



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

## Grado en Química

### Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades fotoluminiscentes de compuestos derivados de ligandos hidrazonas**

**Síntese, caraterización estructural e estudo de propiedades fotoluminiscentes de compostos derivados de ligandos hidrazona.**

**Synthesis , structural characterization and study of photoluminescent properties and study of photoluminescent properties and compounds derived from hydrazone ligands**

**Elías Rivera Triana**

**Curso: 2020- 2021. Convocatoria: Septiembre.**

*Directores:*

*Digna Vázquez García*

*Manuel Sánchez Andújar*



## Abreviaturas

Abs	absorbancia
°C	grados Celsius
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
cm <sup>-3</sup>	Centímetros cúbicos
d	doblete (RMN) /intensidad débil (IR)
dd	doble doblete (RMN)
DMF	Dimetilsulfóxido
dt	doblete de tripletes (RMN)
δ	desplazamiento químico (RMN)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EL	Electroluminiscencia
eV	electronvoltio
f	intensidad fuerte (IR)
FAB	Fast Atom Bombardment
FL	fotoluminiscente
g	gramos
Hz	Hertzio
h	horas / hombro (IR)
IR	Infrarrojo
J	constante de acoplamiento
K	grados Kelvin
L	Ligando
LED	Light-Emitting-Diode
λ	longitud de onda
m	multiplete (RMN) /metro / intensidad media (IR)

mm	milímetro
mol	molar
mmol	milimolar
M	metal/molar
mg	Miligramo
min	min
MS	Mass Spectrometry
MHz	Megahertzio
μL	microlitros
mL	mililitro
m/z	relación masa/carga
nm	nanómetro ( $10^{-9}$ m)
Nu	Nucleófilo
OAc	acetato
OLED	Organic Light-Emitting Diode
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
R	Radical
s	singulete (RMN) /segundo
t	triplete (RMN)
T	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
UV-VIS	Ultravioleta-visible
WLED	White-light-emitting-diode

# Cronograma

# 2021

## Cronograma

Búsqueda bibliográfica

Trabajo experimental

Redacción de la memoria

enero '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

febrero '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28

marzo '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

abril '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

mayo '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

junio '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

julio '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

agosto '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

septiembre '21						
Lu	Ma	Mi	Ju	Vi	Sá	Do
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30			

## Índice

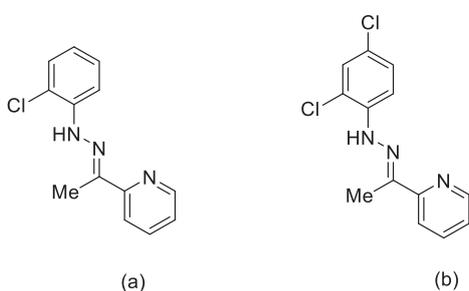
Resumen .....	1
Resumo .....	2
Abstract .....	3
1.Introducción. ....	5
1.1. Ligando hidrazona y sus compuestos derivados. ....	5
1.2. Propiedades luminiscentes y aplicaciones optoelectrónicas .....	13
1.2.1. Fotoluminiscencia .....	14
1.2.2. Electroluminiscencia .....	15
1.2.3. Aplicaciones optoelectrónicas. ....	16
2. Antecedentes y objetivos .....	21
3.Parte experimental.....	23
3.1. Disolventes.....	23
3.2. Reactivos. ....	23
3.2.1 Reactivos inorgánicos. ....	23
3.2.2. Reactivos orgánicos.....	23
3.3. Técnicas de caracterización. ....	24
3.4. Síntesis de los compuestos.....	25
3.4.1. Síntesis del ligando <b>a</b> y su complejo derivado <b>1a</b> .....	25
3.4.2. Síntesis del ligando <b>b</b> y su complejo derivado <b>1b</b> .....	28
3.4.3. Esquema general de la reacción.....	30
4. Discusión de resultados.....	32
4.1. Caracterización estructural de los compuestos.....	32
4.2. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes en estado sólido. ....	49
5. Conclusiones .....	62
Conclusións. ....	63
Conclusions.....	64
6. Bibliografía.....	66

# RESUMEN

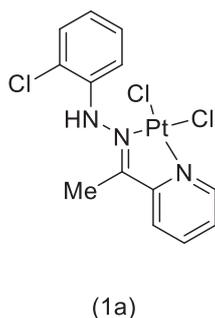
## Resumen

Los compuestos derivados de ligandos hidrazona han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años debido a que estos presentan propiedades interesantes en diferentes campos, como por ejemplo en fotoluminiscencia, sensores químicos, medicina, etc.

El objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio de la síntesis y caracterización estructural de compuestos de coordinación de Pt (II) derivados de ligandos hidrazona, en concreto los ligandos hidrazona **a** y **b** que se muestran a continuación.



Una vez preparados los ligandos, se estudió el comportamiento de estos frente a la metalación, en concreto con la sal tetracloroplatinato potásico (II), obteniéndose sólo en el caso del ligando **a** el compuesto de coordinación **1a**, en el que dicho ligando se encuentra unido al metal a través de dos de los átomos dadores de nitrógeno, comportándose como bidentando [N,N].

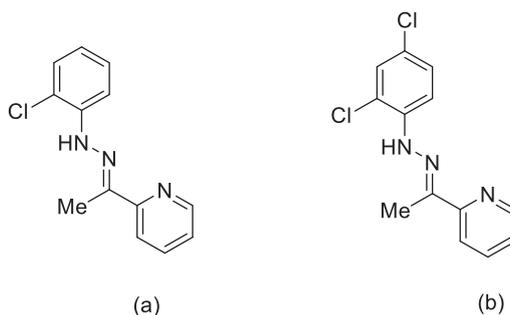


Una vez sintetizados los ligandos y el correspondiente compuesto de coordinación, se llevaron a cabo estudios de espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) y de fluorescencia en estado sólido. Se ha observado que la emisión de los ligandos se puede modificar mediante diferentes grupos sustitucionales en el ligando y así conseguir compuestos fotoluminiscentes que emitan en diferentes longitudes de onda. También se ha observado que el compuesto de coordinación de Pt (II) es fotoluminiscente y la longitud de onda de la emisión depende de la temperatura.

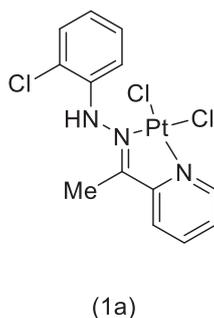
## Resumo

Os compostos derivados dos ligandos hidrazona foron obxecto de numerosos estudos nos últimos anos debido a que estes presentan propiedades interesantes en diferentes campos, como por exemplo na fotoluminiscencia, sensores químicos, medicina, etc.

O obxectivo de este traballo centrouse no estudo da síntese e caracterización estrutural dos compostos de coordinación de Pt (II) derivados de ligandos hidrazona, en concreto dos ligandos hidrazona **a** e **b** que se mostran a continuación.



Unha vez preparados os ligandos, estudase o comportamento de estes fronte a metalación, en concreto con sal tetracloroplatinato potásico (II), obténdose so no caso do ligando **a** o composto de coordinación **1a**, no que dito ligando encontrase unido o metal a través de dous dos átomos dadores de nitróxeno, comportándose como bidentado [N,N].

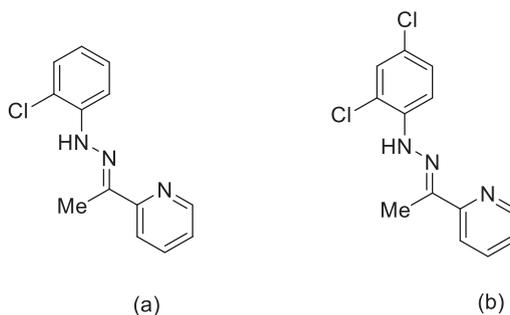


Unha vez sintetizados os ligandos e o correspondente composto de coordinación, leváronse a cabo estudos de espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) e de fluorescencia en estado sólido. Observase que a emisión dos ligandos pódese modificar mediante diferentes grupos substitucionais no ligando e así conseguir compostos fotoluminiscentes que emitan en diferentes lonxitudes de onda. Tamén observase que o composto de coordinación de Pt (II) é fotoluminiscente e a lonxitude de onda da emisión depende da temperatura.

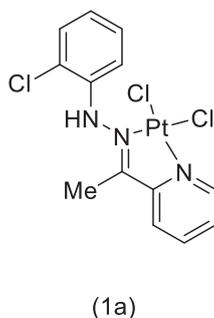
## Abstract

The compounds derived from hydrazone ligands have been the subject of numerous studies in recent years because they have interesting properties in different fields, such as photoluminescence, chemical sensors, medicine, etc.

The objective of this work has focused on the study of the synthesis and structural characterization of Pt (II) coordination compounds derived from hydrazone ligands, specifically the hydrazone **a** and **b** ligands shown below.



Once the ligands were prepared the behavior of these against metallization was studied, specifically with the salt potassium tetrachloroplatinate (II), obtained only in the case of the ligand to the coordination compound **1a**, in this case, the ligand is linked to the metal cations through the two nitrogen atoms, like a bidentate ligands [N,N].



Once the ligands and the corresponding coordination compound were synthesized, visible ultraviolet spectroscopy (UV-VIS) on solid-state fluorescence studies were carried out. It has been observed that the emission of ligands can be modified by different substitutional groups in the ligand and thus achieve photoluminescent compounds that coordination compound of Pt (II) is photoluminescent and the wavelength of the emission depends on the temperature.

# 1.INTRODUCCIÓN.

# 1. Introducción.

## 1.1. Ligando hidrazona y sus compuestos derivados.

Los ligandos hidrazona han sido objeto de interés por su versatilidad a la hora de obtener una gran variedad de compuestos metalados derivados, tanto de coordinación como organometálicos, así como las aplicaciones de los propios ligandos y de sus derivados metalados, que comentaremos más adelante.

Los ligandos hidrazona y azina, en nuestro caso sólo los primeros son objeto de estudio de este trabajo, pueden prepararse fácilmente llevando a cabo la condensación, de la correspondiente hidrazina con aldehídos o cetonas y tienen como fórmula general  $R_1R_2C=NNR_3R_4$ , en la figura 1 se muestran algunos ejemplos.

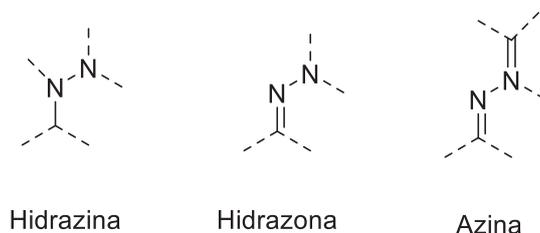


Figura 1: Grupos funcionales que poseen dos átomos de nitrógeno contiguos.<sup>[1]</sup>

Un mecanismo de síntesis posible es la reacción de condensación entre la hidrazina y un aldehído. En el primer paso se produce un ataque nucleófilo de la hidrazina a la cetona o aldehído, según sea el caso, con la pérdida de una molécula de agua y la formación de hidrazona.

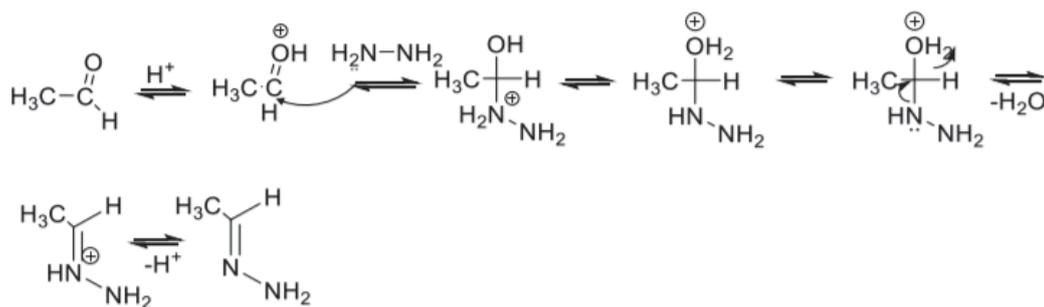
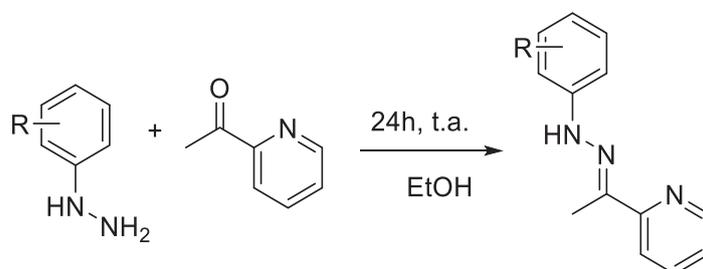


Figura 2: Mecanismo general de la condensación de un aldehído con una hidrazina<sup>[2]</sup>

En concreto, se prepararon ligandos hidrazona por condensación de la 2-acetilpiridina y diferentes hidrazinas sustituidas.



R=2Cl(a); 2,4-Cl(b). Ligando a y b.

Figura 3: Esquema general de los ligandos hidrazona del presente trabajo.

La presencia en la estructura del ligando hidrazona de dos átomos dadores de nitrógeno, les confiere la capacidad por sí mismos de actuar como ligandos polidentados, de manera que pueden coordinarse a través de uno de sus átomos de nitrógeno a un centro metálico, o hacerlo a través de ambos átomos actuando como ligando monodentado o bidentado respectivamente, tal y como se indica a continuación.

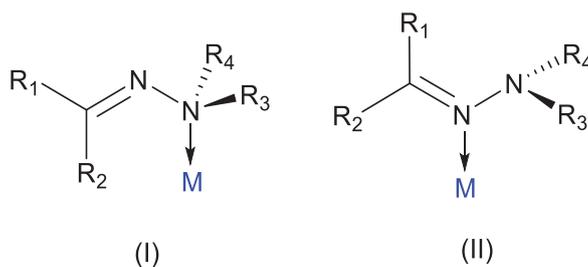


Figura 4: (I) (II) Ligando monodentado: En estos dos casos la hidrazona actuará como ligando monodentado formandose el enlace entre el nitrógeno y el átomo metálico, en función del nitrógeno al que se coordine el metal será más básico (I) (nitrógeno amínico) o menos básico (II) (nitrógeno imínico).

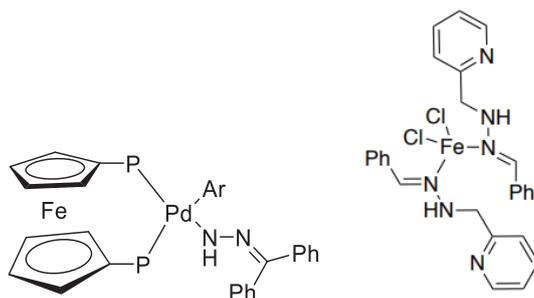


Figura 5: Complejos de ligandos hidrazona monodentados [N] coordinado al nitrógeno amínico<sup>[3]</sup> y nitrógeno imínico. <sup>[4]</sup>

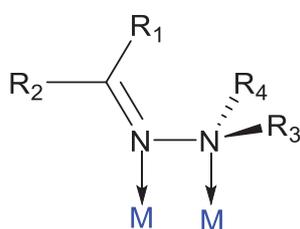


Figura 6: Ligando bidentado. En este caso se coordinarán los dos átomos de nitrógeno a su correspondiente metal actuando como ligando bidentado [N,N].

A continuación mostramos un ejemplo de un compuesto en el que la hidrazona actúa como ligando bidentado [N,N] a través de los dos átomos de nitrógeno presentes en su estructura .

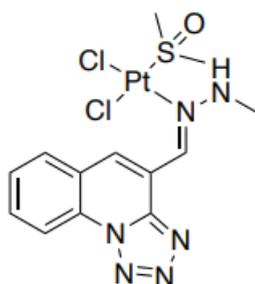


Figura 7: Ejemplo de un complejo de hidrazona bidentado [N,N].<sup>[5]</sup>

No obstante, la presencia de otros heteroátomos, a parte de los dos nitrógenos, en la estructura del ligando hidrazona, ofrecen una gran variedad de posibilidades coordinativas a la hora de enlazarse a un centro metálico, y con ello a multitud de especies con estructuras muy variadas.

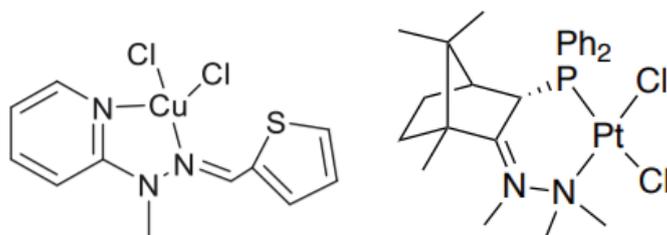


Figura 8: Ejemplo de ligandos hidrazona bidentados [P,N]<sup>[6]</sup> y [N,N].<sup>[7]</sup>

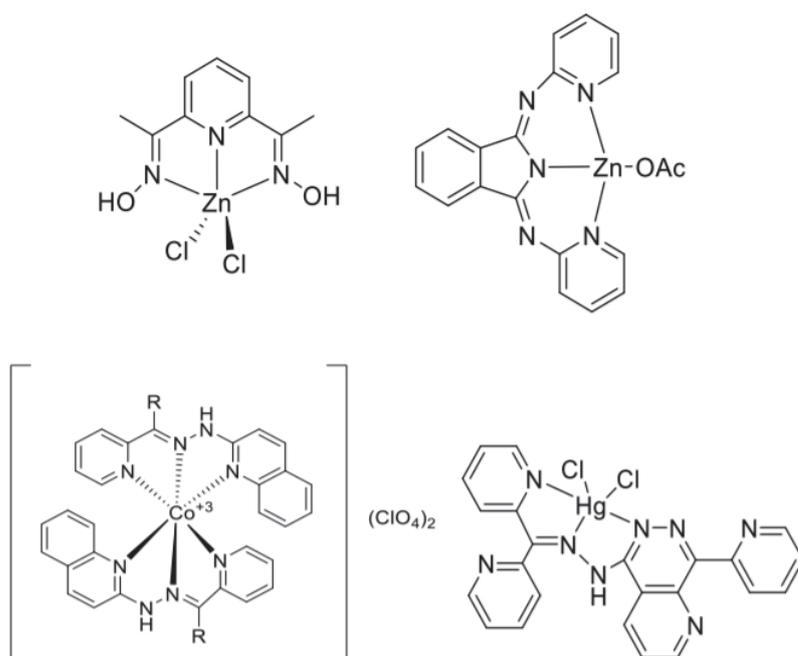


Figura 9: Ligando hidrazona actuando como ligando tridentado con denticidad [N,N,N].<sup>[8][9]</sup>

La coordinación del ligando al centro metálico y la naturaleza estructural de la especie que se obtenga, no depende sólo de la estructura del ligando hidrazona, sino que también, viene condicionada por el agente metalante que se utilice y las condiciones de reacción. Se pueden obtener especies organometálicas además de los mencionados compuestos de coordinación.

Un compuesto organometálico se puede considerar un compuesto de coordinación, aunque se estudian por separado, ya que sus propiedades y aplicaciones son distintas. Los compuestos organometálicos poseen al menos un enlace directo dentro de su estructura metal-carbono ( $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ ), en lo que los enlaces carbono-metal se encuentra polarizados en el sentido en el que se cumple la condición de que la electronegatividad del carbono ( $\chi = 2.5$ ) resulta ser mayor que la del elemento metálico.

Por consiguiente, cuando se lleva a cabo la obtención de un derivado metalado de un ligando hidrazona, en función de las condiciones de reacción y del agente metalante empleado, podemos obtener derivados organometálicos, como consecuencia de la metalación en algún carbono del ligando hidrazona. Por ejemplo, tal y como se muestra en la figura 10, la reacción del ligando hidrazona empleando como agente metalante  $Pd(OAc)_2$  en  $CH_2Cl_2$ , conlleva a la desprotonación del ligando hidrazona en el anillo fenílico, y posterior metalación en el mismo.

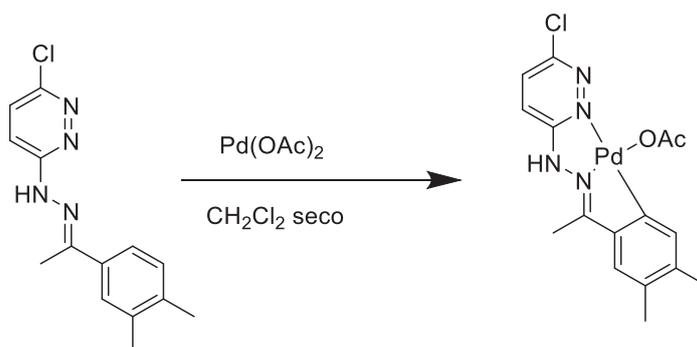


Figura 10: Síntesis de un compuesto organometálico de Pd(II).<sup>[10]</sup>

En el ejemplo que se muestra en la figura 11 podemos ver de nuevo que añadiendo directamente una base en el medio de reacción, se favorece la formación de un compuesto ciclometalado frente a un compuesto de coordinación.

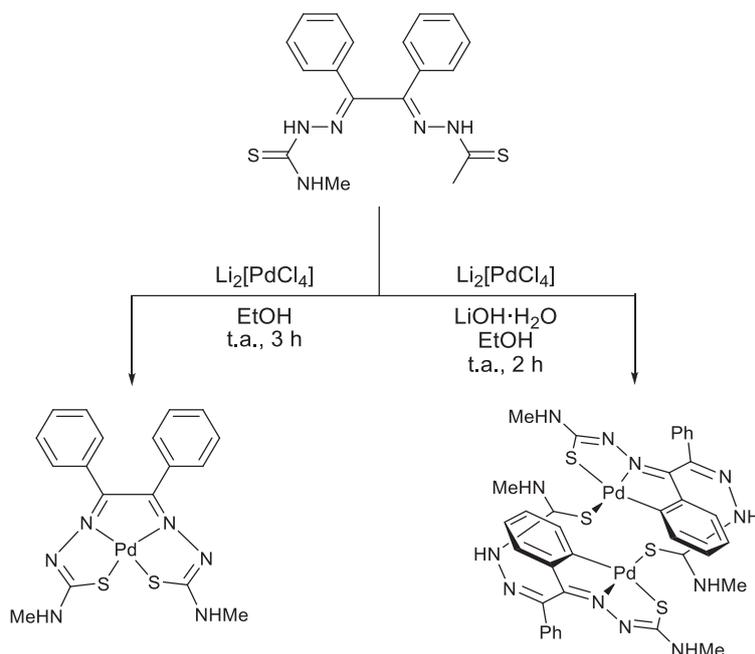


Figura 11: Síntesis de un compuesto metalado y de coordinación.<sup>[11]</sup>

Si añadimos una base, en un compuesto de coordinación, la presencia de ella puede desprotonar el ligando y se produce la metalación. De esta forma es posible obtener un derivado organometálico.

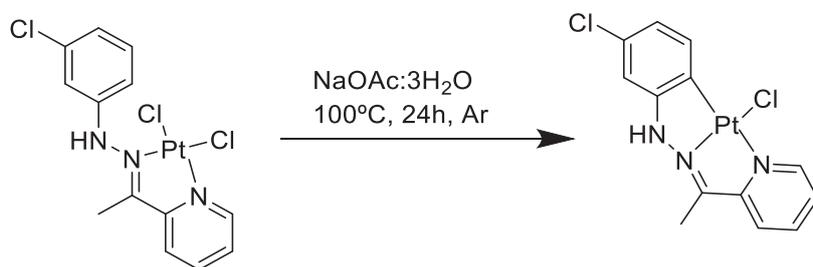


Figura 12: Síntesis de un ciclometalado de Pt(II).<sup>[12]</sup>

Uno de los factores determinantes es el disolvente, puesto que va a influir en la disolución de los reactivos creando una vacante en la esfera de coordinación del metal y aumentando así la electrofilia, esto favorece la metalación del compuesto de coordinación. En este ejemplo se puede observar cómo se obtiene un compuesto de coordinación frente a un organometálico variando el disolvente.

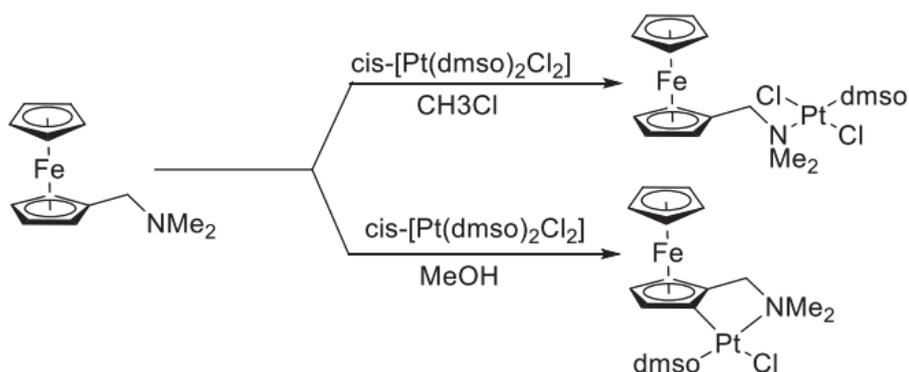


Figura 13: Síntesis de compuestos de coordinación y ciclometalados de Pt (II) a partir del mismo ligando.<sup>[13]</sup>

Es importante también controlar los tiempos de reacción y la temperatura a la que transcurre la reacción; en el siguiente ejemplo vemos como con un mayor tiempo de reacción, se favorece la formación del compuesto ciclometalado.

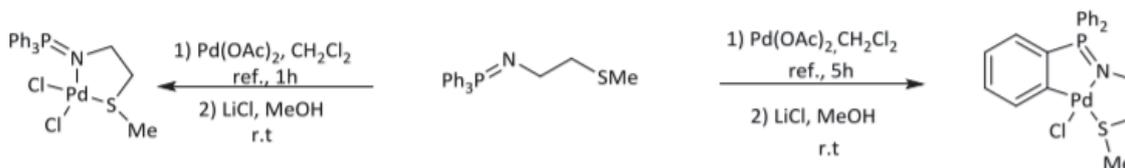


Figura 14: Síntesis de un compuesto de coordinación y ciclometalado a partir del mismo ligando.<sup>[14]</sup>

En el presente trabajo, los derivados metalados que se han preparado son de platino. En la bibliografía se pueden encontrar derivados de coordinación y organometálicos de platino en estados de oxidación muy variados, desde 0 hasta IV, siendo los más abundante los compuestos en estado de oxidación II ( $d^8$ ) y IV( $d^6$ ).

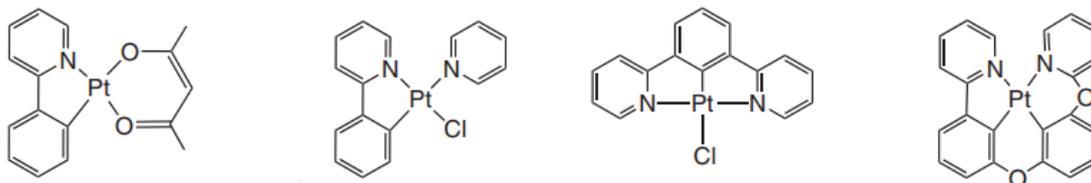


Figura 15: Ejemplo de Compuestos organometálicos de Pt (II).<sup>[15]</sup>

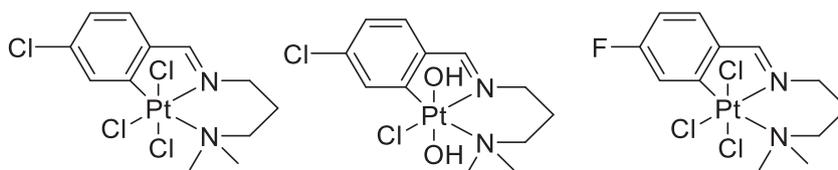


Figura 16: Ejemplo de compuestos organometálicos de Pt (IV).<sup>[16]</sup>

En el caso concreto de compuestos organometálicos y de coordinación derivados de ligandos hidrazona, abundan en la bibliografía muchos ejemplos de especies derivadas de paladio, pero son menos los ejemplos análogos que se encuentran con platino.

En los siguientes ejemplos de ligandos hidrazona coordinados a Pt (II) indican los compuestos similares en lo que se va centrar el presente trabajo.

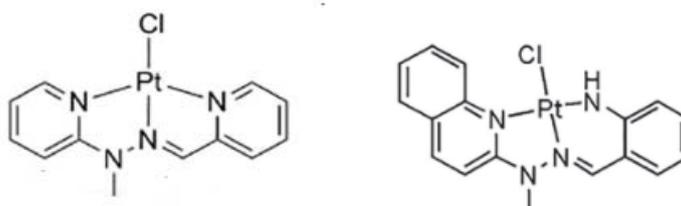


Figura 17: Ejemplos de compuestos de coordinación de Pt (II) tridentado [N, N, N] y bidentado [N,N].<sup>[17][18]</sup>

Estas especies son por lo general derivados de Pt (II), que tienen configuración  $d^8$ , y presentan habitualmente estructuras de geometría planocuada, en algunos casos pentacoordinadas, y son especies diamagnéticas. En muchos casos, esa geometría planocuadrada suele estar algo distorsionada debido a la presencia, si es el caso, de ligandos quelato o voluminosos.

## 1.2. Propiedades luminiscentes y aplicaciones optoelectrónicas

En las últimas décadas se ha llevado a cabo importantes avances en el desarrollo de nuevos compuestos de Pt con propiedades luminiscentes (fotoluminiscencia y electroluminiscencia) y también se ha avanzado en la comprensión del comportamiento optoelectrónico observado en estos compuestos. Esto ha permitido, el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos con estos materiales como por ejemplo diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) y dispositivos de emisión de luz blanca (WLED por sus siglas en inglés).

A continuación, se explica brevemente las principales propiedades luminiscentes observadas en los compuestos de Pt y sus principales aplicaciones optoelectrónicas.

La emisión de luz por un material, se produce cuando este recibe energía, esta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental. Los distintos tipos de luminiscencia se diferencian en el origen de la energía de excitación: fotoluminiscencia (excitación mediante radiación electromagnética generalmente visible o ultravioleta) electroluminiscencia (excitación mediante un voltaje), catodoluminiscencia (excitación mediante un bombardeo con electrones acelerados), etc. <sup>[19]</sup>

En particular, los compuestos de Pt presentan fundamentalmente fotoluminiscencia y electroluminiscencia.

### 1.2.1. Fotoluminiscencia

Cuando un material o compuesto absorbe radiación electromagnética (generalmente luz visible o ultravioleta) un electrón puede excitarse a un estado cuántico de mayor energía, si el electrón excitado regresa a un estado cuántico de menor energía al irradiar un fotón, el proceso se llama fotoluminiscencia (FL).<sup>[20]</sup>

Durante el proceso de relajación se puede distinguir entre fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia es la transición energética que se justifica a través del proceso mecanocuántico de espín permitido, entre estados de la misma multiplicidad (emisión desde un singulete excitado). La fosforescencia en cambio es un proceso mecanocuántico prohibido, que implica la transición entre estados de diferente multiplicidad (emisión desde un estado triplete excitado). Estos procesos se pueden visualizar mediante el diagrama de Jablonski que se muestra en la figura 18.

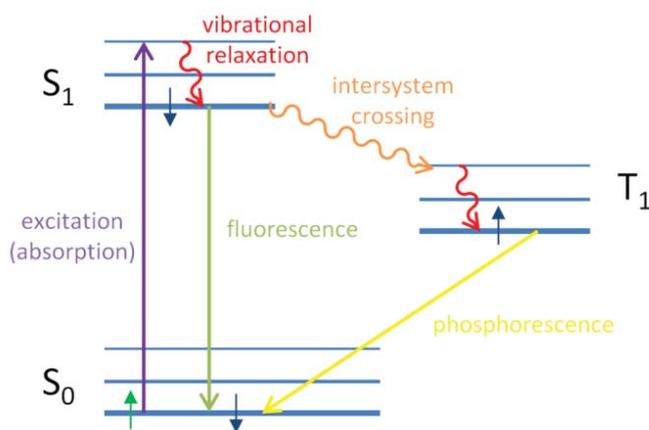


Figura 18: Diagrama de Jablonski donde se representan las transiciones electrónicas en los procesos de fluorescencia y fosforescencia.<sup>[21]</sup>

Entre estos dos procesos, la fluorescencia será mucho más rápida y con tiempos de vida cortos ( $10^{-9}$ - $10^{-5}$  s), ya no hay cambios en la multiplicidad del espín del electrón.<sup>[22]</sup> Por el contrario, la fosforescencia presenta tiempos de vida mayores de  $>10^{-4}$  s y son transiciones donde el electrón cambia su estado de espín.

### 1.2.2. Electroluminiscencia

Cuando un material emite radiación electromagnética como resultado de la aplicación de un campo eléctrico, el proceso se llama electroluminiscencia (EL). La figura 19 muestra de forma esquemática y sencilla la configuración de dispositivo electroluminiscente, conocidos como diodos emisores de luz (LED por sus siglas en ingles).

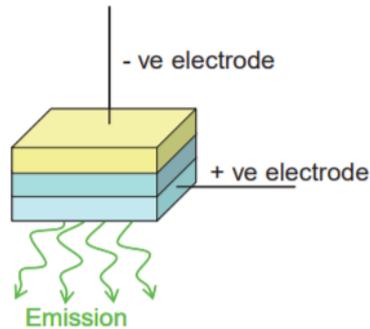


Figura 19: Representación de un dispositivo electroluminiscente formado por material electroluminiscente situado entre dos electrodos. <sup>[23]</sup>

La electroluminiscencia fue desarrollada por primera vez por Henry Joseph Round en 1906, <sup>[23]</sup> experimentando con SiC, pero se tardó 50 años en fabricar el primer LED. Los primeros LED que se desarrollaron eran caros y se vendían a volúmenes muy bajos, lo que limitó su uso y expansión comercial.

El desarrollo de nuevos materiales electroluminiscentes ha permitido que esta tecnología evolucionase muchísimo durante las últimas décadas logrando dispositivos que tengan una iluminación con alta eficiencia, larga vida útil y bajo coste. Esta tecnología se ha convertido en la dominante tanto en dispositivos de iluminación como en las pantallas de los dispositivos tecnológicos (pantallas TV, ordenadores, móviles, tabletas, etc).

En este contexto, el descubrimiento de compuestos orgánicos que presentan electroluminiscencia ha sido un gran avance tecnológico y ha dado lugar a los diodos orgánicos de emisión de luz (OLED por sus siglas en ingles). Esta nueva tecnología ha revolucionado el campo de las pantallas de los dispositivos tecnológicos ya que presentan colores más puros y consumen menos energía que los LED "convencionales" basados en semiconductores inorgánicos.

### 1.2.3. Aplicaciones optoelectrónicas.

La clave del éxito de la tecnología OLED en las pantallas es el rendimiento del proceso de emisión, ya que se trata de diodos emisores de luz que funcionan exclusivamente empleando materiales electroluminiscentes y no necesitan retroiluminación de fondo como ocurre con la tecnología LED.

Como se puede observar en la figura 20, en la tecnología OLED, el material electroluminiscente se oxida en el ánodo generando un hueco y se reduce en el cátodo generando un electrón. El par electrón-hueco generados en los electrodos se recombinan en el interior del material dando lugar a la emisión de un fotón de luz.

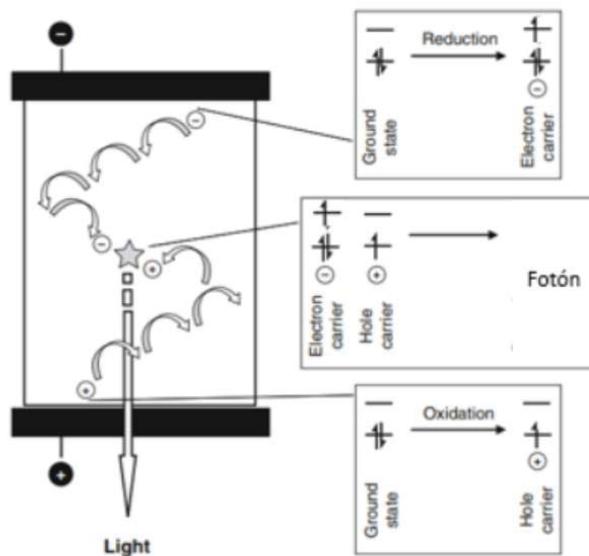


Figura 20: Representación esquemática de electroluminiscencia en un OLED<sup>[24]</sup>.

Las principales ventajas de esta tecnología son los colores más puros y brillantes y un menor consumo energético. Y sus principales inconvenientes son la degradación de los materiales electroluminiscentes. Por ello, es necesario desarrollar nuevos materiales electroluminiscentes y que presenten gran estabilidad frente a la degradación.

En este contexto, los materiales de Pt son de gran interés en este campo ya que presentan propiedades electroluminiscente y gran estabilidad. Las peculiares propiedades electroluminiscente de los complejos de Pt están determinadas por la presencia del catión metálico de Pt, donde, el fuerte acoplamiento espín órbita del catión favorece la conversión del estado singulete excitado en triplete excitado, aumentando los tiempos de emisión y la eficiencia de la emisión. Además, la amplia variedad de ligandos orgánicos con los que se pueden formar compuestos de Pt (véase figura 21), hacen de esta familia de compuestos electroluminiscentes muy versátil.

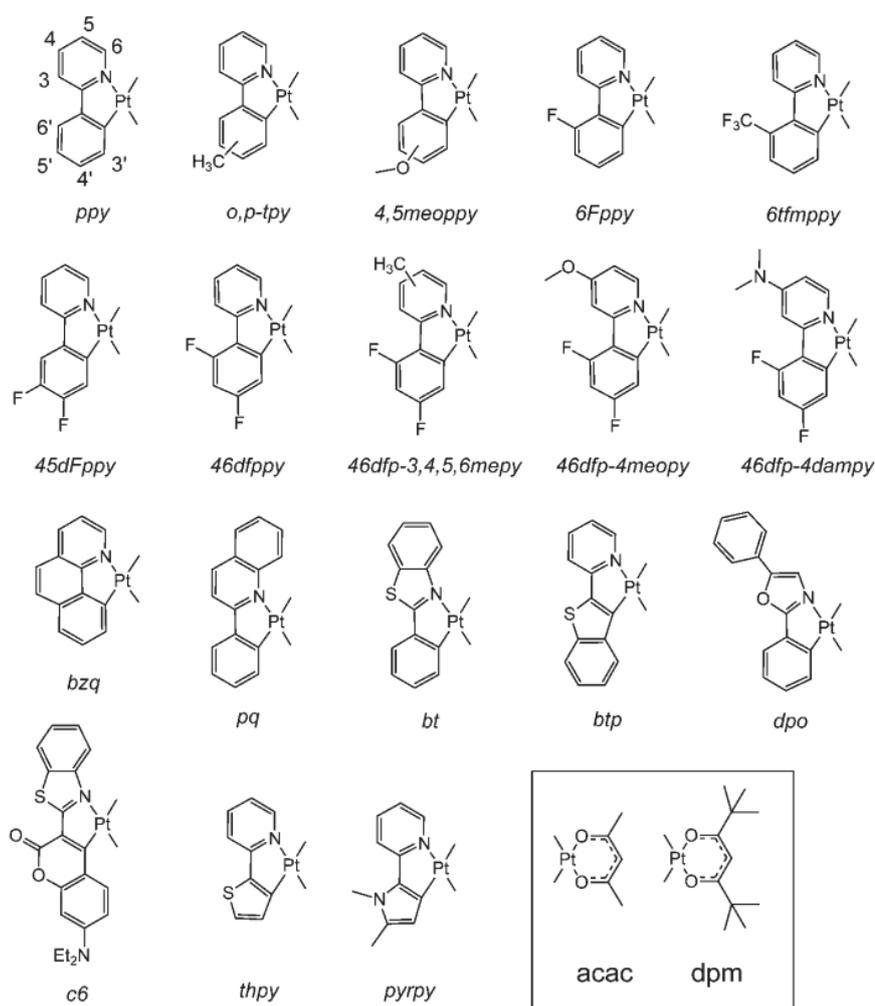


Figura 21: Ejemplos de compuestos ciclometalados de Pt con ligandos bidentados.<sup>[25]</sup>

En la figura 22 se muestra como la emisión de los complejos de Pt se puede modificar mediante diferentes grupos sustitucionales en el ligando y así conseguir materiales electroluminiscentes que emitan en diferentes longitudes de onda, lo cual es muy importante para las aplicaciones prácticas.

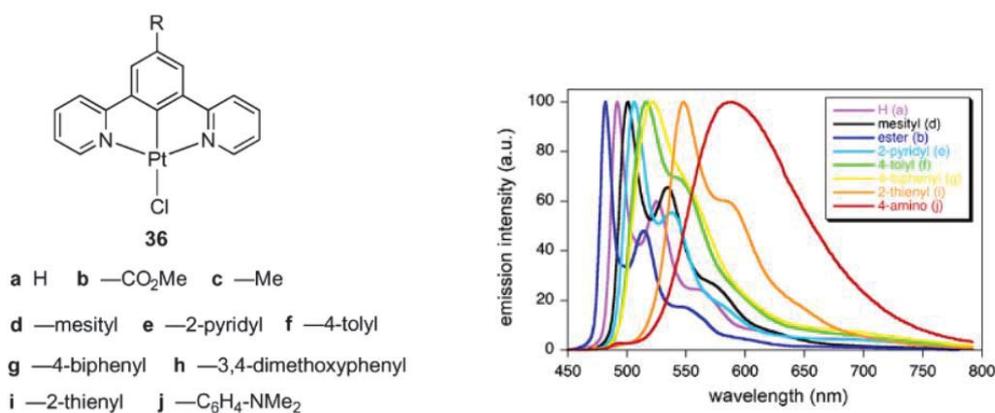


Figura 22: Espectros de emisión de complejos de Pt en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a RT, ex=400 nm<sup>[26][27]</sup>

Por otra parte, la emisión de luz blanca para iluminación es otra aplicación optoelectrónica donde los compuestos de Pt han demostrado un gran potencial. Actualmente la luz blanca se obtiene mediante la combinación de tres LED con diferentes colores, rojo, verde y azul, véase Figura 23.

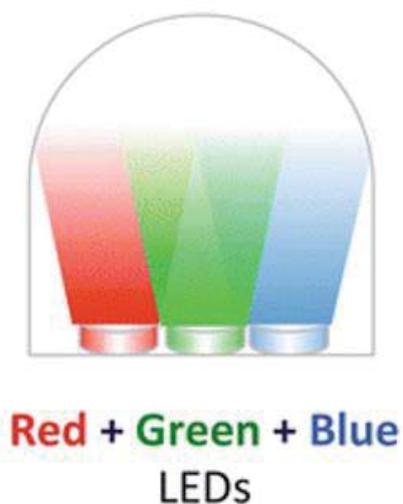


Figura 23: Ejemplo de cómo se consigue la luz blanca en LED.<sup>[28]</sup>



## 2.ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

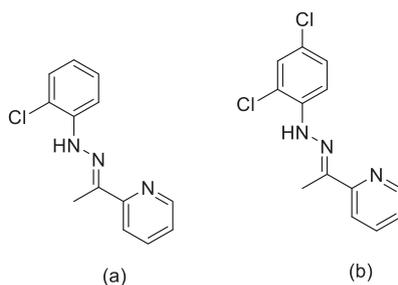
## 2. Antecedentes y objetivos

El grupo de investigación QUIMOLMAT del Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) de la Universidad de A Coruña (UDC) lleva años dedicándose al estudio de síntesis, caracterización estructural y reactividad, de una amplia variedad de compuestos de coordinación y organometálicos.

El presente trabajo se centra en llevar a cabo la aplicación de los métodos más habituales de síntesis y técnicas de caracterización en derivados de hidrazonas diferentemente sustituidas, y como centro metálico, platino, así como el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de estos.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos.

- Estudio de la formación y caracterización de los ligandos hidrazona **a** y **b** a partir de la condensación entre la hidrazina y la cetona correspondiente. Estudio de sus propiedades fotoluminiscentes en estado sólido.



- Estudio de la obtención y caracterización de compuestos metalados de Pt (II) de los ligandos hidrazona como sus propiedades fotoluminiscentes en estado sólido.

Además, con la elaboración de este TFG, se busca también como objetivo afianzar algunas competencias adquiridas en el Grado de Química, en particular aquellas relacionadas con el trabajo experimental en un laboratorio, redacción de una memoria de investigación, desarrollo de pensamiento crítico, iniciativa, etc., competencias necesarias para la integración en el futuro profesional.

## 3.PARTE EXPERIMENTAL.

## 3. Parte experimental.

### 3.1. Disolventes.

A continuación, se nombran aquellos disolventes utilizados durante la preparación de los ligandos y compuestos metalados del presente trabajo.

- Acetona (Panreac, 99.5%).
- Agua ultrapura (Milli-Q).
- Ácido Acético (Sigma Aldrich, 99,8%).
- 1-Butanol (Panreac, 99.5%).
- Etanol (Scharlau, 99,8%).
- Hexano (Panreac, 95%).

### 3.2. Reactivos.

Los reactivos que se indican a continuación se han utilizado tal y como fueron suministrados por sus proveedores.

#### 3.2.1 Reactivos inorgánicos.

- Tetracloroplatinato potásico (Johnson Matthey, assay 46.7%).

#### 3.2.2. Reactivos orgánicos.

- Hidrocloruro de 2-clorofenilhidracina (Aldrich, 97%).
- 2,4-diclorofenilhidracina (Aldrich, 97%).
- 2-Acetilpiridina (Aldrich, 99%).

### 3.3. Técnicas de caracterización.

Para la caracterización de los compuestos que se han obtenido en el laboratorio se han utilizado las siguientes técnicas.

- Espectroscopia de RMN: Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , y de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  se registraron en los espectrofotómetros BRUKER AV-300F (300,0 MHz).

La preparación de las muestras para realizar los espectros de RMN se han realizado en los tubos correspondientes para la técnica, empleando como disolvente dimetilsulfóxido deuterado, DMSO-d<sup>6</sup> (Euriso-Top 99,98%).

Para el procesado de los espectros se usó el programa MestRe Nova.

- Espectroscopia de IR: Para la realización de los espectros de ATR-IR se usa un espectrómetro BRUKER VECTOR 22 con accesorio para ATR.
- Espectrometría de masas: Los espectros FAB, de alta/baja resolución, se registraron en un espectrómetro de masas de sector magnético ThermoMAT95XP, utilizando como matriz 3-nitrobencilalcohol (3- NBA) o bien tioglicerol.
- Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) mediante reflectancia difusa: Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el espectrofotómetro Jasco V-650, que se encuentra en el laboratorio QUIMOLMAT 5 del CICA y utilizando la esfera integradora ISV-922 de 60 mm.
- Espectroscopia de fluorescencia: El equipo utilizado fue un espectrofluorímetro fluoroMax Plus-P que se encuentra en el Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA). En el caso de los experimentos de fotoluminiscencia en temperatura, fueron realizados empleando un criostato Linkam (LTS) y un sistema de control de temperatura Linkam THMSLNP95. Para obtener unos espectros sin ningún tipo de interferencias se utilizó un filtro óptico de corte en la entrada del detector, que impide el paso de las longitudes de onda inferiores a 400 nm. De este modo se evita que la radiación de excitación pueda provocar señales por efectos de reflexión en los espectros registrados.

### 3.4. Síntesis de los compuestos.

A continuación, se hace una descripción de cómo se prepararon los compuestos obtenidos en el presente trabajo.

#### 3.4.1. Síntesis del ligando **a** y su complejo derivado **1a**.

- Síntesis del ligando 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(H)N=C(Me)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (**a**).

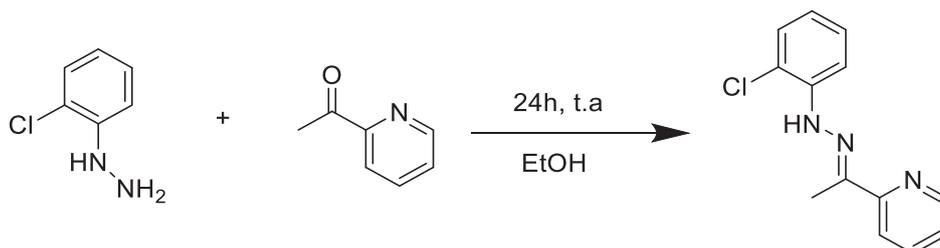


Tabla 1. Cantidades de los reactivos para la síntesis del ligando **a**.

	Cantidad (mmol)	Peso (mg)	Volumen(μL)
2-acetilpiridina	1,72	-	500
Clorhidrato de 2-clorofenilhidrazina	1,72	308,05	-

En un matraz de 50 cm<sup>3</sup> de fondo redondo se introducen las cantidades indicadas de 2-acetilpiridina y clorhidrato de 2-clorofenilhidrazina, recogidas en la Tabla 1. A continuación se añade una pequeña cantidad de etanol (20 mL) para conseguir disolver los productos de partida y cuatro gotas de ácido acético como catalizador. La mezcla de reacción se pone en agitación magnética durante 24 horas a temperatura ambiente. Ya pasadas las 24 horas de agitación, se elimina el disolvente en el rotavapor donde se observa la formación de un aceite amarillo-naranja. Se añade una pequeña cantidad de hexano (10 mL) para favorecer la formación del sólido. Una vez obtenido el precipitado, se separa mediante una filtración a vacío, se trasvasa a un vial y se almacena en el desecador con cloruro cálcico.

Sólido color amarillo.

Rendimiento: 78%.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  = 8,91 [s, 1H, NH]; 8,74 [d, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)= 5,4]; 8,32 [m, 2H, H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>]; 7,99 [dd, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)= 8,2 <sup>4</sup>J(H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)= 1.3]; 7,73 [m, 1H, H<sub>3</sub>]; 7,44 [dd, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)= 8,0, 4 J(H<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)= 1,4]; 7.35 [td, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)=7,7, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 1,4]; 6,98 [td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)= 7,7 <sup>4</sup>J(H<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)= 1,4]; 2,47 [s, 3H, Me].

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm, J Hz):  $\delta$  = 151,2 [s, C<sub>7</sub>]; 144,9 [s, C<sub>11</sub>]; 143,3 [s, C=N]; 140,5 [s, C<sub>1</sub>]; 129,9 [s, C<sub>9</sub>]; 128,6 [s, C<sub>3</sub>/ C<sub>5</sub>]; 124,9 [s, C<sub>10</sub>]; 122,9, 122,6 [s, C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>]; 119,1 [s, C<sub>2</sub>]; 116,9 [s, C<sub>6</sub>]; 11,7 [s, Me].

**IR:**  $\nu$  (C=N) 1609f cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (N-H) 3265m cm<sup>-1</sup>.

- Síntesis del complejo [Pt{2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(H)N=C(Me)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)}Cl<sub>2</sub>] (**1a**).

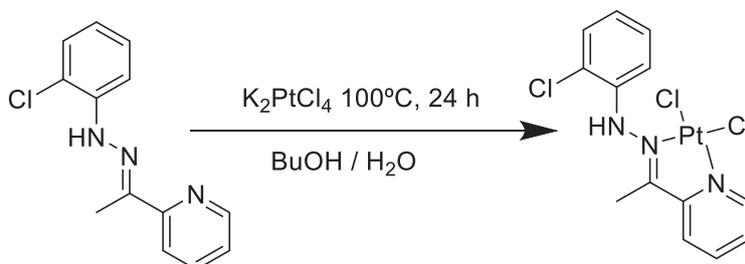


Tabla 2. Cantidades de los reactivos para la síntesis del complejo **1a**.

	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
Ligando a	245,70	1	245,70
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	415,09	1,68	697,35

En un tubo Schlenk de 50 cm<sup>3</sup> se introduce la cantidad correspondiente del ligando **a** y de tetracloroplatinato potásico (ver cantidades de reactivos empleadas en la tabla 2), con 10 mL de 1-butanol y 2 mL de agua. A continuación, burbujeamos empleando una cánula, con una corriente de Ar a través de la suspensión formada durante 5 minutos, cerramos el tubo y ponemos a calentar a 100°C en un baño de parafina con agitación magnética durante 24 h. Al día siguiente, dejamos enfriar el tubo y se filtra a vacío el sólido que aparece en suspensión.

Sólido color amarillo anaranjado.

Rendimiento: 65%.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 9,41 [dd, 1H, H<sub>11</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)= 5,8, <sup>4</sup> $J$ (H<sub>11</sub>H<sub>9</sub>)= 0,9 ]; 8,73 [s, 1H, NH]; 8,45 [td, 1H, H<sub>9</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)= 7,9 <sup>4</sup> $J$ (H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)= 1,5]; 8,26 [dd, 1H, H<sub>8</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)= 8,0 <sup>4</sup> $J$ (H<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)= 0,8]; 7,97 [m, 1H, H<sub>10</sub>]; 7,50 [dd, 1H, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)= 7,8 <sup>4</sup> $J$ (H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)= 1,4]; 7,26 [td, 1H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)= 7,8 <sup>4</sup> $J$ (H<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)= 1,4]; 7,07 [td, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup> $J$ (H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)= 7,8 <sup>4</sup> $J$ (H<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)= 1,4 ]; 6,87 [m, 1H, H<sub>6</sub>]; 2,30 [s, 3H, Me].

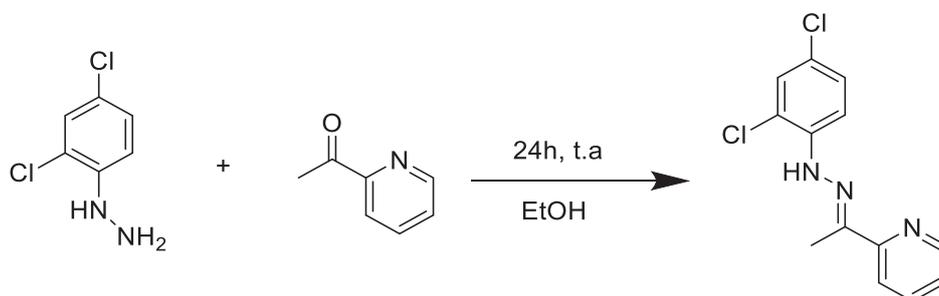
**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 176,8 [s, C=N], 156,6 [s, C<sub>7</sub>]; 148,9 [s, C<sub>11</sub>]; 141,0 [s, C<sub>9</sub>]; 140,3 [s, C<sub>1</sub>]; 130,4, 129,8, 129,2, 128,3, 123,8 [s, C<sub>3</sub>/ C<sub>4</sub>/ C<sub>5</sub>/C<sub>8</sub>/ C<sub>10</sub>]; 120,8 [s, C<sub>2</sub>]; 115,5 [s, C<sub>6</sub>]; 16,9 [s, Me].

**Masas-FAB:**  $m/z$  = 532,9 [(L)PtCl<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup>, 498,0 [(L)PtClNa]<sup>+</sup>, 476,0 [(L)PtCl]<sup>+</sup>, 440,0 [(L)Pt]<sup>+</sup>.

**IR:**  $\nu$ (C=N) 1588 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (N-H) 3255 cm<sup>-1</sup>.

### 3.4.2. Síntesis del ligando **b** y su complejo derivado **1b**.

- Síntesis del ligando 2,4-dicloro-6-(2-(2-piridinil)acetil)anilina (**b**).



El procedimiento empleado para llevar a cabo la síntesis del ligando **b** ha sido el mismo que en el caso del ligando **a**. Las cantidades de reactivos empleadas se reflejan a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 3. Cantidades de los reactivos para la síntesis del ligando **b**.

	Cantidad (mmol)	Peso (mg)	Volumen(μL)
2-acetilpiridina	2	-	500
Clorhidrato de 2-3-clorofenilhidrazina	2	429,10	-

Sólido color amarillo

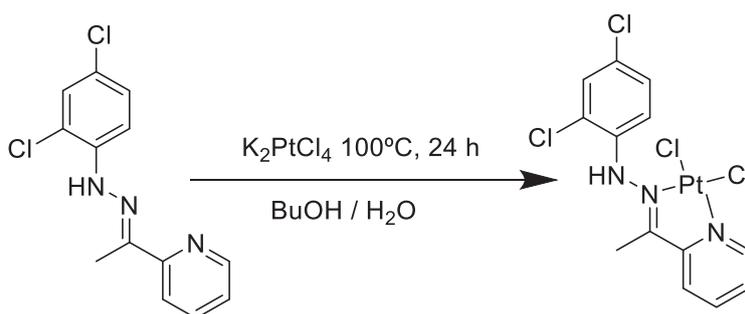
Rendimiento: 78%.

<sup>1</sup>H<sup>HRMN</sup> (300 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): δ = 8,99 (s, 1H, NH), 8,75 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(H<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)= 5,7 Hz, <sup>4</sup>*J*(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)= 1,6 Hz, H<sub>11</sub>), 8,31 (td, 1H, <sup>3</sup>*J*(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)= 8,0 Hz, <sup>4</sup>*J*(H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)= 1,6 Hz, H<sub>9</sub>), 8,32 (d, 1H, <sup>3</sup>*J*(H<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)= 8,0 Hz, H<sub>8</sub>), 8,06 (d, 1H, <sup>3</sup>*J*(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)= 8,8 Hz, H<sub>6</sub>), 7,80 (m, 1H, H<sub>10</sub>), 7,59 (d, 1H, <sup>4</sup>*J*(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)= 2,3 Hz, H<sub>3</sub>), 7,40 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)= 8,8 Hz, <sup>4</sup>*J*(H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)= 2,3 Hz, H<sub>5</sub>), 2,46 (s, 3H, Me).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H<sup>RMN</sup> (300 MHz, DMSO, δ ppm, *J* Hz): = 150,4 [s, C<sub>7</sub>], 144,5 [s, C<sub>11</sub>], 144,3 [s, C<sub>9</sub>], 140,9 [s, C=N], 139,8 [s, C<sub>1</sub>], 129,2 [s, C<sub>3</sub>], 128,6 [s, C<sub>5</sub>], 125,6 [s, C<sub>4</sub>], 125,2 [C<sub>10</sub>], 123,4 [s, C<sub>8</sub>], 119,8 [s, C<sub>2</sub>], 118,2 [s, C<sub>6</sub>], 22,3 [s, Me].

IR:  $\nu$  (C=N)  $1605\text{f cm}^{-1}$ ,  $\nu$ (N-H)  $3070\text{m cm}^{-1}$ .

- Síntesis del complejo  $[\text{Pt}\{2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{H})\text{N}=\text{C}(\text{Me})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}\text{Cl}_2]$  (**1b**).



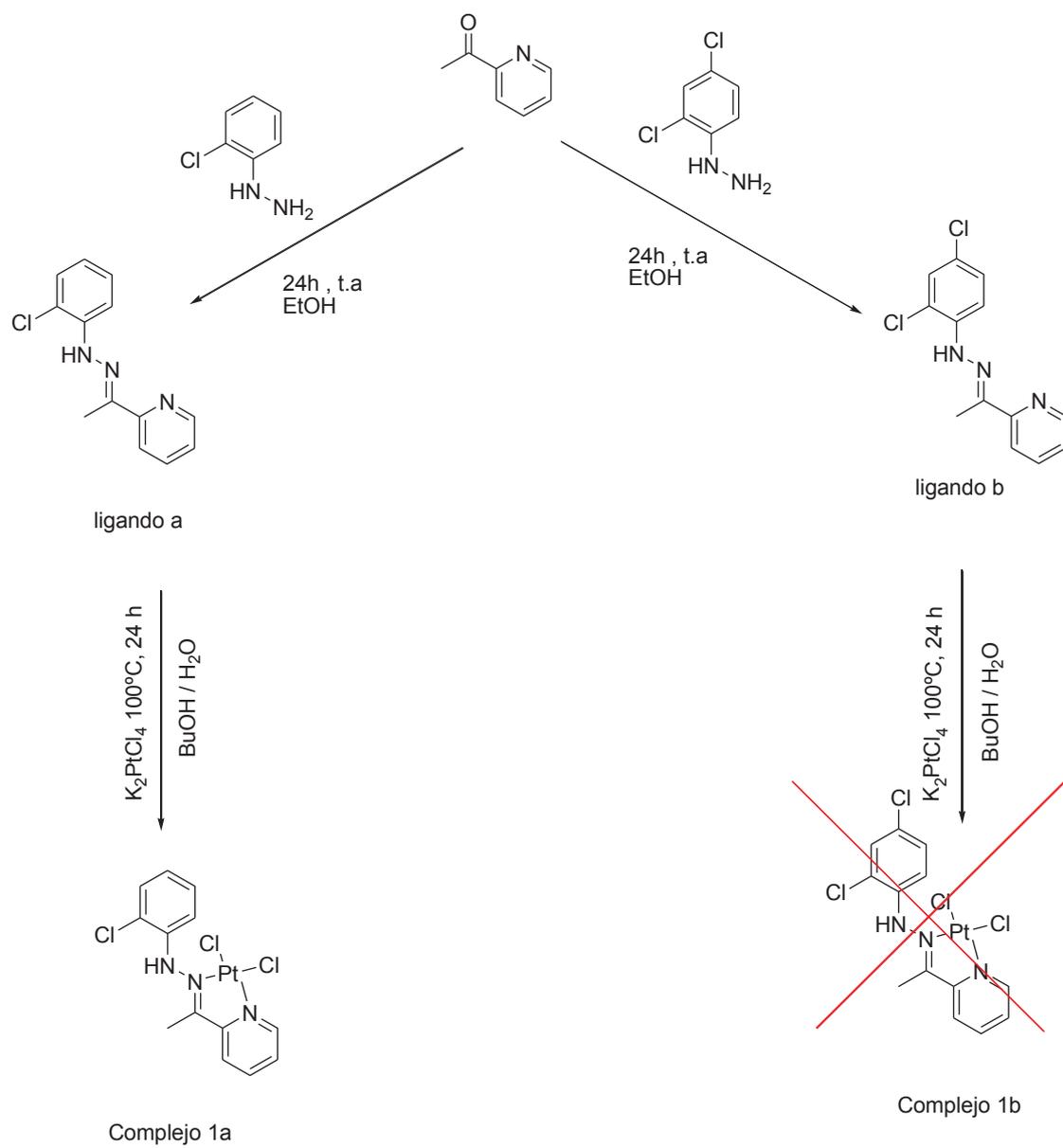
El procedimiento empleado para llevar a cabo la síntesis del complejo **1b** ha sido el mismo que en el caso del complejo **1a**. Las cantidades de reactivos empleadas se reflejan a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 4. Cantidades de los reactivos para la síntesis del complejo **1b**.

	Masa molecular (g/mol)	Cantidad (mmol)	Peso (mg)
Ligando b	280,15	1	280,15
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	415,09	1,48	614,33

Sin embargo, una vez obtenido el producto final como un sólido de color amarillo, se caracterizó este mediante RMN de  $^1\text{H}$ , llegando a la conclusión de que no se obtuvo el compuesto esperado.

### 3.4.3. Esquema general de la reacción.

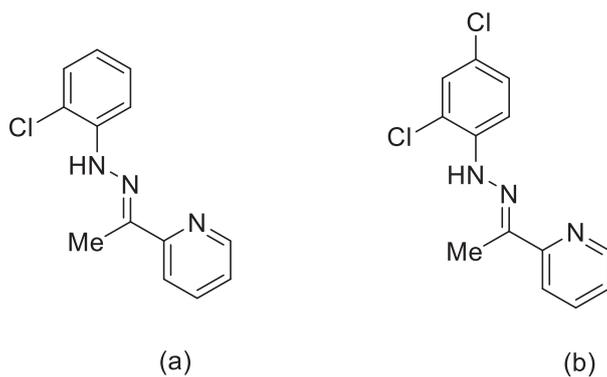


## 4.DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

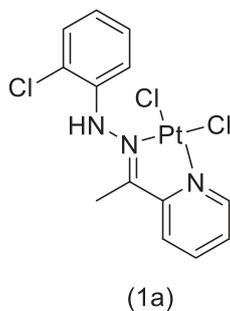
## 4. Discusión de resultados

### 4.1. Caracterización estructural de los compuestos.

Los ligandos **a** y **b** que se describen a continuación son resultado de la condensación de la 4-acetilpirridina con las correspondientes hidrazinas:



Los ligandos anteriormente descritos reaccionan con tetracloroplatinato potásico (II) en 1-butanol a 60°C, conduciendo únicamente en el caso del ligando **a**, a la obtención del compuesto de coordinación **1a**, cuya estructura es la que proponemos a continuación.



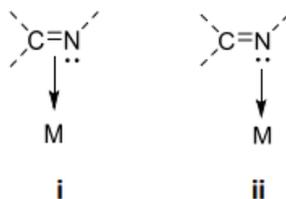
La determinación estructural de los compuestos preparados, se ha realizado mediante el apoyo de técnicas como son la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y la espectroscopia de infrarrojo. A continuación, vamos a discutir los resultados y conclusiones a las que nos lleva el estudio de dichas técnicas.

- Espectroscopia IR.

Del estudio de los espectros de IR de los compuestos, obtenemos información de vibraciones interesantes para la caracterización estructural de los ligandos y los correspondientes compuestos metalados. En concreto, se estudió la banda debida a la vibración de tensión  $\nu_{C=N}$ , la cual es compleja, porque su intensidad y posición varía en función de los cambios que se produzcan en el entorno del grupo C=N, y la banda  $\nu_{(N-H)}$ .

La banda  $\nu_{(C=N)}$  aparece en un intervalo aproximado de  $1680-1600\text{ cm}^{-1}$ . Así se ha encontrado que para iminas no conjugadas del tipo R-CH=N-R, esta banda se asigna en un intervalo de  $1674-1664\text{ cm}^{-1}$ : para iminas monoconjugadas Ar-CH=N-R en un intervalo de  $1656-1629\text{ cm}^{-1}$  y para iminas diconjugadas Ar-CH=N-Ar, la conjugación aromática desplaza la vibración  $\nu_{C=N}$  a números de onda inferiores entre  $1637-1613\text{ cm}^{-1}$ .

Cuando el ligando se coordina al centro metálico, se observa una variación en la posición de dicha banda. El modo de unión del grupo imino del ligando al átomo metálico, puede efectuarse a través del doble enlace (i) o a través del par electrónico del átomo de nitrógeno (ii):



En el caso (i), la donación de carga al metal que proviene del orbital  $\pi_{(C=N)}$  enlazante, va a crear un debilitamiento en el enlace por lo que la frecuencia de vibración  $\nu_{(C=N)}$  aparecerá a números de onda inferiores. Se incrementará este efecto si existe retrodonación del metal al orbital  $\pi^*_{(C=N)}$ , debilitando aún más el enlace.

En el caso (ii), la donación de carga al metal proviene del par electrónico libre del nitrógeno, que se aloja en un orbital molecular no enlazante, siendo así, no influirá en gran cantidad en la constante de fuerza del enlace C=N. Sin embargo, puede existir una pequeña retrodonación de carga desde el metal al orbital  $\pi^*_{(C=N)}$ , disminuyendo la fuerza de enlace y la frecuencia de vibración  $\nu_{(C=N)}$ , aunque no va a ser tan grande como en el caso (i).

En ambas situaciones, la unión del metal al ligando a través del grupo imino produce el mismo efecto, una disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y un desplazamiento de la banda hacia números de onda inferiores, siendo ese desplazamiento más importante en el caso (i) de  $150\text{ cm}^{-1}$  que en el caso (ii) de  $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de la banda  $\nu(\text{N-H})$ , el estudio resulta ser un poco más complicado, puesto que esta banda es muy ancha y está poco definida, ya que suele aparecer en la región entre  $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , y a veces si las muestras contienen humedad, puede complicarse la asignación de esta banda.

En los ligandos **a** y **b** la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparece a  $1588\text{ cm}^{-1}$  y  $1605\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y la banda  $\nu(\text{N-H})$  a  $3255\text{ cm}^{-1}$  y  $3070\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, lo que indica que se han formado ambos ligandos hidrazona.

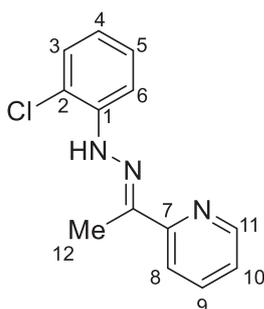
Cuando se lleva a cabo la reacción con el agente metalante escogido del ligando **a**, podemos observar que en el espectro de IR del compuesto **1a**, la banda  $\nu(\text{N-H})$  no se desplaza a penas, sin embargo, la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparece a  $1588\text{ cm}^{-1}$ , desplazándose hacia números de onda inferiores, lo que indica que se ha llevado a cabo la coordinación del grupo imina del ligando al platino a través del nitrógeno imínico, ya que la diferencia respecto del ligando libre está en  $20\text{ cm}^{-1}$ .

- Espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$ .

Con el estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos, obtenemos información valiosa para conocer la estructura de los mismos y confirmar los resultados que se obtuvieron a partir de los espectros de IR a cerca de la coordinación del ligando al centro metálico a través del grupo iminio.

Las diferencias más relevantes entre ambos ligandos se encuentran en la zona aromática, en donde la multiplicidad y el desplazamiento varía, a raíz de la diferente sustitución del anillo aromático en el ligando **a**, que posee un cloro en la posición 2, mientras el ligando **b** posee dos cloros en la posición 2 y 4.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **a** se observan las siguientes señales:



En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  aparece un singlete a campo bajo a 8,91 ppm que se corresponde al protón del grupo hidrazona. La señal del  $\text{H}_{11}$  aparece a 8,74 ppm como un doblete y tiene una constante de acoplamiento 5,49 Hz con  $\text{H}_{10}$ . A 8,32 ppm aparece un multiplete que integra por 2H y corresponde a  $\text{H}_9$  o  $\text{H}_{10}$ . A 7,99 ppm aparece un doblete, una señal que integra por 1H que se corresponde al  $\text{H}_8$ .

Las demás señales pertenecen al anillo bencílico  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_4$  aparecen respectivamente a 7,73 ppm como un multiplete, un doblete a 7,44 ppm, un triplete a 7,35 ppm y un triplete a 6,98 ppm.

A campo más alto, concretamente a 2,47 ppm, aparece un singlete correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo.

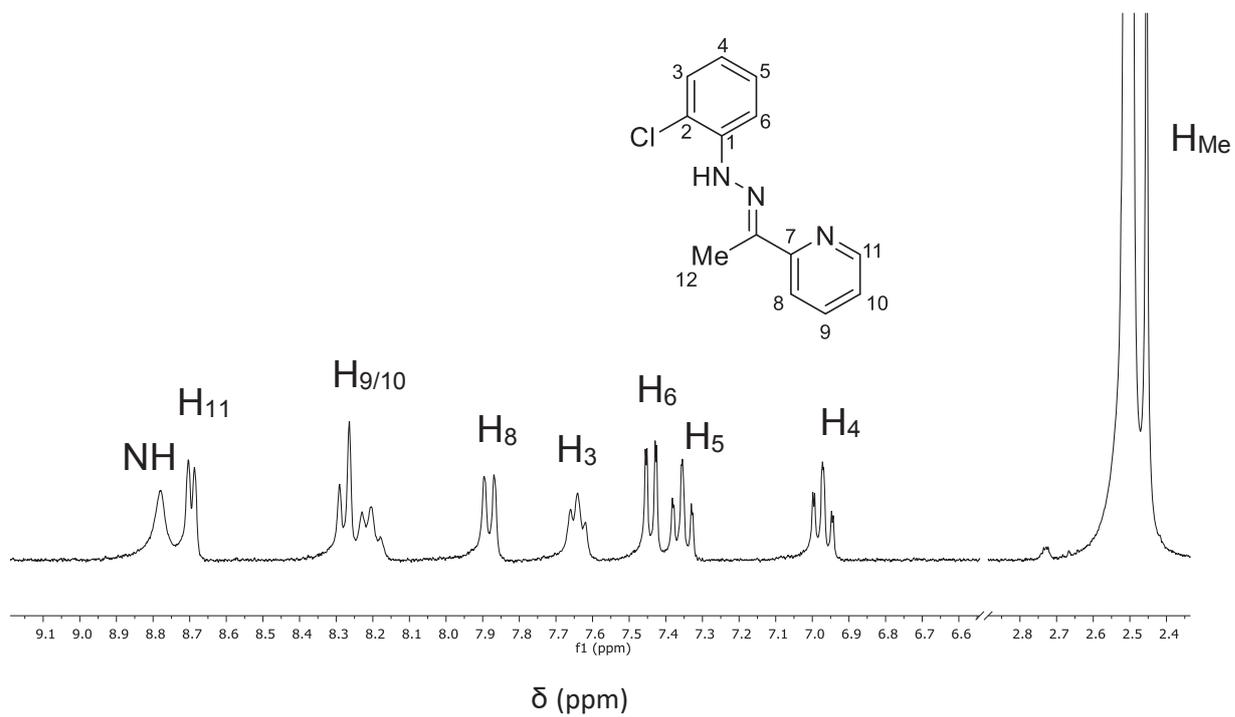
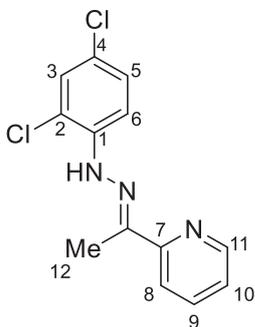


Figura 26. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **a** (DMSO).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **b** se observan las siguientes señales:



En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  aparece un singlete a campo bajo a 8,99 ppm que se corresponde con el protón del grupo hidrazona. La señal del  $\text{H}_{11}$  aparece a 8,75 ppm como un doble doblete y tiene una constante de acoplamiento 5,7 Hz con  $\text{H}_{10}$ . A 8,31 ppm aparece un triple doblete que integra por 1H y corresponde a  $\text{H}_8$ . A 8,06 ppm aparece un doblete, una señal que integra por 1H que se corresponde a  $\text{H}_6$ . A 7,80 ppm aparece un multiplete que integra por 1H correspondiente a  $\text{H}_{10}$ .

Las demás señales pertenecen al anillo bencílico  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ , aparecen respectivamente a 7,59 ppm como un doblete y un doble doblete a 7,40 ppm.

A campo más alto, concretamente a 2,46 ppm, aparece un singlete correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo.

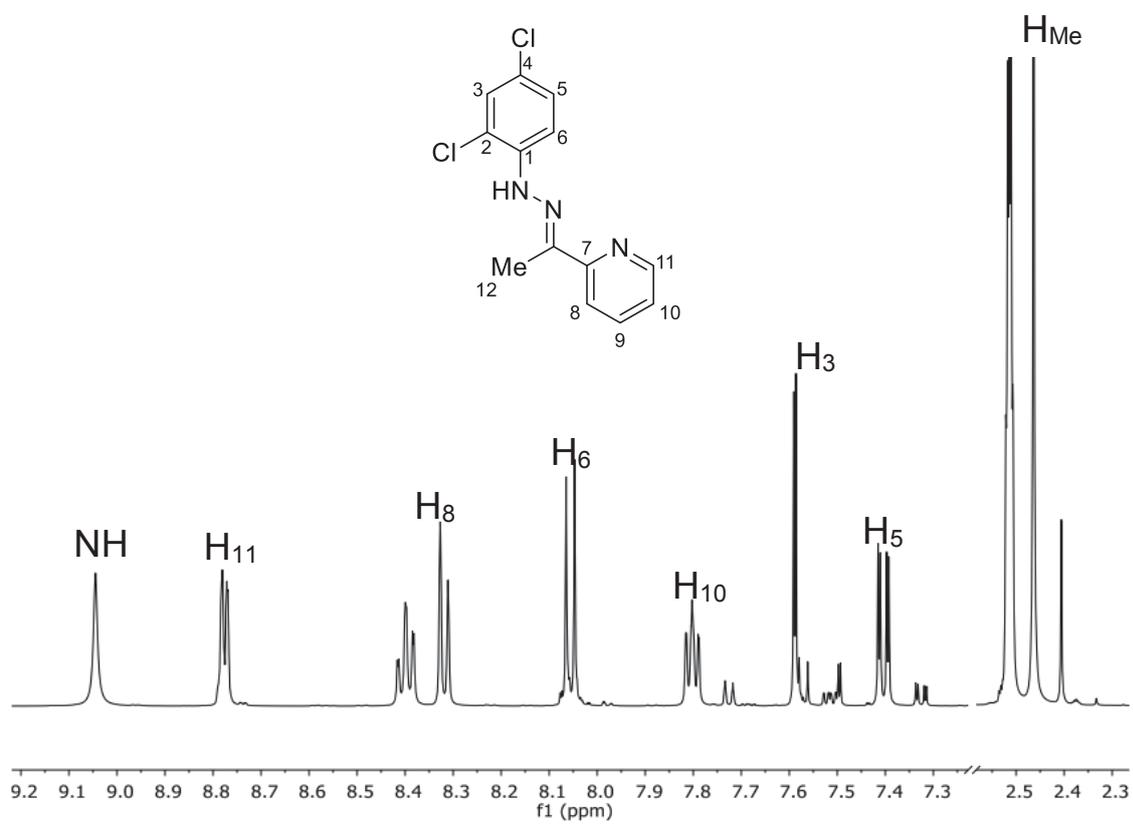
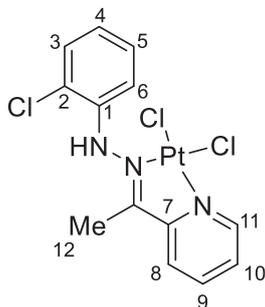


Figura 27. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **b** (DMSO).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **1a** se observan las siguientes señales:



Cuando se lleva a cabo, en el caso del ligando **a**, la reacción con la sal metálica correspondiente, y analizamos el espectro de RMN del compuesto **1a**, observamos que no hay variación en el número de señales, lo que nos indica que la ciclometalación del ligando no ha tenido lugar. Sin embargo, si podemos ver que hay una serie de desplazamientos significativos en la posición de algunas señales, que evidencian que la coordinación del ligando al metal si ha tenido lugar.

Es de esperar que dado que el Pt(II),  $d^8$ , es una especie rica en electrones, este pueda retrodonar carga  $\pi$  al anillo metalado, lo que se traduciría, por lo general, en un desplazamiento de las señales hacia campo más alto con respecto a su posición en el ligando libre.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  aparece la señal del protón del grupo hidrazona a 8,73 ppm. Se ha desplazado 0,18 ppm hacia campo alto en comparación con la hidrazona libre. A continuación, aparece la señal correspondiente al  $\text{H}_6$ , a 6,87 ppm, desplazándose 0,57 ppm hacia campo alto en comparación con su posición en el espectro del ligando libre. La aparición de esta señal en el espectro, nos corrobora que no se ha llevado a cabo la ciclometalación del ligando en dicha posición.

La coordinación del ligando al centro metálico conlleva al desplazamiento de las señales de los protones  $\text{H}_{11}$  y  $\text{H}_{\text{me}}$ , hacia campos más bajos, esto demuestra que si se obtiene el compuesto de coordinación de Pt y la formación del anillo quelato.

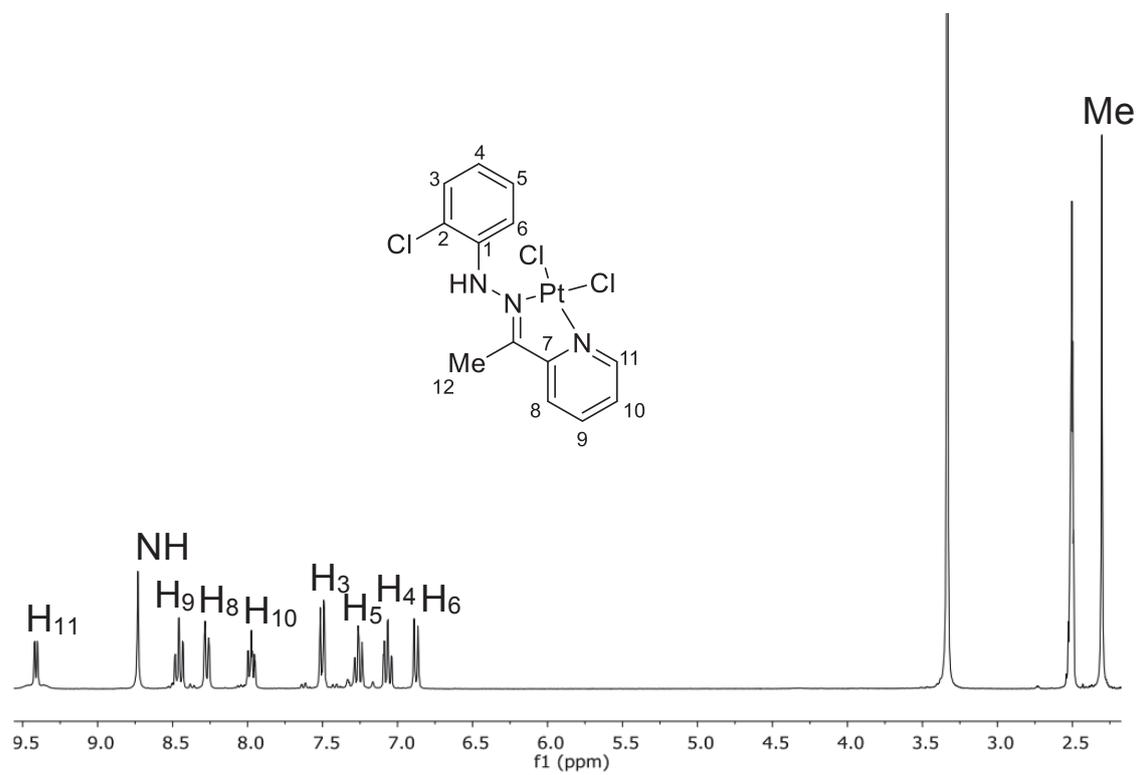


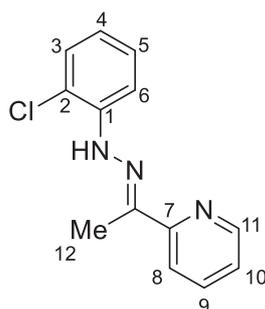
Figura 28. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **1a** (DMSO).

- Espectroscopia de RMN- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$

El estudio de los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  es de gran utilidad a la hora de caracterizar estas especies. Para complementar la asignación de señales, se suele realizar un experimento DEPT-135, en el que en el caso de los carbonos cuaternarios desaparece su señal, mientras las de los carbonos secundarios se invierten. Las señales de los primarios y terciarios no sufren ninguna modificación.

En el caso de los ligandos **a** y **b**, el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  nos aporta información sobre la formación de los mismos, ya que aparecen a 143,3 ppm y 140,9 ppm, las señales que se asignan a los carbonos imínicos respectivamente, señales que en el DEPT desaparecen, ya que son carbonos cuaternarios.

Ligando **a**:



En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  del ligando **a** (figura 29), se puede observar una primera señal poco intensa a 151,2 ppm que corresponde al carbono cuaternario del anillo de la piridina adyacente al nitrógeno C<sub>7</sub>.

Con ayuda del espectro DEPT-135 se han podido asignar los carbonos cuaternarios ya en este desaparecen sus señales, que serán principalmente C<sub>7</sub>, C=N, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>.

En la figura 30 aparecen superpuestos los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  y DEPT-135, y se han marcado con recuadros aquellas señales que desaparecen en el DEPT, es decir las señales de los carbonos cuaternarios mencionados anteriormente.

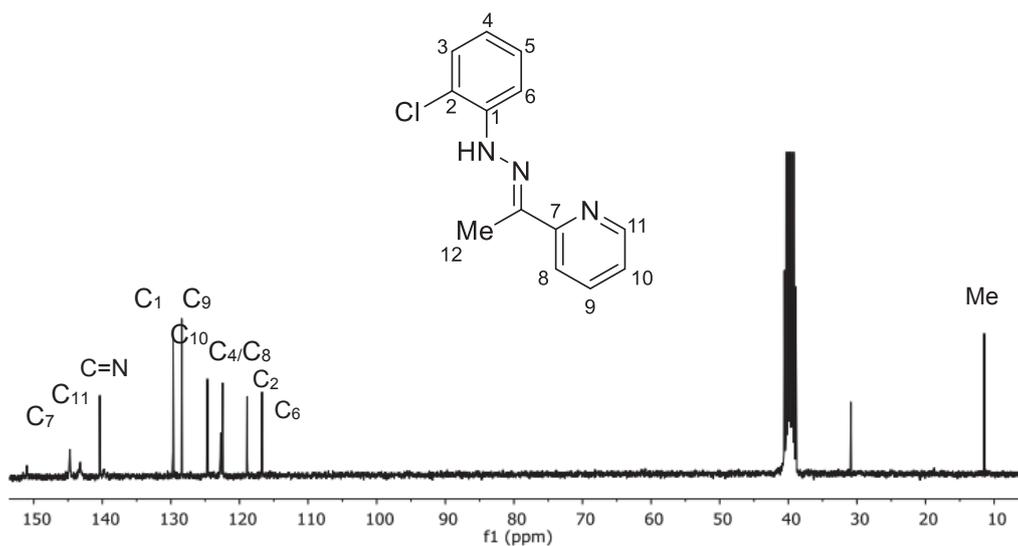


Figura 29. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , del ligando **a** (DMSO).

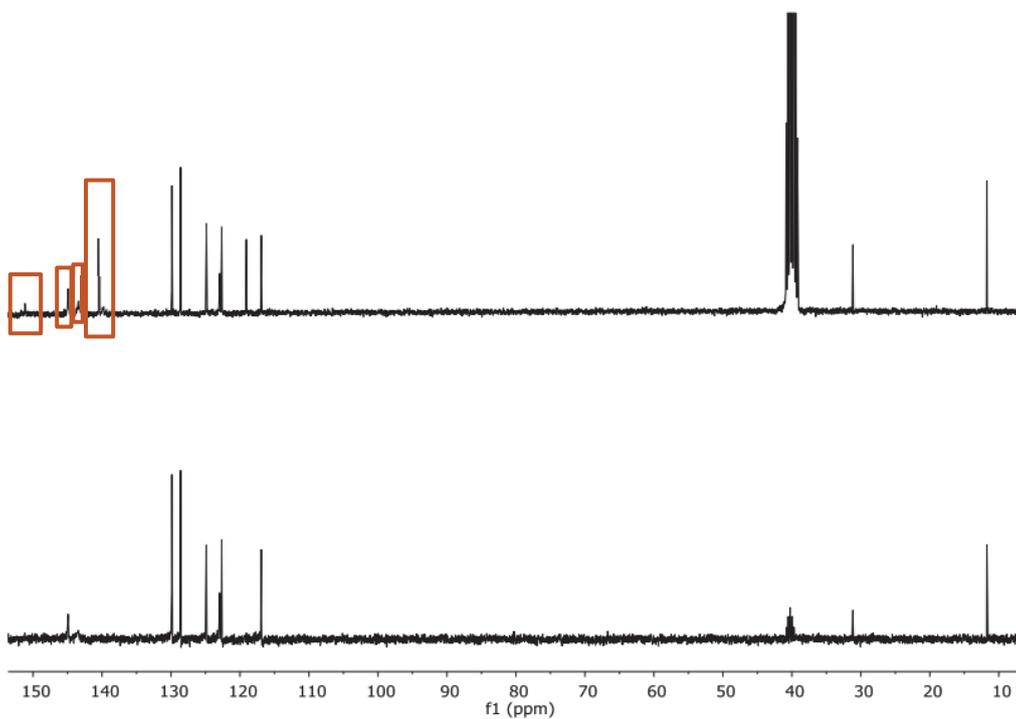
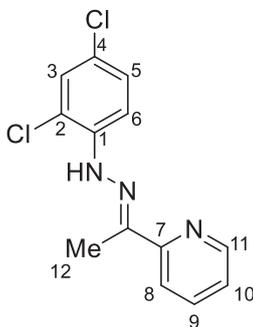


Figura 30. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y DEPT del ligando **a**.

## Ligando **b**



Los espectros de los ligandos **a** y **b** son bastante parecidos, con la diferencia de que el ligando **b**, presenta diferente sustitución, el C<sub>4</sub> tiene un Cl sustituido, carbono que se convierte en cuaternario y su señal desaparece en el DEPT.

El resto de señales de los carbonos aromáticos aparecen en un intervalo entre 110 ppm y 135 ppm, aproximadamente, tal y como se indica en la sección experimental.

Como es de esperar tanto en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} del ligando **a** y del ligando **b**, la señal del metilo en ambos casos aparece a campo más alto, a 11,3 ppm y 22,7 ppm respectivamente.

Con ayuda del DEPT-135, al igual que hicimos en el ligando **a**, se han podido identificar los carbonos cuaternarios ya que desaparecen sus señales, serán principalmente C<sub>7</sub>, C=N, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, y ahora C<sub>4</sub>.

Se compara de nuevo el espectro RMN de <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} y DEPT-135 y se identifica los carbonos cuaternarios. Aparecen en recuadros aquellas señales que desaparecen en el DEPT, es decir las señales de los carbonos cuaternarios mencionados anteriormente

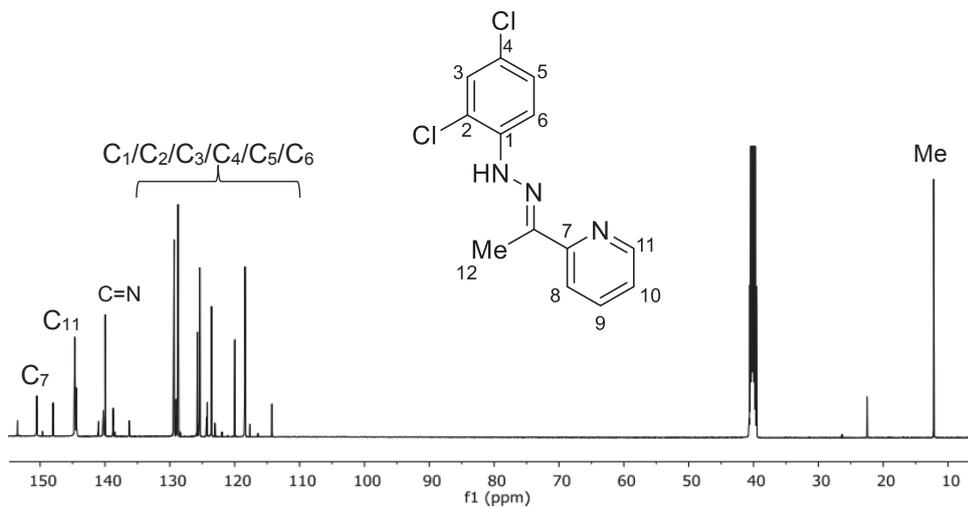


Figura 31. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , del ligando **b** (DMSO).

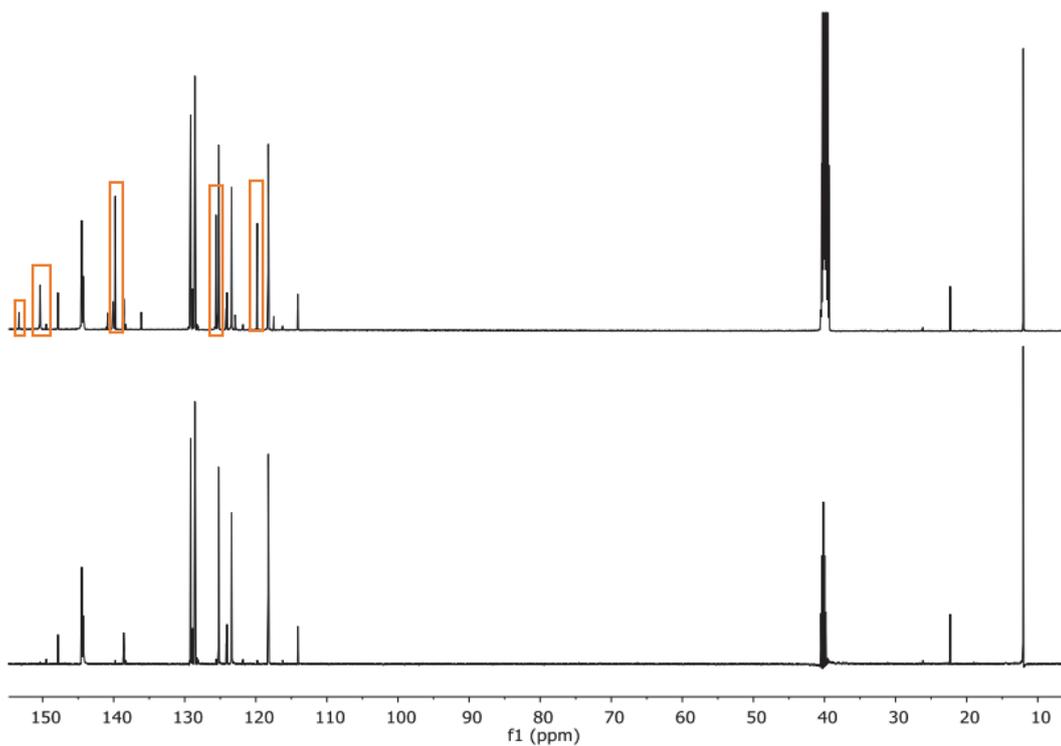
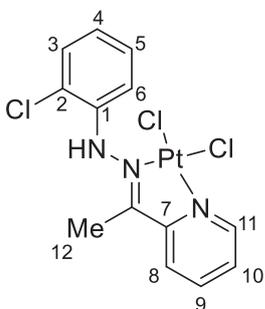


Figura 32. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y DEPT del ligando **b**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **1a** se observan las siguientes señales:



Cuando el ligando **a** se metala para formar el complejo **1a**, se puede observar en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (ver figura 33) que la señal del carbono imínico se desplaza a campo bajo en comparación con el ligando sin metalar, lo que es indicativo de la coordinación de dicho grupo imínico al platino. Al mismo tiempo también se observa que las señales de los carbonos 7 y 11, sufren un desplazamiento significativo a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre, pues al coordinarse el nitrógeno del anillo fenílico, al platino, se provocan cambios en el entorno químico de estos dos carbonos próximos, ya que ahora forman parte del metalociclo generado (ver figura 35).

Si observamos el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ , podemos ver que la señal del C<sub>6</sub> apenas sufre desplazamiento con respecto a su posición en el ligando libre, y no desaparece tampoco en el DEPT, esto indica que no se ha transformado en un carbono cuaternario y no se ha llevado a cabo la ciclometalación en esa posición.

Con ayuda del espectro DEPT (ver figura 34) es posible asignar las señales de los carbonos cuaternarios, ya que desaparecen en el espectro. Las señales que aparecen en los recuadros son de los carbonos C<sub>7</sub>, C=N, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>.

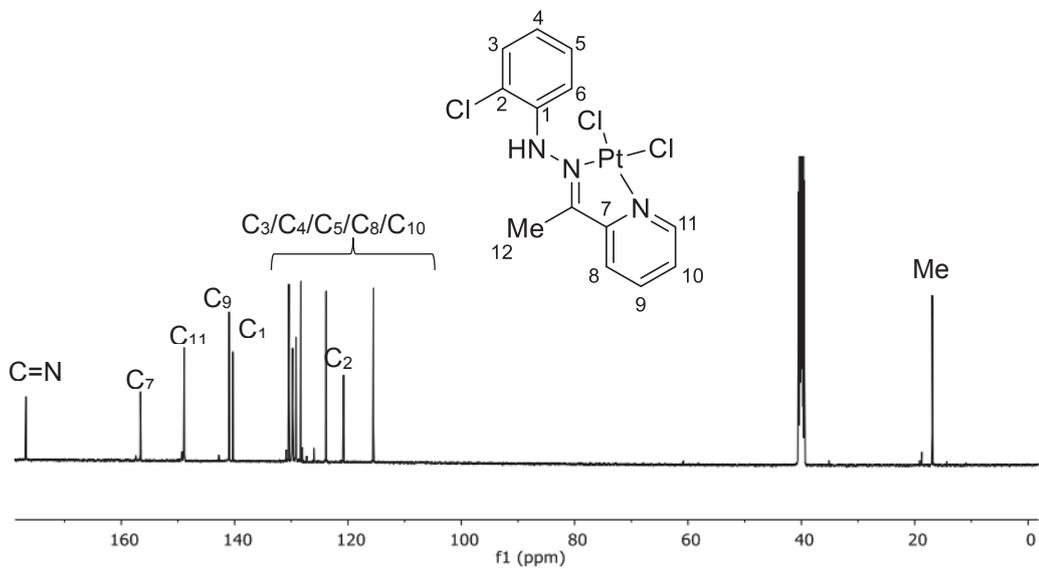


Figura 33. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , del complejo **1a** (DMSO).

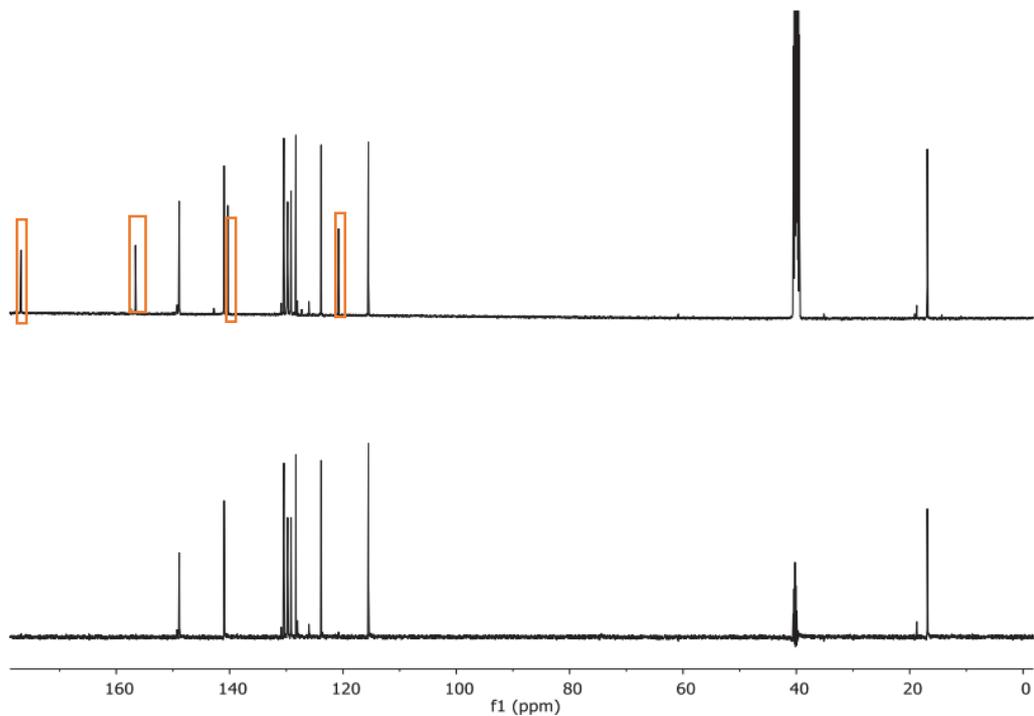


Figura 34. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y DEPT del complejo **1a**.

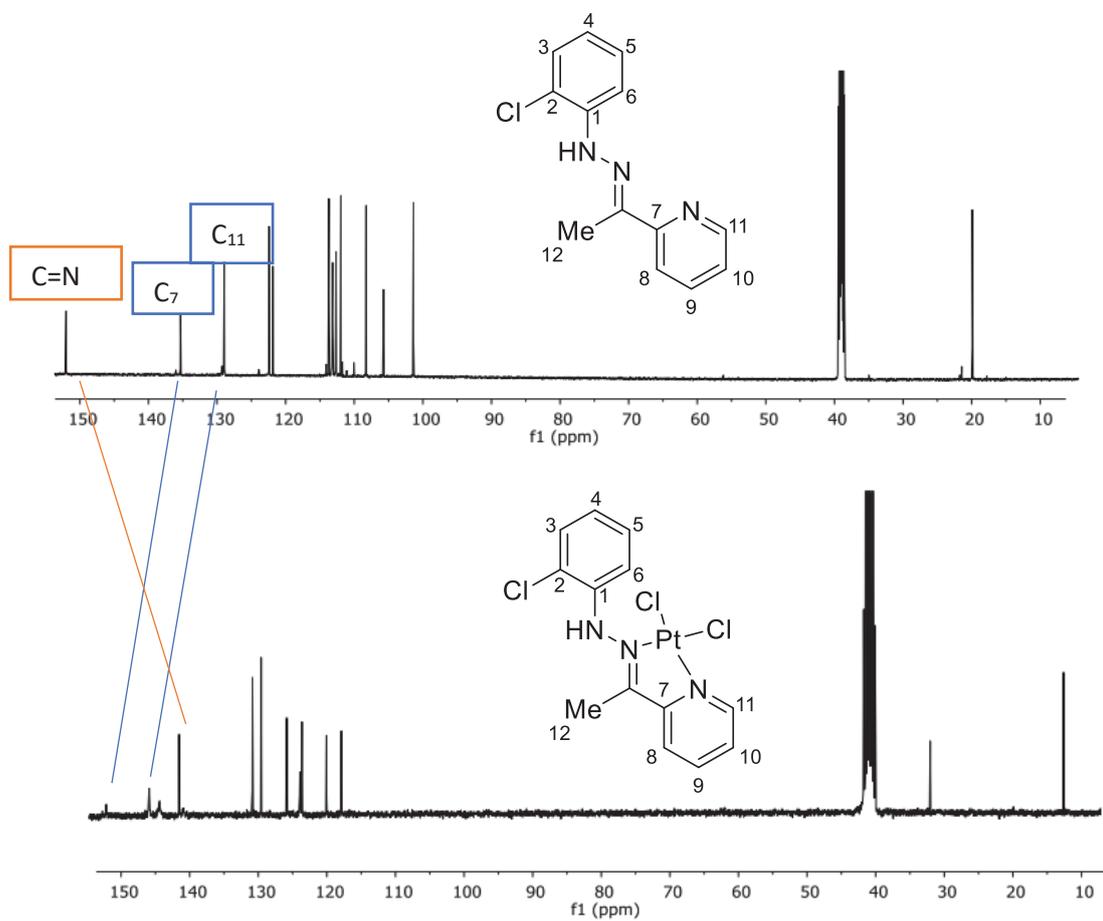


Figura 35. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , del ligando **a** y complejo **1a**.

- Espectroscopia de masas FAB.

Con las técnicas de IR, Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  y RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , hemos conseguido la formación de los ligandos **a** y **b**, y en el caso del ligando **a** al reaccionar con el agente metalante, se consigue la coordinación del ligando al metal (platino), a través del nitrógeno imínico y del nitrógeno del anillo piridínico. Sin embargo, nos quedan dos posiciones de coordinación por asignar en el entorno del platino, dada la gran tendencia de este a formar compuestos plano-cuadrados.

Se ha realizado un espectro de masas FAB y se han podido identificar una serie de picos asociados a fragmentos característicos, entre los cuales, el más importante es el pico centrado con una relación  $m/z$  532,9  $[\text{L}]\text{PtCl}_2\text{Na}^+$ , lo que nos lleva a deducir que las dos posiciones de coordinación del platino estarían ocupadas por dos ligandos cloruro, procedentes de la sal tetracloroplatinato potásico empleada en la reacción de metalación.

## 4.2. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes en estado sólido.

- Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible mediante reflectancia difusa.

Con esta técnica nos permite registrar los espectros de absorción UV-VIS en muestras sólidas. Para ello una radiación electromagnética del rango visible y ultravioleta se hace incidir sobre la superficie del sólido y la radiación reflejada por la superficie de la muestra es recogida mediante una esfera integradora.

La longitud de onda de la radiación monocromática empleada es entre 200 y 800 nm, y como material de referencia utilizamos BaSO<sub>4</sub>. Así se ha registrado los espectros de absorción UV-VIS de los ligandos y el compuesto de Pt en estado sólido. Además, a partir de los espectros y empleando el software *Spectra Manager*<sup>™</sup> de JASCO se ha determinado el “optical band-gap” utilizando las gráficas de Tauc.<sup>[30]\*</sup>

En la figura 36 se muestran los espectros de absorción UV-VIS mediante reflectancia difusa de los ligandos **a** y **b**, a temperatura ambiente. Como se puede observar en la ilustración, el espectro del ligando **a** no presenta absorción para longitudes de onda superiores a 525 nm, a dicha longitud de onda se puede apreciar un aumento brusco de absorción y a longitudes de onda inferior  $\lambda < 525$  nm se observa una absorción continua. El ligando **b** presenta un comportamiento similar al ligando **a**, variando la posición en el borde de absorción, desplazándose este a mayores longitudes de onda (desplazamiento batocrómico).

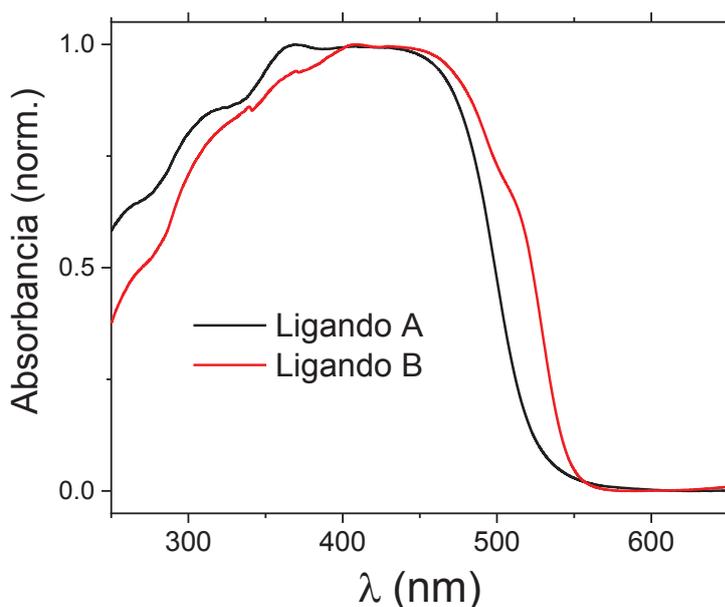


Figura 36. Espectro absorción UV-VIS del ligando **a** y **b**.

Por otra parte, empleando las gráficas Tauc (figura 37) se ha estimado el “optical band-gap” de los dos ligandos: ligando **a** 2.47 eV y ligando **b** 2.36 eV. Estos resultados indican que al añadir un segundo átomo cloro en el anillo aromático provoca una disminución energética entre la banda de valencia y la banda de conducción.

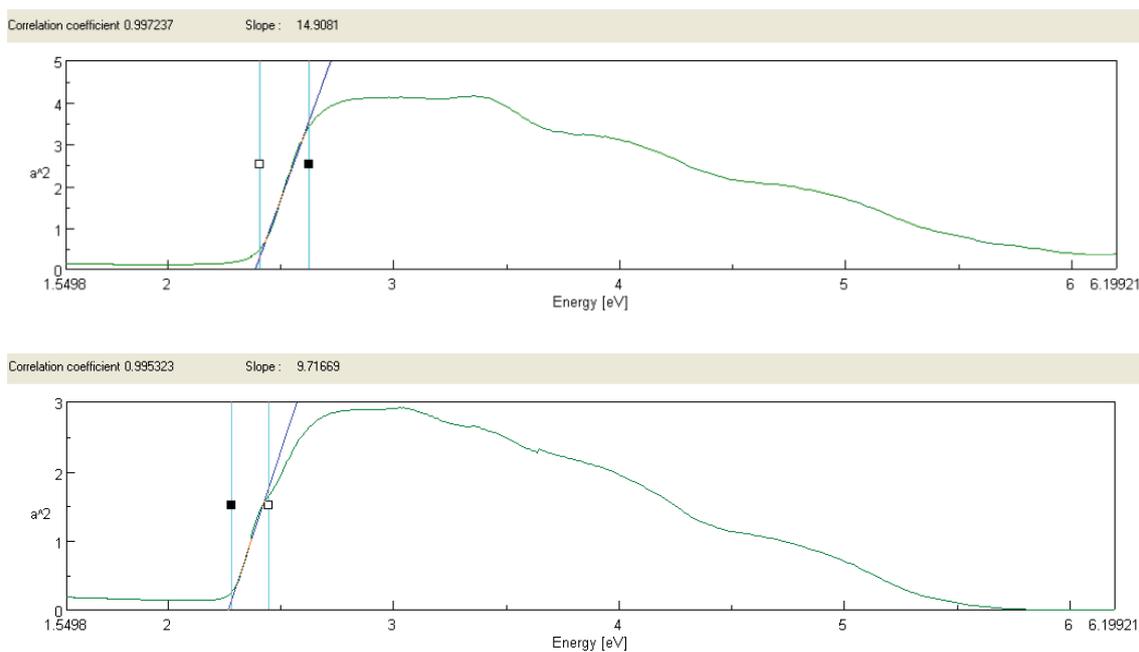


Figura 37. Gráficas de Tauc de los ligandos **a** y **b**, obtenidos a partir de los espectros de UV-VIS.

En la figura 38, se comparan los espectros de absorción UV-VIS del ligando **a** y el complejo **1a**. Como se puede observar ambos espectros son muy parecidos, y sus máximos de absorción están en regiones de onda muy próximas entre sí.

La diferencia entre ellos estará en su borde de absorción, donde en el complejo **1a** aparece ligeramente desplazado hacia la derecha (desplazamiento batocrómico). Esto nos indica que la separación entre la banda de valencia y la de conducción será menor en el complejo que en el ligando.

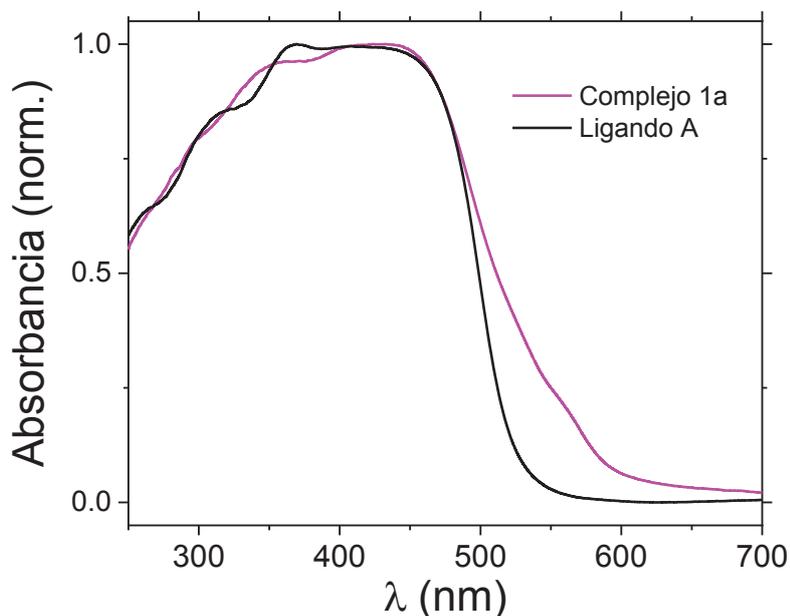


Figura 38. Espectro de absorción UV-VIS del ligando **a** y el complejo **1a**.

A partir de los espectros de absorción UV-VIS del ligando **a** y el complejo **1a**, se puede justificar con los datos experimentales el color de cada uno de ellos. El ligando **a** absorbe las longitudes de onda inferiores a 525 nm, lo que nos indica según la relación de absorbancia con el color, que tendría que ser amarillo, y esto concuerda con el color observado, véase figura 39. Mientras que el complejo **1a** absorbe las longitudes de onda inferiores a 600 nm, por lo que tendría que ser naranja como se observa en la figura 39.



Figura 39. Fotografía del ligando **a** y el complejo **1a**.

- Espectroscopia de fluorescencia en estado sólido.

Se trata de una técnica complementaria a espectroscopia UV-VIS mediante reflectancia difusa, que esta aporta información sobre la radiación que emiten los electrones excitados cuando estos decaen a su estado fundamental.

En este trabajo se realizaron **espectros** de fluorescencia de **emisión**, donde se excita con una longitud de onda constante y registra el espectro de emisión a diferentes longitudes de onda.

Antes de determinar la emisión de los ligandos **a** y **b** en el espectrofluorimetro, se comprueba de manera cualitativa su emisión bajo una lampara de luz de UV, y se observa que ambos sólidos presentan emisión a una longitud de onda de 365nm. En la siguiente imagen se observa que el ligando **a** presenta una fuerte emisión de color verde, mientras el ligando **b**, presenta una emisión verde amarilla como se ve en la figura 40.

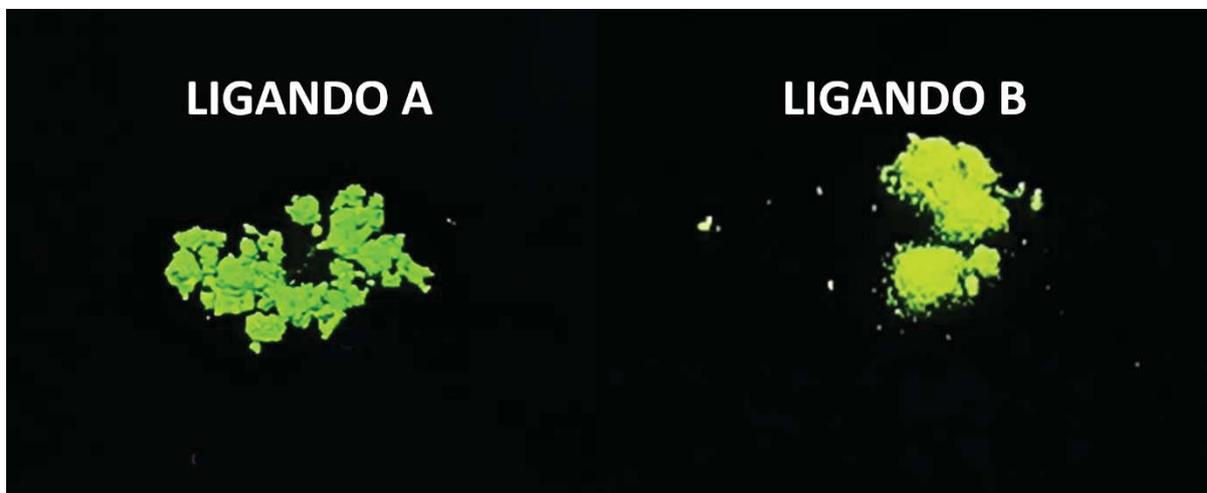


Figura 40. Fotografía de la emisión de los ligandos **a** y **b** bajo luz UV de 365 nm.

Se obtiene los espectros de emisión cuando se índice sobre la muestra en estado sólido una radiación monocromática con una longitud de onda de  $\lambda_{exc} = 365$  nm.

En el espectro de emisión fotoluminiscente del ligando **a** y **b**, se consiguen los siguientes resultados espectroscópicos en un intervalo de emisión entre  $\lambda = 400$ -800 nm (véase figura 41). Se observa que el ligando **a** presenta un máximo a 525 nm y el ligando **b** un máximo centrado a 550 nm.

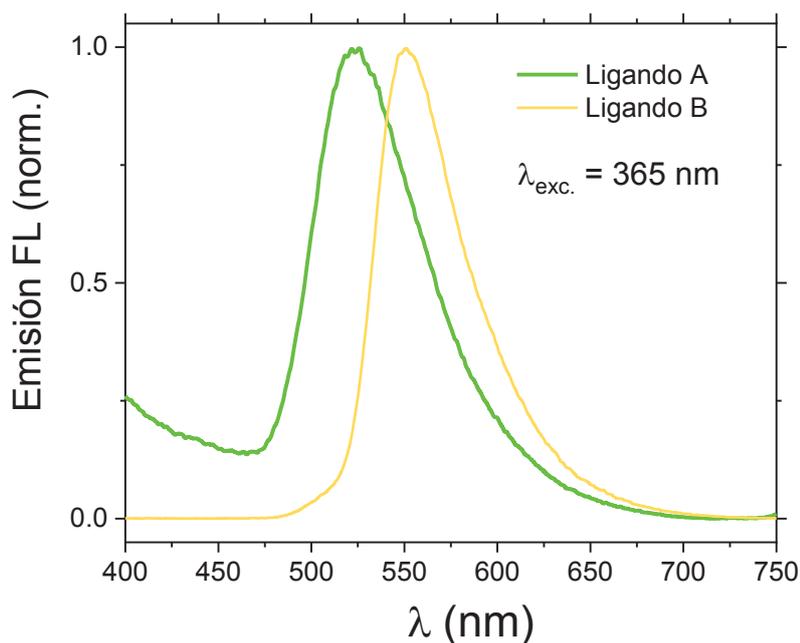


Figura 41. Espectro de emisión fotoluminiscente (FL) normalizado de los ligandos **a** y **b**. Longitud de onda de excitación 365 nm.

Por otra parte, se ha utilizado el software ColorCalculator versión 7.77 para conseguir identificar con precisión el color al que emiten los compuestos estudiados anteriormente. Es así que en la figura 42 se observa que el ligando **a** tiene una emisión centrada en el verde, con cierta tonalidad amarilla, coordenadas  $x=0.2771$  e  $y=0.5194$  en el diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE(según sus siglas en francés) 1931. Por su parte, el ligando **a** tiene una emisión con tonalidades verdes y amarillas, coordenadas  $x=0.4187$   $y=0.5695$  en el diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931.

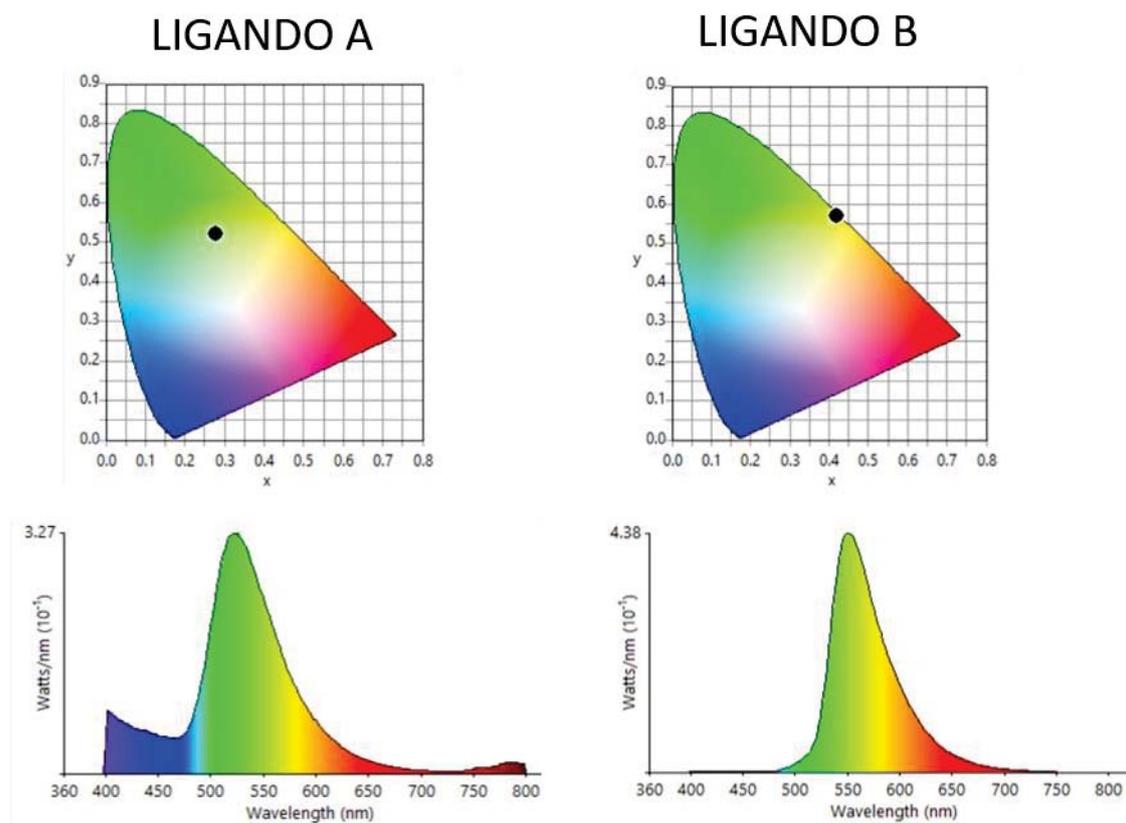


Figura 42. Gráficas superiores: diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931 donde se indica el color del ligando **a** y **b** (punto negro). Figuras inferiores: espectro de emisión fotoluminiscente (FL) del ligando **a** y **b** superpuesto con el espectro visible.

Otra característica del espectro de emisión de los ligandos es la forma del pico, ya que estos presentan asimetría. Por ello se realiza una deconvolución de los espectros de emisión obtenidos, para identificar cuantos picos hay solapados en la señal observada. Se comprueba que en ambos casos se pueden ajustar los datos experimentales a dos picos de forma gaussiana como se puede observar en la figura 43. Por lo tanto, el pico observado es debida al solapamiento de dos picos que tienen máximos de emisión muy próximos. En el ligando **a**, se obtiene un pico con máximo a  $\lambda=517$  nm con un ancho de pico a media altura de 35 nm, mientras el otro pico aparecerá a  $\lambda=546$  nm con un ancho de pico a media altura de 56 nm.

En el ligando **b** aparecerá un pico a 548 nm con un ancho de banda de 28 nm, mientras el otro pico aparecerá a 576 nm con un ancho de banda de 50 nm.

Este comportamiento se puede justificar o bien por defectos en el material, como, por ejemplo, imperfecciones en el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina, o simplemente a un comportamiento distinto entre las moléculas en que encuentran en la superficie de las partículas de material y las moléculas que se encuentran en la parte interior del material.

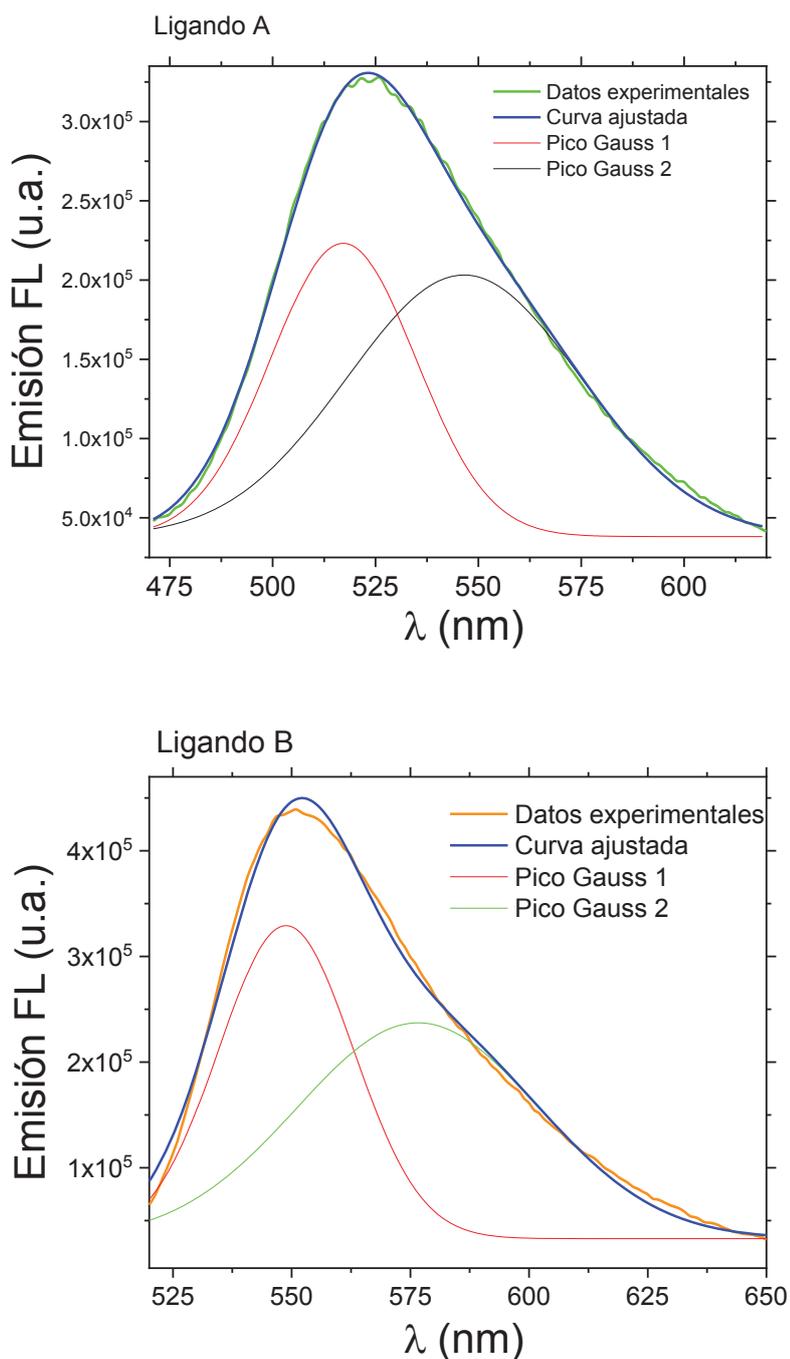


Figura 43. Espectros de emisión del ligando **a** y **b**.

A partir del espectro de absorción y emisión de los dos ligandos (figura 44). Se observa que el ligando **b** presenta un mayor desplazamiento de Stokes que el ligando **a**. Esto se debe al pequeño hombro que presenta en su espectro de absorción indicado en la figura 44 con una flecha roja. Nos lleva a suponer que esto se origina por la formación de un excitón de Frenkel. Estos últimos se forman cuando el par electrón-hueco (excitón) provoca una gran distorsión en la red cristalina.

Se registraron los espectros de emisión de los dos ligandos en el intervalo de temperaturas de 125 K-295 K y no se observaron cambios en la posición y el ancho de pico de emisión.

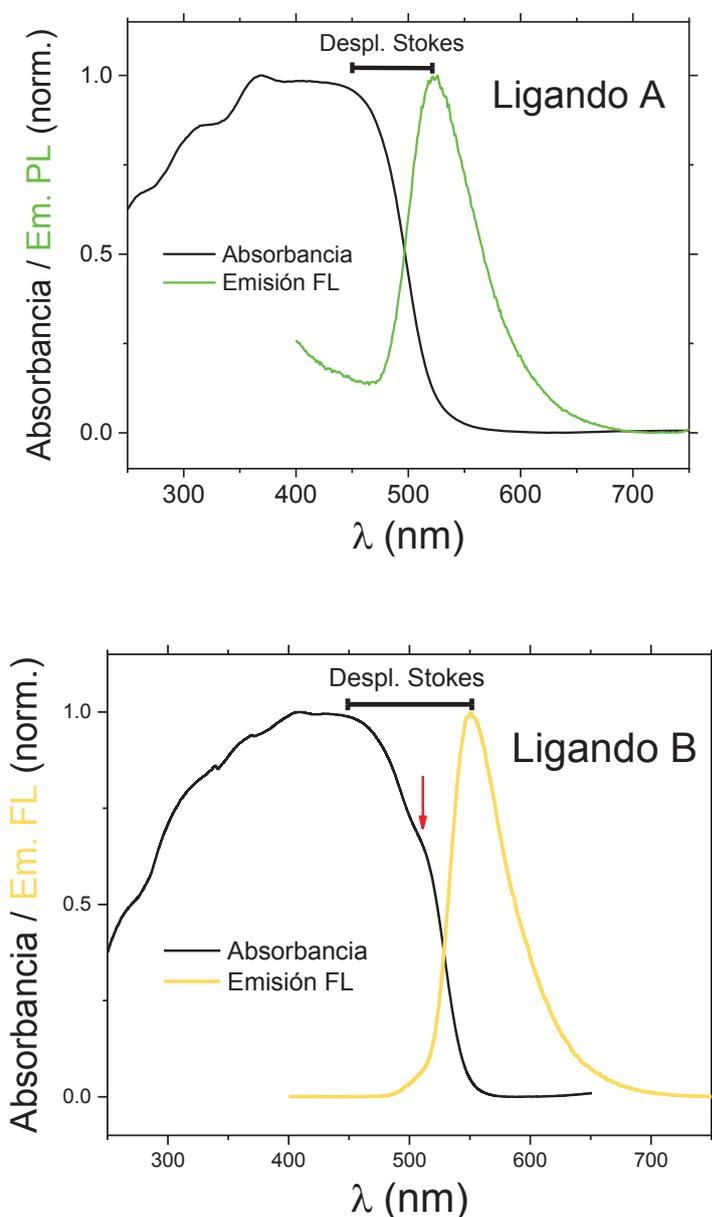


Figura 44. Espectro de absorción y emisión de los ligandos **a** y **b**.

Se comprueba en la lámpara de luz UV a  $\lambda=365$  nm si el complejo **1a** emite luz, para posteriormente determinar sus espectros de emisión en el espectrofluorímetro.

Como se observa en la figura 45, de manera leve, se observa que emite luz de color naranja.



Figura 45. Complejo **1a** bajo la lámpara de luz UV a  $\lambda=365$  nm.

En el espectro de emisión fotoluminiscente (FL) que aparece en la figura 46 del complejo **1a** a comparación del ligando **a**, del que proviene, se observa como el complejo emite en longitudes de onda superiores al ligando, en el que su máximo de emisión aparece sobre  $\lambda=600$  nm, esta emisión se desplaza hacia el rojo.

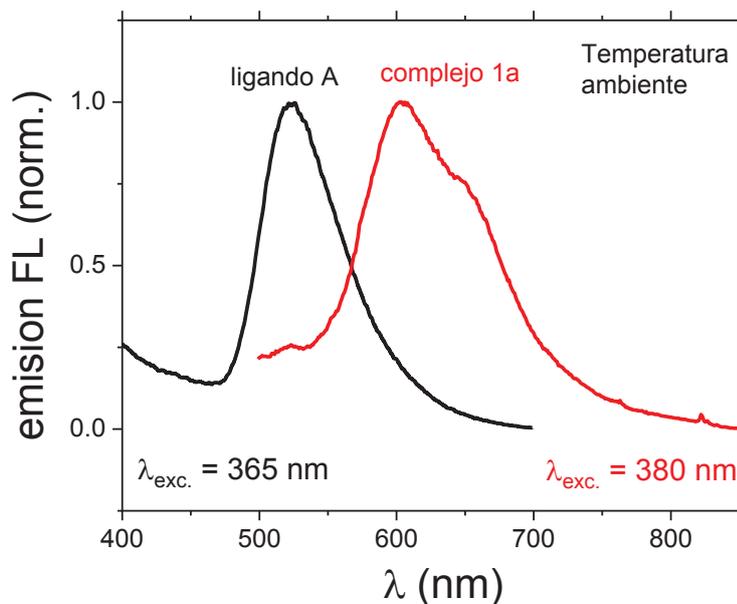


Figura 46. Espectro de emisión fotoluminiscentes (FL) normalizado del ligando **a** y complejo **1a**.

Se realiza una deconvolución del pico de emisión del complejo **1a** ya que se observa un pequeño hombro en el pico. Esto nos da a entender que puede haber otra fuente de emisión por diversos factores, como se ha mencionado anteriormente.

Los datos que se obtienen del ajuste de las dos funciones gaussianas nos indican que cada pico se encuentra a  $\lambda=602$  nm y  $\lambda=660$  nm respectivamente, con un ajuste lineal de 0,95 por lo que deducimos que hay muy poca diferencia en su emisión.

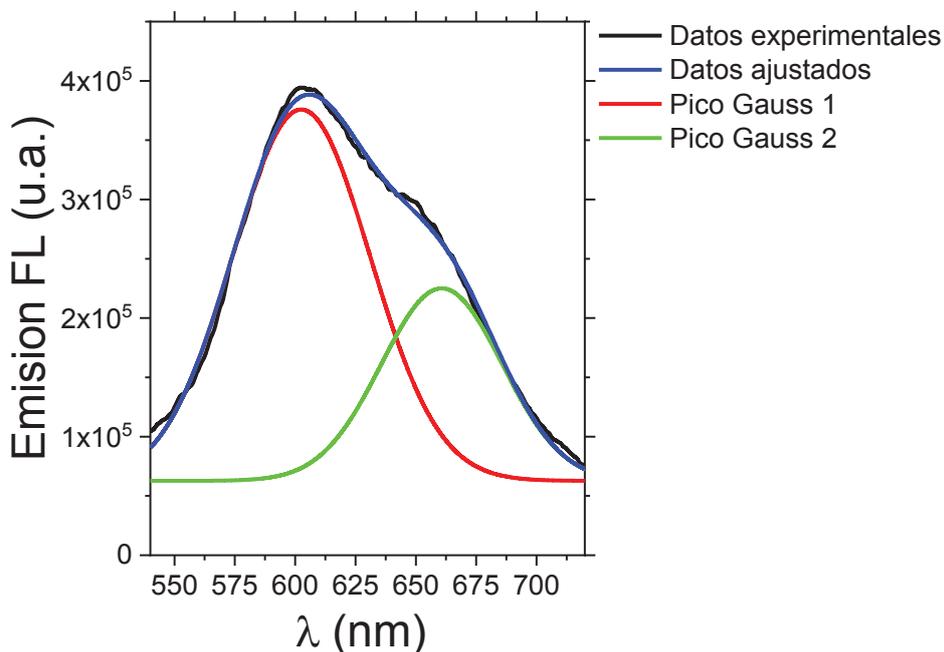


Figura 47. Deconvolución del espectro de emisión fotoluminiscente (FL) normalizado del complejo **1a**. Longitud de onda de excitación  $\lambda=365$  nm.

Se utiliza el software ColorCalutaor versión 7.77 para conseguir unas graficas que muestren el color al que emiten los compuestos estudiados anteriormente. Es así que en la figura 48 se observa que el ligando **a** tiene una emisión en el costado de color rojo, con cierta tonalidad naranja, coordenadas  $x= 0,5395$  e  $y=0,4386$  en el diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931.

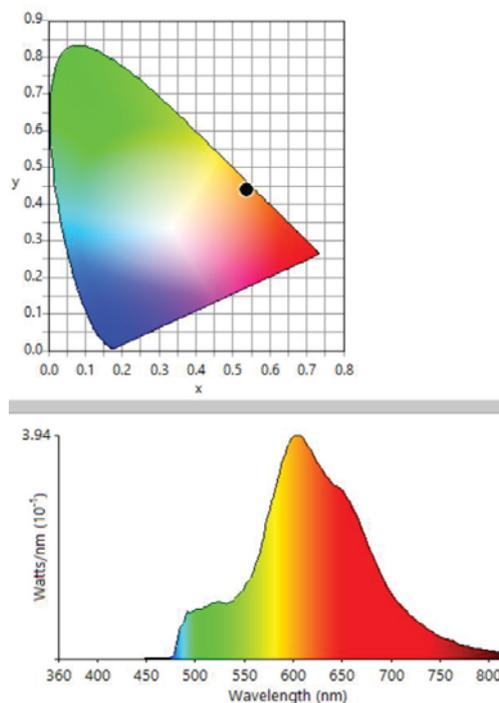


Figura 48. Gráficas superiores: diagrama de cromaticidad del espacio de color CIE 1931 donde se indica el color del complejo **1a** (punto negro). Figuras inferiores: espectro de emisión fotoluminiscente (FL) del complejo **1a** superpuesto con el espectro visible.

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento de la emisión del complejo **1a**, a distintas temperaturas.

Se observa una nueva emisión muy intensa y estrecha a 755 nm y 125K. Esto nos confirma la complejidad de la estructura electrónica de este sólido, que puede presentar emisiones debidas al propio ligando, al propio metal (Pt) y a fenómenos de transferencia de carga, entre el ligando y el metal, y viceversa.

A medida que se disminuye la temperatura se puede observar en los distintos espectros como varía la emisión, pasando de estar activa a temperatura ambiente a desactivar su emisión al aumentar la temperatura. Se sospecha que la causa de este comportamiento esta relacionada con fenómenos de relajación vibracional que desactiva la emisión radiante.

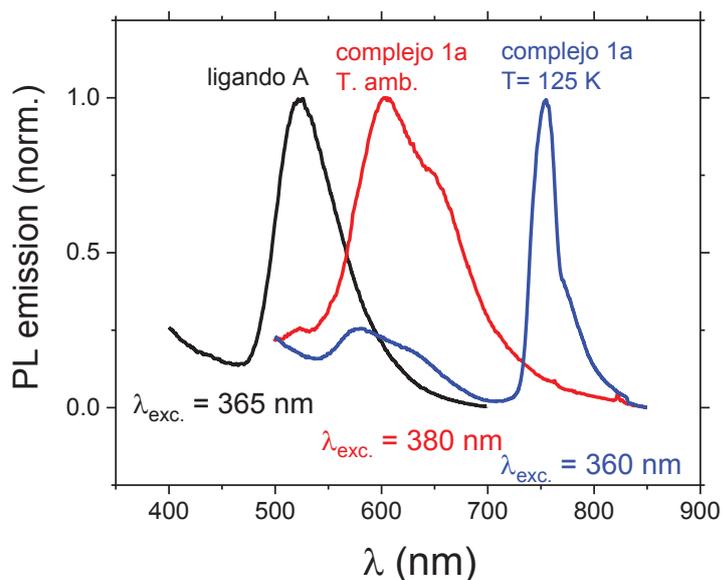


Figura 48. Espectro de emisión fotoluminiscente (FL) del complejo **1a** a distintas temperaturas.

A partir del espectro de absorción y emisión del complejo **1a** (Figura 49). Se observa un desplazamiento de Stokes mayor al descrito en los ligandos, esto nos hace sospechar que se deba a la estructura electrónica del complejo en el que interviene el Pt y provoque una mayor distorsión en la red cristalina.

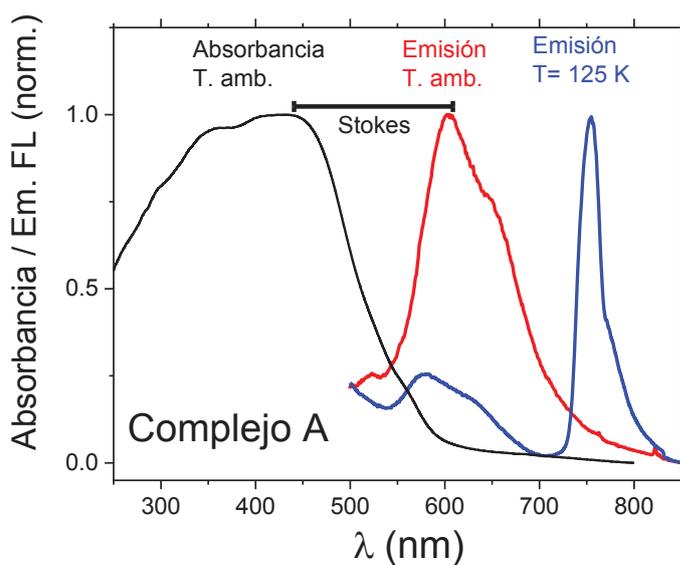
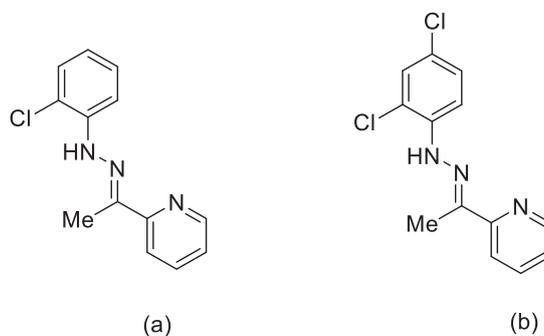


Figura 49. Espectro de emisión fotoluminiscente (FL) del complejo **1a** a distintas temperaturas.

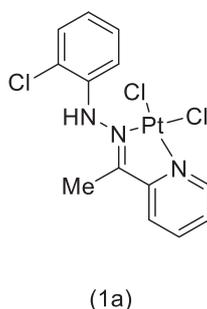
## 5.CONCLUSIONES

## 5. Conclusiones

La reacción de condensación entre la 2-aceptilpiridina, y la correspondiente hidrazina, clorhidrato de 2-clorofenilhidrazina (**a**) y clorhidrato de 2-3 clorofenilhidrazina (**b**), dieron lugar a la obtención de los ligandos **a** y **b**.



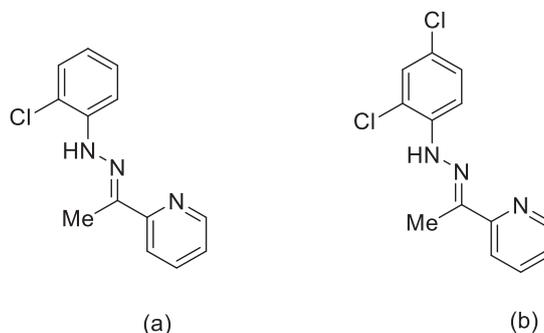
En el caso del ligando **a**, la reacción con tetracloroplatinato potásico (II), da lugar a la obtención del compuesto de coordinación **1a**, en el que el ligando actúa como bidentado [N, N], enlazándose al platino a través del nitrógeno imínico y del nitrógeno del anillo piridínico, estando las otras dos posiciones de coordinación del metal ocupadas por dos ligandos cloro.



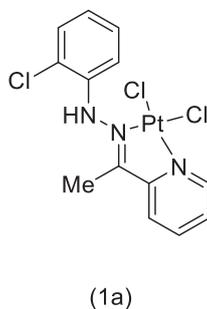
Una vez sintetizados los ligandos y el correspondiente compuesto de coordinación, se llevaron a cabo estudios de espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) y de fluorescencia en estado sólido. Se ha obtenido que los ligandos **a** y **b**; presentan un “optical band-gap” de 2,47 eV y 2,36 eV, respectivamente. Se ha observado que la emisión FL de los ligandos se puede modificar mediante diferentes grupos sustitucionales en el ligando y así conseguir compuestos fotoluminiscentes que emitan en diferentes longitudes de onda. También se ha observado que el compuesto de coordinación de Pt (II) es fotoluminiscente y la longitud de onda de la emisión depende de la temperatura. Por lo tanto, los ligandos hidrazonas y sus complejos derivados de Pt (II) son especies relativamente fáciles de preparar y que presentar interesantes propiedades fotoluminiscentes.

## Conclusións.

A reacción da condensación entre a 2-aceptilpiridina, e a correspondente hidrazina, clorhidrato de 2-clorofenilhidrazina (**a**) y clorhidrato de 2-3 clorofenilhidrazina (**b**), derón lugar a obtención dos ligandos **a** e **b**.



No caso do ligando **a**, a reacción de tetracloroplatinato potásico (II), da lugar a obtención do composto de coordinación **1a**, no que o ligando actúa como bidentado [N,N] enlazándose a o platino a través do nitróxeno iminico e do nitróxeno do anillo piridinico, estando as outras dúas posicións de coordinación do metal ocupadas por dous ligandos cloro.

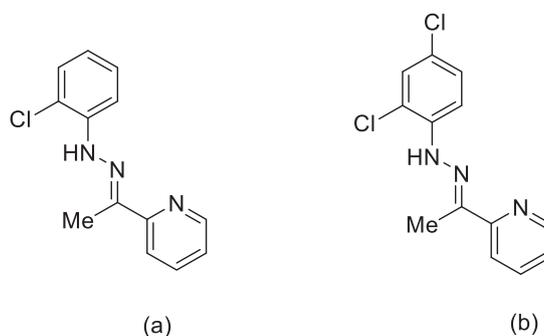


Unha vez síntentizados os ligandos e o correspondente composto de coordinación, levouse a cabo os estudos de espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) e da fluorescencia no estado sólido. Obtendose que os ligandos **a** e **b**; presentan un optical band-gap” de 2,47 eV e 2,36 eV, respectivamente.

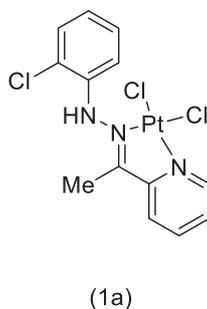
Ademais, que a emisión FL dos ligandos pódese modificar mediante diferentes grupos substitucionais no ligando e así conseguir compostos fotoluminiscentes que emitan en diferentes lonxitudes de onda. Tamén se observou que o composto de coordinación de Pt (II) e fotoluminiscente e a lonxitude de onda de emisión depende da temperatura. Por o tanto, os ligandos hidrazonas e os seus complexos derivados de Pt (II) son especies relativamente sinxelas de preparar e que presentan propiedades fotoluminiscentes.

## Conclusions.

The condensation reaction between 2-acetylpyridine, and the corresponding hydrazine, 2-chlorophenylhydrazine hydrochloride (**a**) and 2-3 chlorophenylhydrazine hydrochloride (**b**), resulted in the obtained of ligands **a** and **b**.



In the case of ligand **a**, the reaction with potassium (II) tetrachloroplatinate results in obtaining the coordination compounds **1a**, in which the ligand acts as a bidentate [N,N], binding to platinum through the imine nitrogen and nitrogen of the pyridinico ring, the other two positions of coordination of the metal occupied by two chlorine ligands.



Once the ligands and the corresponding coordination compound were synthesized, visible ultraviolet spectroscopy (UV-VIS) and solid-state fluorescence studies were carried out. It has been obtained that ligands **a** and **b**; they have an optical band-gap of 2,47 eV and 2,36 eV, respectively. It has been observed that the FL emission of ligands can be modified by different substitutional groups in the ligand and thus achieve photoluminescent compounds that emit at different wavelengths. It has also been observed that the coordination compound of Pt (II) is photoluminescent and the wavelength of the emission is temperature dependency. Therefore, hydrazone ligands and their complexes derived from Pt (II) are relatively easy to prepare species and have interesting photoluminescent properties.

## 6.BIBLIOGRAFÍA

## 6. Bibliografía.

[1] Su, X., & Aprahamian, I. (2014). Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors. *Chemical Society Reviews*, 43(6). <https://doi.org/10.1039/c3cs60385g>.

[2] Kaplancikli, Z. A., Turan-Zitouni, G., Ozdemir, A., & Teulade, J.-C. (2008). Synthesis and antituberculosis activity of new hydrazide derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, 341(11). <https://doi.org/10.1002/ardp.200800048>.

[3] Hartwig, J. F. (1998). Synthesis, Structure, and Reactivity of a Palladium Hydrazonato Complex: A New Type of Reductive Elimination Reaction To Form C-N Bonds and Catalytic Arylation of Benzophenone Hydrazone. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(15). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980817\)37:15<2090::AID-ANIE2090>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980817)37:15<2090::AID-ANIE2090>3.0.CO;2-A).

[4]. Barba-Romero, M.-Á., Rivera-Gallego, A., & Pintos-Morell, G. (2011). Fabry disease in Spain: description of Spanish patients and a comparison with other European countries using data from the Fabry Outcome Survey (FOS). *International Journal of Clinical Practice*, 65(8). <https://doi.org/10.1111/j.1742-1241.2011.02695.x>.

[5] Bekhit, A. A., El-Sayed, O. A., Al-Allaf, T. A. K., Aboul-Enein, H. Y., Kunhi, M., Pulicat, S. M., Al-Hussain, K., Al-Khodairy, F., & Arif, J. (2004). Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of some new platinum(II) complexes of tetrazolo[1,5-a]quinolines. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39(6). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.03.003>.

[6] Kogan, V. A., Levchenkov, S. I., Popov, L. D., & Shcherbakov, I. A. (2009). 1-Hydrazinophthalazine based hydrazones and their transition metal complexes: Structure and biological activity. *Russian Journal of General Chemistry*, 79(12). <https://doi.org/10.1134/S1070363209120354>.

[7] Chang, M.; Horiki, H.; Nakajima, K.; Kobayashi, A.; Chang, H.-C.; Kato, M.; 1Division. Bull. Chem. Soc. Jpn. **2010**, 83 (8), 905–910.

[8] Soliman, S. M., Massoud, R. A., Al-Rasheed, H. H., & El-Faham, A. (2021). Molecular and Supramolecular Structures of Cd(II) Complexes with Hydralazine-Based Ligands; A New Example for Cyclization of Hydrazonophthalazine to Triazolophthalazine. *Crystals*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/cryst11070823>.

[9] Mohamad, A., Abualreis, M. J. A., Abu-Dief, A. M. Journal of Molecular Liquids. **2019**, 290, 162.

[10] Seibert, M., Merzweiler, K., Wagner, C., & Weichmann, H. (2002). Synthesis and structural behavior of the P-functional organotin chlorides  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SnCl}_2\text{Me}$ , and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnCl}_3$  ( $n=2, 3$ ). *Journal of Organometallic Chemistry*, 650(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01116-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01116-6).

[11] Mohamad, A., Abualreis, M. J. A., Abu-Dief, A. M. Journal of Molecular Liquids. **2019**, 290, 162

[12] Bekhit, A. A., El-Sayed, O. A., Al-Allaf, T. A. K., Aboul-Enein, H. Y., Kunhi, M., Pulicat, S. M., Al-Hussain, K., Al-Khodairy, F., & Arif, J. (2004). Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of some new platinum(II) complexes of tetrazolo[1,5-a]quinolines. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39(6). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.03.003>.

[13] Ramani, P.; Ranatunge-Bandarague, R., Robinson, B. H., Simpson, J., *Organometallics*, **1994**, 13, 500.

[14] Grande, L., Serrano, E., Cuesta, L., & Urriolabeitia, E. P. (2012). Regioselective CH Bond Activation on Stabilized Nitrogen Ylides Promoted by Pd(II) Complexes: Scope and Limitations. *Organometallics*, 31(1). <https://doi.org/10.1021/om201001c>.

[15] Yang, X., Xu, X., & Zhou, G. (2015). Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(5). <https://doi.org/10.1039/C4TC02474E>.

- [16] M.R.Reithofer, A.K.Bytzeck, S.M.Valiahdi, C.R.Kowol, M.Groessler, C.G.Hartinger, M.A.Jakupec, M.Galanski, B.K.Keppler, J.Inorg.Biochem. 105. **2011**. 46–51.
- [17] A. Schmidt, M. Baune, A. Hepp, J. Kösters, J. Müller, Z. Naturforsch. 71b (**2016**) 527–533.
- [18] Bikas, R., Lippolis, V., Noshiranzadeh, N., Farzaneh-Bonab, H., Blake, A. J., Siczek, M., Hosseini-Monfared, H., & Lis, T. (**2017**). Electronic Effects of Aromatic Rings on the Catalytic Activity of Dioxidomolybdenum(VI)-Hydrazone Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(6). <https://doi.org/10.1002/ejic.201601359>
- [19] Lewars, E. G. (**2011**). *Computational Chemistry*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3>
- [20] Kitai, Adrian. Luminescent materials and applications. Chichester, England Hoboken, NJ: John Wiley, **2008**.
- [21] Marsden, Ellins. Photoluminescence: advances in research and applications. New York: Nova Science Publishers, **2018**.
- [22] Round, H.J. (**1907**) 'A note on carborundum', *Elect.*
- [23] Shigeo Shionova, William M.Yen, Hajime Yamamoto, Phosphor Handbook, **2007**.
- [24] Khan, M. S., Al-Suti, M. K., Ahrens, B., Raithby, P. R., & Teat, S. J. (**2004**). *trans* - ( $\mu$ -5,5'-Diethynyl-2,2'-bipyridine)bis[phenylbis(triethylphosphine)platinum(II)]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 60(6). <https://doi.org/10.1107/S1600536804010359>.

[25] Galimova, M. F., Begaliev, T. A., Zueva, E. M., Kondrashova, S. A., Latypov, S. K., Dobrynin, A. B., Kolesnikov, I. E., Musin, R. R., Musina, E. I., & Karasik, A. A. (2021). Platinum(II) Complexes with 10-(Aryl)phenoxarsines: Synthesis, Cis/Trans Isomerization, and Luminescence. *Inorganic Chemistry*, 60(9). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00672>.

[26] Abe, T., Itakura, T., Ikeda, N., & Shinozaki, K. (2009). Luminescence color change of a platinum(II) complex solid upon mechanical grinding. *Dalton Trans.*, 4. <https://doi.org/10.1039/B811107C>.

[27] Klein, M., Rau, N., Wende, M., Sundermeyer, J., Cheng, G., Che, C.-M., Schinabeck, A., & Yersin, H. (2020). Cu(I) and Ag(I) Complexes with a New Type of Rigid Tridentate N,P,P-Ligand for Thermally Activated Delayed Fluorescence and OLEDs with High External Quantum Efficiency. *Chemistry of Materials*, 32(24). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02683>.

[28] Laubsch, A., Sabathil, M., Baur, J., Peter, M., & Hahn, B. (2010). High-Power and High-Efficiency InGaN-Based Light Emitters. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(1). <https://doi.org/10.1109/TED.2009.2035538>.

[29] Huang, X.-H., Liu, J.-P., Kong, J.-J., Yang, H., & Wang, H.-B. (2011). High-efficiency InGaN-based LEDs grown on patterned sapphire substrates. *Optics Express*, 19(S4). <https://doi.org/10.1364/OE.19.00A949>.

[30] Niazi, M., & Klein, A. (2021). DFT Investigation of the Molecular Properties of the Dimethylglyoximato Complexes [M(Hdmg)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt). *Inorganics*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/inorganics9060047>.