



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Nuevos compuestos de coordinación con los iones metálicos Ru^{II/III}, Rh^{III}, Pd^{II} y Cd^{II} con diferentes bases de Schiff derivadas del salfen, estudios de luminiscencia.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Daniel Alejandro Aviña Reyes

Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, noviembre 2020



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

Nuevos compuestos de coordinación con los iones metálicos Ru^{II/III}, Rh^{III}, Pd^{II} y Cd^{II} con diferentes bases de Schiff derivadas del salfen, estudios de luminiscencia

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Daniel Alejandro Aviña Reyes

Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
Facultad de Química, UNAM



Ciudad de México, noviembre de 2020

Jurado asignado

Presidente	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Vocal:	Dr. José Federico del Río Portilla
Vocal:	Dr. Ernesto Rivera García
Vocal:	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde
Secretario:	Dr. José Ivan Castillo Pérez

Sitio donde se desarrolló el tema:

- Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Parte de este trabajo se presentó en el siguiente congreso:

- **IX Encuentro de Química Inorgánica**
Presentación en modalidad de cartel: Nuevos compuestos de coordinación con cationes metálicos del bloque d con diferentes bases de Schiff (Orizaba, Veracruz, junio 2019)

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Asesora

Q. Daniel Alejandro Aviña Reyes

Sustentante

Agradecimientos

A la UNAM, por darme de nuevo la oportunidad de aprender.

A mi asesora, la Dra. Silvia Castillo, por todo el apoyo, cariño y paciencia que me brindó para realizar el presente trabajo.

A la Dra. Noráh Barba, al Dr. Federico del Río, al Dr. Ernesto Rivera, al Dr. Hiram Beltrán y al Dr. Ivan Castillo, por la revisión y mejora de este escrito.

A mis padres Víctor y Marcela, y a mi hermano Víctor por todo el apoyo y alegría que me dan día con día. A toda mi familia, muchas gracias.

A Ana Maza, por todo el cariño y ánimo que me motivan a ser mejor persona.

A Adrian Olvera, por hacerme cuestionar el entorno en el que vivimos y sacar lo mejor de ello.

A Fernando Martínez, Ernesto Solís, Maira Rangel y Luis Sampedro por toda la diversión que me brinda su compañía.

A María de Jesús González, por su apoyo y amistad. ¡Sonríe y pórtate mal!

A Karla Fernández. Sé que lograremos sobrevivir a la adversidad una vez más.

A los chicos del laboratorio 214: Antonio, Nocitlali, Rodolfo, Irvin, Eliot, Eréndira, Karla Cureño, Alexander, Erika y Daniela.

A todos los amigos que me han acompañado durante todos estos años: Joel, Miguel, Astrid, Vianey, Brandon, Guillermo, Mariana, Frida, Yisel, Salvador, Ale, Karen y Alejandra.

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

Se agradece a la Dra. Karla P. Salas Martin y a R. Patricia Fierro Ramírez por el apoyo brindado al laboratorio 214 en el área técnica.

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA-UNAM IN221320, proyecto PAIP 50009036. Se agradece también por la beca otorgada.

A CONACYT por la beca otorgada con CVU: 917797

“To be neutral does not mean to be indifferent or insensitive. You don’t have to kill your feelings. It’s enough to kill hatred within yourself.”
Andrzej Sapkowski, Blood of Elves.

Contenido

Lista de abreviaturas	7
Resumen	8
1. Introducción y marco teórico	9
1.1 Luminiscencia	9
1.1.1 Fotoluminiscencia	9
1.1.2 Mecanismos de relajación no radiativa	10
1.2 Bases de Schiff	12
1.3 Antecedentes	13
2. Objetivos	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos particulares	18
3. Desarrollo experimental	19
3.1 Reactivos	19
3.2 Equipos	20
3.3 Síntesis de los ligantes y compuestos de coordinación	21
3.3.1 Síntesis del ligante H ₂ Salpfen	21
3.3.2 Síntesis del ligante H ₂ SalfenOMe	21
3.3.3 Síntesis del compuesto [Cd(SalfenOMe)]	22
3.3.4 Síntesis del compuesto [Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]·4.5H ₂ O	23
3.3.5 Síntesis del compuesto [Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	23
3.3.6 Síntesis del producto de reacción CdSalpfen	24
3.3.7 Síntesis del producto de reacción PdSalpfen	24
3.3.8 Síntesis del producto de reacción RuSalpfen	24
4. Resultados y discusión	25
4.1 Análisis elemental	25
4.2 Espectroscopia de infrarrojo	26
4.3 Resonancia magnética nuclear	29
4.3.1 Resonancia magnética nuclear del ligante H ₂ SalfenOMe	29
4.3.2 Resonancia magnética nuclear de [Cd(SalfenOMe)]	32
4.3.3 Resonancia magnética nuclear de [Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	37
4.4 Espectroscopia electrónica de absorción	43
4.4.1 Espectroscopia electrónica de absorción del ligante H ₂ SalfenOMe	43
4.4.2 Espectroscopia electrónica de absorción de [Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	45
4.4.3 Espectroscopia electrónica de absorción de [Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]·4.5H ₂ O	47
4.4.4 Espectroscopia electrónica de absorción de [Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	48
4.5 Momento magnético efectivo	50
4.6 Resonancia paramagnética electrónica	51
4.7 Conductimetría	53
4.8 Espectroscopia electrónica de emisión	54
4.8.1 Espectroscopia electrónica de emisión del ligante H ₂ SalfenOMe	54
4.8.2 Espectroscopia electrónica de emisión de [Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	56
4.8.3 Espectroscopia electrónica de emisión de [Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]·4.5H ₂ O	58
4.8.4 Espectroscopia electrónica de emisión de [Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	59
4.9 Comparación de los espectros electrónicos de emisión en disolución de los ligantes y complejos	61
5. Conclusiones	65
6. Referencias	67
7. Anexos	74
7.1 Espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante H ₂ SalfenOMe	74
7.2 Espectros electrónicos de absorción por reflectancia difusa de los compuestos derivados de H ₂ SalfenOMe	75
7.3 Espectros de IR del ligante H ₂ Salpfen y sus productos de reacción	76

7.4 Acoplamientos de orden superior	78
7.5 Espectros de RMN del ligante H₂Salpfen y sus productos de reacción	79
7.6 Espectros electrónicos de absorción del ligante H₂Salpfen y sus productos de reacción	81
7.7 Espectros electrónicos de emisión del ligante H₂Salpfen y sus productos de reacción	83

Índice de abreviaturas

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
C. P. S.	Cuentas por segundo
d	Doblete
dd	Doble de dobles
DMF	Dimetilformamida
EtOH	Etanol
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Simple Quantum Coherence</i>
LMCT	<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>
λ	Longitud de onda
M	Molar (molL^{-1})
MB	Magnetones de Bohr
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
ppm	Partes por millón
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Singulete (espectroscopia electrónica)
s	Singulete (resonancia magnética nuclear)
T	Triplete (espectroscopia electrónica)
U. A.	Unidades arbitrarias
UV-VIS	Ultravioleta-visible

Resumen

La luminiscencia es un fenómeno conocido desde épocas antiguas, donde era posible admirarla en la aurora boreal o en ciertos animales, como la luciérnaga. Este fenómeno es de gran importancia incluso hoy en la sociedad moderna, ya que muchos de los dispositivos utilizados día a día están basados en compuestos emisores de luz (Edgar, 2017).

Algunos de los materiales luminiscentes que han destacado recientemente son las bases de Schiff tipo salfen. Estos compuestos tienen capacidad de coordinarse por diferentes átomos a un catión metálico, por lo que presentan una alta estabilidad; así mismo, por sus altos coeficientes de extinción en la zona del UV-VIS, tienen aplicaciones como sensibilizadores de luminiscencia (Andruh, 2011; Cureño, 2019).

Se ha encontrado en diversas investigaciones que es posible modular la longitud de onda de emisión dependiendo de la base de Schiff y del catión metálico utilizado (Dong et al., 2017; Zhang et al., 2018). Es por ello que es importante saber qué efecto tiene el cambio de alguno de los sustituyentes en el ligante, así como del catión metálico.

En el presente trabajo se sintetizaron tres compuestos con la base de Schiff N, N'-bis(2-hidroxi-4-metoxibencendieno)-1,2-fenilendiimino ($H_2SalfenOMe$) con los cationes Ru^{III} , Rh^{III} y Cd^{II} , y se obtuvieron tres productos de reacción a partir de la base de Schiff N, N'-bis(2,4-dihidroxibencendieno)-1,2-fenilendiimino ($H_2Salpfen$) y los cationes metálicos Ru^{II} , Pd^{II} y Cd^{II} . Se encontró que los ligantes y complejos emiten en la región UV, y en la región del color violeta y azul; en el caso de los complejos sintetizados a partir de $H_2Salpfen$ hubo un aumento de la luminiscencia en comparación con el ligante, mientras que en el caso de los complejos sintetizados a partir de $H_2SalfenOMe$ hubo una disminución de ella.

1. Introducción y marco teórico

1.1 Luminiscencia

La palabra luminiscencia fue acuñada por el físico alemán Eilhardt Wiedemann en 1888 para nombrar a “todos aquellos fenómenos de la luz, los cuales no estén solamente condicionados por el aumento de la temperatura” (Virk, 2015). Ya que en muchas ocasiones la luminiscencia ha sido confundida con la reflexión de la luz o con la incandescencia, ha sido necesario definirla de manera más precisa, por lo que se puede decir que “la luminiscencia es la emisión de luz de cualquier sustancia, proveniente de estados electrónicos excitados” (Lakowicz, 1999).

Es a partir de la fuente de excitación que es posible dividir a la luminiscencia en distintos grupos, algunos de los cuales son: termoluminiscencia (excitación con calentamiento térmico), triboluminiscencia (excitación mediante energía mecánica), quimioluminiscencia (excitación mediante energía química) y fotoluminiscencia (excitación con luz) (Virk, 2015).

1.1.1 Fotoluminiscencia

Una sustancia presenta fotoluminiscencia si emite luz después de haber sido excitada mediante la absorción de radiación electromagnética (Atkins et al., 2010). Este fenómeno se puede subdividir a su vez en fluorescencia y fosforescencia.

Tradicionalmente una rápida relajación radiativa se denomina fluorescencia ($10^{-7} - 10^{-10}$ s), mientras que una que presenta un mayor tiempo de relajación se denomina fosforescencia ($10^{-6} - 10$ s). Sin embargo, actualmente el criterio para denotar ambas formas de fotoluminiscencia se basa en el mecanismo por el cual ocurre.

La fluorescencia es la emisión de luz desde habitualmente el estado electrónico excitado más bajo S_1 al estado basal S_0 . Esto es debido a que a que los procesos de relajación no radiativa, como la conversión interna y la relajación vibracional entre los estados

electrónicos excitados S_n a S_1 , son más rápidos que la emisión (Requena-Rodríguez & Zuñiga-Román, 2004). Este comportamiento es conocido como la regla de Kasha.

La fosforescencia es la emisión de luz desde un estado triplete al estado basal S_0 . Esta transición está prohibida por la regla de selección de espín, la cual indica que el espín total no debe sufrir variación ($\Delta S = 0$), por lo cual tiene poca probabilidad de ocurrir, lo que provoca que su intensidad sea menor.

La fosforescencia suele observarse en fases sólidas debido a que en estas fases la relajación no radiativa no es tan rápida como en una fase líquida; además, la fosforescencia suele aparecer a frecuencias menores a las de la fluorescencia debido a la diferencia energética entre los niveles S_1 y T_1 (Requena-Rodríguez & Zuñiga-Román, 2004).

1.1.2 Mecanismos de relajación no radiativa

La luminiscencia compite con otros mecanismos de desactivación del estado electrónico excitado. Para una visión más esquemática de los procesos de relajación que pueden presentarse en una molécula poliatómica se suele utilizar el diagrama de Jablonski (Figura 1).

Inicialmente se tiene una molécula en el estado electrónico basal S_0 , que al momento de ser excitado con radiación puede alcanzar estados excitados de la misma multiplicidad S_n (flecha azul de la figura 1). Todos los estados electrónicos tienen sus respectivos niveles vibracionales.

Una vez que la molécula se encuentra en un estado excitado, sus vibraciones pueden ser interrumpidas por colisiones con otras moléculas, las cuales absorben el exceso de energía vibracional. Este proceso, llamado relajación vibracional (RV), lleva a la molécula al nivel vibracional más bajo del estado excitado (flecha amarilla de la Figura 1).

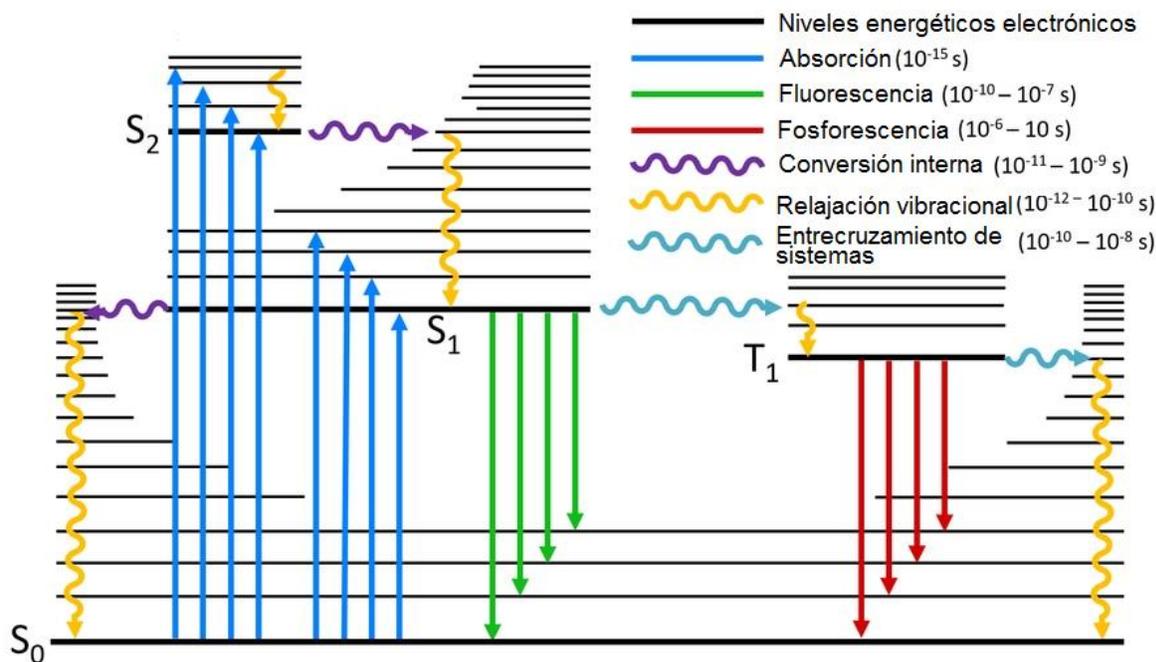


Figura 1. Diagrama de Jablonski. (Modificado de <https://trends.directindustry.es/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html>)

La molécula en el estado S_n también puede relajarse sin la necesidad de colisionar con otras moléculas mediante la transferencia de su energía a un nivel vibracional de la misma multiplicidad S_{n-1} . Este proceso se llama conversión interna (CI) (flecha morada de la figura 1).

Si la energía se transfiere a un nivel vibracional pero ahora de una diferente multiplicidad T_n se tiene un proceso llamado entrecruzamiento de sistemas (CS) (flecha azul claro de la figura 1). Este proceso es debido al acoplamiento espín-órbita entre los estados electrónicos de diferente multiplicidad (Requena-Rodríguez & Zuñiga-Román, 2004).

1.2 Bases de Schiff

Los ligantes tipo base de Schiff son producto de la reacción de aldehídos o cetonas con aminas primarias (Arteaga-Pérez, 2016); esta reacción puede llevarse a cabo como se muestra en la Figura 2. Las bases de Schiff derivadas de aldehídos alifáticos son relativamente inestables, por lo que se prefieren las aromáticas, puesto que presentan una conjugación efectiva y mayor estabilidad.

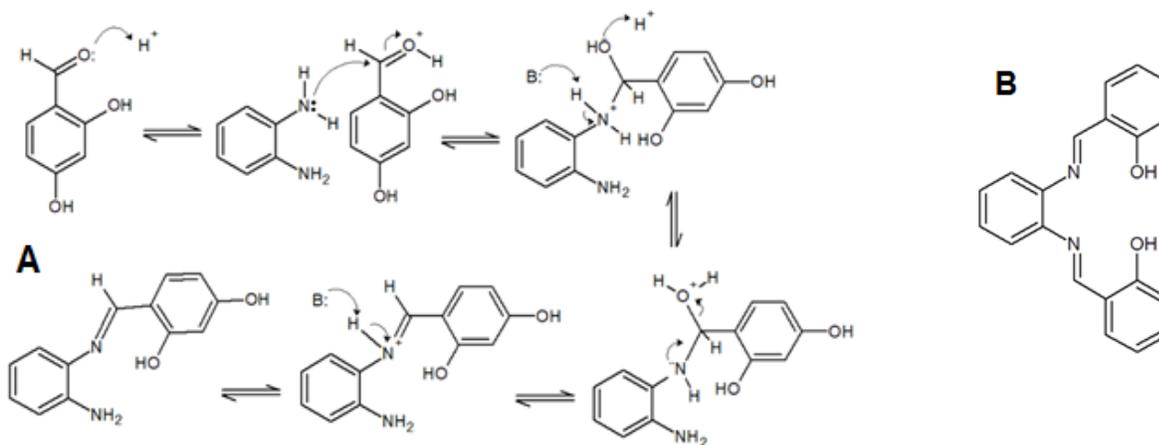


Figura 2. A) Mecanismo de reacción para la formación del grupo funcional imina. B) Base de Schiff tipo Salfen

Debido a sus favorables propiedades electrónicas, así como su capacidad de actuar como ligantes multidentados, las bases de Schiff tipo salfen y derivados representan un grupo de ligantes orgánicos muy comúnmente utilizados para la síntesis de diferentes compuestos de coordinación (Vančo et al., 2015).

Los materiales luminiscentes orgánicos generalmente son compuestos con sistemas extendidos de electrones π conjugados. Las propiedades de estos compuestos se pueden controlar mediante la modificación de los sistemas de conjugación π o mediante el cambio de sustituyentes (Cureño-Hernández, 2019).

1.3 Antecedentes

Diversos grupos de investigación han realizado estudios sobre complejos con bases de Schiff. Entre las aplicaciones que han sido encontradas están su uso en actividad biológica (Chohan et al., 1997; Singh, 2010), catálisis (Andrade et al., 2016; Cozzi, 2004; Khan et al., 1988), en química analítica (Tantaru et al., 2002) y luminiscencia (Contreras-Cadena, 2019; Cureño-Hernández, 2019; Dong et al., 2017; Zhang et al., 2018). En este último rubro se han realizado algunas investigaciones con metales de transición.

Zhang y colaboradores utilizaron un complejo nombrado RuE (RuE es la abreviación de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{E})\text{Cl}_2$, donde $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina, $\text{E} = \text{N,N}'$ -5,6-(1,10-fenantrolina)-bis(2-hidroxibenzaldehído)diamina)), el cual presenta una alta luminiscencia que es disminuida en presencia de Cu^{II} . Sin embargo, en presencia de pirofosfato (PPI) el complejo $\text{RuE-Cu}^{\text{II}}$ se disocia, por lo que el complejo RuE recupera su luminiscencia. De esta manera, es posible realizar la determinación indirecta de pirofosfato en el medio.

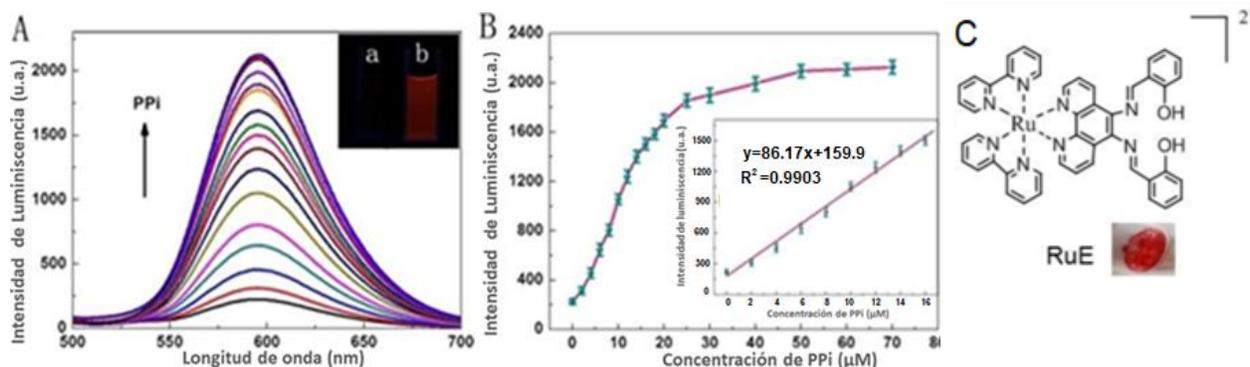


Figura 3. (A) Espectro de emisión del complejo $\text{RuE-Cu}^{\text{II}}$ con adiciones de pirofosfato (B) Luminiscencia en 596 nm del complejo Ru-E en función de la concentración de pirofosfato (C) Complejo RuE. (Modificado de Zhang et al., 2018)

Dong y colaboradores estudiaron las propiedades luminiscentes de complejos sintetizados a partir de cinco bases de Schiff (L^1 , (E)-2-metoxi-N-((piridin-2-il)etileno)anilina; L^2 , (E)-2,6-dimetil-N-((6-metoxipiridin-2-il)metileno)anilina; L^3 , (E)-4-fenil-N-((quinilín-2-il)metileno)anilina; L^4 , (E)-2-N-((6-metoxipiridin-2-il)metileno)naftilamina; L^5 , (E)-8-quinolina_N-((6-metoxipiridin-2-il)metileno)amina) con Cd^{II} (compuestos 4-5) y Hg^{II} (compuestos 1-3). Los resultados mostraron que para los ligantes libres L^4 y L^5 había máximos de emisión en 425 y 475 nm, mientras que en los

compuestos de coordinación con Cd (4 y 5), cuyas geometrías fueron bipirámide trigonal y octaédrica distorsionada, había un corrimiento hacia el rojo (550 y 490 nm).

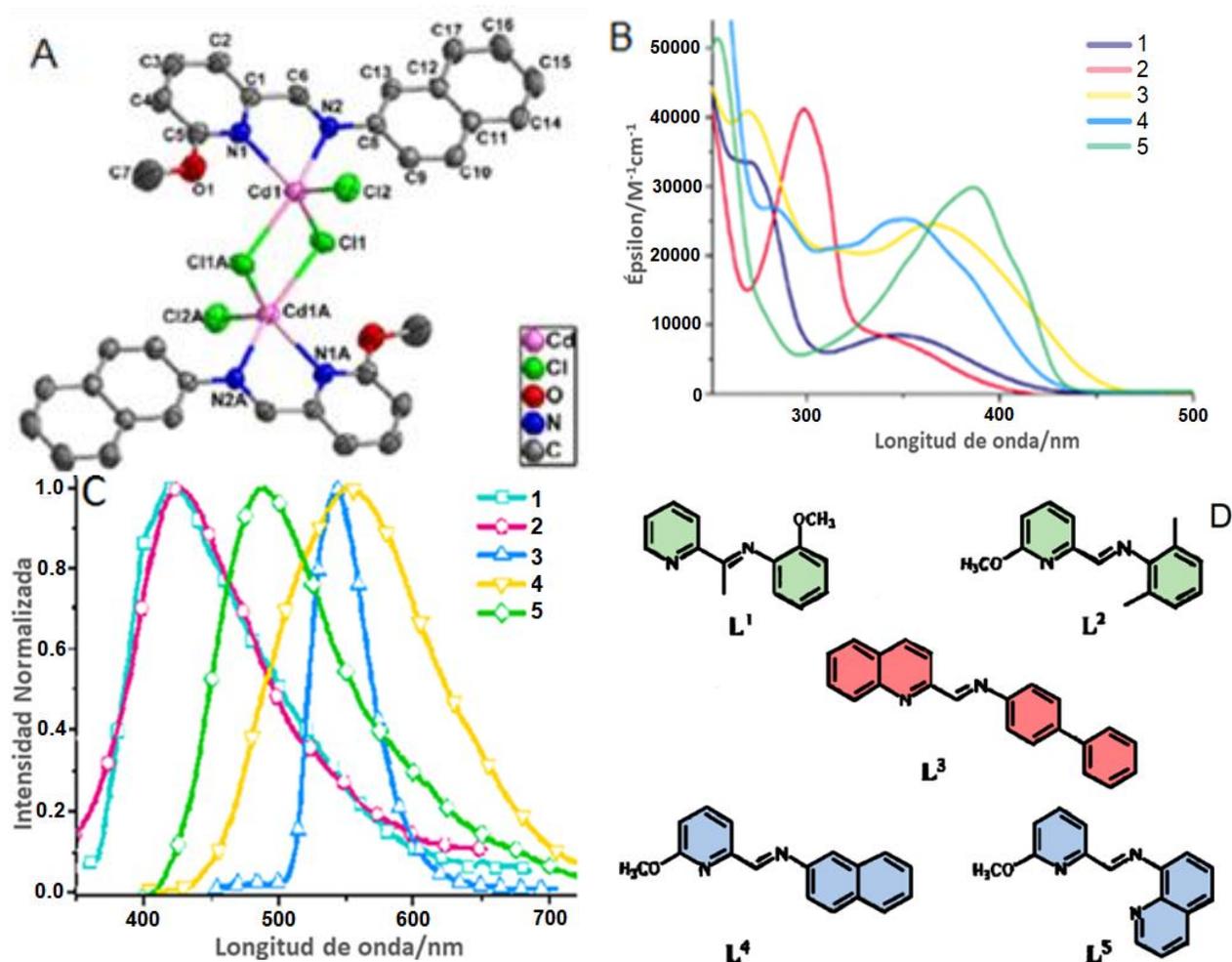


Figura 4. A) Estructura cristalina del complejo 4. B) Espectro de absorción UV-VIS en CH₃CN de 1-5 a temperatura ambiente. C) Espectro de emisión en CH₃CN de 1-5 a temperatura ambiente. D) Ligantes utilizados. (Modificado de Dong et al., 2017)

Majumber y colaboradores estudiaron las propiedades luminiscentes de los complejos formados a partir de la base de Schiff 2,4-dicloro-2-[(2-piperazina-4-il-etilimino)-metil]-fenol con diversas sales de Zn^{II} y Cd^{II}. Los resultados mostraron que para el ligante libre se tuvo un máximo de emisión en 485 nm, mientras que para los complejos con Cd^{II} se tuvieron máximos a menores longitudes de onda (465-484 nm). Para el complejo 5 se tuvo una geometría octaédrica, mientras que para el complejo 7 se encontró una geometría de bipirámide pentagonal.

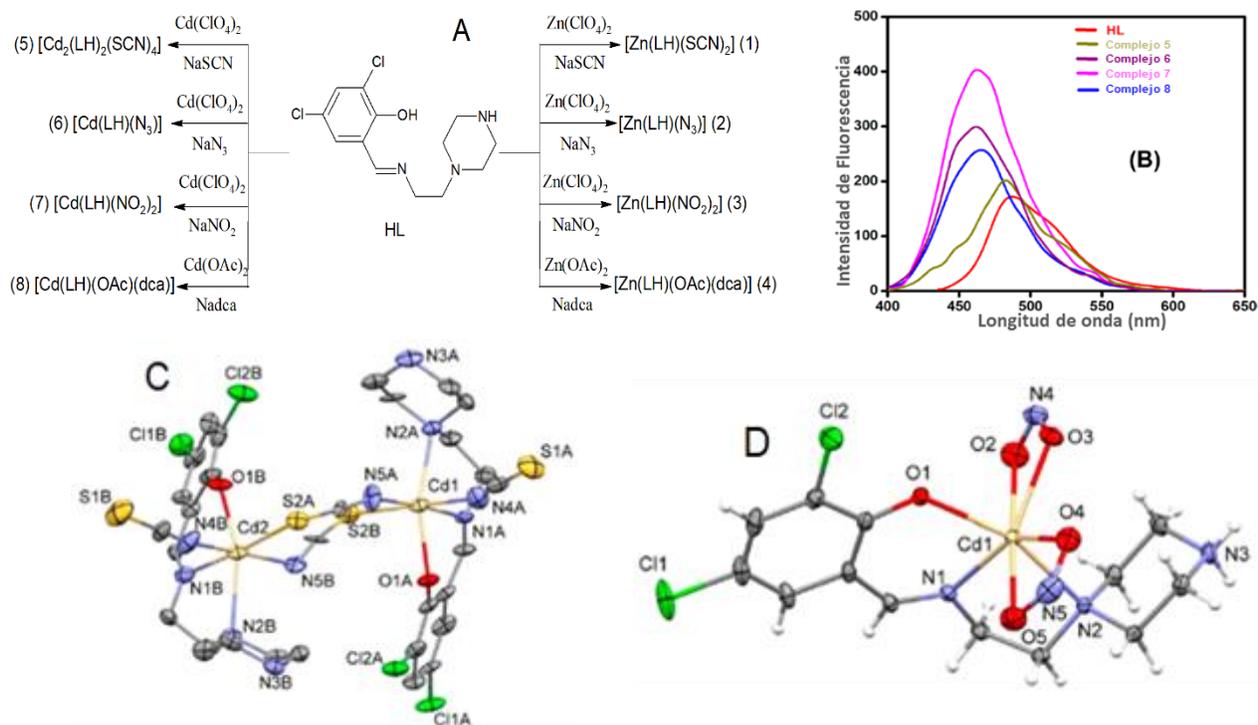


Figura 5. A) Ruta de síntesis de los complejos formados. B) Espectro de fluorescencia de los complejos con Cd en DMSO a 298 K ($\lambda_{\text{ex}}=385$ nm). C) Estructura cristalina del complejo 5. D) Estructura cristalina del complejo 7. (Modificado de Majumber et al., 2017)

Parsaei en 2017 sintetizó tres compuestos de coordinación de Cd^{II} con bases de Schiff, para los cuales propusieron una geometría cuadrada.

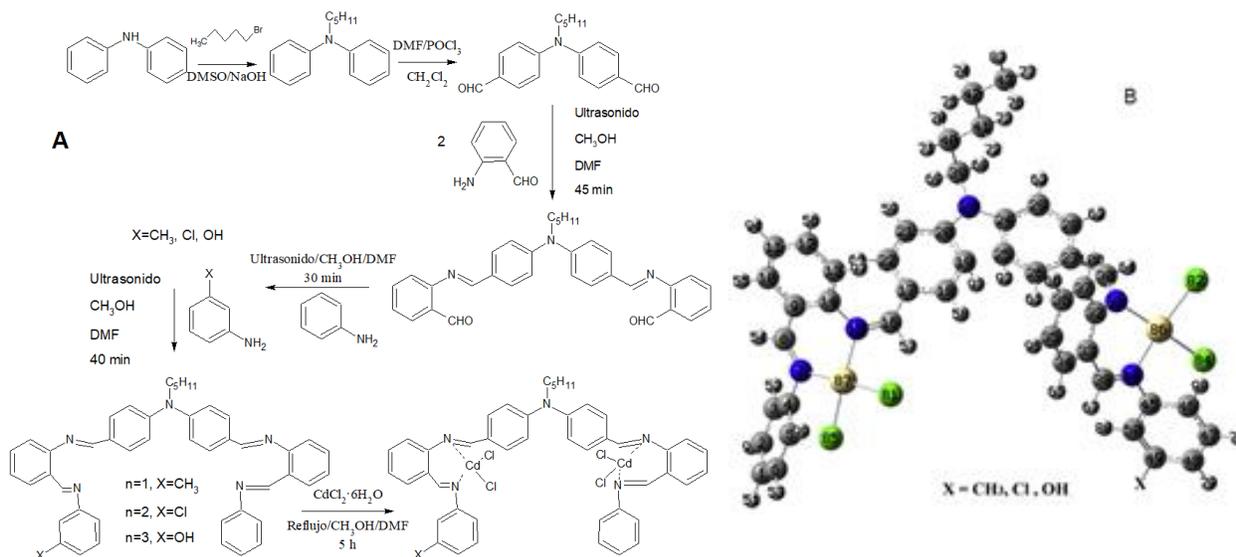


Figura 6. A) Ruta de síntesis de los complejos con Cd^{II} . B) Modelo de la propuesta de los complejos $(\text{Cd}_2\text{L}^n\text{Cl}_4)$. (Modificado de Parsaei, 2017)

En el grupo de trabajo se ha investigado el efecto del cambio de sustituyentes en el anillo aromático, así como el cambio en la longitud de onda de emisión al coordinar diferentes metales de transición. En la tabla 1 se muestran los resultados de dichas investigaciones.

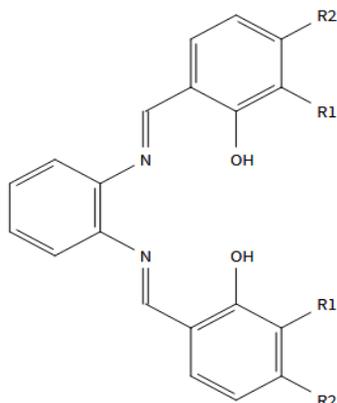


Tabla 1. Compuestos de coordinación estudiados en el grupo de investigación

R1	R2	Catión metálico	Configuración electrónica del catión	Máximos de emisión (nm)	Referencia
H	H	-	-	570 ^a	Durán-Hernández, 2015
H	H	Zn ^{II}	[Ar] 3d ¹⁰	533 ^a	Durán-Hernández, 2015
OH	H	-	-	625 ^a	Olea-Román, 2015
				625 ^a	Contreras-Cadena, 2019
				610 ^a	Cureño-Hernández, 2019
OH	H	Ni ^{II}	[Ar] 3d ⁸	702 ^a	Olea-Román, 2015
OH	H	Cu ^{II}	[Ar] 3d ⁹	858 ^a	Olea-Román, 2015
OH	H	Zn ^{II}	[Ar] 3d ¹⁰	598 ^a	Olea-Román, 2015
				600 ^a	Cureño-Hernández, 2019
OH	H	Ru ^{II}	[Kr] 3d ⁶	430 ^a	Contreras-Cadena, 2019
OMe	H	-	-	624 ^a , 665 ^a	Olea-Román, 2015
				605 ^a	Cureño-Hernández, 2019
OMe	H	Zn ^{II}	[Ar] 3d ¹⁰	592 ^a	Olea-Román, 2015
				596 ^a	Cureño-Hernández, 2019
H	OH	-	-	536 ^a	Olvera-Nolasco, 2018
				370 ^b , 476 ^b , 506 ^b	
H	OH	Cr ^{III}	[Ar] 3d ³	376 ^b , 440 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OH	Co ^{II}	[Ar] 3d ⁷	375 ^b , 440 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OH	Ni ^{II}	[Ar] 3d ⁸	374 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OH	Cu ^{II}	[Ar] 3d ⁹	388 ^b , 440 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OH	Zn ^{II}	[Ar] 3d ¹⁰	480 ^a , 540 ^a	Olvera-Nolasco, 2018
				367 ^b , 437 ^b , 466 ^b	
H	OH	Rh ^{III}	[Kr] 3d ⁶	373 ^b , 440 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OH	Pt ^{II}	[Xe] 3d ⁸	373 ^b , 440 ^b	Olvera-Nolasco, 2018
H	OMe	-	-	527 ^a	Arteaga-Pérez, 2016
H	OMe	Zn ^{II}	[Ar] 3d ¹⁰	500 ^a	Arteaga-Pérez, 2016

^a Máximo de emisión en estado sólido

^b Máximo de emisión en disolución

De los resultados presentados en la tabla 1 se tiene que, para los ligantes, un anillo sin sustituyentes en R1 y R2 el máximo de emisión se tiene en 570 nm; con sustituyentes en R1 el máximo de emisión se presenta a menor energía, mientras que al tener sustituyentes en R2, para OH el máximo se presenta a mayor energía.

Para los compuestos de coordinación, el desplazamiento de los máximos de emisión en comparación con el ligante respectivo es hacia mayor energía, con excepción de los compuestos de Ru^{II} y Zn^{II}.

Durante el desarrollo de su investigación, Cureño-Hernández encontró que si hay presencia de agua puede ocurrir la hidrólisis del salfeno para dar el bencimidazol, como se muestra en la figura 7. Contreras-Cadena también observó un fenómeno similar.

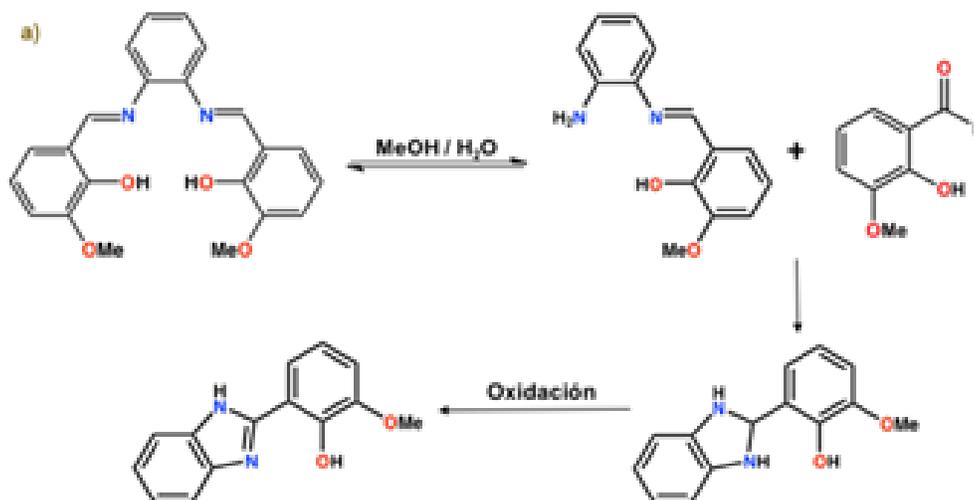


Figura 7. A) Hidrólisis parcial del ligante seguida de la formación del bencimidazol. (Tomado de Cureño-Hernández, 2019)

Los antecedentes muestran que los complejos sintetizados con bases de Schiff y cationes del bloque d pueden presentar diferentes geometrías, así como presentar propiedades luminiscentes cuya longitud de onda de emisión cambia dependiendo de la base de Schiff y del catión utilizado, por lo cual es de nuestro interés saber qué efecto tiene el cambio de alguno de los sustituyentes en el ligante, así como del catión metálico. Otro punto para resaltar es que la presencia de agua puede provocar la hidrólisis del ligante, dando la formación del bencimidazol derivado.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades luminiscentes de las bases de Schiff N,N'-bis(2,4-dihidroxibencendieno)-1,2-fenilendiimino y N,N'-bis(2-hidroxi-4-metoxibencendieno)-1,2-fenilendiimino, así como sus compuestos de coordinación con diferentes cationes del bloque d

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar los ligantes N,N'-bis(2,4-dihidroxibencendieno)-1,2-fenilendiimino (H₂Salpfen) y N,N'-bis(2-hidroxi-4-metoxibencendieno)-1,2-fenilendiimino (H₂SalfenOMe) mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación con las bases de Schiff y los cationes Cd^{II}, Ru^{II/III}, Pd^{II} y Rh^{III} mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos obtenidos.

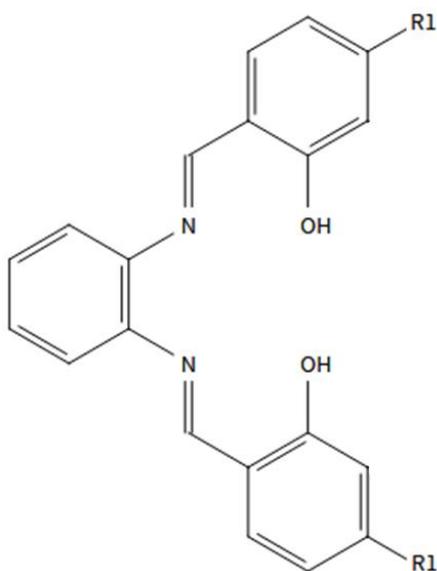


Tabla 2. Compuestos de coordinación a estudiar

R1	Cationes metálicos
OH	Cd ^{II} , Pd ^{II} , Ru ^{II} ,
OMe	Cd ^{II} , Rh ^{III} , Ru ^{III} ,

3. Desarrollo experimental

3.1 Reactivos

Tabla 2. Reactivos empleados, pureza y marca

Sustancia	Pureza (%)	Marca
<i>o</i> -fenilendiamina	99.5	Aldrich
2-hidroxi-4-metoxibenzaldehido	98.0	Aldrich
2,4-dihidroxibenzaldehido	98	Aldrich
$\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98.0	Sigma-Aldrich
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	79.5	J.T. Baker
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	99.98	Aldrich
Zn°	99.8	Sigma-Aldrich
K_2PdCl_4	98	Aldrich
$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	Aldrich

3.2 Equipos

Tabla 4. Técnica utilizada, especificaciones técnicas y ubicación

Técnica	Especificaciones	Ubicación
Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR	Perkin Elmer FTIR 1605 con ventana de 4000 a 400 cm^{-1}	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina. Facultad de Química
Análisis elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina. Facultad de Química
Resonancia magnética nuclear	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina. Facultad de Química
Espectroscopia electrónica UV-VIS-NIR en estado sólido	Espectrofotómetro Cary 6000i UV-VIS-NIR de Varian con ventana de 200 a 1200 nm	Laboratorio 211 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio B. Facultad de Química
Espectroscopia electrónica UV-VIS en disolución	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System	Laboratorio 214 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio B. Facultad de Química
Resonancia paramagnética electrónica	Espectrómetro de RPE Elexsys E500 Bruker	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio B. Facultad de Química
Susceptibilidad magnética	Sherwood Scientific Cambridge, UK.	Laboratorio 211 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio B. Facultad de Química
Conductimetría	Oakton pH / mV / Ion / Conductivity / °C / °F meter PC 2700	Laboratorio 214 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio B. Facultad de Química
Emisión en estado sólido y en disolución	Espectrómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con intervalo óptico de 290-850 nm	Laboratorio 213 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio B. Facultad de Química

3.3 Síntesis del ligante y sus compuestos de coordinación

En esta sección se presentan las condiciones experimentales utilizadas para la síntesis del ligante y de los compuestos de coordinación.

3.3.1 Síntesis del ligante H₂Salpfen

Este ligante fue sintetizado anteriormente en el grupo de trabajo (Maza-Martínez, 2017; Olvera-Nolasco, 2018), mediante el siguiente procedimiento.

Se adicionaron 2.76 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina y 1.08 g (20 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído en un matraz de 250 mL al que posteriormente se adicionaron 100 mL de EtOH. La mezcla se llevó a reflujo por 6 horas; se dejó reposar durante 24 horas hasta la formación de un sólido amarillo canario, el cual se purificó mediante lavados de EtOH caliente y secados al vacío.

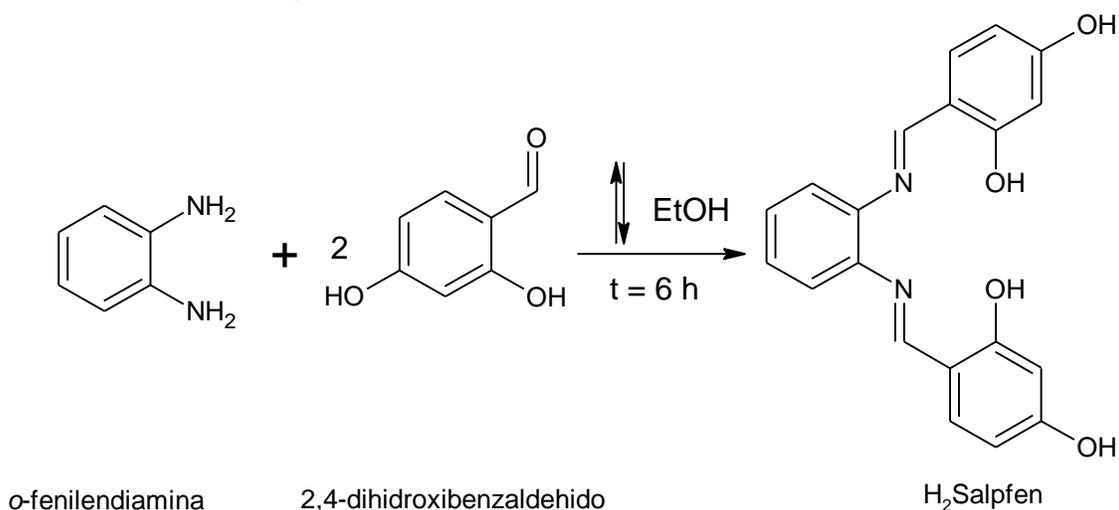


Figura 8. Esquema de síntesis de H₂Salpfen

3.3.2 Síntesis del ligante H₂SalfenOMe

Se adicionaron 1.0855 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina (cristales beige) a 30 mL de EtOH absoluto; una vez disuelto mediante calentamiento se adicionaron 3.0720 g (20 mmol) de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (polvo beige). La mezcla se llevó a reflujo durante 6 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvieron cristales en forma de aguja color amarillo canario, los cuales fueron recristalizados en EtOH.

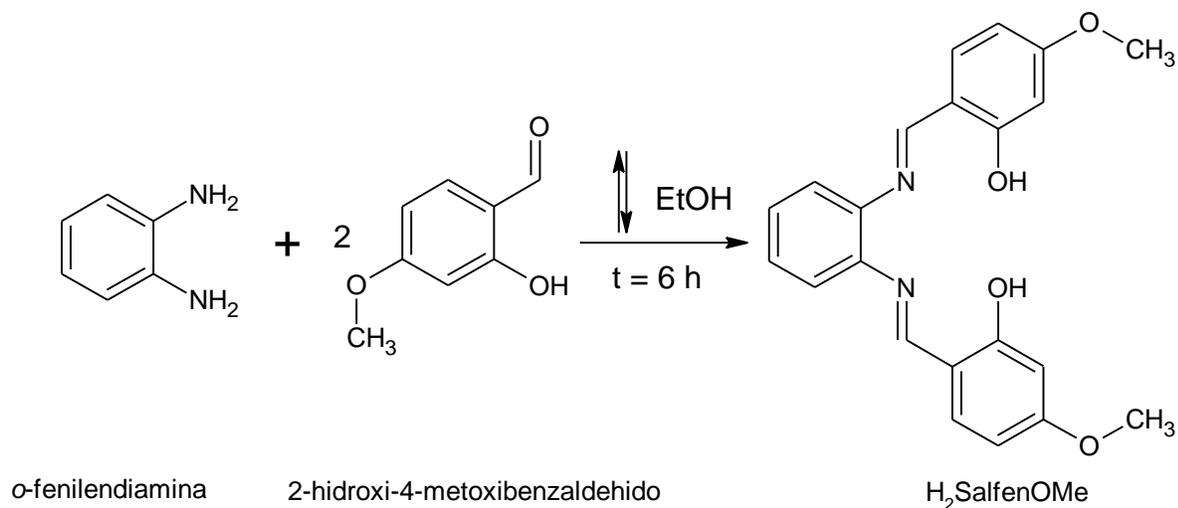


Figura 9. Esquema de síntesis de H₂SalfenOMe

3.3.3 Síntesis del compuesto [Cd(SalfenOMe)]

Se añadieron 0.3721 g (1 mmol) de H₂SalfenOMe a 20 mL de EtOH absoluto; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.2722 g (1 mmol) de acetato de cadmio dihidratado (cristales incoloros). La mezcla se dejó a reflujo por 2 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un precipitado amarillo que se purificó con lavados de EtOH absoluto (2 x 5 mL).

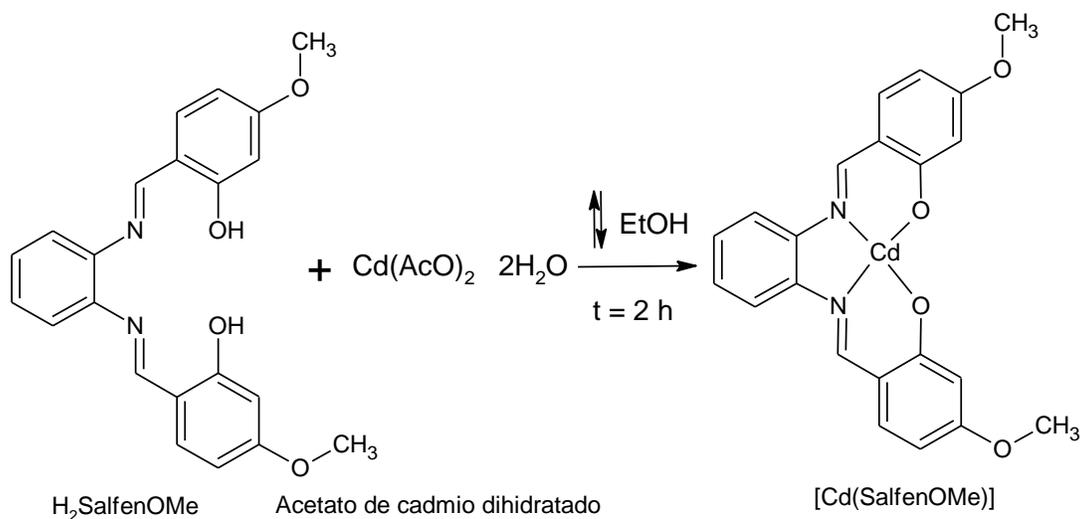


Figura 10. Esquema de síntesis de [Cd(SalfenOMe)]

3.3.4 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Se añadieron 0.3920 g (1 mmol) de $\text{H}_2\text{SalfenOMe}$ a 20 mL de EtOH absoluto; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.2081 g (1 mmol) de tricloruro de rutenio hidratado (sólido negro). La mezcla se dejó a reflujo por 18 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un precipitado negro.

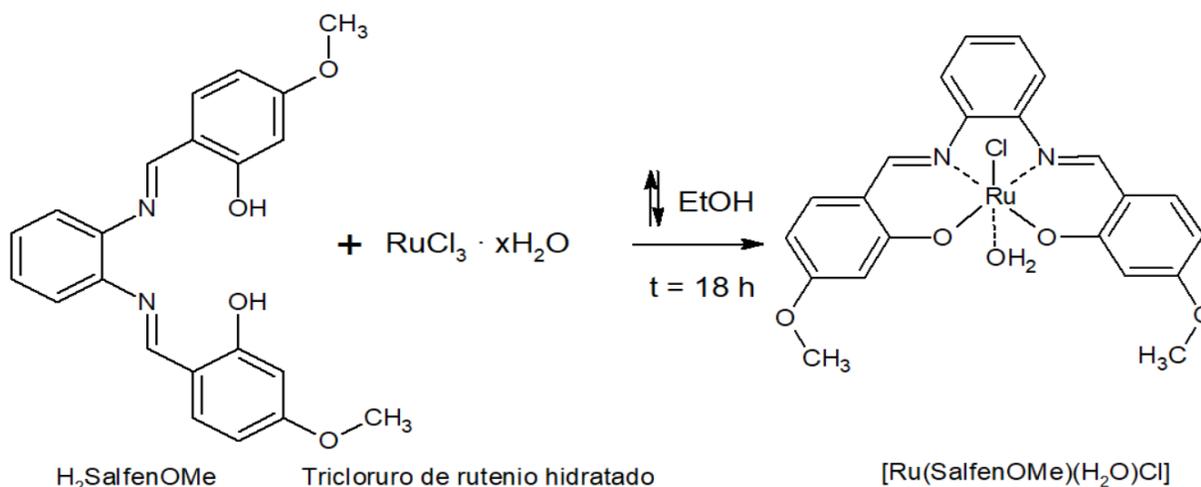


Figura 11. Esquema de síntesis de $[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$

3.3.5 Síntesis del compuesto $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Se añadieron 0.3814 g (1 mmol) de $\text{H}_2\text{SalfenOMe}$ a 20 mL de acetato de etilo; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.2076 g (1 mmol) de tricloruro de rodio hidratado (sólido oscuro). La mezcla se dejó en agitación por 3 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un precipitado rojo ladrillo.

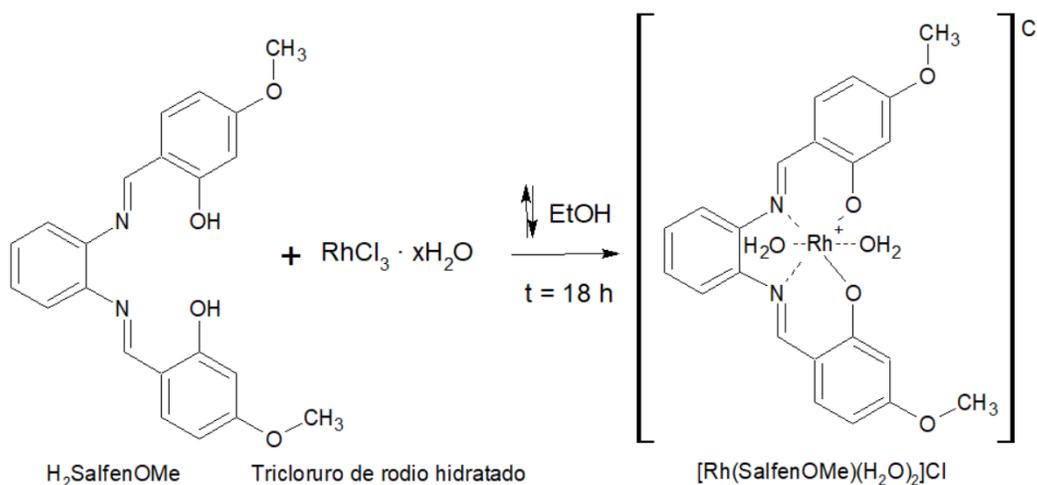


Figura 12. Esquema de síntesis de $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

3.3.3 Síntesis del producto de reacción CdSalpfen

Se añadieron 0.3570 g (1 mmol) de H₂Salpfen a 20 mL de acetato de etilo; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.2176 g (1 mmol) de cloruro de cadmio dihidratado (polvo blanco). La mezcla se agitó durante 1.5 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un sólido amarillo intenso del que no se conoce la estructura.

3.3.4 Síntesis del producto de reacción PdSalpfen

Se añadieron 0.3754 g (1 mmol) de H₂Salpfen a 20 mL de acetato de etilo; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.3069 g (1 mmol) de tetracloropaladato de potasio (sólido negro). La mezcla se agitó durante 15 horas con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un sólido amarillo intenso del que no se conoce la estructura.

3.3.5 Síntesis del producto de reacción RuSalpfen

Se añadieron 0.2855 g (1 mmol) de H₂Salpfen a 20 mL de acetato de etilo; una vez disuelto mediante calentamiento se añadieron 0.2103 g (1 mmol) de tricloruro de rutenio hidratado (sólido negro). La mezcla se agitó durante 1 hora con un volumen total de 50 mL. Se obtuvo un sólido verde del que no se conoce la estructura.

4. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el ligante H₂SalfenOMe y sus compuestos de coordinación con Cd^{II}, Ru^{III} y Rh^{III}. En el caso de los compuestos derivados del ligante H₂Salpfen, los resultados que revelan que los compuestos obtenidos se encuentran impuros, por lo que fueron purificados. Sin embargo, debido a la contingencia sanitaria, no fue posible la caracterización analítica ni espectroscópica de ellos.

4.1 Análisis elemental

Tabla 5. Análisis elemental del ligante H₂SalfenOMe y sus compuestos de coordinación

Compuesto	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	%C _{exp}	%H _{exp}	%N _{exp}	Rendimiento (%)
			/ %C _{calc}	/ %H _{calc}	/ %N _{calc}	
H ₂ SalfenOMe	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	376.40	69.60 / 70.20	5.56 / 5.36	7.90 / 7.44	82.48
CdSalfenOMe	[Cd(SalfenOMe)]	486.80	54.10 / 54.28	3.58 / 3.73	6.22 / 5.75	56.94
RuSalfenOMe	[Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]·4.5H ₂ O	610.00	43.45 / 43.32	4.12 / 4.79	4.90 / 4.59	52.10
RhSalfenOMe	[Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₂) _{0.2}	548.78	49.71 /	3.71 /	7.37 /	34.92
		48.05	49.91	4.12	5.63	
H ₂ Salpfen	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	348.35	68.56 / 68.96	4.64 / 4.63	8.32 / 8.04	73*
CdSalpfen	Sin determinar					-
PdSalpfen	Sin determinar					-
RuSalpfen	Sin determinar					-

*Sintetizado previamente en el grupo de trabajo (Maza-Martínez, 2017; Olvera-Nolasco, 2019)

El análisis elemental del ligante H₂SalfenOMe y sus compuestos de coordinación concuerda con el calculado, por lo que se tienen las fórmulas mínimas propuestas en la tabla 4. El compuesto [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl tiene impurezas; una de ellas es del bencimidazol derivado de la base de Schiff, el cual fue identificado mediante RMN.

Los compuestos [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl presentan moléculas de hidratación, mismas que se observan en los espectros de IR que se muestran en la siguiente sección.

4.2 Espectroscopia de infrarrojo

A continuación, se muestran los espectros obtenidos para el ligante H₂SalfenOMe y el complejo [Cd(SalfenOMe)], así como una tabla que resume los resultados experimentales. Los espectros restantes se pueden consultar en la sección de Anexos.

En el espectro de IR del ligante (Figura 13) se observa en 3058 cm⁻¹ la banda de vibración de C-H aromáticos; en 1607 cm⁻¹, la vibración simétrica de C=N; en 1568 cm⁻¹, la vibración asimétrica de C=N; en 1509 cm⁻¹, la vibración de C=C aromático; en 1199 cm⁻¹, la vibración C-O del fenol; en 1111 cm⁻¹, la vibración C-O del metoxilo; y por último, se pueden ver en 832 cm⁻¹ y 743 cm⁻¹ las bandas de flexión fuera del plano de los anillos aromáticos sustituidos en las posiciones 1, 2 y 4. La banda de vibración de O-H está presente de 3060 a 2700 cm⁻¹, y es por ello que las bandas de esa región lucen más anchas.

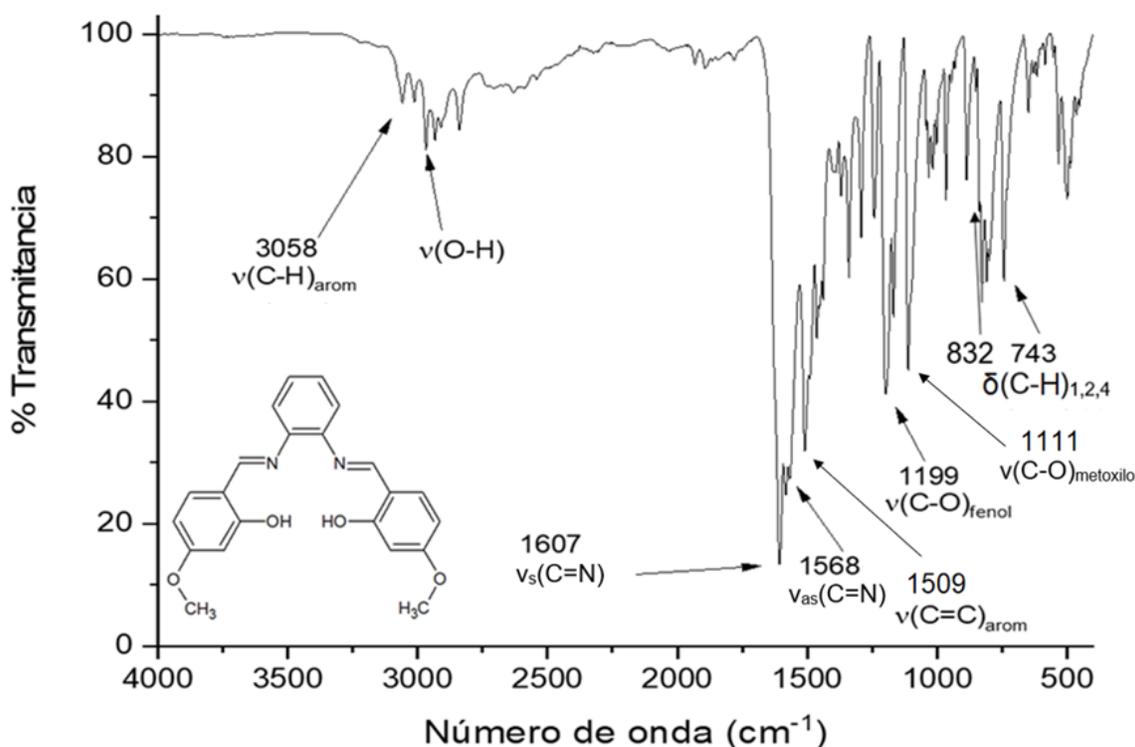


Figura 13. Espectro de ATR-FTIR del compuesto H₂SalfenOMe

En el espectro del [Cd(SalfenOMe)] (Figura 14) se observan arriba de 3000 cm⁻¹ bandas de estiramiento que corresponden a C-H aromático; en 1599 cm⁻¹, la vibración simétrica de C=N; en 1577 cm⁻¹, la vibración asimétrica de C=N; en 1527 cm⁻¹, la vibración de C=C aromático; en 1122 cm⁻¹, la vibración C-O del fenol; en 1034 cm⁻¹, la vibración C-O

del metoxilo; y en 836 cm^{-1} y 744 cm^{-1} se encuentran las bandas de flexión fuera del plano de los anillos aromáticos sustituidos en las posiciones 1, 2 y 4.

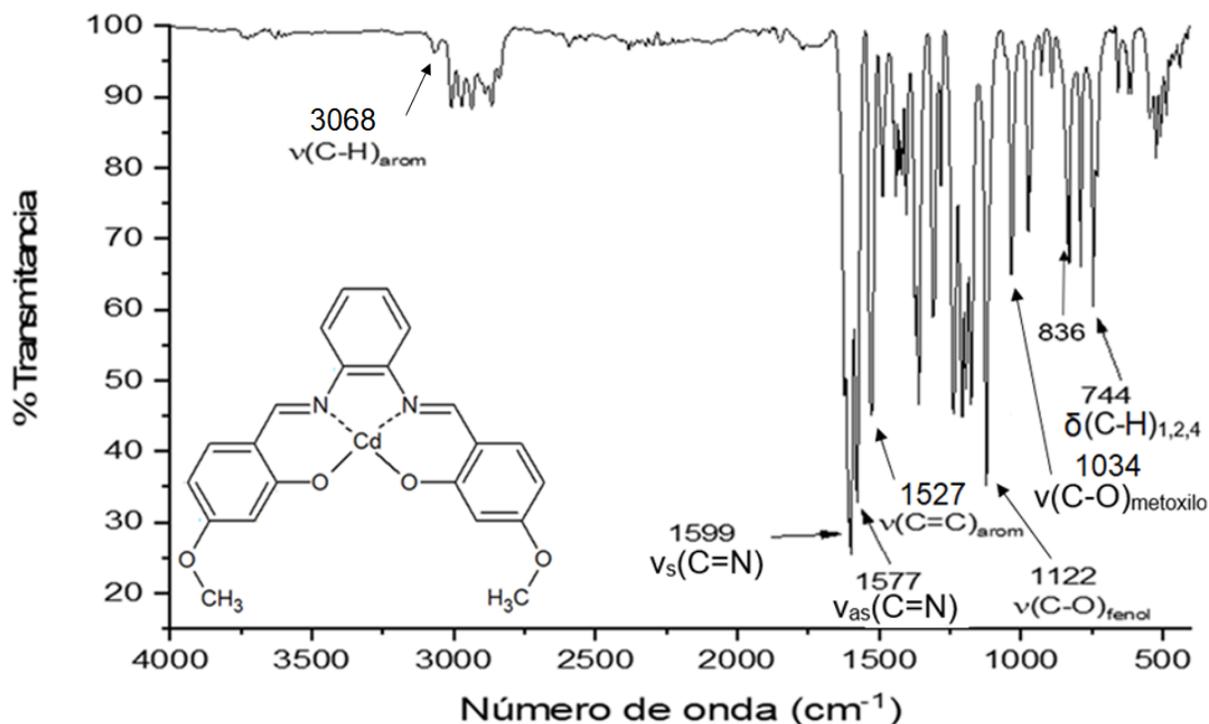


Figura 14. Espectro de ATR-FTIR del compuesto $[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$

Tabla 6. Bandas relevantes del FT-IR de los ligantes y de los compuestos con cationes metálicos

Compuesto	Vibración (cm^{-1})								
	$\nu(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{fenol}}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{metoxilo}}$	$\nu(\text{C-H})_{1,2,4}$
$\text{H}_2\text{SalfenOMe}$	-	3060 - 2700	2968	1607	1568	1509	1199	1111	832, 743
$[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$	-	-	2936	1599	1577	1527	1122	1034	836, 744
$[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	3401	-	2971	1611	1574	1507	1214	1017	836, 756
$[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_{0.2}]$	3410	-	-	1607	1584	-	1216	1011	836, 756
$\text{H}_2\text{Salpfen}$	-	3181	3084	1607	1572	1501	1204, 1177	-	845, 743
RuSalpfen	3251	-	3017	1613	1583	1507	1217, 1176	-	854, 750
CdSalpfen	3351	-	3069	1605	1582	1491	1207, 1157	-	846, 746
PdSalpfen	3166	-	3083	1606	1582	1500	1208, 1177	-	845, 743

La espectroscopia de infrarrojo de los ligantes nos muestra que efectivamente se formó el enlace C=N de las dos bases de Schiff y permanece en ellas el fenol de los anillos; en el caso del ligante H₂SalfenOMe, la banda correspondiente a $\nu(\text{O-H})$ es ancha y se localiza a menor energía de lo que usualmente se suele encontrar debido a la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del fenol y el nitrógeno de la imina (Eltayeb et al., 2007) . Se encontraron las bandas de flexión fuera del plano de los anillos aromáticos sustituidos en las posiciones 1, 2 y 4 de los anillos aromáticos de las bases de Schiff.

La espectroscopia de infrarrojo de los compuestos [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O, [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl y [Rh(C₁₄H₁₁N₂O₂)₂(H₂O)₂]Cl, así como de los productos de reacción RuSalpfen, CdSalpfen y PdSalpfen nos muestra que tienen moléculas de agua coordinadas en su estructura o que tienen moléculas de agua de hidratación; no es posible ver la banda correspondiente a O-H debido a que la cubre la banda correspondiente al agua.

Para los compuestos de coordinación se puede ver que las bandas de C=N y C-O se encuentran desplazadas a mayor energía en comparación con los ligantes, lo cual es evidencia de la coordinación de los ligantes al centro metálico.

4.3 Resonancia magnética nuclear

A continuación, se muestran los espectros obtenidos para el ligante H₂SalfenOMe y sus compuestos de coordinación, así como tablas que resumen los resultados experimentales. Los espectros del ligante H₂Salpfen y sus compuestos de coordinación se pueden consultar en la sección de Anexos.

4.3.1 Resonancia magnética nuclear del ligante H₂SalfenOMe

Para el ligante H₂SalfenOMe se obtuvieron los espectros de RMN unidimensionales de ¹H (400 MHz) y ¹³C (100 MHz), así como el espectro bidimensional HSQC en DMSO deuterado.

En el espectro de ¹³C (Figura 15) se observan 11 tipos de señales debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser carbonos equivalentes. Debido a que se presenta una tautomería enolimina, se presentan dos posibles señales en diferentes carbonos (C-7, C-5, C-4, C-2) debido a dicho equilibrio (Di Bella et al., 1997).

Los carbonos C-3, C-1, C-7 y C-8 son los más desprotegidos debido a que se encuentran unidos a átomos electroattractores (164.29 ppm, 164.01 ppm, 163.25 ppm, 142.16 ppm respectivamente); mientras que C-5, C-9 y C-10 aparecen a menor frecuencia, antiguamente referido como campo alto (134.51 ppm, 127.69 ppm, 119.89 ppm respectivamente); por último aparecen C-6, C-4, C-2 y C-12 (113.62 ppm, 107.30 ppm, 101.28 ppm, 55.91 ppm respectivamente).

En el espectro de ¹H (Figura 16) se observan 8 señales debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser hidrógenos equivalentes.

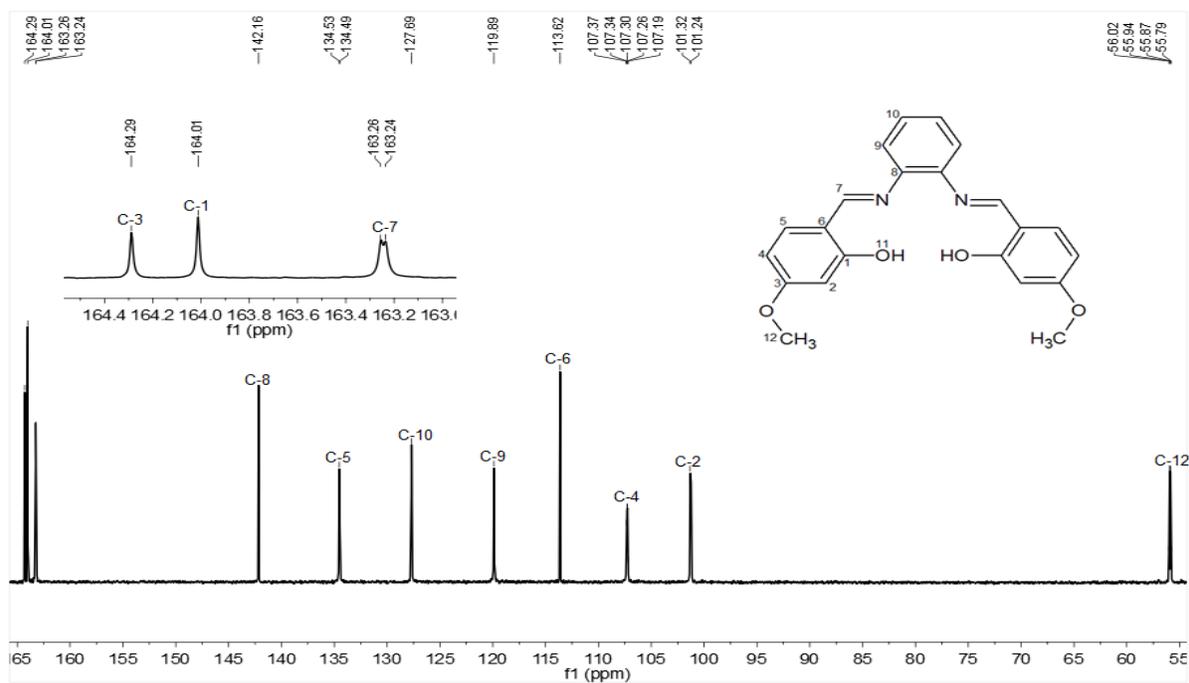


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C del ligante $\text{H}_2\text{SalfenOMe}$ en DMSO-d_6 a 400 MHz

La primera señal corresponde a H-12 (3.77 ppm [6H, s]); la segunda es un doblete que corresponde a H-2 (6.46 ppm [2H, d, $^4J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz); la tercer señal es un doble de dobles que corresponde a H-4 (6.52 ppm [2H, dd, $^3J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz); la cuarta y quinta señal corresponden a H-10 (7.31 pmm [2H, m]) y H-9 (7.39 ppm [2H, m]), sus constantes de acoplamiento se discuten en la sección de Anexos; la sexta señal es un doblete que corresponde a H-5 (7.51 ppm [2H, d, $^3J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz)]; la séptima señal es un singulete que corresponde a H-7 (8.79 ppm [2H, s]); la última señal es un singulete que corresponde a H-11 (13.49 ppm [2H, s]). El desplazamiento químico de H-11 se encuentra a menor campo de lo que se espera debido al enlace de hidrógeno que se mencionó en la sección de infrarrojo. La señal de H-7 es importante debido a que, en caso de tener señales similares a las obtenidas para los demás hidrógenos, pero con ausencia de esta señal, se tiene un compuesto de tipo bencimidazol en lugar de un sulfeno.

Los acoplamientos observados son debidos a la interacción entre los espines nucleares de los diferentes átomos observados. En el caso de H-2 se tiene un acoplamiento a cuatro enlaces de distancia con H-4 ($^4J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz), mientras que H-4 a su vez presenta un acoplamiento con H-5 a tres enlaces de distancia ($^3J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz). En el caso de H-9 y

H-10 también hay acoplamiento; sin embargo, debido a la complejidad de la señal, no es posible determinar las constantes de acoplamiento. Estos acoplamientos confirman la estructura del ligante, y también se presentan en los compuestos de coordinación.

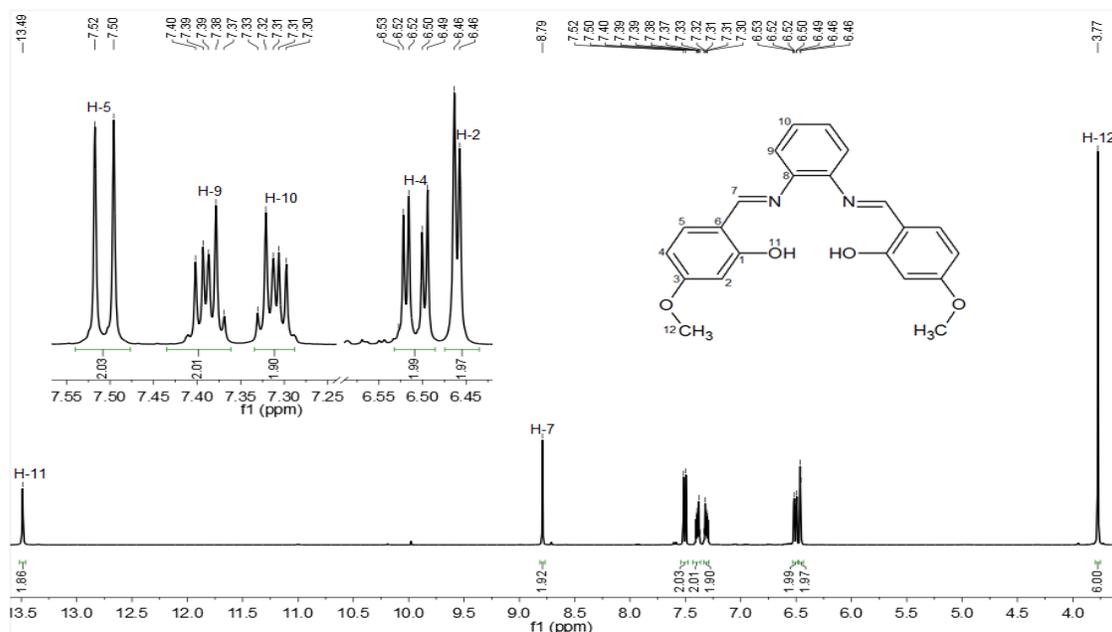


Figura 16. Espectro de RMN ¹H del ligante H₂SalfenOMe en DMSO-d₆ a 400 MHz

En el espectro bidimensional HSQC (Figura 17) se presentan las correlaciones de cada carbono con el protón con el que están acoplados a un enlace de distancia. En el caso de C-6, C-8, C-1 y C-3 no hay tal correlación ya que no están unidos directamente a algún protón; en el caso de H-11 sucede una situación similar, ya que se encuentra unido directamente a oxígeno.

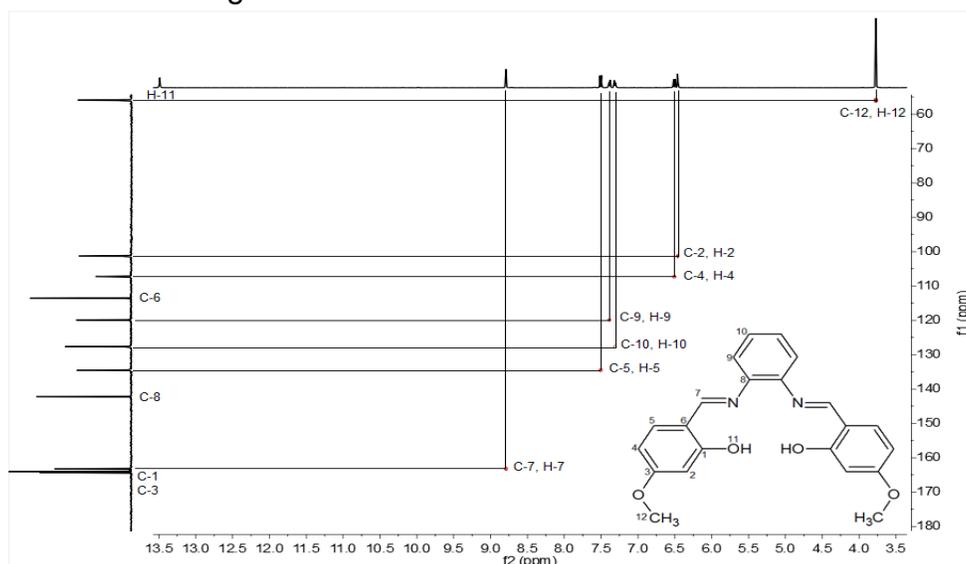


Figura 17. Espectro de RMN HSQC del ligante H₂SalfenOMe en DMSO-d₆

4.3.2 Resonancia magnética nuclear del compuesto [Cd(SalfenOMe)]

Para el compuesto [Cd(SalfenOMe)] se obtuvieron los espectros de RMN unidimensionales de ^1H (400 MHz) y ^{13}C (100 MHz), así como el espectro bidimensional HSQC en DMSO deuterado.

En el espectro COSY (Figura 18) se presentan las correlaciones de los protones acoplados a tres enlaces de distancia (en sistemas aromáticos se pueden presentar correlaciones a más enlaces de distancia debido a la deslocalización electrónica), por lo cual es posible ver la correlación de H-5 con H-4 y de H-9 con H-10

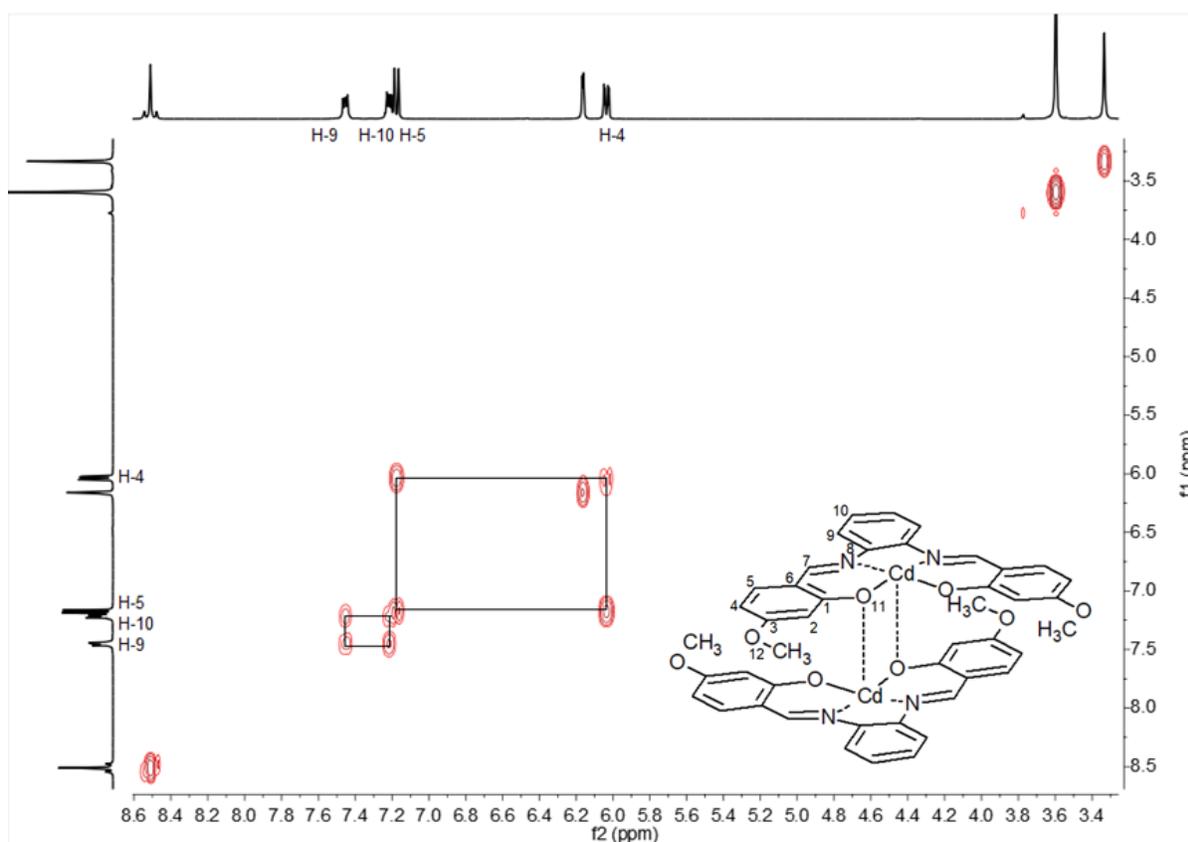


Figura 18. Espectro de RMN COSY de [Cd(SalfenOMe)] en DMSO- d_6

Debido a que los carbonos C-1, C-3, C-8 y C-6 son cuaternarios, no presentan correlación en el espectro HSQC (Figura 19).

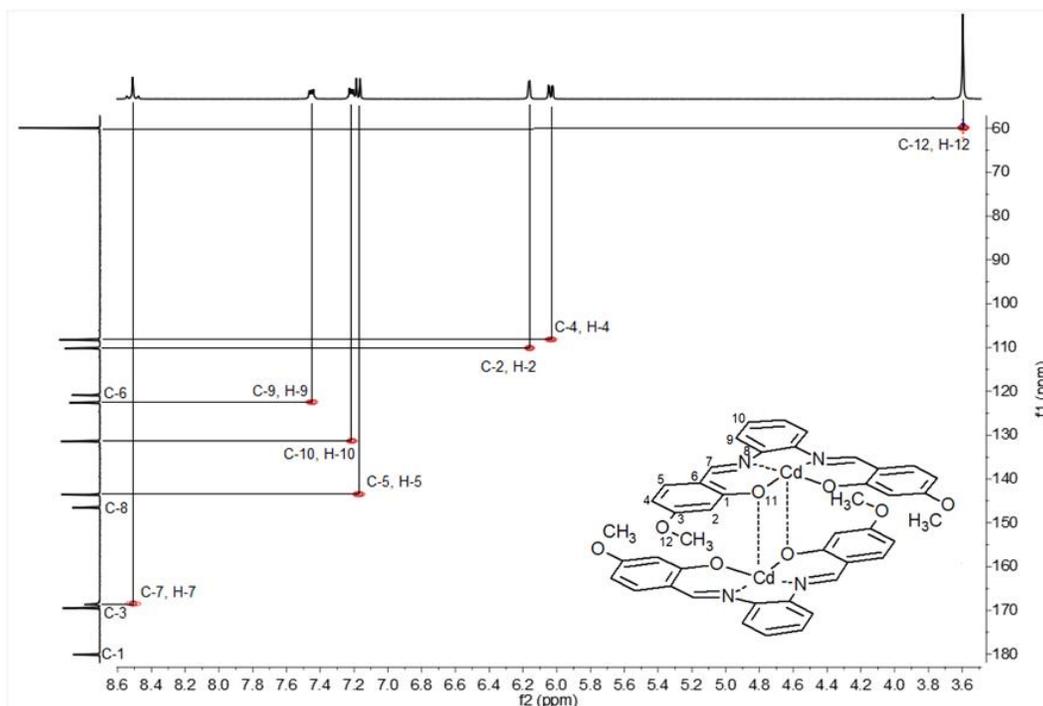


Figura 19. Espectro de RMN HSQC de [Cd(SalfenOMe)] en DMSO-d₆

En el espectro HMBC (Figura 20) se presentan las correlaciones de los protones acoplados a carbono a dos y tres enlaces de distancia. En la figura 23 se muestra la correlación de C-1 con H-7 y H-5, C-3 con H-5 y H-12, C-8 con H-7 y H-9, C-5 con H-7, y C-10 con H-9.

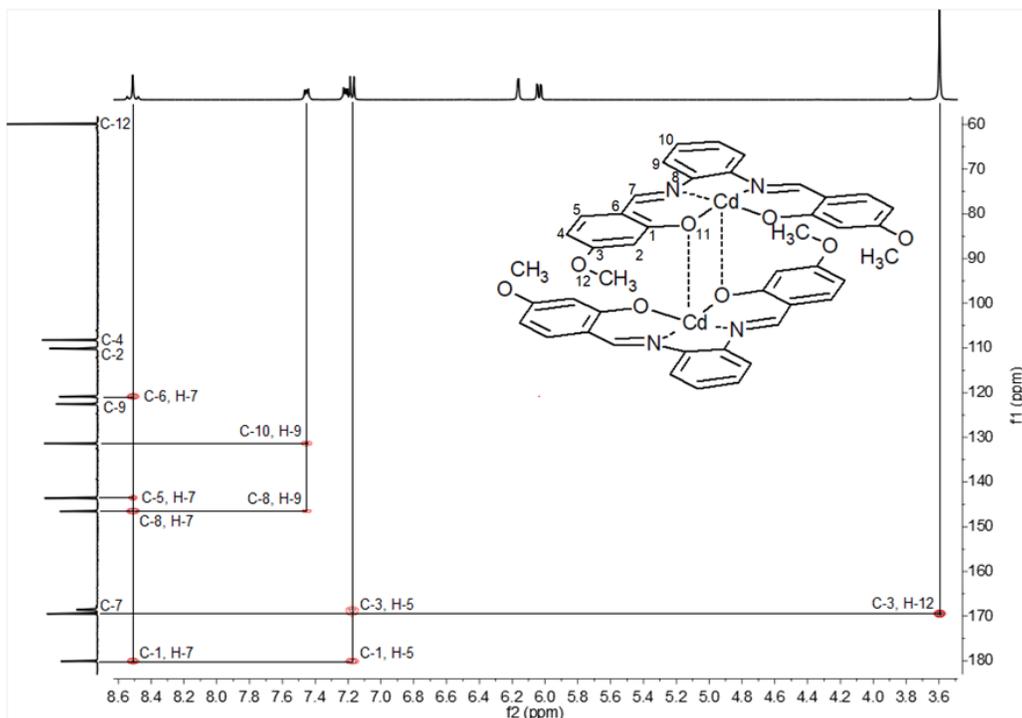


Figura 20. Espectro de RMN HMBC de [Cd(SalfenOMe)] en DMSO-d₆

En el espectro de ^{13}C (Figura 21) se observan 11 tipos de señales debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser carbonos equivalentes.

Los carbonos C-1, C-3, C-7 y C-8 son los más desprotegidos debido a que se encuentran unidos a átomos electroattractores (174.87 ppm, 164.27 ppm, 163.32 ppm, 141.33 ppm respectivamente), mientras que C-5, C-10 y C-9 aparecen a menor frecuencia (138.37 ppm, 126.19 ppm, 117.35 ppm respectivamente) y por último aparecen C-6, C-2, C-4 y C-12 (115.68 ppm, 104.95 ppm, 103.03 ppm, 54.70 ppm respectivamente).

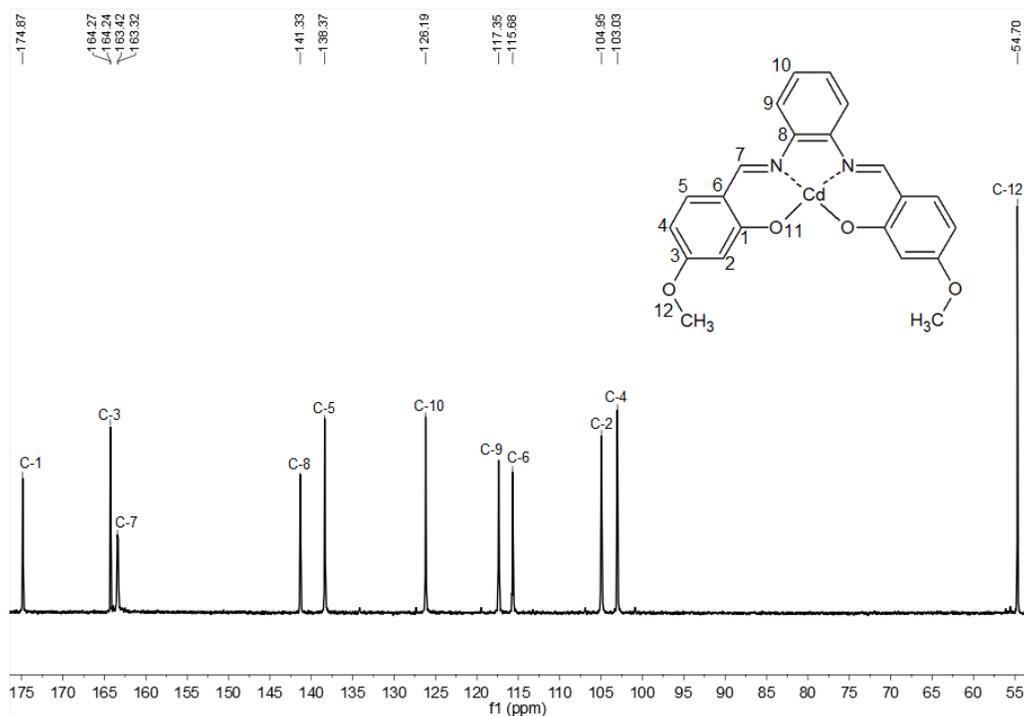


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C del complejo $[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$ en DMSO-d_6 a 100 MHz

En el espectro de ^1H (Figura 22) se observan 8 señales debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser hidrógenos equivalentes.

La primera señal corresponde a H-12 (3.63 ppm [6H, s]); la segunda señal corresponde a H-4 (6.05-6.08 ppm [2H, dd, $^3J_{H-H}=8.8$ Hz, $^4J_{H-H}=2.4$ Hz]); la tercera corresponde a H-2 (6.19-6.20 ppm [2H, d, $^4J_{H-H}=2.4$ Hz), la cuarta señal corresponde a H-5 (7.20-7.22 ppm [2H, d, $^3J_{H-H}=8.8$ Hz)]; la quinta señal corresponde a H-10 (7.23-7.27 ppm [2H, m]); la sexta señal corresponde a H-9 (7.46-7.51 ppm [2H, m]); la séptima señal corresponde a H-7 (8.54 ppm [2H, s]). La señal esperada para H-11 no aparece, por lo que el ligante está bidesprotonado, y en consecuencia el compuesto de coordinación es neutro.

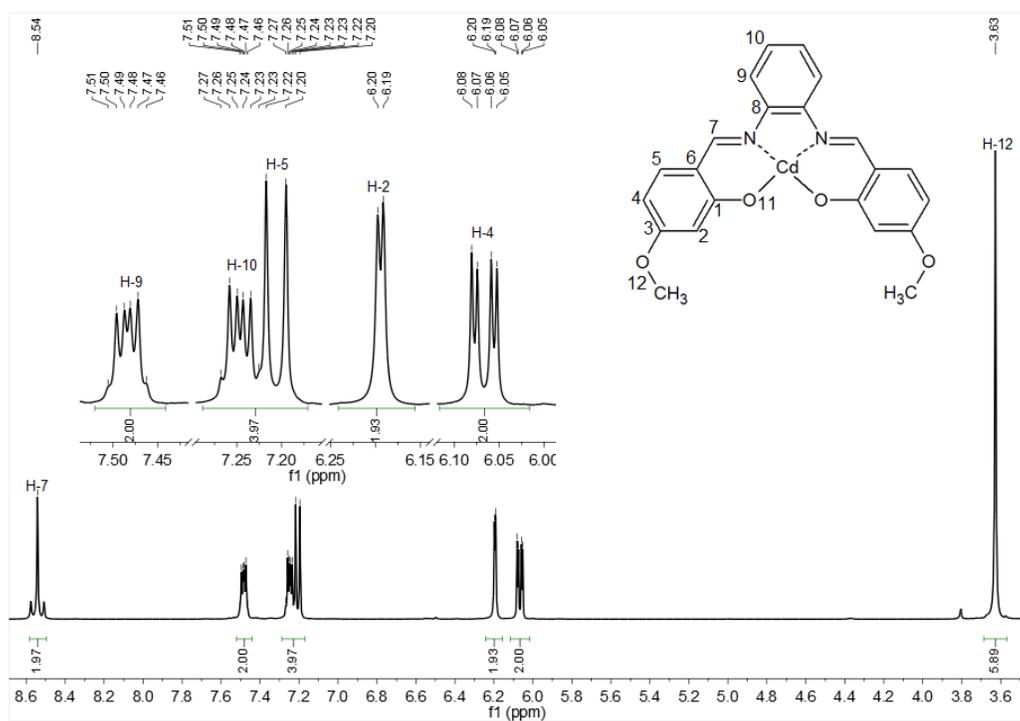


Figura 22. Espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$ en $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz

La estructura propuesta para $[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$ es con base en los diversos estudios que se han realizado de compuestos con bases de Schiff y Cd^{II} ; en ellos se han encontrado diversas geometrías, entre ellas la geometría tetraédrica y la plana cuadrada. Sin embargo, debido a que el ligante es relativamente rígido, la geometría tetraédrica no es muy probable, lo que nos podría indicar una posible geometría cuadrada; no obstante, son pocos los casos en los cuales se encuentra la geometría plana cuadrada en un cristal con Cd^{II} (Goel et al., 1990).

En 2018, Olvera-Nolasco obtuvo la estructura cristalina de un compuesto con Zn^{II} que presentó una geometría de pirámide de base cuadrada. Dicho compuesto tuvo espectros de RMN similares a los presentados para el compuesto $[\text{Cd}(\text{SalfenOMe})]$ debido a la presencia de un centro de inversión, el cual provoca que los cationes tengan un ambiente químico similar, por lo que no es posible distinguirlos por RMN. Por lo anterior, se propone una geometría similar para el compuesto, con lo que se tendría la siguiente fórmula $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$.

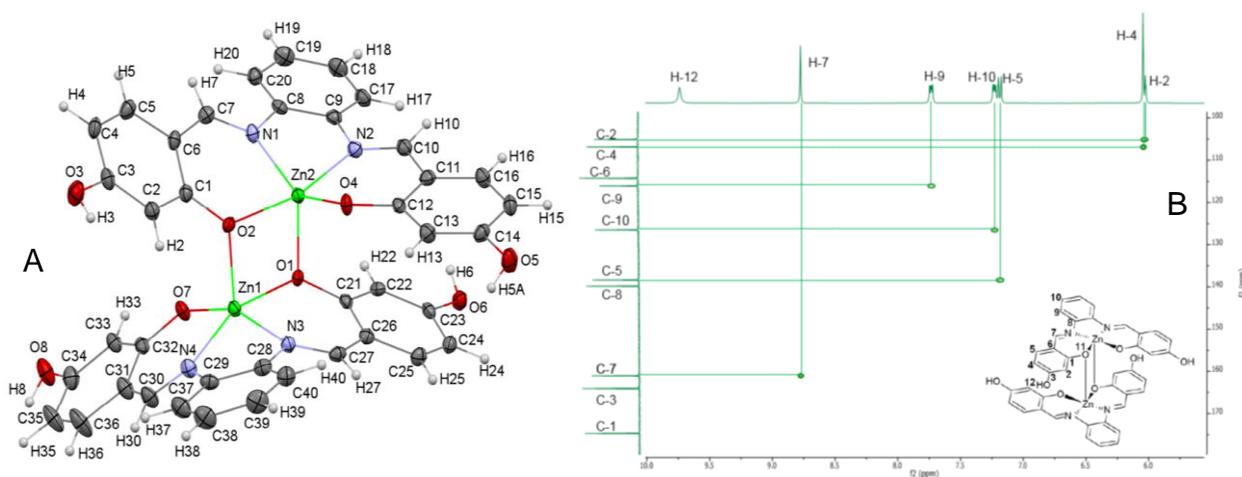


Figura 23. A) Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2] \cdot 2\text{MeOH}$. B) Espectro HSQC del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ en DMSO-d_6 (400 MHz). (Tomado de Olvera-Nolasco, 2019)

4.3.3 Resonancia magnética nuclear del compuesto $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Para el compuesto $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ se obtuvieron los espectros de RMN unidimensionales de ^1H (400 MHz) y ^{13}C (100 MHz), así como los espectros bidimensionales COSY, HSQC y HMBC en DMSO deuterado. Los espectros muestran diversas impurezas; una de ellas es el bencimidazol derivado del sulfeno, cuyas señales se muestran con una comilla.

En el espectro COSY (Figura 24) se presenta la correlación de H-5 con H-4 y de H-9 con H-10, así como las correlaciones de los protones acoplados del bencimidazol

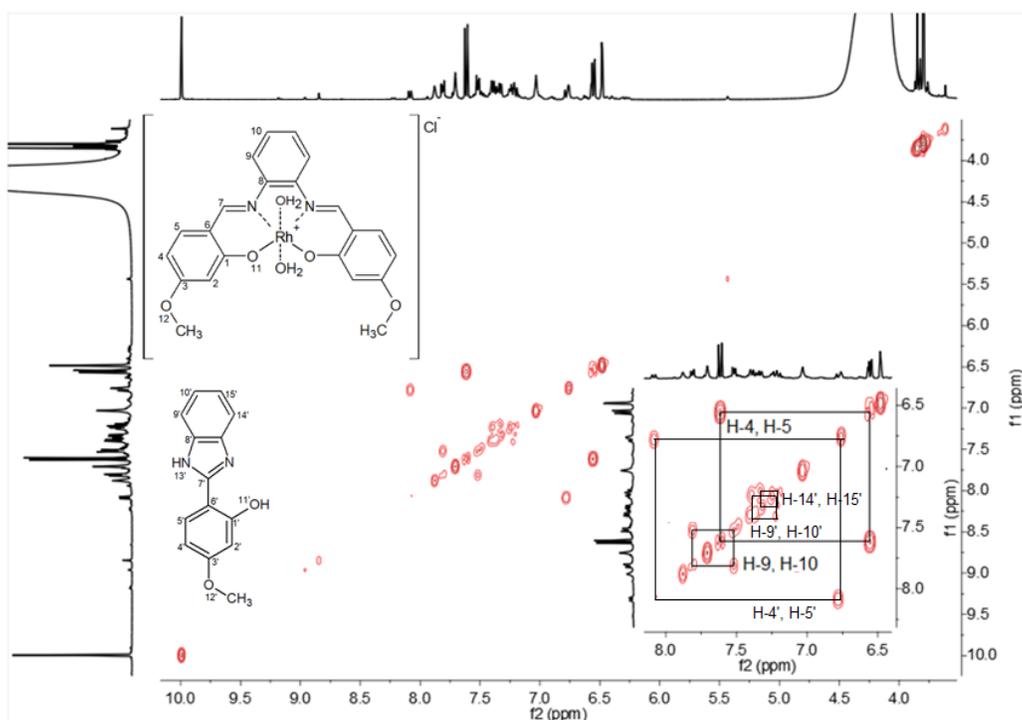


Figura 24. Espectro de RMN COSY del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMSO-d_6

Debido a que los carbonos C-3, C-1, C-8 y C-6 son cuaternarios, no presentan correlación en el espectro HSQC (Figura 25). Por la misma razón no es posible determinar los carbonos cuaternarios del bencimidazol.

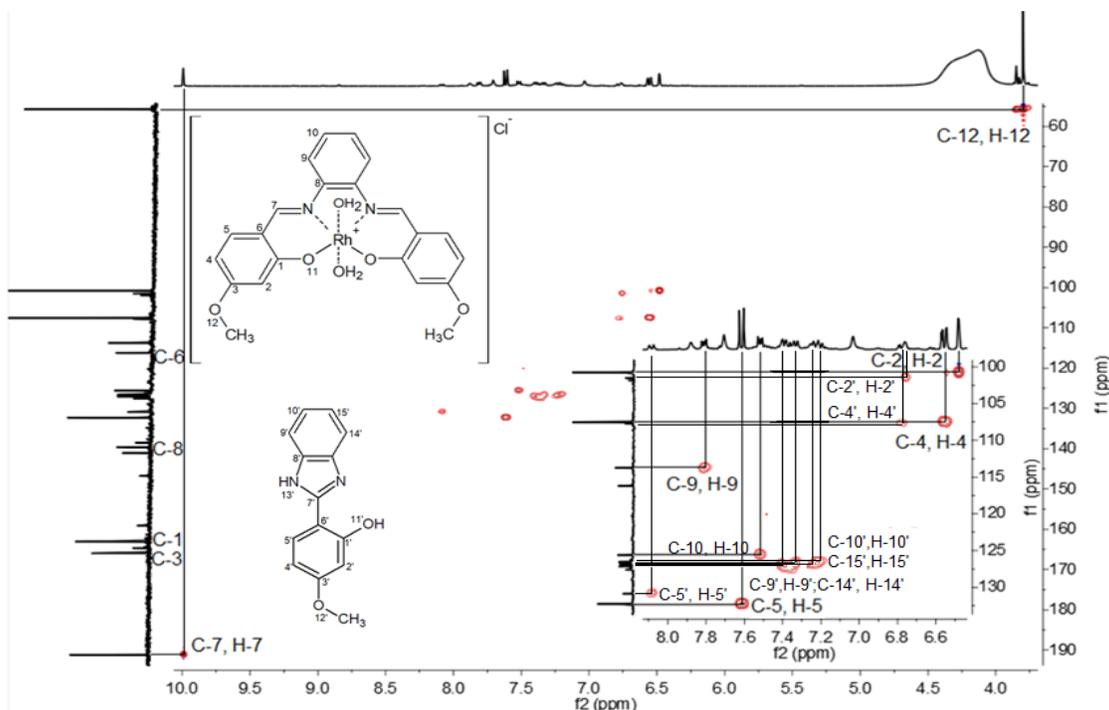


Figura 28. Espectro de RMN HSQC del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMSO-d_6

En el espectro HMBC (Figura 26) se presenta la correlación de C-7 con H-5; C-3 con H-5; C-1 con H-7, H-5 y H-2; C-10 con H-9; C-6 con H-7, H-4 y H-2; y C-4 con H-2. También fue posible encontrar las correlaciones de los carbonos acoplados a protón para el bencimidazol.

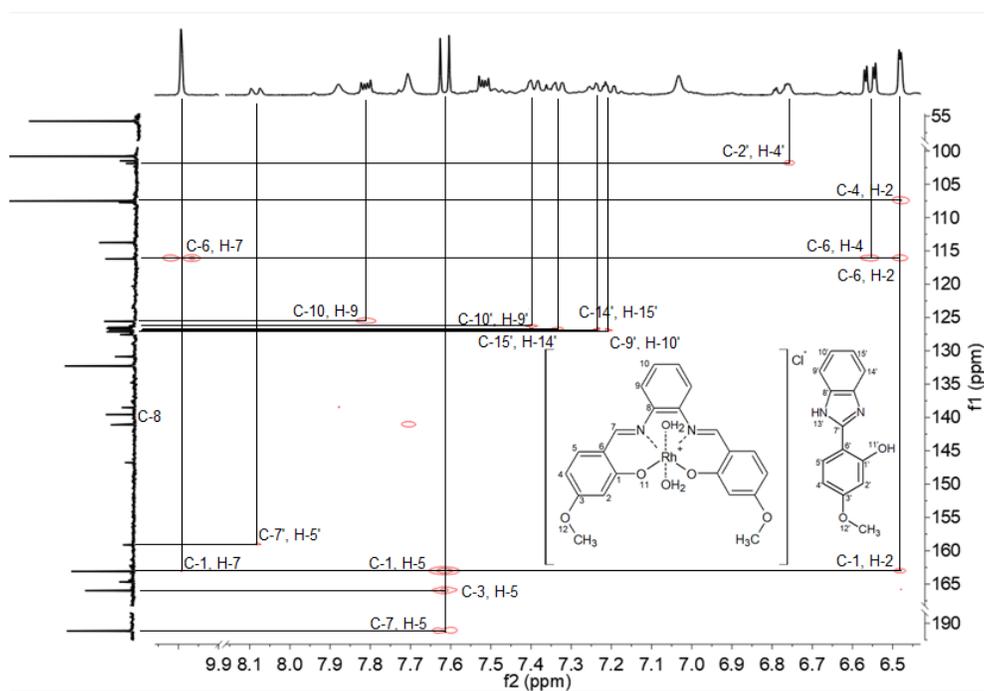


Figura 26. Espectro de RMN HMBC del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMSO-d_6

En el espectro de ^{13}C (Figura 27) se pueden observar 11 tipos de señales para el complejo debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser carbonos equivalentes. Para el bencimidazol únicamente se determinaron las señales de carbono acoplado a protón.

Los carbonos C-7, C-3, C-1 y C-8 son los más desprotegidos debido a que se encuentran unidos a átomos electroattractores (191.18 ppm, 165.99 ppm, 163.12 ppm, 139.59 ppm respectivamente), mientras que C-5, C-10, C-6 y C-9 aparecen a menor frecuencia (132.28 ppm, 125.58 ppm, 116.19 ppm, 113.77 ppm, respectivamente) y por último aparecen C-4, C-2 y C-12 (107.51 ppm, 100.79 ppm, 55.76 ppm, respectivamente).

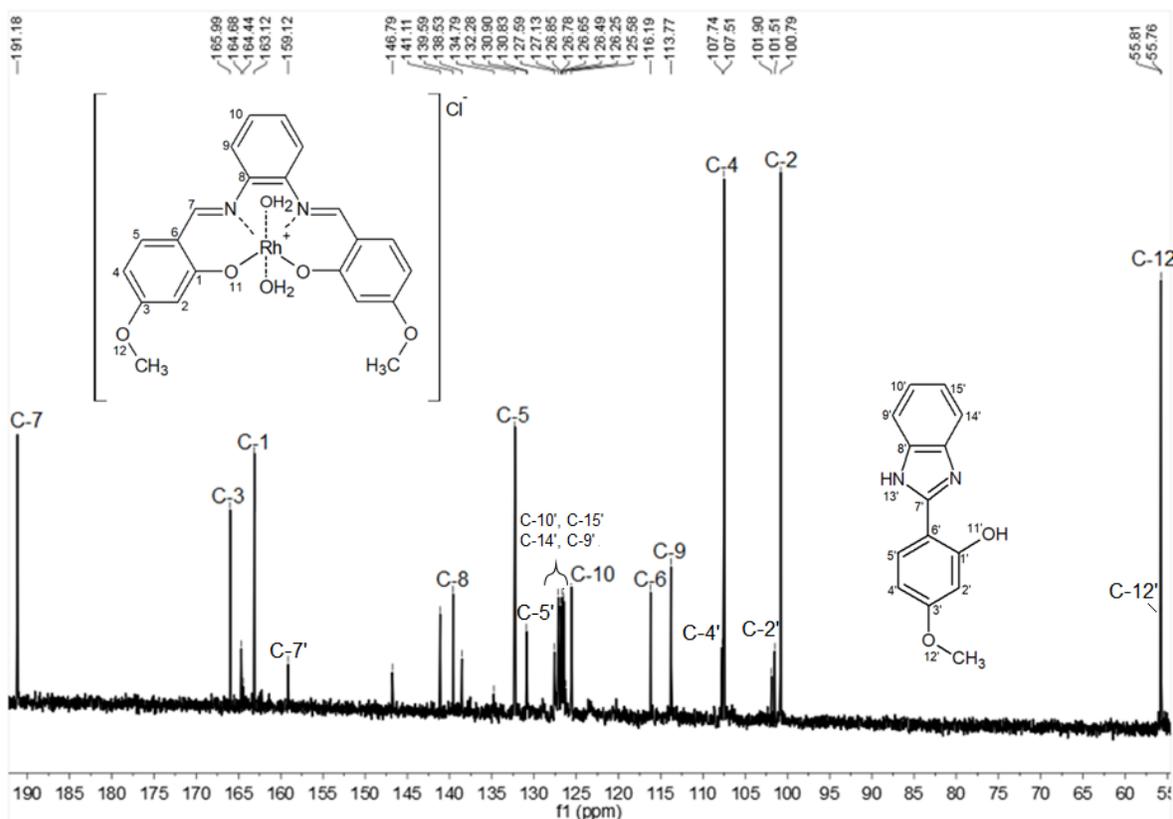


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMSO-d_6 a 100 MHz

En el espectro de ^1H (Figura 28) se observan 8 señales para el complejo debido a que la molécula presenta un plano de simetría, lo cual provoca que solo se presenten la mitad de las señales esperadas por ser hidrógenos equivalentes.

La primera señal corresponde a H-12 (3.80 ppm [6H, s]); la segunda señal corresponde a H-2 (6.48 ppm [2H, d, $^4J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz]); la tercera corresponde a H-4 (6.54-6.57 ppm [2H, d, $^3J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz), la cuarta señal corresponde a H-10 (7.51-7.53 ppm [2H, m]); la quinta señal corresponde a H-5 (7.60-7.63 ppm [2H, d, $^3J_{\text{H-H}}=8.8$ Hz]); la sexta señal corresponde a H-9 (7.80-7.82 ppm [2H, m]); la séptima señal corresponde a H-7 (9.99 ppm [2H, s]). La señal esperada para H-11 no aparece, por lo que se tiene una compensación parcial de la carga del catión Rh^{3+} por parte del ligante. La señal ancha que aparece en 4.14 ppm es debida en parte al agua coordinada al catión, así como el agua presente en el medio debido a las impurezas de la muestra.

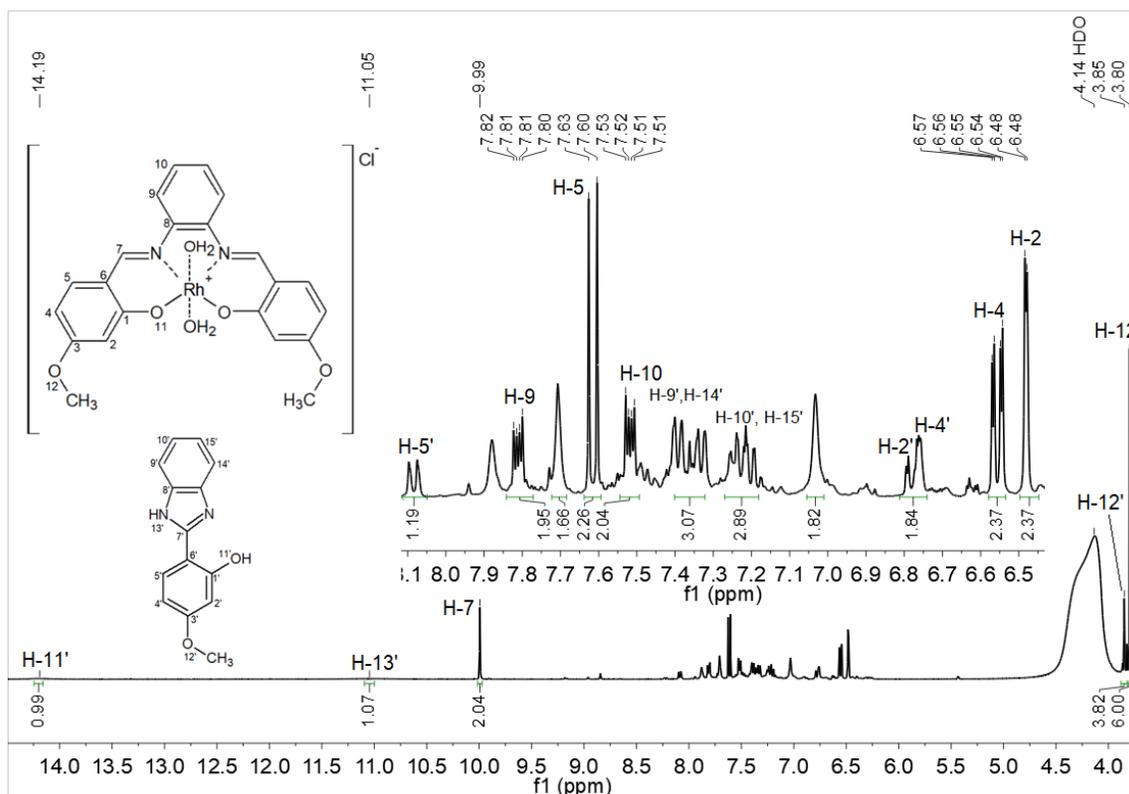


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMSO-d_6 a 400 MHz

Tabla 7. Resumen de desplazamientos químicos (^1H) para los ligantes y sus compuestos de coordinación

Compuesto	Desplazamiento químico del RMN- ^1H (ppm)							
	H-2	H-4	H-5	H-7	H-9	H-10	H-11	H-12
H ₂ SalfenOMe	6.46	6.52	7.51	8.79	7.39	7.31	13.49	3.77
[Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	6.19-6.20	6.05-6.08	7.20-7.22	8.54	7.46-7.51	7.23-7.27	-	3.63
[Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl ^a	6.48	6.54-6.57	7.60-7.63	9.99	7.80-7.82	7.51-7.53	-	3.80
H ₂ Salpfen	6.29-6.30	6.38-6.41	7.42-7.44	8.74	7.35-7.38	7.30-7.33	13.40	10.27
RuSalpfen ^a	6.38	6.40-6.42	7.51-7.53	9.92	7.67-7.69	7.31-7.34	-	10.36
CdSalpfen ^a	6.29-6.31	6.33-6.35	7.32-7.34	8.66	7.36-7.41	7.29-7.33	-	9.69
PdSalpfen ^a	6.36	6.27-6.30	7.32-7.34	8.90	7.36-7.41	7.29-7.31	-	14.25

^aLos desplazamientos químicos informados se refieren al compuesto mayoritario

Tabla 8. Resumen de desplazamientos químicos (^{13}C) para los ligantes y sus compuestos de coordinación

Compuesto	Desplazamiento químico del RMN- ^{13}C (ppm)										
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12
H ₂ SalfenOMe	164.01	101.28	164.29	107.30	134.51	113.62	163.25	142.16	127.69	119.89	55.91
[Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	174.87	104.95	164.27	103.03	138.37	115.68	163.32	141.33	117.35	126.19	54.70
[Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl ^a	163.12	100.79	165.99	107.51	132.28	116.19	191.18	139.59	113.77	125.58	55.76
H ₂ Salpfen	163.39	102.46	162.68	107.88	134.50	112.32	162.96	142.05	119.52	127.09	-
RuSalpfen ^a	163.33	102.3	165.29	108.70	132.67	115.27	190.85	125.16	114.00	123.70	-
CdSalpfen ^a	164.98	101.88	*	107.10	133.96	111.52	160.68	139.36	117.94	126.17	-
PdSalpfen ^a	167.96	103.89	165.30	107.68	137.87	115.15	152.53	143.10	116.57	127.03	-

*Debido a que C-3 no está acoplado a ningún nitrógeno y a que no se tiene una buena relación señal/ruido, no es posible localizar su señal en el espectro

^aLos desplazamientos químicos informados se refieren al compuesto mayoritario

A continuación, se propone una explicación de los desplazamientos en las señales de C-1 y C-7 para los compuestos [Cd₂(SalfenOMe)₂] y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl con la finalidad de describir la influencia del metal en la polarización del enlace.

El ligante H₂SalfenOMe tiene un desplazamiento químico de 163.25 ppm para C-7, mientras que el compuesto [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl se desplaza a 191.18 ppm. El Rh^{III} es un ácido de dureza intermedia (Pearson, 1997), con un carácter suficientemente polarizante para atraer la nube electrónica del nitrógeno de la imina, lo que a su vez desplaza densidad electrónica del C-7; por ello, la señal de este carbono se desplaza a mayores ppm. Este comportamiento no se observa entre el Rh^{III} y el oxígeno, ya que su

interacción tiene un carácter iónico, que no perturba la distribución de densidad electrónica de forma significativa.

El H₂SalfenOMe tiene un desplazamiento químico de 164.01 ppm para C-1, mientras que el compuesto [Cd₂(SalfenOMe)₂] se desplaza a 174.87 ppm. El Cd^{II}, al ser un ácido blando, forma un enlace de mayor carácter covalente con el oxígeno enlazado a C-1; lo anterior desplaza la densidad electrónica del oxígeno, por lo que se promueve un mayor efecto electroatractor sobre el C-1; por lo anterior, su señal aparece a mayor frecuencia en comparación con el ligante. El oxígeno posee un carácter más polarizante en comparación con el nitrógeno, por ello atrae de manera significativa la nube electrónica del Cd^{II}; al estar ambos enlaces en competencia, el enlace entre Cd^{II} y el nitrógeno tiene un mayor carácter iónico. Por lo anterior, no hay una diferencia importante en el desplazamiento químico del C-7 del compuesto en comparación con el ligante.

4.4 Espectroscopia electrónica de absorción

Se obtuvieron los espectros de absorción tanto en sólido como en disolución para el ligante H₂SalfenOMe y sus compuestos de coordinación (los espectros en disolución del ligante H₂Salpfen y sus compuestos de coordinación se pueden consultar en la sección de Anexos). Los espectros en disolución se obtuvieron a una concentración comprendida entre 100 a 1 μM, en DMF.

Las bandas de absorción del ligante y de los compuestos de coordinación se asignaron mediante comparación con los espectros reportados en la literatura (Durán-Hernández, 2015; Maza-Martínez, 2017; Olea-Román et al., 2015; Olvera-Nolasco, 2019). Debido a que los espectros electrónicos de absorción en estado sólido por reflectancia difusa para los complejos presentan un comportamiento similar, únicamente se presenta el espectro del complejo [Cd₂(SalfenOMe)₂]. Los espectros restantes se pueden consultar en la sección de Anexos.

4.4.1 Espectroscopia electrónica de absorción del ligante H₂SalfenOMe

Se obtuvo el espectro de absorción en estado sólido del ligante H₂SalfenOMe (Fig. 29), donde se observa que el ligante absorbe en un intervalo de longitudes de onda desde 300 hasta 550 nm.

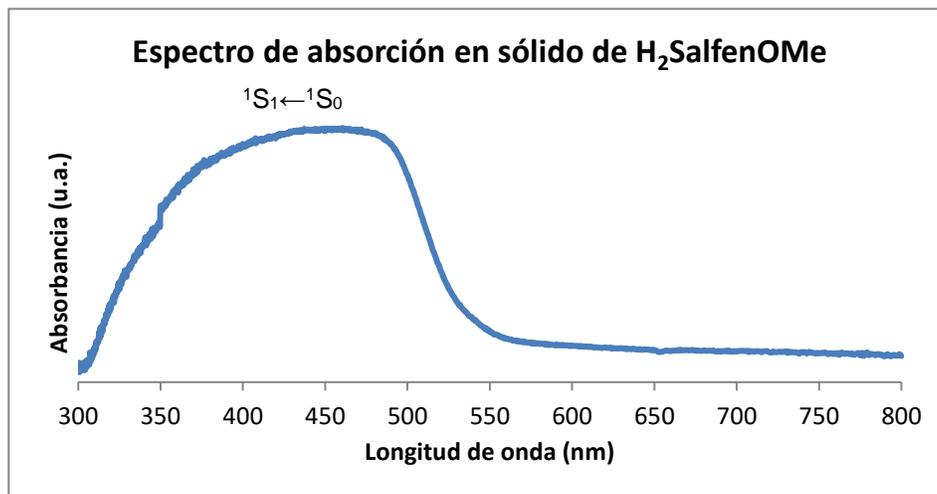


Figura 29. Espectro electrónico de absorción en estado sólido del ligante H₂SalfenOMe a 298 K

Se obtuvo el espectro de absorción del ligante en DMF, en un intervalo de concentración de 6.06 $\mu\text{mol/L}$ a 14.13 $\mu\text{mol/L}$

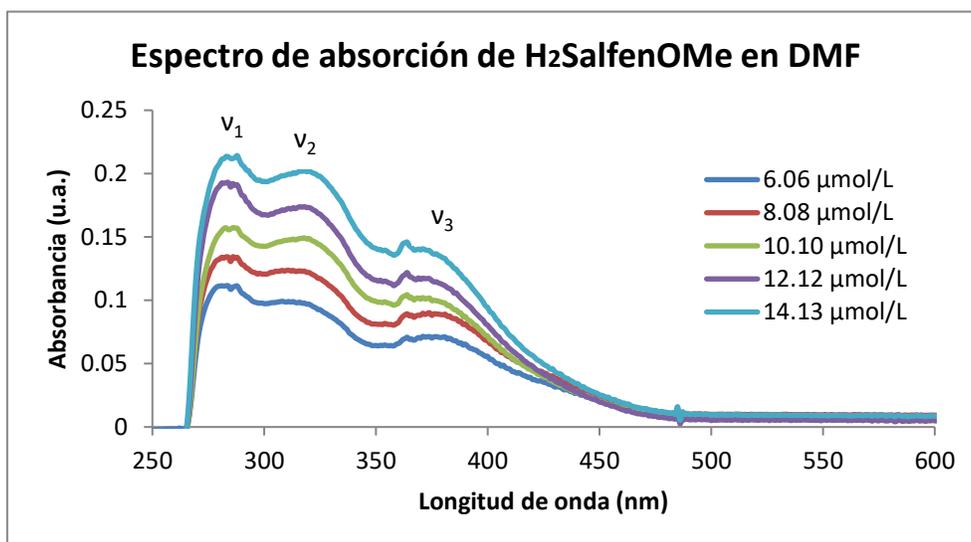


Figura 30. Espectro electrónico de absorción del ligante H₂SalfenOMe en DMF a 298 K

En el espectro se ven 3 máximos de absorción. El primer máximo (288 nm) pertenece a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ del grupo fenol (Olea-Román et al., 2015); el segundo máximo (311 nm) se asigna a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ del grupo imino; el tercer máximo (381 nm) pertenece a la transición $\pi^* \leftarrow n$ del grupo imino (Durán-Hernández, 2015).

Tabla 9. Bandas de absorción y transiciones del ligante H₂SalfenOMe en DMF a 298 K

Asignación	Bandas de absorción (nm)	Transiciones
v ₁	288	$\pi^* \leftarrow \pi$
v ₂	311	$\pi^* \leftarrow \pi$
v ₃	381	$\pi^* \leftarrow n$

4.4.2 Espectroscopia electrónica de absorción de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$

Se obtuvo el espectro de absorción en estado sólido de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ (Fig. 31). El compuesto absorbe en un intervalo que cubre desde 300 a 700 nm. Debido a que en el espectro solo es posible observar una banda ancha que podemos atribuir a transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ y $\pi^* \leftarrow n$ de los anillos aromáticos y el grupo imino; estas transiciones pueden corresponder a las transiciones que van de $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ (Durán-Hernández, 2017).

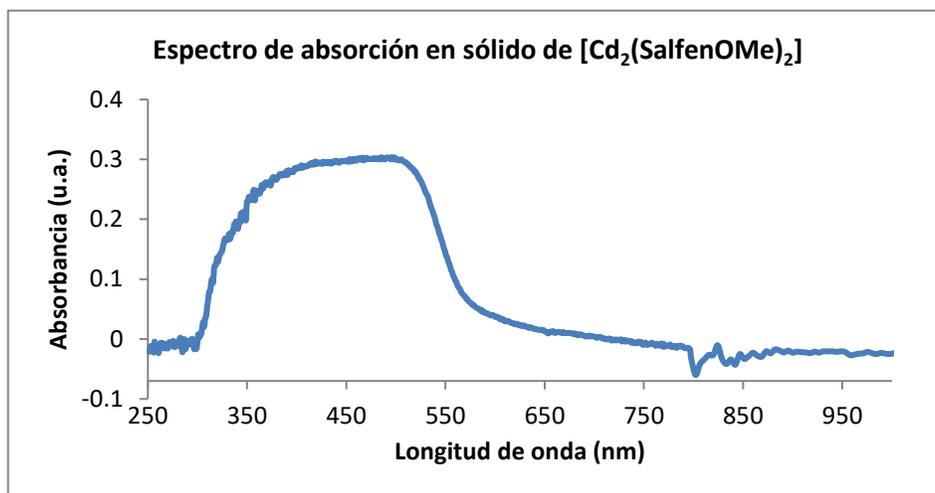


Figura 31. Espectro electrónico de absorción en estado sólido de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ a 298 K

Se obtuvo el espectro de absorción del complejo en DMF, en un intervalo de concentración de $5.32 \mu\text{mol/L}$ a $12.42 \mu\text{mol/L}$.

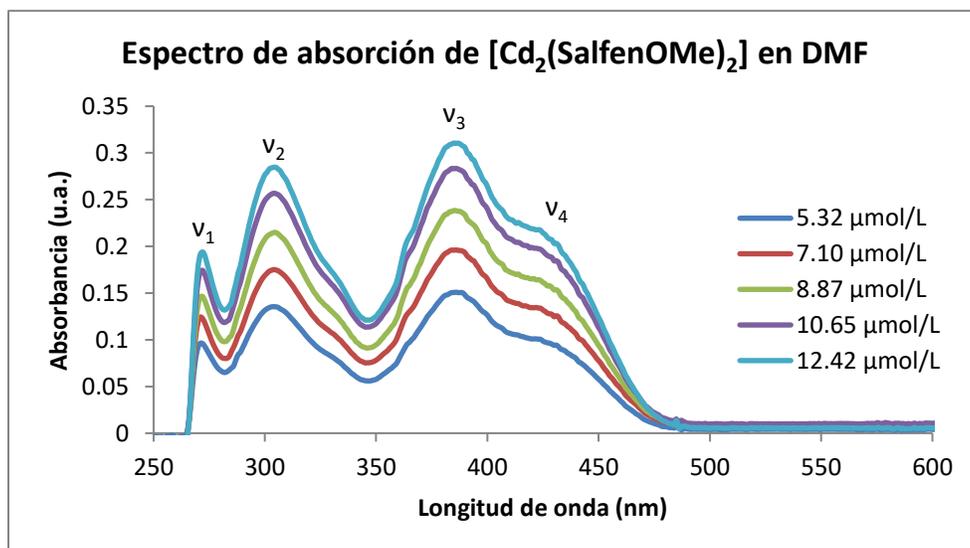


Figura 32. Espectro electrónico de absorción del complejo $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ en DMF a 298 K

En el espectro se ven diferentes bandas de absorción: las bandas situadas en 272 y 304 nm pueden ser atribuidas a las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos, de los grupos fenol e imina, mientras que las situadas en 390 y 430 nm pueden ser atribuidas a las transiciones $\pi^* \leftarrow n$ del grupo imino.

Debido a que se trata de un catión metálico d^{10} , no presenta transiciones d-d.

Tabla 10. Bandas de absorción, transiciones y coeficientes de extinción molar del complejo $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ en etanol a 298 K

Asignación	Bandas de absorción (nm)	Transiciones	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
ν_1	272	$\pi^* \leftarrow \pi$	13955
ν_2	304	$\pi^* \leftarrow \pi$	21415
ν_3	390	$\pi^* \leftarrow n$	22540
ν_4	430	$\pi^* \leftarrow n$	15655

4.4.3 Espectroscopia electrónica de absorción de $[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Se obtuvo el espectro de absorción del complejo en DMF, en un intervalo de concentración de $14.69 \mu\text{mol/L}$ a $100.72 \mu\text{mol/L}$

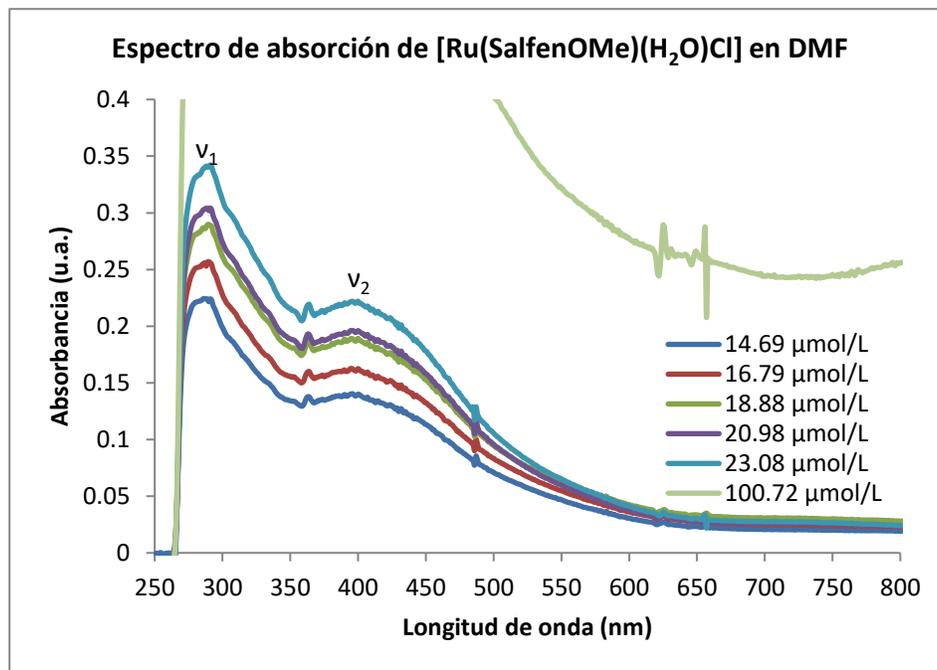


Figura 33. Espectro electrónico de absorción de $[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ en DMF a 298 K

En el espectro se ven las siguientes bandas de absorción: la banda situada en 287 nm puede ser atribuida a las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos, de los grupos fenol e imina, mientras que la situada en 395 nm puede ser atribuida a las transiciones $\pi^* \leftarrow n$ del grupo imino. No es posible distinguir aún a altas concentraciones bandas correspondientes a transiciones d-d ya que son cubiertas por una banda de transferencia de carga ligante-metal (LMCT) (Manimaran, 2010).

Tabla 11. Bandas de absorción, transiciones y coeficientes de extinción molar del complejo $[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ en DMF a 298 K

Bandas de absorción (nm)	Transiciones	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
287	$\pi^* \leftarrow \pi$	13277
395	$\pi^* \leftarrow n$	9372
650	LMCT	2733

4.4.4 Espectroscopia electrónica de absorción del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

Se obtuvo el espectro de absorción del complejo en DMF, en un intervalo de concentración de $14.45 \mu\text{mol/L}$ a $23.33 \mu\text{mol/L}$.

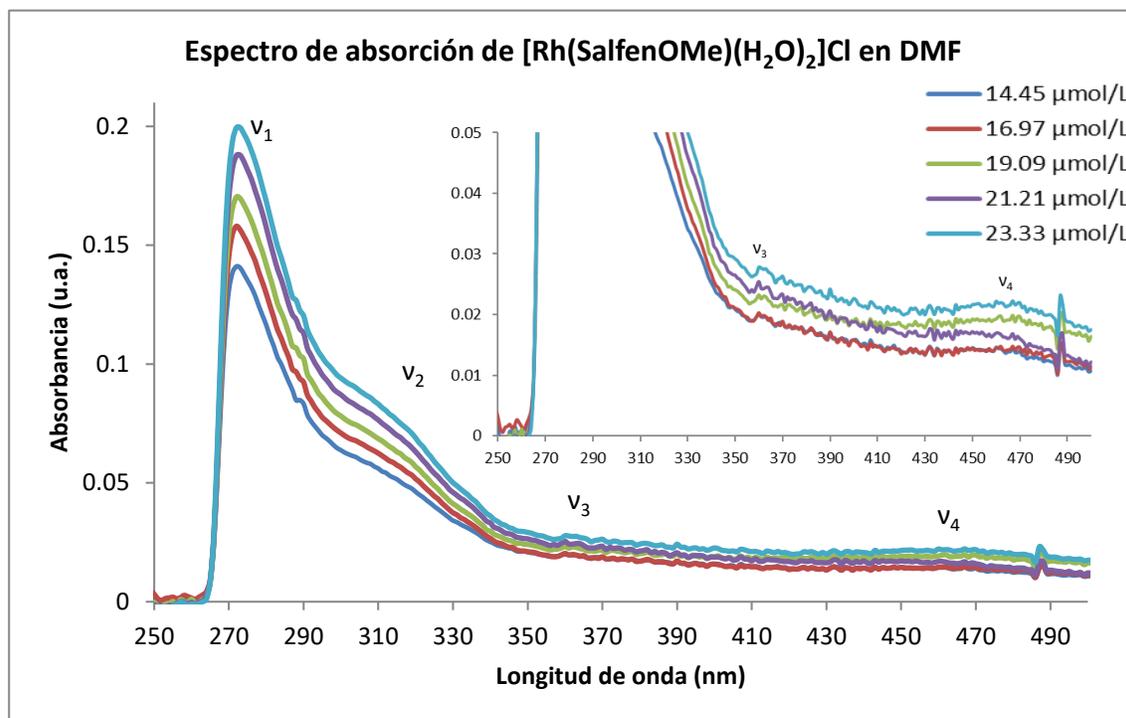


Figura 34. Espectro electrónico de absorción de $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMF a 298 K

En el espectro se ven diferentes bandas de absorción: la banda situada en 272 nm puede ser atribuida a las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos, de los grupos fenol e imina, mientras que la situada en 308 nm puede ser atribuida a las transiciones $\pi^* \leftarrow n$ del grupo imino.

Las transiciones encontradas a 365 y 463 nm sugieren que el catión metálico se encuentra en un entorno octaédrico (Shamkhy & Al-Karkhi, 2015); las bandas en estas longitudes de onda presentan coeficientes de extinción molar mayores a los esperados para una transición d-d (de 1 a $500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), por lo que se propone que estas transiciones se encuentran solapadas con transferencias de carga (MLCT), ocasionando que los coeficientes de extinción molar sean los correspondientes a las bandas combinadas (Dey et al., 2014; Biswas et al., 2015).

Tabla 12. Bandas de absorción, transiciones y coeficientes de extinción molar del complejo
[Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl en DMF a 298 K

Asignaciones	Bandas de absorción (nm)	Transiciones	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
ν_1	272	$\pi^* \leftarrow \pi$	6658
ν_2	308	$\pi^* \leftarrow n$	3192
ν_3	365	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g} + \text{MLCT}$	896
ν_4	463	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} + \text{TMLCT}$	796

4.5 Momento magnético efectivo

A continuación, se muestran los valores de momento magnético efectivo para diversos cationes de metales de transición

Tabla 13. Momento magnético efectivo calculado utilizando solo la contribución debida a espín (Alcañiz, 2003)

Catión metálico	Configuración electrónica	Número de electrones desapareados	Momento magnético efectivo calculado (MB)
Cd ^{II}	[Kr] 4d ¹⁰	0	0
Ru ^{II}	[Kr] 4d ⁶	0	0
Ru ^{III}	[Kr] 4d ⁵	1	1.73
Pd ^{II}	[Kr] 4d ⁸	0	0
Rh ^{III}	[Kr] 4d ⁶	0	0

Se hicieron las mediciones de susceptibilidad magnética para los complejos, obteniendo los siguientes resultados

Tabla 14. Momento magnético efectivo experimental de los complejos

Compuesto	Catión metálico	Momento magnético efectivo (MB)	Electrones desapareados	Geometría
[Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	Cd ^{II}	0.57	*	Pirámide de base cuadrada
[Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]·4.5H ₂ O	Ru ^{III}	1.72	1	Octaedro
[Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	Rh ^{III}	0	0	Octaedro
CdSalpfen	Cd ^{II}	0	0	-
RuSalpfen	Ru ^{II}	0	0	-
PdSalpfen	Pd ^{II}	0	0	-

*Se confirmó mediante Resonancia Paramagnética Electrónica la presencia de un radical libre estabilizado

Los compuestos [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl, CdSalpfen, RuSalpfen y PdSalpfen son diamagnéticos, mientras que el compuesto [Cd₂(SalfenOMe)₂] presentó un momento magnético diferente de cero debido a la presencia de un radical libre estabilizado. El compuesto [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O fue el único compuesto paramagnético que presentó el valor esperado para un electrón desapareado.

4.6 Resonancia Paramagnética Electrónica

Debido al momento magnético encontrado en el compuesto $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$, se realizó un estudio de resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés).

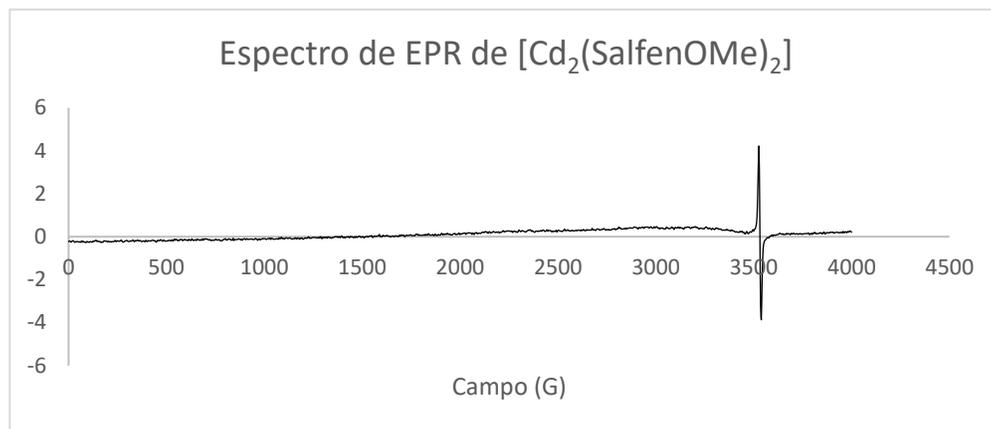


Figura 35. Espectro de EPR del compuesto $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ a 298 K

Tabla 15. Especificaciones experimentales

Temperatura	298 K
Promedio de escaneo	2
Tiempo de muestreo	0.04096
Amplitud de campo Mod.	0.0003 T
Frecuencia de campo Mod.	100000 Hz
Frecuencia de microondas	9.865498 GHz
Potencia de microondas	0.005093
Ganancia del receptor	60
Constante de tiempo de recepción	0.01024 s
Fase de recepción	0.0 °
Receptor armónico	1
Desplazamiento del receptor	0.0 %FS

Se obtuvo el espectro de EPR del compuesto $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ en sólido a 298 K; se tiene una señal a un campo de 3517 G, lo que implica un valor de g de 2.0040. Este valor es muy similar al de un electrón libre ($g_e = 2.0023$); además, hay una única señal fina, por lo cual se determina que se trata de un radical estabilizado en un átomo sin vecinos activos.

El cadmio es un catión que no genera radicales libres de manera directa (Cuypers et al., 2010). A pesar de que en diferentes investigaciones han encontrado la formación indirecta de diferentes radicales (Orisakwe, 2012), como el radical superóxido o hidroxilo, aun el mecanismo no es claro. Una de las propuestas es que el cadmio no es el responsable de la formación de radicales, sino especies con actividad redox (Cuypers, et al., 2010); en el caso del compuesto $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$, la formación del radical puede ser debido a impurezas de los reactivos.

4.7 Conductimetría

A continuación, se muestran los intervalos reportados en la literatura para diferentes electrolitos en disolventes orgánicos.

Tabla 16. Intervalos de conductividad eléctrica molar (Λ_M) para electrolitos a una concentración 10^{-3} mol/L a 25°C (Angelici, 1986).

		Tipo de electrolito		
Disolvente	Constante dieléctrica	1:1	2:1	3:1
DMF	36.7	65-90	130-170	200-240
EtOH	24.3	35-45	70-90	-

En la tabla 16 se muestran los valores de conductividad obtenidos para los compuestos de coordinación.

Tabla 17. Valores de conductividad de disoluciones de los compuestos sintetizados a una concentración 10^{-3} mol/L a 28°C

Compuesto	Disolvente	Conductividad (μS)	Tipo de electrolito
$[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$	DMF	3.06	No electrolito
$[\text{Ru}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	DMF	10.31	No electrolito
$[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	DMF	45.90	1:1
CdSalpfen	EtOH	5.81	No electrolito
RuSalpfen	DMF	15.06	No electrolito

Los compuestos son no electrolitos, con excepción del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, que es un electrolito 1:1.

4.8 Espectroscopia electrónica de emisión

Se obtuvieron los espectros de emisión del ligante H₂SalfenOMe, así como de sus compuestos de coordinación, tanto en estado sólido como en disolución, a una concentración igual a la utilizada en la espectroscopia de absorción. La asignación se realizó con base en trabajos previos (Olea-Román, 2015; Olvera-Nolasco, 2018) y literatura sobre luminiscencia (Lakowicz, 1999; Requena-Rodríguez & Zuñiga-Román, 2004). Los espectros de emisión del ligante H₂Salpfen y sus compuestos de coordinación se pueden consultar en la sección de Anexos.

4.8.1 Espectroscopia electrónica de emisión del ligante H₂SalfenOMe

En el espectro de emisión en estado sólido del ligante H₂SalfenOMe (Fig. 36) se encuentra una banda ancha de emisión con un máximo en 533 nm, que corresponde a la transición $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$ (Arteaga-Pérez, 2016).

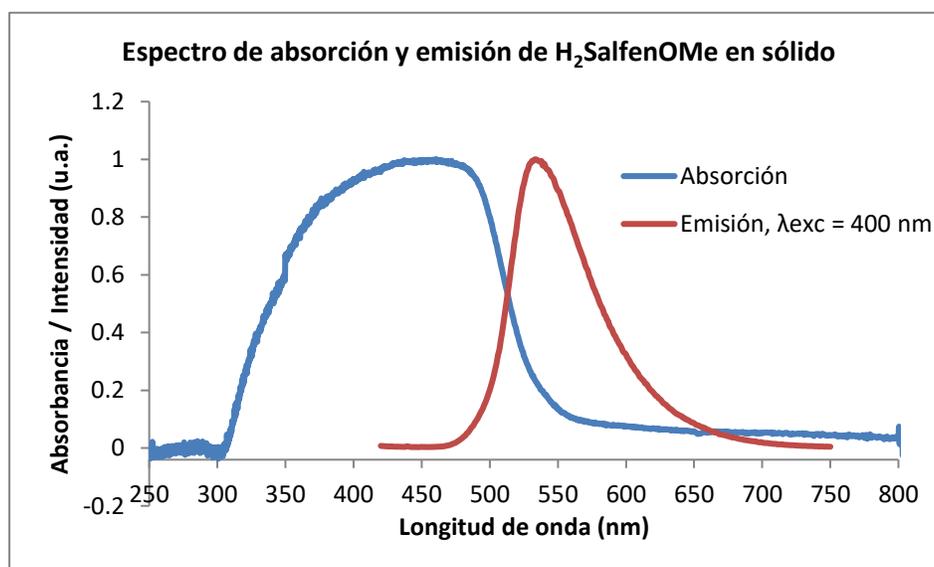


Figura 36. Espectro electrónico de absorción y emisión en estado sólido de H₂SalfenOMe a 298 K.

En el espectro de emisión del ligante H₂SalfenOMe en DMF (Fig. 37) se observan diferentes bandas de emisión cuyo origen puede deberse a diferentes procesos. De acuerdo con el diagrama de Jablonski, la desactivación del estado excitado puede ser debida a una relajación radiativa desde un estado singulete excitado, con sus diferentes niveles vibracionales, al estado singulete basal (fluorescencia); otro proceso que podría suceder sería el entrecruzamiento de sistemas y la posterior relajación radiativa al estado singulete basal (fosforescencia). La banda con máximo en 444 nm (color violeta),

puede asignarse a la transición $T_1 \rightarrow S_0$ (Olea-Román, 2015; Olvera-Nolasco, 2019). La banda de emisión localizada en 378 nm se asigna a la transición $S_1, v=0 \rightarrow S_0$; la banda localizada en 360 nm se asigna a la transición $S_1, v=1 \rightarrow S_0$; por último, la banda localizada en 342 nm se asigna a la transición $S_1, v=2 \rightarrow S_0$. El desplazamiento de Stokes es de 156 nm (máximo de absorción: 288 nm)

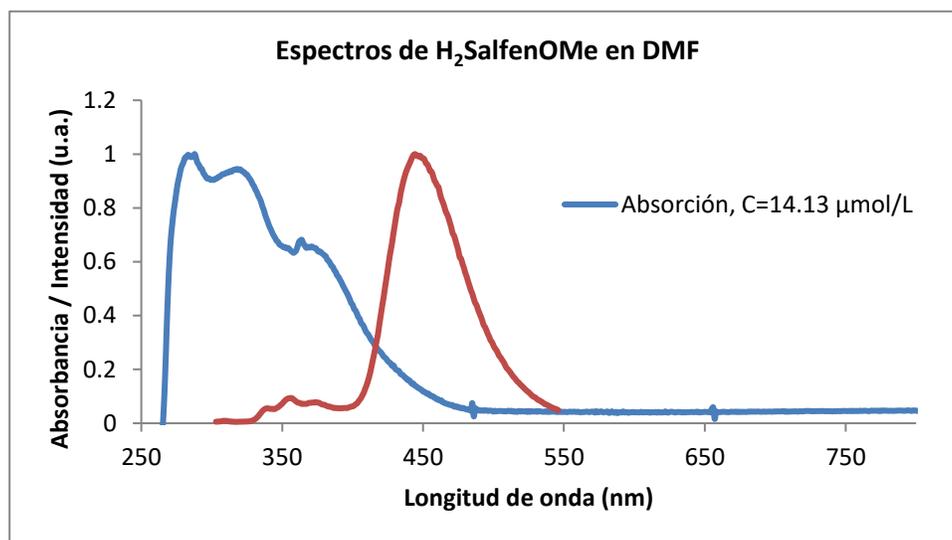


Figura 37. Espectro electrónico de absorción y emisión de $H_2SalfenOMe$ en DMF a 298 K.

En el espectro de excitación (Fig. 38) se observa un máximo en 333 nm que puede atribuirse a la transición $S_1 \leftarrow S_0$. La forma del espectro y el máximo de excitación del ligante es similar a las encontradas para sus compuestos de coordinación, por lo que se propone que el mecanismo de excitación de todos ellos ocurre de la misma manera.

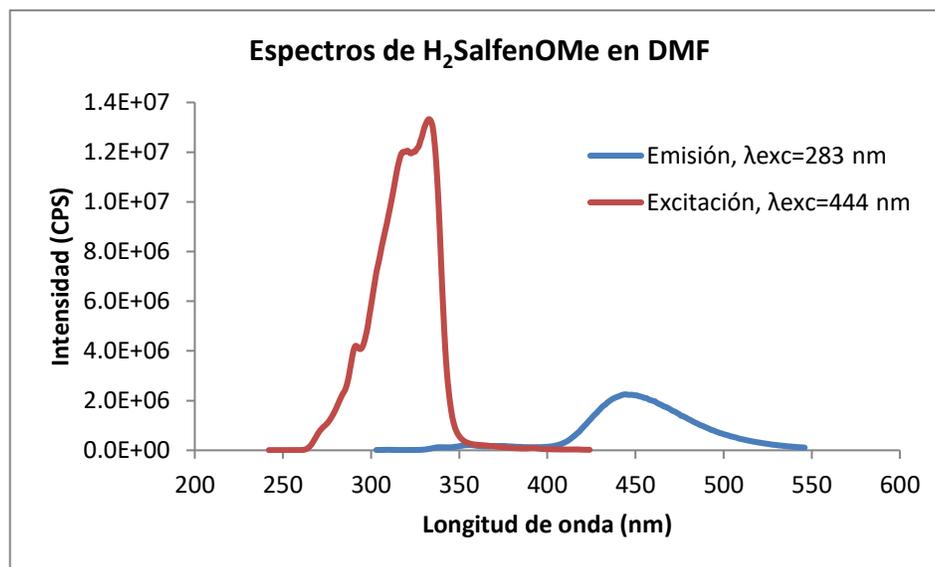


Figura 38. Espectro electrónico de emisión y excitación de $H_2SalfenOMe$ en DMF a 298 K.

4.8.2 Espectroscopia electrónica de emisión de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$

En el espectro de emisión en estado sólido del complejo $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ (Fig. 42) se encuentra una banda ancha de emisión con un máximo en 565 nm, que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

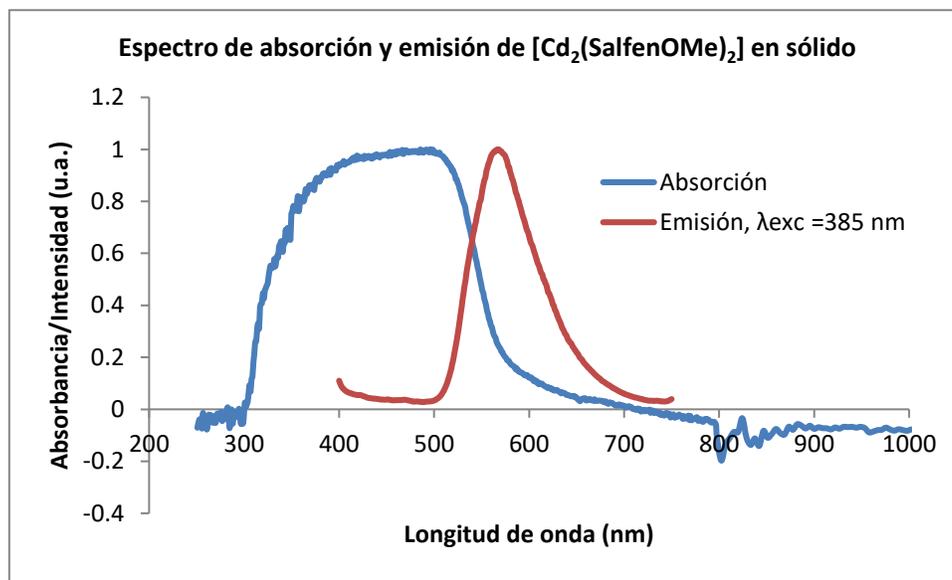


Figura 39. Espectro electrónico de absorción y emisión en estado sólido de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ a 298 K.

En el espectro de emisión del complejo $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ en DMF (Fig. 40) se observan diferentes bandas de emisión. La banda de emisión con máximo en 452 nm (color violeta) puede asignarse a la transición $T_1, \nu' = 0 \rightarrow S_0$, mientras la banda con máximo en 378 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 0 \rightarrow S_0$; la banda localizada en 357 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 1 \rightarrow S_0$; por último, la banda localizada en 338 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 2 \rightarrow S_0$. El desplazamiento de Stokes es de 67 nm (máximo de absorción: 385 nm).

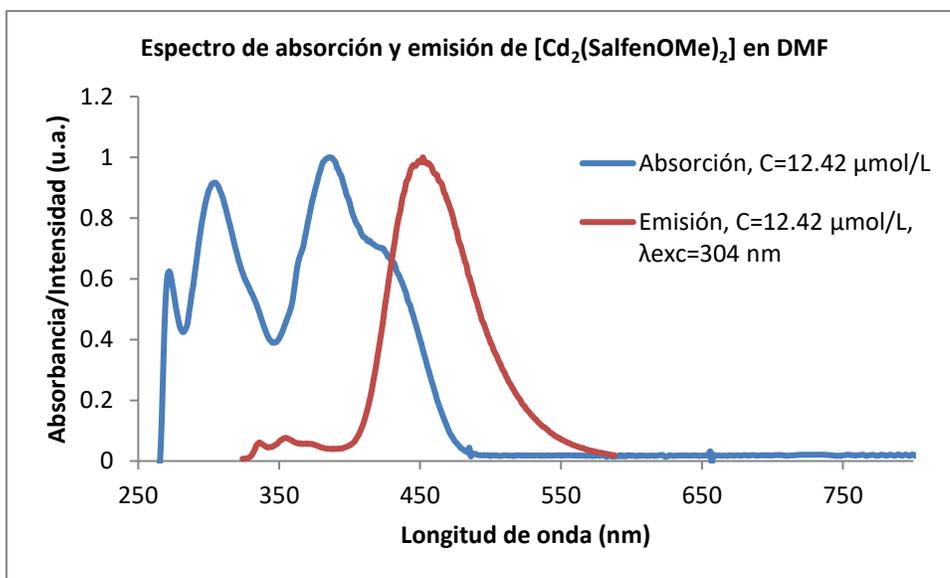


Figura 40. Espectro electrónico de absorción y emisión de $[Cd_2(SalfenOMe)_2]$ en DMF a 298 K.

En el espectro de excitación (Fig. 41) se observa un máximo en 333 nm que puede atribuirse a la transición $S_1 \leftarrow S_0$

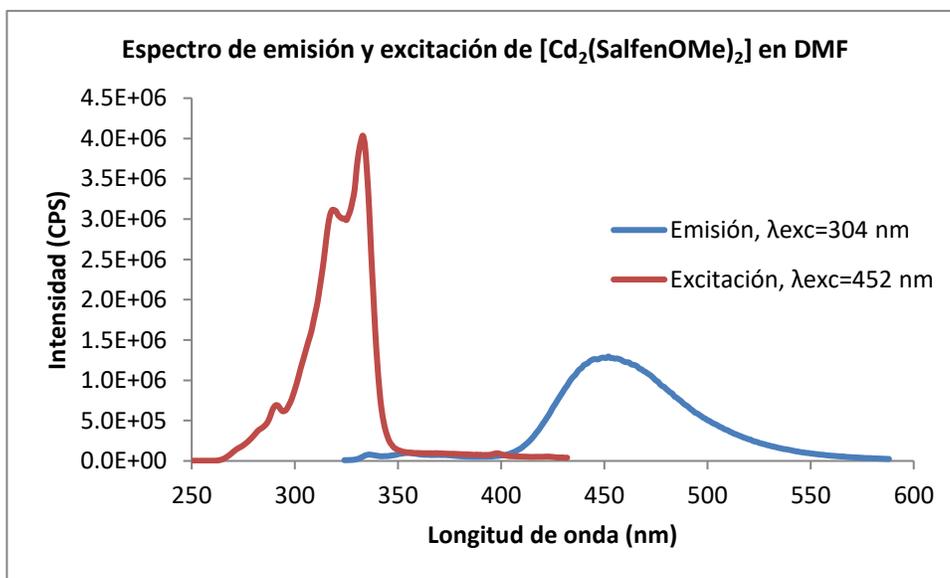


Figura 41. Espectro electrónico de emisión y excitación de $[Cd_2(SalfenOMe)_2]$ en DMF a 298 K.

4.8.3 Espectroscopia electrónica de emisión de [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O

En el espectro de emisión del complejo [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O en DMF (Fig. 42) se observan dos bandas de emisión. La banda con máximo en 443 nm se asigna a la transición T₁→S₀, mientras que la banda localizada en 316 nm se asigna a la transición S₁→S₀. El desplazamiento de Stokes es de 156 nm (máximo de absorción: 287 nm).

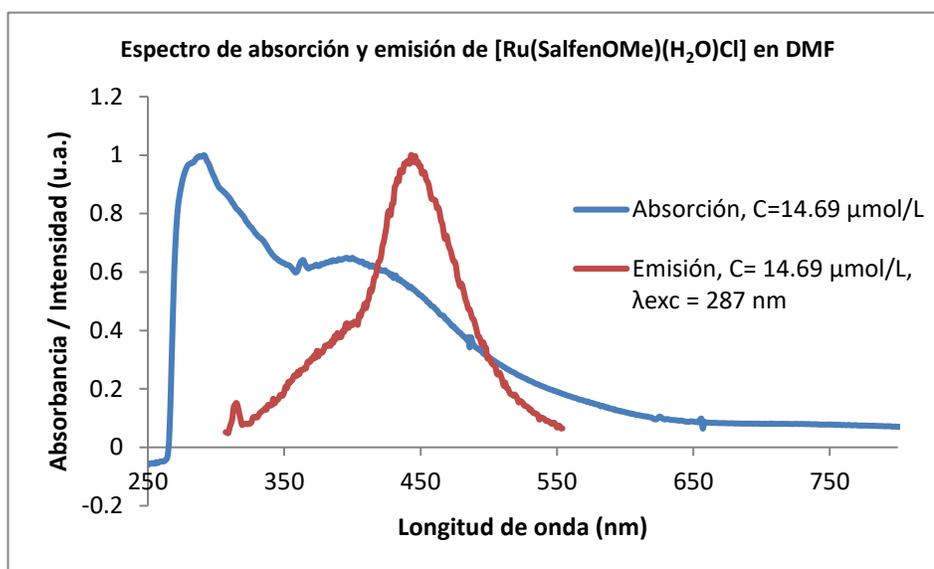


Figura 42. Espectro electrónico de absorción y emisión de [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O en DMF a 298 K.

En el espectro de excitación (Fig. 43) se observa un máximo en 333 nm que puede atribuirse a la transición ¹S₁←¹S₀

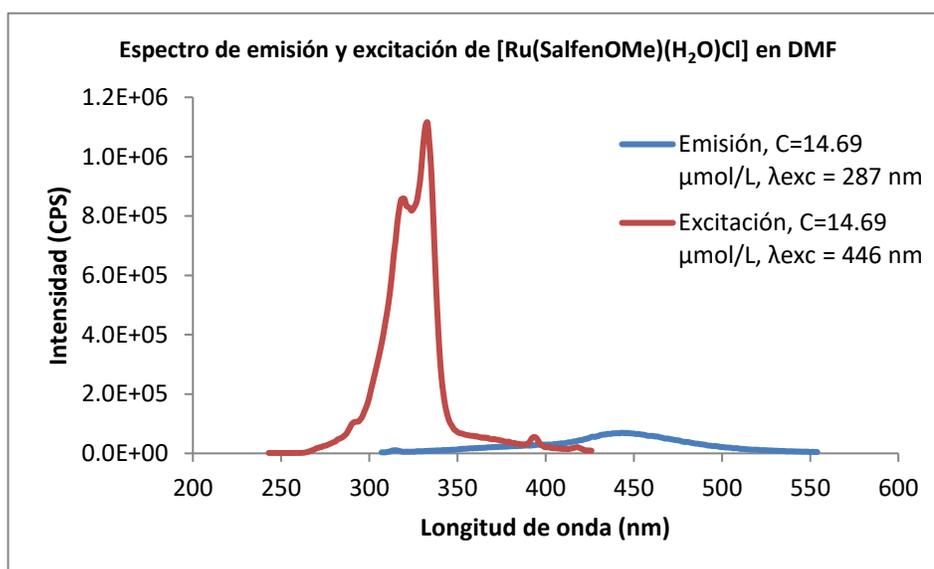


Figura 43. Espectro electrónico de emisión y excitación de [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O en DMF a 298 K.

4.8.4 Espectroscopia electrónica de emisión de $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

En el espectro de emisión en estado sólido del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (Fig. 44) se encuentra una banda ancha de emisión con un máximo en 420 nm, que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

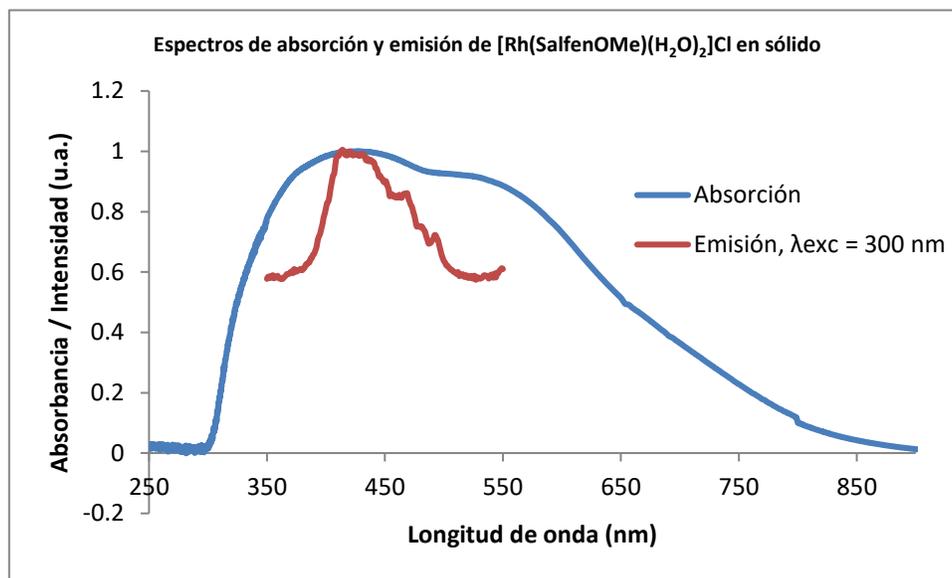


Figura 44. Espectro electrónico de absorción y emisión en estado sólido de $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ a 298 K.

En el espectro de emisión del complejo $[\text{Rh}(\text{SalfenOMe})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en DMF (Fig. 45) se observan diferentes bandas de emisión. La banda de emisión con máximo en 445 nm (color violeta) se asigna a la transición $T_1 \rightarrow S_0$; la banda localizada en 374 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 0 \rightarrow S_0$; la banda localizada en 357 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 1 \rightarrow S_0$; por último, la banda localizada en 341 nm se asigna a la transición $S_1, \nu' = 2 \rightarrow S_0$. El desplazamiento de Stokes es de 173 nm (máximo de absorción: 272 nm).

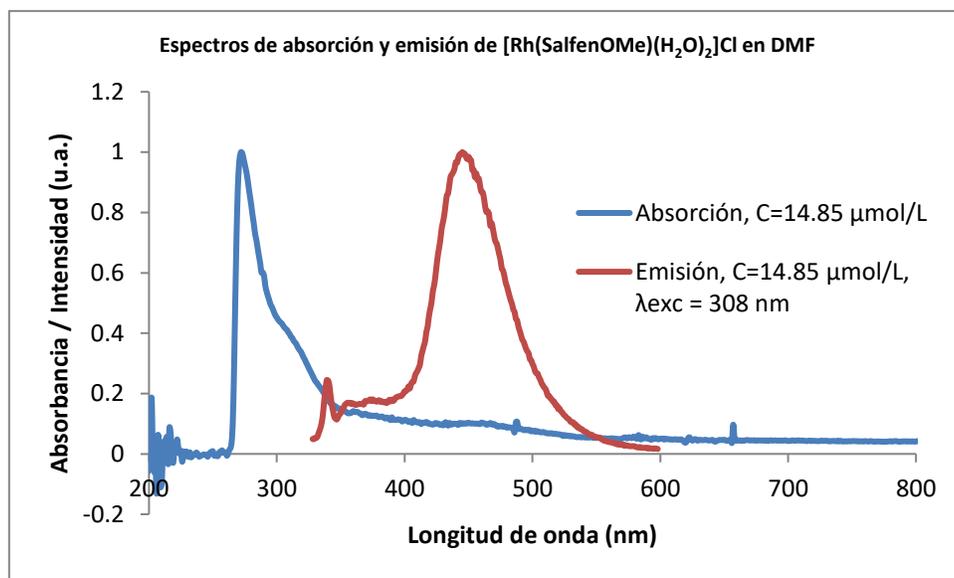


Figura 48. Espectro electrónico de absorción y emisión de [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl en DMF a 298 K

En el espectro de excitación (Fig. 46) se observa un máximo en 333 nm que puede atribuirse a la transición $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$.

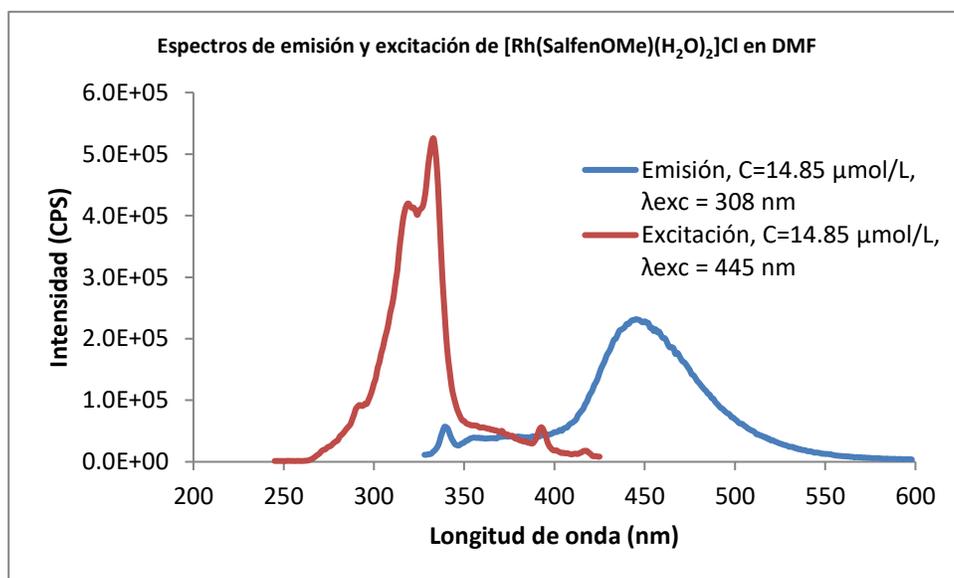


Figura 46. Espectro electrónico de emisión y excitación de [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl en DMF a 298 K

4.9 Comparación de los espectros electrónicos de emisión en disolución del ligante y complejos

A continuación, se muestra la comparación de las propiedades luminiscentes en disolución de los ligantes y complejos utilizados. Las concentraciones y condiciones utilizadas fueron las mismas que se presentaron en las secciones anteriores.

Debido a que las concentraciones y longitudes de onda no son estrictamente iguales, no es posible hacer una comparación directa de los espectros de emisión presentados. Sin embargo, debido a que las concentraciones son relativamente cercanas, y a que el mismo espectro de emisión puede ser obtenido independientemente de la longitud de onda de excitación (Lakowicz, 1999), es posible utilizar la información experimental para hacer una comparación cualitativa de sus propiedades luminiscentes.

En la Figura 47 se pueden apreciar los espectros en DMF del ligante H₂SalfenOMe y de los complejos [Cd₂(SalfenOMe)₂], [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl. Las longitudes de onda de la emisión de mayor intensidad son bastante cercanas entre el ligante y sus complejos, con una diferencia máxima de 8 nm. En el caso del ligante se tiene el máximo a 444 nm, mientras que para [Cd₂(SalfenOMe)₂] y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl, debido a la coordinación con los iones metálicos, se presenta un efecto batocrómico, con lo que los máximos se presentan a 452 y 445 nm respectivamente; en el caso del complejo [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O se observa un desplazamiento hipsocrómico, con lo que el máximo se encuentra a 443 nm.

Los complejos presentan una menor luminiscencia que el ligante, aun cuando dos de las disoluciones son de mayor concentración. En el caso del compuesto [Cd₂(SalfenOMe)₂] se tiene una menor luminiscencia debido al pobre solapamiento de los orbitales de metal con los orbitales del nitrógeno del ligante; esto provoca que el par electrónico se localice en orbitales de mayor energía, que pueden relajarse de manera vibracional (Kuriakose et al., 2017; Jayendran et al., 2019); en el caso de los compuestos [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl y [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O, la presencia de agua en la esfera de coordinación de los cationes metálicos provoca el apagamiento de la

luminiscencia, debido probablemente a una reacción de intercambio de protón en el estado excitado (Dobretsov et al., 2014).

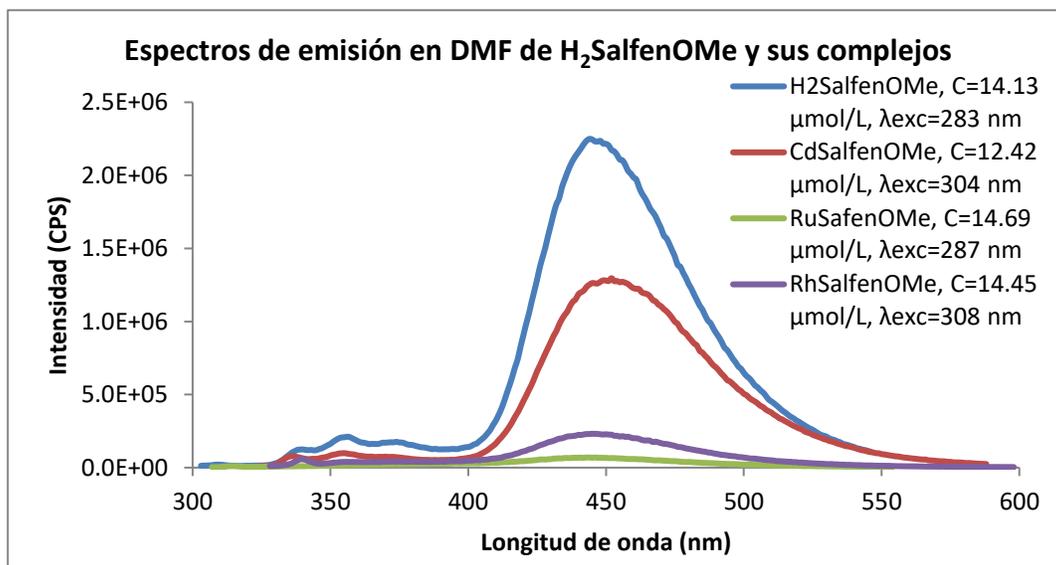


Figura 47. Espectro electrónico de emisión de H₂SalfenOMe, [Cd₂(SalfenOMe)₂], [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)(CH₃CN)]Cl·0.5H₂O en DMF a 298 K

Si se compara la luminiscencia del complejo [Cd₂(SalfenOMe)₂] con el sintetizado por Olvera-Nolasco con zinc y el ligante H₂Salpfen, se tienen algunas diferencias. El complejo [Cd₂(SalfenOMe)₂] presenta longitudes de onda de emisión cercanas a las del ligante, con una intensidad del 59% respecto a la intensidad de emisión del ligante a 444 nm; en el caso del complejo [Zn₂(salpfen)₂]·2H₂O se presentaron máximos de emisión en longitudes de onda cercanas a las del ligante, con una intensidad del 44% respecto a la intensidad de emisión del ligante a 476 nm.

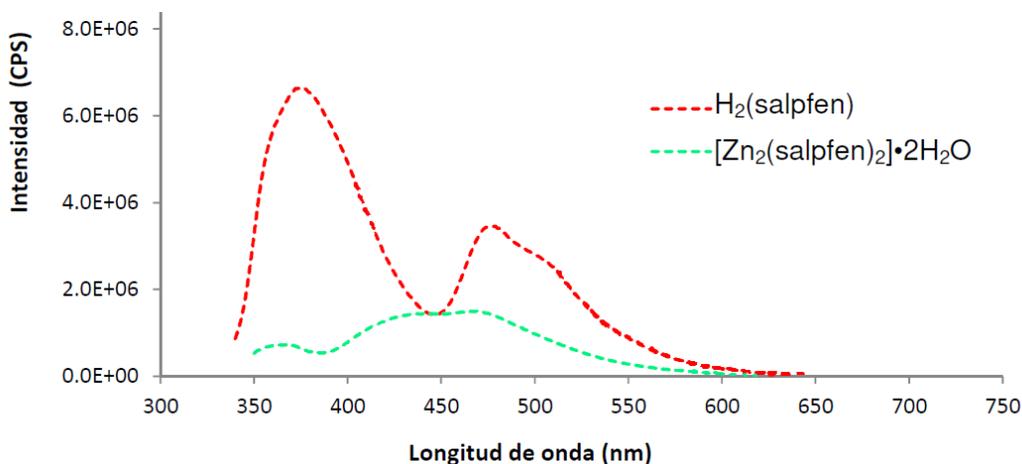


Figura 48. Espectro electrónico de emisión de H₂Salpfen y [Zn₂(salpfen)₂]·2H₂O en DMF, λ_{exc}=330 nm, concentración=1x10⁻⁵ mol/L. (Modificado de Olvera-Nolasco, 2018).

En la figura 49 se pueden apreciar los espectros en EtOH del ligante H₂Salpfen y del producto de reacción CdSalpfen. Las longitudes de onda de emisión son prácticamente las mismas tanto para el ligante como para el complejo, con una diferencia máxima de 2 nm; a estas mismas longitudes de onda se tiene mayor luminiscencia por parte del producto que del ligante.

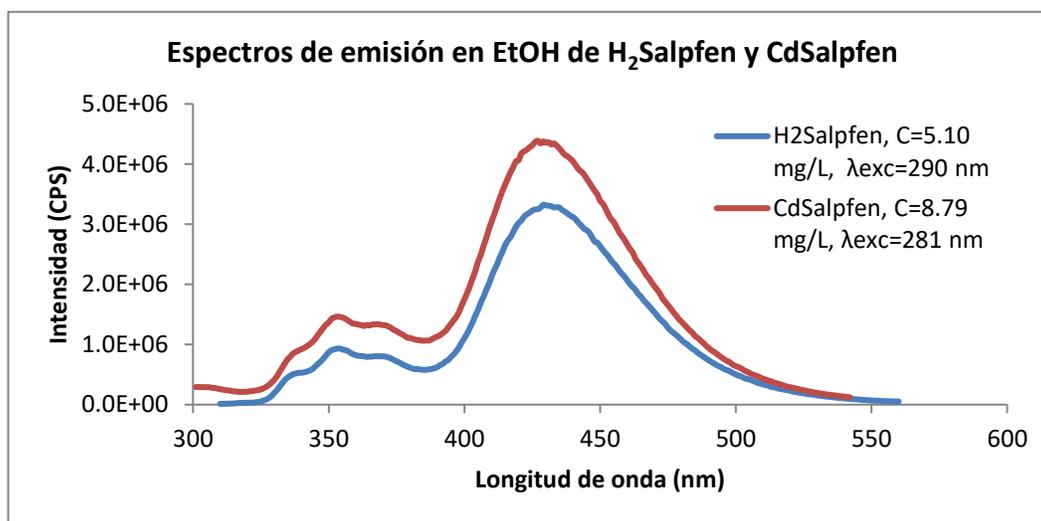


Figura 49. Espectro electrónico de emisión de H₂Salpfen y CdSalpfen en EtOH a 298 K

En la figura 50 se pueden apreciar los espectros en DMF del ligante H₂Salpfen y de los productos de reacción PdSalpfen y RuSalpfen. Las longitudes de onda de la emisión de mayor intensidad son diferentes entre el ligante y los productos debido a la coordinación con el centro metálico. En el caso del ligante se tiene el máximo a 480 nm, mientras que para PdSalpfen y RuSalpfen se presenta un efecto hipsocrómico, por lo que los máximos se encuentran en 445 nm y 443 nm respectivamente. Si bien la concentración de los complejos es mayor que la del ligante, esto no alcanza a justificar la enorme diferencia de intensidad entre ellos, es por esto se puede concluir que los productos RuSalpfen y PdSalpfen presentan una luminiscencia mayor que la del ligante

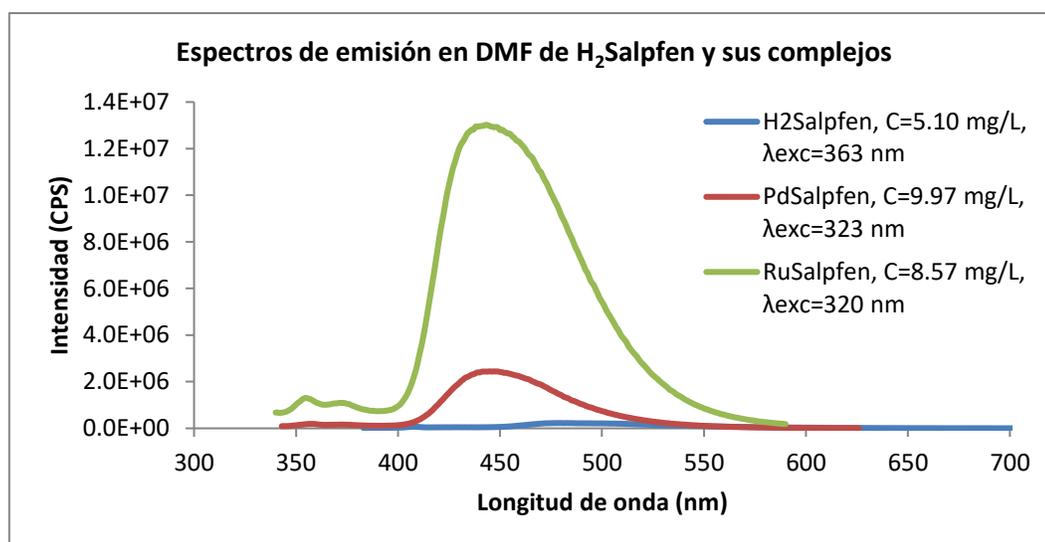


Figura 50. Espectro electrónico de emisión de H₂Salpfen, PdSalpfen y RuSalpfen en DMF a 298 K

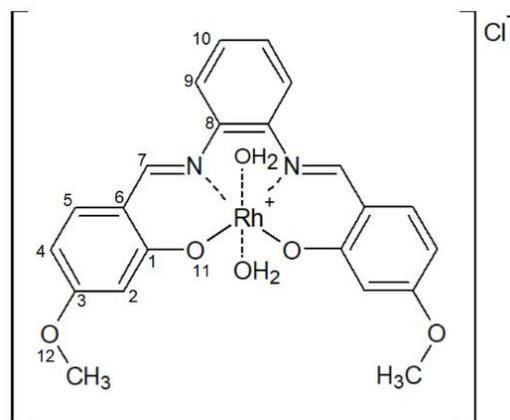
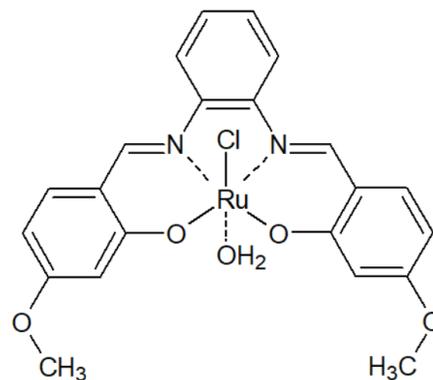
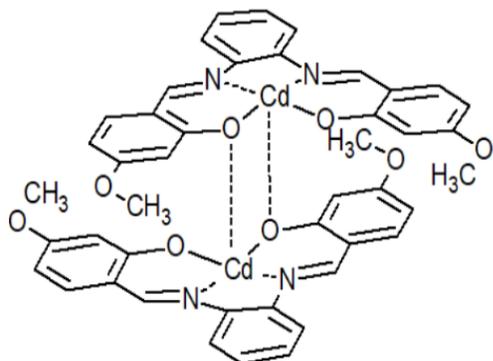
Tabla 18. Datos de los espectros de emisión en disolución de los ligantes y complejos

Compuesto	Disolvente	Concentración	λ _{exc} (nm)	Máximo de emisión (nm)	Intensidad (CPS)	Región o color	Stokes shift (nm)
H ₂ SalfenOMe	DMF	14.13 μmol/L	283	444	2.2x10 ⁶	Violeta	156
[Cd ₂ (SalfenOMe) ₂]	DMF	12.42 μmol/L	304	452	1.3x10 ⁶	Violeta	67
[Ru(SalfenOMe)(H ₂ O)Cl]	DMF	14.69 μmol/L	287	443	6.9x10 ⁴	Violeta	156
[Rh(SalfenOMe)(H ₂ O) ₂]Cl	DMF	14.45 μmol/L	308	445	2.3x10 ⁵	Violeta	173
H ₂ Salpfen	EtOH	5.10 mg/L	290	354	9.3x10 ⁵	UV	220
				371	8.0x10 ⁵	UV	
H ₂ Salpfen	DMF	5.10 mg/L	363	429	3.3x10 ⁶	Violeta	151
				480	2.3x10 ⁵	Azul	
CdSalpfen	EtOH	8.79 mg/L	281	356	1.4x10 ⁶	UV	210
				373	1.3x10 ⁶	UV	
				429	4.4 x10 ⁶	Violeta	
PdSalpfen	DMF	9.97 mg/L	323	445	2.4x10 ⁶	Violeta	120
RuSalpfen	DMF	8.57 mg/L	320	443	1.3x10 ⁷	Violeta	123

5. Conclusiones

- Se sintetizó el ligante H₂SalfenOMe y 3 compuestos de coordinación. Los complejos sintetizados fueron [Cd₂(SalfenOMe)₂], [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl·0.5H₂O.
- En los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación derivados de H₂SalfenOMe se asignaron transiciones d-d, transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$, $\pi^* \leftarrow n$, transferencias de carga de metal a ligante y transiciones de carga de ligante a metal.
- Los ligantes y complejos emiten en la región UV-Vis del espectro. En el caso de los complejos sintetizados a partir de H₂SalfenOMe, las emisiones se tienen a longitudes de onda muy similares a las del ligante, con excepción del compuesto [Cd₂(SalfenOMe)₂], que presenta su emisión a menor energía. En el caso de los compuestos sintetizados a partir de H₂Salpfen, las longitudes de onda de emisión se presentaron a menor energía, con excepción de CdSalpfen, el cual presentó emisión en longitudes de onda similares a las del ligante.
- Los complejos sintetizados a partir de H₂SalfenOMe presentan menor luminiscencia que el ligante, mientras que los productos sintetizados a partir de H₂Salpfen presentan mayor luminiscencia que el ligante. La disminución de la luminiscencia se propone que es debido a la falta de solapamiento de los orbitales del ligante con el del metal en el caso del compuesto [Cd₂(SalfenOMe)₂]; en el caso de los compuestos [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O y [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl se propone que es debido a una reacción en el estado excitado del agua coordinada al metal.
- El complejo sintetizado a partir de H₂SalfenOMe que presenta la emisión más intensa en disolución es [Cd₂(SalfenOMe)₂]
- Es necesario realizar la caracterización analítica y espectroscópica de los compuestos purificados derivados de H₂Salpfen.

Estructuras propuestas



6. Referencias

Alcañiz, E. de J. (2003) Determinación estructural de compuestos inorgánicos. Recuperado el 10/06/2020 de http://www3.uah.es/eJesus/resumenes/DECI/tema_4.pdf

Andrade, A. P. S., Arantes, L. M., Kadooca, J. Y., Carvalho, R. L., de Fátima, A. & Sabino, A. A. (2016) Palladium Complexes with Tetradentate Schiff Bases or their Corresponding Amines: Synthesis and Application in Heck Reactions. *Chemistry Select*, 5, 886-890.

Andruh, M. (2011) Compartmental Schiff-base ligands-a rich library of tectons in designing magnetic and luminescent materials. *Chemical Communications*, 47, 3025-3042.

Angelici, R. (1986) *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry* (2nd Ed) University Science Books California, 213-215.

Arteaga-Pérez, J. A. (2016) *Nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos e híbridos trinucleares D-F-D con un ligante compartimentado*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F & Hagerman, M. (2010) *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry* (5th Ed) W. H. Freeman and Company, New York. 501-502.

Attia, M. S., Bakir, E., Abdel-aziz, A. A., Abdel-mottaleb, M. S. A. (2011) Determination of melamine in different milk batches using a novel chemosensor based on the luminescence quenching of Ru(II) carbonyl complex. *Talanta*, 84, 27-33.

Balci, M. (2005) *Basic ^1H - ^{13}C -NMR Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 183-197.

Beyramabadi, S. A., Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M. R., Shirzadi, S., Morsali, A. & Naseri, M. A. (2013) Experimental and Theoretical Characterization of N,N'-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene Schiff Base and its Cu(II) Complex. *Journal of Structural Chemistry*, 54(6), 1055-1066.

Biswas, S., Sarkar, D., Kundu, S., Roy, P. & Mondal, T. K. (2015) Rhodium(III)-triphenylphosphine complex with NNS donor thioether containing Schiff base ligand: Synthesis, spectra, electrochemistry and catalytic activity. *Journal of molecular Structure*, 1099, 297-303.

Chohan, Z. H., Praveen, M. & Ghaffar, A. (1997) Structural and Biological Behaviour of Co(II), Cu(II) and Ni(II) Metal Complexes of Some Amino Acid Derived Schiff-Bases. *Metal-Based Drugs*, 4, 267-272.

Cohen I. B. (1958) A History of Luminescence From the Earliest Times Until 1900. By E. Newton Harvey. [Memoirs of the American Philosophical Society, Volume 44]. (Philadelphia: the Society. 1957. Pp. xxiv, 692. \$6.00.), *The American Historical Review*, 63(4), 937-939.

Contreras-Cadena, D. A. (2019) *Síntesis y caracterización de complejos Salfen híbridos d-f con propiedades luminiscentes*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM.

Cozzi, P. G. (2004) Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.

Cureño-Hernández, K. E. (2019) *Luminiscencia de compuestos de coordinación híbridos con metales de los bloques d y f con bases de Schiff*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM.

Cuyper, A., Plusquin, M., Remans, T., Jozefczak, M., Keunen, E., Gielen, H., Opdenakker, K., Nair, A. R., Munters, E., Artois, T. J., Nawrot, T., Vangronsveld, J. & Smeets, K. (2010) Cadmium stress: an oxidative challenge. *Biometals*, 23, 927-940.

Di Bella, S., Fragalá, I., Ledoux, I., Diaz-García, M. A. & Marks, T. J. (1997) Synthesis, Characterization, Optical Spectroscopic, Electronic Structure, and Second-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of Novel Class of Donor-Acceptor Bis(salicylaldiminato)nickel(II) Schiff Base NLO Chromophores, *Journal of the American Chemical Society*, 119(40), 9550-9557.

Deligönül, N. & Tümer, M. (2006) Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes. *Transition Metal Chemistry*, 31, 920-929.

Dey, D., Kaur, G., Ranjani, A., Gayathri, L., Chakraborty, P., Adhikary, J., Pasan, J., Dhanasekaran, D., Choudhury, A. R., Akbarsha, M. A., Kole, N. & Biswas, B. (2014) A trinuclear Zinc-Schiff base Complex: Biocatalytic Activity and Cytotoxicity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(21), 3350-3358.

Dobretsov, G. E., Syrejschikova, T. I. & Smolina, N. V. (2014) On Mechanisms of Fluorescence Quenching by Water. *Biophysics*, 59(2), 183-188.

Dong, Y.-W., Fan, R.-Q., Wang, X.-M., Wang, P., Zhang, H.-J., Wei, L.-G., Chen, W. & Yang, Y.-L. (2016) (*E*)-*N*-(Pyridine-2-ylmethylene)aylamine as an Assembling Ligand for Zn(II)/Cd(II) Complexes: Aryl Substitution and Anion Effects on the Dimensionality and Luminescence Properties of the Supramolecular Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3366-3378.

Dong, Y.-W., Wang, P., Fan, R.-Q., Chen, W., Wang, A.-N. & Yang, Y.-L. (2017) Different conjugated system Cd(II)/Hg(II) Schiff base complexes: syntheses, supramolecular metal-organic frameworks, luminescent properties and DFT study. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(11), 1953-1972.

Durán-Hernández, J. (2015) *Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos (III) y Zn (II)*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM

Durán-Hernández, J. (2017) *Síntesis de compuestos de coordinación con iones lantánidos(III) y un ligante bis-bencimidazólico. Estudio de sus propiedades luminiscentes en las regiones del visible e infrarrojo cercano*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM

Edgar, A. (2017) Luminescent materials. En *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (pp. 997-1012) Cham, Suiza: Springer

Eltayeb, N. E., Teoh, S. G., Chantrapromma, S., Fun, H.-K. & Ibrahim, K. (2007) 5,5'-Dimethoxy-2,2'-[1,2-phenylenebis(nitromethylidene)]diphenol. *Acta Crystallographica*, E63, o3094-o3095.

Goel, S. C., Chiang, M. Y. & Buhro, W. E. (1990) The first square-planar complex of cadmium(II): $\text{Cd}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2$ where Oar = 2,6-di-tert-butylphenoxide. A structure governed by two strong covalent and two weak dative bonds. *Journal of the American Chemical Society*, *112*, 6724-6725.

Jayendran, M., Sithambaresan, M., Begum, P. M. S. & Kurup, M. R. P. (2019) Cd (II) and Ni (II) complexes from a tridentate NNO Schiff base: Crystal structures, spectral aspects and Hirshfeld surface analysis. *Polyhedron*, *158*, 386-397.

Jiao, T., Liu, J., Gao, L., Zhou, J. & Xing, Y. (2011) Research on Some Aromatic Schiff Base Compounds and Metal Complexes with Different Substituted Groups. *Key Engineering Materials*, *474-476*, 1523-1528.

Khan, M. M. Taqui, Mirza, S. A., Rao, A. P. & Sreelatha, C. (1988) Synthesis, Oxygenation and Catalytic Properties of Ruthenium(III) Saloph Complexes. *Journal of Molecular Catalysis*, *44*, 107-115.

Khandar, A. A., Shaabani, B., Belaj, F. & Bakhtiari, A. (2007) Synthesis, characterization, electrochemical and spectroscopic investigation of cobalt(III) Schiff base complexes with axial amine ligands: The layered crystal structure of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})(4\text{-picoline})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Inorganica Chimica Acta*, *360*, 3255-3264.

Kuriakose, D., Aravindakshan, A. A. & Kurup, M. R. P. (2017) Synthesis, spectroscopic, crystal structures and photoluminescence studies of cadmium(II) complexes derived from di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone: Crystal structure of a rare eight coordinate cadmium (II) complex. *Polyhedron*, *127*, 84-96.

Lakowicz, J. R. (1999) Principles of Fluorescence Spectroscopy (2nd Ed) Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1-24.

Lever, A. B. P. (1986) Inorganic Electronic Spectroscopy (2nd Ed) Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam, 507-553.

Majumber, I., Chakraborty, P., Dasgupta, S., Massera, C., Escudero, D. & Das, D. (2017) A Deep Insight into the Photoluminescence Properties of Schiff Base CdII and ZnII Complexes. *Inorganic Chemistry*, 56, 12893-12901.

Manimaran, A., Chinnusamy, V. & Jayabalakrishnan, C. (2010) Synthesis, spectral characterization, C-C coupling, oxidation reactions and antibacterial activities of new ruthenium(III) Schiff base complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 25, 87-97.

Maza-Martínez, A. B. (2017) *Luminiscencia de nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos(III) y la base de Schiff H4salfen(OH)2*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM

Olea-Román, D., Bélanger-Desmarais, N., Flores-Álamo, M., Bazán, C., Thouin, F., Reber, C. & Castillo-Blum, S. E. (2015) Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalised ligand. *Dalton Transactions*, 44, 17175-17188.

Olea-Román, D. (2015) *Diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos y bases de Schiff: Luminiscencia y Magnetismo*. Tesis de Doctorado. Facultad de Química. UNAM

Olvera-Nolasco, A. (2019) *Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con el ligante 2,4-dihidroxisalfen y los iones Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} y Pt^{2+}* . Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Orisakwe, O. E. (2012) Other heavy metals: Antimony, cadmium, chromium and mercury. *Toxicity of Building Materials*. 297-333.

Pearson, R. G. (1997) Ácidos y bases duros y blandos. Primera parte: Principios fundamentales. *Educación Química*, 8(4), 208-215.

Rahman, A. (1986) *Nuclear Magnetic Resonance*. Springer, New York, 62-68.

Requena-Rodríguez, A. & Zuñiga-Román, J. (2004) *Espectroscopía*. Pearson Educación, S. A., Madrid, 335-358.

Rimbu, C., Danac, R. & Pui, A. (2014) Antibacterial Activity of Pd(II) Complexes with Salicylaldehyde-Amino Acids Schiff Bases Ligands. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 62(1), 12-15.

Şahin, Ö., Özdemir, Ü. Ö., Seferoğlu, N., Aydiner, B., Sarı, M., Tunç, T. & Seferoğlu, Z. (2016) A highly selective and sensitive chemosensor derived coumarin-thiazole for colorimetric and fluorimetric detection of CN⁻ ion in DMSO and aqueous solution: synthesis, sensing ability, Pd(II)/Pt(II) complexes and theoretical studies. *Tetrahedron*, 72(39), 5843-5852.

Şahin, Ö., Özdemir, Ü. Ö., Seferoğlu, N., Genc, Z. K., Kaya, K., Aydiner, B., Tekin, S. & Seferoğlu, Z. (2018) New platinum (II) and palladium (II) complexes of coumarin-thiazole Schiff base with a fluorescent chemosensor properties: Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure determination, in vitro anticancer activity on various human carcinoma cell lines and computational studies. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 178, 428-439.

Sedighipour, M., Kianfar, a. H., Mohammadnezhad, G., Görls, H. & Plass, W. (2018) Unsymmetrical palladium(II) N,N,O,O-Schiff base complexes: Efficient catalysts for Suzuki coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta*, 476, 20-26.

Shamkhy, E. T. & Al-Karkhi, I. H. T. (2015) Spectroscopic Characterization and Studies of Newly 2,2'-{benzene-1,3-diylbis[nitrilo(E)methylidene]}diphenol Schiff Base and its Metal Complexes. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 4(6), 74-88.

Singh, H. L. (2010) Synthesis and characterization of tin(II) complexes of fluorinated Schiff bases derived from amino acids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76, 253-258.

Tantaru, G., Dorneanu, V. & Stan, M. (2002) Schiff bis bases: analytical reagents. II. Spectrophotometric determination of manganese from pharmaceutical forms. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27, 827-832.

Vančo, J., Trávníček, Z., Kozák, O. & Boča, R. (2015) Structural, Magnetic and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with *N*-Salicylidene-glycine. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 9520-9539.

Virk, H. S. (2015) History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect and Diffusion Forum*, 361, 1-13.

Zhang, S.-T., Li, P., Kou, X. & Xiao, D. (2018) Highly Selective and Sensitive Luminescent Turn-On Probe for Pyrophosphate Detection in Aqueous Solution. *Chemistry Select*, 3, 10057-10063.

7. Anexos

7.1 Espectros de IR de los compuestos de coordinación con el ligante H₂SalfenOMe

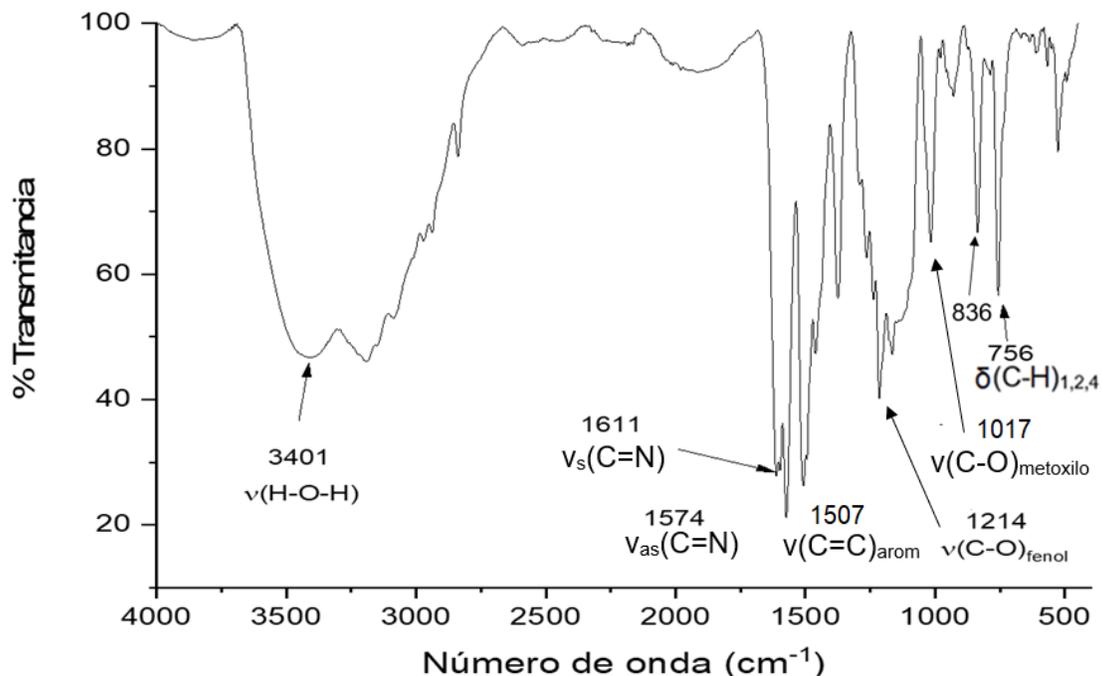


Figura 51. Espectro de FT-IR del compuesto [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O

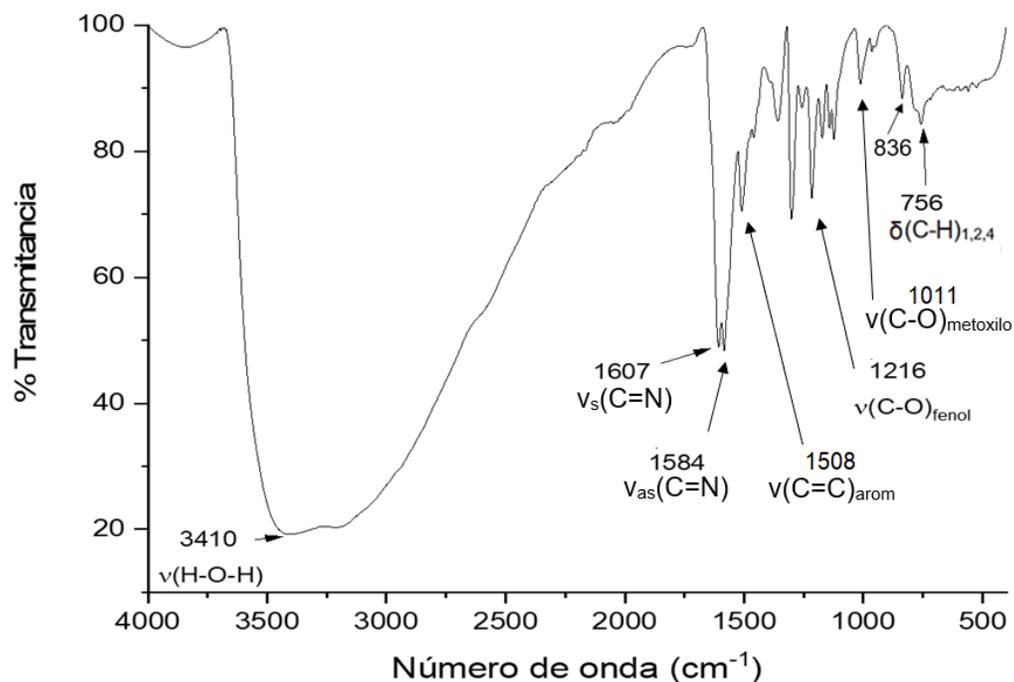


Figura 52. Espectro de FT-IR del compuesto [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl

7.2 Espectros electrónicos de absorción por reflectancia difusa de los compuestos derivados de H₂SalfenOMe

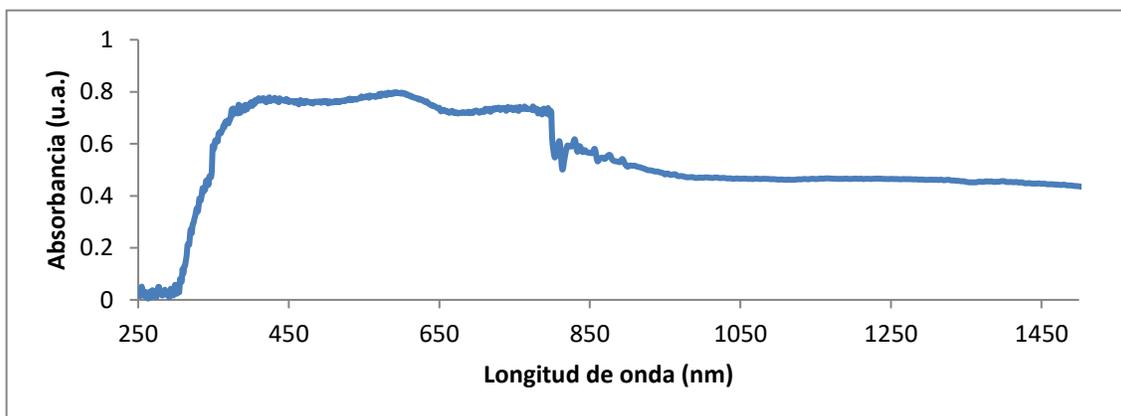


Figura 53. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de [Ru(SalfenOMe)(H₂O)Cl]·4.5H₂O a 298 K.

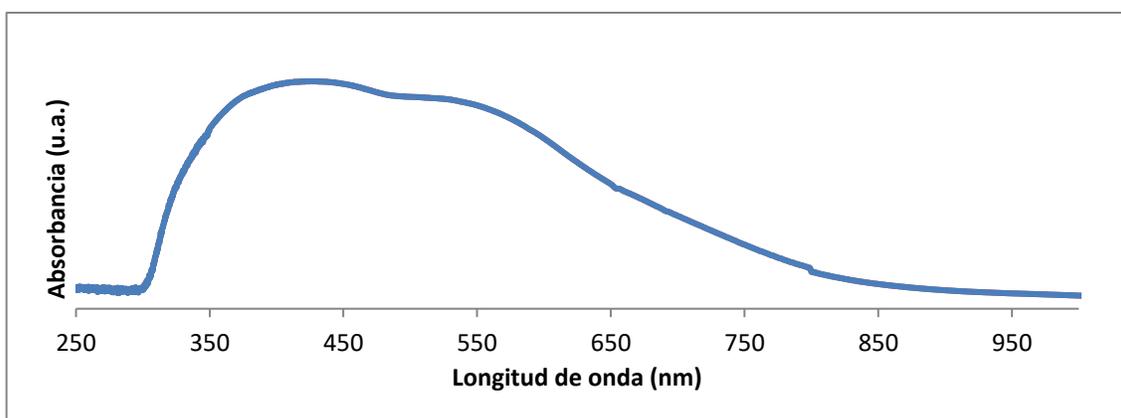


Figura 54. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de [Rh(SalfenOMe)(H₂O)₂]Cl a 298 K

7.3 Espectros de IR del ligante H₂Salpfen y sus productos de reacción

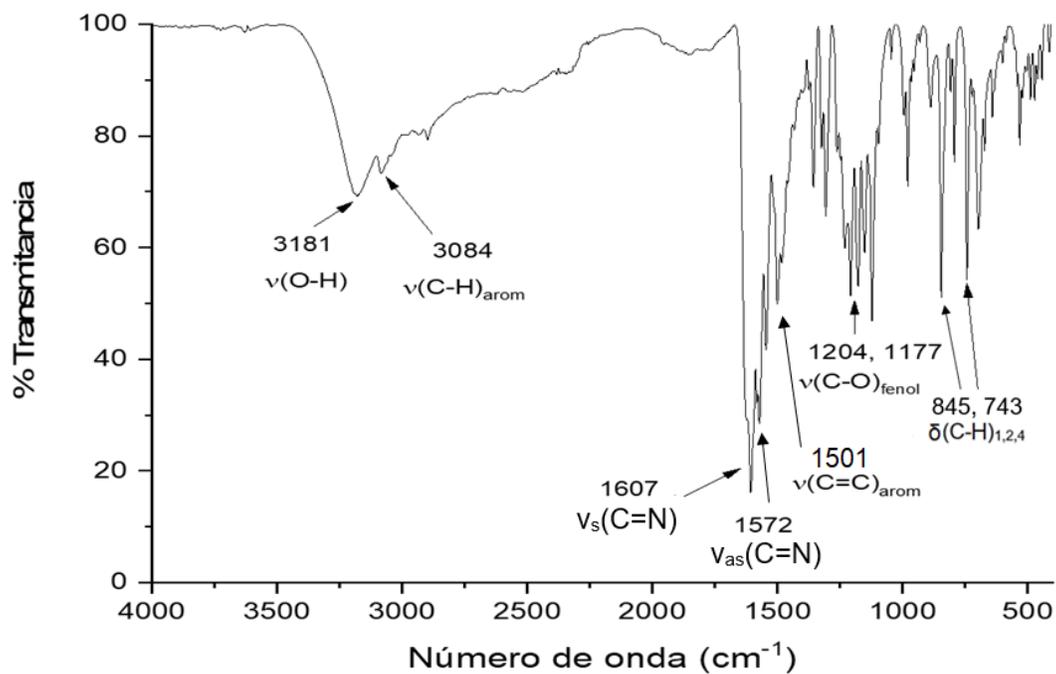


Figura 55. Espectro de FT-IR del ligante H₂Salpfen

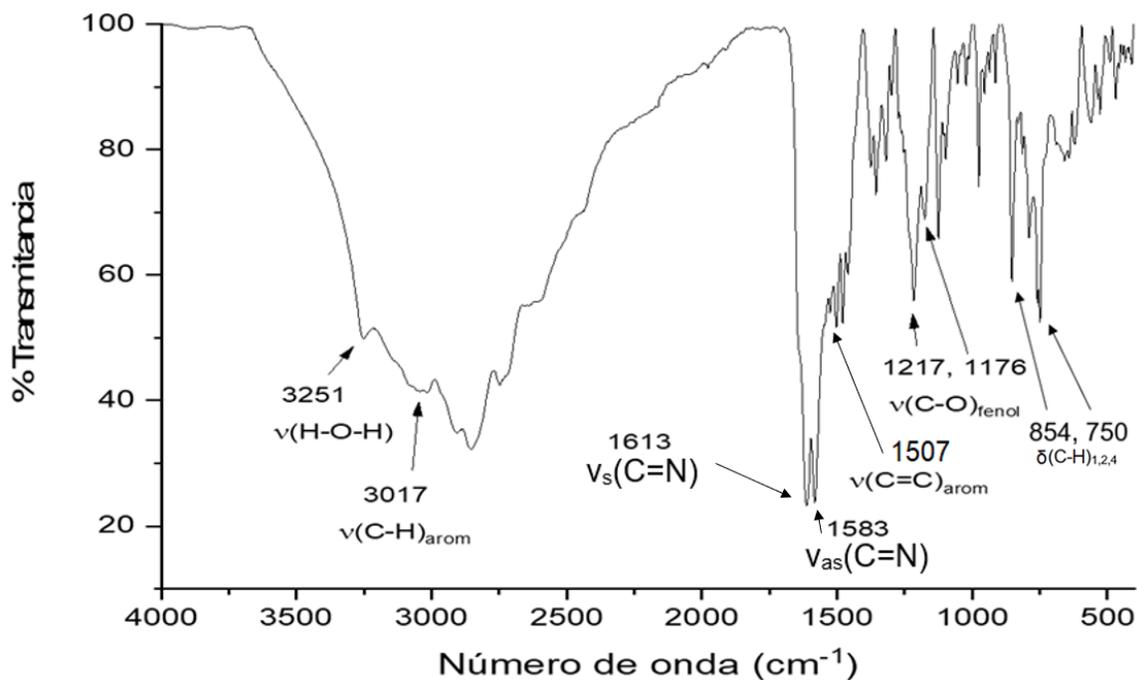


Figura 56. Espectro de FT-IR del producto RuSalpfen

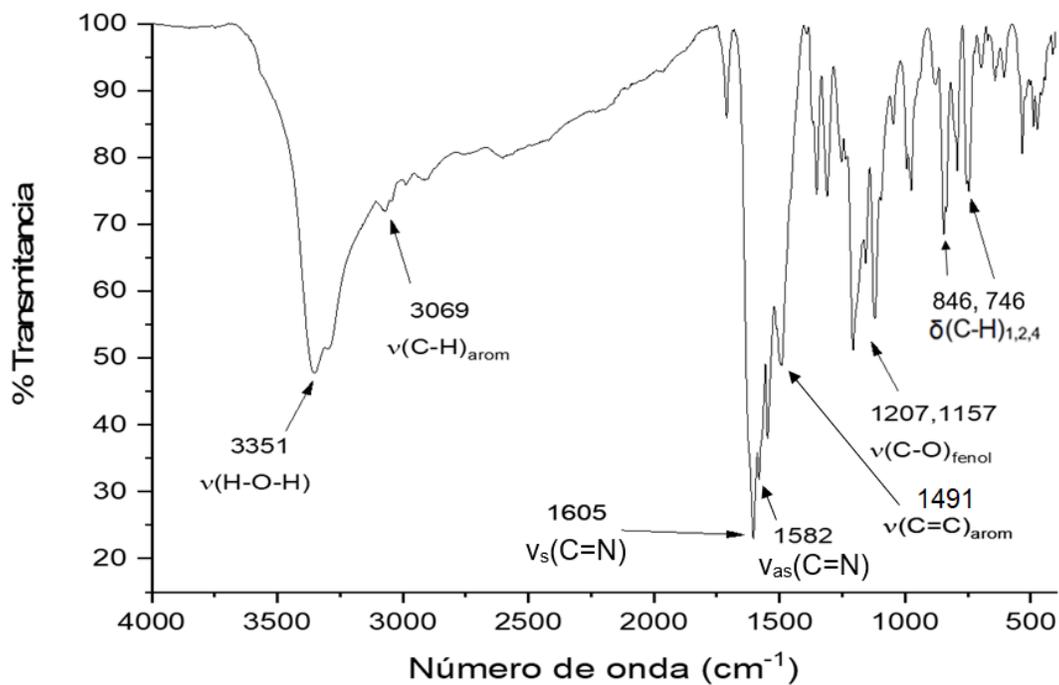


Figura 57. Espectro de FT-IR del producto CdSalpfen

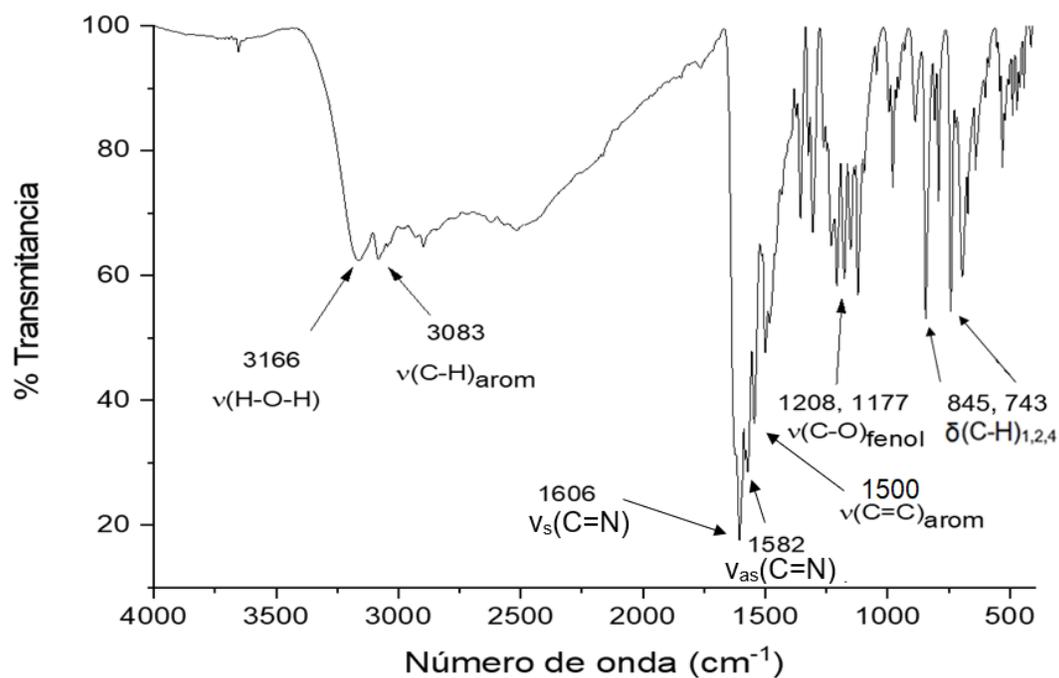


Figura 58. Espectro de FT-IR del producto PdSalpfen

7.4 Acoplamiento de orden superior

En los espectros de RMN ^1H se mencionó que las señales de H-9 y H-10 son multipletes. Un análisis más detallado de los espectros nos muestra que se trata de un sistema AA'BB'. Estos sistemas se encuentran cuando el desplazamiento químico entre H_A y H_B son de magnitud comparable a sus constantes de acoplamiento (Rahman, 1986); en este caso los núcleos son químicamente equivalentes, pero magnéticamente diferentes. Por ello se tienen dos desplazamientos químicos (uno para A y A', y otro para B y B') y cuatro constantes de acoplamiento (J_{AA} , J_{AB} , $J_{\text{AB}'}$ y $J_{\text{BB}'}$).

A pesar de que existen algunas ecuaciones para el análisis de sistemas AA'BB', la mayoría de las veces es necesario comparar un espectro teórico con el experimental (Balci, 2005). A continuación, se muestra el espectro simulado que presentó mejor correspondencia con el experimental (Figura 59), así como los parámetros que se utilizaron para realizarlo (Tabla XX).

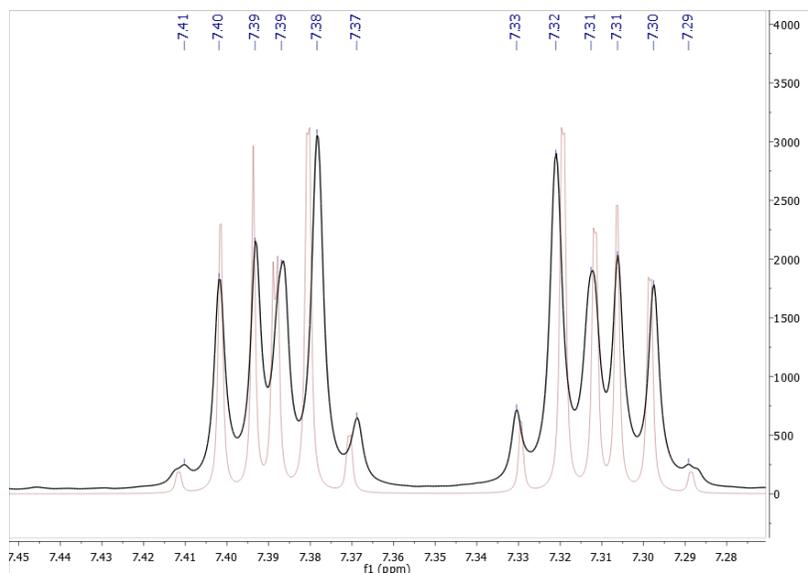


Figura 59. Comparación de los espectros experimental (línea negra) y simulado (línea roja).

Tabla 19. Parámetros utilizados para la simulación del espectro

Señal	Desplazamiento químico (ppm)	$J_{9-9'}$ (Hz)	J_{9-10} (Hz)	$J_{9-10'}$ (Hz)	$J_{10-10'}$ (Hz)
H-9	7.39	0.1	9	1.5	9
H-10	7.31				

7.5 Espectros de resonancia magnética nuclear del ligante H₂Salpfen y sus productos de reacción

Las asignaciones de los compuestos de coordinación se refieren al compuesto mayoritario; el compuesto CdSalpfen es posible que tenga una estructura similar a la propuesta para [Cd₂(SalfenOMe)₂].

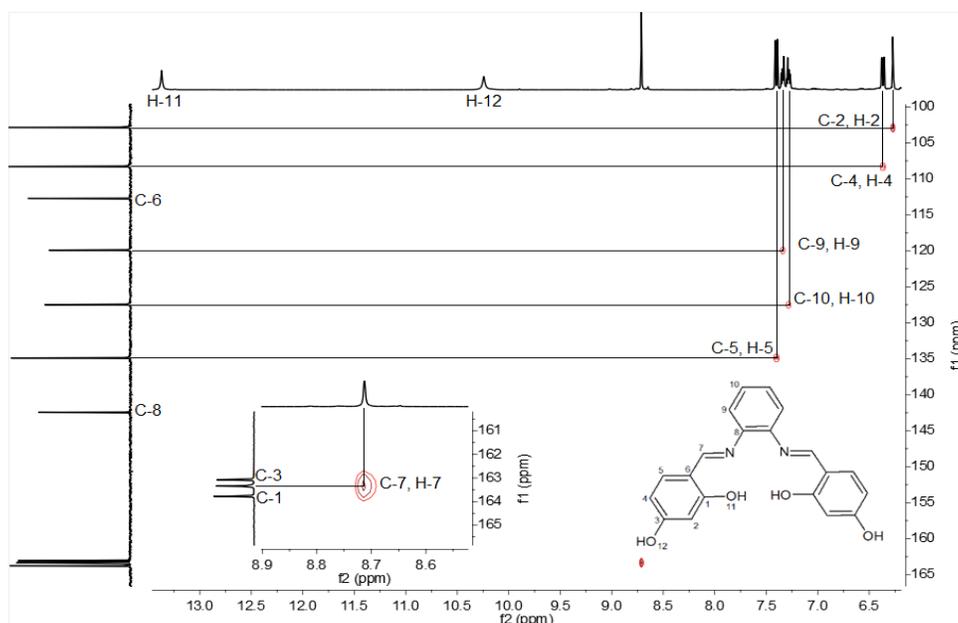


Figura 60. Espectro de RMN HSQC del ligante H₂Salpfen en DMSO-d₆

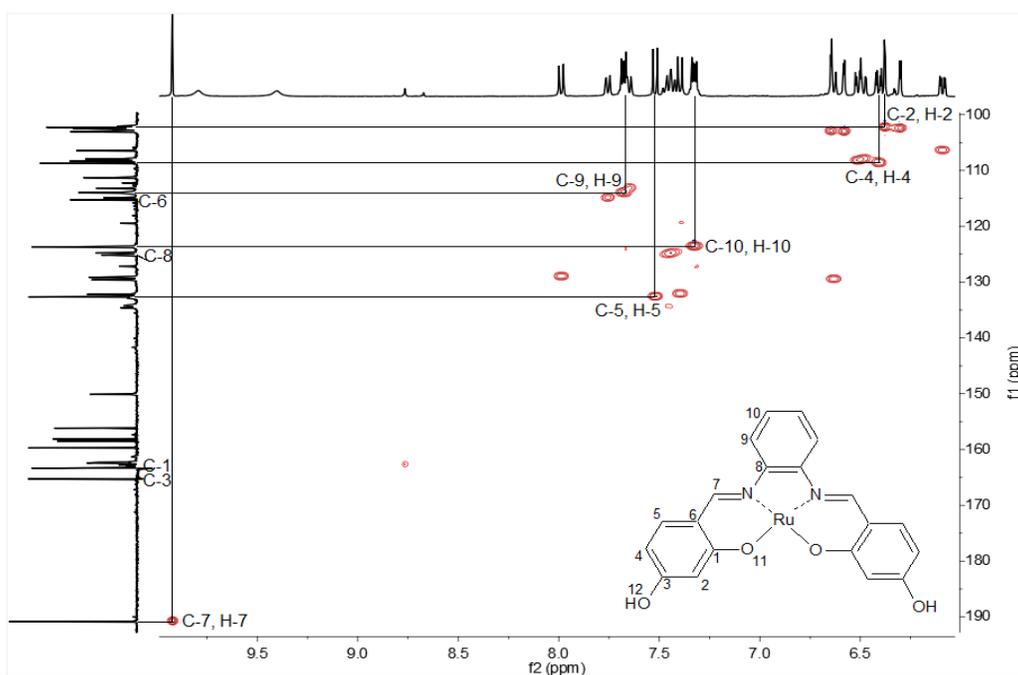


Figura 61. Espectro de RMN HSQC del producto RuSalpfen en DMSO-d₆

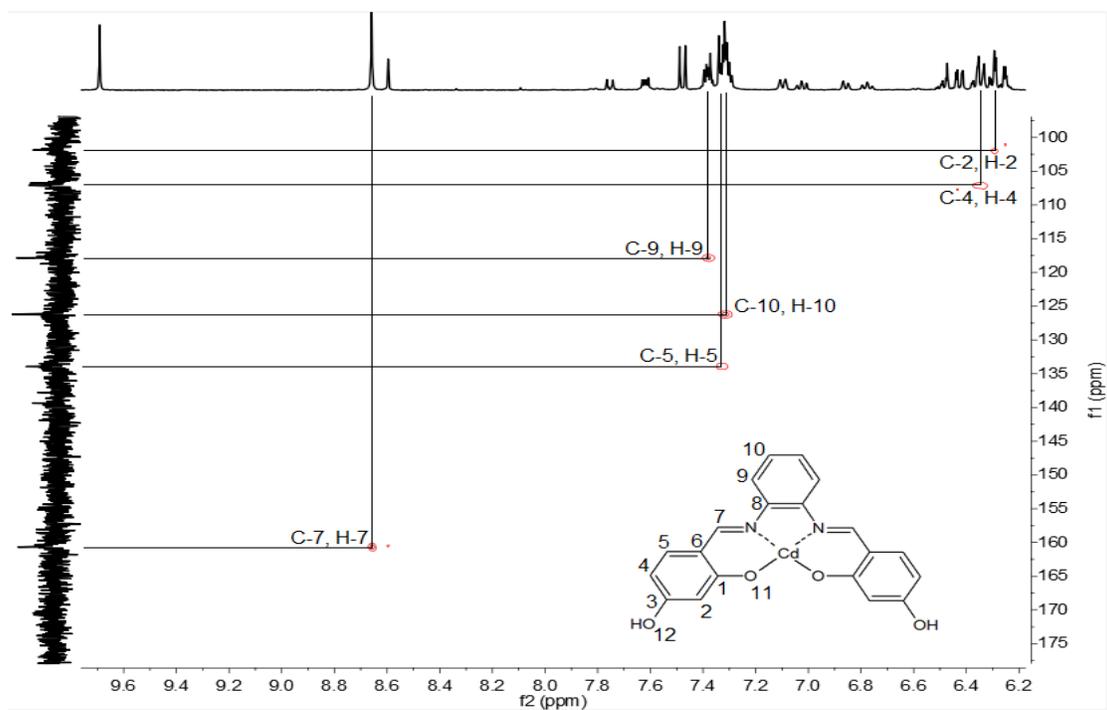


Figura 62. Espectro de RMN HSQC del producto CdSalpfen en $\text{CH}_3\text{OH}-d_4$

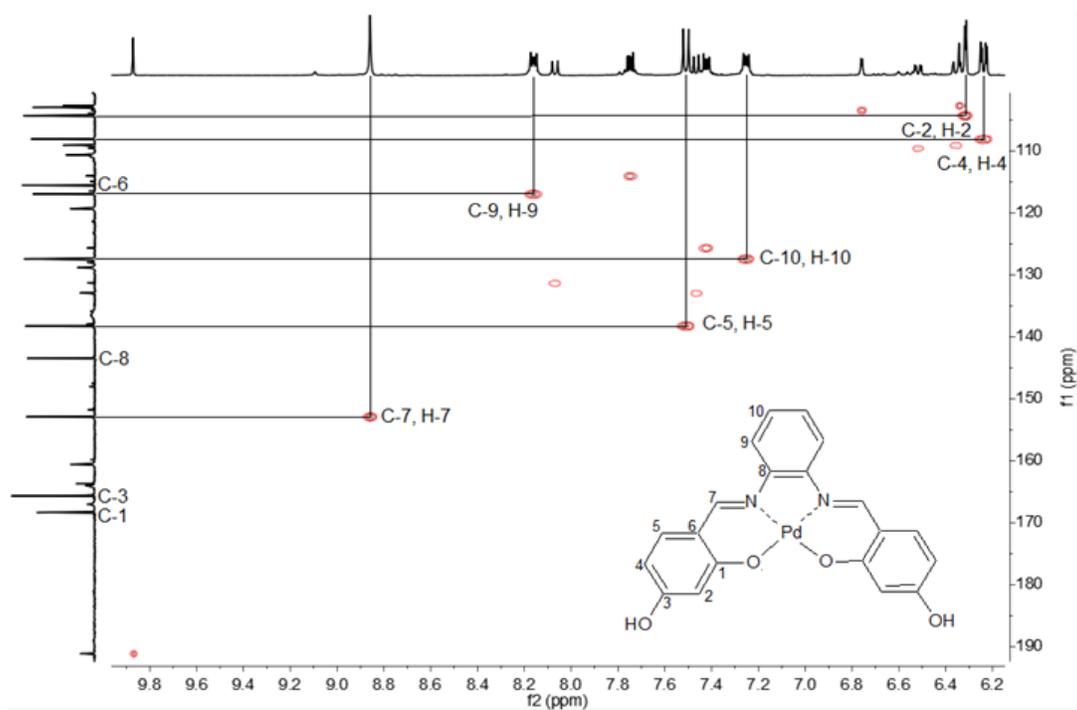


Figura 63. Espectro de RMN HSQC del producto PdSalpfen en $\text{DMSO}-d_6$

7.6 Espectros electrónicos de absorción del ligante H₂Salpfen y productos de reacción

Debido a que no se conoce la fórmula molecular de los compuestos derivados de H₂Salpfen, la concentración se expresa en mg/L

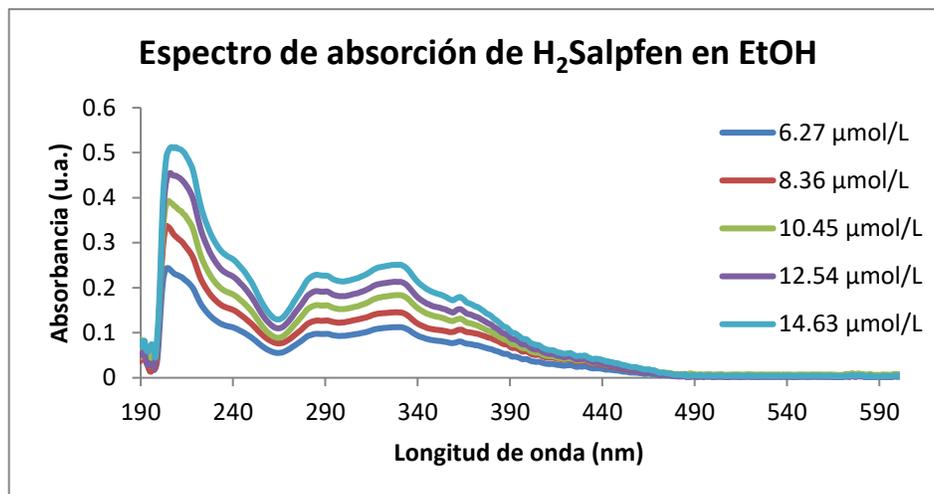


Figura 64. Espectro electrónico de absorción del ligante H₂Salpfen en etanol a 298 K

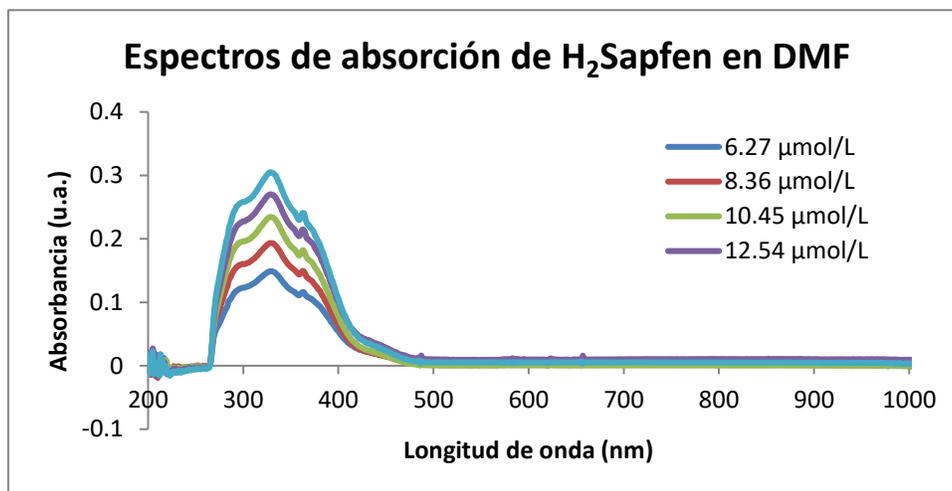


Figura 65. Espectro electrónico de absorción del ligante H₂Salpfen en etanol a 298 K

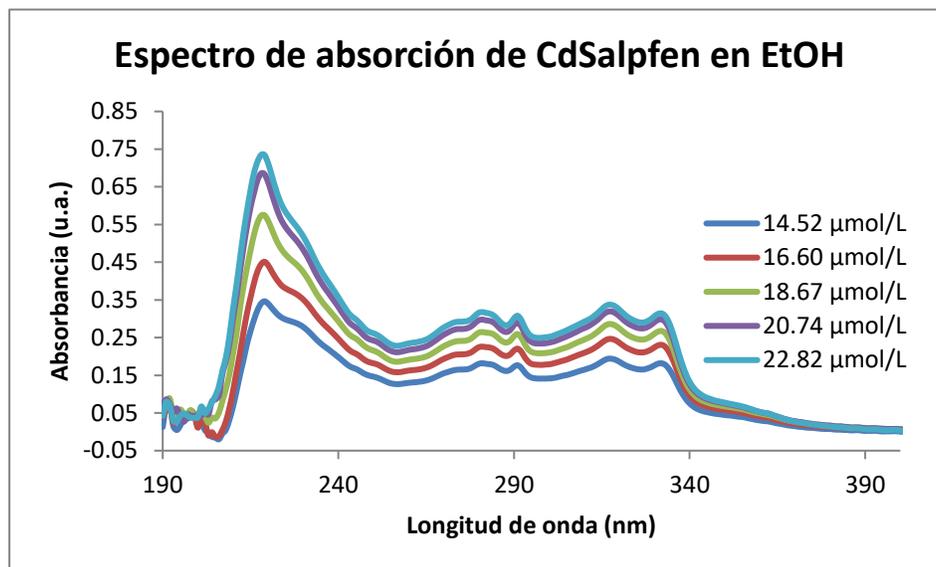


Figura 66. Espectro electrónico de absorción de CdSalpfen en etanol a 298 K

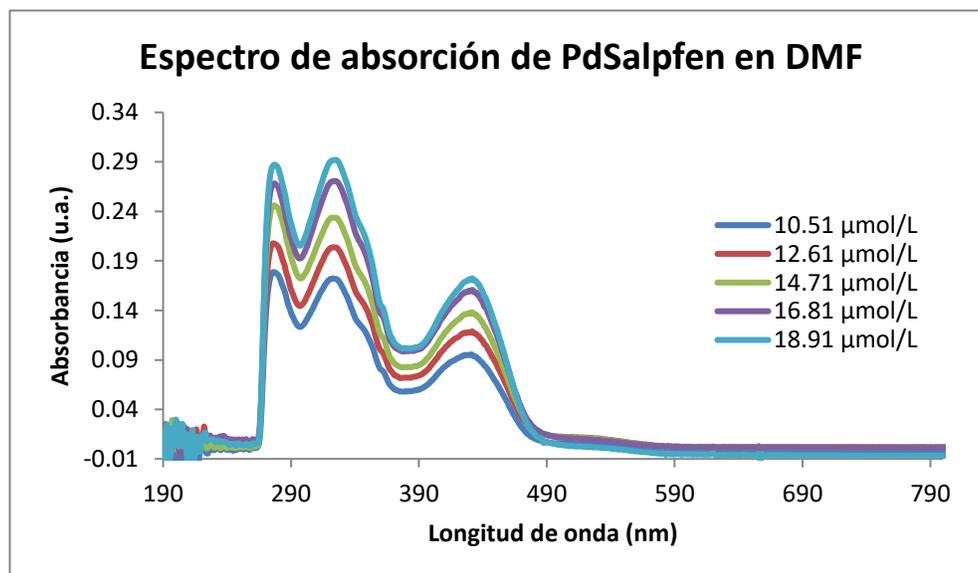


Figura 67. Espectro electrónico de absorción de PdSalpfen en DMF a 298 K.

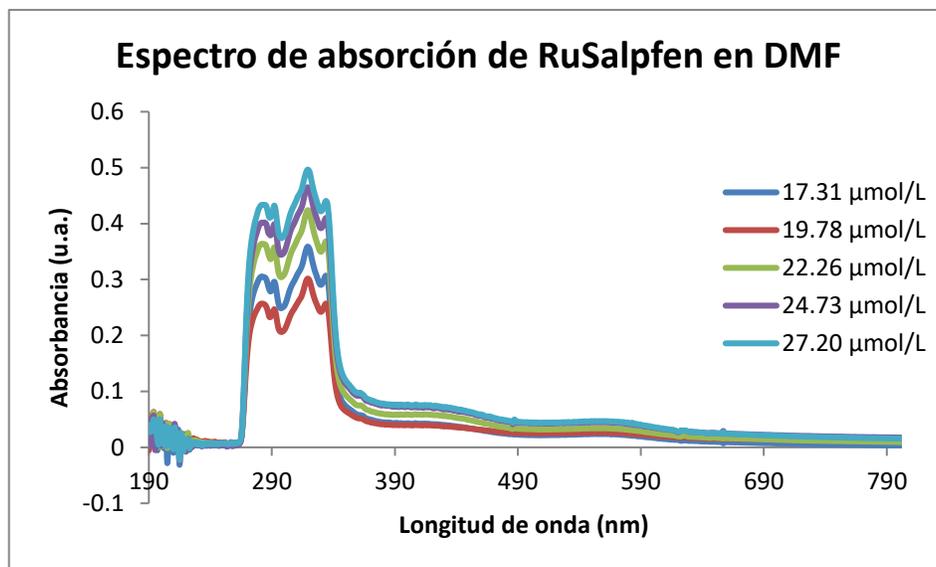


Figura 68. Espectro electrónico de absorción de RuSalpfen en DMF a 298 K.

7.7 Espectros electrónicos de emisión del ligante H₂Salpfen y sus compuestos de coordinación

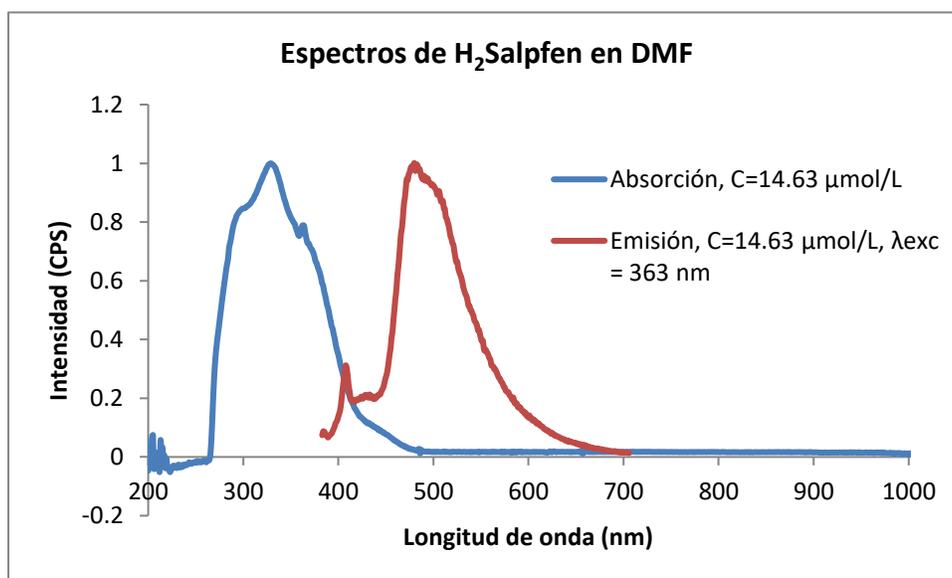


Figura 69. Espectro electrónico de absorción y emisión de H₂Salpfen en DMF a 298 K.

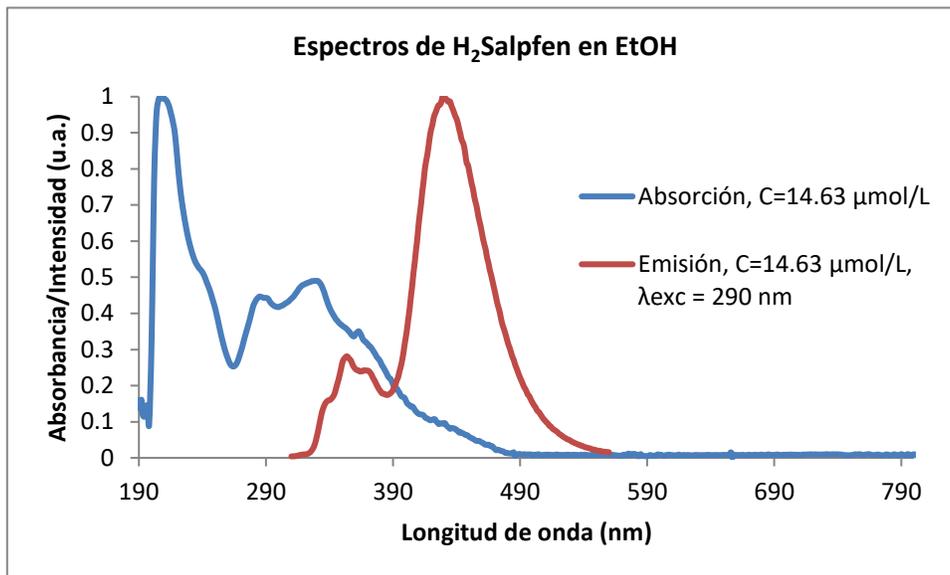


Figura 70. Espectro electrónico de absorción y emisión de H₂Salpfen en DMF a 298 K

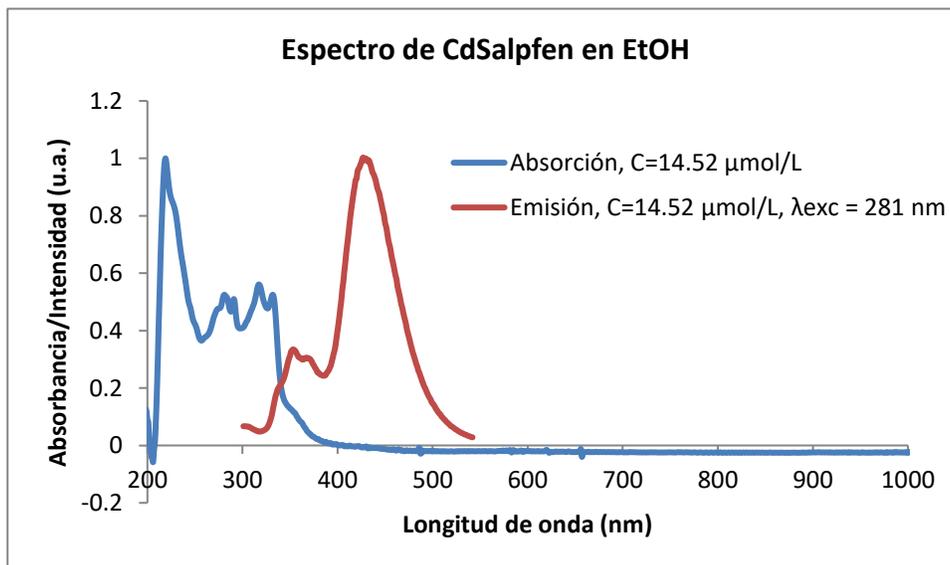


Figura 71. Espectro electrónico de absorción y emisión de CdSalpfen en EtOH a 298 K.

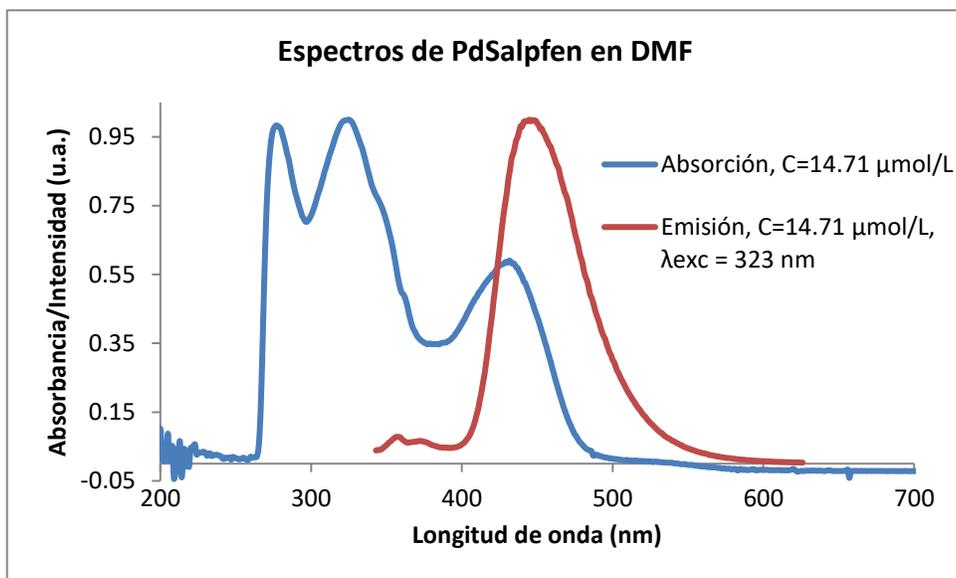


Figura 72. Espectro electrónico de absorción y emisión de PdSalpfen en DMF a 298 K

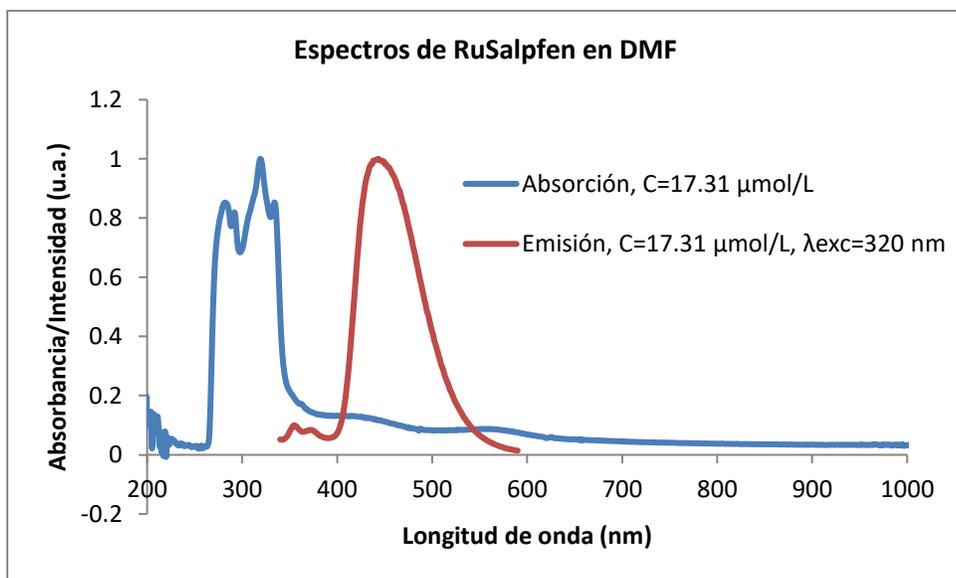


Figura 73. Espectro electrónico de absorción y emisión de RuSalpfen en DMF a 298 K