



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

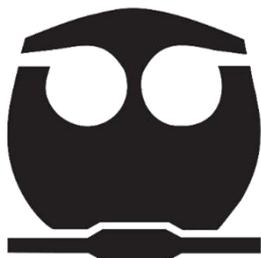
**LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN  
TRINUCLEARES CON IONES LANTÁNIDOS (III) Y Zn (II)**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**JESÚS DURÁN HERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PROFESORES**

**PRESIDENTE:** Norha Yolanda Barba Behrens

**VOCAL:** Silvia Elena Castillo Blum

**SECRETARIO:** José Federico Del Río Portilla

**1er. SUPLENTE:** Baldomero Gómez Reyes

**2° SUPLENTE:** Juan Pablo Saucedo Vázquez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

División de Estudios de Posgrado

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

Facultad de Química

Ciudad Universitaria

Universidad Nacional Autónoma de México

**ASESOR DEL TEMA**

Dra. Silvia E. Castillo Blum

**SUSTENTANTE**

Jesús Durán Hernández

# ÍNDICE GENERAL

<b>1- Índice de abreviaturas.....</b>	<b>4</b>
<b>2- Introducción.....</b>	<b>6</b>
<b>3- Marco teórico.....</b>	<b>9</b>
<b>4- Antecedentes.....</b>	<b>22</b>
<b>5- Justificación.....</b>	<b>32</b>
<b>6- Objetivos.....</b>	<b>33</b>
<b>7- Procedimiento experimental.....</b>	<b>34</b>
<b>8- Resultados y análisis de resultados.....</b>	<b>40</b>
<b>9- Conclusiones.....</b>	<b>118</b>
<b>10- Referencias.....</b>	<b>120</b>
<b>11- Anexos.....</b>	<b>128</b>

# 1. Índice de abreviaturas

- $^1S_0$  (Estado singulete basal)
- $^1S_1$  (Primer estado excitado singulete)
- $^3T_1$  (Primer estado excitado triplete)
- 6-311G\*\* (Base de valencia desdoblada con + polarización)
- B3LYP (Funcional híbrido de Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr)
- DE (Transición de dipolo eléctrico)
- DFT (Teoría de las funciones de la densidad)
- DM (Transición de dipolo magnético)
- Et<sub>2</sub>O (Diétil éter)
- EtOH (Etanol)
- FTIR-ATR (Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y por Reflectancia Difusa)
- H<sub>2</sub>salfen (N,N-bis(2-hidroxi-bencilideno)-1,2-fenilendiimino)
- HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”, Orbital Molecular más alto ocupado)
- LED (Diodo emisor de luz)
- Ln<sup>3+</sup> (iones lantánidos trivalentes)
- LUMO (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”, Orbital Molecular más bajo desocupado).
- MeCN (Acetonitrilo)
- MeOD (Metanol deuterado)
- MeOH (Metanol)

- NIR (“Near-Infrared”, Infrarrojo cercano)
- PBE0 (Funcional híbrido Perdew, Burke y Ernzerhof)
- PCM (modelo continuo polarizable)
- RMN (Resonancia magnética nuclear)
- TD-DFT (Teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo)
- TZV (Base de valencia triple zeta desdoblada)
- TZVP (Base de valencia triple zeta desdoblada + polarización)
- UFF (“Universal Force Field”, Campo Universal de Fuerza).
- UV-Vis (Ultravioleta-visible)
- UV-Vis-NIR (Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano)

## 2. Introducción

Los lantánidos presentan una serie de características en su química que los diferencian de los iones metálicos del bloque **d**<sup>[1]</sup>:

- La serie de los lantánidos comprende los elementos de lantano a lutecio y sus radios atómicos al igual que el iónico van disminuyendo conforme se avanza en la serie de los lantánidos. Es importante mencionar la contracción lantánida que tiene como consecuencia la disminución de los radios atómicos e iónicos, que se observa en virtud de que los electrones que se encuentran en los orbitales más externos sienten una carga formal efectiva grande siendo atraídos con mayor fuerza hacia el núcleo lo que hace que los radios atómicos e iónicos disminuyan.
- Presentan diverso números de coordinación (generalmente de 6 a 12 números de coordinación).
- Las geometrías de coordinación son determinadas por efectos estéricos del ligante más que por el campo cristalino.
- Forman compuestos de coordinación lábiles con carácter iónico, por lo tanto pueden intercambiar ligantes fácilmente.
- Los orbitales **4f** en los iones **Ln<sup>3+</sup>** no participan directamente en el enlace, porque están protegidos por los orbitales **5p** y **6s**. Sus propiedades espectroscópicas y magnéticas son por lo tanto en gran medida influenciadas por el ligante.

- El desdoblamiento del campo cristalino es muy débil en comparación con el observado para iones de metales del bloque *d*.
- Los lantánidos prefieren ligantes con carácter aniónico, átomos con alta electronegatividad como oxígeno y flúor.
- Los lantánidos forman fácilmente compuestos de coordinación hidratados (a causa de la alta energía de hidratación) y esto puede generar incertidumbre en la asignación de números de coordinación.

En este trabajo se muestran las condiciones óptimas para la síntesis de compuestos híbridos trinucleares **3d-4f-3d**, usando los iones lantánidos  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , a partir de la síntesis *in situ* con la base de Schiff cuyo nombre IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) es *N,N-bis(2-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimino* ( $\text{H}_2\text{salfen}$ ), y el ion metálico del bloque *d* empleado el cuál es  $\text{Zn}^{2+}$ , así como la síntesis de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ .

Se sintetizaron seis compuestos de coordinación, el  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y los compuestos híbridos trinucleares con los iones lantánidos mencionados con anterioridad  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados en disolución y en estado sólido utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  (excepto para los compuestos híbridos de coordinación), espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis utilizando como disolvente metanol y espectroscopía de UV-Vis-NIR por reflectancia

difusa, espectroscopía de emisión, difracción de rayos X en polvos y susceptibilidad magnética.

Además se realizaron cálculos teóricos de H<sub>2</sub>salfen y de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O], usando el nivel de DFT y TD-DFT mediante los funcionales híbridos de intercambio y de correlación B3LYP y PBE0, junto con los conjuntos base 6-311G\*\*, TZVP y TZV, para calcular los estados excitados de dichas entidades químicas. Con los cálculos obtenidos se elaboró un esquema de transferencia de energía hacia los iones lantánidos empleados.

### 3. Marco teórico

#### 3.1. Luminiscencia del ligante orgánico (cromóforo)

Al irradiar un compuesto en la región UV-Vis-NIR se presenta una transición electrónica en una molécula poliatómica y también se presentan transiciones vibracionales y rotacionales [2].

La permisividad de las transiciones electrónicas está regida por dos reglas de selección, la de paridad o de Laporte y la de espín. La primera, indica que para que una transición electrónica sea permitida se requiere que se lleve a cabo entre orbitales de paridad contraria, es decir, *gerade*→*ungerade* o *ungerade*→*gerade*,  $\Delta L = \pm 1$ . La segunda regla de selección indica que se debe mantener la multiplicidad de espín antes y después de la transición,  $\Delta S = 0$ .

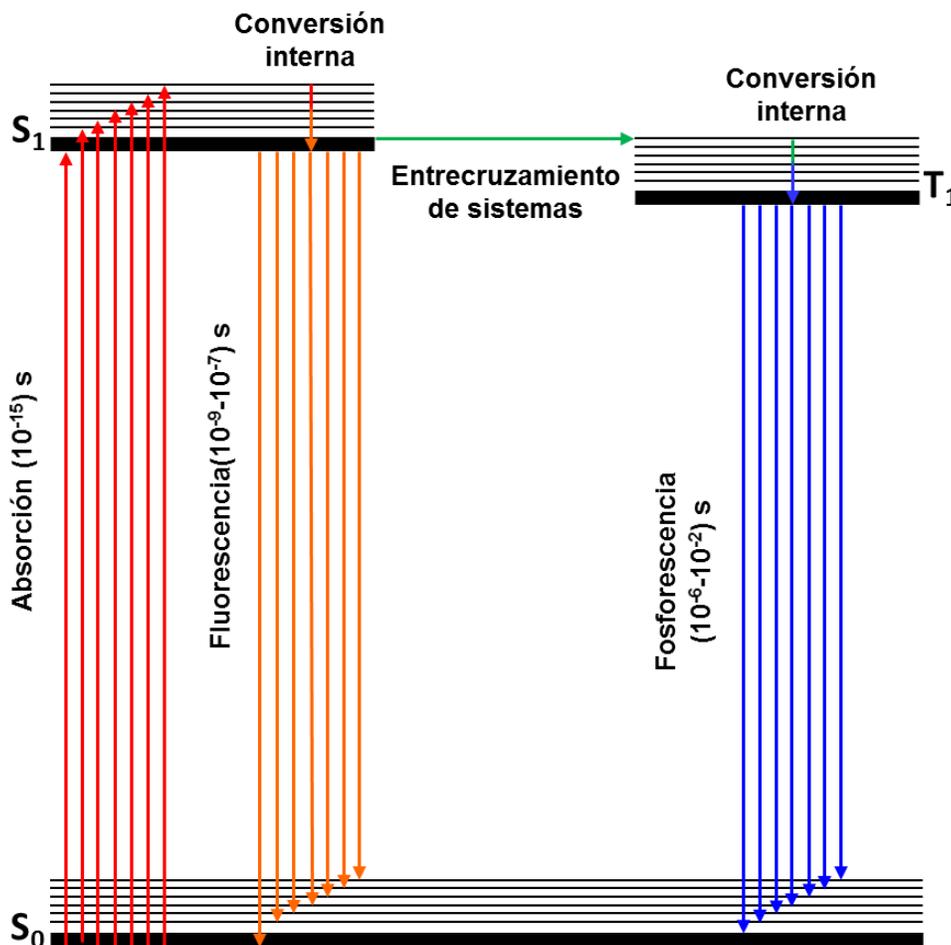
Dependiendo de los orbitales participantes en el proceso, hay diversos tipos de transiciones electrónicas [3]:

**Tabla 3.1.1. Intensidades de las diferentes transiciones.**

Tipo de transición electrónica	$\epsilon$ aproximados ( $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
Prohibida por espín y por Laporte	$10^{-3}-1$
Permitida por espín y prohibida por Laporte	10-100
Permitida por espín y por Laporte	$10^2-10^3$

Uno de los criterios empleados para conocer el tipo de transiciones que ocurre es determinar el coeficiente de extinción molar. Este parámetro es una medida de la

permissividad de las transiciones y proviene de la Ley de Lambert y Beer,  $A = \epsilon cl$ , que relaciona la absorbancia (A) de una disolución en una longitud de onda, con el producto del coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ), la concentración de la disolución (c) y la longitud de la trayectoria óptica (l).



**Figura 3.1.1. Diagrama de Jablonski que permite explicar los procesos de relajación que dan lugar a los fenómenos fotofísicos de fluorescencia y fosforescencia.**

Para el caso hipotético en el que se tenga una molécula aislada en el estado excitado que no puede intercambiar energía con otras moléculas mediante colisiones y, por tanto, tendrán lugar transiciones no radiativas. Un ejemplo de una

transición **no radiativa** es llamada **conversión interna**, que es el paso isoenergético desde un estado vibracional elevado a un estado vibracional de baja energía del nivel electrónico en el que se encuentra con la misma multiplicidad de espín. Una vez que la molécula ha alcanzado el estado vibracional más bajo en **singlete excitado** ( $^1S_1$ ), pueden ocurrir dos mecanismos diferentes. 1) La molécula puede tener una **transición radiativa** a un estado vibracional del **estado fundamental** ( $^1S_0$ ) denominado **fluorescencia**. 2) Puede tener una **transición no radiativa** a un estado vibracional **triplete excitado** ( $^3T_1$ ) en un proceso denominado **entrecruzamiento de sistemas**.(Ver figura 3.1.1).

El entrecruzamiento de sistemas entre los estados excitados  $^1S_1$  y  $^3T_1$  es parcialmente prohibido. La probabilidad de que este proceso se lleve a cabo se favorece por dos factores: una geometría molecular muy semejante en los estados  $^1S_1$  y  $^3T_1$  y un fuerte acoplamiento **espín-órbita**, que permite que ocurra el cambio de multiplicidad de espín asociado a la transición de  $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ .

Las curvas de energía potencial (figura 3.1.2) se pueden traslapar; de forma tal que, un estado vibracional excitado  $^1S_1$  intermedio en energía entre el estado que ocurre la excitación original y el estado vibracional más bajo de  $S_1$  si tiene aproximadamente la misma energía que un estado vibracional de  $^3T_1$ . En este caso la molécula tiene la misma geometría y energía en ambos estados excitados  $^1S_1$  y  $^3T_1$ .

Si el acoplamiento **espín-órbita** es suficientemente fuerte para iniciar el cambio en la multiplicidad de espín, la molécula puede cruzar al estado  $^3T_1$  sin que cambie su

geometría o energía y a través de una relajación vibracional; rápidamente se relajará al estado vibracional más bajo de  $^3T_1$ . En este punto, no podrá efectuar una transición para volver a  $^1S_1$  porque el estado vibracional fundamental de  $^3T_1$  es más bajo que cualquier estado de  $^1S_1$ .

Sin embargo, desde la transición fundamental de  $^3T_1$ , la molécula puede decaer radiativamente al estado fundamental mediante el proceso de transición de **dipolo prohibido**, denominado **fosforescencia** [2].

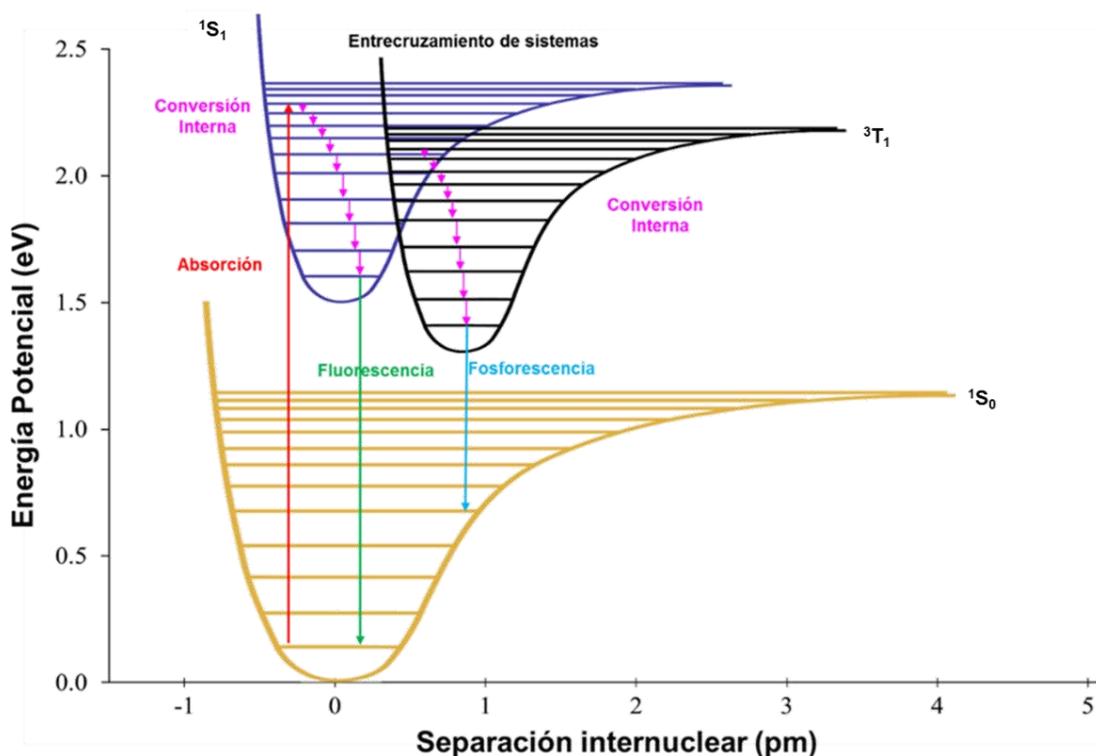
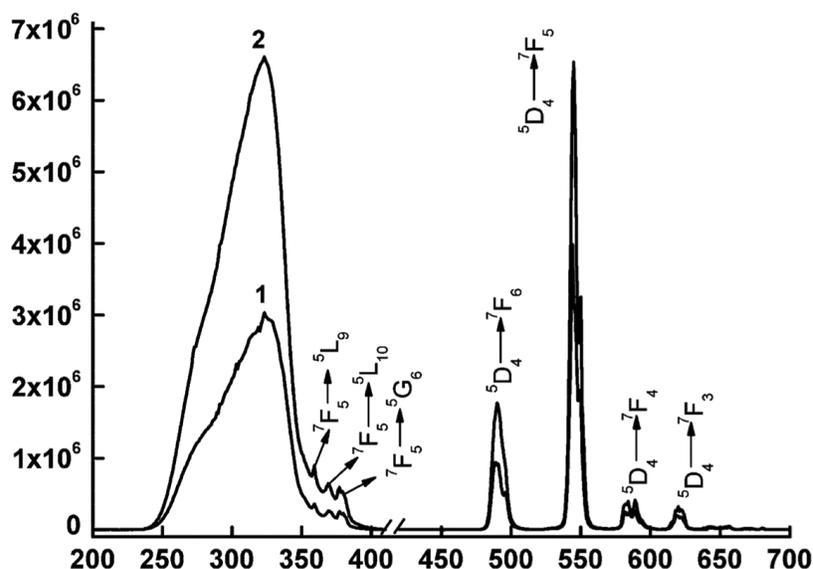


Figura 3.1.2. Se ilustran los procesos que dan lugar a la fluorescencia y la fosforescencia en una molécula diatómica.

### 3.2. Propiedades espectroscópicas de los lantánidos

En la década de 1930 se realizaron los primeros estudios espectroscópicos de los iones lantánidos en solución, en particular, utilizando las muestras purificadas de  $\text{Eu}^{3+}$  proporcionadas por McCoy [4]. Se encontraron que las intensidades relativas de las líneas de emisión de  $\text{Eu}^{3+}$  eran diferentes en distintos disolventes y Weissman encontró que los compuestos de coordinación de  $\text{Eu}^{3+}$  al ser irradiados con luz ultravioleta fueron altamente luminiscentes. El ion  $\text{Eu}^{3+}$  en disolución presenta líneas de emisión muy débiles. Weissman había descubierto que con ciertos ligantes orgánicos o específicamente con cromóforos se puede sensibilizar la luminiscencia de iones lantánidos: **"la excitación puede llevarse a cabo, en condiciones adecuadas, a través de la absorción de luz por otros constituyentes del compuesto de tierras raras con la posterior transferencia de energía para el ion de tierras raras"**.

A mediados de 1930, H. Bethe, Kramers y Becquerel sugirieron que las líneas de los espectros de emisión pueden deberse a transiciones intraconfiguracionales (**transiciones entre orbitales 4f**). Los electrones en los orbitales **4f** están protegidos por los electrones de los orbitales **5p** y **6s** por lo tanto no juegan un papel importante en el enlace de coordinación entre los iones lantánidos y los ligantes. Como consecuencia la influencia de los ligantes en las transiciones intraconfiguracionales dentro de los orbitales **4f** es pequeña, dando como resultado espectros de emisión líneas finas para los iones en cristales o en disolución [4,6], (ver figura 3.2.1).



**Figura 3.2.1. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de los compuestos de coordinación de  $Tb^{3+}$  con fórmulas mínimas  $C_{36}H_{34}N_3O_{11}Tb$  (1) y  $C_{41}H_{34}N_3O_{11}Tb$  (2) [5].**

Estas transiciones son de carácter intraconfiguracional y están prohibidas por la **Regla de Laporte**. En 1937, **J. Van Vleck** abordó este problema y demostró que las transiciones **entre orbitales 4f** pueden ser parcialmente permitidas por **dipolo eléctrico (DE)**, cuando hay estados energéticos producto del mezclado de configuraciones de paridad opuesta, tales como la configuración  $4f^{N-1}-5d^1$ . Algunas transiciones **4f-4f** se permiten como **transiciones de dipolo magnético (DM)** [4]. En ese momento, los espectros ópticos de los iones lantánidos y la estructura electrónica no eran bien comprendidas. La formidable tarea de realizar el cálculo y asignar los niveles de energía se llevó a cabo por muchos grupos de investigación durante las décadas de 1940 y de 1950 [4]. Los avances en los métodos teóricos, particularmente por **Racah** en la década de 1940, permitieron calcular los niveles de energía de toda la serie de los lantánidos. La primera visión general de los niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes fue dada por **G. H. Dieke** en la década

de 1960. Debido a la influencia casi insignificante de los ligantes, los estados excitados de los iones lantánidos del **diagrama de Dieke** <sup>[6]</sup> corresponden en forma adecuada a los iones lantánidos trivalentes en cualquier compuesto (ver figura 3.2.2.).



### 3.3. Estructura electrónica y niveles de energía de los iones lantánidos

Al pasar de **Ce (III)** a **Lu (III)**, los orbitales **4f** se van llenando de electrones. Estos electrones tienen poca interacción con el ambiente químico, los orbitales **4f** están protegidos por los electrones que se encuentran en los orbitales **5p** y **6s** <sup>[4]</sup>.

Para una configuración electrónica existen diferentes formas de acomodar a los electrones en los 7 orbitales **4f**. Algunas formas de acomodar a los electrones generan configuraciones electrónicas de menor energía. Como ejemplo se presenta en la figura 3.3.1 el diagrama de energía para el ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para los átomos o iones polielectrónicos se presentan interacciones interelectrónicas (repulsión) que tienen como consecuencia que una configuración electrónica genere diversos niveles energéticos. Esto da lugar a lo que se conoce como términos de **Russell-Saunders**, donde la separación entre los niveles energéticos es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Cada uno de estos términos se divide en varios **niveles de J** al **acoplamiento espín-órbita**, que es del orden de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  para los iones lantánidos.

Para los iones lantánidos libres los niveles se describen por los términos  $(2S+1)L_J$ . En donde **2S+1** representa la multiplicidad total del momento angular de espín, **L** el momento angular orbital total y **J** el momento angular magnético total de los electrones **4f** <sup>[4,7,8]</sup>.

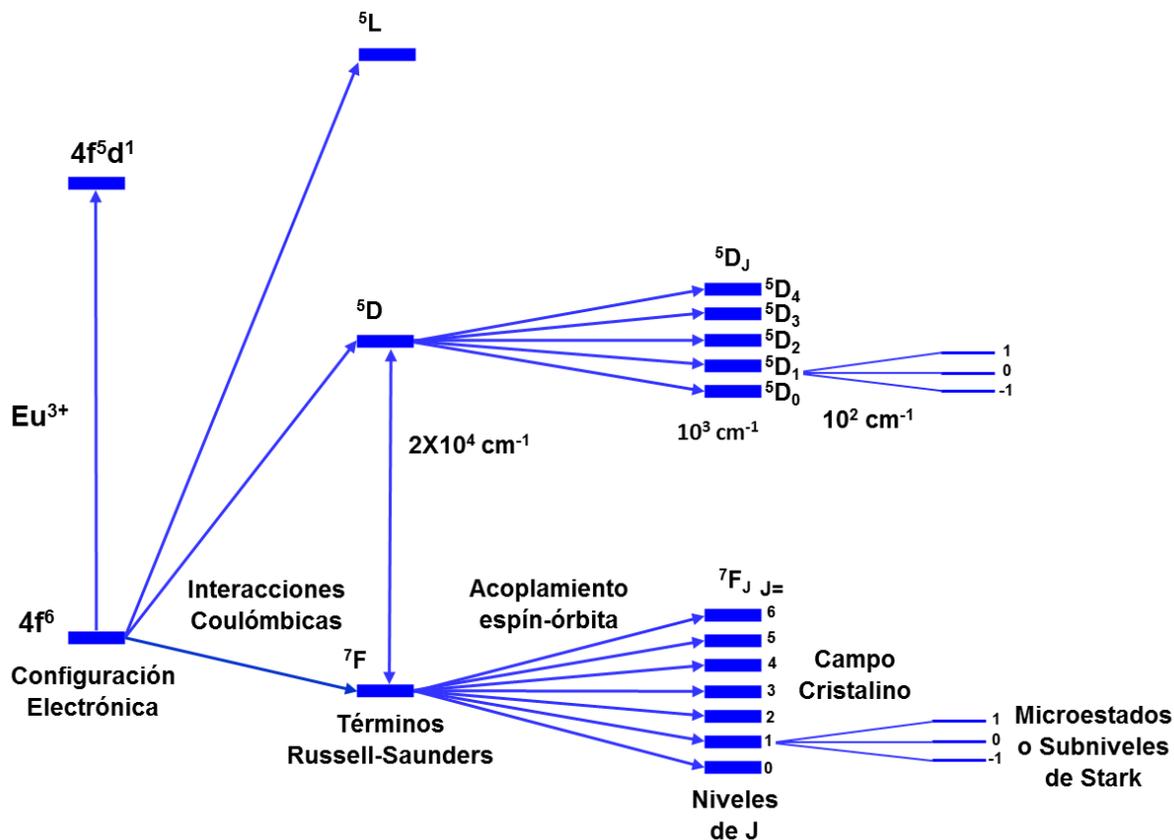


Figura 3.3.1. Interacciones importantes y diferentes niveles de energía para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  [7,8].

Cuando los iones lantánidos forman un compuesto de coordinación, se presenta un desdoblamiento adicional dando lugar a microestados debido al campo eléctrico del ligante, que se refiere generalmente como el **Campo Cristalino**. Esta interacción es generalmente pequeña del orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Transiciones Radiativas

En un caso hipotético que el ion lantánido se encuentre en estado libre, sólo se permiten las transiciones de **dipolo magnético (DM)**. En un compuesto de coordinación, la transición de **dipolo eléctrico (DE)** es inducido por el **campo**

**ligante** que mezcla ligeramente la paridad impar de las configuraciones electrónicas **[Xe] 4f<sup>N-1</sup> 5d<sup>0</sup>**.

La mayoría de las líneas de absorción y de emisión observadas en los espectros son inducidas por transiciones de **DE**. Algunas transiciones se favorecen tanto por **DM** como **DE**. Las transiciones por **DE** en iones lantánidos son inducidas por campos de ligantes asimétricos y llevan a que se generen transiciones de **DE** relativamente intensas. Las intensidades de algunas transiciones por **DE** son extremadamente sensibles al ambiente de coordinación, lo que significa que pueden estar completamente ausentes o ser muy intensas, dependiendo del campo ligante. Tanto las transiciones por **DM** como las transiciones por **DE** en los iones lantánidos son débiles en comparación con las transiciones que presentan los cromóforos orgánicos [6,4].

### **3.5. Relajación no radiativa y sensibilización de la luminiscencia de los iones lantánidos.**

Los estados excitados de los iones lantánidos, no decaen exclusivamente por procesos de radiación. En cristales, la energía electrónica de excitación puede ser disipada por las vibraciones de la matriz circundante, un proceso conocido como relajación multifonónica. Un proceso similar se produce también en los compuestos de coordinación con ligantes orgánicos, y es incluso de mayor importancia en tales sistemas, ya que en los compuestos orgánicos son más comunes los medios de relajación vibratoriales que son de alta energía.

Dado que la probabilidad de las transiciones entre orbitales **4f** mediante dipolo eléctrico es muy pequeña, la excitación directa de los niveles **4f** rara vez genera materiales altamente luminiscentes. Por lo tanto, se ha encontrado un camino alternativo que se llama “**sensibilización de la luminiscencia o el efecto antena**”.

El mecanismo de relajación de la sensibilización de la luminiscencia comienza cuando el compuesto de coordinación es excitado con radiación UV, desde el estado singulete basal  $^1S_0$  hacia el estado singulete excitado  $^1S_1$  del ligante. Posteriormente ocurre el entrecruzamiento de sistemas, desde el estado singulete excitado  $^1S_1$  del ligante de más baja energía hacia el primer estado triplete  $^3T_1$ . El electrón regresa al estado basal, transfiriendo la energía desde el estado triplete excitado de menor energía hacia los electrones **4f** del ion lantánido, promoviendo transiciones intraconfiguracionales **4f-4f** o de **4f-5d**. Dichas transiciones promueven el poblamiento de los estados excitados provenientes del estado basal que se encuentran en el centro metálico.

Si la energía que producen dichas transiciones electrónicas son capaces de poblar el primer estado excitado emisor del ion lantánido, esta energía decae de forma radiativa que finalmente se emite en forma de luz. La radiación electromagnética emitida es característica para cada ion lantánido <sup>[6, 4,8]</sup> (Ver figura 3.5.1.).

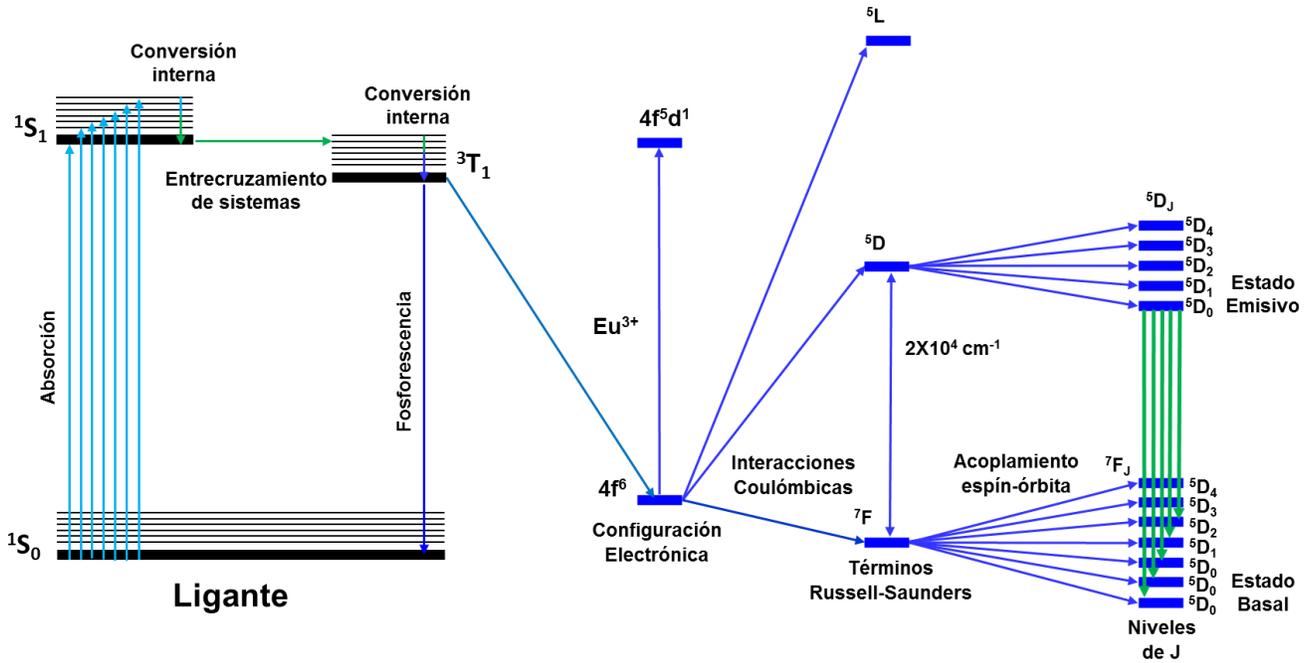


Figura 3.5.1. Se muestra el diagrama de Dieke acoplado al primer estado excitado emisor y basal del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , donde se observa la transferencia de energía sensibilización del ion lantánido [6, 4,8].

## 4. Antecedentes

La importancia del diseño y construcción de compuestos de coordinación con iones lantánidos ha recibido mucha atención recientemente debido a sus potenciales aplicaciones en virtud de que estos metales presentan propiedades magnéticas y ópticas características. Son de gran interés las propiedades luminiscentes, ya que los iones lantánidos coordinados a ligantes orgánicos tienen aplicaciones como materiales, que van desde diodos emisores de luz (LED) hasta su uso en medicina y en telecomunicaciones [9]. En la imagen 4.1 se muestra una gráfica sobre los usos potenciales de los lantánidos.

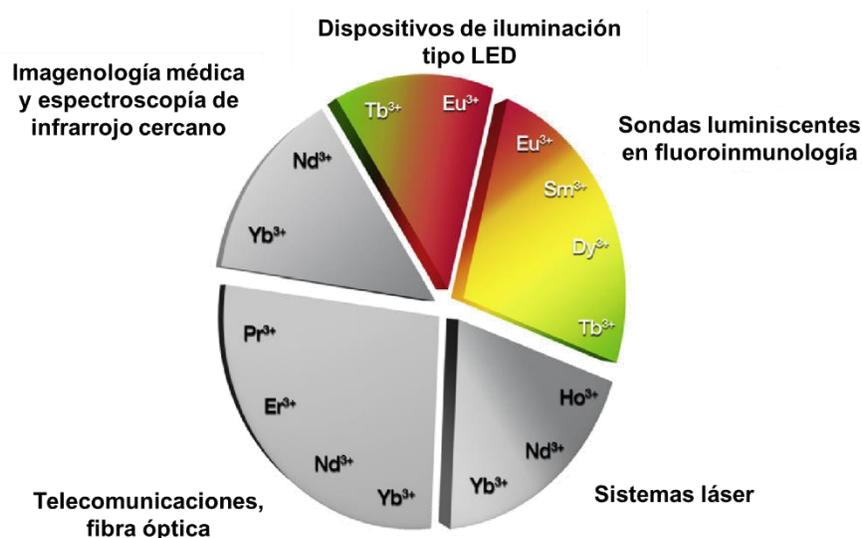
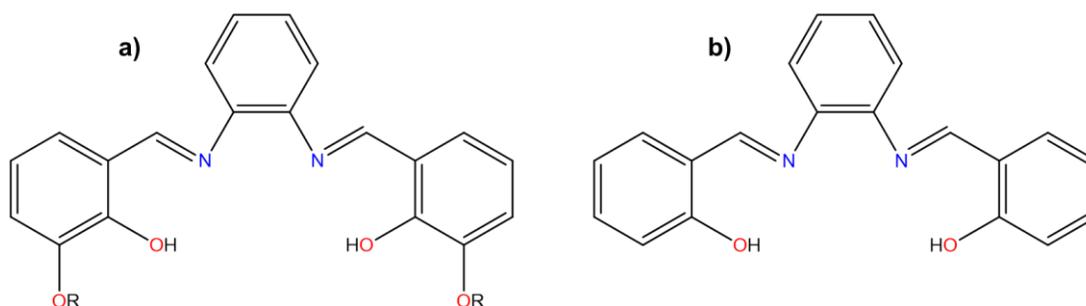


Figura 4.1. Tipo de emisión de luz de lantánidos relacionada con aplicaciones [9].

Como ya se mencionó en el marco teórico, se sabe que los iones lantánidos presentan transiciones electrónicas al ser irradiados con radiación UV-visible para dar lugar a la emisión de luz. Una forma de lograr una emisión eficiente es mediante el empleo de cromóforos como sensibilizadores para la luminiscencia de los iones lantánidos. Estos cromóforos deben ser capaces de absorber y transferir su energía hacia el ion lantánido además de proteger al centro metálico del ambiente químico que los rodea.

Se menciona en la literatura que se utilizan algunas bases de Schiff como cromóforos para coordinar a los iones lantánidos; ya que estas bases pueden actuar como ligantes tipo quelato.

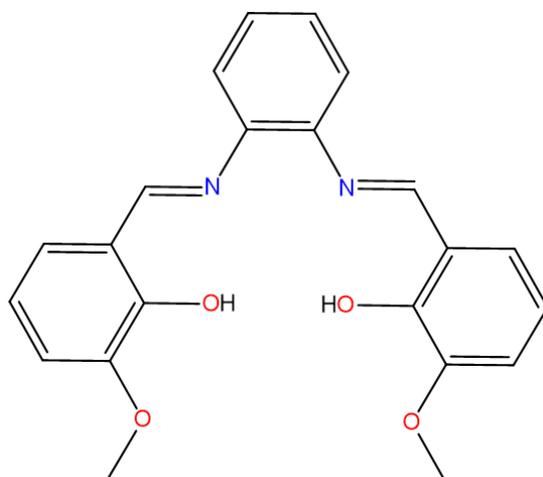
Alguna de las familias de bases de Schiff son las de tipo salfen. Estos ligantes pueden poseer dos compartimentos uno interno y uno externo que les permite coordinar dos iones metálicos; estos iones pueden ser de la misma naturaleza o variada <sup>[10]</sup> (Ver figura 4.2.).



**Figura 4.2. Bases de Schiff tipo salfen; a) base de Schiff con dos compartimentos (R: X<sup>-</sup>, H, grupos alquilo), b) base de Schiff sólo con compartimento interno.**

En los últimos años se han sintetizado compuestos de coordinación heterometálicos empleando bases de Schiff específicas; por ejemplo, para obtener compuestos que contengan un ion metálico del bloque **d** y uno del bloque **f**, específicamente iones lantánidos trivalentes, esto para obtener compuestos de coordinación heterometálicos o híbridos del tipo **3d-4f** [10].

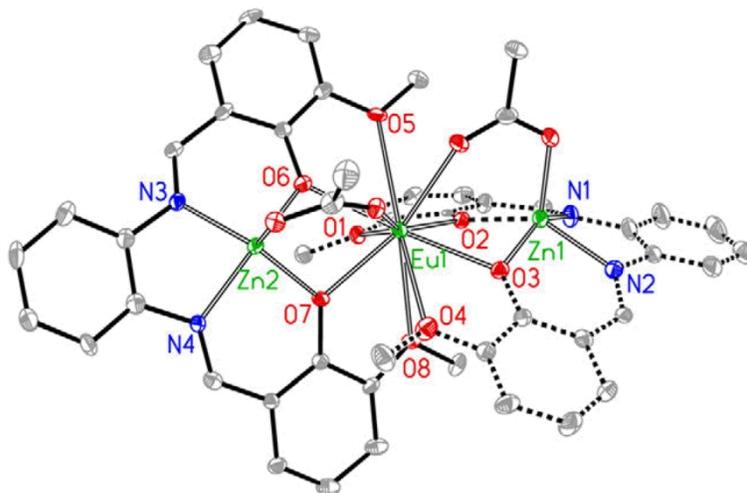
Estos compuestos heterometálicos presentan propiedades fotofísicas. Un ejemplo de esto son compuestos de coordinación híbridos **3d-4f**, que emiten en la región visible del espectro electromagnético, fueron sintetizados por el grupo de Richard A. Jones del Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Austin Texas [10]. Este grupo de investigación sintetizó una base de Schiff con dos compartimentos, N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino a la que llaman H<sub>2</sub>L por simplicidad (ver figura 4.3). Con H<sub>2</sub>L sintetizaron 4 compuestos de coordinación híbridos dinucleares **3d-4f**, empleando como iones lantánidos Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>, utilizando como ion metálico del bloque **d** a Zn<sup>2+</sup>.



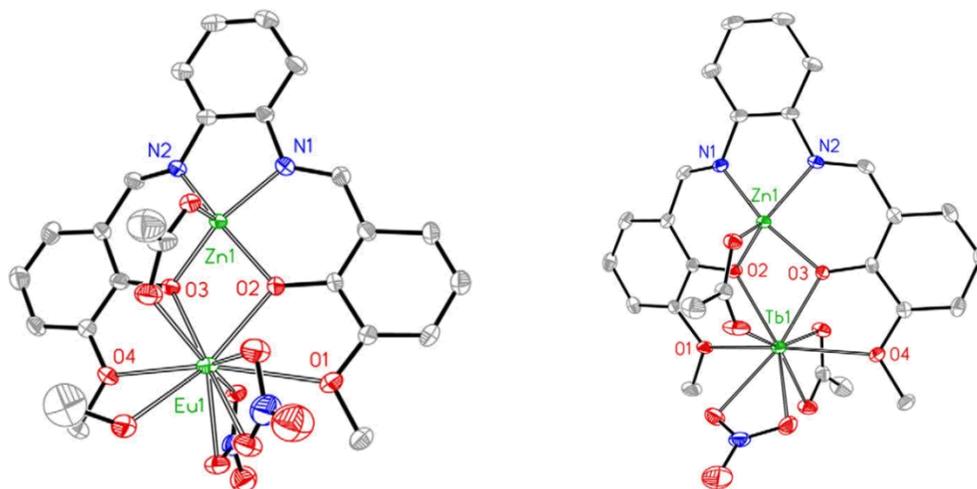
**Figura 4.3. Base de Schiff (H<sub>2</sub>L) empleada para la síntesis de compuestos híbridos 3d-4f.**

Las fórmulas mínimas de estos compuestos de coordinación son: **(1)**  $[\text{EuZn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , **(2)**  $[\text{EuZn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , **(3)**  $[\text{EuZnL}(\text{OAc})(\text{NO}_3)\text{MeOH}]$  y **(4)**  $[\text{TbZnL}(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)]$ .

El grupo de investigación mencionado con anterioridad obtuvieron las estructuras moleculares a través de difracción de rayos X de monocristal, de los 4 compuestos de coordinación. 1 y 2 son isoestructurales; la única diferencia entre ellos son los iones lantánidos empleados (ver figura 4.4.). Mientras los compuestos 3 y 4 no son isoestructurales y presentan las dos estructuras de rayos X (ver figura 4.4.).

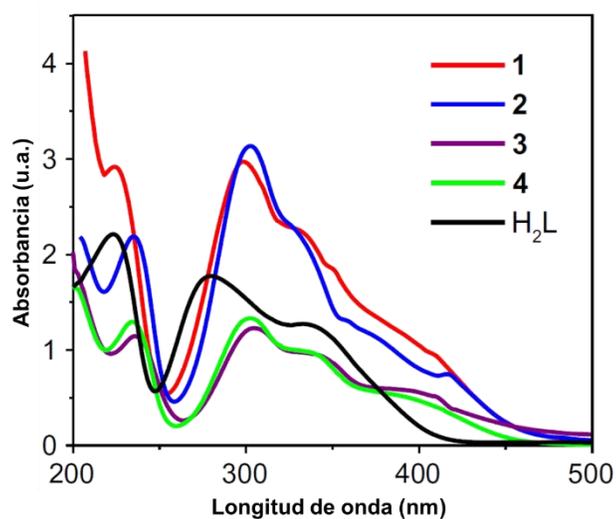


**Figura 4.4.** Estructura de rayos X de  $[\text{EuZn}_2\text{L}_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (1) <sup>[10]</sup>.



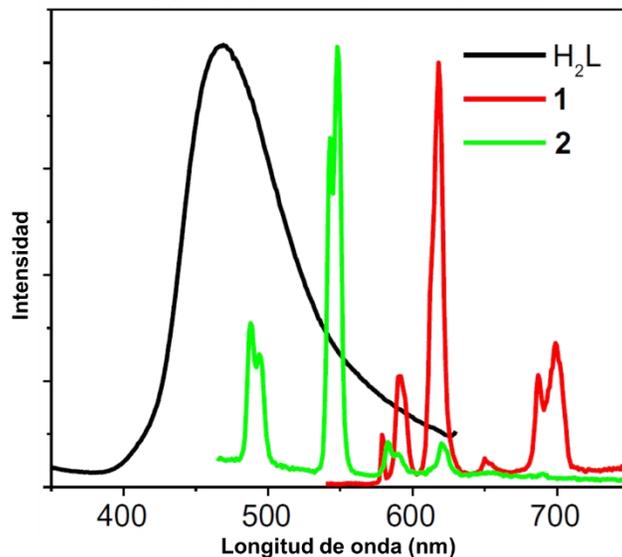
**Figura 4.5. Estructuras de rayos X de los compuestos [EuZnL(OAc)(NO<sub>3</sub>)MeOH] (3) (izquierda) y [TbZnL(OAc)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (4) (derecha) [10].**

Es importante enfatizar los resultados de luminiscencia de dichos compuestos, el grupo de investigación de Richard A. Jones obtuvo los espectros de absorción para todos los compuestos sintetizados (ver figura 4.6.) y los de emisión para H<sub>2</sub>L y los compuestos 1 y 2.



**Figura 4.6. Espectro de electrónico de absorción UV-Vis a temperatura ambiente de H<sub>2</sub>L y de los compuestos de coordinación (1)**

[EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, (2) [EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, (3) [EuZnL(OAc)(NO<sub>3</sub>)MeOH] y (4) [TbZnL(OAc)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] en acetonitrilo <sup>[10]</sup>.



**Figura 4.7. Espectros de emisión a temperatura ambiente de H<sub>2</sub>L y de los compuestos de coordinación (1) [EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, (2) [EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O en acetonitrilo <sup>[10]</sup>.**

En la figura 4.7 se muestran los espectros de emisión del ligante libre y la emisión característica de los iones Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>. Además se determinaron los coeficientes de absorptividad molar y realizaron estudios de rendimiento cuántico para conocer cuál de los compuestos híbridos dinucleares **3d-4f** o los compuestos híbridos trinucleares **3d-4f-3d** muestran un mejor desempeño en la emisión de luz.

**Tabla 4.1. Coeficiente de absorptividad molar y rendimiento cuántico para los compuestos híbridos (1) [EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, (2) [EuZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, (3) [EuZnL(OAc)(NO<sub>3</sub>)MeOH] y (4) [TbZnL(OAc)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] en acetonitrilo, en acetonitrilo a temperatura ambiente <sup>[10]</sup>.**

Compuesto	$\lambda$ (nm) [ $\epsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )]	$\Phi_{em}$
1	225 (29151), 298 (29719), 330(22612)	0.057
2	235 (21899), 303 (29719), 325 (21386), 416 (7486)	0.073
3	236 (11445), 305 (12287), 338 (9608), 401 (5516)	0.012
4	234 (12958), 302 (13327), 336 (9819)	0.035

Con base en los resultados de rendimiento cuántico, Richard A. Jones concluyó que los compuestos híbridos trinucleares **3d-4f-3d** tienen mejor eficiencia de emisión de luz. Esto es debe que al tener dos compuestos sensibilizadores de la luminiscencia o antenas, protegen al ion lantánido del ambiente químico que lo rodea y se mejora la transferencia de energía hacia el ion lantánido. Mientras que para los compuestos híbridos dinucleares **3d-4f**, la eficiencia en emisión de luz es menor, debido a que el ion lantánido queda parcialmente desprotegido. Por lo tanto interaccionan mucho más con el ambiente químico que los rodea.

Un segundo ejemplo en la literatura de compuestos híbridos de coordinación son los sintetizados por el grupo de Richard A. Jones y su colaborador Wai-Kwok Wong del Departamento de Química de la Universidad Bautista de Hong Kong <sup>[11]</sup>.

En este caso sintetizaron 4 compuestos híbridos de coordinación, dos trinucleares (**3d-4f-3d**), uno tetranuclear (**3d-4f-4f-3d**) y uno dinuclear (**3d-4f**). Estos compuestos se sintetizaron empleando la base de Schiff antes mencionada H<sub>2</sub>L (ver figura 4.3). Sintetizaron los compuestos híbridos con Nd<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup>:

Las fórmulas mínimas de estos compuestos son: **(1)** [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·NO<sub>3</sub>·EtOH·H<sub>2</sub>O, **(2)** [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·Cl·2MeOH·5H<sub>2</sub>O **(3)** [Nd<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·MeOH y **(4)** [NdZnL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MeCN]·MeCN.

En este trabajo se discuten las estructuras de rayos X de monocristal para los 4 compuestos que se muestran a continuación.

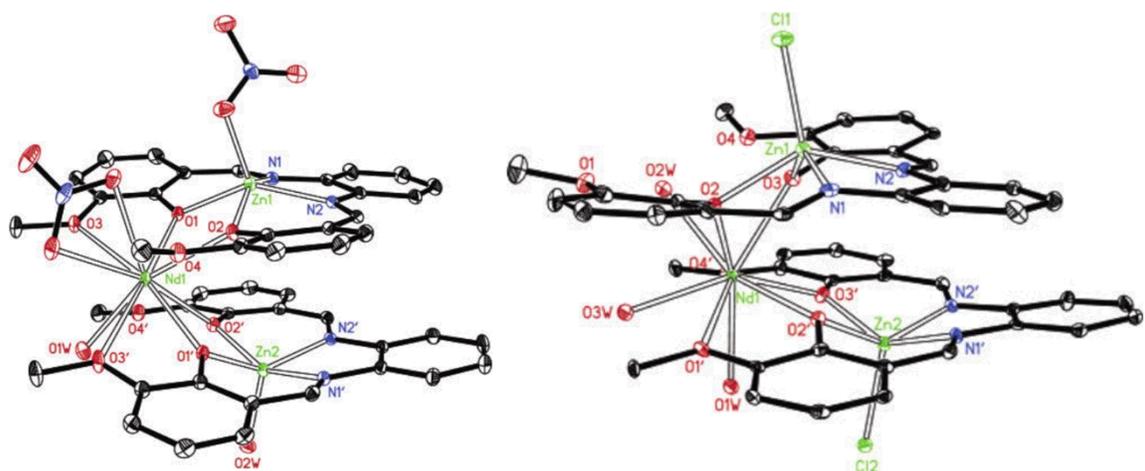


Figura 4.8. Estructuras de rayos X de los compuestos (1) (izquierda)  $[\text{NdZn}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y (2) (derecha)  $[\text{NdZn}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [11].

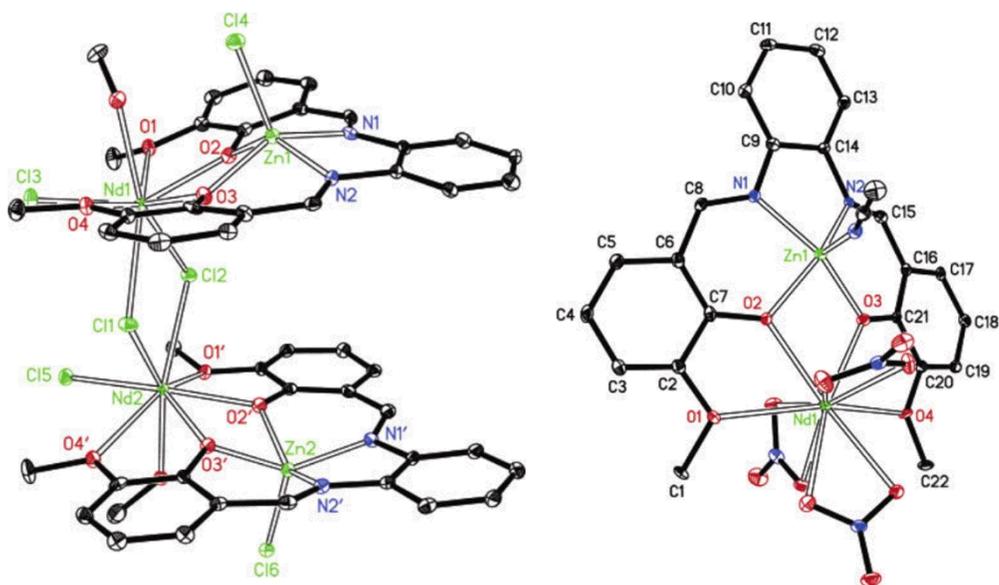
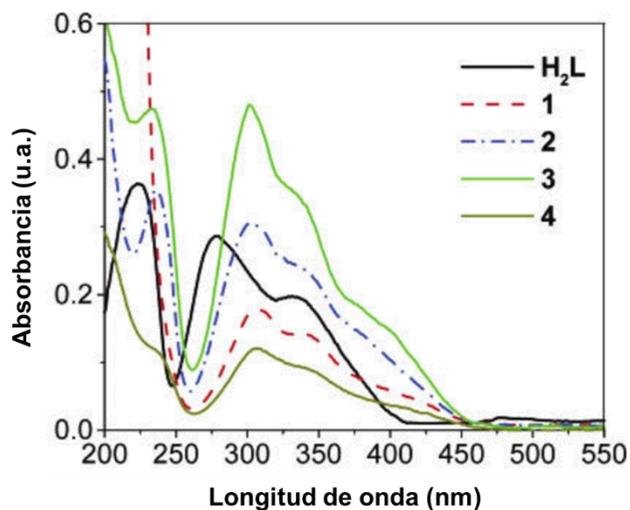


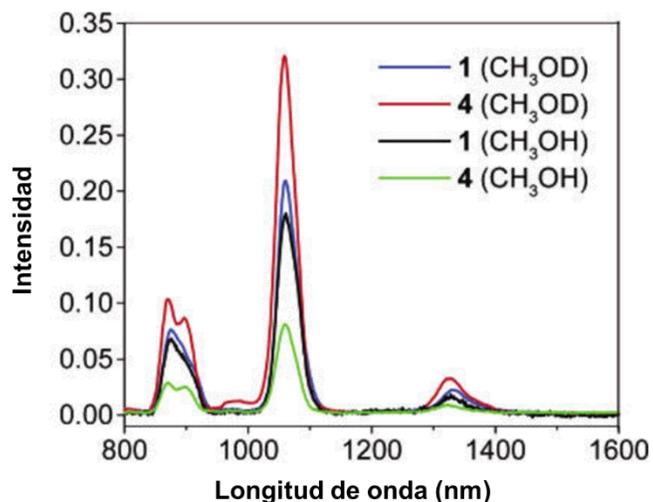
Figura 4.9. Figura X. Estructura de rayos de los compuestos (3) (izquierda)  $[\text{Nd}_2\text{Zn}_2\text{L}_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}$  y (4) (derecha)  $[\text{NdZnL}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeCN}] \cdot \text{MeCN}$  [11].

También presentan los espectros electrónicos de absorción UV-Vis en metanol de los compuestos sintetizados.



**Figura 4.10. Espectro electrónico de absorción UV-Vis del ligante libre H<sub>2</sub>L y para los compuestos híbridos (1) [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·NO<sub>3</sub>·EtOH·H<sub>2</sub>O, (2) [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·Cl·2MeOH·5H<sub>2</sub>O (3) [Nd<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·MeOH y (4) [NdZnL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MeCN]·MeCN a temperatura ambiente (metanol en concentraciones de 1X10<sup>-6</sup> M a 1X10<sup>-5</sup> M) [11].**

Los espectros de emisión en disolución empleando metanol y metanol deuterado para los compuestos (1) [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·NO<sub>3</sub>·EtOH·H<sub>2</sub>O, (2) [NdZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·Cl·2MeOH·5H<sub>2</sub>O (3) [Nd<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·MeOH y (4) [NdZnL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MeCN]·MeCN, mostraron diferencias significativas, en la figura 4.11 se observa una mayor intensidad de la luminiscencia al emplear metanol deuterado.



**Figura 4.11. Espectros de emisión de (1)  $[\text{NdZn}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (2)  $[\text{NdZn}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3)  $[\text{Nd}_2\text{Zn}_2\text{L}_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}$  y (4)  $[\text{NdZnL}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeCN}] \cdot \text{MeCN}$  en metanol y metanol deuterado (MeOD) a temperatura ambiente <sup>[11]</sup>.**

En los espectros de emisión se observa la emisión característica del ion  $\text{Nd}^{3+}$ , en el infrarrojo cercano (NIR), además observaron que en metanol deuterado los espectros muestran señales más intensas, ésta diferencia es debida a que el deuterio al tener el doble de masa que el hidrogeno, su frecuencia de vibración O-D es menor a la del O-H, por lo tanto no desactiva la luminiscencia de 1 y 4 al emplear metanol deuterado.

Se concluyó que las propiedades fotofísicas de los compuestos dependen de su estructura molecular y del disolvente empleado.

## 5. Justificación

En la literatura sobre compuestos de coordinación con lantánidos se discuten diferentes propuestas y métodos para mejorar la luminiscencia de los iones lantánidos (III), ya que estos presentan una luminiscencia pobre y con tiempos de vida pequeños.

Los iones lantánidos presentan propiedades luminiscentes, que pueden mejorarse utilizando cromóforos adecuados que actúen como antena o sensibilizadores de la luminiscencia mediante la transferencia de energía al centro metálico, mejorando los tiempos de vida de la emisión.

En el presente trabajo se sintetizó un compuesto de Zn (II) a partir de una base de Schiff que funciona como sensibilizador para los iones lantánidos (III).

## 6. Objetivos

### ❖ Objetivo general

- Caracterizar y estudiar las propiedades luminiscentes mediante técnicas espectroscópicas y analíticas de la base de Schiff [**N, N-bis(2-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimina**], (**H<sub>2</sub>salfen**), el compuesto de coordinación de **Zn<sup>2+</sup>**, y los compuestos híbridos **Zn<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup>** (**Ln<sup>3+</sup>**: **Nd<sup>3+</sup>**, **Eu<sup>3+</sup>**, **Gd<sup>3+</sup>**, **Tb<sup>3+</sup>** y **Dy<sup>3+</sup>**).

### ❖ Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar **H<sub>2</sub>salfen**, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto de coordinación de **Zn<sup>2+</sup>** con **H<sub>2</sub>salfen**, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos híbridos **Zn<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup>**, utilizando como iones lantánidos a **Nd<sup>3+</sup>**, **Eu<sup>3+</sup>**, **Gd<sup>3+</sup>**, **Tb<sup>3+</sup>** y **Dy<sup>3+</sup>** y **H<sub>2</sub>salfen**, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Realizar cálculos teóricos de **H<sub>2</sub>salfen** y del compuesto de coordinación de **Zn<sup>2+</sup>**, para conocer la energía y forma de los orbitales HOMO y LUMO frontera, mediante **DFT** (teoría de los funcionales de la densidad) y posteriormente realizar cálculos de **TD-DFT** (teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo) para conocer los estados excitados **<sup>1</sup>S<sub>1</sub>** y **<sup>3</sup>T<sub>1</sub>**.

## 7. Procedimiento experimental

### 7.1. Reactivos y equipos

Compuesto	Marca	Pureza
<i>o</i> -fenilendiamina	ALDRICH	99.5%
Salicilaldehído	ALDRICH	98.0%
Etanol absoluto	J.T. Baker	99.9%
Metanol absoluto	J.T. Baker	99.9%
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.0%
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%

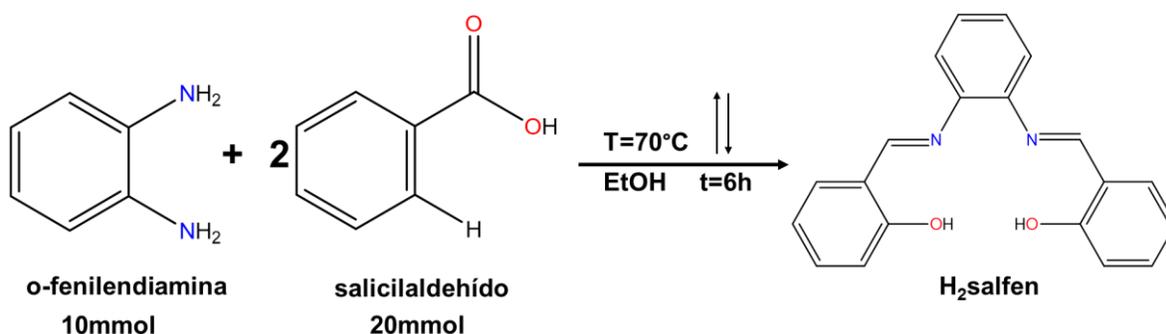
**7.2. Los equipos utilizados para la caracterización de este trabajo tienen las siguientes características**

<b>Medición</b>	<b>Equipo</b>	<b>Ubicación</b>
Análisis elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B
FTIR-ATR	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400cm <sup>-1</sup>	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B
RMN	VNMRS de Varian de 400MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B
UV-VIS (disolución)	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química
Difractómetro de RX de polvos	Bruker D2 PHASER, fuente de cobre $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ Detector: Lynxeye	Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química
UV-VIS-NIR (estado sólido)	Espectrofotómetro Cary 6000i Uv-Vis-NIR de Varian con una ventana de 200 a 1200 nm	Université de Montréal, Département de Chimie
Emisión (estado sólido)	Espectrofotómetro InVia acoplado a un microscopio Leica. La $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ . Las mediciones dependientes de la temperatura fueron obtenidas utilizando un micro Linkam	Université de Montréal, Département de Chimie
Balanza de susceptibilidad magnética	Sherwood Scientific Cambridge, UK.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química

### 7.3. Procedimiento experimental para la síntesis de la base de Schiff *N, N*-bis (2-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimina, “H<sub>2</sub>salfen”

En un matraz bola de fondo redondo de 250 mL se adicionaron 100 mL de etanol absoluto y 1.0839 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina, se dejó bajo agitación constante y calentamiento a una temperatura de 70°C hasta que la *o*-fenilendiamina se disolviera por completo. Posteriormente se añadieron 2.13 mL (20 mmol) de salicilaldehído con ayuda de una pipeta graduada de 5 mL. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante un tiempo de 6 horas. Una vez que concluyó el tiempo de reacción se obtuvo un polvo cristalino de color naranja amarillento, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se aisló por filtración y se lavó por triplicado con hexano (10 mL), por último se dejó secar a vacío. El compuesto obtenido es cristalino y de color amarillo naranja

**Esquema general de reacción para la síntesis de H<sub>2</sub>salfen:**



**Figura 7.3.1. Esquema de reacción para H<sub>2</sub>salfen.**

## 7.4. Procedimiento experimental para la síntesis de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O]

En un matraz bola de fondo redondo de 100 mL se adicionaron 50 mL de etanol absoluto posteriormente se añadieron 0.3163 g (1 mmol) de H<sub>2</sub>salfen y se dejó bajo agitación constante y calentamiento de 70°C hasta que H<sub>2</sub>salfen se disolviera por completo. En un vaso de precipitados de 10 mL se adicionaron 0.2974 g (1 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O junto con 5 mL de etanol absoluto, se agitó manualmente hasta que la sal de Zn<sup>2+</sup> se disolviera por completo. Una vez que se disolvió H<sub>2</sub>salfen, con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió lentamente gota a gota la disolución de la sal de Zn<sup>2+</sup> en disolución, manteniendo la agitación y el calentamiento constantes. Después de añadir toda la disolución de la sal de Zn<sup>2+</sup> se dejó enfriar la disolución y se retiró el calentamiento. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado de color amarillo. El compuesto obtenido se lavó con etanol absoluto (7 mL) caliente tres veces para eliminar los remanentes de H<sub>2</sub>salfen y de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, por último se aisló por filtración y se dejó secar a vacío.

### Esquema de reacción general:

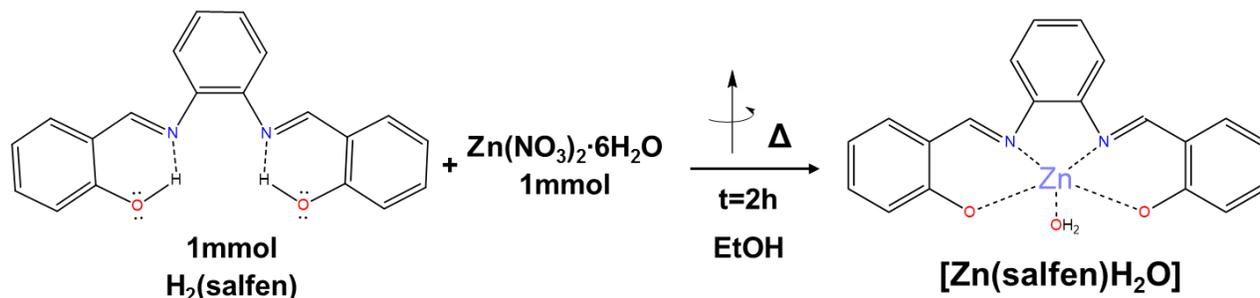


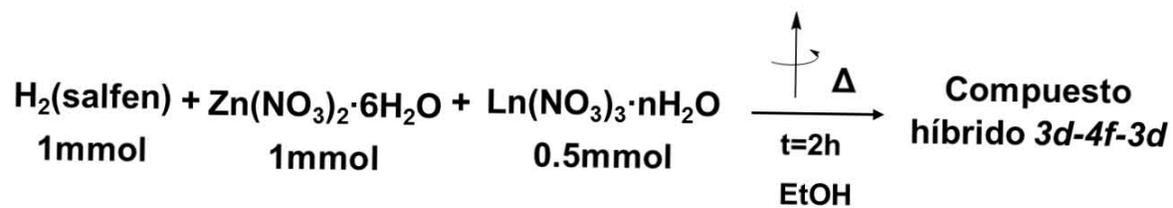
Figura 7.4.1. Esquema de reacción para [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O]

## 7.5. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de coordinación $Zn^{2+}$ - $Ln^{3+}$ - $Zn^{2+}$

La síntesis de los compuestos híbridos se efectuó de la siguiente manera, en un matraz bola de fondo redondo se añadió 1 mmol (0.31635 g) de  $H_2salfen$  y 50 mL de etanol absoluto, la mezcla se calentó a una temperatura de  $70^{\circ}C$  hasta la completa disolución de  $H_2salfen$ . Se prepararon dos disoluciones, la primera en un vaso de precipitados de 10mL se añadió 1 mmol (0.2974 g) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 5mL de etanol absoluto, la disolución se agitó manualmente a temperatura ambiente hasta que se disolviera por completo la sal metálica de  $Zn^{2+}$ , en la segunda disolución, en un vaso de precipitados de 10 mL se adicionó 0.5 mmol de  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln^{3+} = Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ ) en 5 mL de etanol absoluto, la disolución se agitó manualmente a temperatura ambiente hasta que se disolviera por completo la sal metálica de  $Ln^{3+}$ . Una vez disuelto  $H_2salfen$  manteniendo en calentamiento y agitación, se adicionó gota a gota la disolución de  $Zn^{2+}$ , con ayuda de una pipeta Pasteur. Posteriormente se retira el calentamiento y sólo se dejó en agitación durante 5 minutos. Después de este tiempo se adicionó la disolución de la sal metálica de  $Ln^{3+}$  con ayuda de una pipeta Pasteur, la adición fue lenta y gota a gota. Al cabo de un par de minutos se observó la presencia de un precipitado de color amarillo claro. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante un tiempo de 2 horas. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con 7 mL etanol absoluto caliente tres veces para eliminar los residuos de  $H_2salfen$  y sales metálicas.

Esquema general de reacción para la síntesis de los compuestos de coordinación híbridos  $Zn^{2+}-Ln^{3+}-Zn^{2+}$ :

( $Ln^{3+}$ :  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ ).



## 8. Resultados y discusión

Se sintetizaron 7 compuestos: el ligante H<sub>2</sub>salfen, el ([Zn(salfen)H<sub>2</sub>O]) y cinco compuestos híbridos Zn<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup>. [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] se sintetizó con la finalidad de comparar los resultados espectroscópicos obtenidos con respecto a los compuestos híbridos Zn<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup>. Se utilizó la base de Schiff H<sub>2</sub>salfen porque este compuesto presenta una intensa luminiscencia al ser irradiado con luz UV.

El ligante H<sub>2</sub>salfen sintetizado es un compuesto cristalino en forma de agujas color amarillo naranja.

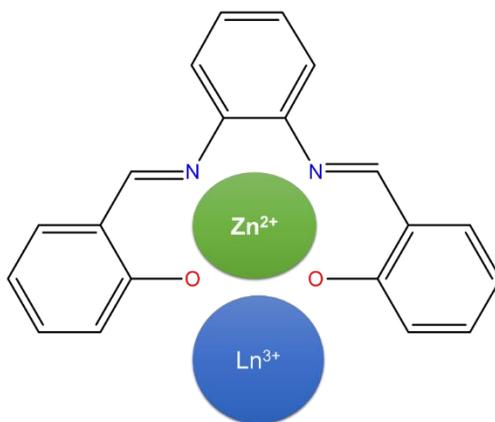
El compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] sintetizado es un polvo de color amarillo verde pálido altamente electrostático.

Los compuestos híbridos son polvos de color amarillo claro, estos presentan un incremento en el rendimiento conforme se avanza en la serie de los lantánidos.

## 8.1. Caracterización de la base de Schiff (H<sub>2</sub>salfen)

La base de Schiff (H<sub>2</sub>salfen) fue caracterizada por análisis elemental, espectroscopía IR (medio y lejano), RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis); espectroscopía de emisión y por difracción de rayos X en polvos. El compuesto de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] presenta una emisión intensa al irradiarlo con una  $\lambda = 365$  nm.

H<sub>2</sub>salfen actúa como ligante quelato con cuatro átomos donadores, dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos fenólicos que se desprotonan al coordinarse con el ion Zn<sup>2+</sup>. Estos cuatro átomos forman un compartimento interno. Los átomos de oxígeno fenólicos pueden también coordinar a los iones lantánidos empleados, fuera del compartimento antes mencionado, como se muestra en la (ver figura 8.1.1). H<sub>2</sub>salfen, es un compuesto cristalino de color amarillo anaranjado, obtenido con un rendimiento del 92 %.



**Figura 8.1.1. Forma en la que el ligante H<sub>2</sub>salfen puede coordinar a dos iones metálicos de diferente naturaleza.**

## 8.2. Análisis elemental y rendimiento

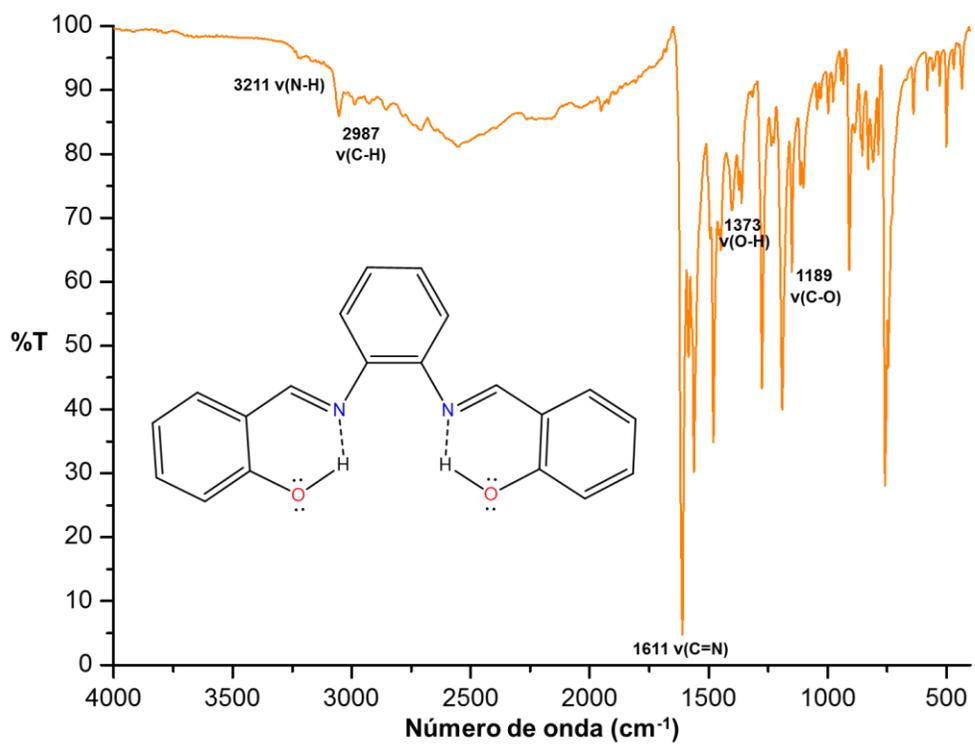
Tabla 8.2.1. Análisis elemental de H<sub>2</sub>salfen.

Ligante (H <sub>2</sub> salfen)	Rendimiento	% C (exp/calc)	% H (exp/calc)	% N (exp/calc)
C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	92 %	76.1/76.0	4.8/5.0	9.1/8.9

## 8.3. Espectroscopía Infrarroja

En el espectro de FTIR-ATR que se obtuvo para H<sub>2</sub>salfen, se observaron las siguientes vibraciones características de una base de Schiff aromática: 3211 (ν(N-H)); 3053, 2987, 2924, 2854, 2710 (ν(C-H)); 1611 (ν(C=N)); 1560, 854, 786, 639, 581, 529 (vibraciones del anillo aromático); 1373, 1276 (ν(O-H)); 1189, 1150, 1044, 1030 (ν(C-O)). (Ver figura 8.3.1).

El espectro del ligante exhibe una banda ancha de intensidad media en el intervalo de 3211cm<sup>-1</sup>; este intervalo es asignado a una vibración para un enlace de hidrógeno intramolecular (O-H···N).



**Figura 8.3.1. Espectro IR de H<sub>2</sub>salfen por reflectancia difusa a temperatura de 293 K.**

## 8.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se obtuvieron los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y de RMN-<sup>13</sup>C en una y en dos dimensiones (COSY, HSCQ Y HMBC), en DMSO-d<sub>6</sub>. Primero se discutirá el espectro de <sup>1</sup>H (ver figura 8.4.1).

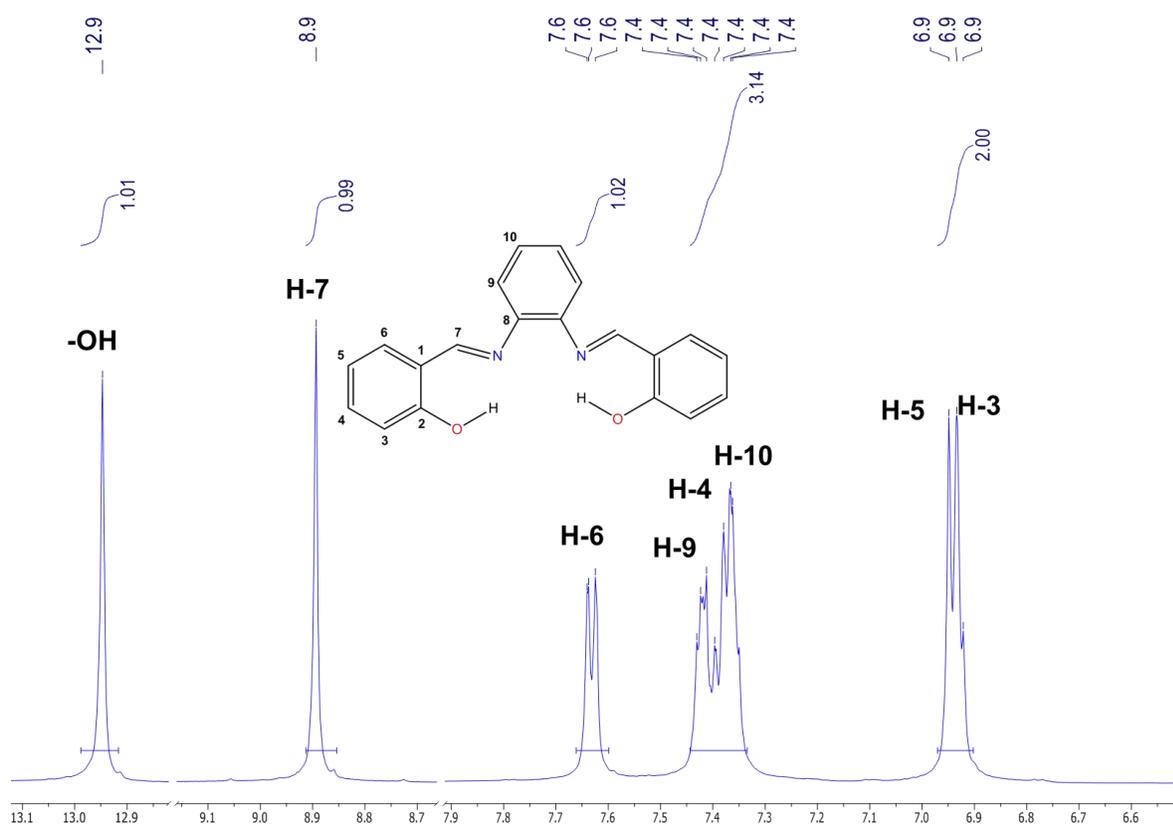


Figura 8.4.1. RMN-<sup>1</sup>H de H<sub>2</sub>salfen en DMSO-d<sub>6</sub>.

El compuesto H<sub>2</sub>salfen tiene 16 átomos de hidrógeno, debido a que la molécula es simétrica, se espera observar 8 señales asociadas a cada uno de los átomos de hidrógeno presentes en la molécula.

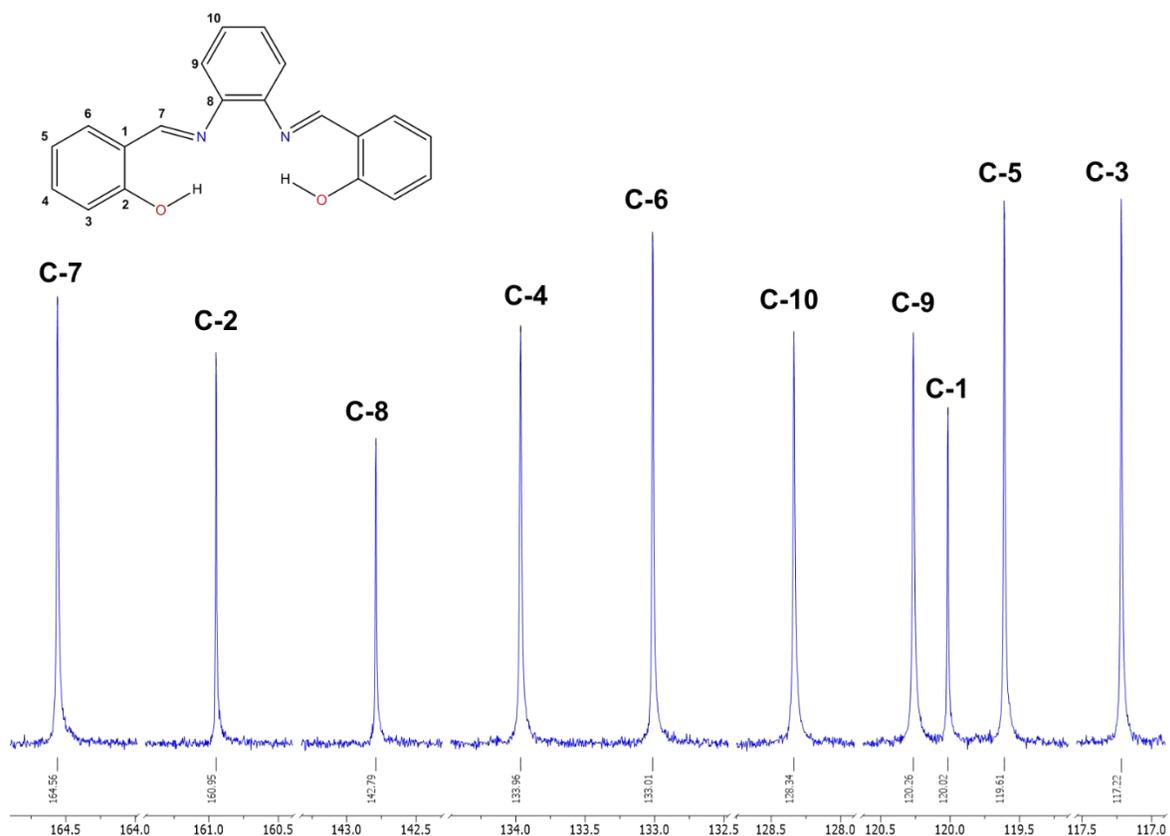
Comenzando por el protón del **-OH** se observa en 12.9 ppm (s, 1H), el segundo singulete corresponde a **H-7** en 8.9 ppm (s, 1H) y es asignado para el protón que se encuentra en el grupo imina

Para **H-6** se encuentra en 7.6 ppm (*dd*,  $J_1 = 1.27$  Hz,  $J_2 = 6.53$  Hz) se observa una señal doblete debido a que tiene como primer vecino al protón **H-5**. Sin embargo dicha señal se encuentra desdoblada dando como resultado una señal doble de dobles, debido a la interacción de **H-6** con **H-4**, dando como resultado constantes de acoplamiento diferentes entre **H-5** y **H-4**.

La asignación de los siguientes protones restantes hace necesario recurrir a los espectros bidimensional COSY y HSQC. Simultáneamente se realizó la asignación del desplazamiento químico para cada uno de los carbonos presentes en la molécula en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C.

La molécula de H<sub>2</sub>salfen tiene 20 átomos de carbono, se espera observar 10 señales, como ya se había mencionado anteriormente, la molécula es simétrica.

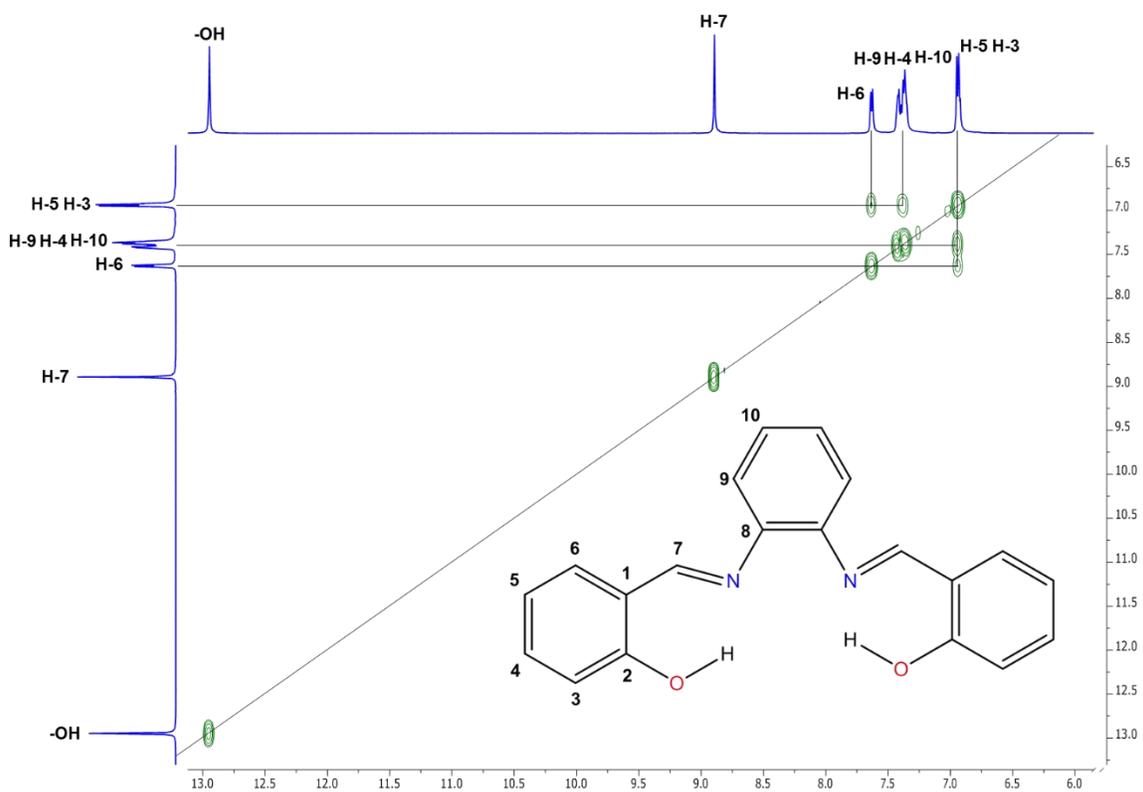
Los átomos de carbono presentes en la molécula que muestran un desplazamiento químico hacia frecuencias altas son aquellos que se encuentran enlazados a heterátomos, ya que estos heterátomos desprotegen a los átomos de carbono vecinos. Estos átomos son **C-2** que está enlazado al átomo de oxígeno, **C-7** que está unido al nitrógeno por un enlace doble y por último **C-8** que está enlazado con el átomo de nitrógeno (ver figura 8.4.2).



**Figura 8.4.2. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de H<sub>2</sub>salfen en DMSO-d<sub>6</sub>.**

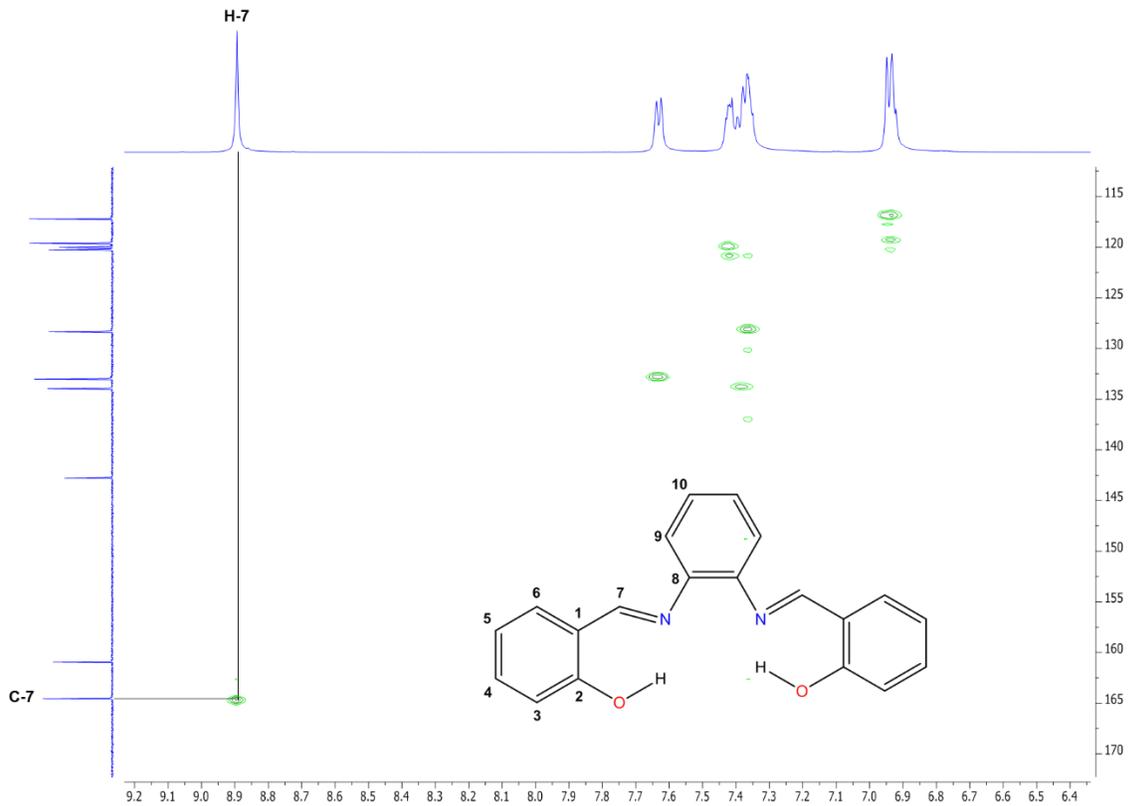
Para asignar los demás protones fue necesario recurrir primero al espectro COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H).

**H-6** se acopla con **H-5**, este último protón es asignado a un desplazamiento químico de δ: 6.9 ppm. **H-3** tiene como primer vecino a **H-4**, y éste tiene como vecino a **H-5**, por lo tanto para **H-4** se le asigna a un desplazamiento de δ: 7.4 ppm (figura 8.4.3.).



**Figura 8.4.3. Espectro COSY de H<sub>2</sub>salfen en DMSO<sub>d</sub>-<sub>6</sub>.**

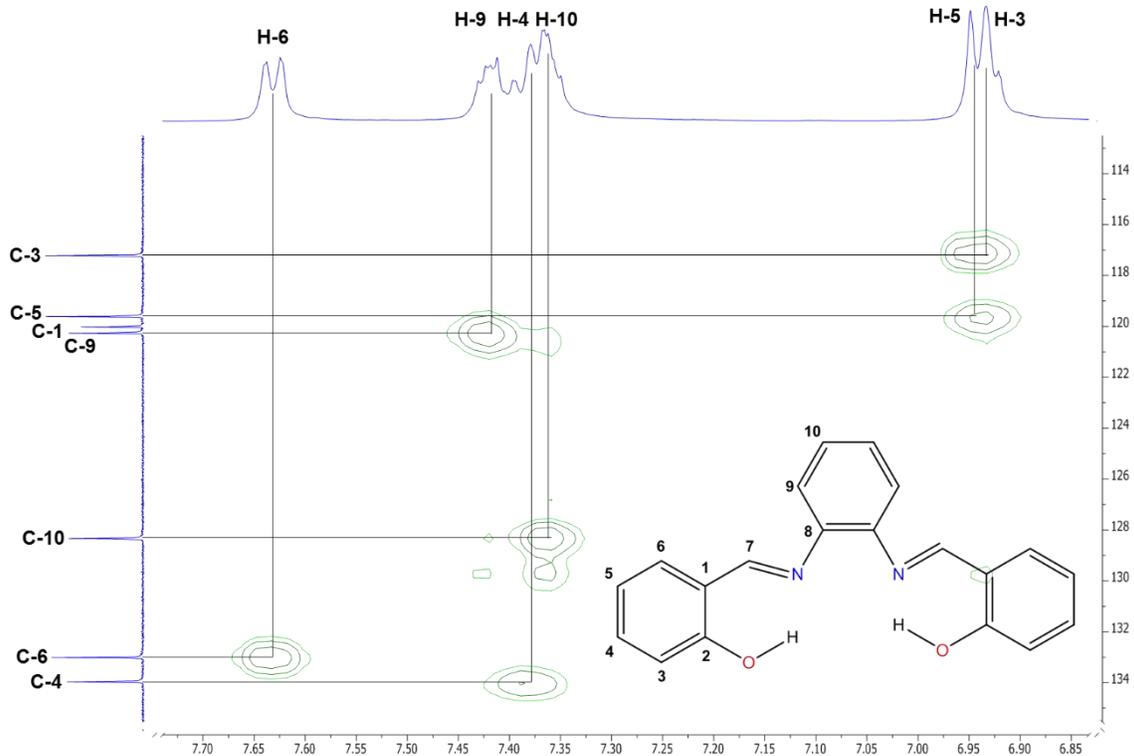
Para corroborar que la asignación de los protones fue correcta se utilizó el espectro HSQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C). Las señales de los átomos de carbono se encuentran en el eje vertical y las señales correspondientes para los protones se encuentran en el eje horizontal (figura 8.4.4).



**Figura 8.4.4. Espectro HSQC de H<sub>2</sub>salfen en DMSO-d<sub>6</sub>.**

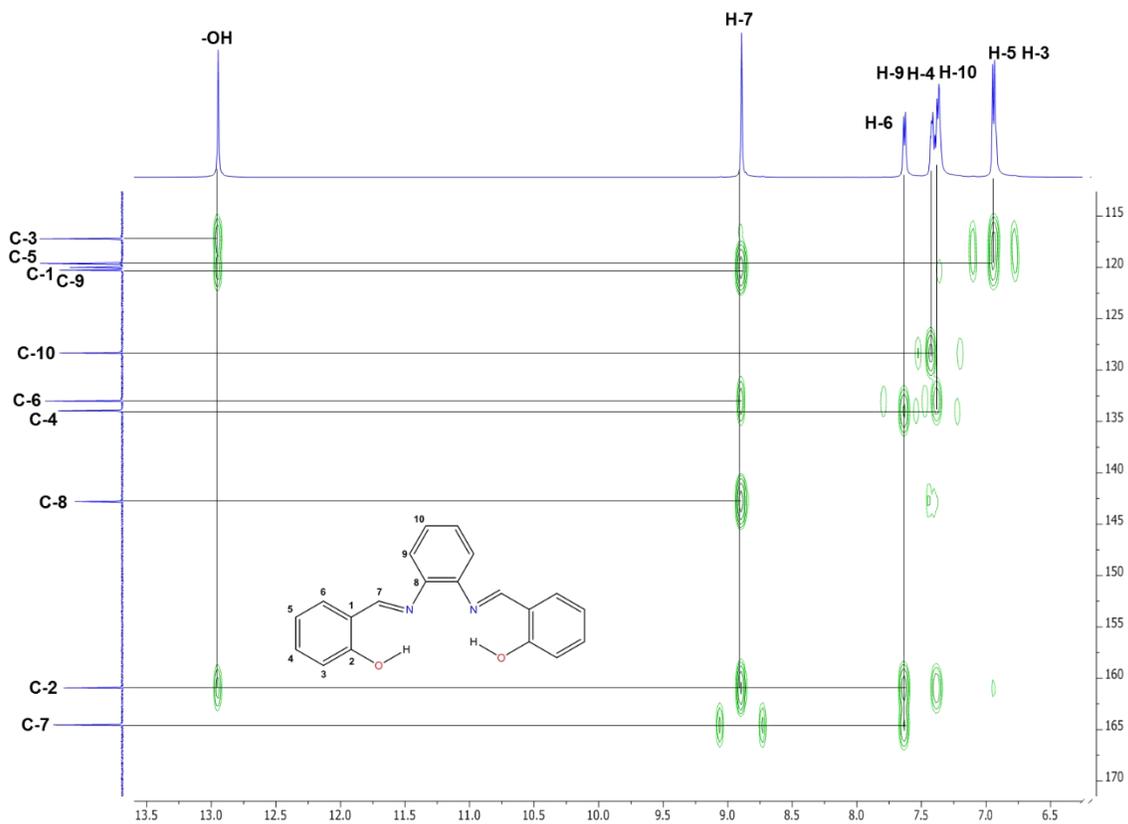
Como se puede observar en el espectro ya se puede asignar de forma correcta **C-7**,  $\delta$ : 154.5 ppm, como se puede observar el protón y el carbono corresponden al del grupo imino, y como se esperaba se encuentra a frecuencias altas debido a que el carbono se encuentra enlazado al nitrógeno.

Después se realiza una ampliación para poder observar de mejor manera las señales que corresponden a la zona de aromáticos (ver figura 8.4.5).



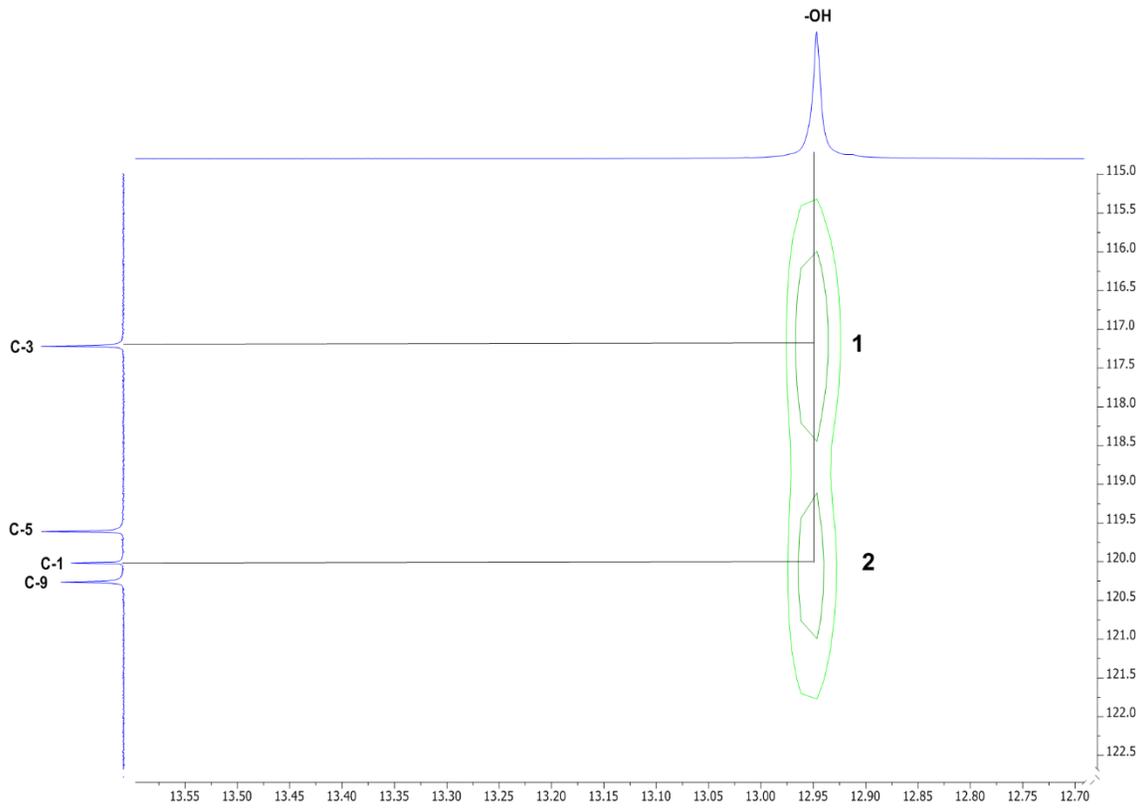
**Figura 8.4.5. Ampliación del espectro HSQC de H<sub>2</sub>salfen en DMSO-d<sub>6</sub>.**

Con la ampliación en la zona de aromáticos, se pudo asignar **C-3** que se encuentra en  $\delta$ : 117.2 ppm y confirmar la asignación para **H-3**; sin embargo, para la asignación de los protones **H-9**, **H-10** y confirmar la asignación correcta de **H-4** y las asignaciones para los carbonos restantes, fue necesario emplear el espectro bidimensional HMBC, el cual muestra la correlación de los núcleos de hidrógeno y de carbono, a 2 o 3 enlaces de distancia (ver figura 8.4.6).



**Figura 8.4.6. Espectro HMBC de H<sub>2</sub>salfen en DMSO-d<sub>6</sub>.**

Con el espectro HMBC fue posible terminar la asignación de los carbonos restantes y confirmar el desplazamiento químico de los protones. Para **C-2** se encuentra en  $\delta$ : 160.9 ppm, para **C-8** en  $\delta$ : 142.8 ppm, **C-10**  $\delta$ : 128.3 ppm y **C-5**  $\delta$ : 119.6 ppm. En la figura 8.4.7 se observan las señales correspondientes a **C-1** y **C-9**, en  $\delta$ : 120 ppm y  $\delta$ : 120.2 ppm



**Figura 8.4.7. Ampliación del espectro HMBC de H<sub>2</sub>salphen en DMSO-d<sub>6</sub>.**

## 8.5. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis en disolución

El espectro de absorción de H<sub>2</sub>salfen se realizó en metanol absoluto. Se prepararon seis concentraciones que van en un intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  M a  $6 \times 10^{-5}$  M.

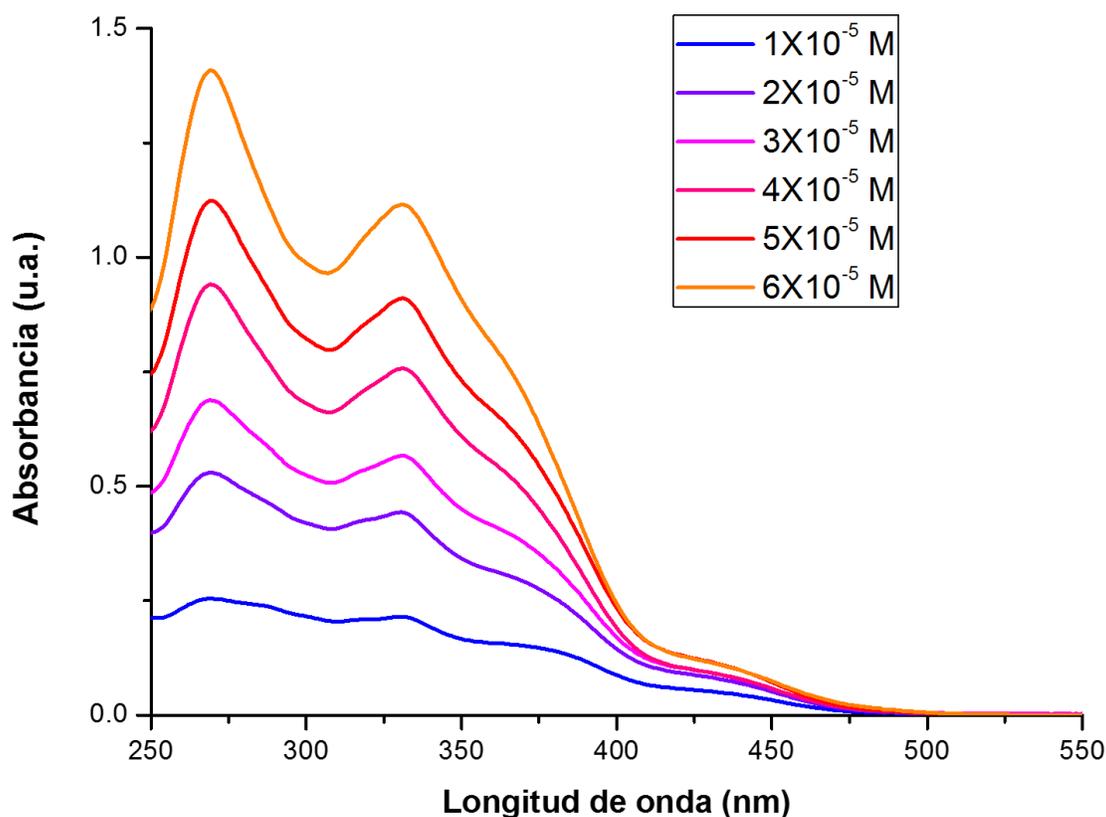


Figura 8.5.1. Espectro electrónico de absorción en disolución de H<sub>2</sub>salfen en MeOH a T= 25 °C.

En el espectro electrónico de absorción UV-Vis se observan dos máximos y dos hombros.

El primer máximo se observa en 270 nm y corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático presente. En el segundo máximo observado la transición correspondiente es la de  $\pi \rightarrow \pi^*$  debida al grupo imina de la base de Schiff. El primer hombro presente se le asigna la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del par libre de electrones del nitrógeno imínico. El segundo hombro corresponde al estado triplete del ligante, este dato se confirma mediante los cálculos teóricos.

En la siguiente tabla se muestran las transiciones observadas junto con los coeficientes de absorptividad molar.

**Tabla 8.5.1. Coeficientes de absorptividad molar asociados a las distintas transiciones transcurridas.**

Transición	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ( $\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	270 (23333)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	331 (18500)
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	372 (11666)
${}^3T_1$	452 (1266)

Los coeficientes de extinción molar determinados experimentalmente demuestran que se están llevando a cabo transiciones permitidas por espín,  $\Delta S=0$ ; con excepción del segundo hombro que corresponde a una transición de un estado singulete a uno triplete.

## 8.6. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

Se obtuvo el espectro de absorción en estado sólido (ver figura 8.6.1). El compuesto fue excitado a una  $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$  y presenta transiciones de  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

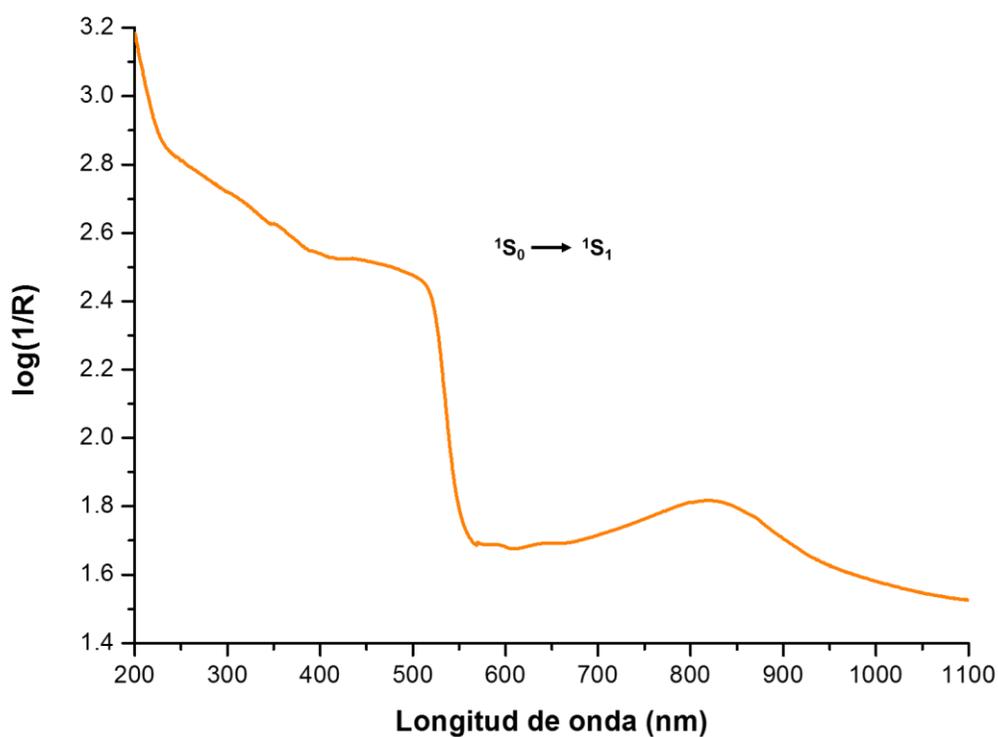


Figura 8.6.1. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa del ligando H<sub>2</sub>salfen a una temperatura de 293 K.

## 8.7. Espectroscopía de Emisión

El espectro de emisión de H<sub>2</sub>salfen se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 293 K, con una  $\lambda_{exc} = 488\text{nm}$  (ver figura 8.7.1); Presenta un máximo en 570 nm (color amarillo) asignado a la transición  $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$

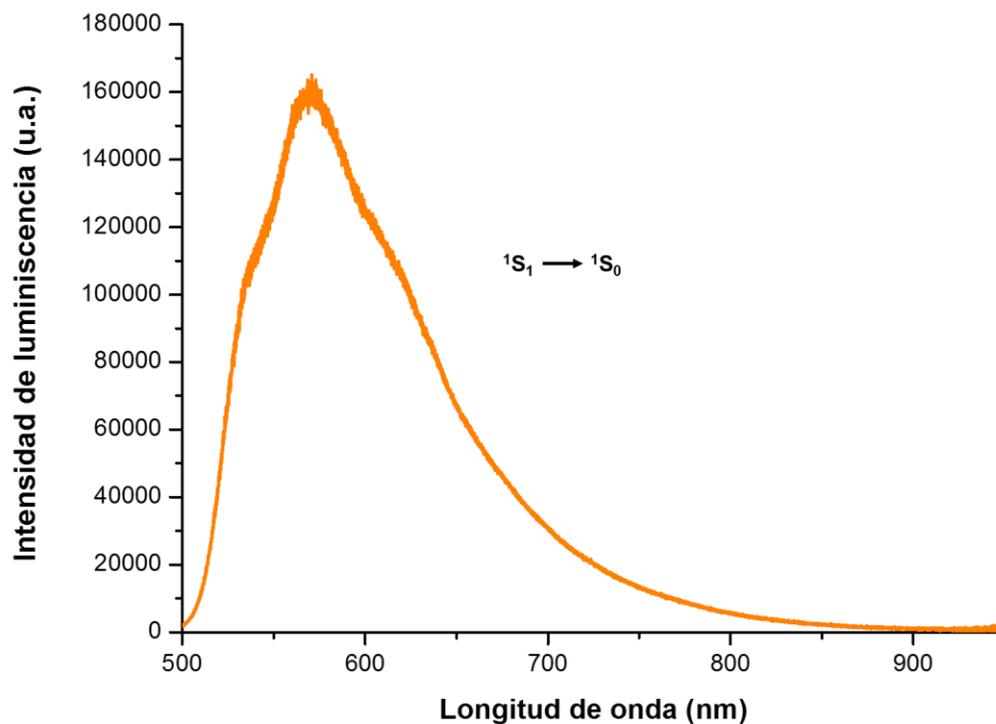
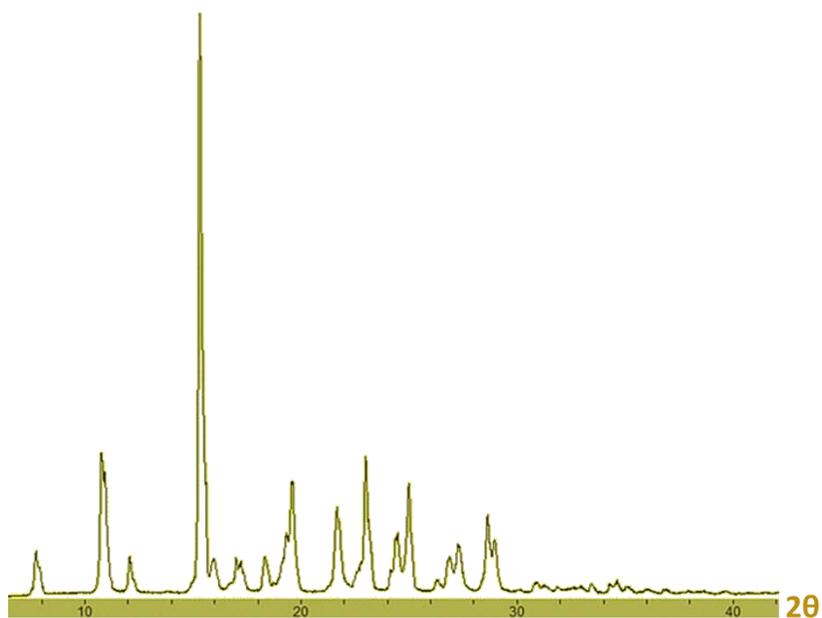


Figura 8.7.1. Espectro de emisión de H<sub>2</sub>salfen en estado sólido a una temperatura de 293 K.

## 8.8. Difracción de rayos X en polvos

La difracción de rayos X en polvos del ligante H<sub>2</sub>salfen se obtuvo a temperatura ambiente y en una ventana de 5 a 40 en  $2\theta$  (ver figura 8.8.1).



**Figura 8.8.1. Patrón de difracción de rayos X en polvos de H<sub>2</sub>salfen a temperatura ambiente.**

## 8.9. Caracterización del compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O]

El compuesto de coordinación [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] se empleó como una antena para los compuestos híbridos con iones lantánidos. El compuesto de coordinación de Zn<sup>2+</sup> fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía IR (medio y lejano), RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis); espectroscopía de emisión y por difracción de rayos X en polvos. El compuesto de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] luminesce al ser irradiado a una  $\lambda_{exc} = 365$  nm. El compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] sintetizado, es un polvo de color amarillo claro, obtenido con un rendimiento del 24 %.

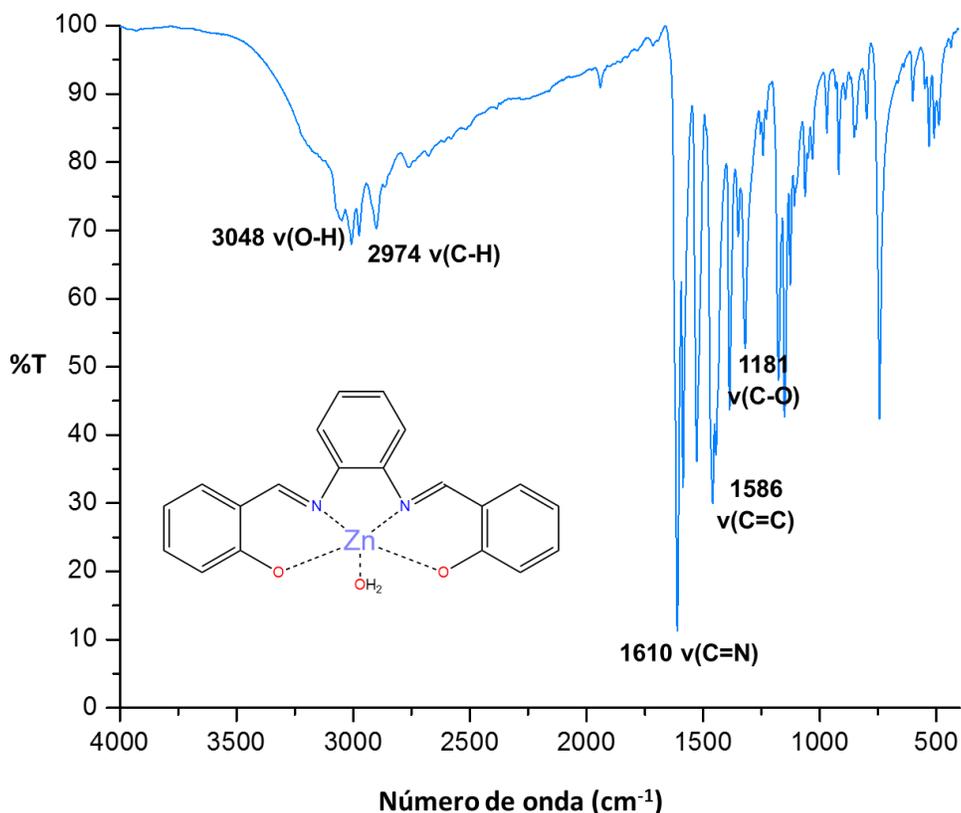
## 8.10. Análisis elemental y rendimiento

Tabla 8.10.1 Análisis elemental de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O].

Ligante [Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	Rendimiento	% C (exp/calc)	% H (exp/calc)	% N (exp/calc)
[Zn(C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> O]	24 %	61.3/61.8	3.7/4.1	7.4/7.2

## 8.11. Espectroscopía de Infrarrojo

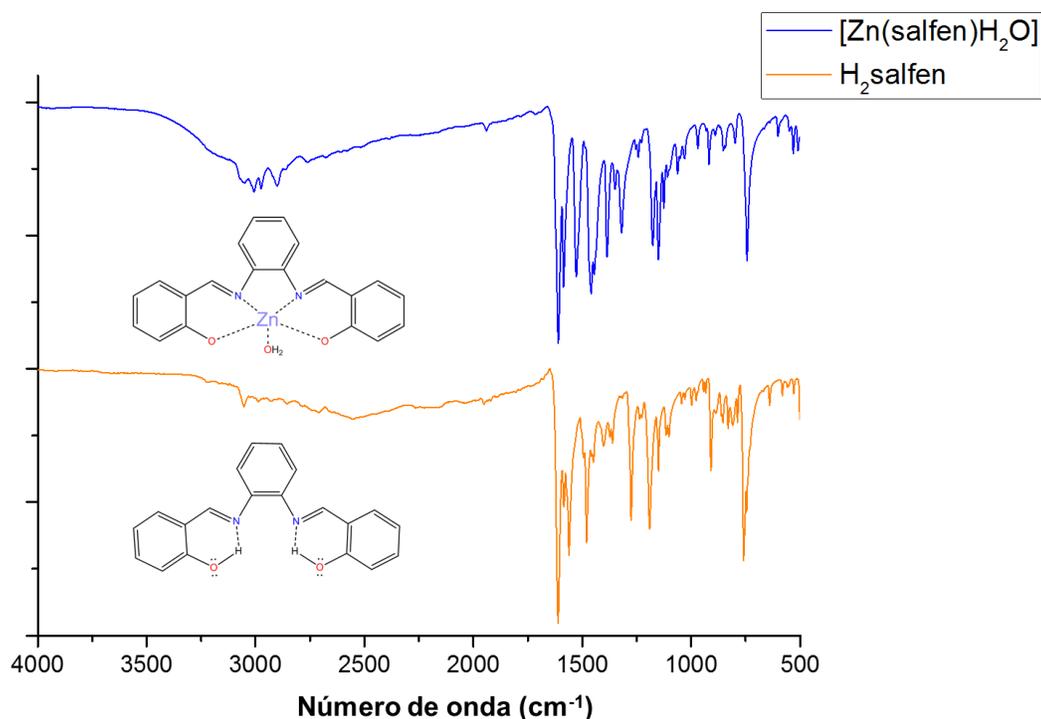
En el espectro de FTIR-ATR de Zn(salfen)H<sub>2</sub>O se observaron las siguientes vibraciones: 2974, 2900, 2760, 2677 (ν(C-H)); 1610 (ν(C=N)); 1586, 1527, 853, 798, 743, 601, 549 (vibraciones del anillo aromático); 1181, 1151, 1126, 1030 (ν(C-O)); 3048 (ν(O-H)) debida a la molécula de agua coordinada (ver figura 8.11.1).



**Figura 8.11.1. Espectro IR de H<sub>2</sub>salfen por reflectancia difusa a una temperatura de 293 K.**

El compuesto tiene una molécula de agua coordinada la cual exhibe en el espectro de IR una vibración en 3048 cm<sup>-1</sup>. El espectro del ligante libre tiene una banda ancha de baja intensidad en 3211 cm<sup>-1</sup>, es asignado a una vibración de enlace de hidrógeno intramolecular entre el nitrógeno de la imina y el oxígeno de los anillos fenólicos presentes en el H<sub>2</sub>salfen, mientras que para el IR de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] no se observa. Las vibraciones del grupo imina para el ligante libre se observa en 1611 cm<sup>-1</sup>, en el compuesto de coordinación esta banda es desplazada ligeramente a frecuencias mayores, indicando que el átomo de nitrógeno del grupo imina está coordinado al ion metálico. En el ligante libre aproximadamente se encuentra la vibración del enlace (ν(C-O)) en 1189 cm<sup>-1</sup>, para el caso de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] la banda vibracional

es desplazada a menor energía indicando la coordinación del oxígeno con el ion metálico.



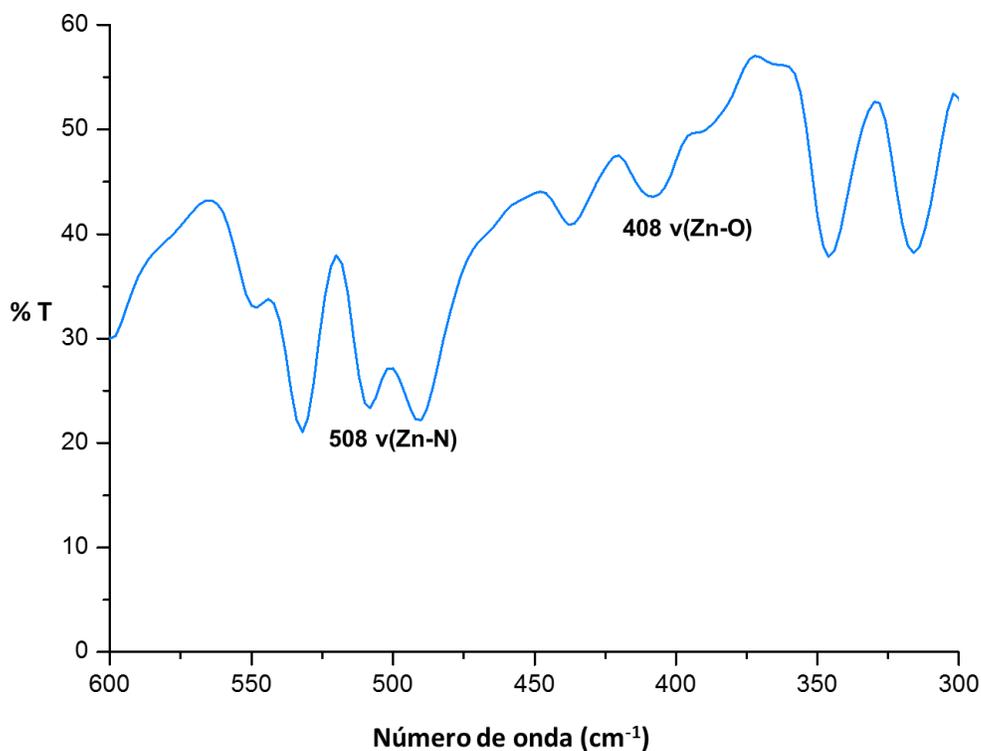
**Figura 8.11.2. Comparación entre los espectros de IR por reflectancia difusa de  $[Zn(salfen)H_2O]$  y  $H_2salfen$  a una temperatura de 293 K.**

**Tabla 8.11.1. Comparación entre los desplazamientos de las bandas vibracionales más importantes del compuesto  $[Zn(salfen)H_2O]$  y  $H_2salfen$ .**

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C-O)$	$\nu(O-H)$
$H_2salfen$	3211	2987	1611	1560	1189	1150
$[Zn(salfen)H_2O]$	----	2974	1610	1586	1181	3048*

\*Esta banda es debida a la molécula de agua coordinada.

Se obtuvo el espectro de IR lejano por reflectancia difusa, en el cual se observan vibraciones debidas al enlace ( $\nu(\text{Zn-N})$ ) aproximadamente en  $508\text{ cm}^{-1}$  y al enlace ( $\nu(\text{Zn-O})$ ) que se observa en  $408\text{ cm}^{-1}$ . En la literatura, se encuentra que la vibración ( $\nu(\text{Zn-N})$ ) está en  $505\text{ cm}^{-1}$  y la vibración ( $\nu(\text{Zn-O})$ ) en  $410\text{ cm}^{-1}$  [16].



**Figura 8.11.3 Espectro de IR lejano por reflectancia difusa del compuesto  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 293 K.**

## 8.12. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se obtuvieron los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y de RMN-<sup>13</sup>C, y HSQC, empleando como disolvente DMSO-d<sub>6</sub>. Primero se discutirá el espectro de RMN-<sup>1</sup>H (ver figura 8.12.1.).

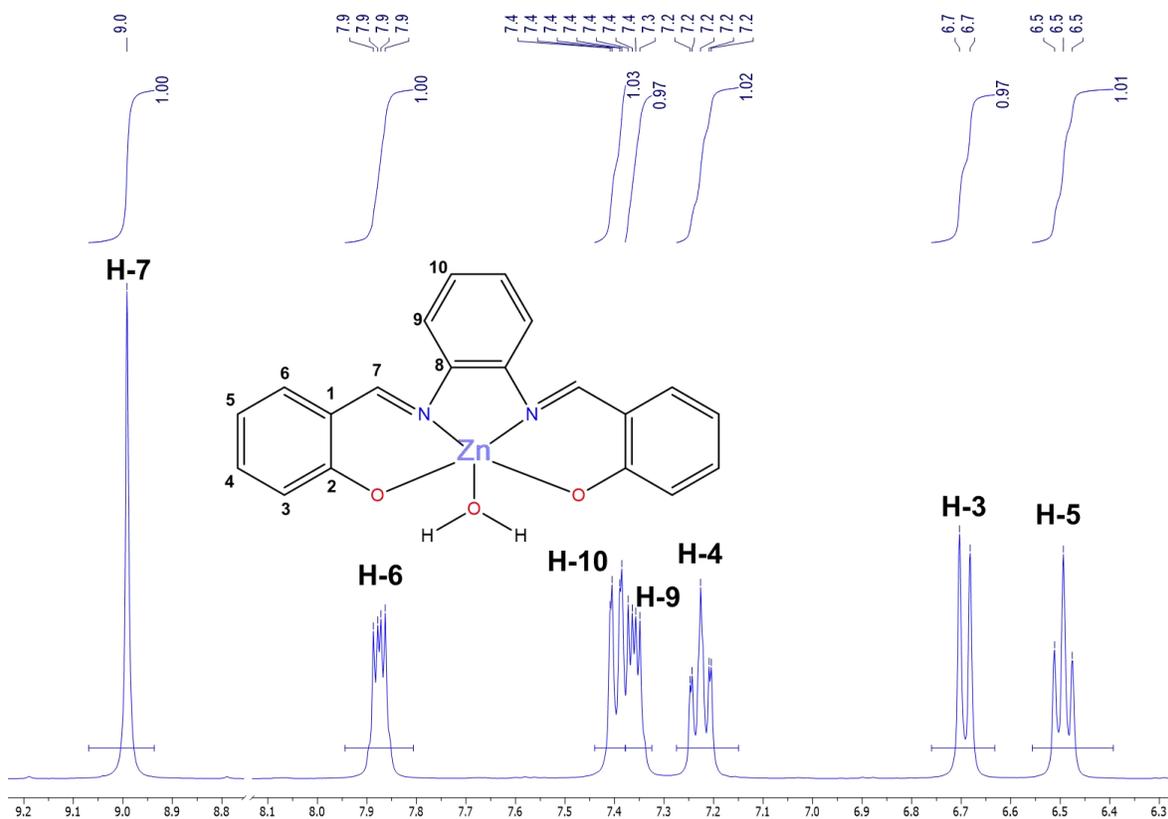
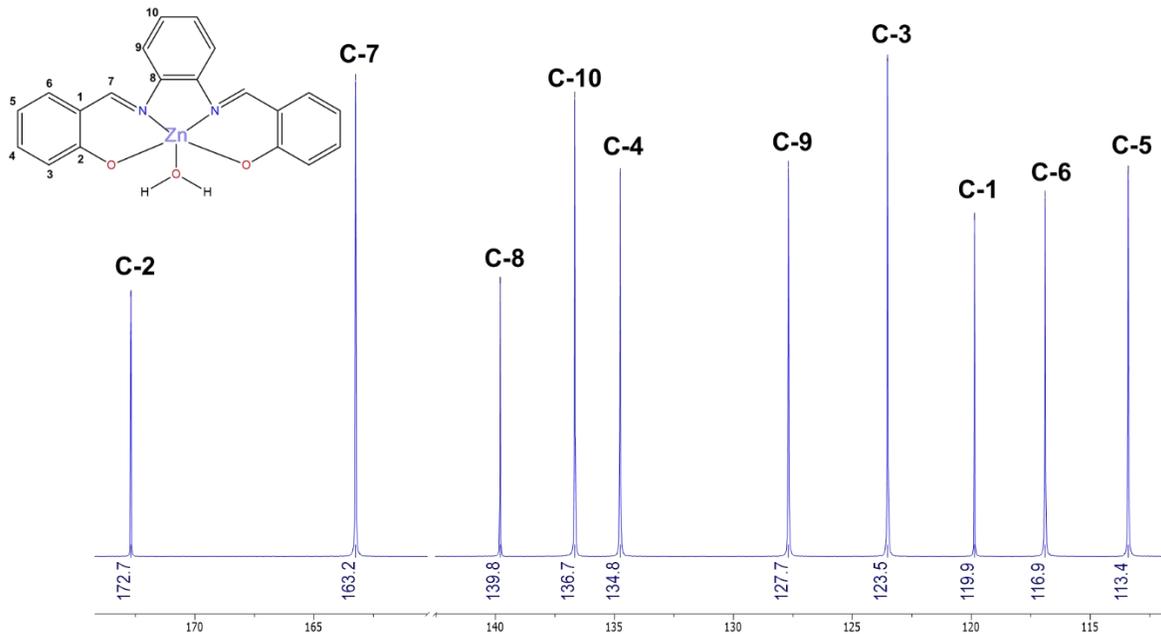


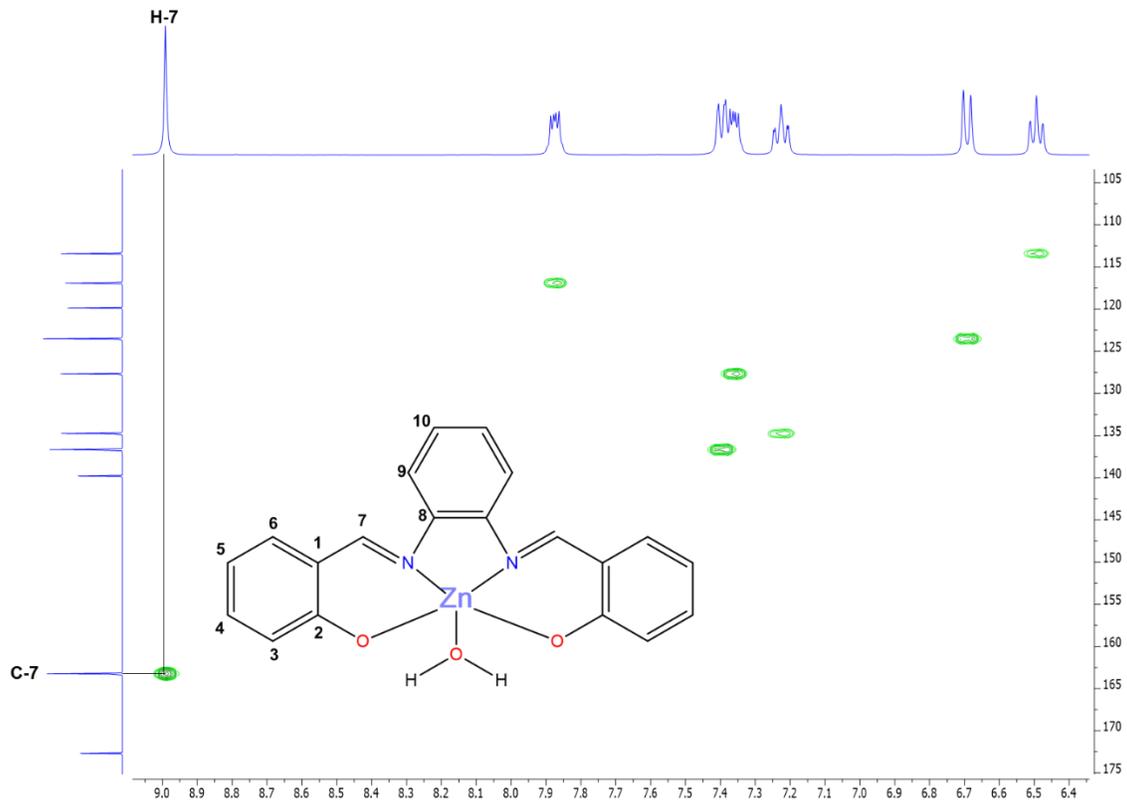
Figura 8.12.2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] en DMSO-d<sub>6</sub>.

Se determinó que el singlete en  $\delta$ : 9 ppm corresponde a H-7. Para realizar la asignación de los demás protones se recurrió al espectro HSQC. En la figura 8.12.3 se muestra el espectro de RMN-<sup>13</sup>C.



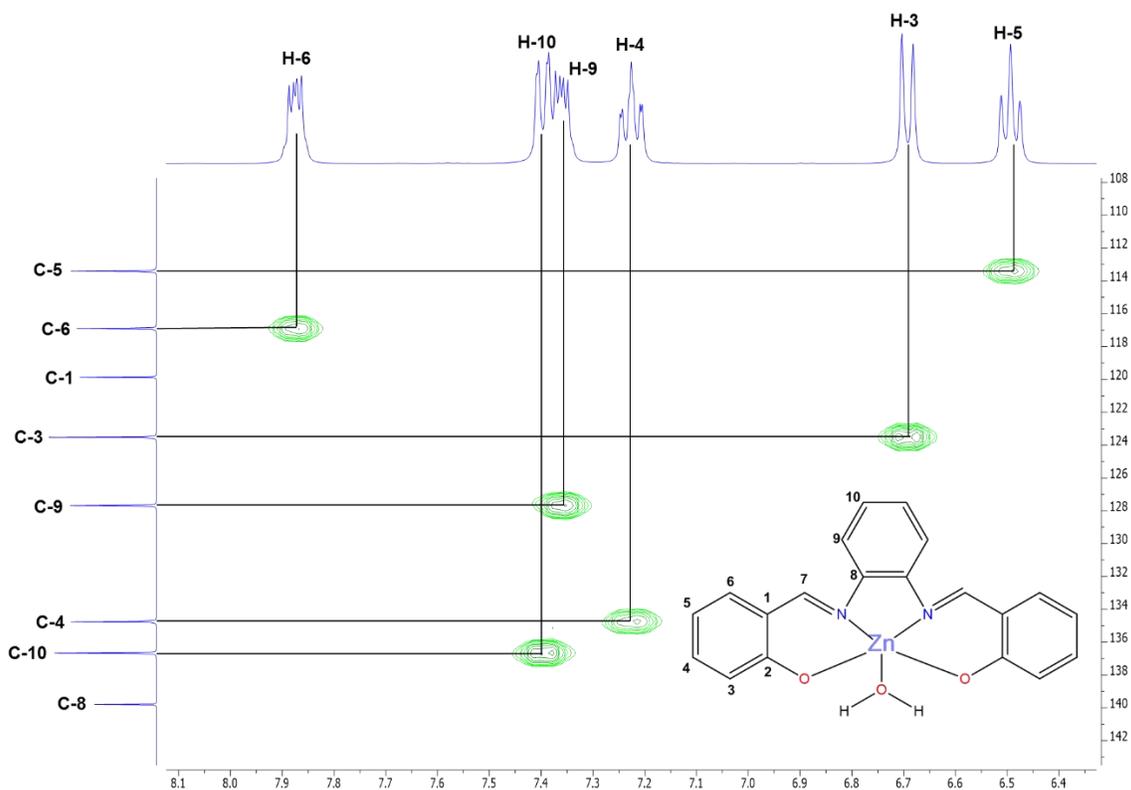
**Figura 8.12.3. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] en DMSO-d<sub>6</sub>.**

Mediante el espectro HSQC (ver figura 8.12.4), se asignaron las señales de **H-5, H-3, H-4, H-6 y H-7** y los carbonos correspondientes.



**Figura 8.12.4. Espectro HSQC de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] en DMSO-d<sub>6</sub>.**

Como se puede observar en el espectro HSQC correlaciona **C-7** ( $\delta$ : 163.2 ppm) con el protón correspondiente (ver figura 8.12.5).



**Figura 8.12.5. Acercamiento del espectro HSQC de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] en DMSO-d<sub>6</sub>.**

Como se puede observar en la figura 8.12.5, la señal para **H-6** en 7.9 ppm (*dd*,  $J_1= 3.55$  Hz,  $J_2= 6.12$  Hz, 1H), es una doble de dobles asimétrica, acoplado con **H-5** y **H-4** con diferentes constantes de acoplamiento y esta señal correlaciona con **C-6** en  $\delta$ : 116.9 ppm.

Para **H-4** se observa una señal triple de dobles, **H-4** dado que se acopla con **H-3** y **H-5**, lo que genera la señal triple, y también con **H-4** 7.2 ppm (*td*,  $J_1= 1.77$  Hz,  $J_2= 7.81$  Hz,  $J_3= 15.44$  Hz, 1H), interacciona con una constante de acoplamiento diferente causante del desdoblamiento. **H-4** se correlaciona con **C-4** la señal para este carbono se encuentra en  $\delta$ : 134.8 ppm.

La señal para **H-3** 6.7 ppm (*d*,  $J = 8.48$  Hz, 1H), es un doblete asimétrico, **C-3** se encuentra en  $\delta$ : 123.5 ppm.

Para **H-5** que se encuentra en 6.5 ppm (*t*,  $J_1 = 7$  Hz,  $J_2 = 14.09$  Hz, 1H), se observa un triplete debido a que **H-5** se acopla con **H-4** y **H-6**, dicho protón correlaciona con **C-5** en  $\delta$ : 113.4 ppm.

Las señales de **H-10** y **H-9**, se encuentran muy cercanos, se observa para **H-10** 7.4 ppm (*dd*,  $J_1 = 1.57$  Hz,  $J_2 = 7.92$  Hz, 1H) un doble de dobles debido a que este protón se acopla con **H-9** y **H-7** con diferente valor de *J*. Para **H-9** se encuentra en 7.3 ppm (*dd*,  $J_1 = 3.3$  Hz,  $J_2 = 3.4$  Hz, 1H) se observa dos señales dobles debido a su acoplamiento con **H-10** y **H-7**. Su correspondiente carbono **C-9** en  $\delta$ : 7.4 ppm.

Si se comparan los espectros de H<sub>2</sub>salfen y [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] se observan diferencias dada la coordinación con el Zn<sup>2+</sup>, cambian los desplazamientos químicos de protón y de carbono, que indican la coordinación.

**Tabla 8.12.1. Desplazamiento químico de las señales de protón de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] con respecto a las de H<sub>2</sub>salfen.**

Compuesto	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-9	H-10
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	6.7	7.2	6.5	7.9	9.0	7.3	7.4
H <sub>2</sub> salfen	6.9	7.4	6.9	7.6	8.9	7.4	7.4

**Tabla 8.12.2. Desplazamiento químico de las señales de carbono de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] con respecto a las de H<sub>2</sub>salfen.**

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	119.9	139.8	123.5	134.8	113.4	116.9	163.2	172.7	127.7	136.8
H <sub>2</sub> salfen	120.0	142.8	117.2	133.9	119.6	133.0	164.5	160.9	120.2	128.3

## 8.13. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis en disolución

El espectro de absorción se realizó en metanol, se prepararon seis disoluciones de diferente concentración ( $1 \times 10^{-6}$  M a  $6 \times 10^{-6}$  M).

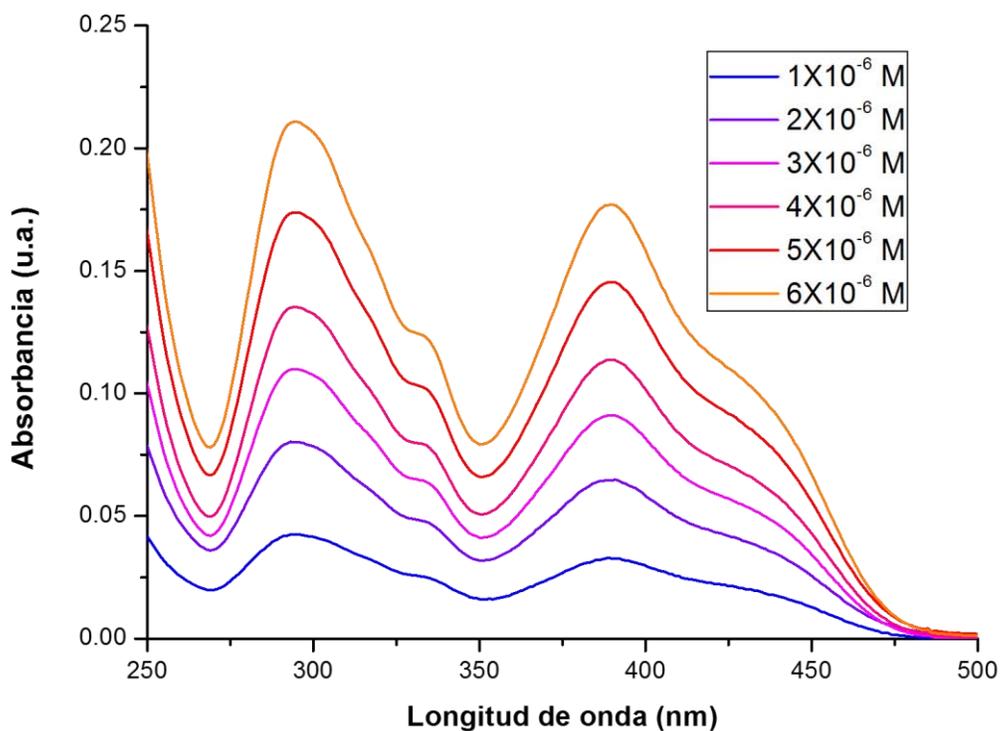
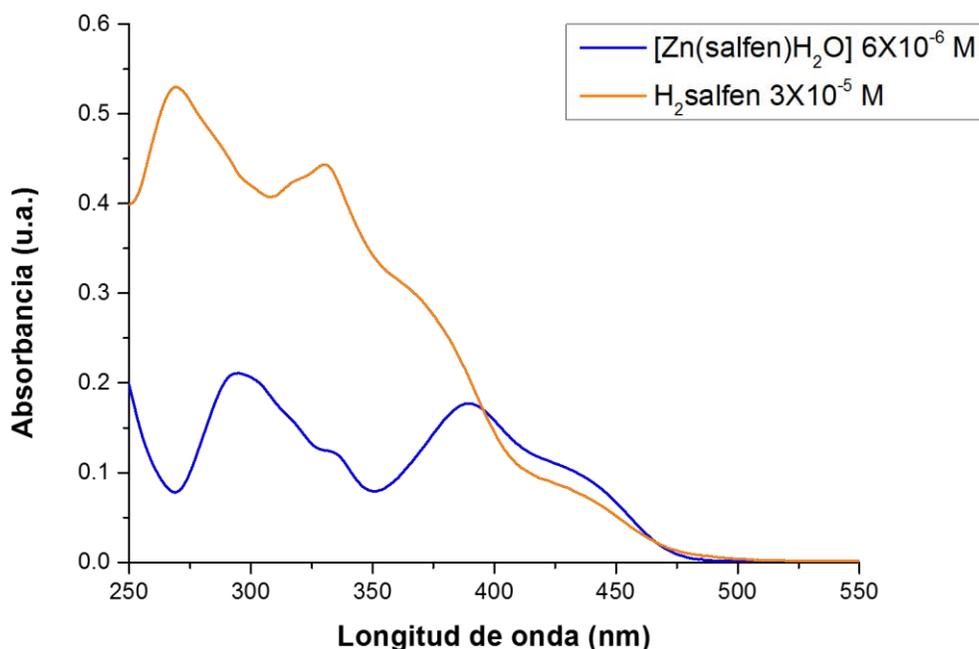


Figura 8.13.1. Espectro electrónico de absorción en disolución del compuesto de coordinación  $[Zn(salphen)H_2O]$  a una temperatura de 293 K.

El espectro electrónico del compuesto de coordinación de  $Zn^{2+}$  muestra una intensa absorción en la región UV del espectro electromagnético, que se asigna a la transferencia de carga de los orbitales  $d$  del Zn a los orbitales  $\pi^*$  del ligante. La banda asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  se observa en 294 nm. En 331 nm se observa un hombro asignado a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (grupo imino de la base Schiff). Se observa un máximo de absorción a 390 nm y un hombro a 450 nm el cual indica la transición  $n \rightarrow \pi^*$ .



**Figura 8.13.2. Comparación del espectro electrónico de absorción en disolución de  $[Zn(salfen)H_2O]$  y de  $H_2salfen$  a temperatura de 293 K.**

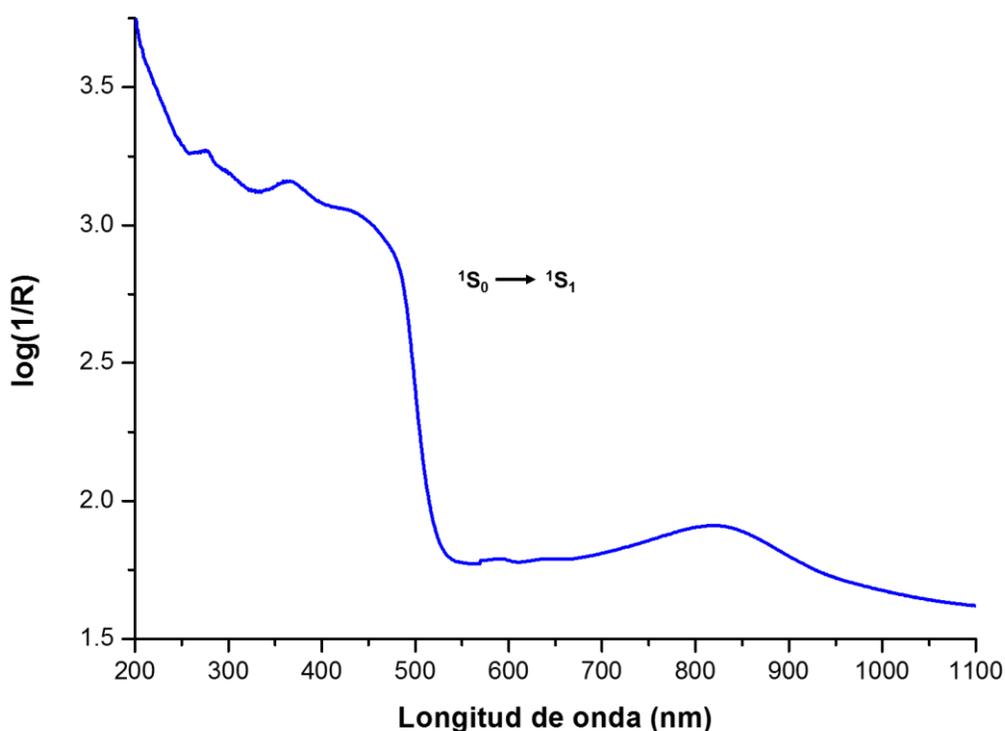
En la siguiente tabla se muestran las transiciones observadas de  $[Zn(salfen)H_2O]$  junto con los coeficientes de absortividad molar y sus desplazamientos respecto al de  $H_2salfen$ .

**Tabla 8.13.1 Coeficientes de absorptividad molar asociados a las distintas transiciones transcurridas de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] y de H<sub>2</sub>salfen.**

Compuesto	Transición	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ( $\epsilon$ , dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	294 (35000)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro máximo)	334 (20000)
	$n \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo y hombro)	390 y 450 (28333, 11666)
H <sub>2</sub> salfen	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	270 (23333)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	331 (18500)
	$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	372 (11666)

## 8.14 Espectroscopía electrónica de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa

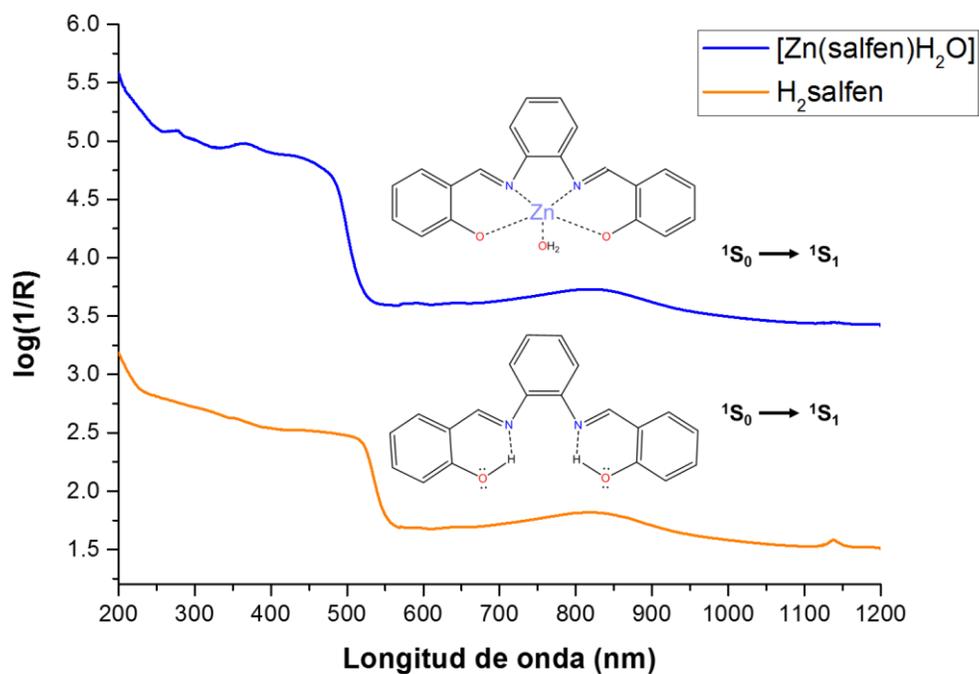
Se obtuvo el espectro electrónico absorción del compuesto  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  por reflectancia difusa sólido a temperatura de 298 K.



**Figura 8.14.1. Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  a una temperatura de 293 K.**

En estado sólido se puede apreciar que el compuesto absorbe tanto en el UV así como en el visible e IR cercano. Las transiciones observadas son del carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  debidas a la aromaticidad de la molécula.

En la siguiente figura se muestra la comparación del espectro del compuesto H<sub>2</sub>salfen y del compuesto de coordinación de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O].

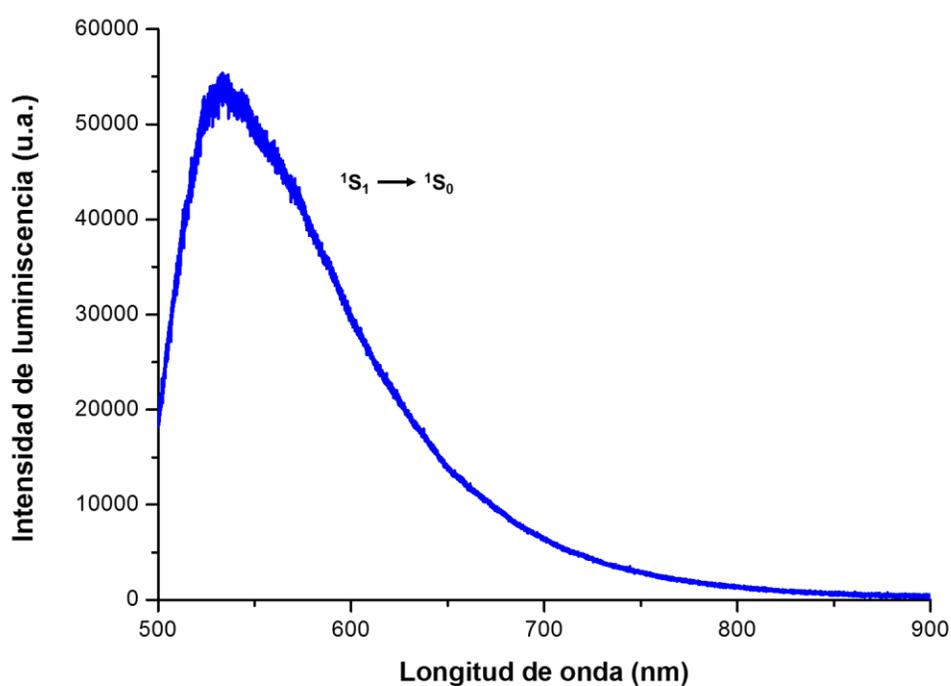


**Figura 8.14.2. Comparación del espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] y de H<sub>2</sub>salfen a temperatura de 293 K.**

## 8.15. Espectroscopía de emisión

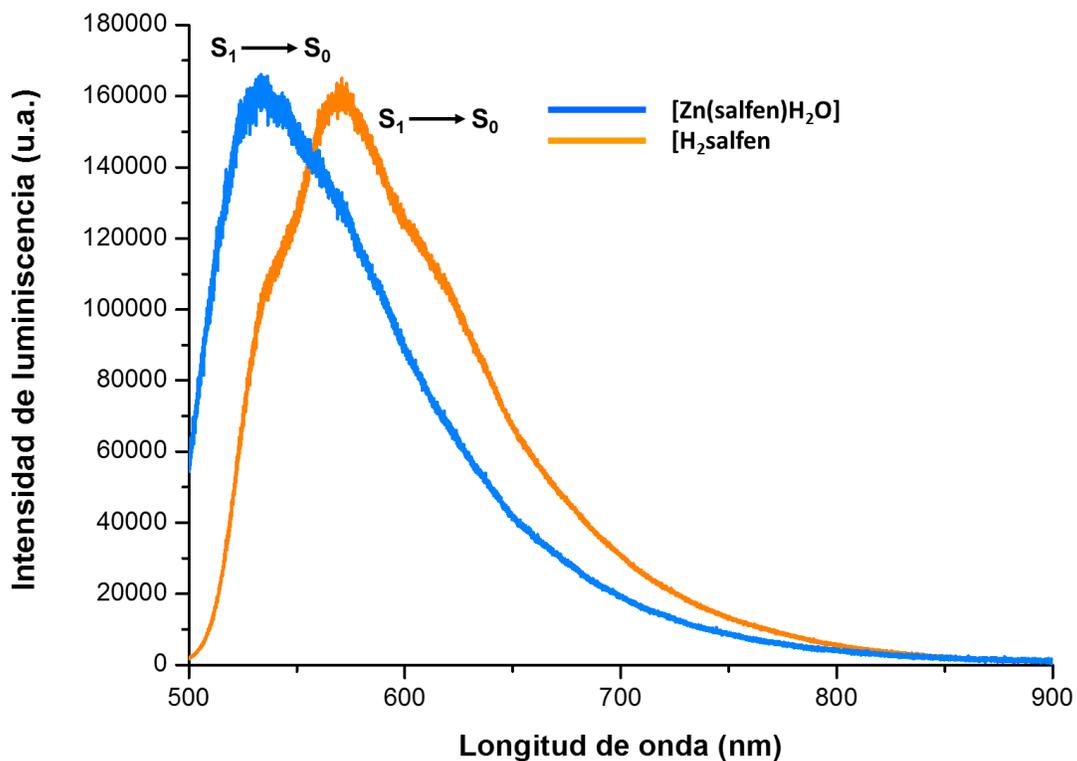
El espectro de emisión de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  se obtuvo en estado sólido a una temperatura de  $293^\circ\text{K}$ , el compuesto se excitó a una  $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$ .

En el espectro se observa la emisión en  $\lambda = 533\text{nm}$ , que corresponde al color verde.



**Figura 8.15.1. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  a  $T=298\text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$ .**

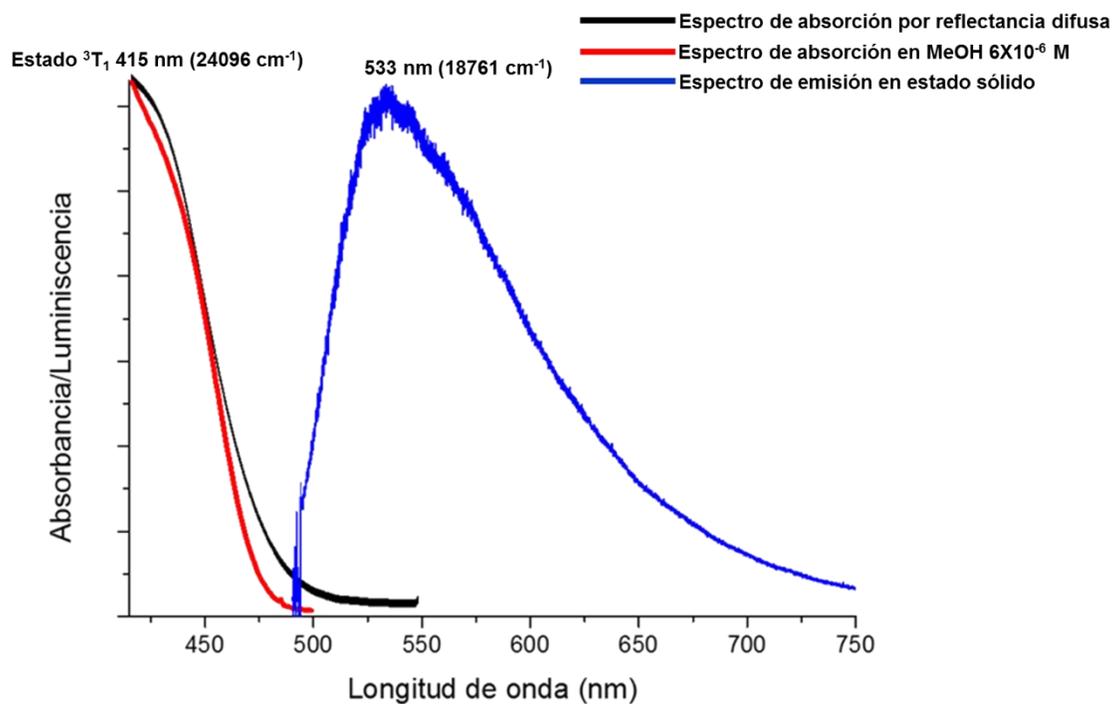
En la siguiente imagen se muestra el espectro de emisión del compuesto  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y de  $\text{H}_2\text{salfen}$  en estado sólido. En los espectros se muestra un claro desplazamiento en los máximos de longitud de onda.



**Figura 8.15.2. Espectro de emisión de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] y de H<sub>2</sub>salfen en estado sólido a una temperatura de 293 K,  $\lambda_{exc}$ = 488nm.**

Como se puede observar en los espectros anteriores el compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] emite en 433 nm y H<sub>2</sub>salfen en 570 nm, mostrando como consecuencia de la coordinación de H<sub>2</sub>salfen al Zn<sup>2+</sup>.

Una forma de conocer el estado triplete <sup>3</sup>T<sub>1</sub> experimental de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] es mediante el uso de la **Regla de la imagen especular**; la cual consiste colocar los espectros de absorción y el de emisión de tal forma que resulten imágenes especulares, como se muestra en la figura 8.15.3

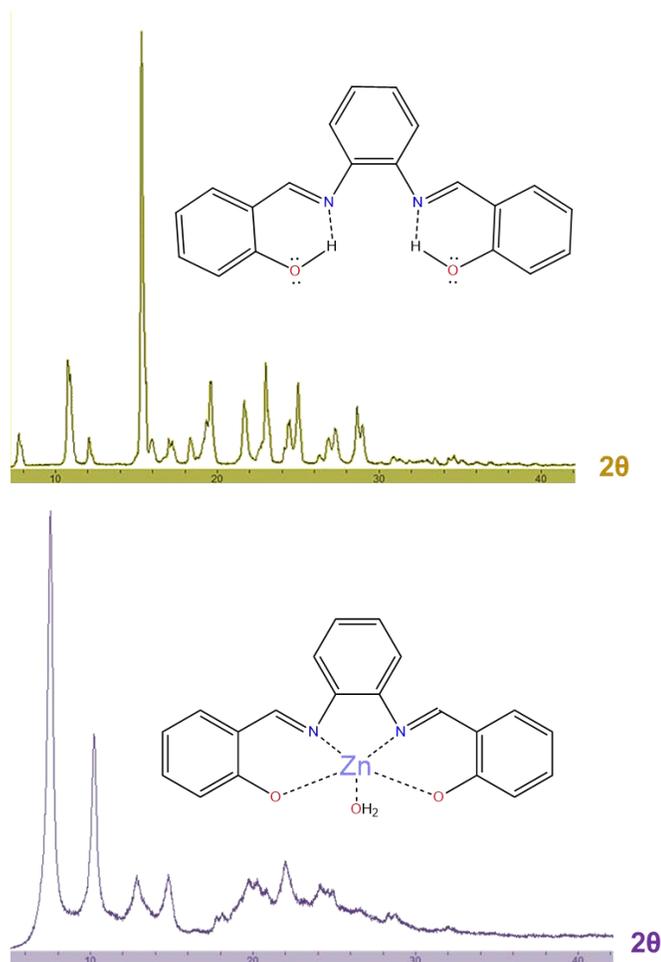


**Figura 8.15.3. “Stokes Shift” de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O].**

El “Stokes Shift” es el cambio entre los máximos de absorción y de emisión de los espectros. Dicho cambio tiene un valor de  $5335 \text{ cm}^{-1}$  el cual indica que la energía de emisión es menor que la energía de absorción.

## 8.16. Difracción de rayos X en polvos

Se obtuvo el difractograma de rayos X en polvos de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  a temperatura de 293 K. En la siguiente imagen se muestran los difractogramas en polvos para  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y  $\text{H}_2\text{salfen}$ .



**Figura 8.16.1. Difractograma de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y de  $\text{H}_2\text{salfen}$  a temperatura de 293 K.**

Se muestran los difractogramas de  $\text{H}_2\text{salfen}$  y de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y como se puede observar son diferentes entre ellos, lo que implica que son especies diferentes.

## 8.17. Caracterización de los compuestos híbridos $Zn^{2+}-Ln^{3+}-Zn^{2+}$

Los compuestos híbridos *3d-4f-3d* sintetizados se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo (medio y lejano), espectroscopía electrónica UV-VIS de absorción en disolución, UV-VIS-NIR por reflectancia difusa en estado sólido, espectroscopía de emisión en estado sólido, susceptibilidad magnética y difracción rayos X en polvos. Los compuestos híbridos obtenidos son polvos de color amarillo claro.

## 8.18. Rendimiento, análisis elemental y susceptibilidad magnética.

Tabla 8.18.1. Rendimiento para cada uno de los compuestos de coordinación híbrido.

Compuesto	Rendimiento
$[Zn_2Nd(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$	32.5 %
$[Zn_2Eu(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$	36.0 %
$[Zn_2Gd(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$	40.2 %
$[Zn_2Tb(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$	42.4 %
$[Zn_2Dy(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$	46.0 %

Como se observa en la tabla anterior los rendimientos de reacción, aumentan con el número atómico de los lantánidos, lo que se puede explicar mediante la contracción lantánida, por tanto para los iones más pesados su radio iónico es

menor, ocupando la cavidad formada por los cuatro oxígenos provenientes de los dos  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ .

En la siguiente tabla se muestra el análisis elemental obtenido para cada uno de los compuestos híbridos de coordinación.

**Tabla 8.18.2. Análisis elemental de los compuestos híbridos de coordinación.**

Compuesto	% C (exp/calc)	% H (exp/calc)	% N (expl/calc)
$[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	44.1/44.0	3.2/3.1	8.4/8.6
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	43.9/43.8	3.1/3.0	8.4/8.5
$[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	43.5/43.5	3.0/3.1	8.5/8.4
$[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	43.9/43.5	3.2/3.0	8.4/8.5
$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	43.7/43.4	3.1/3.0	8.4/8.5

Con base en el análisis elemental de cada uno de los compuestos se dice que se obtuvieron compuestos híbridos trinucleares, cabe mencionar que estos tienen la misma fórmula mínima y como consecuencia el análisis elemental es muy similar entre ellos.

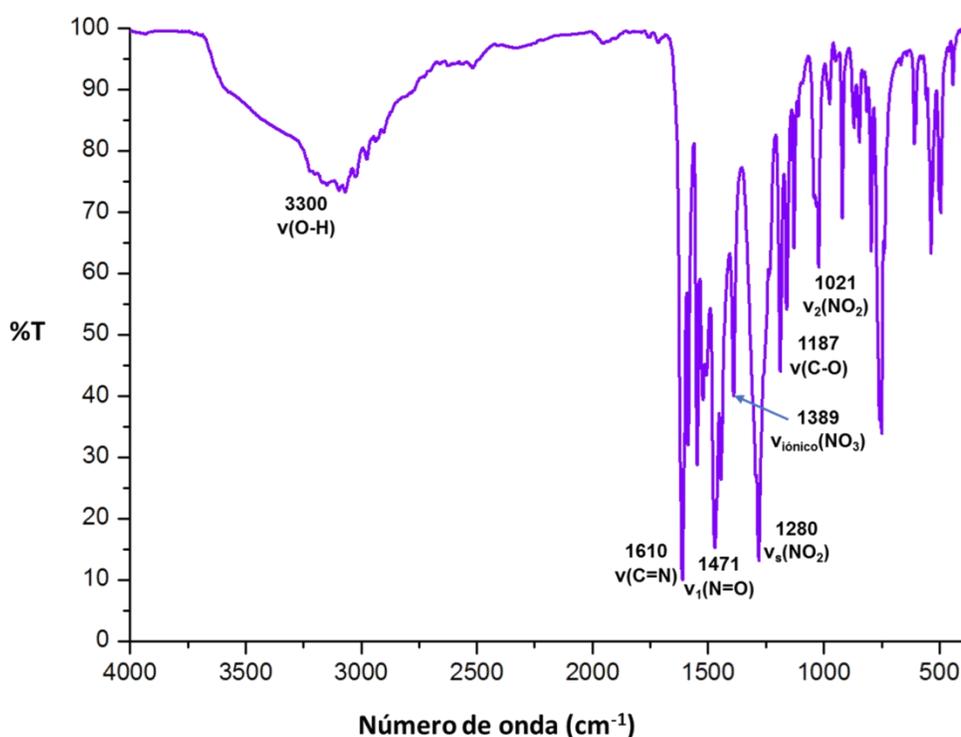
**Tabla 8.18.3 Momento magnético efectivo de los compuestos híbridos de coordinación.**

Compuesto	Momento magnético efectivo experimental (M.B.)	Momento magnético efectivo informado en la literatura (M.B.)
$[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	3.4	3.6
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	3.7	3.5
$[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	8.3	8.0
$[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	9.7	9.5
$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	10.6	10.4

El momento magnético efectivo concuerda con lo informado en la literatura <sup>[1]</sup>.

## 8.19. Espectroscopía de infrarrojo

Todos los compuestos híbridos presentan características muy similares entre ellos, por esta razón sólo se discutirá el espectro IR de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  y se muestran en la tabla 8.19.1 las vibraciones seleccionadas de estos compuestos junto con la comparación con el compuesto de coordinación de  $\text{Zn}^{2+}$ .



**Figura 8.19.1. Espectro de FTIR-ATR de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  a temperatura de 293 K.**

El compuesto híbrido de  $\text{Nd}^{3+}$  presenta las bandas características: 3070, 3053, 3048 ( $\nu(\text{C-H})$ ); 1611 ( $\nu(\text{C=N})$ ); 1585, 1522, 846, 794, 737, 608, 535 (vibraciones del anillo aromático); 1187, 1160, 1128, 1010 ( $\nu(\text{C-O})$ ); 3500-2800 ( $\nu(\text{O-H})$ ) debida a la molécula de agua.

En el espectro infrarrojo del compuesto heterotrinuclear se observa adicionalmente una banda de intensidad media en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la molécula de agua coordinada.

La vibración del grupo imino para el compuesto  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y el híbrido se muestra en  $1610\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que los átomos de nitrógeno del grupo imino están coordinando al  $\text{Zn}^{2+}$ . Además la banda que se encuentran en  $1181\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración del grupo (C-O) del oxígeno fenólico de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ , mientras que para los compuestos híbridos se encuentran en  $1183\text{-}1184\text{ cm}^{-1}$ .

El ion nitrato actúa como ligante bidentado y como contracción, como lo muestran las bandas en el IR asignadas a la vibración ( $\nu_1(\text{N=O})$ ) en  $1470$  y en  $1281\text{ cm}^{-1}$  para la vibración ( $\nu_s(\text{NO}_2)$ ). La diferencia entre estas dos frecuencias ( $\Delta\nu_{1-s}$ ) de  $190\text{ cm}^{-1}$  indica que el ion nitrato está coordinando al ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  de manera bidentada <sup>[26]</sup>. Además se observa una banda intensa en  $1389\text{ cm}^{-1}$  la cual indica que corresponde al nitrato iónico <sup>[26]</sup>.

**Tabla 8.19.1. Bandas características de los compuestos híbridos heterotrinucleares, [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] y de H<sub>2</sub>salfen en cm<sup>-1</sup>.**

Compuesto	v(C-H)	v(C=N)	v(C-O)	v <sub>1</sub> (N=O)	v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	Δv <sub>1-s</sub>	v <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )	v <sub>iónico</sub> (NO <sub>3</sub> )
[Zn <sub>2</sub> Nd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	3070	1611	1184	1471	1281	190	1022	1389
[Zn <sub>2</sub> Eu(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	3068	1611	1183	1471	1280	191	1022	1389
[Zn <sub>2</sub> Gd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	3066	1611	1184	1471	1281	190	1022	1389
[Zn <sub>2</sub> Tb(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	3066	1611	1183	1471	1280	191	1023	1389
[Zn <sub>2</sub> Dy(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	3066	1611	1183	1471	1280	191	1024	1389
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	2974	1611	1181	_____	_____	_____	_____	_____
H <sub>2</sub> salfen	2987	1610	1189	_____	_____	_____	_____	_____

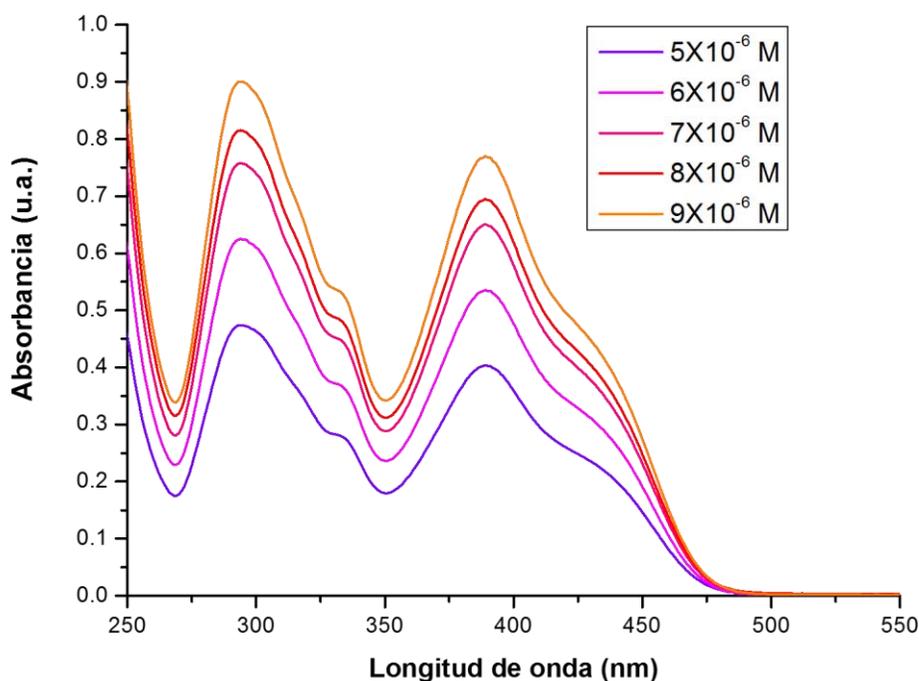
Se obtuvieron los espectros de IR lejano para todos los compuestos híbridos, esta técnica permitió observar las bandas vibracionales v(Ln-O). En la siguiente tabla se presentan las vibraciones del enlace (v(Nd-O)) del oxígeno fenólico<sup>[34]</sup> 500 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 8.19.2. Bandas vibracionales en el IR lejano de los compuestos híbridos en cm<sup>-1</sup>.**

Compuesto	v(Ln-O)
[Zn <sub>2</sub> Nd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	497
[Zn <sub>2</sub> Eu(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	498
[Zn <sub>2</sub> Gd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	498
[Zn <sub>2</sub> Tb(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	498
[Zn <sub>2</sub> Dy(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	498

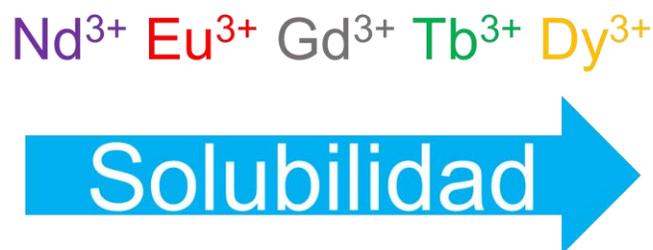
## 8.20. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis en disolución

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción UV-VIS para todos los compuestos híbridos en disolución empleando como disolvente metanol, los espectros se encuentran en un intervalo de concentraciones de  $5 \times 10^{-6}$  a  $9 \times 10^{-6}$  M. El espectro mostrado en la siguiente figura corresponde al del compuesto híbrido de  $\text{Nd}^{3+}$  debido a que los espectros de los demás compuestos son iguales.



**Figura 8.20.1. Espectro electrónico de absorción UV-VIS del compuesto  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  a temperatura de 293 K en MeOH.**

Una propiedad que se observó al preparar las disoluciones para obtener los espectros de absorción UV-Vis de todos los compuestos híbridos de coordinación, conforme se avanzó en la serie de los lantánidos empleados se observó una mayor solubilidad, el compuesto híbrido de coordinación menos soluble fue el de  $\text{Nd}^{3+}$  mientras que el compuesto más soluble fue el de  $\text{Dy}^{3+}$ .

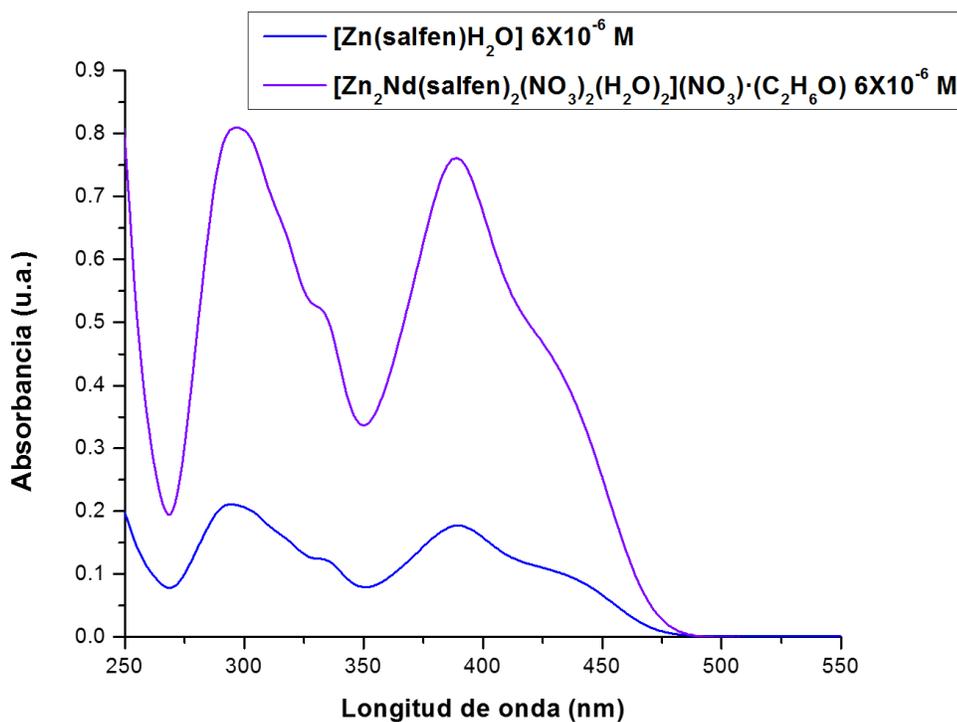


**Figura 8.20.2. Solubilidad de los compuestos híbridos de coordinación.**

**Tabla 8.20.1. Coeficientes de absorptividad molar para cada máximo y hombro (h) observado en el espectro electrónico de absorción UV-VIS de cada compuesto híbrido ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ).**

Transición	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ( $\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\pi \rightarrow \pi^*$	295 (156666)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (h)	333 (91666)
$n \rightarrow \pi^*$	390, 431 (125000, 66666)
$\pi \rightarrow \pi^*$	294 (150000)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (h)	334 (86666)
$n \rightarrow \pi^*$	390, 430 (128333, 75000)
$\pi \rightarrow \pi^*$	295 (160000)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (h)	337 (95000)
$n \rightarrow \pi^*$	390, 430 (133333, 80000)
$\pi \rightarrow \pi^*$	294 (151666)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (h)	333 (90000)
$n \rightarrow \pi^*$	389, 430 (133333, 76666)
$\pi \rightarrow \pi^*$	296 (153333)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (h)	333 (85000)
$n \rightarrow \pi^*$	389, 432 (126666, 73333)

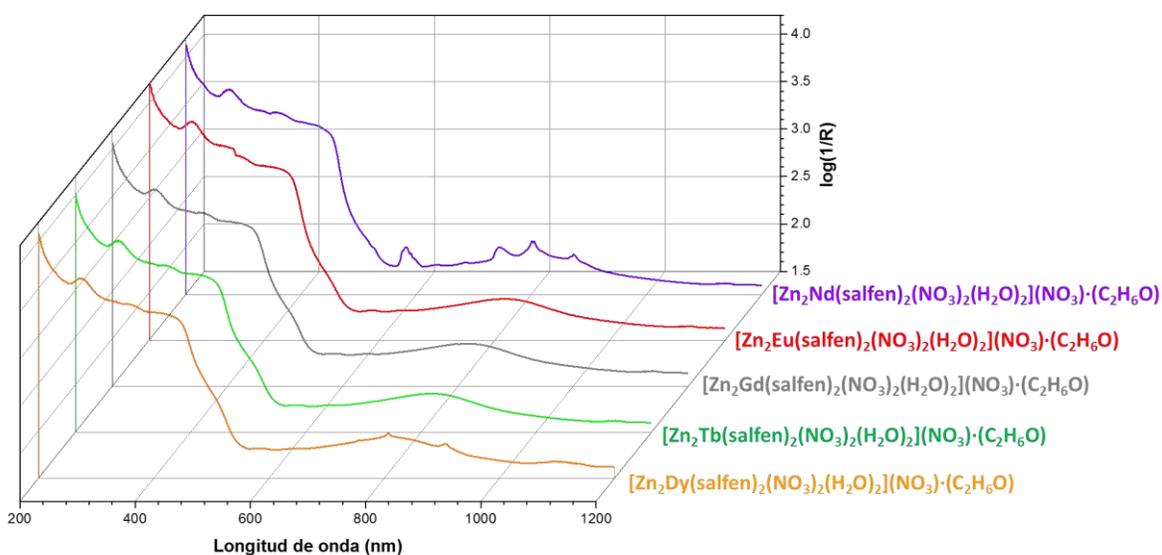
Los espectros en disolución de los compuestos híbridos son muy semejantes al de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ , respecto a la posición de los máximos de absorción (ver figura 8.20.3).



**Figura 8.20.3. Espectro electrónico de absorción UV-VIS para el compuesto  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  ( $6 \times 10^{-6}$  M) y  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  ( $6 \times 10^{-6}$  M) en disolución a temperatura de 293 K.**

## 8.21. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

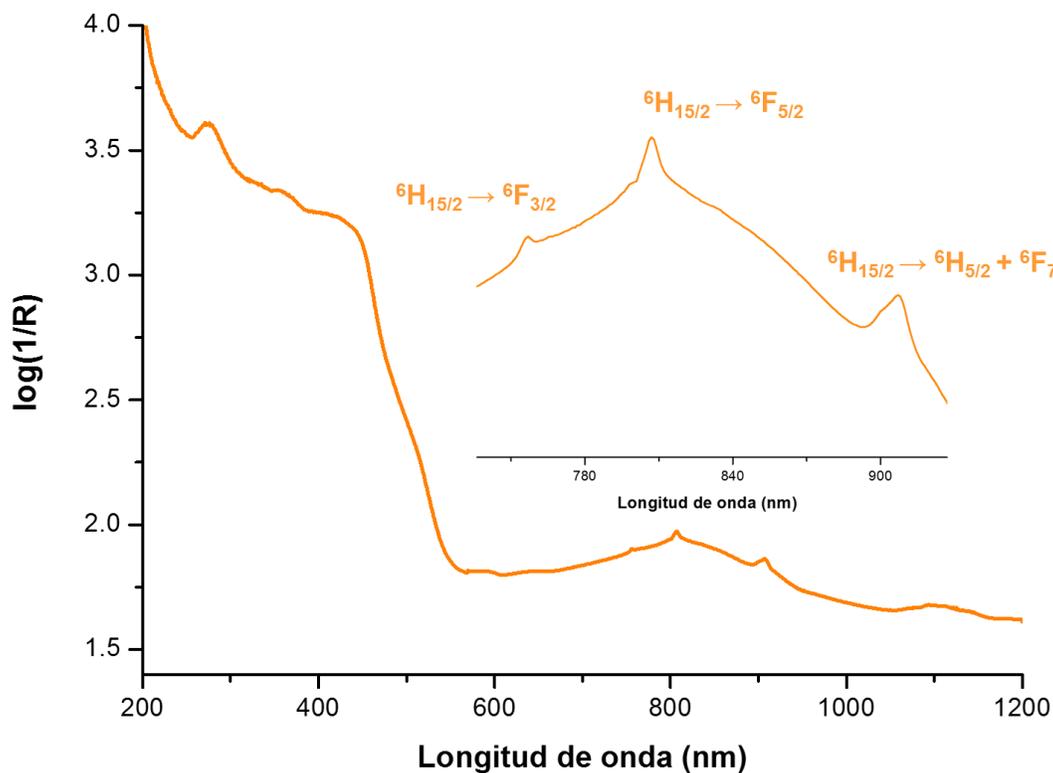
Los espectros de absorción UV-Vis-NIR para los compuestos de coordinación híbridos se obtuvieron en estado sólido a una temperatura de 293 K (ver figura 8.21.1).



**Figura 8.21.1. Espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para cada compuesto híbrido a temperatura de 293 K.**

Los espectros de los compuestos híbridos en estado sólido muestran diferencias en comparación con los obtenidos en disolución. Adicionalmente, se observan las transiciones entre orbitales **4f** (transiciones intraconfiguracionales) [28, 30,31] en los espectros de los compuestos híbridos de Nd<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>.

Primero se discutirá el espectro del compuesto de  $\text{Dy}^{3+}$  y posteriormente el compuesto el de  $\text{Nd}^{3+}$ .



**Figura 8.21.2. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de  $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  a temperatura de 273 K.**

El espectro de absorción del compuesto híbrido de  $\text{Dy}^{3+}$  muestra transiciones intraconfiguracionales  $4f$ , que se asignan mediante los estados excitados o términos espectroscópicos. Para este compuesto se observan transiciones del estado basal a los primeros estados excitados no emisivos del ion  $\text{Dy}^{3+}$  [30].

**Tabla 8.21.1. Transiciones de términos espectroscópicos del estado basal hacia los estados excitados del compuesto híbrido de Dy<sup>3+</sup>.**

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$	756	13216
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	807	12390
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2} + {}^6\text{F}_{7/2}$	907	11014

Pasando al análisis del espectro de absorción de compuesto de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ , en el espectro se observan las bandas correspondientes a las transiciones intraconfiguracionales **4f**, las cuales se asignan a la transición del estado basal  ${}^4\text{I}_{9/2}$  a los estado excitados. En la figura 8.21.3 se muestra el espectro del compuesto híbrido de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ .

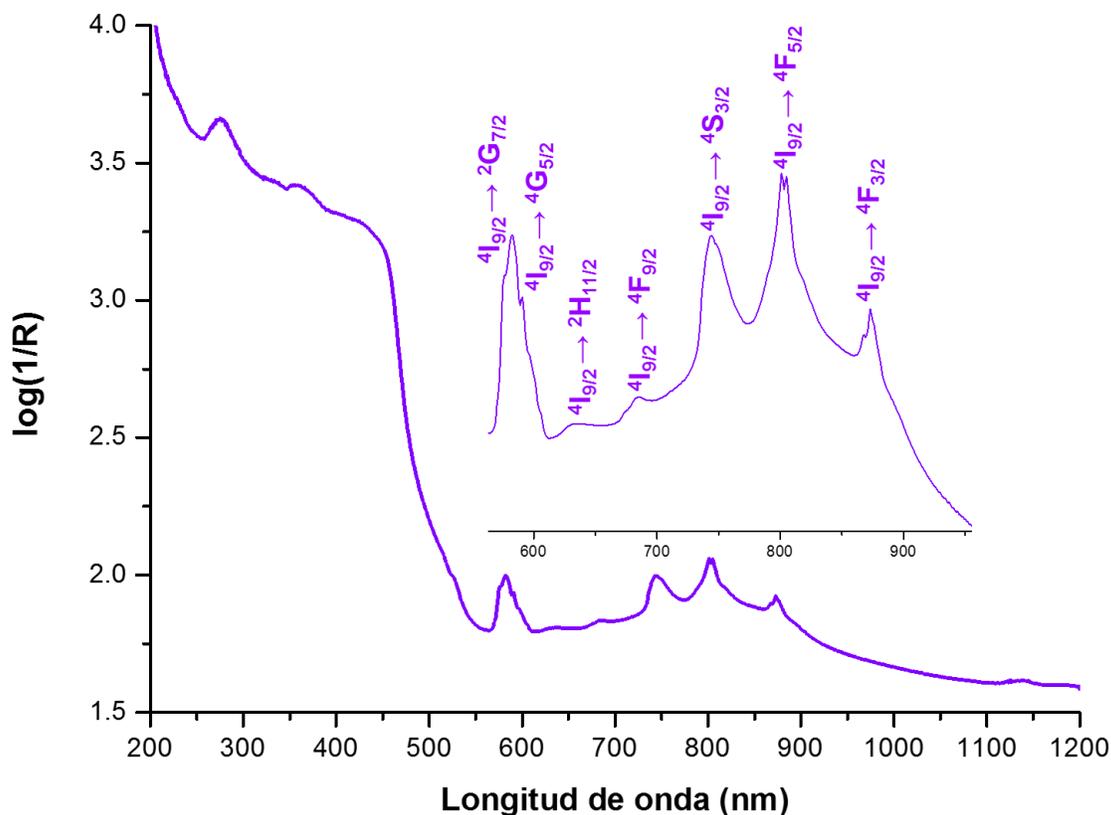


Figura 8.21.3. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  a temperatura de 298 K.

Tabla 8.21.2 Transiciones de términos espectroscópicos del estado basal hacia los estados excitados del compuesto híbrido de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Energía ( $\text{cm}^{-1}$ )
$4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$	577	17326
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$	591	16909
$4I_{9/2} \rightarrow 2H_{11/2}$	631	15842
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	684	14618
$4I_{9/2} \rightarrow 4S_{3/2}$	744	13439
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$	805	12417
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$	873	11446

Estas transiciones intraconfiguracionales son asociadas a los momentos dipolares eléctrico y magnético. Las transiciones por dipolo eléctrico son las siguientes:

- $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$  (transición hipersensitiva)
- $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$  (transición hipersensitiva)
- $4I_{9/2} \rightarrow 4S_{3/2}$
- $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$

Las transiciones por a dipolo magnético son las siguientes:

- $4I_{9/2} \rightarrow 2H_{11/2}$
- $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$
- $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$

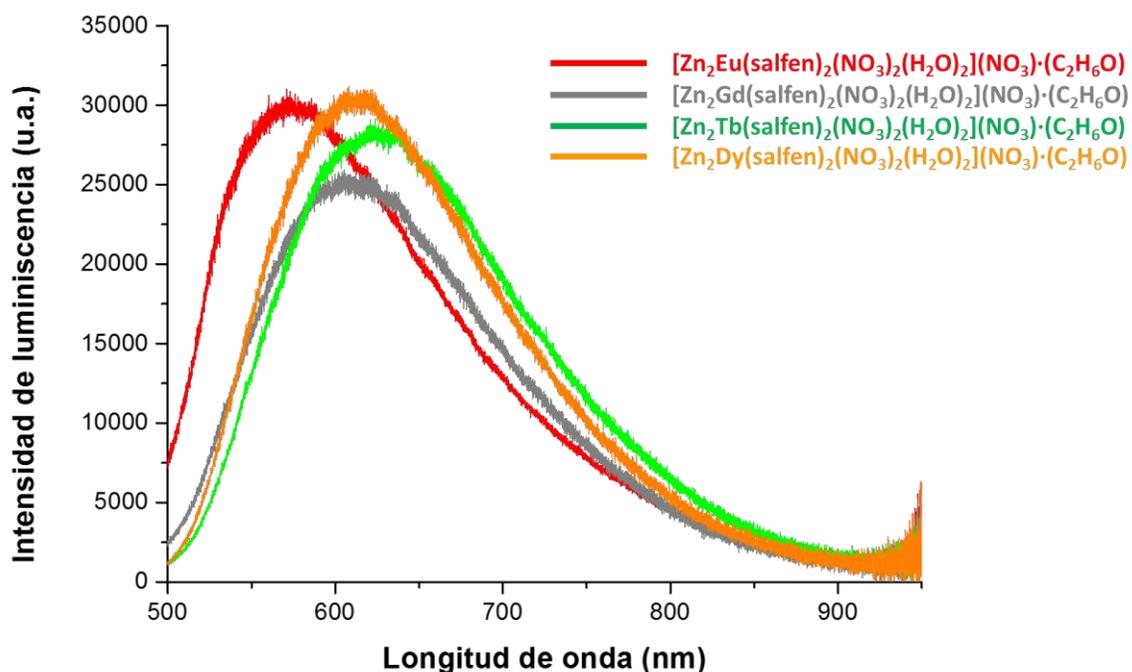
Las transiciones de dipolo eléctrico están influenciadas por la interacción del ion  $Nd^{3+}$  con el campo ligante de  $[Zn(\text{salfen})H_2O]$  que está coordinando al ion lantánido. Por lo tanto las reglas de selección se relajan un poco permitiendo que ocurran las transiciones intraconfiguracionales **4f**. Estas transiciones son las de dipolo eléctrico o de dipolo inducidas o forzadas. Algunas transiciones de dipolo eléctrico son sensibles a pequeños cambios en el ambiente químico que rodea al ion lantánido. Estas transiciones son llamadas hipersensitivas.

Las transiciones por dipolo magnético son causadas por la interacción con el campo magnético de la radiación electromagnética; se ha indicado en la literatura que estas transiciones son débiles o de baja intensidad [36]. Al observar el espectro anterior las transiciones que corresponden a los estados excitados de  $4I_{9/2} \rightarrow 2H_{11/2}$  y  $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$  son débiles excepto para la transición de  $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ , algunas transiciones debidas al dipolo magnético pueden ser de igual intensidad que las transiciones por dipolo eléctrico [32, 33, 35,36].

Como se puede ver en el espectro, la señal correspondiente a  $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$  la señal se encuentra desdoblada; lo que indica que el término espectroscópico asociado a ese estado excitado se desdobla en microestados o en subniveles de Stark, los cuales son  $M_{\pm 1/2}$  y  $M_{\pm 3/2}$ . Dicho desdoblamiento se debe a que el campo magnético de la radiación electromagnética incidente interactúa con mayor intensidad <sup>[36]</sup>.

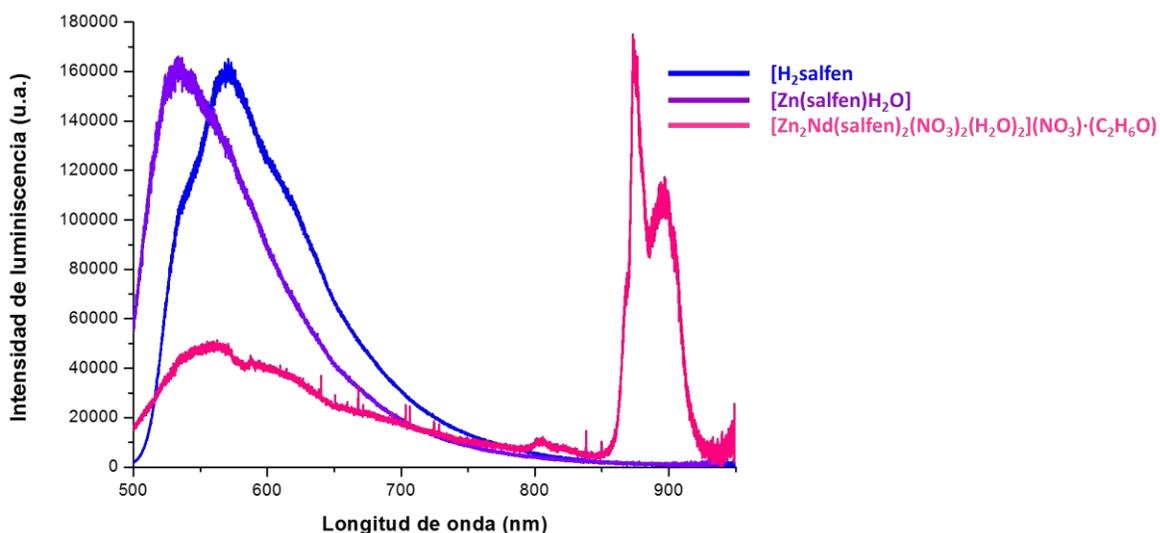
## 8.22. Espectroscopía de emisión en estado sólido

Los espectros de emisión se midieron a 293 K excitando a una  $\lambda_{exc} = 488$  nm (ver figura 8.22.1).



**Figura 8.22.1. Espectros de emisión de los compuestos híbridos en estado sólido a temperatura de 293 K.**

Para los compuestos híbridos, excepto para el de  $\text{Nd}^{3+}$ , se observa la emisión característica de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  con menor intensidad, lo que significa que la transferencia de energía hacia los iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  no es óptima. En la siguiente imagen se muestran los espectros de  $\text{H}_2\text{salfen}$ ,  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  y de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ .



**Figura 8.22.2. Espectro de emisión a temperatura de 293 K para los compuestos  $H_2salfen$ ,  $[Zn(salfen)H_2O]$  y de  $[Zn_2Nd(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$ .**

En la figura 8.22.2 se comparan los espectros de  $H_2salfen$ ,  $[Zn(salfen)H_2O]$  y de  $[Zn_2Nd(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$ , se puede observar para compuesto híbrido de  $Nd^{3+}$ , la emisión característica de  $[Zn(salfen)H_2O]$  disminuye considerablemente y se observa la emisión característica del ion  $Nd^{3+}$ , esto sugiere que se está llevando a cabo la transferencia de energía de manera óptima. A continuación se muestra el espectro de emisión corregido del compuesto híbrido de  $Nd^{3+}$ .

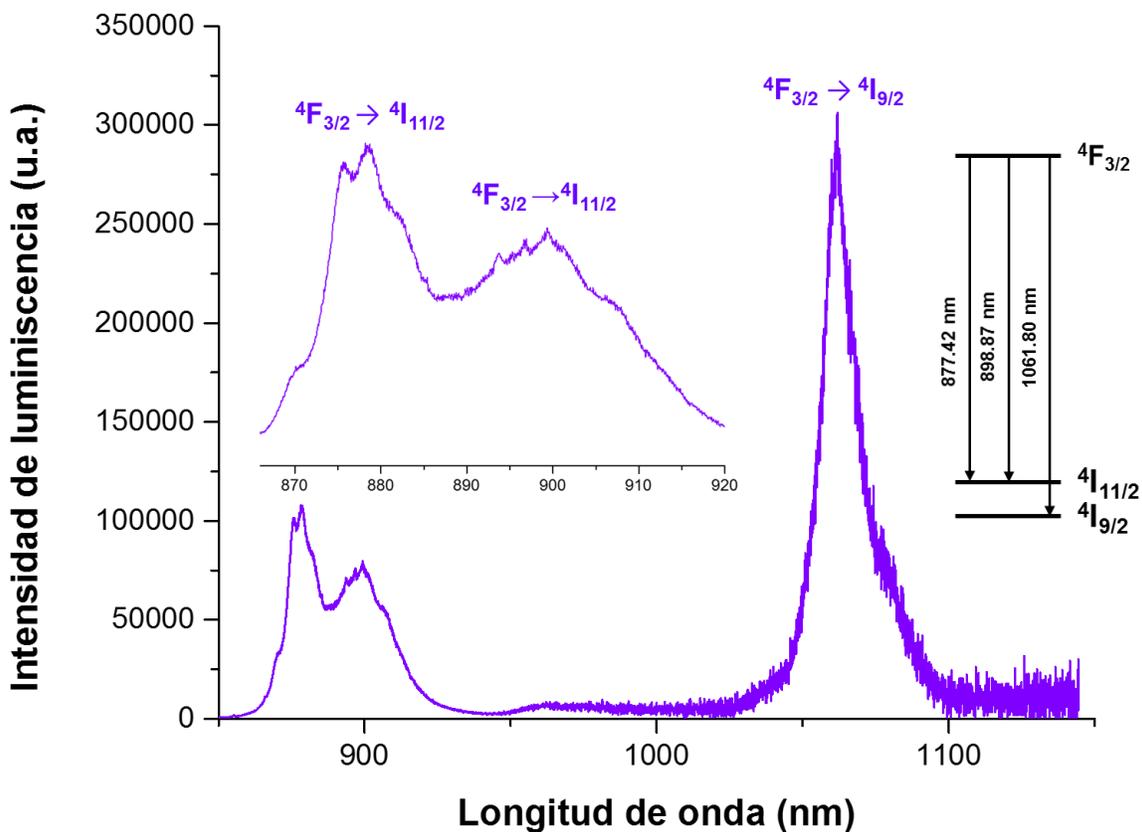


Figura 8.22.3. Espectro de emisión corregido del compuesto híbrido de Nd<sup>3+</sup> a temperatura de 293 K.

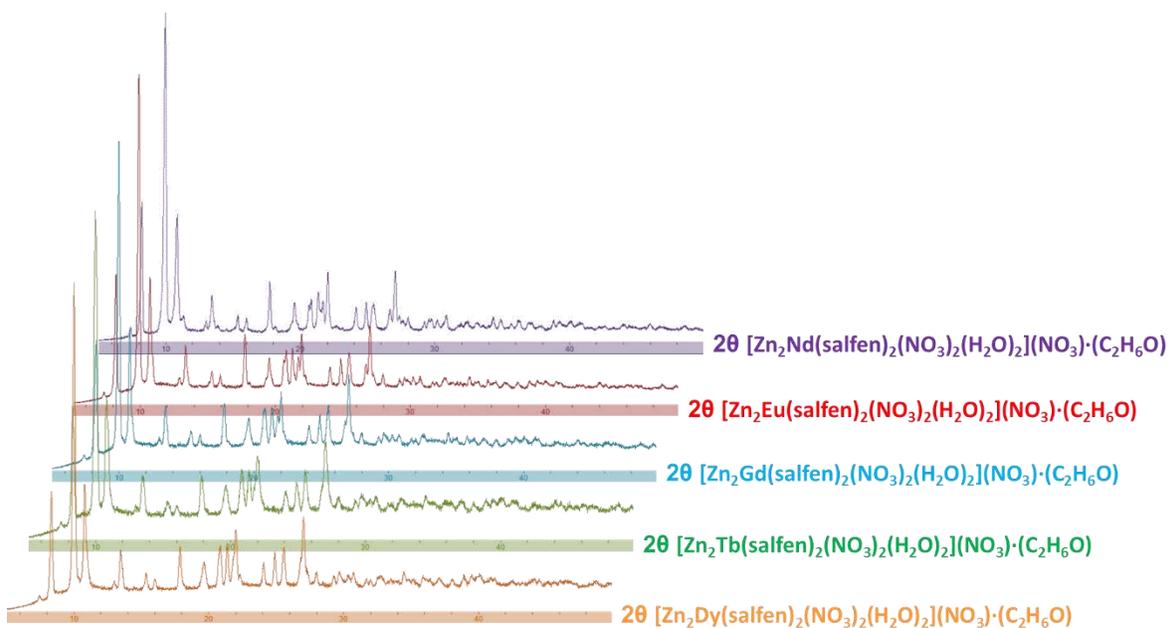
En éste se observa que la emisión al estado basal  $4I_{9/2}$  se encuentra desdoblado dando lugar a otro término espectroscópico el  $4I_{11/2}$ , se logra observar este desdoblamiento de la señal debido a que el equipo es muy sensible y puede detectar las pequeñas diferencias de energía.

**En la tabla 8.21.3 se muestra los tiempos de vida en milisegundos (ms) de los iones lantánidos (III) en medio acuoso [56].**

Ln (III)	Estado excitado	Tiempo de vida (ms)	Estado basal	Longitud de onda de emisión (nm)	Color de emisión
Nd	$^4F_{3/2}$	0.42	$^4I_{9/2}$	1060	NIR
Eu	$^5D_0$	9.67	$^7F_0$	620	Rojo
Gd	$^6P_{7/2}$	10.9	$^8S_{7/2}$	312	UV
Tb	$^5D_4$	9.02	$^7F_6$	550	Verde
Dy	$^4F_{9/2}$	1.82	$^6H_{15/2}$	570	Amarillo

Se determinó el tiempo de vida de decaimiento de la luminiscencia para H2salfen que es de 1.24 ns y de  $[Zn_2Nd(salfen)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3) \cdot (C_2H_6O)$  que es de 0.20 ns. Para realizar este experimento se utilizó una  $\lambda_{exc} = 430$  nm con repeticiones cada 13 ns y con una longitud de onda de detección de 600 nm.

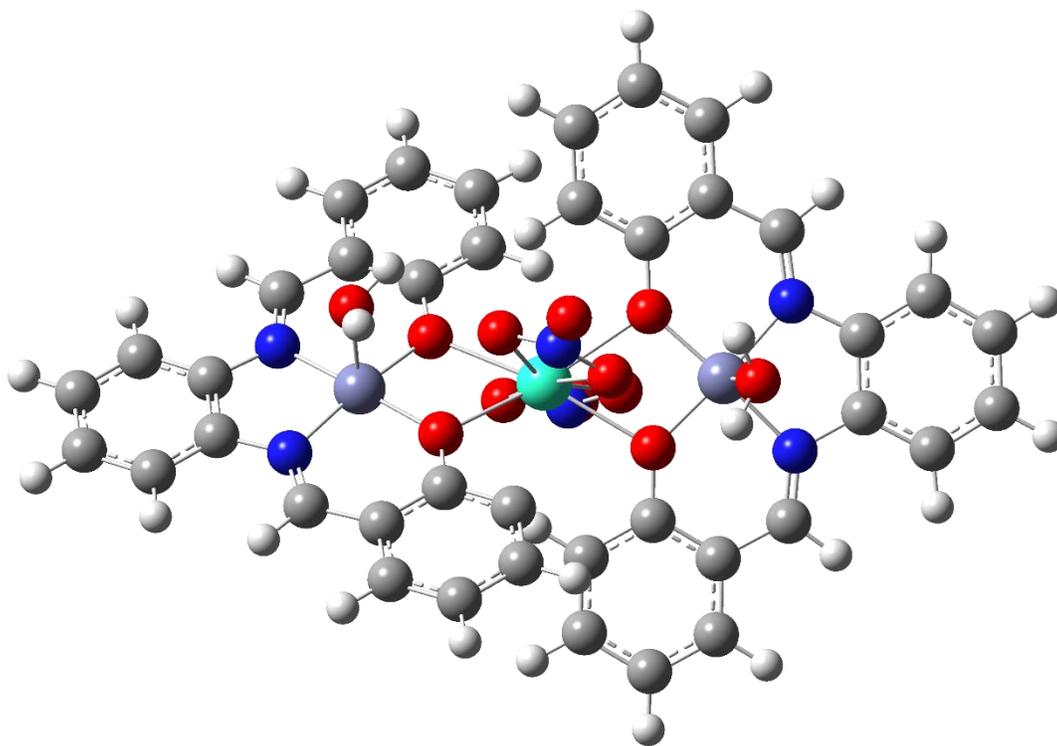
## 8.23. Difracción de rayos X en polvos



**Figura 8.23.1** Difractogramas de los compuestos híbridos en estado sólido a temperatura de 293 K.

Los difractogramas de los compuestos híbridos indican que éstos son isoestructurales.

Con base en los resultados espectroscópicos obtenidos se propone una estructura tridimensional (ver figura 8.23.2).



**Figura 8.23.2. Estructura propuesta para el compuesto híbrido de  $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ , modelada con mecánica molecular empleando el campo de fuerza UFF (campo de fuerza universal).**

## 8.24. Cálculos de estructura electrónica

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron para H<sub>2</sub>salfen y [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] utilizando el código Guassian09 a nivel de DFT (teoría de los funcionales de la densidad) y TD-DFT (teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo). Los cálculos realizados se hicieron en disolución, empleando como disolvente metanol para ello se usó modelo continuo polarizable (PCM).

Los cálculos realizados se realizaron en dos etapas:

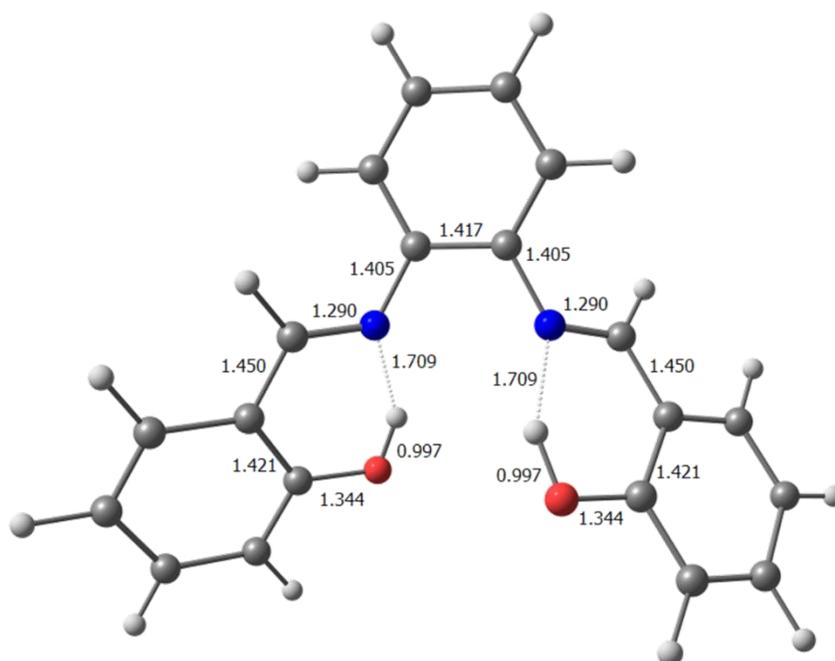
- La primera etapa de los cálculos se hizo a nivel de DFT para conocer la geometría de equilibrio o la estructura de mínima energía junto con un análisis de frecuencias.
- En la segunda etapa se realizó el cálculo a nivel de TD-DFT para simular el espectro electrónico de absorción en metanol y por tanto conocer los estados excitados <sup>1</sup>S<sub>1</sub> (primer singulete excitado) y <sup>3</sup>T<sub>1</sub> (primer triplete excitado).

En los cálculos realizados para el compuesto H<sub>2</sub>salfen se ocuparon dos funcionales híbridos de intercambio y de correlación; B3LYP y PBE0 (PBE1PBE), junto con los conjuntos base 6-311G\*\* (6-311G(d,p)), TZVP y TZV. La finalidad de ocupar funcionales híbridos y conjuntos bases diferentes fue para conocer con cuál de ellos se obtenían mejores resultados para compararlos con los experimentales.

El cálculo de los estados excitados se realizó para computar 50 estados excitados singulete y 80 estados excitados triplete.

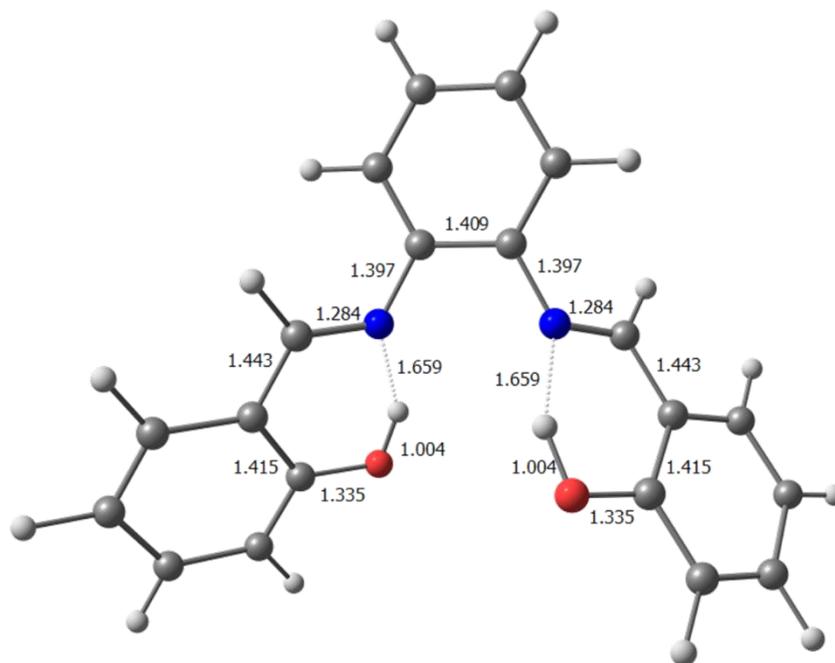
## 8.25. Cálculo de estructura electrónica de H<sub>2</sub>salfen

El primer cálculo realizado para la optimización de la geometría o búsqueda de la geometría de equilibrio que corresponde a la estructura de mínima energía; para ello se utilizó el funcional híbrido B3LYP con el conjunto base 6-311G<sup>\*\*</sup>. La energía obtenida fue de -28081.9303 eV (-1031.99142045 hartree).



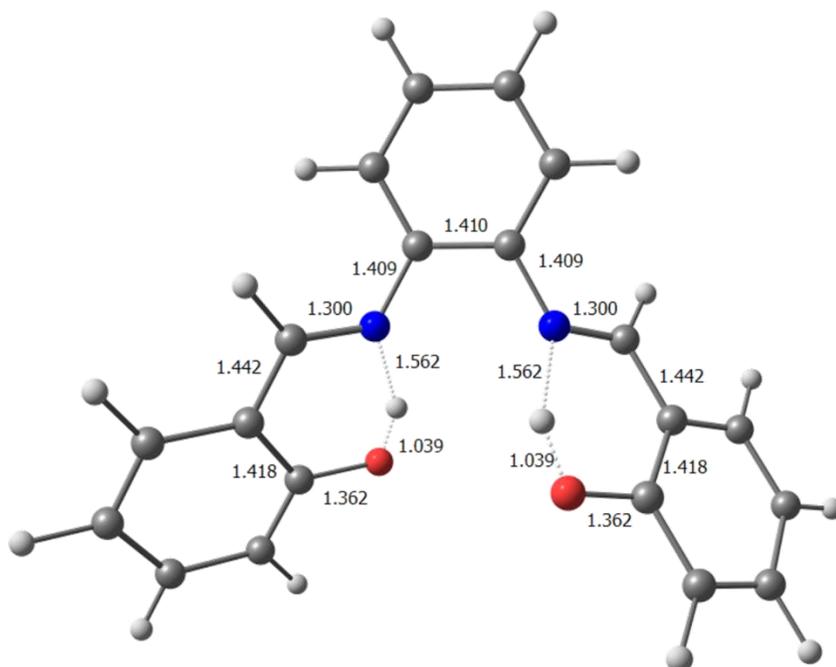
**Figura 8.25.1. Estructura obtenida por B3LYP y 6-311G<sup>\*\*</sup>, las distancias se encuentran en Å.**

Para el segundo cálculo obtenido se utilizó el funcional híbrido PBE0 con el conjunto base TZVP, la energía obtenida para esta estructura fue de -28051.3227 eV (-1030.86661245 hartree) (ver figura 8.25.2).



**Figura 8.25.2. Estructura obtenida por PBE0 y TZVP, las distancias se encuentran en Å.**

El último cálculo realizado se obtuvo utilizando el funcional híbrido PBE0 mencionado anteriormente con el conjunto base TZV, la estructura obtenida se muestra en la figura 8.25.3 y su energía correspondiente es de  $-28042.7760$  eV ( $-1030.55252909$  hartree).



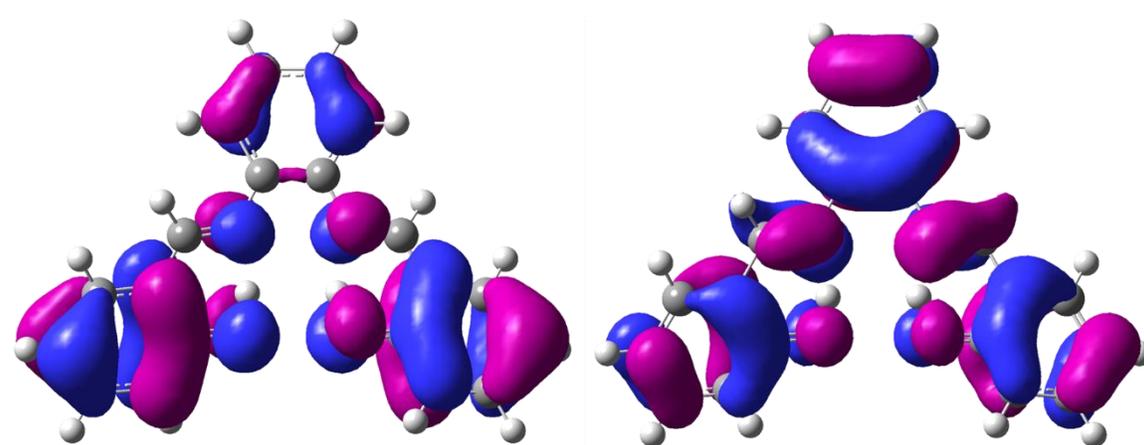
**Figura 8.25.3. Estructura de mínima energía obtenida por PBE0 y TZV las distancias se encuentran en Å.**

Existen diferencias entre las distancias obtenidas a partir de los diversos funcionales y bases. En las primeras dos estructuras obtenidas se encuentran los enlaces de hidrógeno intramoleculares como se esperaba, mientras que para la tercer estructura calculada la distancia entre los oxígenos y sus protones correspondientes es ligeramente más larga que las anteriores; esa distancia encontrada ya no es de un enlace covalente sino de una interacción del tipo enlace de hidrógeno.

A partir de los resultados obtenidos se pudo conocer la forma y la energía de los orbitales moleculares que pueden estar involucrados en la reactividad del ligante.

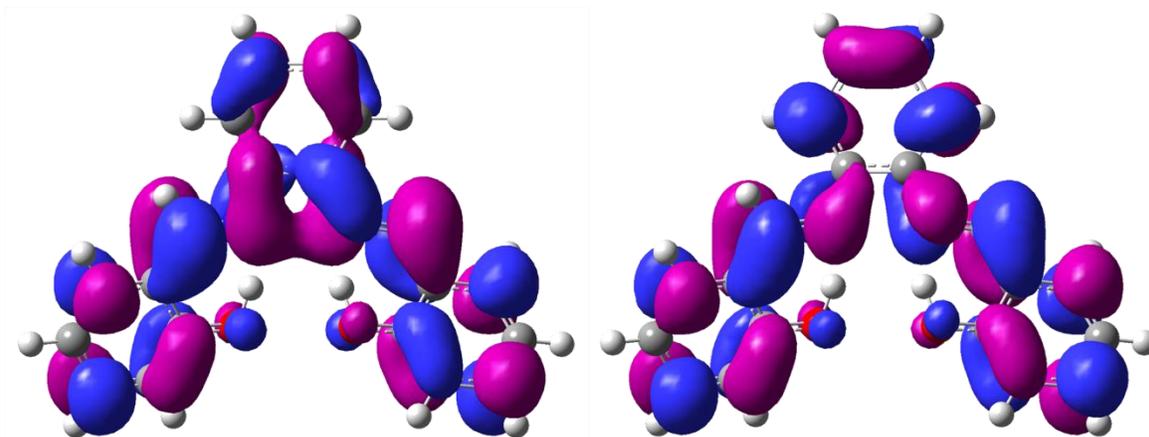
**Tabla 8.25.1 Energía de los orbitales HOMO y LUMO relevantes obtenida por los diferentes funcionales y conjuntos base empleadas.**

Orbitales	Funcional híbrido/conjunto base. Energía (cm <sup>-1</sup> )		
	B3LYP/6-311**	PBE0/TZVP	PBE0/TZV
(82) HOMO-1	-51534.79	-53990.75	-54230.30
(83) HOMO	-48832.83	-51221.04	-51653.35
$\Delta E$ (LUMO-HOMO)	30495.82	33555.08	33171.39
(84) LUMO	-18337.01	-17665.15	-18481.38
(85) LUMO+1	14719.61	-13907.41	-14581.69



**Figura 8.25.4 Izquierda HOMO-1 (82) y a la derecha HOMO (83).**

En los orbitales moleculares mostrados se aprecia el carácter HOMO sobre los oxígenos fenólicos, como es de esperarse éstos oxígenos tienen un carácter donador de densidad electrónica.



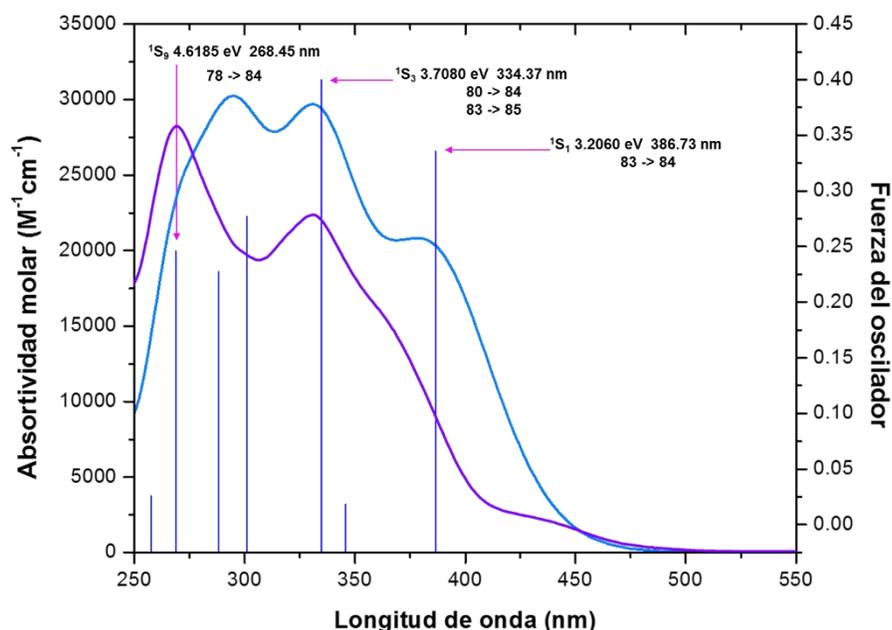
**Figura 8.25.5. Izquierda LUMO (84) y a la derecha LUMO+1 (85).**

En los orbitales moleculares graficados se observa que los orbitales LUMO de menor energía se encuentran en los nitrógenos; lo que indica que dichos átomos tienen un mayor carácter aceptor de densidad electrónica, ya que el par libre de electrones presente en ambos nitrógenos están ligeramente comprometidos con la resonancia de toda la molécula. Los orbitales graficados corresponden a los del cálculo con el funcional PBE0 y el conjunto base TZV.

En esta primera parte se puede decir que el mejor cálculo de geometría de equilibrio y de menor energía fue la encontrada por el cálculo por el funcional B3LYP y con el conjunto base 6-311G\*\*.

## 8.26. Cálculo de estados excitados

El cálculo de los estados excitados permitió simular el espectro electrónico de absorción UV-Vis de en disolución. El cálculo de los estados excitados como ya se mencionó anteriormente se realizó a nivel de TD-DFT.



**Figura 8.26.1. Espectro electrónico de absorción UV-Vis en MeOH, experimental ( $6 \times 10^{-5}$  M) y teórico (TD-DFT, PCM, B3LYP/6-311\*\*, FWHM:  $1935.73 \text{ cm}^{-1}$ ).**

En la figura 8.26.1 se muestra el espectro electrónico de absorción UV-Vis obtenido por el primer cálculo.

A continuación se muestra en la siguiente figura el espectro electrónico de absorción obtenido por el segundo cálculo y en la figura 8.26.2 se muestra el espectro obtenido por el último cálculo.

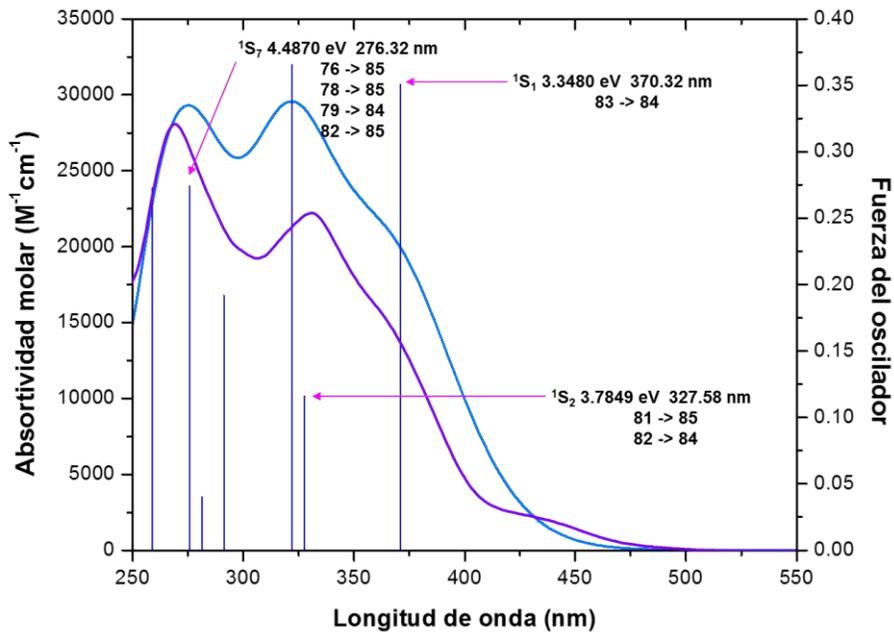


Figura 8.26.2. Espectro electrónico de absorción UV-Vis en MeOH, experimental ( $6 \times 10^{-5}$  M) y teórico (TD-DFT, PCM, PBE0/TZVP, FWHM:  $2218.02 \text{ cm}^{-1}$ ).

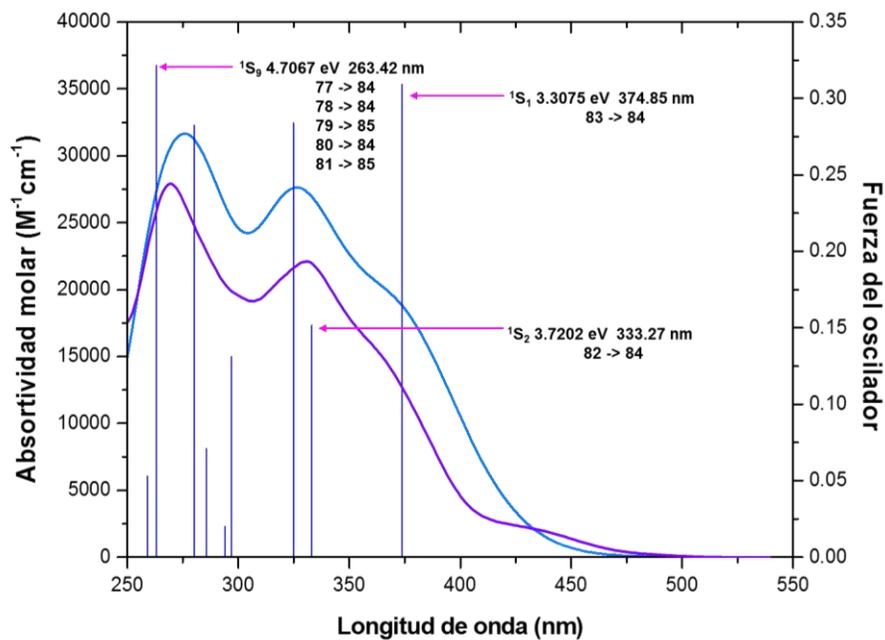


Figura 8.26.3. Espectro electrónico de absorción UV-Vis en MeOH, experimental ( $6 \times 10^{-5}$  M) y teórico (TD-DFT, PCM, PBE0/TZV, FWHM:  $2218.02 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los máximos y los hombros que se presentan en los espectros electrónicos de absorción UV-Vis experimental como en los calculados corresponden a diversas transiciones electrónicas. La primer transición es de  $\pi \rightarrow \pi^*$  debida a los anillos aromáticos, la segunda transición es de  $\pi \rightarrow \pi^*$  por el grupo imina, el primer hombro es de  $n \rightarrow \pi^*$  también a causa de la imina y por último el segundo hombro se asigna al primer estado triplete excitado. Este segundo hombro se observa sólo en el espectro experimental alrededor de 452 nm. Mientras que en los espectros simulados no se presenta éste segundo hombro debido a que los cálculos son del tipo excitación vertical (sigue el Principio de Franck-Condon) por lo que el cálculo no puede simular gráficamente dicho hombro pero si puede predecir aproximadamente la longitud de onda a la que aparece experimentalmente.

En la siguiente tabla se muestran las energías de las transiciones obtenidas por los cálculos teóricos, junto con las experimentales.

**Tabla 8.26.1. Longitud de onda correspondiente a los máximos de absorción del espectro electrónico UV-Vis de H<sub>2</sub>salfen experimental y teóricos.**

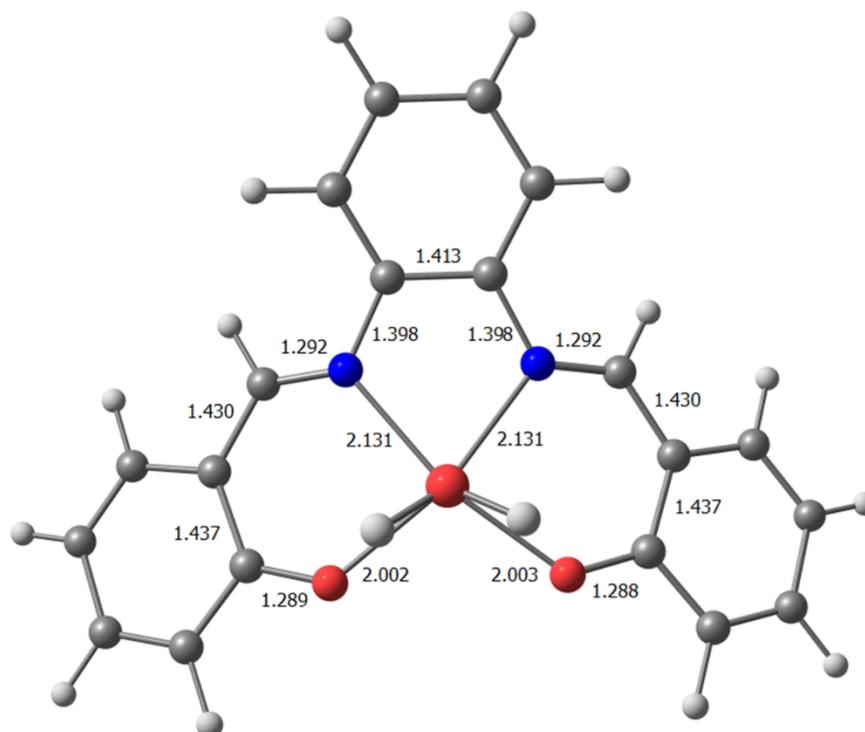
Banda de absorción	Experimental $\lambda$ (nm)	6-311G**/B3LYP $\lambda$ (nm)	TZVP/PBE0 $\lambda$ (nm)	TZV/PBE0 $\lambda$ (nm)
Primer máximo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	270	268.45	276.32	363.42
Segundo máximo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	331	334.37	327.58	333.27
Primer hombro ( $n \rightarrow \pi^*$ )	372	386.73	370.32	374.85
Segundo hombro $^3T_1$	452	451.61	448.05	454.72

## 8.27. Cálculo de estructura electrónica de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O]

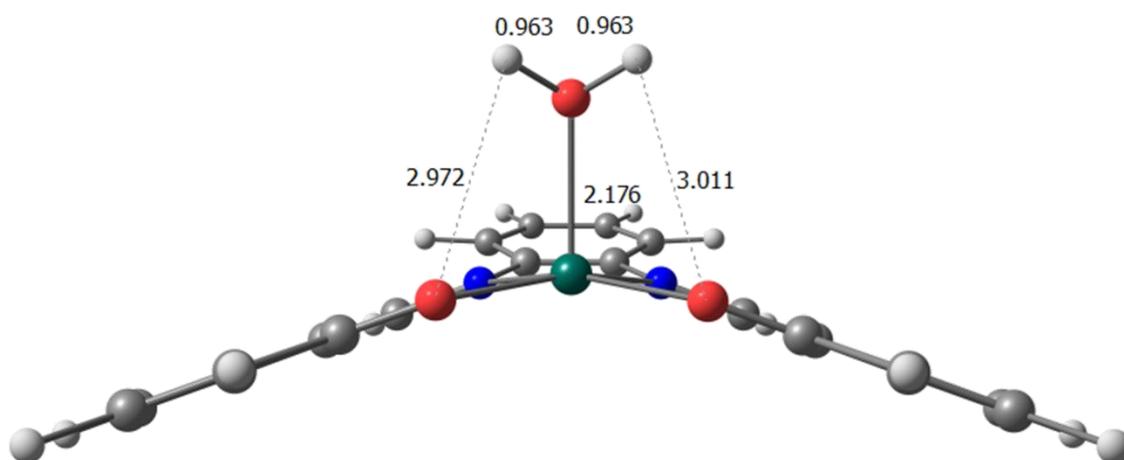
El cálculo de estructura electrónica para el compuesto de coordinación de Zn<sup>2+</sup> se realizó con base en el funcional híbrido que funcionó para predecir con precisión el espectro electrónico de absorción de H<sub>2</sub>salfen. El funcional empleado fue el PBE0, el conjunto base utilizado para realizar el cálculo fue el LANL2DZ.

Para realizar el cálculo como primer paso se realizó la búsqueda de la geometría de equilibrio junto con un cálculo de análisis de frecuencias. Al terminar este primer cálculo, la estructura no convergió al mínimo de energía como se esperaba ya que el análisis de frecuencias arrojó una frecuencia imaginaria. La energía resultante de dicha geometría fue de -31880.6066 eV (-1171.59013698 hartree) y la frecuencia de -11.26 (A). Lo que significa que la estructura no llegó al mínimo global de energía. Para ello nuevamente se tuvo que optimizar la geometría y realizar de nuevo el cálculo de frecuencias. Se utilizó un criterio de convergencia “apretado” para que la estructura llegara hacia el mínimo global de energía. El segundo cálculo de optimización de la geometría eliminó la frecuencia imaginaria lo que significa que se llegó satisfactoriamente al mínimo global de energía. Esta estructura optimizada tiene una energía de -31880.6072 eV (-1171.59015808 hartree). Esta segunda energía obtenida es ligeramente menor a la del primer cálculo.

En la figura 8.27.1 y 8.27.2 se muestra la estructura obtenida por el segundo cálculo de optimización de la geometría.



**Figura 8.27.1** Vista por arriba de la molécula del compuesto de coordinación de Zn<sup>2+</sup>, las distancias se encuentran en Å.



**Figura 8.27.2.** Vista sobre el plano de la molécula del compuesto de coordinación de Zn<sup>2+</sup>, las distancias se encuentran en Å.

## 8.28. Cálculo de estados excitados

El cálculo de los estados excitados para este compuesto es importante, debido a que al estar coordinado el ligante H<sub>2</sub>salfen al ion metálico se modificaron los estados excitados del ligante mezclándose con los del ion Zn<sup>2+</sup> generando nuevos estados excitados con energías diferentes.

El cálculo realizado para conocer los estados excitados se realizó mediante TD-DFT utilizando como funcional híbrido PBE0 y conjunto base LANL2DZ. El cálculo se llevó a cabo en disolución utilizando como disolvente metanol.

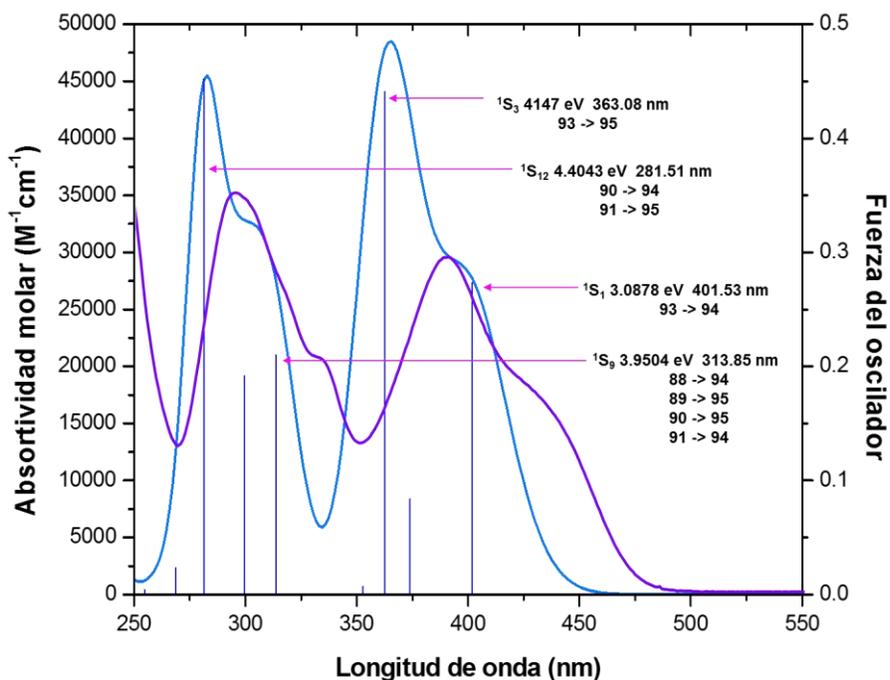


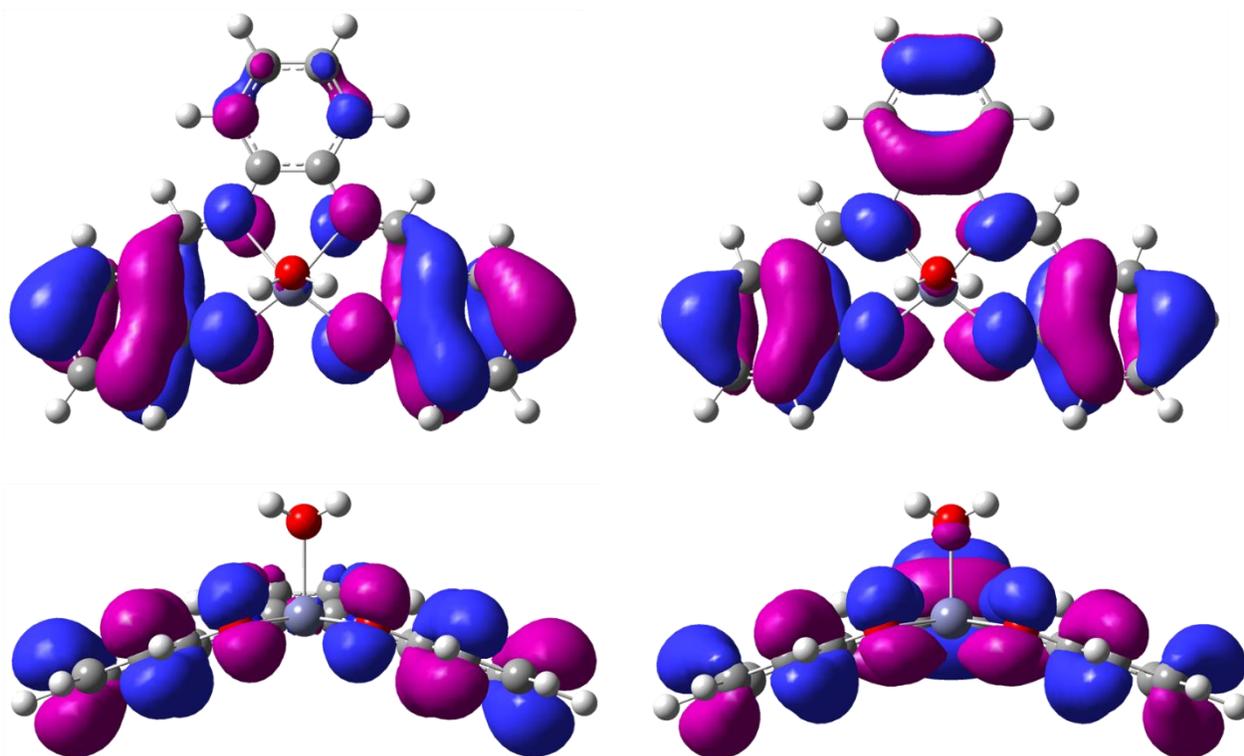
Figura 8.28.1. Espectro electrónico de absorción UV-Vis en MeOH, experimental ( $6 \times 10^{-5}$  M) y teórico (TD-DFT, PCM, PBE0/LANL2DZ, FWHM:  $1255 \text{ cm}^{-1}$ ).

El espectro simulado muestra los máximos y hombros de absorción como el experimental, desplazados hacia menores energías. El cálculo se considera satisfactorio ya que reproduce el espectro de absorción experimental. Cabe resaltar que los cálculos a nivel de TD-DFT son complicados para las moléculas grandes como es el caso de compuestos inorgánicos. La teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo se sigue desarrollando actualmente.

**Tabla 8.28.1. Longitud de onda correspondiente a los máximos de absorción y de hombros del espectro electrónico UV-Vis de [zn(salfen)H<sub>2</sub>O] experimental y teórico.**

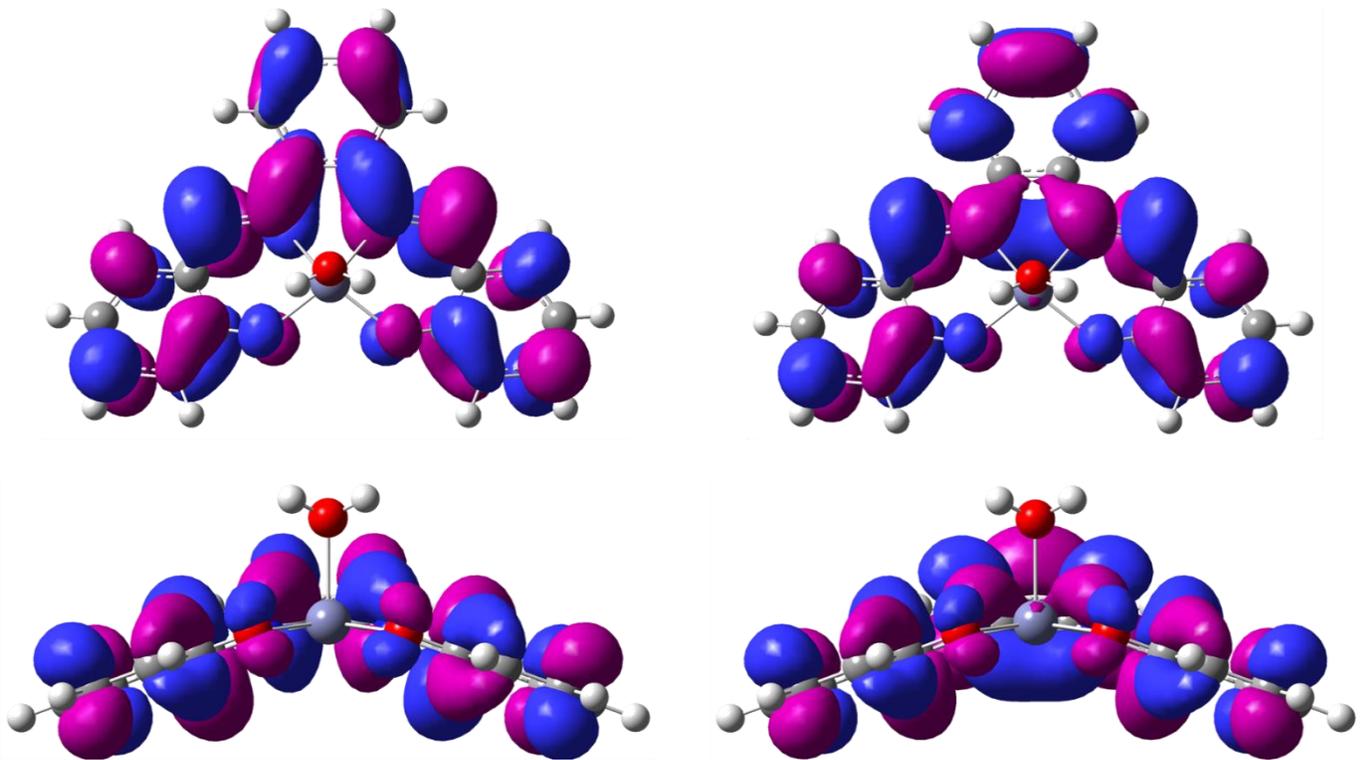
Banda de absorción	Experimental $\lambda$ (nm)	TZV/PBE0 $\lambda$ (nm)
Primer máximo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	294	281.51
Primer hombro ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	334	313.85
Segundo máximo ( $n \rightarrow \pi^*$ )	390	363.08
Segundo hombro ( $n \rightarrow \pi^*$ )	450	401.53
Estado triplete $^3T_1$	----	511.40

La orbitales frontera de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  se muestra en las siguientes figuras:



**Figura 8.28.1. Izquierda HOMO-1 (92) derecha HOMO (93).**

En el HOMO-1 se observa un incremento en el tamaño de los orbitales sobre los oxígenos, lo que significa que los oxígenos tienen mayor carácter donador con respecto a los nitrógenos presentes del grupo imina.



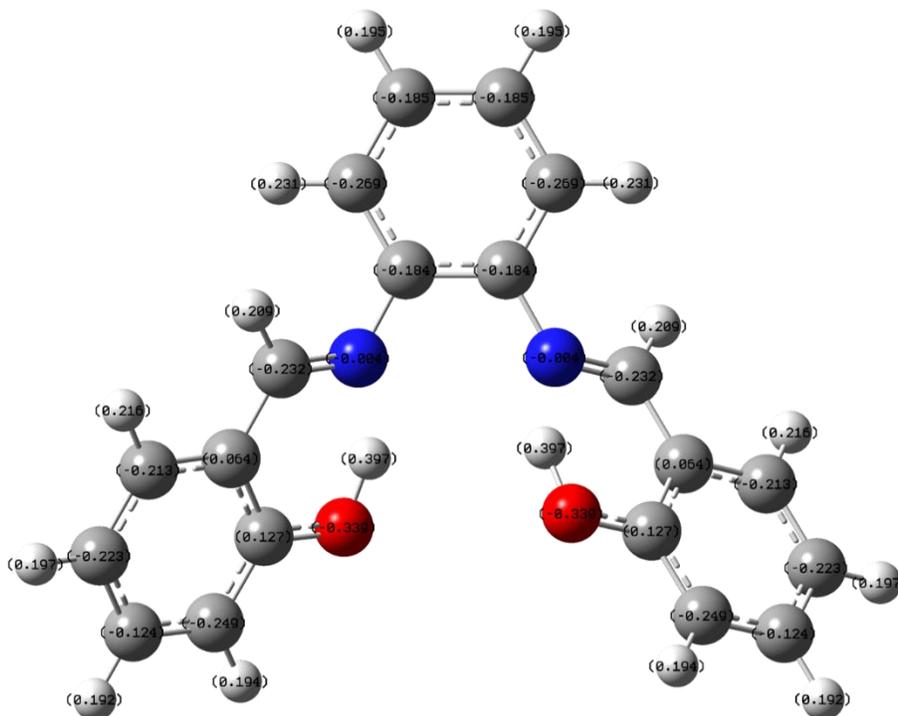
**Figura 8.28.2. Izquierda LUMO (94) derecha LUMO+1 (95).**

En el LUMO se observa un incremento en el tamaño de los orbitales sobre los nitrógenos con respecto al de los oxígenos. Mientras que para el LUMO+1 se observa aún más el incremento en tamaño de los orbitales sobre los nitrógenos y la disminución en tamaño de los orbitales sobre los oxígenos. Lo que implica que los nitrógenos tienen un mayor carácter aceptor de densidad electrónica, como consecuencia cuando ocurre la transferencia de carga metal-ligante sucede a través de los orbitales LUMO ( $\pi^*$ ) de menor energía los cuales se encuentran principalmente sobre los átomos de nitrógenos.

**Tabla 8.28.2. Energía de los orbitales HOMO y LUMO de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] y de H<sub>2</sub>salfen.**

Orbitales moleculares	H <sub>2</sub> salfen (PBE0/TZV) (eV)	[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O] (PBE0/LANL2DZ) (eV)
LUMO+1	-1.8079	-1.8234
LUMO	-2.2914	-2.0234
$\Delta E$ (LUMO-HOMO)	4.1127	3.8569
HOMO	-6.4042	-5.8804
HOMO-1	-6.7237	-6.0004

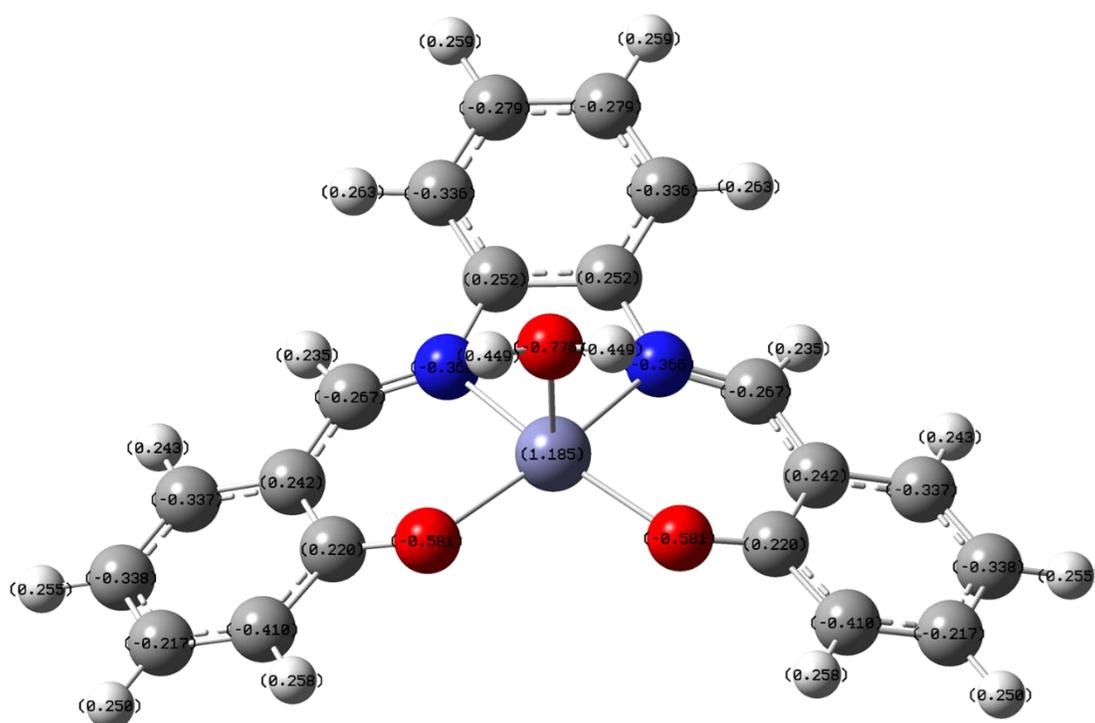
La transferencia de carga se puede analizar mediante análisis de población de Mulliken que se obtiene del cálculo de H<sub>2</sub>salfen y de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] (ver figura 8.28.3).



**Figura 8.28.3. Análisis de población de Mulliken de H<sub>2</sub>salfen (PBE0/TZV).**

En la imagen 8.28.3 se muestra el análisis de población de Mulliken. Este análisis presenta la distribución de carga de cada átomo en la molécula. En este caso se enfoca principalmente sobre los átomos donadores de electrones los cuales son los nitrógenos imínicos y los oxígenos fenólicos.

En la figura 8.28.4 se muestra el análisis de población de Mulliken para [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O].



**Figura 8.28.4. Análisis de población de Mulliken de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] (PBE0/LANL2DZ).**

En la tabla 8.28.8 se muestran las diferencias de la distribución de carga de H<sub>2</sub>salfen antes y después de estar coordinado a Zn<sup>2+</sup>.

**Tabla 8.28.3. Análisis de población de H<sub>2</sub>salfen y de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] para los átomos donadores.**

Átomos	H <sub>2</sub> salfen (PBE0/TZV)	[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O] (PBE0/LANL2DZ)
O	-0.339	-0.581
N	-0.004	-0.366
Zn	-----	1.185

En los resultados de la tabla anterior se aprecia el cambio en la distribución de carga de los átomos donadores de densidad electrónica en el ligante libre y en el compuesto de coordinación con Zn<sup>2+</sup>. Se nota un incremento en la distribución de carga en los átomos donadores en [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] esto es debido a la transferencia de carga metal-ligante.

## 8.29. Modelo de transferencia de energía de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] a los iones Ln<sup>3+</sup>

Mediante los cálculos de estados excitados obtenidos para [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O], se puede elaborar un modelo para la transferencia de energía del compuesto de coordinación de Zn<sup>2+</sup> a los iones lantánidos. En la figura 8.29.1 se muestra el esquema de transferencia de energía de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] al ion Nd<sup>3+</sup> en el compuesto híbrido de coordinación.

**Tabla 8.29.1. Muestra el ΔE entre el <sup>3</sup>T<sub>1</sub> calculado y el primer estado excitado emisor de los iones lantánidos empleados para este trabajo.**

Compuesto	Estado excitado	Energía (cm <sup>-1</sup> )	ΔE (cm <sup>-1</sup> )
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	19554	---
[Zn <sub>2</sub> Nd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> ( <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> ) <sup>*</sup>	11446 (13216) <sup>*</sup>	8079 (2227.62) <sup>*</sup>
[Zn <sub>2</sub> Eu(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	16199	3354
[Zn <sub>2</sub> Gd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	31455	-11901
[Zn <sub>2</sub> Tb(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	21007	-1453
[Zn <sub>2</sub> Dy(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	21552	-1997

**Tabla 8.29.2. Muestra el ΔE entre el <sup>3</sup>T<sub>1</sub> experimental y el primer estado excitado emisor de los iones lantánidos empleados para este trabajo.**

Compuesto	Estado excitado	Energía (cm <sup>-1</sup> )	ΔE (cm <sup>-1</sup> )
[Zn(salfen)H <sub>2</sub> O]	<sup>3</sup> T <sub>1</sub> (calculado)	24096	---
[Zn <sub>2</sub> Nd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> ( <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> ) <sup>*</sup>	11446 (17326) <sup>*</sup>	12650 (6770) <sup>*</sup>
[Zn <sub>2</sub> Eu(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	16199	7897
[Zn <sub>2</sub> Gd(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	31455	-7359
[Zn <sub>2</sub> Tb(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	21007	3089
[Zn <sub>2</sub> Dy(salfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	21552	2544

\*Estado excitado no emisor en donde [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] transfirió la energía.

Se observa en la tabla anterior que la transferencia de energía de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  al estado excitado de energía cercanos al  ${}^3\text{T}_1$  de  $\text{Nd}^{3+}$ ; el estado excitado no emisivo para  $\text{Nd}^{3+}$  más cercano en energía a  ${}^3\text{T}_1$  fue  ${}^2\text{G}_{7/2}$ . El electrón del estado  ${}^2\text{G}_{7/2}$  decae de forma no radiativa al primer estado excitado emisivo  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ; éste a su vez decae de forma radiativa a los estados  ${}^4\text{I}_{11/2}$  y  ${}^4\text{I}_{9/2}$  (ver figura 8.29.1).

Mientras que para los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  sus energías de los primeros estados excitados emisivos están por arriba en energía del  ${}^3\text{T}_1$  de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ . Para  $\text{Gd}^{3+}$ , se sabe que su primer estado excitado emisivo es de alta energía; por lo tanto no se puede llegar a poblar dicho estado. Como consecuencia en la tabla 8.29.1 el cálculo de  $\Delta E({}^3\text{T}_1 - 1^\circ \text{ estado excitado emisivo})$  da como resultado números negativos.

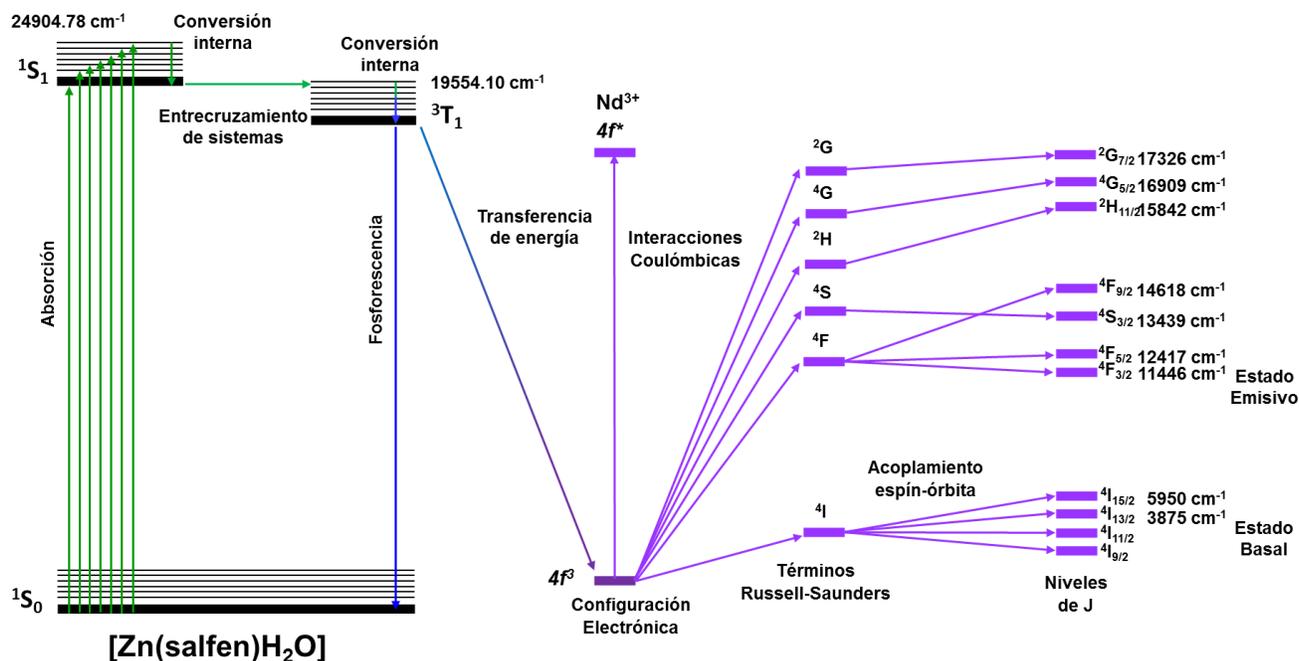


Figura 8.29.1. Esquema de transferencia de energía de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  hacia  $\text{Nd}^{3+}$  [32,33,35,36].

En la figura 8.29.1 se muestra un esquema que incluye la absorción de energía de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] que lleva a un electrón del estado S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> y el posterior entrecruzamiento de sistemas <sup>1</sup>S<sub>1</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1</sub> la transferencia de energía hacia el Nd<sup>3+</sup>, para poblar el estado excitado <sup>2</sup>G<sub>7/2</sub> y finalmente su decaimiento no radiativo seguido del decaimiento radiativo para llegar al a los estados <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>.

En la imagen 8.29.2 se muestra el esquema de transferencia de energía de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] hacia el ion Dy<sup>3+</sup>, como se observó en el espectro de emisión de éste compuesto (ver imagen 8.22.1) no se muestran la emisión característica, debido a que no existe una óptima transferencia de energía. Mientras que para su espectro de electrónico de absorción (ver imagen 8.21.2) si se observan transiciones intraconfiguracionales **4f-4f**. Pero dicha energía transferida no es capaz de promover la población del estado excitado emisor, sino al primer estado excitado no emisor que es de menor energía.

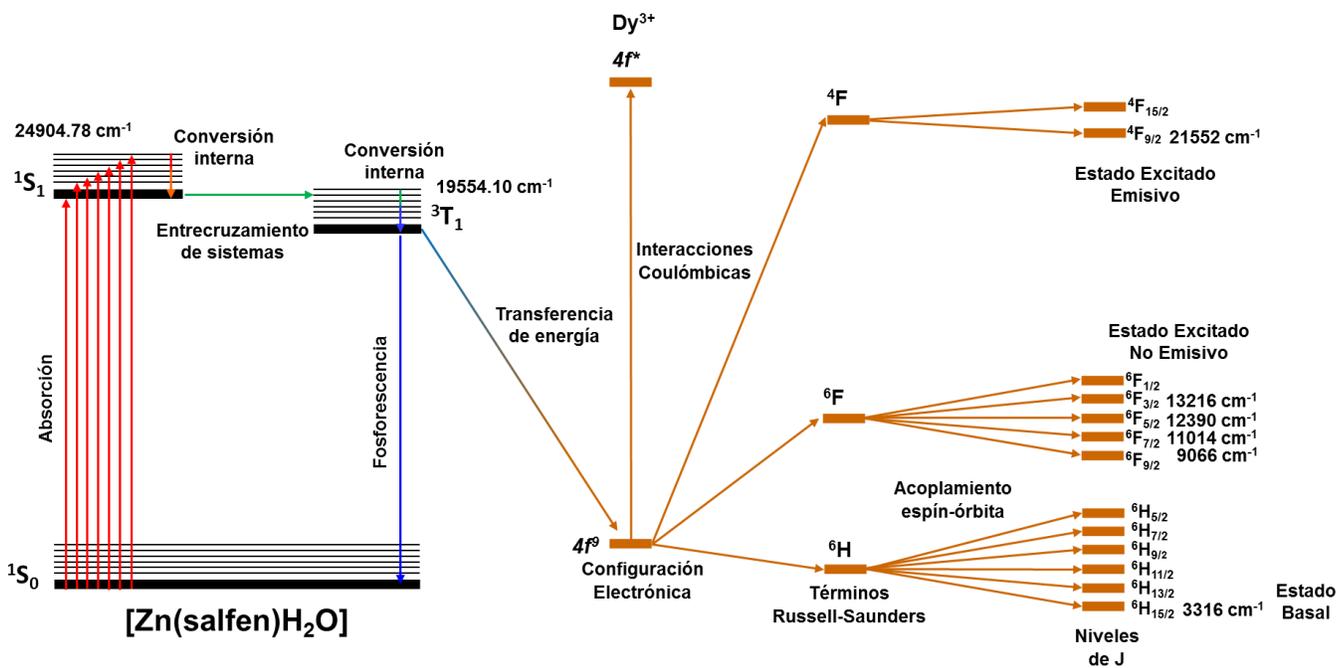


Figura 8.29.2. Esquema de transferencia de energía de [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] hacia Dy<sup>3+</sup> [30].

## 9. Conclusiones

- El compuesto H<sub>2</sub>salfen se logró sintetizar y se caracterizó analíticamente y espectroscópicamente, presenta una emisión en  $\lambda = 570$  nm (color amarillo) cuando es irradiado en  $\lambda_{exc} = 488$  nm.
- El compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] se logró sintetizar y fue caracterizado analíticamente y espectroscópicamente, presenta una emisión en  $\lambda = 533$  nm (color verde), cuando es irradiado en  $\lambda_{exc} = 488$  nm. Este compuesto presenta un efecto hipsocrómico (corrimiento hacia el azul), dicho efecto es ocasionado por la coordinación de Zn<sup>2+</sup>, debido a la transferencia de carga metal→ligante. Por esta razón se observan desplazamientos en los espectros de absorción en disolución y de emisión en estado sólido con respecto al de H<sub>2</sub>salfen.
- El número de coordinación para el compuesto [Zn(salfen)H<sub>2</sub>O] es 5 y su geometría es una pirámide de base cuadrada. Para los compuestos híbridos el número de coordinación es 8 y su geometría es un antiprisma cuadrado, esta propuesta está apoyada por el cálculo de mecánica molecular.
- Con las condiciones de reacción empleadas se logró la obtención de compuestos trinucleares isoestructurales del tipo [Zn<sub>2</sub>Ln(salfen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·EtOH (Ln<sup>3+</sup>: Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>).
- El único compuesto híbrido que presenta una emisión característica debida al ion lantánido en estado sólido y a una T=298 K es el de Nd<sup>3+</sup>. Dicha emisión se encuentra en el infrarrojo cercano.
- Se mejoró el tiempo de vida de la emisión para el compuesto de Nd<sup>3+</sup>.

- El compuesto de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$  resultó eficiente para la transferencia de energía al ion  $\text{Nd}^{3+}$ , en estado sólido y a una  $T=298\text{ K}$ .
- Los cálculos teóricos, de estados excitados, respaldaron los espectros de absorción en disolución experimentales de  $\text{H}_2\text{salfen}$  y de  $[\text{Zn}(\text{salfen})\text{H}_2\text{O}]$ . Con estos cálculos se pudieron conocer las energías de los estados excitados involucrados para la transferencia de energía hacia los iones lantánidos.

## 10. REFERENCIAS

1. **S. Cotton**, Lanthanides and Actinides. **Jhon Wiley & Sons Ltd.** Rutlan UK, (2006).
2. **T. Engel and P Reid**, Química Física. **PEARSON Addison Wesley.** Washington, (2006).
3. **G.S. Manku**, Theoretical Priciples of Inorganic Chemistry. **TATA MCGRAW-HILL EDITION**, (1980).
4. **P. Hännien and H. Härmä**, Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Regensburg, (2011).
5. **S. Biju, M. L. P Reddy, A. H. Cowley and K. V. Vasudevan**, 3-phenyl-4-acyl-5-isoxalonate complex of Tb<sup>3+</sup> doped into poly-β-hydroxybutyrate matrix as a promising light-conversion molecular device. Journal of Materials Chemistry. 19, 5179 (2009).
6. **C. Huang**, Rare Earth Coordination Chemistry. Fundamentals and Applications, **John Wiley & Sons Pte Ltd.** Peking China, (2010).
7. **S. I. Klink**, Synthesis and photophysycs of Ligth-Converting Lanthanide complexes, Universiteit Twente. Tesis de doctorado, (2010).
8. **J. Vuojola**, Luminiscent Lanthanide Reporters New Concepts for Use in Bioanalytical Applications (2013). 11-25.
9. **L. Armelao, S. Quici, F. Barigelleti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello**. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules

- to highly efficient photo-emitting material. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 487-505.
10. **A. R. Jones, B. J. Holliday**, Anion dependent self-assembly of luminescent Zn–Ln (Eu and Tb) salen complexes. *Polyhedron* 52 (2013) 165–169.
  11. **W. Wong, X. Yang, R. A. Jones, J. H. Rivers, V. Lynch, W. Lo, D. Xiao, M. Michael and A. L. Holmes**. Multinuclear Luminescent Schiff-Base Zn-Nd Sandwich Complexes. *Inorganic Chemistry*, 45, (2006), 4340-4345.
  12. **Damir A. Safin, Koen Robeyns and Yann Garcia**. Solid-state thermo and photocromism in N,N'-bis(salicylidene)diamines (X=H, Br). *Royal Society Chemistry Advances*, 2 (2012), 11379-11388.
  13. **Ronald D. Archer and Huiyong Chen**. Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium (III) Schiff Base Complexes. *Inorganic Chemistry*, 37, (1988), 2089-2095.
  14. **K. Pradhan, K. Selvaraj and A. K. Nada**. A Convenient Approach to the Synthesis of Different Types of Schiff's Bases and Metal Complexes. *Chemistry Letters*, 39, (2010), 1078-1079.
  15. **K. Chang, C. Huang, Y. Liu, Y. H. Hu, P. T. Chou and Y. Lin**. Synthesis of photo-luminescent Zn(II) Schiff base complexes its derivative containing Pd(II) moiety. *Dalton Trans*, (2004), 1731-1738.
  16. **M. Mokhles, A. Elzahr**. Synthesis and spectroscopy characterization of some tetradentate Schiff bases and their nickel, copper, and zinc complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano Chemistry*. 9, (2000), 1805-1806.

17. **D. N. Kumar, B. S. Garg.** Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor groups. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, (2006) 141-147.
18. **S. D. Bella, N. Leonardi, G. Consiglio, S. Sortino and I. Fregala.** Fluorescent Monolayers of Bis(salicylaldiminato)zinc(II) Schiff-Base Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004), 4561-4565.
19. **O. V. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjushkin, L. S Lepnev, A. A. Vaschenko, A. Yu. Rogachev, A. G. Vitukhnovskii, and N.P. Kuzmina.** Zinc(II) complexes with Schiff bases derived from ethylenediamine and salicylaldehyde: the synthesis and photoluminescent properties. *Russian Chemical Bulletin. Int. Ed.*, Vol. 57, No. 9, September, (2008), 1880-1889.
20. **T. A. Shakhverdov.** A Cross-Relaxation Mechanism of Fluorescent Quenching in Complexes of Lanthanide Ions with Organic Ligand. *OPTICS AND SPECTROSCOPICS* Vol. 95 No 4 (2003), 571-580.
21. **G. R. Choppin, D. R. Peterman.** Application of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 174, (1998), 283-299.
22. **M. D. Ward.** Mechanism of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/ lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. *Coordination Chemistry Reviews* 254, (2010), 2634-2642.
23. **S. Lis, M. Elbanowski, B. Makowska, Z. Hnatejko.** Energy transfer in solution of lanthanide complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 150, (2002), 233-247.

24. **G. F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr.** Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 196, (2000), 165-195.
25. **K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görller-Walrand, J.L Adam.** Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238, (1998), 11-29.
26. **K. Nakamoto** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* John Wiley, New York, (1976), 254.
27. **M. Gaye, F.B. Tamboura, A.S. Sall.** Spectroscopic Studies of Some Lanthanide (III) Nitrate Complexes Synthesis Form a New Ligand 2,6-bis-(salicylaldehydrazone)-4-chlorphenol. *Bulletin Chemical Society of Ethiopia*, 17, (2003), 27-34.
28. **B. L. An, M. L. Gongb, M. X. Lia, J. M. Zhang.** Synthesis, structure and luminescence properties of samarium (III) and dysprosium (III) complexes with a new tridentate organic ligand. *Journal of Molecular Structure*, 687 (2004), 1-6.
29. **B. Huidrom, N. R. Singh.** Kinetics and its accompanying thermodynamics studies on simultaneous complexation of heterobimetallic neodymium (III) with zinc (II) and L- tryptophan in aquated DMF using 4f–4f absorption spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, (2014), 367–372.

30. **S. H. Jung, S. K. Yoon, J. G. Kimm and J. G. Kang.** Absorption and Fluorescence Spectra of Dy(III) Complexes with Some Terdentate Ligands. Bull Korean Chem. Soc. Vol. 13. No 6, (1992).
31. **M. Tsvirko, S. Meshkova, G. Kiriak, V. Gorodnyuk.** Detection of dysprosium (III) in the presence of terbium (III) by using the time-resolved luminescence. Journal of Physics: Conference Series, 79, (2007).
32. **F. S. Liua, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, L. T. Yang, G. B. Songa, Y. Zhanga, L. X. Wang, J. N. Yao, G. H. Rao.** Optical spectra of Ln<sup>3+</sup> (Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>GaO<sub>6</sub>). Journal of Luminescence, 111, (2005), 61-68.
33. **W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak.** Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>. The Journal of Chemical Physics, 49, 4424 (1968).
34. **V. A. Aruna and V. Alexander.** Synthesis of lanthanide (III) complexes of a 20-membered hexaaza macrocycle. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1867, (1996).
35. **J. Francois, W. AliMeftah, A. Bachelier, J. Sinzelle, W. Lydia T. Brillet, N. Champion, N. Spector and J. Sugar.** Energy levels of 4f<sup>3</sup> in the Nd<sup>3+</sup> free ion from emission spectra. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 39, (2006), L77–L82.
36. **J. B. Gruber and R. A. Satten.** Analysis of the Electronic Spectra of Neodymium Ethylsulfate. The Journal of Chemical Physics, 39, 1455 (1963).
37. **T. Hosseinnejad, S. Dehghanpour, A. Hosseinjani.** Quantum chemical investigation on the structural and electronic properties of zinc–salphen

- complex: DFT and QTAIM analysis. Computational and Theoretical Chemistry, 1004, (2013), 31–37.
38. **G. V. Girichev, N. I. Giricheva, N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova.** Molecular structure of N,N'-o-phenylene bis(salicylideneaminato)zinc(II), Zn(saloph), according to gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations. Journal of Molecular Structure, 978, (2010), 178–186.
39. **M. Atanasov, C. Rauzy.** A DFT Based Ligand Field Theory. Structure and Bonding, 106, (2004), 97–125.
40. **J. N. Harvey.** DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. Structure and Bonding, 112, (2004), 151–183.
41. **A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. Nogueira, K. U. Gross, A. Rubio.** Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Frankfurt, (2012).
42. **Q. Peng, Y. Niu, and Q. Shi.** Correlation Function Formalism for Triplet Excited State Decay: Combined Spin–Orbit and Nonadiabatic Couplings. Journal Chemistry Theory Computational, 9, (2013), 1132–1143.
43. **G. J. Small.** Herzberg-Teller Vibronic Coupling and the Duschinsky Effect. The Journal of Chemical Physics, 54, (1971), 3300
44. **G. W. King, J. H. Van Vleck.** Relative Intensities of Singlet-Singlet and Singlet-Triplet Transitions. PHYSICAL REVIEW. VOLUME 56. SEPTEMBER, 1, (1939).
45. **C. M. Srivastava, C. Srinivasan and R. Aiyar.** Influence of spin orbit coupling and lanthanide contraction on the exchange interaction in rare earth

- garnets. Bulletin of Materials Science. Vol. 6, No. 6, December (1984), 1069-1074.
46. **J. L. Chang.** A new method to calculate Franck–Condon factors of multidimensional harmonic oscillators including the Duschinsky effect. The Journal of Chemical Physics, 128, (2008), 174111.
47. **D. Kedziera, M. Stanke, S. Bubin, M. Barysz, L. Adamowicz.** Darwin and mass-velocity relativistic corrections in non-Born-Oppenheimer variational calculations. The Journal of chemical Physics, 125, (2006) 3.
48. **H. Kupka and P. H. Cribb.** Multidimensional Franck–Condon integrals and Duschinsky mixing effects. The Journal of Chemical Physics, 85, (1986), 1303.
49. **Ira N. Levine.** Química Cuántica. 5ª edición. Pearson Education. New York, (2001), 467.
50. **A. D. Becke.** Density functional calculations of molecular bond energies. The Journal of Chemical Physics 92, (1990), 508.
51. **B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople.** The performance of a family of density functional methods. The Journal of Chemical Physics 98, (1993), 5612.
52. **J. Pople, J. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke.** Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. The Journal of Chemical Physics, 105, (1996), 9982.
53. **C. Adamo and V. Barone.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. The Journal of Chemical Physics, 110, (1999), 6158.

54. **K. Burke.** Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 150901, (2012), 136.
55. **P. E. Jiménez Cruz.** “Estudio espectroscópico de nuevos compuestos de coordinación de vanadio”. Tesis de Licenciatura, 2015, UNAM, México, D.F.
56. **J. C. G. Bunzli and C. Piguet.** Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *The Royal Society of Chemistry*, 34, (2005), 1048-1077.

# 11. Anexos

## 11.1. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

Los cálculos mecanocuánticos para moléculas poliatómicas son más complicados que los cálculos mecanocuánticos que para las moléculas diatómicas, dada la presencia de varios núcleos. Además, la función de onda electrónica para una molécula diatómica es una función de un solo parámetro el cual es la distancia internuclear. En contraste, la función de onda electrónica de una molécula poliatómica depende de varios parámetros: las distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples. Un tratamiento teórico completo de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica. El cálculo para la obtención de la función de onda electrónica corresponde a los métodos *ab initio*.

En el caso del método de la teoría de los funcionales de la densidad no se pretende calcular la función de onda molecular, sino que se calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular,  $\rho$ , y se calcula la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ .

La función de onda electrónica de una molécula de N-electrones depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de espín. Ya que el operador Hamiltoniano contiene solamente términos espaciales. En este sentido, la función de onda de una molécula polieletrónica contiene más información que la que es necesaria, a pesar de esto, la función de onda polieletrónica carece de un significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen

menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades <sup>[49]</sup>.

## 11.2. Teorema de Hohenberg-Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Se dice que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional de  $\rho_0(\mathbf{r})$  y se escribe  $E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})]$ . La teoría de los funcionales de la densidad intenta calcular  $E_0$  y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0$ .

Bajo el teorema de Hohenberg-Kohn, una contribución a la energía del sistema son la energía potencial de intercambio y de correlación, que debe darse en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ . En principio para sistemas muy pequeños el funcional de intercambio y correlación se puede encontrar con exactitud, pero resulta ser más complicado que la solución directa de la ecuación de Schrödinger. Por esta razón se utilizan funcionales de intercambio y de correlación aproximados <sup>[49]</sup>.

### 11.3. Funcionales del gradiente corregido e híbridos

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y de correlación y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas ya sea de métodos *ab-initio* y en varias situaciones límites como guía datos empíricos.

Los potenciales de intercambio y de correlación se pueden modelar como energía cinética como un funcional de su densidad electrónica y combinando con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica).

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988, denotado como B88, Bx88, Becke88, o B (no contiene parámetros empíricos), y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PWX86.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91), y el funcional de correlación de Becke llamado Bc95 o B96.

El funcional de intercambio y de correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) no tiene parámetros empíricos.

Se usan muchos los funcionales de correlación de intercambio híbridos. Un funcional híbrido mezcla la energía del funcional de intercambio y la energía del funcional de correlación de gradiente corregido; Por ejemplo, el popular funcional B3LYP. El funcional híbrido B3PW91 reemplaza la energía de correlación del funcional LYP por la energía del funcional PW91 [49].

#### 11.4. Efectos del disolvente

En su mayoría los cálculos mecanocuánticos tratan a las moléculas en estado estacionario y en fase gas que no se encuentran a una presión elevada. Sin embargo, la mayor parte de la química y bioquímica tiene lugar en disolución; y el disolvente puede tener un efecto mayor sobre la posición del equilibrio químico y las velocidades de reacción.

Consideremos una disolución diluida de una molécula polar de soluto M en un disolvente polar. El momento dipolar de una molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente que añade un momento dipolar permanente. El resultado neto de estos efectos de orientación e inducción es que el disolvente adquiere una polarización global en la región de cada molécula de soluto. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico, llamado ***campo de reacción***, para cada molécula de soluto.

El ***campo de reacción*** distorsiona la función de onda electrónica molecular de soluto con respecto a la correspondiente en fase gaseosa, produciendo por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente en fase

gaseosa de M. El momento dipolar aumentado de M polariza posteriormente al disolvente; y así sucesivamente.

La vía más común para calcular los efectos de disolvente es un modelo de disolvente continuo. En este modelo la estructura del disolvente se ignora y el disolvente se modela como un dieléctrico (que no conduce la electricidad) continuo de extensión infinita que rodea una cavidad que contiene la molécula de soluto M (el dieléctrico continuo se caracteriza por su constante dieléctrica).

En la implementación mecanocuántica usual del modelo de solvatación continua se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto M al pasar de la fase gaseosa a la fase de disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga M y el campo de reacción del disolvente. Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia se denomina modelo del **campo de reacción autoconsistente (SCRF, self-consistent reaction field)** [49].

### 11.5. El método PCM

En el **modelo del continuo polarizable** (PCM) de Miertus, Scrocco y Tomasi, cada núcleo atómico de la molécula de soluto M está rodeado por una esfera de radio 1.2 veces el radio de van der Waals del átomo. La región de la cavidad se toma como el volumen ocupado por esas esferas atómicas solapantes.

La cavidad que genera PCM tiene una forma compleja por lo que no se pueden obtener expresiones analíticas. En su lugar se usa un método numérico para obtener el término de la energía potencial de la interacción soluto-disolvente [49].

## 11.6. Teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham para DFT es básicamente una teoría del estado fundamental. Sin embargo, la teoría de los funcionales de la densidad (TD-DFT) se ha convertido en el enfoque teórico más utilizado para simular las propiedades ópticas de moléculas orgánicas e inorgánicas.

La teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) es una generalización de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para el estudio de sistemas excitados o sistemas que se encuentran sometidos a la acción de potenciales que dependen del tiempo. Es una teoría de la mecánica cuántica utilizada en física y en química para investigar las propiedades y la dinámica de sistemas de muchos cuerpos en presencia de potenciales que dependen del tiempo, tales como el campo electromagnético. El efecto que ejerce el campo electromagnético en moléculas y en sólidos puede ser estudiado con TD-DFT para obtener información como energías de excitación, propiedades de respuesta dependientes de la frecuencia, espectros de absorción, etc.

TD-DFT es una extensión de DFT. Las bases conceptuales y computacionales son análogas a la función de onda dependiente del tiempo que es equivalente a la densidad electrónica dependiente del tiempo.

El origen formal de TD-DFT está dado por el teorema de Runge-Gross, el cual es el análogo al teorema de Hohenberg-Kohn. La base teórica del teorema de Runge-Gross establece que hay una relación uno a uno entre la densidad dependiente del tiempo  $\rho(\mathbf{r},\mathbf{t})$  y el potencial externo de un cuerpo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r},\mathbf{t})$  para un estado inicial dado.

Al igual que en el caso estacionario la ecuación fundamental está dada por el Hamiltoniano dependiente del tiempo para una sola partícula, cuyo potencial depende de la densidad electrónica que es generada por los orbitales de éste [40, 41,44,].

### 11.7. Fuerza del oscilador

Cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede conducir a que la molécula absorbe el fotón, el cual deja de existir y su energía es transferida a la molécula, produciendo una variación en su estructura electrónica. Esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del estado fundamental. Se dice que la molécula se polariza debido al campo eléctrico generándose una transición de dipolo eléctrico, siempre paralelo al campo externo. La transición de dipolo eléctrico se puede calcular a partir de la integral del producto de las funciones de onda de los estados inicial (n) y final (m) de la transición y el operador momento dipolar  $\hat{P}$  de la radiación electromagnética, sumando sobre todas las coordenadas de todas las partículas.

$$TDE_{n \rightarrow m} = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle \Phi_n | \hat{P}_\alpha | \Phi_m \rangle$$

La **fuerza del oscilador (f)** es una medida de la intensidad de la banda de absorción que se puede observar en un espectro electrónico de absorción UV-Vis. La fuerza del oscilador indica la probabilidad de que el sistema pueda acceder desde su

estado fundamental a un estado excitado como resultado de la absorción de un fotón. Para una transición entre un estado inicial (n) y un estado final (m), la fuerza del oscilador es directamente proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar asociado a esta transición por la diferencia de energía entre los dos estados por una constante (K).

$$f = K \Delta E_{n \rightarrow m} |\text{TDE}|^2$$

Los valores calculados de la fuerza del oscilador ayudarán a predecir el estado excitado que absorbe la mayor parte de la radiación inicial, ya que para transiciones prohibidas el valor de la fuerza del oscilador es prácticamente cero; mientras que para transiciones permitidas el valor de la fuerza del oscilador tiende a uno.

El principio de **Franck-Condon** es la aproximación según la cual la transición electrónica más probable es aquella que tiene lugar sin cambios en la posición de los núcleos de la entidad molecular y sus alrededores, donde la transición involucrada se denomina **transición vertical**. Esto es debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy rápido por la radiación en comparación con el movimiento nuclear, por lo que los núcleos permanecen prácticamente fijos en la configuración de equilibrio del estado fundamental durante la transición.

La molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que si no modifica su estructura química mediante un proceso fotoquímico, buscará alguna forma de perder su energía de excitación para volver al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico <sup>[46]</sup>.

## 11.8. Tiempos de vida

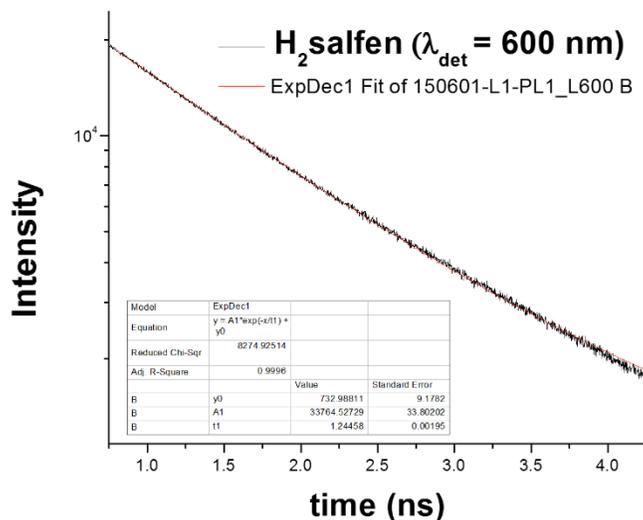


Figura 11.8.1. Tiempo de vida de decaimiento de la luminiscencia en estado sólido de H<sub>2</sub>salfen.

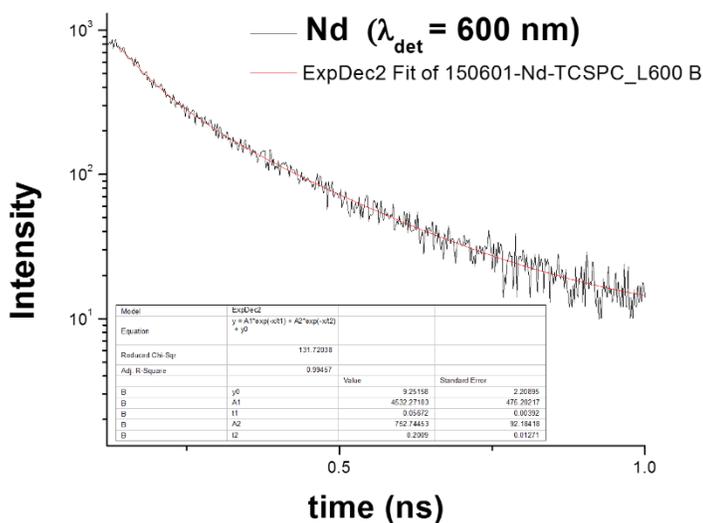


Figura 11.8.1. Tiempo de vida de decaimiento de la luminiscencia en estado sólido de  $[\text{Zn}_2\text{Nd}(\text{salfen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$