



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis y caracterización de complejos Salfen híbridos
d-f con propiedades luminiscentes**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Damián Alexander Contreras Cadena

Dra. Silvia Elena Castillo Blum.

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, departamento de Química
Inorgánica y Nuclear, laboratorio 214.

Ciudad de México, mayo 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 y caracterización de complejos Salfen híbridos *d-f* con
propiedades luminiscentes**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Damián Alexander Contreras Cadena.



Ciudad de México, Mayo 2019

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Vocal: Dra. Rosa Luisa Santillán Baca

Vocal: Dr. Ernesto Rivera García

Vocal: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Secretario: Dr. Héctor García Ortega

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 214, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustentante: Damián Alexander Contreras Cadena

Presentado en QuimiUNAM, 2018

Agradecimientos:

Se agradece el apoyo financiero al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica proyecto DGAPA-PAPIIT IN218917, al Programa de Apoyo a la Incorporación del Personal de Tiempo Completo (PAIP) 50009039.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría, No. 620874.

La parte más difícil de un trabajo no es la parte experimental ni la redacción del mismo, la parte más complicada es agradecer a todas las personas que lo hicieron posible, sin importar la elocuencia, cariño y amor vertido en las palabras en las frases o en los renglones siempre serán insuficientes, siempre se quedarán cortas.

A mi asesora la Doctora Silvia Elena Castillo Blum, por toda la paciencia, cariño, comprensión, tiempo, conocimiento, sabiduría y su laboratorio para realizar el presente trabajo.

A los técnicos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), Q. Marisela Gutiérrez Franco, M. en C. Nayeli López Balbiaux, M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri, Dr. Marcos Flores Álamo.

Al Dr. David Díaz de la Facultad de Química y Dr. Haggeo Dessirena Enrriquez del Centro de Investigaciones en Óptica, por el uso de sus equipos para llevar a cabo las mediciones de luminiscencia.

A Fabián Ruiz Ruiz, por su asesoría en el uso de los equipos, a la Dra. Karla P. Salas Martin y Rosa Patricia Fierro Ramírez por su apoyo técnico.

Al Dr. Rodolfo Peña Rodríguez por todo su apoyo, paciencia y amistad.

Agradezco a mis padres Alejandro e Irasema por el amor, paciencia y todo el apoyo que siempre me han brindado.

A mi pareja Giselle Ramírez, por esa sonrisa hermosa y todo el apoyo emocional.

A todos mis amigos y compañeros del laboratorio 214, Erika Armenta, Ana Maza, Adrian Olvera, Alejandro Aviña, Eliot Bustos, Karla Cureño e Irvin Villar gracias por sus consejos y paciencia.

A todos los amigos que me han acompañado en estos años: Néstor Costilla y su familia, Antonio Ramos, Naomi Cortes, a la familia Deciga, Raúl Gómez y Joana del Olmo.

A mi hermano Fabián Axel Contreras Cadena, cuya memoria, amor y vivencias acompañarán por siempre mi vida, te dedico mi esfuerzo y mis logros como siempre lo hice, gracias por todo.

Contenido

Glosario de abreviaturas	III
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1-Introducción	1
1.2-Bases de Schiff	1
1.3-Mecanismo de reacción de una base de Schiff (Imina)	2
1.4-Bases de Schiff en compuestos tipo Salfen	4
1.5-Aplicaciones de complejos Salfen y derivados	5
1.6- Luminiscencia	7
1.6.1-Fluorescencia y fosforescencia	7
1.7- Desplazamiento de Stokes	9
1.8-Mecanismos de transferencia de energía	9
1.8.1 Transmisión de energía de resonancia de Förster (FRET)	10
1.8.2-Efecto inductivo y de resonancia	10
1.9-Regla de Kasha	11
Capítulo 2. Objetivos	12
2.1-Objetivo general.....	12
2.2-Objetivos específicos	12
Capítulo 3. Equipo y Reactivos	13
3.1-Equipos	13
3.1.1-Resonancia magnética nuclear	13
3.1.2-Absorción por reflectancia difusa.....	13
3.1.3-Emisión por reflectancia difusa.....	13
3.1.4-Análisis Elemental	13
3.1.5-Espectroscopia IR.....	13
3.1.6-Espectrometría de masas.....	14
3.1.7-Difracción de rayos X.....	14
3.2-Reactivos	15
Capítulo 4-Procedimiento experimental	16
4.1-Síntesis del ligante N,N-bis(1,2-fenilen)-bis(3-hidroxi-salisilen-diimina) (3) .	16
4.2-Síntesis de complejos <i>d</i> con el ligante Salfen	18
4.2.3.-Síntesis del complejo de Pt (4)	18

4.2.4- Síntesis del complejo de Ru (5)	19
4.3-Síntesis de complejos <i>f</i> con el ligante Salfen	21
4.3.1-Síntesis de complejos con los metales Nd (6), Eu (7), Gd (8), Tb (9)	21
y Dy (10).	21
4.4-Síntesis de complejos híbridos <i>d-f</i> (complejos 11 a 20)	24
Capítulo 5. Análisis y discusión de resultados.....	31
5.1-Resultados del ligante (3) N,N-Bis (1,2-fenilen)-bis(3-hidroxi-salisilen-diimina)	31
.....	31
5.2- Resultados compuestos 4.....	40
5.3-Resultados compuesto 5	44
5.4-Resultados complejos <i>f</i> (compuestos 6 a 10)	51
5.5-Resultados complejos <i>d-f</i>	59
5.5.1-Resultados Ru- <i>f</i> (compuestos 11 a 15)	59
5.5.2-Resultados Pt- <i>f</i> (compuestos 16 a 20).....	68
Capítulo 6. Conclusiones	76
Capítulo 7. Fuentes Bibliográficas.....	78

Glosario de abreviaturas

Abreviatura	Significado
1	o-fenilendiamina
2	2,3-dihidroxibenzaldehído
3	N,N-bis(1,2-fenilen)-bis(3-hidroxi-salisilen-diimina)
4	[C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ Pt]Cl ₂
4'	[C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ PtCl ₂]
5	[C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ RuCl ₂]
5'	[C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ RuCl ₂]
6	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Nd]
7	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Eu]
8	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Gd]
9	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Tb]
10	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Dy]
11	[C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuNd]
12	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuEu]
13	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuGd]
14	[C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuTb]
15	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuDy]
16	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtNd]Cl ₂
17	[C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtEu]Cl ₂
18	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtGd]Cl ₂
19	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtTb]Cl ₂
20	[C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtDy]Cl ₂
RuCl ₃ ·xH ₂ O	Cloruro de rutenio(III) hidratado
K ₂ PtCl ₄ ·xH ₂ O	Tetracloroplatinato de potasio
Pt ²⁺	Platino(II)
Ru ³⁺	Rutenio(III)
Nd(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Nitrato de neodimio pentahidratado

Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Nitrato de europio(II) pentahidratado
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de gadolinio hexahidratado
Tb(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	Nitrato de terbio(III) hidratado
Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de disprosio hexahidratado
Nd ³⁺	Neodimio(III)
Eu ³⁺	Europio(III)
Gd ³⁺	Gadolinio(III)
Tb ³⁺	Terbio(III)
Dy ³⁺	Disprosio(III)
CHCl ₃	Cloroformo
MeCN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
Cl ⁻	Cloruro
NO ₃ ⁻	Nitrato
H	Hidrógeno
Δ	Calentamiento a reflujo
δ	Desplazamiento químico
g	Gramos
ml	Mililitros
nm	Nanómetros
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
°C	Grados Celsius
ppm	Partes por millón
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
R	Sustituyente alquílico o arílico
<i>hν</i>	Luz
Uv-Vis	Ultravioleta-Visible

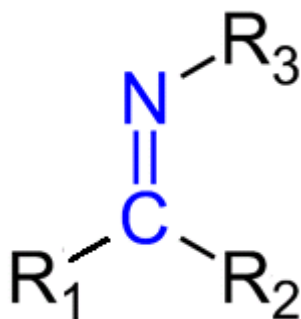
Capítulo 1. Antecedentes

1.1-Introducción

Las bases de Schiff poseen una gran versatilidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia, siendo de nuestro interés su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. En el presente trabajo se detalla la síntesis de una base de Schiff para su posterior uso como ligante en la obtención de complejos mononucleares del bloque *d-f* y dinucleares híbridos *d-f* para estudiar sus diversas propiedades luminiscentes y discutir su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

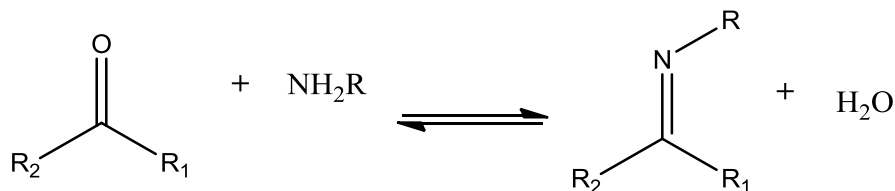
1.2-Bases de Schiff

Se denomina base de Schiff a un enlace doble carbono nitrógeno, también conocido como imina o azometino¹ (Esquema 1.1), estas sustancias fueron descubiertas y estudiadas por Hugo Schiff².



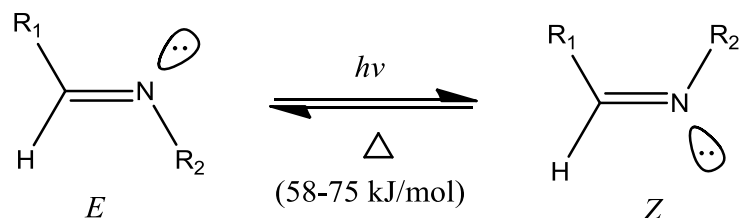
Esquema 1.1: Grupo funcional imina.

Las bases de Schiff se sintetizan mediante la condensación de una amina primaria con un aldehído o cetona³ (Esquema 1.2).



Esquema 1.2: Síntesis general de iminas.

De forma análoga a los alquenos, las iminas pueden presentar isomería Z/E debido a su baja barrera energética entre un isómero y otro⁴⁻⁵.

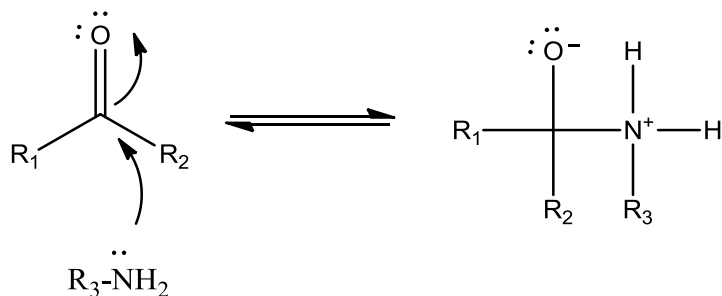


Esquema 1.3: Isomería Z/E de iminas

1.3-Mecanismo de reacción de una base de Schiff (Imina)

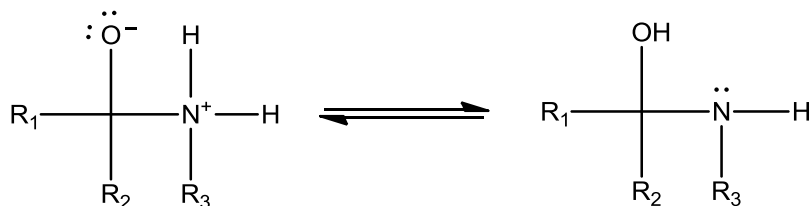
Ya se mencionó que una imina puede obtenerse mediante la condensación de una amina primaria con un aldehído o cetona, los pasos se describen a continuación:

1) Primer paso:



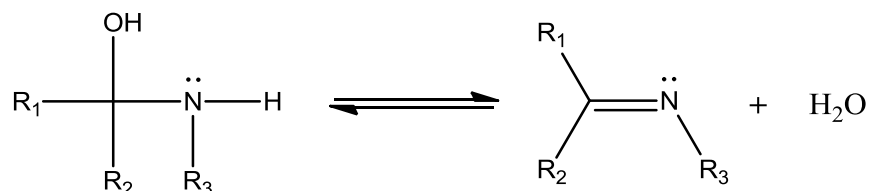
Esquema 1.4: Adición nucleofílica del nitrógeno sobre el carbonilo electrofílico del grupo carbonílico.

2) Segundo paso:



Esquema 1.5: Formación del hemiaminal.

3) Tercer paso:



Esquema 1.6: Pérdida de una molécula de agua con formación de la imina.

Como se puede observar en los pasos anteriores, la formación de una imina es un proceso reversible favorecido hacia a los reactivos. El rendimiento de la reacción puede mejorar eliminando las moléculas de agua y estabilizando la conjugación del enlace doble carbono nitrógeno con algún sustituyente del tipo arilo.

Estas sustancias desempeñan diversos roles biológicos, muestra de ello es el cofactor 5'-fosfatopiridoxal, una coenzima ampliamente distribuida entre las enzimas implicadas en el metabolismo de muchos aminoácidos⁶, este cofactor se une covalentemente a la cadena polipeptídica formando una base de Schiff. El primer paso en la catálisis de muchas de estas enzimas es la reacción de transaminación para formar la base de Schiff con el aminoácido sustrato. Esta nueva base de Schiff protonada en el nitrógeno piridínico puede dar un buen número de reacciones dependiendo de cómo sea la estructura concreta del sitio activo y de los sustratos.

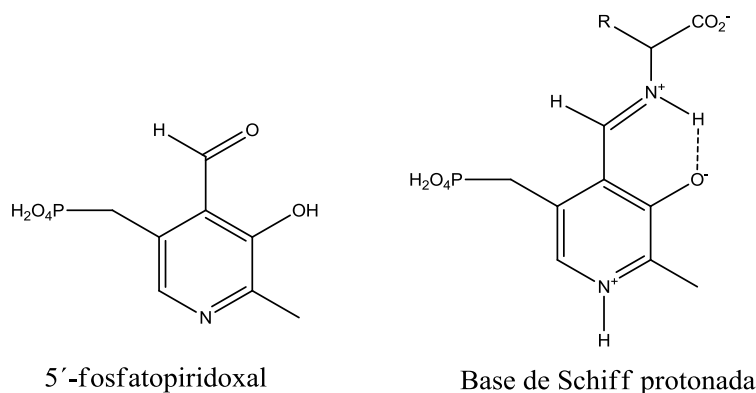


Figura 1.1: La 5'-fosfatopiridoxal se une a diversos aminoácidos mediante la formación de iminas.

1.4-Bases de Schiff en compuestos tipo Salfen

Los compuestos tipo Salfen provienen de la reacción entre un salicilaldehído y una fenilendiamina. Sustancias análogas fueron sintetizadas y descritas por el mismo Hugo Schiff (Imagen 1.1), quien describió el comportamiento de compuestos del tipo N,N'-bis(salicilaldehído)-etilendiamino hoy en día llamados compuestos SALEN⁷ (figura 1.2).



Imagen 1.1: Hugo Schiff en su laboratorio.

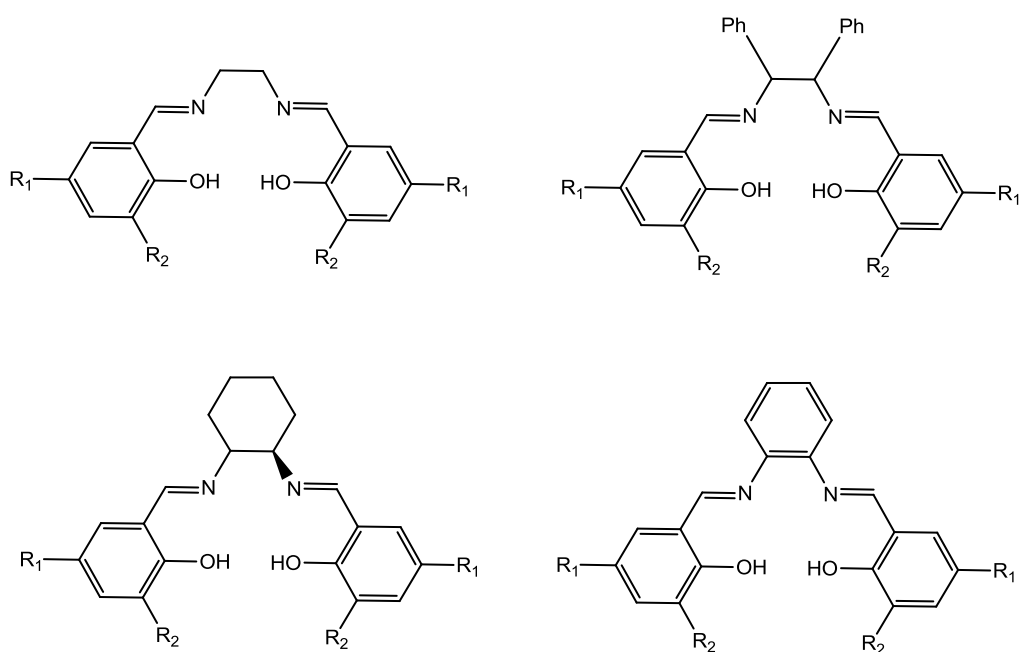


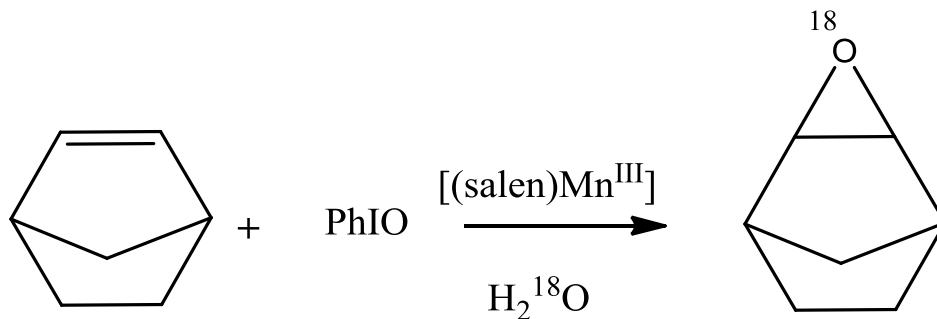
Figura 1.2: Compuestos Salen y derivados.

1.5-Aplicaciones de complejos Salfen y derivados

Los compuestos tipo Salfen y análogos se comportan como ligantes tetradentados por lo que su uso más difundido radica en la formación de complejos metálicos, a continuación, se mencionan algunos de los complejos Salfen usados como catalizadores, sensores y agentes antitumorales:

a) Epoxidación de olefinas⁸.

Kochi y colaboradores obtuvieron epóxidos con rendimientos del 50-75% en diferentes tipos de alquenos, empleando catalíticamente complejos de Mn a temperatura ambiente y con 15 minutos de reacción.



Esquema 1.7: Epoxidación de olefinas con compuestos Salen.

b) Sensores⁹.

En 2006 un grupo de investigadores desarrolló una membrana polimérica basada en complejos salen de cobalto, cromo y aluminio para la detección de plastificantes en aguas residuales.

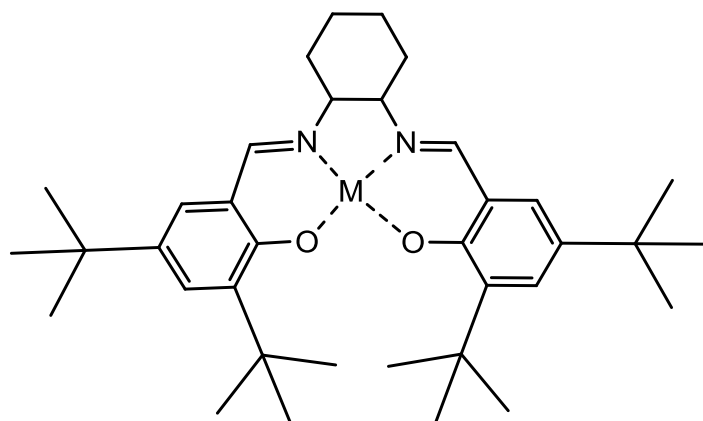


Figura 1.3: Complejos utilizados en la fabricación de membranas poliméricas para la detección de plastificantes.

c) Catalizadores para la oxidación de alcoholes¹⁰.

La oxidación de alcoholes tiene un papel muy importante a nivel industrial, Natarajan y colaboradores desarrollaron diversos complejos Salfen a base de rutenio, como alternativa al uso de enzimas y metaloporfirinas en estos procesos.

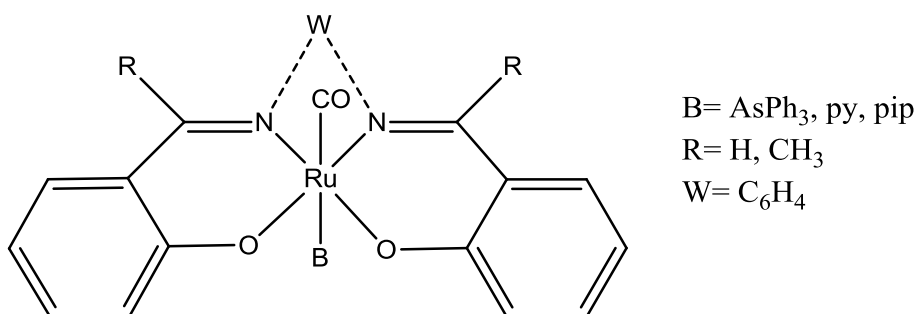


Figura 1.4: Complejos de rutenio empleados como catalizadores en la oxidación de alcoholes.

d) Antitumorales¹¹.

Diversos investigadores han enfocado sus esfuerzos a combatir el cáncer con gran variedad de sustancias, entre todas estas sustancias algunos complejos Salfen con Fe^{III} han demostrado actividad antitumoral.

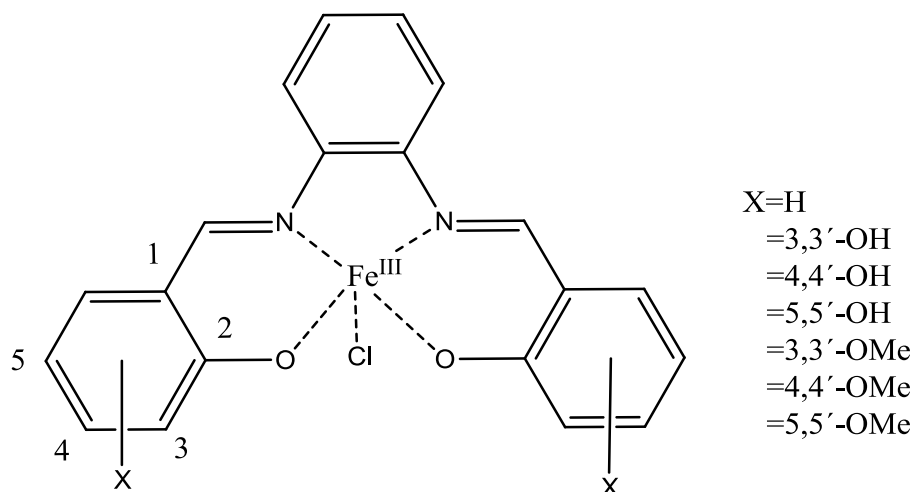


Figura 1.5: Complejos Salfen con actividad antitumoral.

1.6- Luminiscencia

Luminiscencia es un proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en altas temperaturas pues puede presentarse en condiciones de temperatura ambiente, la luminiscencia ocurre cuando un átomo o molécula absorbe algún tipo de energía que provoca un cambio en su estructura electrónica, este cambio electrónico suele ser inestable, por lo que regresa a su estado original emitiendo la energía absorbida en forma de calor y luz¹².

1.6.1-Fluorescencia y fosforescencia

Los electrones excitados pueden acceder y acomodarse en orbitales desocupados de más alta energía y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles se pueden formar diversos estados excitados, según el tiempo que tarden los electrones en regresar a su estado inicial, la luminiscencia puede clasificarse en fluorescencia o fosforescencia¹².

La fluorescencia es provocada usualmente por la absorción de radiación ultravioleta, aunque también puede ser causada por fotones gama o rayos x, tiene

una duración emisiva cercana a 10^{-9} s y los espines electrónicos se encuentran orientados en direcciones opuestas (estado singulete)¹² en su estado excitado como se muestra en la figura 1.6.

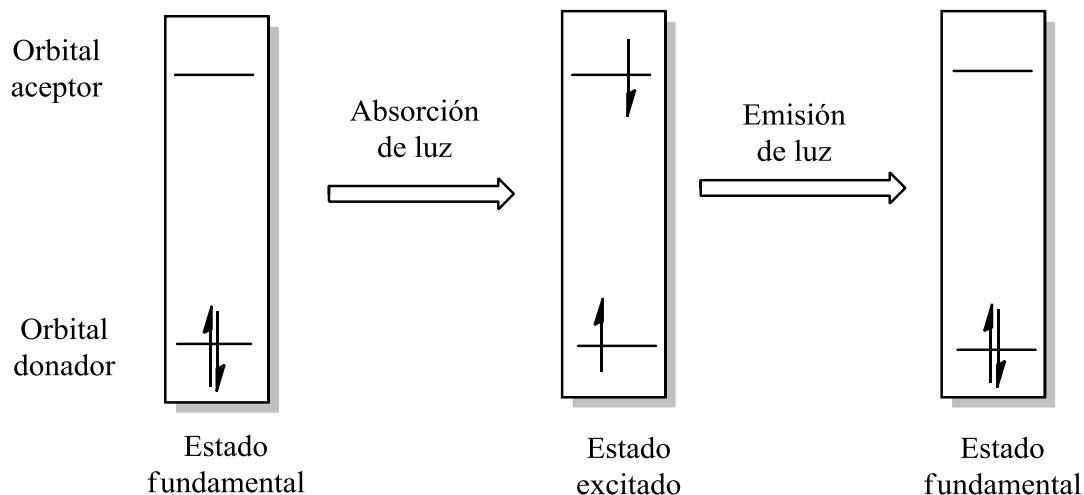


Figura 1.6: El estado singulete se caracteriza por la orientación de los espines en direcciones opuestas típico de la fluorescencia.

La fosforescencia puede ser provocada por radiación ultravioleta o visible, su duración emisiva puede oscilar entre horas o segundos y los espines electrónicos se encuentran orientados en la misma dirección (estado triplete)^{12,13} en su estado excitado (figura 1.7), esta configuración electrónica es más estable que el estado singulete, lo que permite que el tiempo de emisión dure más, pues los electrones se relajan lentamente.

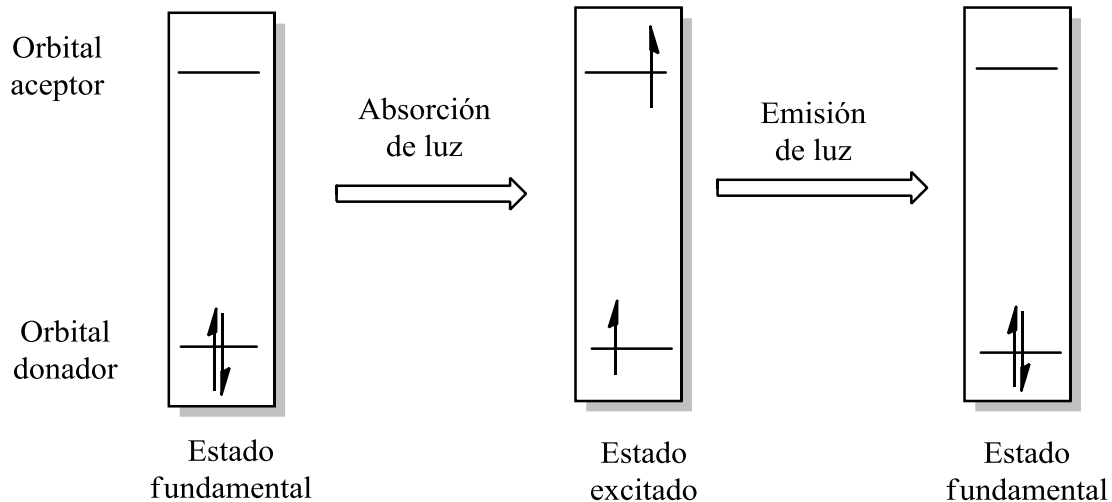


Figura 1.7: Los espines orientados en la misma dirección son característicos de la fosforescencia, este estado es conocido como triplete.

1.7- Desplazamiento de Stokes

Un electrón que se encuentra en un estado excitado no puede permanecer mucho tiempo en ese sitio, por lo que regresará a su estado basal independientemente del nivel en el que se encuentre, emitiendo la energía que absorbió en forma de un fotón, cuando el fotón emitido tiene menos energía que la absorbida se dice que se ha presentado el fenómeno de *Stokes Shift* o desplazamiento de *Stokes*¹⁴⁻¹⁵, contrariamente también se puede presentar el caso en el que el fotón emitido presente mayor energía que la energía absorbida esto es conocido como *anti Stokes Shift* o simplemente *anti Stokes*.

1.8-Mecanismos de transferencia de energía

En las siguientes dos secciones se describirán los mecanismos por los cuales la energía absorbida por una molécula fluye a través de sí misma, este fenómeno es conocido como FRET y es provocado por efectos electrónicos inductivos y de resonancia.

1.8.1 Transmisión de energía de resonancia de Förster (FRET)

Es un mecanismo de transmisión de energía entre cromóforos basado en que la excitación de un grupo puede transferirse a otro grupo cercano siempre que se sitúen en la misma molécula¹⁶, esta absorción es debida a los electrones presenten en los átomos que conforman la molécula. Para lograr la transferencia es necesario una gran cercanía entre los grupos cromóforos o fluorocromos, alrededor de 10 a 50 Å¹⁷⁻¹⁸ y que el espectro de absorción del cromóforo aceptor se superponga el espectro de emisión de fluorescencia del donador.

En algunas ocasiones la energía transferida hacia el aceptor es mayor de la que éste puede aceptar por lo que se produce una inhibición del FRET, provocando una disminución o extinción de la fluorescencia del aceptor y un aumento en la intensidad de la emisión del donador puesto que éste ya no perderá energía por transferencia al aceptor ya bloqueado.

1.8.2-Efecto inductivo y de resonancia

La transferencia de energía puede ocurrir por efecto inductivo y de resonancia¹⁹, el efecto inductivo se presenta cuando un enlace sigma heteroatómico se encuentra ligeramente desplazado hacia el átomo más electronegativo provocando un estado permanente de polaridad, si el átomo más electronegativo se encuentra unido a una cadena de átomos de carbono la carga puede transmitirse a los otros átomos de carbono.

La transferencia por resonancia se presenta cuando hay enlaces dobles o triples presentes en una molécula y es más eficaz para aportar o retirar densidad electrónica, sin embargo, ésta requiere que la molécula presente cierta geometría y que los intervalos energéticos entre los niveles del aceptor y el donador sean semejantes, en la mayoría de los casos el efecto de resonancia tendrá efectos de mayor importancia sobre la molécula que el inductivo^{19,20,21}.

1.9-Regla de Kasha

Esta regla postula que para un mismo sistema se observa usualmente el mismo espectro de emisión tanto de fluorescencia como de fosforescencia, independientemente de cual haya sido la longitud de onda de excitación y aunque es posible llegar a diferentes niveles de excitación, estos rápidamente pasaran al nivel de excitación más bajo.

Esta regla se basa en el hecho de que los procesos de relajación de la energía absorbida desde los estados electrónicos excitados ocurren de manera intramolecular (relajación vibracional intramolecular ó RVI), ya que son mucho más rápidos (del orden de los de absorción radiativa, 10^{-15} - 10^{-12} s) que los correspondientes a la emisión fotónica ($\approx 10^{-3}$ s en fluorescencia y minutos u horas en fosforescencia)^{22,23}.

Capítulo 2. Objetivos

2.1-Objetivo general

-Sintetizar y caracterizar por espectroscopia electrónica de absorción y emisión en el UV-Vis complejos Salfen con metales del bloque *d* y *f*.

2.2-Objetivos específicos

-Sintetizar el Salfeno N,N-bis(1,2-fenilen)-bis(3-hidroxi-salisilen-diimina) y caracterizarlo por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, Análisis Elemental, IR, UV-Vis y MALDI-TOF.

-Sintetizar complejos con los metales del bloque *d*: Ru y Pt.

-Sintetizar complejos con los metales del bloque *f*: Nd, Eu, Gd, Tb y Dy.

-Sintetizar complejos híbridos *d-f*.

-Caracterizar los complejos por Análisis Elemental, IR, espectroscopia electrónica de absorción y emisión en el UV-Vis y MALDI-TOF.

Capítulo 3. Equipo y Reactivos

3.1-Equipos

3.1.1-Resonancia magnética nuclear

Varian Unity 400MHz.

Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio Marino Molina, Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

3.1.2-Absorción por reflectancia difusa

Ocean Optics DT1000 CE UV/VIS.

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Laboratorio 213.

3.1.3-Emisión por reflectancia difusa

Fluoromax 4 Horiba.

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Laboratorio 213.

3.1.4-Análisis Elemental

Instrument EA 1108.

Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio Marino Molina, Laboratorio de Análisis Elemental.

3.1.5-Espectroscopia IR

Perkin-Elmer 400 FTIR/FIR.

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Laboratorio 213.

3.1.6-Espectrometría de masas

Brucker Daltonics FlexAnalysis.

Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Química, Laboratorio de cromatografía de gases.

3.1.7-Difracción de rayos X

Oxford gemini ($\lambda\text{MoK}\alpha= 0.71073$) con detector de área y sistema criogénico cryojet.

Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio Marino Molina, Laboratorio Difracción de rayos X.

3.2-Reactivos

Tabla de reactivos usados:

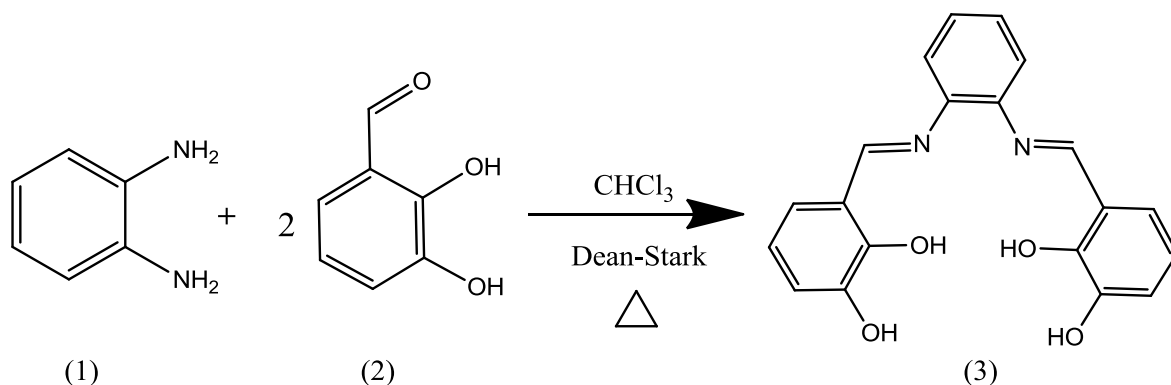
Compuesto	Marca	Pureza (%)
o-fenilendiamina	Aldrich	99.5
1,2-dihidroxibenzaldehído	Aldrich	99.5
K_2PtCl_4	Aldrich	98.0
$RuCl_3$	Aldrich	99.5
$CHCl_3$	J.T. Baker	99.9
MeCN	J.T. Baker	99.9
Hexanos	J.T. Baker	99.7
Acetato de etilo	Meyer	99.5
$Eu(NO_3)_3 \bullet 5H_2O$	Aldrich	99.9
$Tb(NO_3)_3 \bullet 5H_2O$	Aldrich	99.9
$Gd(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$	Aldrich	99.9
$Dy(NO_3)_3 \bullet XH_2O$	Aldrich	99.9
$Nd(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$	Aldrich	99.9

Los reactivos y disolventes usados fueron comprados en Aldrich, J.T. Baker y Meyer, el grado de pureza es el reportado por la empresa.

Capítulo 4-Procedimiento experimental

En esta sección se describe el procedimiento experimental usado para la obtención del ligante Salfen y los diversos complejos obtenidos durante el presente trabajo.

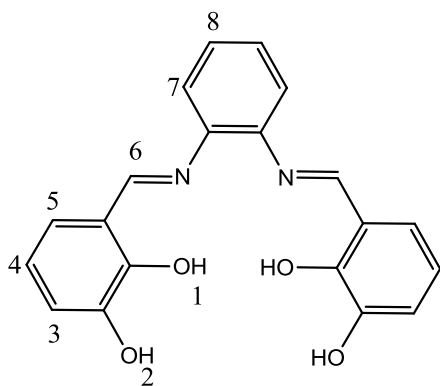
4.1-Síntesis del ligante N,N-bis(1,2-fenilen)-bis(3-hidroxisalisilen-diimina) (3)



Esquema 4.1: Síntesis del ligante 3.

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética y una trampa Dean-Stark, se adicionaron 0.500 g (4.623 mmol) de *o*-fenilendiamina (1) con 1.323 g (9.647 mmol) de 2,3-dihidroxi-benzaldehído (2) y 50 mL de cloroformo, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 12 horas, obteniendo un precipitado rojizo o naranja (3) que se lava con una mezcla de hexano/acetato de etilo 90:10 con un rendimiento del 70%.

Ligante 3 (C₂₀H₁₆N₂O₄):



Análisis elemental: Calculado C; 68.00%, H; 4.63%, N; 8.04%, encontrado C; 68.74%, H; 3.73%, N; 6.25%.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 12.88 (s, 2H, 2OH₁), 9.22 (s, 2H, 2OH₂), 8.87(s, 2H, Imina), 7.40 (m, 4H, 4H_{7,8}), 7.10 (d, 2H, *J*=7.6 Hz, H₅),

6.93 (d, 2H, *J*=8 Hz, H₃), 6.70 (t, 2H, H₄).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 165.17 (C=N), 149.88 (C-OH), 146.05 (C-N), 142.59 (C-OH), 128.14 (C_{Ar}), 123.21 (C_{Ar}), 120.40 (C_{Ar}), 120.01 (C_{Ar-i}), 119.552 (C_{Ar}), 119.18(C_{Ar}).

IR: 3460-3200 cm⁻¹ OH, 1610-1580 cm⁻¹ N=C, 1190-1150 cm⁻¹ OH, 770-710 cm⁻¹ C=C aromático.

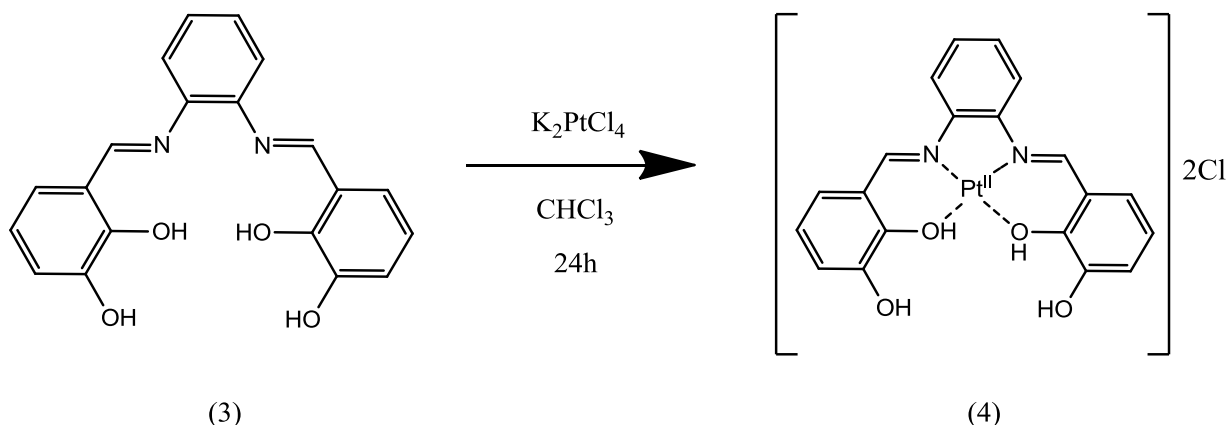
MALDI-TOF m/z: 347.41

UV-Vis (Reflectancia difusa): 550, 493, 455, 434, 398, 362, 342, 290 y 269 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 825, 764, 735, 709, 681, 647, 616, 601, 586, 582, 578, 490, 480, 465, 455, 443 y 403 nm.

4.2-Síntesis de complejos *d* con el ligante Salfen

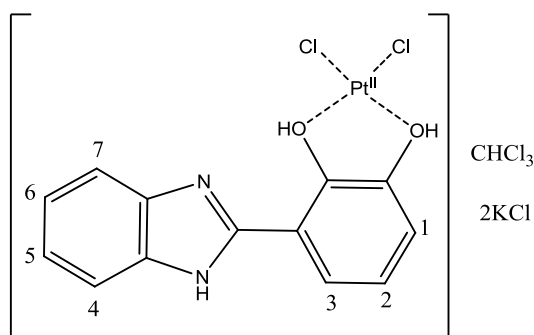
4.2.3.-Síntesis del complejo de Pt (4)



Esquema 4.3: Síntesis del compuesto 4.

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se adicionaron 0.100 g (0.287 mmol) del compuesto **3** con 0.119 g (0.286 mmol) de K_2PtCl_4 en 50 mL de cloroformo, la mezcla de reacción se mantiene en agitación y a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se agregan 50 mL de hexano observando la formación de un precipitado color gris amarillento (**4**), el precipitado se lava con hexano caliente hasta que el hexano se observe incoloro, obteniendo un rendimiento del 60%.

Compuesto **4'** ($[C_{13}H_{10}N_2O_2PtCl_2] \cdot CHCl_3 + 2KCl$)



Análisis elemental: Calculado para $[C_{13}H_{10}N_2O_2PtCl_2] \cdot CHCl_3 + 2KCl$: C; 20.47%, H; 1.37%, N; 3.18% encontrado C; 19.61% H; 1.38% N; 3.57%.

1H -RMN (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ (ppm): 7.81 ppm (m, 2H, $2H_{4,7}$), 7.66 ppm (d, 1H, $J=8$ Hz, $1H_3$), 7.46 ppm (m, 2H, $2H_{5,6}$), 7.13

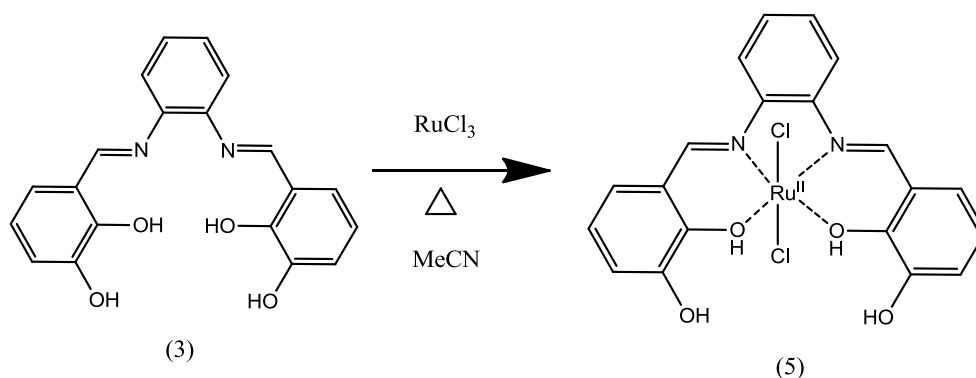
ppm (d, 1H, $J=8$ Hz, $1H_1$) y 6.90 ppm (t, 1H, $1H_2$).

IR: 3540 cm^{-1} OH, 3460 cm^{-1} N-H, 3190 cm^{-1} y 3160 cm^{-1} C-H, 1630 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} CH=CH, 1550 cm^{-1} núcleo aromático, 1240 cm^{-1} C-O, 1160 cm^{-1} N-C y 768-741 cm^{-1} N-H.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 808, 735, 681, 632, 580, 545, 595, 432, 360, 323, 296, 254 y 207 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 820, 811, 791, 731, 711, 689, 647, 611, 559, 489, 478, 469, 446, 434, 421, 416 y 411 nm.

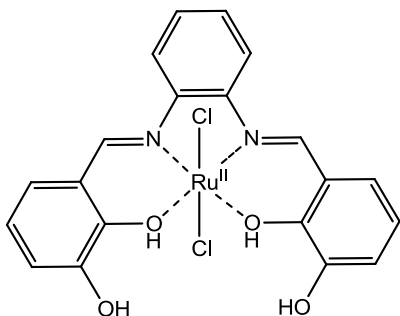
4.2.4- Síntesis del complejo de Ru (5)



Esquema 4.2: Síntesis del compuesto 5.

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se adicionaron 0.100 g (0.287 mmol) del compuesto **3** con 0.059 g (0.284 mmol) de RuCl_3 en 50 mL de acetonitrilo, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 6 horas. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se agregan 50 mL de hexano observando la formación de un precipitado color gris púrpúreo (**5**), el precipitado se lava con hexano caliente hasta que el hexano se observe incoloro, obteniendo un rendimiento del 80%.

Compuesto 5 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{RuCl}_2] \cdot 3\text{MeCN}$):



Análisis elemental: calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{RuCl}_2] \cdot 3\text{MeCN}$: C; 46.00%, H; 3.71%, N; 10.32% encontrado C; 47.36%, H; 3.93%, N; 10.29%.

^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 10.19 (s, 2H, Imina), 7.82 (m, 2H, 2), 7.61 (d, 2H, $J=7.6$ Hz, 2H_o), 7.52 (m, 2H, 2), 7.15 (d, 2H, $J=7.6$ Hz, 2H_p), 6.94 (t, 2H, 2H_m).

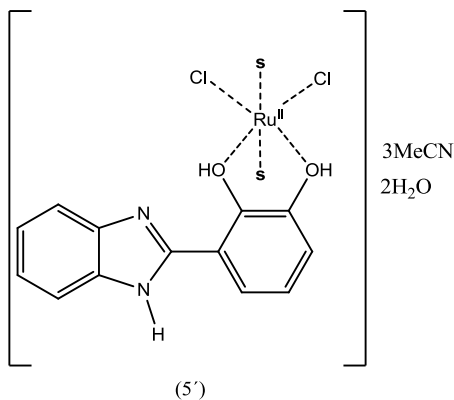
IR: 3180 (ancha) OH con puentes de hidrógeno, 1620 cm^{-1} CH=C-H, 1560 cm^{-1} N=C, 1480 cm^{-1} núcleo aromático, 1240 cm^{-1} C-O, 1210 cm^{-1} C-N y 728 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción Uv-Vis (Reflectancia difusa): 619, 488, 362, 342, 282 y 240 nm.

Emisión Uv-Vis (Reflectancia difusa): 821, 805, 761, 731, 714, 685, 647, 616, 560, 489, 482, 464, 450, 440, 423 y 411 nm.

MALDI-TOF m/z: 552.72

Compuesto 5' ($[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

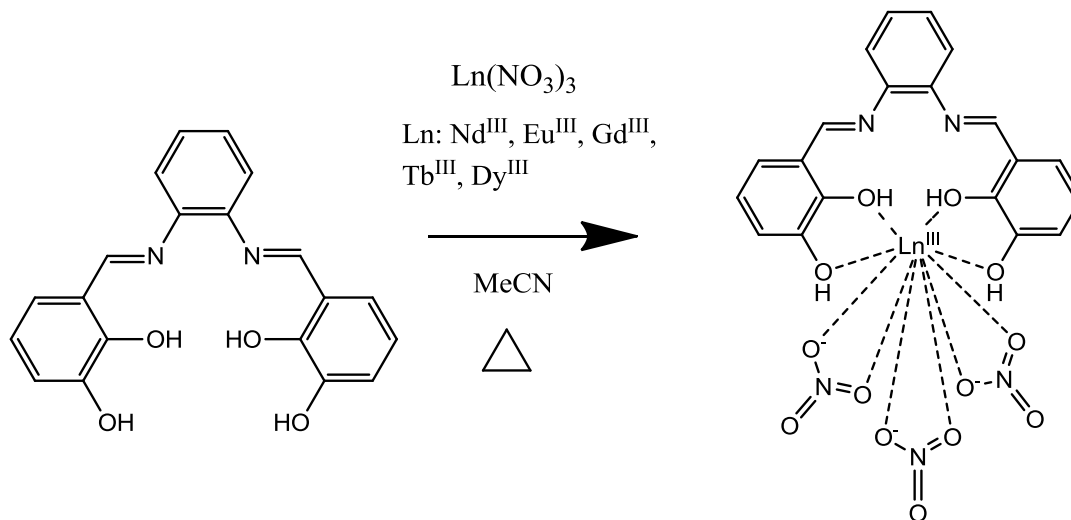


Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuCl}_2] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C; 40.98%, H; 3.44%, N; 12.58% encontrado C; 40.10%, H; 4.37%, N; 12.64%

4.3-Síntesis de complejos *f* con el ligante Salfen

En esta sección se describe la metodología general de síntesis para la de los complejos *f*.

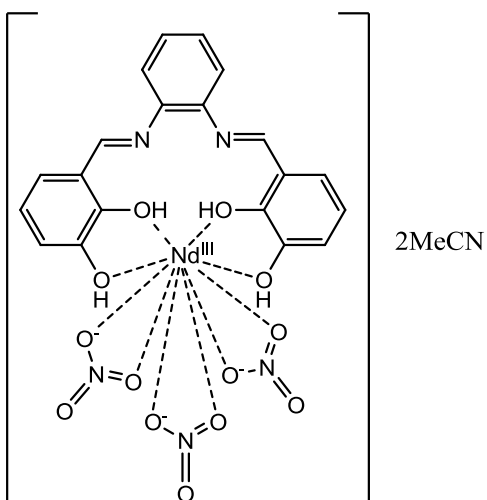
4.3.1-Síntesis de complejos con los metales Nd (6), Eu (7), Gd (8), Tb (9) y Dy (10).



Esquema 4.4: Síntesis general de los compuestos **6**, **7**, **8**, **9** y **10**.

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se adicionaron 0.100 g (0.287 mmol) del compuesto **3** con un equivalente de la sal del lantánido deseado en 50 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 6 horas, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío, obteniendo un precipitado de color café que se lava con cloroformo hasta que los lavados sean incoloros, el rendimiento obtenido 40- 60 %.

Compuesto 6 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Nd}] \bullet 2\text{MeCN}$):



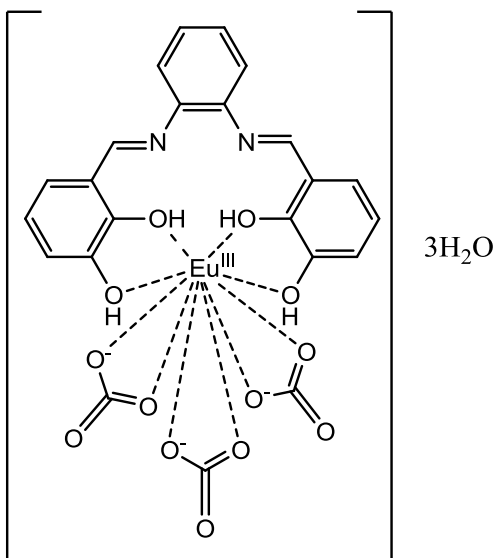
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Nd}] \bullet 2\text{MeCN}$: C; 37.00%, H; 2.85%, N; 12.59% encontrado C; 37.00%, H; 2.23%, N: 10.02%

IR: $3460\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ OH, 3060cm^{-1} C-H, $1610\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ N=C, 1460cm^{-1} núcleo aromático, $1260\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ N-C, 741cm^{-1} C=C aromático.

Absorción Uv-Vis (Reflectancia difusa): 797, 745, 701, 652, 578, 525, 476, 424, 389, 360, 357, 333, 309, 259, 250 y 214 nm.

Emisión Uv-Vis (Reflectancia difusa): 832, 821, 761, 727, 707, 682, 646, 617, 566, 489, 482, 465, 452, 436, 416 y 407 nm.

Compuesto 7 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Eu}] \bullet 3\text{H}_2\text{O}$):



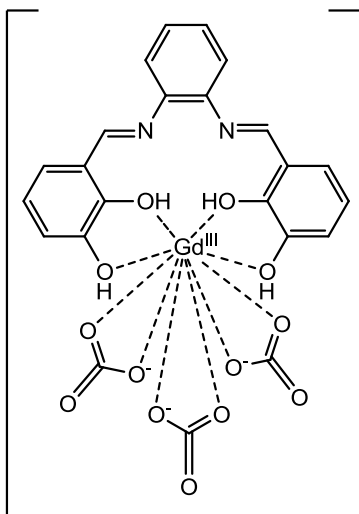
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Eu}] \bullet 3\text{H}_2\text{O}$: C; 32.44%, H; 3.00%, N; 9.46% encontrado C: 32.13%, H: 2.02%, N: 9.29%

IR: $3460\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ OH, 3060cm^{-1} C-H, $1610\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ N=C, 1460cm^{-1} núcleo aromático, $1260\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ N-C, 741cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 482, 431, 404, 384, 359, 344, 330, 295, 279, 265, 250 y 201 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 832, 823, 763, 727, 709, 682, 646, 618, 591, 563, 492, 482, 466, 448, 437, 416 y 410 nm.

Compuesto **8** ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Gd}] \bullet 4\text{H}_2\text{O}$):



$4\text{H}_2\text{O}$

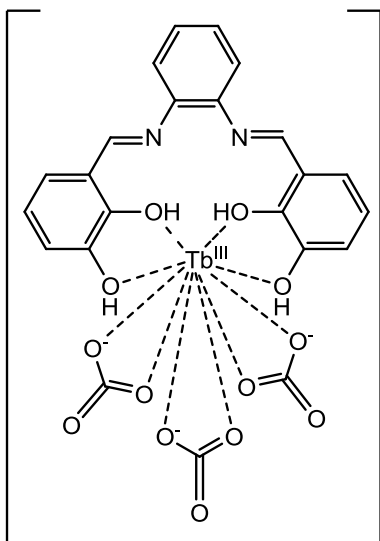
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Eu}] \bullet 3\text{H}_2\text{O}$: C; 31.45%, H; 3.13%, N; 9.17% encontrado C: 30.86%, H: 2.42%, N: 9.09%.

IR: $3460\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ OH, 3060 cm^{-1} C-H, $1610\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ N=C, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, $1260\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ N-C, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 491, 438, 431, 403, 376, 359, 342, 308, 281, 257, 248 y 214 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 832, 822, 766, 730, 710, 682, 646, 619, 597, 563, 463, 448, 434, 413 y 412 nm.

Compuesto **9** ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Tb}] \bullet 5\text{H}_2\text{O}$):



$5\text{H}_2\text{O}$

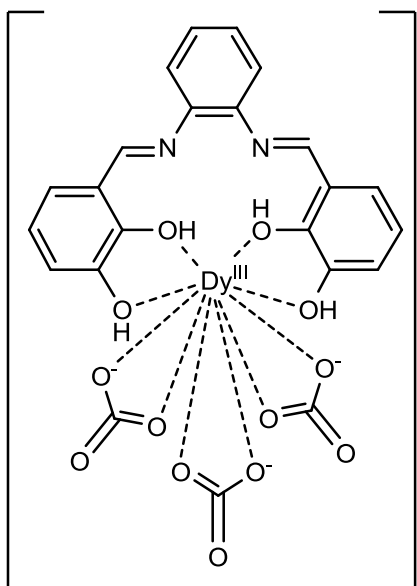
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Tb}] \bullet 5\text{H}_2\text{O}$: C; 30.66%, H; 3.35%, N; 8.94% encontrado C: 29.38% H: 2.75% N: 9.05%

IR: $3460\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ OH, 3060 cm^{-1} C-H, $1610\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ N=C, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, $1260\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ N-C, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 482, 431, 384, 368, 342, 328, 302, 279, 253 y 219 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 834, 823, 762, 729, 709, 682, 644, 615, 583, 564, 491, 479, 465, 449, 443, 417 y 412 nm.

Compuesto 10 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Dy}] \bullet 3\text{MeCN}$):



3MeCN

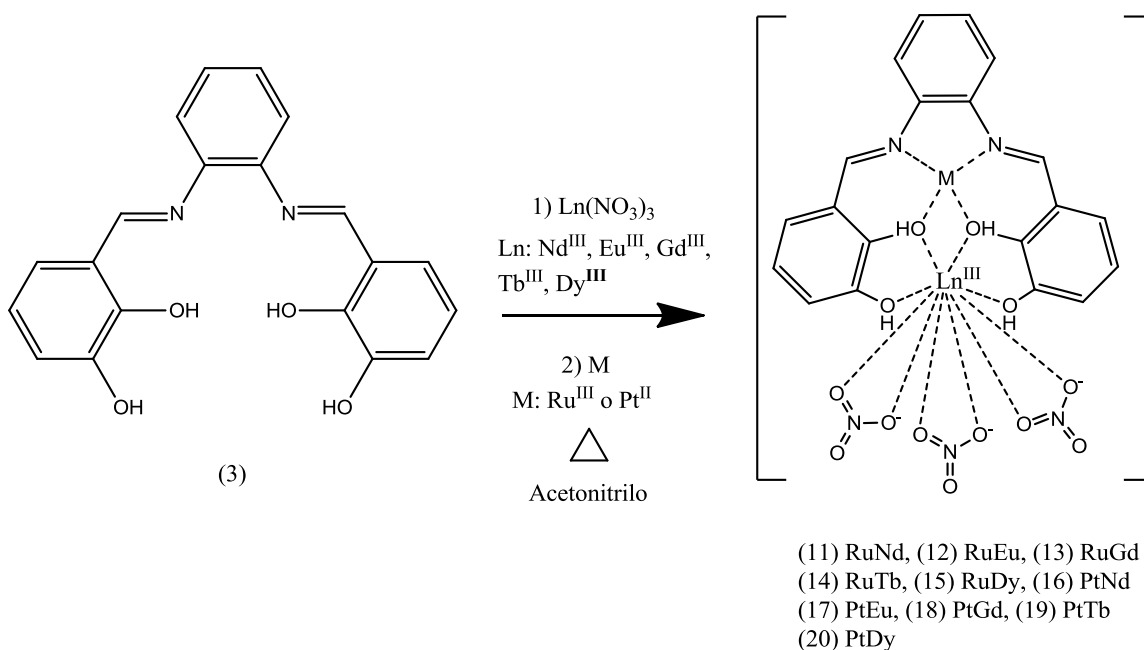
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Dy}] \bullet 3\text{MeCN}$: C; 38.08%, H; 3.07%, N; 13.66% encontrado C: 39.05%, H: 2.62%, N: 12.79%.

IR: $3460\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ OH, 3060cm^{-1} C-H, $1610\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ N=C, 1460cm^{-1} núcleo aromático, $1260\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ N-C, 741cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 801, 687, 5578, 482, 438, 422, 395, 360, 328, 308, 277, 264, 247 y 217 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 832, 826, 761, 729, 709, 690, 644, 564, 564, 490, 479, 466, 448, 445 y 404 nm.

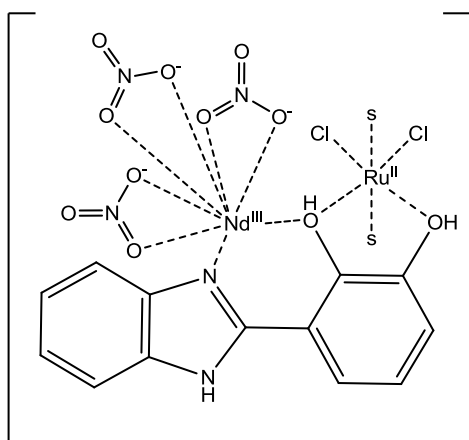
4.4-Síntesis de complejos híbridos *d-f* (complejos 11 a 20)



Esquema 4.5: Síntesis general de complejos híbridos 11 a 20.

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se adicionaron 0.100 g (0.287 mmol) del compuesto **3** con un equivalente de la sal del lantánido deseado en 50 mL de acetonitrilo, la mezcla de reacción se mantiene en agitación y a reflujo durante 2 horas, posteriormente se agrega un equivalente de la sal de Ru o Pt previamente disuelto de 25 mL de acetonitrilo. La mezcla de se mantiene en agitación y reflujo durante 12 horas, obteniendo un precipitado gris o naranja al enfriar a temperatura ambiente, el sólido obtenido se lava con hexano caliente hasta que el hexano se observe incoloro, obteniendo rendimientos del 30- 40 %.

Compuesto **11'** ($[C_{13}H_{10}N_5O_{11}Cl_2RuNd] \bullet 3MeCN \bullet 2H_2O$):



3MeCN
2H₂O

Análisis elemental: Calculado para $[C_{13}H_{10}N_5O_{11}Cl_2RuNd] \bullet 3MeCN \bullet 2H_2O$:
C; 28.71%, H; 2.61%, N; 12.62%
encontrado C; 24.99%, H; 2.62%, N;
13.19%.

IR: 3300 cm⁻¹ OH, 3210 cm⁻¹ NH, 1610 cm⁻¹ CH=CH, 1460 cm⁻¹ núcleo aromático, 1370 cm⁻¹ C-N y 723 cm⁻¹

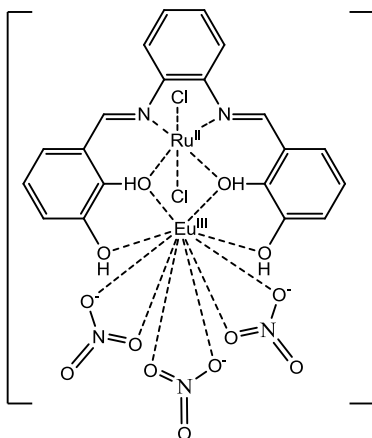
C=C aromático

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 797, 741, 580, 520, 494, 451, 401, 380, 353, 337, 310 y 277 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 823, 769, 730, 719, 689, 653, 628, 560, 521, 490, 479, 467, 448, 438, 433, 423, 420 y 417 nm.

MALDI-TOF m/z: 725.07

Compuesto 12 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuEu}] \bullet 2\text{MeCN} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$):



2H₂O

2MeCN

Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuEu}] \bullet 2\text{MeCN} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$: C; 27.97%, H; 3.13%, N; 9.51% encontrado C; 26.8% H; 2.38%, N; 10.26%.

IR: 3460 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹ OH con puente de hidrógeno, 1640 cm⁻¹ C=N, 1530 cm⁻¹ y 1510 cm⁻¹ núcleo aromático, 1250 cm⁻¹ C-N y 722 cm⁻¹ C=C aromático.

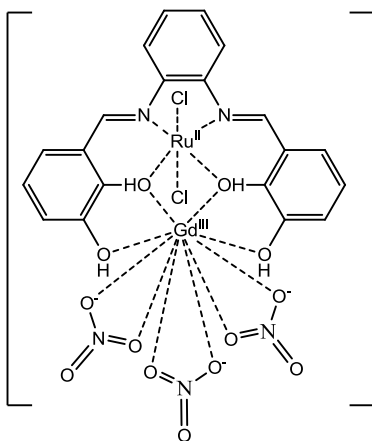
Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 783,

754, 702, 582, 474, 429, 404, 392, 364, 333, 306, 292, 283, 269, 247 y 223 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 823, 764, 730, 711, 689, 648, 621, 563, 533, 490, 479, 467, 448, 438, 420 y 411 nm.

MALDI-TOF m/z: 898.24

Compuesto 13 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuGd}] \bullet 2\text{H}_2\text{O} \bullet 2\text{MeCN}$):



2H₂O

2MeCN

Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuGd}] \bullet 2\text{H}_2\text{O} \bullet 2\text{MeCN}$: C; 29.38%, H; 2.26%, N; 9.99% encontrado C; 30.52%, H; 2.37%, N; 9.15%.

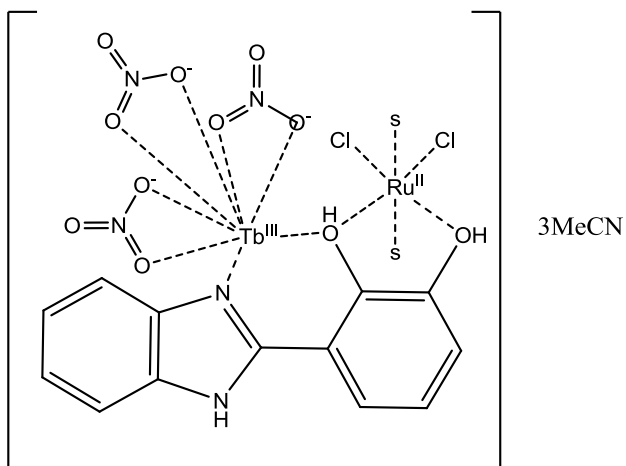
IR: 3460 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹ OH con puente de hidrógeno, 1640 cm⁻¹ C=N, 1530 cm⁻¹ y 1510 cm⁻¹ núcleo aromático, 1250 cm⁻¹ C-N y 722 cm⁻¹ C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 619,

596, 549, 518, 492, 443, 410, 354, 340, 293, 287, 260, 239 y 210 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 835, 840, 822, 763, 730, 714, 682, 645, 614, 563, 526, 491, 481, 467, 450, 437, 420 y 409 nm.

Compuesto 14' ($[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{RuTb}]\bullet 3\text{MeCN}$):



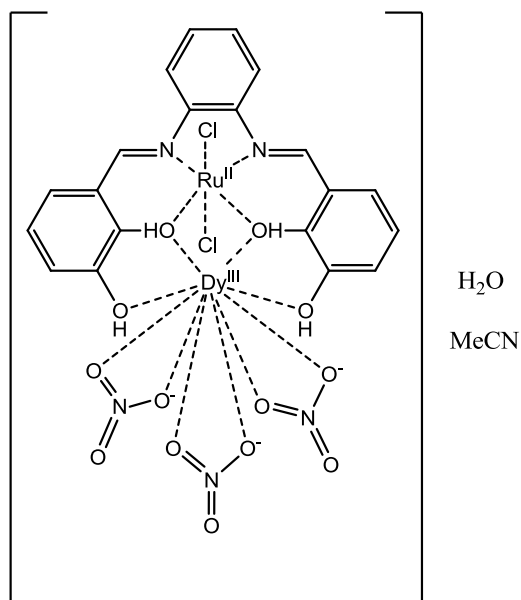
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{RuTb}]\bullet 3\text{MeCN}$: C; 25.29%, H; 2.12%, N; 12.42% encontrado C; 26.52%, H; 2.79%, N; 11.14%.

IR: 3300 cm^{-1} OH, 3210 cm^{-1} NH, 1610 cm^{-1} CH=CH, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, 1370 cm^{-1} C-N y 723 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 775, 736, 682, 617, 516, 474, 452, 419, 402, 385, 360, 336, 320, 284, 280, 263, 245 y 226 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 837, 822, 763, 730, 710, 691, 679, 661, 650, 615, 561, 525, 490, 482, 466, 448, 438, 421 y 409 nm.

Compuesto 15 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuDy}]\bullet \text{MeCN} \bullet \text{H}_2\text{O}$):



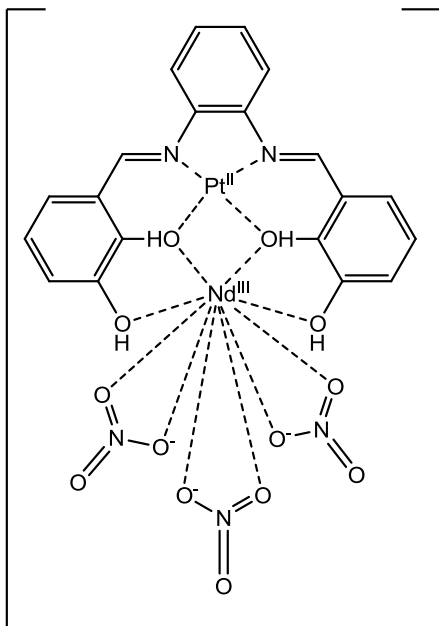
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{RuDy}]\bullet \text{MeCN} \bullet \text{H}_2\text{O}$: C; 27.43%, H; 2.20%, N; 8.72% encontrado C; 27.31% H; 2.25% N; 8.17%.

IR: 3460 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} OH con puente de hidrógeno, 1640 cm^{-1} C=N, 1530 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} núcleo aromático, 1250 cm^{-1} C-N y 722 cm^{-1} para C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 745, 693, 613, 470, 379, 358, 325, 295, 286, 255, 248, 241 y 213 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 831, 822, 762, 728, 709, 681, 647, 603, 560, 554, 538, 521, 484, 481, 469, 450, 438, 421 y 410 nm.

Compuesto 16 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtNd}]\text{Cl}_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$):



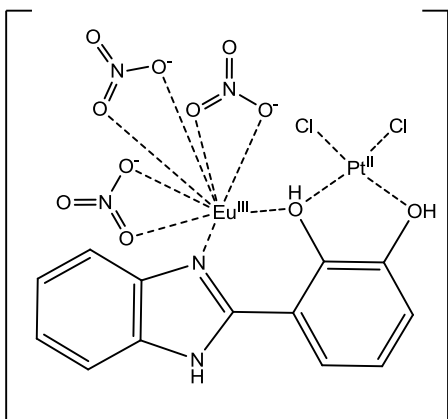
Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtNd}]\text{Cl}_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$: C; 24.05%, H; 2.22%, N; 7.01% encontrado C; 24.19%, H; 2.33%, N; 7.29%.

2Cl^-
 $3\text{H}_2\text{O}$ **IR:** 3600-3000 cm^{-1} OH, 1580-1550 cm^{-1} C=N, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, 1270-1270 cm^{-1} C-N, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 795, 734, 610, 583, 502, 483, 419, 384, 358, 336, 315, 301, 281, 261, 255, 245, 229 y 205 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 836, 822, 797, 766, 729, 709, 684, 644, 615, 561, 528, 510, 490, 479, 465, 449, 435, 429 y 418 nm.

Compuesto 17' ($[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{PtEu}]\bullet 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$):



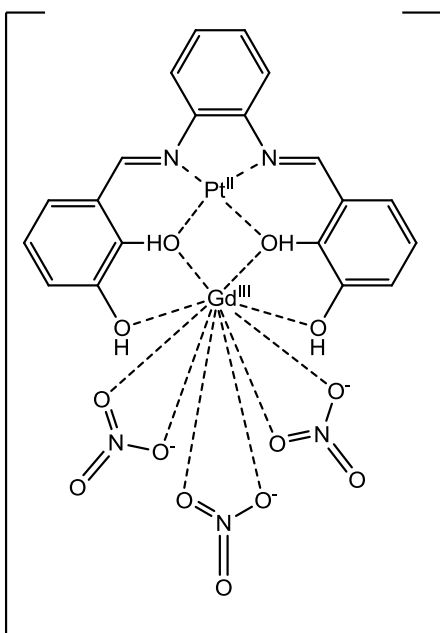
$5\text{H}_2\text{O}$
 2KCl **Análisis elemental:** Calculado para $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{PtEu}]\bullet 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$: C; 14.60%, H; 1.89%, N; 6.55% encontrado C; 13.94% H; 1.92% N; 7.30%.

IR: 3600-3000 cm^{-1} OH, 3190 cm^{-1} NH, 1580-1550 cm^{-1} , C=N, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, 1270-1270 cm^{-1} C-N, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 769, 740, 625, 472, 382, 359, 332, 320, 314, 301, 282, 262, 254, 242 y 205 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 832, 822, 797, 761, 734, 710, 687, 646, 615, 561, 523, 508, 490, 480, 466, 451, 439, 418 y 417 nm.

Compuesto 18 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtGd}]\text{Cl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$):



2Cl^-
 $4\text{H}_2\text{O}$
 2KCl

Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtGd}]\text{Cl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$: C; 20.07%, H; 2.19%, N; 5.85% encontrado C; 19.08%, H; 2.33%, N; 5.14%.

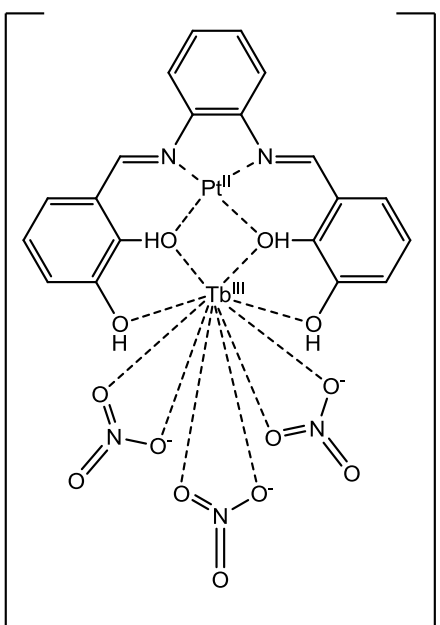
IR: $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ OH, $1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ C=N, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, $1270\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ C-N, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 756, 689, 624, 501, 481, 453, 436, 418, 386, 359, 334, 306, 296, 278, 262, 247, 243, 235 y 208 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa):

832, 822, 803 797, 767, 727, 708, 681, 662, 646, 624, 561, 520, 503, 490, 478, 465, 448, 440, 438, 419, 411 y 409 nm

Compuesto 19 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtTb}]\text{Cl}_2 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$):



2Cl^-
 $5\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtTb}]\text{Cl}_2 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$: C; 22.89%, H; 2.50%, N; 6.67% encontrado C; 22.05%, H; 2.21%, N; 6.16%.

IR: $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ OH, $1580\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ C=N, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, $1270\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ C-N, 741 cm^{-1} C=C aromático.

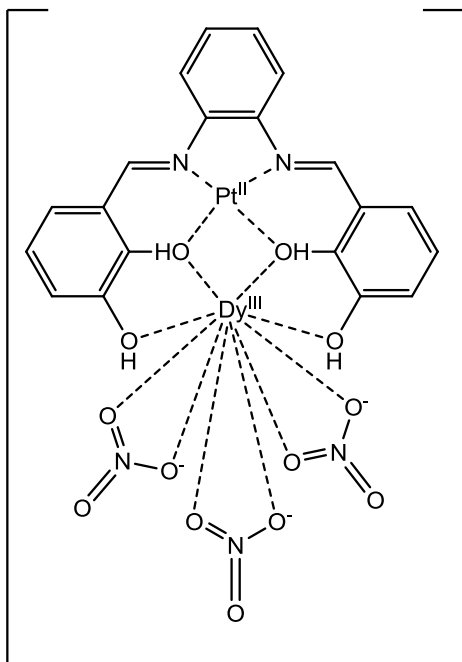
Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 789, 740, 618, 558, 421, 376, 357, 337, 319, 303, 283, 278, 262, 247, 229 y 210 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa):

836, 822, 813, 795, 761, 728, 711, 681,

664, 644, 614, 584, 567, 549, 490, 479, 466, 450, 445, 425, 415 y 408 nm.

Compuesto **20** ($[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtDy}]\text{Cl}_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$):



Análisis elemental: Calculado para $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{PtDy}]\text{Cl}_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$ C; 23.62%, H; 2.18%, N; 6.97% encontrado C; 23.11%, H; 2.83%, N; 7.35%.

IR: 3600-3000 cm^{-1} OH, 1580-1550 cm^{-1} C=N, 1460 cm^{-1} núcleo aromático, 1270-1270 cm^{-1} C-N, 741 cm^{-1} C=C aromático.

Absorción UV-Vis (Reflectancia difusa): 614, 487, 443, 432, 390, 360, 341, 303, 288, 264, 251 y 211 nm.

Emisión UV-Vis (Reflectancia difusa): 834, 824, 806, 767, 729, 710, 683, 669, 642, 616, 567, 561, 548, 523, 526, 489,

482, 466, 449, 440, 421, 417 y 407 nm.

Capítulo 5. Análisis y discusión de resultados

En esta sección se discutirá la metodología usada para la obtención de los diversos compuestos, así como los resultados obtenidos.

5.1-Resultados del ligante (3) N,N-Bis (1,2-fenilen)-bis(3-hidroxi-salisilen-diimina)

La síntesis del ligante se realizó mediante la condensación 2:1 del 2,3-dihidroxibenzaldehído con la *o*-fenilendiamina en cloroformo a reflujo con una trampa Dean-Stark. La trampa Dean-Stark ayuda a retirar las moléculas de agua formadas en el medio de reacción aumentando de esta forma la proporción del producto de interés. El producto formado puede ser de color rojo o naranja, lo cual se atribuye a la existencia de isómeros geométricos^{24,25} o polimorfos²⁶ indistinguibles por ¹H-RMN.

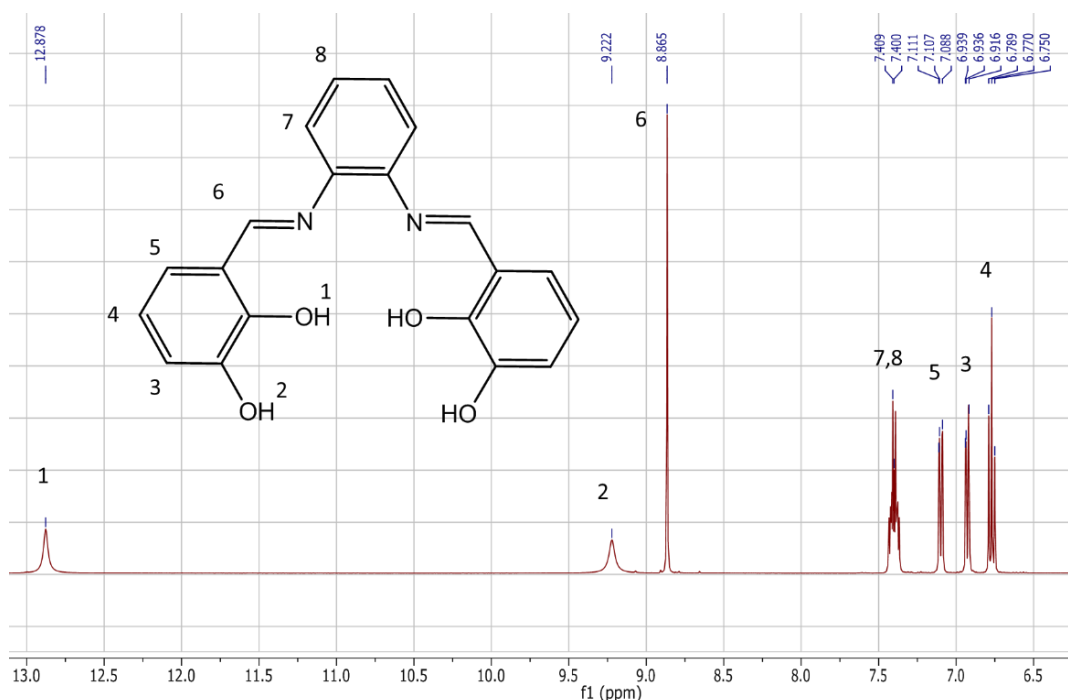


Figura 5.1: ¹H-RMN del ligante 3.

En la figura 5.1 se observan las señales esperadas para el ligante **3**, observando dos singuletes correspondientes a los alcoholes ubicadas en 12.87 ppm y 9.22 ppm, un singulete ubicados en 8.86 ppm correspondiente al hidrógeno imínico, un multiplete en 7.41 ppm para los hidrógenos ubicados en las posiciones siete y ocho, un doblete ubicado en 7.09 ppm, debido a los hidrógenos en las posiciones cinco, un doblete en 6.92 ppm perteneciente a los hidrógenos en la posición tres y un triplete en 6.77 ppm asignado a los hidrógenos ubicados en posición cuatro.

Ambos compuestos son indistinguibles por $^1\text{H-RMN}$, pero lo son mediante IR, en la siguiente figura se muestran los espectros de IR para los dos compuestos de los colores diferentes del ligante **3**:

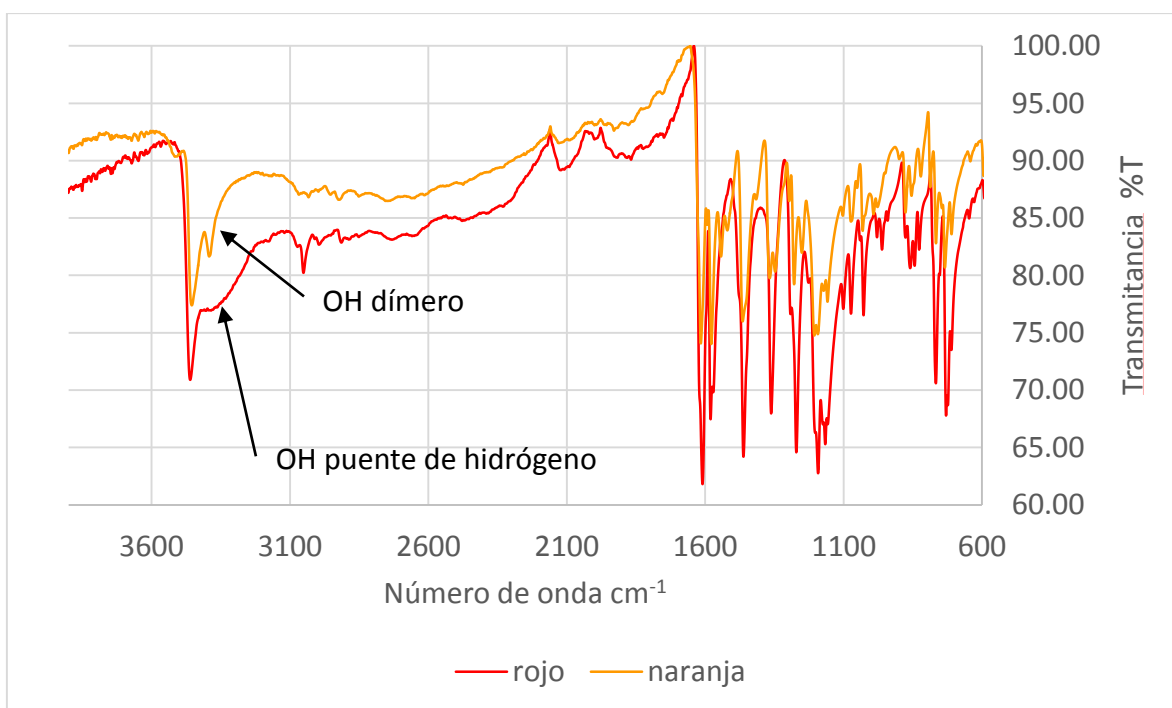


Figura 5.2: Espectros de IR obtenidos para las dos tonalidades del ligante **3**.

Analizando la región de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ destaca una señal fina en 3460 cm^{-1} correspondiente a OH y una señal ancha atribuible a puentes de hidrógeno polimérico para el compuesto rojo y una señal fina en 3390 cm^{-1} atribuida a una interacción de grupos OH del tipo dímero para el compuesto naranja, esta señal suele quedar oculta debido a la interacción polimérica de grupos OH, por lo que la

diferencia de colores observada puede atribuirse a un tipo de polimorfismo. Algunas otras señales representativas son: $1610-1580\text{ cm}^{-1}$ para N=C, 1460 cm^{-1} para núcleo aromático, $1190-1150\text{ cm}^{-1}$ para OH y $770-710\text{ cm}^{-1}$ para C=C aromático.

Para este compuesto, se realizó un experimento de MALDI-TOF donde se observa una señal con una relación masa carga de 347.41 que coincide con la relación masa/carga esperada para el compuesto:

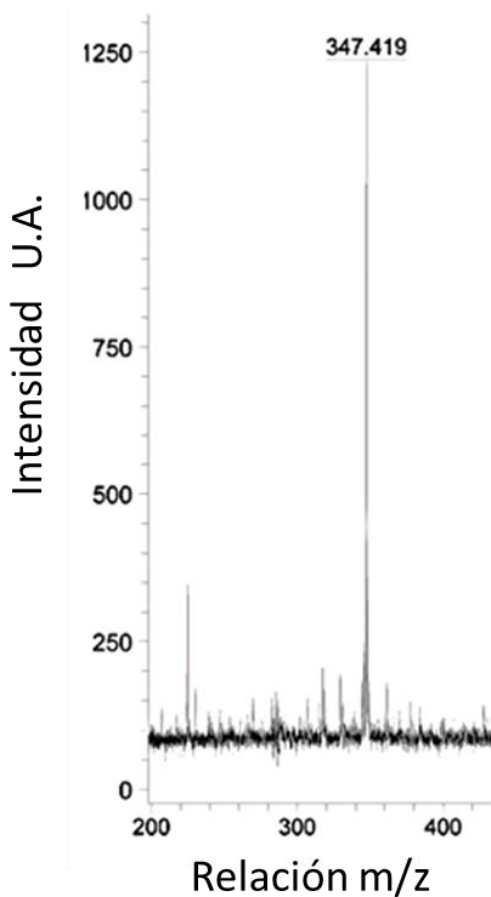


Figura 5.3: Relación masa carga del ligante 3.

De forma complementaria se lograron obtener cristales de calidad adecuada para obtener una difracción de rayos X del ligante **3** naranja, obteniendo una celda cristalina de gran tamaño. Cabe señalar que estos resultados son diferentes a los ya informados en 2006 para el ligante **3** rojo²⁷.

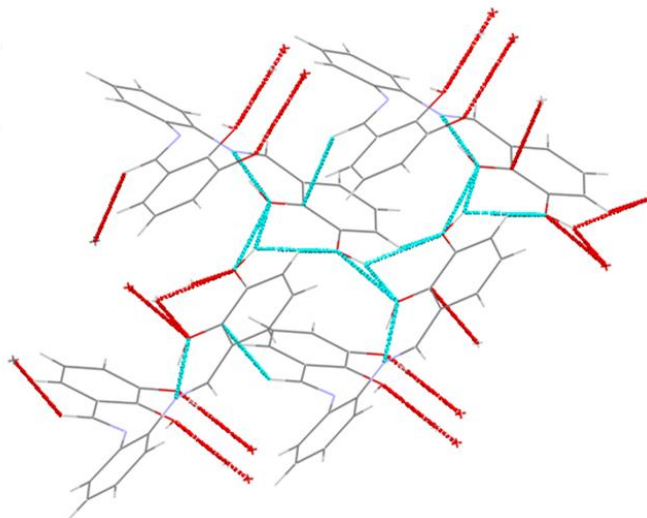


Figura 5.4A: Difracción de rayos X del ligante **3** rojo en cloroformo.

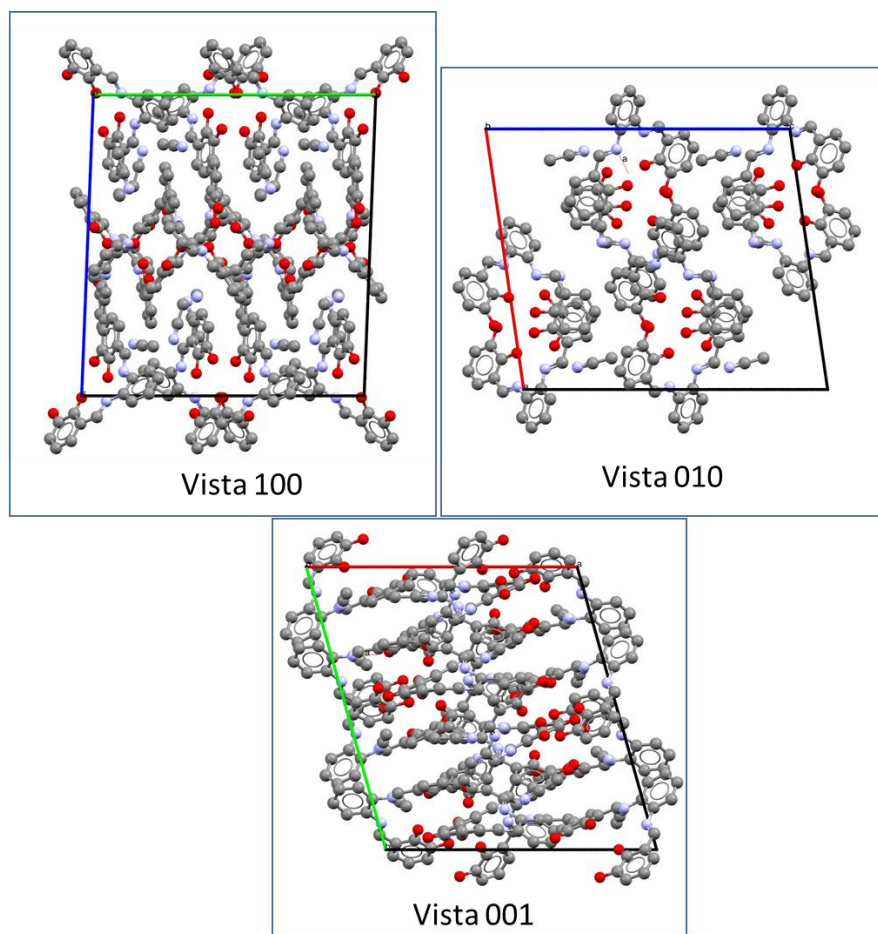


Figura 5.4B: Difracción de rayos X del ligante **3** naranja en acetonitrilo, vista de tres ejes.

La principal diferencia entre ambos tipos de cristales son las moléculas de disolvente atrapadas en la estructura cristalina, en la tabla 5.1 se comparan los datos cristalográficos.

Tabla 5.1: Resultados cristalográficos para ambos tipos de cristales

Cristal ligante rojo ²⁷	Cristal ligante naranja (este trabajo)
Fórmula mínima: C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	Fórmula mínima: C ₄₄ H ₃₈ N ₆ O ₈
M. W. :348.35	M/W: 778.80
Z: 4	Z: 8
Sistema cristalino: Monoclínico	Sistema cristalino: Triclínico
Tamaño del cristal (mm ³): 0.27x0.19x0.08	Tamaño del cristal (mm ³): 0.35x0.25x0.13
Densidad g/cm ³ : 1.392	Densidad g/cm ³ : 1.355
a/Å: 15.475(5)	a/Å:18.854(7)
b/Å: 6.30(5)	b/Å: 20.226(10)
c/Å: 16.796(5)	c/Å: 21.001(7)
α/°: 90.000(5)	α/°: 89.978 (3)
β/°: 96.080(5)	β/°: 82.009 (3)
γ/°: 90.000(5)	γ/°: 74.419(4)
R: 0.0598	R: 0.0474
wR2: 0.1707	wR2: 0.1321
Punto de fusión: 215°C con descomposicion.	Punto de fusión: 163°C

La fórmula mínima del cristal rojo es C₂₀H₁₆N₂O₄ correspondiente a una molécula de ligante, mientras que la fórmula mínima del cristal naranja es C₄₄H₃₈N₆O₈ correspondiente a dos moléculas de ligante y dos de acetonitrilo, también se observa que el cristal rojo presenta una mayor densidad y un punto de fusión más alto que el del cristal naranja, por lo que las interacciones intermoleculares del cristal rojo son más fuertes.

En la figura 5.4C se muestran las interacciones intramoleculares del ligante naranja donde se observan interacciones N---H-O con distancias menores a 2Å. En la figura 5.4D se muestran las interacciones intermoleculares ligante-ligante donde se observan las interacciones O-H---O responsables del acomodo perpendicular de las moléculas.

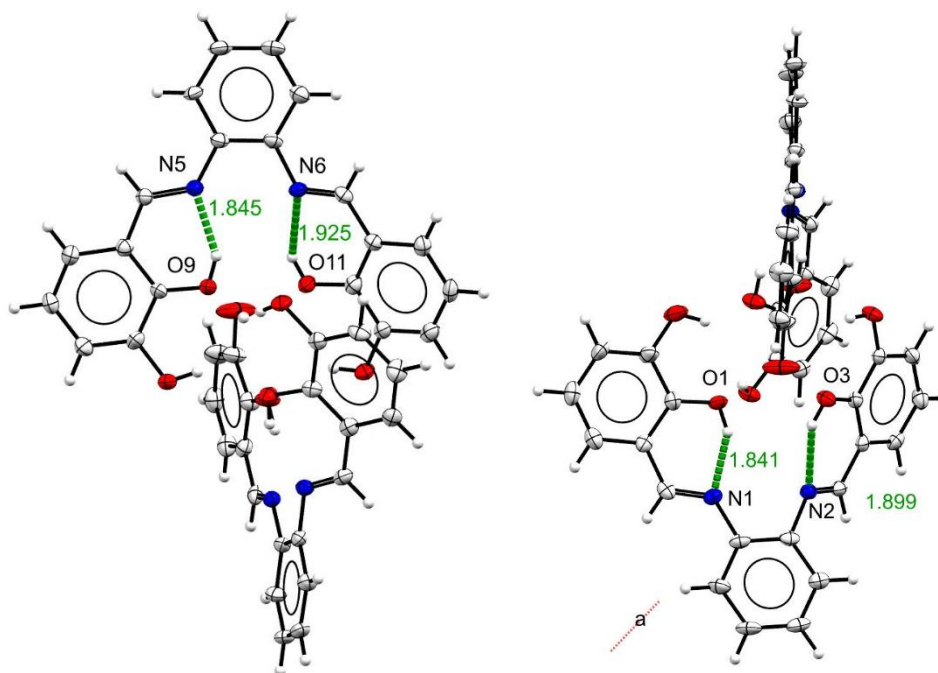


Figura 5.4C: Interacciones intramoleculares del ligante 3.

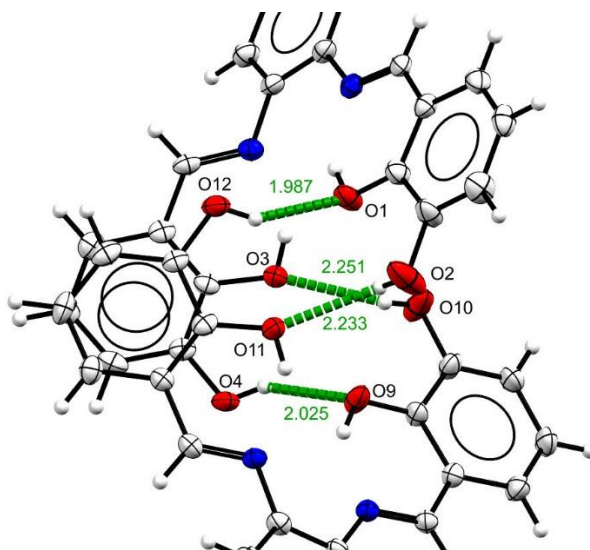


Figura 5.4D: Interacciones intermoleculares.

En la figura 5.4E se muestran las interacciones intermoleculares ligante-disolvente-ligante donde se aprecian interacciones de nube Pi aromático con hidrogeno de acetonitrilo, la distancia del centroide 1 al hidrogeno de disolvente es de 2.523 Å y la distancia del centroide 2 al hidrogeno de disolvente es de 2.785 Å y el ángulo respectivo entre carbón-centroide-hidrogeno es de 96.01° y 87.65° que son ángulos esperados para esta interacción.

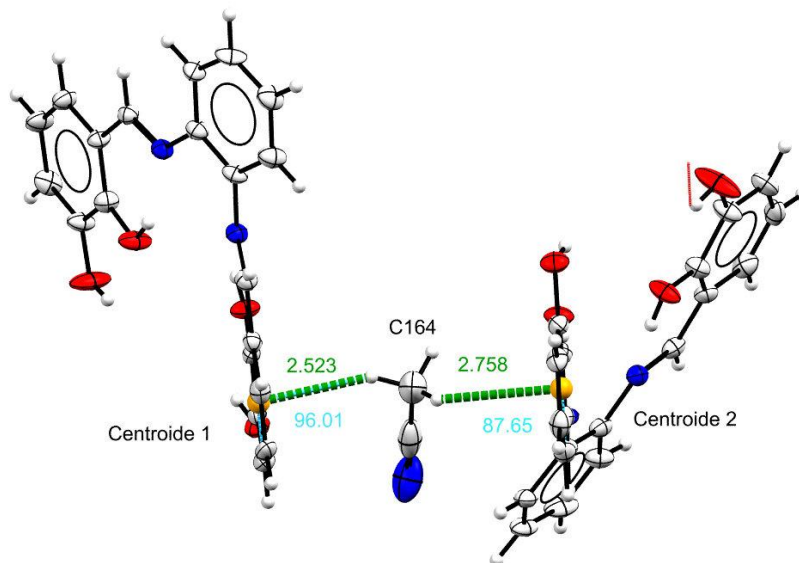


Figura 5.4E: Interacción intermolecular ligante-disolvente-ligante.

Las figuras anteriores muestran que las diferencias entre ambos cristales se deben a la presencia o ausencia de disolvente por lo que el ligante **3** tiene un polimorfismo debido a moléculas de solvatación, este fenómeno se conoce como pseudopolimorfismo o solvatomorfismo^{28,29} y es responsable de las diferencias observadas en color, IR, emisión, punto de fusión y estructura cristalina. En la figura 5.5 se pueden apreciar las diferencias entre ambos polimorfos destacando en color y en emisión al irradiar con luz UV.

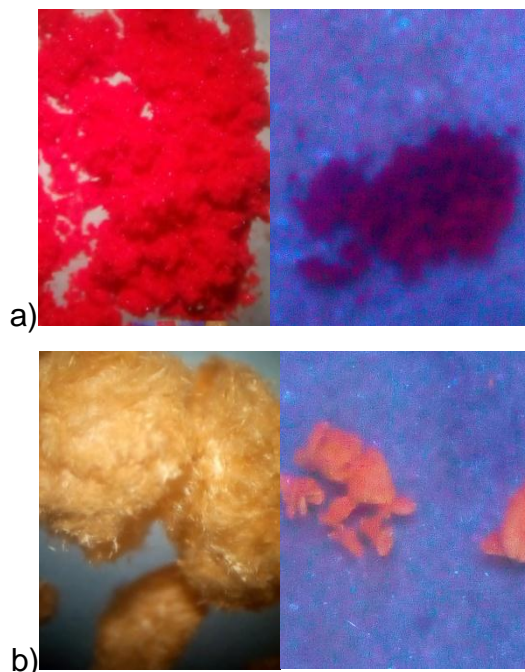


Figura 5.5: Polimorfos del compuesto **3**. a) polimorfo rojo, izquierda sin irradiar con luz UV y derecha irradiado con luz UV. b) polimorfo naranja, izquierda sin irradiar con luz UV y derecha irradiado con luz UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$).

En los espectros de absorción de ambas sustancias (figura 5.6) se puede apreciar que ambos polimorfos absorben principalmente energía de 250 a 640 nm, siendo la principal diferencia una pequeña variación en la intensidad de absorción en las regiones de 250 a 300 nm y de 460 a 640 nm. Por otro lado, en los espectros de emisión (figura 5.7) se aprecia un desplazamiento en la banda de absorción centrada junto con una mayor variación en su intensidad de emisión, el polimorfo naranja presenta una banda de máxima emisión en 586 nm, mientras que el polimorfo rojo presenta una banda de máxima emisión en 624 nm con una intensidad del 11% comparada con la del polimorfo naranja.

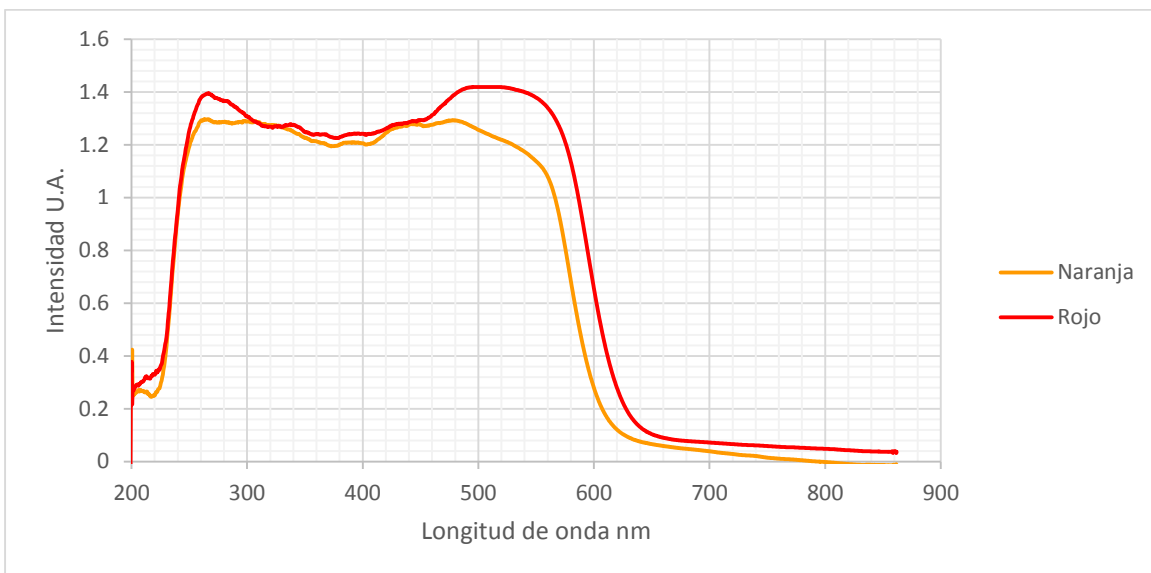


Figura 5.6: Espectros de absorción por reflectancia difusa de ambos polimorfos.

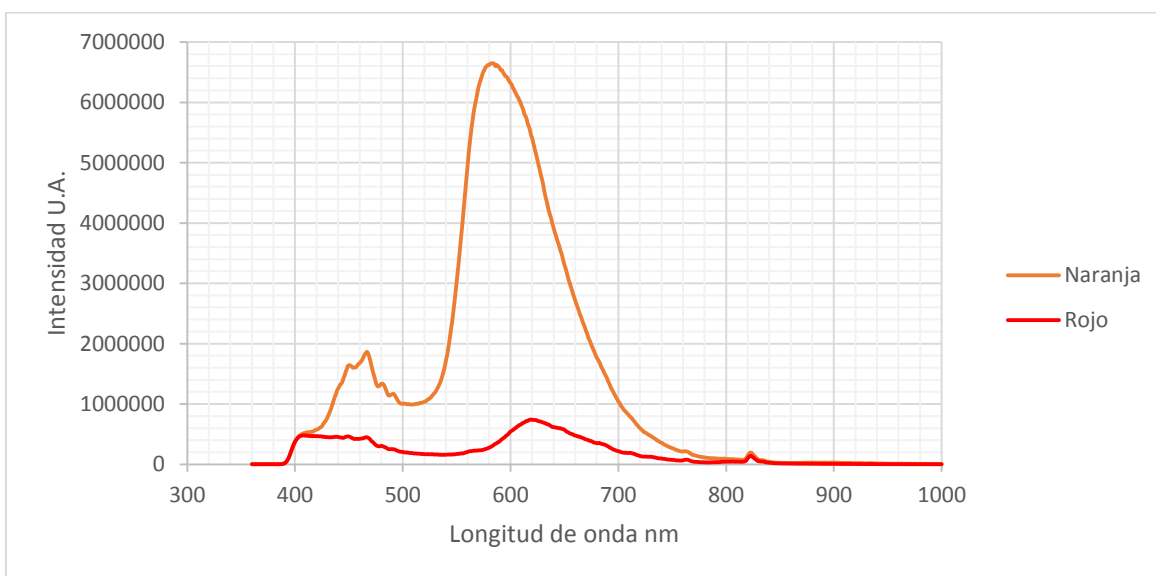


Figura 5.7: Espectros de emisión por reflectancia difusa de ambos polimorfos.

Las diferencias observadas se pueden atribuir a las moléculas de solvatación, en el caso de los espectros de absorción el polimorfo rojo tiene una mayor densidad lo que provoca que la sustancia puede absorber mayor cantidad de fotones, mientras que, en los espectros de emisión, las moléculas de disolvente presentes en el polimorfo naranja disminuyen la pérdida de energía asociada a interacciones intermoleculares ligante ligante, lo que vuelve más eficiente su emisión.

5.2- Resultados compuestos 4

De la reacción entre el ligante **3** y el K_2PtCl_4 se obtuvo una sustancia diferente a la esperada, en la figura 5.8 se muestra el espectro de 1H -RMN de la sustancia obtenida, las señales observadas son: 7.81 ppm (m, 2H, $2H_{4,7}$), 7.66 ppm (d, 1H, $J=8$ Hz, $1H_3$), 7.46 ppm (m, 2H, $2H_{5,6}$), 7.13 ppm (d, 1H, $J=8$ Hz, $1H_7$) y 6.90 ppm (t, 1H, $1H_2$). Se propone que el compuesto obtenido es un bencimidazol coordinado a Pt^{II} por no observar las señales de hidrógenos imínicos esperados para un Salfeno, esta propuesta se apoya en el análisis elemental (tabla 5.2) y en IR (figura 5.9), a esta sustancia se le asignó el número **4'**.

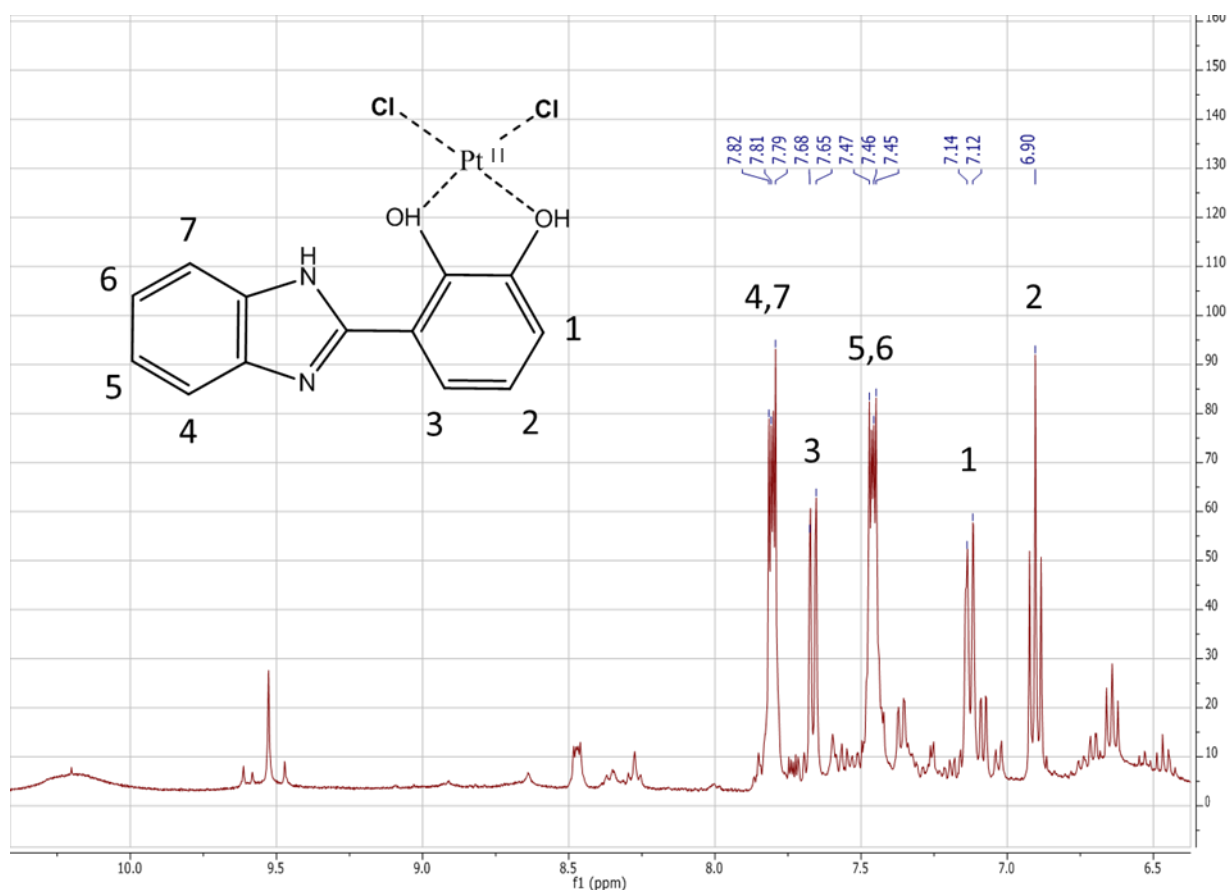


Figura 5.8: 1H -RMN compuestos **4'**.

Tabla 5.2: Análisis elemental para el compuesto 4'.

Análisis elemental experimental y calculado para los posibles productos		
Experimental	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ PtCl ₂]•CHCl ₃ + 2KCl	Calculado para Salfeno [C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ Pt]Cl ₂ •CHCl ₃ + 2KCl
C; 19.61 %	C; 20.47 %	C; 28.57 %
H; 1.38 %	H; 1.37 %	H; 1.94 %
N; 3.57 %	N; 3.18 %	N; 3.17 %

En la tabla 5.2 se proponen dos posibles productos de reacción y se compara el análisis elemental calculado con el obtenido experimentalmente, aunque los valores de hidrogeno y nitrógeno son relativamente cercanos entre sí, el valor calculado para el carbono en el Salfeno está muy distante del valor experimental, por lo que nuevamente se descarta el Salfeno.

El espectro de IR (figura 5.9) muestra las siguientes señales: 3540 cm⁻¹ para OH, 3460 cm⁻¹ para a N-H, 3190 cm⁻¹ y 3160 cm⁻¹ para C-H, 1630 cm⁻¹ y 1610 cm⁻¹ para CH=CH, 1550 cm⁻¹ para núcleo aromático, 1240 cm⁻¹ para C-O, 1160 cm⁻¹ N-C y 768-741cm⁻¹ N-H.

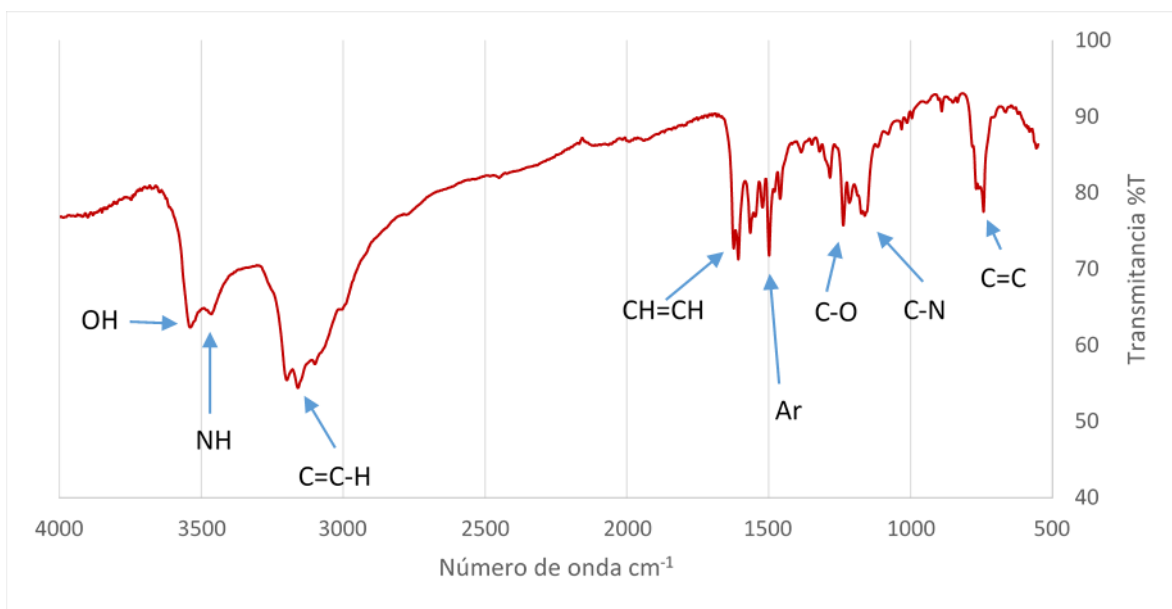
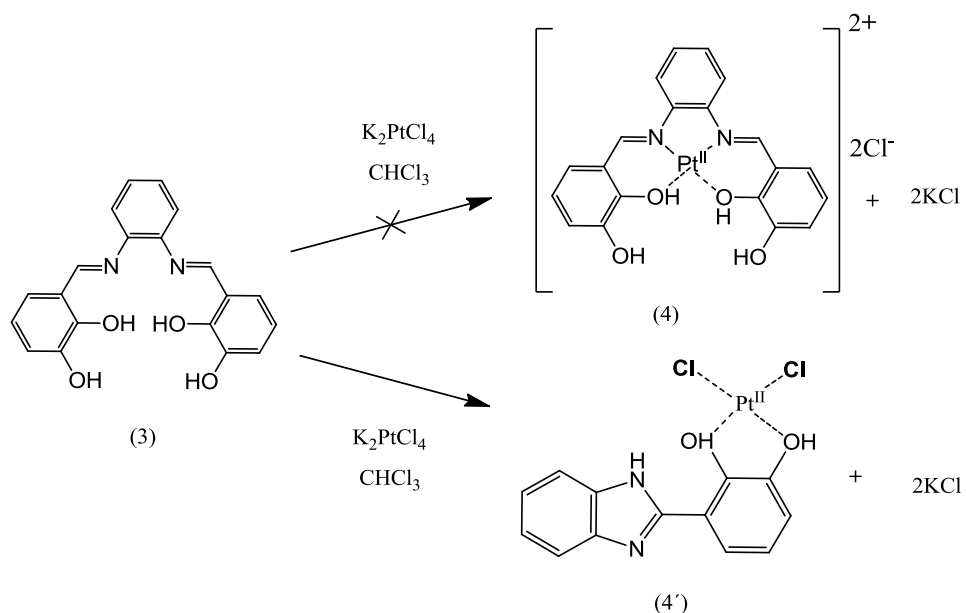


Figura 5.9: Espectro de IR para el compuesto 4'.

El espectro de IR muestra señales de amina que tampoco se observarían en un Salfeno, con todos estos datos se propone la siguiente reacción entre el ligante **3** y la sal K_2PtCl_4 (esquema 5.1).



Esquema 5.1: Producto de reacción correcto entre el acoplamiento de compuesto **3** con la sal K_2PtCl_4 .

La formación del bencimidazol se puede atribuir a la reacción reversible que las iminas pueden experimentar en presencia de agua (asociada a la sal de platino), formando aldehídos y aminas³ aunque los bencimidazoles se suelen preparar mediante la condensación de *o*-fenilendiamina con algún ácido orgánico³⁰, también es posible obtenerlos empleando aldehídos³¹ y metales como Cu³², Zn³³, Ni³⁴ o La³⁵ en presencia de aminas aromáticas.

En la figura 5.10 se muestran los espectros de absorción y emisión del compuesto 4' mostrando una banda centrada en 288 nm para la absorción y bandas de emisión en: 820, 811, 791, 731, 711, 689, 647, 611, 559, 489, 478, 469, 446, 434, 421, 416 y 411 nm, siendo la de 416 nm la de mayor intensidad, por lo que su desplazamiento de Stokes es de 128 nm.

Se puede apreciar también un traslape en el espectro de absorción y emisión desde 387 nm a 861 nm, este fenómeno se conoce como transmisión de energía resonante de Förster (FRET) y permite la transferencia de energía de un cromóforo donador a cromóforo aceptor en una misma molécula, mientras mayor sea el traslape entre los espectros de absorción y emisión más eficiente es el fenómeno de transferencia de energía³⁶, en este caso existe un traslape de 474 nm.

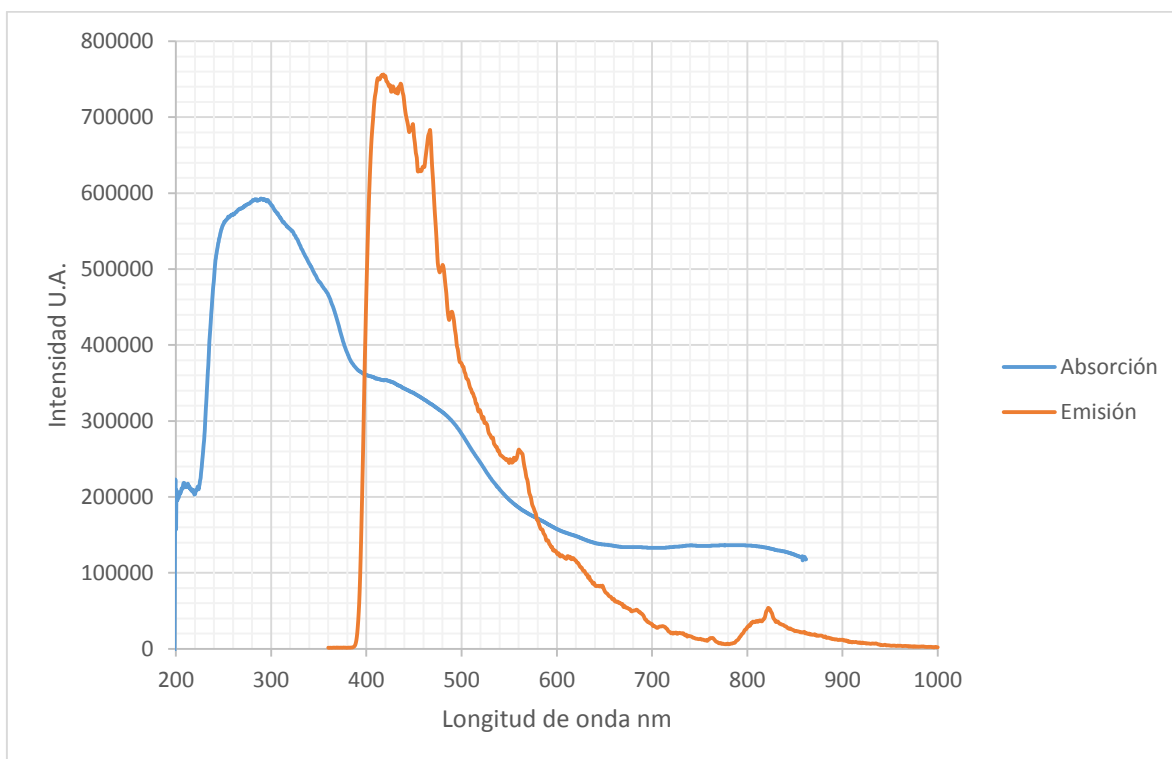


Figura 5.10: Espectros de absorción y emisión del compuesto **4'** por reflectancia difusa.

5.3-Resultados compuesto 5

De la reacción entre el compuesto **3** y el tricloruro de rutenio en acetonitrilo se identificaron dos compuestos **5** y **5'**, siendo **5** el compuesto esperado y cuya presencia se confirmó mediante $^1\text{H-RMN}$, análisis elemental y MALDI-TOF, a continuación, se muestran los resultados obtenidos para análisis elemental.

Tabla 5.3: Análisis elemental compuestos **5**.

Compuesto 5		
Experimental	Calculado para Salfen Ru^{II} [C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ RuCl ₂]•3MeCN	Calculado para Salfen Ru^{III} [C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ RuCl ₂]Cl•3MeCN
C; 47.10 %	C; 46.00 %	C; 43.22 %
H; 3.93 %	H; 3.71 %	H; 2.90 %
N; 10.25 %	N; 10.32 %	N; 5.04 %

En la tabla 5.3 se propone un compuesto con Ru^{II} y otro con Ru^{III}, se puede apreciar que los resultados experimentales son más cercanos a la propuesta de Ru^{II}, para corroborar la fórmula propuesta del compuesto **5**, se realizó MALDI-TOF y medición de susceptibilidad magnética, la figura 5.11 muestra el experimento de MALDI-TOF observando una relación de masa/carga (m/z) pertenecientes a los isótopos: Cl³⁵, Cl³⁷, y Ru⁹⁶, Ru⁹⁸, Ru⁹⁹, Ru¹⁰⁰, Ru¹⁰¹, Ru¹⁰², Ru¹⁰⁴ del aducto ([C₂₀H₁₆N₂O₄RuCl₂]+K⁺):

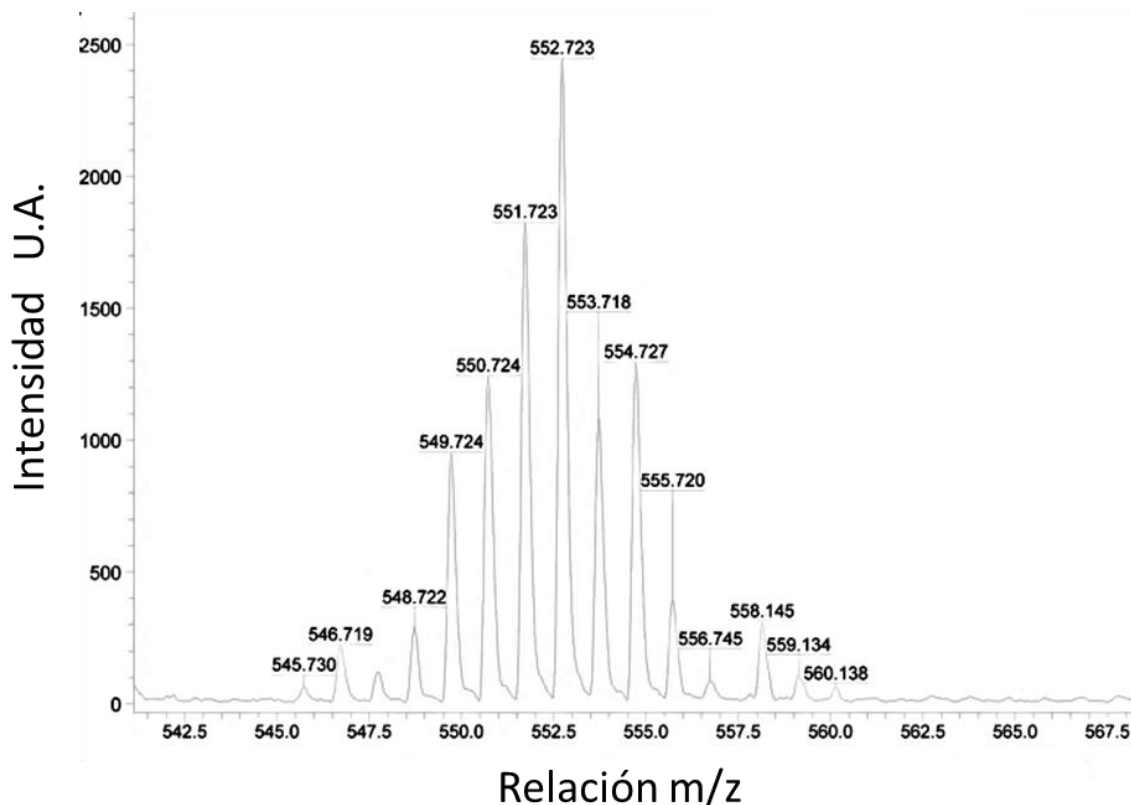


Figura 5.11: m/z para el complejo de rutenio, obtenido por MALDI-TOF.

El valor del momento magnético efectivo fue:

$$\mu_{\text{eff}} = 0 \text{ Magnetones de Bohr}$$

Lo que demuestra que el compuesto es diamagnético y no tiene electrones desapareados, por lo que el rutenio presente en el compuesto es Ru^{II} y no Ru^{III}.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para el compuesto **5'** (compuesto minoritario).

Tabla 5.4: Análisis elemental compuesto 5'.

Compuesto 5'	
Experimental	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ RuCl ₂]•3MeCN•2H ₂ O
C; 40.10%	C; 40.98%
H; 4.37%	H; 3.44%
N; 12.64%	N; 12.58%

Se propone que 5', presente en el filtrado, es un bencimidazol coordinado a rutenio por lo que se plantea la siguiente estructura:

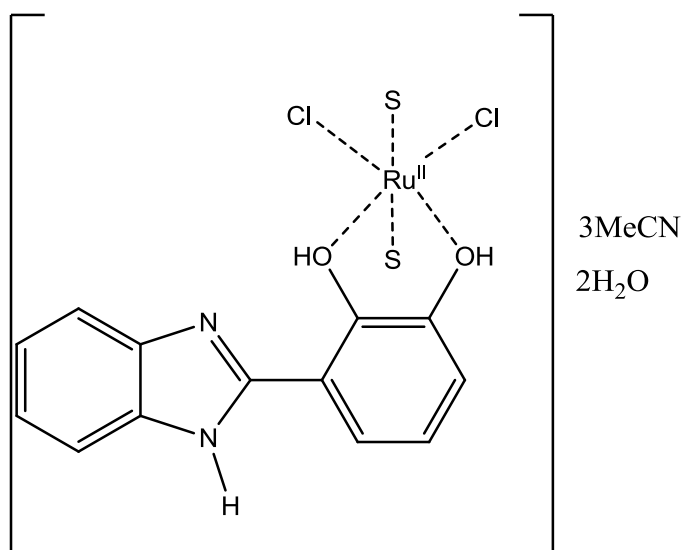


Figura 5.12: Estructura propuesta para el compuesto 5', donde S puede ser acetonitrilo o agua.

A continuación se muestra el espectro de ^1H -RMN de compuesto **5**.

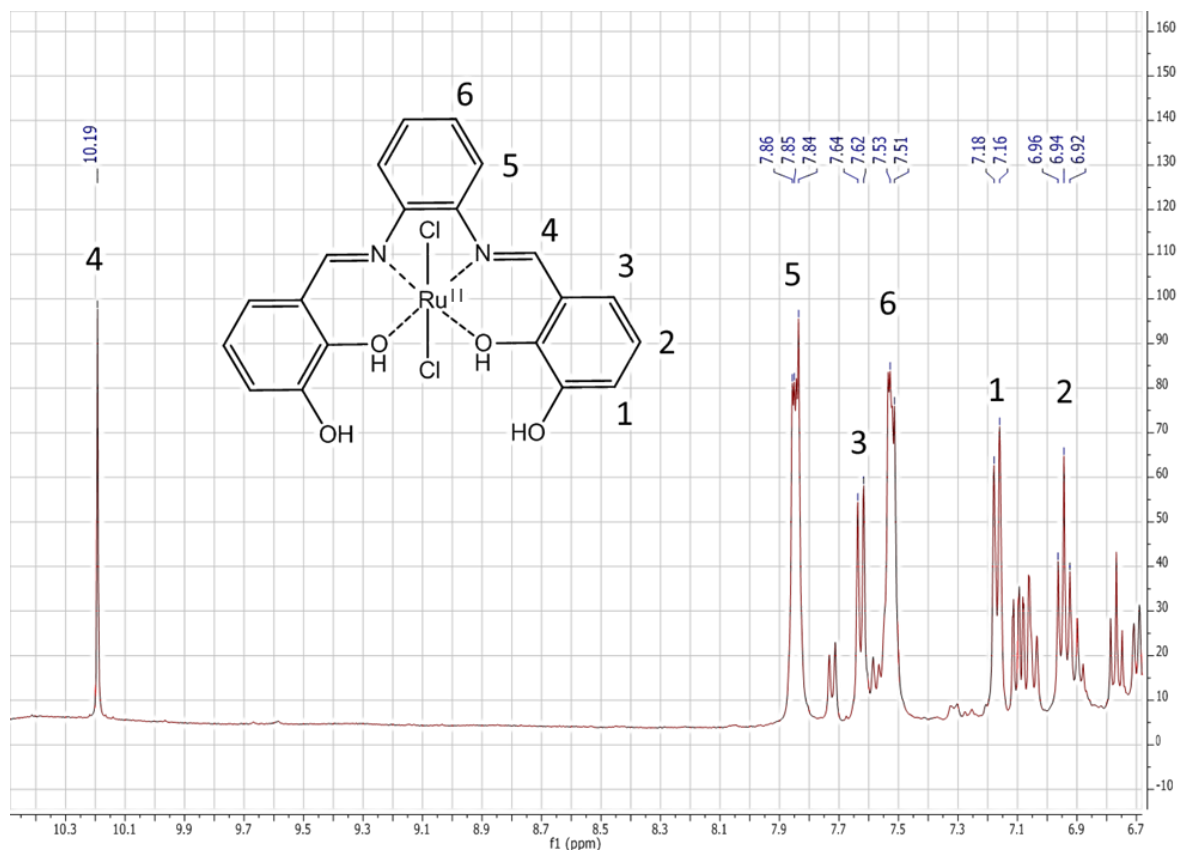
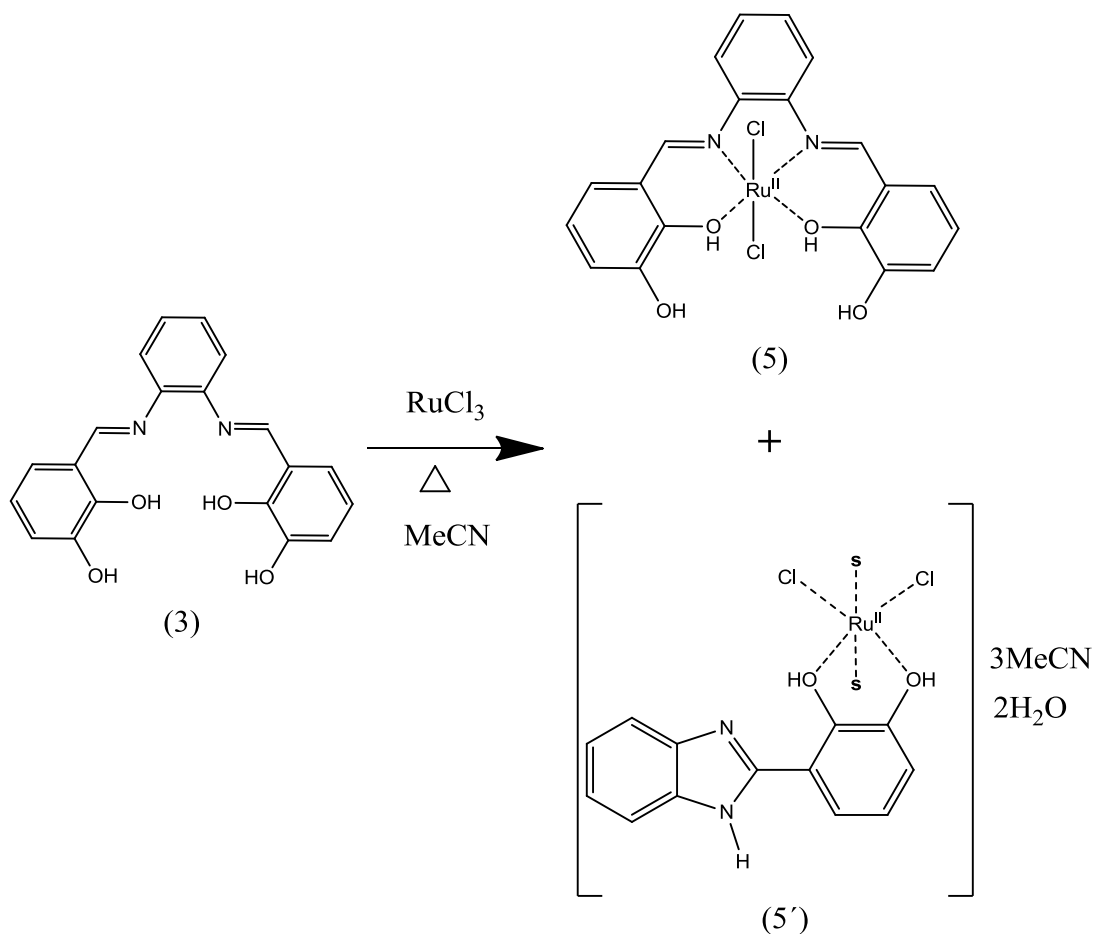


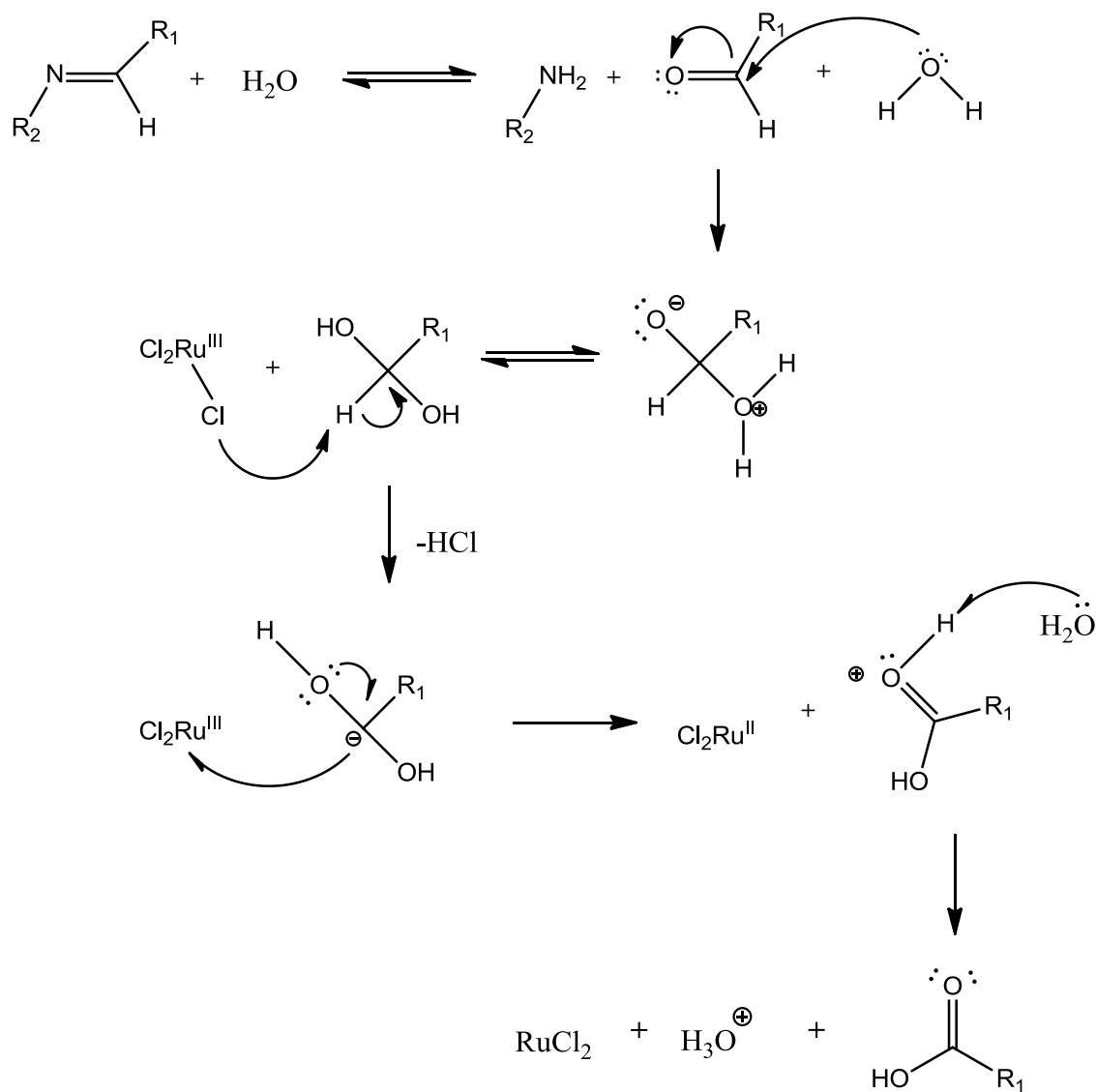
Figura 5.13: Espectro de ^1H -RMN del compuesto de rutenio.

Se observa una señal en 10.19 ppm correspondiente a los hidrógenos imínicos marcados con el número 4, dos multipletes ubicados respectivamente en 7.85 ppm y 7.53 ppm correspondiente a los hidrógenos marcados como 5 y 6, dos dobletes en 7.62 ppm y 7.16 ppm para los hidrógenos marcados como 3 y 1, un triplete en 6.94 ppm para los hidrógenos en 2, las señales adicionales se atribuyen a vestigiales de ligante sin reaccionar y al compuesto **5'**; con estos resultados se replantea la reacción para la síntesis del complejo de rutenio:



Esquema 5.2: Esquema reacción corregido para la síntesis del complejo de rutenio, el compuesto **5** es el mayoritario.

El cambio en el estado de oxidación del rutenio puede explicarse mediante una reacción similar a la ocurrida en la prueba de Tollens para oxidar aldehídos, en la cual un complejo de plata reacciona con un aldehído formando plata metálica y un ácido carboxílico³⁷. En el esquema 5.3 se propone la reacción por la cual el Ru^{III} es reducido a Ru^{II}, donde un carbanión cede su electrón a la especie metálica provocando su reducción.



Esquema 5.3: Mecanismo propuesto para la reducción del rutenio.

Analizando el espectro de IR del compuesto **5** (figura 5.14) se pueden identificar las siguientes bandas: banda ancha de 3600-3050 cm^{-1} para OH con puentes de hidrógeno, 1620 cm^{-1} para CH=CH, 1560 cm^{-1} para N=C, 1480 cm^{-1} para núcleo aromático, 1240 cm^{-1} para C-O, 1210 cm^{-1} para C-N y 728 cm^{-1} C=C aromático.

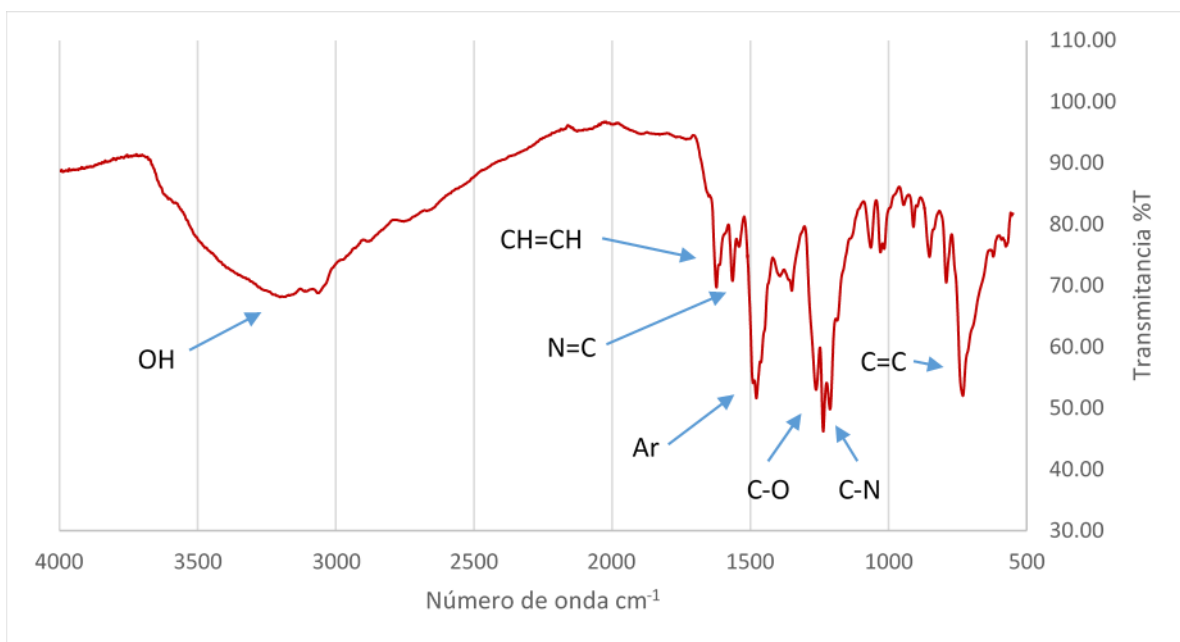


Figura 5.14: Espectro de infrarrojo del compuesto **5**.

En la figura 5.15 se muestran los espectros normalizados de absorción y emisión en estado sólido del compuesto **5**, observando una banda centrada en 282 nm para la absorción y una banda en 430 nm para la emisión por lo que su desplazamiento de Stokes es de 148 nm, algunas de las bandas de emisión observadas son: 821, 805, 761, 731, 714, 685, 647, 616, 560, 489, 482, 464, 450, 440, 423 y 411 nm. Este compuesto también presenta un FRET desde 388 nm a 860nm por lo que el traslape de sus espectros de absorción y emisión es de 472nm, comparando el FRET del compuesto **4** y **5** la eficiencia de transferencia energética es mayor en el compuesto **4** por dos nanómetros.

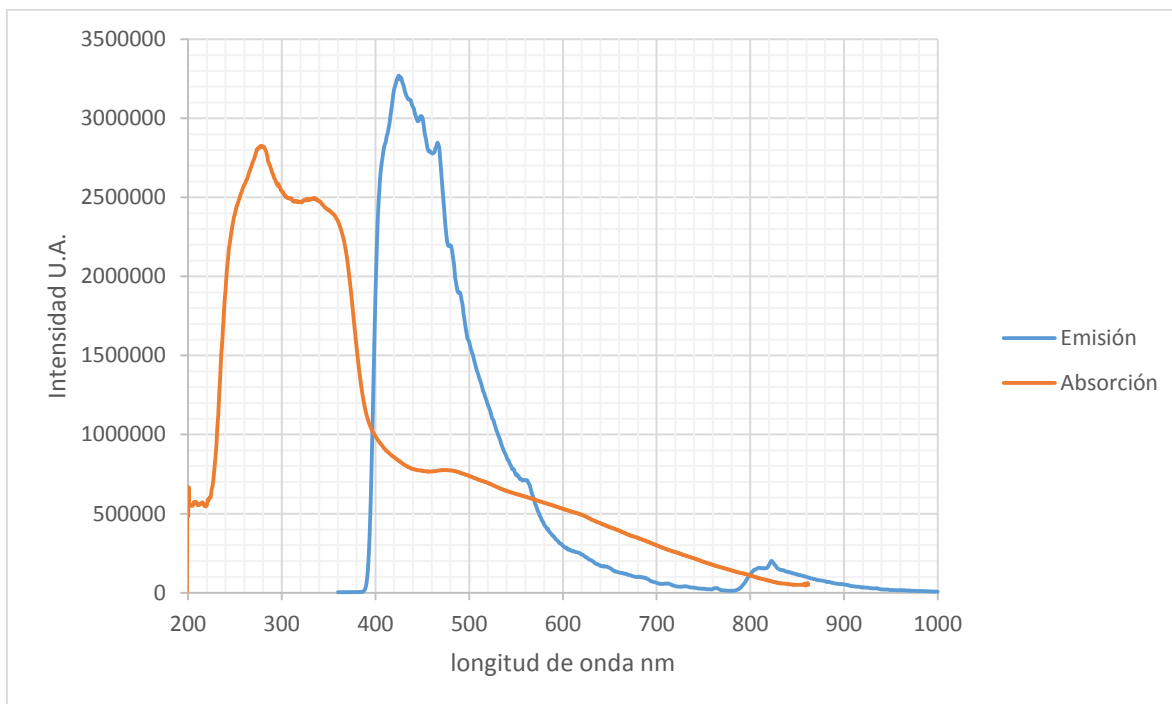


Figura 5.15: Espectros de absorción y emisión del compuesto **5** por reflectancia difusa.

5.4-Resultados complejos *f* (compuestos 6 a 10)

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos de análisis elemental, espectroscopia IR y absorción emisión en sólido de todos los complejos *f*. En la tabla 5.5 se comparan los resultados experimentales de análisis elemental con resultados calculados para los dos posibles productos de la reacción, en negritas se encuentran los resultados calculados más cercanos a los experimentales.

Tabla 5.5: Análisis elemental para complejos *f*.

Compuesto 6		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Nd]•2MeCN	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Nd]•2MeCN
C; 37.00 %	C; 37.00 %	C; 31.97 %
H; 2.23 %	H; 2.85 %	H; 2.53 %
N; 10.02 %	N; 12.59 %	N; 15.35 %

Compuesto 7		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Eu]•3H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Eu]•3H ₂ O
C; 31.13%	C; 32.44%	C; 25.25 %
H; 2.02%	H; 3.00%	H; 2.61 %
N; 9.29%	N; 9.46%	N; 11.33 %
Compuesto 8		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Gd]•4H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Gd]•4H ₂ O
C; 30.86 %	C; 31.45 %	C, 24.34 %
H; 2.42 %	H; 3.13 %	H; 8.83 %
N; 9.09 %	N; 9.17 %	N; 10.92 %
Compuesto 9		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Tb]•5H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Tb]•5H ₂ O
C; 29.38 %	C; 30.66 %	C; 26.61 %
H; 2.75 %	H; 3.35 %	H; 3.05 %
N; 9.05 %	N; 8.94 %	N; 10.59 %
Compuesto 10		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Dy]•3MeCN	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Dy]•3MeCN
C; 39.05 %	C; 38.08 %	C; 32.70 %
H; 2.62 %	H; 3.07 %	H; 2.74 %
N; 12.79 %	N; 13.66 %	N; 16.06 %

De la comparación entre los resultados calculados para los complejos Salfen y bencimidazoles se concluye que todos los productos obtenidos corresponden a los productos Salfen esperados, esta propuesta se apoya en los espectros de IR obtenidos. La figura 5.16 muestra los espectros de IR de todos los complejos *f* sintetizados, no se observan señal para N-H.

Las señales representativas para estos complejos son: señal ancha 3460 a 3200 cm^{-1} para OH con puente de hidrógeno, 3060 cm^{-1} para C-H, 1610-1580 cm^{-1} para C=N, 1460 cm^{-1} para núcleo aromático, 1260 cm^{-1} para C-O, 1250 cm^{-1} para N-C y $\approx 750 \text{ cm}^{-1}$ para C=C aromático.

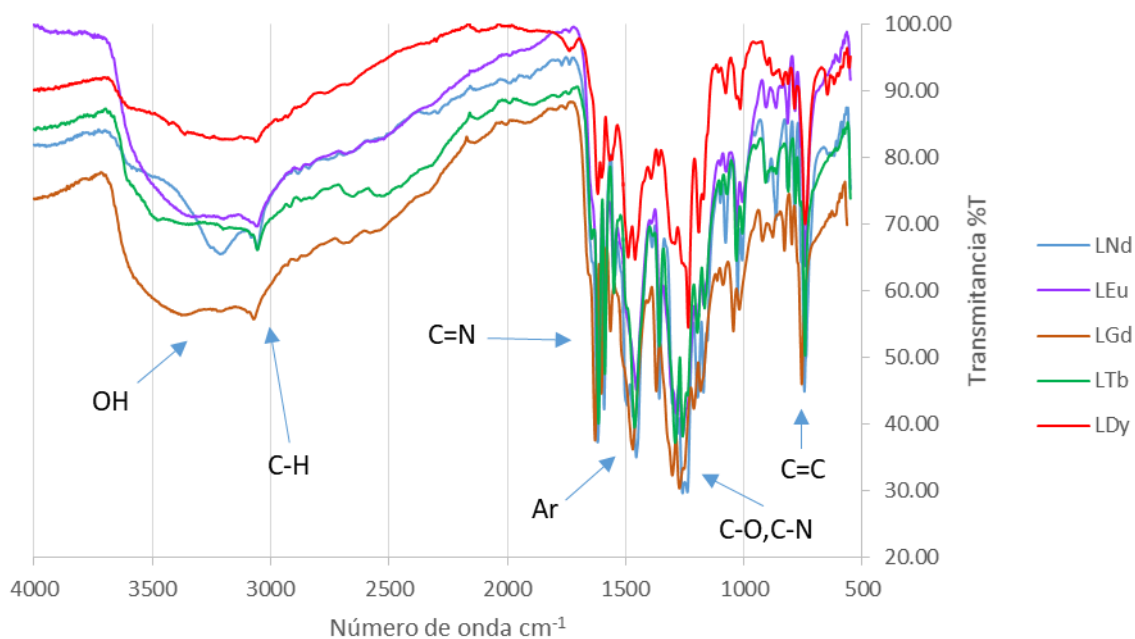


Figura 5.16: IR de los complejos *f*.

A continuación, se muestran todos los espectros de absorción y emisión obtenidos para los complejos *f*.

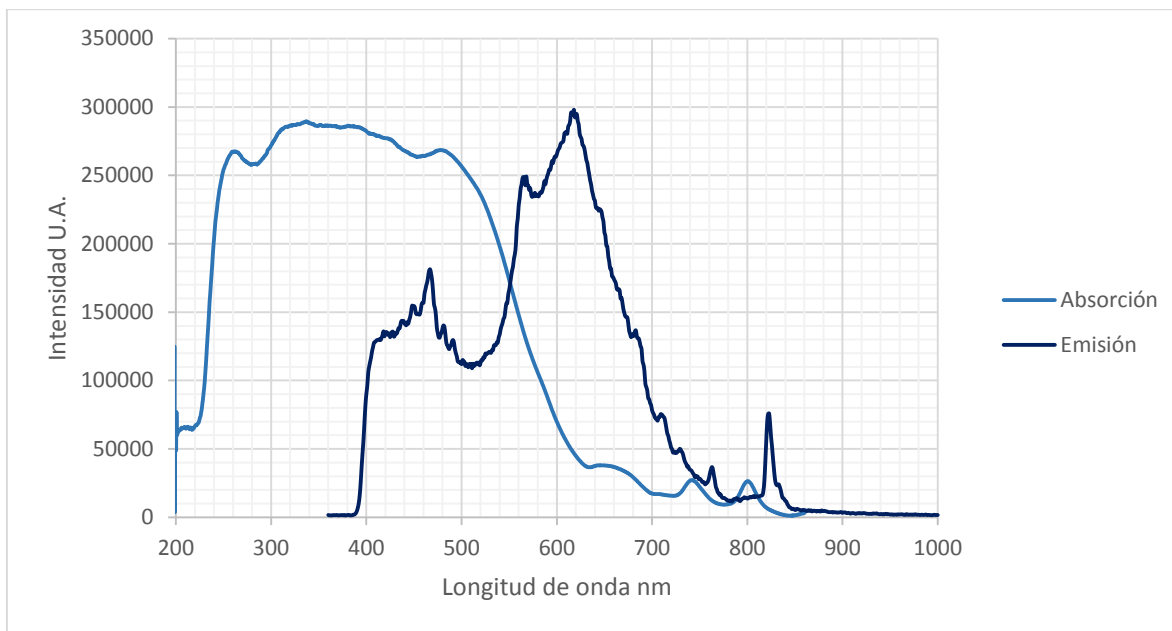


Figura 5.17: Espectro de absorción y emisión del compuesto **6** (Nd).

En la figura 5.17 se observa que el complejo de Nd presenta una banda de absorción centrada en 335 nm y algunas de las transiciones observadas en emisión son: 832, 821, 761, 727, 707, 682, 646, 617, 566, 489, 482, 465, 452, 436, 416 y 407 nm, siendo la señal de 417 nm la de mayor intensidad. El FRET observado en este espectro va desde 389 nm hasta 864 nm por lo que el traslape de espectros es de 475 nm, por último, el desplazamiento de Stokes es de 262 nm.

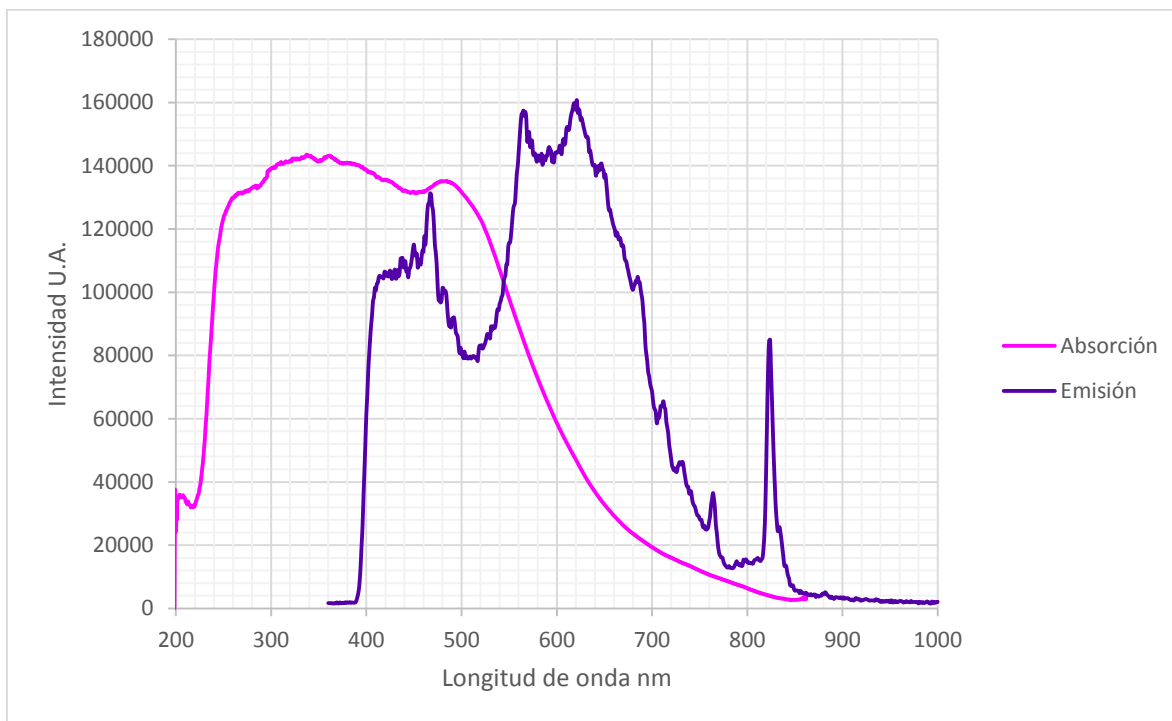


Figura 5.18: Espectro de absorción y emisión del compuesto 7 (Eu).

La figura 5.18 muestra un fenómeno FRET para el complejo de Eu desde 389 nm a 864 nm, por lo que el traslape de espectros es de 475 nm. El espectro de absorción muestra una banda centrada en 359 nm. Algunas transiciones observadas en emisión son: 832, 823, 763, 727, 709, 682, 646, 618, 591, 563, 492, 482, 466, 448, 437, 416 y 410 nm siendo la que se observa en 618 nm la de mayor intensidad, por lo que el desplazamiento de Stokes es de 259 nm.

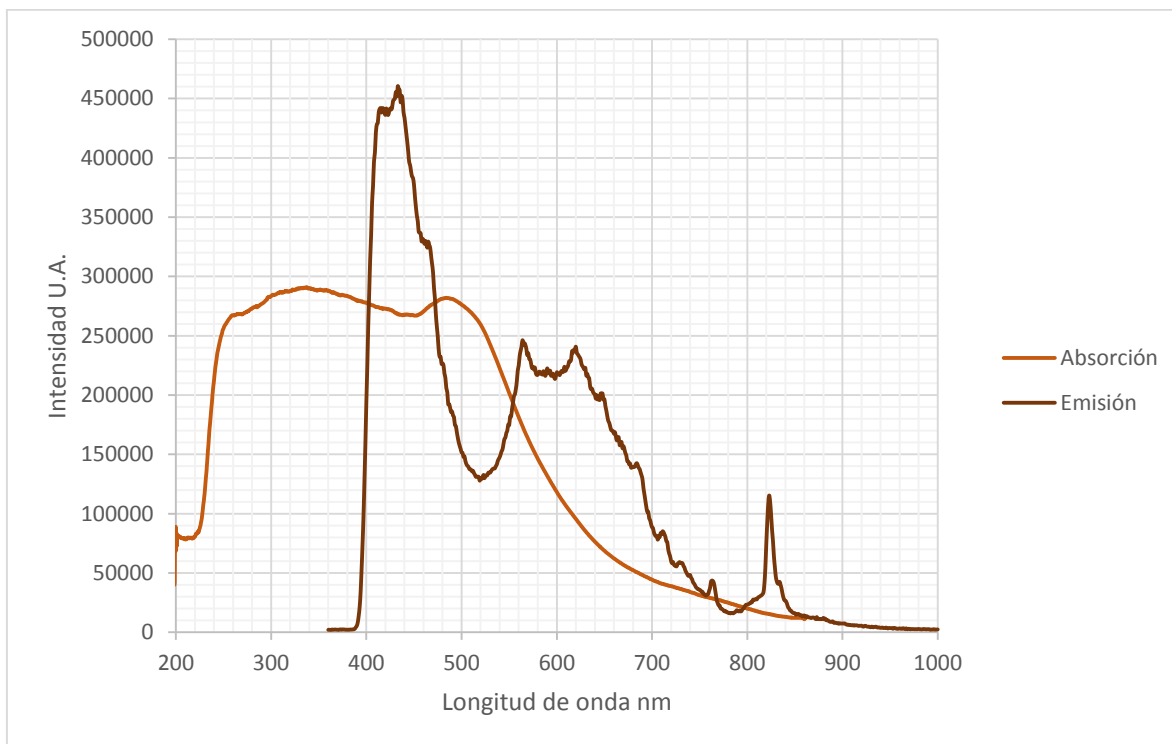


Figura 5.19: Espectro de absorción y emisión del compuesto **8** (Gd).

En la figura 5.19 el complejo de Gd presenta un fenómeno FRET de 390 nm a 864 nm por lo que el traslape de espectros es de 474 nm. Las bandas centradas de absorción y emisión aparecen respectivamente en 335 nm y 434 nm por lo que su desplazamiento de Stokes es de 99 nm. Algunas de las transiciones observadas en emisión son: 832, 822, 766, 730, 710, 682, 646, 619, 597, 563, 463, 448, 434, 413 y 412 nm.

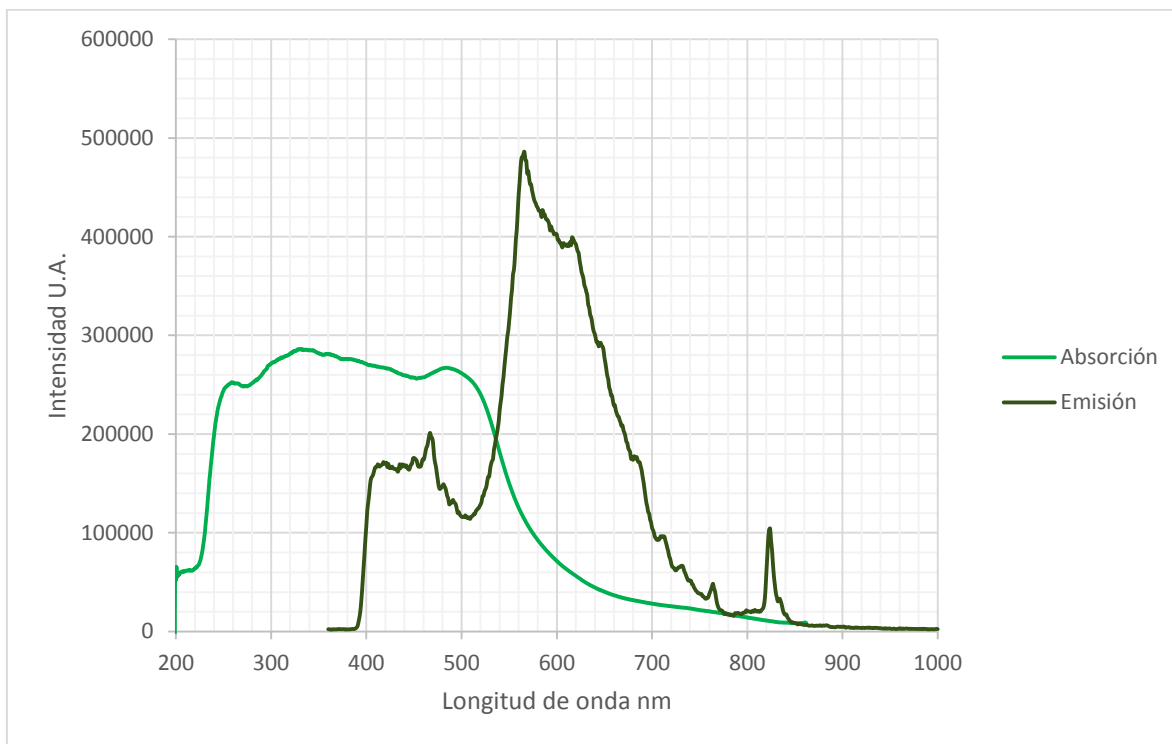


Figura 5.20: Espectro de absorción y emisión del compuesto **9** (Tb).

La figura 5.20 muestra una banda de absorción centrada en 328 nm y una banda de máxima emisión en 564 nm para el complejo de Tb, el desplazamiento de Stokes es de 236 nm y el FRET de este compuesto va de 387 nm a 864 nm por lo que su traslape de espectros es de 479 nm. Las transiciones observadas en emisión son: 834, 823, 762, 729, 709, 682, 644, 615, 583, 564, 491, 479, 465, 449, 443, 417 y 412 nm.

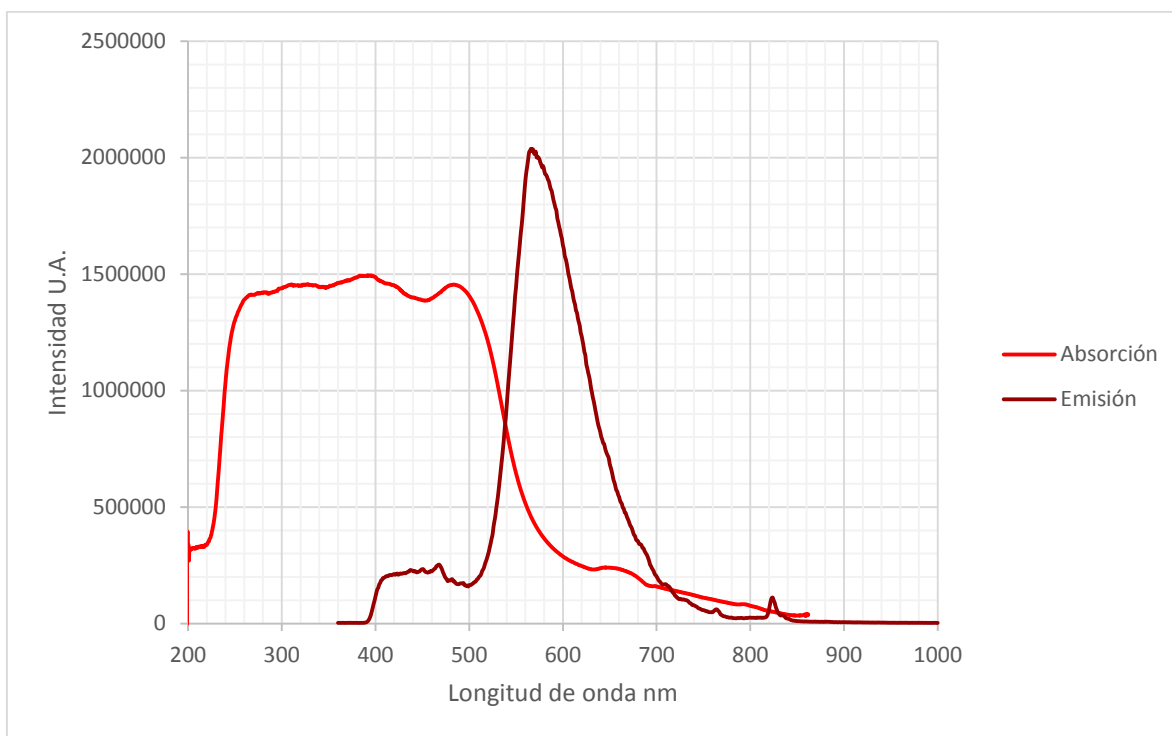


Figura 5.21: Espectro de absorción y emisión del compuesto **10** (Dy).

En la figura 5.21 se observa que el complejo de Dy presenta un fenómeno FRET de 393 nm a 864 nm por lo que su traslape de espectros es de 451 nm. La banda de absorción centrada se encuentra en 391 nm y la banda de máxima emisión en 417 nm por lo que su desplazamiento de Stokes es de 173 nm, algunas de las transiciones observadas en el espectro de emisión son: 832, 826, 761, 729, 709, 690, 644, 564, 564, 490, 479, 466, 448, 445 y 404 nm.

Todos los complejos *f* sintetizados presentan un traslape de FRET muy cercano entre ellos siendo el complejo de Dy (**10**) el que presenta el menor traslape con 471 nm y el complejo de Tb (**9**) el de mayor traslape con 477 nm, mientras que el desplazamiento de Stokes parece disminuir al aumentar el número atómico del lantánido.

5.5-Resultados complejos *d-f*

5.5.1-Resultados Ru-*f* (compuestos 11 a 15)

La tabla 5.6 se muestra los resultados de análisis elemental obtenido para cada una de las reacciones y se comparan con los posibles productos Salfen y bencimidazoles, en negritas se muestran los análisis calculados que mejor ajustan para los resultados experimentales:

Tabla 5.6: Análisis elemental para los complejos híbridos de rutenio.

Compuesto 11		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuNd]• 3MeCN	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuNd]• 3MeCN
C; 24.99 %	C; 38.95 %	C; 25.71 %
H; 2.62 %	C; 3.14 %	H; 2.61 %
N; 13.19 %	C; 13.98 %	N; 12.62 %
Compuesto 12		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuEu]• 2MeCN•2H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuEu]• 2MeCN•2H ₂ O
C; 26.80 %	C; 27.97 %	C; 29.92 %
H; 2.38 %	H; 3.13 %	H; 2.95 %
N; 10.26 %	N; 9.51 %	N; 14.37 %
Compuesto 13		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuGd]• 2MeCN•2H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuGd]• 2MeCN•2H ₂ O
C; 30.52 %	C; 29.38 %	C; 29.69 %
H; 2.37 %	H; 2.26 %	C; 2.93 %
N; 9.15 %	N; 9.99 %	C; 14.26 %

Compuesto 14		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuTb]• 3MeCN•2H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuTb]• 3MeCN•2H ₂ O
C; 26.52 %	C; 36.63 %	C; 25.29 %
H; 2.79 %	H; 3.43 %	H; 2.12 %
N; 11.14 %	N; 13.14 %	N; 12.42 %
Compuesto 15		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ Cl ₂ RuDy]• MeCN•H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ Cl ₂ RuDy]• MeCN•H ₂ O
C; 27.31 %	C; 27.43 %	C; 28.42 %
H; 2.25 %	H; 2.20 %	H; 2.39 %
N; 8.17 %	N; 8.72 %	N; 13.26 %

Las comparaciones de la tabla anterior sugieren que los complejos de Ru-Nd y Ru-Tb pueden ser derivados de bencimidazoles, pues estos presentan menor error en los valores experimentales y calculados en bencimidazol que en Salfeno, para apoyar las propuestas se obtuvieron los espectros de IR.

En la imagen 5.22 se muestran los espectros de los complejos de Ru-Nd, Ru-Gd y Ru-Dy, las señales representativas son: banda ancha de 3460 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹ para OH con puente de hidrógeno, 1640 cm⁻¹ para CH=CH, 1530 cm⁻¹ para C=N, 1510 cm⁻¹ para núcleo aromático, 1260 cm⁻¹ para C-O, 1250 cm⁻¹ para C-N y 722 cm⁻¹ para C=C aromático. En la imagen 5.23 se muestran los espectros de Ru-Nd y Ru-Tb, las señales más representativas son: 3300 cm⁻¹ para OH, 3210 cm⁻¹ para NH, 1610 cm⁻¹ para CH=CH, 1460 cm⁻¹ núcleo aromático, 1370 cm⁻¹ para C-N y 723 cm⁻¹ para C=C aromático. Estos resultados sugieren que los complejos de Ru-Nd y Ru-Tb pueden ser derivados de bencimidazol, pues los espectros obtenidos para estas sustancias difieren de los mostrados en la imagen 5.22.

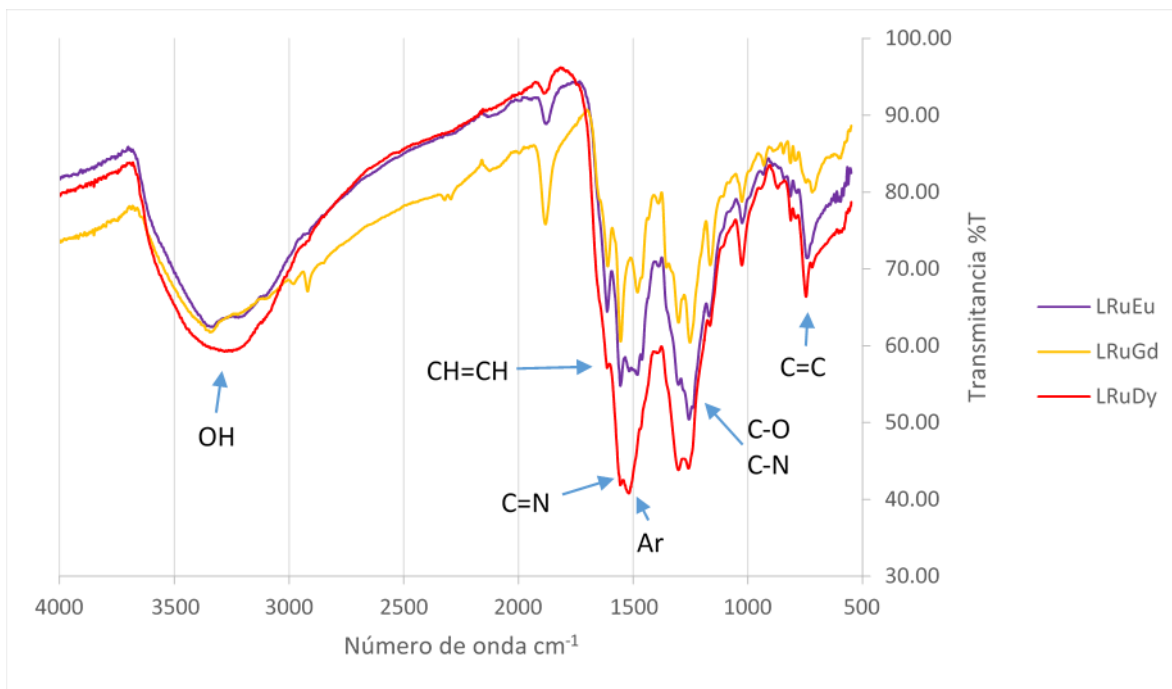


Imagen 5.22: Espectros de IR para los complejos híbridos Ru-Eu, Ru-Gd y Ru-Dy.

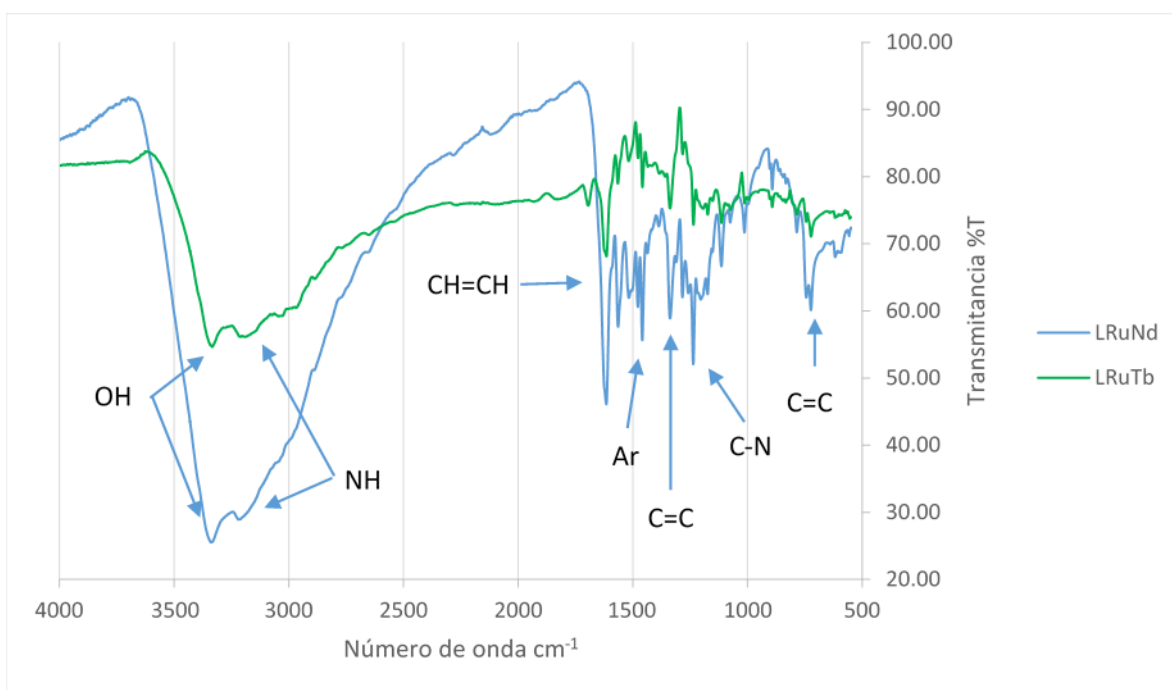


Imagen 5.23: Espectros de IR para los complejos híbridos Ru-Nd y RuTb.

Para confirmar las propuestas se realizaron experimentos de MALDI-TOF, sin embargo, solo fue posible obtener las espectrometrías de los compuestos **11** (Ru-Nd) y **12** (Ru-Eu) a continuación se muestran los resultados obtenidos:

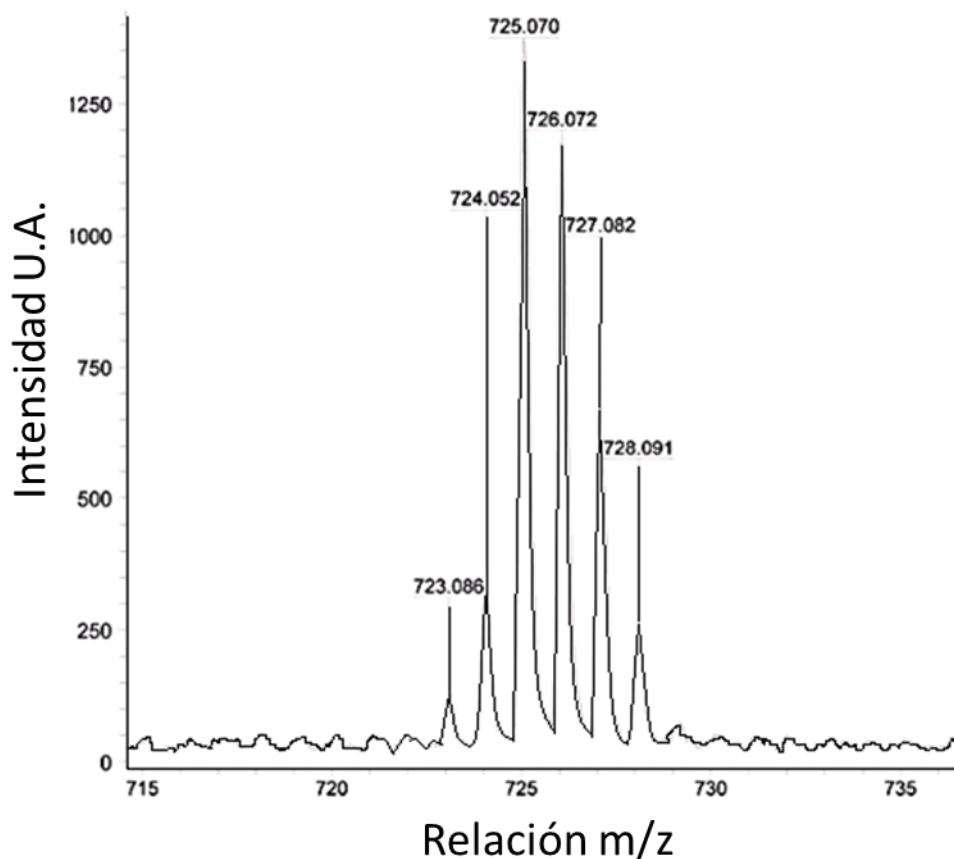


Imagen 5.24: m/z para el compuesto **11** (Ru-Nd).

En la imagen 5.24 se observa un patrón isotópico del Ru y una relación m/z que corresponde para la fórmula mínima $[C_{13}H_{10}N_5O_{11}Cl_2RuNd]$ del compuesto **11**.

El compuesto **12** muestra una señal en el espectro MALDI-TOF con una relación m/z atribuible al aducto $[C_{20}H_{16}N_5O_{13}Cl_2RuEu+K^+]$, e incluye a los isótopos del rutenio.

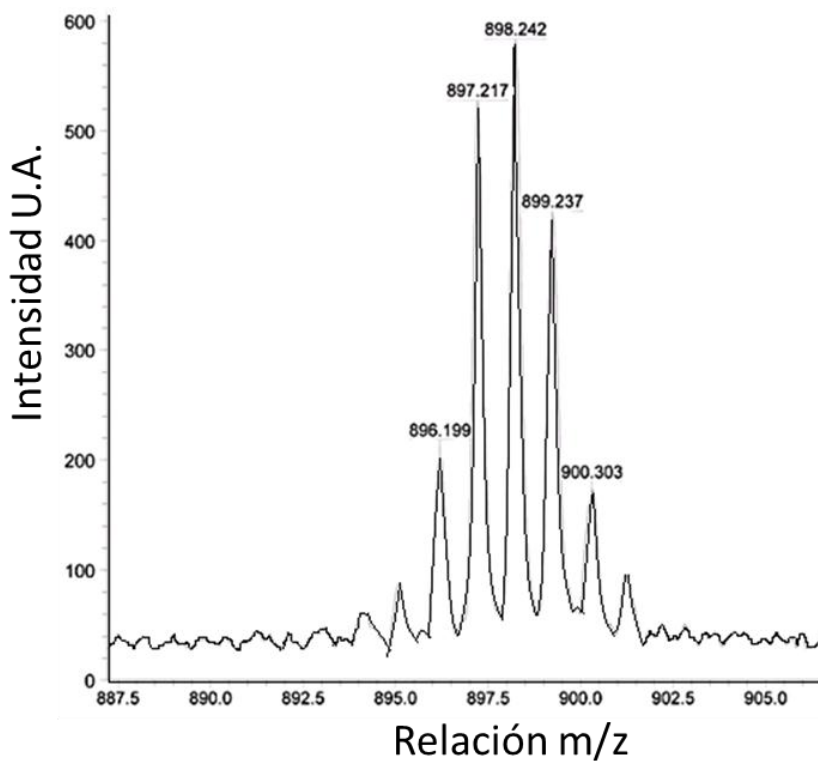


Imagen 5.25: Relación masa carga para el complejo híbrido de Ru-Eu.

A continuación, se muestran los resultados de absorción y emisión para cada uno de los complejos híbridos de rutenio con lantánidos:

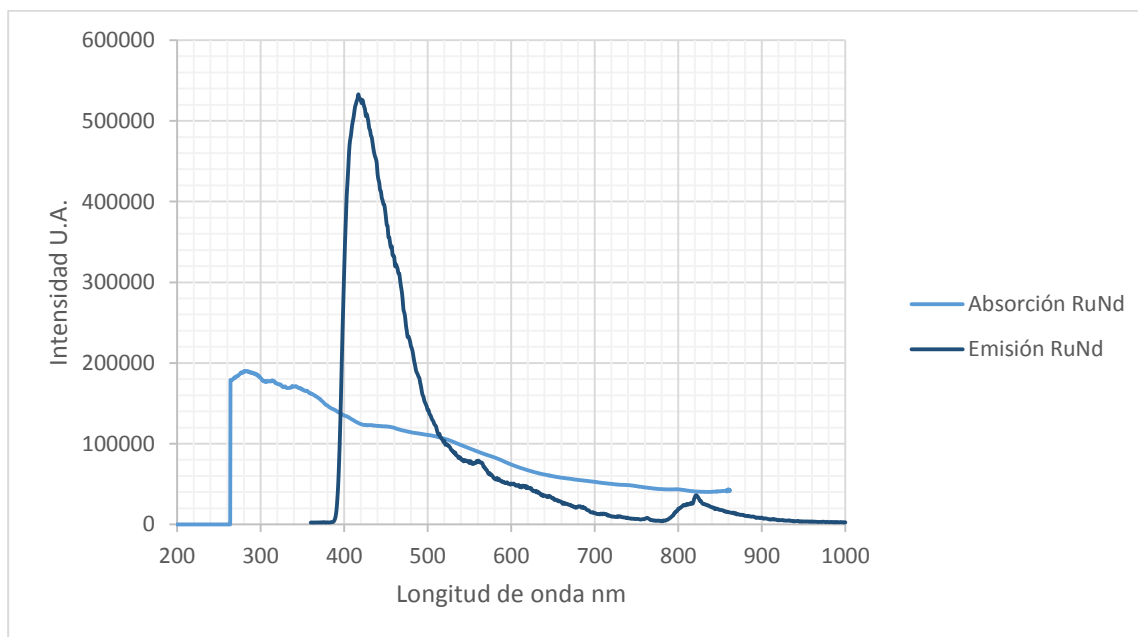


Figura 5.26: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido 11 Ru-Nd.

La figura 5.26 muestra que el complejo de Ru-Nd presenta un fenómeno FRET desde 386 nm a 860 nm por lo que el traslape de espectros es de 474 nm, la banda de absorción centrada en 291 nm y la banda de máxima emisión está en 426 nm por lo que su desplazamiento de Stokes es de 135 nm. Algunas de las transiciones observadas en el espectro de emisión son: 823, 769, 730, 719, 689, 653, 628, 560, 521, 490, 479, 467, 448, 438, 433, 423, 420 y 417 nm.

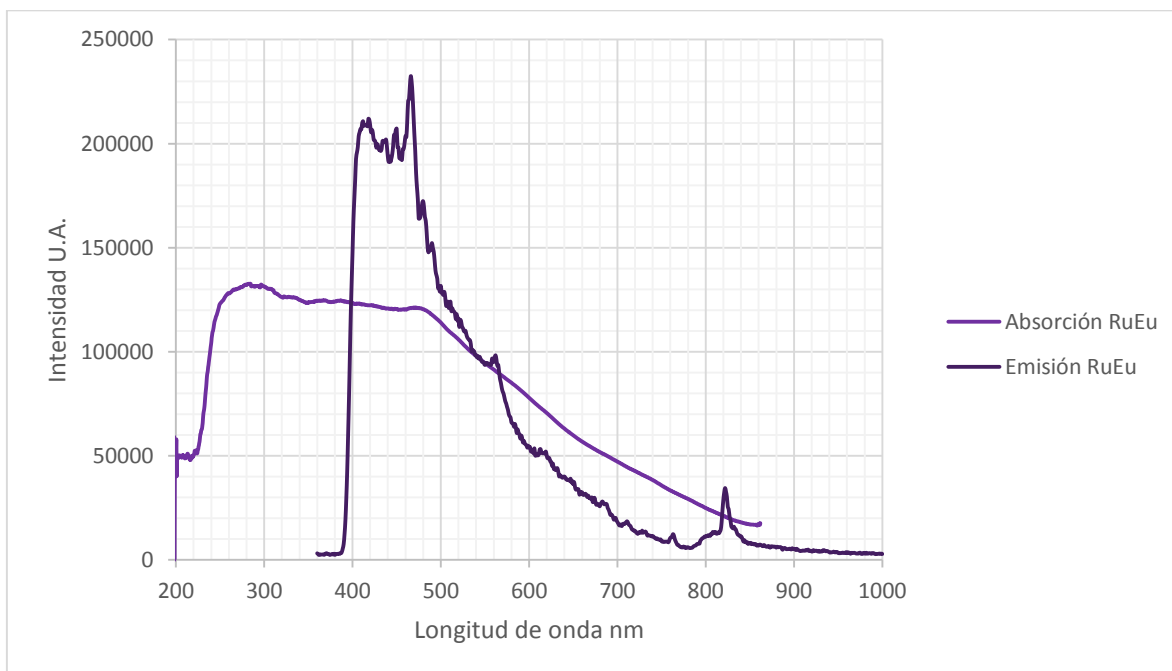


Figura 5.27: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **12** Ru-Eu.

En la figura 5.27 se observa una banda de absorción centrada en 282 nm y una banda de máxima emisión en 467 nm para el complejo de Ru-Eu por lo que su desplazamiento de Stokes es de 185 nm, las transiciones observadas en emisión son: 823, 764, 730, 711, 689, 648, 621, 563, 533, 490, 479, 467, 448, 438, 420 y 411. El FRET observado va de 387 nm a 860 nm por lo que su traslape de espectros es de 473 nm.

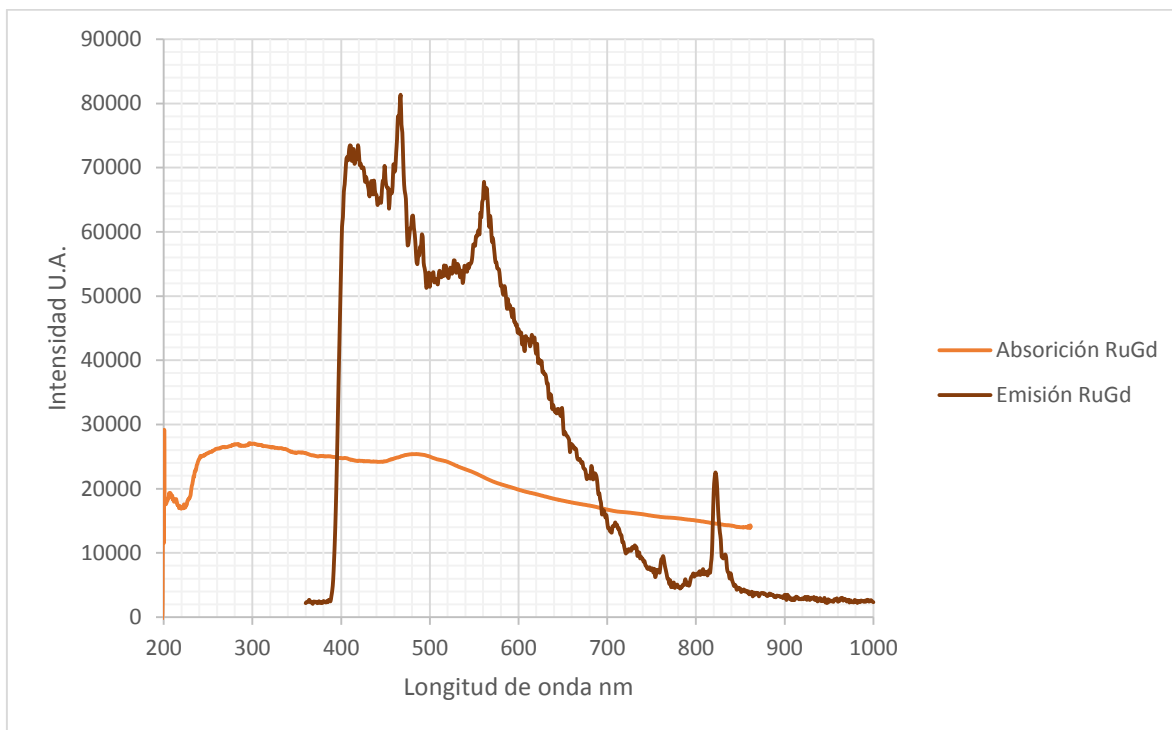


Figura 5.28: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **13** Ru-Gd.

La figura 5.28 muestra un FRET de 388 nm a 860 nm para el complejo de Ru-Gd por lo que el traslape de espectros es de 472 nm, la banda de absorción centrada se encuentra en 295 nm y la de máxima emisión en 467 nm por lo que su desplazamiento de Stokes es de 172 nm. Algunas de las transiciones observadas en el espectro de emisión son: 835, 840, 822, 763, 730, 714, 682, 645, 614, 563, 526, 491, 481, 467, 450, 437, 420 y 409 nm.

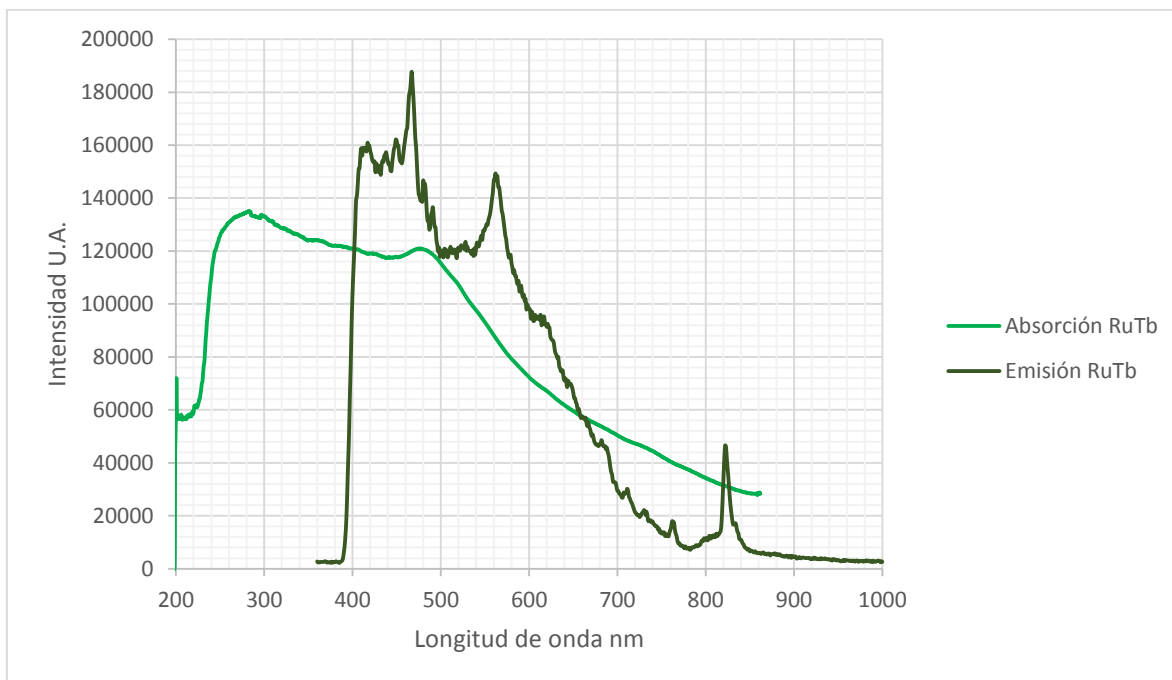


Figura 5.29: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **14** Ru-Tb.

En la figura 5.29 se aprecia una banda de absorción centrada en 288 nm y una banda de máxima emisión en 466 nm por lo que el desplazamiento es Stokes es de 178 nm para el complejo de Ru-Tb. Algunas de las transiciones observadas en emisión son: 837, 822, 763, 730, 710, 691, 679, 661, 650, 615, 561, 525, 490, 482, 466, 448, 438, 421 y 409 nm, el FRET observado va desde 389 nm a 860 nm por lo que el traslape de espectros es de 471 nm.

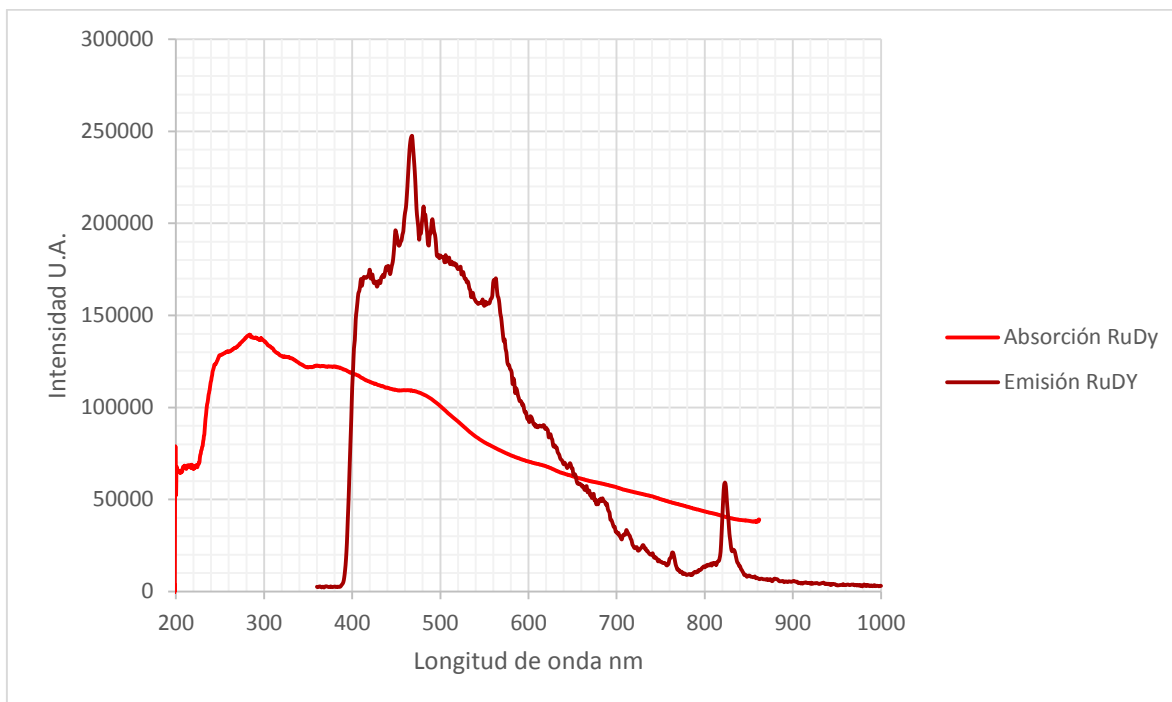


Figura 5.30: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **15** Ru-Dy.

La figura 5.30 del complejo de Ru-Dy muestra un fenómeno FRET desde los 388 nm a los 860 nm por lo que el traslape de espectros es de 472 nm, la banda de absorción centrada en 280 nm y la banda de máxima emisión está en 469 nm, por lo que su desplazamiento de Stokes es de 189 nm. Algunas de las transiciones observadas en emisión son: 831, 822, 762, 728, 709, 681, 647, 603, 560, 554, 538, 521, 484, 481, 469, 450, 438, 421 y 410 nm.

Los complejos Ru-lantánido muestran valores de FRET muy cercanos entre sí siendo el complejo Ru-Tb (**14**) el que presenta el menor traslape con 471 nm y el complejo Ru-Nd (**11**) el de mayor traslape con 474 nm, el hecho de que los complejos sean Salfenos o bencimidazoles no afecta el FRET. El desplazamiento de Stokes parece aumentar con el número atómico del lantánido.

5.5.2-Resultados Pt-f (compuestos 16 a 20)

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de análisis elemental para cada uno de los complejos híbridos de platino, en la tabla se comparan los resultados experimentales con los resultados calculados para complejos Salfen y bencimidazoles, en negritas se han marcado los resultados calculados más cercanos a los experimentales.

Tabla 5.7: Análisis elemental para los complejos híbridos platino-lantánidos

Compuesto 16		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtNd]Cl ₂ •3H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtNdCl ₂]•3H ₂ O
C; 24.19 %	C; 24.05 %	C; 17.81 %
H; 2.33 %	H; 2.22 %	H; 1.84 %
N; 7.29 %	N; 7.01 %	N; 7.99 %
Compuesto 17		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtGd]Cl ₂ •5H ₂ O + 2KCl	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtEuCl ₂]•5H ₂ O + 2KCl
C; 13.94 %	C; 25.95 %	C; 14.60 %
H; 1.92 %	H; 2.83 %	H; 1.89 %
N; 7.30 %	N; 7.57 %	N; 6.55 %
Compuesto 18		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtGd]Cl ₂ •4H ₂ O + 2KCl	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtGdCl ₂]•4H ₂ O + 2KCl
C; 19.08 %	C; 20.07 %	C; 14.78 %
H; 2.33 %	H; 2.19 %	H; 1.72 %
N; 5.14 %	N; 5.85 %	N; 6.63 %

Compuesto 19		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtTb]Cl ₂ •5H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtTbCl ₂]•5H ₂ O
C; 22.05 %	C; 22.89 %	C; 16.84 %
H; 2.21 %	H; 2.50 %	H; 2.17 %
N; 6.16 %	N; 6.67 %	N; 7.55 %
Compuesto 20		
Experimental	Calculado para Salfen [C ₂₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ PtDy]Cl ₂ •3H ₂ O	Calculado para bencimidazol [C ₁₃ H ₁₀ N ₅ O ₁₁ PtDyCl ₂]•3H ₂ O
C; 23.11 %	C; 23.62 %	C; 17.45 %
H; 2.83 %	H; 2.18 %	H; 1.80 %
N; 7.35 %	N; 6.97 %	N; 7.83 %

De la tabla anterior se plantea que el complejo de Pt-Eu se encuentra en forma de bencimidazol, esta propuesta se ve apoyada en los resultados de IR donde se puede apreciar que el espectro de este complejo es diferente a los demás.

En la imagen 5.31A se muestran los espectros de IR de todos los complejos propuestos como Salfen, las señales más representativas son: banda ancha de 3600-3000 cm⁻¹ para OH con puentes de hidrógeno, 1610 cm⁻¹ para CH=CH, 1560 cm⁻¹ para C=N, 1460 cm⁻¹ núcleo aromático, 1290 cm⁻¹ para C-O, 1260 cm⁻¹ para C-N y 741 cm⁻¹ para C=C aromático. En la figura 5.31B se muestra el espectro del complejo propuesto como bencimidazol, las señales observadas son 3600-3000 cm⁻¹ para OH, 1590 para CH=CH, 1470 núcleo aromático, 1350cm⁻¹ para C-O, 1210 para C-N y 730 para C=C.

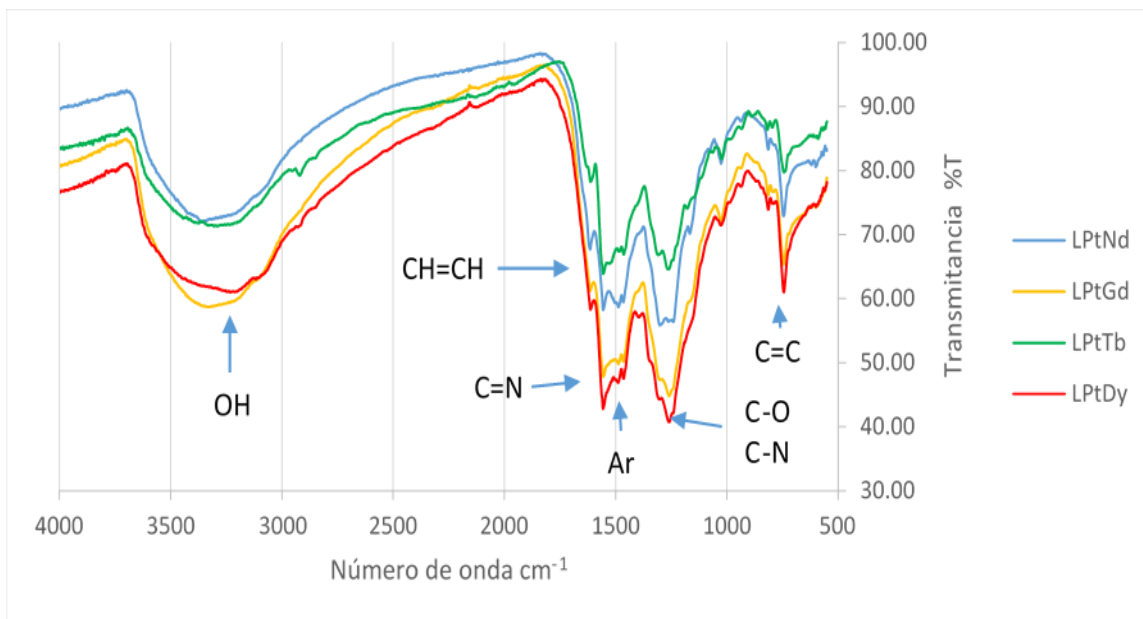


Figura 5.31A: Espectros de IR para los complejos híbridos platino-lantánidos propuestos como Salfen.

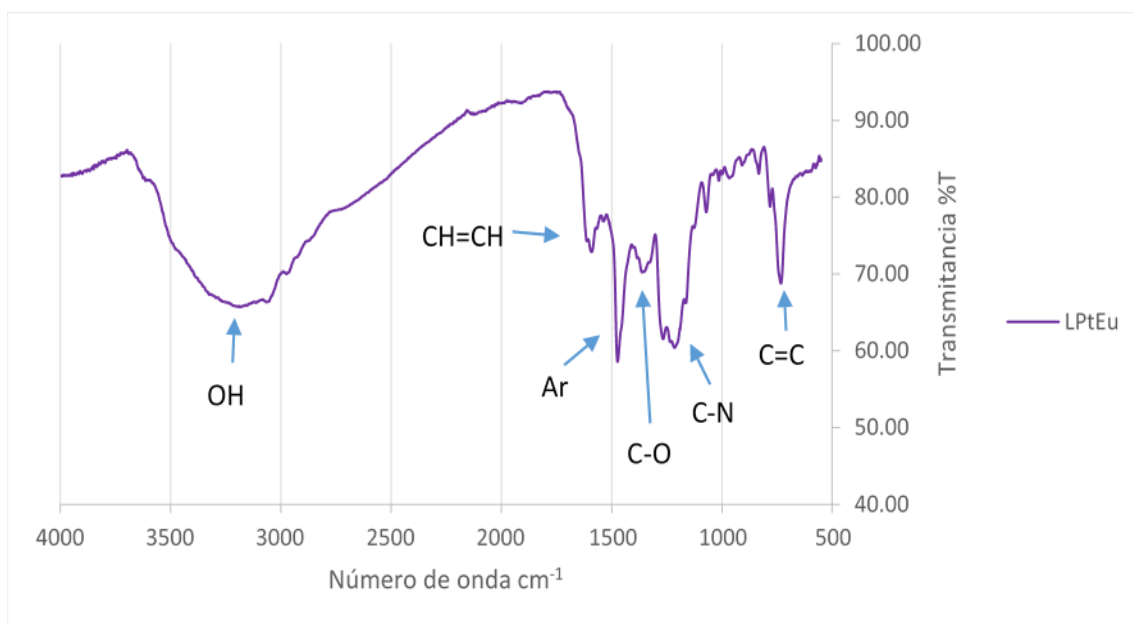


Figura 5.31B: Espectro del complejo de Pt-Eu.

Las señales de NH, probablemente no se observan debido a la hidratación del complejo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de absorción y emisión para cada uno de los compuestos híbridos de platino con lantánidos:

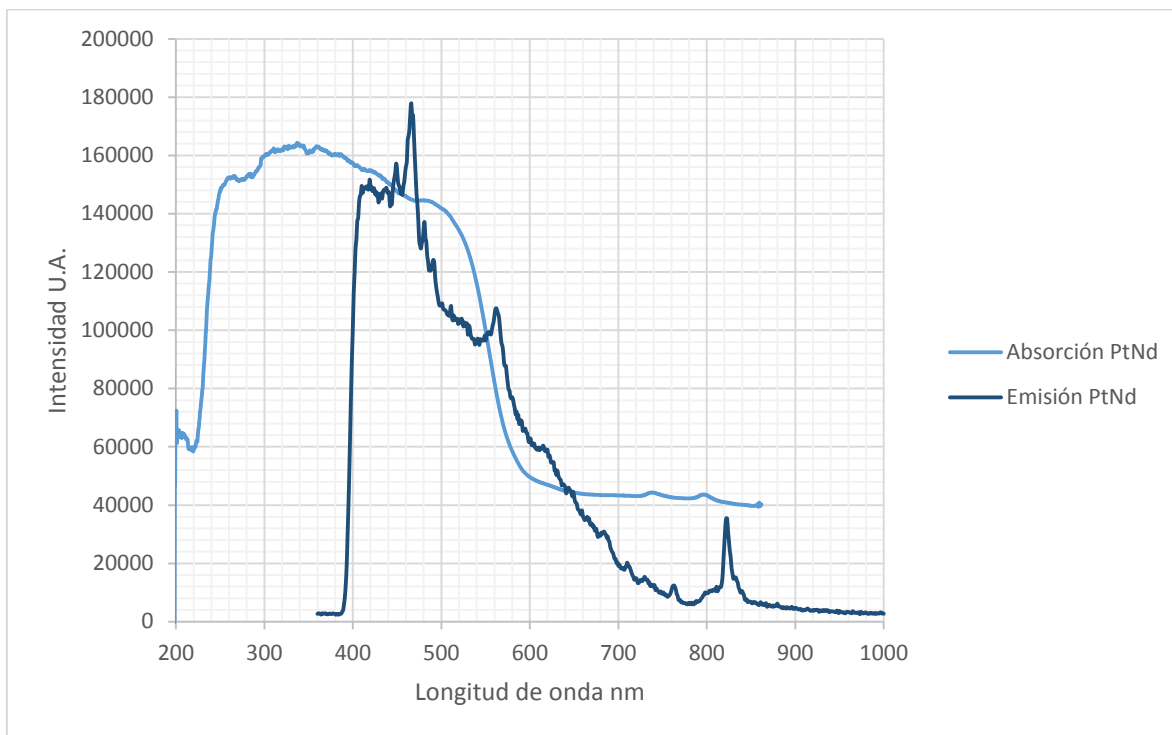


Figura 5.32: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **16** Pt-Nd.

En la figura 5.32 el complejo de Pt-Nd presenta un fenómeno FRET de 473 nm que va desde 387 nm a 860 nm, la banda de absorción centrada en 344 nm y algunas de las transiciones observadas en emisión son: 836, 822, 797, 766, 729, 709, 684, 644, 615, 561, 528, 510, 490, 479, 465, 449, 435, 429 y 418 nm siendo la señal de 465 nm la de mayor intensidad por lo que su desplazamiento de Stokes es de 121 nm.

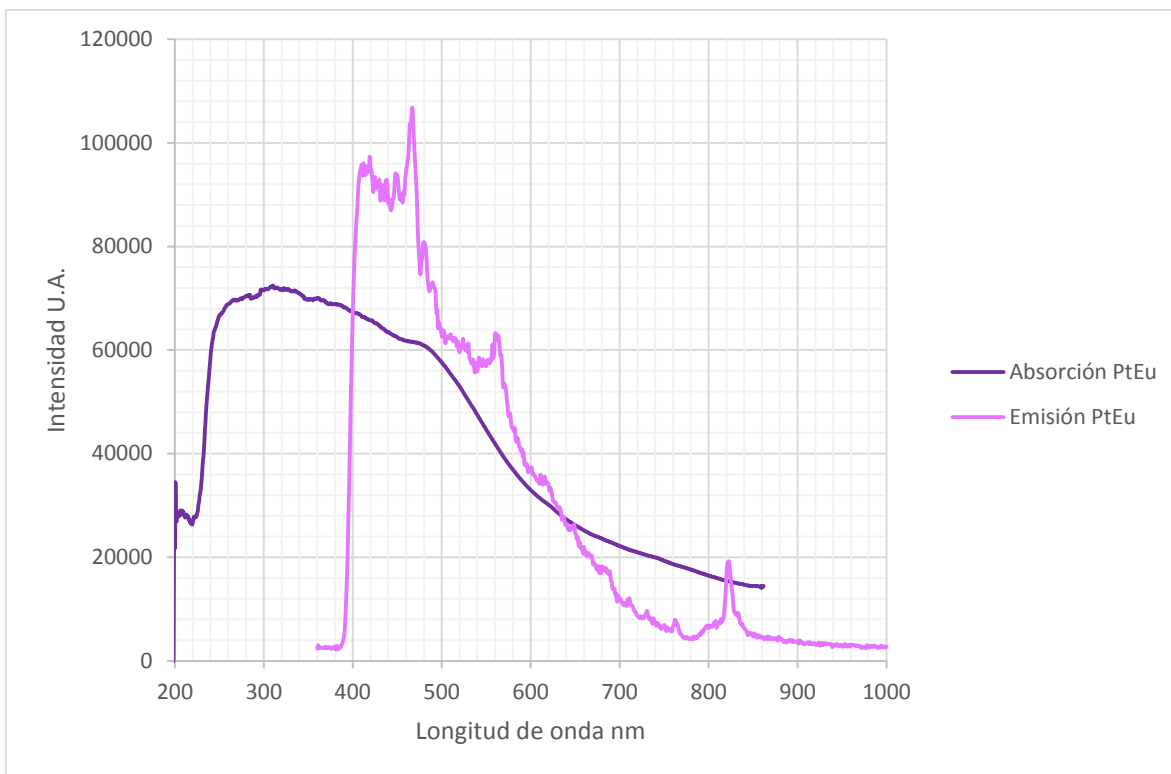


Figura 5.33: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **17** Pt-Eu.

La figura 5.33 muestra que el complejo de Pt-Eu presenta una banda de absorción centrada en 307 nm y una banda de máxima emisión en 466 nm por lo que su desplazamiento de Stokes es de 159 nm. Algunas de las transiciones observadas en el espectro de emisión son: 832, 822, 797, 761, 734, 710, 687, 646, 615, 561, 523, 508, 490, 480, 466, 451, 439, 418 y 417 nm, el FRET observado va de 388 nm a 860 nm por lo que el traslape de espectros es de 472nm.

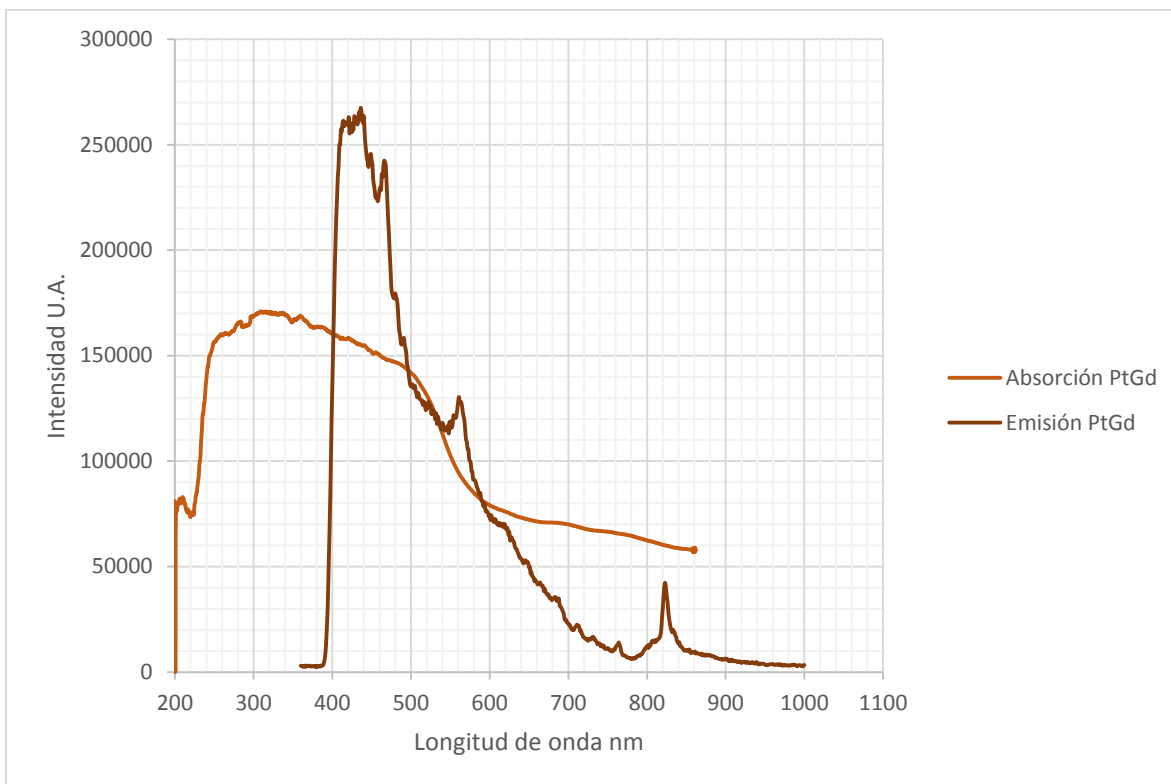


Figura 5.34: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **18** Pt-Gd.

Los espectros de la figura 5.34 del complejo de Pt-Gd muestran un FRET de 387 nm a 860 nm que corresponde a un traslape de 473 nm, la banda de absorción centrada se encuentra en 306 nm y algunas de las transiciones observadas en emisión son: 832, 822, 803 797, 767, 727, 708, 681, 662, 646, 624, 561, 520, 503, 490, 478, 465, 448, 440, 438, 419, 411 y 409 nm, donde 465 nm tiene la mayor intensidad de emisión, por lo que el desplazamiento de Stokes es de 31 nm.

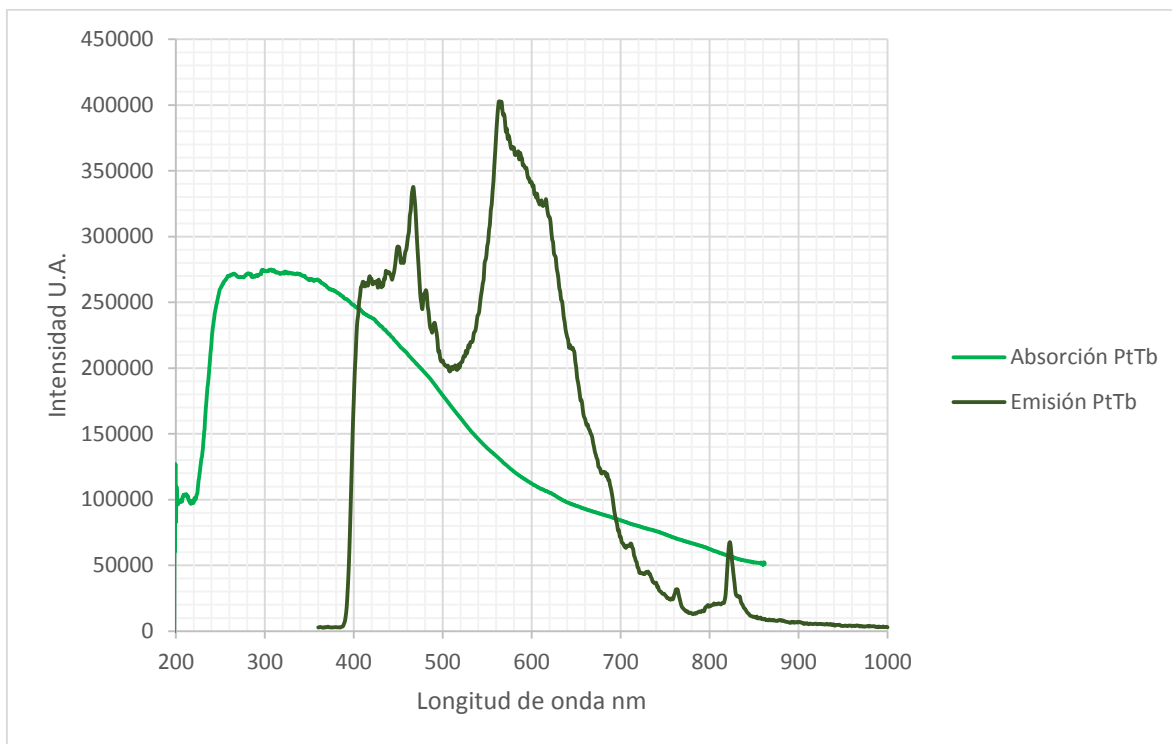


Figura 5.35: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **19** Pt-Tb.

El complejo de Pt-Tb muestra en la figura 5.35 una banda de absorción centrada en 304 nm y una banda de máxima emisión en 466 nm, por lo que el desplazamiento de Stokes correspondiente es de 162 nm. Algunas de las transiciones observadas en emisión son: 836, 822, 813, 795, 761, 728, 711, 681, 664, 644, 614, 584, 567, 549, 490, 479, 466, 450, 445, 425, 415 y 408 nm y el fenómeno FRET observado va de 388 nm a 860 nm por lo que el traslape de espectros es de 472nm.

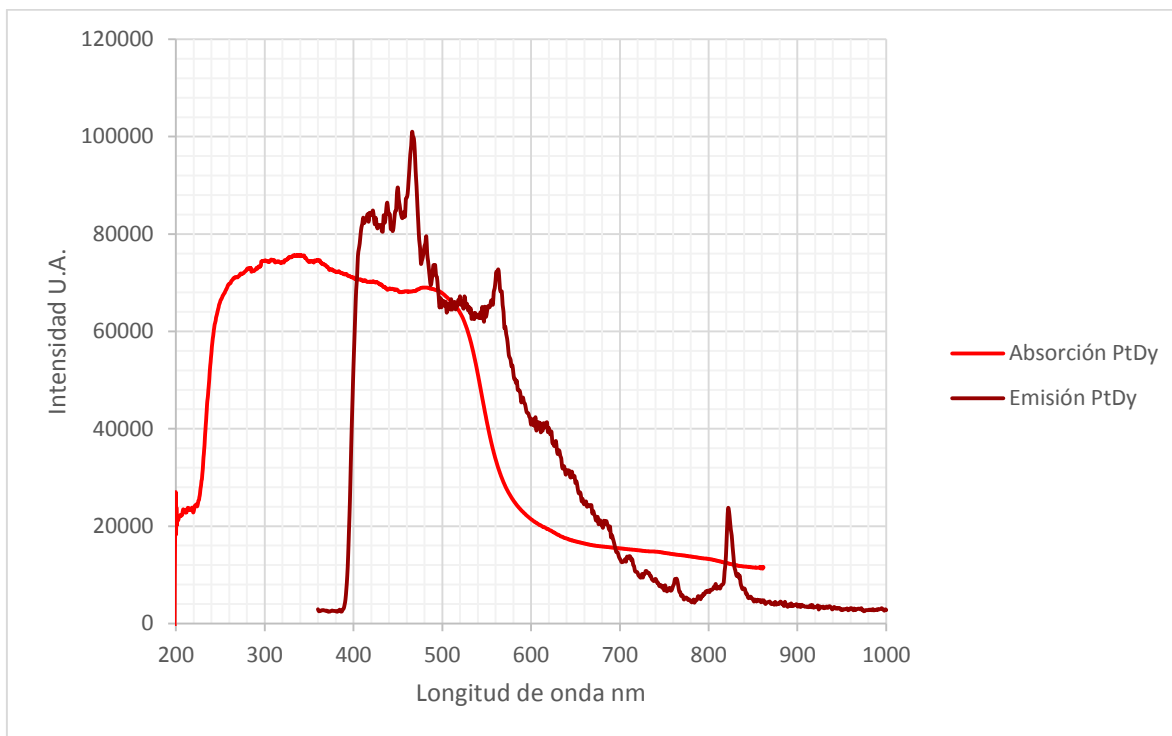


Figura 5.36: Espectros de absorción y emisión del compuesto híbrido **20** Pt-Dy.

La figura 5.36 muestra que el complejo de Pt-Nd presenta una banda absorción centrada en 335 nm y una banda de máxima emisión en 466 nm, el desplazamiento de Stokes correspondiente es de 131 nm y el FRET observado va desde 386 nm a 860 nm teniendo un traslape de 474 nm. Algunas de las transiciones observadas en el espectro de emisión son: 834, 824, 806, 767, 729, 710, 683, 669, 642, 616, 567, 561, 548, 523, 526, 489, 482, 466, 449, 440, 421, 417 y 407 nm.

Los complejos Pt-lantánido presentan valores de FRET muy cercanos entre sí nuevamente siendo los complejos de Pt-Eu (**17**) y Pt-Tb (**19**) los que presentan el menor traslape con 472 nm y el complejo de Pt-Dy (**20**) el de mayor traslape con 474 nm, el desplazamiento de Stokes en estos complejos no muestra una tendencia clara de aumentar o disminuir con el número atómico.

Capítulo 6. Conclusiones

- 1) El Salfeno sintetizado presenta un polimorfismo debido al disolvente atrapado entre las moléculas de cristalización, mismas que afectan la estructura del cristal, color, luminiscencia y punto de fusión, este tipo de polimorfismo suele presentarse en sustancias con varios grupos OH en su estructura, pues este grupo funcional favorece la interacción con disolventes polares.
- 2) Bajo las condiciones de reacción empleadas se obtiene un bencimidazol coordinado a platino y no el complejo Salfen deseado, la formación del bencimidazol se atribuye a la cinética de la reacción y a la presencia de agua asociada a la sal de platino misma que reacciona reversiblemente con la base de Schiff produciendo aldehídos y aminas que en presencia de un metal forman un bencimidazol.
- 3) El bencimidazol es un producto secundario de la reacción y su formación depende de la cantidad de agua presente en el medio de reacción.
- 4) En la síntesis del complejo de rutenio se obtiene el complejo Salfen deseado y una pequeña cantidad del bencimidazol coordinado al rutenio, en esta síntesis se produce una reacción redox que cambia el estado de oxidación de Ru^{III} a Ru^{II}, este cambio se atribuye a una reacción entre el Ru^{III} y los aldehídos obtenidos de la reacción entre las moléculas de agua y las bases de Schiff.
- 5) Todos los complejos obtenidos con los metales del bloque *f* dieron el producto de reacción esperado, por lo que son menos propensos a formar bencimidazoles. La cinética de reacción favorece la formación de la base de Schiff.

- 6) Los complejos híbridos *d-f* pueden o no formar bencimidazoles debido a la presencia de los metales *d*.
- 7) Los valores de FRET obtenidos en todos los complejos son muy cercanos entre sí independientemente del metal coordinado. El valor de FRET para los ligantes (**3**) es de 470 nm mientras que el FRET de todos los complejos está en el intervalo de 471 nm a 477 nm, por lo que incluir metales no contribuye de forma significativa a mejorar las propiedades emisivas del ligante original.
- 8) Las propiedades emisivas no se modifican significativamente al tener complejos Salfen o bencimidazoles, pues la semejanza observada en los espectros sugiere que ambas estructuras comparten las mismas rutas de relajación energética.

Capítulo 7. Fuentes Bibliográficas

- 1- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version.
- 2- Hugo, S., *Annal. Chem. Pharm.* **1868**, 148. 324-330.
- 3- Robert, L. W., *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 489-510.
- 4- Manchot, W., Furlong, J. R., *Ber.*, **1909**, 42, 4383-4389.
- 5- Curtin, D. Y., Hausser, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3474.
- 6- Aylward, N.; Bofinger, N., *Biophysical Chemistry*. **2006**. 123, 113-121.
- 7- Wenling Q., Sha L., Mauro P., Stefano B., *Molecules*. **2013**, 18, 12264-12289.
- 8- Srinivasan, K., Michaud, P., Kochi, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309-2320.
- 9- Badr, I., *Anal Chim Acta.*, **2006**, 570, 176-185.
- 10- Karvembu, R., Hemalatha, S., Prabhakaran, R., Natarajan, K., *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, 6, 486-490.
- 11- Khairul I. Ansari, Sahba Kasiri, James D. Grant, Subhrangsu S. Mandal, *J. Biomo. Screen.*, **2011**, 16, 26-35.
- 12- Campbell, W.; Jolley, K.; Wagner, P., Wagner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 111, 11760-11762.
- 13- Baldo, M.; O'Brien, D.; Thompson, M.; Forrest, S. *Phys. Rev. B.* **1999**, 60, 14422-14428.
- 14- Inokuti, M.; Hirayama, F., *J. Chem, Phys*, **1965**, 43, 1978-1989.
- 15- Hattori, S., *J. Mol. Spect.* **1971**, 39, 432-440.
- 16- MImura, S.; Ito, Y.; Nagayo, T. *Laser Surg, Med.* **1996**, 19, 168-172.
- 17- Morgan B Dolphin D., *J, Org. Chem.* **1987**. 52. 5364-5374.
- 18- Kwong, R.; Sibley, S.; Dubovoy, T.; Baldo, M.; Forrest, S. Thompson, M., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3709-3713.
- 19- Gabriales, R. *Ingenierias.* **2004**, 7, 12-16.
- 20- Kerber, R. C. *J. Chem Ed.* **2006**, 83, 223-227.
- 21- Wheland, G. W. *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, **1955**, 608-613.
- 22- Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*. Wiley, **2008**. p. 483
- 23- Mcrae, E., Kasha, M. *J, Chem. Phys.* **1991**, 39, 235-250.

- 24- Gaouck, V., *J. Chem. Soc.*, **1938**, 741-745.
- 25- Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 475-481.
- 26- Brittain H. G. *Polymorphism in pharmaceutical solids*, Informa healthcare, **2009** second edition, vol 19, 224-251.
- 27- Rodríguez, D. Isabel, F. Gonzales, N. *Met-Org. Nano-Metal Chem.* **2006**, 36, 655-662.
- 28- Arthur B., *J. Pharm Sci.* **2000**, 89, 457-458.
- 29- Kumar, K. D., Steed, J. W. *Chem Soc Rev.*, **2014**, 43, 2080-2088.
- 30- Wagner, E., Millett, W. *Org. Synth:* **1943**, 2, 65-68.
- 31- Shatha, I., *Journal of Saudi Chemical Society*, **2017**, 21, 229–237.
- 32- Rathod, C., Rajurkar, R., Thonte, S. *Indo Am. J. Pharm. Res.* **2013**, 3, 2323-2329.
- 33- Srinivasulu R., Kumar, K., *Satyanarayana Green Sustainable Chem.*, **2014**, 4, 33-37.
- 34- Vishvanath, D., Ketan, P. *Int. J. ChemTech Res.*, **2014**, 8, 457-465.
- 35- Rushi, T, De Surya, K., Richard, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 245, 8-11.
- 36- Förster T. *Ann. Physik.*, **1948**, 437, 55-75.
- 37- William, B. Albert, C. *Química Orgánica Básica*. Alhambra S.A. **1974**. Tercera edición, 291-292.
- 38- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley. Sixth edition, **2009**, 52-61.