 de ^1H (Figura 20).

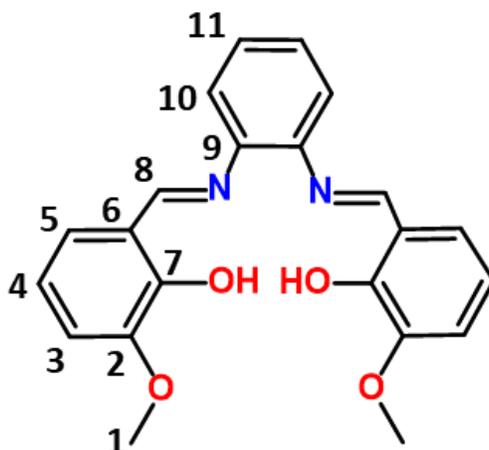


Figura 20. Numeración de los carbonos correspondientes a las señales observadas en el ligante *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)benzen-1,2-diamina.

Los análisis se complementaron por medio de espectros en 2 dimensiones: HSQC, COSY y HMBC; además, se realizó una comparación con resultados reportados en la literatura⁵². En las Figuras 21-25, se muestran los espectros del ligante y en la Tabla 12 se indica la relación de las señales de hidrógeno y carbono, desplazamiento químico, la multiplicidad de las señales en el espectro ^1H del ligante H_2L y su integración.

Se comenzó identificando al grupo metoxilo (1) en ^1H mediante una señal de alta intensidad en 3.79 ppm (Figura 21) y 56.18 ppm (Figura 22) en el espectro de ^{13}C , que integró para 3 protones y se verificó con el espectro en dos dimensiones a un enlace de distancia, HSQC (Figura 23). Este tipo de espectro es muy útil; debido, a que se logra apreciar la correlación heteronuclear a un enlace de distancia, es decir, que se puede vislumbrar los enlaces entre los átomos de carbonos con los protones; asimismo, qué átomos de carbono son cuaternarios.

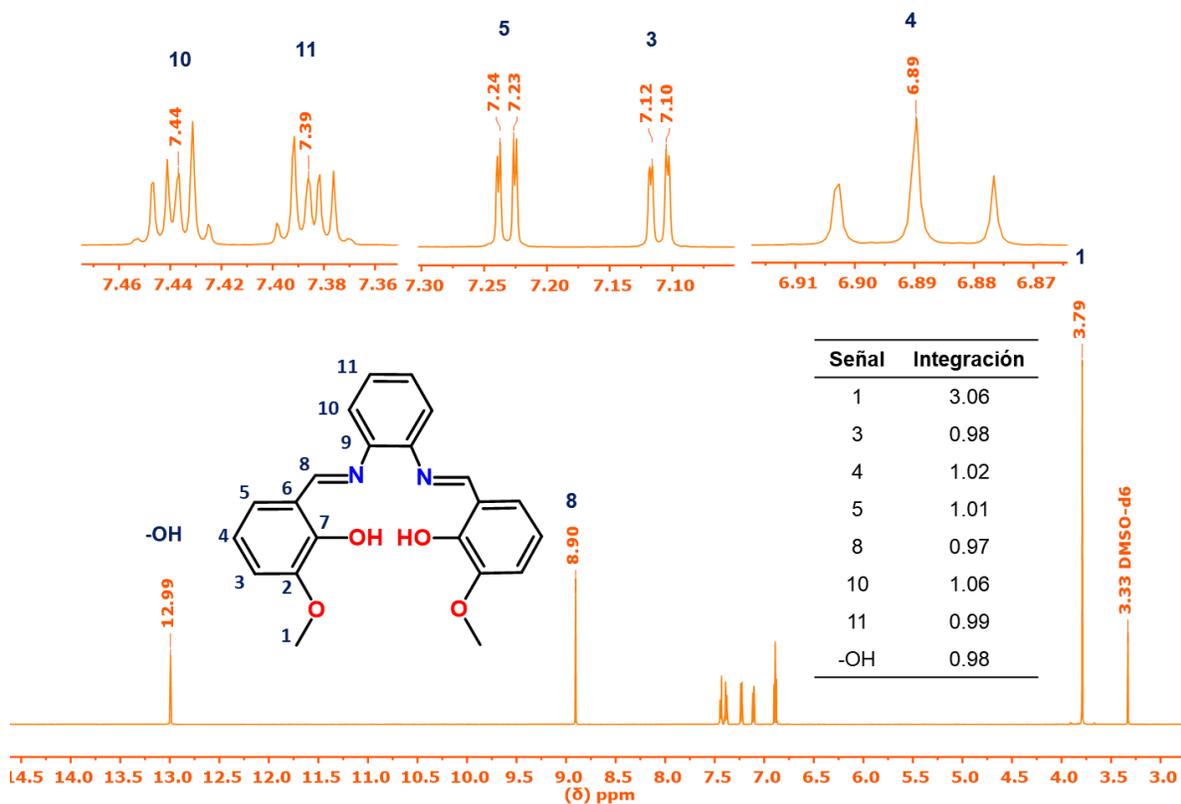


Figura 21. Espectro de ^1H de RMN del ligante a 400 MHz en DMSO-d_6 .

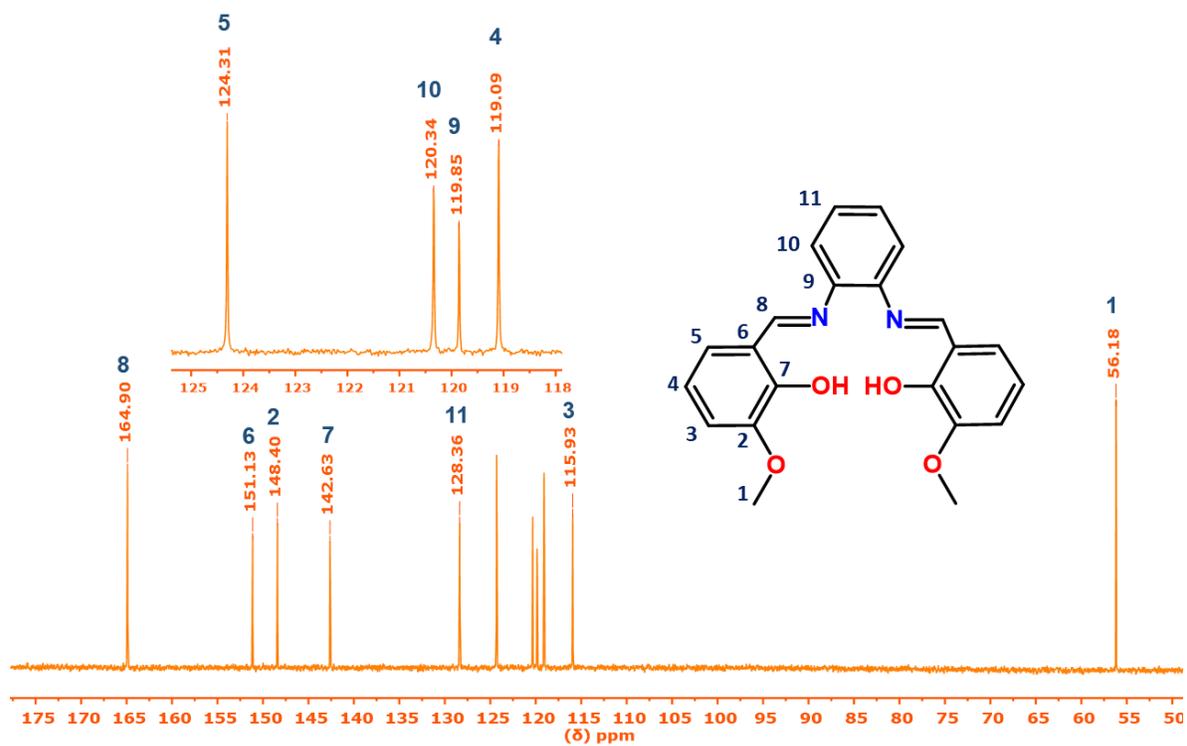


Figura 22. Espectro de ^{13}C de RMN del ligante a 100 MHz en DMSO-d_6 .

De manera similar, se aprecian dos singuletes en el extremo opuesto del espectro. El primero en 8.90 ppm en ^1H y se relacionó con la señal de 164.90 ppm en ^{13}C , lo cual, indica que se trata del grupo imina (8) con integración cercana a 1. El segundo sigulete, en 12.99 ppm fue atribuido al grupo fenol (-OH) pues no se relacionó con ninguna señal de carbono y su integración, al igual que la imina, fue de 1.

En la Figura 21 correspondiente al espectro de ^1H , se observan señales en el intervalo de 6.89 a 7.43 ppm que se atribuyen a hidrógenos pertenecientes a carbonos aromáticos de la molécula como se explica a continuación. La primera señal que se observa en 6.89 ppm ($J=5.2$ Hz) corresponde a un triplete, el cual correlacionó con la señal del espectro de ^{13}C en 119.09 ppm (Figura 23).

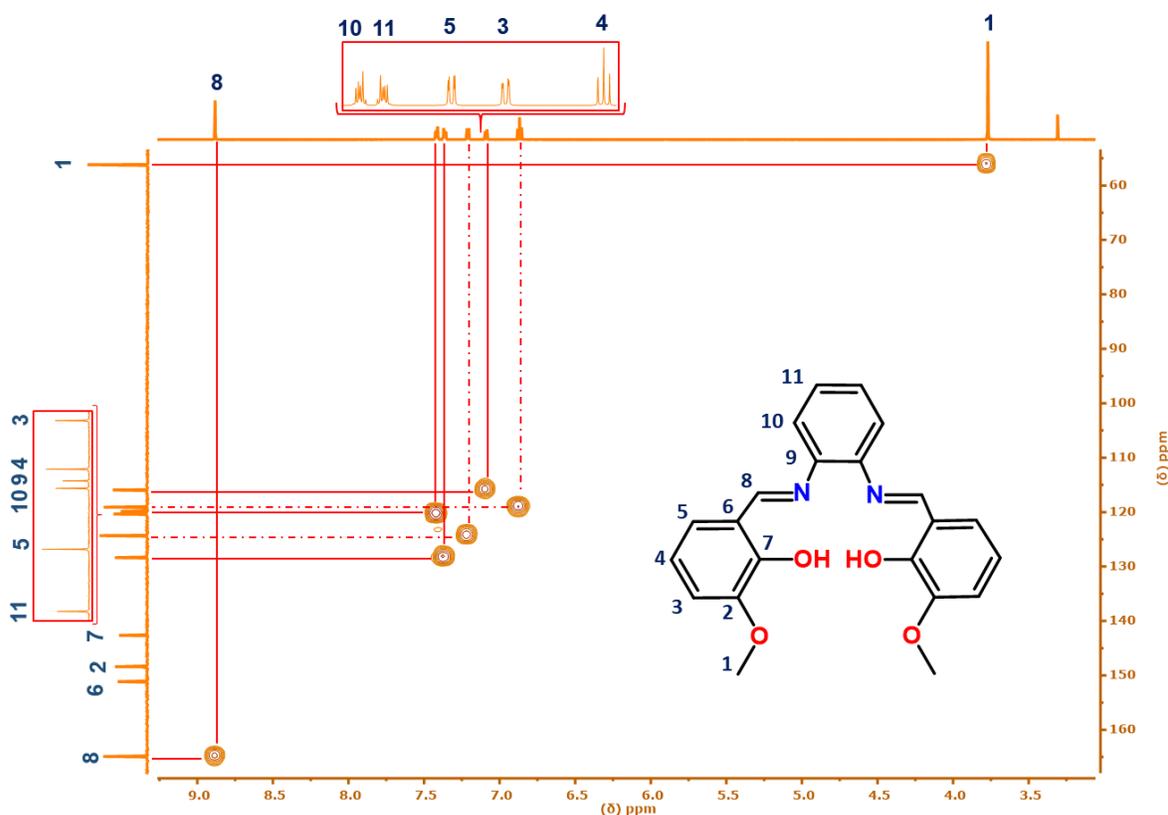


Figura 23. Espectro de HSQC del ligante a 400 MHz en DMSO-d_6 .

Por otro lado, se identificó en el espectro de ^1H (Figura 21) las señales correspondientes a dos dobles de dobles en 7.22 ppm ($J= 5.2, 1.2$ Hz) y 7.10 ppm ($J= 5.2, 1.2$ Hz) que están relacionadas con 124.31 y 115.93 ppm (Figura 23) del espectro de ^{13}C para las señales (5) y (3) con una integración de 1.01 y 0.98 respectivamente. Por último, los multipletes en 7.38 y 7.43 ppm en ^1H correlacionaron con las señales 128.36 y 120.34 ppm de ^{13}C . Las señales antes descritas se integraron y el valor sugiere la presencia de 5 hidrógenos (Figura 21)⁵³.

Posteriormente para discernir los carbonos aromáticos en los espectros se analizó el espectro COSY (Figura 24), con el fin de observar la correlación de hidrógenos en un mismo sistema o molécula delimitado por la interacción con un átomo heteronuclear.

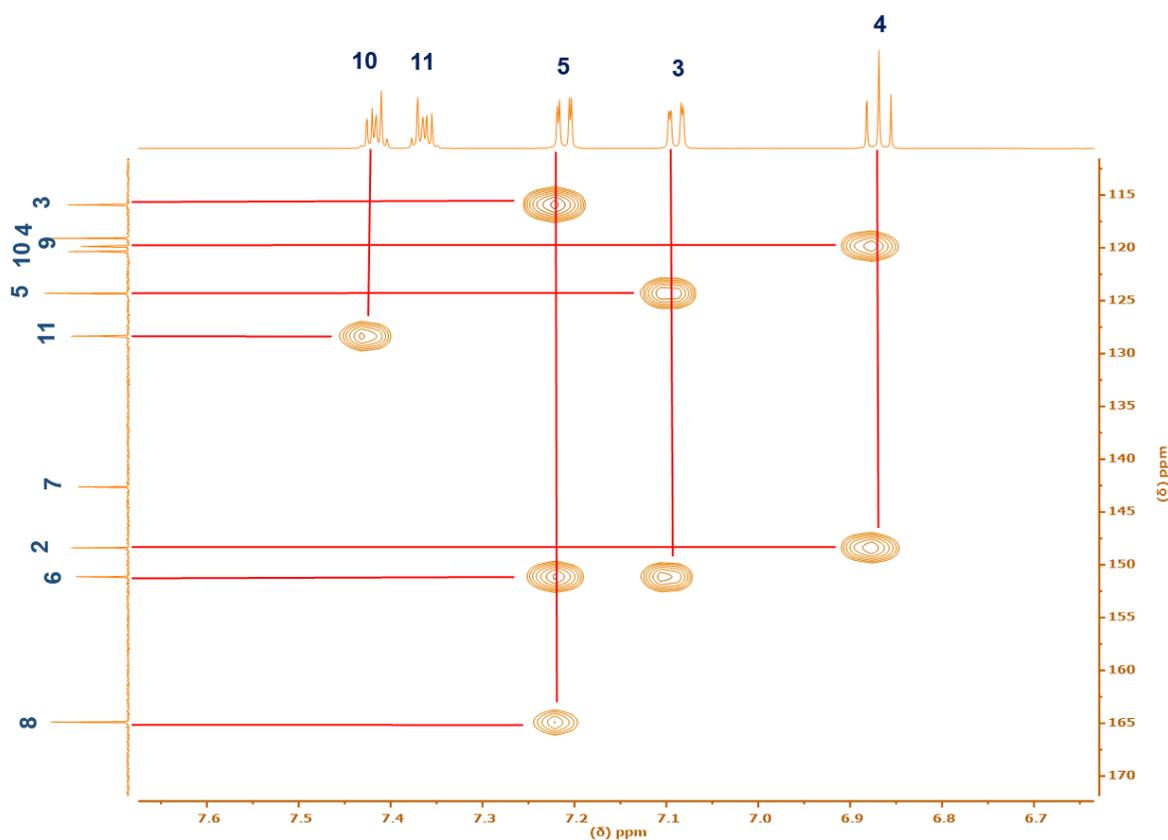


Figura 24. Espectro COSY del ligante en $\text{DMSO-}d_6$.

Con la interpretación del espectro COSY se asignó la señal de triplete en 6.89 ppm al ^1H identificado en la molécula (Figura 20) con el número (4), ya que, muestra la interacción con los protones próximos (3) y (5), los cuales corresponden a los dos doble de dobles mencionados previamente, los cuales generan dicha señal al ser protones vecinales en el mismo anillo aromático.

De manera similar, las señales de los multipletes 7.43 ppm para (10) y 7.38 ppm para (11) mostraron una interacción entre ellos, pero no con las demás señales, evidencia de que se encuentran en un sistema aromático delimitado por un átomo heteronuclear, en este caso el nitrógeno del grupo imina, lo cual implica que las dos señales están relacionadas entre sí.

Una vez analizado el espectro por HSQC y COSY, se utilizó el espectro de HMBC (Figura 25) con el fin de diferenciar los multipletes y dobles de dobles, ya que se encuentran con una diferencia de desplazamiento químico demasiado pequeño para ser diferenciado por medio de cálculos. Primero, se analizó el multiplete (10) en 7.43 ppm, el cual, presenta una relación con el carbono en 128.36 ppm; mientras que, el multiplete (11) en 7.38 ppm no presenta ningún tipo de acoplamiento. Por otra parte, el doble de dobles (5) en 7.21 ppm presentó tres interacciones con las señales (3) 115.93 ppm, (6) 151.13 ppm y (8) 164.90 ppm. Asimismo, el doble de dobles (3) en 7.09 ppm presenta dos interacciones con (5) en 124.31 ppm y (6) en 151.13 ppm.

Tabla 12. Relación de las señales de hidrógeno con desplazamiento químico, la multiplicidad y su integración.

Parámetro	Señal							
	C ₇ -OH	N=C ₈ -H	C ₁₀ -H	C ₁₁ -H	C ₅ -H	C ₃ -H	C ₄ -H	C ₂ -OCH ₃
δ [ppm]	12.994	8.904	7.420- 7.458	7.368- 7.458	7.227- 7.207	7.105- 7.116	6.890	3.791
Multiplicidad	s ^{iv}	s	m ^v	m	dd ^{vi}	dd	t ^{vii}	s
Integración	3.06	0.97	0.98	1.02	1.01	0.98	1.02	3.06

^{iv} s: Singulete

^v m: Multiplete

^{vi} dd: Doble de dobles

^{vii} t: Triplete

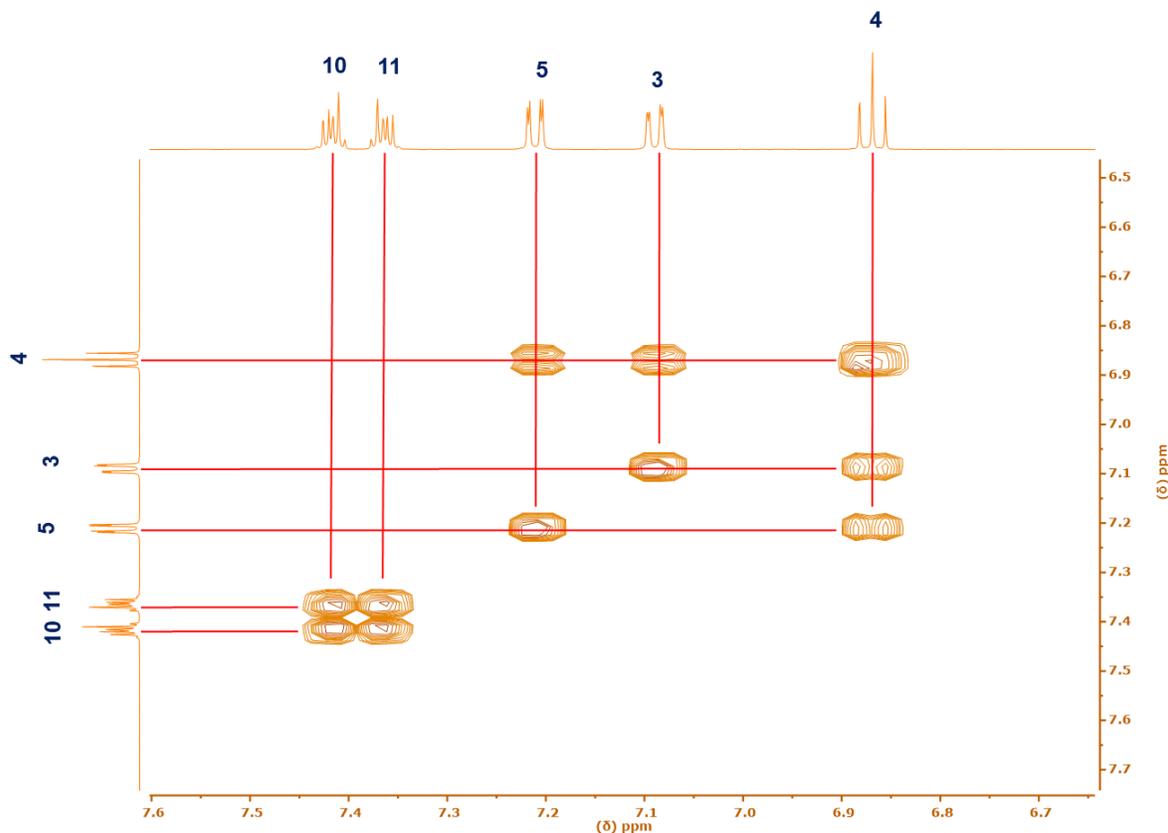


Figura 25. Espectro HMBC del ligante en DMSO- d_6 .

Para fines prácticos enseguida se muestra la Tabla 13 donde se resumen las señales observadas en los espectros de ^1H para el ligante y los compuestos de coordinación.

Tabla 13. Señales de los espectros de ^1H de RMN del ligante y los compuestos de coordinación en DMSO- d_6 .

Compuesto	Desplazamiento químico [ppm]							
	C ₇ OH	N=C ₈ H	C ₁₀ H	C ₁₁ H	C ₅ -H	C ₃ H	C ₄ H	C ₂ OCH ₃
H₂L	12.99 (s ^{IV})	8.90 (s)	7.10- 7.11 (dd ^{VI})	6.89 (t ^{VII})	7.22- 7.20 (dd)	7.44 (m ^V)	7.39 (m)	3.79 (m)
K₂RuCl₂L (2)	-	10.14 (s)	7.02- 7.22 (m)	6.78 (t)	7.02- 7.22 (m)	7.68 (m)	7.36 (m)	3.72 (s)
K₂RuGdCl₂L (3)	-	10.17 (s)	7.16	6.18	7.32	7.86	7.58	3.75 (s)
K₂RuLaCl₂L (4)	-	10.23 (s)	7.20 (dd)	6.89 (t)	7.20 (m)	7.33 (m)	7.33 (m)	3.80 (s)

En general, todos los compuestos presentan señales similares entre ellos, tanto en ^1H como en ^{13}C , a excepción de la desaparición de la señal del grupo fenol, evidencia de una desprotonación por el acetato de potasio. Se observó un ligero desplazamiento en la señal del grupo metoxilo (1), esto debido a la presencia de los iones metálicos en las cavidades N_2O_2 y O_2O_2 (Figura 17). Las señales de los cuatro compuestos son singulete y se ubican en un intervalo de 3.72 a 3.80 ppm y su integración de uno.

Por otra parte, la señal del grupo imina mostró una variación importante en el desplazamiento químico (δ) de 8.90 ppm en el ligante a un intervalo de 10.14-10.23 ppm en los compuestos con iones metálicos. Así mismo, las señales correspondientes a los anillos aromáticos no mostraron este intenso desplazamiento, su integración de 5 protones y su relación en los espectros de dos dimensiones facilitó su identificación. Cabe resaltar que la presencia del ión Gd^{3+} modifica, de manera drástica, las señales en sus espectros ensanchándolas debido a su paramagnetismo, que modifica los tiempos de relajación de los núcleos a su alrededor (Sección 2.7). Por ello no se logra integrar, de forma exitosa, todas las señales asignadas para este compuesto. Los espectros de ^1H , ^{13}C , y bidimensionales se pueden consultar en el anexo A.

6.6 Espectroscopia electrónica de absorción UV-VIS en disolución.

Se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en disolución empleando DMSO como disolvente en todos los casos. El objetivo de este experimento es observar las diferentes transiciones electrónicas de la muestra mediante la irradiación de energía electromagnética en la región del UV-Vis-NIR a través de un barrido de longitudes de onda.

En la Figura 26 se muestra el espectro de absorción de H₂L (1) en disolución realizado a concentraciones entre 2 y 4×10^{-5} mol/dm³ en intervalos de concentración de 0.5 mol/dm³. En este espectro se observan tres máximos de absorción, el primero de ellos (ν_1) en 284 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático presente. El segundo (ν_2) en 332 nm, corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo imina de la base de Schiff. Finalmente, la banda (ν_3) en 459 nm se asignó a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del par libre de electrones del nitrógeno imínico⁵¹. (Tabla 14)

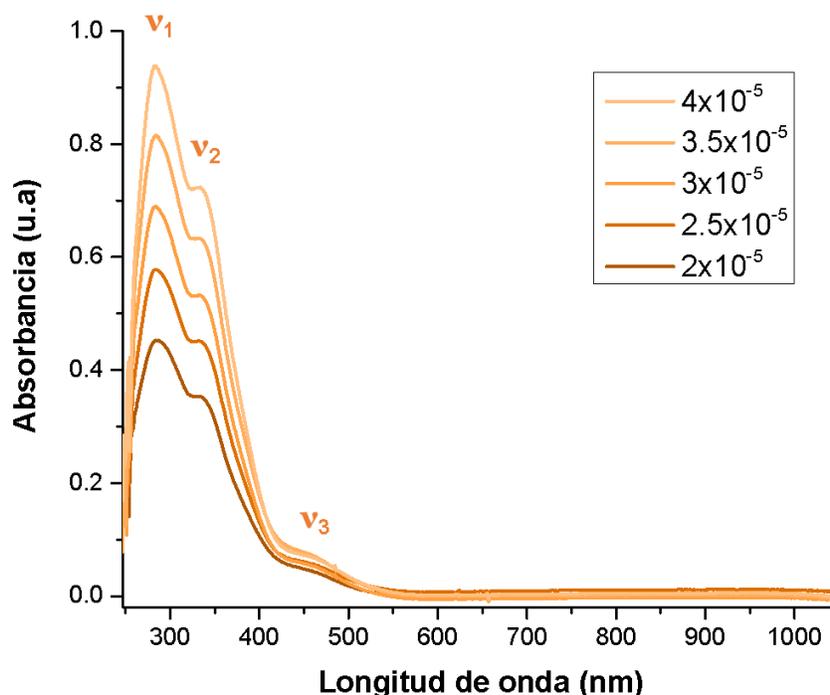


Figura 26. Espectro electrónico de absorción en disolución del ligante en DMSO a temperatura ambiente.

Tabla 14. Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción del ligante $H_2L(1)$.

Asignación	Transición	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
ν_1	$\pi^* \leftarrow \pi$	284	24169
ν_2	$\pi^* \leftarrow \pi$	332	18432
ν_3	$\pi^* \leftarrow n$	459	1283

Cuando las transiciones son permitidas, el valor del coeficiente de extinción molar se encuentra en un intervalo de 1000 a 50000 $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁵⁴ Por lo tanto, al comparar valores de ϵ de la Tabla 14 con lo informado en la literatura se puede afirmar que se trata de transiciones permitidas por espín y por Laporte.

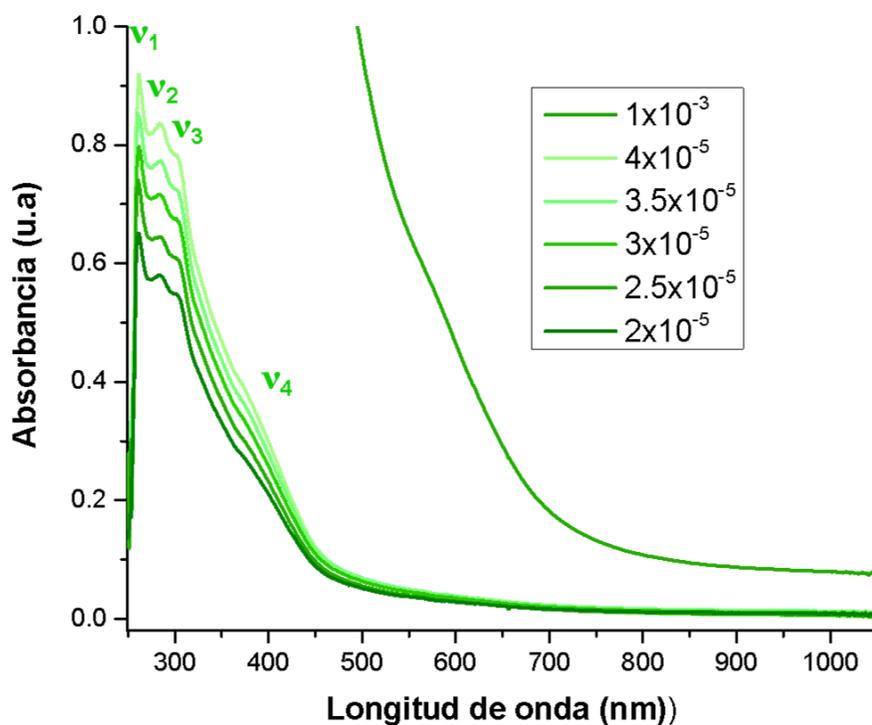


Figura 27. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto K_2RuCl_2L en DMSO a temperatura ambiente.

En general, todos los compuestos de coordinación presentan máximos de absorción similares a las bandas que se observan para el ligante. En el espectro del compuesto K_2RuCl_2L (2) (Figura 27) se observa la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (ν_1) en 262 nm del anillo aromático, la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (ν_2) del grupo imina de la base de Schiff en 284 nm y la transición del par libre de electrones $n \rightarrow \pi^*$ (ν_3) del nitrógeno imínico en 391 nm. Además, de observarse un hombro en 402 nm atribuida a una transición a una transferencia de carga de carga del centro metálico Ru^{2+} al ligante (MLTC) por su alto coeficiente de extinción molar ($4972 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Este tipo de transferencias de carga en los compuestos de Ru se ha reportado anteriormente en la literatura y se llevan a cabo cuando un electrón es transferido del orbital t_{2g} del Ru^{2+} al orbital π^* de la base de Schiff ⁴⁵.

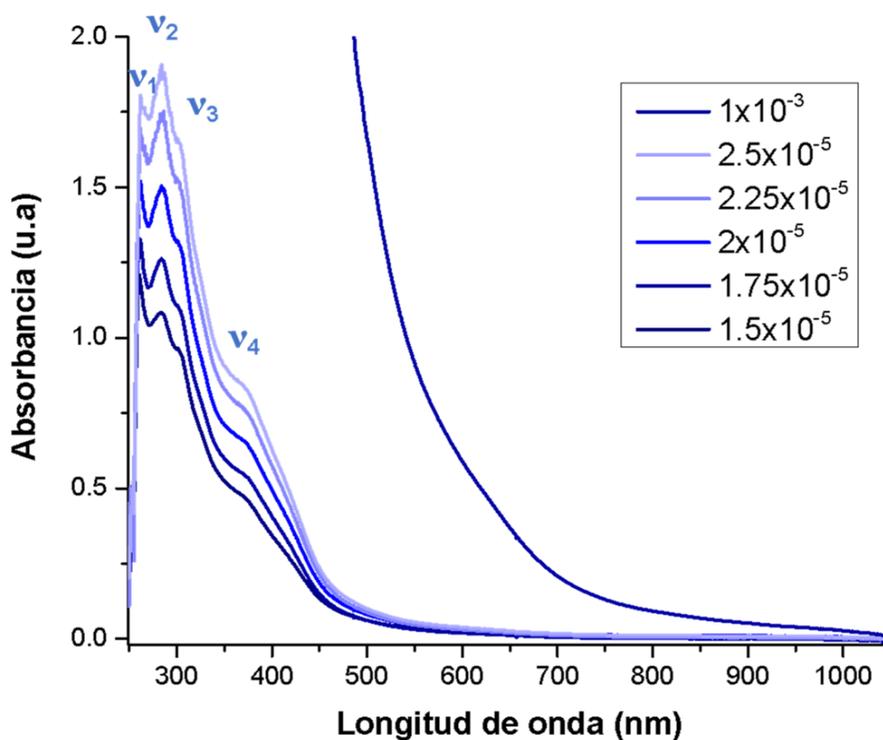


Figura 28. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto $K_2RuGdCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.

En el caso correspondiente al compuesto heteronuclear de $K_2RuGdCl_2L$ (3) (Figura 28) se observan cuatro máximos de absorción que se asocian a transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ (284 nm) de los anillos aromáticos, $\pi \rightarrow \pi^*$ (302 nm) del grupo imina de la base

Schiff, $n \rightarrow \pi^*$ (364 nm) del par libre de electrones del nitrógeno imínico y una transferencia de carga (431 nm) del orbital t_{2g} del centro metálico al orbital π^* del ligante. Nuevamente, este comportamiento se debe a que el Ru^{2+} es rico en electrones, por lo que puede donar densidad electrónica al ligante y éste al tener orbitales disponibles, recibirla⁵⁵.

En la Tabla 12 se hace un breve resumen de las transiciones observadas para todos los compuestos de coordinación y los valores de los coeficientes de absorptividad molar.

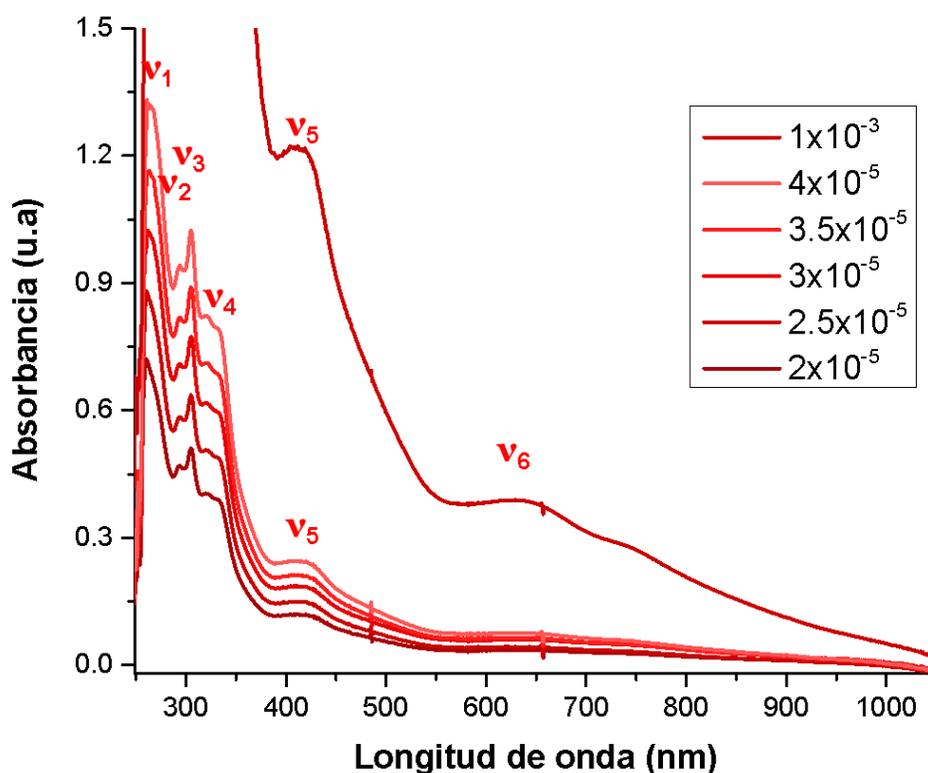


Figura 29. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto $K_2[RuLaCl_2L]$ en DMSO a temperatura ambiente.

Finalmente, se analizó el espectro electrónico del compuesto heteronuclear $K_2RuLaCl_2L$ (4) (Figura 29) en el cual se encontraron nuevamente bandas similares a las del ligante, así como la transición correspondiente a la transferencia de carga del centro metálico Ru^{3+} . Además de ello, se observó un máximo de absorción adicional en la zona de 629 nm a una concentración 10^{-3} mol/dm³, esta señal se puede atribuir a las transiciones de carga del ligante al centro metálico La^{3+} , las

cuales se proponen debido a los orbitales disponibles que posee el lantánido y se corrobora por el valor de su coeficiente de extinción molar.

Tabla 15. Coeficientes de extinción molar para los máximos y hombros presentes en los espectros electrónicos de absorción de los compuestos K_2RuCl_2L (2), $K_2RuGdCl_2L$ (3), $K_2RuLaCl_2L$ (4).

Compuesto	Transición	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
K_2RuCl_2L	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_1)	262	13128
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_2)	284	12800
	$n \rightarrow \pi^*$ (v_3)	303	11162
	MLTC (v_4)	402	4972
$K_2RuGdCl_2L$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_1)	284	84590
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_2)	302	71675
	$n \rightarrow \pi^*$ (v_3)	364	38768
	MLTC (v_4)	431	17520
$K_2RuLaCl_2L$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_1)	260	25439
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (v_2)	294	23551
	$n \rightarrow \pi^*$ (v_3)	305	24733
	$n \rightarrow \pi^*$ (v_4)	320	20849
	MLTC (v_5)	412	6300
	LMTTC (v_6)	629	2040

6.7 Espectroscopia de emisión en disolución

Posteriormente se caracterizaron todos los compuestos sintetizados a través de la espectroscopia de emisión. Estos espectros se obtienen con el propósito de estudiar los posibles cambios en las propiedades ópticas de los compuestos, mediante la irradiación de una muestra con una única longitud de onda que ocasione estados excitados en las moléculas. Si la muestra es luminiscente se mide la energía radiante que sea emitida por la muestra haciendo un barrido de longitudes de onda.

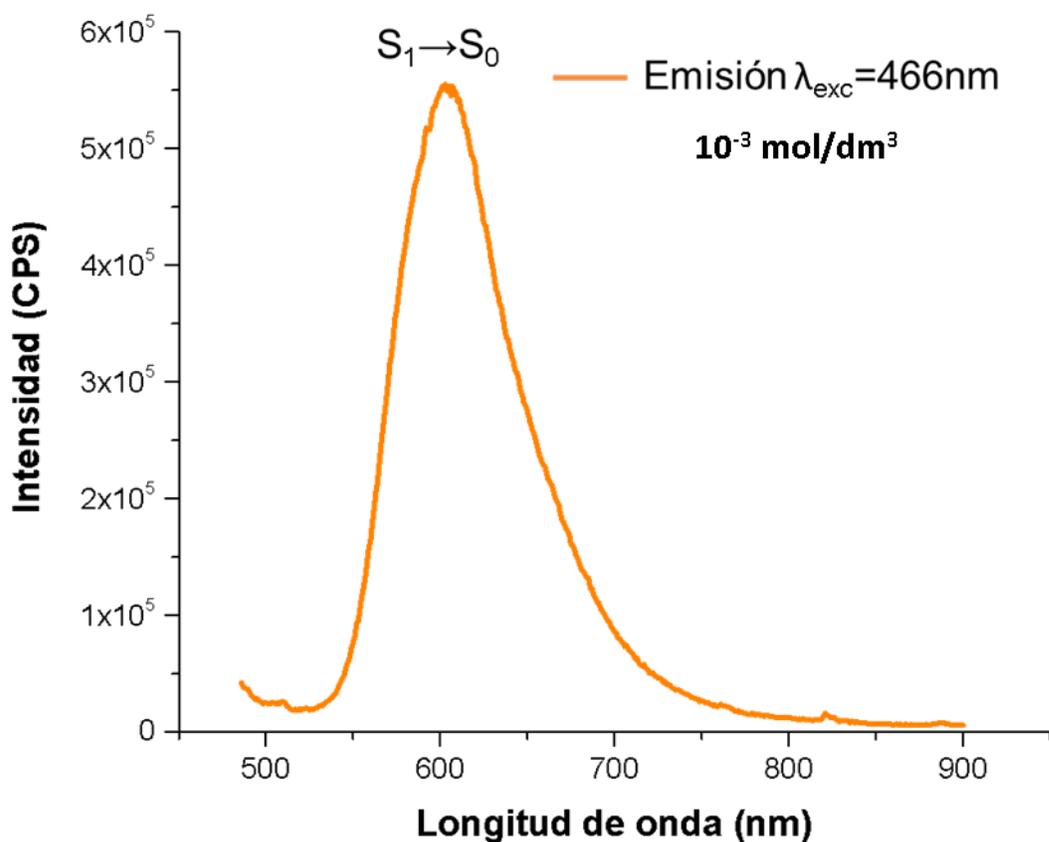


Figura 30. Espectro electrónico de emisión en disolución del ligante en DMSO a temperatura ambiente.

La Figura 30 muestra el espectro de emisión de la base de Schiff, el cual se realizó en disolución y se observó la transición emisiva del singulete excitado S_1 al singulete basal S_0 , al irradiar la muestra excitando a 466 nm^{51,54}.

De manera similar a los compuestos de coordinación de K_2RuCl_2L (2) y $K_2RuGdCl_2L$ (3), se les asignó la transición del singulete excitado S_1 al singulete basal S_0 . Para la asignación se recurrió a la literatura con compuestos similares ^{43, 44}. En la Figura 31 se muestran los espectros obtenidos en disolución con concentraciones igual a 10^{-3} mol/dm³, excitando con una longitud de onda de 374 y 450 nm para el compuesto mononuclear y heteronuclear con Gd^{3+} , respectivamente.

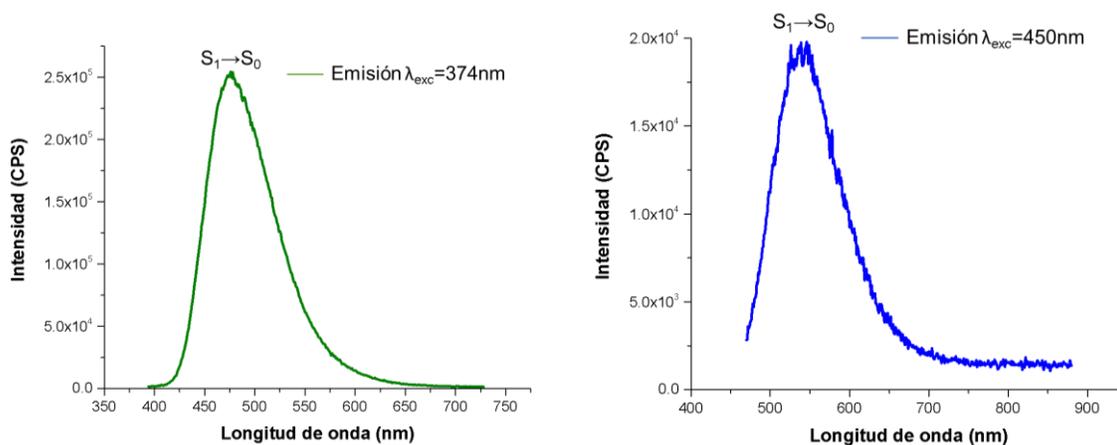


Figura 31. Espectros electrónicos de emisión en disolución de los compuestos K_2RuCl_2L (2) y $K_2RuGdCl_2L$ (3) ligante en DMSO a temperatura ambiente.

Por último, se obtuvo el espectro de emisión para el compuesto heteronuclear de $K_2RuLaCl_2L$ (4) donde se observaron dos bandas de emisión. Para asignar estas transiciones se recurrió a la literatura. La regla de Kasha indica que, en un espectro de emisión obtenido en condiciones de temperatura y presión altas, ($25^{\circ}C$, 1 atm), las bandas de emisión corresponden a transiciones que van desde el estado singulete excitado más bajo (S_1) hacia el estado singulete fundamental (S_0). Adicionalmente, si una sustancia presenta fosforescencia, se observará más de una banda en su espectro de emisión. La banda de fosforescencia, atribuida a una transición que va desde el estado triplete excitado de más baja energía al estado singulete basal, tiene la característica de presentarse en longitudes de onda mayores que la banda de fluorescencia ^{51,56}.

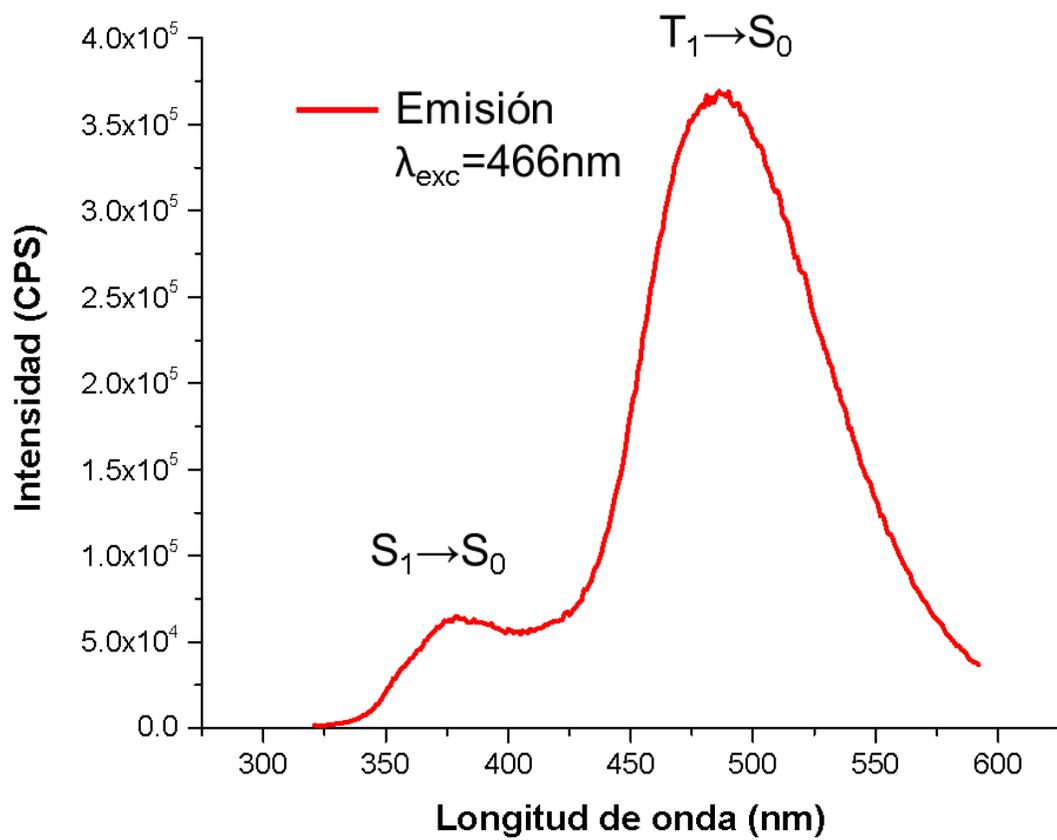


Figura 32. Espectro electrónico de emisión en disolución del compuesto $K_2RuLaCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.

7. Conclusiones

- Se sintetizaron los compuestos de coordinación homonucleares y heteronucleares con los metales Ru^{2+} , La^{3+} y Gd^{3+} con la base de Schiff (L) y se caracterizaron por medio de RMN que indicó la desprotonación del fenol en la molécula.
- Una forma de corroborar la coordinación de los iones metálicos fue la espectroscopia de infrarrojo ATR-FTIR que mostró desplazamientos en las bandas C-O_{OMe} y C=N .
- Los compuestos de coordinación sintetizados son electrolitos 2:1.
- El único compuesto paramagnético fue $\text{K}_2\text{RuGdCl}_2\text{L}$.
- En el compuesto $\text{K}_2\text{RuLaCl}_2\text{L}$ se observó una transferencia de carga en 412 y 629 nm
- En el espectro electrónico de emisión del compuesto $\text{K}_2\text{RuLaCl}_2\text{L}$ se asignaron las transiciones $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ y $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$.

8. Bibliografía

1. Cai, W., Zhang, Y., Wang, J., *Chem. Eng. J.* **2020**, 380, 1-7.
2. Martínez V., López A., Gómez M., *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2016**, 82(3), 324-338.
3. Morales Hernández, A., Tesis de doctorado, Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, **2017**.
4. Liu L., Li H., Su P., *J. Mater. Chem. C* **2017**, **5**, 4780
5. Chen, P., Chen, H., Yan, P., *Crys. Eng. Comm*, **2011**, 13, 6237
6. Che C. M., Lai T. F., Wong K. Y., *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2289-2299
7. Stock, L. M., Wang, S. H., *FUEL*, **1897**, 66, 921-924.
8. Rahele Z., Mehdi K., Mohsen S., *Catal. Today*, **2020**, 340, 197-203
9. Havrylyuk D., Howerton B. S., Glazer E. C., *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 156, 790-799
10. Zhang D., Zhang Q., Yu L., *Mater. Lett.* **2019**, 234, 216-219
11. Parada G., Fernández D., Fadini S., *Rev. Colomb. Quím.* **2007**, 36, 199-211
12. Santosh G., Zuñiga J., Yuanbing M., *Chem, Eng. J.* **2020**, 379, 1-12
13. Caravan P., Thomas J., Lauffer B., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2293-2352
14. Yi G. Sun B. Cheng J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2910-2914
15. Hernández J., Jiménez P., Cureño K., *Inorg. Chim. Acta.* **2018**, 480, 197-206.
16. Appel M., Bergaw E., Bocarsly B., *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6621-6658.
17. Tang, Y., Chen, J., Wu, H., *Dyes Pigments.* **2020**, 172, 107798.
18. Liao, A., Yang, X., Stanley, J. M., *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, 40, 1060-1064.
19. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. **1999**. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, Estados Unidos.
20. Rayner Canham, G., **2000**. *Química Inorgánica Descriptiva*, Pearson Educación, México.
21. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S.R., **2008**, *Principios de análisis instrumental*, Cengage Learning, España.
22. Housecroft C., **2005**, *Inorganic Chemistry*, Pearson, México
23. Huheey, J., Keiter, E. A., Keiter, R. L. **1997**. *Química Inorgánica*. Oxford University Press de México, México.

24. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., **2006**. *Química Inorgánica*. Mc Graw Hill, México.
25. Cotton, C. **2006**, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley & Sons
26. Pereida Guedes Ribeiro dos Santos, A. E., Tesis de doctorado, Facultad de Ciencias Químicas, UCM, **2014**
27. Li G., Ray L., Glass N., *Inorg. Chem*, **2012**, 51, 1614 – 1624
28. Chamizo Guerrero J. Tesis de, UNAM, **1976**
29. Vuojola, J. **2013**, *Luminescent lanthanide reporters: New Concepts for Use in Bioanalytical Applications*, University of Turku, Finland
30. Muñoz Rodríguez, R., Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, UAM, **2012**
31. Armenta Jaime, E., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2016**
32. Armenta Jaime, E., Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, **2018**
33. Leal Gómez, E., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2017**
34. Carrasco-Muñoz, S., Calles Blanco, C., Marcín, J., *Radiología*, **2014**, 56(S1), 21-28
35. Subbaiyan, S., Ponnusamy, I., *Curr. Chem. Lett*, **2019**, 8, 145-156.
36. Keniley, L. K. Jr., Ray, L., Kovnir, K., *Inorg. Chem*. **2010**, 49, 1307 – 1309
37. Che, C. M., Kwok, C. C., Lai, S. W., *Chem. Eur. J*. **2010**, 16, 233-247
38. Wing Kit L, Wai-Wong, Jian ping G. *Inorg. Chem*, **2006**, 45, 9315-9325
39. Routaray, A., Nath, N., Mantri, S., *Chinese J. Catal.* **2015**, 36(5), 764-770.
40. De Cola, L., Barigelletti, F., *Inorg. Chim. Acta*. **1989**, 159, 169 – 172
41. Jian-Zhong, W., Lin, L., Tian-Xian, Z., *Polyhedron*, **1997**, 16(1), 103-107.
42. Zhang Z., Feng W., Jones A., *Inorg. Chem. Comm.* **2014**, 48, 48-51
43. Olea Román, D., Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, **2015**.
44. Olea R. D., Bélanger D. N., Castillo B. S. E., *Dalton Trans*, **2015**, 44, 17175-17188
45. Li G., Yella A., Brown D. G., *Inorg. Chem*. **2014**, 53, 5417-5419
46. Crawford, D. E., *Beilstein J. Org. Chem*. **2017**, 13, 1850 – 1858
47. Wen W., Yamen X., Yin J., *Asian J. Chem*. **2013**, 25(15), 8307 – 8310.
48. Nakamoto, K., **2009**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley & Sons

49. Bergić, S., Ljubijankić, N., Gojak-Salimović, S., *Rasayan J. Chem*, **2019**, 12(1), 294-299
50. Lewis, j., Mabbs, F. E., Walton, R.A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1366 – 1370.
(infrarrojo y susceptibilidad)
51. Olvera Nolasco A., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2018**
52. Lee Y., Hille A., Frias C., *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, 6064-6070.
53. Majumder S., Pasayat S., Panda A. K., *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 11190-11210
54. Piña Hernández, K. M., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2018**
55. Cureño Hernández, K. E., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2017**
56. Cureño Hernández, K. E., Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, **2019**

9. Anexos

9.1. Espectro de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación.

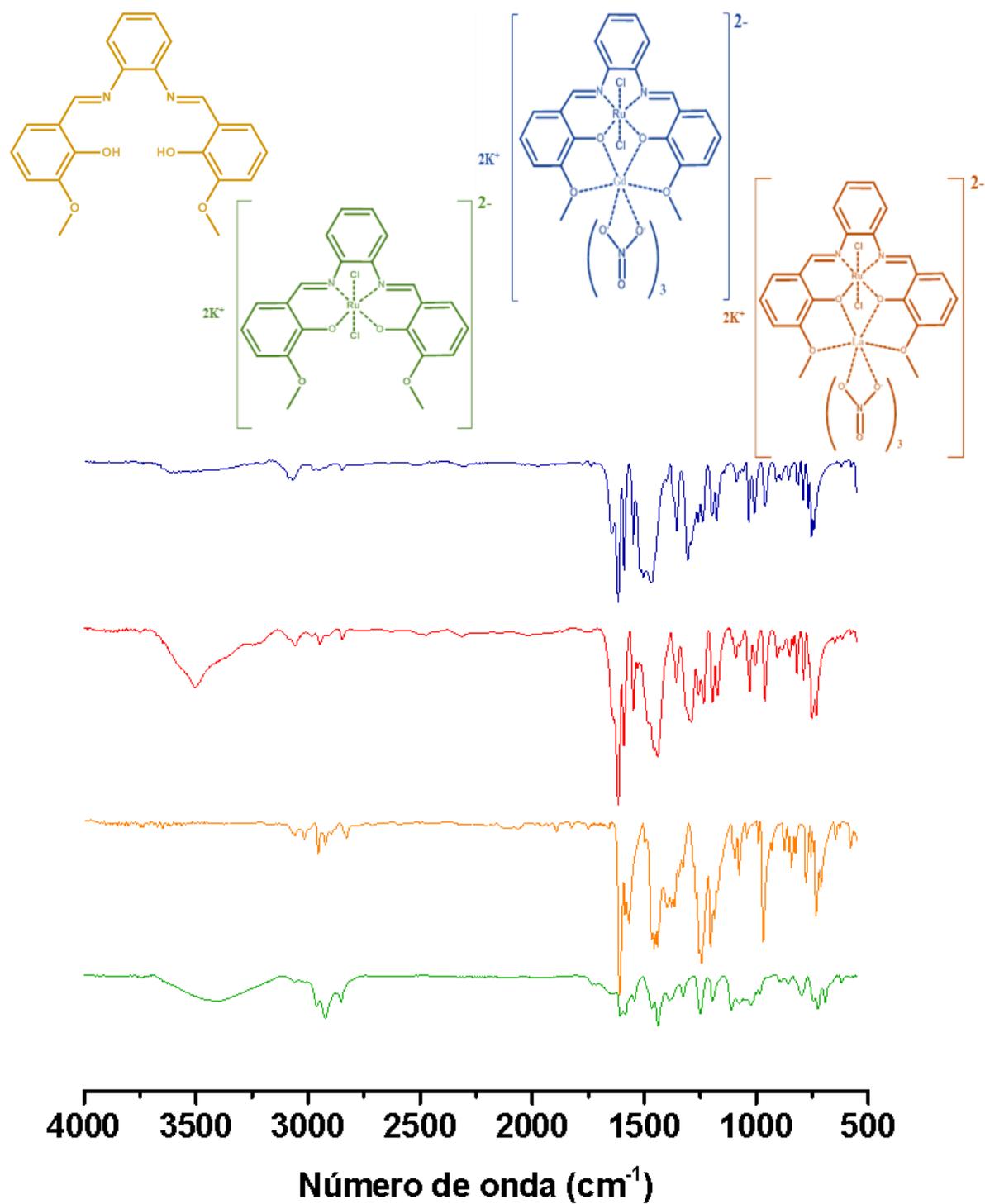


Figura 33. Espectro de infrarrojo lejano de los compuestos de coordinación.

9.2. Espectros de RMN para el ligante y los compuestos de coordinación.

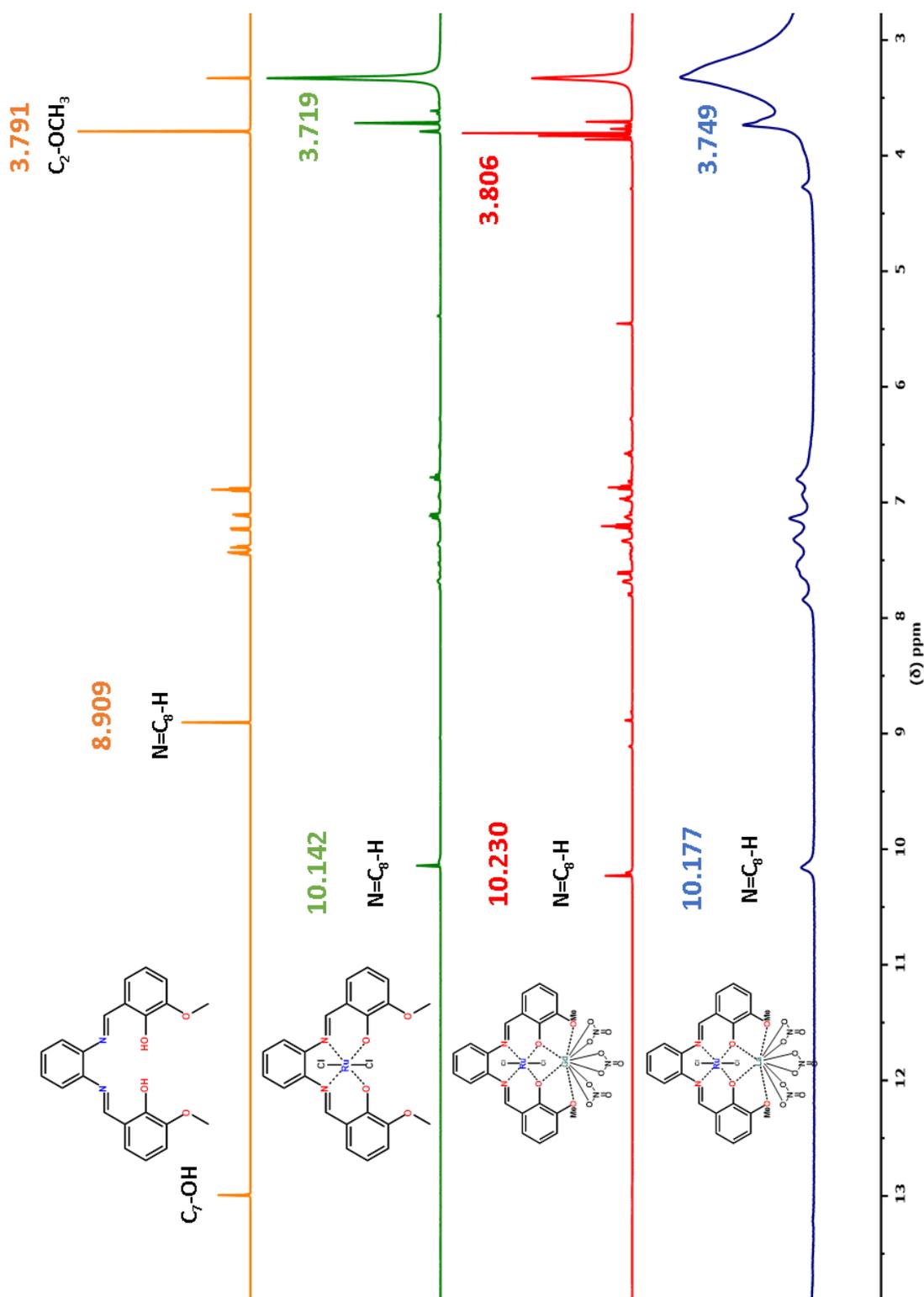


Figura 34. Espectros de RMN ^1H a 400 MHz en DMSO- d_6 . Comparación entre el ligante y los compuestos de coordinación

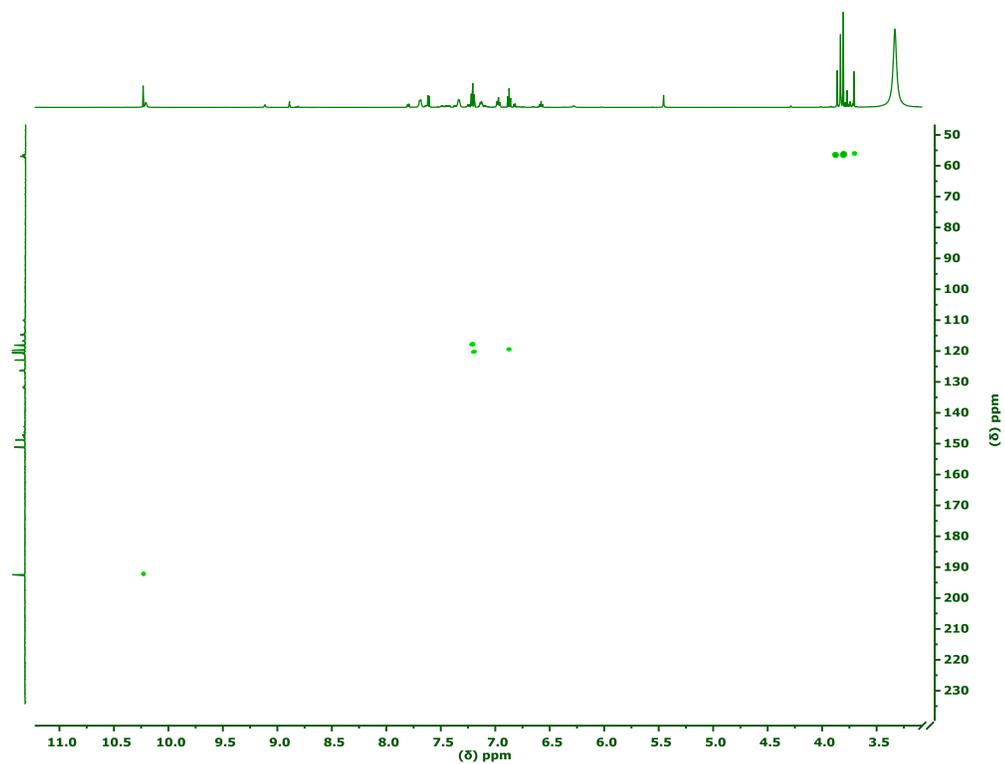


Figura 35. Espectro de HSQC del compuesto K_2RuCl_2L en DMSO-d6.

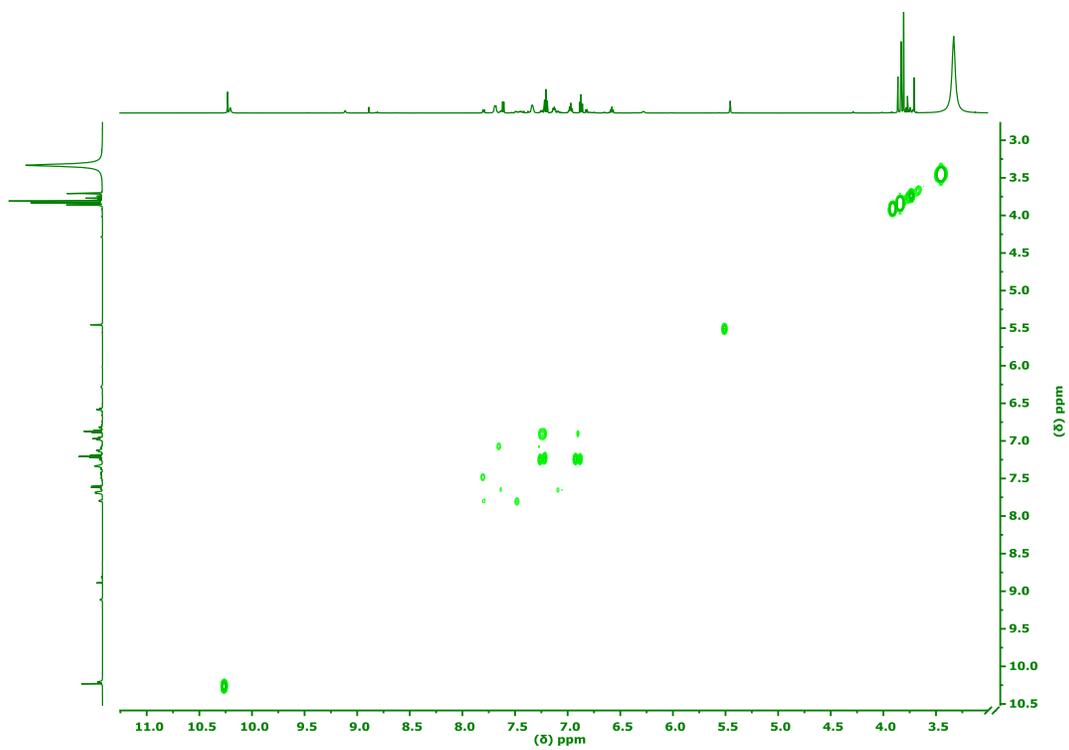


Figura 36. Espectro COSY del compuesto K_2RuCl_2L en DMSO-d6.

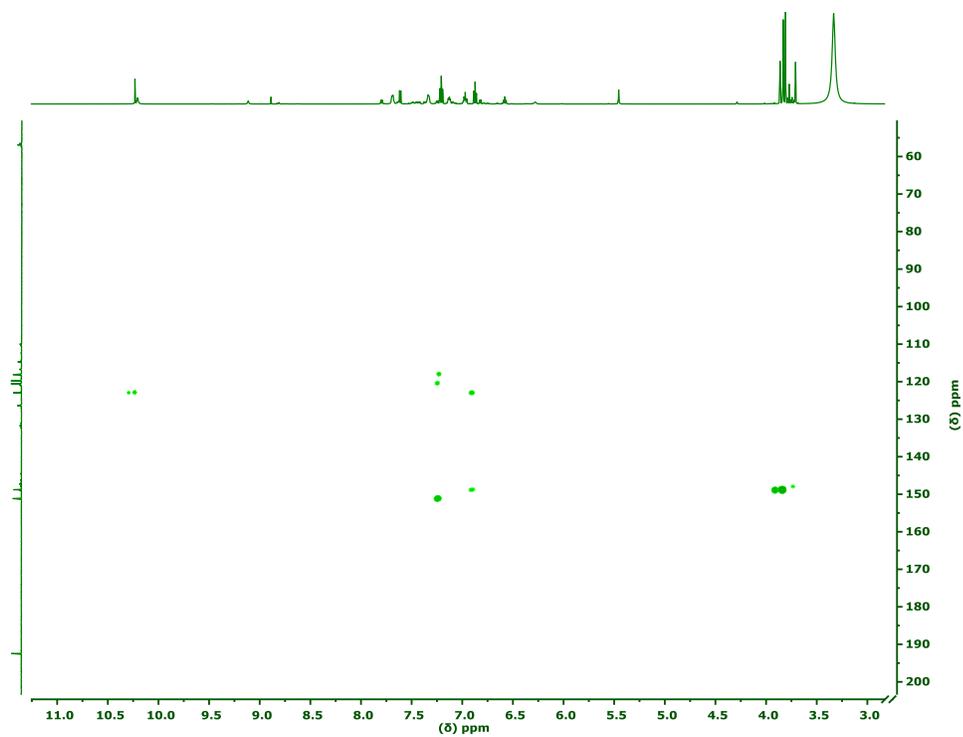


Figura 37. Espectro de HSQC del compuesto K_2RuCl_2L en $DMSO-d_6$.

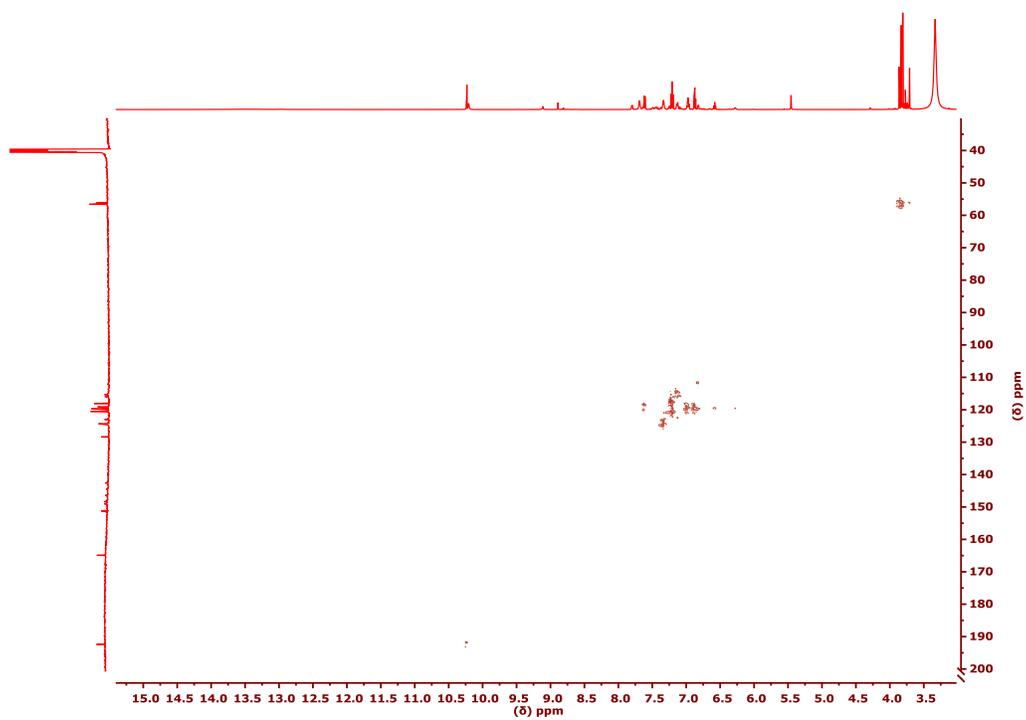


Figura 38. Espectro de HSQC del compuesto $K_2RuLaCl_2L$ en $DMSO-d_6$.

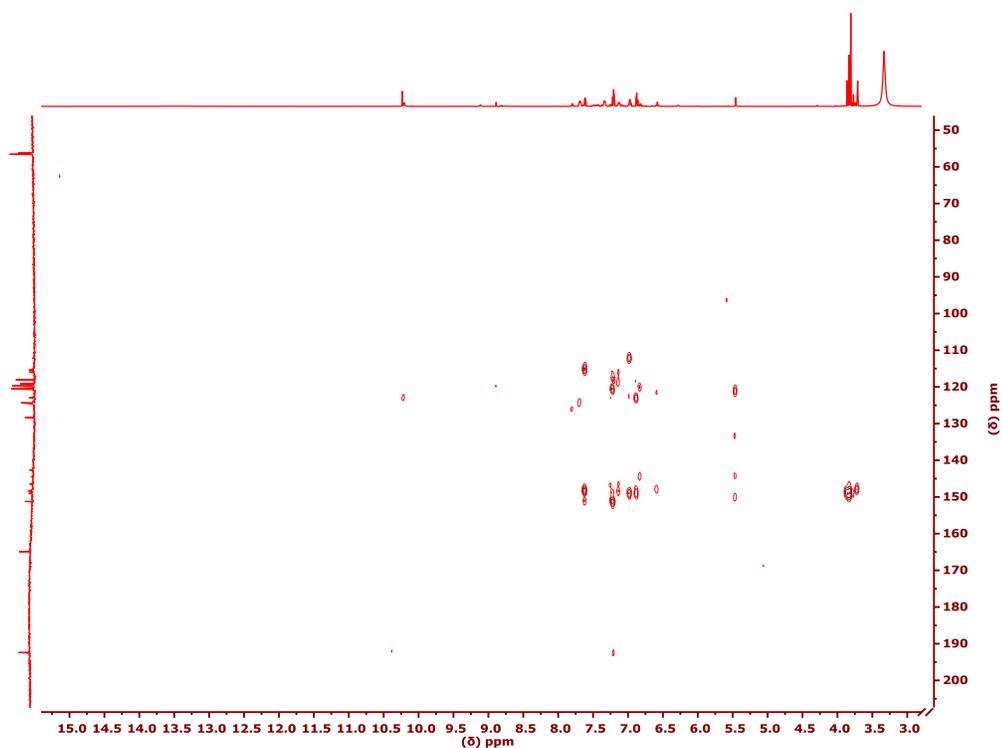


Figura 39. Espectro de HMBC del ligante a 400 MHz en DMSO-d6.

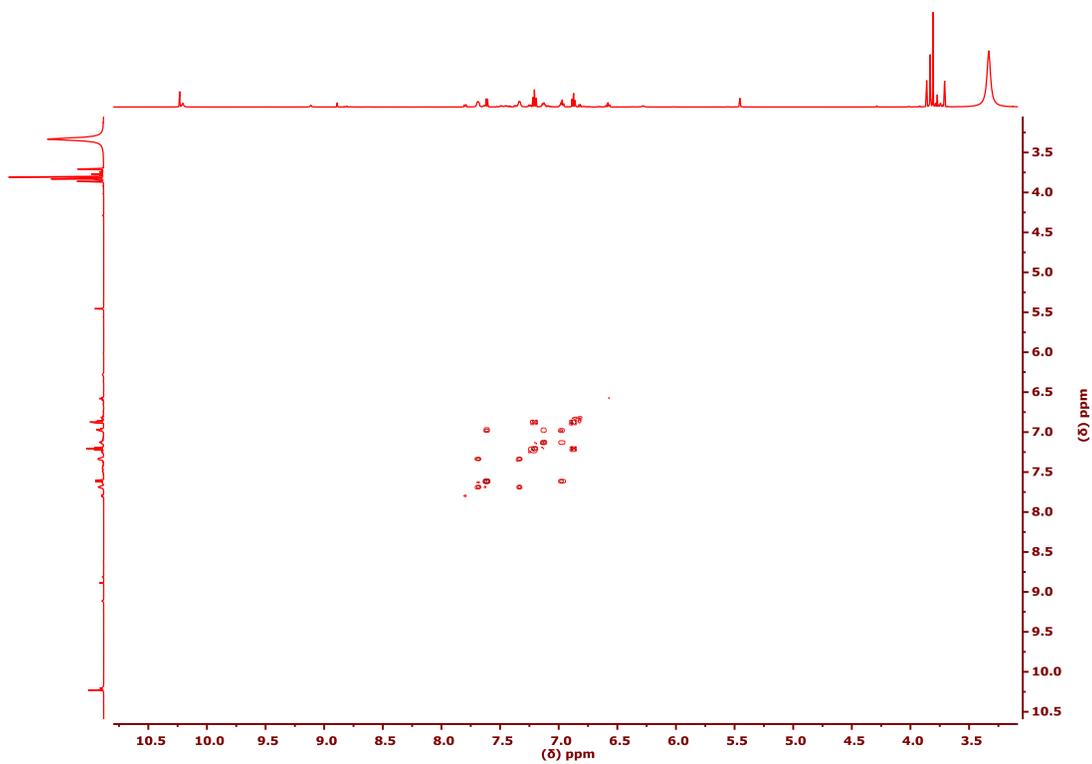


Figura 40. Espectro COSY del compuesto $K_2RuLaCl_2L$ en DMSO-d6.

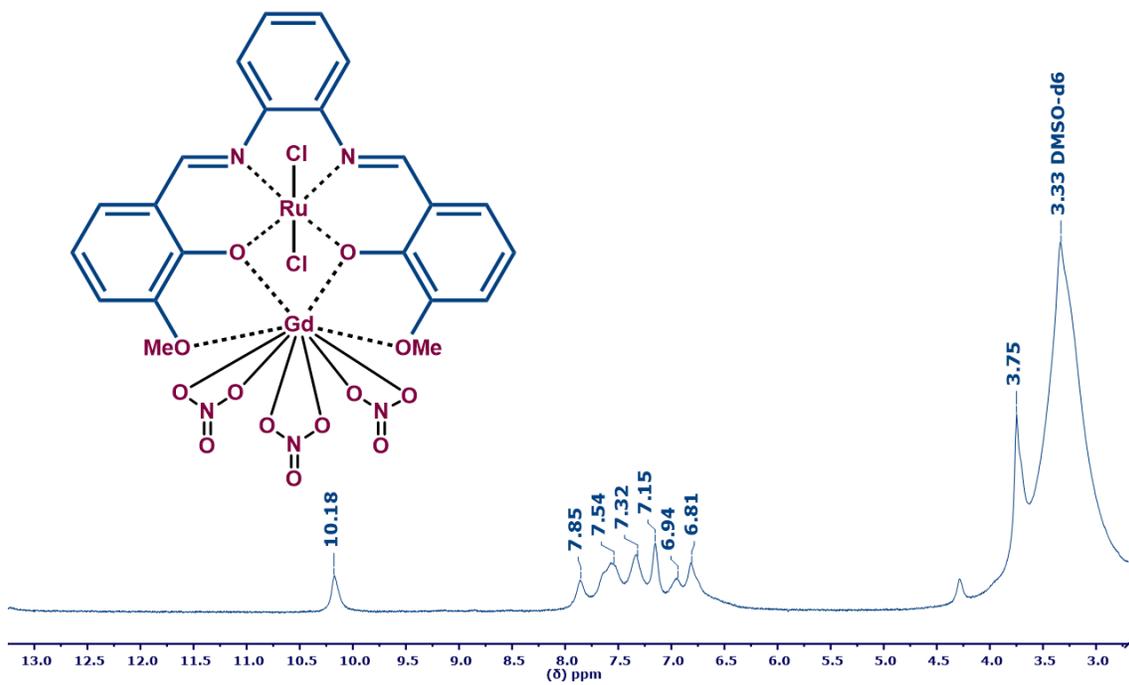


Figura 41. Espectro de RMN 1H del compuesto $K_2RuGdCl_2L$ a 400 MHz en DMSO-d₆.

9.3. Espectros de excitación en disolución del ligante y los compuestos de coordinación.

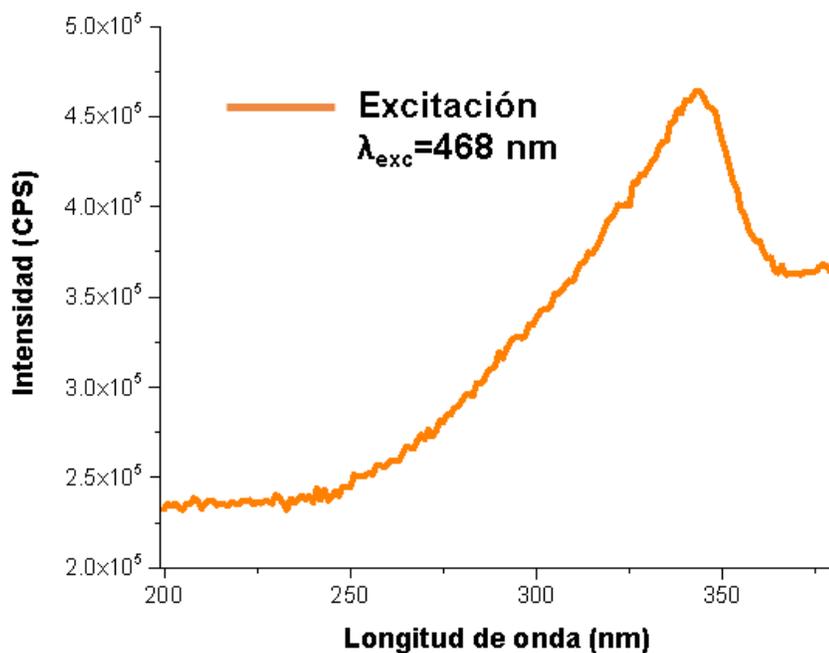


Figura 42. Espectro de excitación del ligante en DMSO a temperatura ambiente.

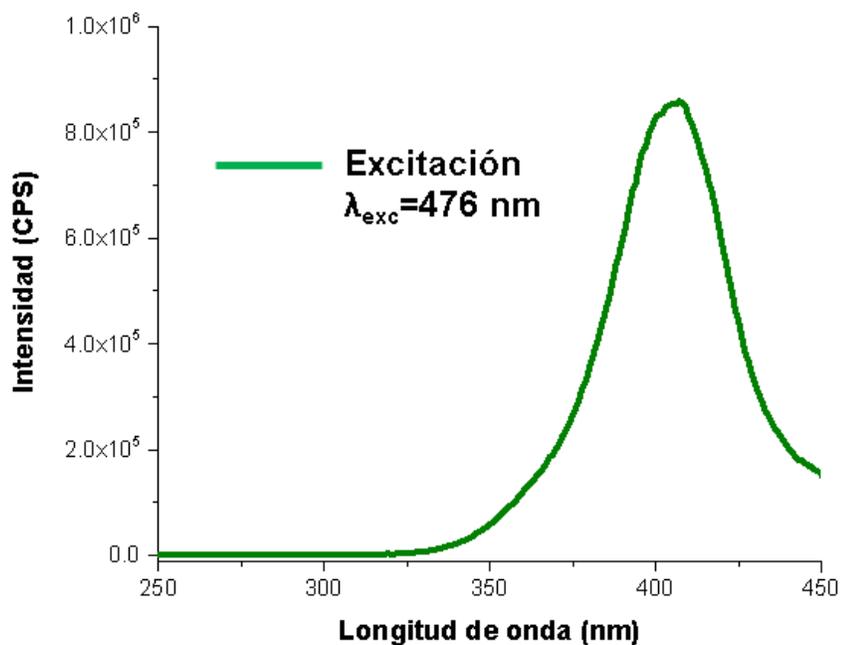


Figura 43. Espectro de excitación del compuesto K_2RuCl_2L en DMSO a temperatura ambiente.

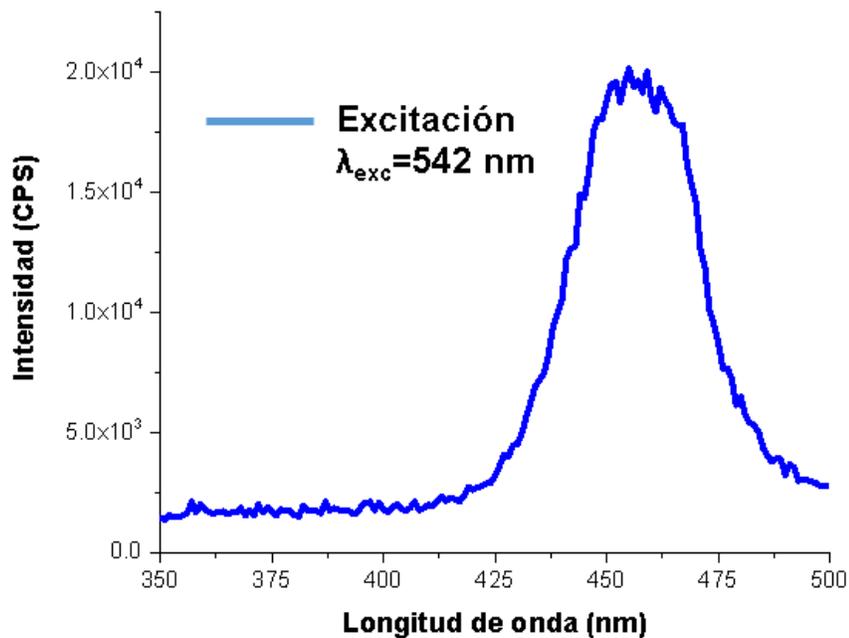


Figura 44. Espectro de excitación del compuesto $K_2RuGdCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.

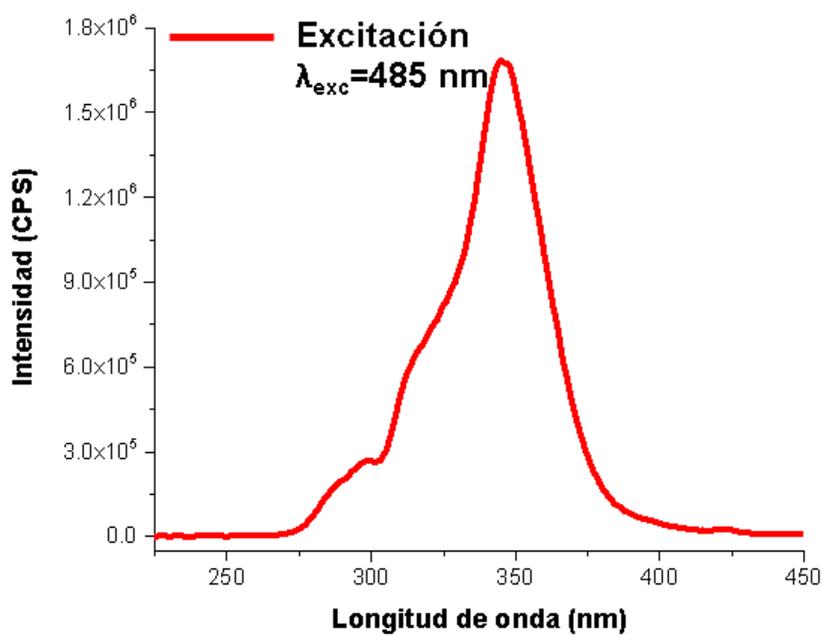


Figura 45. Espectro de excitación del compuesto $K_2RuLaCl_2L$ en DMSO a temperatura ambiente.