



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Química del ICUAP
Laboratorio de Química Inorgánica

“Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos de coordinación con disprosio y dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo”

TESIS

Presentada para obtener el grado de
Licenciatura en Química

Presenta

Daniela Carmona Pérez

Director de Tesis

Dr. Samuel Hernández Anzaldo

Asesora de Tesis

Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama

Puebla, Pue.

Noviembre 2019.

“La materia prima más valiosa de un país
es la materia gris de sus habitantes,
y la misma se vuelve valiosa
sólo a través de la educación.”

Marcos Moshinsky

Dedicatorias

A mis padres, por darme la mejor de las herencias: educación.

A mi hermano, por ser el mejor compañero de vida.

A mi amada abuela, por su amor y apoyo incondicional.

Agradecimientos

A los integrantes de mi comisión revisora y miembros del jurado:

M.C Aarón Refugio Pérez Benítez	Facultad de Ciencias Químicas BUAP
Dra. Yasmi Reyes Ortega	Instituto de Ciencias BUAP
Dr. Hugo Vázquez Lima	Instituto de Ciencias BUAP

Al Dr. Samuel Hernández Anzaldo, por la paciencia y conocimiento brindados durante la dirección de este trabajo.

A la Dra. Yasmi Reyes Ortega, por abrirme las puertas del Laboratorio de Química Inorgánica del ICUAP y permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Sylvain Bernès, por las mediciones de difracción de rayos X de monocristal.

Al Dr. Hugo Vázquez Lima, por el apoyo y conocimiento brindados durante la ejecución de los cálculos de DFT.

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, BUAP, por las horas brindadas para los cálculos de DFT.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado, por las becas otorgadas durante mi trayectoria universitaria.

A la M.C Alejandra Álvarez Aguiñaga y al I.Q Gonzalo Cavazos Juárez, gracias por los invaluable momentos y consejos de redacción.

Abreviaturas

DFT	Teoría de funcionales de la densidad (del inglés Density Functional Theory)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPA	Ácido piridin-2,6-dicarboxílico/ácido dipicolínico
eV	Electrón volt
GGA	Aproximación de gradiente generalizado (del inglés Generalized Gradient Approximation)
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (del inglés Highest Occupied Molecular Orbital)
I.C.	Índice de coordinación
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MeOH	Metanol
OM	Orbital Molecular
PCD	Dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo
SMM	Magneto unimolecular (del inglés Single-Molecule Magnet)
SIM	Magneto de un solo ion (del inglés Single-Ion Magnet)
u.a	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (del inglés X-ray photoelectron spectroscopy)

ÍNDICE

<i>Resumen</i>	1
<i>Introducción</i>	2
Química de coordinación.....	2
Generalidades del disprosio.....	2
Síntesis de compuestos de coordinación	3
<i>Capítulo 1. Antecedentes</i>	4
Dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo	4
Ácido piridin-2,6-dicarboxílico	6
Compuestos de coordinación con disprosio	8
<i>Hipótesis</i>	11
<i>Objetivos</i>	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos	11
Justificación.....	11
<i>Capítulo 2. Fundamentos de las técnicas de análisis</i>	12
Espectroscopía UV-Vis	12
Espectroscopía IR	15
Difracción rayos X de monocristal	17
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	18
Teoría de Funcionales de la Densidad.....	21
<i>Capítulo 3. Metodología</i>	23
Equipos y reactivos	23
Procedimiento experimental para la síntesis de 1	23
Procedimiento experimental para la síntesis de 2	24
<i>Capítulo 4. Resultados y su discusión</i>	25
Mecanismo de reacción de síntesis de 1	25
Mecanismo de reacción de síntesis de 2.....	25
Mecanismo de reacción de síntesis de DPA·2H ₂ O	26
Caracterización fisicoquímica.....	27

Caracterización por espectroscopía UV-Vis.....	27
Caracterización por espectroscopía IR.....	29
Caracterización por difracción de rayos X de monocristal.....	30
Caracterización por XPS	33
Cálculos de DFT	34
<i>Conclusiones</i>	36
<i>Referencias</i>	38

Índice de figuras

Figura 1. Representación geométrica de los orbitales <i>f</i>	2
Figura 2. Estructura del PCD.....	4
Figura 3. Estructura de bases de Schiff sintetizadas a partir de PCD	4
Figura 4. Macrociclos neutros receptores de iones perrenato y pertecnetato	5
Figura 5. Estructura de macrociclos de 24 miembros sintetizados con PCD	5
Figura 6. Estructura molecular del compuesto de Cu ²⁺ con ligantes dicarboxiamida.....	5
Figura 7. Estructura molecular del compuesto [Fe(III)(Cl)(pdc)(H ₂ O)(DMSO)].....	6
Figura 8. Estructura del DPA	6
Figura 9. Estructura molecular de complejos de V ⁴⁺ con actividad anticancerígena	7
Figura 10. Estructura molecular de compuestos de coordinación de Ce ⁴⁺ con DPA	8
Figura 11. Estructura molecular de Dy ₂ [Pc(OC ₅ H ₁₁) ₈] ₂ [Cor(FPh) ₃].....	8
Figura 12. Estructura molecular de [CoDy(mepao) ₃ (NO ₃) ₃].....	9
Figura 13. Estructura molecular de BrMQ-Dy	9
Figura 14. Estructura molecular de [Dy(OG) ₂ (NO ₃) ₃]·H ₂ O	10
Figura 15. Transiciones probables en los diferentes niveles de energía electrónicos	13
Figura 16. Espectros de absorción de los iones Ln ²⁺ [28].....	14
Figura 17. Modos normales de vibración	16
Figura 18. Proceso de fotoemisión en XPS para un átomo modelo	19
Figura 19. Acoplamiento espín-orbita.....	20
Figura 20. Comparación de espectros UV-Vis de PCD (azul) y 1 (naranja).....	28
Figura 21. Comparación de espectros UV-Vis de PCD (azul) y 2 (verde).....	28
Figura 22. Comparación de espectros IR de PCD (azul), 1 (naranja) y 2 (verde)	29
Figura 23. Diagrama ORTEP de DPA·2H ₂ O con elipsoides al 50% de probabilidad.	30
Figura 24. Celda unitaria de DPA·2H ₂ O.....	31
Figura 25. Diagrama ORTEP de 1 con elipsoides al 50% de probabilidad.....	32
Figura 26. Celda unitaria de 1	33
Figura 27. Comparación de espectros de XPS de 1 (naranja) y 2 (verde).....	34
Figura 28. Estructura de 1 (a) y estructuras calculadas por DFT para 1 con Dy ²⁺ (b) y Dy ³⁺ (c).....	35

Índice de tablas

Tabla 1. Color y bandas de absorción de los iones Ln ³⁺ [28].....	13
Tabla 2. Parámetros de los siete sistemas cristalinos	18
Tabla 3. Notación usual del número cuántico del momento angular orbital	19
Tabla 4. Valores de <i>j</i> para los orbitales <i>p</i> , <i>d</i> y <i>f</i> , junto con su relación de división.....	20
Tabla 5. Valores de las energías de enlace de Dy ⁰ y Dy ³⁺	20
Tabla 6. Temperatura de fusión y solubilidad de PCD, DPA·2H ₂ O 1 y 2	27
Tabla 7. Distancias de enlace de los átomos de DPA·2H ₂ O	31
Tabla 8. Parámetros de la celda unitaria de DPA·2H ₂ O	31
Tabla 9. Distancias de enlaces de coordinación de Dy en 1	32
Tabla 10. Parámetros de la celda unitaria de 1	33
Tabla 11. Comparación de distancias de enlace de 1 con las calculadas por DFT	35

Índice de esquemas

Esquema 1. Reacción general de síntesis tradicional.....	3
Esquema 2. Reacción general de síntesis directa.....	3
Esquema 3. Síntesis de ligantes tipo dicarboxilato.....	7
Esquema 4. Condiciones de reacción para la síntesis de 1	24
Esquema 5. Condiciones de reacción para la síntesis de 2	24
Esquema 6. Mecanismo de reacción de síntesis de 1	25
Esquema 7. Mecanismo de reacción de síntesis de 2	26
Esquema 8. Mecanismo de hidrólisis del PCD.....	26
Esquema 9. Estructuras resonantes del anión carboxilato.....	30

Comunicaciones derivadas

- Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos de coordinación de disprosio con 2,6-piridindicarbonildicloro. 9° Encuentro de Química Inorgánica. Ixtaczoquitlán, Veracruz. Junio del 2019
- Sylvain Bernès, Yasmi Reyes-Ortega, Samuel Hernández-Anzaldo, Daniela Carmona-Pérez CCDC 1828433: Experimental Crystal Structure Determination, 2018, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1zcmqp.

Resumen

En este trabajo se muestran las condiciones reproducibles para la síntesis de dos compuestos de coordinación con disprosio y el ligante dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo, por medio de síntesis directa **1** [Dy(II)(dpa)₃]·1.5H₂O y síntesis tradicional **2**.

1 es un compuesto de coordinación con I.C. 9, con geometría de prisma trigonal triapicado, soluble en DMSO, que cristaliza en una celda triclinica con grupo espacial $P\bar{1}$ y contiene dos parejas de enantiómeros. La presencia del ion Dy²⁺ se confirma por su espectro de UV-Vis, XPS y la comparación de las distancias de enlace obtenidas experimentalmente por difracción de rayos X de monocristal con las calculadas por DFT.

2 es un polvo policristalino, soluble en DMSO. Los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis, IR y XPS, coinciden con los reportados para compuestos que contienen disprosio en estado de oxidación 3+.

Introducción

Química de coordinación

Un compuesto de coordinación está formado por un ion o átomo metálico, que es un ácido de Lewis y recibe el nombre de átomo central, y un conjunto de iones o moléculas enlazados directamente a él, mediante un enlace de tipo covalente coordinado, denominados ligantes, que son bases de Lewis [1].

La rama de la química que se encarga de estudiar estos compuestos es la química de coordinación, y es importante debido a que este tipo de compuestos están presentes y tienen relevancia tanto en la vida diaria como en la industria. Ejemplos de estos son la clorofila, complejo de magnesio presente en plantas; la hemoglobina, complejo de hierro presente en la sangre; o el catalizador Ziegler-Natta, complejo de aluminio y titanio, empleado en reacciones de polimerización [2]. Es por ello que los complejos con metales de transición han sido ampliamente investigados por sus numerosas aplicaciones en diferentes campos como catálisis, electrónica y farmacología [3][4][5].

Generalidades del disprosio

El disprosio es un metal de transición con número atómico 66, masa atómica 162.50 g/mol y configuración $[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$. Pertenece al grupo de los lantánidos, grupo ubicado en el bloque f y conformado por catorce elementos. Tiene en su configuración electrónica orbitales $4f$ semillenos (Figura 1) que intervienen relativamente poco en los enlaces debido a que están protegidos efectivamente por los niveles externos $6s^2$ y $5p^6$, por lo que el Dy^{3+} es su estado de oxidación principal, característica que le da un comportamiento magnético y espectral diferente a los elementos del bloque d .

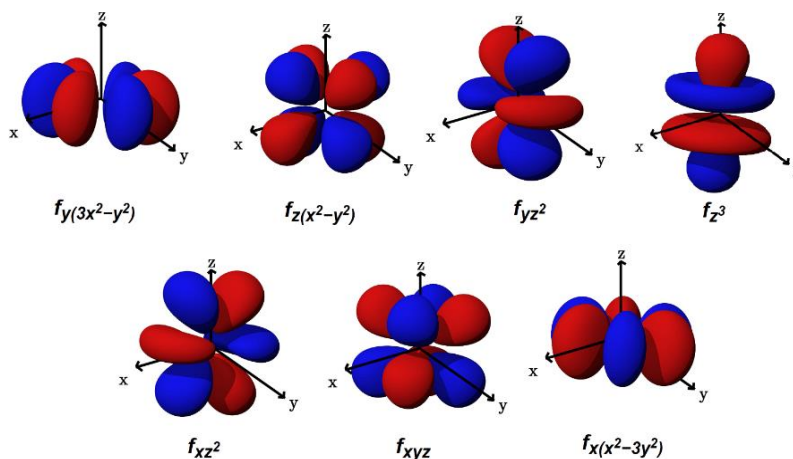


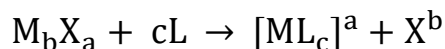
Figura 1. Representación geométrica de los orbitales f

Los compuestos de coordinación más estables con disprosio son los que contienen ligantes quelatos con átomos de oxígeno e índice de coordinación mayor a seis; mientras que los formados con ligantes que incluyen átomos de nitrógeno son hidrolizados con facilidad. Las geometrías más comunes son octaédrica (I.C.=6), prisma trigonal monoapicado (I.C.=7), antiprisma cuadrado (I.C.=8) y prisma trigonal triapicado (I.C.=9). [6].

Síntesis de compuestos de coordinación

La síntesis de compuestos de coordinación se puede realizar por diferentes metodologías, entre las que destacan la síntesis tradicional y la síntesis directa.

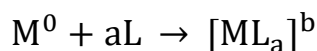
La síntesis tradicional es el método más usado y consiste en hacer reaccionar una sal del metal con un agente coordinante, en un disolvente, o mezcla de disolventes, en el que ambos sean solubles (Esquema 1) [2]. Sin embargo, los productos que se obtienen presentan impurezas debido al tipo de materia prima que se emplea.



Esquema 1. Reacción general de síntesis tradicional

Donde a es el valor del estado de oxidación del metal, b es el valor del estado de oxidación del anión de la sal y c es el coeficiente estequiométrico del ligante o ligantes.

Por otro lado, la síntesis directa requiere del metal en estado de oxidación cero para hacerlo reaccionar con las moléculas que esperamos que se coordinen, en un disolvente que favorezca su oxidación y en una atmósfera controlada con algún gas inerte (Esquema 2). Los complejos resultantes muestran altas purzas en comparación con los obtenidos por el método tradicional [7].



Esquema 2. Reacción general de síntesis directa

Donde a es el coeficiente estequiométrico del ligante o ligantes y b es el valor del estado de oxidación del metal.

Capítulo 1. Antecedentes

Dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo

El dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo o PCD (Figura 2) es parte del grupo de los halogenuros de ácido, uno de los más reactivos en química orgánica debido a la gran estabilidad tanto del ion haluro como del carboxilato, especies que se forman cuando estos compuestos experimentan reacciones de sustitución nucleofílica, por lo que no requiere catalizadores para este tipo de reacciones [8].

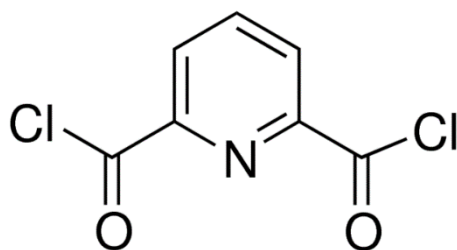


Figura 2. Estructura del PCD

Entre las aplicaciones del PCD se encuentra el trabajo de Al-Omar *et al.* quienes usaron este compuesto como materia prima para la síntesis de bases de Schiff (Figura 3), mediante una reacción de acoplamiento con *L*-alanina y éster metílico de 2-metil-alanina, obteniendo una familia de 16 compuestos que presentan propiedades antimicrobianas [9].

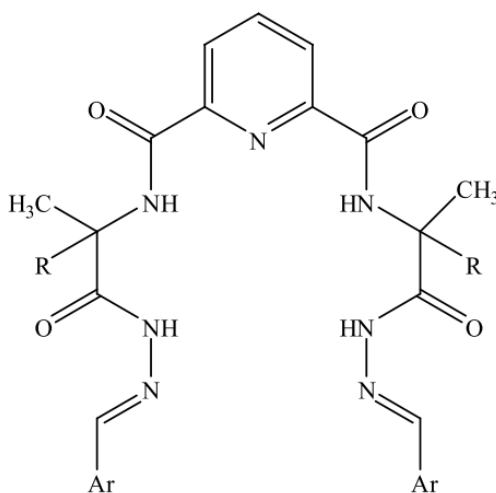


Figura 3. Estructura de bases de Schiff sintetizadas a partir de PCD

Por otro lado, Kolesnikov *et al.* emplearon PCD para sintetizar un macrociclo neutro capaz de retener iones perrenato y pertecnetato (Figura 4). Iones difíciles de atrapar pero que tienen gran importancia en la medicina nuclear tanto para diagnóstico como para tratamiento [10].

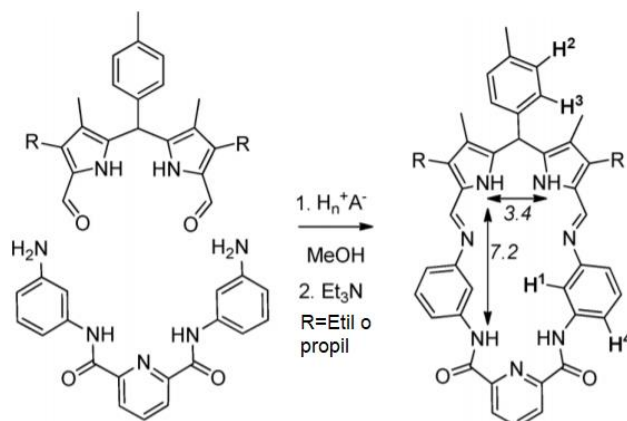


Figura 4. Macrociclos neutros receptores de iones perrenato y pertectetato

Además, Aghatabay *et al.*, partiendo de PCD, lograron sintetizar cuatro nuevos macrociclos de 24 miembros (Figura 5) con actividad antimicrobiana y con la capacidad de facilitar el transporte de iones metálicos a través de membranas no polares, descubrimiento con relevancia para el desarrollo de nuevas técnicas de separación [11].

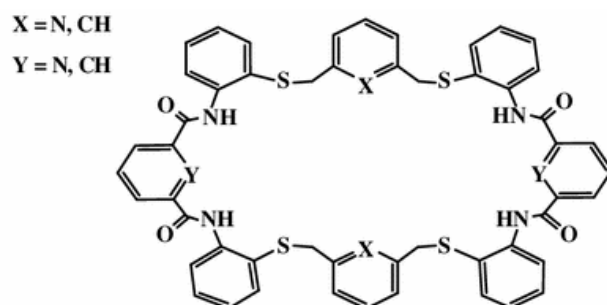


Figura 5. Estructura de macrociclos de 24 miembros sintetizados con PCD

En cuanto a la química de coordinación, Jain *et al.* usaron PCD para la síntesis de una serie de 12 ligantes tipo piridincarboxamida que posteriormente coordinaron con Cu^{2+} . Obteniendo el primer compuesto de coordinación metálico con un ligante dicarboxiamida, derivado de 2,6-diaminopiridina, caracterizado cristalográficamente (Figura 6) [12].

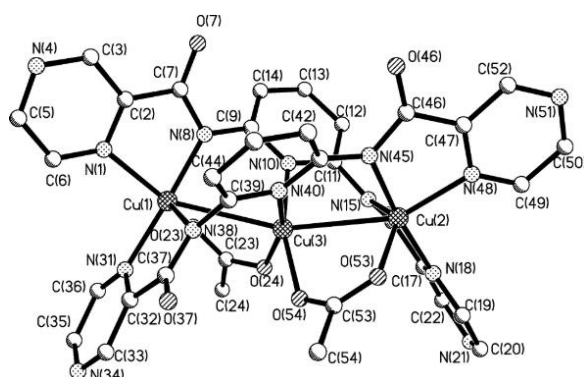


Figura 6. Estructura molecular del compuesto de Cu^{2+} con ligantes dicarboxiamida

En nuestro grupo de trabajo, Hernández-Anzaldo *et al.* reportaron la síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Fe(III)(Cl)(pdc)(H}_2\text{O)(DMSO)}]$ (Figura 7), haciendo reaccionar trazas de hierro con PCD en atmósfera inerte de N_2 , empleando DMSO como disolvente, en una reacción de síntesis directa; obteniendo un producto con actividad catalítica como enzima peroxidasa [13].

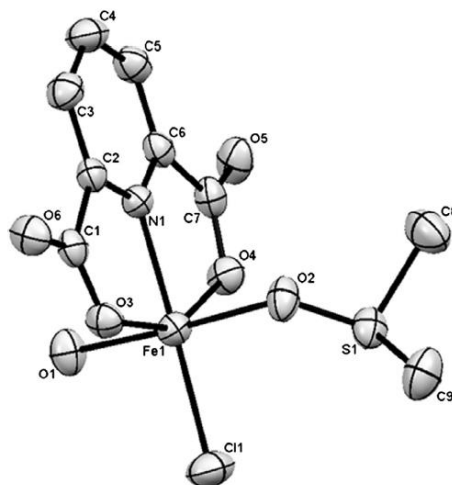


Figura 7. Estructura molecular del compuesto $[\text{Fe(III)(Cl)(pdc)(H}_2\text{O)(DMSO)}]$

Ácido piridin-2,6-dicarboxílico

El ácido piridin-2,6-dicarboxílico, también conocido como ácido dipicolínico o DPA (Figura 8), es un compuesto orgánico que resulta de la hidrólisis de los haluros de ácido presentes en el PCD. Se encuentra en la naturaleza, específicamente en las esporas de las bacterias, constituyendo cerca del 10% de su peso seco y formando un complejo con iones Ca^{2+} que les brinda la capacidad de resistir altas temperaturas [14].

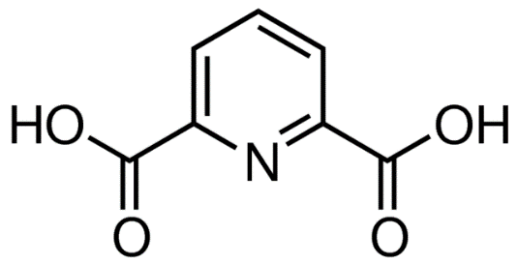


Figura 8. Estructura del DPA

Ejemplo de la aplicación que tiene esta molécula es el trabajo de Ke *et al.*, quienes descubrieron dos sales nuevas del DPA, etanolamina-DPA y dietanolamina-DPA, con la capacidad de reducir significativamente la viscosidad de disoluciones con alta concentración de anticuerpos monoclonales, proteínas que forman parte del sistema inmunitario cuya función es identificar y neutralizar cuerpos extraños como virus o bacterias [15].

Asimismo, Liang *et al.* emplearon DPA como marcador para desarrollar de manera exitosa un ensayo fluorométrico que permite detectar endosporas, de manera rápida y sencilla, en la fermentación de *Bacillus*, proceso aplicado en la fabricación de probióticos [16].

En lo referente a química de coordinación, Biswal *et al.* usaron DPA para sintetizar dos compuestos hexa-coordinados con V^{4+} (Figura 9), que muestran la capacidad de inhibir el crecimiento de células de hepatocarcinoma humano Hep3B [17]

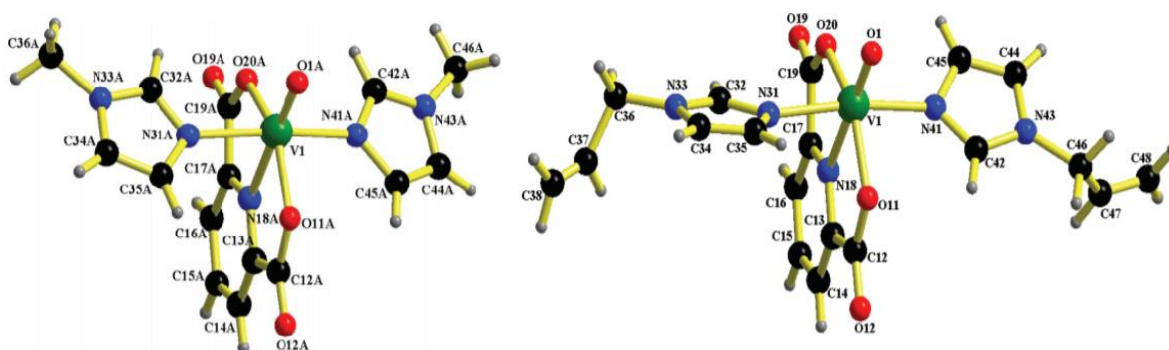
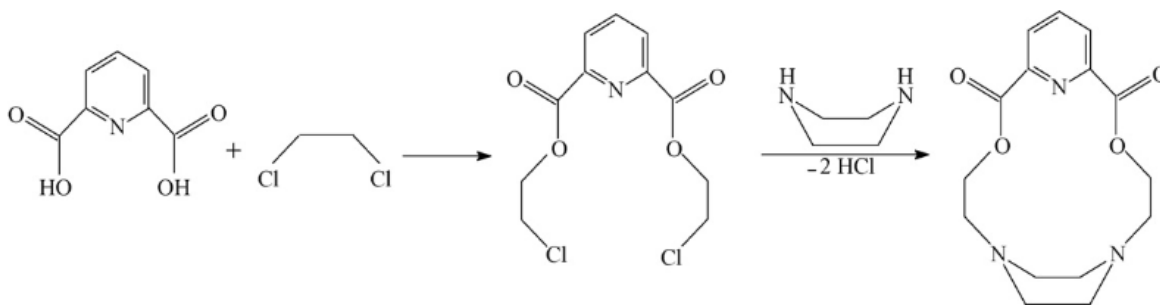


Figura 9. Estructura molecular de complejos de V^{4+} con actividad anticancerígena

Por su parte, Khan *et al.* sintetizaron un ligante tipo dicarboxilato haciendo reaccionar DPA con dicloroetano y piperazina (Esquema 3), para posteriormente coordinarlo con iones de la primera serie de transición, obteniendo cinco compuestos mononucleares penta-coordinados con actividad anti-microbiana mayor a la que presenta el DPA en su forma libre y con actividad enzimática tipo nucleasa [18].



Esquema 3. Síntesis de ligantes tipo dicarboxilato

De igual forma, Katada *et al.* emplearon DPA para sintetizar dos compuestos nona-coordinados con Ce^{4+} (Figura 10) que presentan la capacidad de catalizar la hidrólisis de los enlaces fosfodiéster altamente estables presentes en el ADN [19].

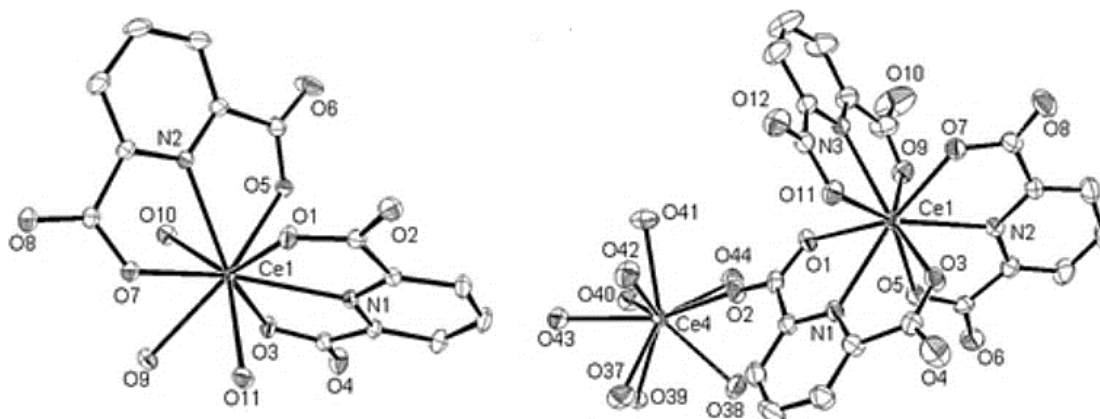


Figura 10. Estructura molecular de compuestos de coordinación de Ce^{4+} con DPA

Compuestos de coordinación con disprosio

El interés por trabajar con disprosio y sintetizar compuestos de coordinación con el mismo, surgió debido a que los lantánidos presentan un gran momento orbital angular y un fuerte acoplamiento espín-órbita, lo que conduce a que los iones de estos metales presenten individualmente una fuerte anisotropía bajo el efecto del campo ligante, lo que les brinda importantes propiedades magnéticas como lentos tiempos de relajación magnética que conducen a la aparición de ciclos de histéresis magnética semejantes a los que presentan los imanes clásicos [20].

Muestra de lo anterior son los compuestos octa-coordinados tipo “sándwich” con Dy^{3+} sintetizados por Lu *et al.*, $Dy_2[Pc(OC_5H_{11})_8]_2[Cor(FPh)_3]$ (Figura 11) y $Dy_2[Pc(OC_5H_{11})_8]_2[Cor(CPh)_3]$ (donde Pc=ftalocianina y Cor=corrole), que al ser analizados por susceptibilidad magnética en un campo de 1-660 Hz exhiben tiempos de relajación lentos indicando su naturaleza de SMM [21].

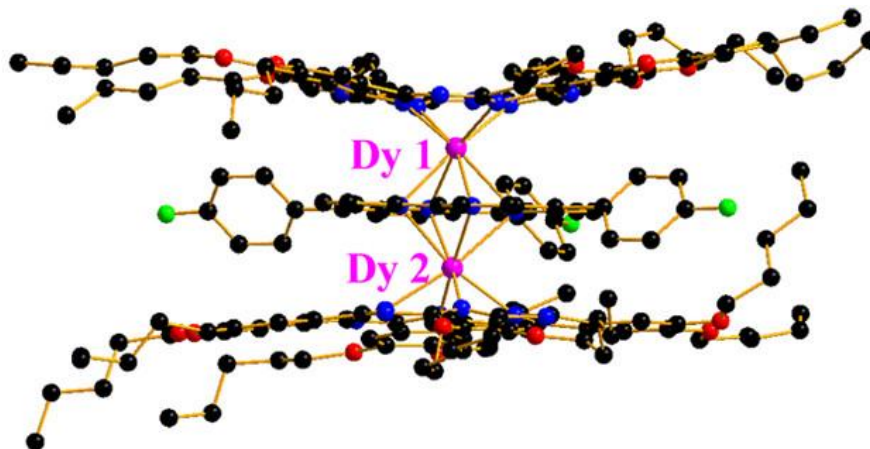


Figura 11. Estructura molecular de $Dy_2[Pc(OC_5H_{11})_8]_2[Cor(FPh)_3]$

Asimismo, Polyzou *et al.* sintetizaron cuatro monocristales de compuestos de coordinación con Dy^{3+} y Co^{3+} , con la finalidad de activar las propiedades de SMM del cobalto, de los cuales sólo uno se consiguió ópticamente puro $[\text{CoDy}(\text{mepao})_3(\text{NO}_3)_3]$ (donde mepaoH = metil-2-piridilcetoxima) (Figura 12), mientras que los otros tres están conformados por la mezcla enantiomérica. Sin embargo, casi todos los productos mostraron tiempos de relajación magnética demasiado rápidos a campo cero, tanto que no fue posible detectarlos a 1.8 K y 10,000 Hz; excepto en el caso del cristal ópticamente puro, el cual al aplicar un campo de corriente continua y minimizar el camino de relajación de túnel cuántico, sí presentó propiedades de SMM, indicando que la presencia de enantiómeros afecta directamente la anisotropía del sistema [22].

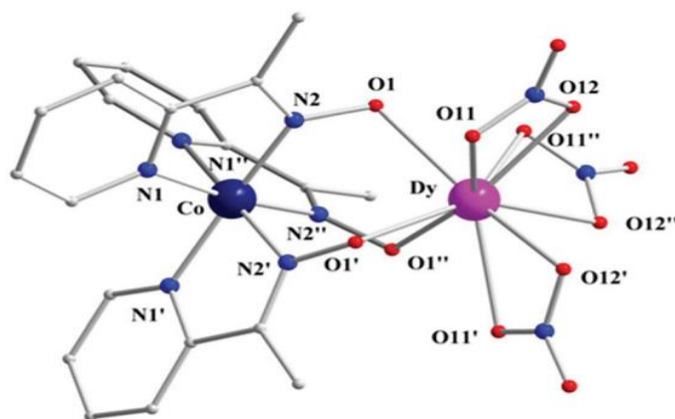


Figura 12. Estructura molecular de $[\text{CoDy}(\text{mepao})_3(\text{NO}_3)_3]$

No obstante, las características de SMM o SIM no son las únicas importantes que muestran los compuestos de coordinación con disprosio. Zou *et al.* sintetizaron dos compuestos mononucleares octa-coordinados con Dy^{3+} , BrMQ-Dy (Figura 13) y CIMQ-Dy (donde H-BrMQ = 5,7-dibromo-2-metil-8-quinolinol y H-CIMQ = 5,7-dicloro-2-metil-8-quinolinol), que, además de presentar comportamiento de SIM en un intervalo de 1-1,000 Hz, también tienen propiedades antitumorales, ya que interactúan selectivamente con células HeLa ocasionando su apoptosis. [23].

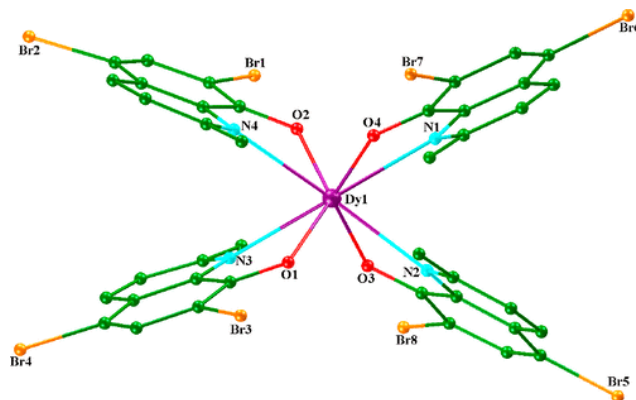


Figura 13. Estructura molecular de BrMQ-Dy

Hipótesis

Es posible sintetizar un compuesto de coordinación con potencial aplicación en electrónica y magnetismo a partir de disprosio y dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo, mediante los métodos de síntesis directa y tradicional.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar, purificar y caracterizar física y espectroscópicamente compuestos de coordinación con disprosio y dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo.

Objetivos específicos

- Establecer condiciones para sintetizar compuestos de coordinación con disprosio y dicloruro de 2,6-piridindicarbonilo por los métodos de síntesis directa y tradicional.
- Establecer las condiciones reproducibles para cada reacción.
- Purificar los compuestos obtenidos.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por temperatura de fusión, solubilidad, espectroscopía UV-Vis e IR y difracción de rayos X, en caso de obtener un monocristal adecuado.
- Realizar cálculos computacionales empleando DFT para predecir distancias de enlace y compararlas con las obtenidas por difracción de rayos X de monocristal.

Justificación

El enfoque actual de la química de coordinación está dirigido hacia la síntesis de compuestos que puedan tener aplicación biológica y/o electrónica. Así, en la literatura, se pueden encontrar diversos artículos sobre compuestos de coordinación con disprosio que muestran una o ambas características de interés, ya sea como SMM, SIM o potenciales agentes anticancerígenos. Con base en lo anterior se propuso el trabajo de tesis aquí presentado, lográndose cumplir los objetivos planteados y dando las bases para futuros análisis sobre la aplicación de los productos obtenidos.

Capítulo 2. Fundamentos de las técnicas de análisis

Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis es una técnica de análisis cuantitativa basada en la medición de la interacción que tiene la materia con la radiación electromagnética en el intervalo UV-Visible (190 – 800 nm). En los casos que se requiera, hay equipos que pueden llegar a abarcar parte de la región del infrarrojo cercano.

Al hacer incidir sobre la materia un haz de radiación que cae en el intervalo UV-Vis, ésta absorberá parte de la energía y dejará pasar otra, dando origen a un espectro de absorción. Dicho espectro es un gráfico donde el eje de la variable independiente corresponde a la longitud de onda (λ) dada en nm, y el de la variable dependiente a la intensidad de la absorción (A), dada en u.a o en unidades del coeficiente de absortividad molar (ϵ) $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La energía absorbida produce transiciones electrónicas cuantizadas, desde un estado electrónico basal hasta un estado electrónico excitado, y justo es igual a la diferencia energética entre ambos estados [25].

La forma espacial como se mueven los electrones cerca del núcleo está descrita por una función que corresponde a la mecánica cuántica, denominada función de onda, y el orbital atómico se define como el espacio que genera el electrón moviéndose en las vecindades del núcleo. Un orbital molecular se origina a partir de la combinación lineal de los orbitales atómicos de los átomos que formarán los enlaces, es decir, la suma y resta de las funciones de onda de esos orbitales atómicos. Si las funciones de onda se suman, se genera un orbital de enlace; si las funciones de onda se restan, se produce un orbital de antienlace que se diferencia del primero por tener una mayor energía y se marca con un asterisco (*). Los OM que se formen se denominarán σ o π dependiendo de su simetría. Los OM σ y σ^* tienen un eje internuclear de simetría cilíndrica, mientras que los π y π^* tienen un eje internuclear de antisimetría. Por otro lado, algunos átomos presentan electrones no enlazantes ubicados en orbitales denominados n , que son pares de electrones de valencia que no forman enlaces [26].

La diferencia energética entre los OM de enlace y antienlace está dada por la Ec. 1:

$$\Delta E = h \frac{1}{\lambda} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde h es la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) y λ es la longitud de onda absorbida que origina la transición. Por lo tanto, mientras más grande sea esta diferencia menor será la longitud de onda de la energía que será absorbida; es decir, el valor de la longitud de onda es inversamente proporcional a la energía requerida para que ocurra una transición electrónica.

En la Figura 15 se muestran los posibles OM presentes en las moléculas, indicando las barreras energéticas que hay entre ellos y señalando las posibles transiciones que se pueden originar dependiendo de la ubicación de los orbitales LUMO y HOMO.

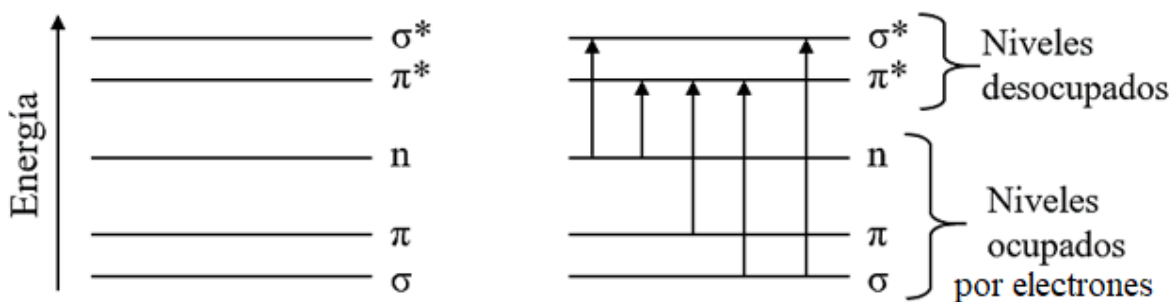


Figura 15. Transiciones probables en los diferentes niveles de energía electrónicos

La probabilidad de que ocurra o no una transición está restringida por un conjunto de criterios denominados reglas de selección, en el caso de la espectroscopía UV-Vis estas son:

- Regla de multiplicidad de espín ($S=2s+1$, donde s es el espín total y S es la multiplicidad): no se puede modificar el número de electrones desapareados en una transición electrónica. Por ejemplo, no se puede pasar de un estado con electrones apareados ($\uparrow\downarrow$) con $s=0$ y multiplicidad uno o singulete, a un estado con electrones desapareados ($\uparrow\uparrow$) con $s=1$ y multiplicidad tres o triplete.
- Regla de Laporte o de simetría pura: no puede haber transiciones entre orbitales con la misma simetría. Es decir, están permitidas las transiciones de $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$, pero no de $g \rightarrow g$ ni de $u \rightarrow u$, donde g y u hacen referencia a los términos en alemán *gerade* (par) y *ungerade* (impar), refiriéndose a un centro de inversión en la estructura molecular.

Si las transiciones incumplen alguna de estas reglas, se dice que están “prohibidas”, pero en realidad esto no quiere decir que no se pueden llevar a cabo si no que la probabilidad de la transición es muy pequeña y por ello la intensidad de su absorción será muy baja, teniendo valores de ϵ alrededor de 0 a $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. [27].

En el grupo de los lantánidos, casi todos los iones muestran estados de oxidación $3+$ y presentan absorción en la región visible, por lo que son coloreados. En la Tabla 1 se muestran las bandas de absorción más importantes para los iones Ln^{3+} junto con su color característico. El hecho de que iones con el mismo estado espectroscópico basal presenten colores similares es inesperado, ya que los espectros de absorción dependen más de los estados energéticos que del estado basal, lo que se observa al comparar las principales bandas de absorción.

Tabla 1. Color y bandas de absorción de los iones Ln^{3+} [28]

Ion	Electrones desapareados	Principales bandas de absorción (nm)	Color	Principales bandas de absorción (nm)	Electrones desapareados	Ion
La ³⁺	0 (4f ⁰)	Ninguna	Incoloro	Ninguno	0 (4f ¹⁴)	Lu ³⁺
Ce ³⁺	1 (4f ¹)	210, 222, 238, 252	Incoloro	975	1 (4f ¹³)	Yb ³⁺
Pr ³⁺	2 (4f ²)	444, 469, 482, 588	Verde	360, 682, 780	2 (4f ¹²)	Tm ³⁺
Nd ³⁺	3 (4f ³)	354, 521, 574, 739, 742, 797, 803, 868	Rojizo	364, 379, 487, 522, 652	3 (4f ¹¹)	Er ³⁺
Pm ³⁺	4 (4f ⁴)	548, 568, 702, 735	Rosa; amarillo	287, 361, 416, 450, 537, 641	4 (4f ¹⁰)	Ho ³⁺
Sm ³⁺	5 (4f ⁵)	362, 374, 402	Amarillo	350, 365, 910	5 (4f ⁹)	Dy ³⁺
Eu ³⁺	6 (4f ⁶)	375, 394	Incoloro	284, 350, 367, 487	6 (4f ⁸)	Tb ³⁺
Gd ³⁺	7 (4f ⁷)	272, 273, 275	Incoloro	272, 273, 275	7 (4f ⁷)	Gd ³⁺

A diferencia de las bandas de absorción anchas y difusas de los iones del grupo *d* las bandas de transiciones *f* de los iones Ln³⁺ se caracterizan por ser pronunciadas y definidas, casi como líneas, incluso en disolución y a temperatura ambiente. No obstante, su intensidad es más pequeña debido a que los orbitales *s*, *p* y *d* protegen a los orbitales *f* de las interacciones de campo cristalino, evitando un desdoblamiento efectivo [28].

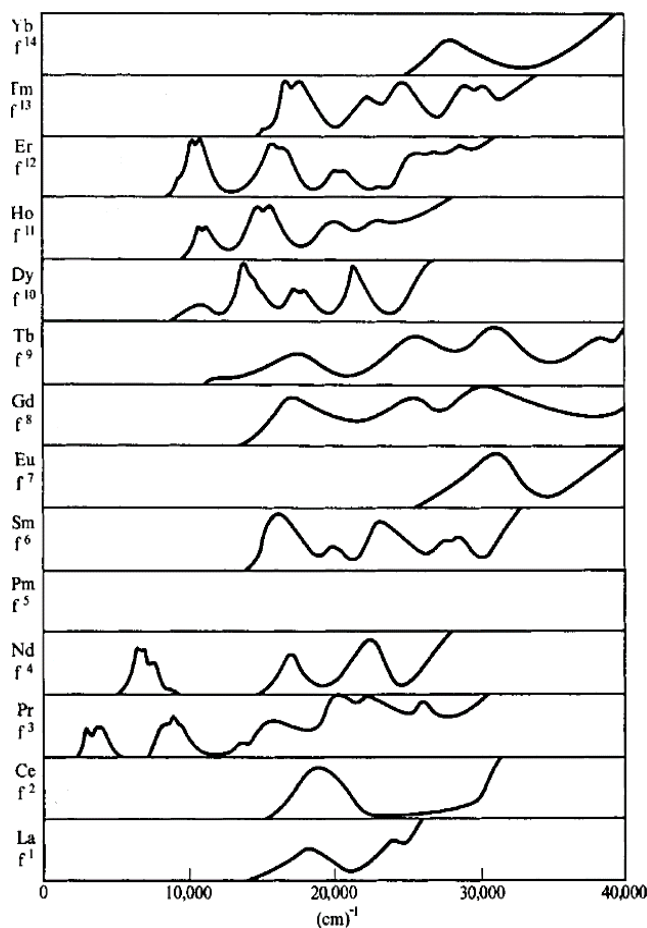


Figura 16. Espectros de absorción de los iones Ln²⁺ [28]

La protección efectiva de los orbitales $4f$ origina que los espectros de absorción de los compuestos de coordinación con iones Ln^{3+} sólo presenten pequeñas diferencias comparados con los de los iones libres en disolución acuosa, relacionadas con fuerza y simetría de los campos ligantes presentes. Dependiendo del ligante y su capacidad para coordinarse, algunas bandas pueden desplazarse a mayor λ , hacerse más finas o se puede alterar su intensidad de absorción [28].

Aunque hay mucha similitud entre los espectros de absorción de los iones Ln^{3+} y Ln^{2+} , también hay una diferencia significativa ya que en los últimos se observan transiciones $4f \rightarrow 5d$ en la zona visible del espectro (Figura 16), que caracterizan por ser más anchas e intensas que las correspondientes a las de transiciones $f \rightarrow f$ [28].

Espectroscopía IR

La espectroscopía IR es una técnica de análisis cualitativa que mide la cantidad de radiación electromagnética de la región infrarroja ($400 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$) que es absorbida por los enlaces presentes en una molécula para pasar de un estado vibracional basal a un estado vibracional excitado. El resultado es un gráfico del porcentaje transmitancia (%T), radiación que no fue absorbida, en función del número de onda ($\bar{\nu}$), frecuencia de vibración de los enlaces [25].

Para que los enlaces puedan presentar señal en esta espectroscopía se necesitan dos cosas. La primera es que presenten momento dipolar eléctrico y que la radiación infrarroja incidente coincida con las frecuencias naturales de las vibraciones que dan origen a los modos normales de vibración (Figura 17), dadas por la Ec. 2:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde c es la velocidad de la luz ($2.99 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), k es una constante de fuerza que depende del tipo de enlace y μ es la masa reducida del sistema definida como:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde m_1 y m_2 corresponden a las masas de los átomos involucrados en el enlace.

Además, como se trata de una espectroscopía de absorción, sólo pueden ocurrir transiciones para las que se cumpla $\Delta v = +1$, es decir, que pasen de un estado vibracional v_0 a v_1 [27].

Debido a que la posición de cada átomo en una molécula se puede describir por coordenadas cartesianas y su movimiento general por el desplazamiento de estas tres coordenadas, las moléculas tienen $3N$ grados de libertad, donde N es el número de átomos que la forman. En

moléculas no lineales, tres de esos grados de libertad definen los movimientos de rotación y tres los de traslación, por lo tanto, los $3N-6$ restantes corresponden a los modos normales de vibración. En el caso de moléculas lineales sólo se requieren dos grados de libertad para definir sus movimientos de rotación, de tal forma que sus modos normales de vibración quedan definidos por $3N-5$ [29].

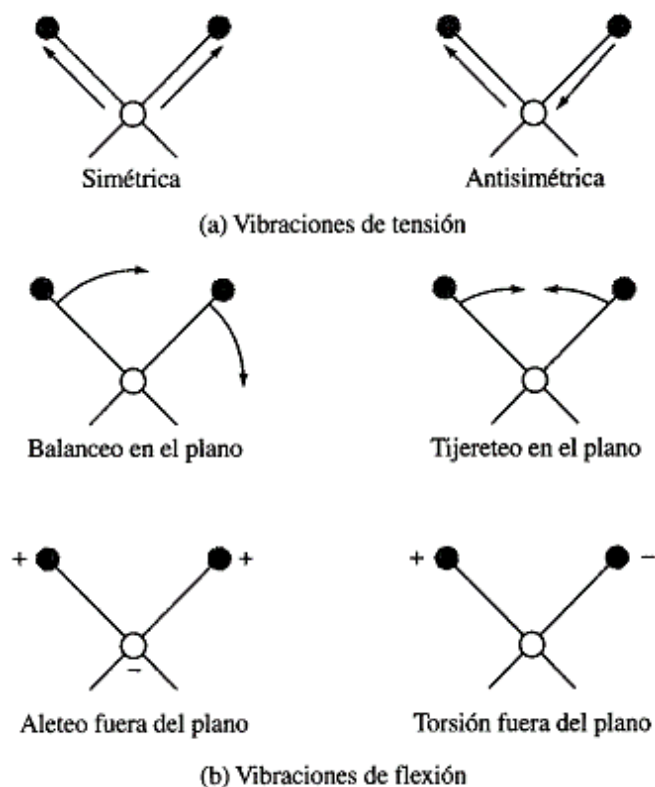


Figura 17. Modos normales de vibración

Como el momento dipolar de los enlaces está afectado por el ambiente que los rodea, cada enlace tendrá su propio modo normal de vibración y cada molécula tendrá sus propias frecuencias vibracionales que la distinguirán de otras, por lo que obtener un espectro de IR de una molécula se asemeja a adquirir su huella dactilar [27].

Generalmente las bandas vibracionales de enlaces de coordinación M-O y M-N (M=metal) aparecen en la zona de baja energía (600 a 400 cm^{-1}), debido a la gran masa del metal y al tipo de enlace covalente coordinado, por lo que la aparición de una señal en esa sección del espectro, junto con el cambio en la posición de las bandas características del ligante, es un fuerte indicativo de que ocurrió la coordinación [30].

Difracción rayos X de monocristal

La difracción de rayos X de monocristal se basa en el fenómeno de difracción, que es el resultado de la distorsión que experimenta una onda cuando se interpone en su camino un obstáculo o rendija. Dado que el tamaño del obstáculo debe coincidir con el de la longitud de onda, en el caso de este análisis se requieren ondas que sean del orden de angstroms, ya que de ese orden son las distancias de enlace entre los átomos que forman un monocristal.

Al analizar un monocristal por esta técnica, se obtiene un patrón de difracción resultado de la dispersión de los rayos X por los electrones de los átomos presentes en la muestra y, a partir de este, se puede deducir el ordenamiento de los elementos dentro de la red cristalina; es por eso que es una de las técnicas más importantes y poderosas que se tienen para determinar la estructura de los compuestos, además de ser atractiva porque no es destructiva y la muestra no requiere de algún tratamiento previo a su análisis [29].

Para poder obtenerse un patrón de difracción se debe generar una interferencia constructiva; esto es, se debe cumplir la ecuación de la Ley de Bragg (Ec.4), que es la expresión matemática que describe la interacción de los rayos X con la red cristalina:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 4}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda, d es la distancia perpendicular entre los planos de la red y θ es el ángulo de incidencia y reflexión [31].



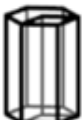




Una red cristalina está conformada por unidades denominadas celdas unitarias, cada celda unitaria está definida por seis parámetros. Los parámetros que indican la distancia de cada arista de la celda se denominan por las letras a , b y c ; mientras que los correspondientes a los ángulos se definen por las letras griegas α , formado entre b y c ; β , formado entre a y c ; y γ , formado entre a y b . Las combinaciones de estos parámetros dan origen a los siete sistemas cristalinos (Tabla 2). Las distribuciones posibles de los átomos dentro de cada sistema cristalino (simple (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en la base (C)) producen las 14 redes de Bravais y la combinación de éstas con los 32 grupos puntuales produce los 230 grupos espaciales que describen a las moléculas dentro de la estructura cristalina; sin embargo, el 85% de los cristales reportados caen dentro de los grupos $P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_12_1I_1$, $Pbca$ y $Pnma$ [29].

Entre los parámetros que se obtienen de esta técnica se encuentra el factor de refinamiento, que ayuda a determinar la precisión de la estructura cristalográfica obtenida y está definido por la Ec. 5 :

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum F_0} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde F_o son los factores de estructura observados, derivados de las intensidades de reflexión medidas, y F_c son los factores de estructura calculados para el modelo refinado. Por lo tanto, a menor valor de R, mejor será la estructura propuesta [29].

Tabla 2. Parámetros de los siete sistemas cristalinos

Cúbico	Tetragonal	Hexagonal	Trigonal	Rómbico	Monoclínico	Triclínico
$a = b = c$	$a = b \neq c$		$a = b = c$	$a \neq b \neq c$		
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
						

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

XPS es una técnica de análisis de superficie que puede llegar a alcanzar hasta 1,000 nm de profundidad basada en el efecto fotoeléctrico y que se emplea para conocer la composición química de la muestra [32].

El análisis se realiza al alto vacío irradiando la muestra con rayos X monoenergéticos suaves, con energía menor a 5 keV, que interactúan con los átomos de la superficie de la muestra ocasionando que estos emitan fotoelectrones cuya energía cinética (E_K) estará dada por la Ec.6 (Figura 18) [33].

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_S \quad \text{Ec. 6}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón que incide sobre la muestra, E_B es la energía de enlace del orbital atómico del que proviene el electrón y Φ_S es la función trabajo del espectrofotómetro, definida como la mínima energía requerida para llevar un electrón del nivel de Fermi al nivel vacío.

Una vez que los electrones salen de la muestra, su energía cinética se registra en un detector y se obtiene un gráfico del número de fotoelectrones detectados contra su energía de enlace [33].

Sin embargo, aunque los rayos X que se hacen incidir pueden alcanzar profundidades de hasta 1,000 nm, sólo los fotoelectrones que se emiten en una profundidad de decenas de nm logran dejar la superficie de la muestra sin pérdida en su energía cinética, produciendo los picos del espectro; mientras que los fotoelectrones que sufren pérdida de energía, pero aun así logran llegar al detector, formarán la señal de fondo o background [32].

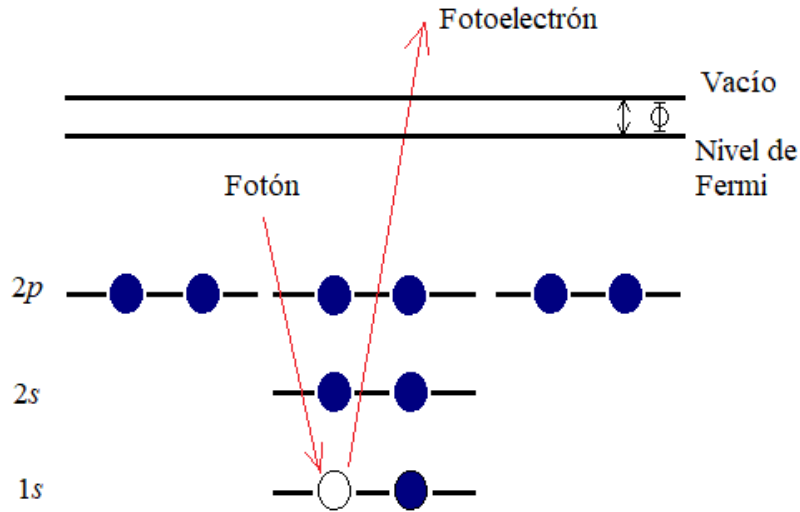


Figura 18. Proceso de fotoemisión en XPS para un átomo modelo

Como cada elemento tiene un espectro de XPS único, definido por sus energías de enlace, cuando se analiza una muestra compleja el espectro obtenido es la suma de los picos de cada constituyente. De esta forma, XPS se puede utilizar para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra, y mediante las variaciones de las energías de enlace elementales se puede conocer el estado químico de estos [33].

En XPS los electrones que salen de la muestra son descritos con base en sus números cuánticos y los picos de los espectros son etiquetados de acuerdo con el sistema nl_j ; donde n es el número cuántico principal que corresponde al nivel energético del orbital, l es el número cuántico del momento angular orbital que describe la forma geométrica del orbital y toma valores desde 0 hasta $n-1$, pero usualmente se representa como una letra (Tabla 3), y j corresponde a la suma vectorial de l con el momento angular de espín (s) ($j = |l+s|$) denominada acoplamiento espín-orbita (Figura 19) [34].

Tabla 3. Notación usual del número cuántico del momento angular orbital

Valor de l	Notación usual
0	s
1	p
2	d
3	f

En XPS, los picos de los electrones con l mayor a cero usualmente se dividen en dos a causa del acoplamiento espín-orbita. Los valores de j para cada orbital junto con su relación de división o relación de intensidades están dados en la Tabla 4. La separación de los picos depende de la fuerza del acoplamiento espín-orbita y para un átomo dado disminuye tanto con el aumento n como con el aumento l [34].

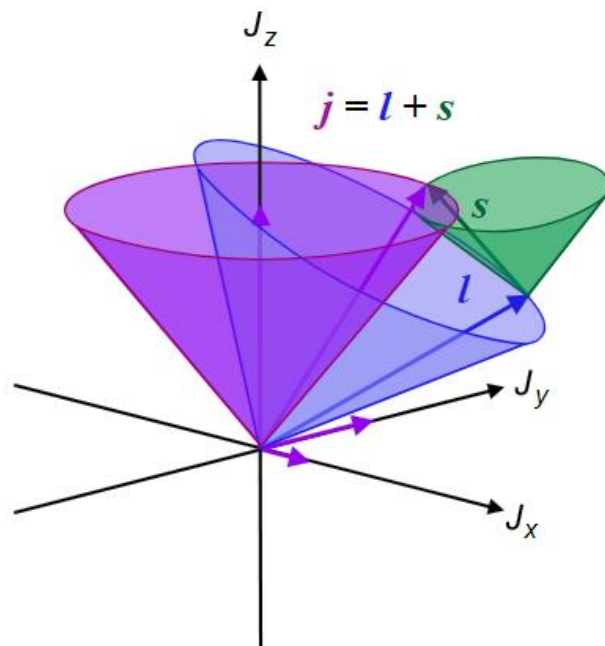


Figura 19. Acoplamiento espín-orbita

Tabla 4. Valores de j para los orbitales p , d y f , junto con su relación de división

Orbital	Valores de j	Relación de división
p	$1/2, 3/2$	1:2
d	$3/2, 5/2$	2:3
f	$5/2, 7/2$	3:4

En la Tabla 3 se muestran las energías de enlaces de diferentes líneas espectrales del Dy^0 y del óxido de disprosio(III) [35][36][37].

Tabla 5. Valores de las energías de enlace de Dy^0 y Dy^{3+}

Fórmula	Línea Espectral	Energía de enlace (eV)
Dy_2O_3	$3d_{5/2}$	1297.60
Dy_2O_3	$3d_{5/2}$	1298.90
Dy^0	$4d$	152.32
Dy_2O_3	$4d_{5/2}$	166.40
Dy_2O_3	$4p_{3/2}$	305.30
Dy_2O_3	$4p_{3/2}$	298.00
Dy_2O_3	$5p_{3/2}$	25.40
Dy^0	$5p_{3/2}$	23.10
Dy_2O_3	$5p_{1/2}$	30.70
Dy^0	$5p_{1/2}$	29.50
Dy_2O_3	$5s$	42.10

Teoría de Funcionales de la Densidad

Los métodos computacionales basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad, DFT por sus siglas en inglés, son una de las herramientas más poderosas para el estudio teórico de diversos compuestos debido a que permiten predecir un gran número de propiedades, como son: energías de enlace, estructuras moleculares, superficies de energía potencial, momentos dipolares, polarizabilidad, potenciales de ionización, afinidad electrónica, espectros e intensidades de UV-Vis, espectros de rayos-X, frecuencias de vibración junto con espectros de IR, entre otras [38].

DFT se basa en el Teorema de Hohenber y Kohn, que establece que es posible calcular todas las propiedades de un sistema sólo conociendo su densidad electrónica, a partir de un sistema ficticio con electrones que no interactúan, para lo que divide el funcional de la densidad en componentes específicos, como se muestra en la Ec. 7:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Ec. 7}$$

Donde T_{ni} es la energía cinética de los electrones sin interacción, V_{ne} es la interacción núcleo-electrón, V_{ee} es la repulsión clásica electrón-electrón, ΔT es la corrección de la energía cinética debida a las interacciones naturales de los electrones y ΔV_{ee} son todas las correcciones no clásicas de la energía de repulsión electrón-electrón. Para simplificar la Ecuación 7, los términos ΔT y ΔV_{ee} se pueden englobar en un término conocido como energía de correlación-intercambio [39].

La energía de correlación-intercambio describe la zona dentro de un orbital con baja probabilidad de encontrar al electrón. Esta zona de probabilidad es ocasionada por la formación de los huecos de Coulomb y de Fermi. Un hueco de Coulomb se forma por mera repulsión electrostática. Los electrones no pueden rebasar cierta distancia r entre ellos debido a que presentan todos carga negativa. Por otro lado, un hueco de Fermi se forma a causa del principio de exclusión de Pauli que establece que no puede haber dos electrones con el mismo valor de espín en un orbital [39]. Debido a que no ha sido posible describir con exactitud este término, cada funcional propone aproximaciones hacia él, casi siempre incluyendo términos empíricos.

Los funcionales de la energía de correlación-intercambio han sido tema importante de estudio a lo largo de los años y se han clasificado en tres generaciones:

- Aproximaciones de densidad local (LDA): involucran el funcional de intercambio de Dirac.
- Aproximaciones de gradiente generalizado (GGA): hacen uso de la densidad y sus gradientes.
- Funcionales más allá de aproximaciones de gradiente generalizado: incluyen a los funcionales híbridos, nombre que reciben porque contienen una parte de intercambio DFT y una parte de intercambio tipo Hartree-Fock.

Entre la gran variedad de funcionales GGA se encuentra el funcional PBE, por las iniciales de Perdew-Burke-Ernzerhof, que no contiene parámetros empíricos, puede satisfacer muchas condiciones físicas, con el problema de usar expresiones complicadas con muchas constantes fundamentales (parámetros fijos) y es el funcional GGA más simple y utilizado [38].

B3LYP es el funcional híbrido más popular y está descrito como:

$$E_{xc} = a_0 E_{x(HF)} + a_1 E_{x(LSD)} + a_2 E_{x(GGA)} + a_3 E_C \quad \text{Ec. 8}$$

Donde a_0 , a_2 y a_3 son coeficientes que se obtienen a partir de un ajuste a datos experimentales termodinámicos, a_1 es igual a $1-a_0$, $E_{x(HF)}$ es la energía de intercambio calculada por el método de Hartree-Fock, $E_{x(LSD)}$ es la energía de intercambio local tomada como intercambio de Dirac, $E_{x(GGA)}$ son las correcciones de gradiente para la energía de intercambio, llamadas Be88, y E_C es la correlación gradiente corregida, llamada también funcional LYP, por las iniciales de Lee-Yang-Parr [38].

El funcional B3LYP ha dado buenos resultados en el cálculo de propiedades de compuestos de coordinación como pKa, mecanismos de intercambio, espectros de UV-Vis, parámetros termodinámicos, optimizaciones de geometría, entre otras [40]–[43].

Capítulo 3. Metodología

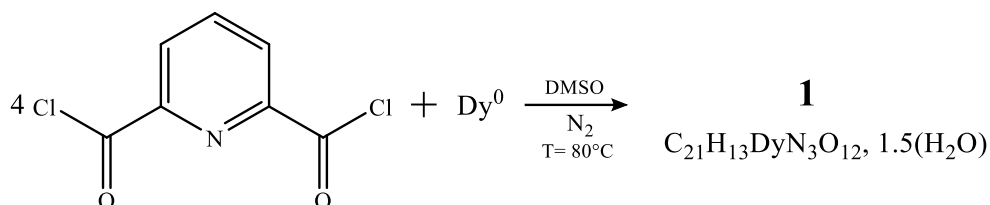
Equipos y reactivos

Los reactivos empleados fueron adquiridos con el proveedor Sigma-Aldrich, usados sin previa purificación y pesados en una balanza analítica marca Ohaus, modelo AP250E. Los disolventes utilizados en el laboratorio son grado ACS y se emplean sin previa filtración o purificación. Las reacciones y las mediciones fueron reproducibles al menos en tres ocasiones. Las temperaturas de fusión se determinaron con ayuda de cubreobjetos de vidrio redondos en un equipo marca SEV, modelo PF-300. Los espectros UV-Vis se midieron en la región de 200 – 1100 nm, con celdas de cuarzo de 1 cm en un equipo marca Hach, modelo DR 5000. Los espectros IR se midieron en la región de 4000 – 400 cm^{-1} , con pastillas de KBr en un equipo marca Digilab, modelo Excalibur FTS 3000. Los datos cristalográficos se obtuvieron del equipo de difracción de rayos X del IFUAP marca STOE, modelo Stadivari, con micro-fuente de rayos X marca AXO y ánodo de plata. Los espectros de XPS se obtuvieron con un equipo marca Surface Science, modelo SSX-100, con presión $\sim 2 \times 10^{-9}$ Torr, en un intervalo de 0-175 eV, usando rayos X monocromáticos de la línea $K\alpha$ de Al (1486.6 eV) con tamaño de haz de 1 mm. Los fotoelectrones fueron detectados a un ángulo de emisión de 55° . Un analizador hemisférico determinó la energía cinética de los electrones, usando energía de 150V para ampliar/evaluar las mediciones. Las muestras se analizaron en un intervalo de 0 – 175 eV. Los cálculos cuantitativos se realizaron con el software CasaXPS. Los cálculos computacionales se realizaron empleando la teoría de funcionales de la densidad en el programa Gaussian 09 versión D.01 implementado en la supercomputadora del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México en la BUAP. Inicialmente se utilizó el funcional de gradiente generalizado PBE [44] y la base 6-311g añadiendo funciones polarizadas y difusas en todos los átomos H,C,O y N mientras que para Dy se utilizó la base con potenciales efectivos de core Stuttgart RSC 1997 ECP [45]. Las estructuras fueron identificadas como mínimos de acuerdo con cálculos de frecuencias y, en una segunda etapa, se relajaron con el funcional B3LYP para contrastar los parámetros geométricos de ambos cálculos.

Procedimiento experimental para la síntesis de 1

El compuesto **1**, $[\text{Dy}(\text{II})(\text{dpa})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, se obtuvo por el método de síntesis directa [7]. En un matraz de bola de 10 mL se colocaron 2 mmol de PCD (0.4080 g), 0.5 mmol de Dy^0 (0.0812 g) y 5 mL de DMSO, como disolvente. El sistema se mantuvo a reflujo con temperatura de 80°C , bajo atmósfera de N_2 y agitación constante durante 5 horas, pasando de color amarillo cristalino a café opaco (Esquema 4). Terminado el tiempo de reacción no se formó ningún precipitado, por lo que se tomaron alícuotas de 1 mL que se pusieron en viales cubiertos con Parafilm perforado para que se evaporara el disolvente; estos viales se

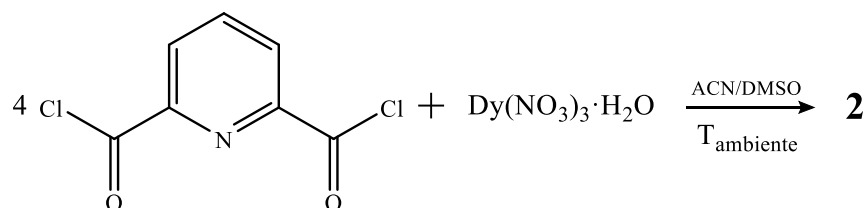
mantuvieron a temperatura ambiente y sin perturbaciones durante 3 meses, pasado este lapso se obtuvieron dos tipos de monocristales color anaranjado, identificados como DPA·2H₂O y el compuesto de coordinación **1**, respectivamente. Ambos se caracterizaron por solubilidad, temperatura de fusión, espectroscopía UV-Vis e IR y difracción de rayos X de monocristal; además, **1** también se analizó por XPS para confirmar el estado de oxidación del metal.



Esquema 4. Condiciones de reacción para la síntesis de **1**

Procedimiento experimental para la síntesis de **2**

El compuesto **2** se obtuvo por el método de síntesis tradicional [2]. En un matraz de bola de 10 mL se colocaron 2 mmol de PCD (0.4080 g), 0.5 mmol de Dy(NO₃)₃·H₂O (0.1742 g) y como disolvente se usaron 5 mL de una mezcla 1:1 ACN/DMSO. El sistema se mantuvo cerrado, a temperatura ambiente y con agitación constante durante 4 días (Esquema 5); pasando de color naranja cristalino a amarillo cristalino. Al final del tiempo de reacción, no hubo formación de algún precipitado, por lo que la mezcla se trasvasó a una caja Petri de vidrio cubierta con Parafilm perforado para que se evaporaran los disolventes. Pasados 10 días se obtuvieron cristales maclados de color ligeramente verde **2**, junto con una disolución verde cristalina que se volvió a dejar en reposo y después de tres días se obtuvieron monocristales incoloros identificados como DPA·2H₂O. Ambos cristales se caracterizaron por solubilidad, temperatura de fusión y espectroscopía UV-Vis e IR. Además, la estructura de DPA·2H₂O se determinó por difracción de rayos X de monocristal, mientras que **2** se analizó por XPS para confirmar la presencia y estado de oxidación del metal.

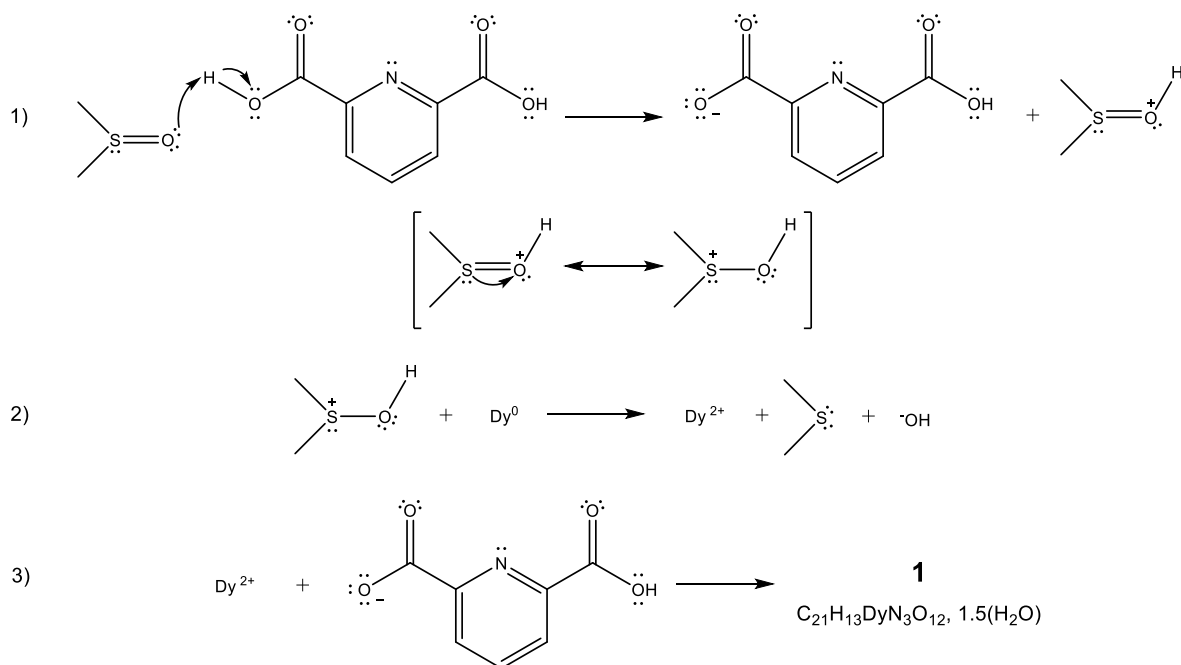


Esquema 5. Condiciones de reacción para la síntesis de **2**

Capítulo 4. Resultados y su discusión

Mecanismo de reacción de síntesis de 1

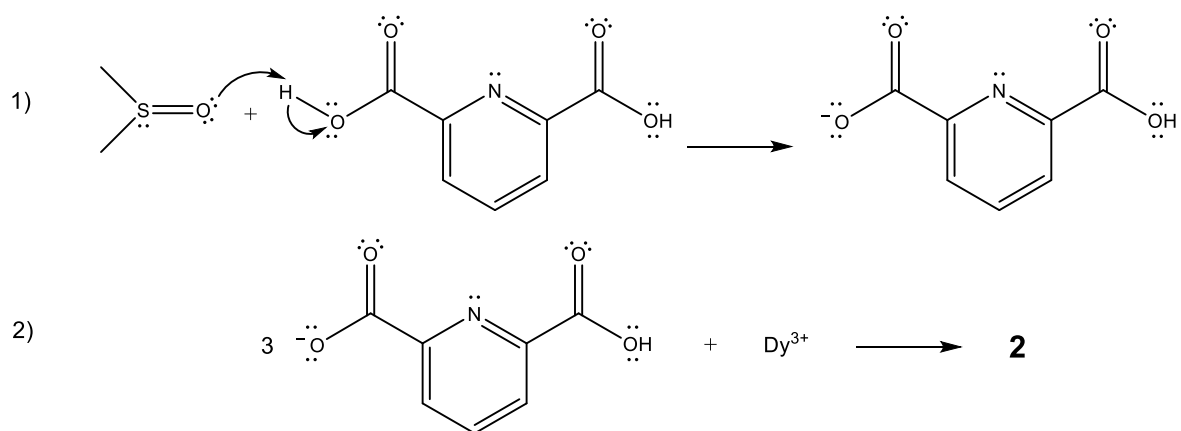
El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de **1** involucra tres etapas (Esquema 6). En la primera, ocurre una reacción ácido-base entre el DPA (pK_{a1} 2.16)[46] y el DMSO (pK_a 35.1) [47], dando como resultado la especie protonada H-DMSO, que tiene dos estructuras de resonancia. Posteriormente, la estructura resonante de H-DMSO con carga positiva en el azufre interacciona con el Dy^0 presente en la mezcla mediante una reacción rédox, originando la especie Dy^{2+} . Finalmente, el ion Dy^{2+} reacciona con las moléculas de DPA desprotonadas, formando enlaces covalentes coordinados con los átomos de N presentes en el anillo piridínico y con los átomos de O del grupo hidroxilo del ácido.



Esquema 6. Mecanismo de reacción de síntesis de **1**

Mecanismo de reacción de síntesis de 2

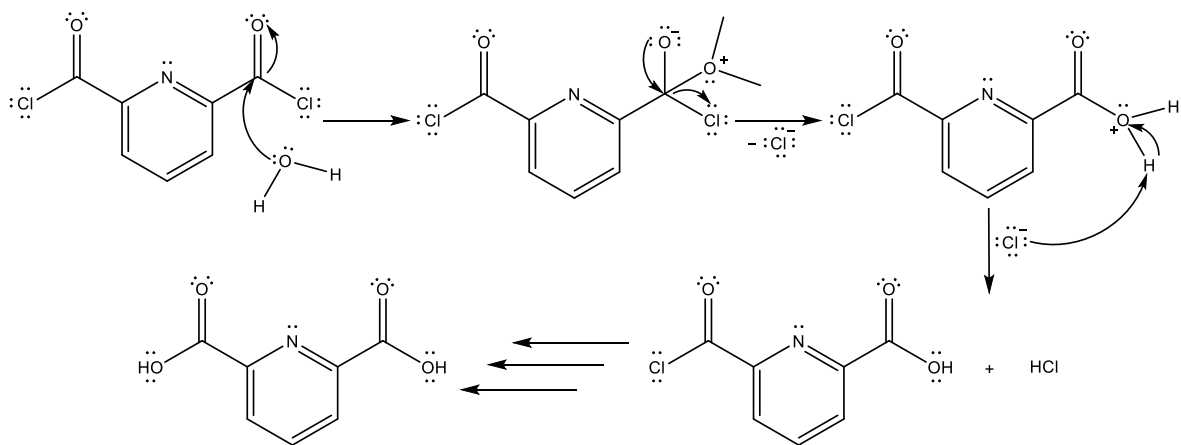
El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de **2** es más simple que en el caso de **1** ya que en esta metodología el metal ya se encuentra oxidado en su estado más estable ($3+$), por lo que en teoría sólo se requieren dos etapas (Esquema 7). En la primera ocurre una reacción ácido base entre el DMSO y el DPA. En la segunda el Dy^{3+} se coordina a los átomos de N presentes en el anillo aromático y a los átomos de O del grupo hidroxilo del ácido.



Esquema 7. Mecanismo de reacción de síntesis de **2**

Mecanismo de reacción de síntesis de $\text{DPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La presencia de los cristales de $\text{DPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en ambas reacciones se debe a que el PCD reacciona con el agua presente en el DMSO, compuesto altamente higroscópico, a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica, mediante un mecanismo que involucra la adición de agua al carbono carbonilo, seguida de una etapa de eliminación de cloruro de hidrógeno (Esquema 8). Es importante mencionar que esta reacción ocurre a temperatura ambiente sin necesidad de algún catalizador, incluso con el agua presente en la atmósfera.



Esquema 8. Mecanismo de hidrólisis del PCD

Caracterización fisicoquímica

Los compuestos **1** y **2**, se caracterizaron físicamente por temperatura de fusión (25 - 300°C) y solubilidad, los resultados obtenidos, junto con su descripción física, se muestran en la Tabla 6. Las pruebas de solubilidad se realizaron a temperatura ambiente con agua, metanol, etanol, propanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, benceno, hexano y pentano.

Tabla 6. Temperatura de fusión y solubilidad de PCD, DPA·2H₂O **1** y **2**

Compuesto	Aspecto físico	Temperatura de fusión	Solubilidad
PCD	Cristales amarillos	54 – 55°C	MeOH, ACN, DMSO
DPA·2H ₂ O	Cristales incoloros	169 – 171 °C	Agua, Acetona ² , MeOH,
1	Cristales naranjas	260°C ¹	DMSO
2	Cristales maclados ligeramente verdes	210°C ¹	DMSO, DMF ²

¹Temperatura de carbonización

²Parcialmente soluble

Caracterización por espectroscopía UV-Vis

Los compuestos PCD, **1** y **2**, se analizaron por espectroscopía UV-Vis con la finalidad de comparar los espectros de los productos con el de la materia prima e identificar diferencias que dieran indicio de la formación de los complejos. Las disoluciones se prepararon en DMSO y fueron analizadas el mismo día.

La Figura 20 muestra la comparación de los espectros UV-Vis de PCD con **1**. En el espectro que abarca de 200 a 1100 nm, las concentraciones aproximadas de las disoluciones fueron $1.48 \times 10^{-4} \text{M}$ y $6.87 \times 10^{-7} \text{M}$, respectivamente; sin embargo, como se quería confirmar la presencia de las transiciones $f \rightarrow f$ características de los iones lantánidos, se repitió el espectro de **1** a una concentración de $6.61 \times 10^{-3} \text{M}$ y se hizo un acercamiento a la zona de interés, 600 – 1100 nm.

De igual forma, la Figura 21 muestra la comparación de los espectros UV-Vis de PCD con **2**. El espectro que va de 200 a 1100 nm se obtuvo con una concentración de $1.23 \times 10^{-2} \text{mg/mL}$ de **2**; mientras que el que sólo abarca la zona de 500 a 1100, se midió con una concentración de $3.7 \times 10^{-1} \text{mg/mL}$.

Al comparar los espectros, sólo el de **1** presenta diferencias significativas en la zona de baja energía, mostrando las bandas características de transiciones $f \rightarrow f$ (delgadas) y $f \rightarrow d$ (anchas) reportadas en la literatura para el ion libre Dy²⁺, desplazadas a mayor longitud de onda [28]. El hecho de que **2** no presente diferencias se debe a que las bandas características del ion Dy³⁺ se presentan en la zona de alta energía (350 – 370 nm), zona en la cual el ligante por sí sólo da señal, debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

Es importante mencionar que no se puede determinar la geometría del compuesto por esta técnica como en el caso de los compuestos con metales del bloque *d* debido a que no hay un efecto significativo por parte del campo cristalino en los orbitales *f* [28].

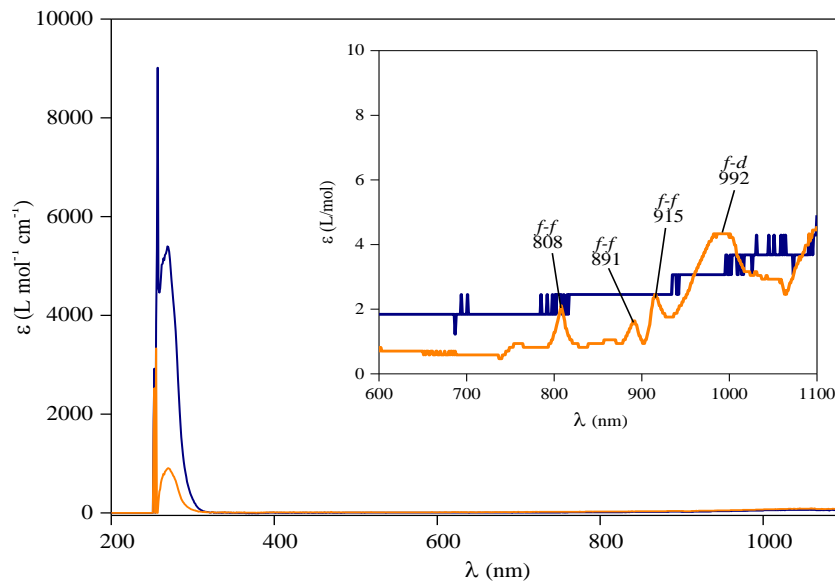


Figura 20. Comparación de espectros UV-Vis de PCD (azul) y **1** (naranja)

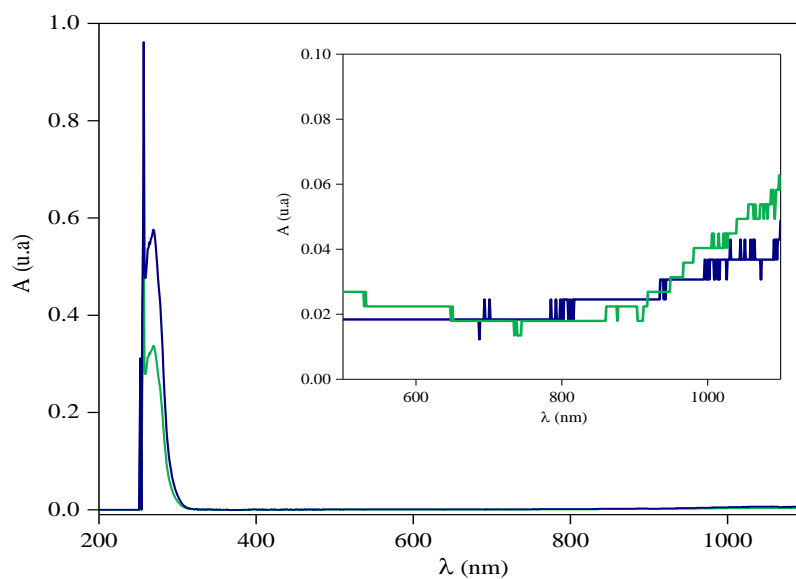


Figura 21. Comparación de espectros UV-Vis de PCD (azul) y **2** (verde)

Caracterización por espectroscopía IR

En general, al comparar los espectros de IR del PCD con **1** y **2**, se observan cambios significativos, como desplazamiento y ensanchamiento de bandas, originados por la coordinación del ion metálico (Figura 22).

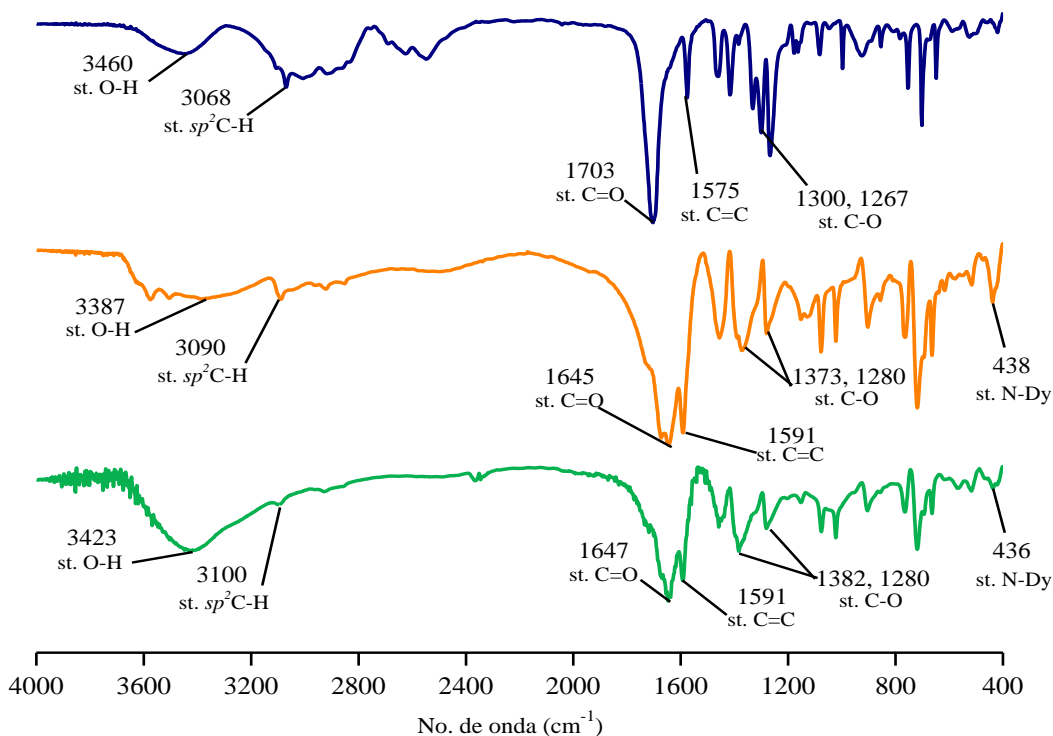


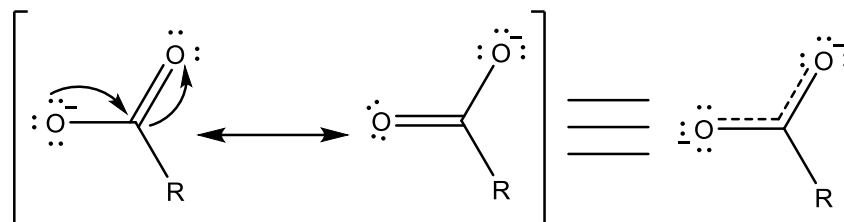
Figura 22. Comparación de espectros IR de PCD (azul), **1** (naranja) y **2** (verde)

Cabe destacar que al analizar al PCD por esta técnica, no se encontró la banda correspondiente al enlace C-Cl; sin embargo, si están presentes bandas que corresponden a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y C-O, por lo que no es ilógico pensar que el espectro de IR obtenido es una mezcla de PCD con DPA.

En ambos casos, la banda ancha en 3460 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace O-H, se ensanchó, lo que indica que los compuestos presentan un gran número de puentes de hidrógeno en su estructura, por lo que no todos los grupos hidroxilo del ligante DPA se desprotonaron en la reacción. Además, las bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H, C=C y C-O, se encuentran desplazadas a mayor número de onda indicando un acortamiento de la distancia de enlace, lo que conlleva a un aumento en la energía y fuerza de este. Esto es ocasionado por la presencia del átomo electroatrayor ya que, al retirar el Dy^{n+} densidad electrónica de los átomos de O del grupo hidroxilo y del átomo de N del anillo piridínico, ocasiona que los mismos refuercen sus enlaces con los átomos electropositivos vecinos.

Por otro lado, el hecho de que la banda correspondiente al estiramiento del enlace C=O se ensanche y aparezca a menor número de onda se debe a un efecto de resonancia entre el

átomo de O desprotonado del grupo hidroxilo con el átomo de O del grupo carbonilo, lo que ocasiona que este enlace tenga una distancia mayor a la característica de un carboxilo, requiriendo menos energía para pasar de un estado vibracional basal a un estado vibracional excitado (Esquema 9). Efecto que también explica el ensanchamiento de la banda del enlace C-O.



Esquema 9. Estructuras resonantes del anión carboxilato

Caracterización por difracción de rayos X de monocristal

Los cristales de $\text{DPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 21) se obtuvieron en ambas reacciones, producto de la hidrólisis e hidratación de la materia prima PCD. Estos cristalizan en una celda monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$ (Figura 23). En la Tabla 7 se recopilan las distancias de enlace y los parámetros de la celda se muestran en la Tabla 8. Dado que esta estructura no estaba registrada en la CSD, se ingresó a la base de datos con el número 1828433 [48].

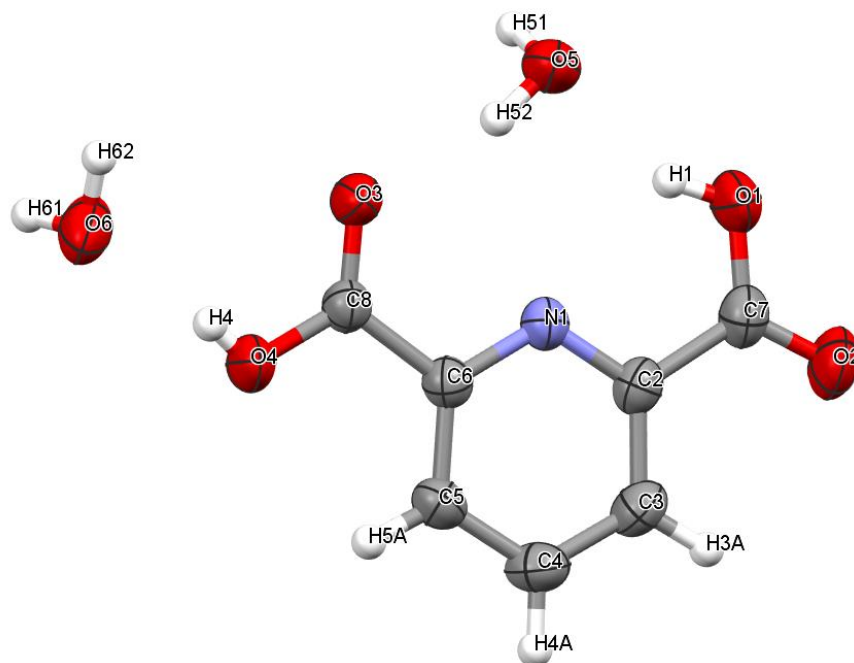


Figura 23. Diagrama ORTEP de $\text{DPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 7. Distancias de enlace de los átomos de DPA·2H₂O

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Distancia de enlace (Å)
N1-C2	1.335	C4-C5	1.390
C2-C7	1.502	C5-C6	1.382
C7-O1	1.309	C6-N1	1.338
C7-O2	1.214	C6-C8	1.502
C2-C3	1.395	C8-O3	1.218
C3-C4	1.375	C8-O4	0.702

Tabla 8. Parámetros de la celda unitaria de DPA·2H₂O

Fórmula	C ₇ H ₅ NO ₄ ·2(H ₂ O)
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Longitudes de celda (Å)	<i>a</i> 3.7150 <i>b</i> 11.0947 <i>c</i> 21.665
Ángulos de celda (°)	<i>α</i> 90 <i>β</i> 93.339 <i>γ</i> 90
Volumen de celda (Å ³)	891.446
Factor R (%)	4.24

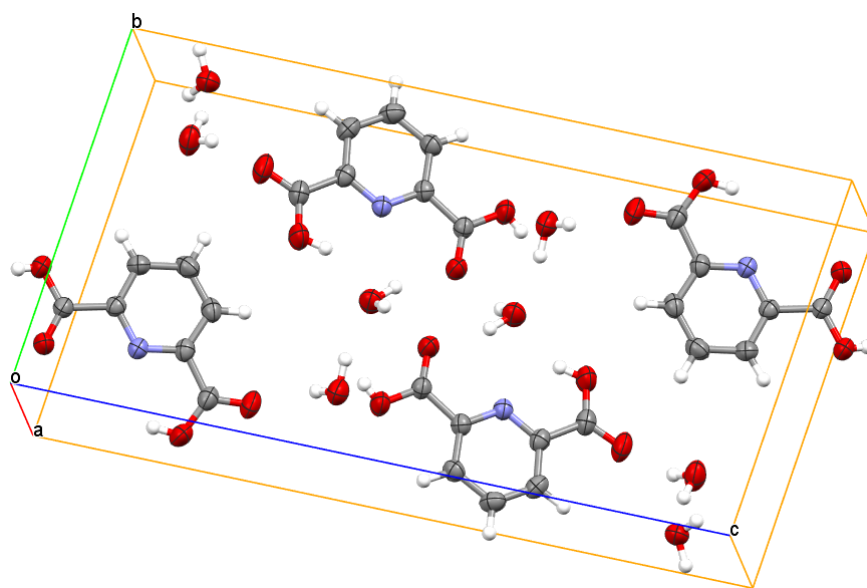


Figura 24. Celda unitaria de DPA·2H₂O

La estructura molecular de **1** se muestra en la Figura 25, cristaliza en una celda triclinica con grupo espacial $P\bar{1}$ dentro de la cual se encuentran dos parejas de enantiómeros (Figura 26), se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad. Cada átomo de disprosio está rodeado por tres moléculas de DPA, formando enlaces covalentes coordinados con los átomos de O de los grupos hidroxilo y con el átomo de N del anillo piridínico, por lo que el metal se encuentra nona-coordinado, en una geometría de prisma trigonal triapicado. Las

distancias de enlace de algunos átomos y los parámetros de la celda se presentan en las Tablas 9 y 10, respectivamente.

Es importante mencionar que el refinamiento de esta estructura se realizó tanto con Dy^{2+} como con Dy^{3+} , y con diferente grado de protonación, obteniéndose un mejor de refinamiento para el ion $2+$, así como una mejor coincidencia de éste con los cálculos de DFT, por lo que los resultados que se muestran en esta sección corresponden al metal con dicho estado de oxidación y los resultados del refinamiento con Dy^{3+} se encuentran en el Anexo A. Esto debido a que para determinar la cantidad de hidroxilos que quedan protonados en el compuesto se tienen que buscar interacciones por puente de hidrógeno de los átomos de O de estos con el agua presente en la estructura cristalina; sin embargo, dado que hay tres ligantes DPA por cada átomo metálico y hay 1.5 moléculas de agua por cada molécula del compuesto de coordinación, se obtiene un gran número de combinaciones posibles, por lo que no fue posible establecer una fórmula mínima precisa del compuesto por esta técnica.

Tabla 9. Distancias de enlaces de coordinación de Dy en **1**

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Distancia de enlace (Å)
Dy-O1	2.415	Dy-O11	2.372
Dy-O3	2.410	Dy-N1	2.483
Dy-O5	2.388	Dy-N2	2.519
Dy-O7	2.464	Dy-N3	2.478
Dy-O9	2.409		

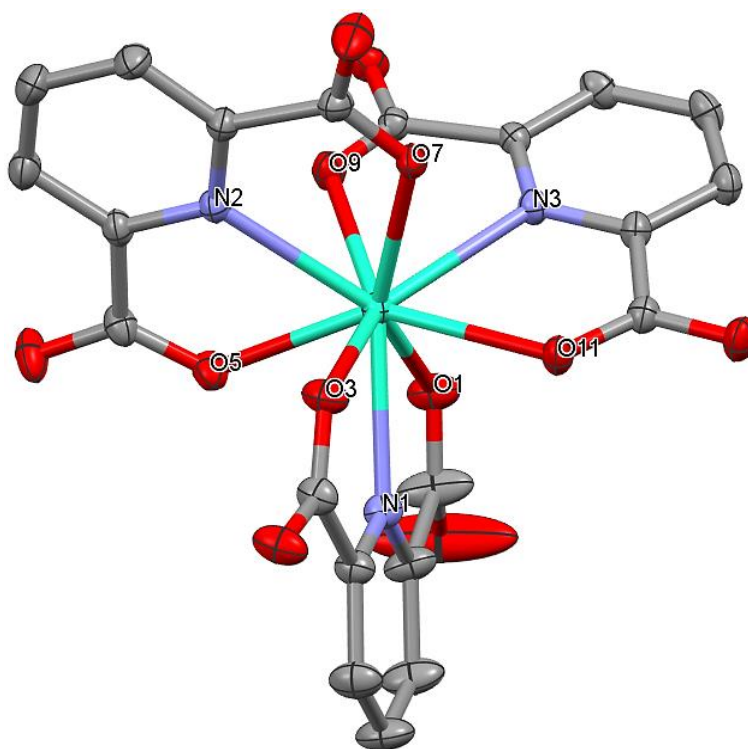


Figura 25. Diagrama ORTEP de **1** con elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 10. Parámetros de la celda unitaria de **1**

Fórmula	$C_{21}H_{13}DyN_3O_{12}, 1.5(H_2O)$
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Longitudes de celda (Å)	a 11.7338 b 13.5613 c 15.2314
Ángulos de celda (°)	α 90.678 β 95.949 γ 103.033
Volumen de celda (Å ³)	2347
Factor R (%)	4.01

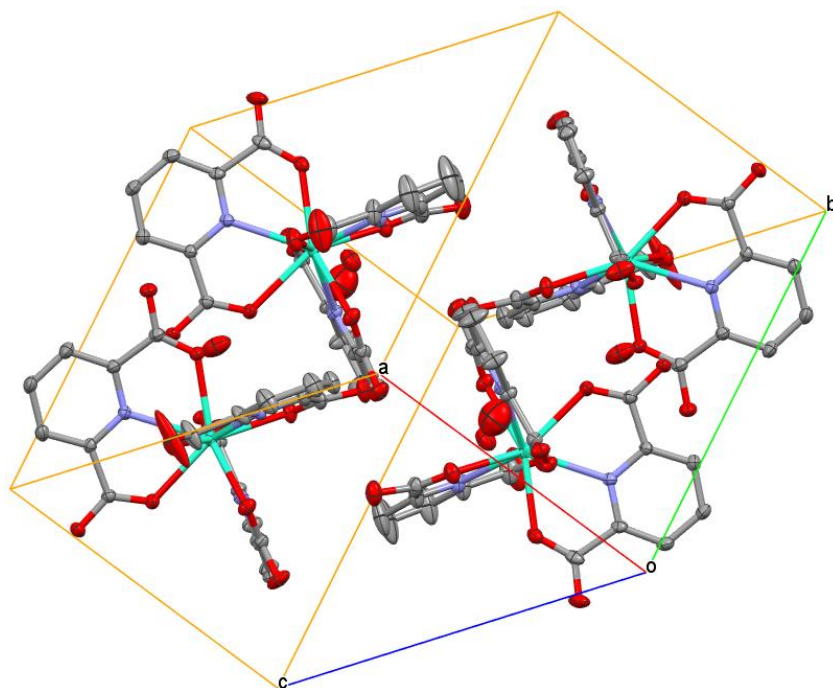


Figura 26. Celda unitaria de **1**

En el caso de **2** no fue posible emplear esta técnica porque no se logró obtener un monocristal adecuado para el análisis.

Caracterización por XPS

Para complementar los resultados por difracción de rayos X de monocristal y poder determinar el estado de oxidación del Dy en **1**, los compuestos **1** y **2** se analizaron por XPS. La Figura 27 muestra la comparación de los espectros, junto con la asignación de bandas para las energías de enlace de los orbitales $4d_{5/2}$ y $5p_{3/2}$; los valores de energía de enlace para estos orbitales en el caso del Dy^0 son 152.32 eV y 23.10 eV, respectivamente. Contrastar los resultados de ambos productos nos permite inferir el estado de oxidación del metal en **1** por que, dado que **2** se sintetizó a partir de $Dy(NO_3)_3$, el estado de oxidación del metal en este

compuesto no pudo cambiar de 3+ a 2+, o de 3+ a 0, debido a que la reacción se llevó a cabo en un medio oxidante.

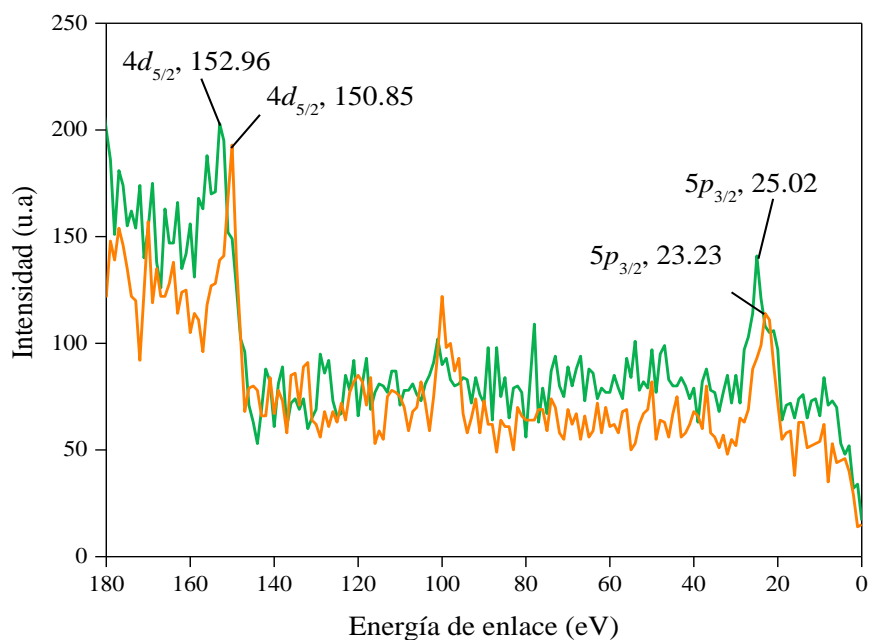


Figura 27. Comparación de espectros de XPS de **1** (naranja) y **2** (verde)

En el caso del compuesto **2**, las energías de enlace obtenidas para ambos orbitales son concordantes con las reportadas en la literatura para el estado de oxidación 3+. Las discrepancias entre los valores reportados y los obtenidos se deben a que los espectros reportados se obtuvieron de óxidos de disprosio, ambiente sumamente diferente al de una esfera de coordinación como la del compuesto **2**.

Por otro lado, los valores correspondientes al compuesto **1** son más cercanos a los del metal en estado de oxidación cero que a los del estado 3+. Incluso, en el caso del valor correspondiente al orbital 4d_{5/2} se obtiene una energía de enlace menor a la del Dy⁰, lo que da pie a pensar que en **1** el ion central es Dy²⁺.

Cálculos de DFT

Por último, para tener más certeza sobre el estado de oxidación del disprosio en **1**, se realizaron cálculos computacionales para simular las distancias de enlace que se esperarían en el compuesto si el ion central fuera Dy²⁺ o Dy³⁺, los resultados y la comparación se muestran en la Figura 28.

La Tabla 11 muestra la comparación entre las distancias de enlace obtenidas de los cálculos por DFT, con ambos estados de oxidación para el disprosio, y las distancias obtenidas por

difracción de rayos X de monocristal; donde es evidente que las distancias con Dy^{2+} coinciden enormemente con las distancias de **1**, difiriendo en un máximo de 0.014, contrario a la gran diferencia de 0.055 de esa misma distancia de enlace con la estructura de Dy^{3+} , dejando pocas dudas sobre la presencia del ion Dy^{2+} en el producto **1**.

Tabla 11. Comparación de distancias de enlace de **1** con las calculadas por DFT

Enlace	Distancia en 1 (Å)	Distancia con Dy^{2+} (Å)	Diferencia con 1 (Å)	Distancia con Dy^{3+} (Å)	Diferencia con 1 (Å)
Dy-N1	2.483	2.496	0.013	2.532	0.049
Dy-N2	2.519	2.525	0.006	2.531	0.012
Dy-N3	2.478	2.492	0.014	2.533	0.055

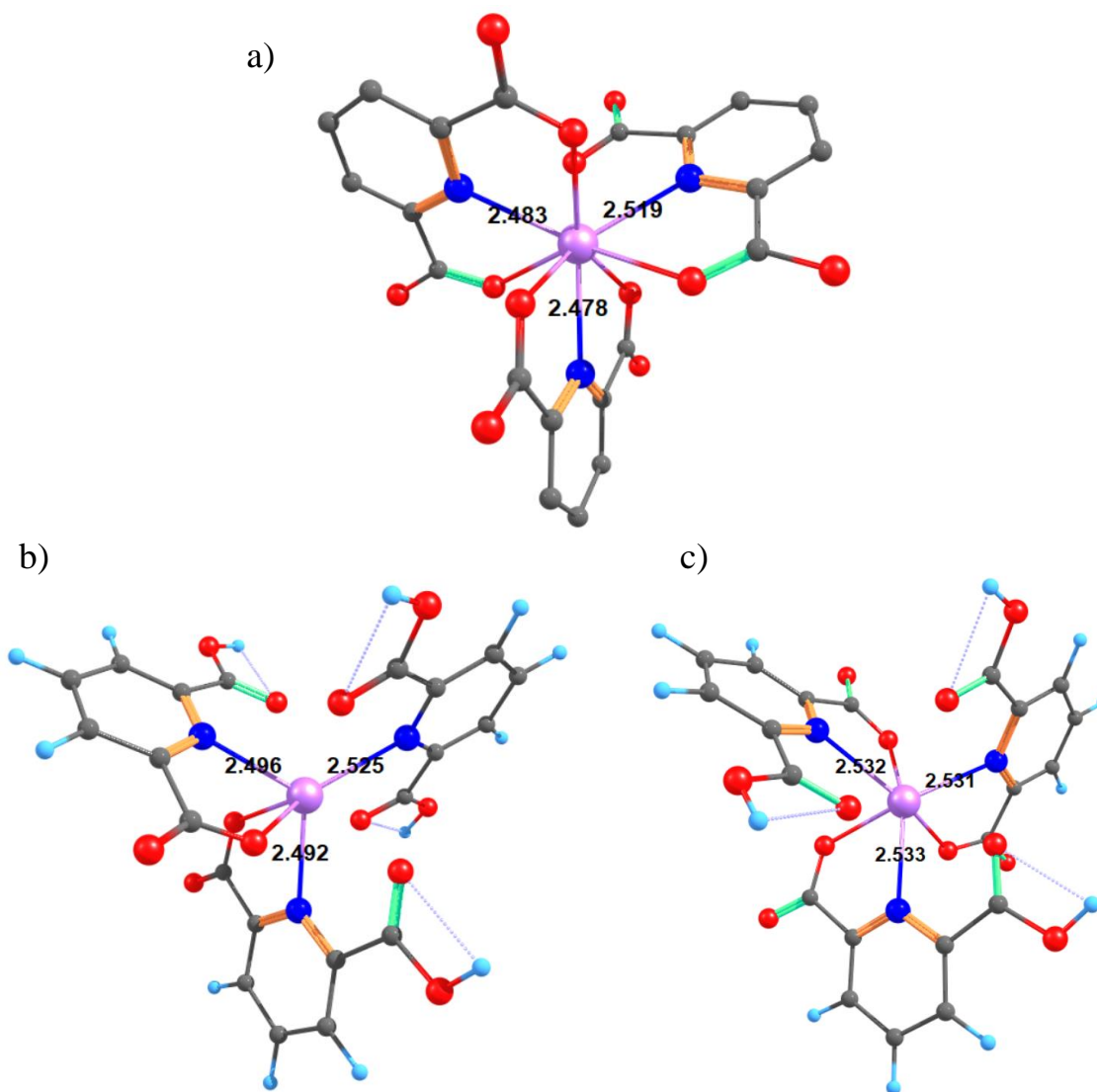


Figura 28. Estructura de **1** (a) y estructuras calculadas por DFT para **1** con Dy^{2+} (b) y Dy^{3+} (c)

Conclusiones

- Se sintetizaron dos compuestos de coordinación a partir de disprosio y PCD por diferente metodología. **1** se sintetizó por síntesis directa y **2** por síntesis tradicional empleando nitrato de disprosio (III) hidratado.
- Durante la síntesis de los compuestos, PCD reaccionó con el agua presente en el DMSO empleado como disolvente, hidrolizándose y transformándose en DPA. Por lo que ambos productos presentan a este compuesto como ligante.
- El exceso de ligante hidrolizado se dihidrata y cristaliza, obteniéndose como sub-producto en ambas reacciones.
- A pesar de que no se obtuvo un monocristal adecuado de **2** que permitiera conocer su estructura, se sabe que el metal en este compuesto se encuentra en estado 3+, debido a la materia prima de la que se partió y la metodología de síntesis. Además, con base en la semejanza de los espectros de IR de **2** con **1**, se determinó que el ambiente que rodea al ion metálico en **2** es muy similar a la esfera de coordinación de **1**.
- Mediante la caracterización de **1** por espectroscopía UV-Vis, XPS, difracción de rayos-X de monocristal y cálculos teóricos con DFT, se determinó que el producto obtenido es un compuesto de coordinación con Dy^{2+} como ion central.

Anexo A

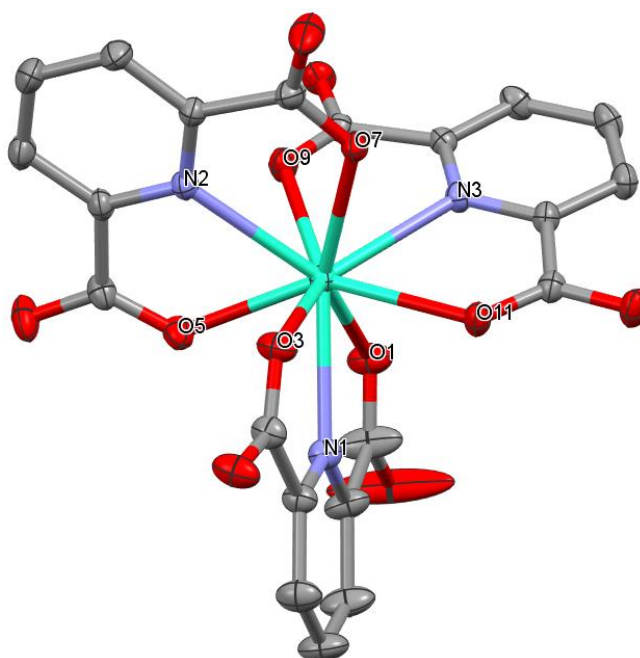


Diagrama ORTEP de **1** refinado con Dy³⁺

Distancias de enlaces de coordinación de **1** con Dy³⁺

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Distancia de enlace (Å)
Dy-O1	2.451	Dy-O11	2.411
Dy-O3	2.378	Dy-N1	2.493
Dy-O5	2.341	Dy-N2	2.474
Dy-O7	2.448	Dy-N3	2.507
Dy-O9	2.414		

Parámetros de la celda unitaria de **1** con Dy³⁺

Fórmula	C ₂₁ H ₁₂ DyN ₃ O ₁₂ ·1.5(H ₂ O)
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
Longitudes de celda (Å)	<i>a</i> 11.7338 <i>b</i> 13.5613 <i>c</i> 15.2314
Ángulos de celda (°)	α 90.678 β 95.949 γ 103.033
Volumen de celda (Å ³)	2347
Factor R (%)	3.99

Referencias

- [1] K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Química Inorgánica*. España: Reverté, 1979.
- [2] F. Basolo and R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*. España: Reverté, 1980.
- [3] M. Zhao *et al.*, “Isoprene polymerization: Catalytic performance of iminopyridine vanadium(III) chloride versus vanadium(III) chloride,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 7, 2019.
- [4] Y. W. Dong *et al.*, “Tunable Luminescence and Application in Dye-Sensitized Solar Cells of Zn(II)/Hg(II) Complexes: Methyl Substitution-Induced Supramolecular Structures Based on (E)-N-(6-Methoxypyridin-2-ylmethylene)arylamine Derivatives,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 16, pp. 7742–7752, 2015.
- [5] R. Fan, M. Bian, L. Hu, and W. Liu, “A new rhodium(I) NHC complex inhibits TrxR: In vitro cytotoxicity and in vivo hepatocellular carcinoma suppression,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 183, p. 111721, 2019.
- [6] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed. México: Limusa, 1998.
- [7] A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov, G. Gojon-Zorrilla, and D. A. Garnovskii, “Direct synthesis of coordination compounds from zerovalent metals and organic ligands,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 64, no. 3, pp. 201–221, 1995.
- [8] S. H. Pine, *Organic Chemistry*. Singapore: McGraw-Hill, 1987.
- [9] M. A. Al-omar and A. E. E. Amr, “Synthesis of Some New Pyridine-2,6-carboxamide-derived Schiff Bases as Potential Antimicrobial Agents,” *Molecules*, pp. 4711–4721, 2010.
- [10] G. V Kolesnikov *et al.*, “Macrocyclic receptor for pertechnetate and perhenate anions,” *Org. Biomol. Chem.*, pp. 7358–7364, 2011.
- [11] N. M. Aghatabay, “Synthesis, structural aspects, antimicrobial activity and ion transportation investigation of four new [2+2] condensed 24-membered cycloheterophane peptides,” *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 79, no. 3, pp. 415–424, 2014.
- [12] S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston, and J. D. Woollins, “New pyridine carboxamide ligands and their complexation to copper (II),” *Dalt. Trans.*, pp. 862–871, 2004.
- [13] S. Hernández-anzaldo *et al.*, “Journal of Molecular Structure ESR and magnetic studies of octahedral [Fe(III)(Cl)(pcd)(H₂O)(DMSO)] (pcd=pyridine-2,6-dicarboxylato) compound showing Fe (III) species with different spin states in solution,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1040, pp. 39–46, 2013.
- [14] S. Baumberg, *Prokaryotic Gene Expressions*. Oxford University Press, 1999.
- [15] P. Ke *et al.*, “Novel salts of dipicolinic acid as viscosity modifiers for high concentration antibody solutions,” *Int. J. Pharm.*, vol. 548, no. 1, pp. 682–688, 2018.
- [16] X. S. Liang, C. Liu, Z. Long, and X. H. Guo, “Rapid and simple detection of endospore counts in probiotic *Bacillus* cultures using dipicolinic acid (DPA) as a marker,” *AMB Express*, vol. 8, no. 1, 2018.

- [17] D. Biswal, N. R. Pramanik, S. Chakrabarti, M. G. B. Drew, K. Acharya, and S. Chandra, "Syntheses, crystal structures, DFT calculations, protein interaction and anticancer activities of water soluble dipicolinic acid-imidazole based oxidovanadium(IV) complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 47, pp. 16682–16702, 2017.
- [18] S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi, E. Husain, and I. Naseem, "Synthesis and characterization of transition metal 2,6-pyridinedicarboxylic acid derivatives, interactions of Cu(II) and Ni(II) complexes with DNA in vitro," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 2, pp. 421–428, 2009.
- [19] H. Katada, H. Seino, Y. Mizobe, J. Sumaoka, and M. Komiyama, "Crystal structure of Ce(IV)/dipicolinate complex as catalyst for DNA hydrolysis," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 249–255, 2008.
- [20] J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide Single-Molecule Magnets*. Berlin: Springer, 2015.
- [21] G. Lu *et al.*, "Dysprosium Heteroleptic Corrole-Phthalocyanine Triple-Decker Complexes: Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical and Magnetic Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 19, pp. 11503–11512, 2017.
- [22] C. D. Polyzou *et al.*, "'Switching on' the single-molecule magnet properties within a series of dinuclear cobalt(III)-dysprosium(III) 2-pyridyloximate complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 43, pp. 14812–14825, 2017.
- [23] H. H. Zou *et al.*, "Bifunctional Mononuclear Dysprosium Complexes: Single-Ion Magnet Behaviors and Antitumor Activities," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 4, pp. 2286–2298, 2019.
- [24] J. H. Wei *et al.*, "Water-soluble oxoglucine-Y(III), Dy(III) complexes: in vitro and in vivo anticancer activities by triggering DNA damage, leading to S phase arrest and apoptosis," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 25, pp. 11408–11419, 2015.
- [25] D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Sexta edic. Barcelona: Reverté, 2013.
- [26] F. A. Carey, *Química orgánica*, Sexta Edic. Ciudad de México: McGraw-Hill, 2003.
- [27] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and Georg S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*. E.U.A: Thomson Learning, 2001.
- [28] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*. Pergamon Pres, 2003.
- [29] R. Drago, *Physical Methods for Chemists*. Surfside, 1992.
- [30] K. Sridharan, *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*. Elsevier, 2016.
- [31] A. K. Chatterjee, Vangi S. Ramachandran, and P. E. Grattan-Bellew, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. New York: William Andrew, 2001.
- [32] Buddy D. Ranter and D. G. Castner, *Surface Analysis. The Principal Techniques.*, Segunda Ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [33] Jolm F. Moulder William F. Stickle, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer, 1992.
- [34] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. London: John Wiley & Sons, 2003.
- [35] C. J. Powell, "Recommended Auger parameters for 42 elemental solids," *J. Electron*

- Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 185, no. 1–2, pp. 1–3, 2012.
- [36] B. D. Padalia, W. C. Lang, P. R. Norris, L. M. Watson, and D. J. Fabian, “X-Ray Photoelectron Core-Level Studies of the Heavy Rare-Earth Metals and Their Oxides,” *Proc. R. Soc. London. A*, vol. 354, no. 1678, pp. 269–290, 1977.
- [37] D. D. Sarma and C. N. R. Rao, “XPES studies of oxides of 2nd row and 3rd row transition-metals including rare-earths,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 20, no. 1–2, pp. 25–45, 1980.
- [38] H. Chermette, “Density functional theory a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 178, pp. 699–721, 1998.
- [39] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Segunda., vol. 69, no. 4. London: John Wiley & Sons, 2004.
- [40] S. V. Jerome, T. F. Hughes, and R. A. Friesner, “Accurate pKa prediction in first-row hexaaqua transition metal complexes using the B3LYP-DBLOC method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 28, pp. 8008–8016, 2014.
- [41] M. Chrzanowska *et al.*, “Structure and reactivity of [RuII(terpy)(N[^]N)Cl]Cl complexes: Consequences for biological applications,” *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 31, pp. 10264–10280, 2017.
- [42] M. E. Fieser *et al.*, “Structural, spectroscopic, and theoretical comparison of traditional vs recently discovered Ln²⁺ ions in the [K(2.2.2-cryptand)][(C₅H₄SiMe₃)₃Ln] complexes: The variable nature of Dy²⁺ and Nd²⁺,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 369–382, 2015.
- [43] H. Jean Nono, D. Bikélé Mama, J. N. Ghogomu, and E. Younang, “A DFT Study of Structural and Bonding Properties of Complexes Obtained from First-Row Transition Metal Chelation by 3-Alkyl-4-phenylacetyl-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one and Its Derivatives,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2017, no. vitamin C, 2017.
- [44] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [45] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, “Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1730–1734, 1989.
- [46] F. Molina, *Soil colloids. Properties and ion binding*. CRC Press, 2014.
- [47] R. Willer, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [48] D. C.-P. Sylvain Bernès, Yasmi Reyes-Ortega, Samuel Hernández-Anzaldo, “CCDC 1828433: Experimental Crystal Structure Determination,” 2018.