

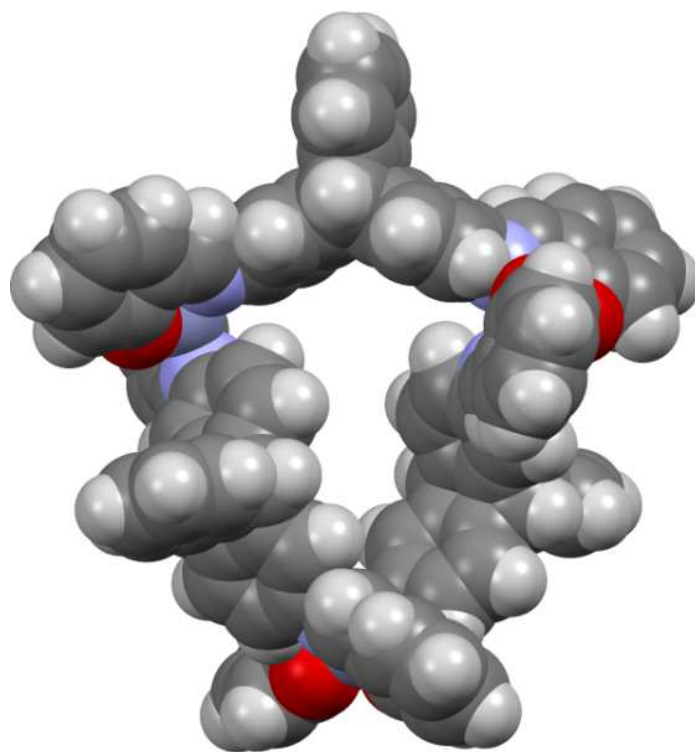


UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA, CURSO 2013-2014

***QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE UN LIGANDO
DERIVADO DE TRIPTICENO: EN LA BÚSQUEDA
DE SENSORES ÓPTICOS***



Martín Amoza Dávila

Santiago de Compostela, Julio 2014



Matilde Fondo Busto, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica, y **Raquel Domínguez González**, Profesora Contratada Doctora del Departamento de Química Analítica, ambas de la Universidad de Santiago de Compostela,

AUTORIZAN a Martín Amoza Dávila a presentar el Trabajo Fin de Grado en Química, titulado “*Química de coordinación de un ligando derivado de triptíceno: en la búsqueda de sensores ópticos*”, realizado bajo nuestra dirección en el curso 2013-2014, en los laboratorios de los Departamentos de Química Inorgánica y Química Analítica de la Facultad de Química.

Y para que así conste, firmamos la presente autorización en Santiago, a 10 Julio de 2014

Fdo: Matilde Fondo Busto

Raquel Domínguez González

ABREVIATURAS

ATR	Reflectancia total atenuada
B3LYP	Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr
COSY	Espectroscopia de correlación
CV	Coefficiente de variación
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
DBS	Dodecilsulfonato sódico
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DFT	Teoría del funcional de la densidad
EM	Espectrometría de masas
HMBC	Correlación de múltiples enlaces heteronuclear
HMQC	Correlación multi-cuántica heteronuclear
i.c.	Índice de coordinación
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz (RMN)
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2-double-z
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz con detector de tiempo de vuelo
MeOH	Metanol
MeCN	Acetonitrilo
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
NOE	Efecto de Overhauser nuclear
NOESY	Espectroscopia de efecto de Overhauser nuclear
Pf	Punto de fusión
RMN	Resonancia magnética nuclear
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
s	Singlete
SDS	Dodecilsulfato sódico
δ	Desplazamiento químico en ppm referenciado a TMS (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
td	Triplete de dobletes
THF	Tetrahidrofurano
TMAH, NMe ₄ OH	Hidróxido de tetrametilamonio
UV-VIS	Ultravioleta-visible

ÍNDICE

SUMMARY	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. SENSORES ÓPTICOS	3
1.1.1. Introducción	3
1.1.2. Sensores de absorbancia	4
1.1.1. Sensores de fluorescencia	4
1.2. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	5
1.2.1. Introducción	5
1.2.2. Auto-ensamblaje	5
1.2.2.1. Auto-ensamblaje metal-ligando	6
1.3. LIGANDOS DERIVADOS DE TRIPTICENO	7
1.4. METALES	8
1.4.1. Introducción	8
1.4.2. Níquel	9
1.4.2.1. Química de coordinación de níquel(II) ($3d^8$)	9
1.4.2.1.1. Estereoquímica y estructura electrónica	9
1.4.3. Cobre	9
1.4.3.1. Química de coordinación de cobre(II) ($3d^9$)	9
1.4.3.1.1. Estereoquímica y estructura electrónica	9
1.4.4. Zinc	9
1.4.4.1. Química de coordinación de zinc(II) ($3d^{10}$)	10
1.4.4.1.1. Estereoquímica	10
1.4.5. Paladio	10
1.4.5.1. Química de coordinación de paladio(II) ($4d^8$)	10
1.4.5.1.1. Estereoquímica y estructura electrónica	10
1.4.6. Plata	10
1.4.6.1. Química de coordinación de plata(I) ($4d^{10}$)	11
1.4.4.1.1. Estereoquímica y estructura electrónica	11
1.4.7. Cadmio	11
1.4.7.1. Química de coordinación de cadmio(II) ($4d^{10}$)	11
1.4.7.1.1. Estereoquímica y estructura electrónica	11
1.5. BIBLIOGRAFÍA	11

2. OBJETIVOS	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO H ₂ L	15
3.1.1. Propiedades físicas	15
3.1.2. Estudios en estado sólido	15
3.1.3. Estudios en disolución	15
3.1.4. Estudio conformacional de H ₂ L	17
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE H ₂ L	19
3.2.1. Propiedades físicas	22
3.2.2. Estudios en estado sólido	22
3.2.3. Estudios en disolución	23
3.2.4. Estudio conformacional de Zn ₃ L ₃ (H ₂ O) ₈	25
3.3. ESTUDIO ÓPTICO	28
3.3.1. Estudio de fluorescencia	28
3.3.1.1. Estudio de la estabilidad de la señal	28
3.3.1.2. Calibrado	32
3.3.2. Estudio de absorción UV-VIS	32
3.3.2.1. Estudio de la estabilidad de la señal	32
3.3.2.2. Calibrado	33
3.4. BIBLIOGRAFÍA	34
4. CONCLUSIONS	35
5. EXPERIMENTAL	37
5.1. DISOLVENTES, REACTIVOS	37
5.2. SÍNTESIS DE H ₂ L	37
5.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ZINC DERIVADOS DE H ₂ L	38
5.3.1. Síntesis a partir de Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	38
5.3.2. Síntesis a partir de Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	39
5.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE CADMIO DERIVADOS DE H ₂ L	40
5.5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO, PLATA, NÍQUEL Y COBRE DERIVADOS DE H ₂ L	41
5.6. CÁLCULOS TEÓRICOS	42
5.7. ESTUDIO ÓPTICO	42

5.7.1. Estudio de fluorescencia	42
5.7.1.1 Selección de los parámetros de medida	42
5.7.1.2 Calibrado	43
5.7.2. Estudio de absorción UV-VIS	43
5.7.2.1. Selección de los parámetros de medida	43
5.7.2.2. Calibrado	44
5.8. MÉTODOS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTACIÓN	44
5.8.1. Estudios en estado sólido	44
5.8.2. Estudios en disolución	44
5.8.3. Estudio óptico	45
5.9. BIBLIOGRAFÍA	45

SUMMARY

The present work describes the synthesis of the new Schiff base H₂L, containing a trypticene residue, and its reactivity towards nickel(II), copper(II), zinc(II), palladium(II), silver(I) and cadmium(II). This study discusses the reaction conditions that allow isolating trinuclear Zn and Ni complexes. The experimental requirements to obtain coordination compounds with the remaining metal ions, although sought, could not be set. Analytical and spectrometric characterization of the Zn and Ni compounds completely agrees with the trinuclear nature of the complexes.

The fluorescence study of the ligand in solution, both as free ligand and in the presence of Zn^{II} and Ni^{II}, shows that H₂L is fluorescent and that the presence of the metal ions partially quenches the fluorescence emission of the ligand itself. Thus, given the variation of the luminescence properties in the presence of metal ions, the ability of H₂L to act as a luminescence chemosensor was investigated. The results show that the experimental conditions tested do not permit to stabilize the optical response of the ligand in the presence of metal ions.

In addition, H₂L was checked as an absorbance chemosensor, and in this case the results demonstrate that it can be used to quantify the presence of Zn²⁺ and Ni²⁺ in the medium.

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se engloba dentro de una colaboración entre los Departamentos de Química Inorgánica y Química Analítica. Dicha colaboración tiene por finalidad el uso de ligandos como sensores ópticos de metales. En este proyecto se ha utilizado un ligando derivado de tripticeno para la síntesis de complejos metálicos y posterior estudio de fluorescencia y absorción UV-VIS. La síntesis de los compuestos de coordinación se ha llevado a cabo por auto-ensamblaje de los iones metálicos y el ligando orgánico. Además, se ha analizado la capacidad de dicho ligando para actuar como sensor óptico en presencia de diversos metales.

De acuerdo con lo comentado, a fin de facilitar la comprensión de la presente memoria, a continuación se hará una pequeña introducción de los conceptos más relevantes relacionados con ésta.

1.1 SENSORES ÓPTICOS

1.1.1. Introducción

Un sensor es un dispositivo robusto, portátil y de fácil uso, capaz de registrar de forma directa información sobre un parámetro físico (sensor físico) o sobre la concentración de una especie química (sensor químico).¹⁻²

Los sensores químicos están constituidos por dos componentes principales: un elemento de reconocimiento selectivo y un elemento instrumental. El elemento de reconocimiento iónico o molecular interacciona selectivamente con la especie de interés (analito) generando una señal primaria, la cual puede ser de dominio térmico, másico, electroquímico, óptico, etc. El transductor se encarga de transformar la señal primaria en una señal secundaria, más fácil de manipular, y que permite extraer la información analítica sobre la muestra. Así, el proceso analítico puede verse reducido a dos etapas: reconocimiento y transducción. Según el tipo de transducción, existe una gran variedad de sensores químicos, que se resumen en la Tabla 1.1, de acuerdo con la IUPAC.³

Por lo tanto, un sensor óptico químico es aquel que aprovecha cambios en las propiedades ópticas, resultado de la interacción entre el analito y el elemento de reconocimiento. Dentro de este grupo de sensores, las técnicas más empleadas en la detección de la señal primaria son las de absorción UV-VIS y la de fluorescencia.

Tabla 1.1. Tipos de sensores químicos según el transductor (señal primaria que se transforma) y especies que pueden analizar

Tipo de sensor	Señal primaria	Analito
óptico	-absorbancia -reflectancia -luminiscencia -fluorescencia -índice de refracción -efecto optotérmico -dispersión de luz	-pH -iones (y metales pesados) -gases -moléculas
electroquímico (potenciométrico, potenciométrico de electrolito sólido, amperométrico, y CHEMFET e ISFET)	-potencial -intensidad de corriente -flujo de corriente de drenaje a fuente	-pH -iones (y metales pesados) -gases -moléculas
eléctrico	-conductividad -capacitancia -permitividad eléctrica	-iones
másico (piezoeléctrico y de onda acústica de superficie)	-masa	-gases -líquidos volátiles
magnético	-efecto paramagnético	-moléculas -gases
termométrico	-calor	-moléculas -iones
radiométrico	-propiedades de las radiaciones (rayos X, β, γ)	-moléculas

1.1.2. Sensores de absorbancia

En estos sensores, la respuesta óptica es debida a cambios en la absorción de la luz de las especies que se encuentran en el camino óptico. La espectrometría de absorción para la cuantificación de distintas sustancias es algo habitual y éste es un aspecto extensamente estudiado en la bibliografía. Así, esta técnica es de las más utilizadas tanto en el análisis químico convencional,⁴ con aplicaciones en muy diversos campos, como en el desarrollo de sensores ópticos.⁵ Su sencillez conceptual e instrumental hace que su implantación haya sido mayor que la de otras técnicas más sensibles (como la fluorescencia).

1.1.3. Sensores de fluorescencia

Se basan en el fenómeno de emisión de radiación electromagnética por parte de las moléculas que, tras absorber energía y pasar a niveles electrónicos excitados, emiten radiación al volver al estado fundamental (Figura 1.1). En el fenómeno de fluorescencia, las moléculas se relajan desde un estado excitado singlete a otro estado fundamental singlete. Las velocidades de emisión son del orden de 10^8 s^{-1} .

Los sensores basados en medidas de fluorescencia son mucho más sensibles y más selectivos a interferencias que los de absorción, dado que existe un menor número de moléculas que pueden emitir radiación fluorescente de las que absorben radiación. No obstante, estos sensores utilizan instrumentación más compleja que los de absorbancia.

Todo sensor fluorescente requiere un cambio en alguna propiedad luminiscente en respuesta al analito. Este cambio puede ser en la intensidad o en el tiempo de vida de emisión o en la anisotropía del espectro del elemento de reconocimiento. Los sensores que miden la intensidad de fluorescencia pueden cuantificar directamente el analito si éste tiene propiedades fluorescentes, o bien lo hacen indirectamente midiendo la atenuación (o quenching) de la intensidad de emisión del fluoróforo adicional cuando éste interacciona con el analito.

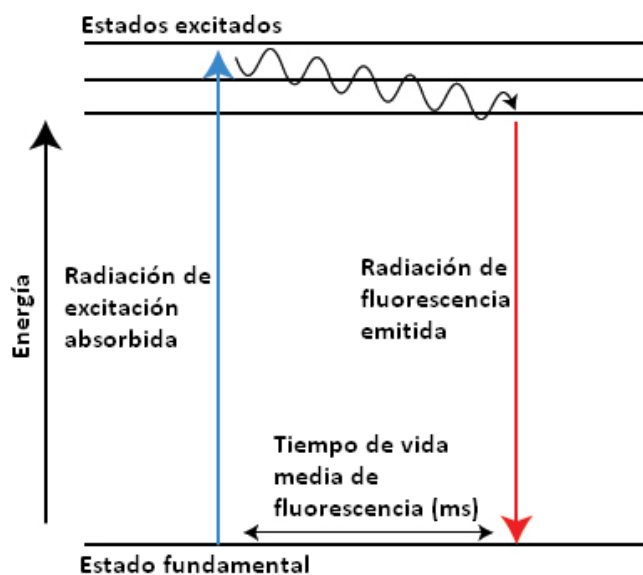


Figura 1.1. Representación esquemática del fenómeno de fluorescencia

Uno de los problemas que presentan estos sensores es su rápida degradación por irradiación constante del fluoróforo. Para evitar dicho problema, que, aunque habitual no siempre está presente, se han desarrollado sensores basados en luz pulsada, para llevar a cabo la excitación periódica de la especie fluorescente. En ellos se mide el tiempo de vida media de fluorescencia,⁶ que determina el tiempo promedio que una molécula permanece en estado excitado. Otra alternativa más simple es el uso de estabilizantes.

1.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

1.2.1 Introducción

El término de química supramolecular fue introducido por Jean Marie Lehn en 1978,⁷ quien la definió como "la química de los conjuntos moleculares y de los enlaces intermoleculares".

En la actualidad, el concepto es más completo y amplio, y se refiere a la organización de entidades de gran complejidad, que resultan de la asociación de dos o más entidades por interacciones no puramente covalentes. Éstas incluyen interacciones intermoleculares, tales como el enlace hidrógeno, interacciones π , fuerzas de dispersión, etc, y otro tipo de interacción más fuerte como el enlace covalente coordinado.

En Química Supramolecular hay dos principios fundamentales implicados, que son el reconocimiento molecular y el auto-ensamblaje.

1.2.2. Auto-ensamblaje

El auto-ensamblaje se puede definir como la asociación espontánea de entidades pequeñas en condiciones de equilibrio, para la formación de agregados estables y perfectamente estructurados.⁸ El proceso de auto-ensamblaje por lo tanto está íntimamente relacionado con el reconocimiento molecular: el reconocimiento entre las unidades dirige la formación de la supramolécula.

En medios biológicos el proceso de auto-ensamblaje molecular es el fundamento de la formación de un gran número de estructuras. De ahí que la comprensión de los fenómenos naturales y de las interacciones no covalentes asociadas que tienen lugar, se hayan aplicado a la síntesis química de nanoestructuras.

Por lo tanto, la ruta sintética supramolecular es una vía de obtención de compuestos con arquitecturas moleculares complejas, a partir de subunidades más sencillas bien

definidas, lo que permite codificar las propiedades de una molécula o material, como ocurre en los sistemas biológicos.

Actualmente, los materiales supramoleculares híbridos orgánicas/inorgánicos se construyen básicamente sobre dos filosofías:

- I. Los complejos metálicos se pueden ensamblar en moléculas más grandes o en polímeros de coordinación mediante el uso de enlaces covalentes dativos. Frecuentemente, en esta primera aproximación se utilizan ladrillos moleculares que se pueden unir a través de ligandos puente, consiguiendo extender la unidad básica en el espacio. Esto provoca que sean habituales supramoléculas simétricas.^{9,10}
- II. La segunda ruta hace uso de fuerzas intermoleculares más débiles (enlace hidrógeno, interacciones π - π , interacciones hidrofóbicas...). En este caso es necesaria la presencia de ligando orgánicos diseñados para provocar dichas interacciones en una dirección concreta.

1.2.2.1 Auto-ensamblaje metal-ligando

Los enlaces de coordinación son interacciones más fuertes y dirigibles que el enlace hidrógeno o las fuerzas de van der Waals. Por lo tanto, el enlace covalente coordinado permite obtener más fácilmente estructuras auto-ensambladas predecibles y que sean estables, comparadas con las basadas en interacciones más débiles. Por ende, es necesario el conocimiento de los principios básicos de la Química de Coordinación para el desarrollo de supramoléculas basadas en las interacciones metal-ligando.

Los metales de transición de los últimos grupos y, en menor medida, los de los grupos principales, son los más utilizados en Química de Coordinación para la construcción de compuestos auto-ensamblados. Éstos metales se caracterizan por:

- I. Número de coordinación variable.
- II. Geometrías definidas en función del tamaño, carga y estructura electrónica del centro metálico, facilitando la unión del ligando en una disposición determinada.
- III. Diferente afinidad por un tipo u otro de ligando.
- IV. Propiedades específicas de tipo electrónico, magnético, etc, que condicionan las posibles propiedades del producto final.

Según las propiedades magnéticas de los iones metálicos utilizados, diamagnéticos o paramagnéticos, se facilita la caracterización de los productos obtenidos por RMN o la obtención de compuestos con propiedades magnéticas únicas, respectivamente.

Por su parte, los ligandos utilizados deben poseer diversos átomos dadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a los centros metálicos. Esta unión debe ser lábil, ya que la formación reversible de los enlaces permite que el sistema alcance la formación del producto termodinámicamente más estable.

El diseño del ligando permite obtener complejos con diferentes geometrías. Se pueden así formar metalaciclos o complejos con estructuras cerradas 2D ó 3D partiendo de metales de transición y ligandos que formen los ángulos adecuados al establecer los enlaces. Para ello se hace uso de complejos en los que se bloquean posiciones de coordinación con ligandos quelato, controlando así el número y posición de los centros reactivos, o como en el caso de este proyecto, ligandos con una estructura rígida que limite el número de átomos dadores del ligando a un mismo metal.

En función del ángulo formado entre los centros reactivos es posible clasificar las distintas subunidades de ligando en lineales o angulares. Como se puede observar en la Figura 1.2, las combinaciones de subunidades con dos centros reactivos dan lugar a distintos polígonos supramoleculares.

Este mismo sistema de construcción se podría aplicar para la unión de más de dos centros reactivos, y en dicho caso el resultado de la combinación sería la formación de poliedros moleculares.













	60°	90°	109.5°	120°	180°
60°					
90°					
109.5°					
120°					
180°					

Figura 1.2. Formación de polígonos moleculares cíclicos mediante combinaciones sistemáticas de bloques constructivos que poseen ángulos predeterminados.

1.3 LIGANDOS DERIVADOS DE TRIPTICENO

La química de derivados de tripticeno (Figura 1.3) ha cobrado renovada importancia en los últimos años, debido a su aplicación en química supramolecular, química de polímeros y nuevos materiales.¹¹⁻¹² Así, se ha desarrollado el estudio de una química de materiales orgánicos que contienen uno o más residuos de tripticeno. Dichos estudios han permitido concluir que en numerosos casos, estos compuestos presentan fluorescencia, y que la fluorescencia de las moléculas se incrementa debido a la presencia de una o varias unidades de tripticeno en el compuesto.¹³ De este modo, se han descrito en la bibliografía numerosos derivados orgánicos fluorescentes derivados de tripticeno. En la mayor parte de los casos, se analiza además la variación de la fluorescencia del compuesto orgánico en presencia de un huésped no metálico, pudiendo así algunos de ellos considerarse como sensores hacia determinados derivados orgánicos.¹⁴⁻¹⁵ Sin embargo, los estudios en los cuales se evalúa la capacidad de derivados de tripticeno como sensores fluorescentes de metales son mucho más escasos.¹⁶

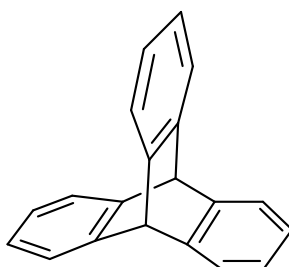


Figura 1.3. Tripticeno

Además, se debe destacar que en muchos de los citados casos, los derivados orgánicos son macromoléculas, de complicada síntesis. Por ello, sería adecuado sintetizar pequeñas moléculas conteniendo el residuo tripticeno, que fuesen capaces de retener, al menos en parte, la fluorescencia de dicho fragmento y cuya síntesis fuera sencilla, como

ocurre con las bases de Schiff. Éstas son derivados orgánicos que contienen un grupo imino, formado por condensación de una amina con un derivado carbonílico (Figura 1.4).

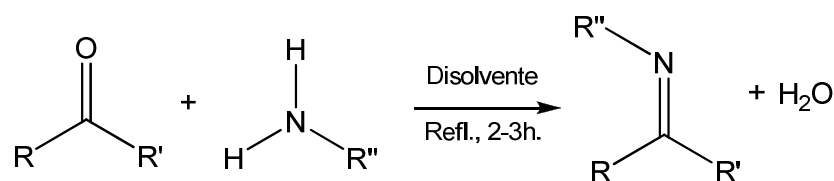


Figura 1.4. Síntesis de bases de Schiff

El grupo de investigación en el que llevó a cabo parte del trabajo cuenta con amplia experiencia en la síntesis y química de coordinación de bases de Schiff. Los estudios en este campo les han permitido concluir en más de una ocasión que algunas iminas¹⁷⁻¹⁸ presentan fluorescencia y que en algunos casos es posible su utilización como sensores fluorescentes, dado que muestran una respuesta selectiva hacia Zn^{2+} , con un incremento sustancial de la emisión fluorescente del propio ligando.¹⁹ Se debe resaltar que, a pesar de la sencillez del proceso de obtención de las iminas, en la bibliografía existen escasos ejemplos de dichos compuestos conteniendo un grupo triptíceno²⁰ y que sólo en un caso muy reciente, posterior al inicio de este trabajo, se ha analizado su fluorescencia o la de sus complejos metálicos.²¹ Y todo ello a pesar de que la unión de los residuos imino y triptíceno en un mismo compuesto podría favorecer la emisión de fluorescencia.

1.4 METALES

1.4.1 Introducción

Un metal de transición se define como aquel que, bien en estado neutro o bajo la forma de ión estable, tiene parcialmente ocupados sus orbitales *d*. Por tanto, los metales de transición son los elementos de los grupos 3 al 11, ambos inclusive. Los metales del grupo 12, aunque son elementos del bloque D, no son metales de transición.

Tabla 1.2. Principales propiedades para Ni, Cu y Zn.

		Ni	Cu	Zn
Configuración		$[\text{Ar}]4s^23d^8$	$[\text{Ar}]4s^13d^{10}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}$
Radio iónico efectivo II^a (pm)		69,00	69,00	74,00
E⁰(M⁺/M) (V)		-	0,52	-
E⁰(M²⁺/M) (V)		-0,257	0,34	-0.762
		Pd	Ag	Cd
Configuración		$[\text{Kr}]4d^{10}$	$[\text{Kr}]5s^14d^{10}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}$
Radio iónico efectivo^a (pm)	I	-	115,00	-
	II	86,00	-	95,00
E⁰(M⁺/M) (V)		-	0,8	-
E⁰(M²⁺/M) (V)		0,915	-	-0.402

^a Coordinación octaédrica.

En este trabajo se han utilizado varios metales de transición (Ni, Cu, Pd y Ag) y del grupo 12 (Zn y Cd). Por lo tanto, sería interesante realizar una breve introducción sobre la química de estos metales, a fin de facilitar la comprensión del comportamiento de los mismos durante las reacciones a las que han sido sometidos, así como conocer sus preferencias geométricas, en un intento de predecir las propiedades y estructura de las

arquitecturas moleculares a obtener. En la Tabla 1.2 se resumen sus principales propiedades en relación con su química de coordinación.

1.4.2 Níquel

El níquel, de configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^8$, tiene como único estado de oxidación estable el +II, lo que hace que los compuestos de Ni^{II} se vean implicados en pocos procesos redox.

1.4.2.1 Química de coordinación de níquel(II) ($3d^8$)

1.4.2.1.1 Estereoquímica y estructura electrónica

Los índices de coordinación habituales en los complejos de Ni^{II} oscilan entre 4 y 6. Las geometrías de coordinación más comunes son octaédrica para i.c. 6 y plana cuadrada para i.c. 4, si bien con menor frecuencia se pueden formar complejos con geometrías bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada (i.c. 5) y tetraédrica (i.c. 4).

Las características magnéticas del compuesto permiten diferenciar perfectamente entre las dos geometrías principales. En el caso de coordinación octaédrica, el complejo de Ni^{2+} será paramagnético, con un momento magnético próximo a los $3 \mu_{\text{B}}$, mientras que en el caso de un compuesto plano cuadrado éste será diamagnético.

1.4.3 Cobre

El cobre es un metal de configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$. Su único electrón desapareado pertenece al orbital $4s$, lo que podría inducir a pensar que su química es semejante a la del grupo 1. Sin embargo, la química del grupo 1 presenta mucho mayor carácter iónico que la del Cu y los demás elementos del grupo 11 (Ag, Au). Esto se ve reflejado en los potenciales de reducción positivos del cobre y la plata (Tabla 1.2).

El cobre posee dos estados de oxidación comunes (+I y +II), siendo el estado de oxidación +II el más estable. La mayoría de los compuestos de Cu^{I} se oxidan con bastante facilidad a compuestos de Cu^{II} . Ambos estados de oxidación se distinguen fácilmente por su comportamiento magnético y propiedades espectrales. Así, Cu^{I} (sistema d^{10}) es diamagnético e incoloro, a no ser que existan bandas de transferencia de carga, mientras Cu^{II} (sistema d^{10}) es paramagnético y coloreado.

1.4.3.1 Química de coordinación de cobre(II) ($3d^9$)

El Cu^{2+} es un ácido frontera por lo que podrá formar complejos tanto con ligandos N-dadores como O-dadores o S-dadores.

1.4.3.1.1 Estereoquímica y estructura electrónica

Los números de coordinación más comunes para Cu^{II} son 4, 5 y 6, pero la presencia de geometrías regulares es poco común. Así, la diferenciación entre la geometría plano cuadrada y la octaédrica distorsionada tetragonalmente no es un asunto trivial. Esto se debe a que Cu^{II} sufre efecto Jahn-Teller, originado por la desigual ocupación del par de orbitales e_{g} (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) para un ion d^9 en un entorno octaédrico.

El comportamiento magnético de los complejos de Cu^{II} no permite distinguir entre las distintas geometrías. En todos los casos existe un único electrón desapareado en los orbitales d . Por ello, se esperaría que el momento magnético fuese próximo a $1,9 \mu_{\text{B}}$, y así es, independientemente de la geometría del complejo.

1.4.4 Zinc

El zinc posee una configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$. En base a dicha configuración es fácil predecir que el único estado de oxidación estable de este metal es el +II, correspondiente a la pérdida de sus dos electrones del orbital $4s$. Dado que zinc sólo

forma compuestos donde los orbitales d están llenos, es un metal del bloque D pero no de transición, si bien presenta semejanzas con estos últimos metales por su capacidad para formar complejos con muy diversos ligandos.

1.4.4.1 Química de coordinación de zinc(II) ($3d^{10}$)

La estabilidad de los compuestos de Zn^{II} se debe a dos efectos provocados por la presencia de los orbitales d llenos, que aumentan la estabilidad de estos complejos en comparación con los análogos alcalinotérreos:

- I. El primer efecto son las pobres características apantallantes de los orbitales d , que reducen el tamaño del Zn^{II} respecto del Ca^{II} , debido a que los electrones más externos del zinc están más atraídos por el núcleo, produciéndose un aumento de la carga nuclear efectiva. Es bien sabido que cuanto mayor sea la carga nuclear efectiva de un ion que forma parte de un complejo, mayor será la contribución ion-dipolo al enlace, lo que supone un aumento de la estabilidad.
- II. El segundo efecto es que los orbitales $(n-1)d$ llenos son más fácilmente polarizables por los ligandos que los orbitales ns o np llenos.

1.4.4.1.1 Estereoquímica

Otro de los efectos principales de la presencia de los orbitales d llenos en los complejos de Zn^{II} es la ausencia de energía de estabilización del campo cristalino de los ligandos. Esto provoca que la estereoquímica de los compuestos de Zn^{II} venga determinada únicamente por consideraciones de tamaño, fuerzas electrostáticas y fuerzas covalentes de enlace. Al ser el ion Zn^{2+} un ion de radio pequeño (ver Tabla 1.2), los números de coordinación superiores a 6 son poco frecuentes.

El número de coordinación más habitual para Zn^{II} es el 4, con una geometría tetraédrica. Sin embargo, debido a la ausencia de energía de estabilización, las barreras energéticas de interconversión entre los números de coordinación 4, 5 y 6 es baja, lo que lleva a una gran flexibilidad en su índice de coordinación.

1.4.5 Paladio

Este metal de la segunda serie de transición, de configuración electrónica $[Kr]4d^{10}$, pertenece al grupo 10. Por ello comparte con Ni, del que ya hemos hablado, algunas características generales. Así, tal como en Ni, su estado de oxidación más estable es el +II, siendo el estado de oxidación +IV oxidante. Se debe hacer notar que la química en estado de oxidación II del Pd presenta un mayor carácter covalente que la del Ni^{II} .

1.4.5.1 Química de coordinación de paladio(II) ($4d^8$)

1.4.5.1.1 Estereoquímica y estructura electrónica

La estereoquímica de los complejos de Pd^{II} es mucho más sencilla que la de los complejos de Ni^{II} . Así, como ocurre con todos los sistemas d^8 de la segunda y tercera serie de transición, básicamente todos complejos de Pd^{II} poseen índice de coordinación 4 y geometría plano cuadrada. Esto implica que los complejos de Pd^{II} son diamagnéticos.

1.4.6 Plata

La plata es un metal de la segunda serie de transición, de configuración electrónica $[Kr]5s^14d^{10}$. Dado que pertenece al grupo 11, debería presentar similitudes en su química con el cobre, si bien éstas son pocas. Así, su estado de oxidación más estable es el +I, a diferencia del cobre, que dismuta en disolución acuosa en este estado de oxidación.

1.4.6.1 Química de coordinación de plata(I) ($4d^{10}$)

El bajo estado de oxidación del metal y el tamaño de éste hace que sea un ácido blando según la teoría de Pearson, por lo que tendrá preferencia por dadores blandos (S, P), si bien también se conocen complejos de Ag^I con O- y/o N-dadores.

1.4.6.1.1 Estereoquímica y estructura electrónica

Ag^I ($4d^{10}$) genera compuestos diamagnéticos y, en general, incoloros. Dado que presenta orbitales d llenos, el número de coordinación depende de consideraciones de tamaño, fuerzas electrostáticas y fuerzas covalentes de enlace. Ello conlleva a que el índice de coordinación más común para Ag^I sea 2, con geometría lineal.

1.4.7 Cadmio

El cadmio, de la segunda serie del bloque D y configuración electrónica $[Kr]5s^24d^{10}$ pertenece, al igual que zinc, al grupo 12, y ambos elementos presentan una química muy semejante. Así, prácticamente todo lo comentado para Zn se puede aplicar para Cd.

1.4.7.1 Química de coordinación de cadmio(II) ($4d^{10}$)

Como en el caso de Zn, el estado de oxidación II es el más estable y único para cadmio. Sin embargo, al ser un catión más grande será un ácido más blando que el Zn, lo que hará que tenga mayor afinidad que éste por dadores blandos.

1.4.7.1.1 Estereoquímica y estructura electrónica

La estructura y estereoquímica del Cd^{II} es análoga a la de Zn^{II} . Como en el caso del Zn^{II} , al tener los orbitales d llenos no existe energía de estabilización del campo de los ligandos, con todo lo que ello conlleva. Así, una vez más, el índice de coordinación 4 es el más común para Cd^{II} , con geometría tetraédrica. Sin embargo, dado el mayor tamaño, se conocen complejos con índices de coordinación mayores (incluso 7), si bien el magnetismo no permite distinguir entre las diferentes geometrías, dado que todos los compuestos son diamagnéticos y débilmente coloreados.

1.5. BIBLIOGRAFÍA

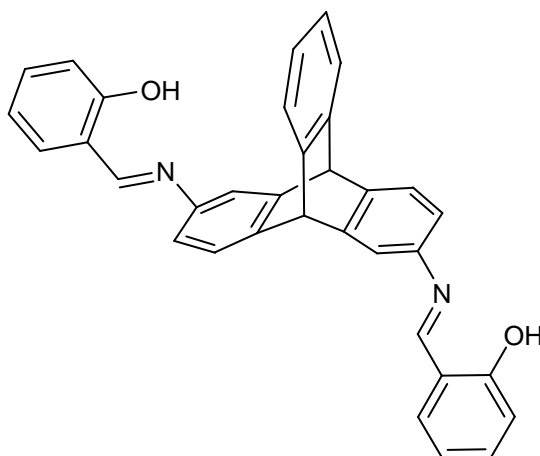
1. C. González-Conde, *Sensores Ópticos*, Universidad de Valencia, **1996**.
2. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (eds), *Chemical and Biochemical Sensors: Parte I*. En: W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, I. Lundstrom, T. Seiyama (eds), *Sensors. A Comprehensive Survey*, vol. 2, Weinhein, Wiley-VCH, **1991**.
3. A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 1247.
4. (a) K. W. Ro, K. Lim, B. C. Shim, J. H. Hahn, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 558, 2. (b) J. Homola, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 462.
5. (a) C. McDonagh, C. S. Burke, B. D. MacCraith, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 400. (b) H-J. Park, K. Kim, Y. K. Chung, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 410, 214.
6. P. Anzenbacher, D. S. Tyson, K. Jursíková, F. N. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6232.
7. (a) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 49. (b) J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
8. D. S. Lawrence, T. J. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229.
9. E.C. Constable, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 842.
10. C. R. K. Glasson, L. F. Lindoy, G. V. Meehana, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 940.
11. (a) Y. Jiang, C.-F. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 32, 6377. (b) C.-F. Chen, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1674. (c) P-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 9250.

- (d) C.-F. Chen, Y.-X. Ma, *Iptycene Chemistry: from Synthesis to Applications*; Springer-Verlag: Berlin, **2013**.
12. J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3301.
13. (a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5321. (b) D. Zhao, T.M. Swager, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4357. (c) A. J. McNeil, P. Müller, J. E. Whitten, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12426. (c) J. Bouffard, T. M Swager, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 5559. (d) E. L. Dane, S. B. King, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7758.
14. M. Xue, C-F. Chen, *Chem. Commun.*, **2008**, 6128.
15. S. Barman, J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, H. Berke, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11127.
16. S. Mondal, S. Chakraborty, S. Bhowmick, N. Das, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6824.
17. (a) J.-M. Zhao, Q.-S. Zong, C-F. Chen, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 5092. (b) S.-Z. Hu, C-F. Chen, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 5838.
18. (a) M. Vázquez, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, C. Lodeiro, J. Mahía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2002**, 870. (b) M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *New. J. Chem.*, **2008**, *32*, 247.
19. (a) I. García-Santos, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, E. Gómez, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 3055. (b) I. García-Santos, J. Sanmartín, A.M. García-Deibe, M. Fondo, E. Gómez, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 193. (c) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, I. García-Santos, J. Sanmartín, A. J. Mota, J. L. Perez-Lustres, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 11770.
20. (a) J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 11824. (b) D. Anselmo, G. Salassa, E. C. Escudero-Adán, E. Martín, A. W. Kleij, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7962.
21. S. Chakraborty, S. Mondal, N. Das, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *413*, 214.

2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo fin de grado son los siguientes:

1. Síntesis del ligando derivado de triptíceno H_2L (Esquema 2.1).
2. Síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos de Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Pd^{II} , Ag^I y Cd^{II} , derivados de H_2L .
3. Estudio del ligando H_2L como sensor químico óptico (absorción y fluorescencia) de iones metálicos.



Esquema 2.1. Ligando H_2L objetivo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO H₂L

El ligando derivado de triptíceno (ver Figura 3.1) fue sintetizado por condensación de salicilaldehído y la correspondiente diamina derivada de triptíceno, tal como se detalla en el apartado 5 de esta memoria. La caracterización se llevó a cabo mediante punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, espectroscopia bidimensional NOESY, COSY ¹H-¹H, HMBC y HMQC, espectroscopia IR y espectrometría de masas. Los resultados obtenidos por dichas técnicas demuestran que el ligando se ha aislado con un alto grado de pureza.

3.1.1. Propiedades físicas

H₂L es un sólido amarillo, estable al aire y a la luz en estado sólido, que funde por encima de los 300°C. La base de Schiff es muy soluble en disolventes de baja polaridad, tales como diclorometano, cloroformo o THF, pero insoluble o muy poco soluble en disolventes más polares, tales como alcoholes o acetonitrilo.

3.1.2. Estudios en estado sólido

Análisis elemental

El análisis elemental de C, H y N muestra datos experimentales muy similares a los teóricos, lo que sugiere la obtención de la base con un alto grado de pureza.

Espectroscopia IR

El estudio mediante espectroscopia infrarroja del ligando sirve para identificar algunas de las señales propias de la base de Schiff, pero sobre todo para ver como se modifican algunas de sus bandas características por el hecho de coordinarse al metal cuando se forman los complejos. Del espectro IR se debe destacar:

1. La existencia de una banda ancha centrada a 3442 cm⁻¹, característica del modo de tensión ν(OH), que indica la presencia de grupos -OH fenólicos.¹
2. La presencia de dos bandas intensas a 1623 y 1609 cm⁻¹, debidas a la vibración de tensión del grupo -C=N- imínico, de acuerdo con la condensación del grupo amino y aldehído y, por lo tanto, la formación de la base de Schiff. Además, el hecho de que existan 2 bandas parece sugerir la no equivalencia de ambos grupos imínicos en estado sólido.

3.1.3. Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN

Se realizaron los espectros de RMN de ¹H, ¹³C, COSY ¹H-¹H, HMBC y HMQC de H₂L, empleando DMSO-d₆ como disolvente. Los espectros bidimensionales fueron de

especial ayuda en la completa asignación de los protones y carbonos de la zona aromática, permitiendo identificar claramente cada uno de los 12 carbonos no enlazados a protones.

La asignación de los protones y carbonos se muestra en el espectro HMBC de la Figura 3.1. Como resultados más destacables de este estudio podemos señalar:

1. La presencia de un singlete cercano a los 13 ppm, que integra por dos protones, asignable a ambos protones OH fenólicos.
2. Un singlete a 8,89 ppm, que integra por dos protones, que es un signo inequívoco de la formación de los enlaces imino (H-C=N). La presencia de este pico, unida a la ausencia de señales propias de los grupos aldehído y amino en el espectro, indican que se ha producido la condensación de Schiff a través de los grupos NH₂ terminales de la amina.
3. La presencia de 9 señales entre 6 y 8 ppm, que integran globalmente por 18, de acuerdo con la existencia de 18 protones aromáticos.
4. La presencia de un singlete a 5,71 ppm, que integra por 2 protones, asignable a los protones alifáticos H9 y H10.

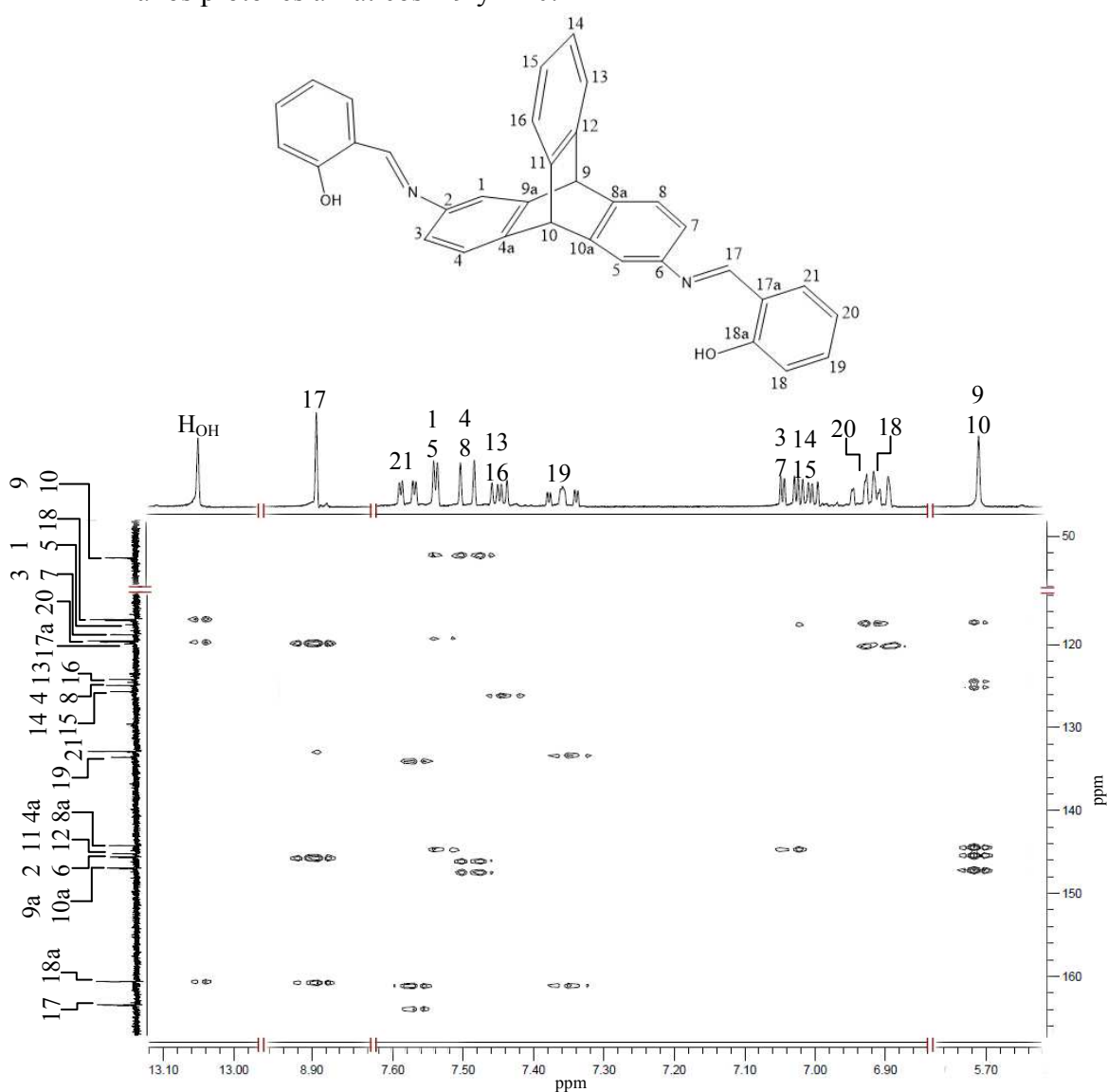


Figura 3.1. Espectro HMBC del ligando H₂L en DMSO-d₆.

Espectrometría de masas

Se registró el espectro de masas de H₂L utilizando la técnica MALDI-TOF. El espectro muestra como pico más intenso el correspondiente al fragmento molecular [H₃L]⁺ a *m/z* 493, indicando, nuevamente, el aislamiento del ligando deseado.

3.1.4. Estudio conformacional de H₂L

Con el fin de analizar las posibles conformaciones de H₂L, y su implicación en el comportamiento coordinativo de éste, se realizaron estudios teóricos en fase gas. Dada la asimetría de los átomos de carbono centrales del triptíceno (posiciones 9 y 10, Figura 3.1), sólo se ha utilizado el enantiómero *R,R'* para el estudio de los posibles conformeros. En los modelos preliminares, y fruto de la estructura rígida del triptíceno, y de su conjugación con los dos sustituyentes salicilaldimina, se observa una disposición espacial en forma de Y, con ambos brazos formando un ángulo de aproximadamente 120°. Para estos modelos, se ha presupuesto una configuración *E* para el grupo imino, recurrente en los derivados de salicilaldehído a causa del enlace intramolecular O_{fenol}-H··N_{imina}². Asimismo, y como consecuencia de esta conjugación, hemos asumido una cierta dificultad para la rotación del enlace simple C-N correspondiente a la unión del residuo de base de Schiff al anillo fusionado del triptíceno.

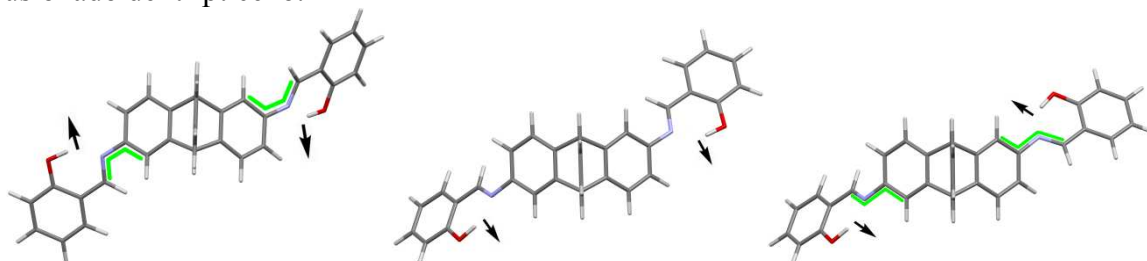


Figura 3.2. Representación de varillas de los tres conformeros de H₂L: *anti-s-cis* (izquierda), *syn* (centro) y *anti-s-trans* (derecha), obtenidos por minimización energética mediante DFT. Las flechas indican las orientaciones de los conjuntos *N,O* dadores de cara a la quelatación.

Con estas premisas en mente, se han considerado tres posibles isómeros conformacionales para su posterior minimización mediante cálculos DFT (Teoría de la Densidad del Funcional). Estos conformeros han sido nombrados como *syn* o *anti*, teniendo en cuenta la orientación relativa de los dos grupos *N,O* quelatantes del ligando, utilizando como referencia uno de los planos de simetría del residuo de triptíceno. Así, tal como ilustra la Figura 3.2, y de cara a su posterior coordinación a centros metálicos, se consideraría que ambos juegos dadores están orientados hacia el mismo lado de un plano imaginario que dividiese al triptíceno (*syn*), o en sentidos opuestos (*anti*), lo que en este último caso conduce a presentar un grupo puntual de simetría *C_{2v}*. En el caso de una conformación *anti*, al considerar la unión del enlace imino al residuo de triptíceno son posibles dos orientaciones de los potenciales átomos dadores, pudiendo adoptar las disposiciones *s-cis* o *s-trans* (Figura 3.2)³. Así, en el conformero *anti-s-cis* los protones H17 están próximos a H1,5 mientras que en el conformero *anti-s-trans* los protones H17 están próximos a H3,7, de acuerdo con el esquema de numeración utilizado para RMN (Figura 3.1). En contraste, en el conformero *syn* los protones H17 están próximos a H1 y H7.

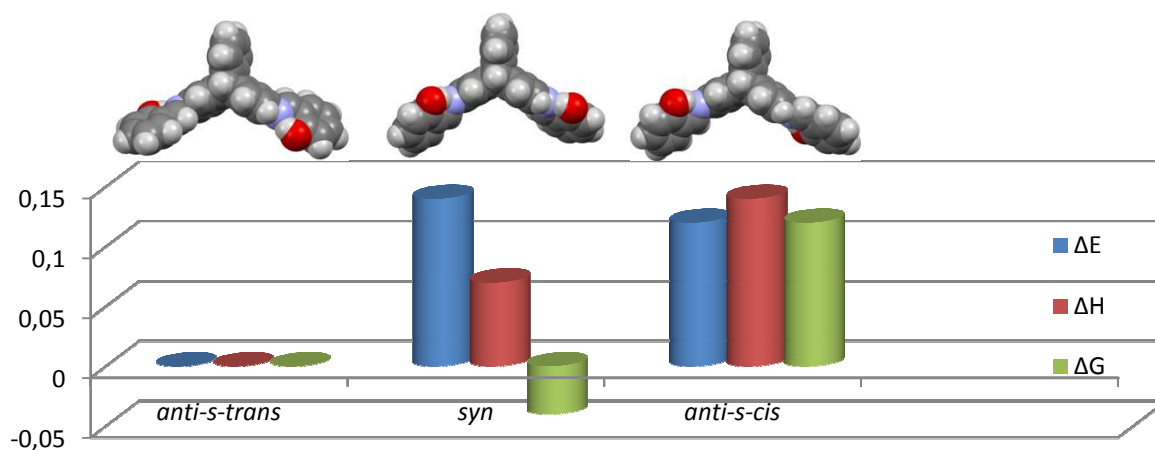


Figura 3.3. Perfil energético de los isómeros conformacionales de H_2L obtenidos por minimización energética por DFT.

Los resultados de los cálculos DFT indican que los tres conformeros *anti-s-cis*, *anti-s-trans* y *syn* son prácticamente isoenergéticos, como se muestra en la Figura 3.3, con diferencias globales de menos de $0,15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto es coherente con una baja barrera energética de los estados de transición, en los que los brazos de salicilaldimina se situarían prácticamente en paralelo con los anillos de tripticeno. Así, cualquiera de los tres conformeros o incluso una mezcla de ambos podría existir en disolución.

Un experimento NOE selectivo irradiando el protón H17 (parte inferior de la Figura 3.4) permitió establecer que la conformación del ligando en disolución es *syn*, ya que se aprecian interacciones de H17 con los protones H1 y H7. La existencia de una única conformación en disolución parece apuntar hacia la existencia de interacciones intermoleculares con moléculas de disolvente.

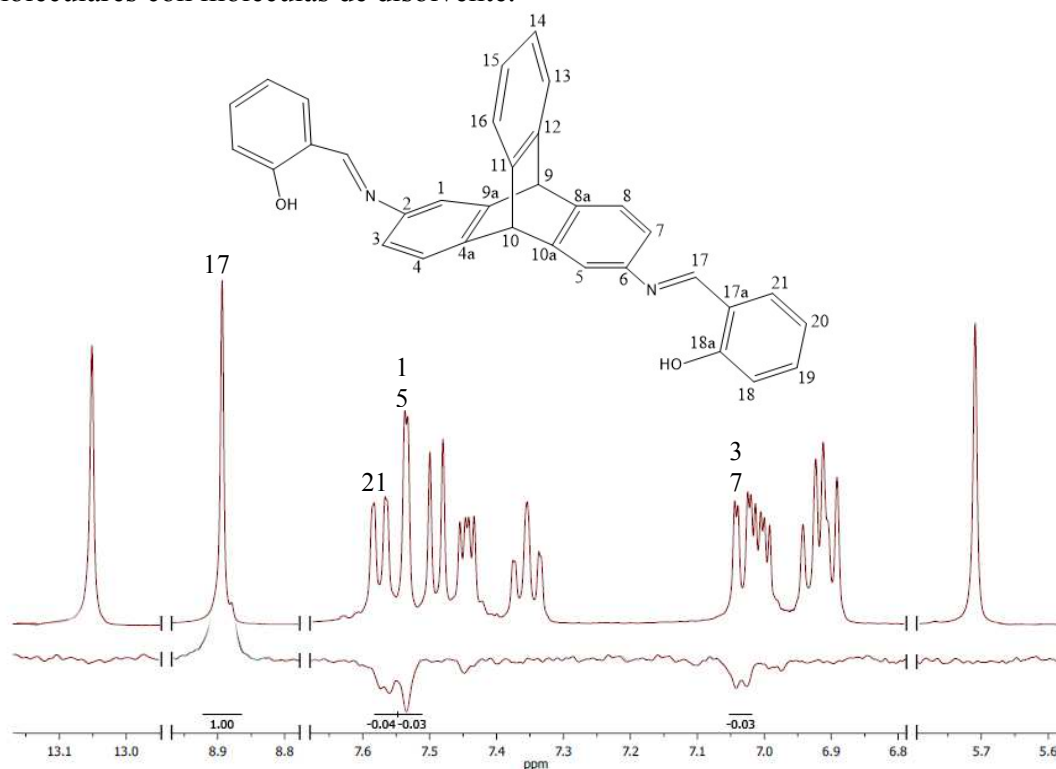
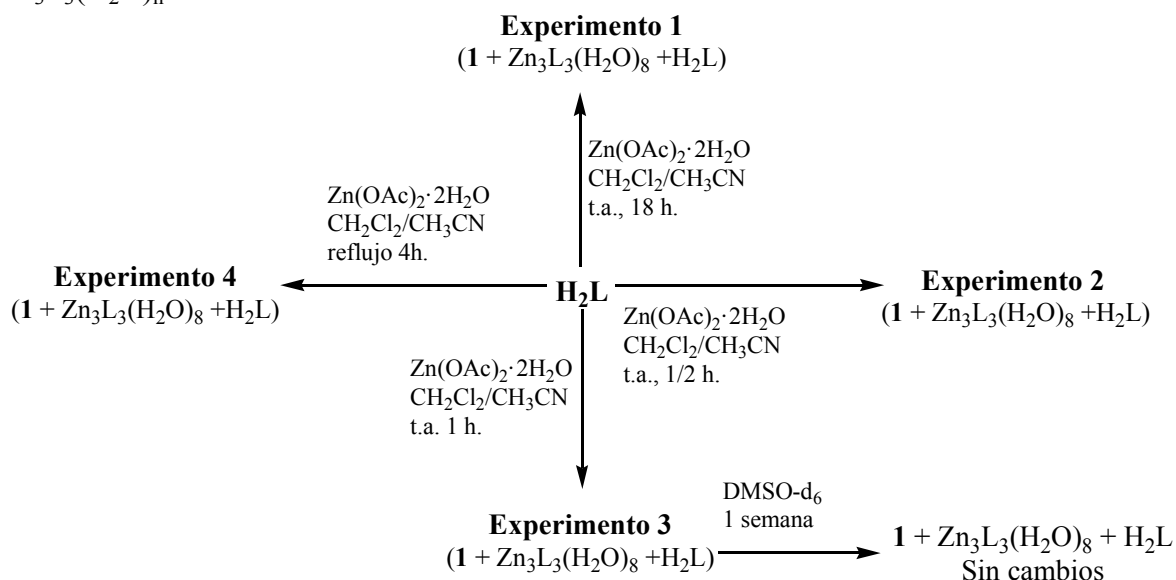


Figura 3.4. Espectro de 1H -RMN (arriba) y NOE selectivo irradiando a 8,89 ppm (abajo) del ligando H_2L en $DMSO-d_6$

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE H₂L

Se ha intentado la obtención de complejos metálicos de Zn^{II}, Cd^{II}, Pd^{II}, Ag^I, Ni^{II} y Cu^{II} según se especifica en el capítulo 5 de esta memoria y se resume en los Esquemas 3.1-3.4. Los primeros intentos de síntesis se realizaron con Zn^{II}, por permitir éste la caracterización de sus compuestos por RMN, facilitando así el seguimiento de la reacción y la valoración de las distintas variables modificadas.

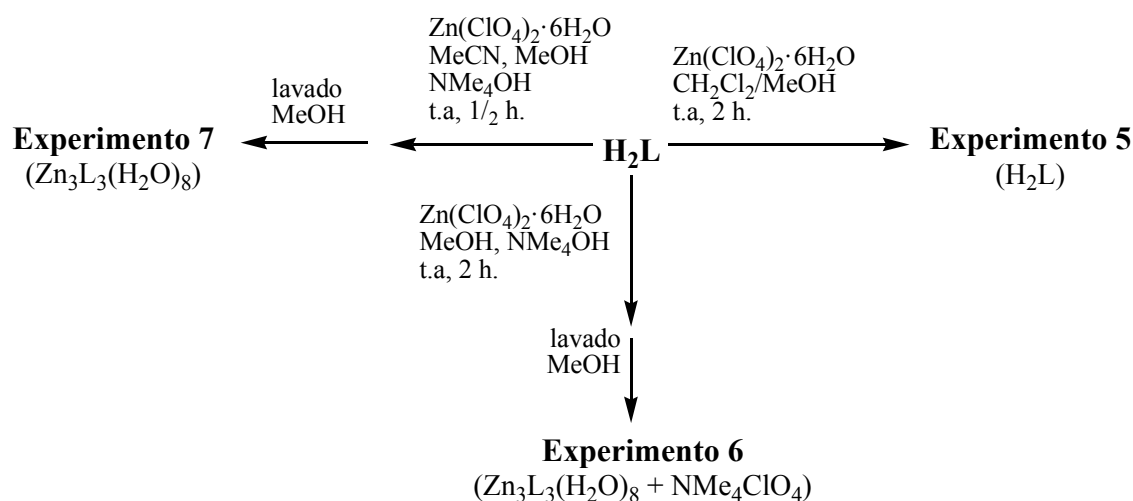
Se ensayaron diversos experimentos con H₂L y Zn^{II} en relación molar 1:1 (Esquemas 3.1-3.2) antes de conseguir fijar las condiciones de síntesis para la obtención de un complejo puro de zinc. Una vez establecida la ruta sintética que permite aislar el complejo de zinc derivado de H₂L, se procedió a intentar la síntesis de complejos derivados de la base de Schiff con metales distintos. El único metal de los anteriormente mencionados con el que se consiguió obtener un compuesto de coordinación puro de forma inequívoca, aparte de con zinc, fue con níquel, aislándose en ambos casos compuestos de fórmula M₃L₃(H₂O)_n.



Esquema 3.1. Ensayos de síntesis a partir de H₂L y Zn(OAc)₂·2H₂O.

En los intentos de síntesis de Zn₃L₃(H₂O)₈ se comprobó el efecto de distintas variables (tiempo de reacción, temperatura, etc.), debiendo destacar:

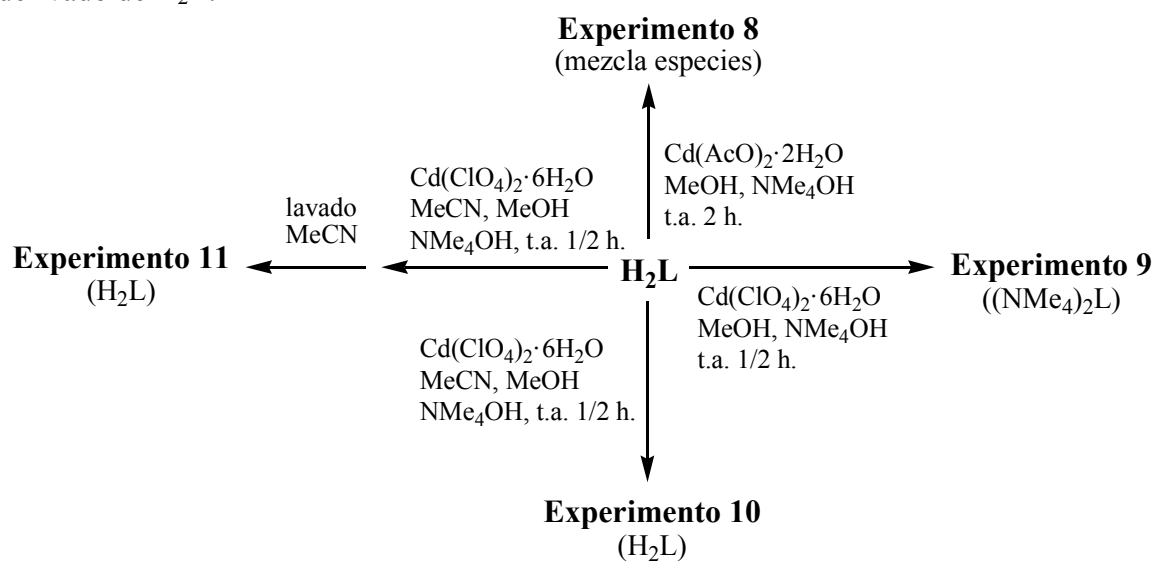
1. El tiempo de reacción no influye en el producto final, ni en su pureza ni en el rendimiento de la reacción.
2. La temperatura de la reacción no influye en el producto obtenido: no existen diferencias significativas entre las reacciones llevadas a cabo a reflujo y a temperatura ambiente.
3. Se utilizaron dos sales distintas como reactivos de partida. Los experimentos con Zn(OAc)₂·2H₂O (Esquema 3.1) conducen a una mezcla de 3 especies, que son Zn₃L₃(H₂O)₈, el ligando libre y una tercera especie, que llamaremos **1**, y que si bien debe ser un complejo de zinc con H₂L (presenta un singlete a 8,52 ppm en el espectro RMN de ¹H), no se ha podido identificar correctamente.



Esquema 3.2. Ensayos de síntesis a partir de H_2L y $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

4. Los experimentos con $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ indican que la simple interacción del perclorato con el ligando no permite desprotonar los oxígenos fenólicos (Esquema 3.2, Experimento 5), recuperándose el ligando libre cuando no se basicifica el medio. Por lo tanto, con esta sal es necesaria la adición de una base (hidróxido de tetrametilamonio, TMAH, en nuestro caso) para que metal y ligando reaccionen.
5. Se probó la síntesis en distintas mezclas de disolventes, dada la distinta solubilidad de ligando y las sales metálicas empleadas. Los disolventes apolares no permiten la solubilización de la sal. Los disolventes polares no permiten la disolución del ligando, a no ser que se basicifique el medio. Por ello se optó finalmente por un diolvente polar con un medio básico.
6. Los mejores resultados se obtienen partiendo de $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ como reactivo, utilizando acetonitrilo como disolvente, y basicificando el medio.

Dado el comportamiento análogo de Zn y Cd en su química de coordinación, se realizaron diversos experimentos (Esquema 3.3) con el fin de obtener un complejo de Cd derivado de H_2L .



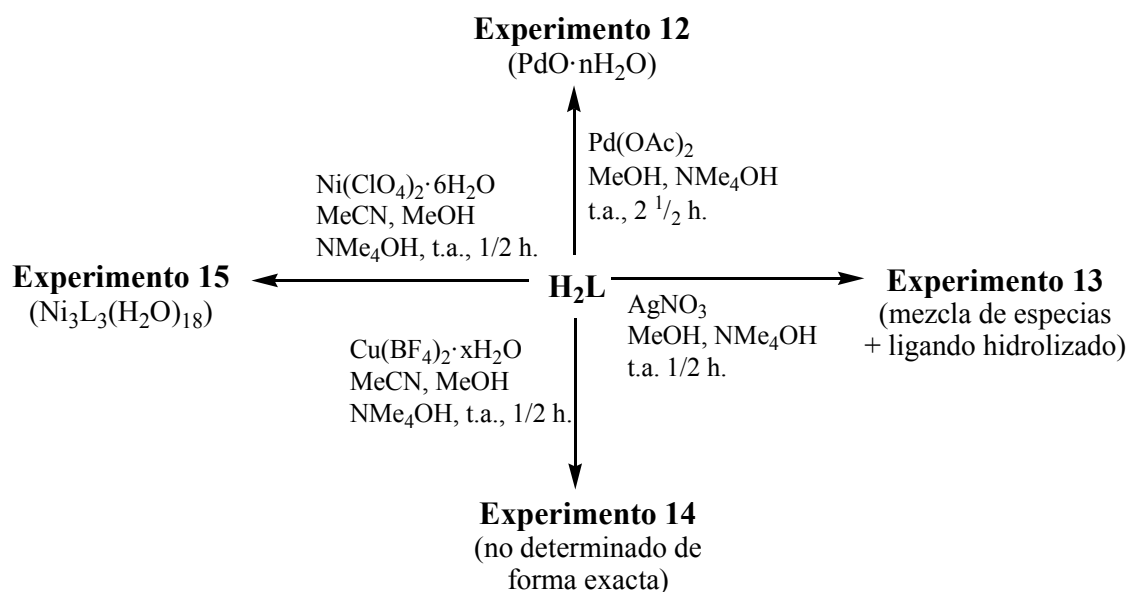
Esquema 3.3. Ensayos de síntesis a partir de H_2L y distintas sales de Cd^{II} .

Se reprodujeron condiciones de reacción similares a las utilizadas en la síntesis de $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$. Ningún experimento permitió aislar un compuesto de cadmio puro. A pesar de ello, de estos infructuosos resultados podemos concluir lo siguiente:

1. La utilización de acetato como sal metálica de partida da lugar a una mezcla de especies, con hidrólisis parcial del ligando.
2. El metanol es más ácido que los propios protones fenólicos del ligando, por lo cual los intentos de síntesis en metanol necesitan de un gran exceso (hasta 700%) de TMAH para conseguir la disolución del ligando.
3. El uso de un disolvente aprótico como MeCN permite trabajar con una cantidad mucho menor de TMAH en el medio.
4. Los intentos de caracterización de los experimentos con $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ demuestran que se obtiene el ligando libre como producto final, bien bajo la forma de sal NMe_4L o incluso H_2L . Ello permite concluir que esta base de Schiff no tiene especial afinidad por cadmio. Esto pudiera ser debido al mayor carácter de base blanda del cadmio, que disminuye su afinidad por N,O dadores, o bien a su mayor tamaño con respecto a zinc.

Se realizó un único ensayo con sales de una serie de metales de transición (Pd, Ag, Cu y Ni) (Esquema 3.4) en disolvente polar y medio básico, de los que cabe mencionar:

1. El ensayo partiendo de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lleva a la obtención de un sólido naranja, altamente insoluble en disolventes habituales. El espectro de RMN de ^1H en DMSO-d_6 de dicho sólido no muestra ninguna de las señales características del ligando. Todo ello (color, insolubilidad y RMN) parecen estar de acuerdo con la formación de $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La formación de dicho óxido es una consecuencia lógica de la interacción del Pd^{2+} con los iones OH^- presentes en disolución, procedentes del elevado pH del medio de reacción (próximo a 14).
2. Los intentos de caracterización del sólido obtenido en el experimento partiendo de AgClO_4 por espectroscopia de RMN ^1H están de acuerdo con la presencia de una mezcla de especies, entre las que se encuentra el ligando parcialmente hidrolizado. Esto queda claramente demostrado por la aparición de un pico a ~ 10 ppm, perteneciente al protón del aldehído, producto de la hidrólisis de los grupos azometino presentes en H_2L .
3. Los intentos de caracterización por análisis elemental y espectroscopia IR del sólido obtenido en el experimento partiendo de $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ no son concluyentes y no han permitido establecer de forma inequívoca la naturaleza del sólido obtenido.
4. Los intentos de caracterización del sólido aislado en el experimento a partir de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concuerdan con la formación de un complejo de fórmula $\text{Ni}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$.



Esquema 3.4. Ensayos de síntesis a partir de H₂L y sales de Pd^{II}, Ag^I, Ni^{II} y Cu^{II}.

Como conclusión última de todos los ensayos realizados, se debe decir que se obtuvieron complejos puros de zinc y níquel derivados de H₂L. La caracterización de ambos compuestos se realizó mediante punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia IR y espectrometría de masas. Dicha caracterización está de acuerdo con el obtención de compuestos de fórmula Zn₃L₃(H₂O)₈ y Ni₃L₃(H₂O)₁₈. Zn₃L₃(H₂O)₈ se caracterizó además por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, espectroscopia bidimensional NOESY, COSY ¹H-¹H, HMBC y HMQC.

3.2.1 Propiedades físicas

Ambos compuestos son sólidos coloreados, que semejan estables al aire en estado sólido. Ambos parecen térmicamente estables y funden por encima de los 300 °C.

3.2.2. Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los complejos se registraron en la región de los 400-4000 cm⁻¹. En la Figura 3.5 se muestra una comparativa de los espectros de H₂L y Ni₃L₃(H₂O)₁₈.

De la comparación de los espectros de los complejos con el ligando se debe destacar:

1. La presencia de una banda intensa a 1607 cm⁻¹, asignable a ν(C=N imínico), que está de acuerdo con la presencia de la base de Schiff en el complejo. El desplazamiento de esta banda a menor número de onda comparada con la del ligando libre (1623 cm⁻¹) está de acuerdo con la coordinación del ligando al metal a través de los nitrógenos imínicos.
2. La presencia de una banda ancha, centrada sobre 3430 cm⁻¹, de acuerdo con la hidratación de los complejos.

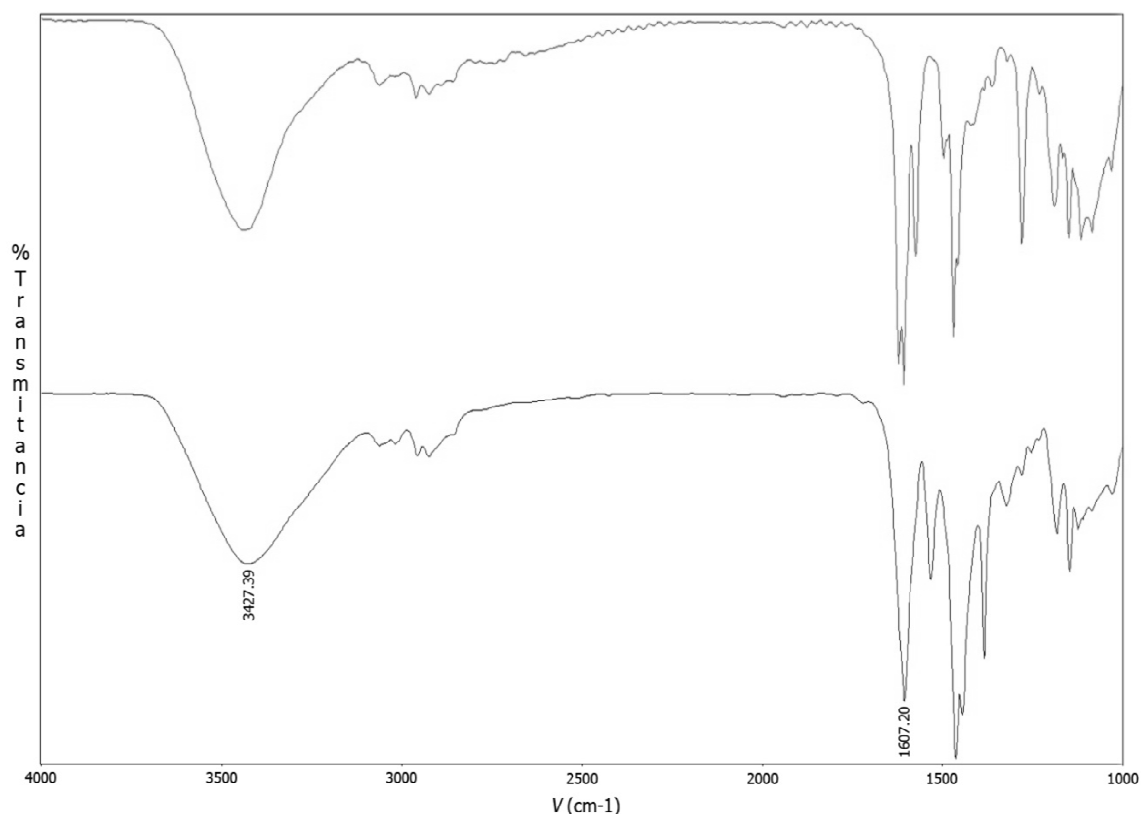


Figura 3.5. Espectro IR comparado: ligando (arriba) y $\text{Ni}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (abajo).

3.2.3. Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN

Se registraron los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY ^1H - ^1H , HMBC y HMQC del complejo $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$, empleando DMSO-d_6 como disolvente. Al igual que para el ligando libre, los espectros bidimensionales fueron de especial ayuda en la completa asignación de los protones y carbonos de la zona aromática, permitiendo identificar claramente cada uno de los 9 carbonos no enlazados a protones.

La asignación de los protones y carbonos se muestra en el espectro HMBC de la Figura 3.6. Como características más destacables de este estudio podemos señalar:

1. La desaparición del singlete cercano a los 13 ppm, presente en el espectro ^1H -RMN del ligando. Esto concuerda con la desprotonación de los oxígenos fenólicos en el complejo, y la actuación del ligando como dianiónico.
2. La presencia de un singlete por encima de 8 ppm (8,92), que integra por dos protones, que indica que en la formación del complejo no se produce la hidrólisis del enlace imino del ligando
3. La presencia de 9 señales en la región de los protones aromáticos, que integran globalmente por 18 protones, lo que indica la existencia de 18 protones aromáticos.
4. La presencia de un singlete a 5,5 ppm, que integra por 2 protones, asignable a los protones alifáticos H9 y H10.

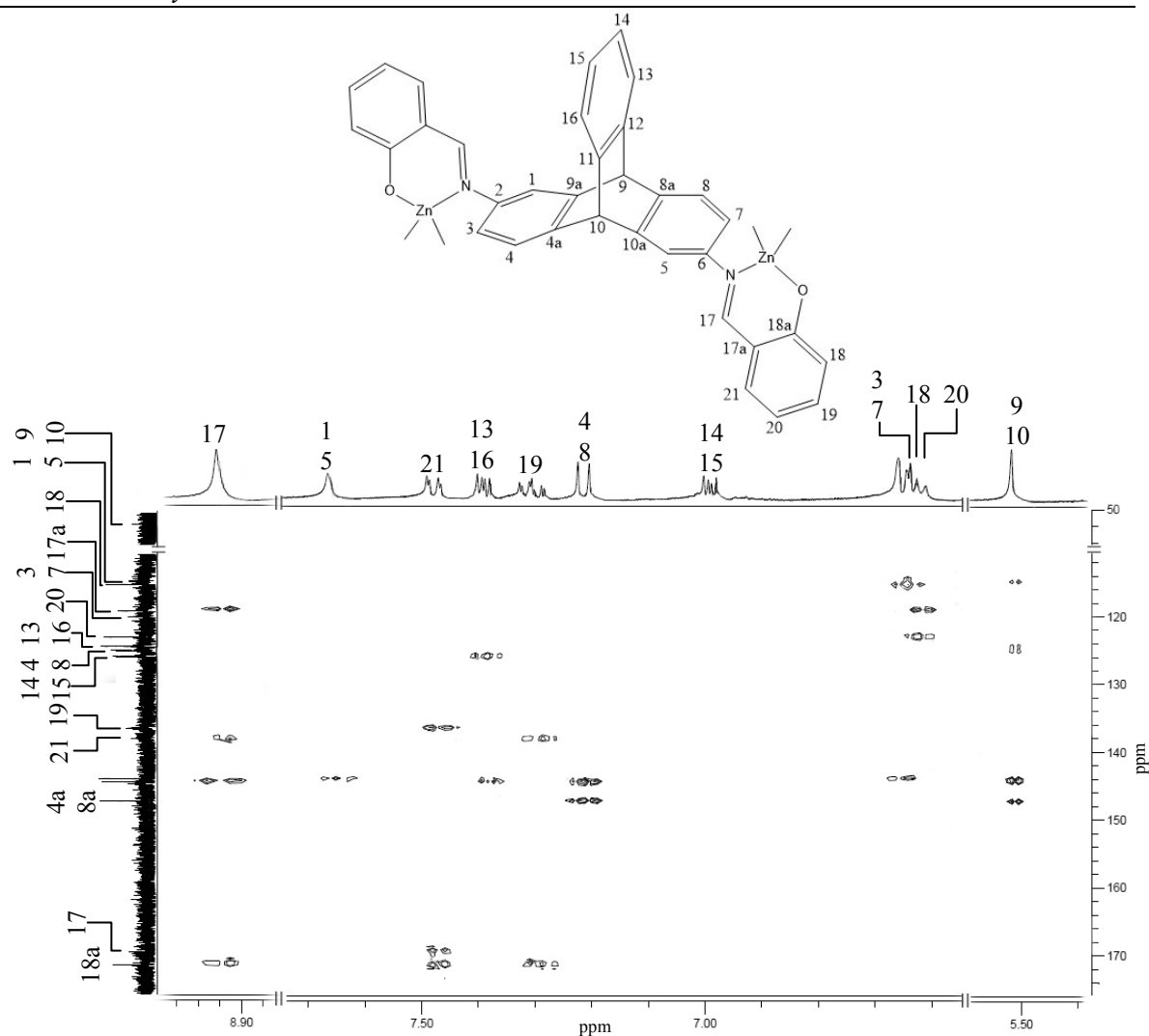


Figura 3.6. Espectro HMBC del complejo $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas MALDI-TOF de los dos complejos metálicos. En la Figura 3.7 se muestra el espectro de masas para el complejo de níquel a modo de ejemplo. En ambos espectros aparece un pico de baja intensidad correspondiente al fragmento molecular $[\text{M}_3\text{L}_3\text{H}]^+$ a m/z 1667,1 para Zn y 1647,2 para Ni. Este pico ha sido definitivo a la hora de establecer la trinuclearidad de los complejos. Además, ha sido posible identificar picos de menor m/z , correspondientes a fragmentos $[\text{M}_2\text{L}(\text{HL})_2\text{H}]^+$, $[\text{M}_2\text{L}_2\text{H}]^+$ y $[\text{M}(\text{HL})_2\text{H}]^+$.

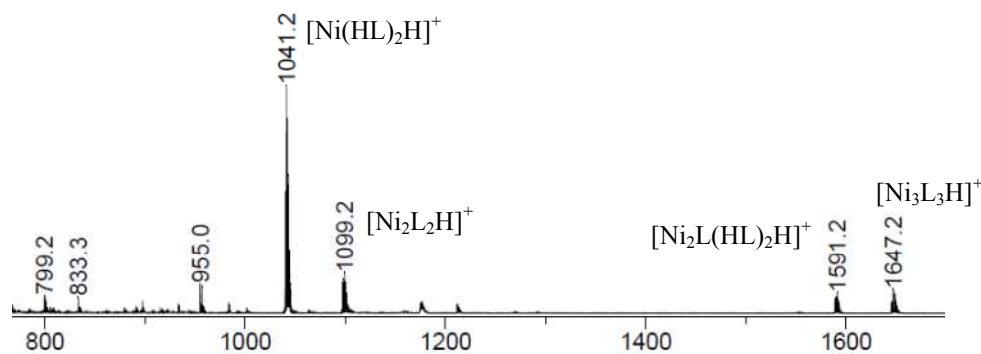


Figura 3.7. Espectro de masas del complejo $\text{Ni}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$.

3.2.4. Estudio conformacional de $Zn_3L_3(H_2O)_8$

Con el fin de analizar las posibles isómeros estructurales del complejo trinuclear de zinc(II), hemos realizado estudios teóricos en fase gas. Los seis modelos seleccionados combinan enantiómeros R,R' o S,S' de los conformeros *anti-s-cis*, *anti-s-trans* y *syn* ensamblados con tres iones zinc(II) en entornos de coordinación pseudotetraédricos.

Así, se han considerado seis isómeros estructurales para su posterior minimización mediante cálculos DFT: $3_{R,R'}\text{-anti-s-trans}$, $2_{R,R'}\text{-syn} + 1_{R,R'}\text{-anti-s-trans}$, $2_{R,R'}\text{-syn} + 1_{R,R'}\text{-anti-s-cis}$, $2_{R,R'}\text{-anti-s-cis} + 1_{S,S'}\text{-anti-s-trans}$, $2_{S,S'}\text{-anti-s-trans} + 1_{R,R'}\text{-anti-s-cis}$ y $3_{R,R'}\text{-anti-s-cis}$. Como resultado de estos cálculos se han obtenido las estructuras que se muestran a continuación en las Figuras 3.8-3.13.

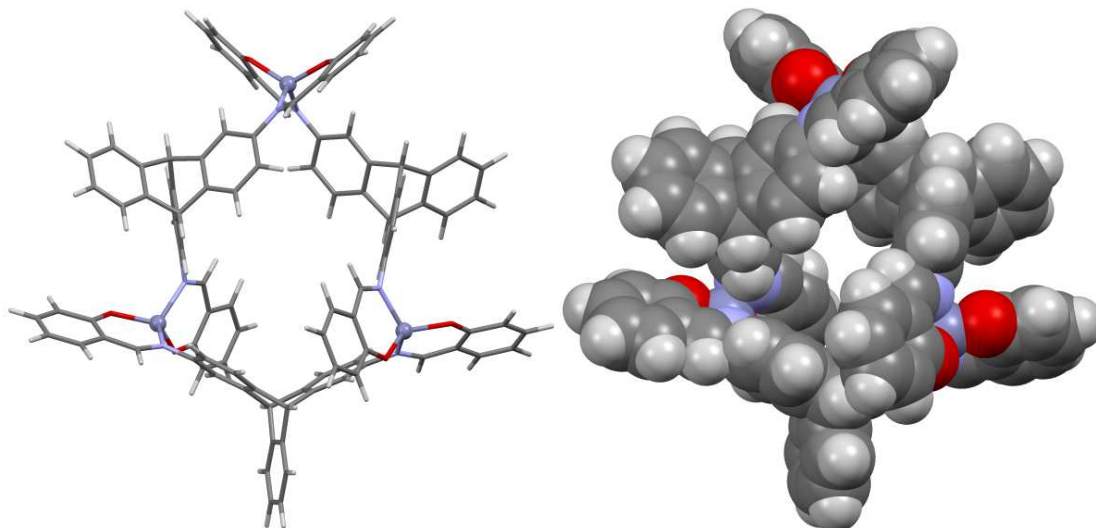


Figura 3.8. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por tres conformeros R,R' -*anti-s-trans*, y obtenido por minimización energética mediante DFT.

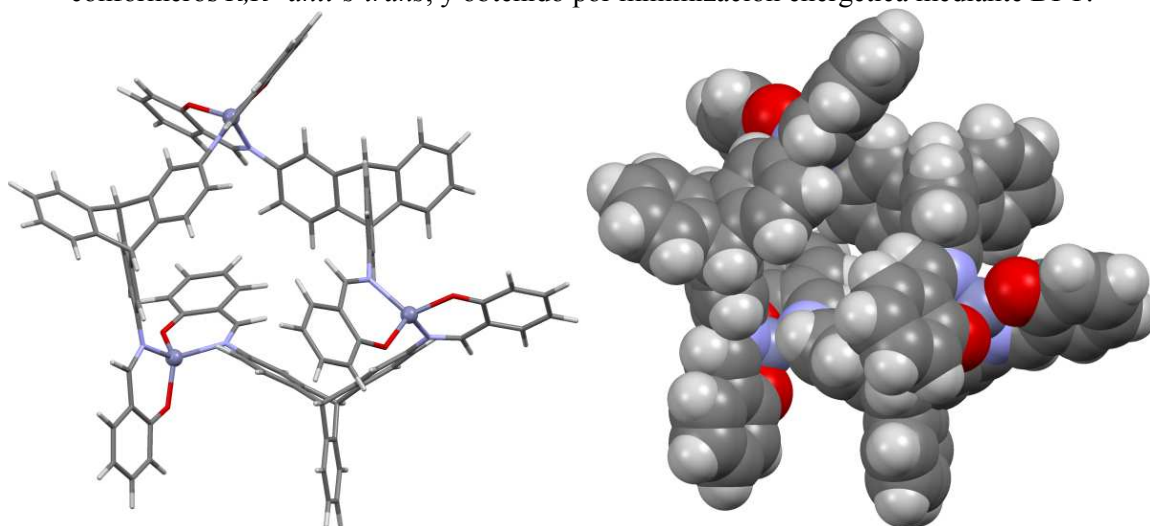


Figura 3.9. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por: $2_{R,R'}\text{-syn} + 1_{R,R'}\text{-anti-s-trans}$, y obtenido por minimización energética mediante DFT.

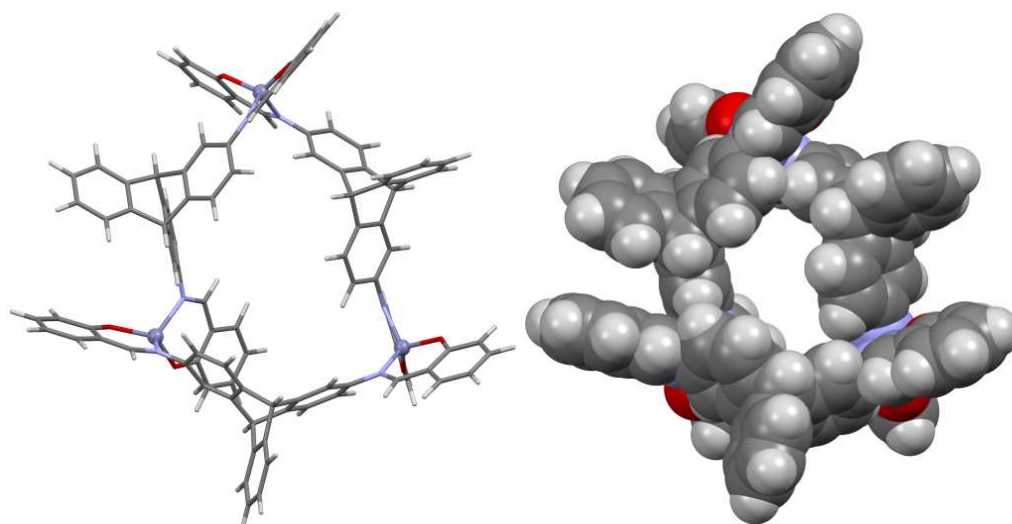


Figura 3.10. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por: $2_{R,R'}\text{-syn} + 1_{R,R'}\text{-anti-s-cis}$, y obtenido por minimización energética mediante DFT.

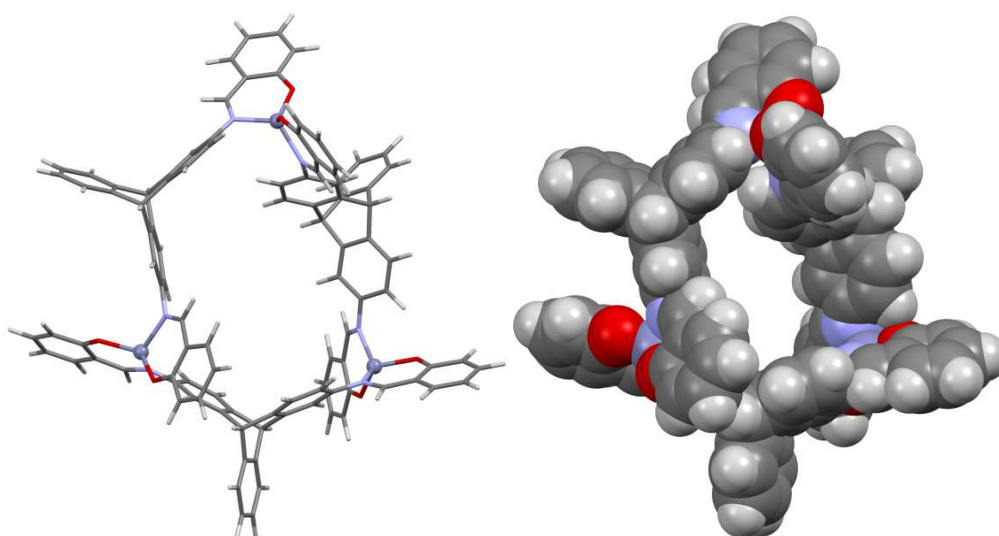


Figura 3.11. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por: $2_{R,R'}\text{-anti-s-cis} + 1_{S,S'}\text{-anti-s-trans}$, y obtenido por minimización energética mediante DFT.

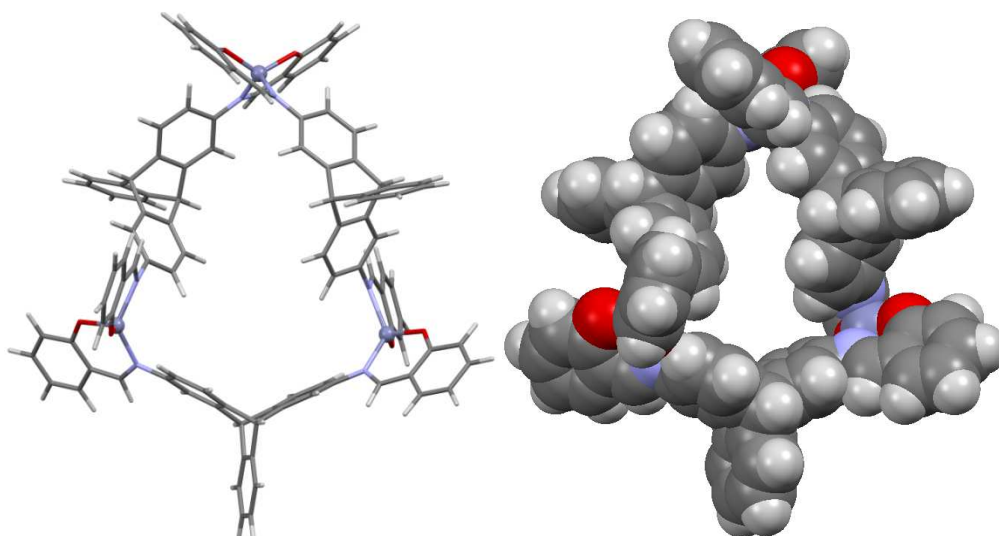


Figura 3.12. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por: $2_{S,S'}\text{-anti-s-trans} + R,R'\text{-anti-s-cis}$, y obtenido por minimización energética mediante DFT.

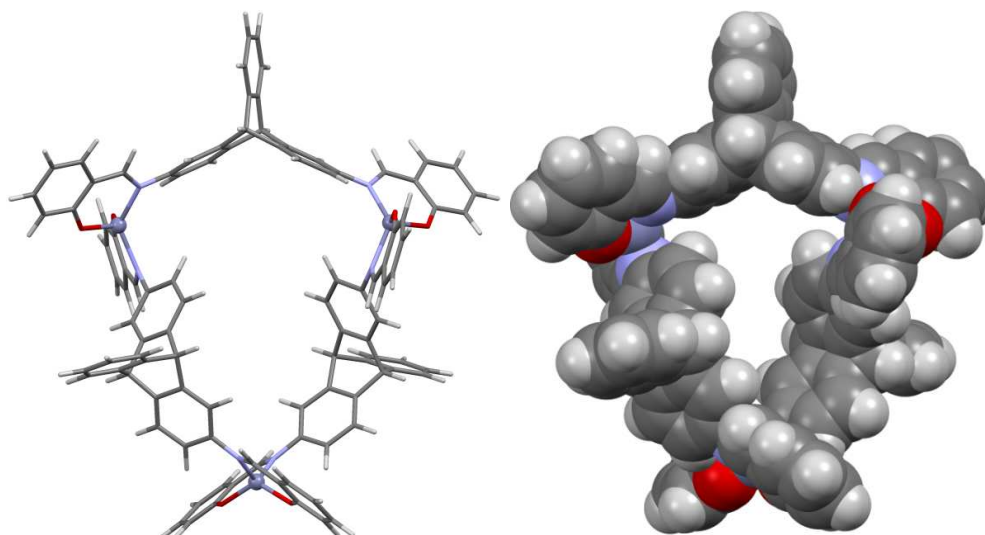


Figura 3.13. Representaciones de varillas y bolas compactas de Zn_3L_3 formado por: 3 conformeros R,R' -*anti-s-cis*

Los cálculos teóricos realizados en fase gas (DFT/B3LYP) indican que las diferencias energéticas entre los isómeros estructurales considerados son inferiores a 3 kcal.mol^{-1} , motivo por el cual cualquiera de los seis isómeros o incluso una mezcla de ambos podría existir en disolución.

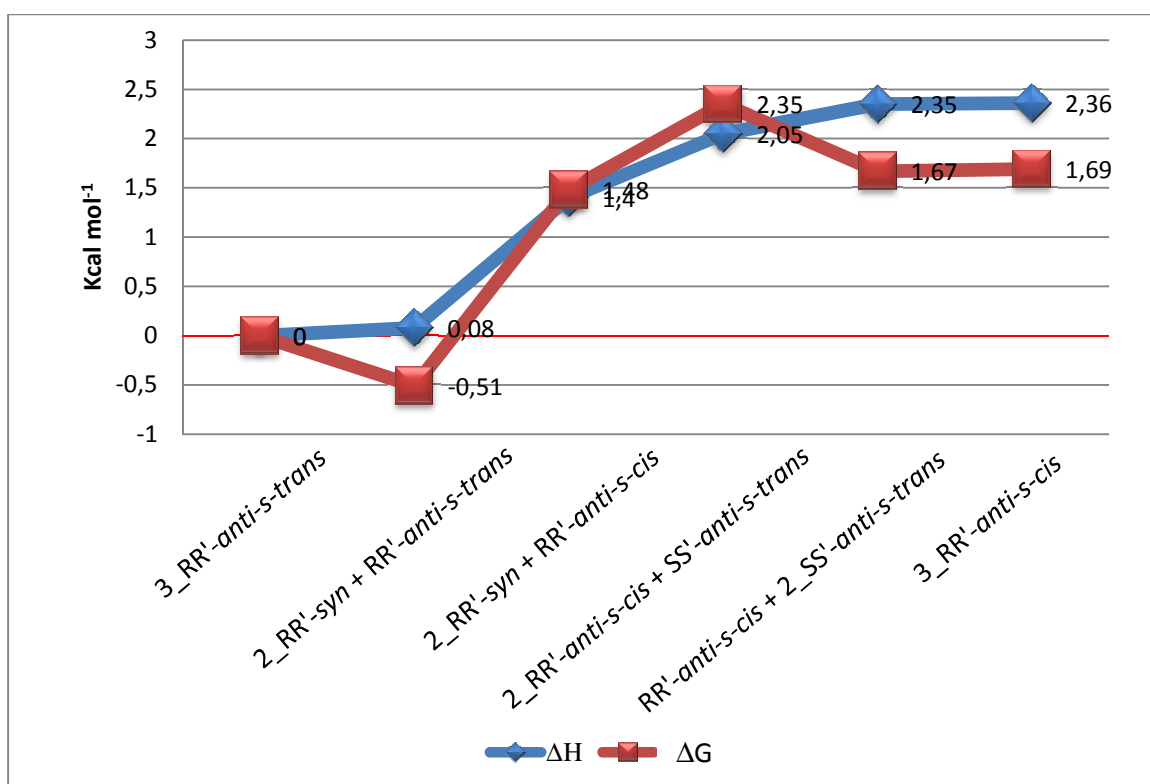


Figura 3.14. Perfil energético de los isómeros estructurales de conformacionales de Zn_3L_3 obtenidos por minimización energética por DFT.

Un experimento NOESY (Figura 3.15) permitió establecer que el isómero estructural de Zn_3L_3 en disolución es $3_R,R'$ -*anti-s-cis*, ya que se aprecian interacciones de H17 únicamente con los protones H1 y H5. La existencia de una única conformación en disolución parece apuntar hacia la existencia de interacciones intermoleculares con moléculas de disolvente.

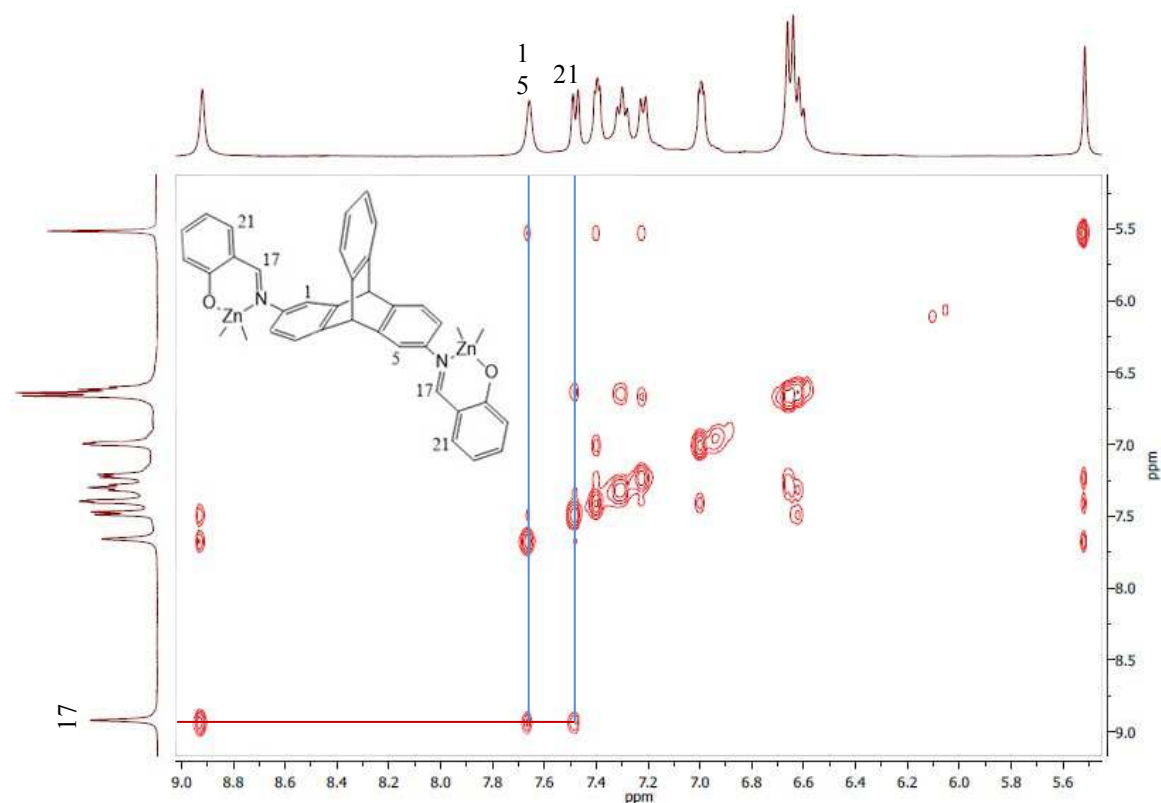


Figura 3.15. Espectro NOESY del complejo $Zn_3L_3(H_2O)_8$, en el que se indican las interacciones de H-17 únicamente con los protones H-1,5.

3.3. ESTUDIO ÓPTICO

Una vez caracterizado el ligando y sus complejos, se procedió al estudio de fluorescencia y absorción UV-VIS en disolución del ligando libre y en presencia de iones metálicos.

3.3.1. Estudio de fluorescencia

El estudio de fluorescencia del ligando libre se llevó a cabo en medio básico, reproduciendo las condiciones ensayadas previamente en la obtención de los complejos metálicos. Las condiciones instrumentales de medida se recogen en la Tabla 5.1. La primera conclusión de dicho estudio es que el ligando es fluorescente, emitiendo a 525 nm. Dada esta característica, se intentó ver su habilidad para actuar como sensor óptico, procediendo al estudio de la estabilidad de la señal del ligando libre y posterior análisis de la influencia de la presencia de iones metálicos sobre dicha señal.

3.3.1.1. Estudio de la estabilidad de la señal

Se realizó un estudio de la estabilidad de la señal fluorescente del ligando. Para ello se midió la fluorescencia a intervalos de 5 min durante 60 min. Como puede verse en la Figura 3.16, H_2L experimenta un descenso lineal de la señal fluorescente con el tiempo.

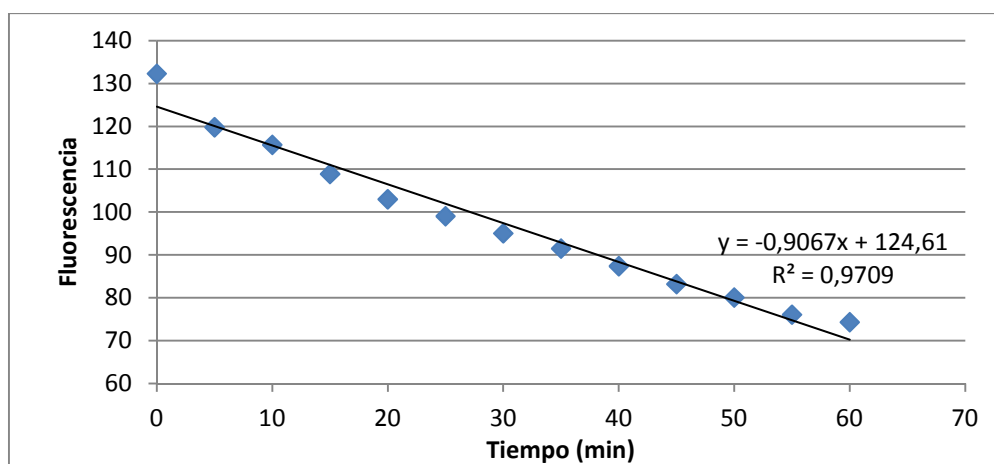


Figura 3.16. Variación de la fluorescencia de la disolución de H₂L con el tiempo.

A la vista de esta evolución se realizó un seguimiento por RMN de ¹H de una disolución de ligando de la misma concentración con los correspondientes disolventes deuterados (CD₃OD y CD₃CN) para conocer la estabilidad de esta. El estudio demostró que el ligando permanece inalterado durante 2 horas y 20 minutos, tras los cuales se aprecian la aparición de pequeñas señales procedentes de las fracciones (aldehído y amina) que surgen tras la hidrólisis de la base de Schiff presente en el ligando (Figura 3.17). Por lo tanto todas las medidas de fluorescencia se hicieron en un tiempo menor de 2 h desde el momento de la disolución del ligando.

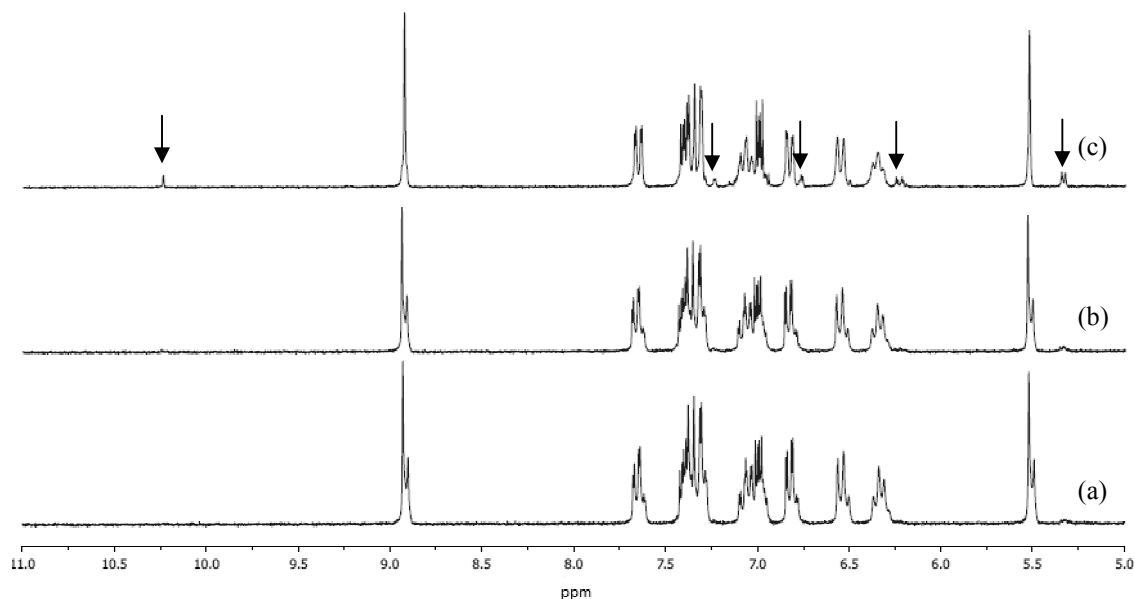


Figura 3.17. ¹H-RMN del ligando a distintos tiempos: tiempo 0 (a), 1 h (b) y 3 h (c) después de la preparación de la disolución de H₂L.

Por lo tanto, el descenso de la señal fluorescente que se produce desde el momento de su disolución debe estar asociado con la degradación del ligando por su exposición constante a la radiación, lo cual es bastante habitual en fluorescencia. Entre las alternativas existentes para afrontar esta problemática se optó por el uso de estabilizantes, dada la mayor simplicidad experimental.

Se realizaron pruebas con distintos estabilizantes de la señal fluorescente compatibles con un medio no acuoso, encontrados en la bibliografía⁴⁻⁵: dodecilsulfato

sódico (SDS), dodecilsulfonato sódico (DBS) y Saponina. Se prepararon 10 mL de disolución en metanol de cada uno de ellos en el orden de concentraciones mM que se indican en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Disoluciones de estabilizantes empleadas.

Detergente	Concentración (mM)
SDS	1,1
DBS	1,5
Saponina	0,9

Para realizar el estudio del efecto de estos estabilizantes en la señal de fluorescencia se añadió en cada experimento 50 μ L del estabilizante a la concentración recogida en la Tabla 3.1 en 1 mL de disolución. Como puede verse en la Figura 3.18 la mayor estabilidad se obtiene con el DBS.

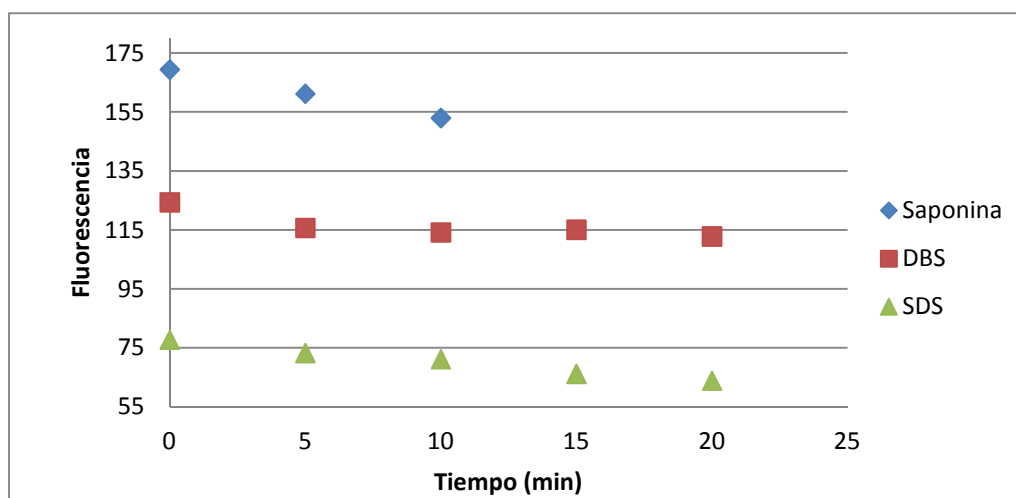


Figura 3.18. Señal de fluorescencia de un 1 mL de disolución del ligando tras la adición de 50 μ L de saponina, DBS y SDS.

Se repitió el estudio de estabilidad con una mayor concentración de DBS (100 μ L 1,5 mM en 1 mL de disolución) obteniéndose una estabilización de la señal (Figura 3.19) durante un mayor periodo de tiempo. Por ello se seleccionó esta concentración para estudios posteriores.

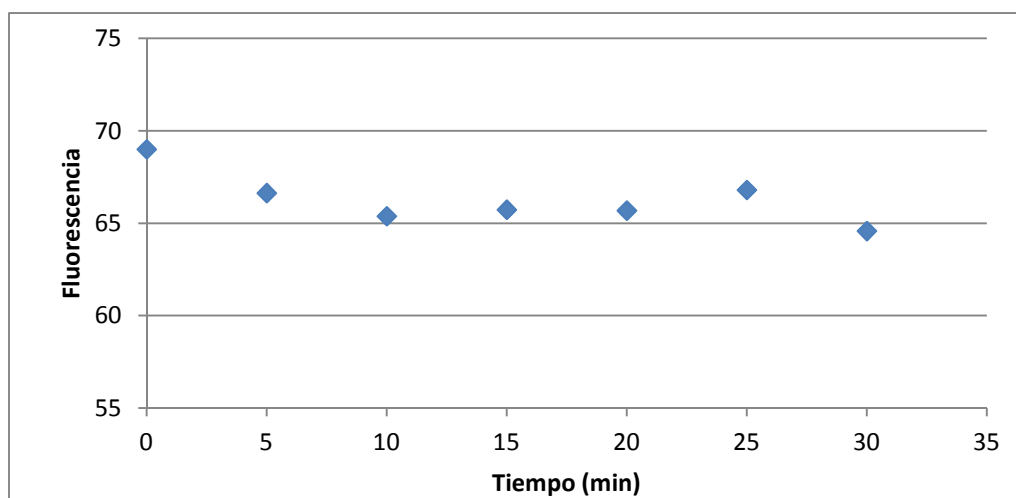


Figura 3.19. Variación de la señal de fluorescencia con el tiempo de 1 mL de disolución de ligando tras la adición de 100 μ L de disolución de DBS.

Una vez conseguida la estabilización de la señal de fluorescencia del ligando libre en disolución se procedió a comprobar el efecto de la presencia del estabilizante al realizar la adición de patrón metálico. El orden de adición de estabilizante y analito es importante ya que puede alterar la señal obtenida. Es por esto que también se controló este parámetro, variando dicho orden. Este estudio llevó a los resultados representados en las Figuras 3.20 y 3.21.

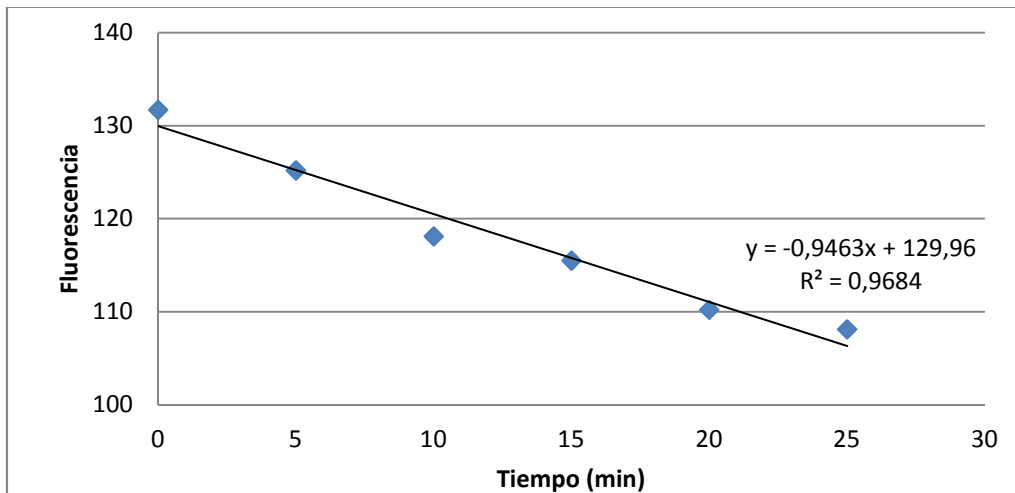


Figura 3.20. Variación de la señal fluorescente de 1 mL de ligando, 100 μL de DBS y 50 μL de un patrón de 1 mg mL^{-1} de Zn^{2+} adicionados en ese orden.

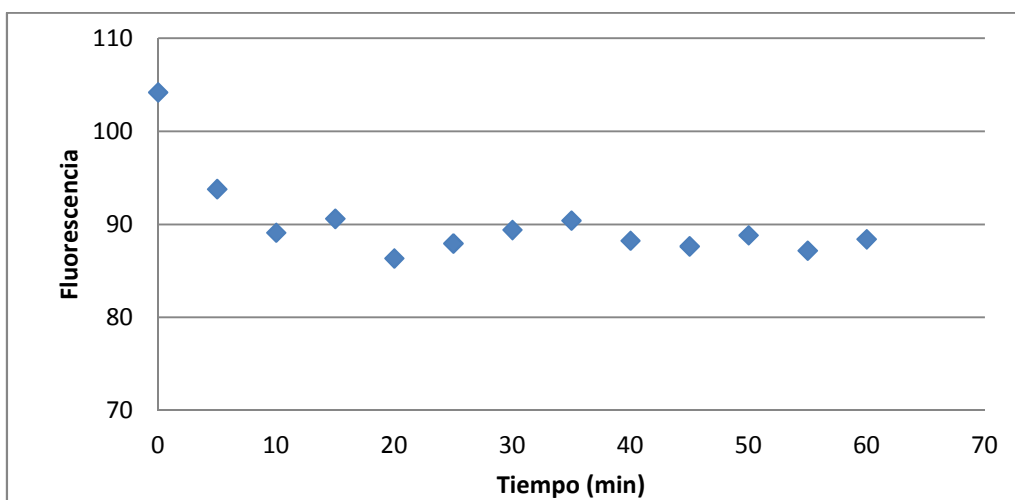


Figura 3.21. Variación de la señal fluorescente de 1 mL de ligando, 50 μL de un patrón de 1 mg mL^{-1} de Zn^{2+} y 100 μL de DBS adicionados en ese orden.

Los experimentos realizados permiten concluir que el orden de adición del estabilizante es determinante a la hora de conseguir una señal estable. La adición de la disolución de DBS antes del patrón metálico no evita la evolución en el tiempo de la señal del ligando con el Zn^{2+} . Sin embargo, la adición del DBS una vez añadido el metal consiguió estabilizar la señal obteniéndose un CV de 1,5% una vez transcurridos 10 min tras la preparación. Por ello, el procedimiento a seguir al realizar las medidas de fluorescencia será la adición del DBS después de la adición del patrón metálico, con un tiempo entre la adición y la medida de la fluorescencia de al menos 10 minutos para que se estabilice la señal.

3.3.1.2. Calibrado

Con el fin de estudiar si existe correlación entre la señal analítica (fluorescencia) y la concentración de Zn^{2+} añadida a la disolución de ligando, se midió la fluorescencia a niveles de concentración de Zn^{2+} comprendidas entre 0 y $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 3.2). Todas estas señales muestran una buena precisión (expresada como CV (%)) salvo el nivel de $33,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ que da un CV del 15,2%.

Sin embargo, como se puede ver en la Figura 3.22, no existe correlación entre la concentración de Zn^{2+} y la señal de fluorescencia por lo que el empleo de este ligando como sensor de fluorescencia que invalidado para la determinación de Zn^{2+} .

Tabla 3.2. Calibrado de señal fluorescente para Zn^{2+} (n=3).

Zn^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1ª réplica	2ª réplica	3ª réplica	media	desviación	CV (%)
0,0	130,2	121,3	114,3	121,9	8,0	6,5
8,3	130,5	129,9	115,9	125,4	8,3	6,6
16,7	117,7	124,2	118,5	120,1	3,5	3,0
33,3	112,7	108,8	84,16	101,9	15,5	15,2
50,0	131,9	124,8	125,1	127,3	4,0	3,2

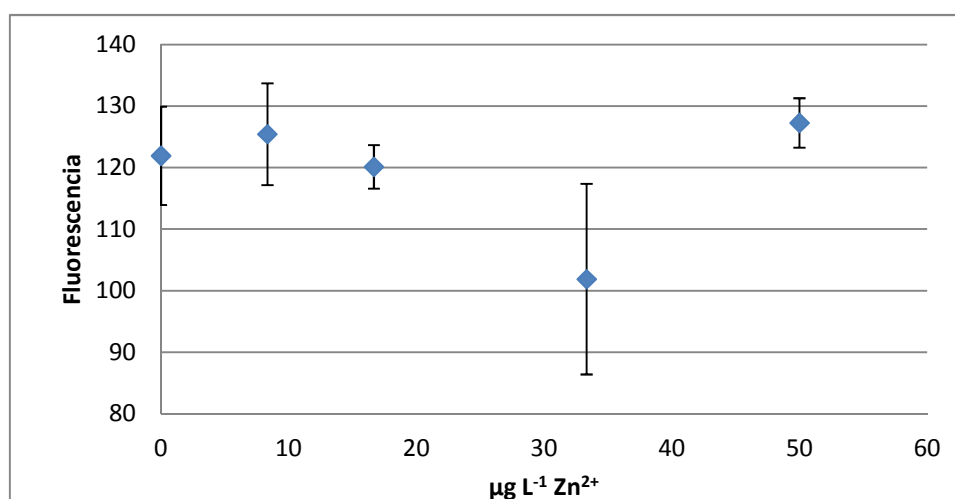


Figura 3.22. Calibrado de señal fluorescente para Zn^{2+} (n=3).

Tras la falta de resultados positivos en el empleo del ligando como sensor fluorescente se comenzó a realizar pruebas de absorción UV-VIS desechando continuar con las pruebas de fluorescencia.

3.3.2. Estudio de absorción UV-VIS

Se realizó un estudio de absorción UV-VIS del ligando. El ligando presenta una absorción demasiado elevada por lo que es necesario diluir la disolución de ligando empleada hasta el momento. Para los estudios realizados se tomaron $20 \mu\text{L}$ de ligando por 2 mL de metanol.

3.3.2.1. Estudio de la estabilidad de la señal

Se estudió la estabilidad de la señal de absorbancia de la disolución de ligando a 267 y 348 nm y como se puede ver en la Figura 3.23 a ambas longitudes de onda la estabilidad de la señal es buena, obteniéndose unos CV de $0,2$ y $0,6 \%$ respectivamente.

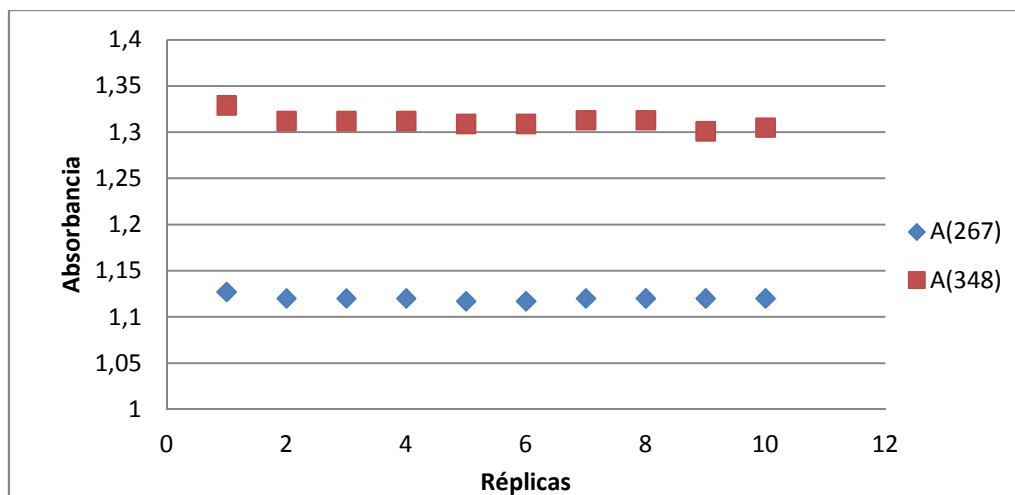


Figura 3.23. Estabilidad de la señal de disolución de H₂L en sus dos máximos 267 y 348 nm.

3.3.2.2 Calibrado

Se analizó la absorción del ligando en presencia de Zn²⁺ y Ni²⁺, por haber comprobado previamente que H₂L forma complejos metálicos con estos iones. Al igual que se hiciera en el estudio de fluorescencia se estudió si existía correlación entre la señal analítica (Absorbancia) y la concentración de Zn²⁺ y Ni²⁺ (por separado).

Los resultados obtenidos tras mediar la absorbancia a 267 y 348 nm de las disoluciones de ligando y ligando con distintas concentraciones de metal añadido, así como los CV (%) obtenidos tras repetir cada experimento tres veces (n=3), se recogen en la Tabla 3.3. Como puede observarse la reproducibilidad es buena siendo las CV más elevados del 0,3 %. En las Figuras 3.24 y 3.25 se representan esos datos (Tabla 3.3) y las ecuaciones de las rectas correspondientes al Zn²⁺ (Figura 3.24) y al Ni²⁺ (Figura 3.25). Como puede verse los coeficientes de correlación a las dos longitudes de onda medidas son muy buenos tanto para el Zn²⁺ como para el Ni²⁺. Por ello consideramos la absorción UV-VIS una técnica adecuada para la utilización de H₂L como sensor de Zn²⁺ y de Ni²⁺.

Tabla 3.3. Calibrado de absorción UV-VIS para H₂L en presencia de Zn²⁺ y Ni²⁺ (n = 3).

[Zn ²⁺] ng/l	A(267 nm)	CV (%)	A(348 nm)	CV (%)
0	0,905	0,1	1,038	0,2
0,5	0,929	0,1	1,063	0,3
1	0,949	0,1	1,082	0,3
1,5	0,965	0,1	1,095	0,3
1,9	0,99	0,1	1,118	0,1
2,4	1,004	0,2	1,131	0,3
[Ni ²⁺] ng/l	A(267 nm)	CV (%)	A(348 nm)	CV (%)
0	0,942	0,1	1,083	0,3
0,5	0,965	0,1	1,103	0,3
1	0,987	0,1	1,123	0,3
1,5	1,005	0,1	1,141	0,3
1,9	1,022	0,2	1,158	0,1
2,4	1,042	0,1	1,173	0,3

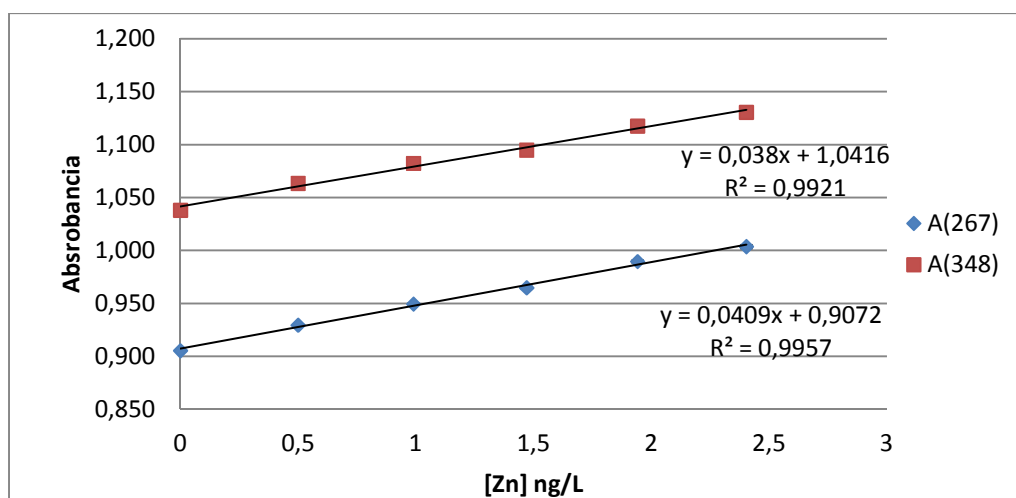


Figura 3.24. Calibrado de señal UV-VIS con Zn^{2+} .

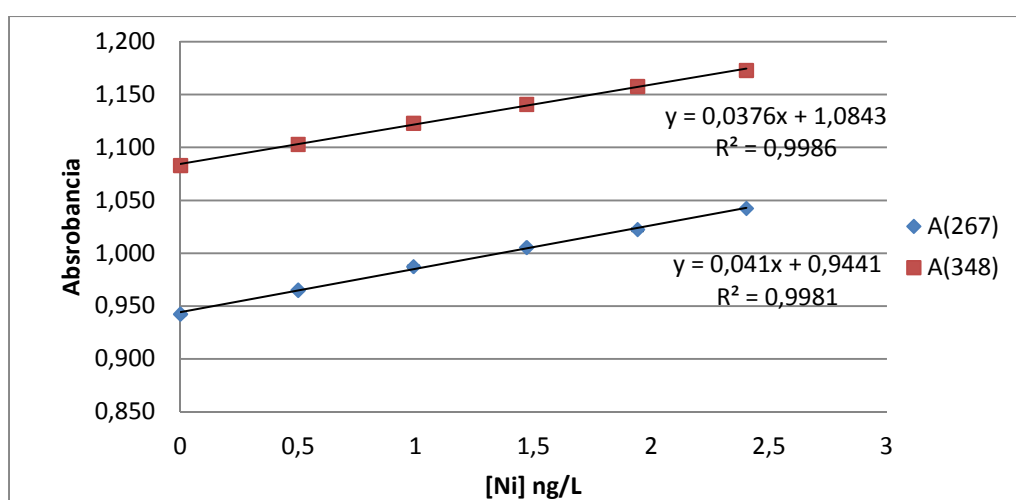


Figura 3.25. Calibrado de señal UV-VIS con Ni^{2+} .

A la vista de estos resultados consideramos adecuada la absorción UV-VIS a ambas λ como una técnica adecuada para la cuantificación de Zn^{2+} y Ni^{2+} .

3.4. BIBLIOGRAFÍA

1. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1997**.
2. C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 622. (b) K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1420.
3. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN: 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook
4. N. Colina, M. S. Díaz, M. I. Gutiérrez, *J. Lumin.*, **2013**, *144*, 198.
5. Dutta, B. Boruah, A. K. Manna, B. Gohain, P. M. Saikia, R. K. Dutta, *Spectrochim. Acta A*, **2013**, *104*, 150.

4. CONCLUSIONS

1. The new Schiff base ligand H₂L was synthesized with high yield and purity and satisfactorily characterized.
2. H₂L can adopt three different conformations, all of them of similar energy, as shown by DFT calculations.
3. The NMR characterization of H₂L shows that it adopts a *syn* configuration in DMSO-d₆ solution.
4. The reaction of H₂L with Zn^{II} under different conditions clearly shows that:
 - 4.1. The use of Zn(OAc)₂·2H₂O as reactant does not allow isolating pure complexes.
 - 4.2. The interaction between Zn^{II} and H₂L does not depend on the time and temperature of the reaction but on the nature of the initial Zn^{II} reactant, solvent and pH of the medium.
 - 4.3. The reaction of H₂L with Zn(ClO₄)₂·6H₂O in a basic medium in acetonitrile as solvent leads to the obtaining of pure Zn₃L₃(H₂O)₈.
5. The NMR characterization of Zn₃L₃(H₂O)₈ in DMSO-d₆ as solvent shows that the Schiff base in the metal complex adopts a 3_ R,R'-*anti-s-cis* configuration.
6. The reaction of H₂L with Cd^{II} under similar conditions to those employed in the obtaining of Zn₃L₃(H₂O)₈ does not lead to satisfactory results, the free ligand being the most common product recovered.
7. The reaction of H₂L with Pd^{II} in basic medium produces PdO.nH₂O.
8. The interaction of H₂L with Cu^{II} and Ag^I leads to bulk solids that could not be satisfactorily characterized.
9. H₂L is fluorescent.
10. H₂L cannot be used as a luminiscent chemosensor towards zinc under the proven experimental conditions, as the intensity of the emission signal is unstable for a short period of time.
11. H₂L can be employed as an absorbance chemical sensor towards zinc and nickel.

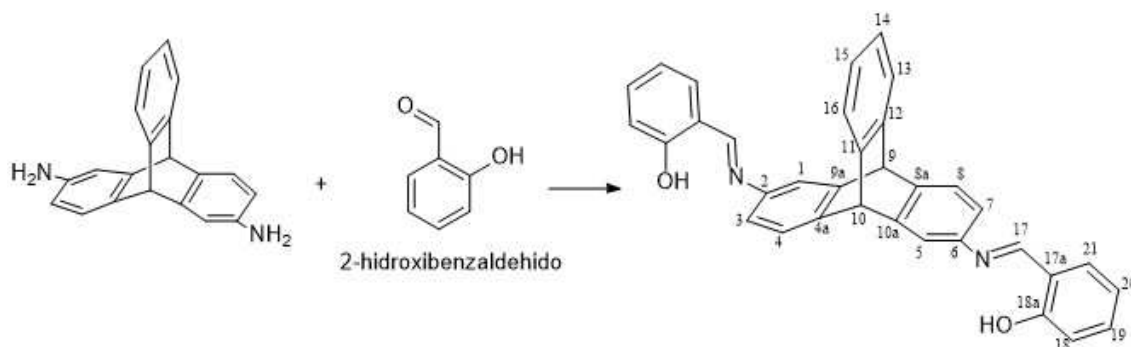
5. EXPERIMENTAL

5.1. DISOLVENTES, REACTIVOS

Todos los materiales de partida y sales metálicas utilizadas, disponibles comercialmente, se usaron tal cual se reciben del proveedor correspondiente, a menos que se indique lo contrario. El único reactivo no comercial fue la diamina derivada de triptíceno, suministrada por el prof. Neeladri Das, del Indian Institute of Technology Patna. En general, se utilizaron disolventes comerciales de pureza >99% (acetonitrilo, acetonitrilo deuterado, etanol absoluto, metanol, metanol deuterado, diclorometano, DMSO-d₆, dietiléter).

5.2. SÍNTESIS DE H₂L

H₂L se sintetiza según se resume en el Esquema 5.1 y se detalla a continuación: se disuelven 0,5 g de la diamina derivada de triptíceno (1,76 mmol) en 65 ml de etanol absoluto. A la disolución resultante se le añaden 0,56 mL de 2-hidroxibenzaldehído (4,0 mmol, 14% en exceso), cambiando la disolución de incolora a amarilla. La mezcla se refluxa con un Dean Stark durante 3 h., retirando el exceso de disolvente en intervalos de 15 minutos. Se obtiene así una suspensión, que se concentra en un rotavapor hasta reducir el volumen de disolvente a 15 mL. El sólido amarillo formado se recoge por filtración a vacío, se lava con metanol y se seca en estufa durante 1 h. 30 min., obteniéndose 0,53 g de producto seco (rendimiento 61 %). Pf: >300 °C. Análisis elemental: teórico para C₃₄H₂₄N₂O₂ (492): C, 82,93; H, 4,88; N, 5,69; experimental: C, 81,56; H, 4,58; N, 5,58. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 1623 (C=N), 1609 (C=N), 3441 (OH). EM (MALDI-TOF): m/z 493 [H₃L]⁺. ¹H-RMN (400 Hz, DMSO-d₆, δ_H en ppm): 13,05 (s, 2H, OH_{fenol}); 8,89 (s, 2H, H17); 7,57 (dd, $J=7,7$ y $1,7$ Hz, 2H, H21); 7,53 (d, $J=2,1$ Hz, 2H, H1+H5); 7,49 (d, $J=7,8$ Hz, 2H, H4+H8); 7,44 (dd, $J=8,0$ y $2,0$ Hz, 2H, H13+H16); 7,35 (td, $J=8,0$ y $1,7$ Hz, 2H, H19); 7,03 (dd, $J=7,8$ y $2,1$ Hz, 2H, H3+H7); 7,00 (dd, $J=8,0$ y $2,0$ Hz, 2H, H14+H15); 6,92 (td, $J=7,5$ y $1,0$ Hz, 2H, H20); 6,90 (d, $J=8,2$ Hz, 2H, H18); 5,71 (s, 2H, H9+H10). ¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆, δ_C en ppm): 163,46 (C17); 160,65 (C18a); 146,99 (C9a+C10a); 145,63 (C2+C6); 145,18 (C11+C12); 144,22 (C4a+C8a); 133,57 (C19); 132,89 (C21); 125,66 (C14+C15); 124,91 (C4+C8); 124,19 (C13+C16); 119,73 (C17a); 119,54 (C20); 118,77 (C3+C7); 117,14 (C1+C5); 116,95 (C18); 52,63 (C9+C10).

Esquema 5.1. Síntesis de H₂L

5.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ZINC DERIVADOS DE H₂L

Se intentó la síntesis de complejos de zinc derivados de H₂L a partir de distintas sales del metal, utilizando relaciones molares metal:ligando 1:1, tal como se detalla a continuación.

5.3.1. Síntesis a partir de Zn(OAc)₂·2H₂O

Se realizan numerosos intentos de obtención de complejos de zinc puros a partir de Zn(OAc)₂·2H₂O, variando disolventes, tiempos de reacción y temperatura. Las reacciones llevadas a cabo son las que se describen de forma esquemática en el Esquema 3.1 y se detallan a continuación (Experimentos 1-4).

Experimento 1

Se disuelven 0,03 g de ligando ($6,10 \times 10^{-5}$ mol) en una mezcla de acetonitrilo (15 mL) y diclorometano (15 mL). A la disolución resultante se le añaden 0,013 g de Zn(OAc)₂·2H₂O ($6,10 \times 10^{-5}$ mol) disueltos en acetonitrilo (7 mL). La mezcla se agita durante 18 h. a temperatura ambiente. La disolución obtenida se concentra y el sólido amarillo que precipita se recoge por filtración y se deja secar al aire. Se obtienen así 0,007 g de sólido amarillo.

Se intenta caracterizar el sólido por espectroscopia de RMN de ¹H en DMSO-d₆, resultando ser una mezcla de 3 compuestos: el ligando libre, Zn₃L₃(H₂O)₈ y un compuesto que llamaremos **1**, que no ha podido ser correctamente identificado.

Experimento 2

Se disuelven los 0,024 g de H₂L ($4,88 \times 10^{-5}$ mol) en diclorometano (5 mL) y 0,011 g de Zn(OAc)₂·2H₂O ($4,88 \times 10^{-5}$ mol) en acetonitrilo (5 mL). Ambas disoluciones se mezclan y la mezcla se agita durante 30 min. La disolución obtenida se concentra en rotavapor y el sólido que precipita se separa por filtración a vacío. Se recogen así 0,016 g de sólido amarillo.

La caracterización por espectroscopia de RMN de ¹H del sólido seco en DMSO-d₆ muestra que, nuevamente, se obtiene una mezcla de ligando libre, Zn₃L₃(H₂O)₈ y **1**, con proporciones completamente comparables a las obtenidas en el experimento 1.

Experimento 3

Se disuelven 0,035 g de ligando ($7,11 \times 10^{-5}$ mol) en diclorometano (5 mL) y 0,016 g de Zn(OAc)₂·2H₂O ($7,11 \times 10^{-5}$ mol) en acetonitrilo (7 mL) y se mezclan ambas disoluciones. La mezcla se agita durante 1 h. y la disolución resultante se concentra en rotavapor. El sólido que precipita se recoge por filtración a vacío y se seca al aire, obteniéndose así 0,021 g de producto seco.

La caracterización por espectroscopia de RMN de ^1H del sólido seco en DMSO-d_6 muestra que una vez más se obtiene una mezcla de H_2L libre, $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$ y **1**, con proporciones completamente comparables a las obtenidas en los experimentos 1 y 2.

Siete días después se registra nuevamente el RMN de ^1H , confirmando que no hay evolución entre los productos obtenidos en el experimento.

Experimento 4

Se disuelven 0,042 g de ligando ($8,54 \times 10^{-5}$ mol) en diclorometano (7 mL) y 0,019 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($8,54 \times 10^{-5}$ mol) en acetonitrilo (7 mL). Se mezclan ambas disoluciones y se refluje durante 4 h. La disolución obtenida se concentra y el sólido amarillo que precipita se recoge por filtración y se deja secar al aire. Se obtienen así 0,021 g de producto bruto.

La caracterización por espectroscopia de RMN de ^1H del sólido seco en DMSO-d_6 muestra que nuevamente se obtiene una mezcla de ligando libre, $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$ y **1**, sin conseguir mejorar los resultados obtenidos en el experimento 1.

5.3.2 Síntesis a partir de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Se intenta la síntesis de compuestos de zinc con H_2L puros a partir de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las reacciones llevadas a cabo se resumen en el Esquema 3.2 y se detallan a continuación (Experimentos 5-7).

Experimento 5

Se disuelven 0,040 g de ligando ($8,13 \times 10^{-5}$ mol) en diclorometano (9 mL) y 0,030 g de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($8,13 \times 10^{-5}$ mol) en metanol (5 mL). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h. La disolución resultante se concentra en rotavapor y el sólido que precipita se filtra a vacío y se seca al aire. Se recogen 0,037 g de sólido amarillo.

La caracterización del sólido por RMN de ^1H del producto demuestra que se trata del ligando libre.

Experimento 6

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en metanol (10 mL) se le añade una disolución 0,1 M de hidróxido de tetrametilamonio en metanol (TMAH, 8,5 mL, exceso del 467%) hasta que se observa la completa disolución del ligando ($\text{pH} = 14$). A la disolución se le adicionan 0,028 g de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) disueltos en metanol (2 mL). Tras la mezcla de ambas disoluciones, se aprecia una turbidez inmediata. La mezcla se agita durante 2 h., tras las cuales el sólido formado se recoge por filtración a vacío y se deja secar al aire, obteniéndose así 0,03 g de sólido amarillo. El sólido se lava con metanol (12 mL), a fin de eliminar el perclorato de tetrametilamonio que impurifica el producto. Se recuperan así 10 mg de sólido amarillo.

El sólido final se caracteriza por espectroscopia de RMN de ^1H en DMSO-d_6 , indicando que se trata de $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$, aún impurificado con perclorato de tetrametilamonio.

Experimento 7

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 10 mL de acetonitrilo se le adicionan 2 mL de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (exceso del 33%), consiguiéndose la disolución completa del ligando tras 5 min. de agitación. Se disuelven 0,028 g de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 2,5 mL de metanol y se procede a la mezcla de ambas disoluciones, apreciándose turbidez inmediata. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 min. La suspensión se concentra en rotavapor hasta 7 mL de

disolvente. El sólido que precipita se recoge por filtración y se seca al aire. Se obtienen así 0,021 g de producto seco de color amarillo.

El sólido se lava con metanol (15 mL) y agitación durante 30 min., recuperándose 0,014 g de producto $Zn_3L_3(H_2O)_8$ (rendimiento 31%). Pf: $>300^\circ C$. Análisis elemental: teórico para $Zn_3C_{102}H_{82}N_6O_{14}$ (1810,2): C, 67,62; H, 4,53; N, 4,64; experimental: C, 67,67; H, 3,47; N, 4,62. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 1607 (C=N), 3435 (OH). EM (MALDI-TOF): m/z 1667,1 $[Zn_3L_3H]^+$, m/z 1605,2 $[Zn_2L(HL)_2H]^+$, m/z 1111,1 $[Zn_2L_2H]^+$, m/z 1048,1 $[Zn(HL)_2H]^+$. 1H -RMN (400 Hz, DMSO- d_6) δ_H (en ppm.): 8,92 (s, 2H, H17); 7,66 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, H1+H5); 7,48 (dd, $J = 8,1$ y $1,5$ Hz, 2H, H21); 7,40 (dd, $J = 8,5$ y $2,0$ Hz, 2H, H13+H16); 7,30 (td, $J = 8,6$ y $1,6$ Hz, 2H, H19); 7,22 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H4+H8); 6,99 (dd, $J = 8,4$ y $2,2$ Hz, 2H, H14+H15); 6,66 (dd, $J = 7,7$ y $2,1$ Hz, 2H, H3+H7); 6,65 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H18); 6,63 (td, $J = 7,2$ y $0,9$ Hz, 2H, H20); 5,51 (s, 2H, H9+H10). ^{13}C -RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , δ_C en ppm): 171,32 (C18a); 169,35 (C17); 147,15 (C4a+C8a); 144,59 144,33, 143,85 (C2+C6+C9a+C10a+C11+C12); 137,95 (C21); 136,42 (C19); 125,84 (C14+C15); 124,96 (C4+C8); 124,36 (C13+C16); 122,98 (C20); 120,02 (C3+C7); 119,16 (C17a); 115,24 (C18); 114,84 (C1+C5); 52,44 (C9+C10).

5.4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE CADMIO DERIVADOS DE H_2L

Como en el caso del zinc, se probaron distintas condiciones de síntesis a partir de acetato y perclorato de cadmio, en relación molar 1:1 metal-ligando. Los experimentos realizados se resumen en el Esquema 3.3 y se detallan a continuación:

Experimento 8

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 12,5 mL de metanol, se le añaden 10,5 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (exceso del 600%) hasta total disolución del ligando. A la disolución obtenida se le añaden 0,020 g de $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) disueltos en 3 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h., obteniéndose un polvo fino amarillo, que se filtra a gravedad y se seca al aire. Se recogen 0,008 g de producto seco.

La caracterización por RMN de 1H del sólido en DMSO- d_6 indica mezcla de especies, con hidrólisis parcial del ligando y presencia de aldehído en el medio.

Experimento 9

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 10 mL de metanol se le añaden 12 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (exceso del 700%) hasta total disolución del ligando. A la disolución obtenida se le añaden 0,032 g de $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) disueltos en 2 mL de metanol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1/2 h. En este caso se obtiene una disolución, que se concentra en rotavapor. El sólido que precipita se filtra por gravedad y se seca al aire. Se obtienen así 0,031 g de producto seco.

La caracterización por RMN de 1H del sólido en DMSO- d_6 indica que se trata del ligando desprotonado, bajo la forma de $(NMe_4)_2L$.

Experimento 10

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 7,5 mL de acetonitrilo se le añaden 1,5 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio en metanol 0,1 M (cantidad estequiométrica). Se disuelven 0,0316 g de $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 4 mL de metanol. Se mezclan ambas disoluciones y se observa turbidez inmediata. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 min. Se filtra a vacío y se recogen 0,046

g de producto seco amarillo. El espectro de RMN de ^1H del sólido en DMSO- d_6 muestra que es el ligando protonado, impurificado por NMe_4ClO_4 .

Experimento 11

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 8 mL de acetonitrilo se le añaden 2 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio en metanol 0,1 M (exceso del 33%). Se añaden directamente sobre la disolución obtenida 0,0316 g de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 min. El sólido obtenido se filtra a gravedad y se lava, agitando a temperatura ambiente durante 15 min. con acetonitrilo (10 mL). Se recogen 0,023 g de producto seco amarillo.

La caracterización por RMN de ^1H del sólido indica que se trata del ligando protonado una vez más.

5.5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO, PLATA, NÍQUEL Y COBRE DERIVADOS DE H_2L

Se intentó la síntesis de complejos de Pd^{II} , Ag^{I} , Ni^{II} y Cu^{II} con H_2L , en relación molar 1:1 metal-ligando, tal como se resume en el Esquema 3.4 y se detalla a continuación (Experimentos 12-15).

Experimento 12

A una suspensión de 0,037 g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 10 mL de metanol se le añaden 10 mL de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (567% exceso) hasta total disolución del ligando. Sobre esta disolución se añaden 0,017 g de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ($7,57 \times 10^{-5}$ mol) en 10 mL de metanol. Se mezclan ambas disoluciones y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 h. 30 min. El sólido color naranja oscuro que precipita se recoge por filtración a vacío y se seca al aire.

Los intentos de caracterización del sólido por RMN de ^1H parecen estar de acuerdo con la formación de $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Experimento 13

A una suspensión de 0,037g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 11 mL de metanol se le añaden 10 mL de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (633 % exceso). Se disuelven 0,013 g de AgNO_3 ($7,65 \cdot 10^{-5}$ mol) en 2 mL de metanol y se mezclan ambas disoluciones. La mezcla se agita durante 30 min. La disolución oscura que se obtiene se concentra en rotavapor a sequedad, obteniéndose un aceite. El aceite se agita con dietiléter durante 2 días, formándose un sólido que se seca en estufa. Se obtienen así 0,012 g de producto sólido marrón seco.

Los intentos de caracterización del compuesto por RMN de ^1H indican que existen varias especies, habiendo hidrolizado en parte el ligando.

Experimento 14

A una suspensión de 0,037g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 7,5 mL de acetonitrilo se le añaden 2 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (33 % exceso), obteniéndose una disolución amarilla. Sobre la disolución se adicionan directamente 0,0178 g de $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol), disolviéndose totalmente la sal. La nueva disolución obtenida se agita a temperatura ambiente durante 30 min., cambiando su color a marrón. Dicha disolución se concentra en rotavapor hasta 5 mL, precipitando un compuesto cristalino incoloro que se elimina por decantación. La disolución se vuelve a concentrar hasta sequedad, precipitando ahora un compuesto marrón oscuro, que se recoge

por filtración a vacío, se seca primero al aire y luego en estufa durante 1 h. Se obtienen así 0,08 g de sólido marrón oscuro.

Los intentos de caracterización del compuesto por análisis elemental y espectroscopia IR no han permitido establecer de forma inequívoca la naturaleza del sólido.

Experimento 15

A una suspensión de 0,037g de ligando ($7,52 \times 10^{-5}$ mol) en 7,5 mL de acetonitrilo se le añaden 2 mL de disolución de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M en metanol (33 % exceso), obteniéndose una disolución amarilla. Sobre la disolución se adicionan directamente 0,028 g de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($7,52 \times 10^{-5}$ mol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 min., formándose una suspensión. Dicha suspensión se filtra a gravedad y el sólido verde recogido se seca a vacío. Se obtienen así 0,023 g de $\text{Ni}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (rendimiento 47 %). $\text{Pf} > 300^\circ\text{C}$. Análisis elemental: teórico para $\text{Ni}_3\text{C}_{102}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{O}_{24}$ (1970,13): C, 62,13; H, 5,17; N, 4,26; experimental: C, 61,70; H, 3,89; N, 4,32. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 1607 (C=N), 3426 (OH). EM (MALDI-TOF): m/z 1647,2 $[\text{Ni}_3\text{L}_3\text{H}]^+$, m/z 1591,2 $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{HL})_2\text{H}]^+$, m/z 1099,2 $[\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}]^+$, m/z 1041,2 $[\text{Ni}(\text{HL})_2\text{H}]^+$.

5.6. CÁLCULOS TEÓRICOS

Los cálculos para el sistema H_2L y $\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_8$ se han realizado al nivel DFT-B3LYP con el programa Gaussian 09.¹ Las geometrías se han optimizado completamente mediante la técnica de gradiente con el conjunto de bases LANL2DZ para Zn y la base estándar 6-31G* para C, H, N, O. Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) se han obtenido teniendo en consideración las energías de punto cero, el movimiento térmico y la contribución entrópica en condiciones estándar ($T = 298,15$ K, $P = 1$ atm).

5.7. ESTUDIO ÓPTICO

5.7.1. Estudio de fluorescencia

Se llevó a cabo un estudio de fluorescencia de H_2L en disolución. Las condiciones en las que se preparó la disolución de dicho ligando se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Condiciones de disolución del ligando.

Masa de ligando (g)	0,037	TMAH 0,1 M (mL)	1,60 (exceso 7%)
Volumen de Acetonitrilo (mL)	7,50	Tiempo en ultrasonidos (min)	3

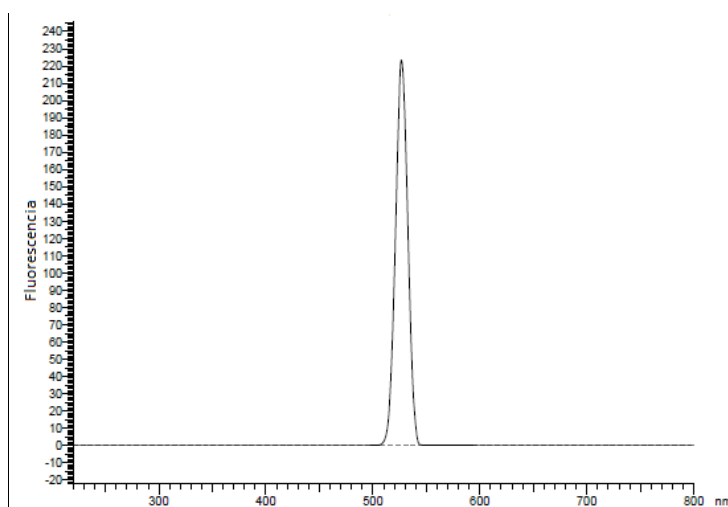
La disolución de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) utilizada se preparó por dilución en MeOH del reactivo comercial al 25% en MeOH hasta la concentración deseada. En los experimentos realizados también se hace uso de disoluciones patrón de zinc(II) y de níquel(II). Ambas se realizaron a partir de los percloratos comerciales (Aldrich) disolviéndolos en metanol a distintos volúmenes según la concentración requerida.

5.7.1.1. Selección de los parámetros de medida

Se determinaron los parámetros de medida (Tabla 5.2) realizando varios barridos con distintas λ de excitación hasta optimizar la señal obtenida (Figura 5.1).

Tabla 5.2. Parámetros de las medidas de fluorescencia.

Parámetros instrumentales			
Measurement Type	Wavelength scan	Scan speed	1500 nm/min
Scan mode	Emission	Delay	0 sec
Data mode	Fluorescence	EX Slit/ EM Slit	10.0 nm/10.0 nm
EX WL	524.0 nm	PMT Voltage	400 V
EM Start WL	220.0 nm	Response	0.08 sec
EM End WL	800.0 nm	Corrected spectra	Off

Figura 5.1. Espectro de fluorescencia del ligando H₂L con los parámetros de la Tabla 5.2.

5.7.1.2. Calibrado

Se realizó un calibrado en un intervalo de concentración de Zn²⁺ entre 0 y 50 µg L⁻¹. Para ello a 1 mL de disolución de ligando (Tabla 5.1) se le adicionaron patrón de Zn²⁺ y metanol, y posteriormente disolución de DBS 1,5 mM en un volumen final de 1200 µL.

5.7.2. Estudio de absorción UV-VIS

Se llevó a cabo un estudio de absorción UV-VIS de H₂L. Las condiciones de disolución del ligando son las recogidas en la Tabla 5.1. Tras la realización del espectro de absorción del ligando se vio que era necesario una dilución del mismo por lo que se probaron diferentes diluciones y se seleccionó la relación 1:100 ligando:metanol.

5.7.2.1. Selección de los parámetros de medida

Los parámetros instrumentales de medida son los resumidos en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros instrumentales de las medidas de absorción UV-VIS.

Parámetros instrumentales			
Data mode	Abs	Delay	0 sec
Start Wavelength	550 nm	Path Length	10.0 nm
End Wavelength	200 nm	Response	Fast
Scan speed	800 nm/min	Light Source	WI/D ₂
Baseline correction	System	Lamp Change	340 nm

Con estas condiciones se obtiene un espectro UV-VIS (Figura 5.3) en el que se pueden observar dos máximos de absorción a 267 y 348 nm.

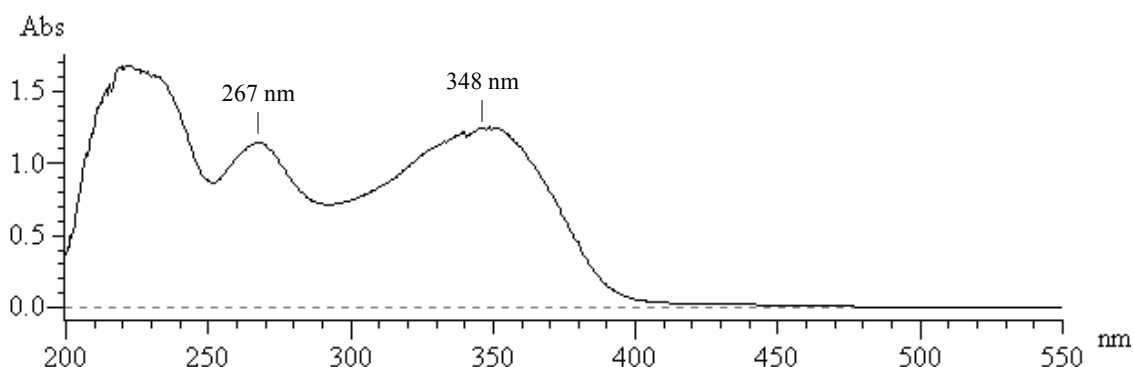


Figura 5.3. Espectro de absorción UV-VIS de H₂L.

5.7.2.2. Calibrado

Se realizaron calibrados tanto para Zn²⁺ como para Ni²⁺, en un intervalo de concentraciones entre 0 y 2,4 ng L⁻¹ de metal. Para ello se diluyeron 20 μL de disolución de ligando (Tabla 5.1) en 2 mL de metanol y se adicionaron de forma progresiva 20,3 μL de disolución patrón de metal de 0,05 μg L⁻¹, obteniendo distintos niveles de concentración de metal en el rango mencionado.

5.8. MÉTODOS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTACIÓN

5.8.1. Estudios en estado sólido

Análisis elemental. Los porcentajes de C, N, H de H₂L y de los complejos sintetizados se determinaron en un Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108.

Puntos de fusión. Los puntos de fusión de los ligandos y complejos preparados se determinaron en un aparato Gallenkamp, digital. Se introduce la sustancia finamente pulverizada en un tubo capilar cerrado por su parte inferior, se calienta lentamente y se observa la temperatura a la que tiene lugar la fusión del sólido.

Espectroscopia IR. Los espectros IR de los ligandos y complejos metálicos se registraron sobre muestras sólidas en un espectrómetro PerkinElmer Two™ FT/IR con sistema reflectancia total atenuada (ATR).

5.8.2. Estudios en disolución.

Espectroscopia de RMN. Los espectros de RMN de los ligandos se registraron en un espectrómetro VARIAN Inova 400 y en disolventes deuterados. La asignación de las señales se realizó mediante una combinación de experimentos monodimensionales (¹H-RMN, ¹³C-RMN con desacoplamiento de banda ancha) y bidimensionales (COSY ¹H-¹H, HMQC y HMBC). Los desplazamientos químicos (δ) se indican en unidades de ppm y las constantes de acoplamiento (*J*) en Hz.

Espectrometría de masas. Los espectros de masas de H₂L y de los complejos preparados se registraron en un espectrómetro Biotof BRUKER, utilizando la técnica de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-TOF) como procedimiento de ionización.

5.8.3 Estudio óptico

Durante el estudio óptico se utilizaron una balanza analítica Sartorius BP 121S Selecta, un espectrofotómetro UV-VIS, modelo U-2010, Hitachi, y un espectrofotómetro de fluorescencia, modelo F-2500, Hitachi.

5.9. BIBLIOGRAFÍA

1. Gaussian 09, Revision A.2., M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.