

# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



Facultad De Ciencias Químicas  
Instituto de Ciencias  
Centro de Química

## Tesis

**Caracterización física y electrónica del  
compuesto obtenido de la reacción entre el  
ligante 3-[[1,3-dihidroxi-2(hidroximetil)  
propan-2 il]imino}metil]benceno-1,2-diol  
y el ion Cu(II)**

Que para obtener el título de Licenciado en  
Química

Presenta: Josué Jiménez Rios

Directora: Dra. Cándida Pastor Ramírez

Asesor interno: Dra. Ma Guadalupe Quintero Tellez

Octubre 2025

## Índice

Abreviaturas .....	3
Índice de figuras .....	4
Resumen de tablas.....	4
Resumen de esquemas .....	4
1.- Introducción.....	6
2.- Justificación .....	6
3.- Antecedentes .....	7
4.- Marco teórico.....	9
4.1.- Teoría ondulatoria .....	10
4.2.- Espectroscopía de Ultravioleta-Visible.....	11
4.3.- Infrarrojo .....	13
4.3.- Espectrometría de masas.....	15
4.4.- Cristalografía de rayos X .....	16
5.- Hipótesis .....	18
6.- Objetivo general .....	18
6.1.- Objetivos específicos .....	19
7.- Metodología.....	19
7.1.- Reactivos y equipos .....	19
7.2.- Síntesis del ligante .....	20
7.3.- Síntesis del compuesto .....	21
8.- Resultados y discusión.....	22
8.1 Caracterización por espectroscopia de UV-Visible .....	22
8.2 Caracterización por espectroscopia de IR .....	28
8.3.- Caracterización por espectrometría de masas .....	30
8.4.- Caracterización por espectroscopia de rayos X de monocristal.....	34
Conclusiones .....	35
Anexos .....	37
Bibliografía .....	41

## Abreviaturas

$\lambda$	Longitud de onda
$\varepsilon$	Coefficiente de absorptividad molar
$10Dq$	Desdoblamiento de energía en un campo cristalino octaédrico
Å	Ángstroms
CC	Campo cristalino
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CP	Cuadrado Plano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de Rayos X
$e_g$	Doblemente degenerado
EM	Espectrometría de masas
$Et_3N$	Trietilamina
g	Gerade, par
H <sub>5</sub> L- ligante	3-[[1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il]imino}metil]benceno-1,2-diol
NIR	Infrarrojo cercano
M	Concentración molar
Mld	Molienda con pistilo
$O_h$	Grupo puntual Octaédrico
OM	Orbital Molecular
PBC	Pirámide de base cuadrada
t.a.	Temperatura ambiente
T	Temperatura
$t_{2g}$	Triplemente degenerado
TCL→M	Transferencia de carga ligante metal
TCM→L	Transferencia de carga metal ligante
TRIS	2-amino-2-hidroximetilpropano-1,3-diol
u	Ungerade, impar
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
$\nu$	Frecuencia

## Índice de figuras

Figura 1: Estructura general de un ligante tripodal tetradentado .....	8
Figura 2: Ligante usado en esta tesis (der), ligante derivado de la o-Vanilina (izq).....	9
Figura 3: Partes de la onda.....	10
Figura 4: Diagrama del espectro electromagnético en escala de m. ....	11
Figura 5: Transiciones electrónicas posibles en un espectro de UV-Vis.....	13
Figura 6: a) Energía potencial de un oscilador armónico simple cuántico, b) un enlace químico como oscilador cuántico no armónico, siendo $v$ el número cuántico vibracional .....	15
Figura 7: Diagrama de la ley de Bragg en una red cristalina.....	17
Figura 8: Espectro de UV-Vis del ligante H <sub>5</sub> L-mo con una concentración de $4.16 \times 10^{-5}$ M.....	26
Figura 9: Espectro de UV-Vis del compuesto 1 .....	27
Figura 10: Espectro de UV-Vis del compuesto 2 con una concentración de $3.646 \times 10^{-6}$ M.....	27
Figura 11: Espectros de IR-ATR del ligante H <sub>5</sub> L-mo (arriba) y del compuesto 1 (abajo).....	29
Figura 12: Espectro de IR-ATR del compuesto 2 .....	29
Figura 13: Espectro de masas de 1 .....	31
Figura 14: Estructura teórica propuesta para el pico ion molecular: [C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>12</sub> ] . ....	31
Figura 15: Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de $m/z = 592$ .....	32
Figura 16: Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de $m/z = 548$ . ....	32
Figura 17: Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de $m/z = 362$ . ....	33
Figura 18: Posible estructura teórica del compuesto 1 .....	33
Figura 19: Estructura molecular de 2. Se han omitido los hidrógenos para mayor claridad .....	35

## Resumen de tablas

Tabla 1: Desdoblamiento de los términos $d^n$ en un campo octaédrico.....	12
Tabla 2: Características principales de 1 y 2 en comparación con el ligante H <sub>5</sub> L-mo.....	22
Tabla 3: Comparación de las transiciones electrónicas del ligante H <sub>5</sub> L-mo, 1 y 2.....	25
Tabla 4: Comparación de las bandas de infrarrojo [ $\text{cm}^{-1}$ ] y las constantes de fuerza de los productos obtenidos con la materia prima [ $\times 10^5$ dyn/cm]. ....	30
Tabla 5: Datos cristalográficos y refinamiento de 2.....	34

## Resumen de esquemas

Esquema 1: Reacción de síntesis del ligante H <sub>5</sub> L-mo.....	20
Esquema 2: Reacción de síntesis del ligante por molienda .....	21
Esquema 3: Reacción reproducible para la obtención de 1 y 2 .....	21
Esquema 4: Orbitales moleculares de los compuestos 1 y 2 y el ligante H <sub>5</sub> L-mo.....	23

## Resumen

En este trabajo se presentan las condiciones reproducibles de reacción a partir del ligante (E) 3-[[1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il]imino}metil]benceno-1,2-diol ( $H_5L-mo$ ) y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Fueron obtenidos dos compuestos: el compuesto (**1**)  $[Cu^{2+}(H_4L-mo^-)_2(CH_3OH)_2]$  con punto de descomposición alrededor de  $216^\circ C$ , soluble en DMSO y DMF y medianamente soluble en metanol y etanol. Por espectroscopia de UV-Vis se observaron las transiciones electrónicas con un  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en 257 y 286 nm asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en 386 nm asignadas a TCM-L, y en 632 nm se observó una banda  $d \rightarrow d$  característica de los compuestos de coordinación con iones de Cu(II) en una geometría octaédrica. En la espectroscopia de IR se observan las bandas características del ligante  $H_5L-mo$ ,  $\nu C=N$  en  $1619\text{ cm}^{-1}$ , y  $\delta_{\square}-CH_2-$  en  $1446\text{ cm}^{-1}$ . Así como las bandas del C-OH coordinado en  $1252\text{ cm}^{-1}$  y  $1015\text{ cm}^{-1}$ . La espectrometría de masas nos da un pico en 242 m/z del ligante, un pico en 362 m/z del aducto entre el TRIS y el  $H_5L-mo$ , y el pico ion molecular en 608 m/z del compuesto **1**. Finalmente se demuestra la coordinación del ligante al  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  por el desplazamiento de las bandas en el espectro IR, así como la observación de las bandas  $d \rightarrow d$  por UV-Vis.

El compuesto (**2**)  $[Cu_6^{2+}(H_2L-mo^{3-})_4] \cdot 4CH_3OH \cdot 2H_2O$  con puntos de descomposición alrededor de  $65^\circ$  se pone cenizo, a  $143^\circ$  cambia a gris oscuro y a  $205^\circ$  cambia a azul marino, soluble en DMSO, DMF, iPrOH, MeOH y EtOH. Por espectroscopia de UV-Vis se observaron las transiciones electrónicas con un  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en 258, 265 y 286 nm asignadas a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en 353 asignadas a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , en 402 nm asignada a TCM-L, y en 647 y 821 nm se observaron dos bandas  $d \rightarrow d$  característica de los compuestos de coordinación con iones de Cu(II) en una geometría octaédrica y cuadrada plana. En la espectroscopia de IR se observan las bandas características del ligante  $H_5L-mo$ ,  $\nu C=N$  en  $1626\text{ cm}^{-1}$ , y  $\delta -CH_2-$  en  $1443\text{ cm}^{-1}$ . Así como las bandas del C-OH coordinado en  $1251\text{ cm}^{-1}$  y  $1017\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente se demuestra la coordinación del ligante al Cu(II) en **2** por la difracción de rayos X de monocristal

## **1.- Introducción**

Los compuestos de coordinación son moléculas que incluyen un átomo o ion central, generalmente un ion metálico rodeado por ligantes<sup>1</sup>. Los ligantes son átomos o moléculas cuya densidad electrónica que pueden donar al átomo central que está deficiente de ésta<sup>2</sup>.

La carga eléctrica de estos compuestos está en función de las cargas de sus componentes (átomo central y ligantes). Estos compuestos de coordinación suelen conservar su identidad aún en disolución, sin embargo, algunos se disocian parcialmente<sup>3</sup>.

Estos compuestos son esenciales en la industria como catalizadores y en la bioquímica inorgánica, donde desempeñan roles vitales en procesos biológicos. Los ejemplos más comunes de estos compuestos incluyen la hemoglobina (complejo de Fe), la clorofila (complejo de Mg), y la vitamina B12 (complejo de Co)<sup>4</sup>.

En química de coordinación, cuando el enlace del ligante al átomo central involucra un solo átomo, el ligante se denomina monodentado; mientras que cuando el enlace involucra dos átomos, al ligante se le denomina bidentado, etc. En general, los ligantes que forman más de un enlace se denominan polidentados. Si un ligante polidentado se coordina al átomo central en más de una posición, se le denomina quelato y la formación de este tipo de compuestos de coordinación se denomina quelación<sup>5</sup>.

Los ligantes polidentados, como las bases de Schiff, son especialmente valiosos en la química de coordinación debido a su capacidad para formar compuestos con una amplia gama de iones metálicos por su influencia en las propiedades fisicoquímicas, estereoquímicas, electroquímicas y catalíticas de dichos compuestos. La versatilidad de las bases de Schiff las convierte en una herramienta poderosa para la síntesis de nuevos materiales con propiedades estructurales y magnéticas de interés en la química de coordinación. En este trabajo se propone sintetizar un nuevo compuesto de coordinación a partir del ligante 3-[[1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propano-2-il]imino]metil]benceno-1,2-diol (H<sub>5</sub>L-mo) y la sal del ion Cu(II), caracterizarlo físicamente mediante su temperatura de fusión, pruebas de solubilidad en diferentes disolventes, electrónicamente por espectroscopías de IR y UV-Vis, y estructuralmente por espectrometría de masas y cristalografía de rayos X de monocristal o de polvos.

## **2.- Justificación**

En esta investigación se busca sintetizar y caracterizar un nuevo compuesto de coordinación utilizando el ligante H<sub>5</sub>L-mo y la sal de nitrato de Cu(II). Este estudio es importante ya que los compuestos de coordinación tienen aplicaciones de interés en diversas áreas científicas y tecnológicas, incluyendo la catálisis y la química bioinorgánica. La elección del ligante H<sub>5</sub>L-mo se

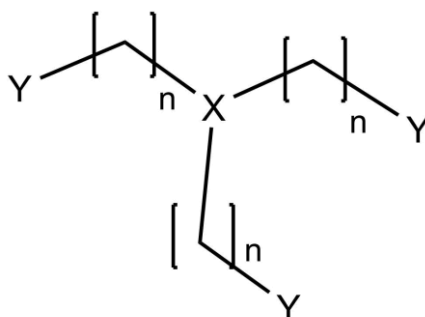
debe a su capacidad para formar complejos con una amplia variedad de iones metálicos, lo que influye en sus propiedades fisicoquímicas, biológicas y catalíticas.

Con base en los antecedentes realizados en el grupo de trabajo de nuestro laboratorio se busca obtener compuestos de coordinación reproducibles y caracterizarlos física y electrónicamente utilizando técnicas como la espectroscopia UV-Vis, IR y la espectrometría de masas. La investigación pretende no solo contribuir al conocimiento fundamental de la química de coordinación, sino también explorar nuevas estructuras electrónicas y espaciales que puedan tener aplicaciones prácticas en el desarrollo de nuevos materiales y catalizadores.

### **3.- Antecedentes**

Entre los ligantes polidentados más utilizados están las bases de Schiff, las cuales forman compuestos de coordinación con casi todos los iones metálicos; además, una gran parte de dichos compuestos de coordinación exhiben propiedades fisicoquímicas<sup>6</sup>, estereoquímicas<sup>7</sup>, electroquímicas<sup>8</sup>, estructurales<sup>9</sup>, farmacológicas<sup>10</sup> y catalíticas<sup>11</sup> aún no exploradas<sup>12,13</sup>. Por definición, las bases de Schiff también llamadas azometinas son moléculas de iminas que llevan un grupo hidrocarbilo en el átomo de nitrógeno con la fórmula general  $R_2C=NR'$  ( $R' \neq H$ )<sup>14</sup>. Los grupos hidrocarbilo se definen como grupos monovalentes derivados de hidrocarburos que se forman al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, por ejemplo, propilo, tert-butilo, etc.<sup>15</sup>. Las bases de Schiff suelen actuar como ligantes que se pueden coordinar a iones de metales de transición mediante la formación de compuestos extremadamente estables al aire y al agua. En estos compuestos el ligante puede coordinarse de forma bidentada, tridentada, tetradentada o incluso coordinaciones superiores. Para que funcionen como quelantes necesitan tener un grupo funcional, comúnmente una fracción fenólica, situado cerca del sitio donde ocurre la condensación, permitiendo así la creación de un anillo quelato de cinco o seis miembros al coordinarse con el ion metálico. Las bases de Schiff sintetizadas a partir de aminas y aldehídos aromáticos son particularmente interesantes debido a sus propiedades químicas y similitudes estructurales con moléculas biológicas naturales, lo cual les confiere múltiples aplicaciones en diversos campos de la química. Sus métodos de preparación son sencillos y de gran flexibilidad sintética, ya que facilitan el diseño de compuestos con características estructurales específicas<sup>16</sup>. En la literatura se han descrito numerosas bases de Schiff y sus compuestos de coordinación con iones metálicos, que presentan actividad catalítica<sup>17</sup> y actividad biológica significativa, por ejemplo: antibacteriana<sup>18</sup>, antiviral<sup>19</sup>, antifúngica<sup>20</sup>, antipirética<sup>21</sup>, antiinflamatoria<sup>21,22</sup> e incluso anticancerígena<sup>23,24</sup>. Además, estas moléculas desempeñan un papel clave como intermediarios en diversas reacciones

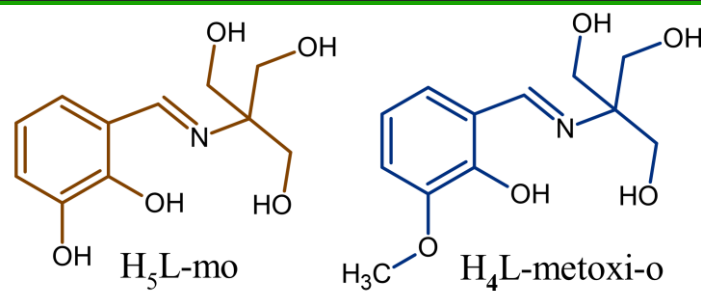
enzimáticas, principalmente provenientes de la interacción entre un grupo amino de una enzima y un grupo carbonilo en el sustrato<sup>16</sup>, por ejemplo en las reacciones de transaminación<sup>25</sup>.



**Figura 1:** Estructura general de un ligante tripodal tetradentado

Los ligantes tripodales tetradentados (Figura 1) poseen una estructura general de un átomo donante central X conectado a tres cadenas, cada una conteniendo como mínimo un grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-) y un átomo donante Y (también es posible X=Y), generalmente se unen a un solo metal utilizando los cuatro átomos donantes de X y Y<sup>26</sup>. En comparación con ligantes mono y bidentados, estos ligantes tripodales tetradentados forman compuestos de coordinación muy estables gracias a sus efectos quelantes mejorados, incluso con especies muy reactivas o inusuales, también es fácil ajustar su volumen al sintetizarlos, permitiendo modular la reactividad del centro metálico, por lo tanto, son capaces de inhibir reacciones secundarias no deseadas al aportar versatilidad electrónica y estructural por sus átomos donantes.<sup>27</sup> Gracias a estas ventajas se han encontrado aplicaciones en el magnetismo molecular<sup>28</sup>, la fotoquímica<sup>29</sup> y la catálisis<sup>30</sup> durante su investigación en química de coordinación y organometálica<sup>31</sup>.

Por otro lado, el cobre es de los 25 elementos más abundantes en la corteza terrestre, fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre. La coordinación y la geometría de los compuestos de coordinación con cobre dependen principalmente de su estado de oxidación; dentro de los más importantes se encuentra el par redox Cu(II)/Cu(I). Esto es debido a que los iones Cu(I) poseen la capa cerrada  $d^{10}$ , por lo tanto, su número predominante de coordinación es 4 con geometría tetraédrica. También suelen ser diamagnéticos e incoloros, a menos que el color provenga de la transferencia de carga a través de ligandos o los contraiones. En el caso del ion Cu(II) al tener una capa  $d^9$ , presenta generalmente hexacoordinación con una geometría octaédrica, con cuatro enlaces ecuatoriales cortos y dos axiales más largos, lo que provoca distorsiones tetragonales en la geometría. Sin embargo, también se han reportado compuestos de coordinación de Cu(II) con geometría tetraédrica y cuadrada plana<sup>32 33</sup>.



**Figura 2:** Ligante usado en esta tesis (der), ligante derivado de la o-Vanilina (izq)

De acuerdo con la base de datos cristalográfica de la CCDC el ligante H<sub>5</sub>L-mo, propuesto para usar en este trabajo de investigación solo posee un compuesto de coordinación tetranuclear de Zn(II) caracterizado, el cual muestra una importante actividad biológica<sup>16</sup>. El ligante más similar al H<sub>5</sub>L-mo es derivado de la o-vanilina, la cual posee un grupo metoxilo en la posición 3 del anillo aromático, que en comparación con el H<sub>5</sub>L-mo, éste posee un hidroxilo en dicha posición (Figura 2). Un estudio reciente muestra la coordinación de este ligante derivado de la o-vanilina con los iones Co(II), Co(III) y Dy(III), formando un pseudocubano y presentó propiedades de magneto unimolecular<sup>34</sup>. Un año antes, Manohar y colaboradores reportaron una manera de coordinar ya sea el 2-hidroxi-1-naftaldehído, la o-vanilina, o el salicilaldehído a un compuesto dinuclear de valencia mixta de Co(III)/Co(II) para modificar sus propiedades de magneto unimolecular<sup>35</sup>. En 2023 Liu y colaboradores obtuvieron un compuesto tetranuclear de Ni(II) y Dy(III) al coordinar el ligante derivado de la o-vanilina y la 2,2'-dipiridona ambos iones metálicos con oxígenos puenteando, sin embargo, los átomos que se unen al ion de Dy(III) desestabilizan su estado magnético debido a que los átomos de coordinación alrededor de Dy(III) no estaban ubicados en el plano ecuatorial de Dy(III). Esto impide que el eje fácil magnético se mantenga firme y, en consecuencia, la molécula pierda su propiedad como magneto unimolecular.<sup>36</sup>

Según se observa en las estructuras reportadas, el metilo del 3-metoxilo de ese ligante similar al H<sub>5</sub>L-mo derivado de la o-vanilina, dificulta la coordinación del oxígeno al ion metálico, ya que, en casi todas las estructuras reportadas ese oxígeno no se coordina, muy probablemente se deba a impedimentos estéricos por la geometría molecular de dichos compuestos de coordinación.

#### 4.- Marco teórico

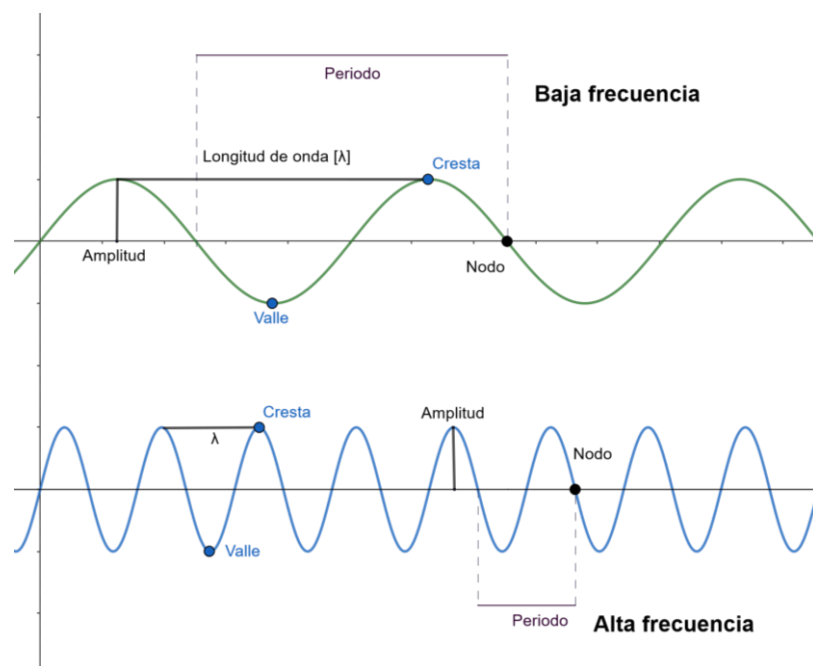
La radiación electromagnética es una forma de energía que se propaga a través del espacio mediante fluctuaciones interconectadas de campos eléctricos y magnéticos. Esta energía se transmite en forma de ondas y se caracteriza por la liberación de paquetes discretos de energía, conocidos como cuantos o fotones<sup>37</sup>. Las espectroscopías son una serie de técnicas que se basan en el análisis de las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética a diferentes longitudes de onda. La espectrometría, por su parte, se centra en la cuantificación de la intensidad de dicha radiación,

mediante dispositivos electrónicos, como transductores fotoeléctricos, entre otros<sup>38</sup>. El análisis espectroscópico básicamente consiste en aplicar la radiación electromagnética a una muestra desconocida y analizar los cambios producidos en la radiación o en la muestra como resultado de dicha interacción<sup>39</sup>.

#### 4.1.- Teoría ondulatoria

Todas las ondas del espectro electromagnético viajan a velocidad de la luz, y los tipos de radiación difieren en sus componentes (Figura 3):

- Amplitud: Altura o tamaño máximo de la onda. La intensidad de la señal es proporcional al cuadrado de la amplitud.
- Frecuencia [ $\nu$ ]: número de oscilaciones por unidad de tiempo (ciclos por segundo)
- Longitud de onda [ $\lambda$ ]: distancia entre dos máximos o mínimos sucesivos de una onda (la onda es periódica)

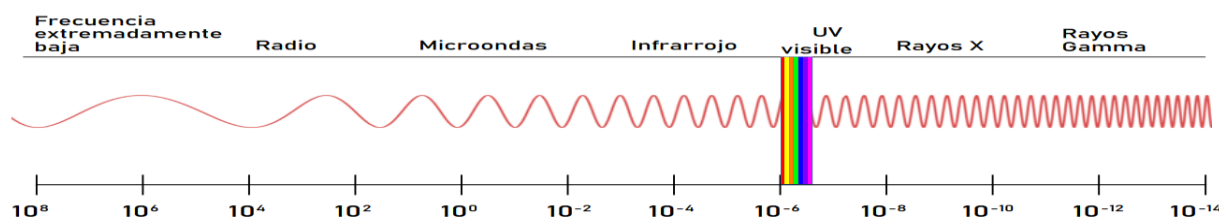


**Figura 3:** Partes de la onda <sup>40</sup>

La longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia y directamente proporcional a la velocidad de la luz, donde  $c$  es la rapidez de la luz en el vacío ( $3 \times 10^{10}$  cm/s) y  $\nu$  es la frecuencia. Por lo tanto, la radiación de alta frecuencia tiene longitudes de onda cortas. En términos cuánticos; de acuerdo con la ley de Planck-Einstein,  $E = h\nu$ , la energía es directamente proporcional a la frecuencia, donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62606896 \times 10^{-34}$  J\*s) o constante de proporcionalidad. La radiación electromagnética también se puede expresar como el número de ondas por unidad de longitud  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , por lo tanto:  $\bar{\nu} = \nu/c$ , = frecuencia / velocidad de la luz en

el vacío y  $\lambda$  = longitud de onda (nm). Con base en las ecuaciones descritas anteriormente, se deduce que la energía de la radiación electromagnética y la longitud de onda están inversamente relacionadas.

Usar unidades de frecuencia y número de onda tienen dos ventajas sobre usar longitud de onda: la primera es que permanecen constantes, independientemente del medio en el que interactúa la radiación; a diferencia de la longitud de onda, que se reduce al pasar en un medio con mayor índice de refracción a la del vacío, la segunda es que son directamente proporcionales a la energía, por lo tanto, una transición de mayor energía ocurrirá en un número de onda mayor<sup>41</sup>.



**Figura 4:** Diagrama del espectro electromagnético en escala de m <sup>42</sup>.

#### 4.2.- Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

La espectroscopía de UV-Vis es un método de análisis que se basa en la interacción de la radiación ultravioleta y/o visible con las moléculas que contiene una muestra. Esta espectroscopía opera en un intervalo electrónico de 200 a 800 nm de longitud de onda (Figura 4), proporcionando datos sobre los estados energéticos, atómicos o moleculares de la muestra analizada<sup>43</sup>.

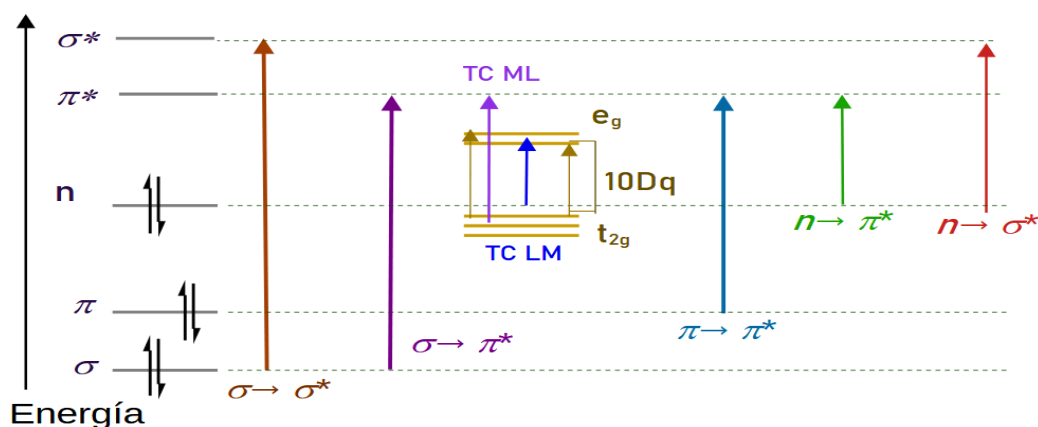
Existen dos reglas de selección principales para que una transición electrónica pueda ocurrir, ya que cualquier transición que viole alguna regla de selección cuántica, se dice que es una transición “prohibida”, o sea, no probable, e incluso algunas no pueden observarse<sup>44</sup>.

- *Laporte*: Esta regla establece que las únicas transiciones permitidas son aquellas con un cambio de paridad,  $g \rightarrow u$ ,  $u \rightarrow g$ . La paridad o inversión indica si el orbital es simétrico o antisimétrico cuando se realiza una operación de inversión. La notación de simetría  $u$  (por *ungerade*, impar) y  $g$  (por *gerade*, par) se utiliza para describir la simetría de los orbitales moleculares ante la operación de simetría  $i$ . Esta operación de inversión, requiere comenzar en un punto arbitrario del orbital, viajar directamente a través del centro y luego continuar hacia afuera una distancia igual; si la fase es la misma, la simetría es  $g$  y si la fase cambia de signo es  $u$
- De *espín*: Establece que cualquier transición para la cual  $\Delta s = 0$ , es permitida<sup>45</sup>.

En la espectroscopia UV-Vis, al ocurrir una absorción, causa que las transiciones electrónicas se lleven a cabo desde un estado basal hasta un estado excitado (Figura 5). Las transiciones más energéticas son de  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , observables  $\lambda < 200$  nm. Los compuestos saturados con pares de electrones libres exhiben transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  en un intervalo de longitud de onda de 150 a 250 nm, con coeficientes de absorción menores que  $1000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ocurren en todo el intervalo del UV, resultantes de grupos insaturados y poseen coeficientes de absorción típicos de las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  inferiores a  $100 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , mientras que las de  $\pi \rightarrow \pi^*$  superan los  $1000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , esto se atribuye a su naturaleza permitida por las reglas de selección. Las absorciones de iones en metales de transición son causadas por sus electrones  $3d$  y  $4d$ , mientras que en lantánidos y actínidos se deben a sus electrones  $4f$  y  $5f$  respectivamente. Sin embargo, estas transiciones son prohibidas por la regla de Laporte, lo que resulta en intensidades significativamente menores. Las bandas de absorción de electrones  $d$  son más anchas que las de la mayoría de los cromóforos debido a que el acoplamiento vibrónico distorsiona la simetría del compuesto, así como los ligantes mismos, permitiendo débilmente la transición  $d \rightarrow d$  y esto produce bandas de absorción anchas y de baja intensidad. Además, estos orbitales internos están en gran medida protegidos de influencias electrónicas externas. También es fundamental considerar que las bandas  $d \rightarrow d$ , que corresponden a transiciones electrónicas entre los orbitales  $t_{2g} \rightarrow e_g$ , están determinadas por la simetría del compuesto. Por ello, el efecto del campo de ligantes provoca la separación de los niveles energéticos degenerados, tal como se detalla en la Tabla 1, la cual presenta el desdoblamiento de los términos  $d^n$  en un campo octaédrico. Las transiciones de electrones donantes a un orbital aceptor y transiciones de transferencia de carga, tienen coeficientes de absorción superiores a los  $10\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ <sup>46</sup>.

**Tabla 1:** Desdoblamiento de los términos  $d^n$  en un campo octaédrico<sup>47</sup>.

Término	Valor $L$	Componentes en un campo octaédrico
S	0	$\rightarrow A_{1g}$
P	1	$\rightarrow T_{1g}$
D	2	$\rightarrow E_g + T_{2g}$
F	3	$\rightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	4	$\rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	5	$\rightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	6	$\rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$



**Figura 5:** Transiciones electrónicas posibles en un espectro de UV-Vis

### 4.3.- Infrarrojo

La espectroscopía de IR es una técnica analítica que estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia a través de la absorción de energía que provoca vibraciones características en los enlaces químicos de una molécula. Cada tipo de enlace de cada grupo funcional absorbe radiación electromagnética en un intervalo definido propio del enlace, generando un espectro de IR que actúa como una “huella digital” de la sustancia analizada. Generalmente, el intervalo de operación de la espectroscopía IR oscila entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . Se utiliza principalmente para identificar grupos funcionales en compuestos orgánicos e inorgánicos a través de la confirmación de enlaces específicos como C=O, O–H, C=C, etc <sup>48</sup>.

Las reglas de selección para la espectroscopía IR son las siguientes:

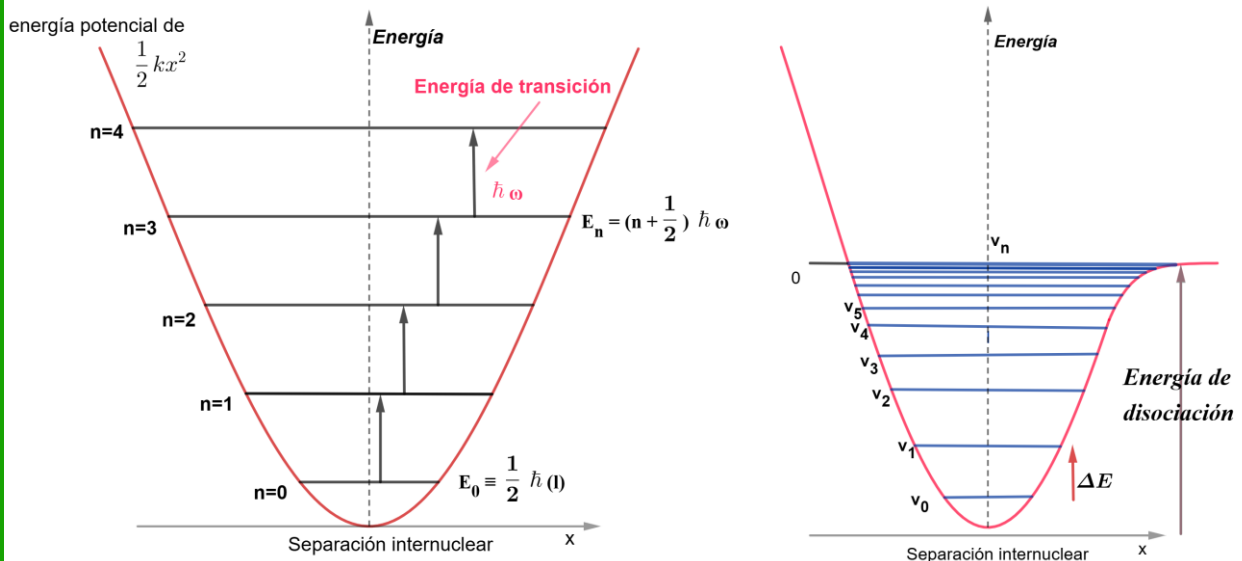
- Si una molécula experimenta un cambio en el momento dipolar eléctrico durante la interacción, es decir, si al expandirse y contraerse el enlace molecular el momento dipolar cambia, la vibración de la molécula será visible en el espectro de IR <sup>49</sup>.
- Respecto al centro de simetría de una molécula, los modos vibracionales simétricos no serán visibles en el espectro IR, porque poseen un momento dipolar de cero.
- Los modos vibracionales asimétricos serán visibles ya que poseen un momento dipolar diferente de cero <sup>50</sup>.

En el modo normal de vibración de una molécula, los átomos de ésta oscilan con la misma frecuencia y en fase, provocando variaciones en las longitudes de enlace o posición en el plano. El número de movimientos independientes que generan dichas variaciones, es decir, cuanto el total de modos normales existentes, se denomina grados de libertad vibracional. Las moléculas diatómicas

poseen solo una vibración estiramiento-compresión del enlace. Las moléculas triatómicas de tipo no lineal B–A–B (como el agua) tienen tres modos de vibración, dos corresponden a movimientos de estiramiento, y el tercero corresponde a un movimiento de flexión, mientras que las moléculas triatómicas de tipo lineal (como el CO<sub>2</sub>) tienen cuatro modos de vibración, dos de los cuales tienen la misma frecuencia, y se dice que son degenerados. Para moléculas poliatómicas lineales con (N) átomos tendrán  $3N-5$  grados de libertad vibracional y  $3N-6$  para cualquier molécula no lineal.

Estas vibraciones explican la existencia de los espectros de IR. Se utiliza la rigidez del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del enlace para explicar la frecuencia de los modos normales vibracionales. La rigidez del enlace puede caracterizarse por una constante de proporcionalidad denominada constante de fuerza,  $k$  (derivada de la ley de Hooke). La masa reducida,  $\mu$ , proporciona una forma útil de simplificar cálculos combinando las masas atómicas individuales, y puede expresarse de la siguiente manera:  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ <sup>49</sup>.

El oscilador armónico cuántico explica la energía de vibración en las moléculas cuando las oscilaciones del enlace son pequeñas (es decir, a t.a.). Es decir, la frecuencia  $\nu$  del oscilador es  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  y la energía de dicho oscilador es  $E = h\nu \left(\frac{1}{2} + n\right)$ . Esto significa que la energía del oscilador armónico depende de su frecuencia clásica. Hay que destacar que la energía del oscilador armónico se encuentra cuantizada, donde  $n$  es el número cuántico, con valores enteros de 0 a  $\infty$ . En la Figura 6 a) se muestran los niveles de energía para diferentes niveles cuánticos manteniendo la constante de fuerza y la masa constante; por lo tanto, los niveles de energía se encuentran espaciados de manera equidistantes y se describe un oscilador armónico cuántico; en b), la constante de fuerza y la masa no permanecen constantes, donde se observa que los niveles de energía ya no son equidistantes debido al número cuántico vibracional y esto es un modelo de oscilador cuántico anarmónico, como lo son las vibraciones de las moléculas<sup>51</sup>.



**Figura 6:** a) Energía potencial de un oscilador armónico simple cuántico, b) un enlace químico como oscilador cuántico no armónico, siendo  $v$  el número cuántico vibracional<sup>52</sup>

La energía de los modos de vibración está cuantizada, caracterizada por un número cuántico vibracional, ( $v$ ). Una vibración fundamental, implica un cambio del estado fundamental molecular ( $v = 0$ ) al primer nivel de energía ( $v = 1$ ), el cual produce las absorciones de energía más intensas<sup>53</sup>.

En la práctica, el número de bandas de absorción observadas en un espectro IR suele ser menor que el número de frecuencias fundamentales. Además de la regla de selección primaria, existen otros tres factores que afectan la reducción en el número de bandas de absorción, los cuales son: La degeneración: dos modos vibracionales pueden ocurrir en frecuencias idénticas. La superposición o absorciones débiles. Los modos vibracionales que ocurren fuera del intervalo de análisis del instrumento<sup>41</sup>.

La transición de  $v = 0$  a  $v = 1$  se conoce como transición fundamental, mientras que las transiciones de  $v = 0$  a  $v = n$ , donde  $n > 1$ , se conocen como sobretonos porque su frecuencia no es un múltiplo exacto de la frecuencia fundamental<sup>49</sup>. También ocurren bandas de combinación, cuando dos o más vibraciones fundamentales interactúan para producir bandas de absorción discretas que ocurren en una frecuencia correspondiente a la suma o la diferencia de las frecuencias de las bandas individuales<sup>41</sup>.

### 4.3.- Espectrometría de masas

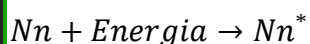
La espectrometría de masas (EM) es una técnica destructiva que permite medir el peso molecular de un compuesto y proporciona información acerca de la estructura de dicho compuesto. Consiste en generar iones del compuesto a partir de la excitación energética mediante una fuente de energía cinética o eléctrica induciendo su fragmentación. Cada fragmento iónico se caracteriza por una

relación masa-carga,  $m/z$ , y los dispositivos son capaces de separar los fragmentos mediante diferentes técnicas de ionización y así poder detectarlos cualitativa y cuantitativamente con su respectiva  $m/z$  y su abundancia<sup>54,55</sup>.

Los espectrómetros de masas se componen principalmente de 3 partes:

- La fuente: donde se produce la ionización de las moléculas y la fragmentación iónica.
- El sistema de dispersión: asegura la separación iónica por la relación masa/carga ya sea por campo electromagnético o por tiempo de vuelo.
- El detector: mide la abundancia relativa de cada ion<sup>55</sup>.

El análisis directo en tiempo real (DART por sus siglas en inglés) es una técnica de ionización ambiental para espectrometría de masas que permite analizar sólidos, líquidos y gases sin preparación compleja de la muestra. DART emplea un flujo de gas (He, a veces  $N_2$ ) sin disolventes, que fluye a través de una cámara dividida en tres segmentos. La primera sección le aplica 1–5 kV al gas, produciendo iones, electrones y átomos excitados. La segunda sección es una rejilla cargada eléctricamente que elimina cationes del flujo gaseoso. La tercera sección calienta el gas entre 50–500°C, donde una última rejilla elimina las especies cargadas restantes. Finalmente, el flujo de gas caliente sale al aire, hacia el detector; este gas contiene principalmente átomos metaestables neutros que pueden ionizar la muestra directamente por reacciones tipo Penning<sup>54</sup>. En este tipo de reacciones, una especie neutra ( $Nn$ ) es excitada hasta un estado metaestable mediante transferencia de energía,. Posteriormente dicha especie metaestable colisiona con otra especie neutra ( $M$ ) que posee menor energía de ionización, provocando que esta última pierda un electrón, y la primera especie regresa a su estado fundamental.<sup>56</sup>



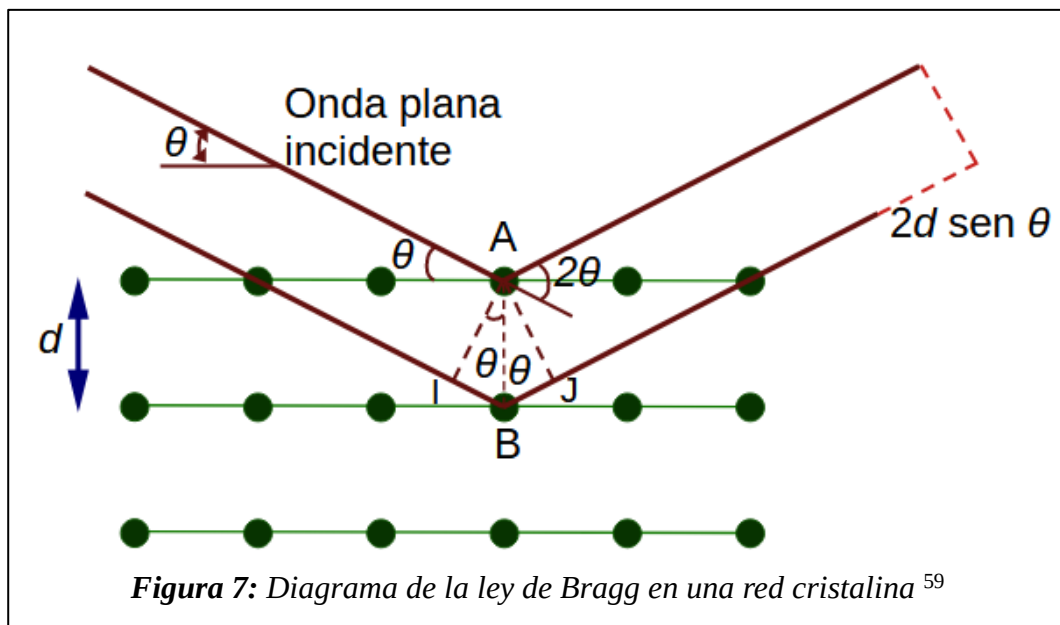
#### 4.4.- Cristalografía de rayos X

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental no destructiva donde se utiliza la radiación de los rayos X para obtener información sobre la estructura tridimensional de un cristal. Los rayos X forman parte del espectro electromagnético con una longitud de onda típicamente entre 0.1 y 1.0 nm (1–10 Å). Esta técnica se basa en la dispersión de los rayos X al interactuar con los átomos de una molécula, generando un patrón de difracción que puede ser interpretado y así conocer la disposición espacial de los átomos en dicha molécula<sup>57</sup>.

La interacción de los rayos X con la materia produce principalmente dos fenómenos: de absorción (efecto fotoeléctrico) y dispersión (Thomson y Compton). La dispersión de Thomson se produce cuando los fotones incidentes se dispersan conservando su energía; es decir, conservan la misma longitud de onda. Mientras que la dispersión Compton se produce si los fotones incidentes se dispersan con una pérdida de energía, es decir, que poseen una longitud de onda más larga después de la interacción con la materia. La cristalografía por difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente.

La ley de Bragg establece la condición simple bajo la cual se puede observar un haz difractado conforme a la ecuación  $2d\text{sen}\theta = n\lambda$ . donde  $\lambda$  = es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  = es el espaciamiento de red,  $\theta$  = el ángulo de incidencia del haz y  $n$  = indica el orden de la difracción.

58



La Figura 7 muestra un haz de rayos X paralelos que penetra un conjunto de planos reticulares paralelos de espaciamiento  $d$  y con un ángulo de incidencia  $\theta$ . Los planos reticulares actúan como un espejo. La diferencia de trayectoria entre las ondas dispersadas en A y B es igual a:  $IB + BJ$ . Las ondas reflejadas se combinarán para formar un haz difractado si la diferencia de trayectoria es un múltiplo de la longitud de onda (interferencia constructiva máxima, o reflexión), mientras que las ondas reflejadas que no cumplen esta regla interferirán destructivamente y, por lo tanto, no habrá reflexión<sup>58</sup>.

La difracción de rayos X fue observada por primera vez por, Walter Friedrich (1883-1968) y Paul Knipping (1883-1935), no obstante, fueron William H. Bragg (1862-1942) y su hijo, William Lawrence Bragg (1890-1971), quienes la estudiaron y la aplicaron en la determinación de la estructura cristalina.

En un cristal los parámetros de la celda unidad, que reflejan la periodicidad de la densidad electrónica suele ser del orden de 1 nm (10 Å), mientras que el tamaño del cristal para cristalografía de rayos X suele ser del orden de 1 mm. Cuando los rayos X con  $\lambda = 0.1$  nm (1 Å) interactúan con el cristal, cada átomo dispersa las ondas actuando como un centro de dispersión. La combinación de eventos de dispersión debidos a todos los átomos del cristal dará lugar a un promedio que se le atribuye al cristal en su conjunto, generando así un patrón de difracción. Al resolver este patrón de difracción es posible determinar la estructura cristalina de un compuesto. El patrón de difracción registra información detallada sobre la estructura del cristal, ya que su comportamiento depende exclusivamente de la estructura del cristal que lo desvía<sup>57</sup>.

El equipo de difracción de rayos X consta de 3 partes clave:

- Fuente de rayos X: produce un flujo de fotones de alta energía de rayos X con dirección precisa. En la actualidad, se prefiere el uso de aceleradores de partículas, como los sincrotrones, debido a su eficiencia en emitir rayos X de gran luminosidad y alineación controlada.
- Goniómetro: es un mecanismo que sujeta la muestra cristalina y la hace girar a través de distintos ángulos. Permitiendo obtener mediciones de difracción en distintas orientaciones.
- Detector: captura el mapa de difracción resultante. Los sensores modernos que cubren un área bidimensional, como los basados en silicio o los de tipo CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), proporcionan una alta sensibilidad y resolución<sup>60</sup>.

## 5.- Hipótesis

Es posible sintetizar y obtener nuevos compuestos de coordinación utilizando como ligante H<sub>5</sub>L-mo, el cual es una base de Schiff y la sal de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O que presenten propiedades electrónicas y estructurales con potenciales aplicaciones de interacción con biomoléculas y su posible aplicación en procesos catalíticos o farmacológicos.

## 6.- Objetivo general

El objetivo de este trabajo es obtener nuevos compuestos de coordinación con el ligante H<sub>5</sub>L-mo y la sal de Cu(II); caracterizarlos física y electrónicamente mediante espectroscopia de UV-Vis e IR, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal o de polvos en caso de no obtener el monocristal.

### 6.1.- Objetivos específicos

1. Sintetizar el ligante H<sub>5</sub>L-mo a través de un método reproducible por síntesis tradicional y por molienda a partir del 2,3-dihidroxibenzaldehído y el TRIS.

2. Obtener compuestos de coordinación reproducibles por condensación en metanol y por molienda a partir del ligante H<sub>5</sub>L-mo, y la sal Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O<sup>61</sup>.
3. Hacer la caracterización física del o los compuestos obtenidos mediante el punto de fusión y pruebas de solubilidad.
4. Realizar la caracterización electrónica de los compuestos obtenidos por espectroscopia UV-Vis e IR.
5. Determinar el peso molecular del compuesto mediante espectrometría de masas y proponer una posible estructura molecular del compuesto obtenido.
6. Caracterizar la estructura espacial del compuesto en caso de obtener un monocristal por rayos X, o en su caso de polvos.

## 7.- Metodología

### 7.1.- Reactivos y equipos

De los reactivos ocupados, el 2,3-dihidroxibenzaldehído, junto con el Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O se obtuvieron de Sigma-Aldrich, el TRIS, junto con el metanol se obtuvieron de la marca Karal, Todos los reactivos fueron utilizados directamente sin purificación adicional. El punto de fusión se obtuvo del fusiómetro marca SEV en un intervalo de 20–300 °C.

Los espectros de UV-Vis en disolución se obtuvieron del espectrofotómetro HACH DR-5000, a una resolución de 2 nm en la zona comprendida de 200–900 nm a una concentración de entre 10<sup>-4</sup> y 10<sup>-6</sup> M. Para la caracterización electrónica por IR se empleó un espectrofotómetro Nicolet 6700 Thermo con un accesorio FT-ATR Smart ITR Thermo scientific con 64 escaneos por medición a una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> en la zona comprendida de 4000–625 cm<sup>-1</sup>.

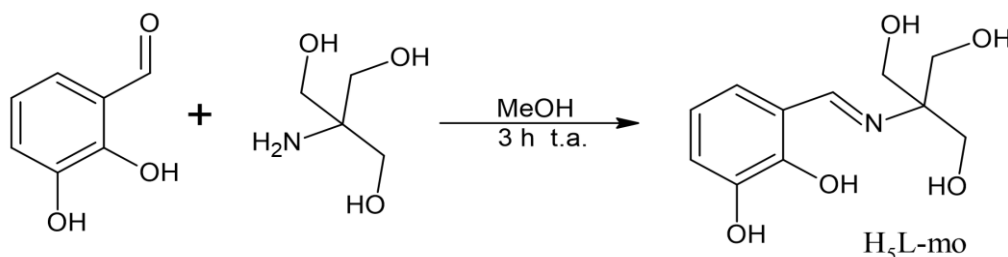
Los datos de espectrometría de masas HRMS-DART<sup>+</sup> se obtuvieron con un espectrómetro de masas JEOL AccuTOF del Instituto de Química de la UNAM.

Los datos cristalográficos de difracción de rayos X se obtuvieron del IF-UAP marca STOE (Darmstadt, Alemania), modelo Stadivari, la fuente de rayos X es una micro-fuente de marca AXO (Dresden, Alemania), con un ánodo de plata. El monocromador selecciona la radiación Ag-K $\alpha$  (longitud de onda = 0.56083 Å como mezcla de las radiaciones Ag-K $\alpha$ 1 y Ag-K $\alpha$ 2) y es un doble espejo multicapa de geometría elíptica, modelo Astix-f-110/320. Los datos de difracción se colectan con el programa X-Area 1.76 y se utilizan los programas SHEXL y Olex2 para el refinamiento de las estructuras<sup>62</sup>.

En este trabajo se sintetizó y purificó el ligante H<sub>5</sub>L-mo a partir del tris (hidroximetil)aminometano (TRIS) y el 2,3-dihidroxibenzaldehído en una disolución de metanol (Esquema 1) y en molienda (Esquema 2). Después el ligante se utilizó en la síntesis tradicional con la sal de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O (Esquema 3)<sup>62</sup>.

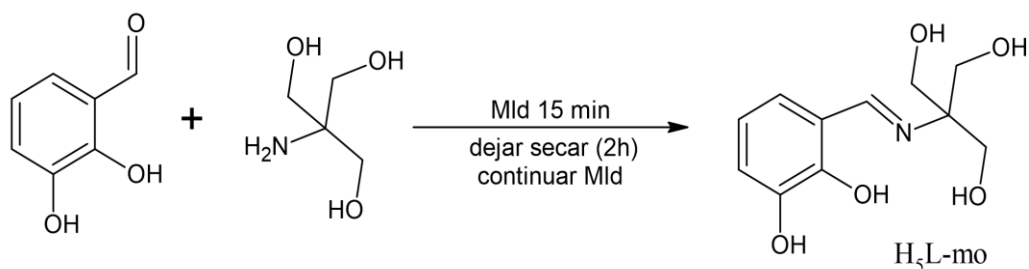
## 7.2.- Síntesis del ligante

Para la síntesis del ligante se utilizó la siguiente metodología (Esquema 1): En un matraz de bola de 100 ml se adicionaron 10 mmol (1.3812g) del 2,3-dihidroxibenzaldehído disueltos en 22 ml de metanol; a continuación, se le agregaron 10 mmol (1.2114g) de TRIS disueltos en 44 ml de metanol. El color de la disolución se tornó naranja intenso, se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente por 3 horas, posteriormente se detuvo la reacción. El color de la disolución final fue naranja intenso, se filtró y se lavó con 100 ml de éter etílico, después con 20 ml de acetonitrilo y 20 ml de acetato de etilo. Posteriormente se pasa al rotavapor observándose unos cristales naranjas oscuros (rendimiento aproximado 78% ).



**Esquema 1:** Reacción de síntesis del ligante H<sub>5</sub>L-mo

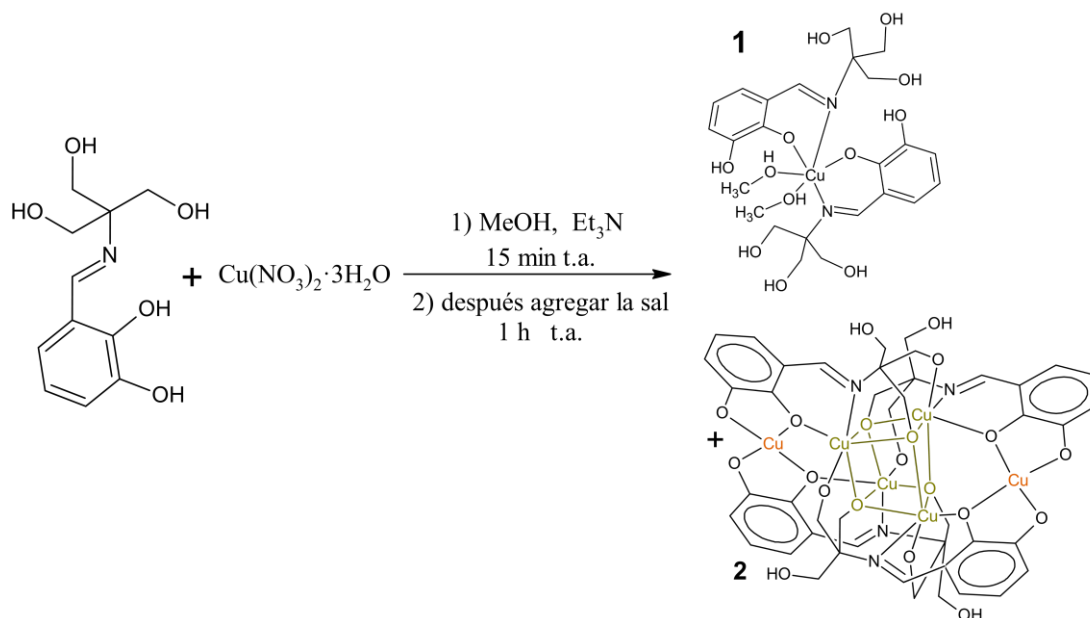
Para la síntesis del ligante por molienda se usa la siguiente metodología (Esquema 2): En un vial se pesaron 0.1 mmol (0.0139g) del 2,3-dihidroxibenzaldehído y en otro vial se pesaron 0.1 mmol (0.0121g) del TRIS, ambos se transvasaron al mortero de ágata, donde se dio inicio a la molienda usando un pistilo por 15 min, la molienda pasa de un polvo blanco a una masa amarilla y posteriormente a una masa naranja, hasta que el color naranja se vuelve homogéneo, debido a que la reacción produce agua como subproducto, el compuesto tiende a apelmazarse dificultando su molienda, por tanto, se dejó secar al menos una hora a temperatura ambiente, después de esa hora se muele un poco más para asegurarse que estuviera seco, entonces se recoge la muestra para su posterior análisis.



**Esquema 2:** Reacción de síntesis del ligante por molienda

### 7.3.- Síntesis del compuesto

La síntesis del compuesto de coordinación (**1**) se realizó mediante síntesis tradicional (Esquema 3): en un matraz de bola de 30 ml se adiciona 0.1 mmol de H<sub>5</sub>L-mo disueltos previamente en 11 ml de metanol; a continuación, se le agregan 56 µl de Et<sub>3</sub>N, se deja en agitación magnética por 15 minutos, después se añaden 0.1 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O disueltos previamente en 15 ml de metanol. El color de la disolución es verde esmeralda, se deja en agitación magnética a temperatura ambiente por una hora y posteriormente se detiene la reacción. El color final de la disolución es verde oscuro, se filtra y se deja en un vial para que se evapore el disolvente lentamente a temperatura ambiente. Después de varios días se obtuvieron cristales verdes oscuro (compuesto **1**), que se separaron por filtración. La disolución madre resultante, tras permanecer en reposo unos días adicionales, cambió de color a amarillo ocre y se volvió a filtrar. Después de otros días en reposo, se formaron cristales muy oscuros (compuesto **2**) que se aislaron posteriormente (Rendimiento global de los productos **1+2** 92 %).



**Esquema 3:** Reacción reproducible para la obtención de **1** y **2**

## 8.- Resultados y discusión

Se realizó la caracterización física de **1** por medio del punto de fusión, el cual informa acerca de la pureza del compuesto, sin embargo, no se observó el punto de fusión y se observó la temperatura de descomposición, también se efectuaron las pruebas de solubilidad, los datos obtenidos están registrados en la Tabla 2 donde hay una comparación entre el producto **1**, **2** y el ligante H<sub>5</sub>L-mo.

**Tabla 2:** Características principales de **1** y **2** en comparación con el ligante H<sub>5</sub>L-mo.

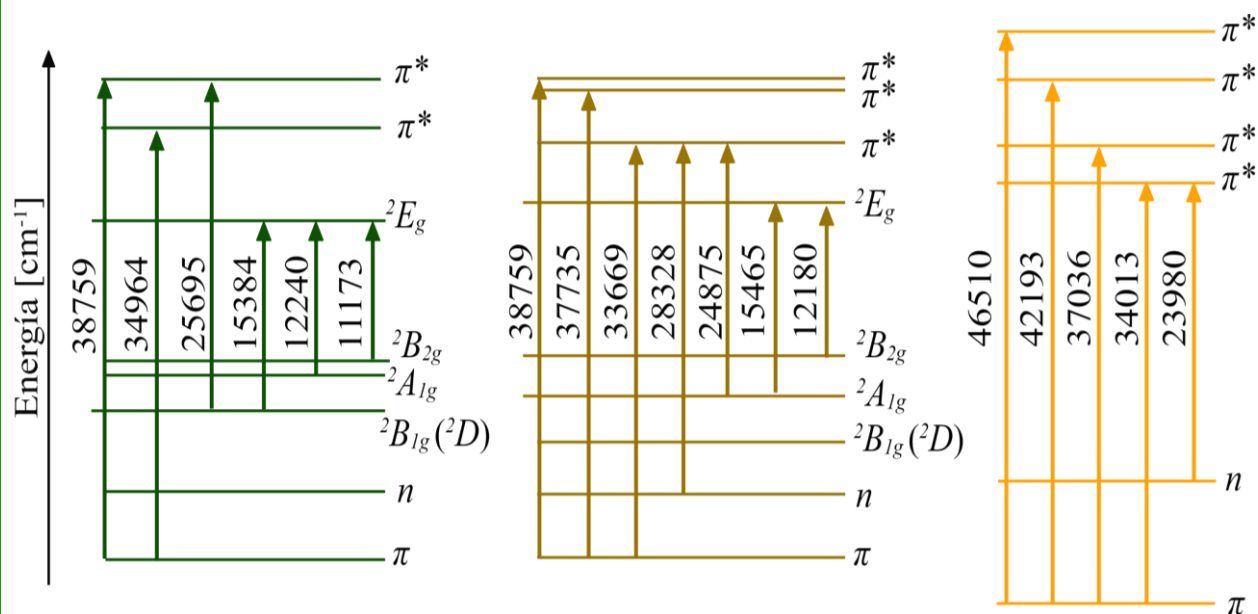
Compuesto	Color	Punto de fusión/descomposición	Solubilidad
<b>1</b>	Cristales verdes ligeramente oscuro	(171° cambia café) 183° café oscuro 206-226° carboniza 232° Se torna azul marino	DMSO, DMF
<b>2</b>	Cristales ocre muy oscuros	(50-80° gris a ceniza) 143° gris oscuro 205° se torna azul marino	DMSO, DMF, iPrOH, MeOH, EtOH
H <sub>5</sub> L-mo	Cristales naranjas intenso	125-128 °C	MeOH, EtOH, BuOH, THF, H <sub>2</sub> O, Acetona, DMF, DMSO

Con la caracterización del punto de fusión, se observa que el punto de fusión del TRIS está alrededor de 176 °C, mientras que el punto de fusión del H<sub>5</sub>L-mo es de 126° C, más cercano al del 2,3 dihidroxibenzaldehído, que es ligeramente superior a los 100 °C. Está marcada disminución en el punto de fusión se explica por la ruptura de la extensa red de puentes de hidrógeno que estabiliza la estructura cristalina del TRIS, confirmando la transformación química del ligante. También se usó la Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para confirmar la pureza del ligante H<sub>5</sub>L-mo (ver **anexos**)

### 8.1 Caracterización por espectroscopia de UV-Visible

Los fotones de la región Ultravioleta y Visible (200 y 700 nm) permiten que los electrones dentro de una molécula se exciten a orbitales moleculares de mayor energía, lo que se traduce en la absorción/emisión de la luz a longitudes de onda específicas<sup>63</sup>. Mediante espectroscopía UV-Vis en disolución muy diluida de DMSO, se realizó el análisis electrónico del ligante a una concentración de  $4 \times 10^{-5} M$  y de los compuestos **1** y **2**. El compuesto **1** se analizó a concentraciones de  $4 \times 10^{-4} M$  y  $8 \times 10^{-5} M$ , mientras que el compuesto **2** se analizó a una concentración de  $7 \times 10^{-5} M$  y  $8 \times 10^{-6} M$ . Posteriormente para identificar la cantidad de transiciones electrónicas presentes en cada banda, se les aplicó un método de deconvolución gaussiana a los espectros experimentales obtenidos, En disolución, el ensanchamiento de las bandas de absorción está dominado por efectos

no homogéneos como la solvatación de las moléculas y el efecto Doppler, los cuales generan perfiles de tipo gaussianos y suelen predominar el ensanchamiento homogéneo asociado al tiempo de vida. En contraste, los espectros de emisión presentan habitualmente perfiles lorentzianos, ya que el ensanchamiento por tiempo de vida, resultado de la relajación exponencial del estado excitado, conduce a líneas de esa naturaleza<sup>64</sup>. Asimismo, se determinaron los valores  $\lambda_{\text{máx}}$  correspondientes a dicho ajuste y se propusieron los respectivos diagramas de orbitales moleculares para el ligante H<sub>5</sub>L-mo, **1** y **2** (Esquema 4).



**Esquema 4:** Orbitales moleculares de los compuestos **1** y **2** y el ligante H<sub>5</sub>L-mo

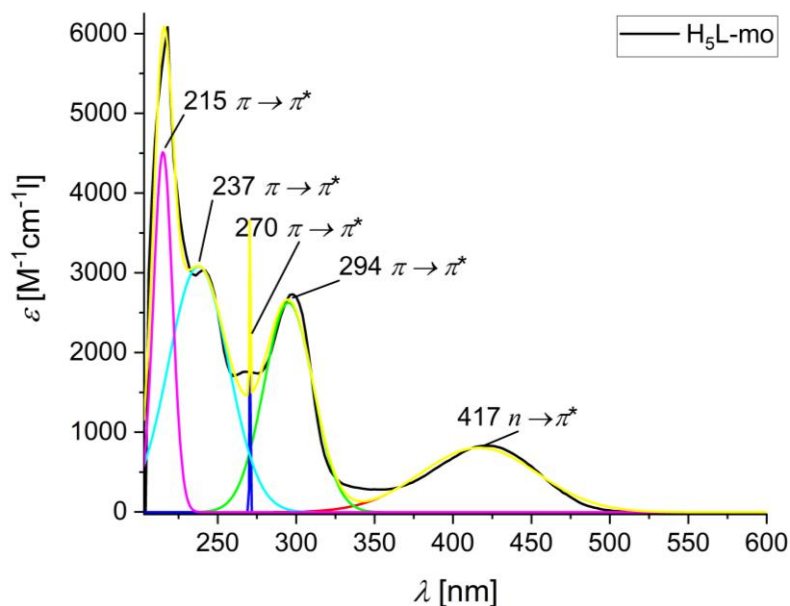
En la tabla 3, se observan las transiciones electrónicas de los espectros UV-Vis tanto del ligante H<sub>5</sub>L-mo, como de los compuestos **1** y **2**. En los espectros se observa que siguen presentes las transiciones permitidas del ligante  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sin embargo, estas bandas experimentan un desplazamiento tipo batocrómico, porque se desplazan a longitudes de onda más altas, debido a la mayor conjugación del nitrógeno de la imina, junto con los oxígenos ahora desprotonados del ligante coordinado. La banda de máxima absorbancia de  $n \rightarrow \pi^*$ , desaparece, debido a la coordinación de los pares de electrones libres de los oxígenos del anillo aromático.

Se observa la aparición de una banda de transferencia de carga M $\rightarrow$ L en **2**. La cual se asignó de acuerdo con el diagrama de OM (esquema 4).

**Tabla 3:** Comparación de las transiciones electrónicas del ligante H<sub>5</sub>L-mo, 1 y 2

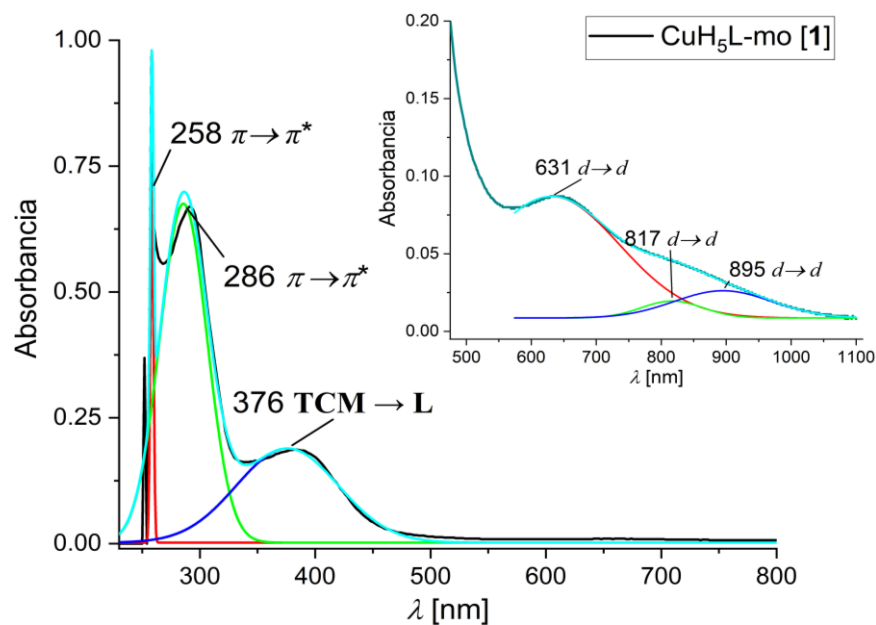
Compuesto	Transición	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Energía [J]	Energía [cm <sup>-1</sup> ]	Geometría
H5L-mo	$\pi \rightarrow \pi^*$	215	9.2393E-19	46510	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	237	8.3816E-19	42193	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	270	7.3572E-19	37036	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	294	6.7566E-19	34013	
	$n \rightarrow \pi^*$	417	4.7637E-19	23980	
<b>1</b>	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	7.6994E-19	38759	Oh
	$\pi \rightarrow \pi^*$	286	6.9456E-19	34964	
	TC M $\rightarrow$ L	376	5.2831E-19	26595	
	$d \rightarrow d$	650	3.0561E-19	15384	
	$d \rightarrow d$	817	2.4314E-19	12240	
	$d \rightarrow d$	895	2.2195E-19	11173	
<b>2</b>	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	7.6994E-19	38759	PC y Oh
	$\pi \rightarrow \pi^*$	265	7.4960E-19	37735	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	297	6.6884E-19	33669	
	$n \rightarrow \pi^*$	353	5.6273E-19	28328	
	TC M $\rightarrow$ L	402	4.9414E-19	24875	
	$d \rightarrow d$	647	3.0702E-19	15456	
	$d \rightarrow d$	821	2.4195E-19	12180	

El espectro de UV-Vis del H<sub>5</sub>L-mo (Figura 8) presenta cinco bandas de absorción. Una banda en 215 nm puede atribuirse a la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo hidroxilo<sup>65</sup>, también observamos tres bandas en 237, 270 y 294 nm pertenecientes a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el anillo aromático del ligante<sup>66, 67</sup> y una banda ancha en 417 nm, que corresponde a  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo azometina (C=N), esta banda está muy relacionada con el cambio en el equilibrio tautomérico del ligante: fenol-imina/ceto-amina<sup>68</sup>.



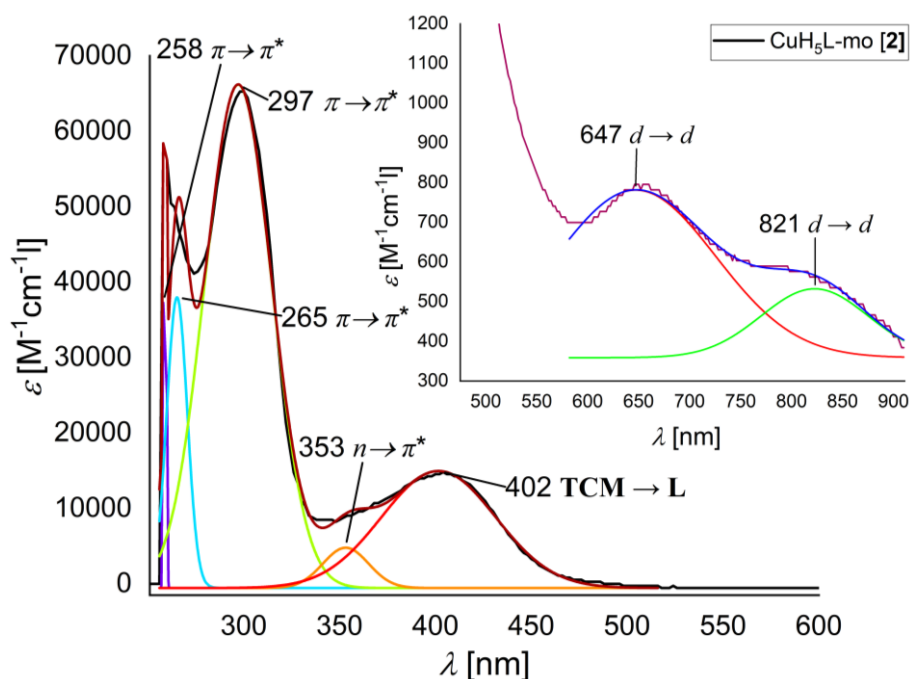
**Figura 8:** Espectro de UV-Vis del ligante H<sub>5</sub>L-mo con una concentración de  $4.16 \times 10^{-5} M$

En la Figura 9 se observa el espectro UV-Vis del compuesto **1** que presenta tres bandas  $d \rightarrow d$  en 668, 817 y 895 nm respectivamente, la banda de 668 nm es característica de los compuestos de coordinación con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en una geometría octaédrica distorsionada o una geometría cuadrado plano. Debido a la distorsión de Jahn-Teller, un compuesto octaédrico de Cu(II) se puede distorsionar hasta una geometría piramidal cuadrada o cuadrada plana. Donde la transición  $n \rightarrow \pi^*$  a  ${}^2E_g$  a  ${}^2T_{2g}$ , que originalmente se observa alrededor de 800 nm en la geometría octaédrica, experimenta un desplazamiento hacia mayor energía, resultando en una ancha banda de absorción entre 600 y 700 nm<sup>69,70</sup>. También se observa el desplazamiento de las bandas del ligante  $\pi \rightarrow \pi^*$  a 258 y 286 nm respectivamente, y la aparición de una banda en 376 nm, esta se atribuye a la transferencia de carga del grupo fenoxi del ligante al ion Cu(II).



**Figura 9:** Espectro de UV-Vis del compuesto 1

En la Figura 10, se observa el espectro del compuesto 2 que presenta dos bandas  $d \rightarrow d$  una en 647 nm, la cual se asigna a la geometría cuadrada plana. La otra banda en 821 nm se asigna a una geometría octaédrica distorsionada. Se observa un gran desplazamiento de la banda del anillo aromático en el ligante  $\pi \rightarrow \pi^*$  a 258 nm, las otras dos bandas presentan desplazamientos menores a 265 y 297 nm respectivamente. También se observa la aparición de dos bandas: una en 353 nm asignada a  $n \rightarrow \pi^*$  y otra en 402 nm asignada a una banda TCM-L desde orbitales llenos de Cu(II) hasta los orbitales antienlazantes  $\pi^*$  del ligante.



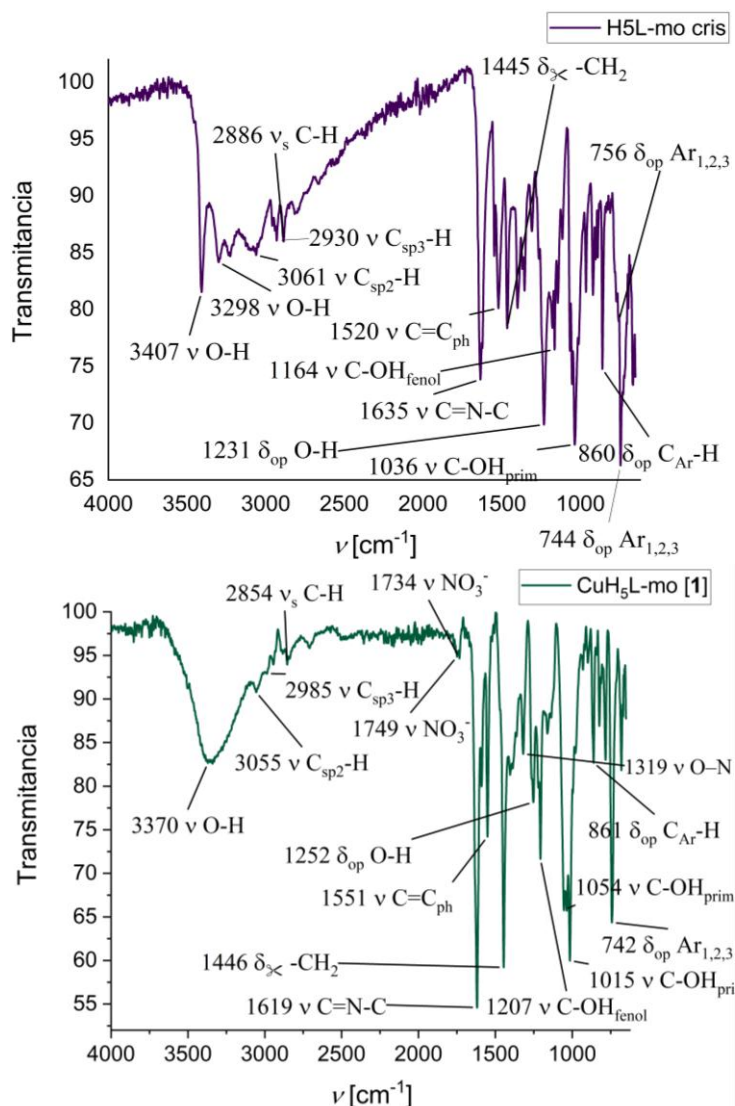
**Figura 10:** Espectro de UV-Vis del compuesto 2 con una concentración de  $3.646 \times 10^{-6} M$

## 8.2 Caracterización por espectroscopia de IR

A diferencia de la radiación UV-Vis, la energía de los fotones de la región infrarroja causa vibraciones moleculares. Para confirmar la formación del ligante H<sub>3</sub>L-mo, producto de la reacción de condensación entre el TRIS y el 2,3-dihidroxibenzaldehído (Ver anexo), se realizó un análisis por IR.

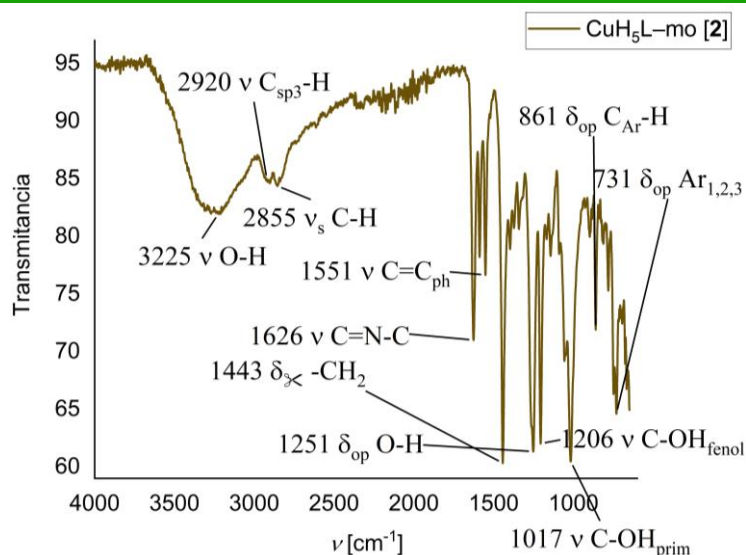
La evidencia más clara de la reacción fue la desaparición de las bandas de tensión  $\nu\text{N-H}$  del grupo amino primario del TRIS, observadas en 3346 y 3287  $\text{cm}^{-1}$ , así como la desaparición de la banda de flexión  $\delta\text{N-H}$  en 1585  $\text{cm}^{-1}$  y la desaparición de la banda ancha en 2545  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los puentes de hidrógeno  $\nu\text{O-H}\cdots\text{N}$  intermolecular del TRIS. Esto también es consistente con la conversión de la amina en una imina  $\text{C=N}$ , ya que se observó una nueva banda fuerte en 1635  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración  $\nu\text{C=N}$  de la imina formada y la desaparición de la banda del carbonilo  $\nu\text{C=O}$  en 1652  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, las bandas de tensión  $\nu\text{O-H}$ , de los grupos hidroxilo del TRIS y fenol del aldehído, que no participan en la reacción, se desplazaron de 3323 y 3182 a 3298 y 3407  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, indicando un cambio en el entorno de los puentes de hidrógeno en la nueva molécula formada. La banda  $\nu\text{C=C}_{\text{ph}}$  se desplazó de 1613 a 1520  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando una mayor conjugación  $\pi$  tras la formación de la imina.

En el espectro IR de **1** (Figura 11) se observa la banda de vibración de estiramiento característica del enlace carbono-nitrógeno del grupo funcional imina,  $\nu\text{C=N}$  en 1635  $\text{cm}^{-1}$ , desplazada a una menor energía 1619  $\text{cm}^{-1}$ , esto debido a que el enlace va perdiendo el carácter de doble enlace por la donación de densidad electrónica del heteroátomo al cobre, eso significa que requiere menos energía para que éste enlace vibre, además la intensidad de la señal crece. De igual manera, las bandas características de los enlaces,  $\delta_{\text{op}}\text{O-H}$  en 1231  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu\text{C-OH}$  en 1036  $\text{cm}^{-1}$  son desplazadas a 1252  $\text{cm}^{-1}$  y 1015  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, debido a la coordinación del O al Cu(II). La aparición de 2 bandas en 1734  $\text{cm}^{-1}$  y 1749  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al  $\nu\text{NO}_3^-$  del nitrato cuando presenta coordinación mono o mixta, esto permite asignar la banda en 1319  $\text{cm}^{-1}$  a la tensión  $\nu\text{O-N}$  del nitrato<sup>71</sup>. La banda  $\nu\text{O-H}$  en 3407  $\text{cm}^{-1}$  termina ensanchándose y su pico se localiza en 3370  $\text{cm}^{-1}$ . Esto también se explica debido a la donación de densidad electrónica del oxígeno al Cu(II); este retiro de densidad electrónica causa el debilitamiento electrónico del enlace O-H y lo polariza provocando un  $\text{H}\delta^+$  más electrofílico. El marcado ensanchamiento de la banda es el resultado de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares o con metanol de cristalización por parte de este  $\text{H}\delta^+$ .



**Figura 11:** Espectros de IR-ATR del ligante H<sub>5</sub>L-mo (arriba) y del compuesto **1** (abajo)

En comparación, el espectro IR de **2** (Figura 12) tiene desplazamientos diferentes. Se observa que la banda de estiramiento característica del enlace carbono-nitrógeno del grupo funcional imina  $\nu$ C=N ahora está desplazada a 1626  $\text{cm}^{-1}$ , también es debido a la pérdida del carácter de doble enlace por la donación de densidad electrónica del heteroátomo al Cu(II), aunque es menor el desplazamiento comparado con el de **1**. De igual manera, las bandas características de los enlaces  $\delta$ -CH<sub>2</sub>- en 1445  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{op}$  O-H en 1231  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu$ C-OH en 1036  $\text{cm}^{-1}$  ahora son desplazadas a 1443  $\text{cm}^{-1}$ , 1251  $\text{cm}^{-1}$  y 1017  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, debido a la coordinación del O al Cu(II). La banda  $\nu$ O—H en 3407  $\text{cm}^{-1}$  se ensancha y su pico se localiza en 3225  $\text{cm}^{-1}$ , también debido a la coordinación del O al Cu(II), y la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares o con el metanol de cristalización.



**Figura 12:** Espectro de IR-ATR del compuesto **2**

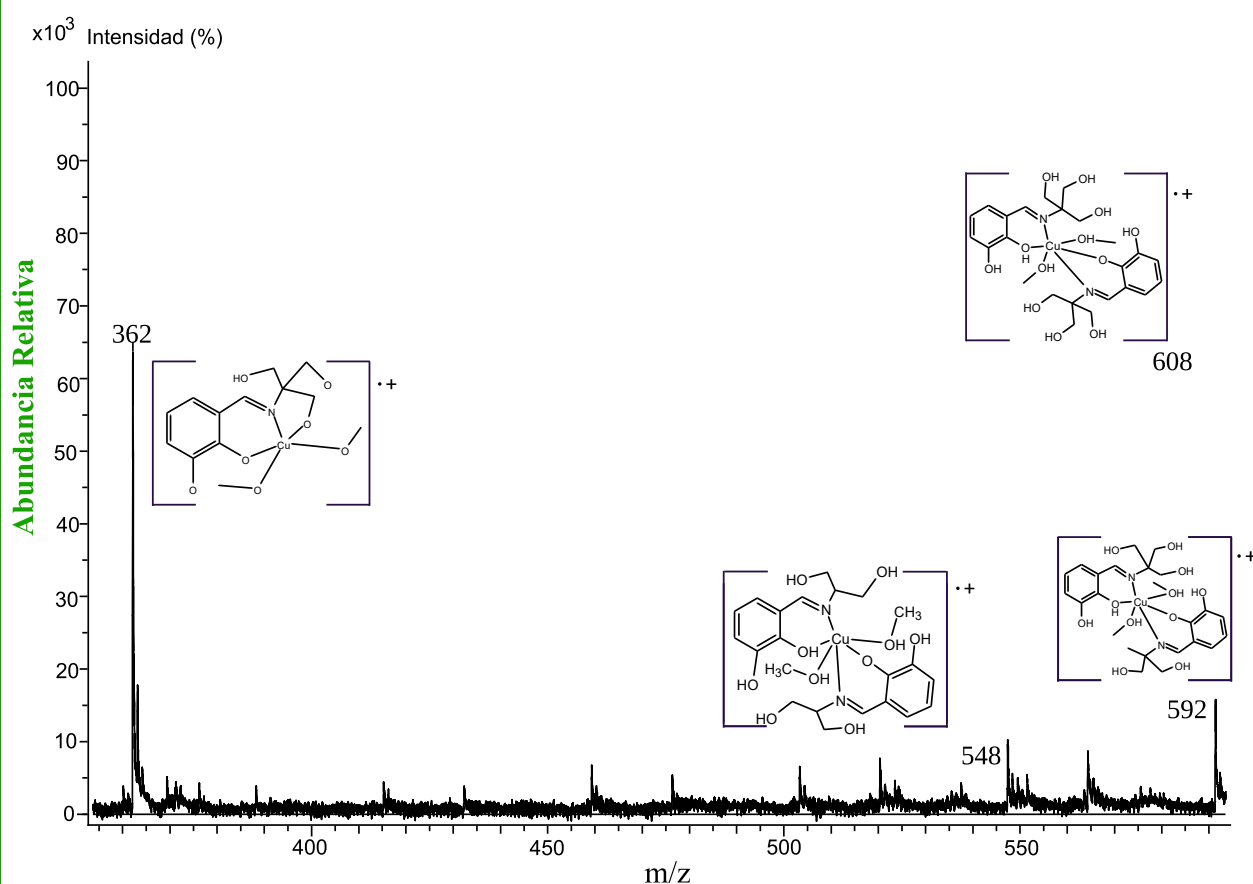
La Tabla 4 contiene los valores de las bandas IR características del ligante y de los compuestos **1** y **2**. Junto con sus constantes de fuerza calculadas, se evidencia que las constantes de fuerza se modifican como resultado de la interacción de los átomos del ligante con el ion metálico al coordinarse. La constante de fuerza del enlace C=N decrece en ambos compuestos y es debido a la donación de densidad electrónica por parte del átomo de nitrógeno al coordinarse con el ion metálico, ya que esto reduce el orden del enlace por debajo de dos, disminuye la energía vibracional requerida para hacer la transición. El mismo principio se aplica para el enlace C–O, cuyo átomo de oxígeno también se coordina al ion metálico provocando una disminución en la fuerza del enlace. A diferencia del enlace C=C, donde la constante de fuerza aumenta y es debido a es la donación de densidad electrónica de N u O al ion metálico, dejando al carbono adyacente con una carga parcial positiva, que se estabiliza atrayendo electrones de los otros carbonos del anillo aromático. Este efecto acorta el enlace C=C y le proporciona un carácter más de doble enlace, incrementando la energía necesaria para hacerlo vibrar.<sup>62</sup>

**Tabla 4:** Comparación de las bandas de infrarrojo [ $\text{cm}^{-1}$ ] y las constantes de fuerza de los productos obtenidos con la materia prima [ $\times 10^5 \text{ dyn/cm}$ ].

Compuesto	$\nu\text{O-H} /k$	$\nu\text{C=N} /k$	$\nu\text{C=C} /k$	$\nu\text{C-O}_{ph} /k$	$\nu\text{C-O}_{alc} /k$	$\nu\text{O-N} /k$						
<b>H<sub>5</sub>L-mo</b>	3407	6.485	1635	10.184	1520	8.175	1164	5.477	1036	4.338	—	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3218	5.786	—	—	—	—	—	—	—	—	1306 1632	7.505 11.720
<b>1</b>	<b>3370</b>	<b>6.345</b>	<b>1619</b>	<b>9.986</b>	<b>1551</b>	<b>8.512</b>	<b>1207</b>	<b>5.889</b>	<b>1015</b>	<b>4.164</b>	<b>1319</b> <b>1734</b> <b>1749</b>	<b>7.655</b> <b>13.230</b> <b>13.460</b>

### 8.3.- Caracterización por espectrometría de masas

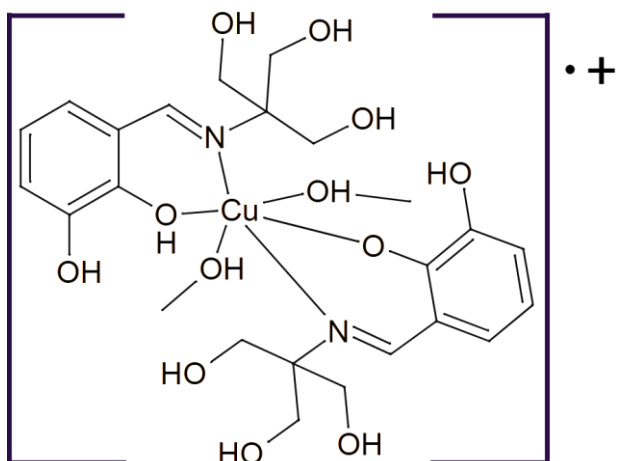
Se obtuvo el espectro de masas de **1** con los fragmentos correspondientes (Figura 13). Con base en los análisis previos de IR y UV-Vis, se propone una estructura para el compuesto **1**. Donde se plantean dos moléculas de metanol coordinadas al ion Cu(II) central.



**Figura 13:** Espectro de masas de **1**

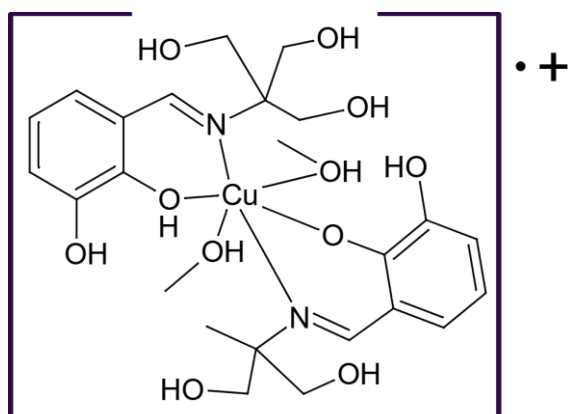
De acuerdo con las estructuras propuestas, se asignaron los picos encontrados en la siguiente fragmentación del compuesto:

El pico ion molecular posee una relación  $m/z = 608$ , equivalente a un peso molecular de 608 g/mol, que corresponde a  $[C_{24}H_{37}CuN_2O_{12}]$  (Figura 14).



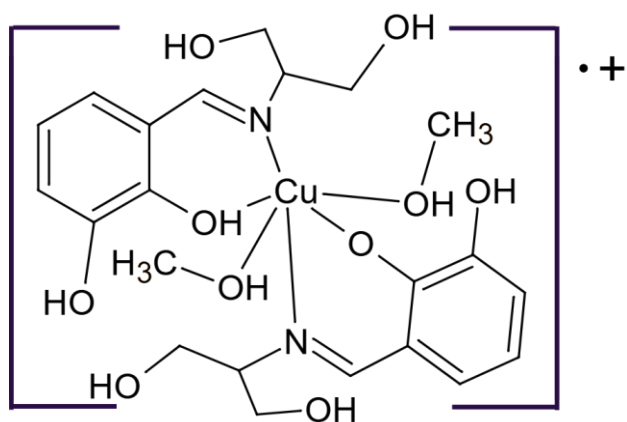
**Figura 14:** Estructura teórica propuesta para el pico ion molecular:  $[C_{24}H_{37}CuN_2O_{12}]^{\bullet+}$ .

El fragmento con pico ion molecular  $m/z = 592$ , y un peso molecular de 592 g/mol, corresponde al fragmento molecular  $[C_{24}H_{37}CuN_2O_{11}]$  (Figura 15).



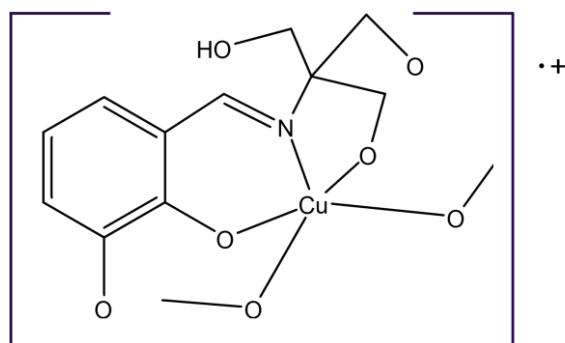
**Figura 15:** Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 592$

El fragmento con pico ion molecular  $m/z = 548$ , y un peso molecular de 548 g/mol, corresponde a compuesto  $[C_{22}H_{33}CuN_2O_{10}]$  (Figura 16).



**Figura 16:** Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 548$ .

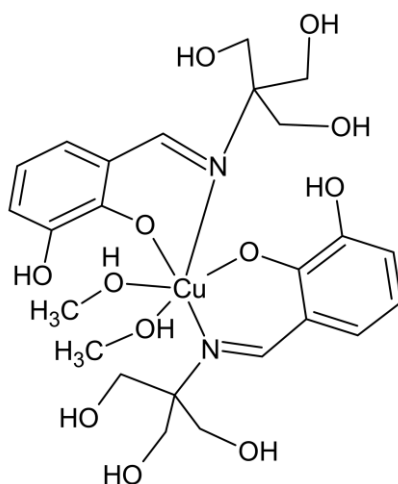
En último lugar el fragmento con pico ion molecular  $m/z = 362$ , y un peso molecular de 362 g/mol, corresponde a compuesto  $[C_{13}H_{17}CuNO_7]$  (Figura 17).



**Figura 17:** Posible estructura teórica del pico ion molecular con relación de  $m/z = 362$ .

Según los datos recopilados por la técnica de EM de **1**, se identificó que la estructura propuesta con peso molecular de 608 g/mol respectivamente presentan una alta probabilidad de corresponder al compuesto sintetizado.

No obstante, también es posible una estructura polimérica, en la que podrían intervenir puentes de tipo acuo o metoxi. Esta hipótesis se fundamenta en que el ligante empleado y otros relacionados, presentan según la literatura<sup>16</sup>, una marcada tendencia a coordinarse formando agregados de tipo tetranuclear o dimérico, esto abre la posibilidad de que la estructura real del compuesto sea más compleja que las formulaciones iniciales.



**Figura 18:** Posible estructura teórica del compuesto **1**

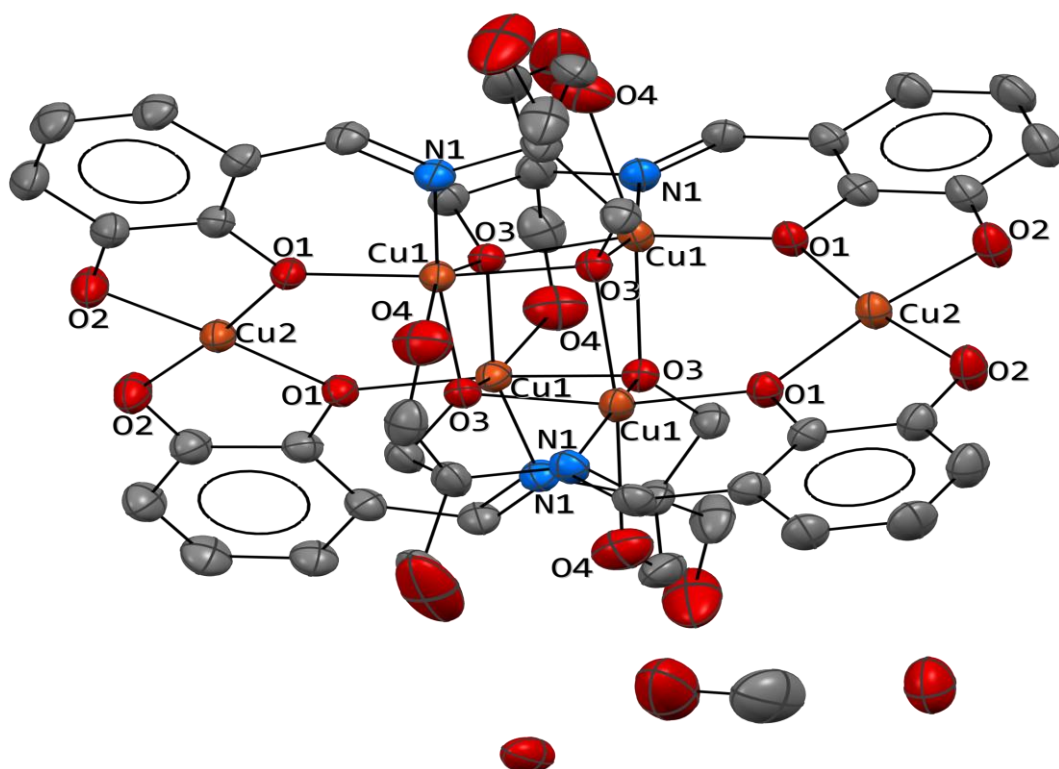
No se resolvió la estructura espacial del compuesto porque no se pudo obtener un monocristal de **1** lo suficientemente grande para que difractara, y de acuerdo con la literatura y la comparación de los espectros se concluye que el cambio en las vibraciones del ligante es debido a la coordinación del N de la imina al Cu(II). Del mismo modo se tienen varios oxígenos coordinando al Cu(II) como el del fenoxi y del metanol de coordinación (Figura 18)

#### 8.4.- Caracterización por espectroscopia de rayos X de monocristal

El compuesto **2** tiene un sistema cristalino tetragonal y un grupo espacial I-4 (Figura 19). Este compuesto consiste en cuatro ligantes y seis átomos de Cu. Dos de estos átomos de Cu se encuentran de manera perpendicular  $90^\circ$  respecto uno del otro en los extremos, además de estar alineados al centro geométrico de un cúmulo tetranuclear con núcleo  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})_4]$  formando un cubano distorsionado con fórmula general  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Cu}_6\text{N}_4\text{O}_{20} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como se observa en la Tabla 5. Destacando que los cuatro átomos de Cu(II) del cúmulo son hexacoordinados por cinco oxígenos del ligante y un nitrógeno del grupo imina; formando así un octaedro elongado. Los otros dos Cu(II) están tetracoordinados en geometría cuadrado-plana por cuatro oxígenos fenoxi, estos oxígenos del ligante H<sub>5</sub>L-mo actúan como quelato. Varios oxígenos del ligante H<sub>5</sub>L-mo también actúan como puente,  $\mu_3\text{-O}$  que conectan dos átomos de Cu(II) vecinos.

**Tabla 5: Datos cristalográficos y refinamiento de 2.**

Fórmula empírica	$\text{C}_{44} \text{H}_{48} \text{Cu}_6 \text{N}_4 \text{O}_{20} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Peso de la fórmula	1498.350 g/mol
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I-4
Dimensiones de la celda unidad	
$a = 13.4076(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 13.4076(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 15.8426(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2847.92
Z	4
Factor – R (%)	R = 3.57%



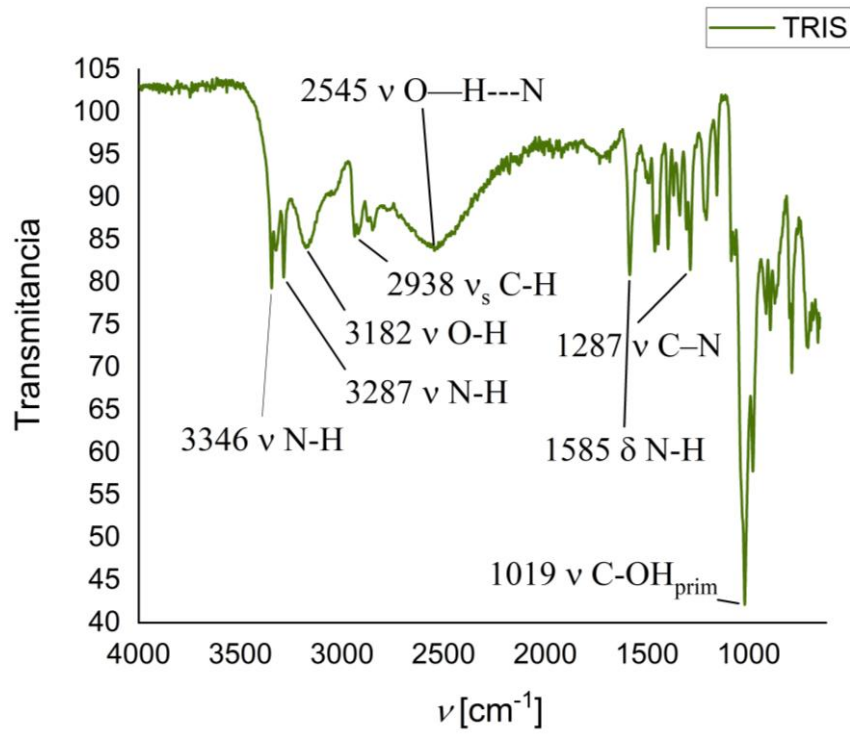
**Figura 19:** Estructura molecular de **2**. Se han omitido los hidrógenos para mayor claridad

## Conclusiones

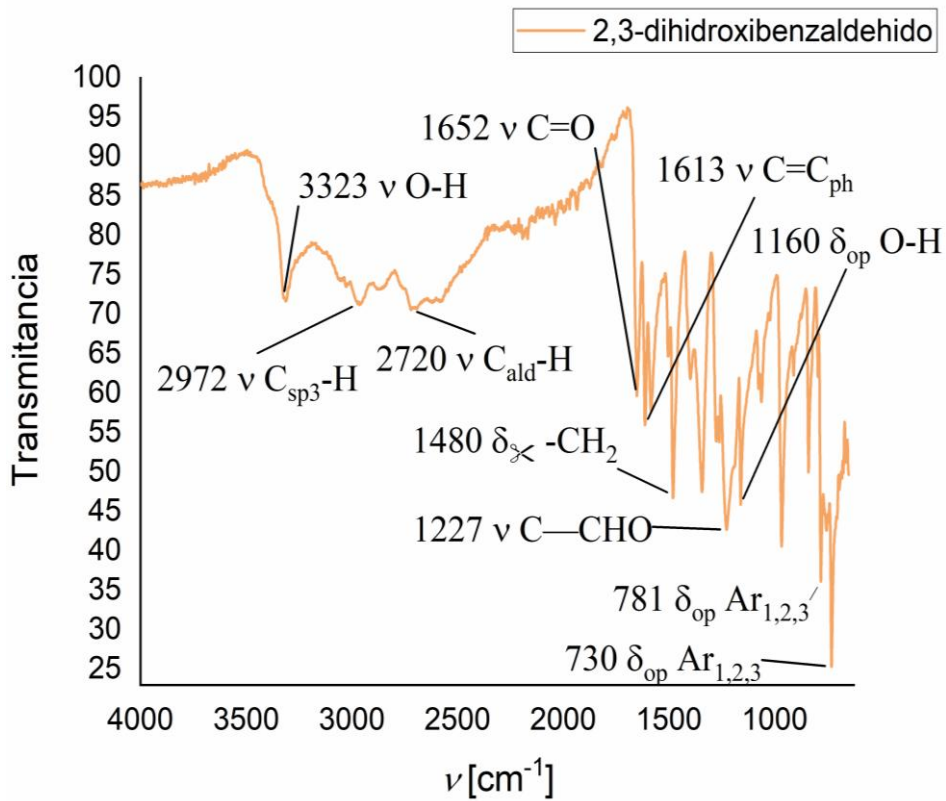
- Se logró establecer condiciones reproducibles de reacción para la síntesis de los compuestos **1** y **2** con iones de Cu(II) empleando como ligante H<sub>5</sub>L-mo, siguiendo la síntesis tradicional. En ambos casos se determinaron sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo punto de descomposición y solubilidad.
- Los espectros UV-Vis de **1** y **2** presentaron transiciones *d-d* propias de compuestos de coordinación con iones Cu(II), así como desplazamientos en las bandas del ligante H<sub>5</sub>L-mo. Estos resultados confirman la formación de los compuestos de coordinación y, en concordancia con datos reportados en la literatura, sugieren que ambos presentan una geometría octaédrica distorsionada. No obstante, para el compuesto **2** hay evidencia también de una geometría cuadrada plana; en el caso de **1**, no puede descartarse la posibilidad de una geometría de pirámide de base cuadrada.
- El análisis por espectroscopía infrarroja (IR) mostró en ambos compuestos desplazamientos en las bandas características del ligante H<sub>5</sub>L-mo, hacia energías menores en la señal asignada al enlace C=N, y el ensanchamiento de las bandas atribuible al enlace O-H. Estos comportamientos respaldan la coordinación del nitrógeno y oxígeno al centro metálico, y contribuyen a sustentar la propuesta estructural.
- Para el compuesto **1**, la espectrometría de masas permitió identificar el pico ion molecular correspondiente al fragmento [C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>12</sub>], con una relación m/z coherente con la masa molecular calculada, lo que refuerza la validez de las estructuras propuestas.

- Los cristales obtenidos de **1** no presentaron el tamaño necesario para un análisis por difracción de rayos X de monocristal, por lo que se continuarán optimizando las condiciones de recristalización para la obtención de monocristales de tamaño adecuados.
- En el caso del compuesto **2**, se obtuvieron cristales de calidad suficiente para su análisis por difracción de rayos X de monocristal, lo que permitió determinar de manera directa y precisa su estructura tridimensional, revelando la disposición de los ligantes y las geometrías (octaédrica y cuadrada plana) alrededor de los iones metálicos, que anteriormente se habían determinado por las espectroscopías electrónicas de UV-Vis e IR.
- Aunque este trabajo se enfocó en la síntesis y caracterización electrónica, las propiedades observadas sugieren que dichos compuestos podrían ser útiles para estudios posteriores orientados a su potencial interacción con biomoléculas y a su aplicación en procesos catalíticos, farmacológicos y magnéticos

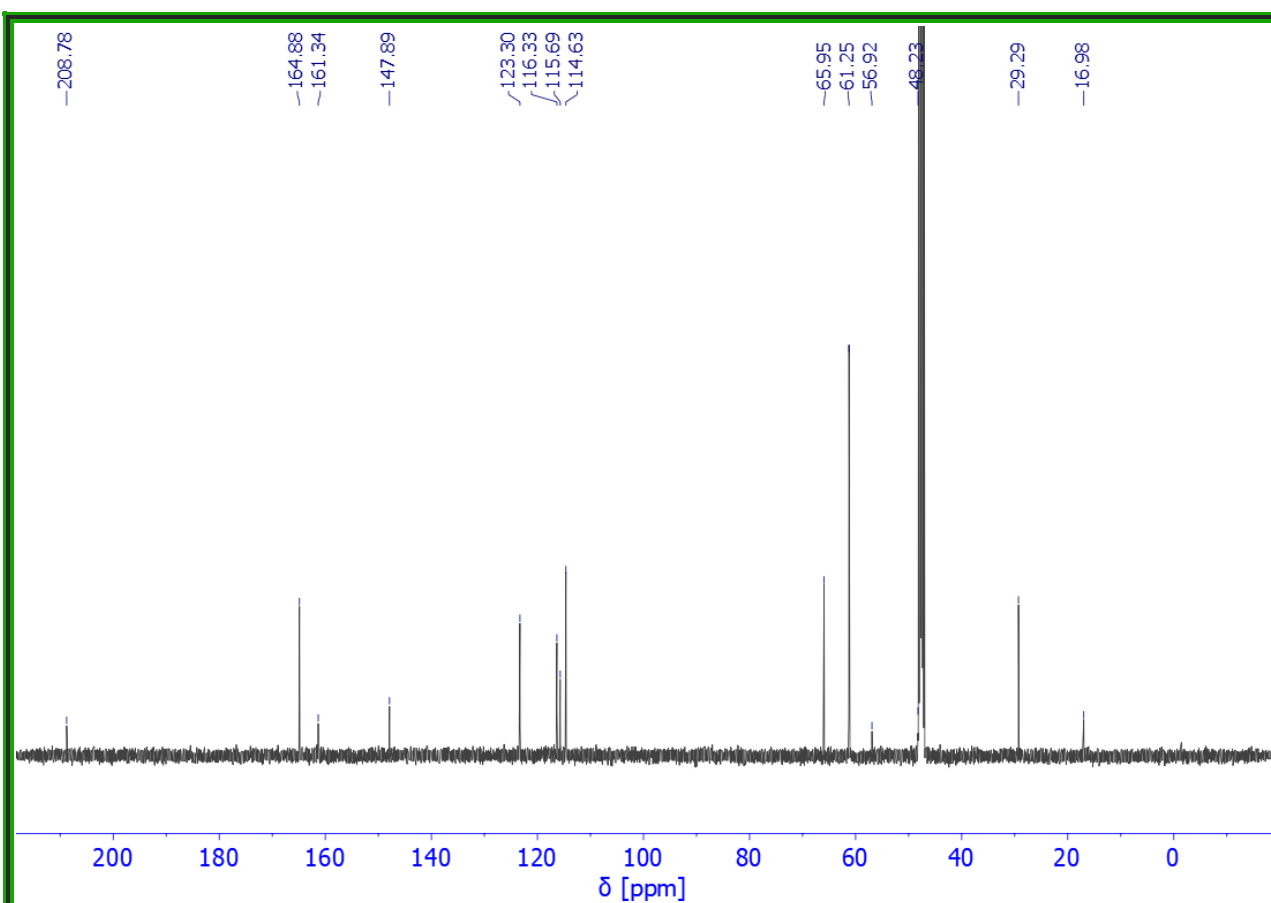
Anexos



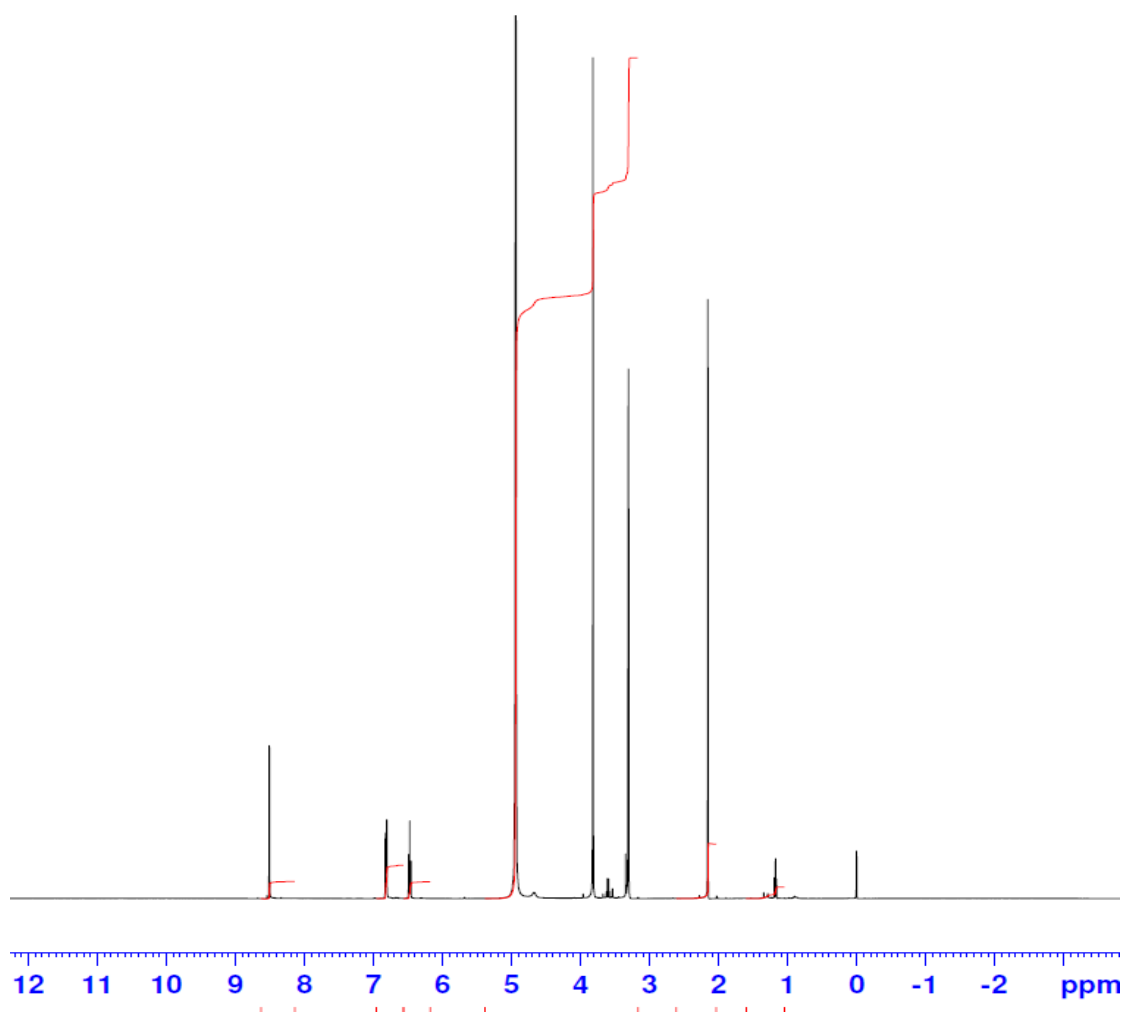
IR de TRIS



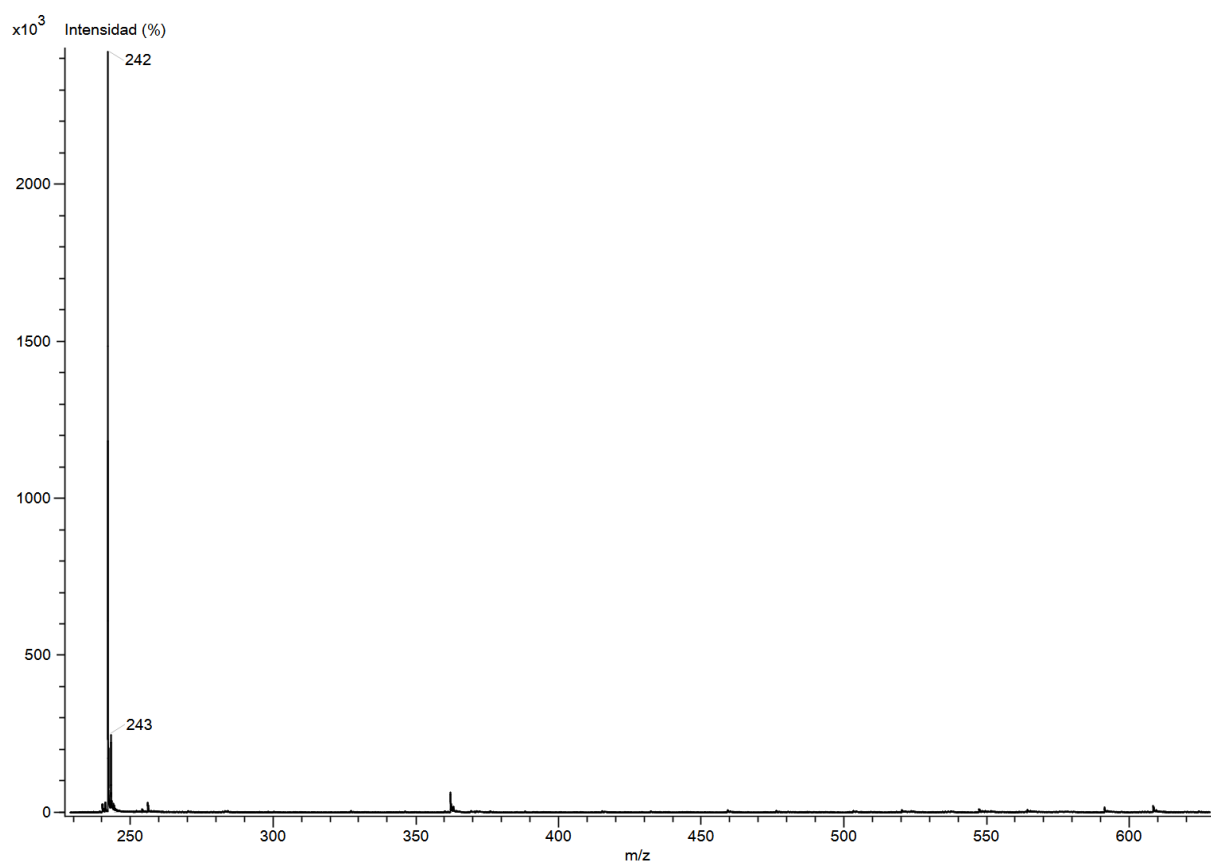
IR del 2,3-dihydroxibenzaldehido



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del ligante H<sub>5</sub>L-mo en metanol-d<sub>4</sub>



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante  $\text{H}_3\text{L-mo}$  en metanol- $d_4$



Espectro de masas del compuesto **1**, el pico de  $m/z=242$  corresponde al ligante H<sub>5</sub>L-mo con un hidrógeno extra.

## Bibliografía

- (1) Chang, R. *Química*, 10a ed.; McGraw-Hill Companies, 2010.
- (2) ligands, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook.L03518>.
- (3) Basolo, F.; Johnson, R. *Química de los compuestos de coordinación*; Reverte.
- (4) *Compuestos de Coordinación*.  
[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica\\_General/Mapa:\\_Qu%C3%ADmica\\_General:\\_Principios,\\_Patrones\\_y\\_Aplicaciones\\_\(Averill\)/22:\\_Los\\_elementos\\_del\\_bloque\\_D/22.04:\\_Compuestos\\_de\\_Coordinaci%C3%B3n](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_General/Mapa:_Qu%C3%ADmica_General:_Principios,_Patrones_y_Aplicaciones_(Averill)/22:_Los_elementos_del_bloque_D/22.04:_Compuestos_de_Coordinaci%C3%B3n) (consultado 2024-10-28).
- (5) Halpern, J.; Kauffman, G. B. *Ligands and chelates*. Ligands and chelates.  
<https://www.britannica.com/science/coordination-compound/Ligands-and-chelates#ref1007971> (consultado 2024-10-29).
- (6) Alhashmialameer, D.; Mohamed, G. G.; Al-hawamy, Y.; Abdou, A.; Alshehri, H. A. H.; Alkhatib, F.; Abu-Dief, A. M. Fabrication, Preparation, Physicochemical Characterization, and Theoretical Studies of Some Novel Schiff Base Ciprofloxacin Metal Complexes: DNA Interaction and Biomedical Applications. *Appl Organomet Chem* **2024**, *38* (11), e7667.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.7667>.
- (7) Li, G.; Li, D.; Alshalalfeh, M.; Cheramy, J.; Zhang, H.; Xu, Y. Stereochemical Properties of Two Schiff-Base Transition Metal Complexes and Their Ligand by Using Multiple Chiroptical Spectroscopic Tools and DFT Calculations. *Molecules* **2023**, *28* (6), 2571.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28062571>.
- (8) Guo, Y.; Wang, J.; Ma, X.; Wei, Z.; Wang, W.; Zhang, C.; Lei, Y. Preparation and Characterization of Schiff Base Metal Complexes for High Performance Supercapattery. *J Energy Storage* **2022**, *48*, 103956. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.103956>.
- (9) Amendola, V.; Boiocchi, M.; Brega, V.; Fabbrizzi, L.; Mosca, L. Octahedral Copper(II) and Tetrahedral Copper(I) Double-Strand Helicates: Chiral Self-Recognition and Redox Behavior. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (3), 997–1007. <https://doi.org/10.1021/ic9019684>.
- (10) Alothman, A. A.; Al-Farraj, E. S.; Al-Onazi, W. A.; Almarhoon, Z. M.; Al-Mohaimed, A. M. Spectral Characterization, Electrochemical, Antimicrobial and Cytotoxic Studies on New Metal(II) Complexes Containing N2O4 Donor Hexadentate Schiff Base Ligand. *Arab J Chem* **2020**, *13* (2), 3889–3902. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.02.003>.
- (11) Mondal, K.; Mistri, S. Schiff Base Based Metal Complexes: A Review of Their Catalytic Activity on Aldol and Henry Reaction. *Comments Inorg Chem* **2023**, *43* (2), 77–105.  
<https://doi.org/10.1080/02603594.2022.2094919>.
- (12) Gupta, K. C.; Sutar, A. K. Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (12–14), 1420–1450.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>.
- (13) Chaviara, A. Th.; Cox, P. J.; Repana, K. H.; Papi, R. M.; Papazisis, K. T.; Zambouli, D.; Kortsaris, A. H.; Kyriakidis, D. A.; Bolos, C. A. Copper(II) Schiff Base Coordination Compounds of Dien with Heterocyclic Aldehydes and 2-Amino-5-Methyl-Thiazole: Synthesis, Characterization, Antiproliferative and Antibacterial Studies. Crystal Structure of CudienOOC12. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, *98* (8), 1271–1283.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.05.010>.
- (14) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Schiff bases.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05498>.
- (15) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). hydrocarbyl groups.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook.H02891>.
- (16) Halevas, E.; Tsave, O.; Yavropoulou, M.; Yovos, J. G.; Hatzidimitriou, A.; Psycharis, V.; Salifoglou, A. In Vitro Structure-Specific Zn(II)-Induced Adipogenesis and Structure-

Function Bioreactivity Correlations. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2017**, *177*, 228–246. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.09.002>.

- (17) Abdel Aziz, A. A.; Salem, A. N. M.; Sayed, M. A.; Aboaly, M. M. Synthesis, Structural Characterization, Thermal Studies, Catalytic Efficiency and Antimicrobial Activity of Some M(II) Complexes with ONO Tridentate Schiff Base N-Salicylidene-o-Aminophenol (saphH<sub>2</sub>). *J Mol Struct* **2012**, *1010*, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.11.043>.
- (18) Odabaşoğlu, M.; Albayrak, Ç.; Özkanca, R.; Aykan, F. Z.; Lonecke, P. Some Polyhydroxy Azo–Azomethine Derivatives of Salicylaldehyde: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Molecular Structure and Antimicrobial Activity Studies. *J Mol Struct* **2007**, *840* (1–3), 71–89. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.11.025>.
- (19) Bhandarkar, S. E.; Pathare, P. P.; Khobragade, B. P. New Nickel (II), Copper (II) and Cobalt (II) Complexes Based Salicylaldehyde Schiff Base: Synthesis, Characterisation, and Antiviral Activity. *Mater Today Proc* **2023**, *92*, 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.381>.
- (20) Dharmaraj, N.; Viswanathamurthi, P.; Natarajan, K. Ruthenium(II) Complexes Containing Bidentate Schiff Bases and Their Antifungal Activity. *Transit Met Chem* **2001**, *26* (1/2), 105–109. <https://doi.org/10.1023/A:1007132408648>.
- (21) AlAjmi, M. F.; Hussain, A.; Alsalme, A.; Khan, R. A. In Vivo Assessment of Newly Synthesized Achiral Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Benzimidazole Derived Scaffold as a Potential Analgesic, Antipyretic and Anti-Inflammatory. *RSC Adv.* **2016**, *6* (23), 19475–19481. <https://doi.org/10.1039/C5RA25071D>.
- (22) Pontiki, E.; Hadjipavlou-Litina, D.; Chaviara, A. T. Evaluation of Anti-Inflammatory and Antioxidant Activities of Copper (II) Schiff Mono-Base and Copper(II) Schiff Base Coordination Compounds of Dien with Heterocyclic Aldehydes and 2-Amino-5-Methyl-Thiazole. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2008**, *23* (6), 1011–1017. <https://doi.org/10.1080/14756360701841251>.
- (23) Raczuk, E.; Dmochowska, B.; Samaszko-Fiartek, J.; Madaj, J. Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. *Molecules* **2022**, *27* (3), 787. <https://doi.org/10.3390/molecules27030787>.
- (24) Uddin, N.; Rashid, F.; Ali, S.; Tirmizi, S. A.; Ahmad, I.; Zaib, S.; Zubair, M.; Diaconescu, P. L.; Tahir, M. N.; Iqbal, J.; Haider, A. Synthesis, Characterization, and Anticancer Activity of Schiff Bases. *J Biomol Struct Dyn* **2020**, *38* (11), 3246–3259. <https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1654924>.
- (25) Eliot, A. C.; Kirsch, J. F. Pyridoxal Phosphate Enzymes: Mechanistic, Structural, and Evolutionary Considerations. *Annu. Rev. Biochem.* **2004**, *73* (1), 383–415. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.73.011303.074021>.
- (26) Blackman, A. G. The Coordination Chemistry of Tripodal Tetraamine Ligands. *Polyhedron* **2005**, *24* (1), 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.10.012>.
- (27) Hu, X.; Meyer, K. New Tripodal N-Heterocyclic Carbene Chelators for Small Molecule Activation. *J Organomet Chem* **2005**, *690* (24–25), 5474–5484. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.119>.
- (28) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. Slow Magnetic Relaxation in Co(III)–Co(II) Mixed-Valence Dinuclear Complexes with a Co<sup>II</sup> O<sub>5</sub> X (X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>) Distorted-Octahedral Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4554–4561. <https://doi.org/10.1021/ic400073y>.
- (29) Weisser, F.; Hohloch, S.; Plebst, S.; Schweinfurth, D.; Sarkar, B. Ruthenium Complexes of Tripodal Ligands with Pyridine and Triazole Arms: Subtle Tuning of Thermal, Electrochemical, and Photochemical Reactivity. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (3), 781–793. <https://doi.org/10.1002/chem.201303640>.

- (30) Haldón, E.; Delgado-Rebollo, M.; Prieto, A.; Álvarez, E.; Maya, C.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. Synthesis, Structural Characterization, Reactivity, and Catalytic Properties of Copper(I) Complexes with a Series of Tetradentate Tripodal Tris(Pyrazolylmethyl)Amine Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (8), 4192–4201. <https://doi.org/10.1021/ic500311y>.
- (31) Chernobryva, M.; Motevalli, M.; Hawes, C. S.; Watkinson, M. An Investigation into the Coordination Chemistry of Tripodal “Click” Triazole Ligands with Mn, Ni, Co and Zn Ions. *J Mol Struct* **2022**, *1259*, 132736. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132736>.
- (32) Comba, P.; Jakob, M.; Rück, K.; Wadepohl, H. Tuning of the Properties of a Picolinic Acid-Based Bispidine Ligand for Stable Copper(II) Complexation. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *481*, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.022>.
- (33) Benesperi, I.; Singh, R.; Freitag, M. Copper Coordination Complexes for Energy-Relevant Applications. *Energies* **2020**, *13* (9), 2198. <https://doi.org/10.3390/en13092198>.
- (34) Li, W.-N.; Yu, C.-F.; Jiang, J.-R.; Zhou, Y.; Zhu, Y.-J.; Zhao, X.-P.; Wang, H.-S. Investigation on the Magnetic Relaxation Mechanism and the Magnetic Coupling for a CoIII2CoIIDy Single Molecule Magnet. *Polyhedron* **2025**, *268*, 117390. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117390>.
- (35) Manohar, E. M.; Guizouarn, T.; Ahmed, N.; Herchel, R.; Pointillart, F.; Das, S.; Dey, A. Ligand-field Effect to Harness the Magnetic Anisotropy in a Series of Mixed Valence Co (III)–Co (II) Dinuclear Complexes. *Applied Organometallic Chemistry* **2024**, *38* (5), e7441. <https://doi.org/10.1002/aoc.7441>.
- (36) Liu, H.; Yu, C.-F.; Wang, H.-S.; Pan, Z.-Q. Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Ni-Dy Heterometallic Complexes with the Structural Topologies Regulated by Employing Different Schiff Base Ligands. *Polyhedron* **2023**, *243*, 116566. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116566>.
- (37) Gandia; Meliá. *La Teledetección en e seguimiento de los fenomenos naturales. Recursos renovables: Agricultura*, 1a ed.; Valencia España, 1991.
- (38) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de análisis Instrumental*, 6a ed.; Cengage Learning, 2008.
- (39) LICEO AGB. *Espectroscopía Principios básicos*. [liceoagb.es/quimiorg/uv1.html](http://liceoagb.es/quimiorg/uv1.html) (consultado 2025-04-02).
- (40) María Inés. *Onda, calificación partes definición*. Los apuntes de Inés. <https://losapuntesdeines.blogspot.com/2020/02/onda-calificacion-partes-definicion.html> (consultado 2024-11-10).
- (41) Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, 1a ed.; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, 1999.
- (42) Maestri, M. L. *Figura 25: Espectro electromagnético. Imagen extraída de http*. ResearchGate. [https://www.researchgate.net/figure/Figura-25-Espectro-electromagnetico-Imagen-extraida-de-http\\_fig13\\_352827532](https://www.researchgate.net/figure/Figura-25-Espectro-electromagnetico-Imagen-extraida-de-http_fig13_352827532) (consultado 2024-11-20).
- (43) Ramírez, D. Seminario de Docencia e Investigación Formativa, 2022. <https://amyd.quimica.unam.mx/mod/resource/view.php?id=14683> (consultado 2025-04-02).
- (44) *Molecular Term Symbols Designate Symmetry*. [https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific\\_Union\\_College/Quantum\\_Chemistry/09%3A\\_Chemical\\_Bonding\\_in\\_Diatomic\\_Molecules/9.15%3A\\_Molecular\\_Term\\_Symbols\\_Designate\\_Symmetry](https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific_Union_College/Quantum_Chemistry/09%3A_Chemical_Bonding_in_Diatomic_Molecules/9.15%3A_Molecular_Term_Symbols_Designate_Symmetry) (consultado 2025-01-25).
- (45) Sosa Torres, M. E. Espectro electrónico. [https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/7524/mod\\_resource/content/4/espectros\\_electro1305.pdf](https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/7524/mod_resource/content/4/espectros_electro1305.pdf) (consultado 2024-09-25).
- (46) Sablinskas, V.; Steiner, G.; Hof, M.; Macháň, R. Applications. En *Handbook of Spectroscopy*; Gauglitz, G., Moore, D. S., Eds.; Wiley, 2014; pp 95–182. <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch6>.

- (47) Drago, R. S. *Physical Methods for Chemists*, 2. ed.; Saunders College Publ: Ft. Worth, 1992.
- (48) UAEM; UNAM. *IR UNAM*. CCIQS. [https://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=113&Itemid=86](https://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=86) (consultado 2024-10-28).
- (49) Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1a ed.; Analytical Techniques in the Sciences; Wiley, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- (50) ¿Cuáles son las reglas de selección para la espectroscopia IR?. Science. <https://es.scienceaq.com/Chemistry/1003195286.html> (consultado 2025-03-29).
- (51) Castañeta, H.; Nogales, J. Oscilador armónico cuántico: la energía vibracional en las moléculas. *Revista CON-CIENCIA* **2016**, 4, 73–84.
- (52) Nave, R. *Quantum Harmonic Oscillator*. hyperphysics. <http://www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hosc.html> (consultado 2025-01-22).
- (53) Armstrong, W. *Investigating Overtone Bands in Infrared Spectroscopy*. <https://h-o-m-e.org/overtone-in-ir-spectroscopy/> (consultado 2025-01-17).
- (54) Gross, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*, 3rd ed. 2017.; SpringerLink Bücher; Springer: Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54398-7>.
- (55) Nicolescu, T. O. Interpretation of Mass Spectra. En *Mass Spectrometry*; Aliofkhazraei, M., Ed.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68595>.
- (56) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Penning ionization. <https://doi.org/10.1351/goldbook.12520>.
- (57) Sherwood, D.; Cooper, J. B. *Crystals, x-Rays and Proteins: Comprehensive Protein Crystallography*; Oxford University Press: Oxford, 2011.
- (58) Le Pevelen, D. D. Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow. En *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2010; pp 2559–2576. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00359-6>.
- (59) Olmo, M.; Nave, R. *Ley de Bragg*. hyperphysics. <http://www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html> (consultado 2025-05-06).
- (60) *Equipos de Cristalografía de Rayos X | Precisión, Eficiencia e Innovación en Biofísica*. modern-physics. <https://modern-physics.org/equipos-de-cristalografia-de-rayos-x-precision-eficiencia-e-innovacion-en-biofisica/> (consultado 2025-04-30).
- (61) Pastor Ramírez, C. Síntesis de compuestos de coordinación con Co<sup>2+</sup>, coligante picolinamido, ligante puente azido y su caracterización electrónica, BUAP, México, 2015.
- (62) Pastor Ramírez, C. Obtención de compuestos de coordinación a partir del poliol ( 2 --((2 hidroxibenciliden)amino) 2(hidroximetil)propano 1,3 diol e iones de metales de la primera serie de transición y sus estudios electromagnéticos., BUAP, México, 2018.
- (63) Soderberg, T. 4.5: *Espectroscopia ultravioleta y visible*. Libretexts español. <https://espanol.libretexts.org/@go/page/72065?pdf> (consultado 2024-10-28).
- (64) Franzen, S. *Lineshape Functions*. libretexts chemistry. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Fundamentals\\_of\\_Spectroscopy/Lineshape\\_Functions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Fundamentals_of_Spectroscopy/Lineshape_Functions) (consultado 2025-12-01).
- (65) Soliman, A. A. Effect of Solvents on the Electronic Absorption Spectra of Some Salicylidene Thioschiff Bases. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **1997**, 53 (4), 509–515. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(96\)01823-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(96)01823-9).
- (66) Khalaji, A. D.; Mighani, H.; Gotoh, K.; Ishida, H. Synthesis, Characterization, Structure, Ab Initio and DFT Calculations of 2-Amino-N-(3-Phenylprop-2-Enylidene)Aniline. *J Chem Crystallogr* **2011**, 41 (8), 1154–1157. <https://doi.org/10.1007/s10870-011-0062-2>.
- (67) Tanak, H.; Açar, A. A.; Büyükgüngör, O. Experimental (XRD, FT-IR and UV–Vis) and Theoretical Modeling Studies of Schiff Base (E)-N'-((5-Nitrothiophen-2-Yl)Methylene)-2-

Phenoxyaniline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *118*, 672–682. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.054>.

- (68) Ünver, H.; Hayvali, Z. Synthesis, Spectroscopic Studies and Structures of Square-Planar Nickel(II) and Copper(II) Complexes Derived from 2-*[(Z)-[Furan-2-Ylmethyl]Imino]Methyl*}-6-Methoxyphenol. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2010**, *75* (2), 782–788. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.11.055>.
- (69) Sangeetha, N. R.; Baradi, K.; Gupta, R.; Pal, C. K.; Manivannan, V.; Pal, S. Synthesis, Structure and Properties of a Dicopper(II) Complex. *Polyhedron* **1999**, *18* (10), 1425–1429. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00449-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00449-5).
- (70) Ran, X.; Wang, L.; Lin, Y.; Hao, J.; Cao, D. Syntheses, Characterization and Biological Studies of Zinc(II), Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Schiff Base Ligand Derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and Selenomethionine. *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, *24* (10), 741–747. <https://doi.org/10.1002/aoc.1678>.
- (71) Chadghan, A. Síntesis y caracterización estructural de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II) con ligandos pirazólicos 3, 5-disustituidos, Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química, Barcelona, 1998. <https://www.tdx.cat/handle/10803/3125> (consultado 2025-02-10).