



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

*Nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos e híbridos trinucleares d-f-d con un ligante compartimentado.*

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**JESÚS ALEJANDRO ARTEAGA PÉREZ**

**MÉXICO, D.F.**

**2016**





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:**

**PRESIDENTE: NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS**

**VOCAL: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM**

**SECRETARIO: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA**

**1er. SUPLENTE: CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE CHÁVEZ**

**2° SUPLENTE: CARLOS COSÍO CASTAÑEDA**

**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 ELENA CASTILLO BLUM**

**SUSTENTANTE**

**JESÚS ALEJANDRO ARTEAGA PÉREZ**

# Índice General

1- Introducción.....	4
2- Marco teórico.....	6
2.1- Configuración electrónica de lantánidos.....	8
2.2- Contracción lantánida.....	9
2.3- Números de coordinación.....	9
2.4- Espectro electrónico.....	9
2.5- Propiedades luminiscentes.....	10
2.6- Efecto antena.....	11
2.7- Extinción no radiativa. ....	14
2.8-Antenas ideales. ....	15
2.9-Ligante tipo base de Schiff. ....	15
3- Antecedentes.....	18
4- Justificación.....	23
5- Objetivos.....	24
6- Procedimiento experimental.....	25
6.1- Reactivos. ....	25
6.2- Equipos. ....	26
6.3- Síntesis del ligante. ....	27
6.4- Síntesis del grupo antena. ....	28
6.5- Síntesis del compuesto de coordinación trinuclear de Zn.....	29
6.6-Síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares con iones lantánidos.....	30
6.7- Síntesis de los compuestos de coordinación heterotrinucleares con iones lantánidos.....	32

<b>7- Resultados y discusión.....</b>	<b>34</b>
<b>7.1- Caracterización del ligante.....</b>	<b>35</b>
<b>7.9- Caracterización del grupo antena. ....</b>	<b>47</b>
<b>7.15- Caracterización del compuesto de coordinación trinuclear de Zn.....</b>	<b>61</b>
<b>8- Caracterización de los compuestos de coordinación mononucleares.....</b>	<b>72</b>
<b>9- Caracterización de los compuestos de coordinación heterotrinucleares.....</b>	<b>88</b>
<b>10- Conclusiones.....</b>	<b>104</b>
<b>11- Referencias.....</b>	<b>105</b>
<b>12- Anexos.....</b>	<b>110</b>

## Índice de abreviaturas

- DE (Transición de dipolo eléctrico)
- DM (Transición de dipolo magnético)
- EtOH (Etanol)
- Et<sub>2</sub>O (Dietil éter)
- FTIR-ATR (Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y por reflectancia total atenuada)
- HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular ocupado de mayor energía)
- H<sub>2</sub>L (N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino)
- LED (Diodo emisor de luz)
- Ln<sup>3+</sup> (iones lantánidos trivalentes)
- LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular desocupado de menor energía)
- MeCN (Acetonitrilo)
- MeOD (Metanol deuterado)
- MeOH (Metanol)
- NIR (*Near-Infrared*, Infrarrojo cercano)
- RMN (Resonancia magnética nuclear)
- <sup>1</sup>S<sub>0</sub> (Estado singulete basal)
- <sup>1</sup>S<sub>1</sub> (Primer estado excitado singulete)
- <sup>3</sup>T<sub>1</sub> (Primer estado excitado triplete)
- UV-Vis (Ultravioleta-visible)
- UV-Vis-NIR (Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano)

# 1. Introducción

Los lantánidos, son los catorce elementos que siguen al lantano en la tabla periódica, donde se añaden sucesivamente los catorce electrones 4f a la configuración del lantano<sup>[1]</sup>.

Las características que poseen los iones lantánidos son:

- 1) Presentan diversos números de coordinación que van de 6-12, pero se conocen compuestos con números de 2, 3 y 4.
- 2) Forman complejos iónicos lábiles.
- 3) Los orbitales 4f de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se encuentran protegidos por los electrones  $5s^2$  y  $5p^6$  por lo tanto no participan directamente en el enlace. Además las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los lantánidos son poco influenciadas por los efectos de los ligantes.
- 4) Prefieren coordinarse a ligantes aniónicos, con átomos donadores con alta electronegatividad.
- 5) Forman hidróxidos insolubles en agua, al menos que existan agentes acomplejantes en la disolución.
- 6) Prefieren tener estado de oxidación (3+) en solución acuosa.
- 7) No forman enlaces múltiples ya sea dobles con oxígeno o enlaces triples con nitrógeno, como lo hacen los metales de transición y ciertos actínidos.
- 8) A diferencia de los metales de transición, no forman carbonilos estables y casi no se conoce su química en el estado de oxidación 0.

Los lantánidos y sus compuestos de coordinación muestran luminiscencia originada por las transiciones electrónicas entre los orbitales f. Por ello han sido muy estudiados y entre sus posibles aplicaciones se puede mencionar en dispositivos ópticos como son los LED'S, pantallas de plasma, diodos emisores de luz, sensores para la determinación de ciertos analitos como oxígeno, ATP, iones metálicos, entre otros<sup>[2]</sup>.

En este trabajo se presentan las condiciones óptimas para la síntesis de compuestos de coordinación con iones lantánidos y compuestos mixtos con zinc(II) y lantánidos, donde se obtuvieron compuestos mononucleares del tipo  $[H_2L-Ln]$ , compuestos heterotrinucleares  $[Ln-(ZnL)_2]$  3d-4f-3d, usando los iones  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , a partir de la síntesis *in situ* con la base de Schiff cuyo nombre IUPAC es N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1-2-fenilendiimina ( $H_2L$ ). Se discute también la preparación de compuestos de coordinación con cinc de la forma  $[ZnL(OH_2)]$  y  $[Zn_3L_2Cl_2]$ .

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  $^1H$  y de  $^{13}C$  (sólo para el ligante y el compuesto mononuclear de  $Zn^{2+}$ ), espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis utilizando como disolvente metanol y espectroscopía de UV-Vis-NIR por reflectancia difusa, espectroscopía de emisión, conductividad eléctrica en acetona y susceptibilidad magnética.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Configuración electrónica de lantánidos.

Para poder explicar las propiedades de la serie de lantánidos es necesario analizar sus propiedades electrónicas. Presentan números de coordinación grandes y afinidad por el oxígeno. Los orbitales 4f de los iones lantánidos se van llenando gradualmente: entre más protones se adicionan al núcleo, los orbitales 4f se contraen rápidamente y se hacen más estables que los 5d, por lo tanto el Ce tiene una configuración  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$ , y la tendencia continúa hacia el Pr,  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$ . Este patrón continúa para los metales Nd-Eu, todos tienen configuración  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$  [3]. Después del Eu, la estabilidad de la mitad de la capa f es tal que, el siguiente electrón se adiciona a un orbital 5d, siendo su configuración  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ . Estos orbitales tienen las siguientes formas:

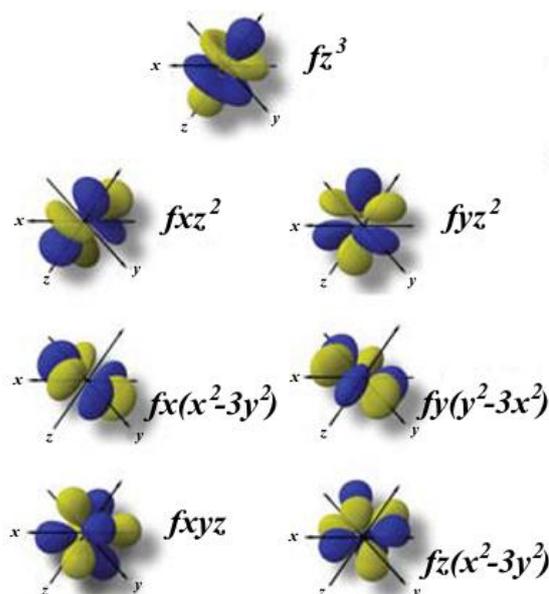


Figura 2.1.1. Orbitales f

Los orbitales f se representan en dos maneras, como un conjunto cúbico o como un conjunto general, dependiendo en qué manera las funciones de onda estén combinadas.

Uno de los puntos más importantes es la configuración electrónica de los lantánidos, que en general se pueden representar como  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ , las excepciones son el lantano(III) y el cerio(III), en los cuales los orbitales 4f no se han contraído suficientemente para que la energía de los 4f sea menor a los electrones 5d<sup>[4]</sup>.

Para la formación de iones, se remueven primero los electrones de los orbitales 6s y 5d. Por lo tanto, todos los iones  $\text{Ln}^{3+}$  tienen una configuración  $[\text{Xe}] 4f^n$  con excepción de La. Los orbitales 4f penetran el *core* apreciablemente, por lo cual, éstos no pueden traslaparse con los orbitales del ligante, y por lo tanto no participan en el enlace. Como resultado de su no participación en el enlace con los ligantes, el efecto del campo cristalino es pequeño y en consecuencia, el espectro electrónico y las propiedades magnéticas son poco afectadas por los ligantes. La habilidad para formar enlaces  $\pi$  está ausente<sup>[5]</sup>. En la figura 3.1.2 se observa una grafica de teorica de los orbitales, en esta se observa que el orbital 4f es menos poralizable y mas externo que los 5s y 5p.

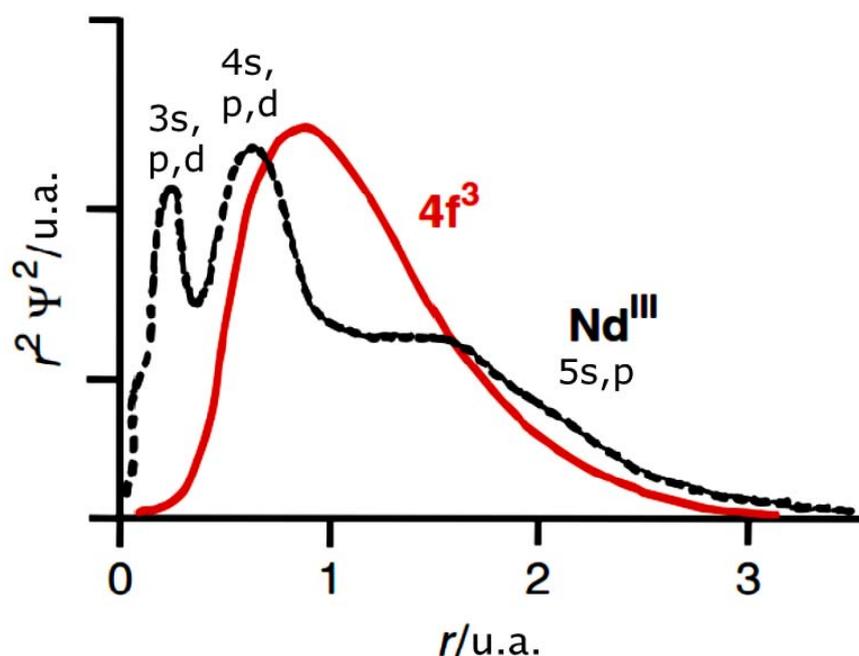
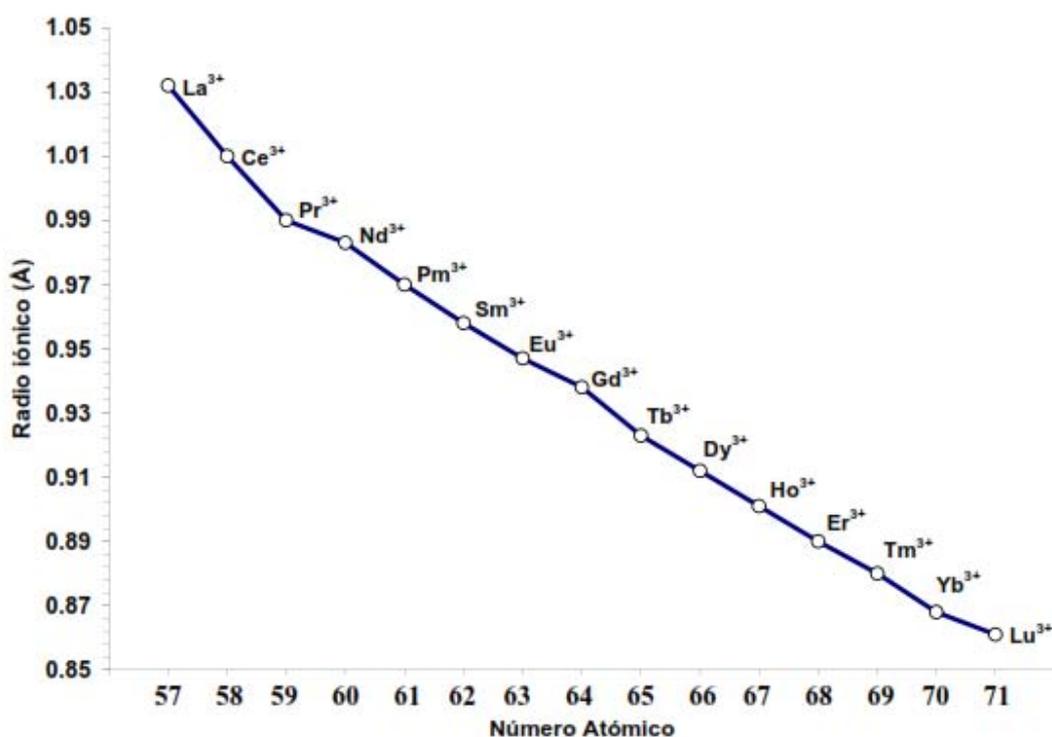


Figura 2.1.2. Cuadrado de la parte radial de la función de onda contra la distancia al núcleo.

## 2.2. Contracción lantánida.

La configuración electrónica general de los iones lantánidos trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$  es  $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^65d^0$  ( $n=1-14$ ), de lo anterior se puede concluir que los electrones en la capa 4f se encuentran apantallados por los  $5s^25p^6$  lo cual provoca una reducción del radio iónico a través de la serie, conocida como contracción lantánida<sup>[6]</sup>. Esta contracción es apreciablemente más grande que la correspondiente a los iones de transición.

La contracción es el resultado de un apantallamiento imperfecto de uno de los electrones 4f sobre otros<sup>[7]</sup>. Así, conforme la carga nuclear se incrementa, este apantallamiento causa que cada electrón 4f experimente una atracción electrostática mayor por el núcleo. La reducción en el tamaño es mejor vista al comparar el radio iónico desde  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$  (1.03–0.86 Å). Figura 2.2.1



**Figura 2.2.1. Variación del radio iónico en la serie de iones lantánidos trivalentes.**

Como se mencionó anteriormente hay un decremento del radio atómico de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ . Los electrones 4f se encuentran más cerca del núcleo que los electrones 5s y 5p, por lo que no participan en el enlace. Los orbitales 5s y 5p penetran la subcapa 4f y no están protegidos del incremento de la carga nuclear, por lo tanto al aumentar el número atómico, también se incrementa la contracción. Parte de esta contracción se atribuye a efectos relativistas.

## 2.3. Números de coordinación.

Los números de coordinación más comunes para los lantánidos van desde seis a doce.

Debido al decremento del radio iónico al incrementarse el número atómico, se espera que menos aniones puedan coordinarse, en otras palabras, el número de coordinación decrecerá con el incremento de  $Z$  (carga nuclear efectiva). Este comportamiento se observa principalmente para hidróxidos y halogenuros. En el caso que se utilicen compuestos diferentes a hidróxidos y halogenuros esta regla no se cumple, por lo tanto es difícil predecir qué número de coordinación pueda tener el ion en un compuesto<sup>[8]</sup>.

## 2.4. Espectro electrónico.

El hecho de que los orbitales 4f no participen en el enlace, tiene como consecuencia que el desdoblamiento de campo cristalino sea del orden de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . El desdoblamiento pequeño del campo cristalino, puede ser tratado como una perturbación de los niveles de iones libres. Como consecuencia, las bandas de absorción f-f en el espectro son muy estrechas, casi tanto como en el ion libre. Los iones lantánidos absorben radiación electromagnética, particularmente en la región visible del espectro, promoviendo la transición de un electrón de su estado basal a un estado excitado, como consecuencia de la subcapa 4f semillena. Las transiciones electrónicas f-f se excitan mediante la radiación. Las transiciones f-f ganan intensidad mediante la combinación de los estados electrónicos más elevados de paridad opuesta, también por efectos de campo ligante de baja simetría a través de vibraciones moleculares que momentáneamente destruyen cualquier centro de simetría (acoplamiento vibrónico). No todos los iones lantánidos presentan transiciones f-f, entre ellos, lantano y lutecio ( $f^0$  y  $f^{14}$ )<sup>[9]</sup>.

## 2.5. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos.

La amplia variedad de transiciones en el UV-Vis-NIR que presentan los iones lantánidos fue descubierta por Dieke<sup>[10]</sup>. El diagrama que lleva su nombre muestra un ejemplo de las

estados energéticos observados para compuestos de lantánidos<sup>[11]</sup>. Las estructuras electrónicas observadas resultan de acoplamiento espín-orbital y efectos del campo cristalino del lantánido.

La naturaleza prohibida de las transiciones f-f hace que la excitación directa sea poco eficiente. Los coeficientes de extinción molares de dichas transiciones f-f son típicamente del orden de  $1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , de menor intensidad cuando se compara con las transiciones d-d ( $10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de los iones de transición<sup>[12]</sup>.

## 2.6. Efecto Antena.

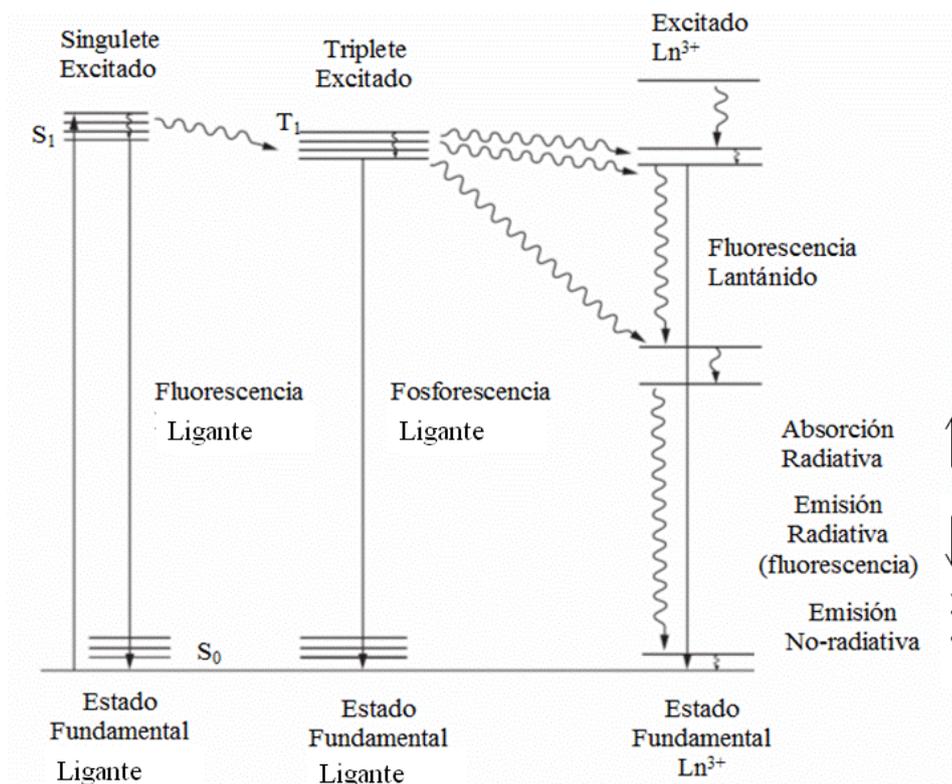
Dado que la luminiscencia de los lantánidos es inherentemente débil, es importante encontrar una forma de que sea más eficiente el proceso.

Una manera de mejorar considerablemente la luminiscencia consiste en usar cromóforos como ligantes. Éstos por lo general, son anillos aromáticos o heteroaromáticos con un sistema  $\pi$  altamente conjugado, caracterizado por una alta eficiencia de absorción de la luz (elevado coeficiente de extinción molar) y una alta eficiencia de entrecruzamiento de sistemas<sup>[13]</sup>.

Weissman<sup>[14]</sup> en 1942 descubrió que los complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  con ligantes orgánicos, al ser irradiados a la longitud de onda de la transición  $\pi-\pi^*$  del ligante, producía una sensibilización de las transiciones 4f-4f de emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[15]</sup>. Dado que el  $\text{Eu}^{3+}$  por sí solo presenta absorciones bajas en disolución, se propuso que el ligante orgánico contribuye al incremento de la luminiscencia del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Estudios posteriores realizados por Weissman confirmaron el rol que juegan los ligantes orgánicos, esto llevó al conocimiento de que el ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$  apaga la fluorescencia natural del ligante orgánico<sup>[16]</sup>.

El estudio de Weissman apuntaba a un proceso de transferencia de energía desde el ligante coordinado a un estado excitado del ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . Estos estudios iniciales de luminiscencia de los complejos de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dieron pie al campo denominado sensibilización de la luminiscencia de iones lantánidos<sup>[17]</sup>.

El mecanismo de sensibilización, comúnmente llamado efecto antena, es mejor explicado por el diagrama de Jablonski.



**Figura 2.6.1. Diagrama de Jablonski.**

El mecanismo de la luminiscencia de un compuesto de coordinación de iones lantánido es el siguiente:

En el ligante, un electrón es promovido desde su estado fundamental (S<sub>0</sub>) a un estado singlete excitado (S<sub>1</sub>) después de absorber un *quantum* de energía (por ejemplo, de luz ultravioleta), este electrón decae al estado excitado singlete de menor energía, desde donde puede volver al estado fundamental directamente (emisión de fluorescencia del ligante) o seguir un camino no-radiativo a un estado triplete (T<sub>1</sub>) del ligante. Desde allí podrá, o bien volver al estado fundamental (fosforescencia) o alternativamente someterse a un cruzamiento entre sistemas de naturaleza no-radiativa, esta vez cercano a un estado excitado del ion Ln<sup>III</sup>, de donde puede volver al estado fundamental, ya sea por medio de la emisión no-radiativa o involucrando las transiciones f-f del ion lantánido originando el fenómeno de fluorescencia característica del ion metálico<sup>[18]</sup>.

Algunos iones Ln<sup>III</sup> poseen estados energéticos excitados alrededor de 2000 cm<sup>-1</sup> los cuales son menores a los estados triplete de los ligantes típicos exhibiendo fuertes

señales de fluorescencia, entre los más notables están  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  y en menor medida los iones  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .

Para las características espectroscópicas de los iones lantánidos, es importante mencionar que  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  no tienen estados excitados  $f^n$ ;  $\text{Gd}^{3+}$  tiene todos sus estados excitados por encima del estado excitado triplete de la mayoría de los ligantes, mientras que el resto de los iones poseen un gran número de estados excitados que promueven la pérdida de energía por la ruta no-radiativa.  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  han sido dos de los iones más utilizados para estudios fundamentales así como para sus aplicaciones. Ellos fluorescen con colores verde y rojo, respectivamente. Para  $\text{Tb}^{3+}$ , la emisión más intensa corresponde a  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ , (de las transiciones posibles de  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  donde  $J = 6-0$ ), mientras que para  $\text{Eu}^{3+}$ , las transiciones son desde el estado excitado  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  donde  $J = 4-0$ <sup>[19]</sup>. Tabla 2.6.1.

**Tabla 2.6.1: Transiciones Luminiscentes Características para el ion  $\text{Tb}^{3+}$**

${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ <sup>[19]</sup>.

Transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	$\lambda$ , nm	Intensidad	Comentarios
6	480-505	mediana a intensa	sensible al ambiente
5	535-555	intensa	----
4	860-600	mediana a intensa	sensible al ambiente
3	615-625	mediana	-----
2	640-655	débil	sensible al ambiente

**Tabla 2.6.2: Transiciones Luminiscentes Características para el ion  $\text{Eu}^{3+}$   
 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ [19].**

Transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$	$\lambda, \nu\mu$	Intensidad	Comentarios
0	577-581	muy débil	prohibida cuando la molécula no tiene centro de inversión
1	585-600	Intensa	independiente del ambiente
2	610-625	intensa o débil	ausente cuando hay centro de inversión
3	640-655	muy débil	Prohibida
4	680-655	medianamente intensa	sensible al ambiente

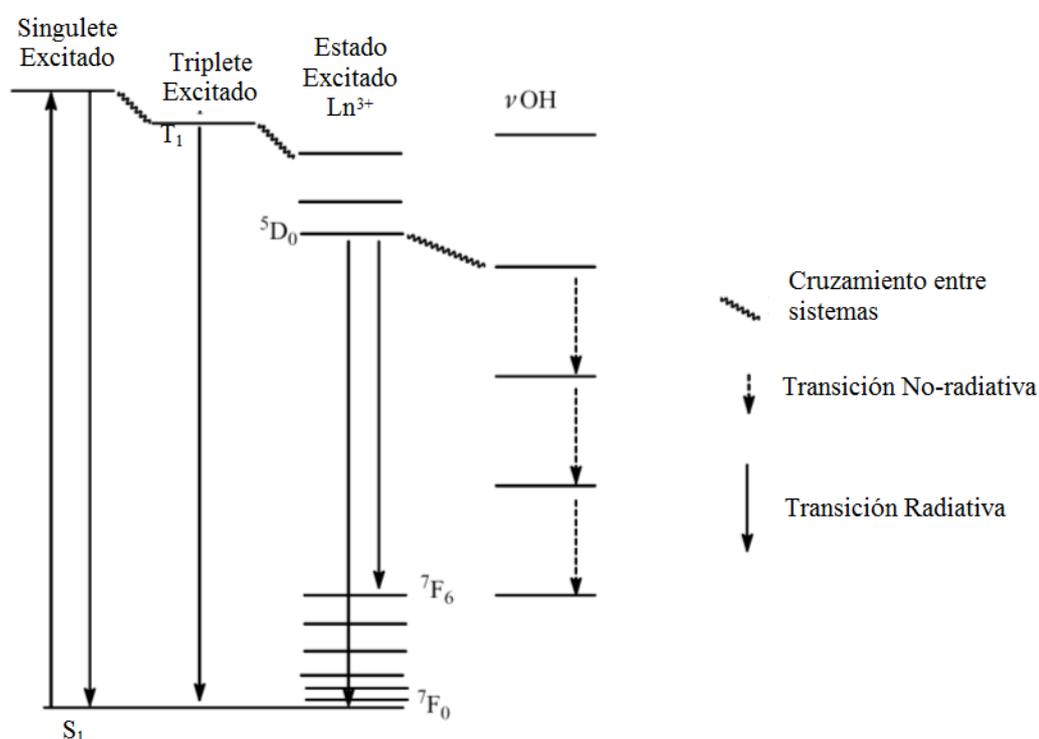
Una ventaja de los lantánidos sobre los metales de transición es que sus mecanismos de excitación y emisión son independientes uno del otro. Sólo con el uso de un láser puede excitarse eficiente y directamente a los lantánidos. Sin embargo, mediante el uso de ligantes que pueden ser excitados fácilmente a través de medios menos energéticos, los iones lantánidos pueden ser fácilmente excitados. Dada la independencia de los mecanismos de emisión y excitación pueden emplearse diferentes ligantes sin afectar la emisión de los lantánidos[20].

**Tabla 2.6.3. Intensidades de las diferentes transiciones[19].**

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	$10^2 - 10^3$

## 2.7. Extinción No-Radiativa.

Existen varios mecanismos que conducen a la emisión de la energía absorbida por el ligante en forma de calor o vibraciones lo que impide observar el fenómeno de luminiscencia. Uno de los mecanismos de desactivación no radiativa es del tipo vibracional y tiene lugar debido al acoplamiento dipolo-dipolo de osciladores con elevada energía, como O-H o N-H y en menor medida C-H, provocando el apagamiento (en inglés, *quenching*) de la luminiscencia del ion metálico central. Figura 2.7.1. Cuando estos osciladores son reemplazados por sus contrapartes deuteradas (O-D, N-D o C-D, el número de niveles vibracionales requeridos para alcanzar el estado fundamental aumenta y como resultado el proceso de extinción de estos osciladores es nulo<sup>[21]</sup>.



**Figura 2.7.1** Proceso de desactivación para un complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  a través de relajación vibracional por moléculas que contiene el grupo O-H.

Richardson y colaboradores<sup>[22]</sup>, observaron en complejos de europio en estado sólido que las moléculas de agua en la segunda esfera de coordinación contribuyen de manera poco efectiva a los procesos de desactivación por relajación vibracional. Por regla general se ha encontrado que la remoción de moléculas de agua de la esfera de coordinación en complejos de  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Eu}^{\text{III}}$  con ligantes orgánicos incrementa los tiempos de vida e intensidad de las señales luminiscentes.

## 2.8. Antenas Ideales.

Con tantas limitaciones que dicta la eficiencia de la luminiscencia de los lantánidos, uno de los factores principales que puede ser controlado y puede causar una diferencia significativa, es el diseño de ligantes adecuados o antenas. Algunas cuestiones importantes a tener en cuenta son discutidas a continuación<sup>[23]</sup>:

a) Es esencial que los ligantes posean un elevado coeficiente de extinción molar.

b) Adicionalmente, es conveniente que los ligantes estén suficientemente cerca del centro metálico para lograr una eficiente transferencia de energía. Dichos ligantes tienen átomos donadores de densidad electrónica como O ó N que forman compuestos termodinámicamente estables y cinéticamente inertes.

c) Los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  poseen radios iónicos muy grandes, lo que conduce a la posibilidad de grandes números de coordinación<sup>[24]</sup>. Como resultado, es conveniente el uso de ligantes polidentados que completen la esfera de coordinación del ion metálico y evitar así, la coordinación de grupos O-H del disolvente.

d) Latva y colaboradores<sup>(25)</sup>, basados en experimentos sobre compuestos de coordinación con iones lantánidos, en específico  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , y numerosos ligantes polidentados, concluyeron que el rendimiento cuántico del centro metálico depende de la eficiencia de intercambio de energía por el entrecruzamiento de sistemas.

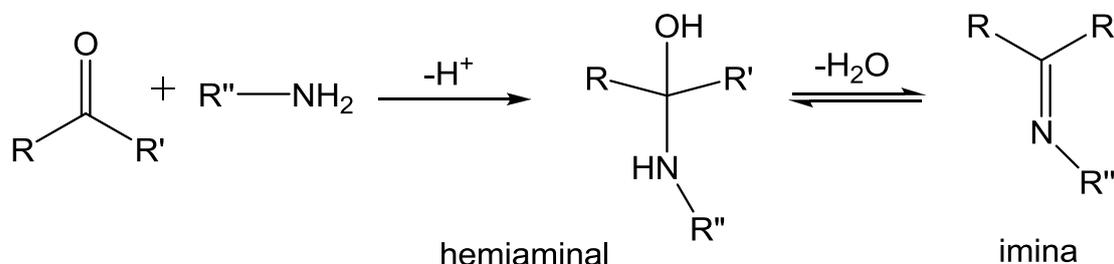
e) Se sugirió que la diferencia de energía entre el estado triplete del ligante y el excitado de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^1\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ) debe estar entre 2500 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para el  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^1\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ) esta diferencia debe estar en el intervalo de 2500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[26]</sup>.

## 2.9. Ligante tipo base de Schiff

Nombradas así en honor al químico alemán Hugo Schiff quien en 1860 descubrió que la reacción de aldehídos o cetonas con aminas primarias generaba fácilmente compuestos con enlaces imínicos.

La formación de bases de Schiff ocurre en 2 etapas<sup>[27]</sup>; Figura.2.9.1

La primera etapa de la reacción se origina a través del ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la amina al carbono del aldehído o cetona, resultando normalmente en la formación de un compuesto inestable llamado hemiaminal o carbinolamina. La reacción es rápida y reversible, usualmente llevada a cabo en medio alcohólico y en ocasiones a reflujo.



R, R', R'' representan un grupo alquilo o arilo.

**Figura 2.9.1 Esquema de reacción para la formación de una base de Schiff.**

El intermediario carbinolamina pierde una o varias moléculas de agua mediante catálisis ácida formando un enlace -C=N. Dado que carbinolamina es un alcohol, éste presenta deshidratación catalizada por ácidos. Esta etapa controla la velocidad de la reacción. El pH óptimo se encuentra entre 4 y 5. La concentración de ácido no puede ser demasiado elevada dado que la amina es una base. La protonación de la amina disminuye su habilidad como nucleófilo, lo cual desplaza el equilibrio de la reacción hacia la izquierda evitando la formación del intermediario carbinolamina<sup>[28]</sup>.

Las bases de Schiff derivadas de aldehídos alifáticos son relativamente inestables y fácilmente polimerizables, mientras que aquellas derivadas de aldehídos aromáticos presentan una conjugación efectiva y mayor estabilidad.

La formación de las bases de Schiff generalmente se lleva a cabo mediante la completa separación del producto o la remoción de agua, o ambas. Muchas bases de Schiff se hidrolizan en disolución acuosa ácida o básica generando las materias primas de partida (aldehídos o cetonas y aminas). La reacción de condensación para la formación de bases de Schiff es catalizada por ácidos, ya sea por la adición de ácidos orgánicos o inorgánicos o por la hidrólisis de sales metálicas. El uso de aminas primarias alifáticas generalmente no requiere de catalizadores.

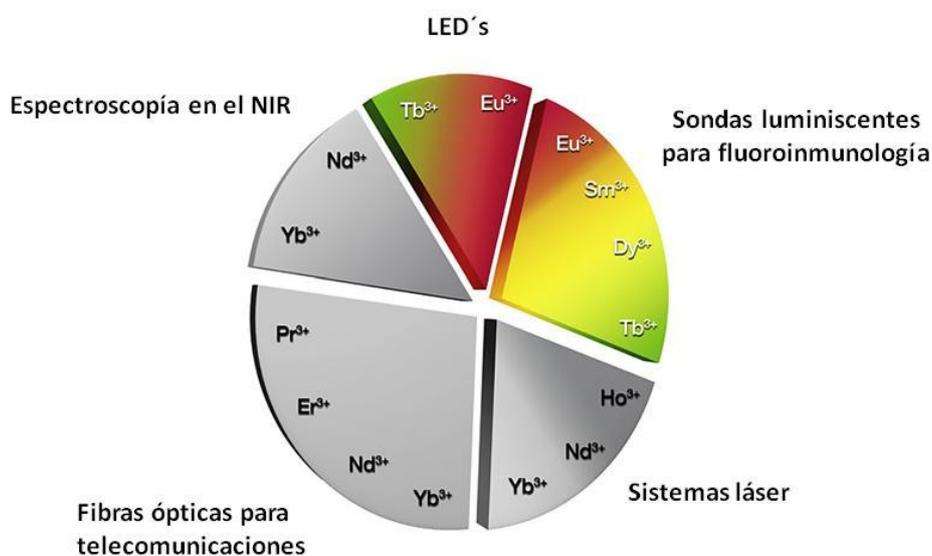
En general, en reacciones de condensación de Schiff los aldehídos reaccionan más rápido que las cetonas debido a que los centros de los primeros están menos impedidos estéricamente. Además, el átomo de carbono adicional presente en las cetonas dona densidad electrónica haciéndolo menos electrofílico que los aldehídos<sup>[29]</sup>.

### 3. Antecedentes

Los lantánidos exhiben luminiscencia, emitiendo radiación de un estado electrónico excitado, la luz emitida presenta líneas características de las transiciones f-f del  $\text{Ln}^{3+}$  [30].

Aunque la separación de niveles de energía es levemente afectada por el ligante, no son los mismos en todos los compuestos, por lo tanto el estudio de la intensidad y el patrón de desdoblamiento de ciertas transiciones en el espectro de fluorescencia de compuestos de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  pueden dar información acerca del ambiente del ion lantánido[31].

Por ello la importancia del diseño y síntesis de ligantes orgánicos específicos para dar origen a nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos, estos compuestos han recibido aún más atención por sus potenciales aplicaciones ya que estos presentan propiedades magnéticas y ópticas que les permiten ser usados para diversas aplicaciones. Son de gran interés las propiedades luminiscentes por su uso en materiales, como diodos emisores de luz (LED), su uso en medicina y telecomunicaciones[32]. Figura 3.1.

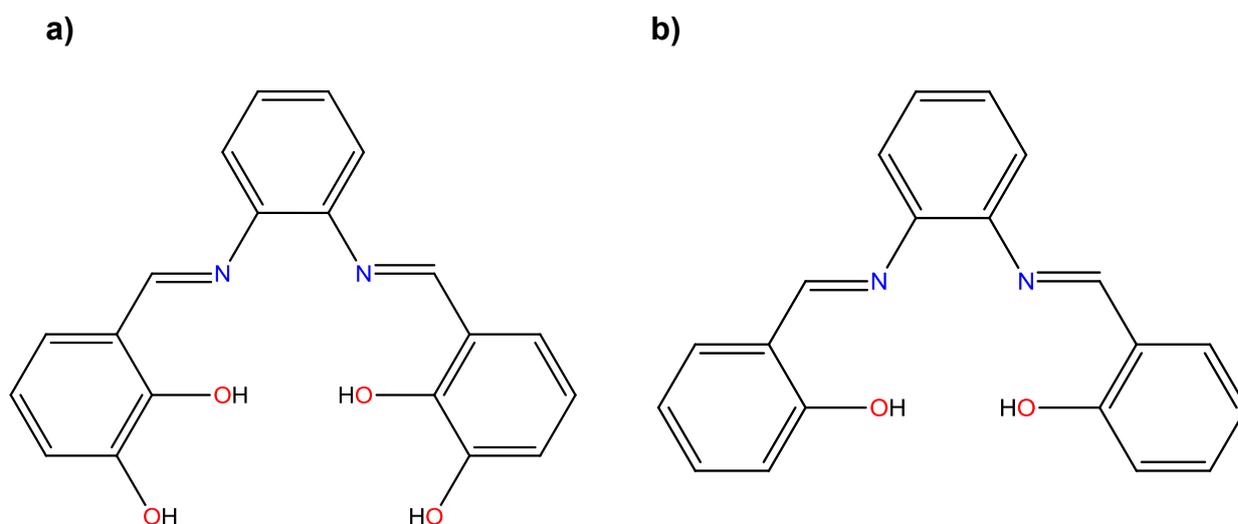


**Figura 3.1. Tipo de emisión de luz de iones lantánidos relacionada con sus aplicaciones.**

Como ya se menciona previamente, es conocido que los iones lantánidos presentan transiciones electrónicas al irradiarse con energía en la región UV-Vis-NIR para dar lugar a la emisión de luz.

Se menciona en la literatura el uso de bases de Schiff como cromóforos para coordinar a iones lantánidos; ya que algunas de estas bases actúan como ligantes tipo quelato<sup>[33]</sup>.

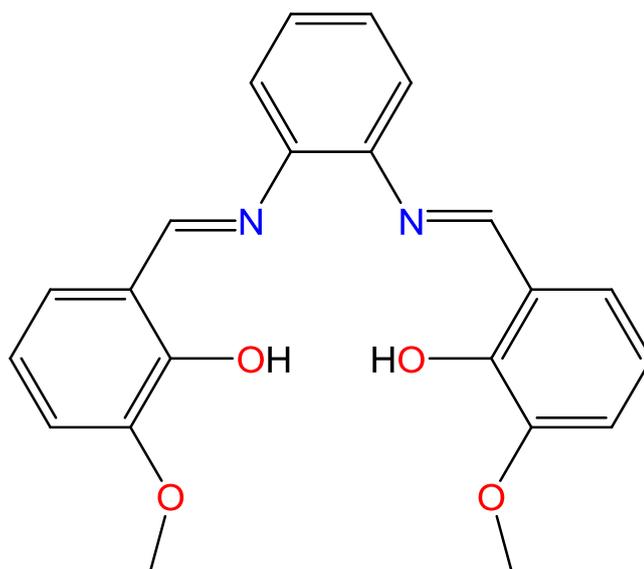
Un ejemplo de esta familia de bases es la llamada tipo salfen. Estos ligantes pueden poseer dos compartimentos uno interno y uno externo que les permite coordinar dos iones metálicos; estos iones pueden ser de la misma naturaleza o diferente<sup>[34]</sup>. Figura 3.2.



**Figura 3.2. Bases de Schiff tipo salfen; a) base con dos compartimentos, b) base con un solo compartimento interno.**

En los últimos años se han sintetizado compuestos de coordinación heterometálicos empleando bases de Schiff: por ejemplo, para obtener compuestos que contengan un ion metálico del bloque d y uno del bloque f, específicamente iones lantánidos trivalentes, preparando compuestos de coordinación heterometálicos o híbridos del tipo 3d-4f <sup>[35]</sup>.

Así los compuestos de coordinación híbridos 3d-4f, preparados por Jones en 2013<sup>[36]</sup>. Figura 3.3. Quien informa la síntesis de una base de Schiff con dos compartimentos N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino a la que llamaron H<sub>2</sub>L por simplicidad. Con H<sub>2</sub>L sintetizaron cuatro compuestos de coordinación dos heterodinucleares 3d-4f y dos heterotrinucleares 3d-4f-3d, con los iones lantánidos Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> con el ion metálico del bloque d Zn<sup>2+</sup> <sup>[36]</sup>.



**Figura 3.3. Base de Schiff (H<sub>2</sub>L) empleada para la síntesis de compuestos de coordinación híbridos 3d-4f.**

[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 y [TbZn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (heterotrinucleares) y [EuZnL(OAc)(NO<sub>3</sub>)MeOH] y [TbZnL(OAc)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] (heterodinucleares).

Este grupo de investigación obtuvo las estructuras moleculares a través de difracción de rayos X de monocristal y observaron que estos compuestos no son isoestructurales.

Realizaron estudios de luminiscencia y concluyeron que los compuestos híbridos trinucleares 3d-4f-3d tienen mejor eficiencia de emisión de luz.

En 2015 D. Olea Román<sup>[37]</sup> sintetizó una gran variedad de compuestos de coordinación con iones lantánidos mononucleares, heterodinucleares y heterotrinucleares utilizando dos ligantes orgánicos tipo base de Schiff que llamó H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> y H<sub>2</sub>L<sup>b</sup> por simplicidad y varió los centros metálicos del bloque d utilizando estos iones Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Ln= Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>.

En este trabajo nos enfocaremos a hablar de la serie de compuestos de coordinación heterotrinucleares realizada con Zn<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> cuyo nombre IUPAC es N,N-bis(2,3-dihidroxibencilideno)-1-2-fenilendiimina<sup>[37]</sup>.

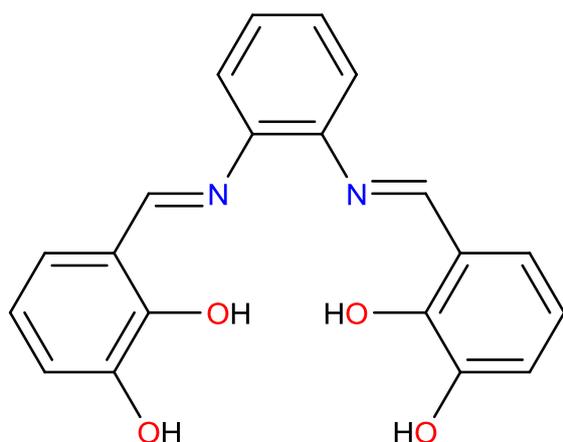
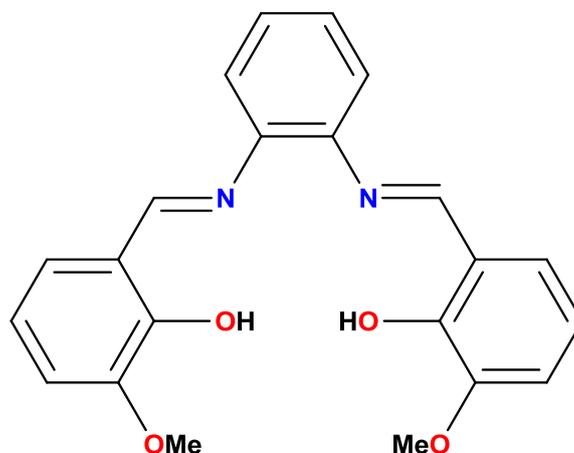
$H_2L^a$  $H_2L^b$ 

Figura 3.4. Bases de Schiff utilizadas para la síntesis de compuestos de coordinación con iones lantánidos.

Con este grupo de trabajo se obtuvo la estructura de rayos X del compuesto heterotrinuclear de Zn-Tb-Zn <sup>[37]</sup>.

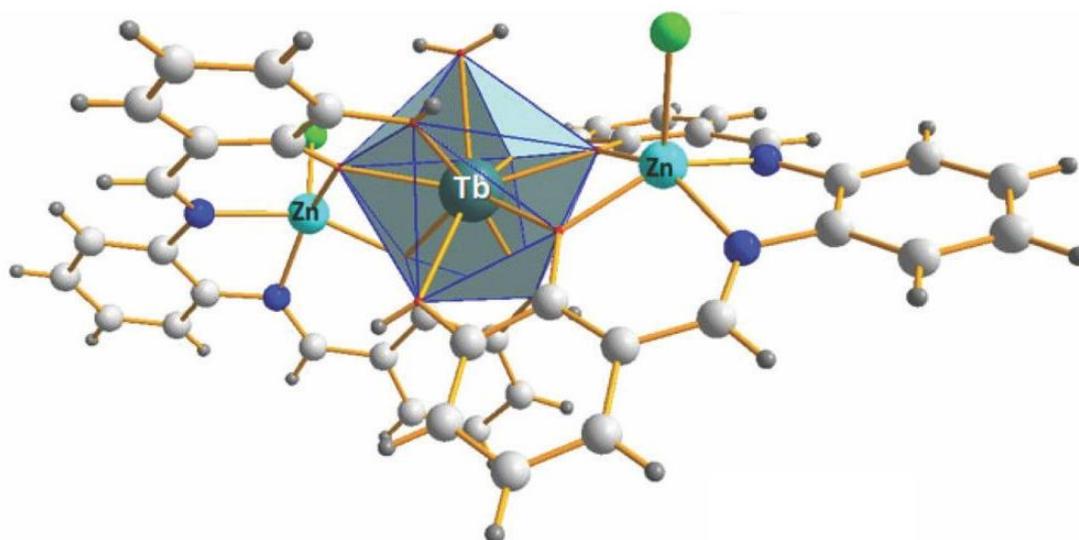


Figura 3.5. Estructura de rayos X de  $[TbZn_2(L^a)_2](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

Serie de compuestos de coordinación heterotrinucleares sintetizados por D. Olea Román<sup>[37]</sup>.  $[\text{NdZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{SmZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{EuZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{GdZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{TbZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{DyZn}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

También presentan los espectros de absorción y de emisión de los compuestos sintetizados.

**Figura 3.6. Espectro de emisión de la serie heterotrinuclear a T= 298K.**

En la figura 3.6. se puede observar que para el compuesto de coordinación con el ion  $\text{Nd}^{3+}$  se lleva a cabo la transferencia de energía mostrando dos de las tres emisiones características de este ion, esta emisión corresponde al infrarrojo cercano (NIR).

## 4. Justificación

En la literatura se discuten diferentes estrategias y métodos para mejorar la luminiscencia de los iones lantánidos, ya que éstos presentan una luminiscencia pobre y con tiempos de vida cortos.

Los iones lantánidos presentan luminiscencia que puede ser mejorada, una de las estrategias es la de coordinar el ion metálico a un cromóforo orgánico específico que actúe como grupo antena o sensibilizador de la luminiscencia mediante la transferencia de energía al ion metálico, mejorando los tiempos de vida de la emisión.

## 5. Objetivos

### ❖ Objetivo General

- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades luminiscentes de la base de Schiff N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimina (H<sub>2</sub>L), sus compuestos de coordinación con los iones lantánidos Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup> y de los compuestos híbridos 3d-4f-3d con Zn<sup>2+</sup>.

### ❖ Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar H<sub>2</sub>L, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de Zn<sup>2+</sup> con H<sub>2</sub>L, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar los compuestos de coordinación mononucleares con los iones lantánidos Nd<sup>3+</sup>, Sm<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>L, y caracterizarlos mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación híbridos de Zn<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup> con H<sub>2</sub>L, mediante técnicas espectroscópicas y analíticas, con los iones lantánidos Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>.

## 6. Procedimiento Experimental

### 6.1. Reactivos

Compuesto	Marca	Pureza
<i>o</i> -fenilendiamina	ALDRICH	99.5%
2-hidroxi-4metoxibenzaldehído	ALDRICH	98.0%
Etanol absoluto	J.T. Baker	99.9%
Metanol absoluto	J.T. Baker	99.9%
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.0%
ZnCl <sub>2</sub>	ALDRICH	98.0%
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ALDRICH	99.9%
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%

## 6.2. Equipos

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

Medición	Equipo	Ubicación
<b>Análisis elemental</b>	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
<b>FTIR-ATR</b>	Perkin Elmer FTIR-ATR 1605 en una ventana de 4000 a 400cm <sup>-1</sup>	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
<b>RMN</b>	VNMRS de Varian de 400MHz.	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
<b>UV-VIS (disolución)</b>	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System.	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
<b>Conductividad eléctrica</b>	Conductímetro OAKTON PC 2700	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
<b>UV-VIS-NIR (estado sólido)</b>	Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR de Varían con una ventana de 200 a 1200 nm.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química
<b>Emisión (estado sólido)</b>	Espectrofotómetro InVia La $\lambda_{exc}=488nm$ .	Instituto de Investigación en Materiales.
<b>Balanza de susceptibilidad magnética.</b>	Sherwood Scientific Cambridge, UK.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.

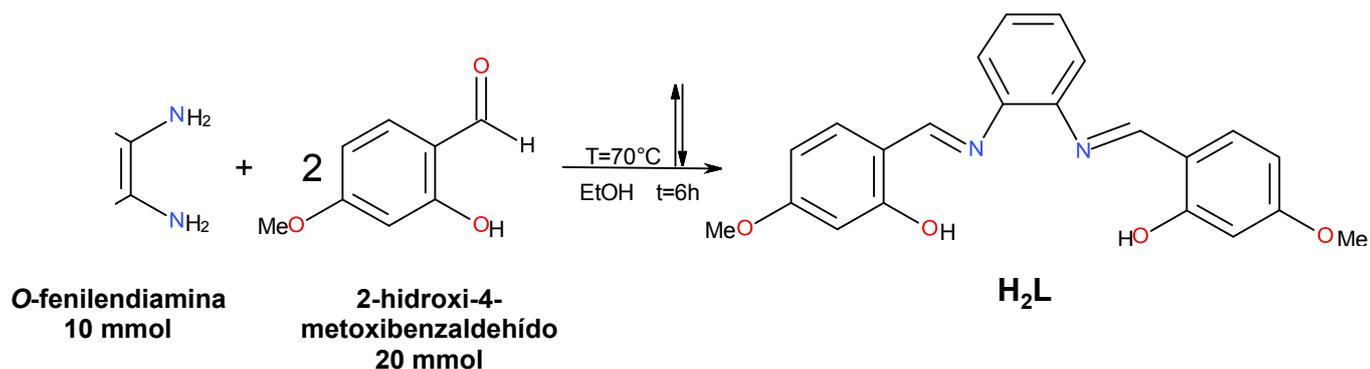
### 6.3. Procedimiento experimental para la síntesis de la base de Schiff N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1-2-fenilendiimina (H<sub>2</sub>L)

En un matraz bola de 250 mL se adicionaron 100 mL de etanol absoluto y 1.08 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina, se dejó bajo agitación constante y calentamiento a una temperatura de 70 °C hasta la completa disolución de la *o*-fenilendiamina. Posteriormente se pesaron 3.04 g (20 mmol) de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído y se agregaron a la disolución. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 horas. Una vez que concluyó el tiempo de reacción se obtuvo un polvo cristalino de color amarillo canario; se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se aisló por filtración y se lavó por triplicado con etanol frío (10 mL); por último, se dejó secar al vacío.

El ligante H<sub>2</sub>L sintetizado en este trabajo es un compuesto que cristaliza en forma de agujas de color amarillo canario, con fórmula mínima C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/ C<sub>cal.</sub> 70.4 / 70.2, H<sub>exp.</sub>/ H<sub>cal.</sub> 5.3 / 5.4, N<sub>exp.</sub>/ N<sub>cal.</sub> 7.7 / 7.4.

Punto de fusión: 172-174 °C y se obtuvieron 0.3162 g con un rendimiento del 84 %.

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



**Figura 6.3.1. Esquema de reacción para H<sub>2</sub>L.**

## 6.4. Procedimiento experimental para la síntesis de [ZnL(OH<sub>2</sub>)]

En un matraz bola de 100 mL se adicionaron 50 mL de etanol absoluto, posteriormente se añadieron 0.3674 g (1 mmol) de H<sub>2</sub>L y se mantuvo en agitación constante y calentamiento hasta que H<sub>2</sub>L se disolviera por completo. En un vaso de precipitado de 10 mL se adicionaron 5 mL de etanol absoluto y 0.2974 g (1 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 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>L, con una pipeta Pasteur se añadió lentamente y gota a gota la disolución de la sal de Zn<sup>2+</sup>, manteniendo la agitación y el calentamiento constantes durante 4 horas.

Después de añadir la disolución de la sal de Zn<sup>2+</sup> se retiró el calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente con agitación constante. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado fino de color amarillo. El compuesto obtenido se lavó por triplicado con etanol caliente (7 mL), para eliminar los remanentes de H<sub>2</sub>L 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 al vacío.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo opaco con fórmula mínima [Zn(L)(OH<sub>2</sub>)], análisis elemental para [ZnC<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>],: C<sub>exp.</sub>/ C<sub>cal.</sub> 51.8 / 52, H<sub>exp.</sub>/ H<sub>cal.</sub> 4.1 / 4.3, N<sub>exp.</sub>/ N<sub>cal.</sub> 6.1 / 6.2. Punto de fusión: 328-330 °C y se obtuvieron 0.217 g con un rendimiento del 47.4 %.

### Esquema de reacción

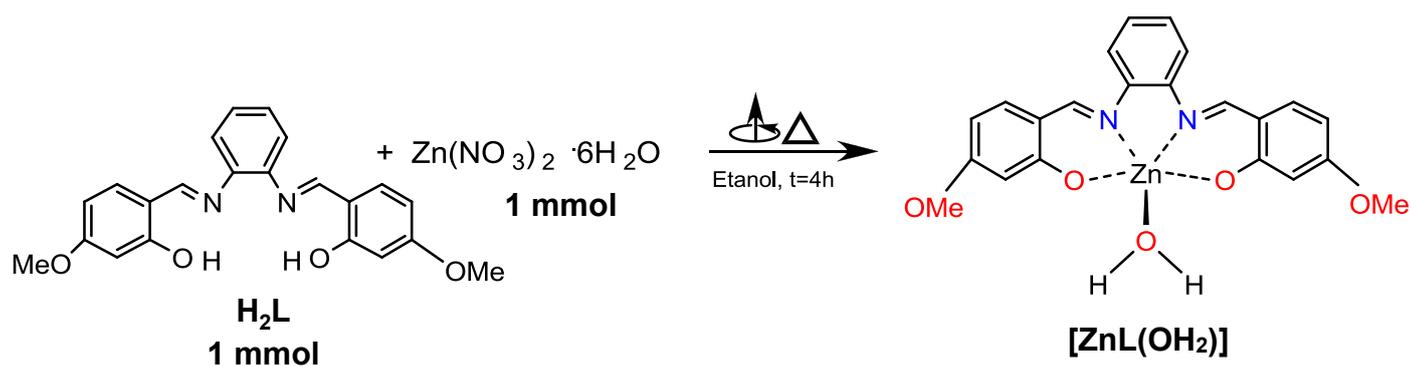


Figura 6.4.1. Esquema de reacción para [ZnL(OH<sub>2</sub>)].

## 6.5. Procedimiento experimental para la síntesis de $[Zn_3L_2Cl_2]$

En un matraz bola de 100 mL se adicionaron 50 mL de etanol absoluto, posteriormente se añadieron 0.3674 g (1 mmol) de  $H_2L$  y se dejó bajo agitación constante y calentamiento hasta que  $H_2L$  se disolviera por completo. En un vaso de precipitado de 10 mL se adicionaron 5 mL de etanol absoluto y 1.369 g (3 mmol) de  $ZnCl_2$ , se agitó manualmente hasta que la sal de  $Zn^{2+}$  se disolvió por completo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante un tiempo de 4 horas.

Una vez que concluyó el tiempo de reacción se obtuvo un polvo fino de color anaranjado, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se aisló por filtración y se lavó por triplicado con etanol caliente (10 mL), por último se dejó secar al vacío.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado con fórmula mínima  $[Zn_3(C_{22}H_{18}N_2O)_2(Cl_2)]$ , análisis elemental:  $C_{exp./} C_{cal.}$  51.8 / 52,  $H_{exp./} H_{cal.}$  3.5 / 3.6,  $N_{exp./} N_{cal.}$  5.8 / 5.5. Punto de fusión: 272-274 °C y se obtuvieron 1.09 g con un rendimiento del 99.3 %.

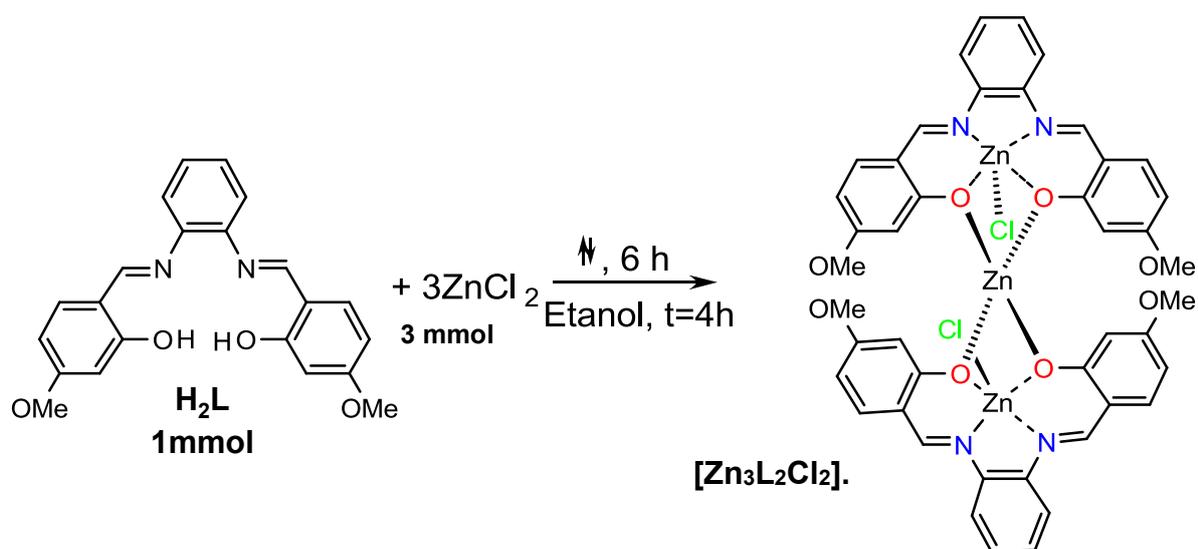


Figura 6.5.1. Esquema de reacción para  $[Zn_3L_2Cl_2]$ .

## 6.6. Procedimiento general para la síntesis de $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$

En un matraz bola de 100 mL se adicionaron 50 mL de etanol absoluto, posteriormente se añadieron 0.3674 g (1 mmol) de  $\text{H}_2\text{L}$  y se dejó bajo agitación constante y calentamiento hasta que  $\text{H}_2\text{L}$  se disolviera por completo. En un vaso de precipitado de 10 mL se adicionaron 5 mL de etanol absoluto y 1 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  :  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ), se agitó manualmente hasta que la sal de  $\text{Ln}^{3+}$  se disolviera por completo. Una vez que se disolvió  $\text{H}_2\text{L}$ , con una pipeta Pasteur se añadió lentamente y gota a gota la disolución de la sal de  $\text{Ln}^{3+}$ , manteniendo la agitación constante durante 4 horas.

Después de añadir la disolución de la sal de  $\text{Ln}^{3+}$  se retiró el calentamiento y se dejó enfriar la disolución a temperatura ambiente con agitación constante. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado fino de color amarillo. El compuesto obtenido se lavó por triplicado con etanol caliente (7 mL), para eliminar los remanentes de  $\text{H}_2\text{L}$ , por último se aisló por filtración y se dejó secar al vacío.

Los compuestos sintetizados en este trabajo son polvos finos de color amarillo con fórmula mínima  $[\text{Ln}(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima **[Nd]** $(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Análisis elemental:  $C_{\text{exp.}}/C_{\text{cal.}}$  37.1 / 37.4,  $H_{\text{exp.}}/H_{\text{cal.}}$  2.4 / 2.8,  $N_{\text{exp.}}/N_{\text{cal.}}$  9.8 / 9.9. Punto de fusión: 254-255 °C y se obtuvieron 0.478 g con un rendimiento del 67.6 %

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima **[Sm]** $(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Análisis elemental:  $C_{\text{exp.}}/C_{\text{cal.}}$  37.1 / 37.4,  $H_{\text{exp.}}/H_{\text{cal.}}$  2.4 / 2.8,  $N_{\text{exp.}}/N_{\text{cal.}}$  9.8 / 9.9. Punto de fusión: 206-208 °C y se obtuvieron 0.323 g con un rendimiento del 42.6 %

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima **[Eu]** $(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Análisis elemental:  $C_{\text{exp.}}/C_{\text{cal.}}$  37.6 / 37.9,  $H_{\text{exp.}}/H_{\text{cal.}}$  3.0 / 3.4,  $N_{\text{exp.}}/N_{\text{cal.}}$  9.3 / 9.2. Punto de fusión: 263-265 °C y se obtuvieron 0.528 g con un rendimiento del 69.4 %

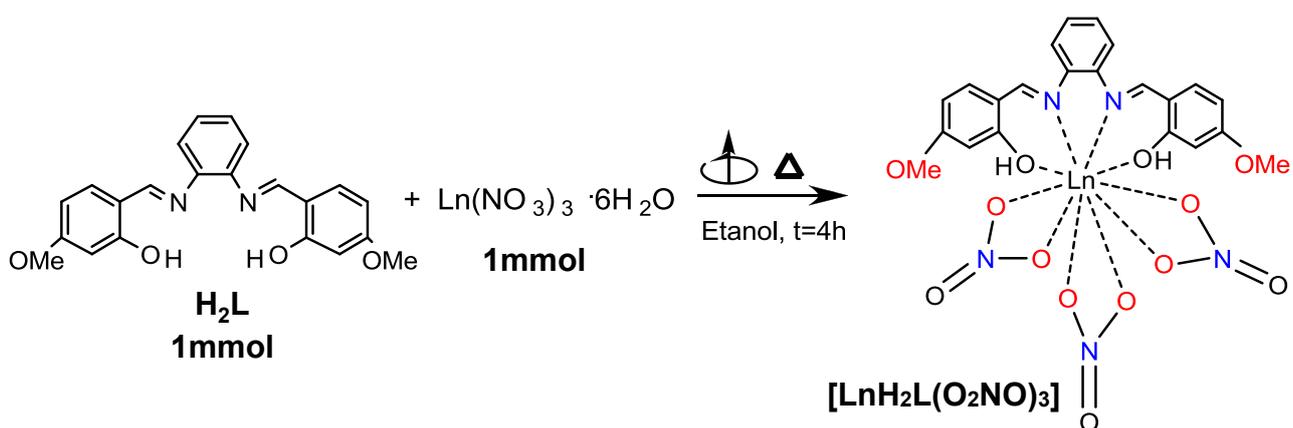
El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima **[Gd]** $(\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Análisis elemental:  $C_{\text{exp.}}/C_{\text{cal.}}$  37.5 / 37.6,  $H_{\text{exp.}}/$

H<sub>cal.</sub> 3.6 / 3.4, N<sub>exp./</sub> N<sub>cal.</sub> 9.1 / 9.2. Punto de fusión: 292-294 °C y se obtuvieron 0.363 g con un rendimiento del 47.4 %

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima [Tb(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp./</sub> C<sub>cal.</sub> 37.5 / 37.6, H<sub>exp./</sub> H<sub>cal.</sub> 3.4 / 3.0, N<sub>exp./</sub> N<sub>cal.</sub> 9.1 / 9.1. Punto de fusión: 284-286 °C y se obtuvieron 0.239 g con un rendimiento del 31.2 %

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color amarillo con fórmula mínima [Dy(C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp./</sub> C<sub>cal.</sub> 37.4 / 37.4, H<sub>exp./</sub> H<sub>cal.</sub> 3.0 / 3.4, N<sub>exp./</sub> N<sub>cal.</sub> 8.9 / 9.1. Punto de fusión: 279-281°C y se obtuvieron 0.530 g con un rendimiento del 68.8 %

### Esquema de reacción



Ln<sup>3+</sup> : Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>

**Figura 6.6.1. Esquema de reacción para [LnH<sub>2</sub>L(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>].**

## 6.7. Procedimiento experimental para la síntesis de [Ln(ZnL(OH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]

En un matraz bola de 100 mL se adicionaron 50 mL de etanol absoluto, posteriormente se añadieron 0.3674 g (1 mmol) de H<sub>2</sub>L y se dejó bajo agitación constante y calentamiento hasta que H<sub>2</sub>L se disolviera por completo. En un vaso de precipitado de 10 mL se adicionaron 5 mL de etanol absoluto y 0.2974 g (1 mmol) de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, se agitó manualmente hasta que la sal de Zn<sup>2+</sup> se disolviera por completo. En un vaso de precipitado de 10 mL se adicionaron 5 mL de etanol absoluto y (0.5 mmol) de Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln<sup>3+</sup> : Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>), se agitó manualmente hasta que la sal de Ln<sup>3+</sup> se disolviera por completo. Una vez que se disolvió H<sub>2</sub>L, con una pipeta Pasteur se añadió lentamente y gota a gota la disolución de la sal de Zn<sup>2+</sup>, en cuanto terminó la adición de esta sal se agregó ahora la sal de Ln<sup>3+</sup> también gota a gota manteniendo la agitación durante 4 horas.

Se dejó enfriar la disolución a temperatura ambiente con agitación constante. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado fino de color anaranjado. El compuesto obtenido se lavó por triplicado con etanol caliente (7 mL), para eliminar los remanentes de H<sub>2</sub>L 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 al vacío.

Los compuestos sintetizados en este trabajo son polvos finos de color anaranjado con fórmula mínima [Ln(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Nd**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 43.2 / 42.8, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.3 / 3.6, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.7 / 7.6. Punto de fusión: 263-265 °C y se obtuvieron 0.59 g con un rendimiento del 45.7 %.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Sm**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 42.1 / 42.5, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.5 / 3.6, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.7 / 7.5. Punto de fusión: 274-276 °C y se obtuvieron 0.766 g con un rendimiento del 59 %.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Eu**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 43.2 / 42.8, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.3 / 3.6, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.7 / 7.6. Punto de fusión: 260-262 °C y se obtuvieron 0.746 g con un rendimiento del 57.4 %.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Gd**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 42.2 / 42.3, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.1 / 3.5, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.8 / 7.5. Punto de fusión: 278-280 °C y se obtuvieron 0.822 g con un rendimiento del 63 %.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Tb**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 42.3/ 42.3, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.7 / 3.5, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.3 / 7.5. Punto de fusión: 262-264 °C y se obtuvieron 0.549 g con un rendimiento del 42 %.

El compuesto sintetizado en este trabajo es un polvo fino de color anaranjado opaco con fórmula mínima [**Dy**(Zn<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Análisis elemental: C<sub>exp.</sub>/C<sub>cal.</sub> 42.7/ 42.2, H<sub>exp.</sub>/H<sub>cal.</sub> 3.1 / 3.5, N<sub>exp.</sub>/N<sub>cal.</sub> 7.8 / 7.5. Punto de fusión: 268-270 °C y se obtuvieron 0.47.2 g con un rendimiento del 36 %.

### Esquema de reacción

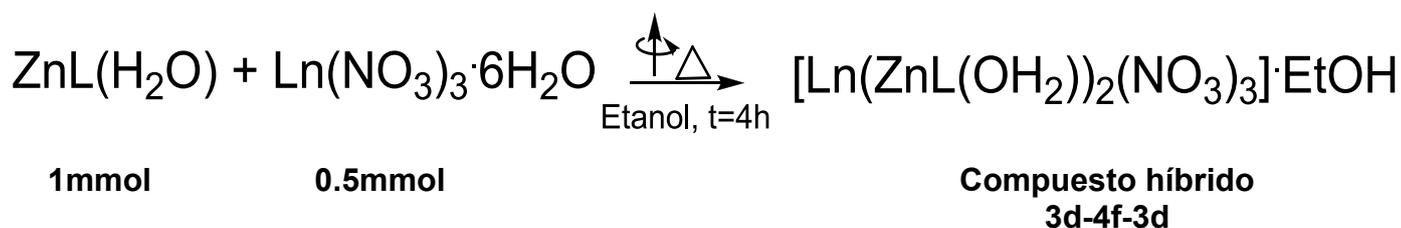


Figura 6.7.1. Esquema de reacción para [Ln(ZnL(OH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>].

## 7. Resultados y discusión

En el presente trabajo se sintetizó un ligante orgánico tipo base de Schiff, N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1-2-fenilendiimina ( $H_2L$ ), que se empleó como grupo antena para compuestos de coordinación mononucleares y heterotrinnucleares con iones lantánidos todos en estado de oxidación 3+; se obtuvieron compuestos de  $Zn^{2+}$  coordinados a esta base  $[ZnL(OH_2)]$ , y  $[Zn_3L_2Cl_2]$  se estudió como sensibilizador para algunos iones lantánidos.

Adicionalmente se sintetizaron varios compuestos de coordinación con  $H_2L$  y  $[ZnL(OH_2)]$ , así como dos series de seis compuestos de coordinación con los iones lantánidos  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , una serie de compuestos mononucleares del tipo  $[LnH_2L(O_2NO)_3] \cdot EtOH$ . y la otra serie de trinucleares,  $[Ln(ZnLOH_2)_2(O_2NO)_3] \cdot EtOH$ . Se utilizó esta base de Schiff  $H_2L$  dado que este compuesto presenta una intensa luminiscencia al ser irradiado con luz UV.

## 7.1. Síntesis y caracterización de base de Schiff (H<sub>2</sub>L)

El método de síntesis produce H<sub>2</sub>L en un alto rendimiento (84 %) y basado en el análisis elemental y las posteriores técnicas, éste es un compuesto sin impurezas.

La base de Schiff (H<sub>2</sub>L) fue caracterizada por medio de diferentes técnicas como análisis elemental, espectroscopía IR, 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) y espectroscopía de emisión. H<sub>2</sub>L presenta una emisión intensa al irradiarlo con una lámpara de UV a  $\lambda=365$  nm.

H<sub>2</sub>L actúa como un ligante tetradentado, mediante 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. Los átomos de oxígeno fenólicos pueden también coordinar a los iones lantánidos empleados, fuera del compartimento antes mencionado, como se muestra (figura 7.1.1.).

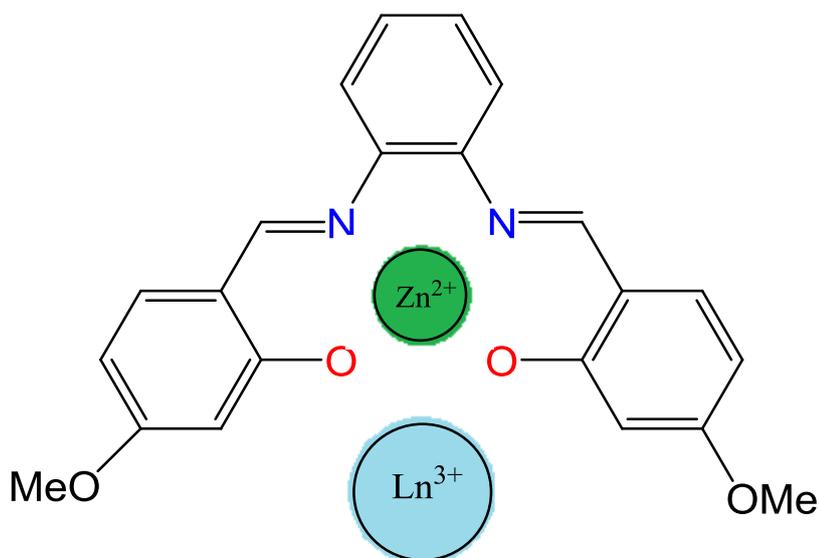


Figura 7.1.1. Estructura del ligante H<sub>2</sub>L, en ésta se muestra la forma en que puede coordinar a dos iones metálicos al mismo tiempo y de diferente naturaleza.

## 7.2. Análisis elemental y rendimiento

Tabla 7.2.1 de análisis elemental y rendimiento.

Análisis Elemental (%)				
Ligante (H <sub>2</sub> L)	C <sub>exp.</sub> /C <sub>cal.</sub>	H <sub>exp.</sub> /H <sub>cal.</sub>	N <sub>exp.</sub> /N <sub>cal.</sub>	Rendimiento
C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70.4 /70.2	5.3/5.4	7.7/7.4	84%

## 7.3. Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de FTIR-ATR del ligante (H<sub>2</sub>L), se observaron las siguientes vibraciones características de una base de Schiff aromática:

3212 cm<sup>-1</sup> (ν(N-H)); 3058 cm<sup>-1</sup>, 2967 cm<sup>-1</sup>, 2933 cm<sup>-1</sup>, 2909 cm<sup>-1</sup>, 2839 cm<sup>-1</sup> (ν(C-H)); 1609 cm<sup>-1</sup> (ν(C=N)); 1567 cm<sup>-1</sup>, 852 cm<sup>-1</sup>, 799 cm<sup>-1</sup>, 649 cm<sup>-1</sup>, 585 cm<sup>-1</sup>, 533 cm<sup>-1</sup> (vibraciones del anillo aromático); 1370 cm<sup>-1</sup>, 1292 cm<sup>-1</sup>, (ν(O-H)); 1200 cm<sup>-1</sup>, 1168 cm<sup>-1</sup>, 1042 cm<sup>-1</sup>, 1032 cm<sup>-1</sup> (ν(C-O)).

El espectro del ligante exhibe una banda de baja intensidad en 3212 cm<sup>-1</sup>; asignada a una vibración para un enlace de hidrógeno intramolecular (O-H···N) esta señal está traslapada con la señal (C=N-H) de la imina esto es debido a que la molécula presenta un equilibrio ceto-enólico. Figura 7.3.1.

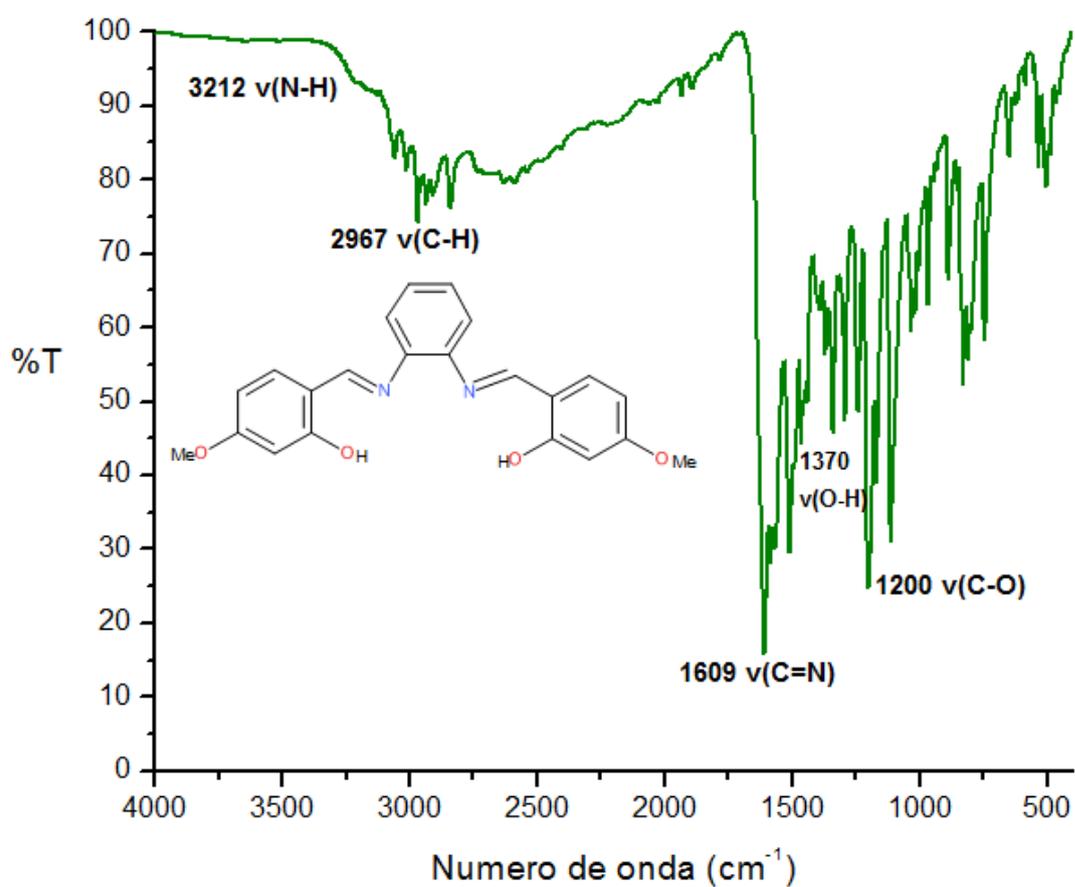


Figura.7.3.1 Espectro IR de H<sub>2</sub>L por reflectancia difusa a T = 293 K.

## 7.4. Resonancia magnética nuclear.

Se obtuvieron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en una y dos dimensiones (COSY, HSQC) en acetona- $\text{d}_6$ <sup>[21]</sup>.

Primero se discutirá el espectro de  $^1\text{H}$ .

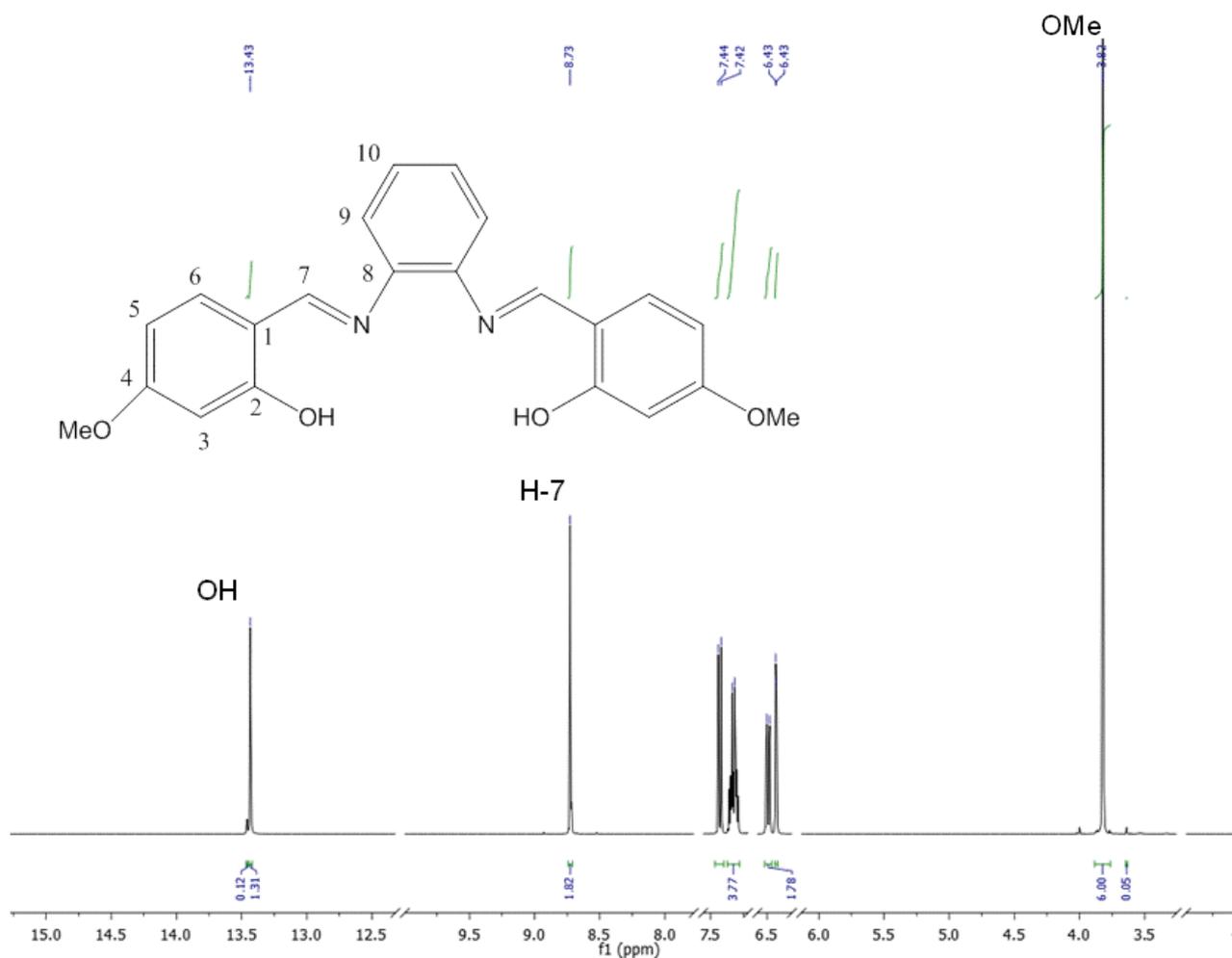
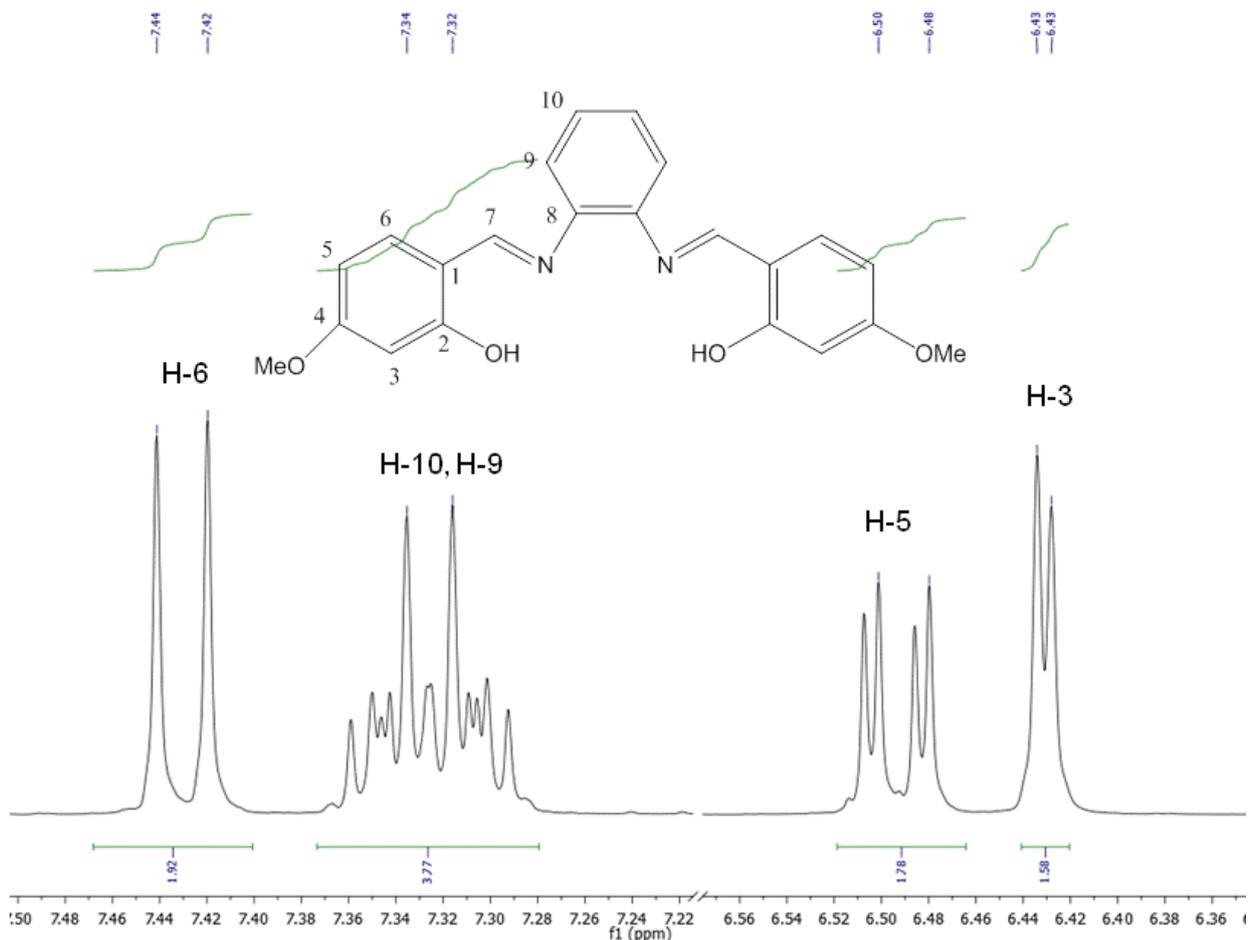


Figura 7.4.1. RMN  $^1\text{H}$  de H<sub>2</sub>L en acetona- $\text{d}_6$

El ligante H<sub>2</sub>L es un compuesto orgánico simétrico que tiene 16 átomos de hidrógeno, pero sólo se observan 8 señales debido a la simetría de la molécula y se asignan a cada uno de los átomos de hidrógeno presentes en la molécula.

El protón del grupo **-OH** el cual se observa en 13.4 ppm (s, 2H), el segundo singulete **H-7** se asignó al protón que está unido al grupo imina y se encuentra en 8.7 ppm (s, 2H).

En el intervalo de protones aromáticos se encuentran varias señales muy cercanas entre sí, que se ven mejor al hacer una ampliación al espectro.



**Figura 7.4.2. RMN <sup>1</sup>H de H<sub>2</sub>L en acetona-d<sub>6</sub> en la región de 6 a 7.5 ppm.**

Se asignó H-6 en 7.4 ppm, una señal doble debido a que este protón tiene como vecino sólo a un protón que se encuentra en campo bajo (frecuencia alta), ya que está protegido por los grupos donadores de densidad electrónica.

Se encuentran dos señales fuertemente acopladas que se asignaron a los protones H-9 y H-10, en 7.34 ppm y 7.32 ppm respectivamente, los cuales se esperaba que correspondieran a un doblete ya que sólo tienen un protón vecino, pero se muestran como un multiplete (espectro de 2<sup>do</sup> orden).

El protón H-5 en 6.5 ppm que se observa como doble de dobles y el protón H-3 que se encontró en 6.4 ppm es un doblete ya que están acoplados estos protones con sus vecinos H-6 y H-2 y entre ellos.

Por último se asignó el protón -OMe en 3.8 ppm, es un singulete que integra para 6 protones.

## 7.5. Espectro de $^{13}\text{C}$

Este espectro se asignó inequívocamente con la ayuda del espectro bidimensional HSQC (figura 7.5.3).

El espectro presenta tres señales alrededor de 164 ppm muy cercanas entre ellas por lo que se hizo una ampliación a esta zona.

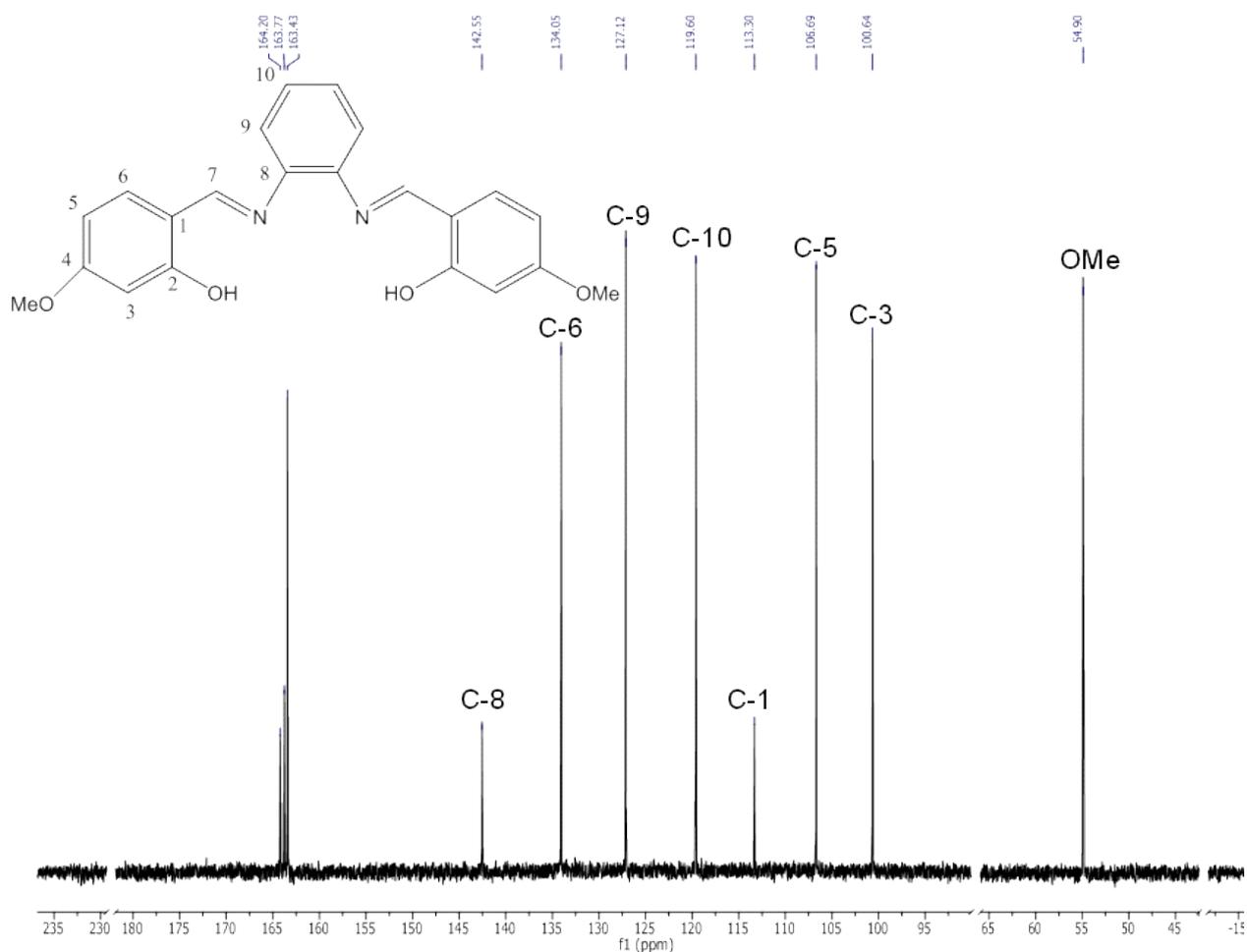
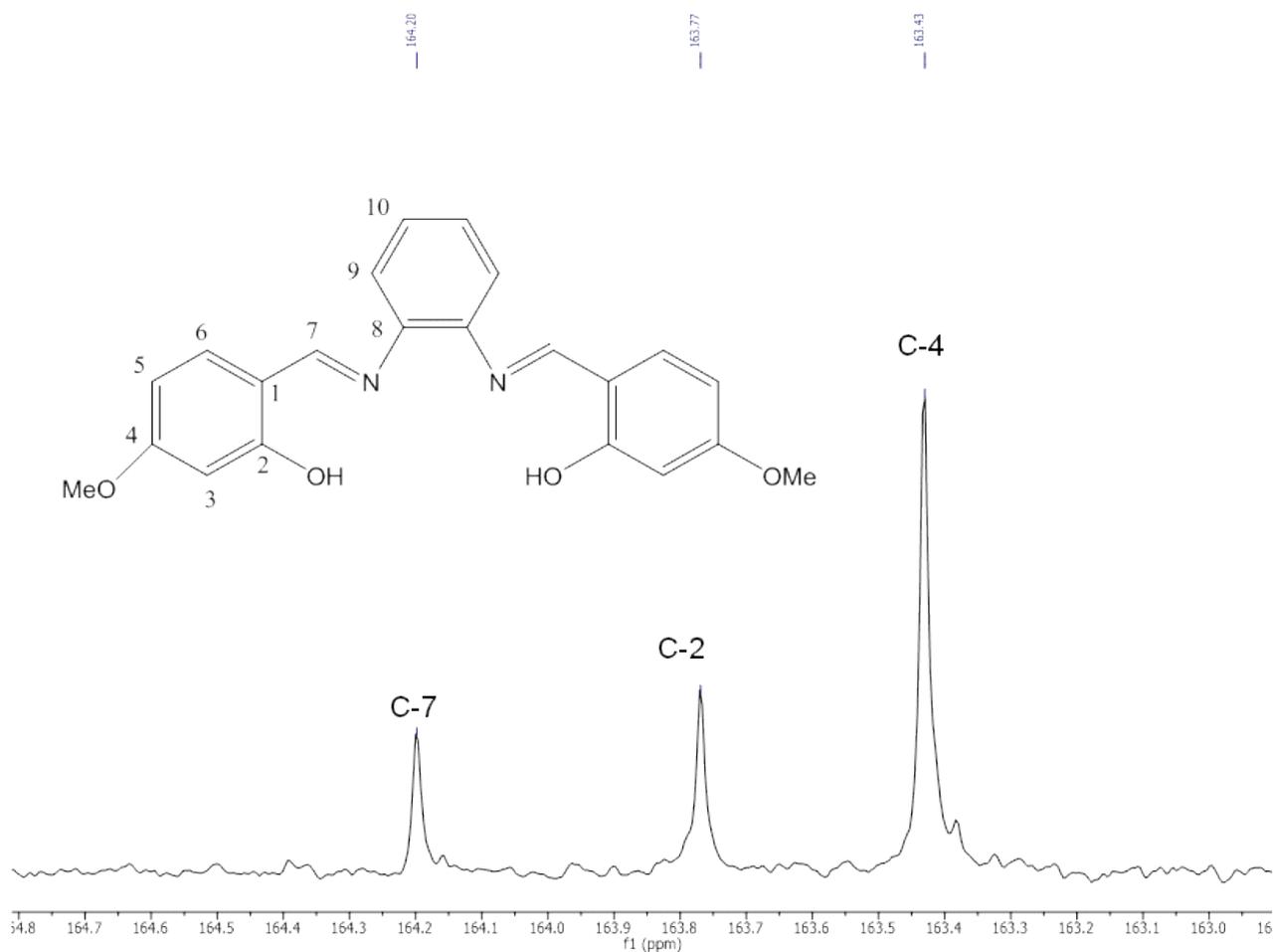


Figura 7.5.1. RMN  $^{13}\text{C}$  de H<sub>2</sub>L en acetona-d<sub>6</sub>



**Figura 7.5.2. RMN <sup>13</sup>C de H<sub>2</sub>L en acetona-d<sub>6</sub> en la región de 165-163 ppm.**

El C-7 de la imina se encuentra en 164.2 ppm, seguido por el carbono C-2 del -OH en 163.8 ppm y el C-4 que está unido al grupo metoxi en 163.4 ppm.

Mediante el espectro bidimensional HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C se confirma cada una de las asignaciones tanto de los protones como de los carbonos en la molécula, por ello ésta es una excelente herramienta para elucidar estructuras.

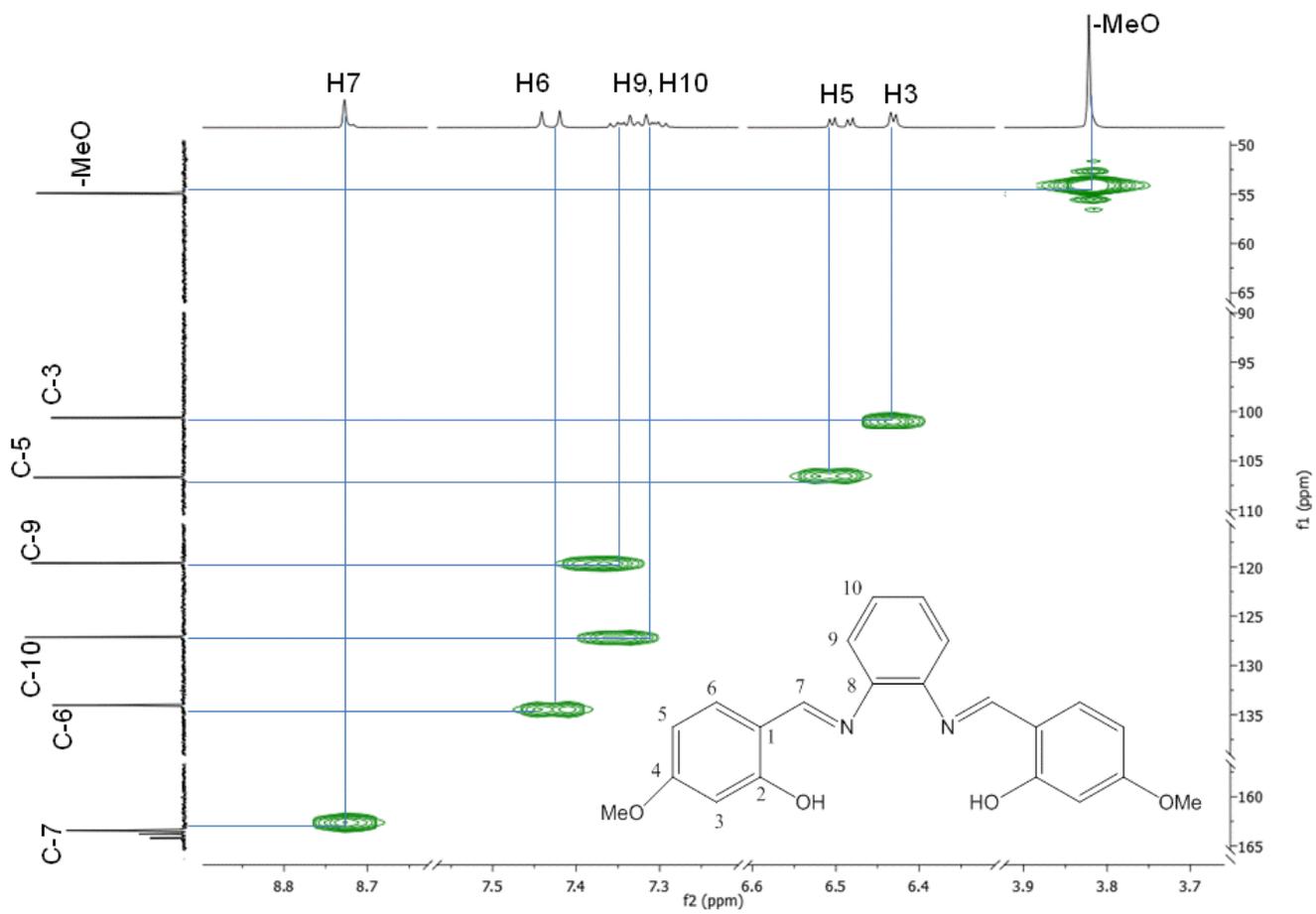
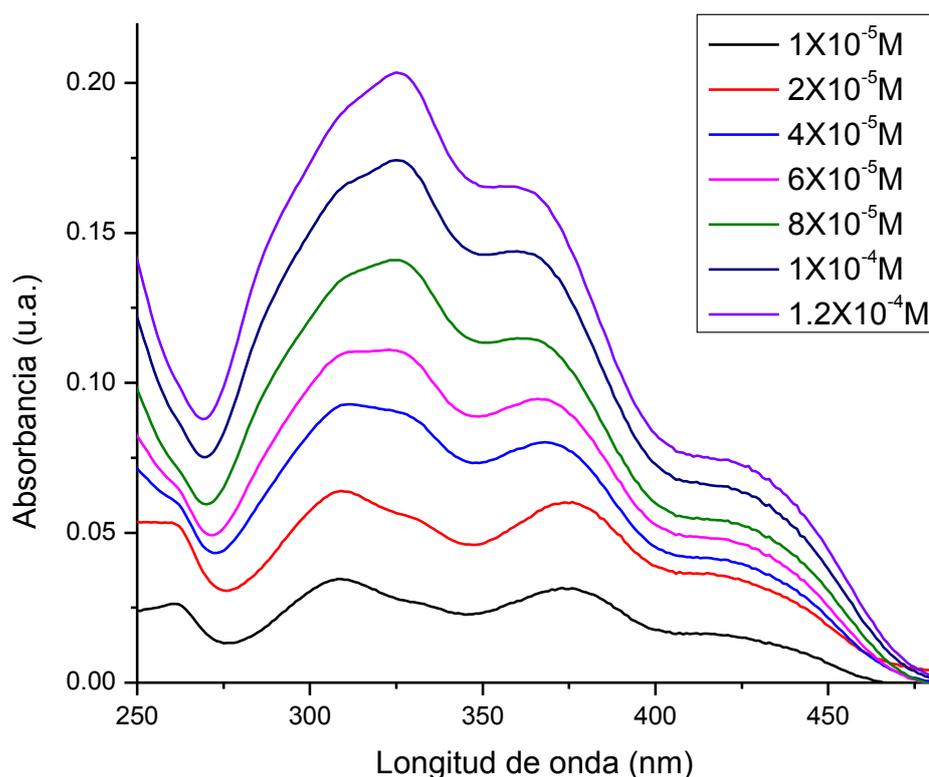


Figura 7.5.3 RMN bidimensional HSQC de H<sub>2</sub>L en acetona-d<sub>6</sub>

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

El espectro de absorción de H<sub>2</sub>L se realizó en metanol absoluto. Se prepararon seis disoluciones con concentraciones en el intervalo de 1X10<sup>-4</sup> M a 1X10<sup>-5</sup> M.



**Figura.7.6.1 Espectro electrónico de absorción en disolución de H<sub>2</sub>L en MeOH a T=298K**

En este espectro en UV-Vis se observan un máximo de absorción y dos hombros.

El máximo se observa en 326 nm y corresponde a la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático presente. El primer hombro se observa en 360 nm y se asigna a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  correspondiente de del par libre de electrones del nitrógeno imínico. El segundo hombro corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  y se encuentra en 436 nm, este dato lo confirmamos en base a los diferentes artículos previamente revisados [38,18,36].

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

**Tabla 7.6.1. Coeficientes de absorptividad molar asociados a las distintas transiciones.**

Transición	$\lambda_{\text{máx.}} \text{ (nm)} / (\epsilon, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	326 / 1794
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	365 / 1421.5
$n \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	426 / 632

Estos coeficientes han sido calculados con simulaciones químicas, cálculos teórico-cuánticos y se han comparado con los experimentales, estos valores son muy semejantes y característicos del compuesto, por lo que se pueden asignar con base a estos artículos encontrados en la literatura<sup>[18,36,38]</sup>.

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

Se obtuvo el espectro de absorción en estado sólido (figura 7.7.1). El ligante presenta transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

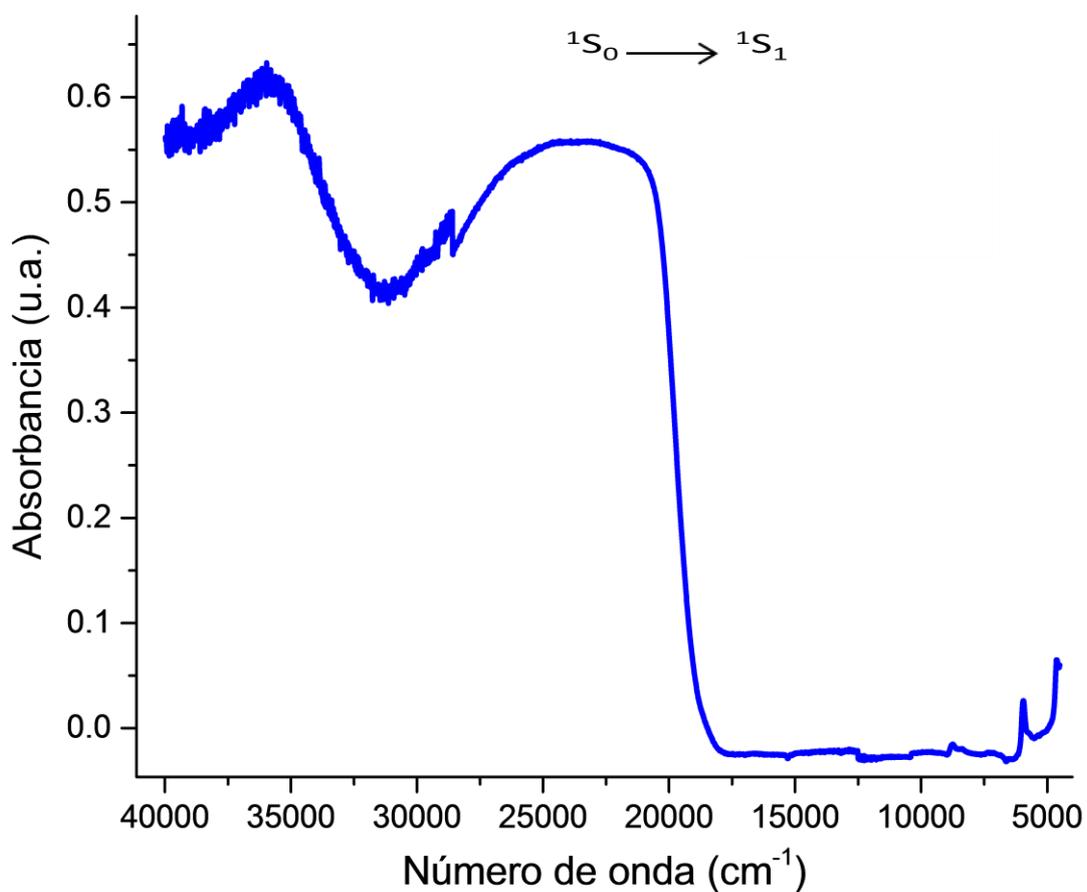
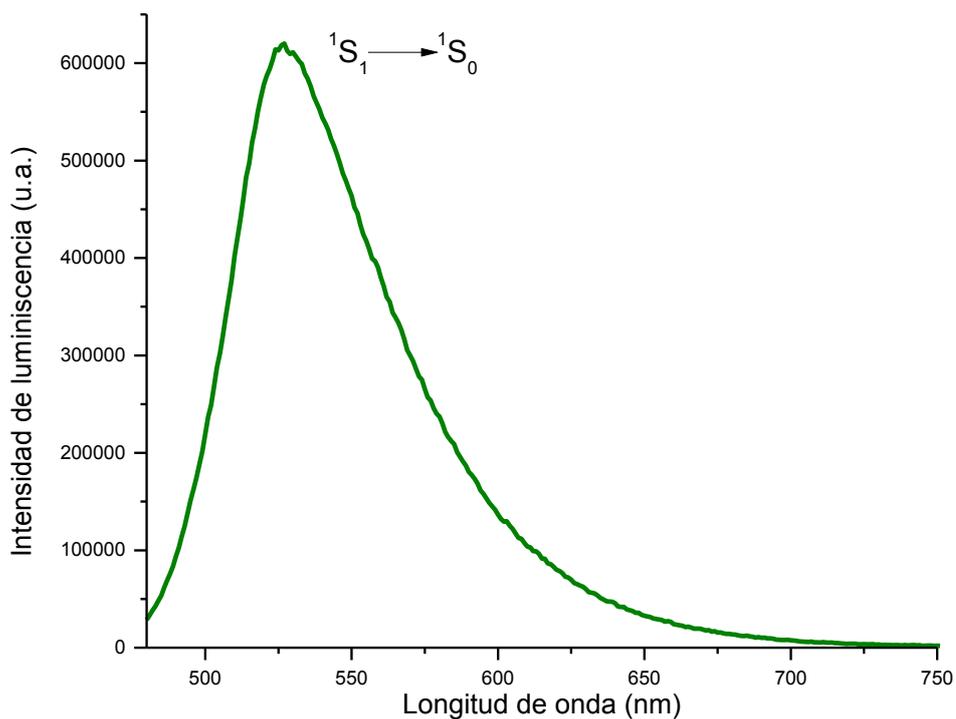


Figura.7.7.1 Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de H<sub>2</sub>L T = 293K.

## 7.8. Espectroscopía de emisión.

El espectro de emisión de H<sub>2</sub>L se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 298 K, con una  $\lambda_{exc} = 424\text{nm}$ .

Presenta un máximo en 527 nm (color amarillo) asignado a la transición  $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$ .



**Figura 7.8.1. Espectro de emisión de H<sub>2</sub>L en estado sólido a una temperatura de 298 K,  $\lambda_{exc} = 424\text{nm}$ .**

## 7.9. Caracterización del compuesto [ZnL(OH<sub>2</sub>)]

El compuesto de coordinación [ZnL(OH<sub>2</sub>)] se empleó como una antena para los compuestos de coordinación heterotrinucleares con iones lantánidos. El compuesto de coordinación [ZnL(OH<sub>2</sub>)] fue caracterizado por medio de diferentes técnicas tradicionales como análisis elemental, espectroscopía IR, 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) y espectroscopía de emisión. El compuesto de coordinación [ZnL(OH<sub>2</sub>)] presenta una emisión intensa al irradiarlo con una lámpara de UV a  $\lambda=365$  nm.

Fue difícil obtener este compuesto ya que la reacción favorecía la formación de un compuesto trinuclear de Zn<sup>2+</sup> (del cual se hablará a continuación) por lo tanto se cambiaron las condiciones de reacción y los reactivos.

### 7.9.1 Análisis elemental y rendimiento

Tabla 7.9.1. Tabla de análisis elemental y rendimiento.

Análisis Elemental (%)				
Compuesto [ZnLOH <sub>2</sub> ]	C <sub>exp.</sub> /C <sub>cal.</sub>	H <sub>exp.</sub> /H <sub>cal.</sub>	N <sub>exp.</sub> /N <sub>cal.</sub>	Rendimiento
[Zn(C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )OH <sub>2</sub> ]	58.1/57.7	4.1/4.3	6.1/6.2	47.4%

## 7.10. Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de FTIR-ATR de  $[\text{ZnLOH}_2]$ , se observaron las siguientes vibraciones características:  $2963\text{ cm}^{-1}$ ,  $2934\text{ cm}^{-1}$ ,  $2903\text{ cm}^{-1}$ ,  $2836\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-H})$ );  $1607\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C=N})$ );  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1522\text{ cm}^{-1}$ ,  $831\text{ cm}^{-1}$ ,  $782\text{ cm}^{-1}$ ,  $740\text{ cm}^{-1}$ ,  $625\text{ cm}^{-1}$ , (vibraciones del anillo aromático);  $1188\text{ cm}^{-1}$ ,  $1161\text{ cm}^{-1}$ ,  $1129\text{ cm}^{-1}$ ,  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-O})$ );  $3061\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O-H})$ ) debida a una molécula de agua coordinada al ion metálico  $\text{Zn}^{2+}$ . (figura 7.10.1)

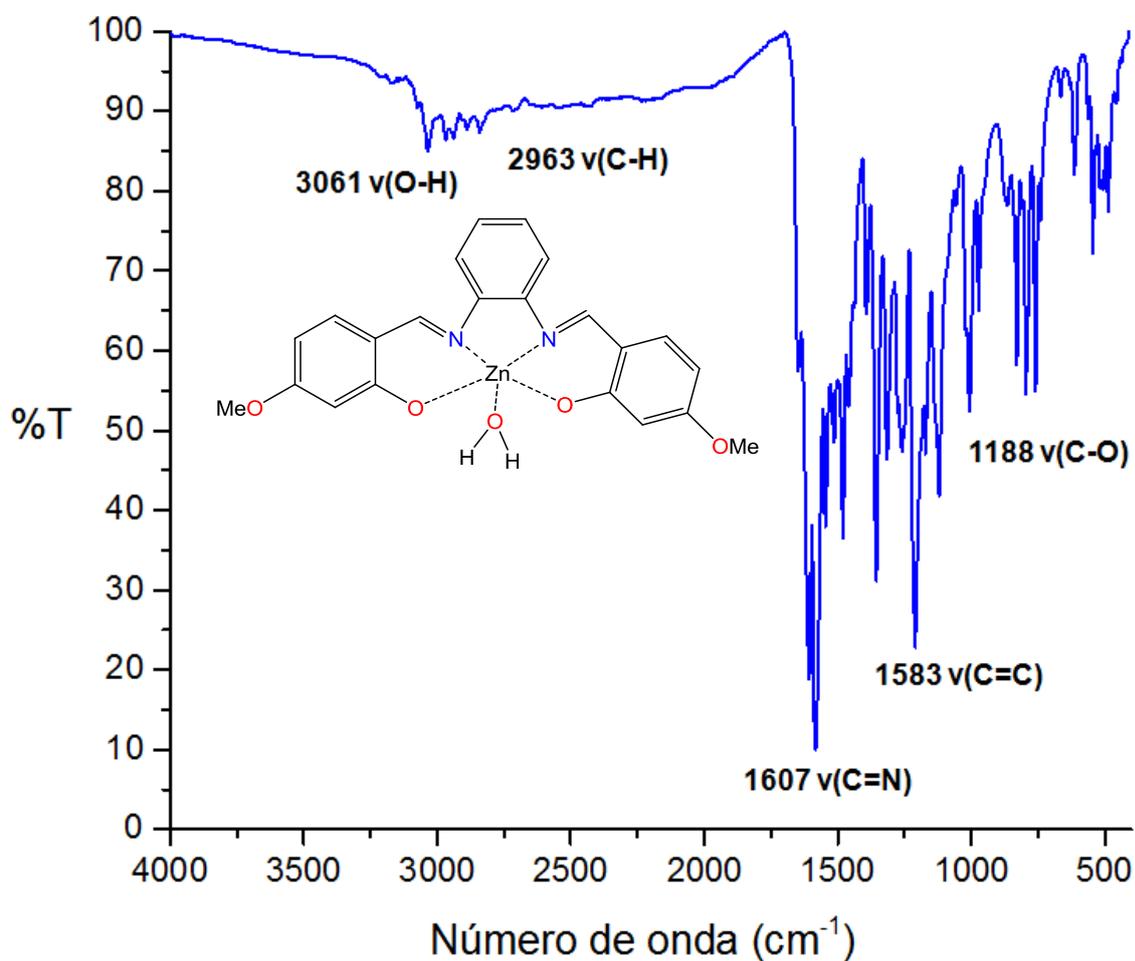


Figura.7.10.1 Espectro IR de  $[\text{ZnLOH}_2]$  por reflectancia difusa  $T = 293\text{ K}$ .

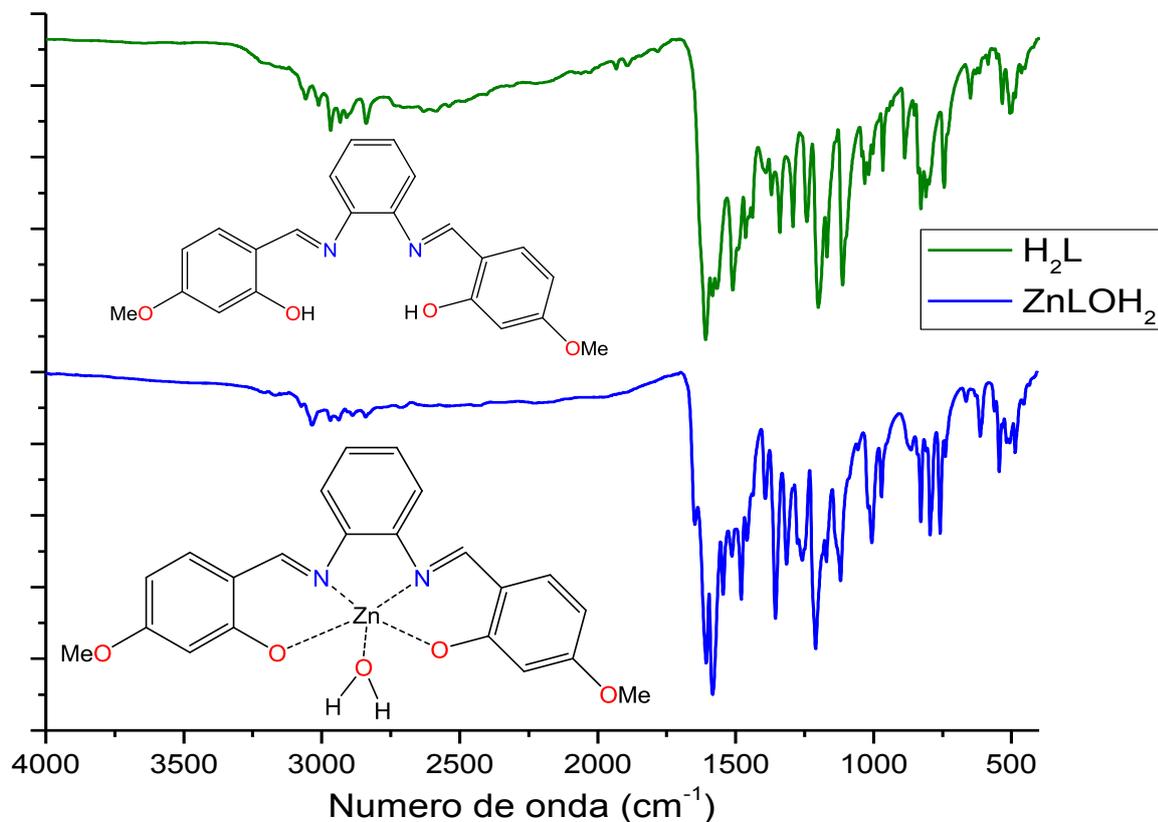


Figura.7.10.2 Comparación entre los espectros de IR por reflectancia difusa de  $H_2L$  y  $[ZnLOH_2]$  a una temperatura de 293 K.

Tabla 7.10.1. Vibraciones características de  $H_2L$  y  $[ZnLOH_2]$  en  $cm^{-1}$ .

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C-O)$	$\nu(O-H)$
$H_2L$	3212	2967	1609	1567	1200	----
$[ZnLOH_2]$	----	2963	1607	1583	1188	3061*

\*Esta banda se asignó a la molécula de agua coordinada al  $Zn^{2+}$ .

## 7.11. Resonancia magnética nuclear.

Se obtuvieron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en una y dos dimensiones (COSY, HSQC y HMBC) en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Primero se discutirá el espectro de  $^1\text{H}$ .

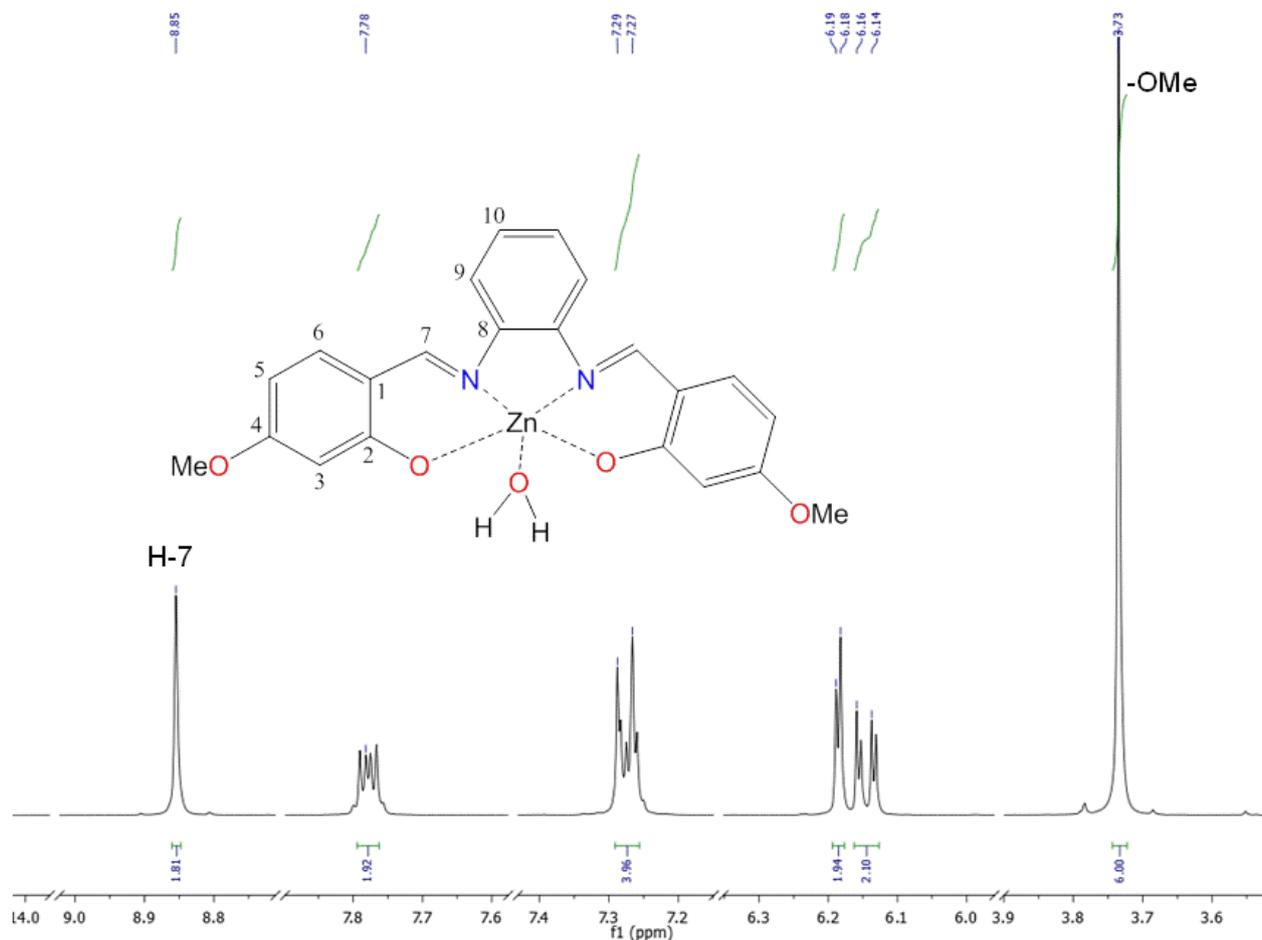
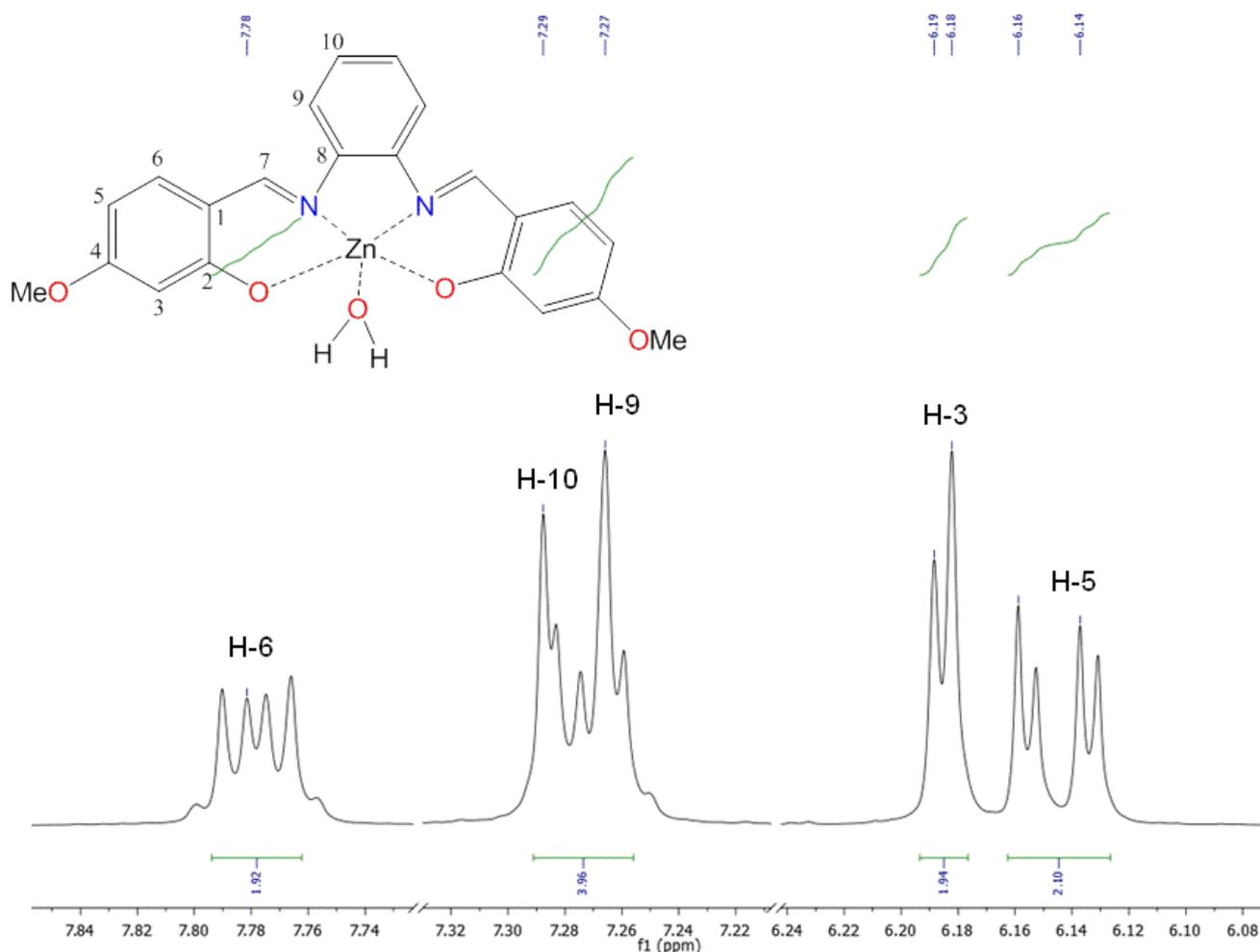


Figura 7.11.1. RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{ZnLOH}_2]$  en  $\text{DMSO-d}_6$

El espectro del compuesto  $[\text{ZnLOH}_2]$  presenta las señales características del ligante y su asignación se discute a continuación.

No se observa el protón unido al **OH** del ligante ya que la coordinación al  $\text{Zn}^{2+}$  causa la desprotonación del ligante, el primer singulete observado en 8.7 ppm se asignó al protón **H-7** que está unido al grupo imina (s, 2H), también se identificó fácilmente el grupo metoxi -OMe en 3.7 ppm (s, 6H).

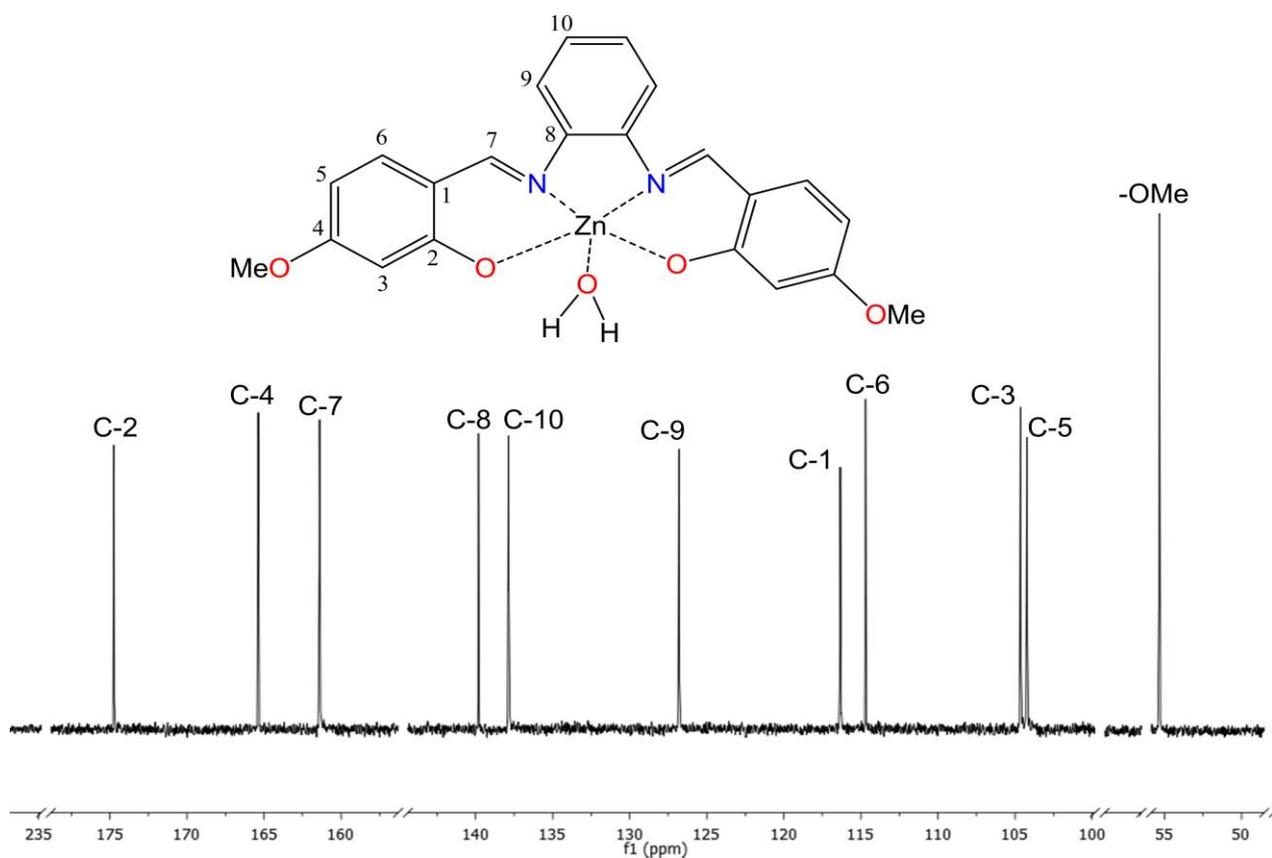
Enseguida en el intervalo de protones aromáticos se encuentran varias señales muy cercanas entre sí (de 6 – 8 ppm), lo que dificulta su identificación. Al hacer una ampliación se distinguen las señales con claridad (figura 7.11.2).



**Figura 7.11.2. Ampliación del espectro de RMN <sup>1</sup>H de [ZnLOH<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub>**

Primero se observa un doble de dobles en 7.8 ppm que se asigna a H-6 y que integra para dos protones, después se encuentran 2 señales fuertemente acopladas H-10 y H-9 en 7.25 ppm (m, 4H) y para las señales H-3 y H-5 pudimos observar un desplazamiento mayor que el observado en el ligante lo que hace más fácil de asignar estos protones. H-3 en 6.2 ppm (d, 2H) y H-5 en 6.1 ppm (dd, 2H).

Los protones 3 y 5 se invirtieron en sus posiciones en comparación al ligante libre, lo que nos está indicando la coordinación del ion metálico, en consecuencia tenemos un desplazamiento en todas las señales, pero que es más notorio en los protones 5 y 6 además de como ya se mencionó un intercambio en sus posiciones.



**Figura 7.11.3. Espectro de RMN <sup>13</sup>C de [ZnLOH<sub>2</sub>] en DMSO-d<sub>6</sub>**

Para la asignación inequívoca de los átomos de carbón del compuesto se utilizó el espectro de HSQC (figura 7.11.4.).

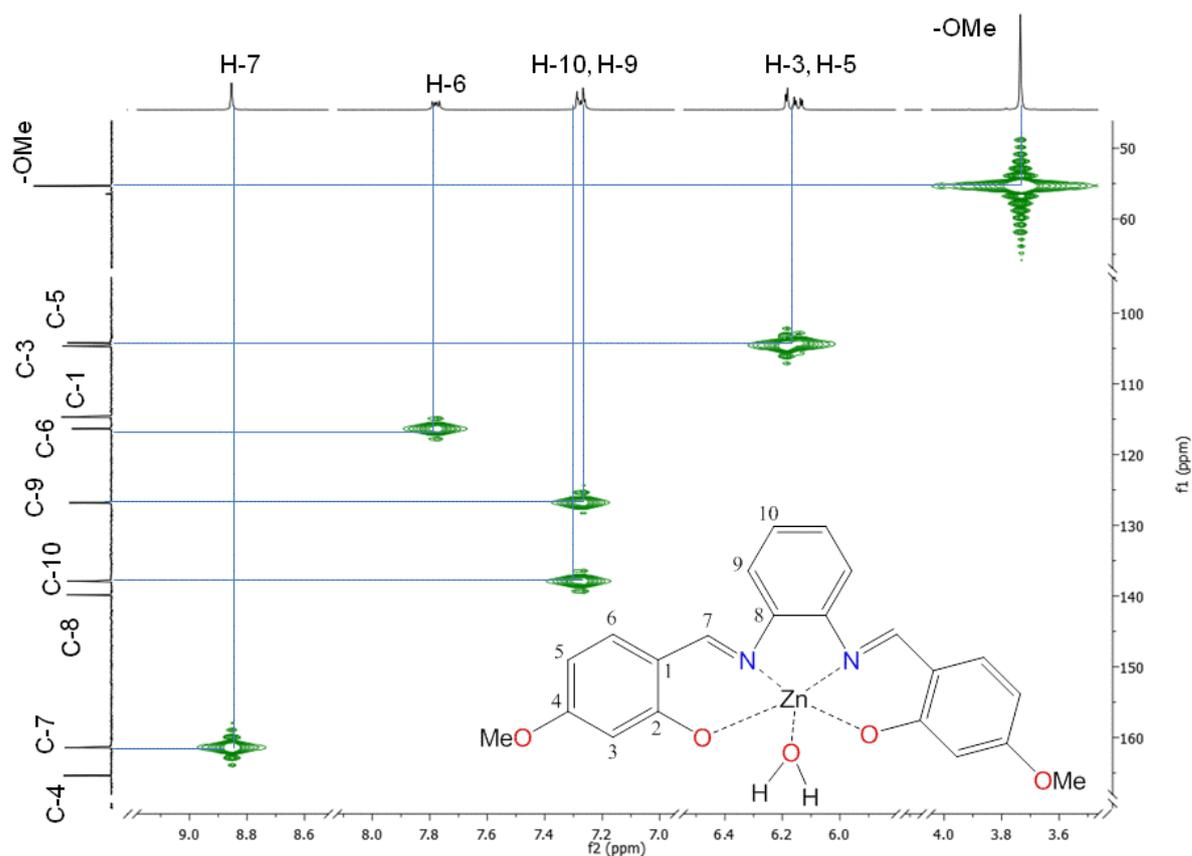


Figura 7.11.4. Espectro bidimensional HSQC de  $[ZnLOH_2]$  en  $DMSO-d_6$ .

En la tabla siguiente se muestran los desplazamientos de las señales del compuesto de coordinación de  $Zn^{2+}$  con respecto al ligante solo ( $H_2L$ ).

Tabla.7.11.1 Desplazamiento químico de las señales de protón de  $[ZnL(OH_2)]$  con respecto a las de  $[H_2L]$ .

Compuesto	H-3	H-5	H-6	H-7	H-9	H-10	-OMe	-OH
$[H_2L]$	6.4	6.5	7.4	8.7	7.3	7.3	3.8	13.4
$[ZnL(OH_2)]$	6.2	6.1	7.3	8.8	7.3	7.8	3.7	----

**Tabla.7.11.2 Desplazamiento químico de las señales de carbono de [ZnL(OH<sub>2</sub>)] con respecto a las de [H<sub>2</sub>L].**

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	-OMe
[H <sub>2</sub> L]	113	163	101	163	107	134	164	142	120	127	55
[ZnL(OH <sub>2</sub> )]	116	175	104	165	105	127	161	140	115	116	55

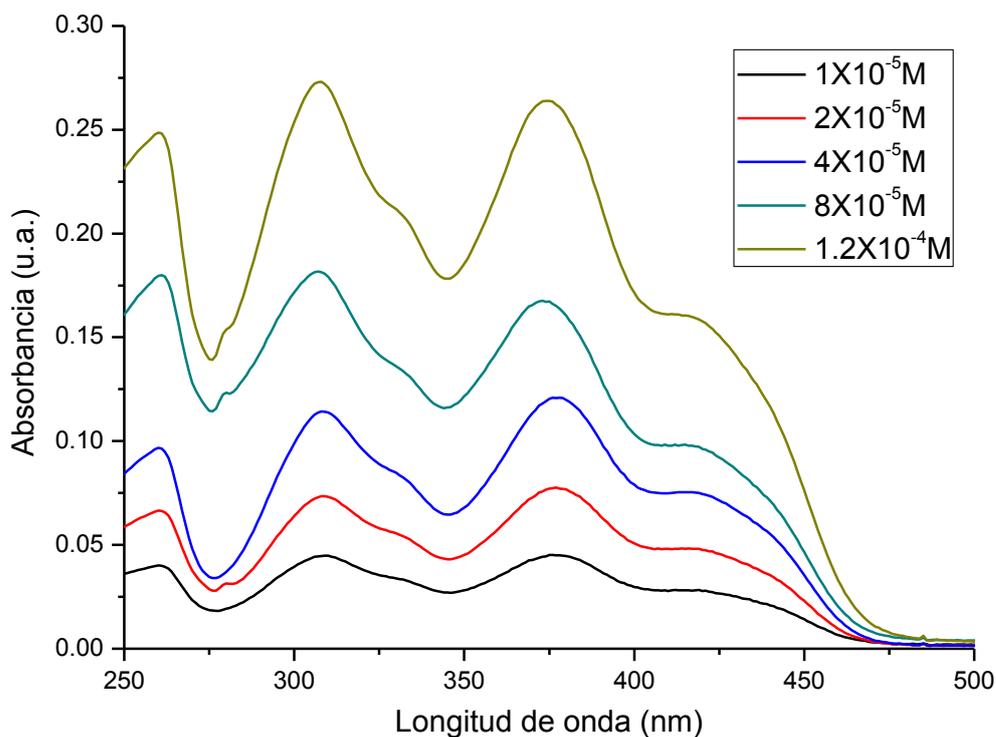
En estas tablas 7.11.1 y 7.11.2 se puede apreciar el desplazamiento de las señales de protón y carbono del compuesto [ZnL(OH<sub>2</sub>)] con respecto al ligante [H<sub>2</sub>L], esto debido a la coordinación del centro metálico de Zn<sup>2+</sup>.

Se puede observar que para los protones los desplazamientos son insignificantes, en cambio para los carbonos el desplazamiento es mayor; sin embargo con estos desplazamientos podemos confirmar la coordinación del ion metálico, ya que los protones H-3 y H-5 se invierten y desplazan la mayor cantidad de ppm.

Esto también se debe a que el ion metálico en esta caso el Zn<sup>2+</sup> es un ion de pequeño tamaño de capa llena por lo cual no tiene tanta interacción su nube electrónica con la nube electrónica del ligante; sin embargo se ocupa esta técnica (la coordinación de un metal) para separar señales difíciles de interpretar.

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

El espectro de absorción de  $[\text{ZnLOH}_2]$  se realizó en metanol absoluto. Se prepararon seis disoluciones en concentraciones que van en un intervalo de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  a  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ .



**Figura.7.12.1 Espectro electrónico de absorción en disolución de  $[\text{ZnLOH}_2]$  en MeOH a  $T = 298\text{K}$**

El espectro electrónico del compuesto de coordinación de  $\text{Zn}^{2+}$  muestra una intensa absorción en la región UV del espectro electromagnético, que se asigna a la transferencia de carga del Zn a los orbitales  $\pi^*$  del ligante. La banda asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  se observa en 307 nm y en 332 nm se observa un hombro asignado a una transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  (grupo imino de la base de Schiff). Se observa un máximo de absorción en 375 nm y un hombro en 417 nm el cual corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ .

**Figura.7.12.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución de [ZnLOH<sub>2</sub>] y H<sub>2</sub>L a T = 298K.**

En la siguiente tabla se muestran las transiciones observadas junto con los coeficientes de absorptividad molar de H<sub>2</sub>L y [ZnL(OH<sub>2</sub>)].

**Tabla.7.12.1 Coeficientes de absorptividad molar asociados a las distintas transiciones de [ZnL(OH<sub>2</sub>)] y H<sub>2</sub>L.**

Compuesto	Transición	$\lambda_{\text{máx.}} \text{ (nm)} / (\epsilon, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
H <sub>2</sub> L	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	326 / 1794
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	365 / 1421
	$n \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	426 / 632
[ZnL(OH <sub>2</sub> )]	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	307 / 2346
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	375 / 2263
	$n \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	417 / 1360

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

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción del compuesto [ZnLOH<sub>2</sub>] en estado sólido a temperatura de 298 K (figura 7.13.1).



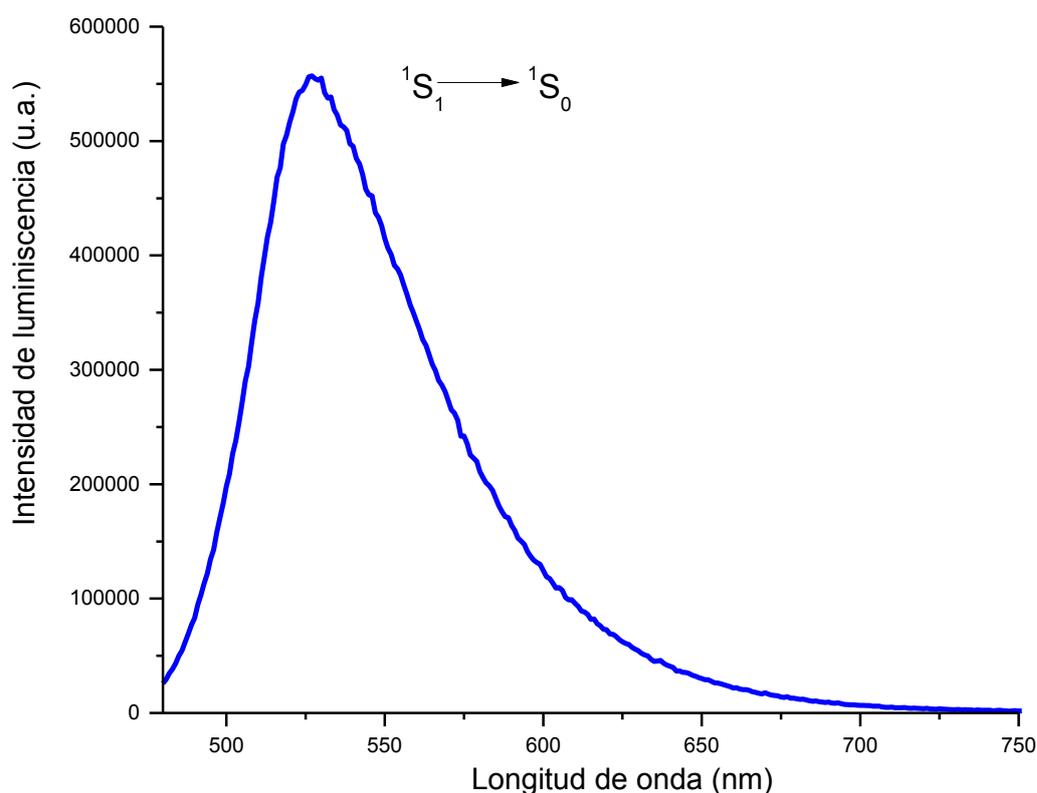
**Figura.7.13.1 Espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa de [ZnLOH<sub>2</sub>] a una temperatura de 298 K.**

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

## 7.14. Espectroscopía de emisión

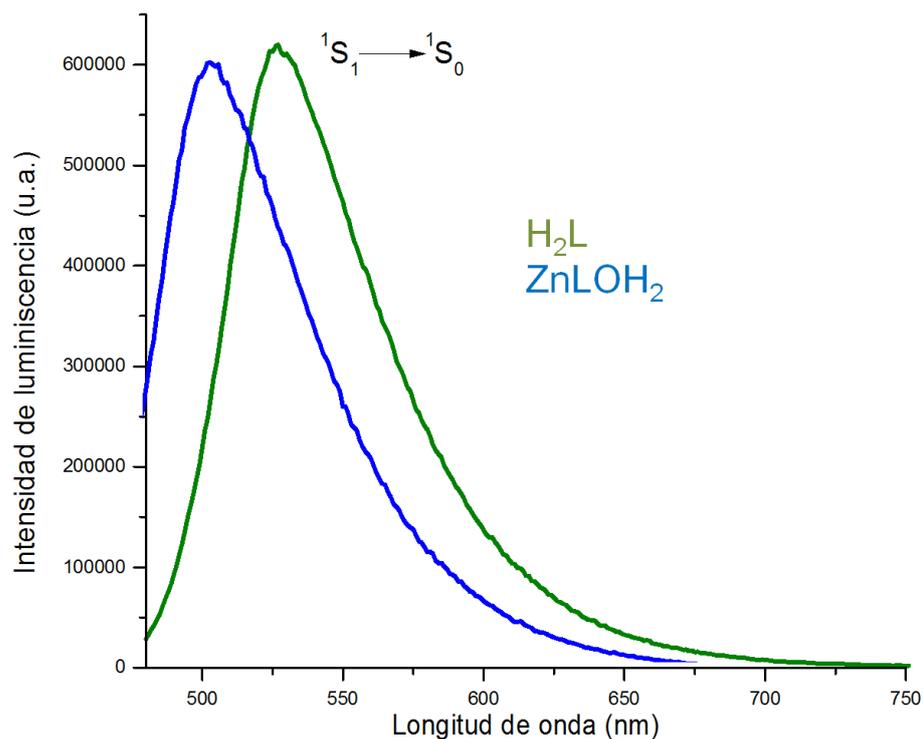
El espectro de emisión de  $[\text{ZnL}(\text{OH}_2)]$  se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 298 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 424 \text{ nm}$ .

Presenta un máximo de emisión en 500 nm (color verde) asignado a la transición  ${}^1\text{S}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ .



**Figura 7.14.1. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{ZnL}(\text{OH}_2)]$ ,  $T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 424 \text{ nm}$ .**

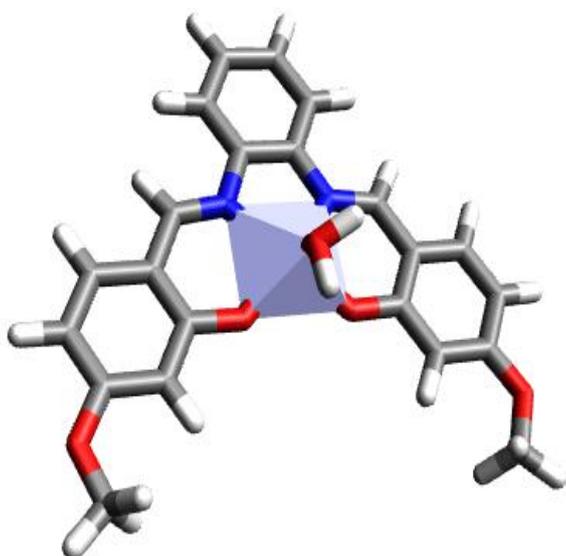
En la figura 7.14.2 se muestra el espectro de emisión del compuesto  $\text{H}_2\text{L}$  y de  $[\text{ZnL}(\text{OH}_2)]$  en estado sólido. En los espectros se aprecia un claro desplazamiento en el máximo de emisión del compuesto de coordinación con respecto al observado para el ligante.



**Figura 7.14.2. Espectros de emisión de H<sub>2</sub>L y [ZnL(OH<sub>2</sub>)] en estado sólido a T = 298 K y  $\lambda_{\text{exc}} = 424$  nm.**

Como se puede observar en la figura 7.14.2 el espectro de emisión de [ZnL(OH<sub>2</sub>)] muestra un máximo en 500 nm, mientras que para H<sub>2</sub>L el máximo está en 527 nm, esto como consecuencia de la coordinación del Zn<sup>2+</sup> a H<sub>2</sub>L.

Se observa que los espectros de absorción y emisión de [ZnL(OH<sub>2</sub>)] son imágenes especulares uno de otro.



**Figura 7.14.3. Estructura propuesta para el compuesto de coordinación [ZnL(OH<sub>2</sub>)] modelada con mecánica molecular empleando el campo de fuerza UFF (campo de fuerza universal).**

## 7.15. Caracterización del compuesto $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$

El compuesto de coordinación  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  se obtiene como subproducto del compuesto mononuclear de  $\text{Zn}^{2+}$ , la formación de la especie trinuclear se favorece calentando a reflujo, en buen rendimiento.

$[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  fue caracterizado por medio de diferentes técnicas como análisis elemental, espectroscopías IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis) y espectroscopía de emisión.

El compuesto  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  presenta una emisión intensa, mayor a la del ligante libre y a la del compuesto de coordinación con  $\text{Zn}^{2+}$ , al irradiarlo con una lámpara de UV a  $\lambda=365$  nm.

**Tabla 7.15.1. Análisis elemental y rendimiento**

Análisis Elemental (%)				
Compuesto $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$	$\text{C}_{\text{exp.}}/\text{C}_{\text{cal.}}$	$\text{H}_{\text{exp.}}/\text{H}_{\text{cal.}}$	$\text{N}_{\text{exp.}}/\text{N}_{\text{cal.}}$	Rendimiento
$[\text{Zn}_3(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$	51.8/52.0	3.5/3.6	5.8/5.5	99.3%

## 7.16. Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro FTIR-ATR de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$ , se observaron las siguientes vibraciones características:  $2969\text{ cm}^{-1}$ ,  $2939\text{ cm}^{-1}$ ,  $2889\text{ cm}^{-1}$ ,  $2841\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-H})$ );  $1606\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C=N})$ );  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1546\text{ cm}^{-1}$ ,  $829\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$ ,  $759\text{ cm}^{-1}$ ,  $613\text{ cm}^{-1}$ , (vibraciones del anillo aromático);  $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1057\text{ cm}^{-1}$ ,  $1007\text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu(\text{C-O})$ );

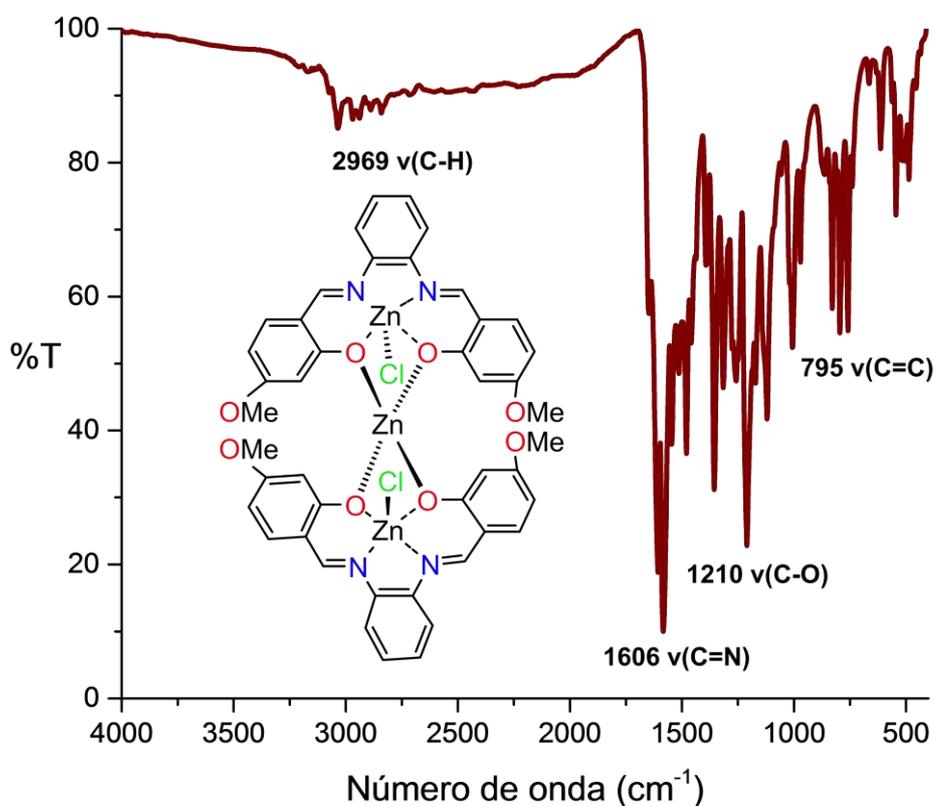


Figura.7.16.1. Espectro IR de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  por reflectancia difusa  $T = 293\text{ K}$ .

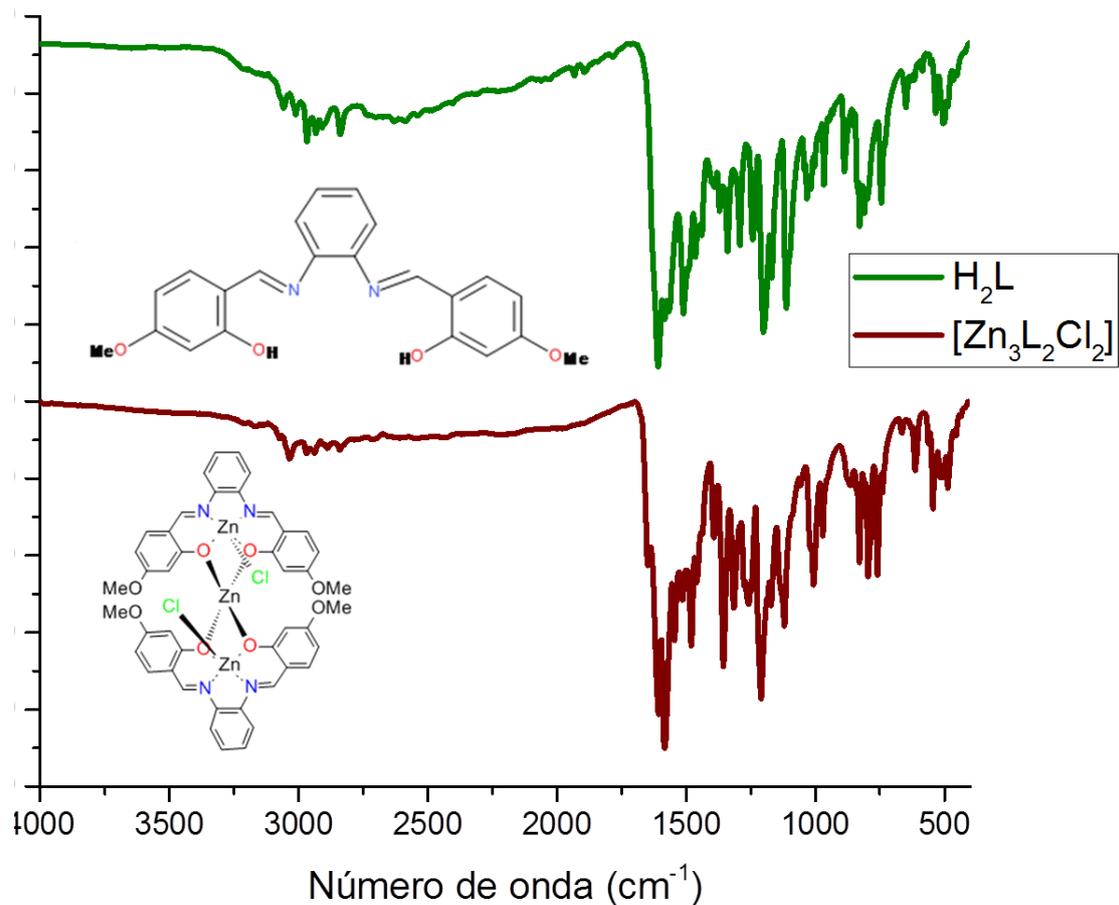
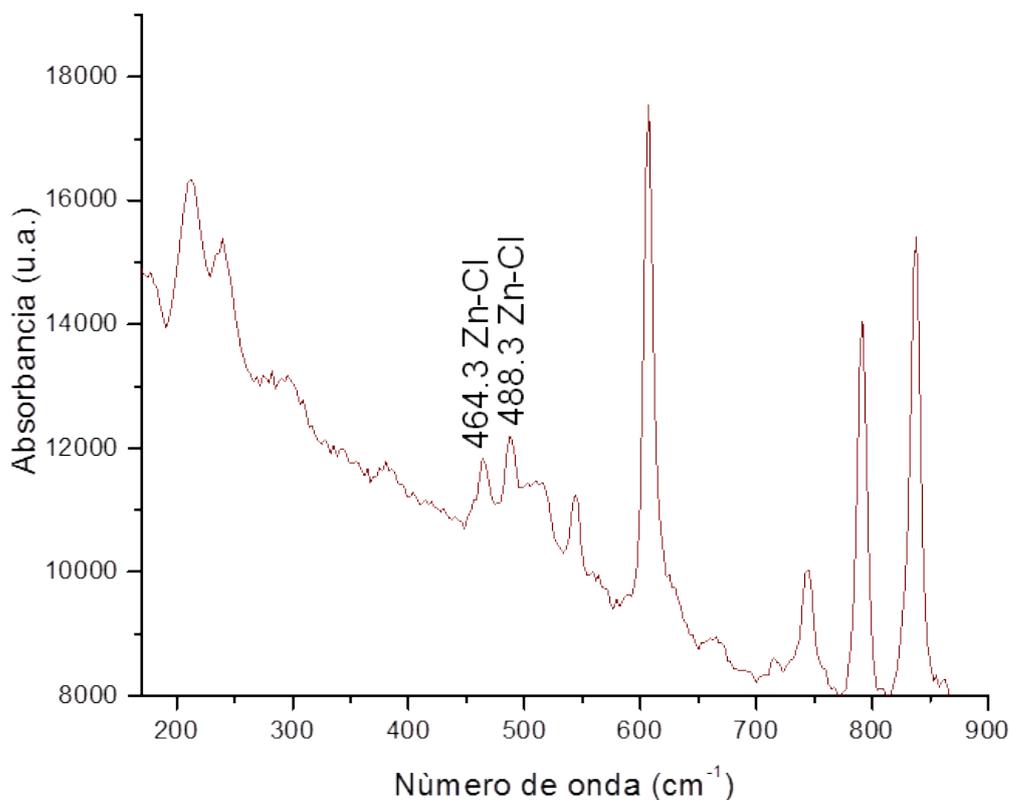


Figura.7.16.2. Espectros de IR por reflectancia difusa de H<sub>2</sub>L y [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] a T = 293 K.

Tabla.7.16.1. Desplazamientos de las vibraciones características de H<sub>2</sub>L y [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en cm<sup>-1</sup>.

Compuesto	v(N-H)	v(C-H)	v(C=N)	v(C=C)	v(C-O)	v(O-H)
H <sub>2</sub> L	3212	2967	1609	1567	1200	1292
[Zn <sub>3</sub> L <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	----	2963	1607	1583	1188	----

## 7.16. Espectroscopía de Raman.



**Figura.7.17.1. Espectro de Raman de [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] T = 298 K.**

En este espectro podemos observar las señales características del enlace Zn-Cl en 464 y 488 cm<sup>-1</sup>, estas señales están reportadas en la literatura y son semejantes a las encontradas en el espectro además de que es una sola señal pero al tener la presencia de dos átomos diferentes de Zn-Cl por eso vemos estas dos señales<sup>[62,63]</sup>.

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

El espectro de absorción de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  se realizó en metanol absoluto. Se prepararon seis disoluciones en concentraciones que van en un intervalo de  $1 \times 10^{-4}$  M a  $1 \times 10^{-5}$  M.

**Figura.7.18.1 Espectro electrónico de absorción en disolución de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  en MeOH a  $T=298\text{K}$ .**

El espectro electrónico de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  figura 7.18.1, 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  $\sigma^*$  del ligante.

**Figura.7.18.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución en MeOH**

**$C_o = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{L}$  y  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  a  $T = 293 \text{ K}$ .**

En este espectro electrónico de absorción en UV-Vis se observan un máximo y dos hombros.

El máximo se observa en 326 nm y corresponde a la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático presente. El primer hombro se observa en 360nm y corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo imina de la basa de Schiff. El segundo hombro corresponde al estado triplete del ligante y se encuentra en 436 nm, lo que concuerda con lo informado en la literatura<sup>[18]</sup>.

En la siguiente tabla se muestran las transiciones observadas en el espectro de  $[Zn_3L_2Cl_2]$  junto con los coeficientes de absorptividad molar y sus desplazamientos respecto al de  $H_2L$ .

**Tabla.7.18.1 Coeficientes de absorptividad molar asociados a las distintas transiciones ocurridas todas en MeOH.**

Compuesto	Transición	$\lambda_{\text{máx.}} \text{ (nm)} / (\epsilon, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$H_2L$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	326 / 1794
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	365 / 1421
	$n \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	426 / 632
$[ZnL(OH_2)]$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	307 / 2346
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	375 / 2263
	$n \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	417 / 1360
$[Zn_3L_2Cl_2]$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	310 / 4212
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	382 / 4486

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



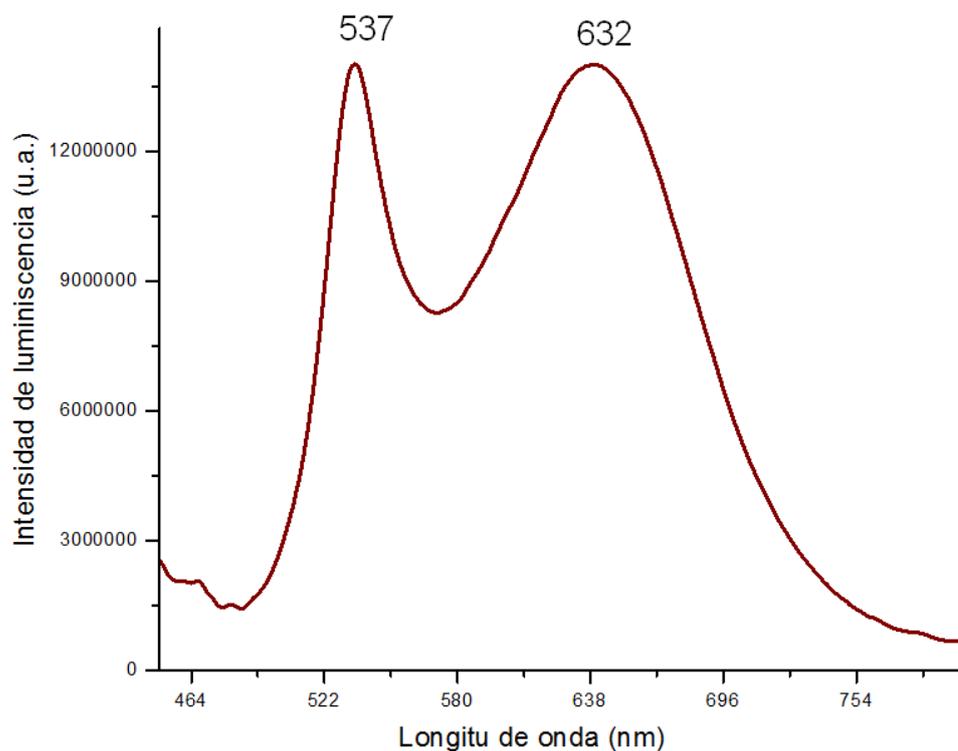
**Figura.7.19.1** Espectro electrónico de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa de  $[Zn_3L_2Cl_2]$  a una temperatura de 293K.

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

## 7.20. Espectroscopía de emisión

El espectro de emisión de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 298 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm.

Presenta dos máximos de emisión en 537 nm (color verde) y 632 nm (color rojo).



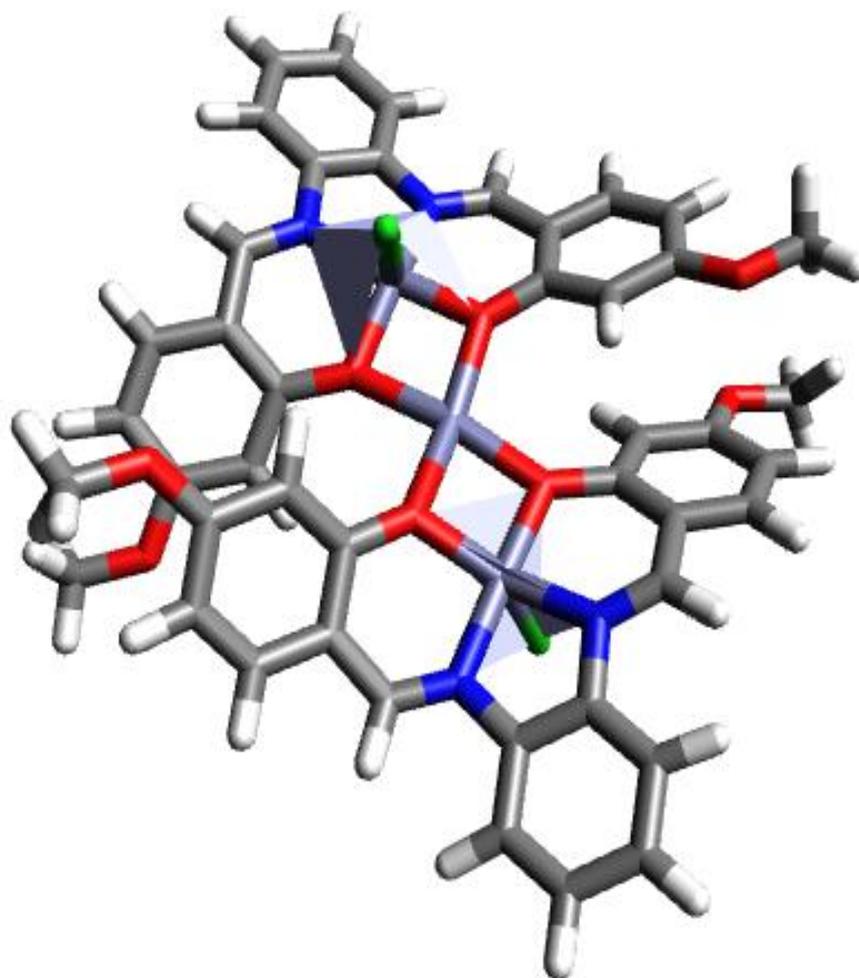
**Figura 7.20.1. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$ ,  $T = 298$  K y  $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm.**

En la figura 7.19.2 se muestra el espectro de emisión del compuesto  $\text{H}_2\text{L}$  y de  $[\text{Zn}_3\text{L}_2\text{Cl}_2]$  en estado sólido. En los espectros se aprecia un claro desplazamiento en el máximo de emisión del compuesto de coordinación con respecto al observado para el ligante, además que presenta 2 máximos de absorción el espectro del compuesto de coordinación de  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Figura 7.20.2. Espectros de emisión de H<sub>2</sub>L y [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en estado sólido a T = 298 K y  $\lambda_{exc} = 420$  nm.**

Como se puede observar en la figura 7.19.2 el espectro de emisión de [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] muestra dos máximos de emisión uno en 537 nm y el otro en 632 nm, mientras que para H<sub>2</sub>L el máximo de emisión está en 527 nm.

Se observa que los espectros de absorción y emisión de [Zn<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] son imágenes especulares uno de otro.



**Figura 7.20.3. Estructura propuesta para el compuesto de coordinación  $[Zn_3L_2Cl_2]$  modelada con mecánica molecular empleando el campo de fuerza UFF (campo de fuerza universal).**

## 8. Caracterización de los compuestos de coordinación mononucleares con iones lantánidos de la forma $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ donde ( $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Dy}^{3+}$ ).

Se obtuvieron y caracterizaron los compuestos de coordinación del tipo  $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  y se estudiaron sus propiedades luminiscentes se compararan con aquellos sintetizados empleando  $\text{ZnLOH}_2$  como grupo antena. Estos compuestos  $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ , se caracterizaron mediante técnicas analíticas y espectroscópicas como análisis elemental, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, espectroscopía IR, espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis) y espectroscopía de emisión.

Los compuestos de coordinación con iones lantánidos del tipo  $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  son polvos finos de color amarillo.

### 8.1. Análisis elemental, rendimiento y susceptibilidad magnética.

Tabla 8.1.1 Análisis elemental y rendimiento para cada uno de los compuestos de coordinación mononucleares obtenidos.

Compuesto	Análisis Elemental (%)			Rendimiento (%)
	$C_{\text{exp.}}/C_{\text{cal.}}$	$H_{\text{exp.}}/H_{\text{cal.}}$	$N_{\text{exp.}}/N_{\text{cal.}}$	
$\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.1/37.4	2.4/2.8	9.8/9.9	67.6%
$\text{SmH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	38.2/38.0	3.5/3.4	9.3/9.2	42.6%
$\text{EuH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.6/37.9	3.0/3.4	9.3/9.2	69.4%
$\text{GdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.5/37.6	3.6/3.4	9.1/9.2	47.4%
$\text{TbH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.5/37.6	3.4/3.0	9.1/9.1	31.2%
$\text{DyH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.4/37.4	3.0/3.4	8.9/9.1	68.8%

Como se puede observar en la tabla 8.1.1, el análisis elemental calculado concuerda con el experimental para estos compuestos. Esto indica que la fórmula mínima propuesta es la correcta.

**Tabla 8.1.2. Momento magnético efectivo de cada uno de los compuestos de coordinación mononucleares obtenidos.**

<b>Compuesto</b>	<b><math>\mu_{\text{ef}}</math> exp. (M.B)</b>	<b><math>\mu_{\text{ef}}</math> literatura (M.B)<sup>[41]</sup></b>
NdH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.3	3.5 – 3.6
SmH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.7	1.4 – 1.7
EuH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.3	3.3 – 3.5
GdH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7.6	7.9 – 8.0
TbH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9.7	9.5- 9.8
DyH <sub>2</sub> L(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10.4	10.4 - 10.6

Los momentos magnéticos efectivos experimentales son similares a los informados en la literatura, esto nos confirma que tenemos al ion lantánido en estado de oxidación 3+ coordinado.

## 8.2. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FTIR-ATR de los compuestos mononucleares con iones lantánidos son todos similares por lo que sólo se discutirá uno, el de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$ , se observaron las siguientes vibraciones características:  $2969\text{ cm}^{-1}$ ,  $2939\text{ cm}^{-1}$ ,  $2889\text{ cm}^{-1}$ ,  $2841\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-H})$ );  $1613\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C=N})$ );  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1546\text{ cm}^{-1}$ ,  $829\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$ ,  $759\text{ cm}^{-1}$ ,  $613\text{ cm}^{-1}$ , (vibraciones del anillo aromático);  $1212\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1057\text{ cm}^{-1}$ ,  $1007\text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu(\text{C-O})$ ); (figura 9.3.1)

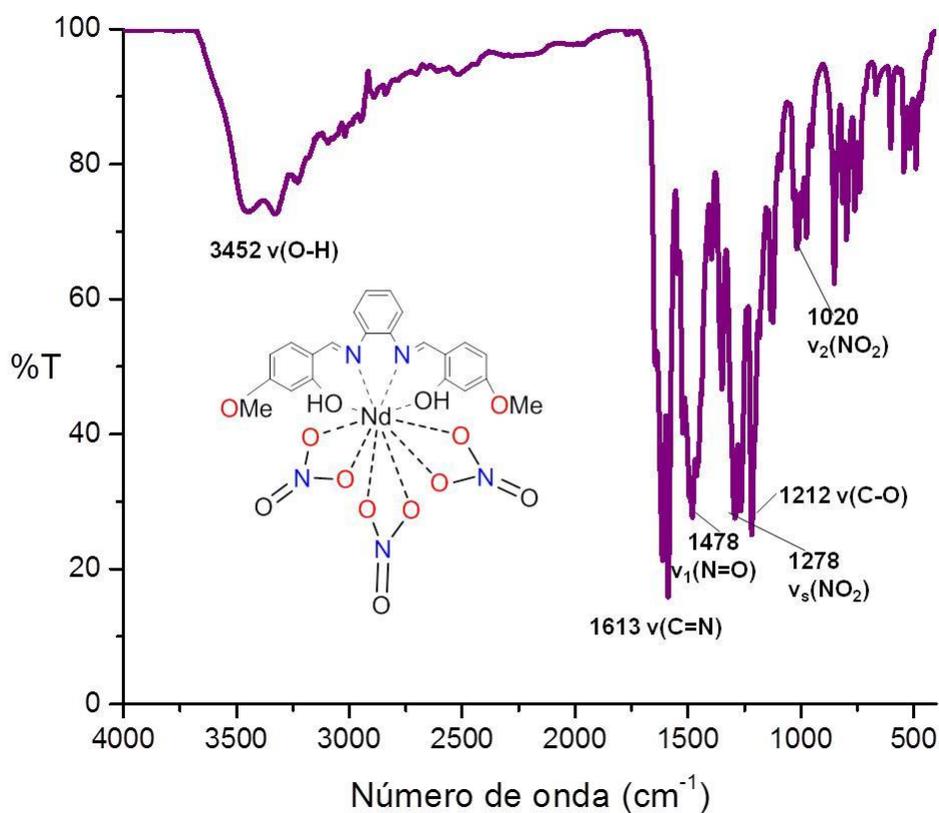
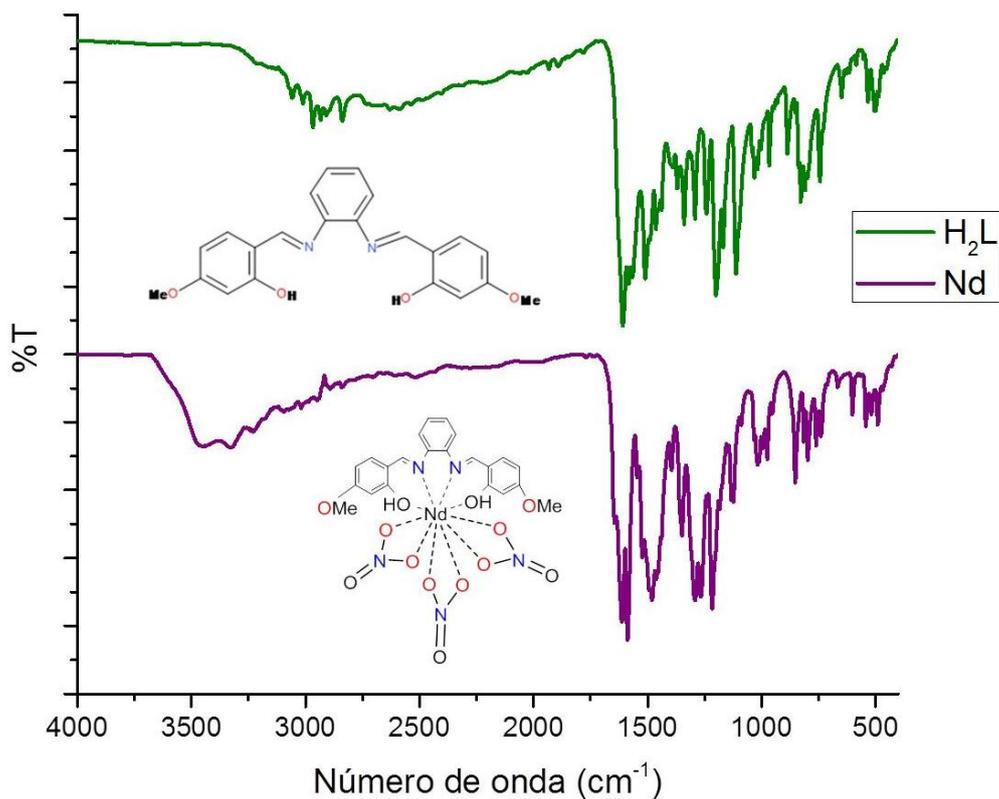


Figura.8.2.1. Espectro IR de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  por reflectancia difusa T = 293 K.



**Figura.8.2.2. Espectros de IR por reflectancia difusa de  $\text{H}_2\text{L}$  y  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$ ,  $T=293\text{ K}$ .**

**Tabla.8.2.1. Desplazamientos de las vibraciones características de  $\text{H}_2\text{L}$  y  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  en  $\text{cm}^{-1}$ .**

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{O-H})$
$\text{H}_2\text{L}$	3212	2967	1609	1267	1200	----
$[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$	3228	2963	1613	1267	1212	3452*

\*Esta banda se debe al grupo (-OH) de la molécula de disolvente.

**Tabla.8.2.2. Desplazamientos de las vibraciones características de los compuestos de coordinación mononucleares en  $\text{cm}^{-1}$ .**

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{O-H})$
$\text{H}_2\text{L}$	3212	2967	1609	1267	1200	-----
$[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3228	2963	1613	1267	1212	3452*
$[\text{SmH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3220	2947	1615	1290	1204	3474*
$[\text{EuH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3225	2949	1608	1294	1216	3462*
$[\text{GdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3206	2949	1607	1290	1216	3455*
$[\text{TbH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3218	2949	1608	1294	1208	3450*
$[\text{DyH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	3219	2959	1608	1294	1212	3455*

**Tabla.8.2.3. Vibraciones características de los nitratos en los compuestos de coordinación mononucleares en  $\text{cm}^{-1}$  [39].**

Compuesto	$\nu_1(\text{N=O})$	$\nu_5(\text{NO}_2)$	$\nu_1 - \nu_5$	$\nu_2(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{Ln-O})$
$[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1479	1290	189	1027	494
$[\text{SmH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1480	1290	190	1027	496
$[\text{EuH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1479	1290	189	1027	494
$[\text{GdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1479	1289	190	1027	495
$[\text{TbH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1480	1290	190	1027	494
$[\text{DyH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1479	1290	189	1027	495

En la figura 8.2.1 se observa en el espectro IR nuevas bandas, asignadas a las vibraciones del grupo nitrato que actúa como ligante bidentado correspondientes a  $\text{N=O}$  en  $1479 \text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu_2(\text{NO}_2)$ ) en  $1290 \text{ cm}^{-1}$  y  $1027 \text{ cm}^{-1}$ . La diferencia entre estas dos primeras frecuencias ( $\nu_1 - \nu_5$ ) es de  $189 \text{ cm}^{-1}$  e indica que el ion nitrato está coordinado al ion lantánido 3+ de manera bidentada<sup>[39]</sup>.

### 8.3. Conductividad eléctrica en acetona

Se realizaron las mediciones de conductividad eléctrica en acetona,  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $T = 25^\circ\text{C}$  de los compuestos de coordinación mononucleares y todos ellos dan valores menores a  $15 \mu\text{S}$  por lo que los compuestos de coordinación mononucleares del tipo  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  son no electrolitos. Con base a este resultado se propone que los 3 nitratos propuestos en la fórmula molecular están coordinados al centro metálico y de forma bidentada, como lo indica el espectro IR de los compuestos.

**Tabla.8.3.1. Intervalo del valor de los tipos de electrolitos en acetona y los valores en las mediciones de conductividad de los compuestos mononucleares<sup>[40]</sup>.**

Electrolito en acetona	Tipo de electrolito en acetona $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	
	1 : 1	2 : 1
$\mu\text{S}$	100-140	160-200

Acetona $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\mu\text{S}$
Acetona	2
$[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15
$[\text{SmH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14.3
$[\text{EuH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9.1
$[\text{GdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10
$[\text{TbH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7.5
$[\text{DyH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7.6

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

Se obtuvieron los espectros de absorción electrónica en la región UV-VIS de los compuestos de coordinación mononucleares en disolución empleando como disolvente metanol, en diversas concentraciones entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $1.2 \times 10^{-4}$  M. Dado que los espectros de los compuestos de coordinación mononucleares son iguales sólo se discutirá el de neodimio.

**Figura.8.4.1. Espectro electrónico de absorción en disolución de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  en MeOH a  $T=25^\circ\text{C}$**

El espectro electrónico de absorción  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  ahora es completamente diferente al del ligante  $\text{H}_2\text{L}$ , lo que indica una posible transferencia de energía, la cual la podemos confirmar en el espectro de emisión del compuesto de coordinación mononuclear de neodimio.

**Figura.8.4.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución de  $\text{H}_2\text{L}$  y  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  T = 293K.**

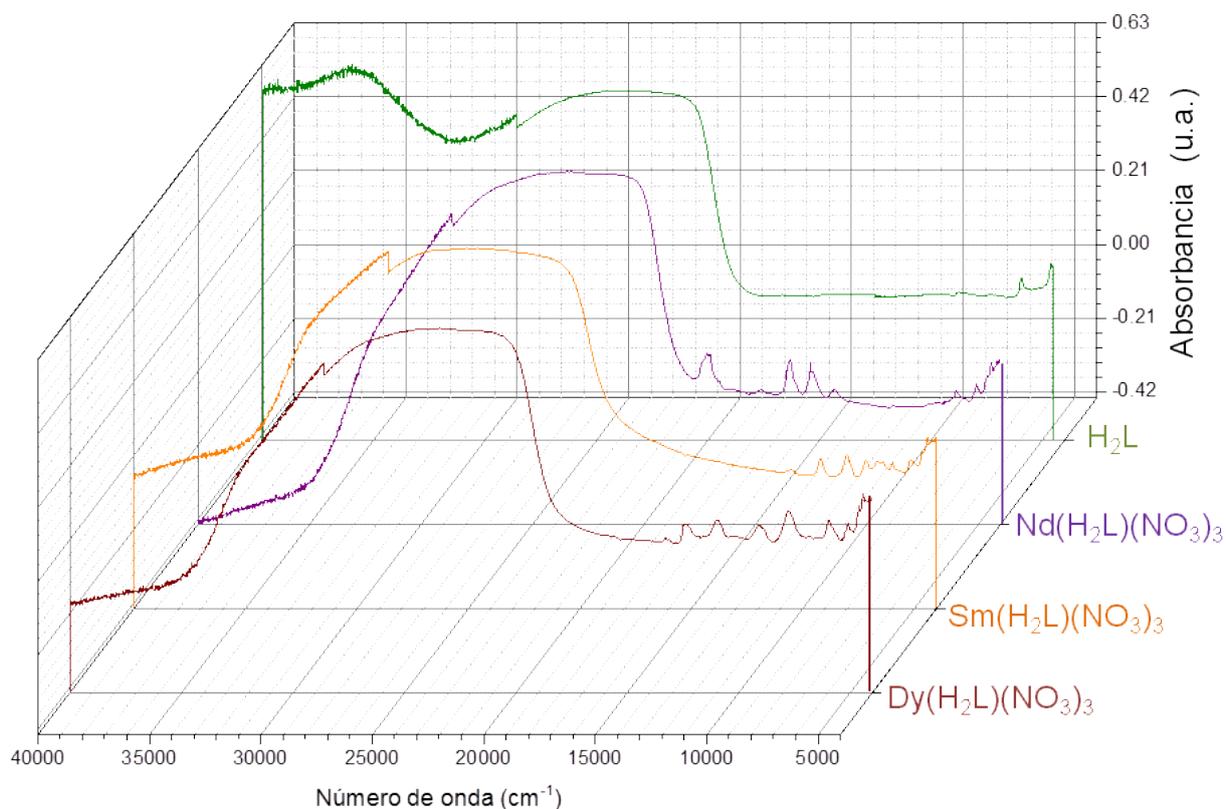
**Tabla.8.4.1. Coeficientes de absorptividad molar de los compuestos de coordinación mononucleares asociados a las distintas transiciones.**

Transición	$\lambda_{\text{máx.}} \text{ (nm)} (\epsilon, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	285 / 1433
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	303 / 1535
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	375 / 1693
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	258 / 2631
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	305 / 2114
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 2262
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	258 / 2820
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	304 / 2357
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	376 / 2566
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	257 / 2114
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	305 / 1762
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 1944
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	259 / 2576
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	304 / 2091
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	377 / 2359
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo hombro)	258 / 1646
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	303 / 1449
$n \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 1535

$\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .

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

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción de todos los compuestos de coordinación mononucleares del tipo  $[\text{LnH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$  en estado sólido a temperatura de 298K.



**Figura 8.5.1 Espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para tres de los compuestos de coordinación mononucleares a  $T = 293\text{K}$ .**

En este espectro electrónico de absorción (figura 8.5.1) se observaron las señales características debidas a las transiciones f-f de Nd, Sm, y Dy; y estas se asignaron en las siguientes figuras 8.5.2, 8.5.3, 8.5.4.

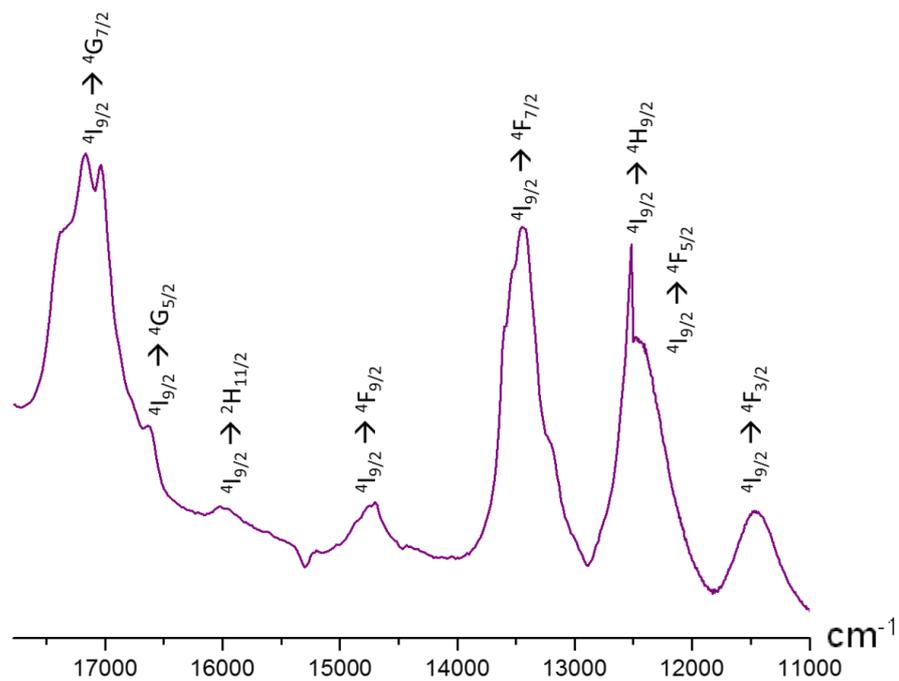


Figura 8.5.2. Asignación del espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$ .

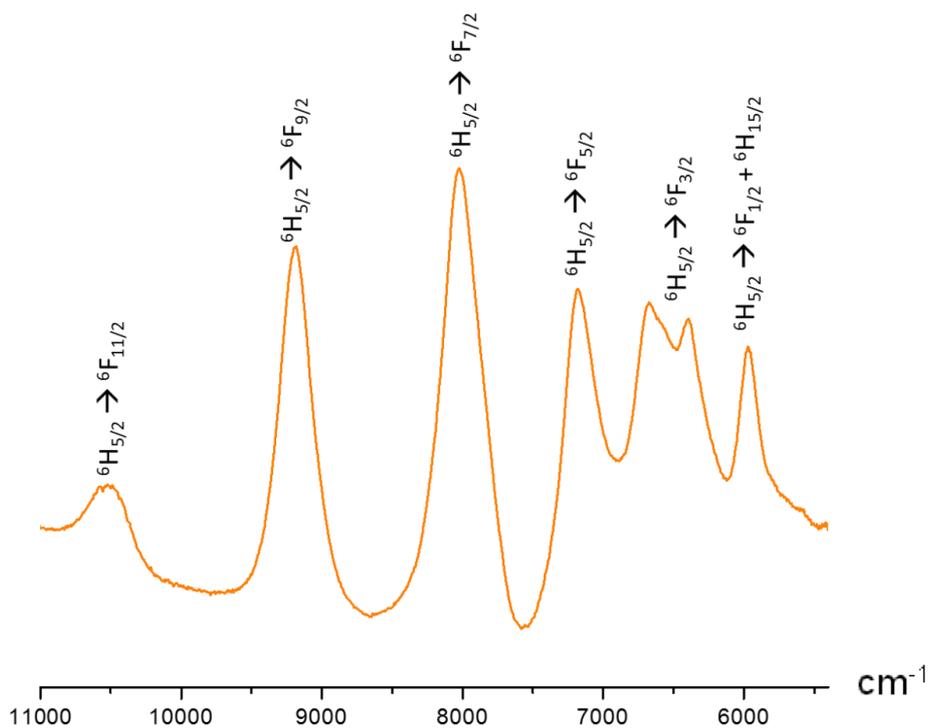


Figura 8.5.3. Asignación del espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para  $[\text{SmH}_2\text{L}(\text{NO}_3)_3]$ .

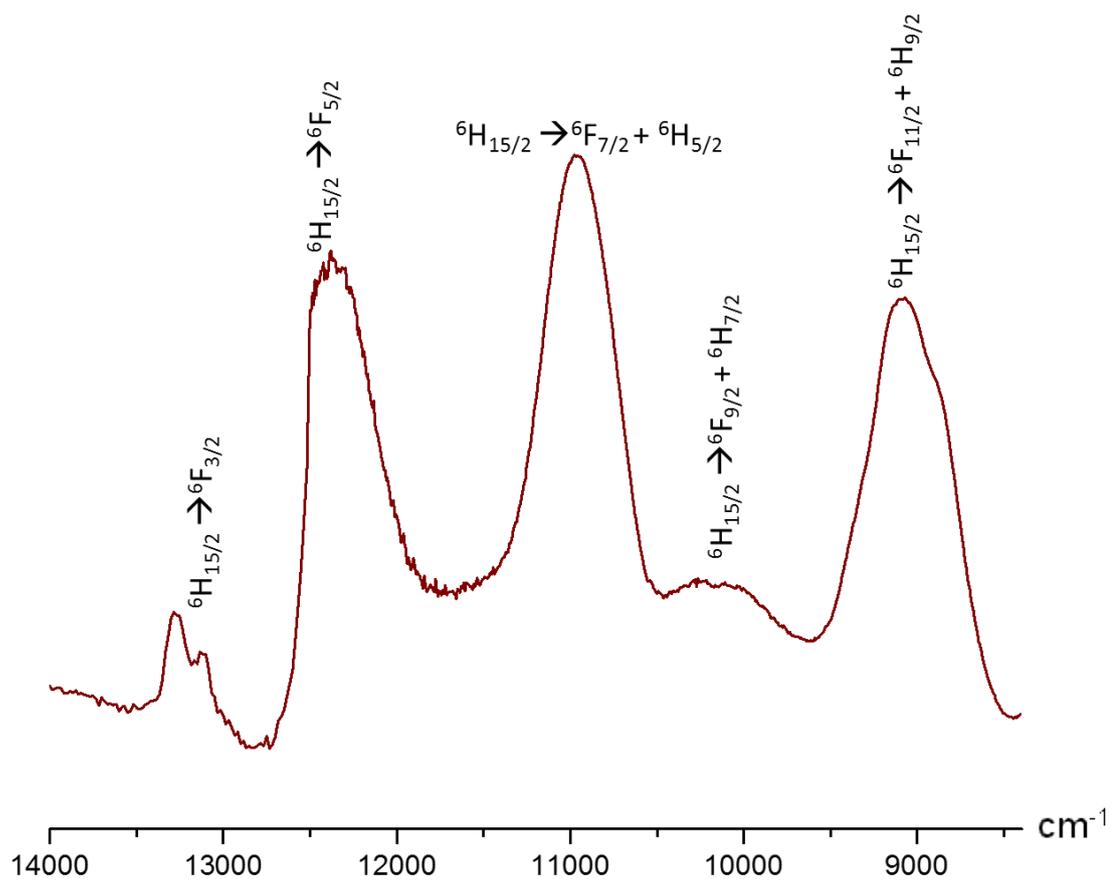
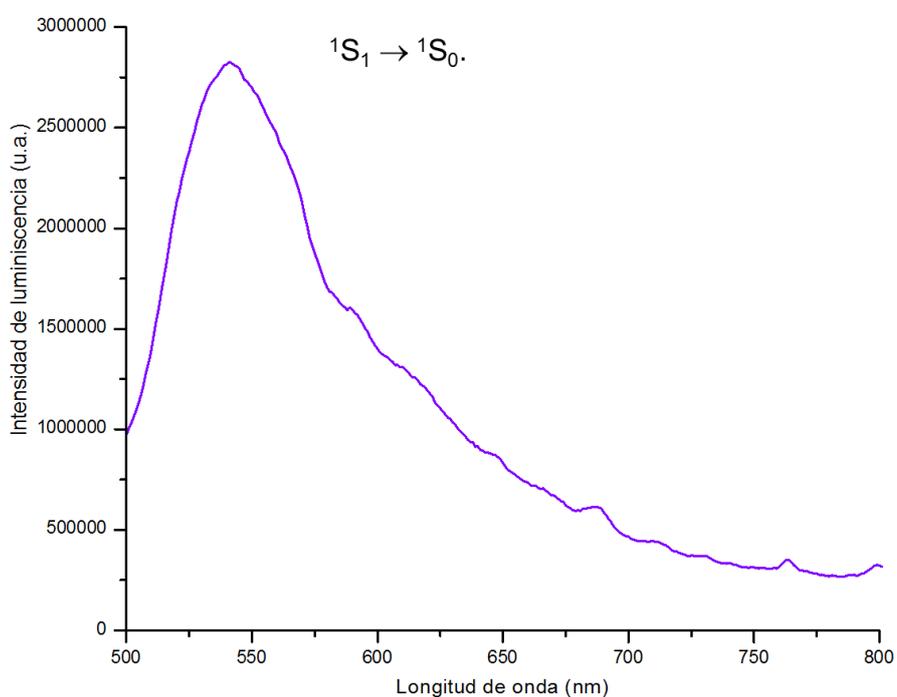


Figura 8.5.4. Asignación del espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para [DyH<sub>2</sub>L(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

## 8.6. Espectroscopía de emisión

El espectro de emisión de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 298 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ .

Presenta un máximo de emisión en 541 nm (color verde) asignado a la transición  $^1\text{S}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  del ligante, aunque este es menos intenso que en el ligante

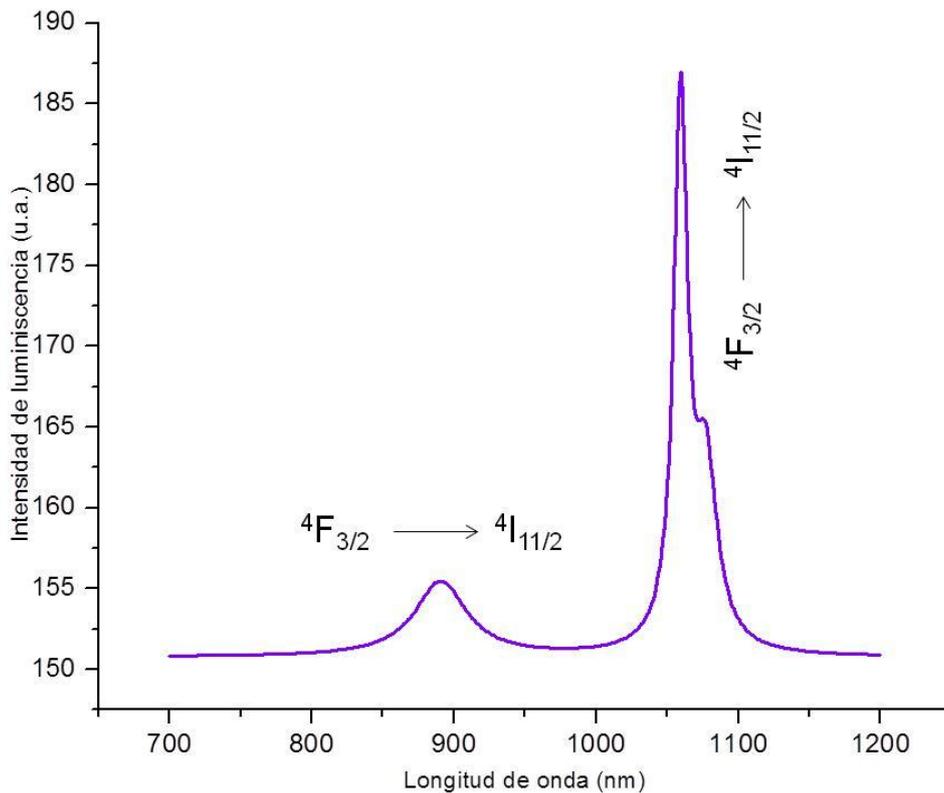


**Figura 8.6.1. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$**

**$T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ .**

Para la realización de este espectro se utilizó un equipo en el cual la ventana espectral llega a 800nm, por lo que se repitió el espectro utilizando un nuevo equipo el cual tiene una ventana espectral mayor, hasta 1200nm.

En la figura 8.6.2 se muestra el espectro de emisión del compuesto  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  en estado sólido, con un nuevo equipo con una ventana espectral mayor hasta 1200nm, este espectro solo muestra la región de 700 a 1200nm porque en esta región se reportan las transiciones del ion Nd en este nuevo espectro se pueden observar las transiciones características para el ion  $\text{Nd}^{3+}$ .



**Figura 8.6.2. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  con una ventana espectral de 1200 nm,  $T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .**

En la figura 8.6.3 se muestran los espectros de emisión de H<sub>2</sub>L y [NdH<sub>2</sub>L(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>], en este espectro se aprecia que la emisión del compuesto de coordinación de neodimio es similar al espectro de emisión del ligante pero menos intensa.

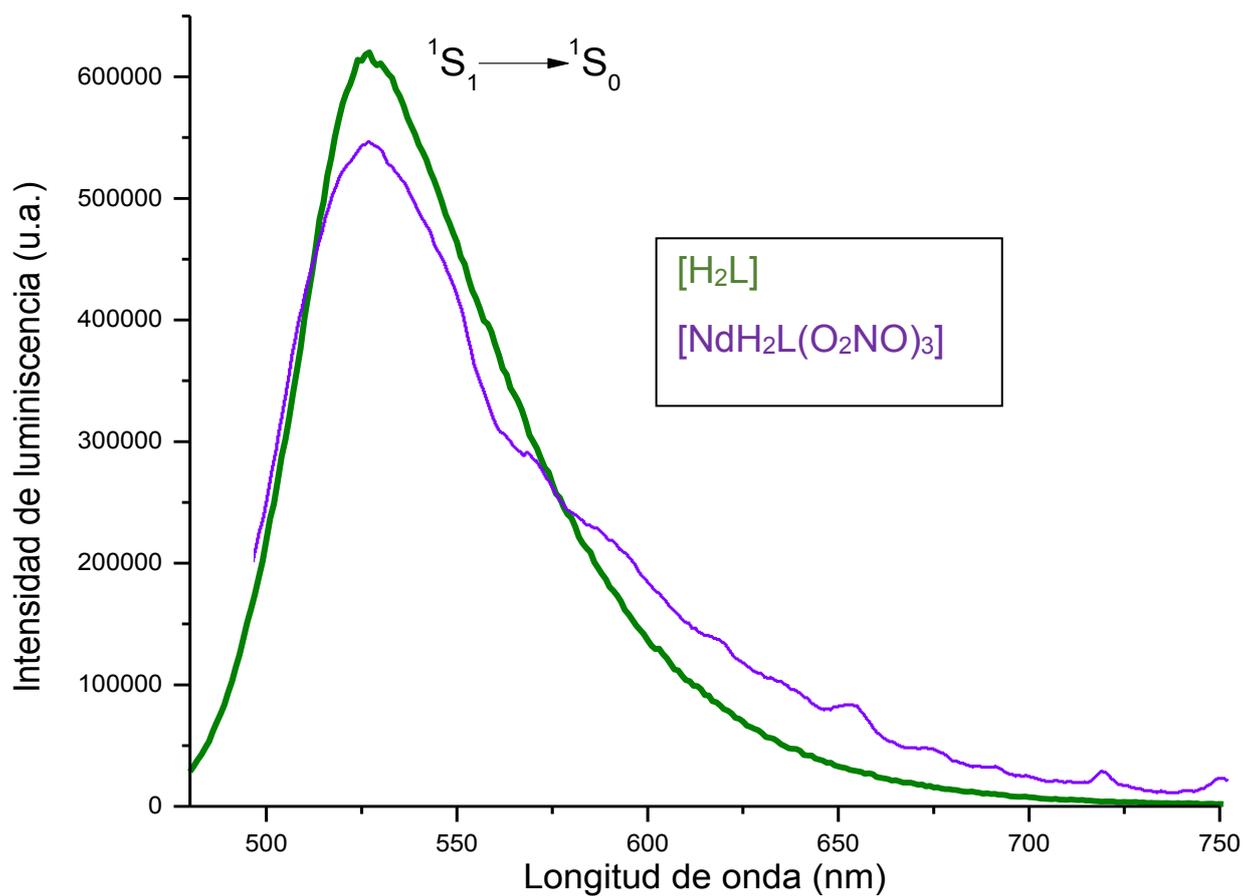
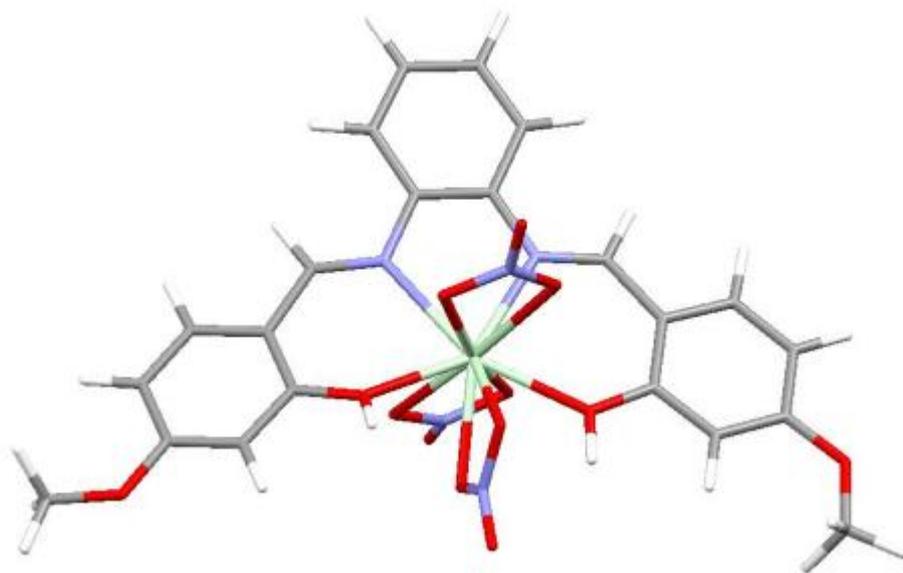


Figura 8.6.3. Espectros de emisión de H<sub>2</sub>L y [NdH<sub>2</sub>L(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>] en estado sólido a T = 298 K y  $\lambda_{exc} = 420$  nm.



**Figura 8.6.4. Estructura propuesta para el compuesto de coordinación  $[Zn_3L_2Cl_2]$  modelada con mecánica molecular empleando el campo de fuerza UFF (campo de fuerza universal).**

## 9.0. Caracterización de los compuestos de coordinación heterotrinucleares d-f-d con iones lantánidos

**[Ln(ZnL(OH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Ln<sup>3+</sup> : Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>).**

Se sintetizaron los compuestos de coordinación del tipo [Ln(ZnL(OH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y se estudiaron sus propiedades luminiscentes. Se caracterizaron mediante técnicas analíticas y espectroscópicas como análisis elemental, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, espectroscopía IR, espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis) y espectroscopía de emisión.

### 9.1. Análisis elemental, rendimiento y susceptibilidad magnética.

**Tabla 9.1.1. Análisis elemental y rendimiento para los compuestos [Ln(ZnL(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.**

Compuesto	Análisis Elemental (%)			Rendimiento (%)
	C <sub>exp.</sub> /C <sub>cal.</sub>	H <sub>exp.</sub> /H <sub>cal.</sub>	N <sub>exp.</sub> /N <sub>cal.</sub>	
[Nd(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	43.2/42.8	3.3/3.6	7.7/7.6	45.7%
[Sm(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	42.1/42.5	3.1/3.5	7.8/7.5	59%
[Eu(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	42.1/42.5	3.3/3.6	7.6/7.5	57.4%
[Gd(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	42.2/42.3	3.1/3.5	7.8/7.5	63%
[Tb(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	42.3/42.3	3.7/3.5	7.3/7.5	42%
[Dy(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	42.7/42.2	3.1/3.5	7.8/7.5	36%

Como se puede observar en la tabla, el análisis elemental calculado para los compuestos de coordinación de la forma [Ln(ZnL(OH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] obtenidos concuerda con los resultados experimentales, por lo que se puede decir que la fórmula mínima propuesta es la adecuada.

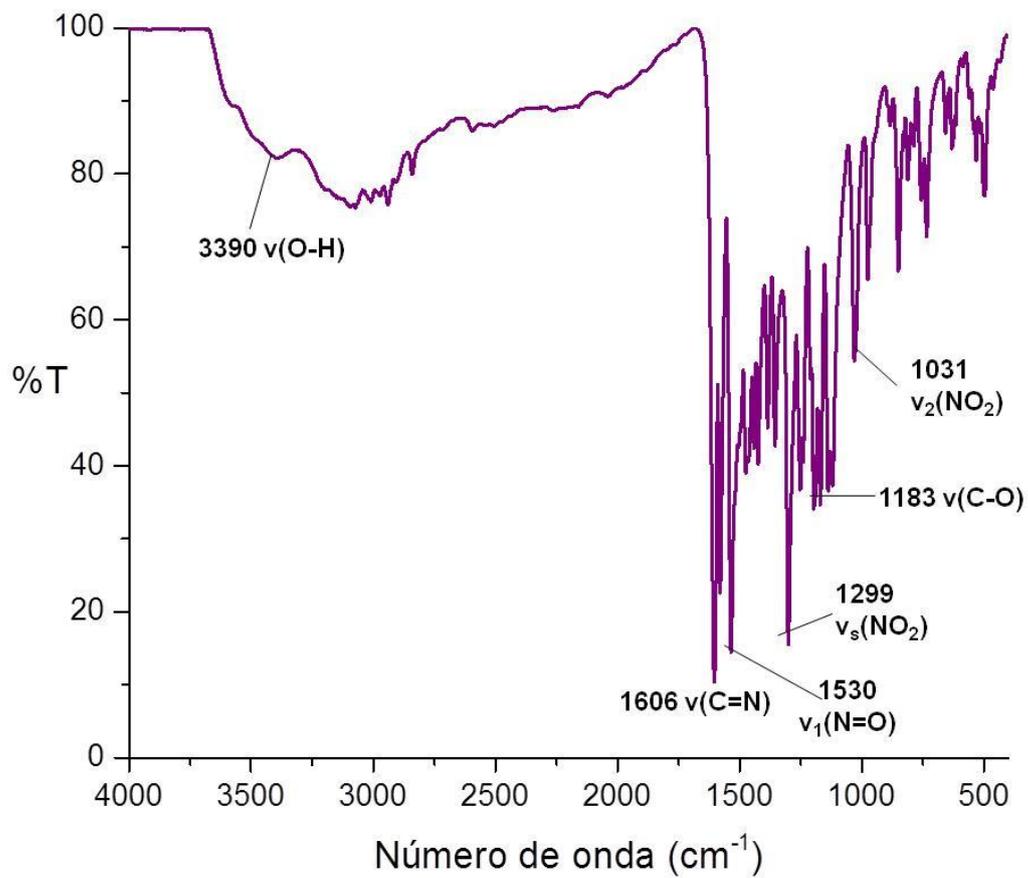
**Tabla 9.1.2. Momento magnético efectivo de los compuestos [Ln(ZnL(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>]-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.**

<b>Compuesto</b>	<b>μ<sub>ef</sub> exp. (M.B)</b>	<b>μ<sub>ef</sub> literatura (M.B)<sup>[41]</sup></b>
[Nd(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.2	3.5 – 3.6
[Sm(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.6	1.4 – 1.7
[Eu(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3.4	3.3 – 3.5
[Gd(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7.8	7.9 – 8.0
[Tb(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9.6	9.5- 9.8
[Dy(ZnL(H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> ]-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10.2	10.4 - 10.6

El momento magnético efectivo concuerda con lo informado en la literatura, esto nos confirma que tenemos al ion lantánido en estado de oxidación 3+ coordinado.

## 9.2. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FTIR-ATR son todos similares por lo que solo se discutirá uno en este caso el de Nd que se obtuvo para el compuesto de coordinación [Nd(ZnL(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>], se observaron las siguientes vibraciones características: 2969 cm<sup>-1</sup>, 2939 cm<sup>-1</sup>, 2889 cm<sup>-1</sup>, 2841cm<sup>-1</sup> (ν(C-H)); 1606 cm<sup>-1</sup> (ν(C=N)); 1583 cm<sup>-1</sup>, 1546 cm<sup>-1</sup>, 829 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>, 759 cm<sup>-1</sup>, 613 cm<sup>-1</sup>,(vibraciones del anillo aromático); 1210 cm<sup>-1</sup>, 1120 cm<sup>-1</sup>, 1057 cm<sup>-1</sup>, 1007 cm<sup>-1</sup>, (ν(C-O)); (figura 9.2.1)



**Figura.9.2.1. Espectro IR de  $[\text{Nd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  por reflectancia difusa a una temperatura de 293 K.**

**Figura 9.2.2. Espectros de IR por reflectancia difusa de [ZnLOH<sub>2</sub>] y [Nd(ZnL(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>] a T = 293 K.**

**Tabla.9.2.1. Desplazamientos de las bandas vibracionales más características del compuesto [ZnLOH<sub>2</sub>] y [Nd(ZnL(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>] en cm<sup>-1</sup>.**

<b>Compuesto</b>	<b>v(N-H)</b>	<b>v(C-H)</b>	<b>v(C=N)</b>	<b>v(C=C)</b>	<b>v(C-O)</b>	<b>v(O-H)</b>
[ZnLOH <sub>2</sub> ]	----	2963	1607	1583	1188	3061*
[NdH <sub>2</sub> L(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	----	2963	1606	1580	1183	3390*

Esta banda aparece debido al (-OH) de la molécula de disolvente ya sea de cristalización en el producto o porque estaba húmedo.

**Tabla.9.2.2. Desplazamientos de las vibraciones características de los compuestos de coordinación heterotrinucleares del tipo  $[\text{Ln}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  en  $\text{cm}^{-1}$ .**

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$
$\text{ZnL}(\text{OH}_2)$	---	2963	1607	1583	1188
$[\text{Nd}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2963	1606	1580	1183
$[\text{Sm}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2947	1604	1582	1196
$[\text{Eu}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2949	1606	1581	1195
$[(\text{GdZn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2949	1610	1585	1200
$[\text{Tb}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2949	1604	1578	1197
$[\text{Dy}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	---	2959	1610	1584	1201

**Tabla.9.2.3. Vibraciones características de los nitratos en los compuestos de coordinación heterotrinucleares en  $\text{cm}^{-1}$  [39].**

Compuesto	$\nu_1(\text{N=O})$	$\nu_5(\text{NO}_2)$	$\nu_1 - \nu_5$	$\nu_2(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{Ln-O})$
$[\text{Nd}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1476	1291	185	1030	494
$[\text{Sm}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1475	1290	185	1031	496
$[\text{Eu}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1475	1290	185	1030	494
$[(\text{GdZn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1476	1291	185	1032	495
$[\text{Tb}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1476	1291	185	1030	494
$[\text{Dy}(\text{Zn}(\text{LOH}_2))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$	1475	1290	185	1029	495

En la figura 9.2.1 se observa el espectro IR en el cual tenemos nuevas bandas, asignadas a las vibraciones del grupo nitrato que actúa como ligante bidentado como lo muestran las vibraciones que se asignaron, correspondientes a  $\text{N=O}$  en  $1479 \text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu_5(\text{NO}_2)$ ) en  $1290 \text{ cm}^{-1}$  y  $1030 \text{ cm}^{-1}$ . La diferencia entre estas dos primeras frecuencias ( $\nu_1 - \nu_5$ ) es de  $185 \text{ cm}^{-1}$  e indica que el ion nitrato está coordinado al ion lantánido 3+ de manera bidentada<sup>[39]</sup>.

### 9.3. Conductividad eléctrica en acetona

Se realizaron las mediciones de conductividad eléctrica en acetona,  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $T = 298 \text{ K}$  de los compuestos de coordinación con iones lantánidos heterotrinucleares o compuestos híbridos d-f-d del tipo  $[\text{Ln}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  y todos ellos dieron valores menores a  $15 \mu\text{S}$  por lo que los compuestos son no electrolitos. En base a este resultado se propone que los 3 nitratos están coordinados al ion lantánido y de forma bidentada, como lo indica el espectro IR.

**Tabla.9.3.1. Intervalo del valor de los tipos de electrolitos en acetona y los valores en las mediciones de conductividad de los compuestos heterotrinucleares<sup>[40]</sup>.**

Electrolito en acetona	Tipo de electrolito en acetona $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	
	1 : 1	2 : 1
$\mu\text{S}$	100-140	160-200

Acetona $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	$\mu\text{S}$
Acetona	2
$[\text{Nd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14
$[\text{Sm}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13.4
$[\text{Eu}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13.3
$[\text{Gd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.4
$[\text{Tb}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	11.8
$[\text{Dy}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14.6

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

Se obtuvieron los espectros de absorción en el UV-VIS de los compuestos de coordinación heterotrinucleares del tipo  $(Ln(ZnL(H_2O))_2(O_2NO)_3) \cdot C_2H_5OH$  en disolución empleando como disolvente metanol, variando su concentración de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1.2 \times 10^{-4}$  M. Debido a que todos son iguales sólo se discutirá el espectro de  $[Nd(ZnL(H_2O))_2(O_2NO)_3] \cdot C_2H_5OH$  como ejemplo.

**Figura.9.4.1. Espectro electrónico de absorción en disolución de  $[Nd(ZnL(H_2O))_2(O_2NO)_3] \cdot C_2H_5OH$  en MeOH a  $T = 298$  K.**

**Figura.9.4.2. Espectros electrónicos de absorción en disolución de  $[\text{ZnLOH}_2]$  y  $[\text{Nd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  a  $T = 293\text{K}$ .**

**Tabla.9.4.1. Coeficientes de absorptividad molar de los compuestos de coordinación heterotrinucleares asociados a las distintas transiciones.**

Transición	$\lambda_{\text{máx.}} \text{ (nm)} (\epsilon, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	308 / 6940
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 7691
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	418 / 4892
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	309 / 7874
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 8726
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	418 / 5596
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	308 / 6833
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 7575
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	417 / 4960
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	308 / 5976
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 6814
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	417 / 4381
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	308 / 6282
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 7096
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	418 / 4566
$\pi \rightarrow \pi^*$ (segundo máximo)	308 / 6228
$\pi \rightarrow \pi^*$ (primer máximo)	378 / 6857
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	417 / 4456

**Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>.**

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

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción de todos los compuestos de coordinación heterotrinucleares del tipo  $[\text{Nd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  en estado sólido a temperatura de 298 K.

En este espectro electrónico de absorción (figura 9.5.1) se observaron las señales características debidas a las transiciones f-f de Nd, y Sm; y estas se asignaron en las siguientes figuras 9.5.2, 9.5.3.

**Figura.9.5.1 Espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para los compuestos de coordinación heterotrinucleares a T = 293K.**

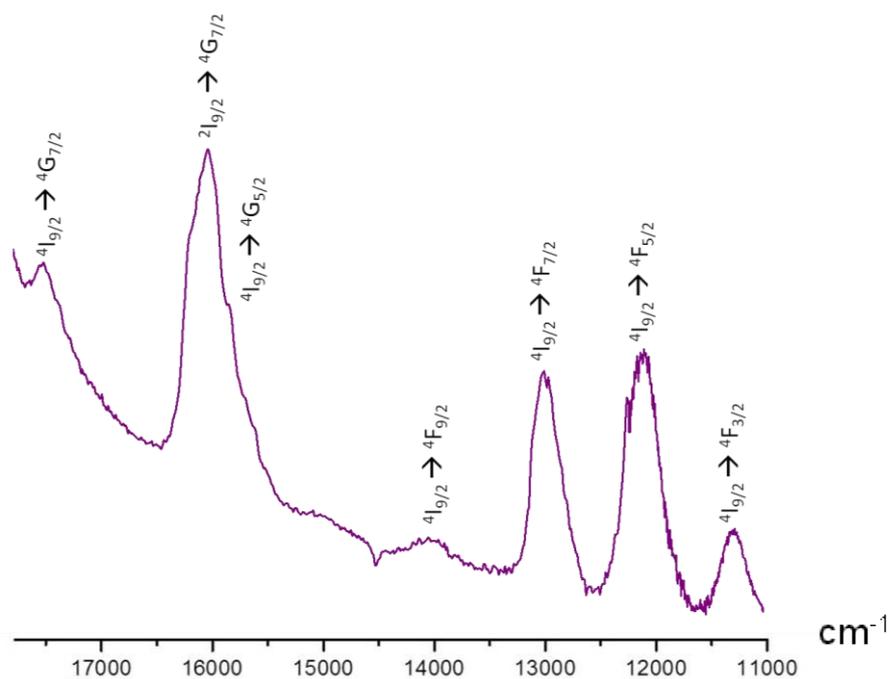


Figura.9.5.2. Asignación del espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para  $[\text{Nd}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$ .

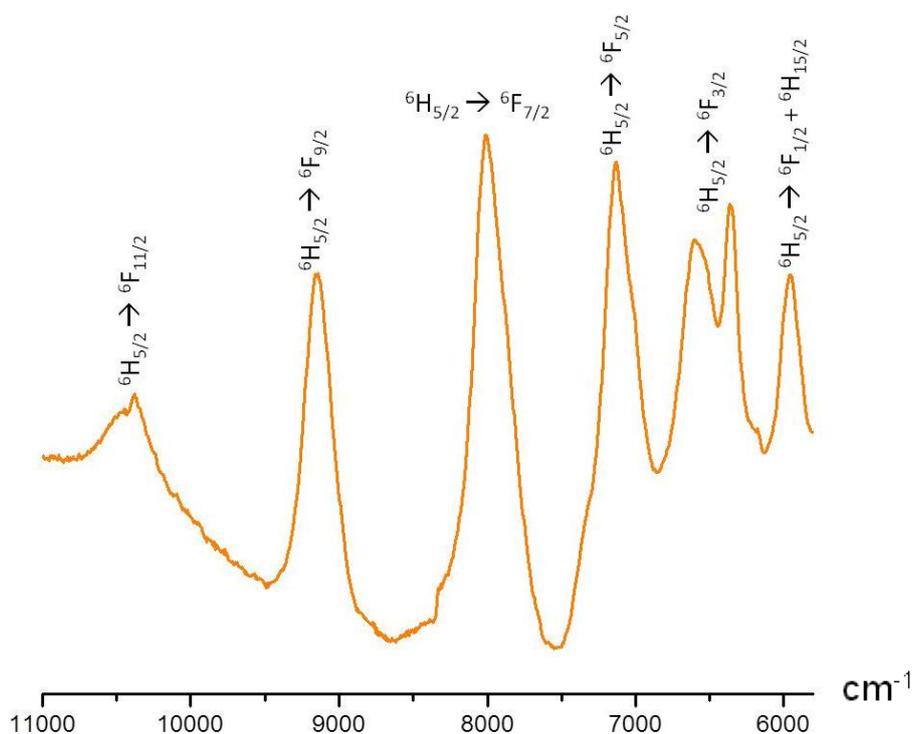


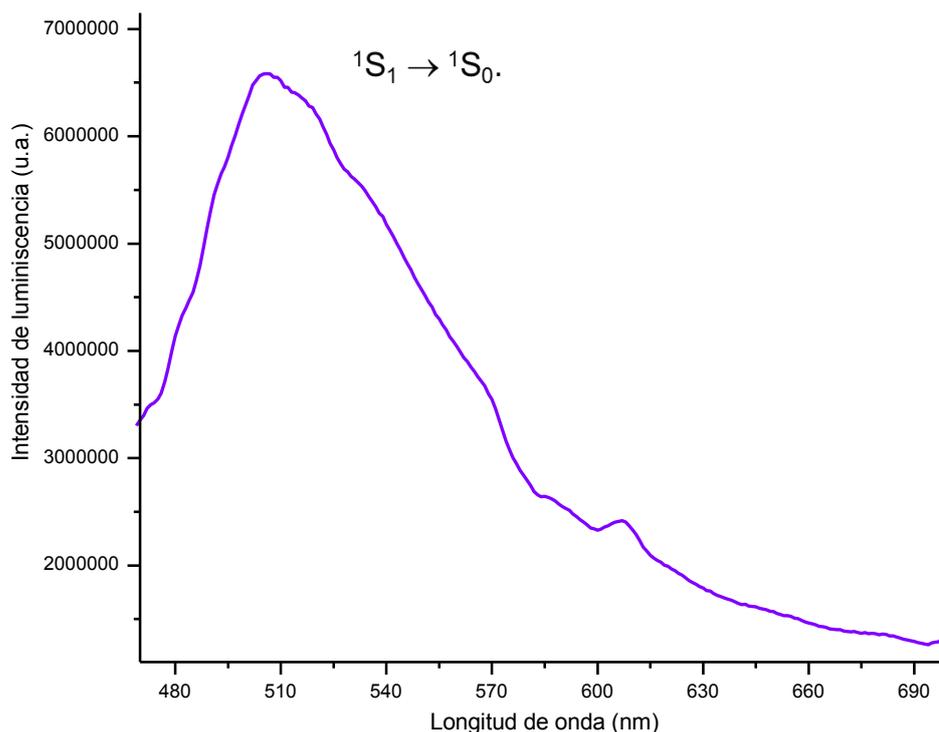
Figura.9.5.3. Asignación del espectro electrónico UV-Vis-NIR por reflectancia difusa para  $[\text{Sm}(\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$ .

## 9.6. Espectroscopía de emisión

El espectro de emisión de  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 298 K,  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm.

Presenta un máximo de emisión en 505 nm (color verde) asignado a la transición  $^1\text{S}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  del ligante, aunque este es menos intenso que en el ligante.

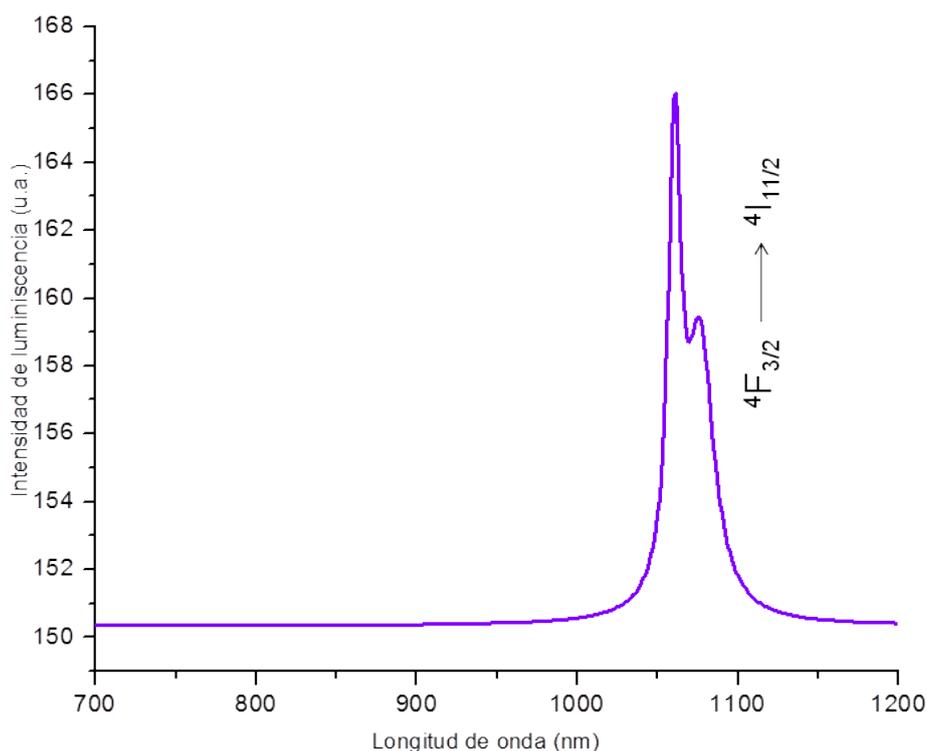
Para la realización de este espectro se utilizó un equipo en el cual la ventana espectral llega a 800nm, por lo que se repitió el espectro utilizando un nuevo equipo el cual tiene una ventana espectral mayor, hasta 1200nm.



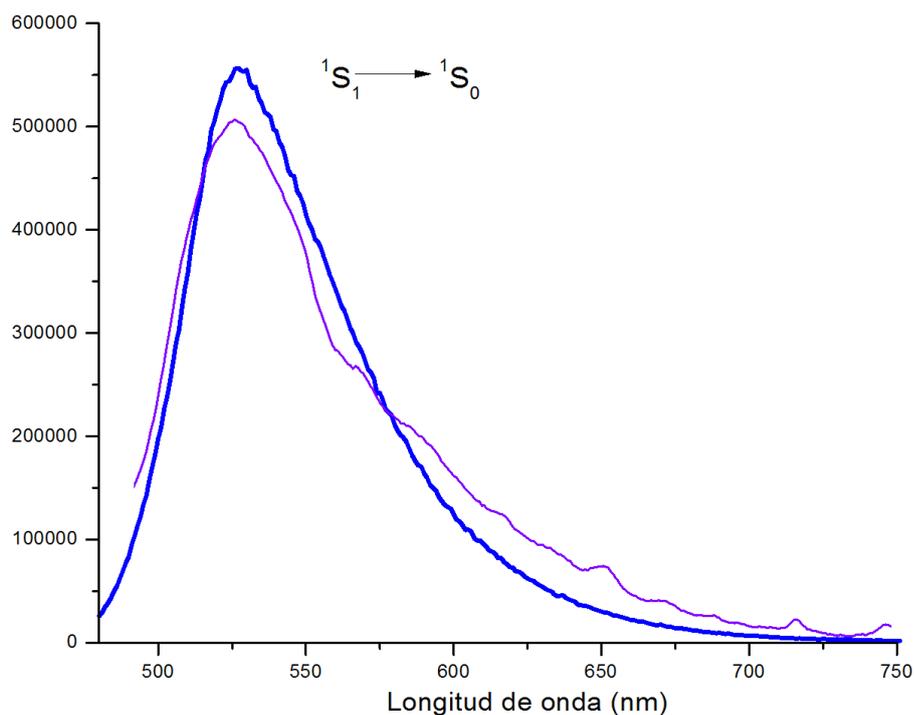
**Figura 9.6.1. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$   
 $T = 298$  K y  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm.**

En la figura 9.6.2 se muestra el espectro de emisión del compuesto  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  en estado sólido, con un nuevo equipo con una ventana espectral mayor hasta 1200nm, este espectro solo muestra la región de 700 a 1200nm porque es en esta región donde se reportan las transiciones del ion Nd en este nuevo espectro se pueden observar las transiciones características para el ion  $\text{Nd}^{3+}$ .

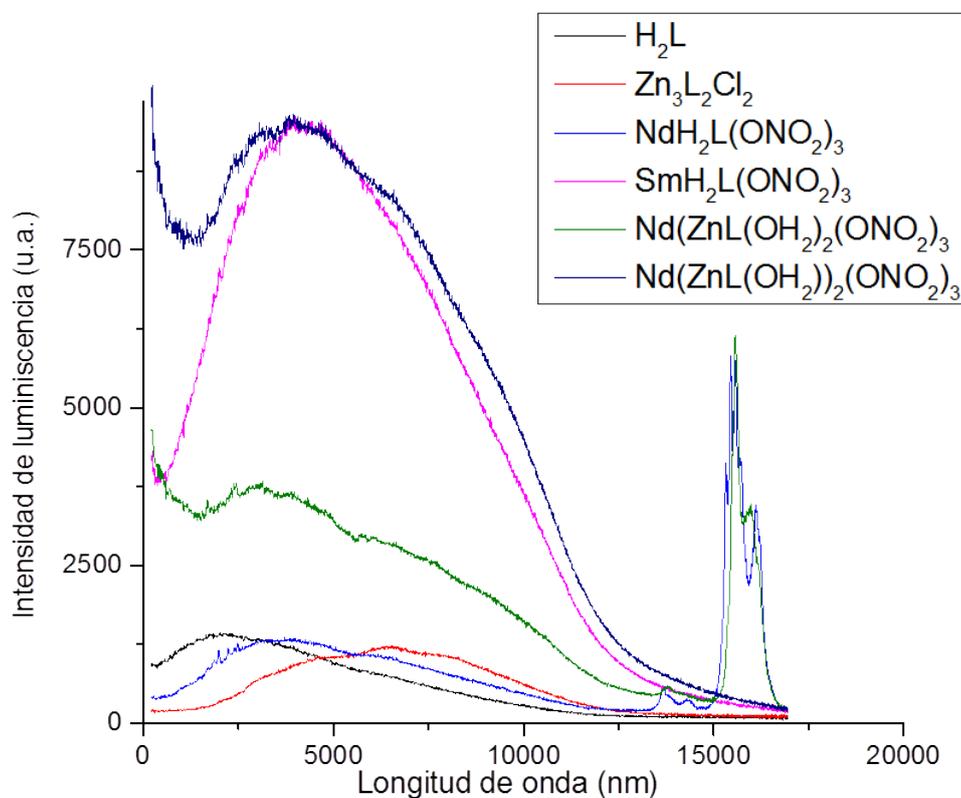
En la figura 9.6.3 se muestran los espectros de emisión de  $\text{ZnL}(\text{OH}_2)$  y  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$ , en este espectro se aprecia que la emisión del compuesto de coordinación de neodimio es similar al espectro de emisión del compuesto de coordinación de  $\text{Zn}^{2+}$  pero menos intensa.



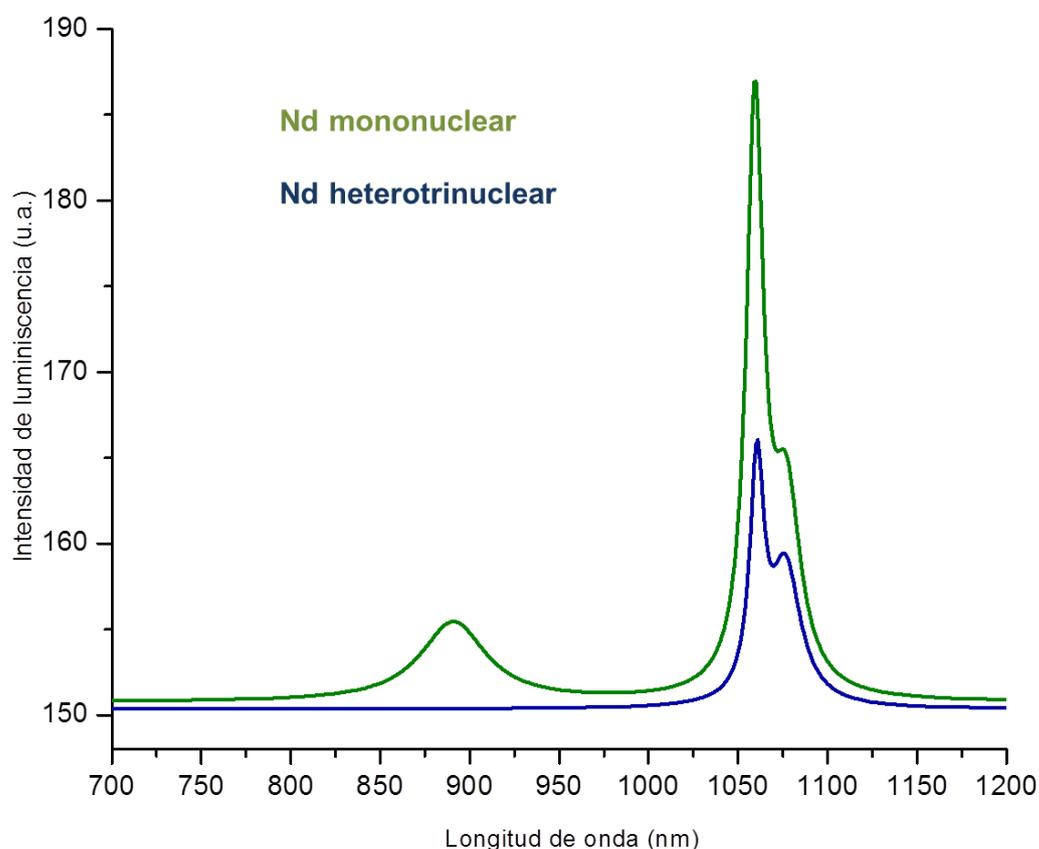
**Figura 9.6.2. Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  con una ventana espectral de 1200 nm,  $T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .**



**Figura 9.6.3. Espectros de emisión de ZnL(OH<sub>2</sub>) y [Nd(ZnLOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>] en estado sólido a T = 298 K y λ<sub>exc</sub> = 420 nm.**



**Figura 9.6.4. Espectros de emisión de los compuestos con posible transferencia de energía comparados con el ligante y los compuestos de coordinación con Zn<sup>2+</sup> y con iones lantánidos en estado sólido a T = 298 K y λ<sub>exc</sub> = 488 nm.**



**Figura 9.6.4. Espectros de emisión de  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  y  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$  en estado sólido a  $T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .**

En la figura 9.6.4 se muestran los espectros de emisión  $[\text{NdH}_2\text{L}(\text{O}_2\text{NO})_3]$  y  $[\text{Nd}(\text{ZnLOH}_2)_2(\text{O}_2\text{NO})_3]$ , se observa que las transiciones características del ion neodimio son más intensas para el compuesto de coordinación mononuclear que para el compuesto de coordinación heterotrinuclear lo que nos indica una mejor eficiencia en la transferencia de energía del ligante hacia el centro metálico en el compuesto de coordinación mononuclear, medidos a las mismas condiciones  $T = 298 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .

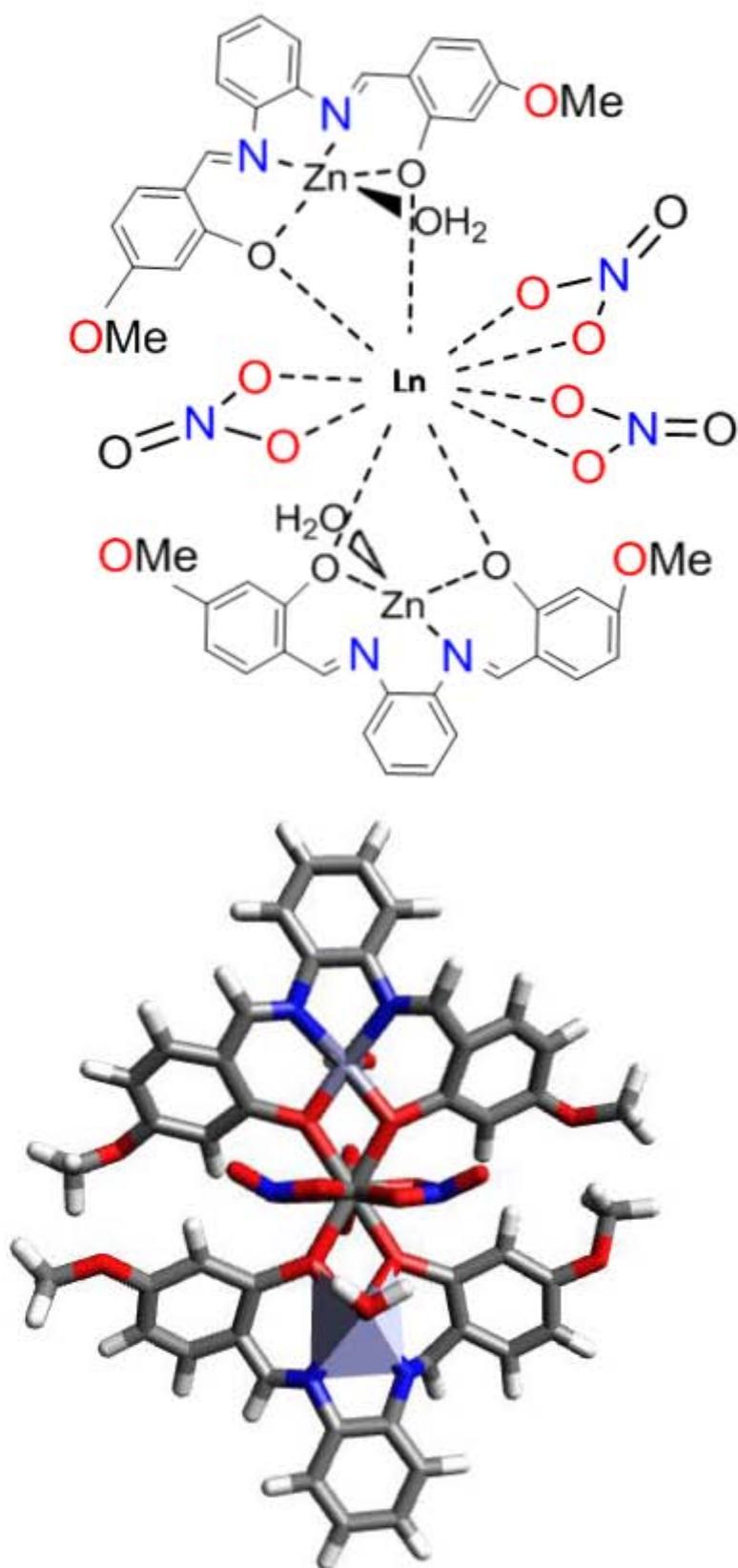


Figura 9.6.5. Estructura propuesta para el compuesto de coordinación  $[Zn_3L_2Cl_2]$  modelada con mecánica molecular empleando el campo de fuerza UFF (campo de fuerza universal).

## 10. Conclusiones

- El compuesto  $[H_2L]$  emite en  $\lambda = 527$  nm (color amarillo) cuando es irradiado en  $\lambda_{exc} = 424$  nm.
- El compuesto  $[ZnL(OH_2)]$  emite en  $\lambda = 500$  nm (color verde), cuando es irradiado en  $\lambda_{exc} = 424$  nm. Este compuesto presenta un efecto hipsocrómico con respecto al ligante libre, dicho efecto es ocasionado por la coordinación del  $Zn^{2+}$ , debido a la transferencia de carga metal  $\rightarrow$  ligante.
- Una forma de corroborar la coordinación del ion metálico de  $Zn^{2+}$ , fue la RMN del compuesto de coordinación, éste muestra los protones H-3 y H-5 desplazados e invertidos, debido a la influencia del metal en el ligante orgánico.
- El número de coordinación para el compuesto  $Zn^{2+}$  tanto en el compuesto mononuclear  $[ZnL(OH_2)]$  como en el trinuclear  $[Zn_3L_2Cl_2]$  es 5 y su geometría corresponde a una pirámide de base cuadrada.
- Para los compuestos mononucleares  $[LnH_2L(O_2NO)_3]$  el número de coordinación es 10 y una geometría de antiprisma cuadrado bicapa, mientras que para los compuestos de coordinación heterotrinucleares  $[Ln(ZnL(OH_2))_2(O_2NO)_3]$  el número de coordinación es de 10 y la geometría propuesta es dodecaedro bicapa.
- Las condiciones de reacción empleadas determinaron la naturaleza química de los compuestos obtenidos en este trabajo.
- Los compuestos de coordinación con el ion  $Nd^{3+}$  presentan la emisión característica del ion lantánido en estado sólido. Dicha emisión se encuentra en el infrarrojo cercano.
- En los compuestos  $[NdH_2L(O_2NO)_3]$  y  $[Nd(ZnL(OH_2))_2(O_2NO)_3]$  se observó la transferencia de energía eficiente del ligante al ion  $Nd^{3+}$ . Este efecto fue mayor en el compuesto mononuclear que en el heterotrinuclear.

- El ligante resultó ser mejor grupo antena que el compuesto de coordinación con  $Zn^{2+}$ , antena inorgánica.

## 11. Referencias

1. **S. Biju, M. L. P Reddy, A. H. Cowley and K. V. Vasudevan**, 3-phenyl-4-acyl-5-isoxalonate complex of  $Tb^{3+}$  doped into poly- $\beta$ -hydroxybutyrate matrix as a promising light-conversion molecular device. *Journal of Materials Chemistry*. 19, 5179 (2009).
2. **S. Cotton**, Lanthanides and Actinides. **Jhon Wiley & Sons Ltd**. Rutlan UK, (2006). **A. D. Becke**. Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 92, (1990), 508.
3. **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).
4. **D. N. Kumar, B. S. Garg**. Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc (II) with  $N_2O_2$  donor groups. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, (2006), 141-147.
5. **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.
6. **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.
7. **C. Huang**, *Rare Earth Coordination Chemistry. Fundamentals and Applications*, **John Wiley & Sons Pte Ltd**. Peking China, (2010).
8. **L. Arnelao, S. Quici, F. Barigelletti, 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.
9. **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.
10. **G. S. Manku**, *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*. **TATA MC GRAW-HILL** EDTION, (1980).

11. **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.
12. **K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görrler-Walrand, J. L. Adam.** Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphates glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238, (1998), 11-29.
13. **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.
14. **L. Garza Rodríguez** *tesis de Doctorado* "síntesis y estudio de complejamiento de nuevos receptores con metales lantánidos y de transición" Universidad Autónoma de Nuevo León, México (2010).
15. **A. R. Jones, B. J. Holliday,** Anion dependent self-assembly of luminescent Zn-Ln (Eu and Tb) salen complexes. *Polyhedron* 52 (2013) 165-169.
16. **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).
17. **J. C. G. Bunzli and Piaguet.** Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *The Royal Society of Chemistry*, 34, (2005), 1048-1077.
18. **J. Durán Hernández.** "Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos (III) y Zn (II)". Tesis de Licenciatura. 2015. UNAM, México, D.F.
19. **G. R. Choppin, D. R. Peterman.** Application of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 174, (1998), 283-299.
20. **Damir A. Safin, Koen Robeyns and Yann Garcia.** Solid-state thermo and photocromism in N,N'-bis(salicyldene)diamines (X=H,Br). *Royal Society Chemistry Advances*, 2 (2012), 11379-11388.
21. **P. E. Jiménez Cruz.** "Estudio espectroscópico de nuevos compuestos de coordinación de vanadio". Tesis de Licenciatura. 2015. UNAM, México, D.F.
22. **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).
23. **G. V. Girichev, N. I. Giricheva, N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova.** Molecular structure of N-N'-o-phenylenebis(salicylideneainato)zinc(II), Zinc(saloph), according to gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 978, (2010), 178-186.

24. **S. I. Klink**, Synthesis and photophysicals of Ligth-Converting Lanthanide complexes, Universiteit Twente. Tesis de doctorado, (2010).
25. **T. Engel and P Reid**, Química Física. **PEARSON Addison Wesley**. Washington, (2006).
26. **Ronald D. Archer and Huiyong Chen**. Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium (III) Schiff Base Complexes. *Inorganic Chemistry*, 37, (1988), 2089-2095.
27. **O. P. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjush, 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.
28. **K. Chang, C. Huang, Y. Liu, Y. H Hu, P. T. Chou and Y. Lin**. Synthesis of photoluminescence Zn(II) Schiff base complexes its derivative containing Pd(II) moiety. *Dalton Trans*, (2004), 1731-1738.
29. **T. Hosseinejad, 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.
30. **T. A. Shakhverdov**. A Cross-Relaxation Mechanism of Fluorescent Quenching in Complexes of Lanthanide Ions with Organic Ligand. *optics and spectroscopies* Vol. 95 No. 4 (2003), 571-580.
31. **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. *Bullo Korean Chem. Soc.* Vol. 13. No. 6, (1992).
32. **J. Vuojola**, Luminescent Lanthanide Reporters New Concepts for Use in Bioanalytical Applications (2013). 11-25.
33. **M. D. Ward**. Mechanism of sensitization of lanthanide(III)- based luminescence in transition metal/ lanthanide and anthracene/lanthanide dyds. *Coordination Chemistry Reviews* 254, (2010), 2634-2642.
34. **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.
35. **J. B. Gruber and R. A. Satten**. Analysis of the Electronic Spectra of Neodymium Ethylsulfate. *The Journal of Chemical Physics*, 39, 1455, (1963).
36. **D. Olea-Román, N. Bélanger-Desmarais, M. Flores-Álamo, C. Bazán, F. Thouin, C. Reberb and S. E. Castillo-Blum**. Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalized ligand. *Dalton Trans.*, (2015), 44,17175.

37. **D. Olea-Román**. *Tesis de Doctorado* "Diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos y bases de Schiff: Luminiscencia y magnetismo" Universidad Nacional Autónoma de México (2015).
38. **D. Kedziera, M. Stanke, S. Bubin, M. Barysz, L. Adamowicz**. Darwin and masas-velocity relativistic corrections in non-Born-Oppenheimer variational calculations. *The Journal of chemical Physics*, 125, (2006), 3.
39. **K. Nakamoto**. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley, New York, (1976), 254.
40. **R. J. Angelici**, *Synthesis and technique in inorganic chemistry*. Second edition. University Science Books. Mill Valley, California, 213, (1986).
41. [http://www.radiochemistry.org/periodictable/la\\_series/L8.html](http://www.radiochemistry.org/periodictable/la_series/L8.html), (2015)
42. **C. Adamo and V. Barone**. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110, (1999), 6158.
43. **G. W. King, J. H. Van Vleck**. Relative Intensities of Singlet - Singlet and Singlet - Triplet Transitions. *physical review*. volume 56. september, 1, (1939).
44. **H. Kupka and P. H. Cribb**. Multidimensional Franck-Condon integrals and Duschinsky mixing effects. *The Journal of Chemical Physics*, 85, (1986), 1303.
45. **Ira N. Levine**. *Química cuántica*. 5ª Edición. Pearson Education. New York, (2001), 467.
46. **G. J. Small**. Heitzberg-Teller Vibronic Coupling and the Duschinsky Effect. *The Journal of Chemical Physics*, 54, (1971), 3300.
47. **J. Francois, W. AliMefteh, A. Bachelier, J. Sinzelle, W. Lydia, T. Brillet, N. Champion, N. Spector and J. Sugar**. Energy levels of  $4f^3$  in the  $Nd^{3+}$  free ion from emission spectra. *J. Phys. B: At. Mol. Op. Phys*, 39, (2006), L77-L82.
48. **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.
49. **J. N. Harvey**. DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. *Structure and Bonding*, 112, (2004), 151-183.
50. **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.
51. **K. Burke**. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 150901, (2012), 136.
52. **M. Atanasov, C. Rauzy**. A DFT Based Ligand Field Theory. *Structure and Bonding*, 106, (2004), 97-125.

53. **M. Gaye, F. B. Tamboura, A. S. Sall.** Spectroscopic Studies of Some Lanthanide (III) Nitrate Complexes Synthesis From a New Ligand 2,6-bis-(salicylaldehydehydrazone)-4-chlorphenol. *Bulletin Chemical Society of Ethiopia*, 17, (2003), 27-34.
54. **M. Mokhles, A. Elzاهر.** 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.
55. **M. Tsvirko, S. Meshkova, G. Kiriiaк, 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).
56. **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.
57. **P. Hännien and H. Hâmâ,** Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Regensburg, (2011).
58. **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.
59. **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.
60. **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.
61. **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.
62. **A. Givan and A. Loewenschuss,** Matrix isolation infrared and Raman spectra of binary and mixed zinc dihalides, 68, (1978), 2228.
63. **A. R. Tapia-Benavides, M. Tlahuextl, H. Tlahuext, and C. Galán,** Synthesis of Zn compounds derived from 1H-benzimidazol-2-ylmethanamine, 1551-7012, (2008), 172-186.

## 12. Anexos

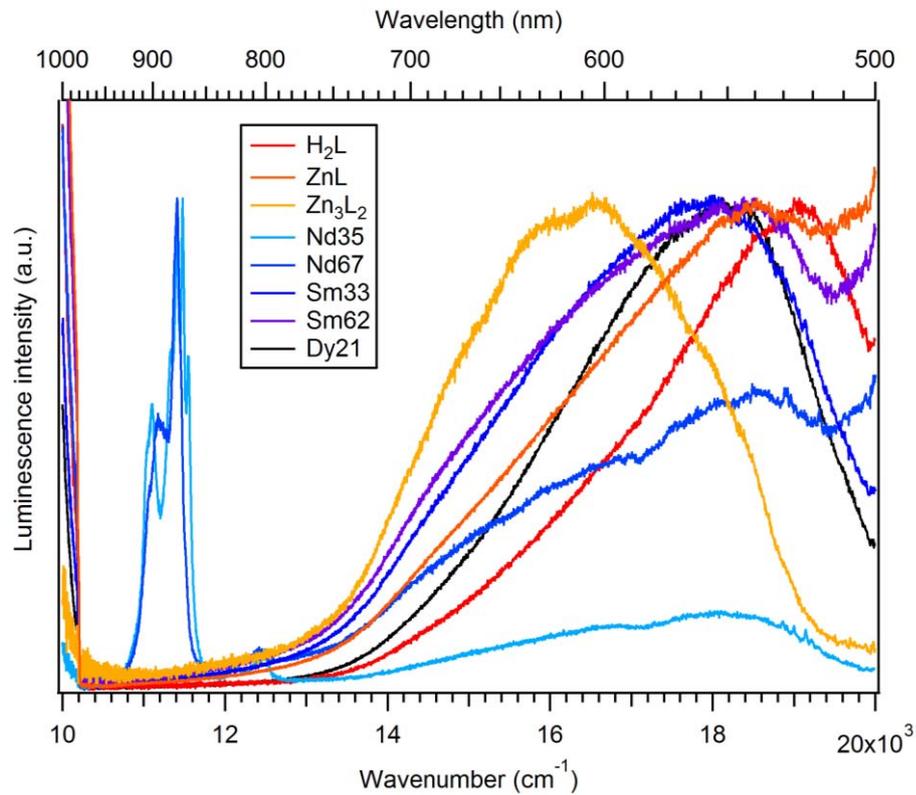


Figura.12.1. Espectros de emisión ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ) medida a  $T = 298 \text{ K}$ .

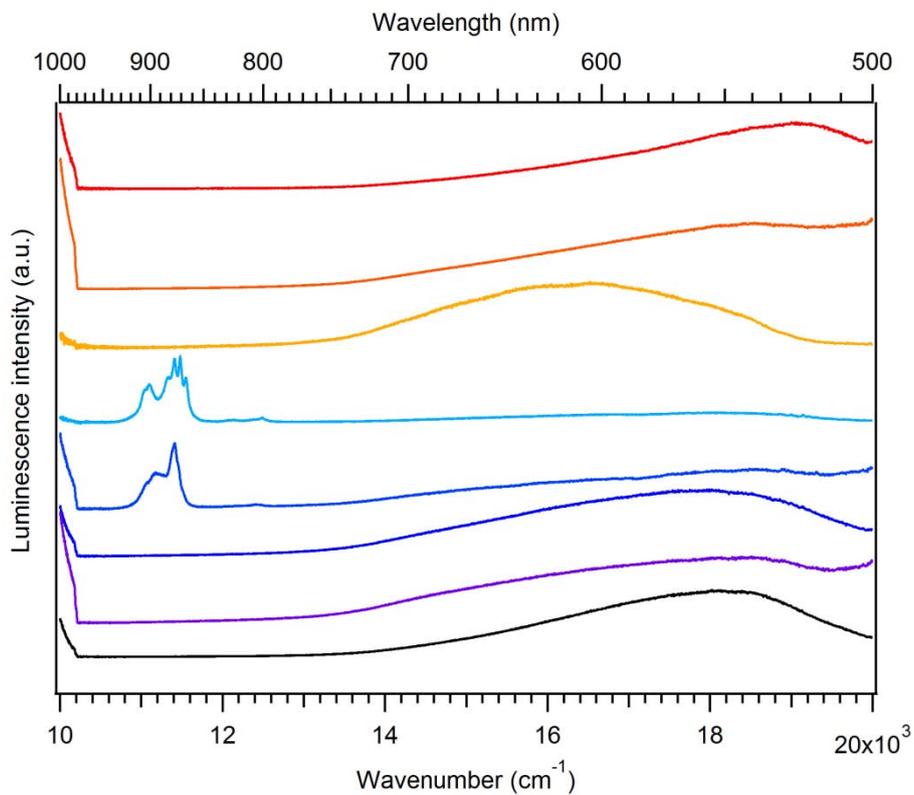
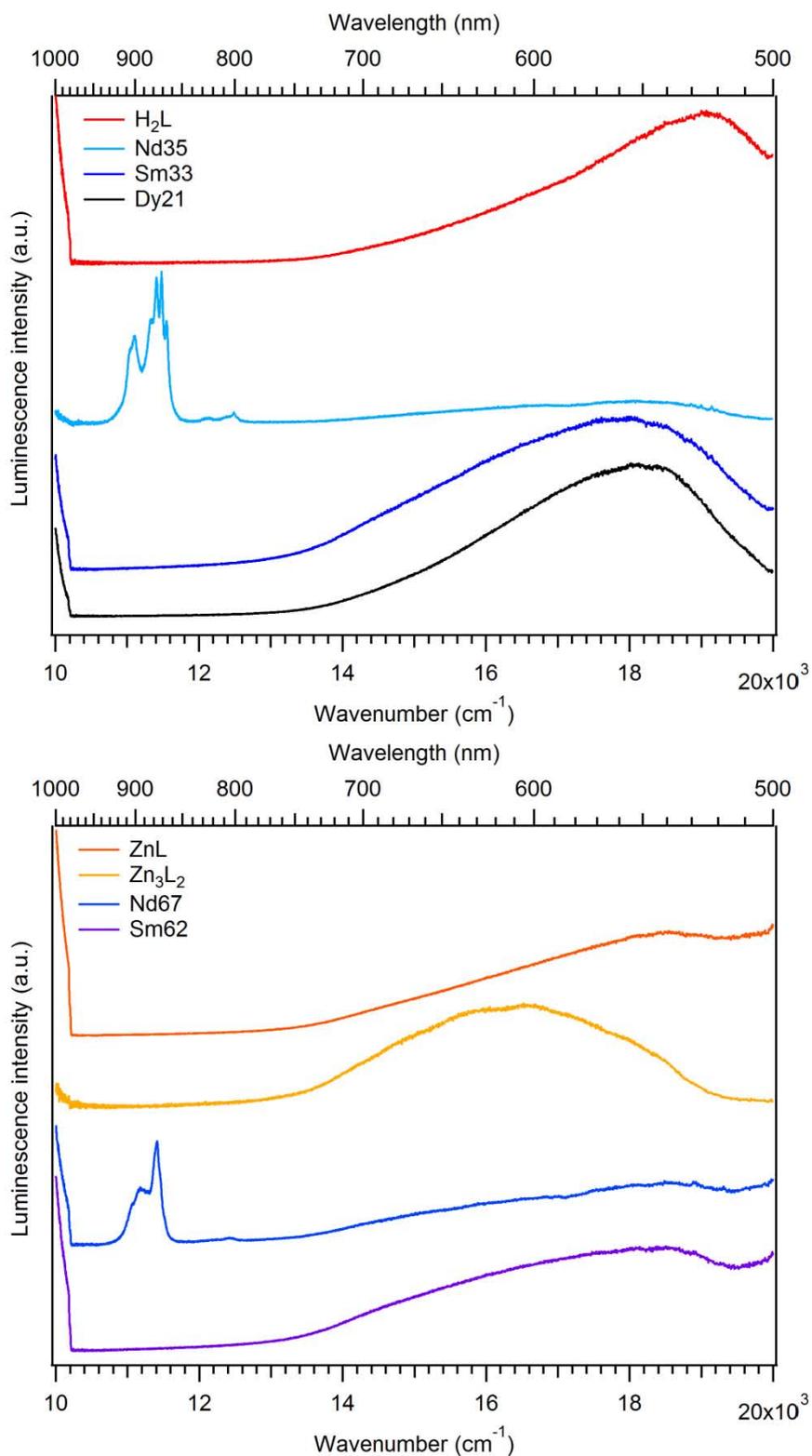


Figura.12.2. Espectros de luminiscencia ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ) medida a  $T = 298 \text{ K}$



**Figura.12.3. Espectros de luminiscencia ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ) medida a temperatura ambiente de  $\text{H}_2\text{L}$  y compuestos de coordinación de  $\text{Zn}^{2+}$  y lantánidos.**