



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
LUMINISCENTES DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 2,4-
DIHIDROXISALFEN Y LOS IONES
 Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} y Pt^{2+}**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ADRIAN OLVERA NOLASCO



**CD. MX
2018**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PROFESORES

PRESIDENTE: NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

1er. SUPLENTE: BLAS FLORES PÉREZ

2° SUPLENTE: PAULINO GUILLERMO ZERON ESPINOSA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

SUSTENTA:

ADRIAN OLVERA NOLASCO

A Beatriz y mi amada familia

Agradecimientos.

Con esta tesis alcanzo una de las metas más importantes en mi vida, a todos los que me apoyaron, les agradezco por creer en mí y brindar su valiosa ayuda.

A mi padre, gracias por todo tu amor y cariño, por mostrarme el camino de la rectitud, por todos los momentos que pasamos juntos; las noches que me leías sobre partículas subatómicas, las partidas de ajedrez, los viajes en auto y las películas de una galaxia muy muy lejana que tanto nos gustan.

A mi madre, gracias por tu amor y paciencia, por enseñarme con el ejemplo que siempre se puede salir adelante sin importar las dificultades, por cuidar de mi todo este tiempo y por tu fortaleza.

A Miriam, por compartir conmigo la fascinación por este mundo en el que vivimos, por tu cariño y por los buenos momentos que compartimos.

A Daniel, gracias por escucharme, por todos los buenos momentos, las aventuras que vivimos en otros tiempos, mundos y dimensiones, sin ti no nunca hubiera sido tan divertido.

A Emanuel, mi querido hermanito, gracias por tu compañía, por todas las aventuras, por platicar conmigo en las noches, por los consejos, por acompañarme a viajar en el tiempo y por todas las victorias que compartimos.

A Beatriz, gracias por acompañarme y apoyarme durante todos estos años, por las aventuras que vivimos juntos, los paseos en el bosque, las noches de desvelo estudiando, las divertidas fiestas, las noches de cine, por las aventuras en los mundos virtuales, por ser mi cristal favorita, por los viajes que hicimos juntos, por todos los momentos felices, pero sobre todo te agradezco por los recuerdos más dichosos de mi vida.

A mi abuelita Cuquita, por tu cariño y por enseñarme lo importante que es tener una buena actitud en la vida.

A mis tíos y tías; Rufino, Adelita, Moisés, Vita y Reina, por su cariño, por cada vez que me cuidaron.

A Nahin, mi mejor amigo, gracias por tu valiosa amistad, por todos los momentos que pasamos juntos y sobre todo por estar siempre que necesite un amigo.

A la Dra. Silvia Castillo, por permitirme ser parte de su equipo de investigación, por todo lo que me enseñó, por su tiempo, sus valiosos consejos, por su paciencia y por su gran calidad humana y científica.

A Alejandro, por los buenos momentos y las tardes que jugamos videojuegos.

A Rodolfo Peña, por ser un buen amigo, por las amenas e interesantes charlas y las tazas de buen café.

A Jesús Durán (Yisus), gracias por tu amistad, por el conocimiento compartido, las interesantes pláticas sobre luminiscencia y el apoyo.

A mis compañeros de laboratorio, Alexander, Karla, Daniela, Daniel, Donas, Eduardo, Eliot, Emilio, Erika, Pamela, Raúl, Samara, Silvia y Montse, por su apoyo y todo lo que aprendí de ustedes, por su amena y amistosa compañía.

A la Dra. Norah y a los compañeros del laboratorio 211, por su apoyo y las contribuciones que hicieron a este trabajo.

Al M. en C. Blas Flores, por su dedicación como profesor y valiosos consejos.

Al M. en C. José Manuel Méndez, por su gran calidad humana. Su apoyo y consejos hacen de la coordinación de la carrera de Química un faro para que los alumnos alcancen sus metas.

A mis profesores, en especial a Dr. Alejandro Pisanty, Ing. Juan Carlos Hernández, Dr. Andoni Garritz, M. en C. Ana Adela Sánchez, Ing. Juvenal Flores, M. en C. Yolanda Castells, Ing. María de Jesús Beltrán que con su paciencia, dedicación y pasión por la enseñanza hicieron posible que me formara como Químico.

A la UNAM, por ser mi segundo hogar, en el que encontré un maravilloso espacio para crecer en el conocimiento.

Se agradece al Dr. Federico del Rio Portilla, por la revisión y corrección del presente trabajo.

Se agradece a la Bióloga Rosa Patricia Fierro Ramírez, por su apoyo para la realización del presente trabajo.

Se agradece al Dr. Alejandro Solano Peralta, por los análisis realizados y la asesoría para la realización del presente trabajo.

Se agradece a la Dra. Karla P. Salas, por la asesoría para la realización del presente trabajo.

Se agradece al personal de la USAII; M. en C. Nayeli López Balbiaux, M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri, Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera, Dr. Marcos Flores Álamo, Q. Marisela Gutiérrez Franco y M. en C. Rosa Isela del Villar Morales, por los análisis realizados.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación tecnológica DGAPA-PAPIIT IN218917 por el financiamiento y la beca otorgados.

Se agradece al PAIP 50009036 por el financiamiento otorgado.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Marco conceptual	3
2.2. Número de coordinación y geometría de los compuestos de coordinación ..	3
2.2.2. Geometría plano cuadrada.....	3
2.2.3. Geometría pirámide base cuadrada y geometría bipirámide trigonal.....	4
2.2.4. Geometría octaédrica.....	4
2.3. Luminiscencia	5
2.3.1 Fotoluminiscencia.....	5
3. Antecedentes	7
3.1. Bases de Schiff y compuestos luminiscentes	7
3.2. Ligante 2,4-dihidroxisalfen	9
4. Objetivos	10
4.1. Objetivo general.....	10
4.2. Objetivos particulares	10
5. Sección experimental	11
5.1. Reactivos	11
5.2. Instrumental	12
5.2.1. Infrarrojo (FTIR-ATR)	12
5.2.2. Análisis elemental	12
5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	12
5.2.4. Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR estado sólido	12
5.2.5. Espectroscopía electrónica UV-Vis disolución	12
5.2.6. Resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	12

5.2.7. Susceptibilidad magnética.....	12
5.2.8. Conductimetría	13
5.2.9. Difracción de rayos X de monocristal	13
5.2.10. Emisión en estado sólido y disolución.....	13
5.3. Síntesis de los compuestos	13
5.3.1. Síntesis del ligante H ₂ salpfn.....	13
5.3.2. Síntesis de [Cr(H ₂ salpfn)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	14
5.3.3. Síntesis de [Co(salpfn)]•1.5H ₂ O	15
5.3.4. Síntesis de los compuestos [Ni(salpfn)]•2H ₂ O y [Cu(salpfn)]•2H ₂ O .	15
5.3.5. Obtención de cristales de [Ni(salpfn)]•2C ₂ H ₆ O.....	16
5.3.6. Obtención de cristales de [Cu(salpfn)]•H ₂ O	16
5.3.7. Síntesis de [Zn ₂ (salpfn) ₂]•4H ₂ O.....	17
5.3.8. Síntesis de [Rh(salpfn)Cl].....	17
5.3.9. Síntesis de [Pt(H ₂ salpfn)]Cl ₂ •4H ₂ O.....	18
6. Resultados	19
6.1 Espectroscopía de IR.....	19
6.2. Análisis elemental.....	22
6.3. Resonancia magnética nuclear.....	23
6.3.1. Resonancia magnética nuclear de H ₂ (salpfn).	23
6.3.2. Resonancia magnética nuclear de [Ni(salpfn)].....	27
6.3.3. Resonancia magnética nuclear de [Zn ₂ (salpfn) ₂]	31
6.3.4. Resonancia magnética nuclear de [Rh(salpfn)Cl]	35
6.3.5 Resonancia magnética nuclear de [Pt(H ₂ salpfn)]Cl ₂	40
6.4. Espectroscopía electrónica de absorción	46
6.4.1. Espectroscopía electrónica de H ₂ salpfn.....	46

6.4.2. Espectroscopía electrónica de absorción de [Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O.....	48
6.4.3. Espectroscopía electrónica de absorción de [Co(salpfen)]•0.5H ₂ O	51
6.4.4. Espectroscopía electrónica de absorción de [Ni(salpfen)]•2H ₂ O.....	53
6.4.5. Espectroscopía electrónica de absorción de [Cu(salpfen)]•2H ₂ O	54
6.4.6. Espectroscopía electrónica de absorción de [Zn ₂ (salpfen) ₂]•2H ₂ O	56
6.4.6. Espectroscopía electrónica de absorción de [Rh(salpfen)Cl]•2H ₂ O	57
6.4.7. Espectroscopía electrónica de absorción de [Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O .	58
6.5. Susceptibilidad magnética	59
6.6. Conductimetría	62
6.7. Difracción de rayos X de monocristal.....	63
6.7.1. Estructura d rayos X de monocristal de [Ni(salpfen)]•2EtOH	63
6.7.2. Estructura de rayos X de monocristal de [Cu(salpfen)]•2H ₂ O	67
6.7.3. Estructura d rayos X de monocristal de [Zn ₂ (salpfen) ₂]•2MeOH	71
6.8. Resonancia paramagnética electrónica.....	75
6.8.1. Resonancia paramagnética electrónica de [Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	75
6.9. Espectroscopía de emisión.....	76
6.9.1. Espectroscopía de emisión de H ₂ salpfen.....	76
6.9.2. Espectroscopía de emisión de [Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O.....	78
6.9.3. Espectroscopía de emisión de [Co(salpfen)]•0.5H ₂ O	80
6.9.4. Espectroscopía de emisión de [Ni(salpfen)]•2H ₂ O	81
6.9.5. Espectroscopía de emisión de [Cu(salpfen)]•2H ₂ O	82
6.9.6. Espectroscopía de emisión de [Zn ₂ (salpfen) ₂]•2H ₂ O.....	83
6.9.7. Espectroscopía de emisión de [Rh(salpfen)Cl]	84
6.9.8. Espectro de emisión de [Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	85

6.9.9. Comparación de los espectros de emisión en disolución de los compuestos obtenidos	86
7. Conclusiones	89
8. Referencias	90
9. Anexos	94
9.1. Espectros de IR	94
9.2. Espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa ...	96
9.3. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de [Cr(salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	98

Glosario de símbolos y abreviaturas.

BPT: Bipirámide trigonal

COSY: *Correlated Spectroscopy*

CPS: Cuentas por segundo

DMF: Dimetilformamida

EECC: Energía de estabilización del campo cristalino.

EtOH: Etanol.

HMBC: *Heteronuclear Multiple Bond Coherence*

HSQC: *Heteronuclear Simple Quantum Coherence*

MB: Magnetones de Bohr

MeOH: metanol

OLED: Diodo Orgánico de Emisión de Luz.

PBC: Pirámide de base cuadrada

RPE: Resonancia paramagnética electrónica

T.C. Transferencia de carga

U. A: Unidades arbitrarias

Λ_M : conductancia molar

λ_{exc} : Longitud de onda de excitación

μ_{ef} : Momento magnético efectivo

1. Introducción

Los compuestos de coordinación, son compuestos que contienen un átomo o ion central (generalmente un catión metálico) rodeado de uno o más ligantes (iones o moléculas) enlazados al centro mediante un enlace de coordinación, en este enlace de carácter covalente, los ligantes donan pares de electrones al centro metálico. Se les denominó “complejos” debido a que se les consideraba inusuales en el sentido de que aparentemente desafiaban las reglas normales de valencia. ^[1]

Los compuestos de coordinación fueron identificados por primera vez en el siglo XIX y su estudio moderno inició con Alfred Werner quien fue el primer químico inorgánico en recibir el premio Nobel en 1913 debido a su trabajo con estos compuestos. ^[2]

Después de su descubrimiento, la Química de los complejos pasó de ser un pequeño tema de química inorgánica a ser un vasto estudio que abarca temas científicos y tecnológicos en diversos campos de la Química; como química bioinorgánica, química analítica, química organometálica, química de estado sólido, desarrollo de materiales avanzados como cristales líquidos y fotónicos, ferromagnetos moleculares, etc. ^[2]

El desarrollo de la Química de coordinación como ciencia interdisciplinaria es fundamental tanto para la Química en sí misma, así como para otras disciplinas relacionadas; biología, biotecnología, medicina, ciencia de la computación y nanotecnología. ^[2]

Una aplicación importante de la química de coordinación es la obtención de materiales luminiscentes. Las bases de Schiff derivadas de aldehídos aromáticos son compuestos estables y se ocupan como ligantes. Tanto las bases de Schiff como sus compuestos de coordinación pueden presentar propiedades fotoluminiscentes, estas propiedades dependen de sus grupos donadores de electrones, sus electrones π , y los metales que estén coordinando. Estas propiedades pueden ser empleadas para la fabricación de OLEDs. ^[3, 4, 5]

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron 7 compuestos de coordinación de la base de Schiff 2,4-dihidroxisalfen ($H_2salpfen$) y los cationes metálicos Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} y Pt^{2+} para obtener un mayor conocimiento sobre su química y la forma en que cambian las propiedades luminiscentes de cada compuesto de coordinación.

2. Marco conceptual

2.2. Número de coordinación y geometría de los compuestos de coordinación

La esfera de coordinación es el conjunto de ligantes enlazados al centro metálico en un complejo, y la cantidad de enlaces que tiene dicho centro con los ligantes define el número de coordinación. Éste número está determinado por diversos factores; el tamaño del ion central, las interacciones estéricas entre los ligantes y las interacciones electrónicas en el metal. [6]

Los números de coordinación altos se favorecen cuando los radios iónicos son grandes y cuando el centro metálico tiene pocos electrones en orbitales d. Los números de coordinación más pequeños son preferentes cuando los ligantes son voluminosos y cuando el centro metálico tiene muchos electrones d. [6]

Existen números de coordinación desde el 1 hasta el 12, siendo 4 y 6 los más usuales. [7]

Los ligantes polidentados pueden modificar la geometría de un complejo debido a sus propias características estéricas, de esta manera se favorece la obtención de compuestos con número de coordinación y geometría que sería poco usual para compuestos con ligantes monodentados. [8]

2.2.2. Geometría plano cuadrada

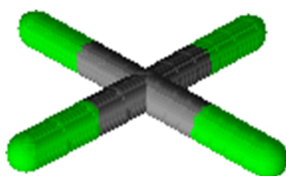


Figura 1. Geometría cuadrada

Los complejos con iones metálicos cuya configuración electrónica es d^8 son los que más comúnmente pueden presentar esta geometría como Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} y Au^{3+} . Sin embargo, existen complejos cuadrados planos con Cu^{2+} (d^9), Co^{2+} (d^7), Cr^{2+} (d^4), Co^{3+} (d^5), cabe mencionar que estos últimos son poco comunes. [1]

2.2.3. Geometría pirámide base cuadrada y geometría bipirámide trigonal

Pirámide de base cuadrada (PBC), bipirámide trigonal (BPT) y formas intermedias entre PBC y BPT son las posibles geometrías para el número de coordinación 5. Las diferencias entre dichas geometrías es poca y la barrera de energía que evita la interconversión entre ellas es baja. [1]

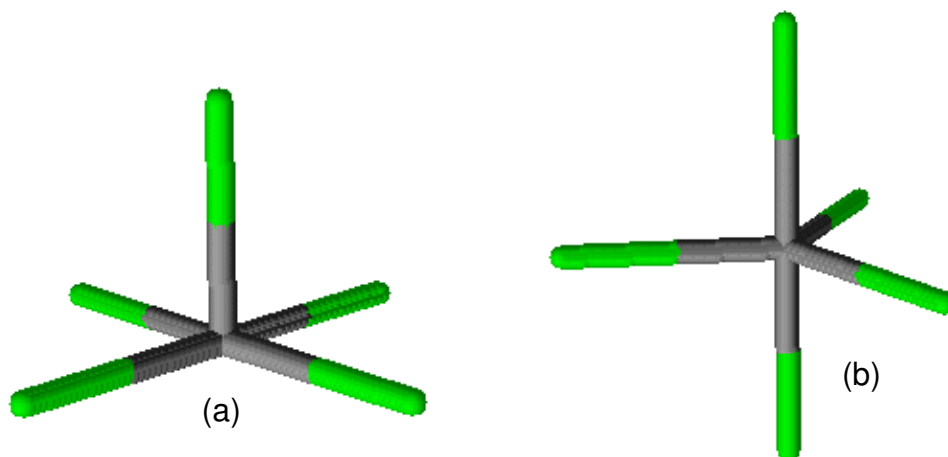


Figura 2. Geometría pirámide de base cuadrada (a) y geometría bipirámide trigonal (b).

La geometría BPT es en general un poco más favorecida que la PBC, esto se debe a que en la primera es menor la repulsión entre los ligantes. [1]

2.2.4. Geometría octaédrica

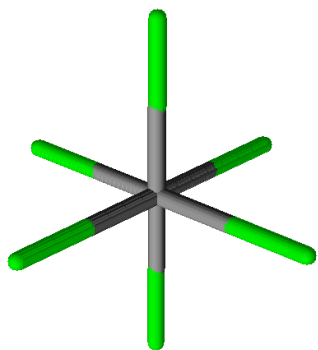


Figura 3. Geometría octaédrica

Esta geometría presenta número de coordinación 6 y es el más usual en compuestos de coordinación. Algunos iones como Cr^{3+} y Co^{3+} forman casi exclusivamente complejos que tienen geometría octaédrica. [1]

La carga negativa que aportan los ligantes ocasiona que la energía de los orbitales ubicados sobre los ejes aumente mientras que la energía de los orbitales que se encuentran entre los ejes disminuya, por ello en esta geometría los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 poseerán más energía que los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . [9]

2.3. Luminiscencia

Es el fenómeno que experimentan algunos materiales que son capaces de absorber energía y reemitirla en forma de ondas electromagnéticas. En este fenómeno los fotones emitidos se generan por transiciones electrónicas en el material. ^[10]

La energía es absorbida cuando un electrón es promovido a un estado excitado, esta energía puede ser de tipo eléctrica, mecánica, térmica, química o electromagnética. ^[10]

2.3.1 Fotoluminiscencia

Una sustancia es fotoluminiscente si emite luz después de haberse excitado electrónicamente al absorber radiación electromagnética. Para que se produzca luminiscencia, la velocidad de extinción de la emisión de radiación debe competir contra la pérdida de energía en forma de calor hacia el medio. ^[11]

Cuando la luminiscencia es de corta duración ($10^{-9} < t < 10^{-8}$ s), se le denomina fluorescencia y cuando es de larga duración ($t > 10^{-6}$ s), se le denomina fosforescencia. ^[12]

La fluorescencia ocurre cuando un estado excitado decae hacia el estado fundamental emitiendo radiación electromagnética y cuando es igual la multiplicidad de spin del estado basal y del estado excitado. Esta transición es permitida por espín y ocurre en cuestión de nanosegundos. ^[11]

La fosforescencia ocurre cuando el decaimiento con emisión de energía radiante va del estado excitado al fundamental si los dos estados presentan multiplicidad de espín diferente. Como la absorción de luz suele darse por una transición permitida por espín en el proceso debe estar involucrado un entrecruzamiento de sistemas no radiante. ^[11]

En el proceso de luminiscencia pueden ocurrir transiciones no radiativas, cuando ocurren entre estados de diferente multiplicidad se llama entrecruzamiento de

sistemas y cuando ocurre entre estados de misma multiplicidad se le conoce como conversión interna.^[11]

En la figura 4 se muestra el diagrama de Jablonski para esquematizar los procesos que pueden ocurrir en el fenómeno de luminiscencia.

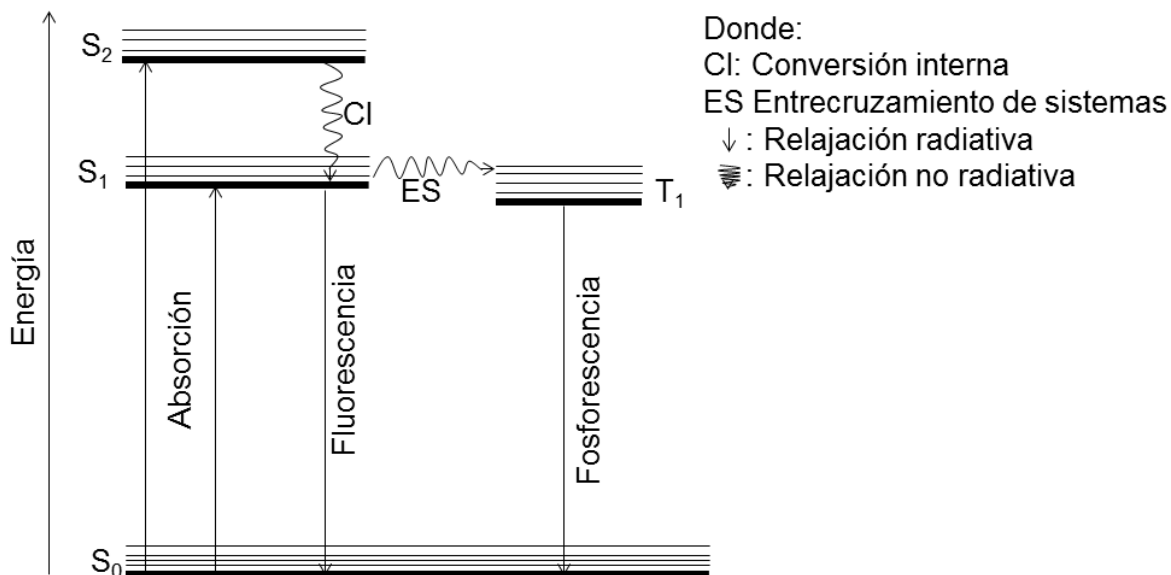


Figura 4. Diagrama de Jablonski^[13]

El diagrama de Jablonski muestra que el estado fluorescente de una entidad molecular es el estado excitado más bajo desde el cual tiene lugar una transición al estado fundamental, mientras que el estado fosforescente es un estado metaestable por debajo del estado fluorescente, que se puebla por transición no radiante. En los casos más usuales, la fluorescencia ocurre desde el estado excitado singulete de menor energía, la fosforescencia ocurre desde el estado excitado triplete de menor energía y el estado basal es un singulete.^[14]

Para explicar diversos fenómenos de luminiscencia se emplean diagramas de Jablonski modificados; en estos diagramas, se representan los estados electrónicos moleculares con líneas horizontales desplazadas verticalmente para indicar energías relativas que se agrupan en columnas desplazadas horizontalmente según su multiplicidad. Los procesos de excitación y relajación que interconvierten estados, se indican con flechas rectas si las transiciones son radiativas y con flechas onduladas si las transiciones son no radiativas.^[14]

3. Antecedentes

3.1. Bases de Schiff y compuestos luminiscentes

Las bases de Schiff son compuestos que contienen el grupo imino, se sintetizan a partir de la reacción de un aldehído o cetona con una amina primaria.^[15]

Se han sintetizado compuestos de coordinación con bases de Schiff y metales del bloque d que presentaron propiedades luminiscentes.

Varios complejos del Cr^{3+} (configuración electrónica d^3) con geometría octaédrica presentan fosforescencia similar a la del rubí cuando se encuentran en disolución emitiendo fosforescencia roja de 627 nm.^[11]

İlyas Gönül y colaboradores estudiaron las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con la base de Schiff 2,4-dimetoxi-*N*-(5-cloro-2-hidroxibenzilideno)-benzenamina y los cationes metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} . Encontraron que el ligante presentó emisión en 615 nm al ser excitado con radiación electromagnética a una longitud de onda de 307 nm, los compuestos de coordinación con Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} presentaron emisiones desplazadas hacia el azul en comparación con la del ligante, en 570, 551 y 565 nm respectivamente.^[16]

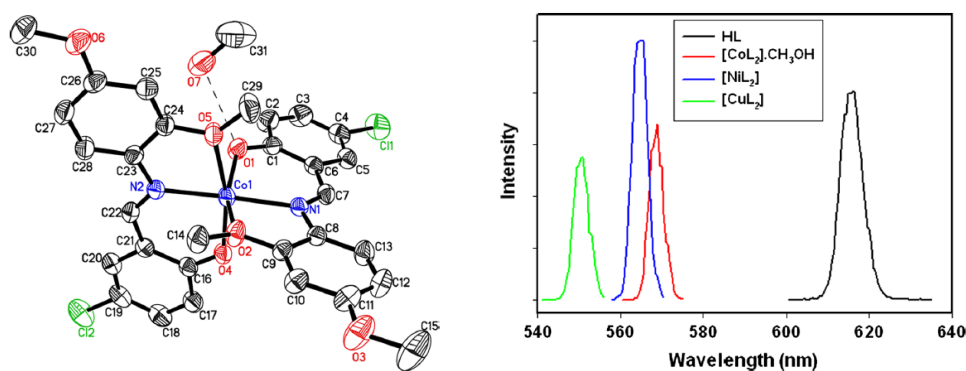


Figura 5. Compuesto de Co^{2+} y espectros de emisión obtenidos por İlyas Gönül y colaboradores^[16]

Se ha encontrado que los complejos de Cu^{2+} con bases de Schiff tienen propiedades luminiscentes que permite aplicarlos en tecnología OLED. [17]

Los compuestos con bases de Schiff y Zn^{2+} han sido estudiados ampliamente [18, 19,20] y se ha encontrado que muchos de ellos presentan propiedades luminiscentes que están relacionadas con la interacción entre ligante y centro metálico. [3, 20, 21, 22]

Se han estudiado compuestos con bases de Schiff Rh^{3+} y Pt^{2+} que presentaron propiedades luminiscentes. [23,24]

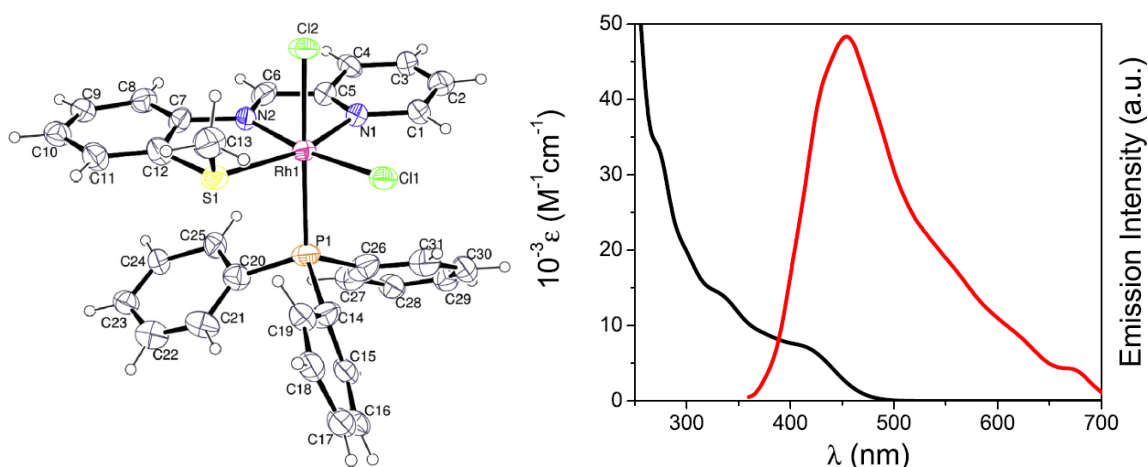


Figura 6. Complejo de Rh^{3+} con base de Schiff y espectro de emisión en Acetonitrilo [23]

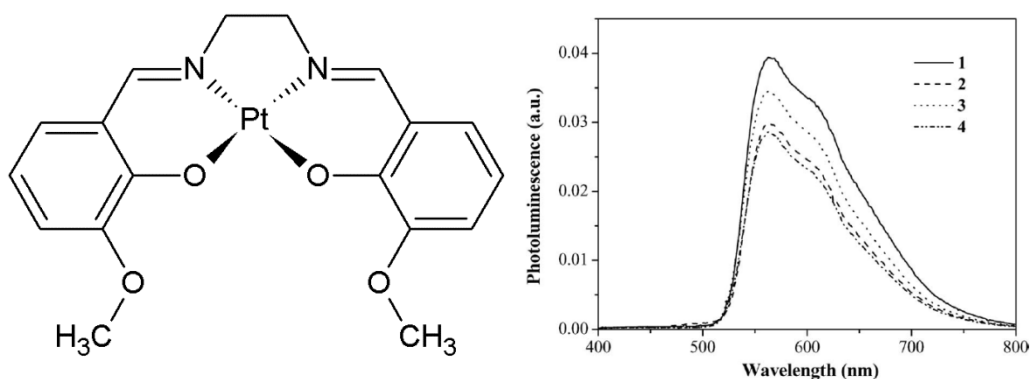


Figura 7. Complejo de Pt^{2+} y espectro de emisión en varios disolventes [24]

Como se ha mostrado los compuestos de coordinación con bases de Schiff y los cationes metálicos Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , y Pt^{2+} presentan propiedades luminiscentes que permiten emplearlos en dispositivos de iluminación.

3.2. Ligante 2,4-dihidroxisalphen

El compuesto 2,4-dihidroxisalphen $H_2salphen$ es una base de Schiff con dos grupos imino, tiene un sistema altamente conjugado que le confiere su color amarillo. Como ligante es capaz de donar electrones por oxígeno y nitrógeno. Puede formar complejos quelatos tetradentados que favorecen la geometría cuadrada plana. El ligante tiene un puente de hidrógeno entre el hidrógeno del fenol y el nitrógeno del grupo imino. ^[25]

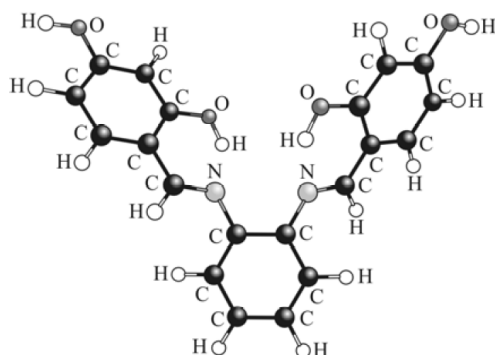


Figura 8. Estructura de $H_2salphen$ con geometría optimizada por B3LIYP ^[28]

Se han obtenido compuestos de coordinación con el ligante $H_2salphen$ y cationes metálicos del bloque d. ^[19, 26, 27, 28, 29]

Se han sintetizado compuestos de $H_2salphen$ y ligantes similares, sus propiedades luminiscentes han sido ampliamente estudiadas y se ha observado que es posible modificarlas fácilmente mediante diferentes modificaciones en los ligantes similares a $H_2salphen$. ^[30]

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Estudiar las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con el ligante H₂salpfen y los cationes metálicos Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Rh³⁺, y Pt²⁺.

4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar el ligante H₂salpfen.
- Sintetizar compuestos de coordinación con H₂salpfen y los cationes metálicos Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Rh³⁺, y Pt²⁺.
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante las técnicas análisis elemental, espectroscopia de IR, espectroscopía electrónica en estado sólido y en disolución, resonancia magnética nuclear ¹³C, ¹H, susceptibilidad magnética, conductimetría, EPR y difracción de rayos X de monocristal.
- Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos obtenidos.

5. Sección experimental

5.1. Reactivos

Tabla 1. Reactivos empleados, pureza y marca

Sustancia	Pureza (%)	Marca
<i>o</i> -fenilendiamina	99.50	Aldrich
2,4-dihidroxibenzaldehido	98.00	Aldrich
CrCl ₃	99.00	Aldrich
CoCl ₂ •6H ₂ O	98.90	Sigma
NiCl ₂ •6H ₂ O	98.70	T. J. Baker
Cu(NO ₃) ₃ •3H ₂ O	98.00	Sigma-Aldrich
Zn(AcO) ₂ •2H ₂ O	98.00	Sigma-Aldrich
RhCl ₃ •XH ₂ O	98.90	Sigma
Na ₂ PtCl ₄	98.00	Aldrich
Metanol	99.95	T. J. Baker
Etanol	99.95	J. T. Baker
Acetato de etilo	99.80	Sigma-Aldrich
Dimetilformamida	99.80	Sigma-Aldrich

5.2. Instrumental

5.2.1. Infrarrojo (FTIR-ATR)

Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4000 a 400 cm^{-1} . Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria.

5.2.2. Análisis elemental

Instrumental EA 1108. (CHNS-O) Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina, Facultad de Química.

5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

VNMRS de Varian de 400 MHz. Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina, Facultad de Química.

5.2.4. Espectroscopía electrónica UV-VIS-NIR estado sólido

Espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR de Varian con una ventana de 200 a 1200 nm. Laboratorio 211 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.2.5. Espectroscopía electrónica UV-Vis disolución

Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System. Laboratorio 214 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.2.6. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Espectrómetro de RPE Elexsys E500 Bruker. Unidad de servicios y apoyo a la investigación. Edificio B, Facultad de Química.

5.2.7. Susceptibilidad magnética

Sherwood Scientific Cambridge, UK. Laboratorio 211 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.2.8. Conductimetría

Oakton pH/mV/Ion/Conductivity/°C/°F meter PC 2700. Laboratorio 214 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.2.9. Difracción de rayos X de monocristal

Difractómetro de rayos X de monocristal Oxford Gemini ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$ o $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418\text{Å}$) con detector de área de 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet. Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria. Edificio Mario Molina, Facultad de Química.

5.2.10. Emisión en estado sólido y disolución

Espectrómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con un intervalo óptico de 290-850 nm. Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.3. Síntesis de los compuestos

5.3.1. Síntesis del ligante H₂salpfen

Se agregaron 2.76 g (20 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 1.08 g (10 mmol) de *o*-fenilendiamina a un matraz de bola de 250 mL que contenía 150 mL de etanol anhidro, la mezcla de reacción se agitó, se calentó a 60 °C y se mantuvo a reflujo por 6 horas, se observó un precipitado color amarillo, se dejó reposar la mezcla de reacción por 12 horas y posteriormente se filtró y lavó con etanol frío obteniéndose un sólido amarillo (H₂salpfen) con un rendimiento de 73% (2.54 g). Figura 9.

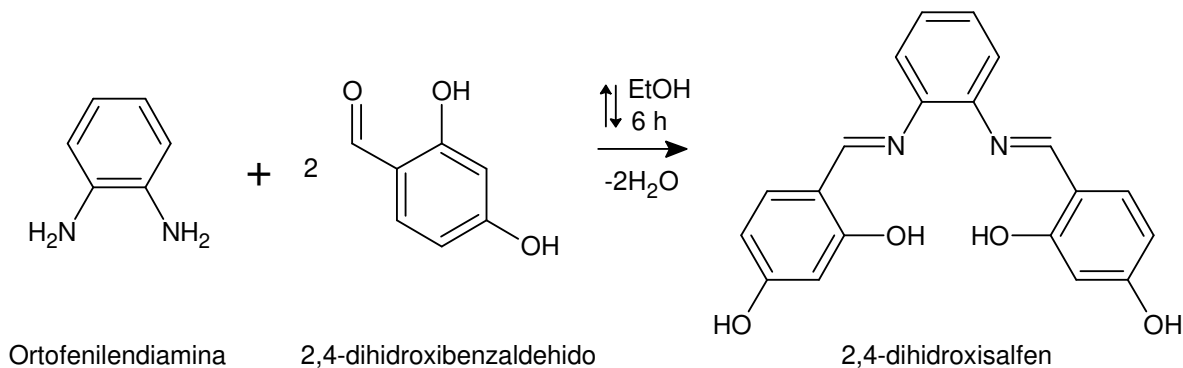


Figura 9. Esquema de síntesis de H₂salpfen

5.3.2. Síntesis de [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl·4.5H₂O

En un matraz de bola de 125 mL se disolvieron 0.1748 g (0.5 mmol) de H₂salpfen en etanol caliente, se adicionaron 0.0788 g (0.5 mmol) de CrCl₃ y 1 mg de granalla de Zn. La reacción se efectuó con agitación y reflujo por 6 horas. Terminado el tiempo, se filtró la mezcla de reacción, en el papel filtró se retuvo un polvo morado y brillante (CrCl₃ excedente), las aguas madres se secaron obteniéndose un sólido que fue raspado y lavado con acetato de etilo para eliminar el exceso de ligante, se obtuvo un polvo color negro con un rendimiento de 79.32% (0.2331 g). Figura 10.

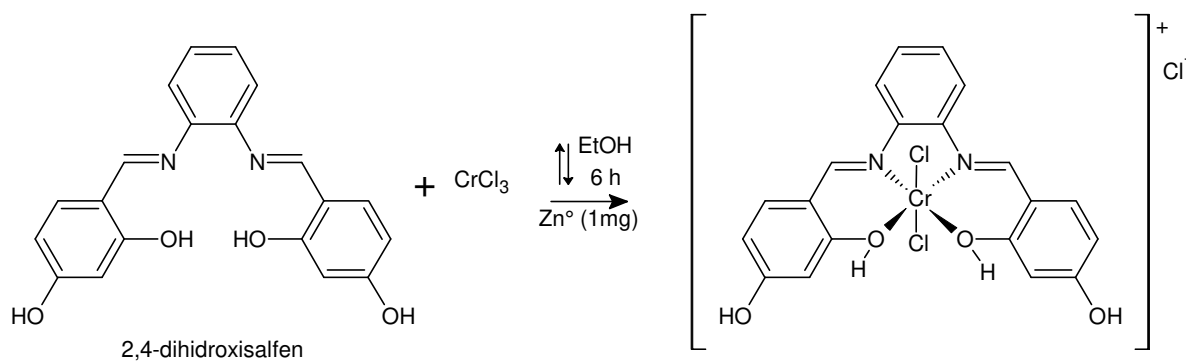


Figura 10. Esquema de síntesis de [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl·4.5H₂O

5.3.3. Síntesis de $[\text{Co}(\text{salpfen})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Se disolvieron 0.1736 g (0.5 mmol) de $\text{H}_2\text{salpfen}$ en un matraz de bola de 125 mL que contenía acetato de etilo caliente y se mantuvo en agitación. Se preparó una disolución con 0.1200 g (0.5 mmol) de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetato de etilo y se adicionó al matraz que contenía el ligante, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó en agitación por 1 hora. Se detuvo la agitación y se observó la formación de un precipitado que fue filtrado, lavado con acetato de etilo y agua, posteriormente se secó obteniéndose un sólido café oscuro con un rendimiento de 85.15% (0.2150 g). Figura 11.

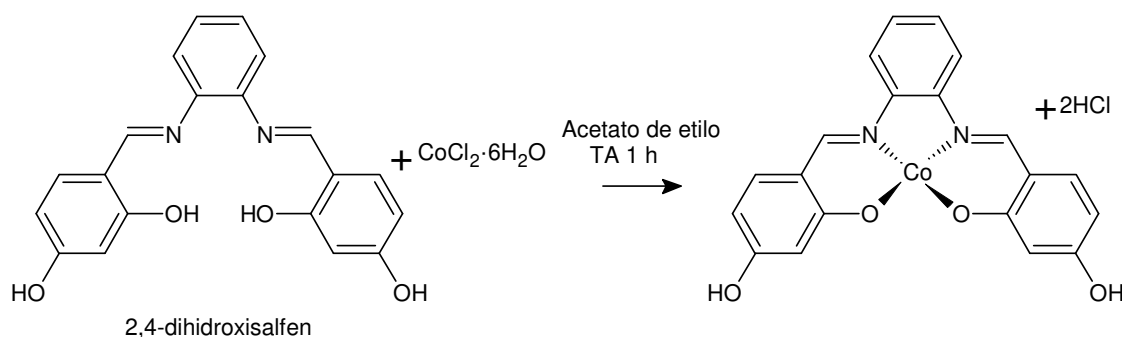


Figura 11. Esquema de síntesis de $[\text{Co}(\text{salpfen})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

5.3.4. Síntesis de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se añadieron 0.0348 g (0.1 mmol) de $\text{H}_2\text{salpfen}$ a un matraz de bola de 50 mL que contenía 20 mL de etanol, se mantuvo bajo agitación y calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que se disolvió el ligante. En un vaso de precipitados se preparó una disolución etanólica (10 mL) que contenía la sal metálica correspondiente; para el compuesto con Ni^{2+} se emplearon 0.241 g (0.1 mmol) de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para el compuesto con Cu^{2+} se emplearon 0.0241 g (0.1 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se vertió la disolución en el matraz que contenía el ligante disuelto en etanol, se detuvo el calentamiento y se mantuvo en agitación por 2 horas, se observó la formación de un precipitado que se filtró, se lavó con etanol frío y se secó al vacío obteniéndose un sólido color naranja para el compuesto con Ni^{2+} y un sólido café oscuro para el compuesto con Cu^{2+} con un rendimiento de 48.97% (0.0216 g) y 65% (0.0289 g), respectivamente. Figuras 12 y 13.

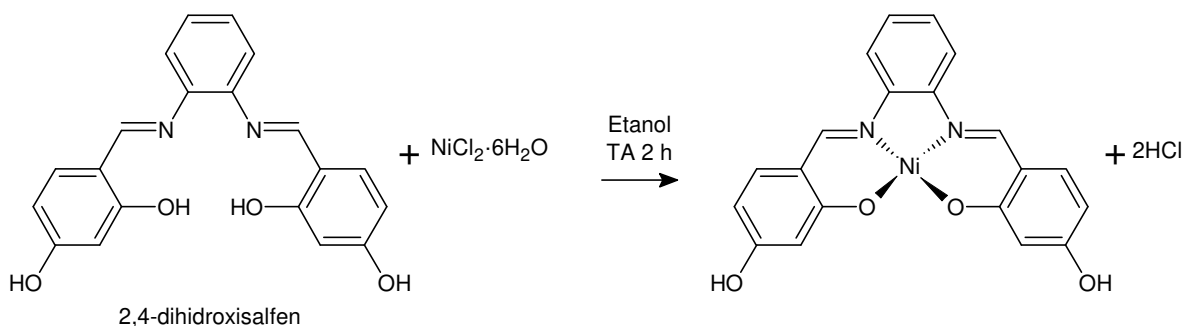


Figura 12. Esquema de síntesis de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$

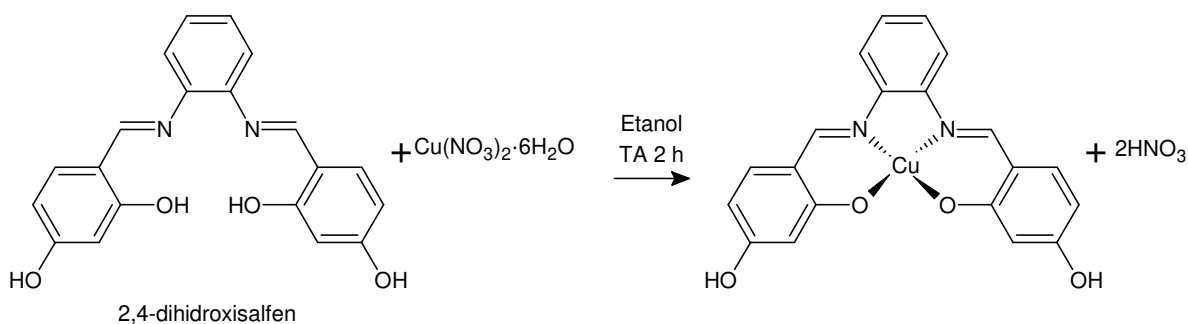


Figura 13. Esquema de síntesis de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

5.3.5. Obtención de cristales de $[Ni(salpfen)] \cdot 2C_2H_6O$

Se pesaron 0.0349 g (0.1 mmol) de $H_2(salpfen)$ y se colocaron en un matraz de bola de 125 mL que contenía 50 mL de etanol caliente. Se adicionó una disolución etanólica que contenía 0.0241 g (0.1 mmol) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, la mezcla se dejó reaccionar por 2 horas con agitación a una temperatura de $50^\circ C$. Se dejó reposar el matraz a temperatura ambiente por 24 horas, se formaron cristales en las paredes del matraz.

5.3.6. Obtención de cristales de $[Cu(salpfen)] \cdot H_2O$

Se tomó una pequeña muestra de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$ y se colocó en un vaso de precipitados de 50 mL, posteriormente se agregó etanol caliente ($50^\circ C$) hasta que el sólido se disolvió, se tapó el vaso de precipitados con papel aluminio perforado y se dejó reposar a temperatura ambiente por 24 horas, se formaron cristales con forma de agujas.

5.3.7. Síntesis de $[Zn_2(\text{salpfen})_2] \cdot 4H_2O$

A un matraz de bola de 125 mL que contenía metanol caliente y en agitación se le agregó 0.2769 g (2 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído, 0.1088 g (1 mmol) de *o*-fenilendiamina y 0.2207 g (1 mmol) de $Zn(\text{AcO})_2 \cdot 2H_2O$. Se mantuvo en agitación y reflujo por 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se observó la formación de un precipitado que fue filtrado, lavado con agua y secado obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento de 92.16% (0.1686 g). Figura 14.

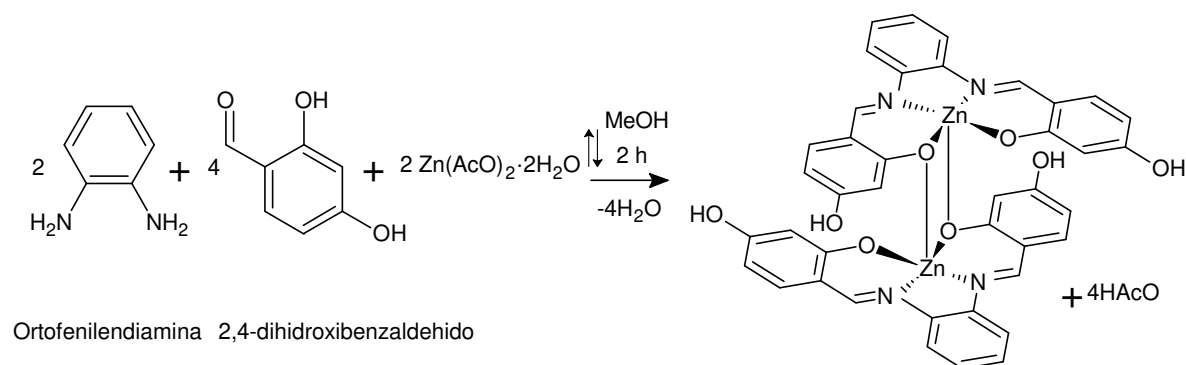


Figura 14. Esquema de síntesis de $[Zn_2(\text{salpfen})_2] \cdot 4H_2O$

5.3.8. Síntesis de $[Rh(\text{salpfen})Cl]$

En un matraz de bola de 125 mL que contenía 50 mL de acetato de etilo caliente, se disolvieron 0.1735 g (0.5 mmol) de $H_2\text{salpfen}$. El matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó una disolución que fue preparada con 0.1152 g (0.55 mmol) de $RhCl_3 \cdot xH_2O$ y 20 mL etanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente (20-25 °C) por 1 hora. Se formó un precipitado que fue transferido a un vaso de precipitados; el precipitado se lavó con acetato de etilo. Se esperó hasta que se separara el disolvente de la fase sólida y se decantó el disolvente, la anterior operación se repitió hasta que el disolvente decantado se observó transparente. El precipitado se secó en horno a una temperatura de 100 °C por 2 horas obteniéndose un sólido color amarillo con un rendimiento de 77.68% (0.1876 g). Figura 15.

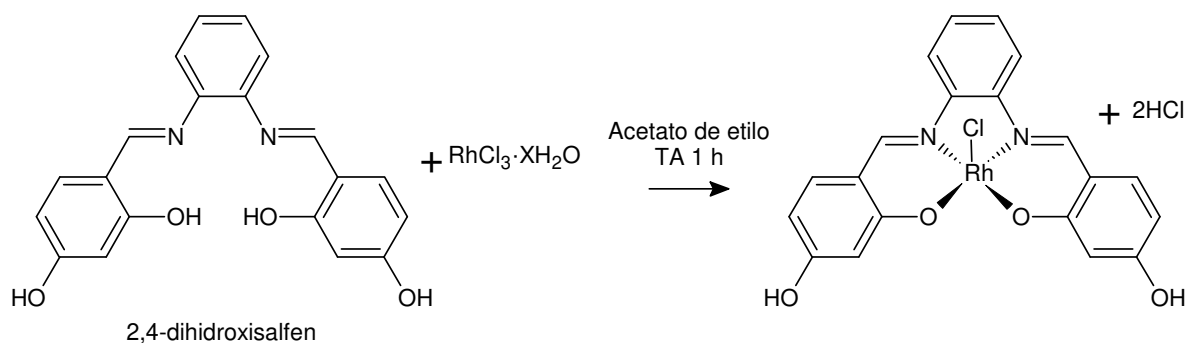


Figura 15. Esquema de síntesis de $[Rh(salpfen)Cl]$

5.3.9. Síntesis de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$

Se agregaron 0.0708 g (0.2 mmol) de ligante $H_2salpfen$ a un matraz de bola de 50 mL que contenía 20 mL de etanol caliente en agitación, el ligante se disolvió. Se adicionó una disolución etanólica que contenía 0.0927g (0.2 mmol) de $Na_2[PtCl_4] \cdot 4H_2O$. La mezcla de reacción se calentó y se dejó reaccionar a reflujo por 24 horas. La mezcla de reacción presentaba un color amarillo que cambió hasta tornarse de color rojo oscuro. Se evaporó el disolvente. Se formó un sólido negro en las paredes del matraz. El sólido se lavó con acetato de etilo y se secó obteniéndose un sólido color negro con un rendimiento de 82.51% (0.1154 g). Figura 16.

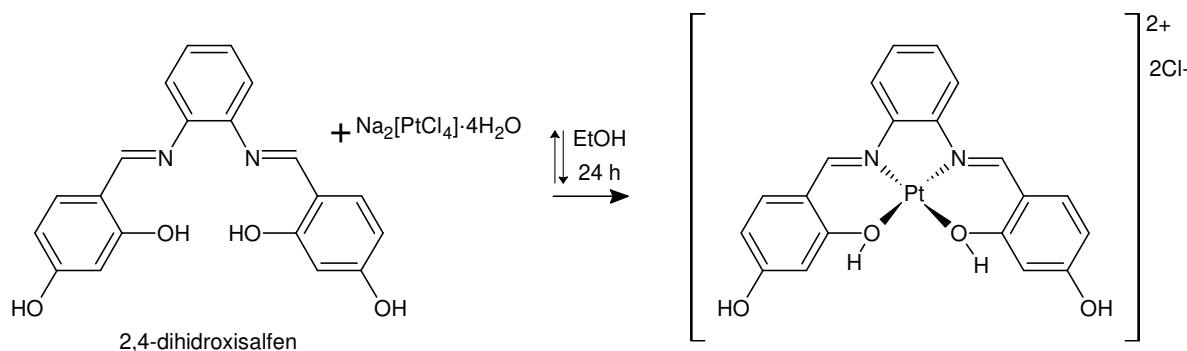


Figura 16. Esquema de síntesis de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$

6. Resultados

6.1 Espectroscopía de IR

Se obtuvieron los espectros de IR por reflectancia difusa de los compuestos sintetizados con la finalidad de obtener evidencia de los grupos funcionales presentes en las moléculas. A continuación, se muestran los espectros y se asignan las bandas más relevantes para la caracterización de los compuestos. Al final de este apartado se discuten las diferencias entre las vibraciones del ligante y de los compuestos de coordinación como evidencia del sitio de coordinación del ligante.

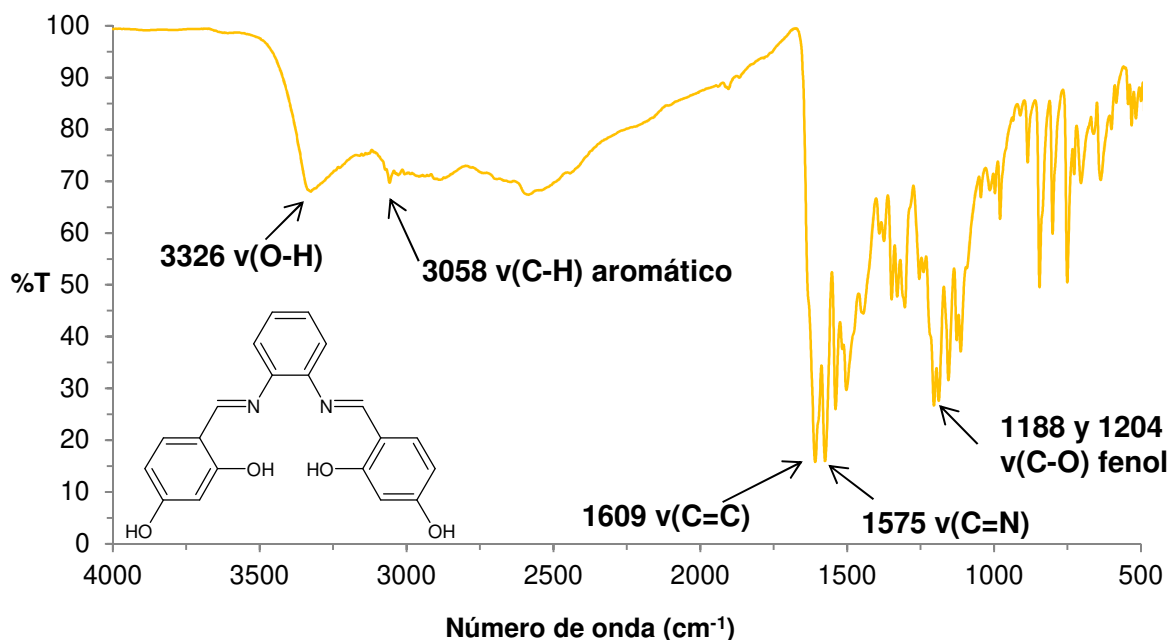


Figura 17. Espectro IR por reflectancia difusa de $\text{H}_2\text{salpfen}$

En el espectro de IR del ligante se observa en 3326 cm^{-1} una banda correspondiente a las vibraciones de los grupos O-H presentes en el compuesto; en 3058 cm^{-1} se encuentra la vibración del estiramiento C-H de los anillos aromáticos; en 1609 cm^{-1} se ubica la señal de la vibración C=C aromático; en 1575 cm^{-1} se asigna la señal a la vibración C=N del grupo imino, por último se observan dos

bandas cercanas en 1188 y 1204 cm^{-1} que corresponden a la vibración C-O de los dos tipos de grupo fenol presentes en la molécula.

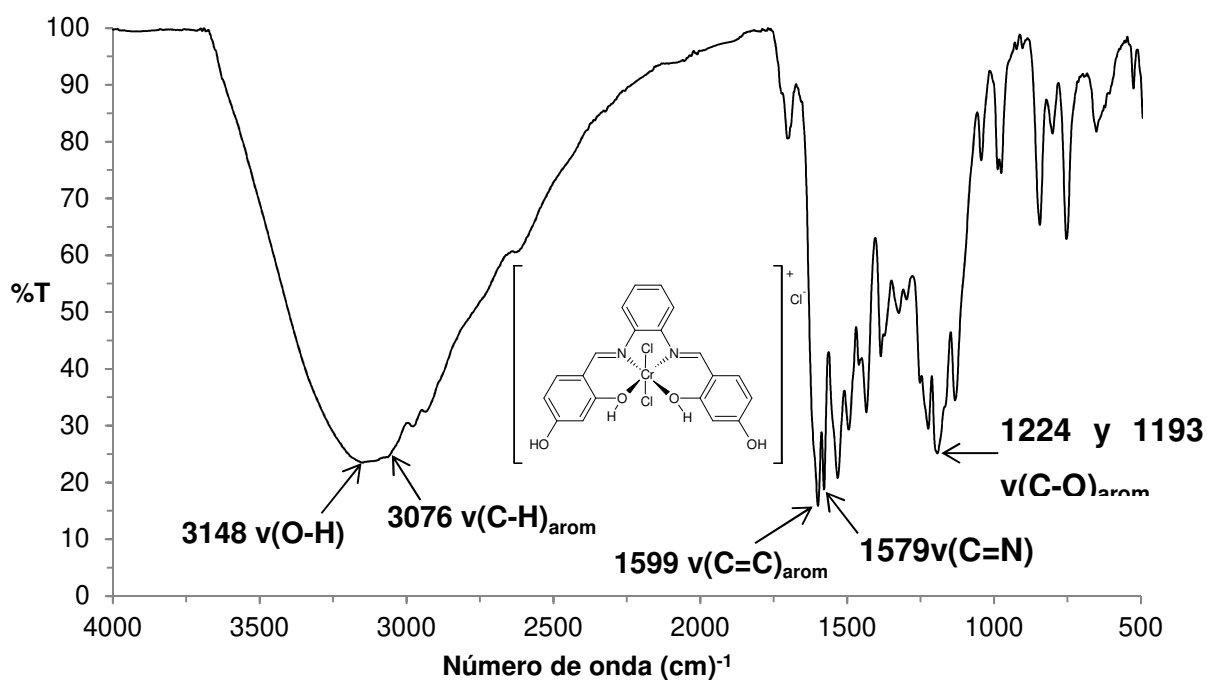


Figura 18. Espectro IR por reflectancia difusa de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 2. Comparación de las bandas de vibración $\nu(\text{O}\cdots\text{H})$ y $\nu(\text{O-H})$ en el IR de los compuestos sintetizados

Compuesto	Vibración (cm^{-1})	
	$\nu(\text{O}\cdots\text{H})$	$\nu(\text{O-H})$
$\text{H}_2\text{salpfen}$	--	3326
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	--	3148
$[\text{Co}(\text{salpfen})]\cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$	--	3192
$[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3524	3345
$[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3541	3304
$[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	--	3274
$[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$	--	3159
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	--	3162

Todos los compuestos presentan la banda de vibración O-H.

Al comparar las bandas de vibración de C-O aromático del ligante libre con los compuestos de coordinación, se puede observar que en los compuestos de coordinación esta banda se encuentra desplazada. Lo anterior es evidencia de la coordinación del centro metálico al oxígeno.

Tabla 3. Comparación de las bandas de vibración en el IR más relevantes de los compuestos sintetizados

Compuesto	Vibración (cm ⁻¹)			
	v(C-H)	v(C=C)	v(C=N)	v(C-O)
	arom	arom		arom
H ₂ salpfen	3058	1609	1575	1204, 1188
[Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	3076	1599	1579	1224, 1193
[Co(salpfen)]•0.5(H ₂ O)	3076	1606	1581	1201, 1186
[Ni(salpfen)]•2H ₂ O	3061	1600	1578	1208, 1195
[Cu(salpfen)]•2H ₂ O	3065	1602	1579	1204, 1191
[Zn ₂ (salpfen) ₂]•4H ₂ O	3061	1606	1583	1201, 1185
[Rh(salpfen)Cl]	3079	1606	1582	1206, 1177
[Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	--	1599	1584	1226, 1214

En todos los espectros IR se observa la banda de vibración de C-H aromático con excepción del espectro de [Pt(H₂salpfen)]Cl₂•4H₂O pues se encuentra solapado por la señal de la vibración O-H, ocasionando que se vea una sola señal muy ancha que abarca desde 3600 hasta 3000 cm⁻¹ abarcando la región en la que se esperaba observar las bandas de vibración C-H aromático (3000 a 3100 cm⁻¹).

En el espectro de [Ni(salpfen)]•2H₂O se observa una señal en 3524 cm⁻¹; se asigna a una vibración de puente de hidrogeno. En el espectro de [Cu(salpfen)]•2H₂O se observa una señal similar a la antes mencionada en 3541 cm⁻¹, también se asigna a una vibración de puente de hidrógeno.

En el espectro de IR se puede apreciar el desplazamiento de la banda de vibración correspondiente al grupo C=N hacia mayor energía en los compuestos

de coordinación con respecto al ligante. Esto último es evidencia de la coordinación del nitrógeno del ligante al centro metálico.

Todos los espectros IR de los compuestos presentan la banda de vibración C-O del fenol y en todos los casos se encuentra desdoblada debido a que las moléculas presentan dos grupos fenol diferentes uno en posición orto y otro en posición meta al grupo imino.

6.2. Análisis elemental

Tabla 4. Masa molecular de los compuestos sintetizados y comparativa entre la composición elemental experimental y calculada

Compuesto	Masa molecular (g/mol)	Composición porcentual (Exp/Cal)		
		%C	%H	%N
H ₂ salpfen	348.35	69.12/ 68.95	4.35/ 4.63	8.51/ 8.04
[Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	578.77	41.03/ 41.50	4.08/ 4.18	4.72/ 4.84
[Co(salpfen)]•0.5(H ₂ O)	414.28	57.48/ 57.98	4.56/ 3.65	7.02/ 6.76
[Ni(salpfen)]•2H ₂ O	441.06	54.33/ 54.46	4.14/ 4.11	6.42/ 6.35
[Cu(salpfen)]•2H ₂ O	445.91	53.68/ 53.87	3.84/ 4.07	6.64/ 6.28
[Zn ₂ (salpfen) ₂]•4H ₂ O	447.76	53.44/ 53.65	3.58/ 4.05	6.37/ 6.26
[Rh(salpfen)Cl]	484.69	49.48/ 49.56	3.49/ 2.91	6.18/ 5.77
[Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	686.40	35.33/ 35.94	2.62/ 3.31	3.81/ 4.19

La composición porcentual experimental de los compuestos concuerda con los porcentajes calculados para las fórmulas mínimas propuestas.

Los compuestos sintetizados presentan moléculas de hidratación con excepción de [Rh(salpfen)Cl].

6.3. Resonancia magnética nuclear

Para la asignación inequívoca de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se emplearon los espectros bidimensionales COSY y HSQC.

Para facilitar el análisis de los espectros se enumeran posiciones en las moléculas.

6.3.1. Resonancia magnética nuclear de $\text{H}_2\text{salpfen}$.

En el espectro de RMN ^1H se observan 8 señales que corresponden a los 8 tipos de hidrógenos presentes en la molécula. Debido a que la molécula es simétrica se observan solo 8 señales. Las señales de los hidrógenos más desprotegidos se observan a mayores ppm (mayor frecuencia) pues sus núcleos se ven más afectados por el campo magnético aplicado, esta afectación depende del ambiente químico en el que se encuentre cada protón, donde a mayor densidad electrónica hay más protección.

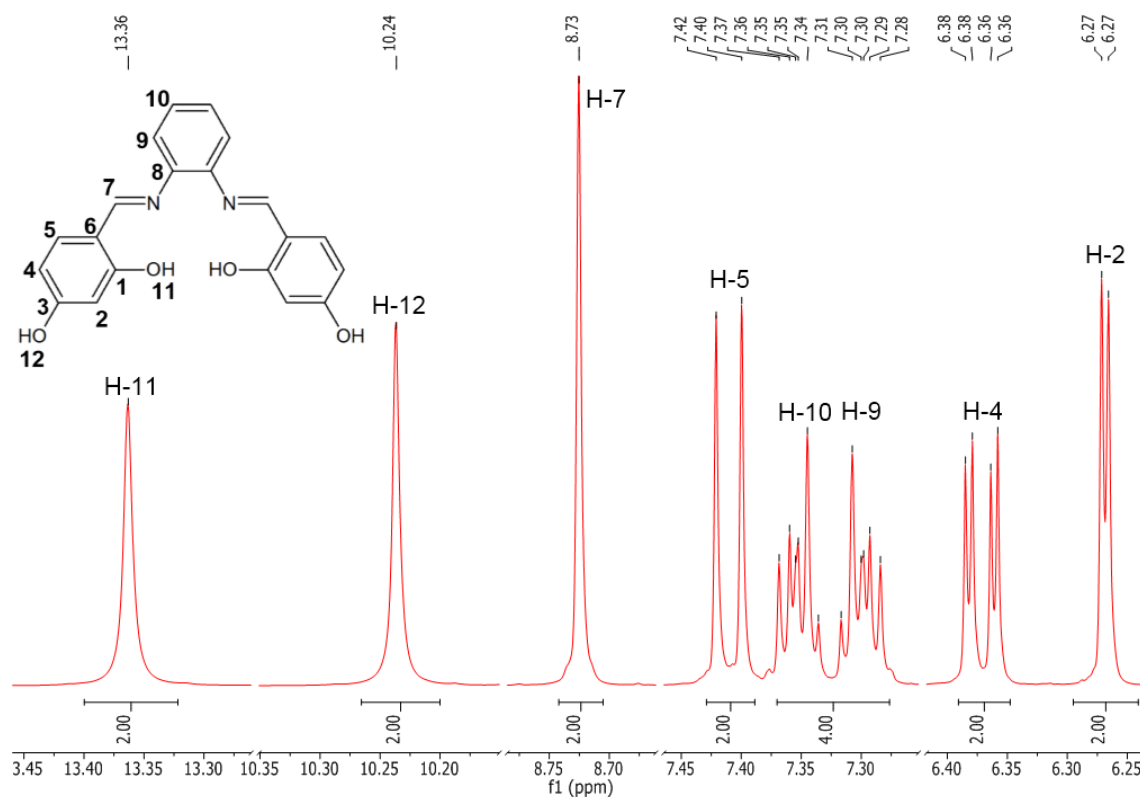


Figura 19. Espectro de RMN ^1H de $\text{H}_2\text{salpfen}$ en DMSO-d_6 (400 MHz)

En 13.4, 10.2 y 8.7 ppm se observan 3 singuletes que corresponden a protones sin hidrógenos vecinos H-11, H-12 y H-7.

Los hidrógenos H-11 y H-12 son los más desprotegidos debido a que se encuentran enlazados a oxígeno que es el átomo más electroattractor en molécula.

El nitrógeno del grupo imino presenta una interacción de tipo puente de hidrógeno con H-11, ocasionando que H-11 se encuentre en una situación de mayor desprotección que H-12.

Los hidrógenos H-4 y H-2, son los más protegidos debido a un efecto inductivo donador de densidad electrónica por parte de los grupos OH hacia la posición orto a estos en el anillo aromático, H-2 se encuentra doblemente protegido por el efecto antes mencionado debido a que se encuentra entre los dos grupos OH.

Las señales de H-5, H-9 y H-10 se encuentran en desplazamientos químicos muy cercanos (7.4, 7.4 y 7.3 ppm respectivamente). El carbono del grupo imino ejerce un efecto desprotección hacia la posición *orto* del anillo aromático al que se encuentra enlazado, por ello H-5 se encuentra más desprotegido que H-9 y H-10.

La señal de H-5 se observa como un doblete debido a su acoplamiento con H-4 (7.4 ppm (d,2H)), Se observan el acoplamiento de H-9 con H-10 y los hidrógenos equivalentes en el anillo aromático (H-9 H-10 7.4 ppm 7.3 ppm (dd,t,4H)). La señal de H-4 se observa como un doble de dobles debido a su acoplamiento con H-5 y H-2 (H-4 6.4 ppm (dd,2H)). H-2 se observa como un doblete por su acoplamiento con H-4 (H-2 6.3 ppm (d,2H)).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del ligante ya se habían informado anteriormente en la literatura. ^[34]

En el espectro de ^{13}C se observan 10 señales. Aunque la molécula posee 20 carbonos solo se observa la mitad de las señales debido a que la molécula es simétrica.

Hacia mayor frecuencia (ppm) se observan los carbonos más desprotegidos, en orden creciente de energía se encuentran las señales de C-8, C-3, C-7 y C-1; la desprotección de estos carbonos se debe a que se encuentran enlazados a los átomos más electroattractores de la molécula (O y N).

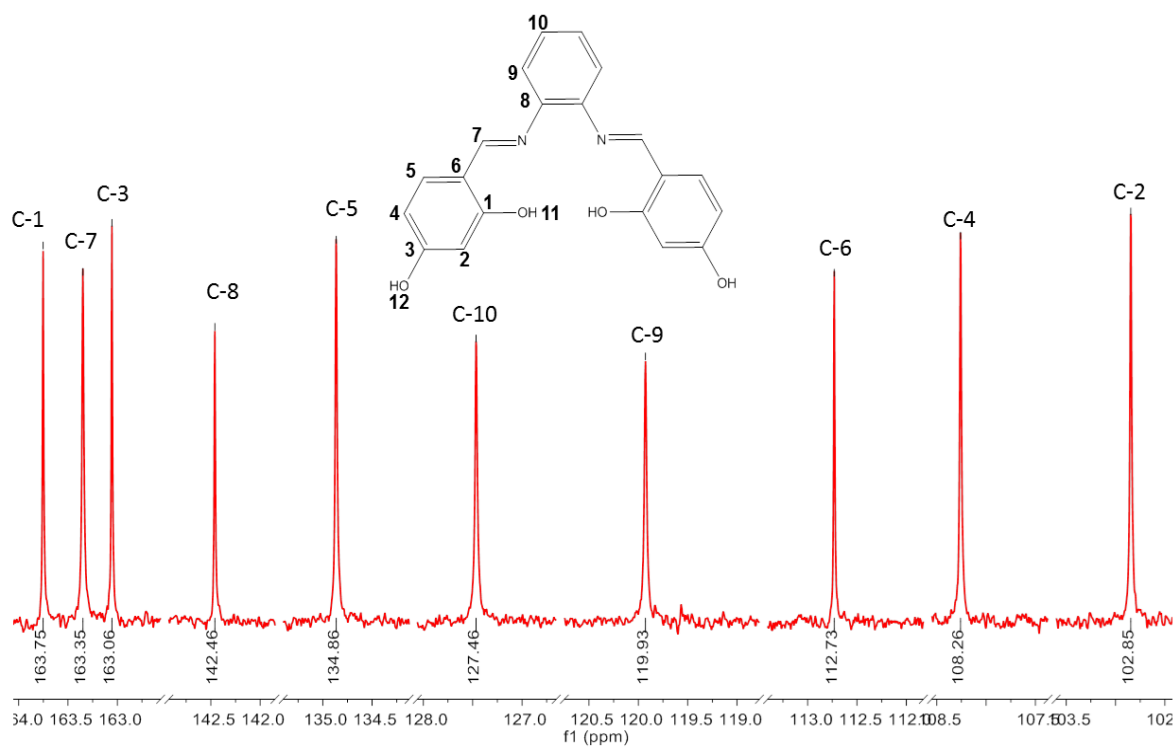


Figura 20. Espectro RMN ^{13}C de $\text{H}_2\text{salpfen}$ en DMSO-d_6 (400 MHz)

Los oxígenos en los anillos aromáticos tienen un efecto inductivo electrodonador hacia la posición orto a estos, por ello los carbonos C-2 y C-4 son los más protegidos, de estos dos carbonos C-2 es el más protegido ya que tiene un doble efecto inductivo por estar entre dos grupos fenol de la molécula.

El tercer carbono más protegido es C-6; éste presenta el efecto protector del grupo O-H, pero al mismo tiempo se encuentra enlazado al carbono del grupo imino que es un grupo electroattractor, por ello se ve más desprotegido que C-2 y C-4 ya que estos últimos solo presentan el efecto protector.

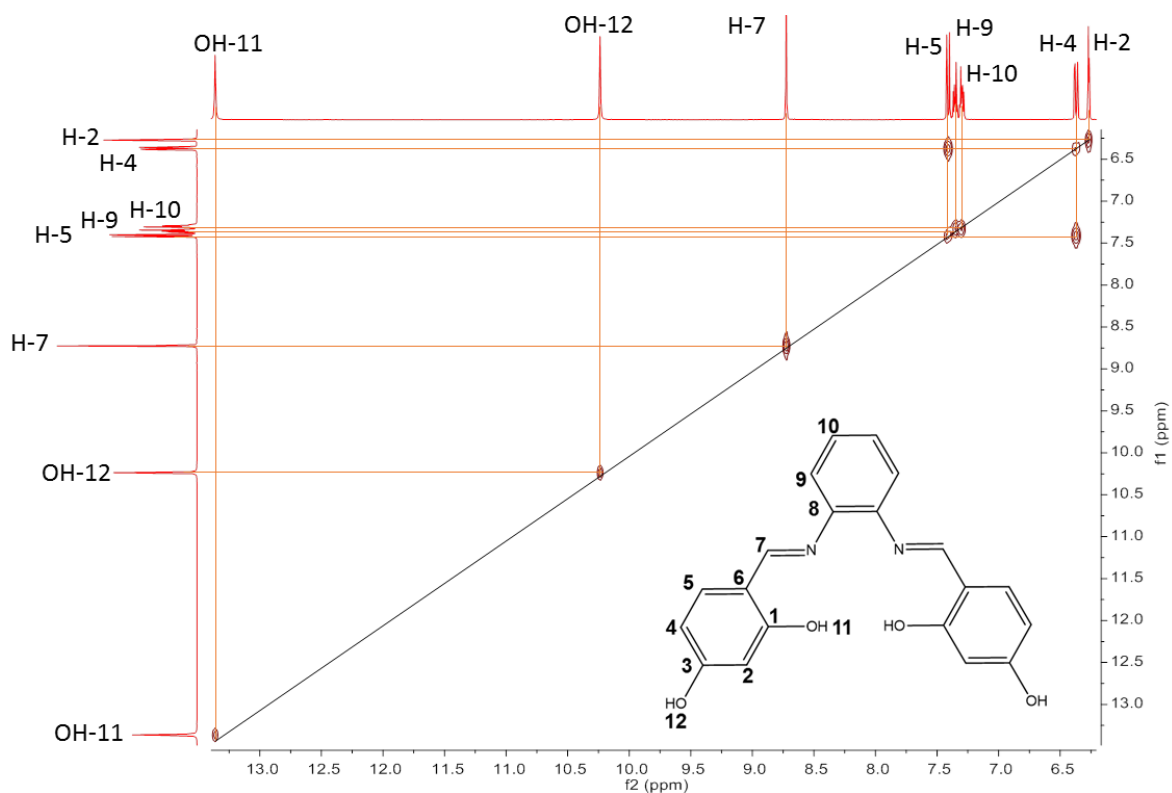


Figura 21. Espectro COSY de H₂salpfen en DMSO_{d-6} (400 MHz)

En el espectro COSY de H₂salpfen se observan los acoplamiento de H-4, H-5 y H-2 fuera de la diagonal, esto confirma que se encuentran dentro del mismo ciclo aromático.

En el espectro HSQC de H₂salpfen se observa el acoplamiento ¹H-¹³C entre C-7 H-7, C-5 H-5, C-10 H-10, C-9 H-9, C-4 H-4 y C-2 H-2.

Los carbonos C-1, C-3, C-6, y C-8 no presentan hidrógenos asociados, lo anterior concuerda con las posiciones que presentan en la molécula.

Los protones H-11 y H-12 se encuentran sin carbono asociado. Su desplazamiento químico y la falta de asociación con carbón confirman que las señales corresponden con los hidrógenos unidos al oxígeno en el grupo fenol.

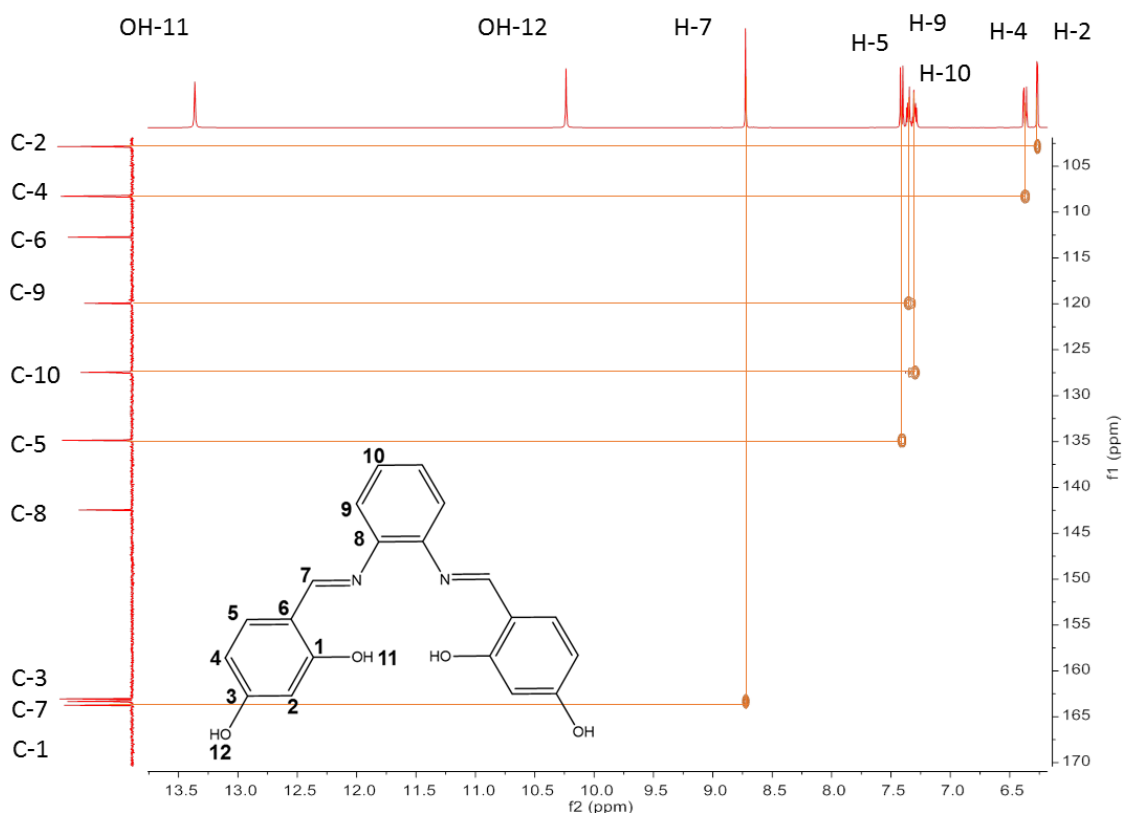


Figura 22. Espectro HSQC de $H_2salpfen$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

6.3.2. Resonancia magnética nuclear de [Ni(salpfen)]

En el espectro de 1H de [Ni(salpfen)] se observan 7 señales que corresponden a los tipos de hidrógeno presentes en la molécula. Al igual que en el ligante solo se observa la mitad de las señales ya que la molécula es simétrica (grupo puntual C_{2v}).

Nótese que la señal de H-11 observada en el espectro de 1H del ligante no se observa en el espectro de 1H de [Ni(salpfen)] lo anterior es evidencia de que el ligante se encuentra desprotonado en el compuesto de coordinación.

Antes de llevarse a cabo la coordinación del Ni^{2+} el par libre de electrones del nitrógeno protegía a H-9 por efecto inductivo, pero una vez que se coordina el Ni^{2+} el par de electrones es donado al centro metálico ocasionando que el N pase de ser un activante orto dirigente a ser un desactivante débil para dirigente que

desprotege a H-9 ocasionando que se desplace a mayores ppm (de 7.3 a 7.9 ppm).

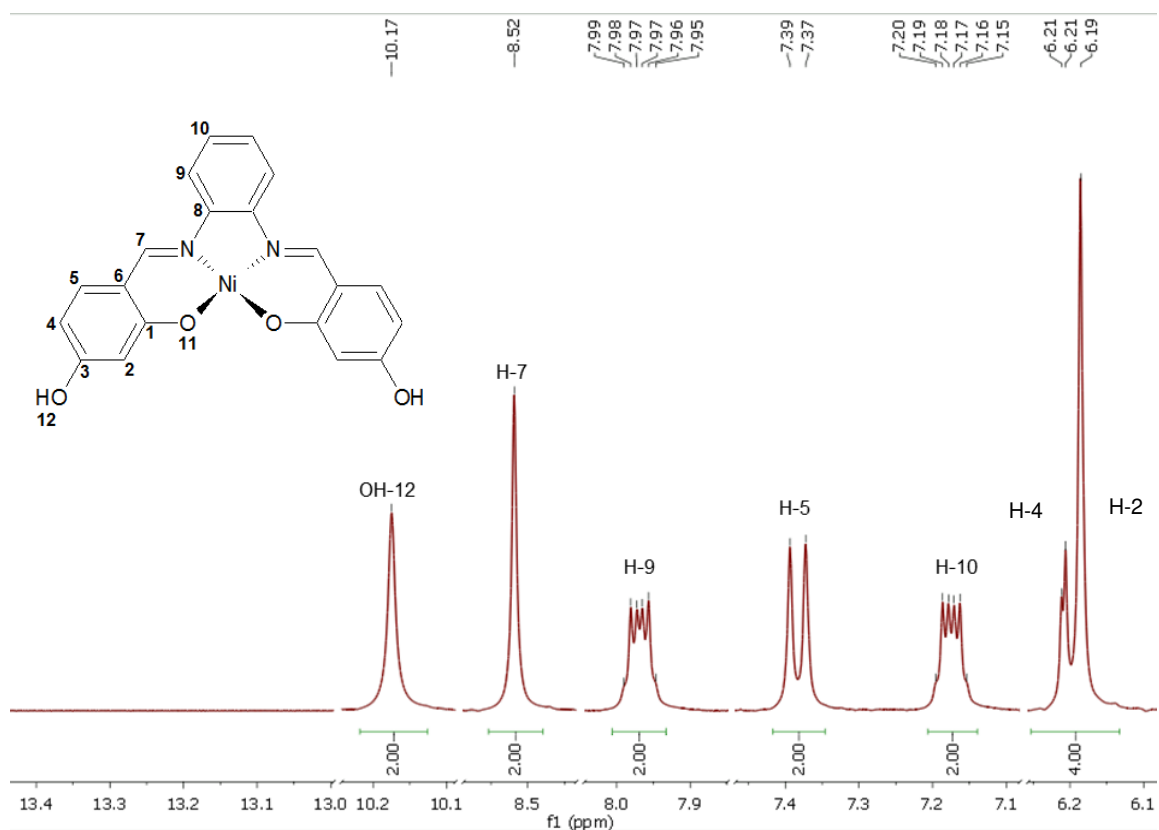


Figura 23. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ni}(\text{salpfen})]$ en $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz)

En el espectro de ^{13}C de $[\text{Ni}(\text{salpfen})]$ se observan las 10 señales esperadas para los distintos tipos de carbono en la molécula.

Se observan cambios en los desplazamientos químicos en las señales de C-1, y C-7 en comparación con el ligante libre (de 163.7 a 167.6 y de 163.3 a 154.6 ppm respectivamente), los cambios en estos desplazamientos son evidencia de la coordinación del centro metálico al ligante y dan información acerca de la forma en que el enlace al centro metálico afecta a los átomos cercanos al sitio de coordinación.

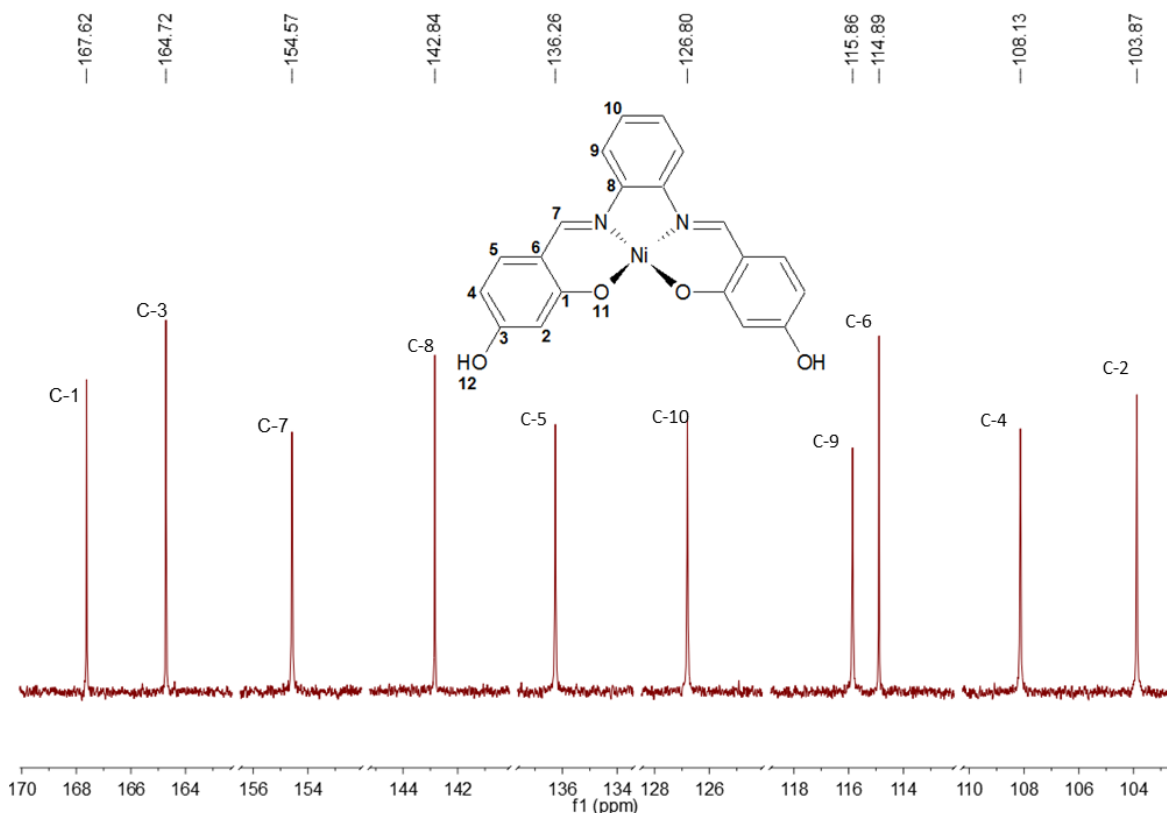


Figura 24. Espectro RMN ^{13}C de [Ni(salpfen)] en DMSO- d_6 (400 MHz)

En el espectro RMN de ^{13}C de [Ni(salpfen)] la señal de C-1 se ve desplazada hacia mayor frecuencia dada su desprotección con respecto al ligante libre, lo anterior ocurre porque el centro metálico atrae mayor densidad electrónica que H-1 enlazado a C-1 antes de la coordinación. Por otra parte, la señal de C-7 se ve desplazada hacia mayor protección en comparación con el ligante libre debido a que en el compuesto de coordinación el grupo imino tiene mayor densidad electrónica debido a una transferencia de carga del metal hacia el nitrógeno.

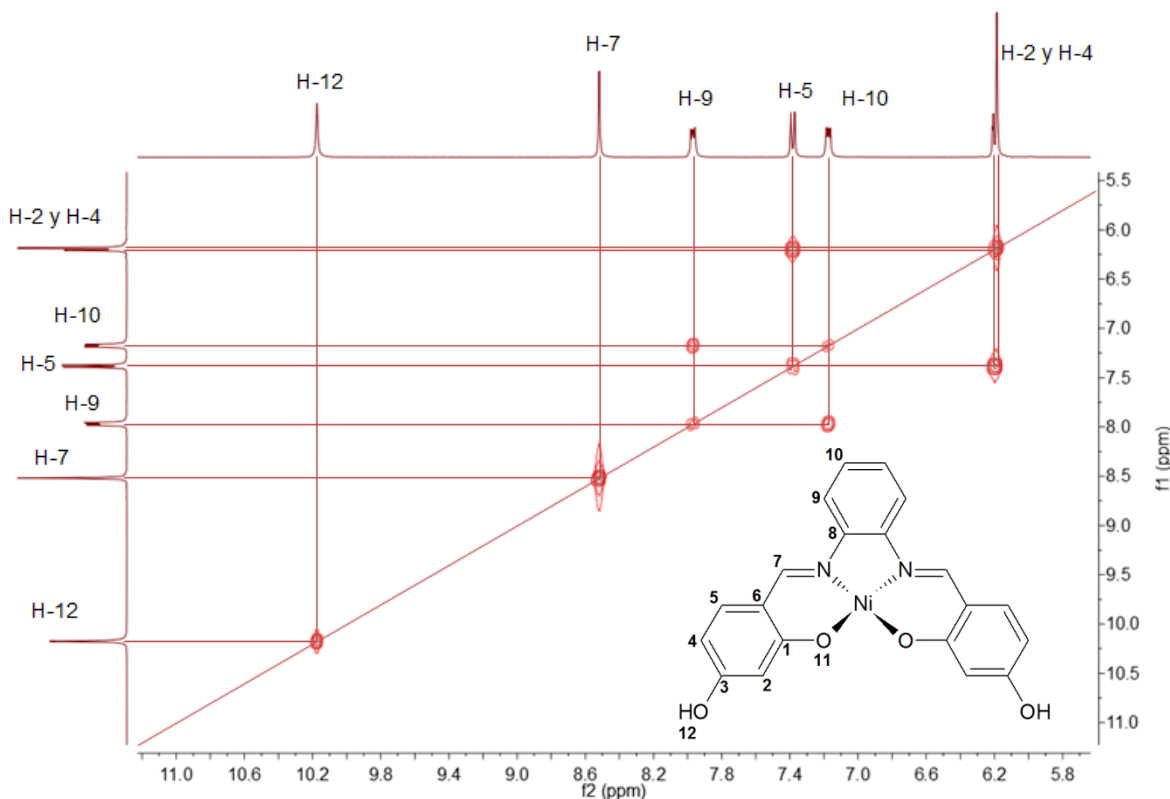


Figura 25. Espectro COSY de $[Ni(salpfen)]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

Se observan los mismos acoplamientos entre protones que en el ligante libre.

La ausencia de la señal de H-11 en el espectro bidimensional COSY de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$ corrobora la desprotonación del ligante en el compuesto de coordinación.

En el espectro HSQC de $[Ni(salpfen)]$ se observan los acoplamientos $^1H-^{13}C$ de H-7 C-7, H-9 C-9, H-5 C-5, H-10 C-10, H-4 C-4 y H-2 C-2. Al igual que en el ligante los carbonos C-1, C-3, C-8 y C-6 no presentan acoplamiento con 1H ya que no tienen hidrógenos enlazados a ellos.

En el espectro HSQC de $[Ni(salpfen)]$ no se observa acoplamiento $^1H-^{13}C$ para H-12 ya que éste no se encuentra enlazado a ningún átomo de carbono ya que es el hidrógeno enlazado al oxígeno del grupo fenol.

Las señales de H-2 y H-4 se encuentran traslapadas en el espectro monodimensional de 1H de $[Ni(salpfen)]$, sin embargo; en el espectro

bidimensional HSQC se observa una diferencia en el acoplamiento ^1H - ^{13}C , permitiendo conocer que la señal de H-4 se encuentra a mayores ppm que H-2.

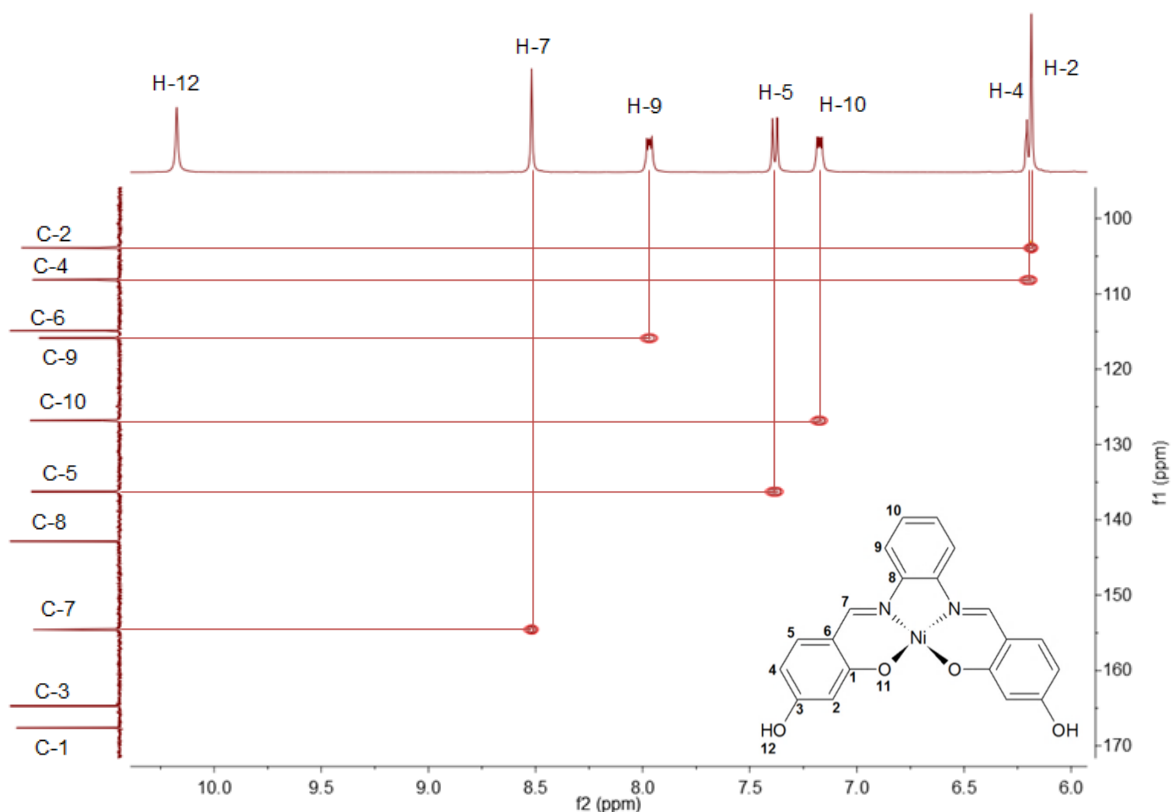


Figura 26. Espectro HSQC de $[\text{Ni}(\text{salpfen})]$ en DMSO_{d_6} (400 MHz)

6.3.3. Resonancia magnética nuclear de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$

Aunque el compuesto de coordinación con Zn^{2+} tiene 28 átomos de hidrógeno en total, solo se observan 7 señales en el espectro de ^1H de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$, lo anterior ocurre ya que hay hidrógenos equivalentes en la molécula con mismo ambiente químico. La existencia de átomos equivalentes en la molécula se debe a la simetría que esta presenta, cada plano de simetría ocasiona que las señales se dividan a la mitad, en este caso se tienen dos planos de simetría.

La ausencia de la señal de H-11 en el espectro RMN de ^1H de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$ es evidencia de que en este compuesto el ligante se desprotona.

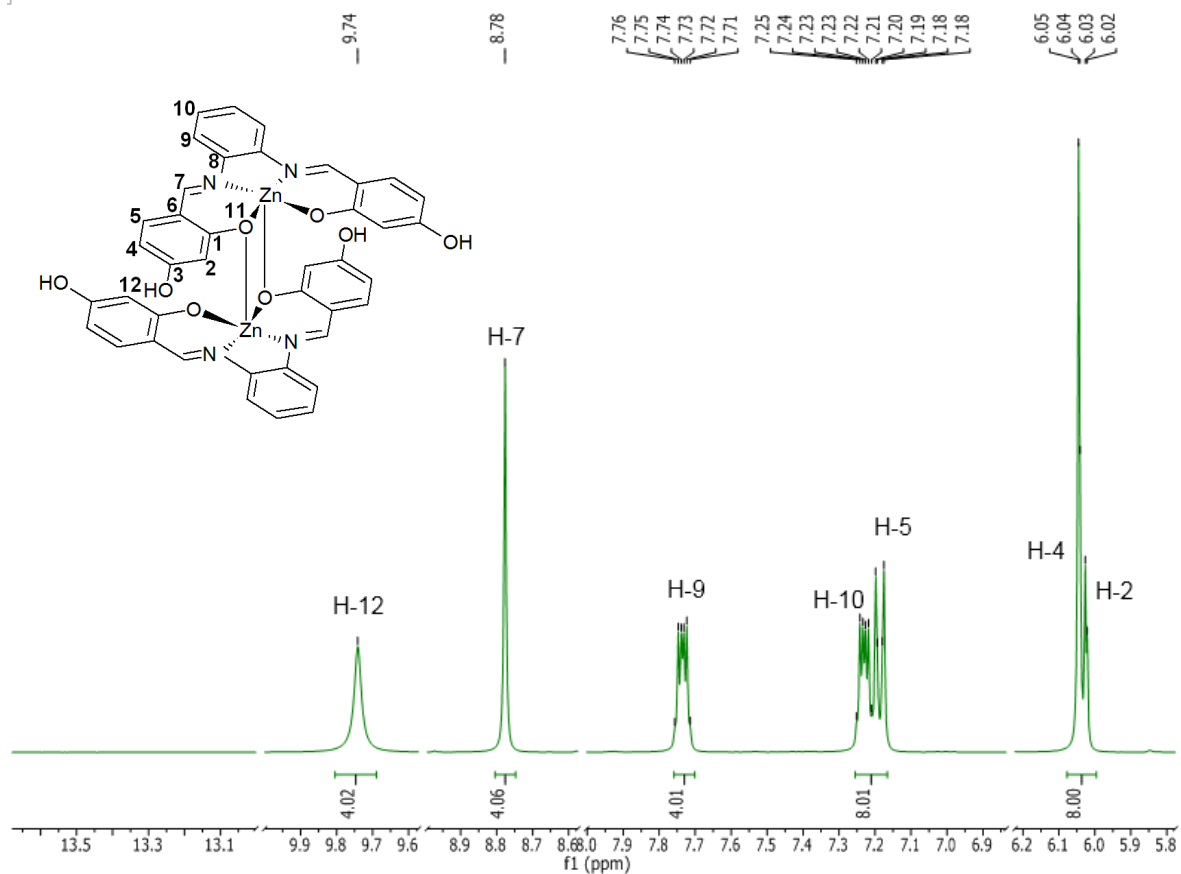


Figura 27. Espectro de RMN 1H de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2H_2O$ en $DMSO-d_6$ (400 MHz)

Si se compara el desplazamiento químico de H-5 de los distintos espectros de 1H de los compuestos obtenidos, se puede observar que la señal del espectro de $[Zn_2(salpfen)_2]$ es la que se encuentra a menores ppm, este comportamiento está relacionado con el hecho de que esta molécula es la única que presenta una estructura que involucra dos ligantes (salpfen), dinuclear.

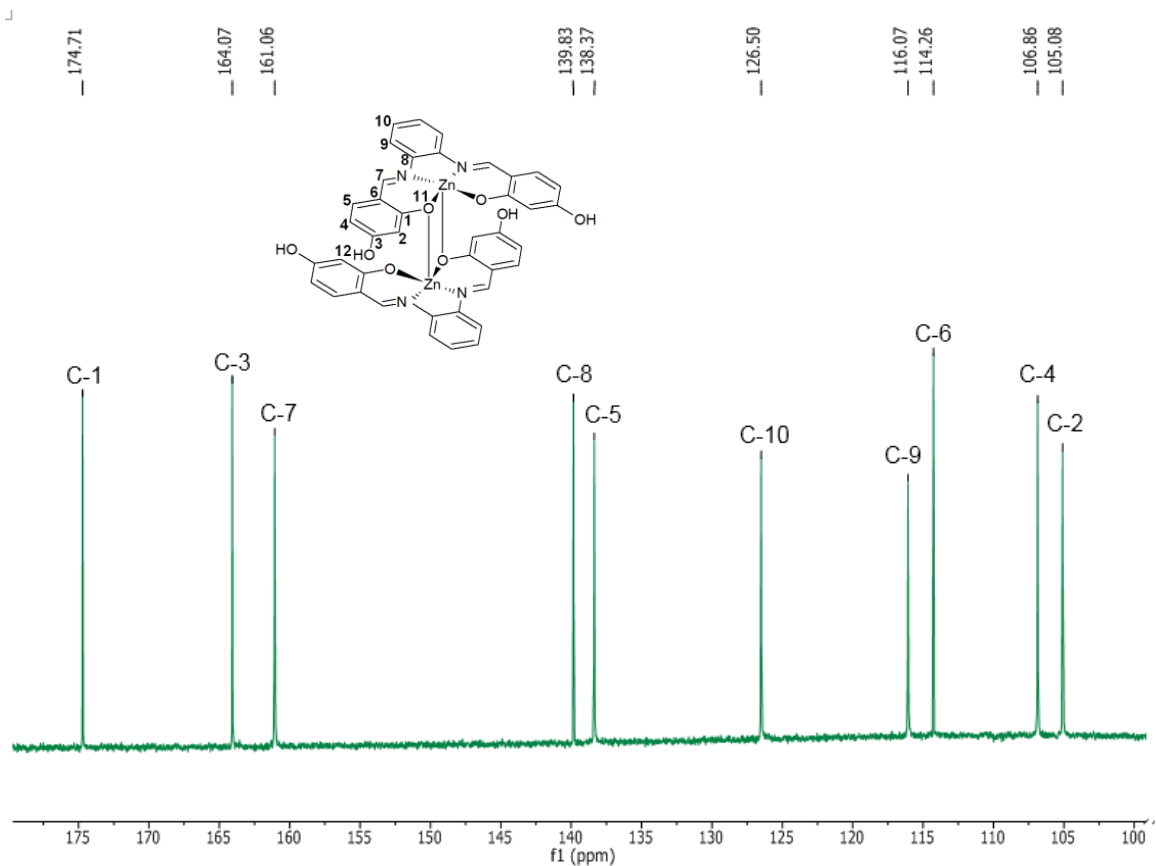


Figura 28. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{Zn}_2(\text{salphen})_2]$ en DMSO-d_6 (400 MHz)

En el espectro de ^{13}C de $[\text{Zn}_2(\text{salphen})_2]$ se encuentran presentes las señales de los 10 carbonos presentes en el compuesto.

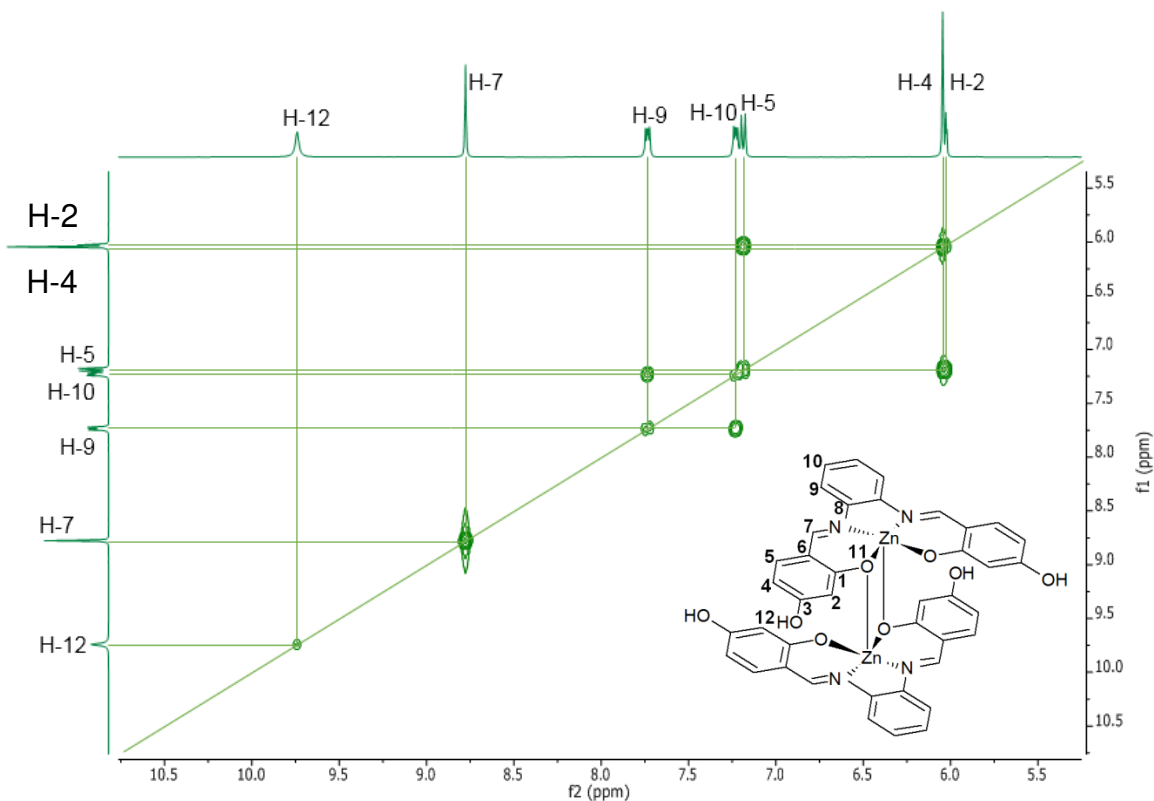


Figura 29. Espectro COSY de $[Zn_2(salpfen)_2]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En la figura 29 se observa que cada señal del espectro bidimensional COSY de $[Zn_2(salpfen)_2]$ tiene correspondencia con el espectro monodimensional de 1H del mismo compuesto.

En el espectro COSY de $[Zn_2(salpfen)_2]$ se observan las señales de los acoplamientos 1H - 1H entre H-2, H-4 y H-5, también es notable el acoplamiento entre H-9 y H-10. Lo anterior corrobora las posiciones que tienen los hidrógenos en la estructura.

De manera similar a como ocurre en el espectro HSQC de $[Ni(salpfen)]$ se observan los acoplamientos 1H - ^{13}C para cada hidrógeno enlazado a carbono.

Las señales en los espectros monodimensionales, que no tienen correspondencia en el espectro bidimensional HSQC, corresponden a hidrógenos no enlazados a carbono o carbonos no enlazados a hidrógeno.

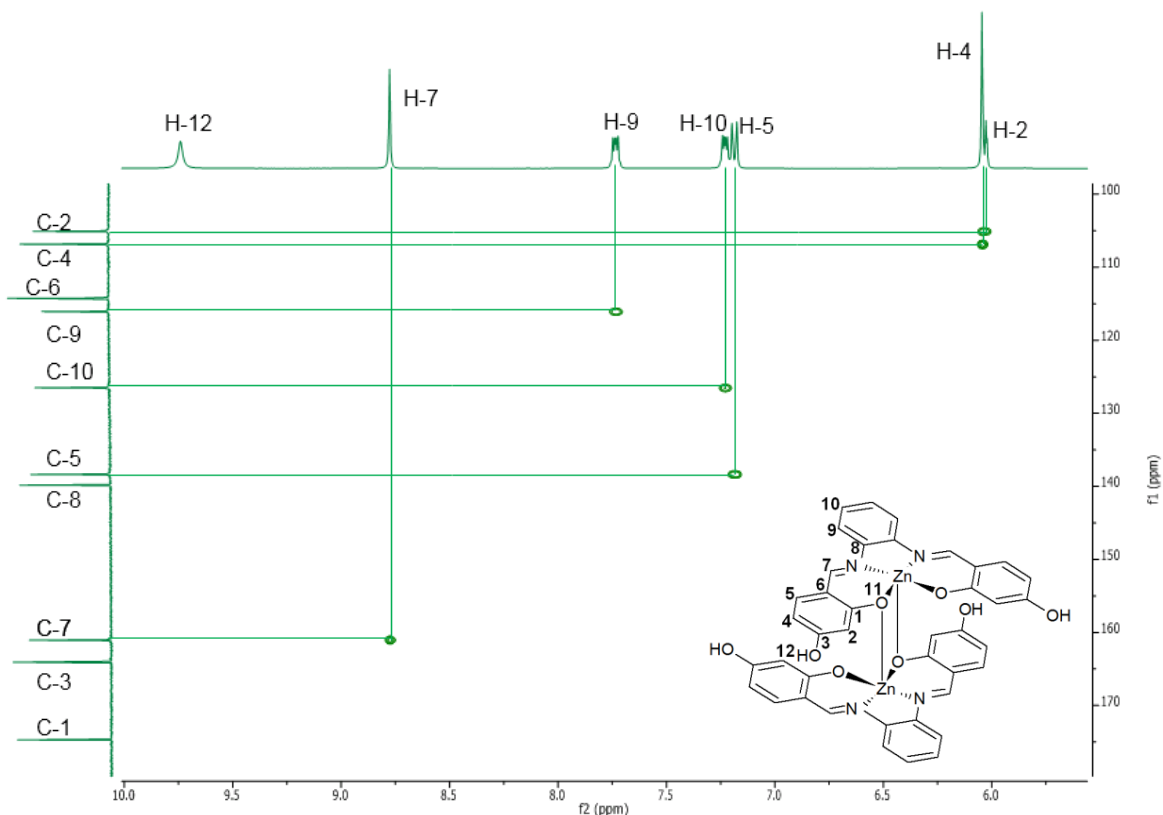


Figura 30. Espectro HSQC de $[Zn_2(salpfen)_2]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

6.3.4. Resonancia magnética nuclear de $[Rh(salpfen)Cl]$

En los espectros de RMN de $[Rh(salpfen)Cl]$ se observaron señales de impurezas, sin embargo; fue posible descartar las señales de las impurezas y asignar las señales que corresponden al compuesto mediante el análisis de la integración de las señales en el espectro de 1H . El análisis de los espectros bidimensionales COSY, HSQC y HMBC permitió la asignación inequívoca de las señales.

En el espectro de RMN de 1H de $[Rh(salpfen)Cl]$ se muestran las señales de los tipos de hidrógeno presentes en la molécula. Se propone que las trazas de impurezas que dan señal en los espectros proceden de reactivos sin reaccionar o de subproductos de la reacción que no lograron eliminarse.

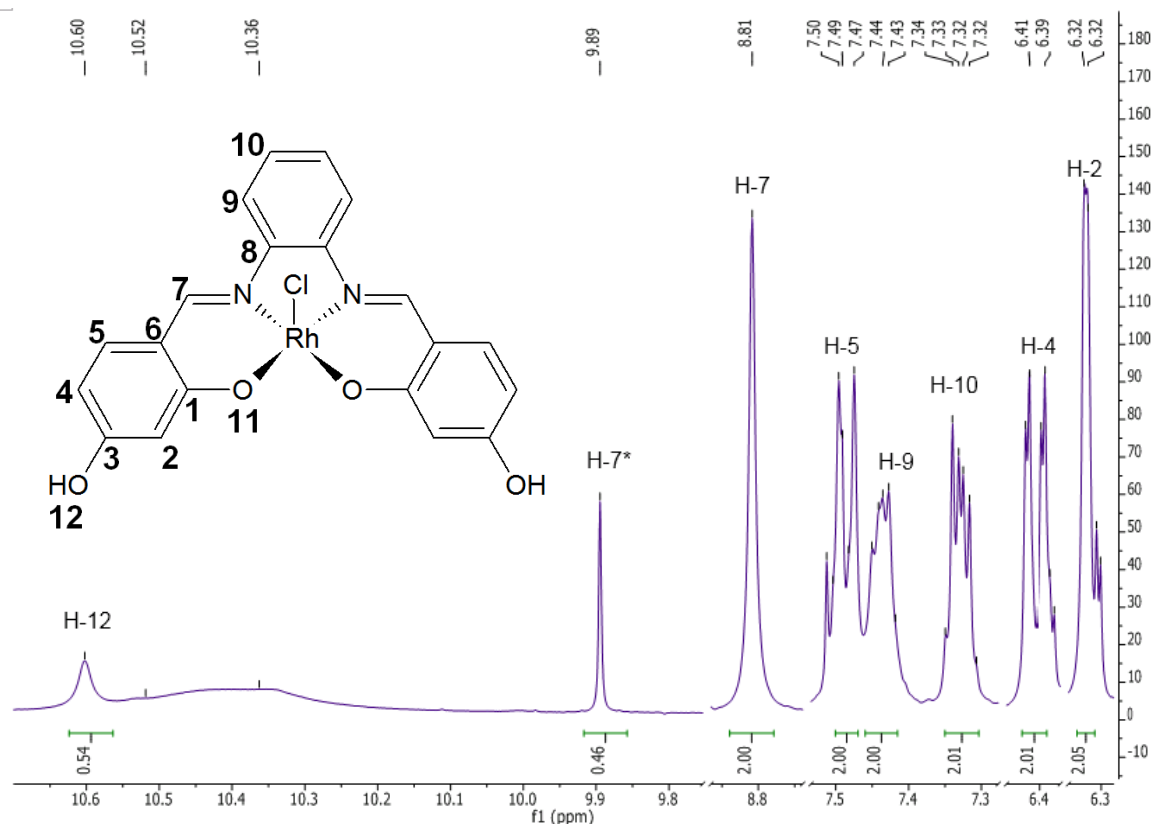


Figura 31. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ en $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz)

La señal marcada como H-7* en el espectro de ^1H de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$, es similar en multiplicidad y desplazamiento químico que la señal de H-7 en el espectro de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$, con la diferencia de que en el espectro del compuesto con Rh^{3+} tiene una integración muy baja (0.46) mientras que en el espectro del compuesto con platino el valor de la integral es igual 2. Se propone que alguna de las impurezas presente en el compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ contiene un hidrógeno con ambiente químico similar a H-7 en el compuesto de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$.

A la derecha de la señal de H-12 se observa una señal muy ancha que abarca desde 10.5 hasta 10.3 ppm, se propone que el H-12 en la molécula presenta varias configuraciones con ambiente químico muy similar entre sí, esto explica por qué la señal de H-12 presenta una integral igual a 0.54 en lugar de ser 2 como sucede con los otros compuestos.

La ausencia de la señal de H-11 en el espectro de ^1H de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ es evidencia de la desprotonación del ligante en el compuesto de coordinación.

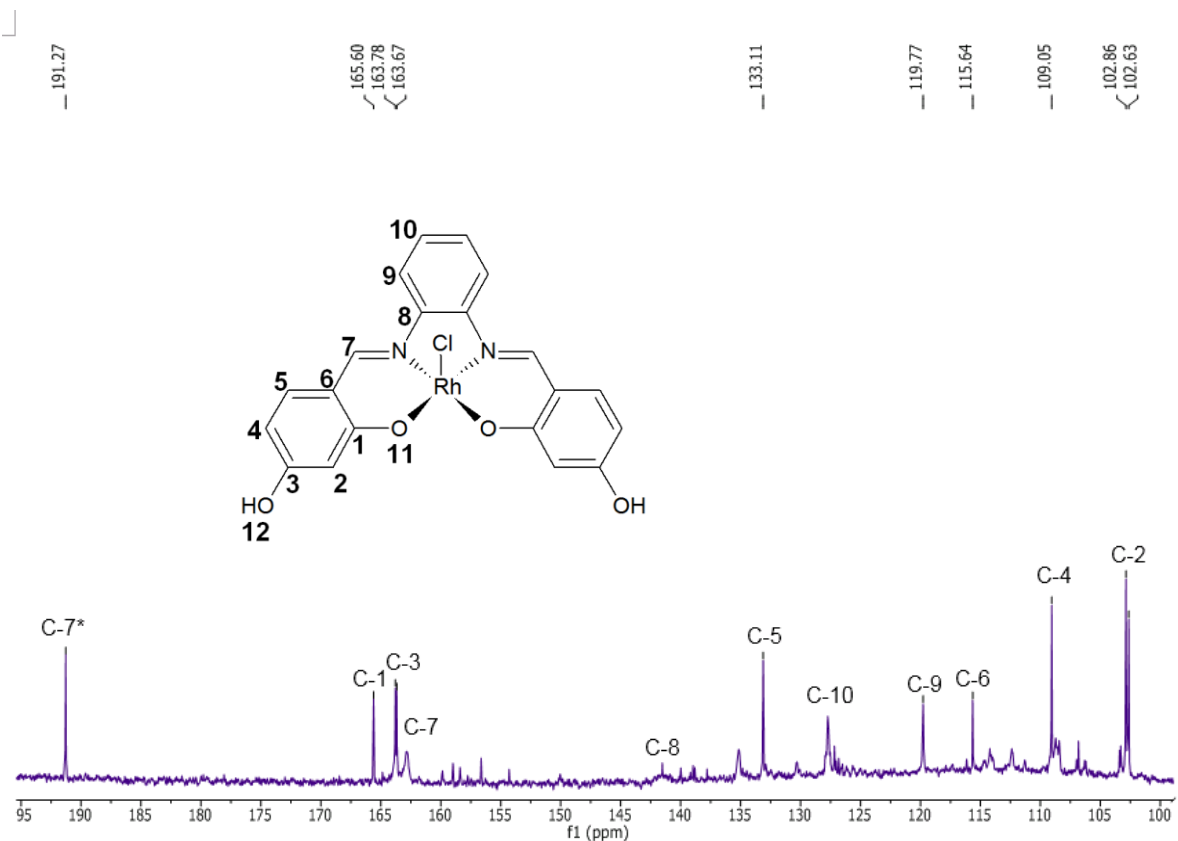


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C de $[Rh(salpfen)Cl]$ en $DMSO-d_6$ (400 MHz)

En el espectro de ^{13}C de $[Rh(salpfen)Cl]$ se observan las señales de C-1, C-3, C-7 y C-8 en la región de mayor desprotección, los carbonos antes mencionados se encuentran enlazados a átomos electroattractores y por ello son los más desprotegidos.

En la zona de mayor protección se encuentran C-2, C-4 y C-6 que se encuentran protegidos por el efecto inductivo donador de densidad electrónica que ejerce el oxígeno hacia la posición *orto* en anillo aromático al que se encuentra enlazado.

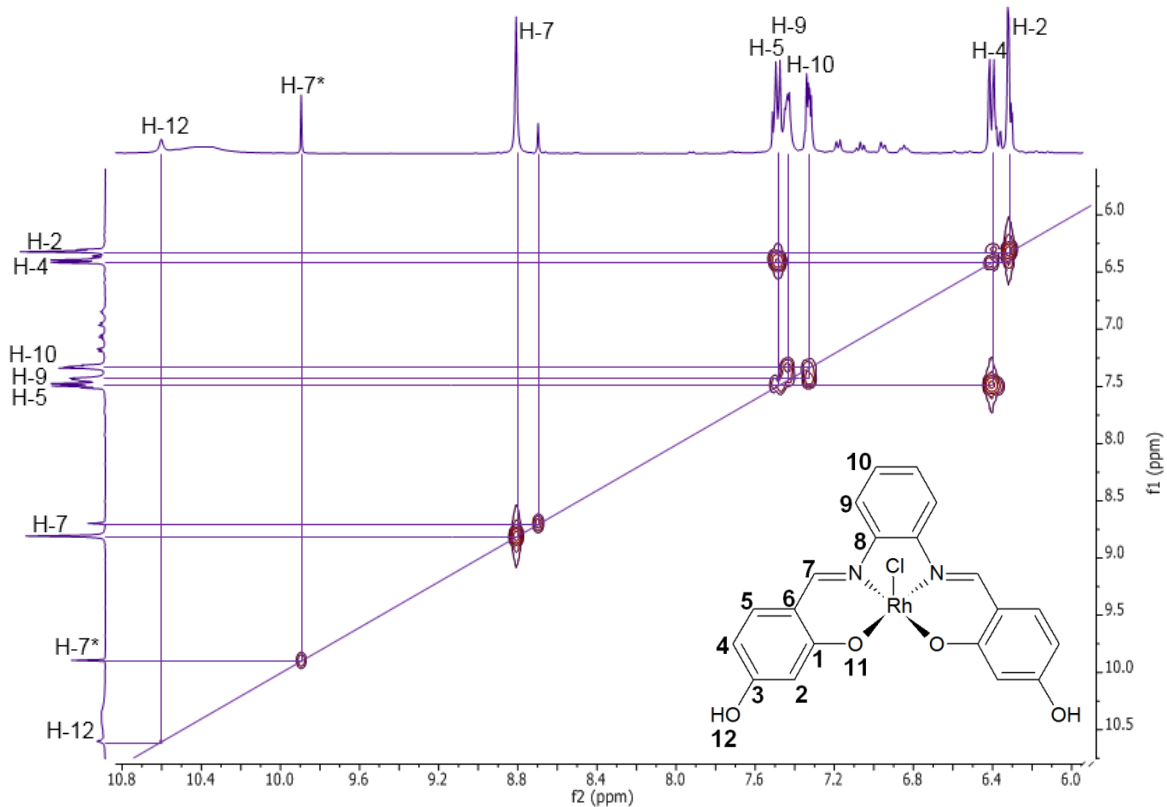


Figura 33. Espectro COSY de $[Rh(salpfen)Cl]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En los espectros monodimensionales de 1H de $[Rh(salpfen)Cl]$ se observan señales que no tienen una señal correspondiente en el espectro bidimensional COSY, la razón de que esto ocurra es que son señales de impurezas presentes en la muestra que al estar en una baja concentración no dan señal en el espectro bidimensional. Lo anterior sirvió como criterio en varios casos para descartar señales de impurezas en el espectro bidimensional.

Fuera de la diagonal se observan los acoplamientos 1H - 1H hidrógenos que comparten un anillo aromático.

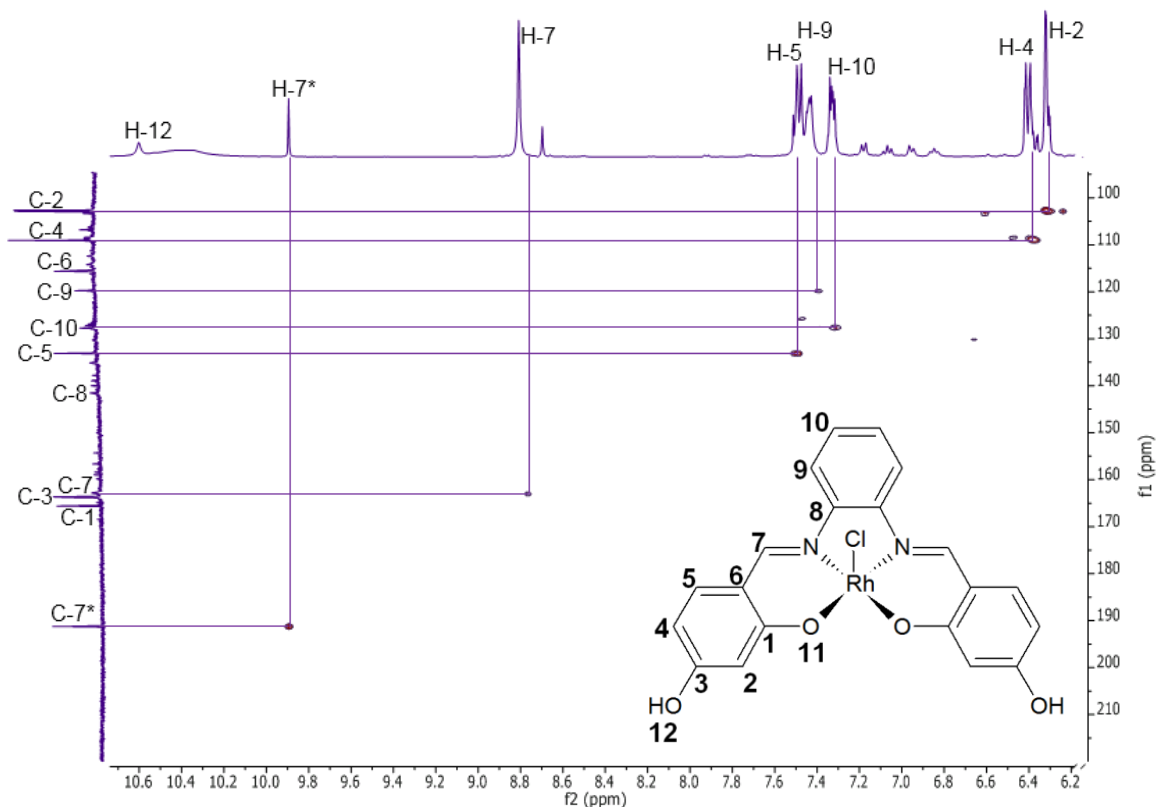


Figura 34. Espectro HSQC de $[Rh(salpfen)Cl]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En el espectro bidimensional HSQC de $[Rh(salpfen)Cl]$ se observan los acoplamientos ^{13}C - ^{13}H con un comportamiento similar al de los otros compuestos sintetizados con excepción de las señales de impurezas presentes. Cada señal en el espectro bidimensional HSQC corresponde con los carbonos enlazados a hidrógeno.

La señal marcada como C-7* en el espectro de ^{13}C de $[Rh(salpfen)Cl]$ tiene acoplamiento con H-7* en el espectro HSQC y si es comparada con la señal de C-7 del espectro del compuesto con Pt^{2+} se puede notar que tienen la misma multiplicidad y desplazamiento químico (191 ppm), por ello se propone que estas señales corresponden a un tipo de H-7 y C-7 de un subproducto similar al compuesto $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$.

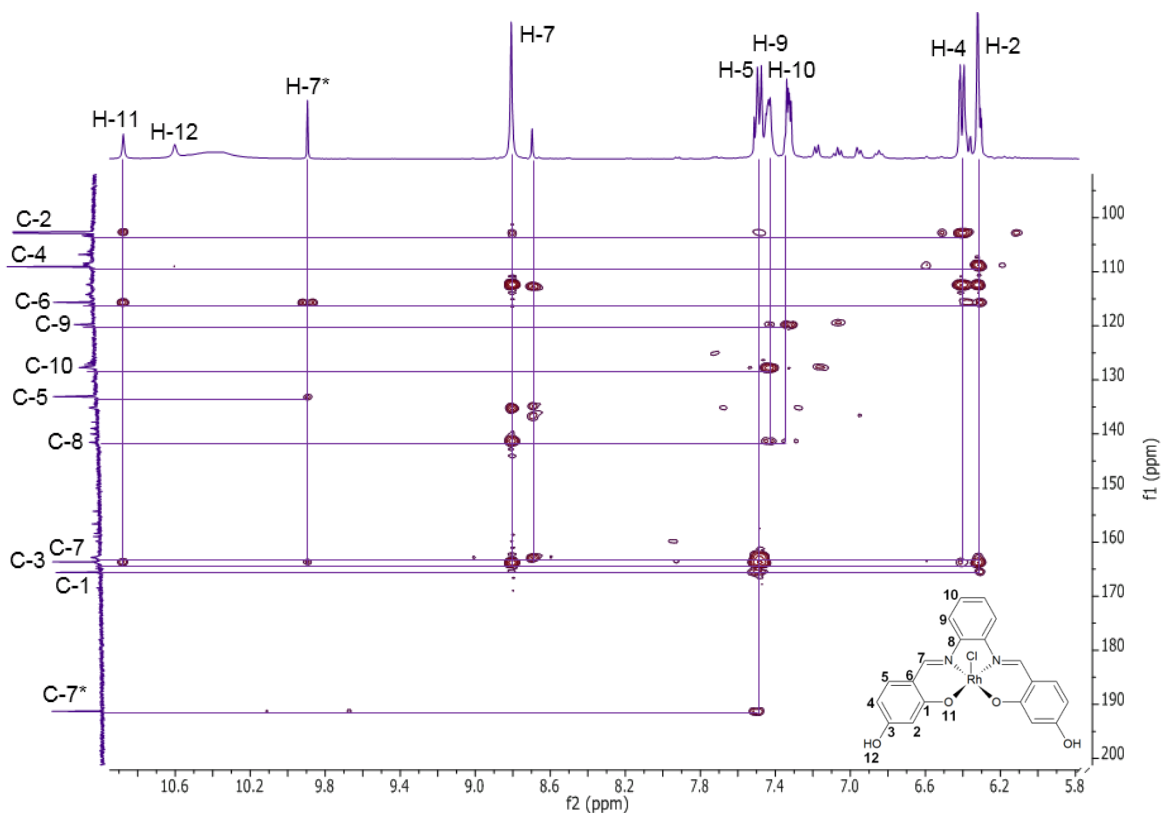


Figura 35. Espectro HMBC de $[Rh(salpfen)Cl]$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En el espectro bidimensional HMBC de $[Rh(salpfen)Cl]$ se observan los acoplamientos $^{13}C-^1H$ a dos y tres enlaces de distancia.

La asignación de C-8 solo fue posible empleando el espectro bidimensional HMBC. El único carbono que puede tener acoplamiento a tres enlaces con H-7, a dos enlaces con H-9 y a tres enlaces con H-10 es C-8, se encontró una única señal en el espectro de ^{13}C (en 141.5 ppm) con los acoplamientos mencionados en el espectro HSQC y por ello se propone que dicha señal pertenece a C-8.

6.3.5 Resonancia magnética nuclear de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$

En el espectro de RMN de 1H de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ se observan las señales de los tipos de hidrógenos presentes en la molécula. Se observa la señal de H-11 con una integral igual a 2; evidencia de que en éste compuesto el ligante no se encuentra desprotonado. El resto de las señales presenta un comportamiento similar al de los demás compuestos.

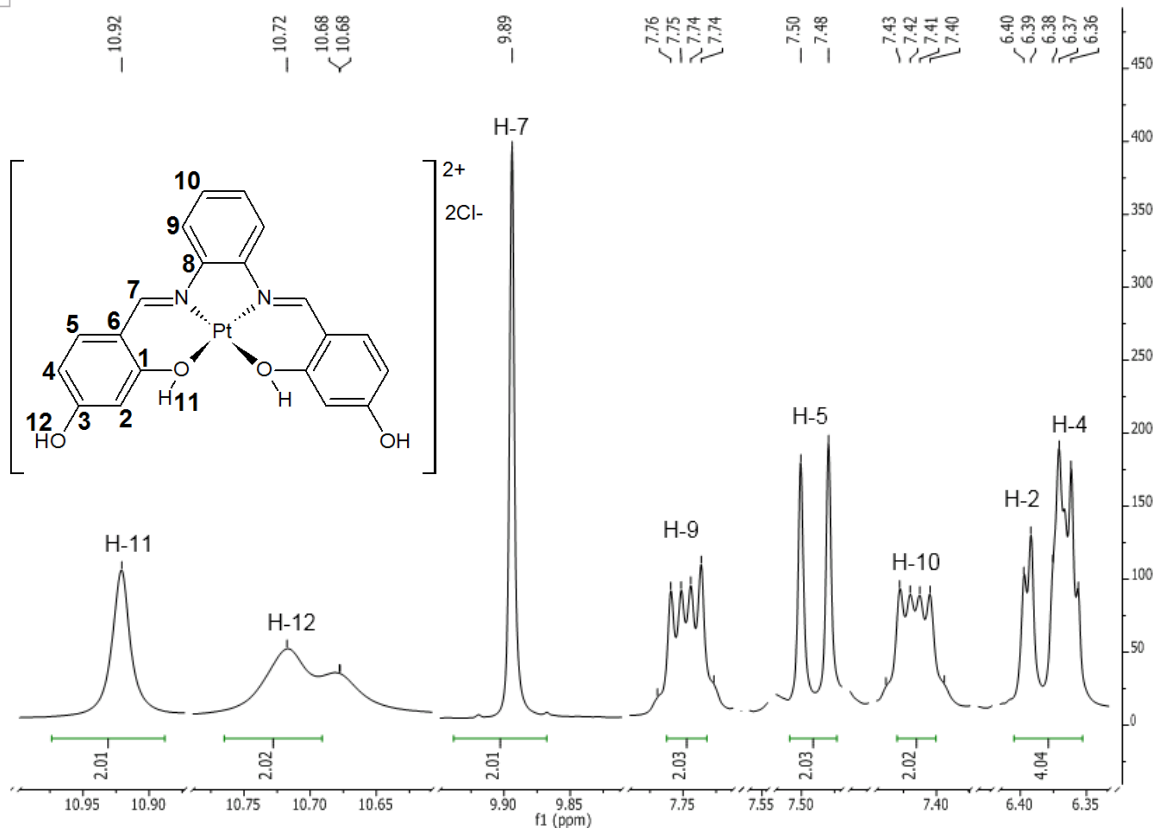


Figura 36. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ en DMSO_{d-6} (400 MHz)

Se propone que en este compuesto el ligante no se desprotona ya que el catión Pt^{2+} es un ácido más blando que el resto de los cationes empleados en la síntesis de los compuestos.

En el espectro de ^1H de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ se observaron señales de impurezas, sin embargo; las impurezas se encuentran en baja proporción y presentan valores bajos de integración, por lo que fueron descartados del espectro de ^1H para fines de mayor claridad.

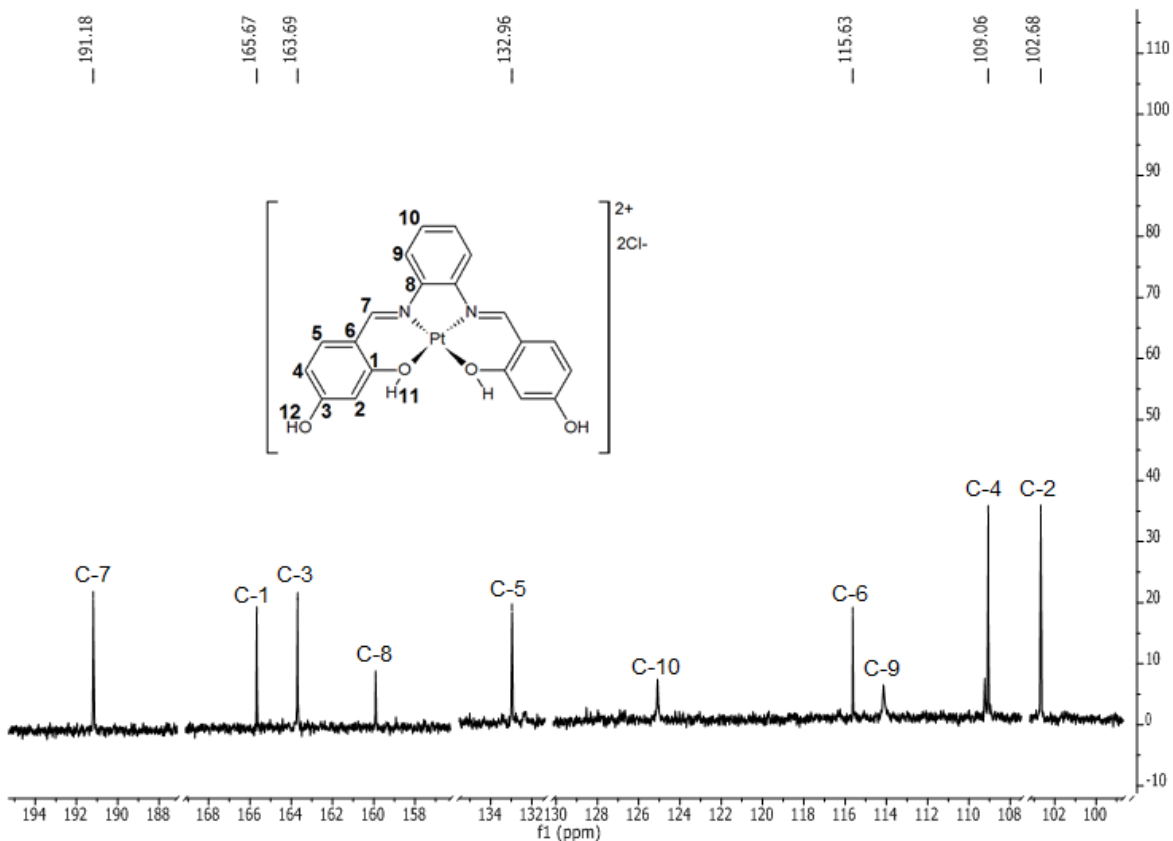


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En el espectro de RMN de ^{13}C de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ se observan las señales de los tipos de carbono presentes en la molécula.

En el espectro bidimensional COSY se observa la correlación de los núcleos de la misma especie (1H - 1H) del compuesto obtenido. Se ven señales adicionales correspondientes a impurezas presentes en el compuesto. Fuera de la diagonal se observa la señal de los acoplamientos entre H-2, H-4 y H-5, también se observan las señales de los acoplamientos entre H-9 y H-10.

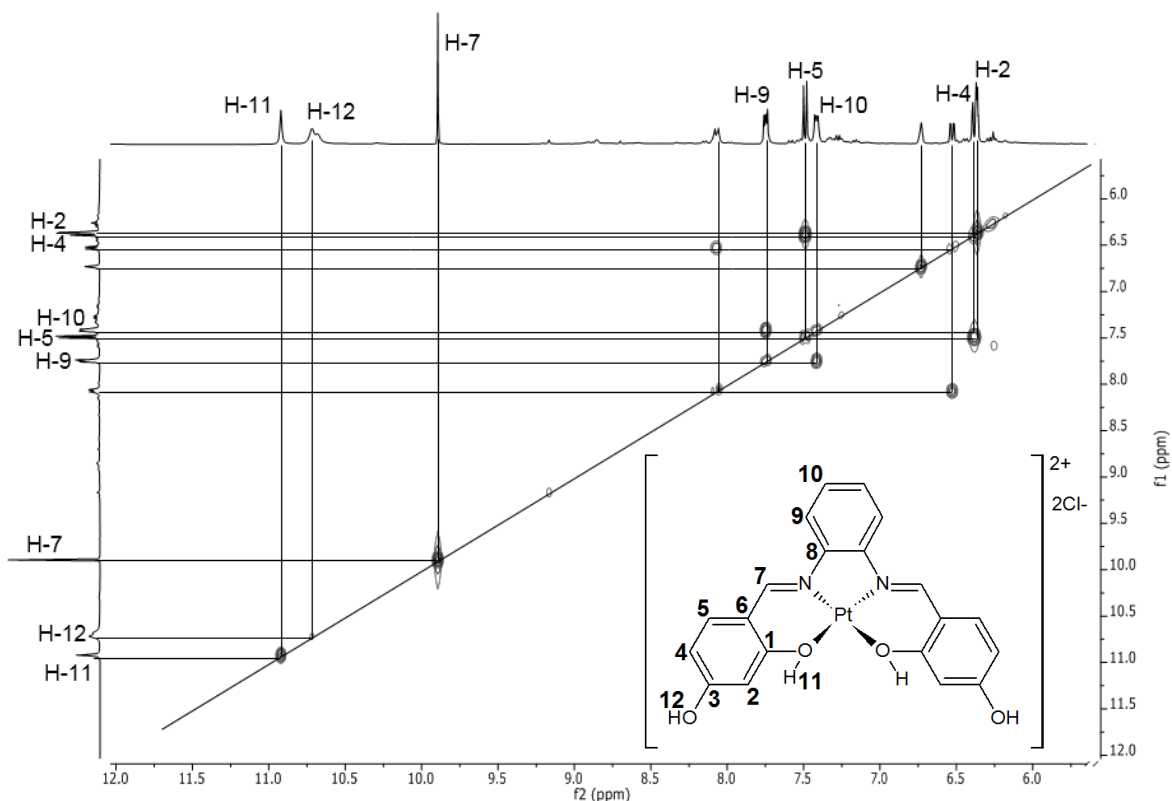


Figura 38. Espectro COSY de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

En el espectro bidimensional HSQC de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ se observan las señales de los acoplamientos $^{13}C-^1H$ de cada átomo de carbono enlazado a hidrógeno en la molécula.

Las señales de H-11 y H-12 no presentan acoplamiento en el espectro bidimensional HSQC de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ ya que no se encuentran enlazados directamente a hidrógenos. Por otra parte, C-1, C-3, C-8 y C-6 no presentan señal en el espectro bidimensional HSQC ya que no están enlazados directamente a un átomo de hidrógeno.

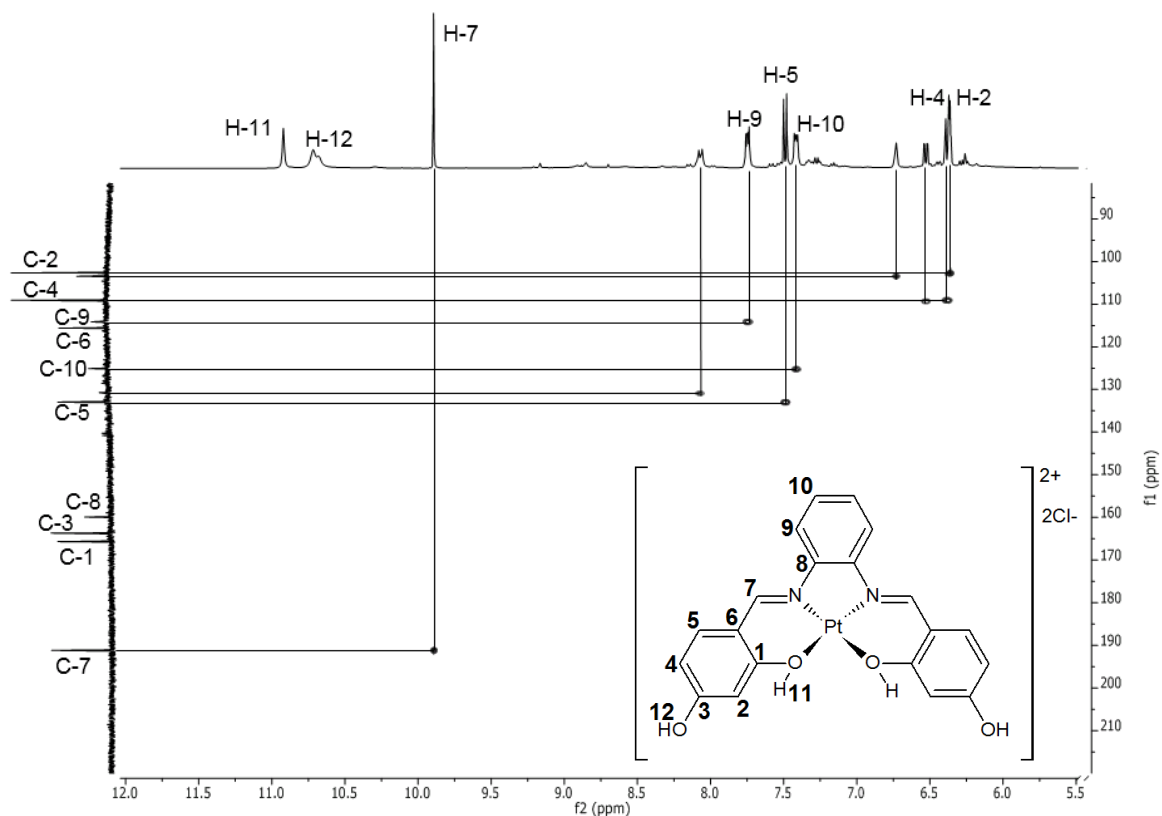


Figura 39. Espectro HSQC de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ en $DMSO_{d-6}$ (400 MHz)

A continuación, se muestran tablas con los desplazamientos químicos de las señales observadas en los espectros de RMN de 1H y ^{13}C .

Tabla 5. Desplazamientos químicos de las señales en los espectros de RMN de 1H

Compuesto	Desplazamiento químico (ppm)							
	H-2	H-4	H-5	H-7	H-9	H-10	H-11	H-12
$H_2(salpfen)$	6.3	6.4	7.4	8.7	7.3	7.4	13.4	10.2
$[Ni(salpfen)]$	6.2	6.2	7.4	8.5	8.0	7.2	--	10.2
$[Zn_2(salpfen)_2]$	6.0	6.0	7.2	8.8	7.7	7.2	--	9.7
$[Rh(salpfen)Cl]$	6.3	6.4	7.5	8.8	7.4	7.3	--	10.6
$[PtH_2(salpfen)]Cl_2$	6.4	6.4	7.5	9.9	7.8	7.4	10.9	10.7

Al comparar los desplazamientos químicos en la tabla 5 se observa que las señales de H-7 y H-9 son las que presentan un mayor desplazamiento en comparación con el ligante libre.

En el compuesto $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$ no se desprotona H-11, pero la señal se ve desplazada de 13.4 a 10.9 ppm lo que indica que en este compuesto H-11 se encuentra más protegido que en el ligante libre, esta protección se debe a un aumento de la densidad electrónica en H-11 y a su vez este aumento en la densidad electrónica es la causa de que este hidrógeno pierda carácter ácido, se propone que el centro metálico Pt^{2+} al ser un catión con nube electrónica polarizable dona densidad electrónica al oxígeno al cual está enlazado H-11, ocasionando que éste ya no sea tan electroattractor como lo es en el ligante libre o el resto de los compuestos de coordinación.

Tabla 6. Desplazamientos químicos de señales en espectros de RMN de ^{13}C

Compuesto	Desplazamiento químico (ppm)				
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
H_2salpfn	163.7	102.8	163.1	108.3	134.9
$[\text{Ni}(\text{salpfn})]$	167.6	103.9	164.7	108.1	136.3
$[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$	174.7	105.1	164.1	106.9	138.4
$[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$	165.6	102.6	163.7	109.0	133.1
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$	165.6	102.7	163.7	109.1	132.3

Tabla 7. Desplazamientos químicos de señales en espectros de RMN de ^{13}C

Compuesto	Desplazamiento químico (ppm)				
	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
H_2salpfn	112.7	163.3	142.5	119.9	127.5
$[\text{Ni}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	114.9	154.6	142.8	115.9	126.8
$[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	114.3	161.1	139.8	116.1	126.5
$[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$	115.6	162.5	141.5	119.8	127.5
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	115.6	191.9	159.9	114.1	125.2

La señal de H-7 del compuesto $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$ se encuentra en 191.9 ppm mientras que para los otros compuestos se observa en un intervalo de 154.6 a

163.3 ppm, la diferencia solo puede deberse a que H-7 se encuentre en una situación de mayor desprotección (con menor densidad electrónica) que el resto de los H-7, se propone que esto se debe a que la molécula de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ está polarizada con mayor densidad electrónica cerca de los oxígenos enlazados al centro metálico y con menor densidad electrónica en los carbonos del grupo imino.

6.4. Espectroscopía electrónica de absorción

En la espectroscopía electrónica de absorción se emplea radiación electromagnética en la región del ultravioleta (UV) visible (Vis) e Infra Rojo Cercano (NIR). El experimento consiste en irradiar una muestra de los compuestos en estado sólido o en disolución haciendo un barrido de longitud de onda en la región del espectro UV-Vis-NIR, la muestra absorbe radiación electromagnética que tenga la energía adecuada para ocasionar una transición electrónica.

Se obtuvieron los espectros de absorción del ligante y los compuestos de coordinación en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente (25 °C).

6.4.1. Espectroscopía electrónica de $\text{H}_2\text{salpfen}$

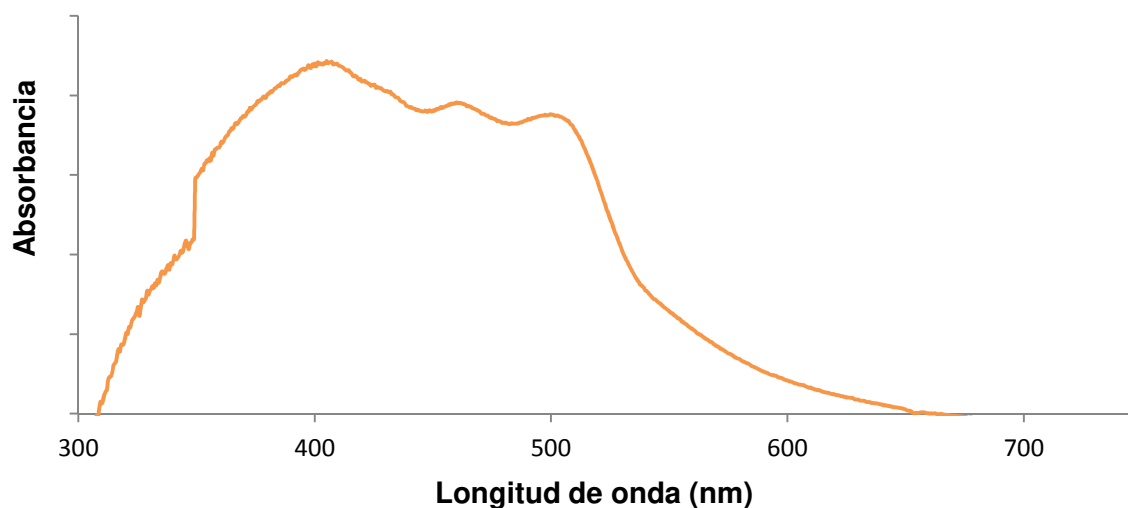


Figura 40. Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa de $\text{H}_2\text{salpfen}$

En el espectro de absorción en estado sólido de H₂salpfen, se observa que el compuesto absorbe radiación electromagnética en un intervalo de longitudes de onda que va desde 309 hasta 650 nm. Se observan tres bandas de absorción centradas en 410, 466 y 504 nm que se atribuyen a transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos y $\pi^* \leftarrow n$ de los grupos imino y resorcinol.

Se obtuvo el espectro electrónico en disolución del ligante a temperatura ambiente a diferentes concentraciones desde 3×10^{-5} hasta 7×10^{-5} M.

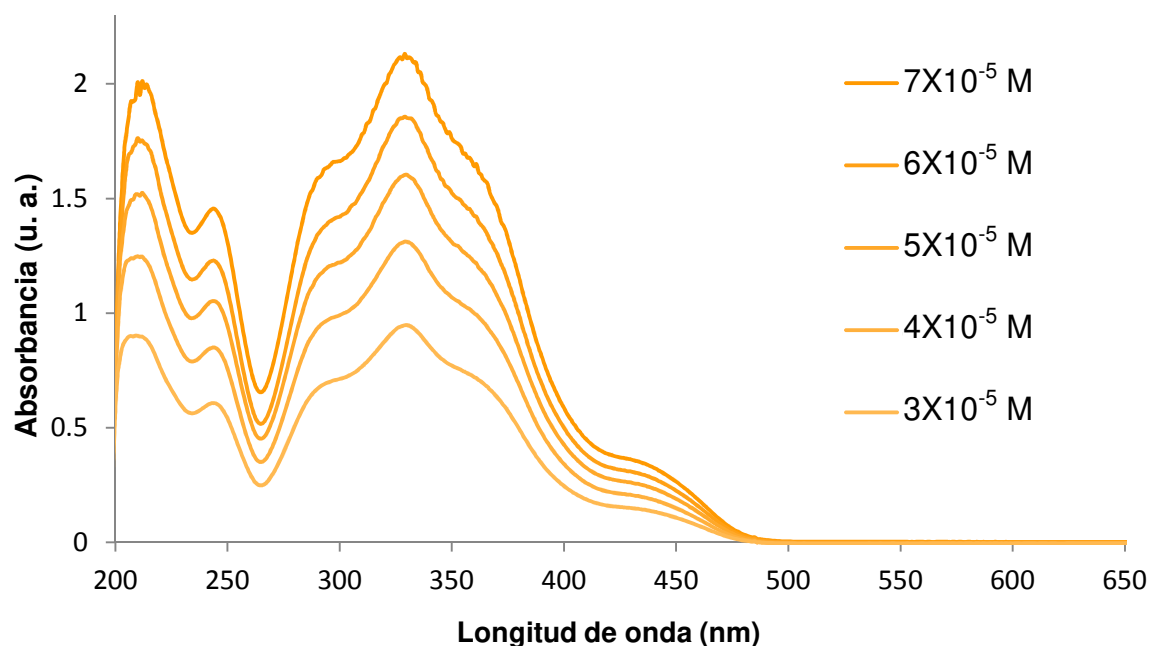


Figura 41. Espectro electrónico de absorción en disolución de H₂salpfen en EtOH

Las transiciones en el espectro electrónico en disolución del ligante se asignaron por comparación con la literatura. ^[25]

Las bandas de absorción del espectro electrónico del ligante en etanol, ubicadas en 211, 240 y 290 nm, se asignan a transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos. Las bandas de absorción encontradas en 330 y 420 nm se atribuyen a las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ y $\pi^* \leftarrow n$ del grupo imino respectivamente.

Se obtuvo el espectro electrónico de H₂salpfen en DMF a temperatura ambiente en diferentes concentraciones desde 2×10^{-5} hasta 4×10^{-5} M. Se emplea este

disolvente para comparar los espectros de los compuestos de coordinación con el del ligante.

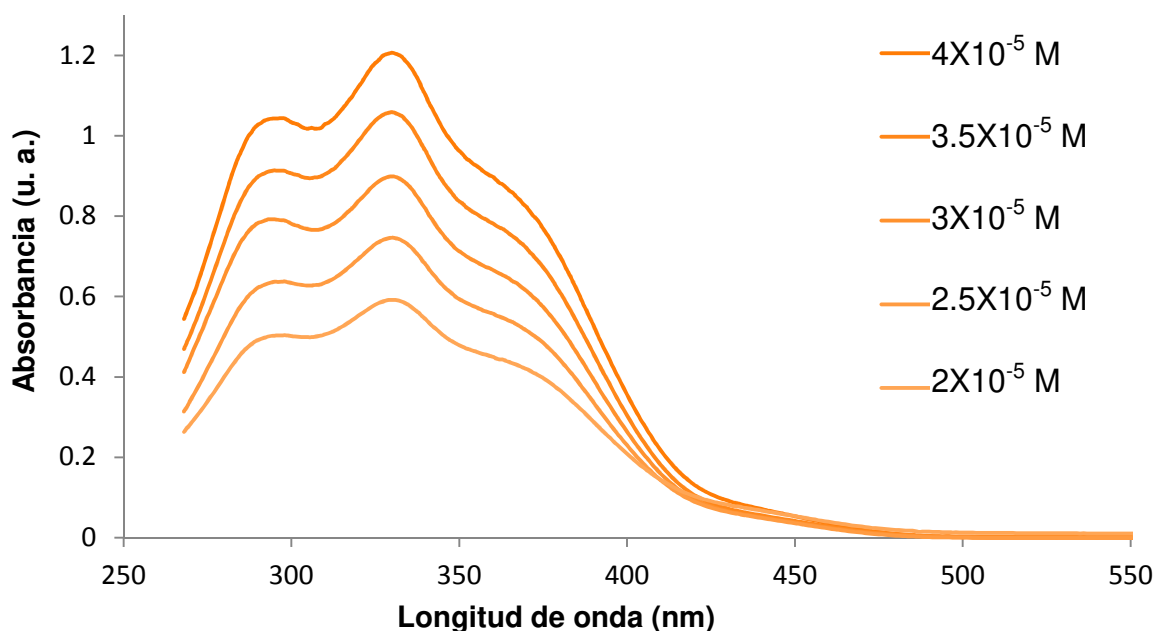


Figura 42. Espectro electrónico de absorción en disolución de H₂salpfen en DMF

El DMF presenta absorción entre 200 y 269 nm, por lo que la escala útil en este caso es de aprox. 260 a 550 nm.

No se observan desplazamientos en las bandas de absorción con respecto a las que se observan en el espectro del ligante en EtOH.

6.4.2. Espectroscopía electrónica de absorción de [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl•4.5H₂O

Las bandas de absorción de los compuestos de coordinación se asignaron mediante comparación con espectros reportados en la literatura. [20, 25, 31, 30, 32, 33, 34]

En la figura 43 se muestra el espectro electrónico en estado sólido de [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl•4.5H₂O y se compara con el del ligante libre.

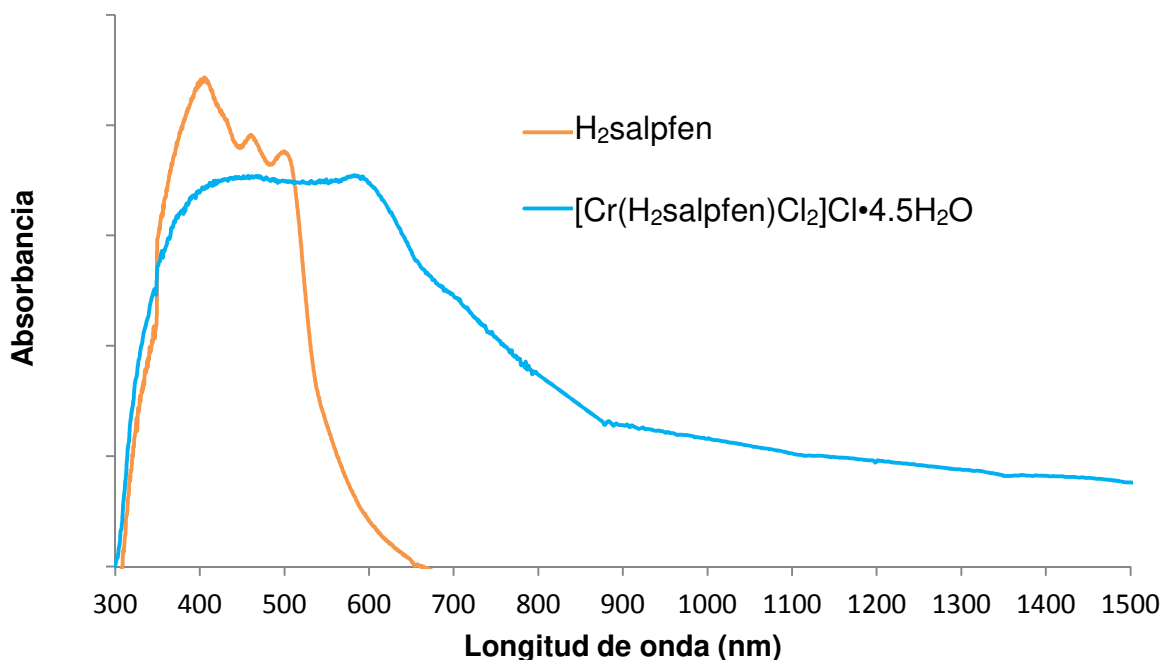


Figura 43. Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ y $H_2salpfen$

El compuesto en estado sólido es color negro; absorbe en todo el espectro visible y en el NIR. Se observan dos bandas de absorción centradas en 430 y 590 nm que se asignan a transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ y de $\pi^* \leftarrow n$ de los anillos aromáticos y del grupo imino respectivamente.

Las transiciones d-d son solapadas por una gran transferencia de carga (T. C.).

El resto de los espectros electrónicos en estado sólido por reflectancia difusa presentan un comportamiento similar, los espectros pueden ser consultados en la sección de anexos.

En el espectro electrónico de absorción de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ en DMF se observan 7 bandas de absorción.

Las transiciones d-d son prohibidas por paridad según la regla de selección de Laporte ^[32], por ello sus coeficientes de extinción molar (ϵ) son bajos ($1-100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^[11]. Solo fue posible observar transiciones d-d en el espectro electrónico de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ cuando éste se obtuvo a una concentración igual a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

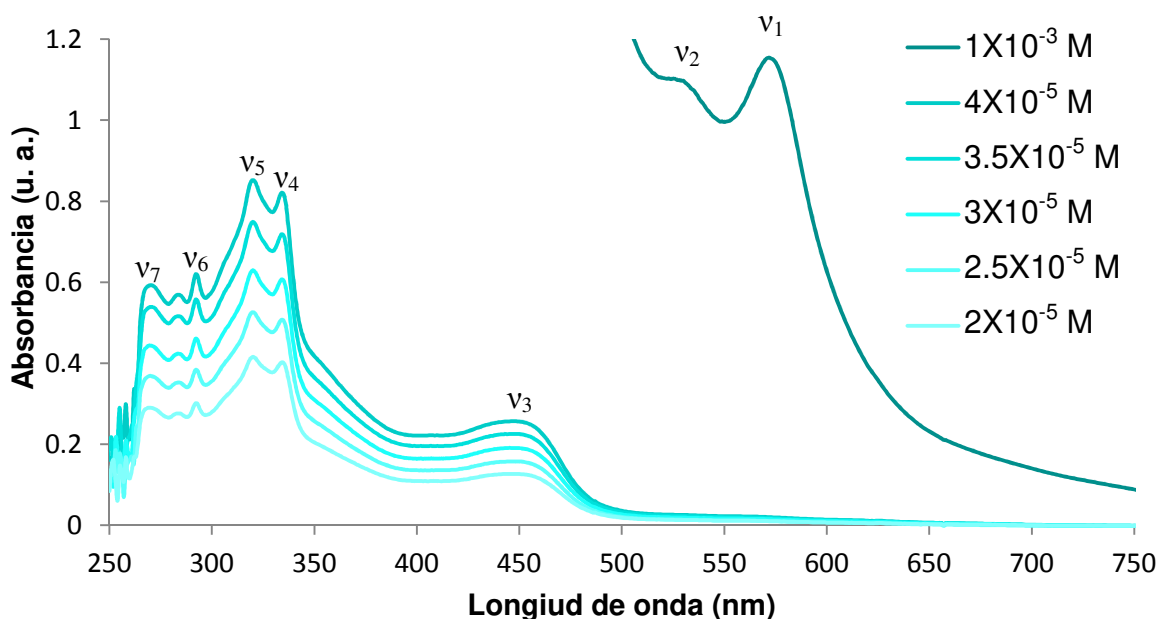


Figura 44. Espectro electrónico en disolución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ en DMF

En la literatura se ha informado que en espectros electrónicos de complejos de Cr^{3+} octaédricos con ligantes similares a $\text{H}_2\text{salpfen}$, se observan bandas de absorción cerca de 575 y 530 nm que se atribuyen a las transiciones ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (v_1) y ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (v_2), respectivamente. ^[34] Las bandas de absorción v_1 y v_2 en la figura 45 se encuentran en la misma longitud de onda que las informadas en la literatura, por ello se asignan a las transiciones antes mencionadas. Las bandas de absorción v_1 y v_2 tienen coeficientes de extinción molar, (iguales a 1149, 1097 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente), que son mayores a a los esperados para transiciones d-d (de 1 a 500 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), se propone que las bandas de transiciones d-d, están traslapadas con transferencias de carga, ocasionando que los coeficientes de absorción molar sean los correspondientes a las bandas de absorción de transiciones d-d y T. C. combinadas. Este comportamiento se ha informado anteriormente en la literatura. ^[35]

En espectros electrónicos de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ obtenidos de disoluciones con concentración en un intervalo de 2×10^{-5} a 4×10^{-5} M se observan 5 bandas de absorción en un intervalo de 270 a 450 nm que se atribuyen a

transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos, $\pi^* \leftarrow n$ de los oxígenos a los anillos aromáticos, $\pi^* \leftarrow \pi$ del grupo imino y $\pi^* \leftarrow d$ del centro metálico al ligante.

En la tabla 8 se muestran las bandas de absorción observadas y sus coeficientes de extinción molar.

Tabla 8. Máximos de absorción del espectro electrónico de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ en disolución de DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)
ν_1	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g} + T. C.$	570	1149
ν_2	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g} + T. C.$	530	1097
ν_3	$\pi^* \leftarrow d$	444	6533
ν_4	$\pi^* \leftarrow \pi$ (grupo imino)	330	19835
ν_5	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	320	21920
ν_6	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	290	15056
ν_7	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	270	15499

6.4.3. Espectroscopía electrónica de absorción de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$

En los espectros electrónicos de absorción de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$ en DMF con concentración en un intervalo de 2×10^{-5} M a 4×10^{-5} M. Se observan 5 bandas de absorción que se asocian a transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos, $\pi^* \leftarrow n$ del par libre de electrones del oxígeno al anillo aromático y una transferencia de carga de $\pi^* \leftarrow d$ del centro metálico al ligante.

La regla de selección de Laporte puede relajarse, si un complejo disminuye en simetría al desaparecer el centro de inversión debido a la estructura de la molécula. Si lo anterior ocurre las bandas de absorción atribuidas a transiciones d-d pueden aumentar en absorbancia, observándose bandas de absorción en el espectro con valores de ϵ entre 100 y $500 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$. [11]

En el espectro electrónico de absorción de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$ en DMF con concentración igual a 1×10^{-3} M se observa la banda de absorción ν_1 ubicada en

570 nm. Se propone que es debida a una transición de tipo d-d debido a que su coeficiente de extinción molar ($341 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) corresponde con los esperado para una transición de tipo d-d. Los espectros electrónicos concuerdan con una geometría cuadrada.

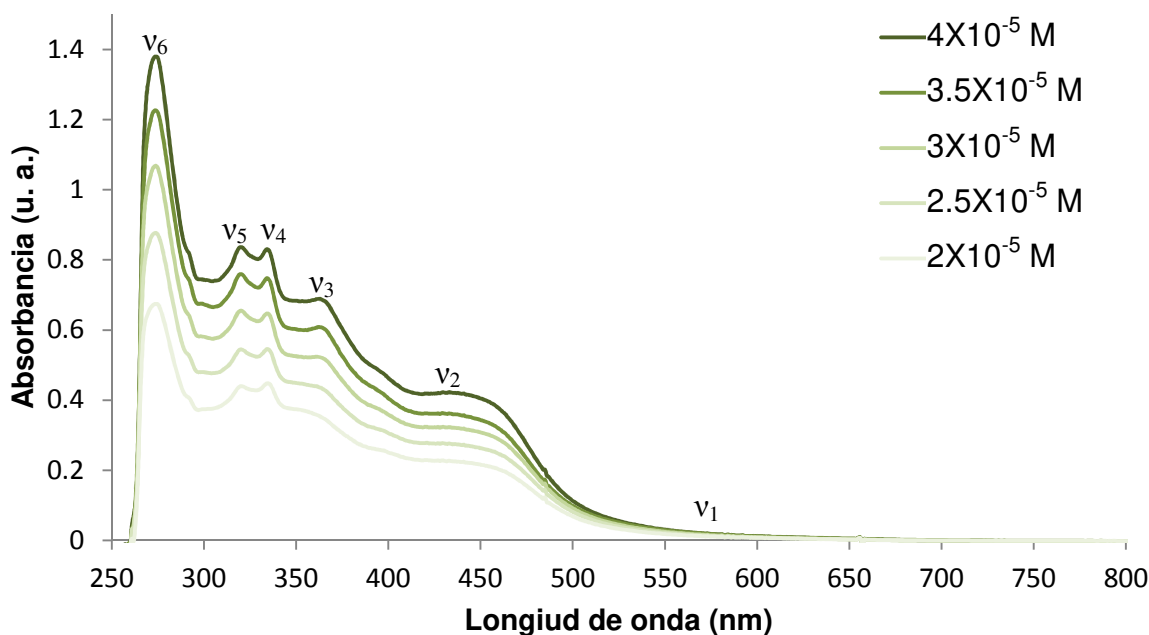


Figura 45. Espectro electrónico de absorción de $[\text{Co}(\text{salpfen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ en DMF

Tabla 9. Máximos de absorción en el espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{salpfen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
v_1	$x^2-y^2 \leftarrow xy$	570	341
v_2	$\pi^* \leftarrow d$	428	9427
v_3	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	360	16353
v_4	$\pi^* \leftarrow \pi$ (grupo imino)	330	18875
v_5	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	320	22155
v_6	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	270	33041

En la figura 46 se muestra una comparación entre los espectros del ligante libre y el compuesto $[\text{Co}(\text{salpfen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ambos a una concentración $4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

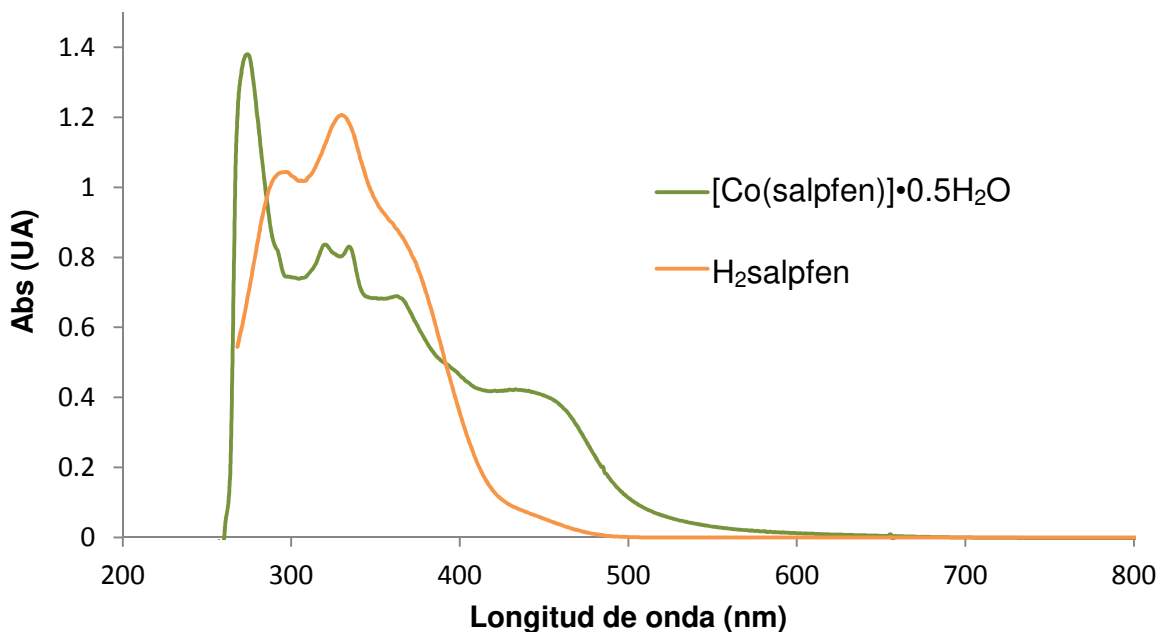


Figura 46. Comparación entre espectros electrónicos en DMF de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$ y $H_2salpfen$, concentración $4 \times 10^{-5} M$

6.4.4. Espectroscopía electrónica de absorción de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$

En la literatura se informa que en los espectros electrónicos de compuestos de coordinación de Ni^{2+} con geometría plana cuadrada se observa la transición ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1A_{2g}$ entre 556 y 400 nm. Presenta coeficientes de absortividad molar que van desde 50 hasta $500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. [33, 34] En el espectro electrónico de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$ en DMF se observa un hombro, asignado como ν_1 y que cumple con lo descrito anteriormente.

La banda de absorción ν_2 se asigna a una transferencia de carga del centro metálico al ligante. Las bandas ν_3 y ν_4 se asignan a transiciones de $\pi^* \leftarrow n$ de los pares libres de electrones de los oxígenos al anillo aromático.

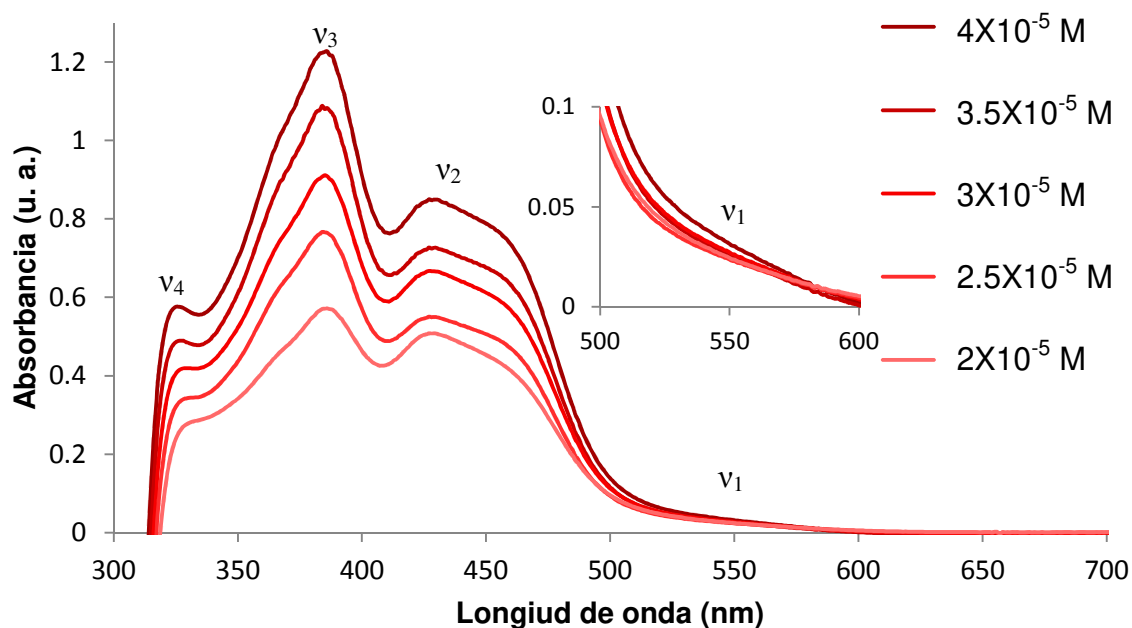


Figura 47. Espectro electrónico de absorción de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$ en DMF

A continuación se presenta una tabla con los detalles de las transiciones observadas.

Tabla 10. Máximos de absorción en el espectro electrónico de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)
ν_1	${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1A_{2g}$	550	351
ν_2	$\pi^* \leftarrow d$	429	9464
ν_3	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	381	32360
ν_4	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	324	17180

6.4.5. Espectroscopía electrónica de absorción de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

En los espectros electrónicos de absorción de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$ con concentración entre 2×10^{-5} M y 4×10^{-5} M, se observan 4 máximos de absorción en 270, 320, 345 y 392 nm que corresponden a transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ de anillo aromático y de $\pi^* \leftarrow n$ de los pares libres de electrones de oxígeno a anillo aromático. En el espectro electrónico obtenido de una disolución con concentración alrededor de 1×10^{-3} M se observa una banda de absorción que se

atribuye a una transición de tipo d-d en 560 nm. La asignación se hace en base a que su valor de ϵ ($357 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se encuentra en el intervalo esperado para transiciones de tipo d-d, adicionalmente en la literatura ^[34] se informa que en espectros de complejos de Cu^{2+} con geometría cuadrada se observa una banda de absorción debida a la transición de $x^2-y^2 \leftarrow xy$ en 560 nm.

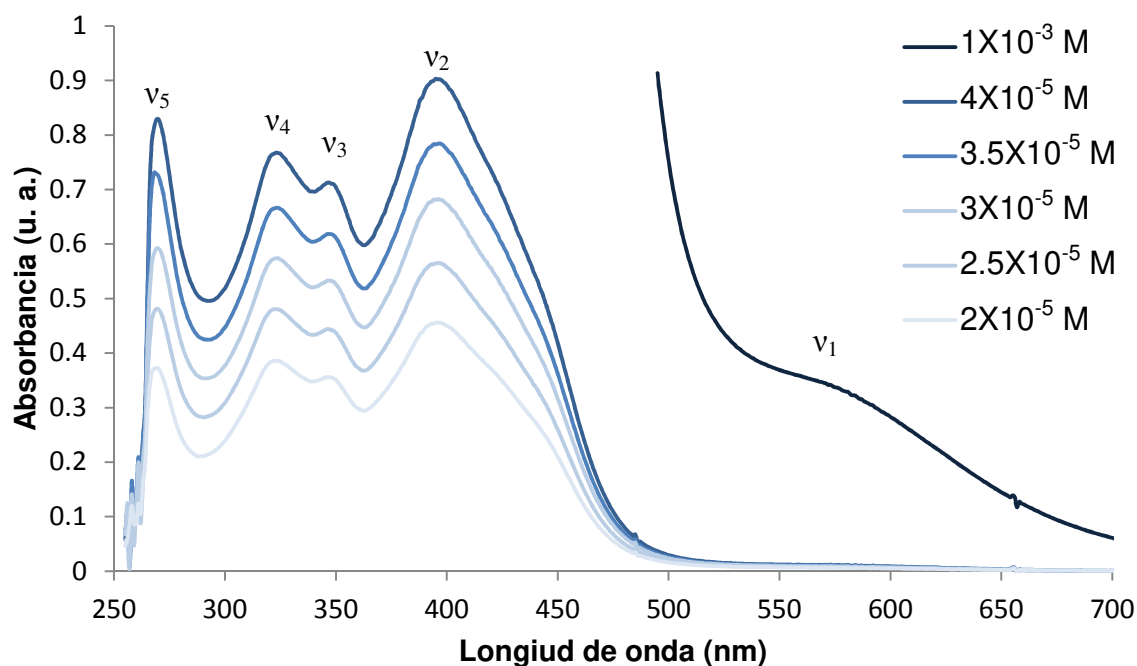


Figura 48. Espectro electrónico de absorción de $[\text{Cu}(\text{salpfen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF

Tabla 11. Máximos de absorción en el espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{salpfen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
v_1	$x^2-y^2 \leftarrow xy$	560	357
v_2	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	392	22025
v_3	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	345	17646
v_4	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	320	18692
v_5	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	270	23183

6.4.6. Espectroscopía electrónica de absorción de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2H_2O$

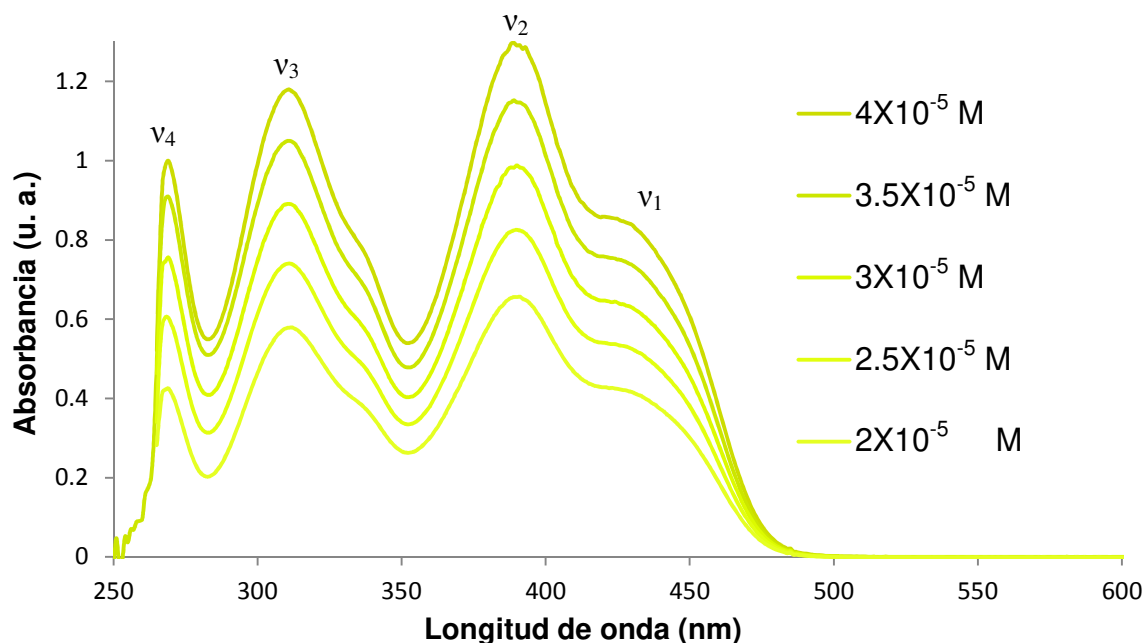


Figura 49. Espectro electrónico de absorción de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot H_2O$ en DMF

En los espectros electrónicos de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot H_2O$ en DMF se observan 3 bandas de absorción que se atribuyen a transiciones que se atribuyen a transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ en el anillo aromático y de $\pi^* \leftarrow n$ de par libre de electrones del oxígeno al anillo aromático. Como es esperado para complejos con centro metálico con configuración electrónica d^{10} ; no se observan transiciones de tipo d-d.

En la siguiente tabla se presentan los datos de las transiciones observadas.

Tabla 12. Transiciones electrónicas en el espectro de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2H_2O$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
v_1	$\pi^* \leftarrow n$	430	21122
v_2	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	390	31840
v_3	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	310	30195
v_4	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	270	28878

6.4.6. Espectroscopía electrónica de absorción de $[Rh(\text{salpfen})Cl]\cdot 2H_2O$

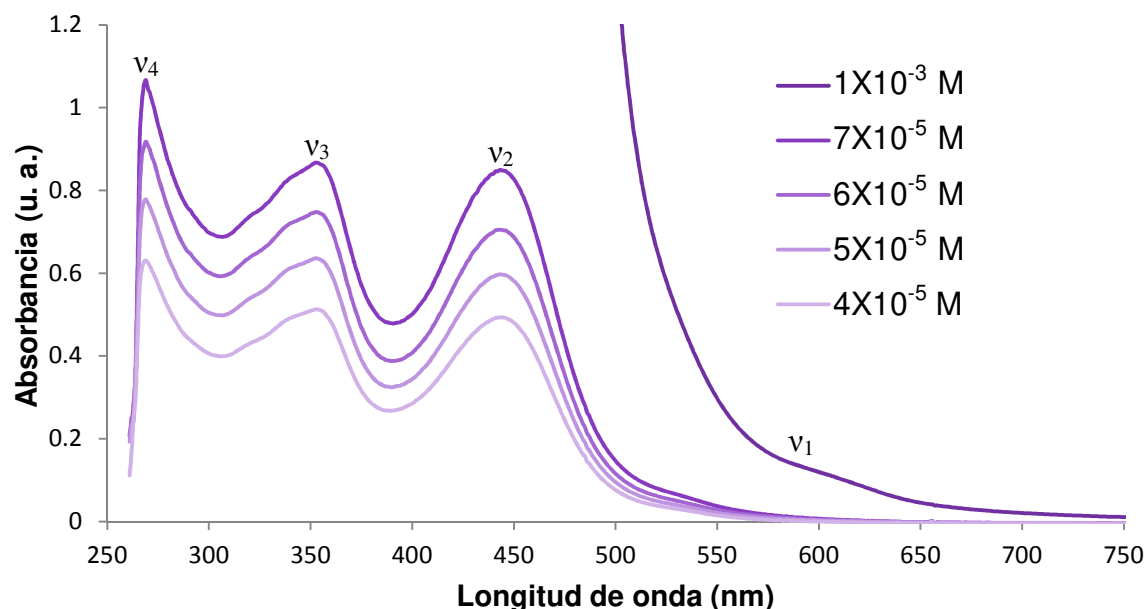


Figura 50. Espectro electrónico de absorción en disolución de $[Rh(\text{salpfen})Cl]$ en DMF

En los espectros electrónicos de absorción de $[Rh(\text{salpfen})Cl]\cdot 2H_2O$ en DMF obtenidos a bajas concentraciones, (de 2×10^{-5} a 4×10^{-5}), se observan las bandas de absorción ν_4 , ν_3 y ν_2 , se atribuyen a transiciones de tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, $\pi^* \leftarrow n$ y $\pi^* \leftarrow d$ respectivamente. En el espectro obtenido a alta concentración (1×10^{-3} M) se observa una banda de absorción situada en 590 nm; se atribuye a una transición de tipo d-d, ya que el valor de su ϵ , ($134 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), se encuentra dentro del intervalo esperado para una transición d-d, (10 a $500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Tabla 13. Transiciones observadas en el espectro electrónico de $[Rh(\text{salpfen})Cl]$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ν_1	d-d	590	134
ν_2	$\pi^* \leftarrow d$	440	11609
ν_3	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	350	11648
ν_4	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	267	13320

6.4.7. Espectroscopía electrónica de absorción de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

En los espectros electrónicos de absorción de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF, se observa que las disoluciones con concentraciones entre 2×10^{-5} M y 4×10^{-5} M absorben radiación electromagnética en un amplio intervalo de longitudes de onda, (desde 265 hasta 650 nm).

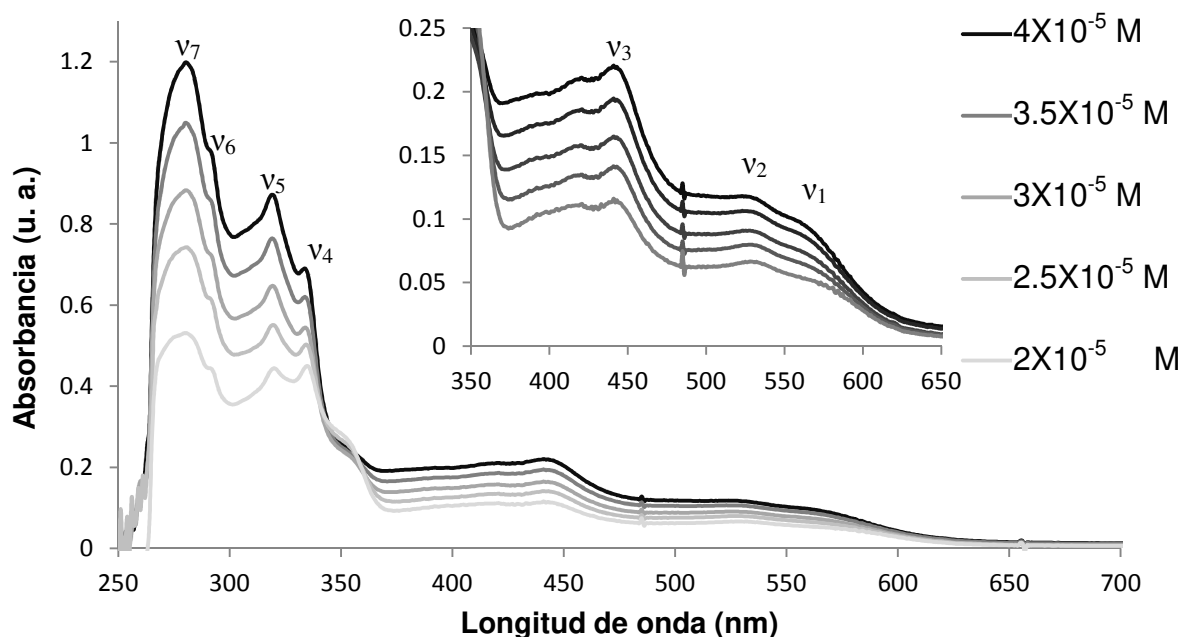


Figura 51. Espectro electrónico de absorción de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF con acercamiento de 350 a 650 nm

En concentraciones bajas (4×10^{-5} M) la disolución del compuesto $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF es amarilla y a concentraciones más altas (1×10^{-3} M) la disolución se torna color rojo oscuro debido a que se hacen más intensas las absorciones asociadas a transiciones d-d.

De acuerdo con lo que la literatura informa, en los espectros electrónicos de complejos con geometría cuadrado plana de Pt^{2+} , se observan bandas de absorción en 520 y 560 nm que se atribuyen a las transiciones ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ y ${}^3\text{E}_g \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ respectivamente. ^[34] En el espectro electrónico en disolución de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se observan bandas de absorción en 522 y 560 nm que tienen valores de ϵ , (2629 y 2173 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente), que son más

altos que los esperados para transiciones d-d, ($10^3 - 500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), por ello se propone que las bandas de absorción se deben a la sumatoria de bandas debidas a transiciones d-d y transferencia de carga. Este comportamiento ya ha sido reportado previamente en la literatura. [35]

Tabla 14. Transiciones observadas en el espectro electrónico de absorción de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF

Asignación	Transición	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ν_1	${}^3\text{E}_g \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} + \text{T. C.}$	560	2173
ν_2	${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g} + \text{T. C.}$	522	2629
ν_3	$\pi^* \leftarrow \text{d}$	440	5262
ν_4	$\pi^* \leftarrow \text{n}$ (grupo imino)	331	12824
ν_5	$\pi^* \leftarrow \text{n}$ (oxígeno a anillo aromático)	318	21540
ν_6	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	290	26697
ν_7	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	280	32808

6.5. Susceptibilidad magnética

Como se mostró en el marco teórico del presente trabajo, los orbitales “d” en los iones metálicos en compuestos de coordinación presentan desdoblamiento del campo cristalino que depende del centro metálico, los ligantes que se encuentren enlazados y la geometría del compuesto de coordinación.

Las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación con iones metálicos del bloque “d” dependen del acomodo que tengan los electrones en los orbitales “d” y como estos son modificados por el desdoblamiento del campo cristalino, la susceptibilidad magnética brinda información sobre los centros metálicos y la geometría que presentan los compuestos de coordinación.

Tabla 15. Intervalos del valor del momento magnético efectivo de algunos cationes metálicos ^[36]

Catión metálico	Configuración electrónica	Número de electrones desapareados	Momento magnético efectivo μ_{ef} (MB)
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3.7-3.9
Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	3(1)	4.3-5.2 (2.0-2.7)
Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	1	1.8-2.1

Se determinó la susceptibilidad magnética por medio del método de Guoy, los valores obtenidos se comparan con los reportados en la literatura (ver tabla 15) para asignar la cantidad de electrones desapareados.

Tabla 16. Valores de momento magnético efectivo (μ_{ef}) determinado por el método de Gouy de los compuestos de coordinación obtenidos

Compuesto	Geometría	Centro metálico, configuración electrónica	μ_{ef} (MB)	Electrones desapareados
[Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	Octaédrica	Cr ³⁺ : [Ar]3d ³	3.8	3
[Co(salpfen)]•0.5(H ₂ O)	Cuadrada	Co ²⁺ : [Ar]3d ⁷	2.6	1
[Ni(salpfen)]•2H ₂ O	Cuadrada	Ni ²⁺ : [Ar]3d ⁸	0	0
[Cu(salpfen)]•2H ₂ O	Cuadrada	Cu ²⁺ : [Ar]3d ⁹	1.9	1
[Zn ₂ (salpfen) ₂]•4H ₂ O	PBC	Zn ²⁺ : [Ar]3d ¹⁰	0	0
[Rh(salpfen)Cl]	PBC	Rh ³⁺ : [Kr]4d ⁶	0	0
[Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	Cuadrada	Pt ²⁺ : [Xe]5d ⁸	0	0

El compuesto [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl•4.5H₂O posee 3 electrones desapareados, esto concuerda con lo esperado para un compuesto con centro metálico Cr³⁺ en un entorno con geometría octaédrica.

En la literatura se informa que los complejos de Co^{2+} con un electrón desapareado presentan valores de μ_{ef} en un intervalo de 2.0 a 2.7 MB. ^[36] El compuesto $[\text{Co}(\text{salpfn})]\cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ presenta un μ_{ef} igual a 2.6 por lo que se propone que tiene un electrón desapareado. Lo anterior concuerda con la propuesta de que el compuesto presenta una geometría cuadrada.

El complejo $[\text{Cu}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tiene un centro metálico con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$ y presenta un valor de μ_{ef} que corresponde a un electrón desapareado. Lo anterior concuerda con que la geometría del compuesto sea cuadrada, ya que, al acomodar los 9 electrones en los orbitales d, ordenados de acuerdo con el desdoblamiento del campo cristalino con esa geometría, queda un electrón desapareado.

Los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no presentan electrones desapareados y sus configuraciones electrónicas son $[\text{Ar}]3d^8$ y $[\text{Xe}]5d^8$ respectivamente. Lo anterior concuerda con la propuesta de ambos compuestos presentan una geometría cuadrada.

El compuesto $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tiene un momento magnético efectivo igual a 0, esto se debe a que el compuesto no tiene electrones desapareados ya que tiene como centro metálico el catión Zn^{2+} , cuya configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^{10}$, ocasionando que todos los orbitales d estén llenos y por ende no pueda existir posibilidad de electrones desapareados en orbitales d.

El compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$ tiene número de coordinación 5 y no presenta electrones desapareados. Lo anterior se cumple si la geometría del compuesto es de pirámide de base cuadrada. Se propone que 4 átomos, (2 oxígenos y 2 nitrógenos), que enlazan el ligante al centro metálico forman la base de la pirámide mientras que el cloro se encuentra en la posición apical de la pirámide.

6.6. Conductimetría

Esta técnica es de utilidad para conocer si los compuestos son electrolitos y en caso de serlo, se puede conocer en cuantos iones se disocia aportando así información necesaria para la caracterización de los compuestos.

Para saber qué tipo de electrolitos son los compuestos sintetizados se compara la conductancia molar (Λ_M) con los valores de la literatura.

En la tabla 18 se presentan los valores de conductancia molar de los compuestos obtenidos con concentración 10^{-3} M.

Tabla 17. Intervalos de conductancia molar (Λ_M) para 2, 3, 4 y 5 electrolitos a una concentración 10^{-3} M en algunos disolventes comunes a 25 °C^[41]

Solvente	Constante dieléctrica	Tipo de electrolito		
		1:1	2:1	3:1
Dimetilformamida	36.7	65-90	130-170	200-240
Etanol	24.3	35-45	70-90	

Tabla 18. Valores de conductancia molar (Λ_M) de disoluciones de los compuestos sintetizados a una concentración igual a 10^{-3} M, T=25°C

Compuesto	Disolvente	Conductividad	Conclusión
DMF	--	--	No electrolito
H ₂ salpfen	Etanol	--	No electrolito
[Cr(H ₂ salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	Etanol	41 μS	1:1
[Co(salpfen)]•0.5H ₂ O	DMF	--	No electrolito
[Ni(salpfen)]•2H ₂ O	Etanol	--	No electrolito
[Cu(salpfen)]•2H ₂ O	Etanol	--	No electrolito
[Zn(salpfen)] ₂ •4H ₂ O	DMF	--	No electrolito
[Rh(salpfen)Cl]	DMF	--	No electrolito
[Pt(H ₂ salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	Etanol	72 μS	2:1

La conductancia molar de los compuestos fue medida en dimetilformamida o en etanol dependiendo de en qué disolvente fueran lo suficientemente solubles para obtener disoluciones con concentración 10^{-3} M.

En el ligante, los grupos OH en posición orto al grupo imino, del anillo aromático pueden desprotonarse. Conociendo el estado de oxidación del centro metálico coordinado y contando con la información que brinda la conductimetría se puede confirmar la desprotonación del ligante en los complejos.

La conductancia molar medida, concuerda con las fórmulas propuestas para los compuestos obtenidos.

6.7. Difracción de rayos X de monocristal.

Se obtuvieron cristales de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{EtOH}$, $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ de tamaño adecuado para determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal.

Todas las estructuras de rayos X obtenidas son de calidad aceptable, debido a que sus índices R1 y wR2 tienen valores menores a 0.05 y 0.1 respectivamente y sus valores del dato estadístico *goodness of fit* se encuentran dentro del intervalo aceptable (1 ± 0.1).

Para evaluar la planaridad de los compuestos con geometría cuadrada se midieron ángulos diedros en torno al centro metálico. En todos los casos se obtuvieron ángulos menores a 5° , lo anterior indica que la geometría de los compuestos cuadrados es cercana a la planaridad.

6.7.1. Estructura d rayos X de monocristal de $[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{EtOH}$

Se obtuvo la estructura de rayos X de monocristal de $[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{EtOH}$ con fórmula empírica $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NiO}_6$, grupo espacial P-1, sistema cristalino triclinico,

volumen de celda 1076.4(2) Å³, Z=2, R1=0.0334, wR2=0.0898, *goodness of fit on F²*=1.105, temperatura de colección 130(2) K.

Tabla 19. Datos cristalográficos del cristal de [Ni(salpfen)]•2EtOH

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ Ni O ₆
Peso fórmula	497.18
Temperatura	130(2) K
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensión de celda unitaria	a= 8.8306(9) Å α=79.652(7)° b= 10.8543(9) Å β=88.721(7)° c= 12.2491(9) Å γ=68.897(9)°
Volumen	1076.4(2) Å ³
Z	2
Densidad (Calculada)	1.534 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.692 mm ⁻¹
F(000)	520
Rango Theta para colección de datos	3.67 - 72.91°
Reflexiones colectadas	15967
Reflexiones independientes	4223 [R(int) = 0.0340]
Indíces R [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0898
Índices R [todos los datos]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1023
Datos/Parámetros	4223 / 313
Goodness of fit on F ²	1.105
Residuales min. / max.	0.400 and -0.373 e Å ⁻³

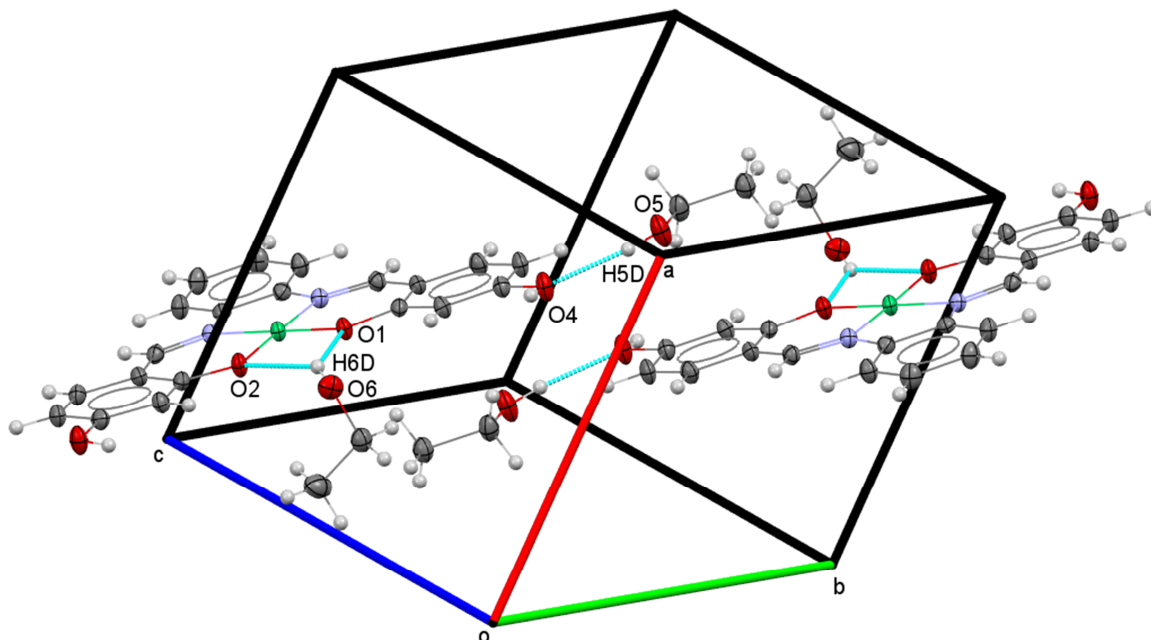


Figura 52. Celda unitaria de $[Ni(salpfen)] \cdot 2EtOH$ con elipsoides termales a 50 % de probabilidad

En la figura 52 se observa la celda unitaria de $[Ni(salpfen)] \cdot 2EtOH$. Las moléculas de cristalización de etanol estabilizan la estructura cristalina por puentes de hidrógeno con los oxígenos de los anillos aromáticos del ligante, (las distancias de enlace de los puentes de hidrógeno se encuentran en la tabla 21).

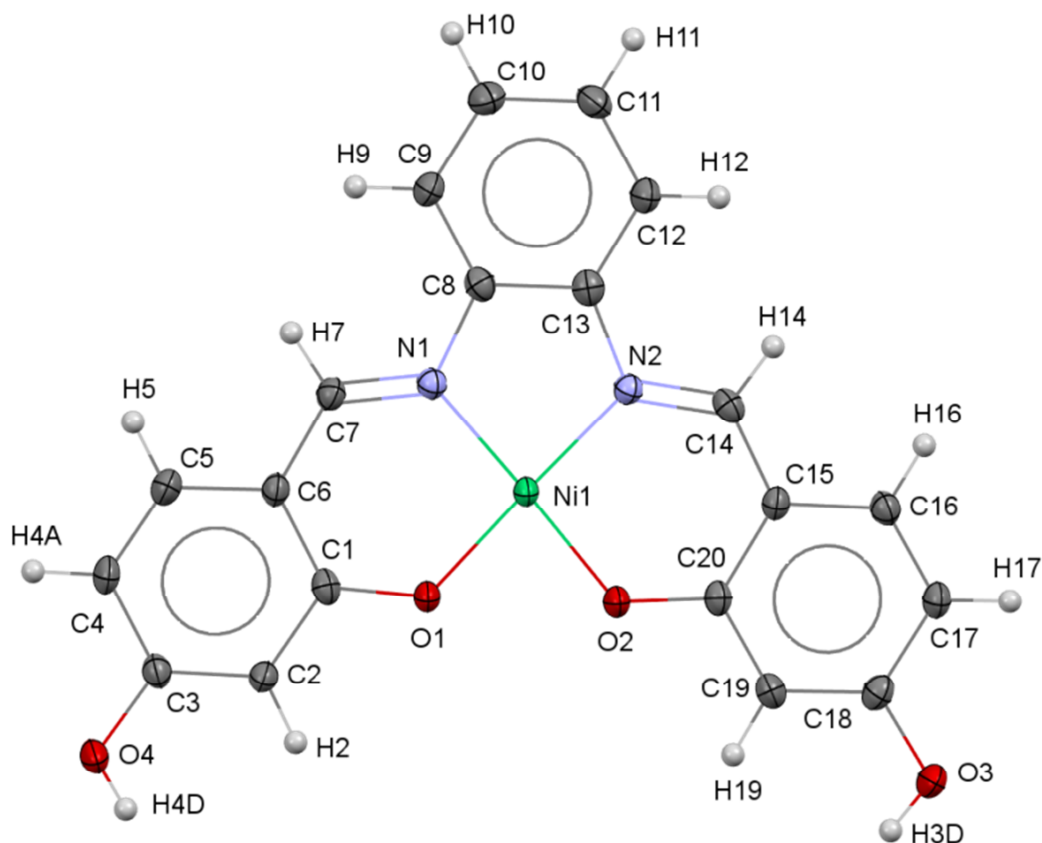


Figura 53. Estructura de rayos X de monocristal de [Ni(salpfen)]·2EtOH con elipsoides térmicos a 50% de probabilidad

En la figura 53 se observa la estructura de rayos X de monocristal de [Ni(salpfen)]·2EtOH, en ésta el ligante se enlaza al Ni²⁺ por nitrógeno y oxígeno, formando un compuesto de coordinación quelato tetradentado. La molécula es neutra debido a que, en el compuesto de coordinación, el ligante pierde dos protones de los grupos O-H en posición orto al grupo imino compensando el estado de oxidación del níquel.

La distancia Ni1-N2 (1.861(1) Å) es mayor que la distancia Ni1-O1 (1.842(1) Å) ya que el enlace del centro metálico con el oxígeno es más fuerte que el enlace que hace con el nitrógeno, esta diferencia en la fuerza del enlace es causante de la distorsión de la geometría cuadrada. En la tabla 21 se encuentran todas las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 20. Ángulos diedros calculados en torno al centro metálico en la estructura de rayos X de $[Ni(salpfen)] \cdot 2EtOH$

Átomos	Ángulo diedro (°)
C6-C7-N1-Ni1	0.69
O1-Ni1-N1-C8	0.51
C1-O1-Ni-N2	0.38
C20-O2-Ni1-N2	2.19

La geometría alrededor del centro metálico es cuadrada ligeramente distorsionada. La distorsión se observa en los ángulos entre (N1-Ni1-N2) y (O1-Ni1-O2) (86° y 83° respectivamente) que son diferentes entre sí. La distorsión en la geometría del compuesto se debe a que los átomos donadores no son iguales y a la propia forma del ligante.

Tabla 21. Distancias de enlace y ángulos más relevantes de la estructura de rayos X de $[Ni(salpfen)] \cdot 2EtOH$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Ni1-O1	1.855(1)	O6-H6D...O2	2.35(2)
Ni1-O2	1.842(1)	O6-H6D...O1	2.17(2)
N1-Ni1	1.859(1)	O5-H5D...O4	1.99(2)
N2-Ni1	1.861(1)		
Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
O2-Ni1-O1	82.78(6)	O2-Ni1-N2	95.67(6)
O1-Ni1-N1	95.56(6)	O1-Ni1-N2	178.36(6)
N1-Ni1-N2	85.99(7)	O2-Ni1-N1	178.24(6)

6.7.2. Estructura de rayos X de monocristal de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

Se obtuvo la estructura de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$ por medio de difracción de rayos X de monocristal. Las características del cristal son: fórmula empírica $C_{20}H_{18}CuN_2O_6$, grupo espacial C 2/c, sistema cristalino monoclinico, volumen de celda 1730.2(3)

\AA^3 , $Z=4$, $R1=0.0469$, $wR2=0.0778$, *goodness of fit on $F^2=1.057$* , temperatura de colección 130(2) K.

Tabla 22. Datos cristalográficos del cristal de $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_2\text{O}_6$	
Peso fórmula	445.90	
Temperatura	130(2) K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensión de celda unitaria	$a = 10.825(1) \text{\AA}$	$90.000(1)^\circ$
	$b = 17.761(1) \text{\AA}$	$102.569(9)^\circ$
	$c = 9.220(1) \text{\AA}$	$90.000(1)^\circ$
Volumen	$1730.2(3) \text{\AA}^3$	
Z	4	
Densidad (Calculada)	1.712 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	1.307 mm^{-1}	
F(000)	916	
Rango Theta para colección de datos	$3.473 - 29.392^\circ$	
Reflexiones colectadas	4950	
Reflexiones independientes	2066 [R(int) = 0.0438]	
Índices R [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0469$, $wR2 = 0.0778$	
Índices R [todos los datos]	$R1 = 0.0809$, $wR2 = 0.0879$	
Datos/Parámetros	2066 / 141	
Goodness of fit on F^2	1.057	
Residuales min. / max.	0.400 and $-0.373 \text{ e \AA}^{-3}$	

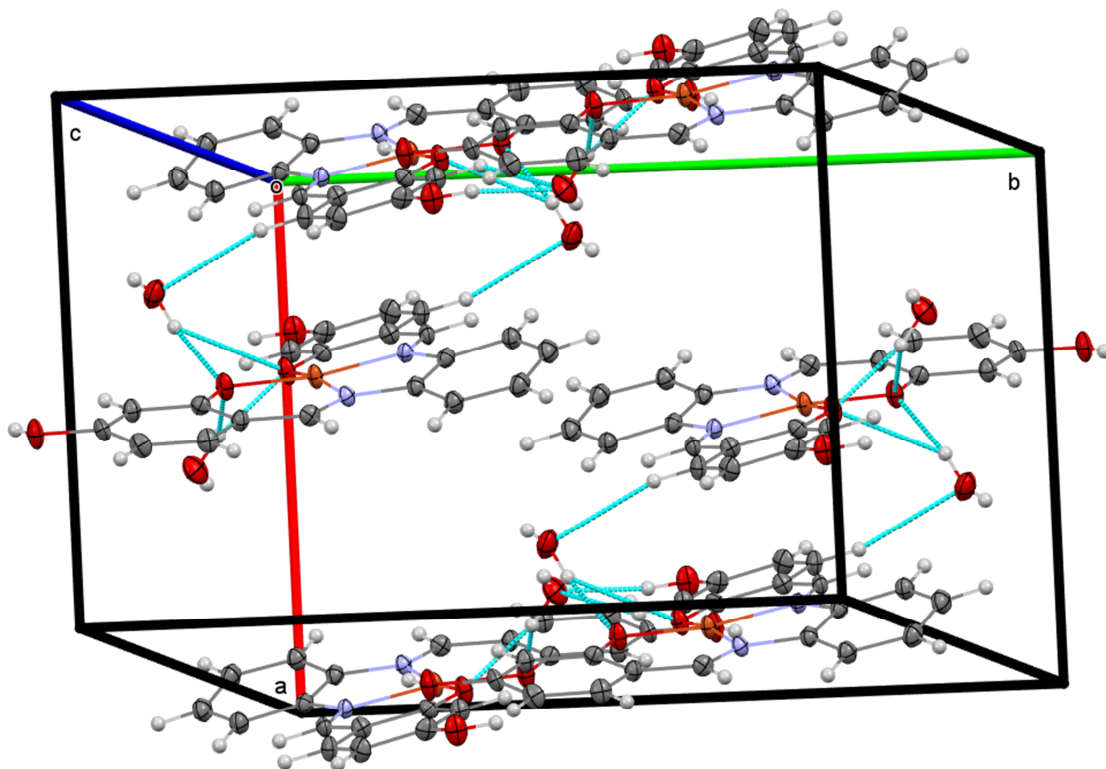


Figura 54. Celda unitaria de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$ con elipsoides térmicos a 50 % de probabilidad

En la figura 54 se muestra la celda unitaria de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$. Se observa que la estructura cristalina es estabilizada por puentes de hidrógeno entre las moléculas del complejo y las moléculas de agua de cristalización.

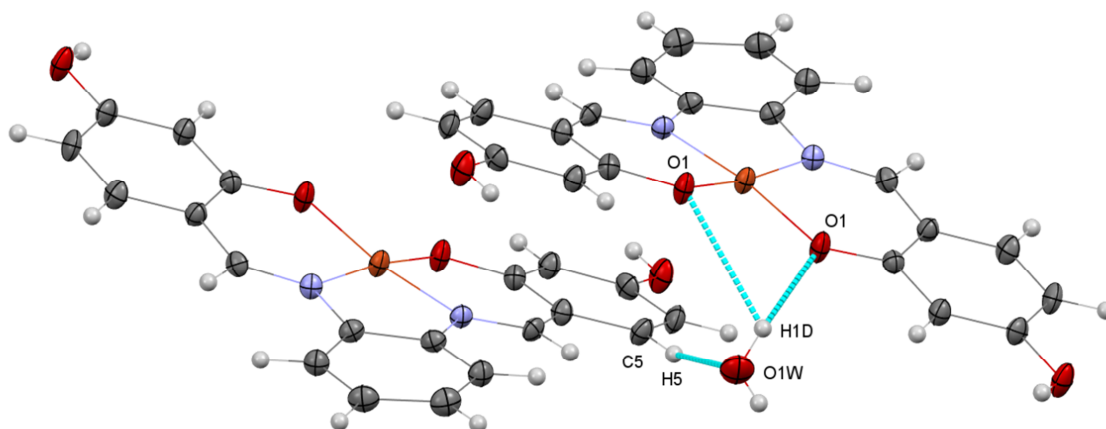


Figura 55. Acercamiento a los puentes de hidrógeno de la estructura de rayos X de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

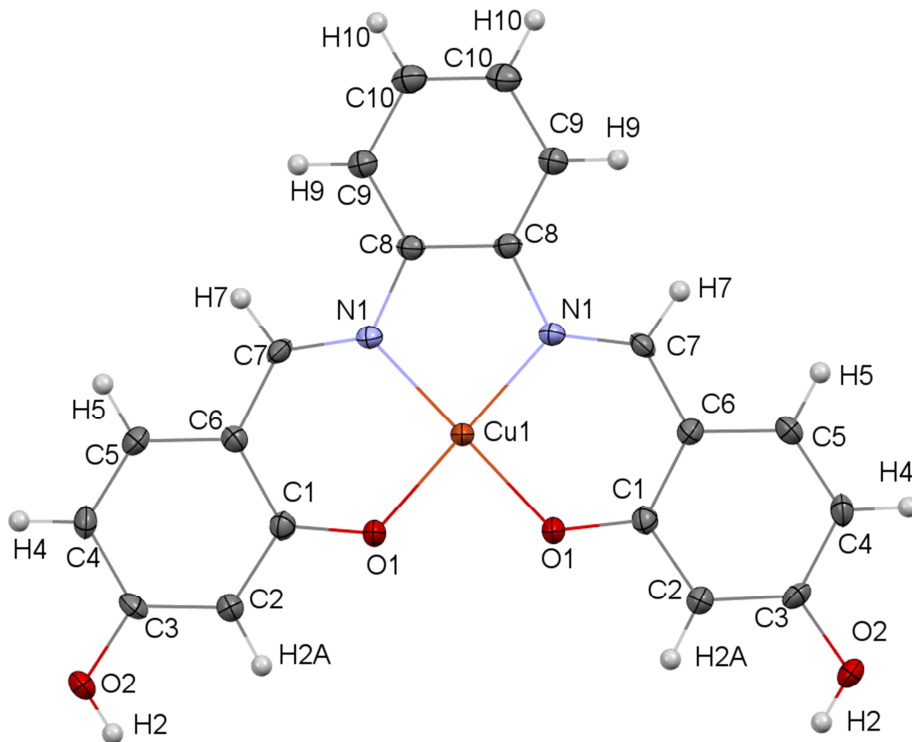


Figura 56. Estructura de rayos X de monocristal de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$ con elipsoides termales a 50% de probabilidad

En la figura 56 se observa que el ligante salpfen coordina al Cu^{2+} por nitrógeno y oxígeno formando un quelato tetradentado con geometría cuadrada distorsionada. La fuerza del enlace del centro metálico con el oxígeno es mayor que la que presenta con el nitrógeno, por ello la distancia de enlace Cu-O es menor que la distancia de enlace Cu-N ocasionando que la geometría cuadrada se distorsione.

En el compuesto $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$, se forman 3 ciclos entre los átomos del ligante y el centro metálico. Mientras menor sea el número de miembros de un ciclo, mayor será la tensión en éste y sus ángulos serán más cerrados. El anillo formado por Cu1-N1-C8-C8-N1 es de 5 miembros y tiene mayor tensión que los anillos formados por Cu1-O1-C1-C6-C7-N1 que son de 6 miembros. La diferencia de tensión ocasiona que el ángulo N1-Cu1-N1 sea menor que los ángulos O1-Cu1-N1. Esto último causa distorsión en la geometría cuadrada.

Tabla 23. Distancias de enlace y ángulos en torno al centro metálico y puentes de hidrógeno en la estructura de rayos X de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
Cu1-O1	1.898(2)	C5-H5...O1W	3.301(4)
Cu1-N1	1.929(2)	O1W-H1D...O1	2.765(3)
		O1W-H1D...O1	3.071(3)
Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
O1-Cu1-O1	86.1(1)	N1-Cu1-N1	85.4(1)
O1-Cu1-N1	94.9(1)	O1-Cu1-N1	171.2(1)

Tabla 24. Ángulos diedros calculados en torno al centro metálico en la estructura de rayos X de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

Átomos	Ángulo diedro
C1-O1-Cu1-N1	3.69
C1-O1-Cu1-O1	4.71
C7-N1-Cu1-O1	3.83

6.7.3. Estructura d rayos X de monocristal de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2MeOH$

Se obtuvo la estructura de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2MeOH$ por difracción de rayos X de monocristal. Fórmula empírica $C_{42}H_{36}N_4O_{10}Zn_2$, grupo espacial P-1, sistema cristalino triclinico, volumen de celda 1831.4 (4) Å³, Z=2, R1=0.0494, wR2=0.0818, *goodness of fit on F*²=1.040, temperatura de colección 130(2) K.

En la figura 57 se presenta la celda unitaria de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2MeOH$, en ésta se encuentran 2 moléculas de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2MeOH$ y 4 moléculas de metanol de cristalización. Se observan puentes de hidrógeno entre las moléculas de los complejos y entre los complejos y las moléculas de metanol que estabilizan la estructura cristalina.

Tabla 25. Datos cristalográficos del cristal de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2MeOH$

Fórmula empírica	$C_{42}H_{36}N_4O_{10}Zn_2$	
Peso fórmula	887.49	
Temperatura	130(2) K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensión de celda unitaria	$a = 10.931(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 111.63(1)^\circ$
	$b = 12.418(1) \text{ \AA}$	$\beta = 95.77(1)^\circ$
	$c = 15.779(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 108.40(1)^\circ$
Volumen	$1831.4(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Densidad (Calculada)	1.609 g/m^3	
Coefficiente de absorción	1.379 mm^{-1}	
F(000)	912	
Rango Theta para colección de datos	6.702 to 58.788°	
Reflexiones colectadas	20518	
Reflexiones independientes	8682 [R(int) = 0.0507]	
Indíces R [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0818	
Índices R [todos los datos]	R1 = 0.0827, wR2 = 0.0962	
Datos/Parámetros	8682 / 527	
Goodness of fit on F^2	1.040	
Residuales min. / max.	0.83, -0.51 e. \AA^{-3}	

En la figura 59, se observa el compuesto dinuclear de Zn^{2+} . La geometría alrededor de los centros metálicos es de pirámide base cuadrada, en ésta la base de la pirámide está formada por los nitrógenos y los oxígenos de un ligante salpfen y en la posición apical se coordina un oxígeno de otro ligante salpfen que a su vez es la base de otra pirámide base cuadrada del otro núcleo de Zn^{2+} , lo mismo ocurre con el otro centro metálico de forma simétrica de tal forma que los núcleos de Zn están puenteados por dos oxígenos.

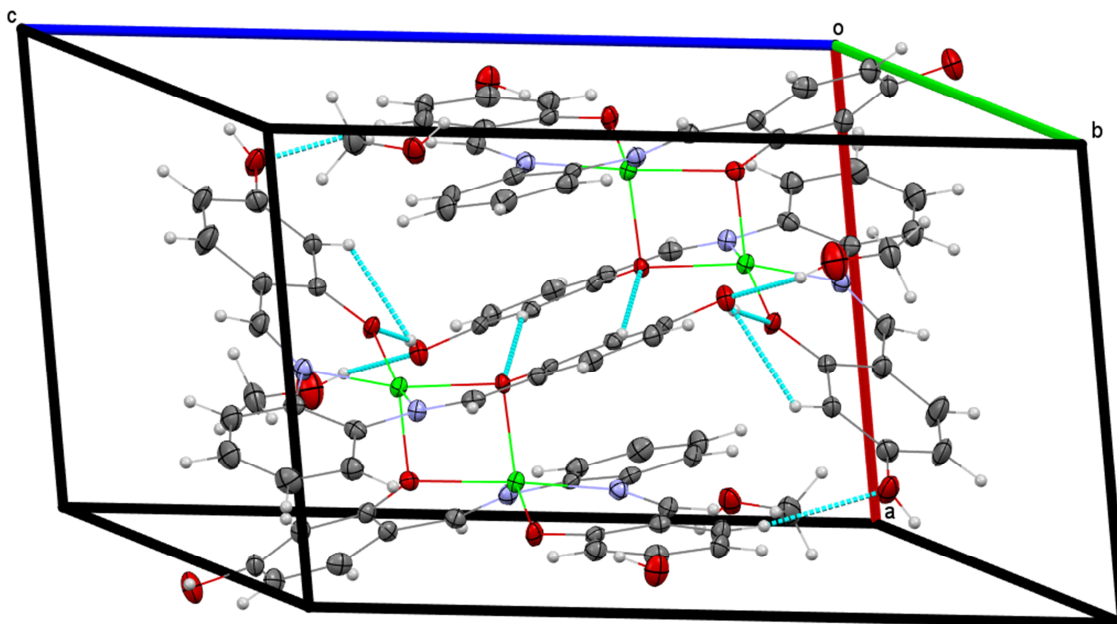


Figura 57. Celda unitaria de $[Zn_2(salphen)_2] \cdot 2MeOH$ con elipsoides termales a 50 % de probabilidad

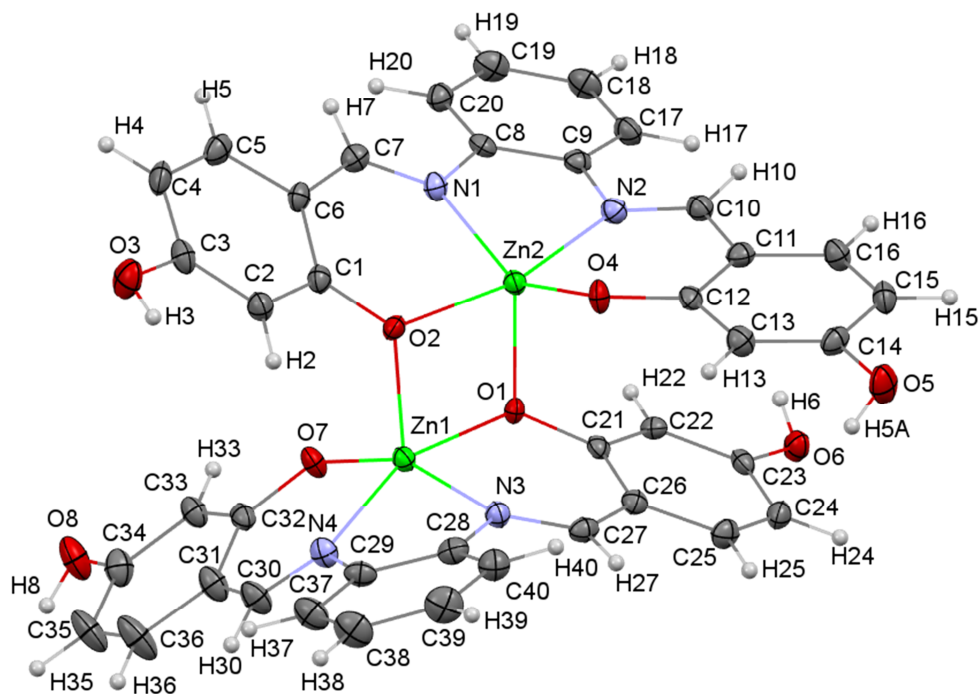


Figura 58. Estructura de rayos X de monocristal de $[Zn_2(salphen)_2] \cdot 2MeOH$ con elipsoides termales a 50 % de probabilidad

Como puede verse en la tabla 26, las distancias Zn-O son menores que las distancias de Zn-N debido a que el enlace es más fuerte con oxígeno que con nitrógeno.

La estructura que tiene forma de paralelogramo formada por los oxígenos puente y los átomos de Zn, no es un cuadrado perfecto, pues O2 se encuentra considerablemente más cerca de Zn1 que de Zn2 (0.29 Å más cerca).

Aunque las distancias de enlace y los ángulos que los centros metálicos presentan con los átomos a su alrededor no son iguales a las del otro centro metálico, son lo suficientemente parecidos a los de sus homólogos como para notar una diferencia en el ambiente químico, esto se vio reflejado en los resultados de la resonancia magnética nuclear que no distingue entre las partes simétricas de la molécula. De lo anterior se concluye que existe un plano de simetría paralelo a cada enlace Zn-O1 y Zn-O2.

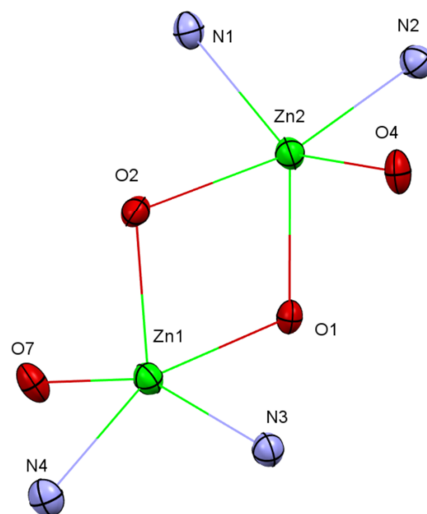


Figura 59. Acercamiento al entorno de los centros metálicos

Tabla 26. Distancias de enlace y ángulos en torno al centro metálico en la estructura de rayos X de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2H_2O$

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
N1 Zn2	2.069(2)	N3 Zn1	2.093(3)
N2 Zn2	2.066(2)	N4 Zn1	2.075(2)
O1 Zn2	2.048(2)	O1 Zn1	2.032(2)
O2 Zn2	2.071(2)	O2 Zn1	2.032(2)
O4 Zn2	1.977(2)	O7 Zn1	1.991(2)
Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
N2 Zn2 N1	79.1(1)	N4 Zn1 N3	77.6(1)
O4 Zn2 N2	90.1(1)	O7 Zn1 N4	89.3(1)
N1 Zn2 O2	86.6(1)	O1 Zn1 N3	86.5(1)
O4 Zn2 O2	100.3(1)	O7 Zn1 O2	102.4(1)
O1 Zn2 O2	82.1(1)	O1 Zn1 O2	83.5(1)
Zn1 O1 Zn2	97.24(8)	Zn1 O2 Zn2	96.51(8)

6.8. Resonancia paramagnética electrónica

6.8.1. Resonancia paramagnética electrónica de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$

Se obtuvo el espectro de RPE del compuesto $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ en disolución de DMF congelado a 77 K. El espectro y los detalles de la adquisición se pueden consultar en el anexo 9.3.

En la literatura se informa que la constante giromagnética (g), calculada para complejos octaédricos de Cr^{3+} con bases de Schiff, presenta valores entre 1.98 y 2.01. ^[40] El valor de g calculado con la información obtenida del espectro de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ es 2.0 y se encuentra dentro del intervalo informado en la literatura, lo anterior corrobora que $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ es un compuesto de Cr^{3+} .

6.9. Espectroscopía de emisión

En la espectroscopía de emisión, una muestra es irradiada con una única longitud de onda ocasionando que las moléculas en ésta pasen a un estado excitado del que posteriormente se relajarán hacia el estado basal perdiendo energía de manera vibracional o por emisión de fotones. Si la muestra es luminiscente se mide la energía radiante que sea emitida por la muestra haciendo un barrido en longitudes de onda, la energía emitida es captada por un detector.

Se obtuvieron los espectros de emisión del ligante y los compuestos de coordinación en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente (25 °C).

Los espectros de emisión en disolución se obtuvieron a la misma concentración (10^{-5} M) y con el mismo disolvente para así poder comparar la intensidad de emisión entre los compuestos.

6.9.1. Espectroscopía de emisión de H₂salpfen

En el espectro de emisión de H₂salpfen se observa una banda de emisión ancha con un máximo de emisión en 536 nm (color verde) que corresponde a la relajación desde el singulete excitado hacia el estado basal 460 nm. Se encuentra una emisión de baja intensidad en 494 nm. El espectro de emisión del ligante no es la imagen especular del espectro de absorción por lo que el proceso de emisión tiene una ruta diferente al proceso de absorción.

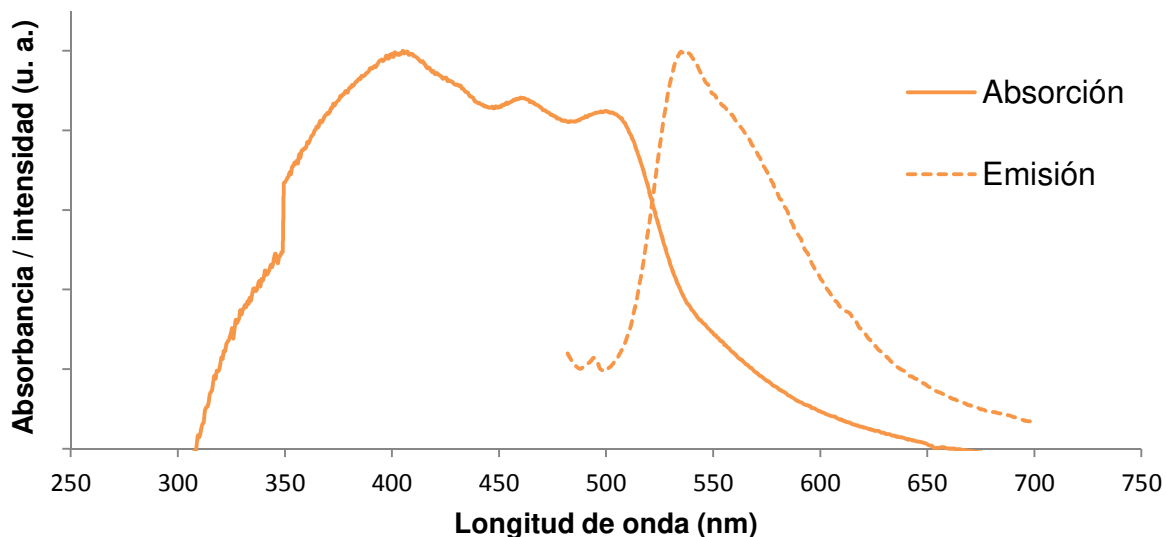


Figura 60. Espectro de absorción y emisión de $H_2salpfen$ en estado sólido

Valor de *Stokes Shift*: 126 nm.

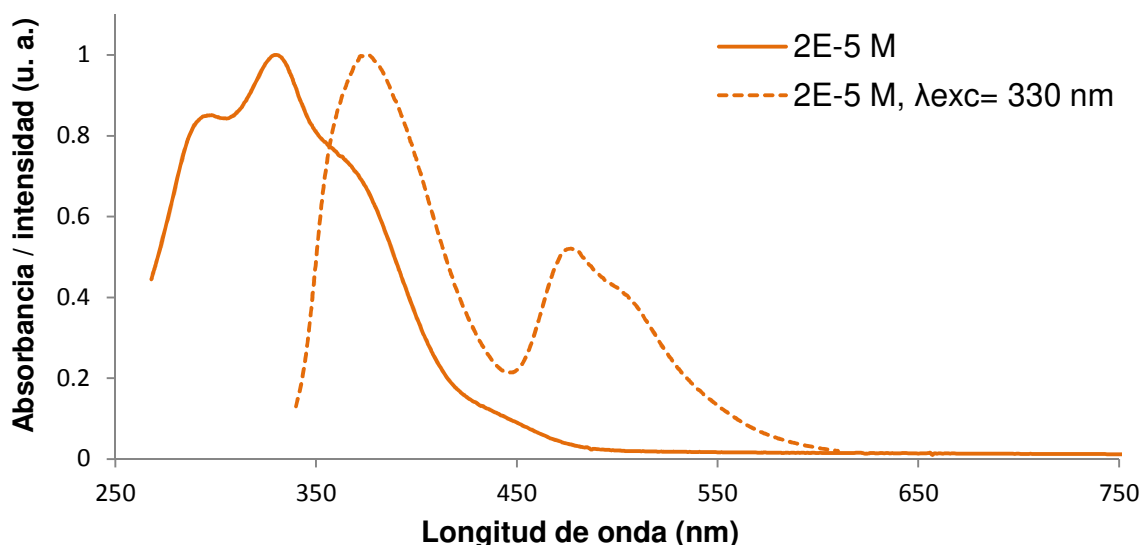


Figura 61. Espectro de absorción y emisión de $H_2salpfen$ en DMF

Valor de *Stokes Shift*: 40 nm.

En la figura 61 se muestra el espectro de absorción (línea continua) y de emisión (línea punteada) de $H_2salpfen$. Ambos espectros fueron obtenidos de disoluciones con la misma concentración. La longitud de onda de excitación (330 nm) es la misma que tiene el más alto máximo de absorción en el espectro de absorción.

En el espectro de emisión del ligante en DMF se observan dos bandas de emisión. Para asignar las transiciones responsables de las emisiones observadas, se recurre a la teoría sobre luminiscencia informada en la literatura. La regla de Kasha indica que, en un espectro de emisión obtenido en condiciones de temperatura y presión altas, (25 °C, 1 atm), las bandas de emisión corresponden a transiciones que van desde el estado singulete excitado más bajo (S_1) hacia el estado singulete fundamental (S_0). Adicionalmente, si una sustancia presenta fosforescencia, se observará más de una banda en su espectro de emisión. La banda de fosforescencia, atribuida a una transición que va desde el estado triplete excitado de más baja energía al estado singulete basal, tiene la característica de estar ubicada en longitudes de onda mayores que la banda de fluorescencia.^[35]

Con base en la teoría expuesta anteriormente, se asignan las bandas del espectro de emisión del ligante. La banda de emisión con mayor intensidad ubicada en 370 nm, se debe a una transición que va del primer estado singulete excitado hacia el estado basal con la misma multiplicidad. La banda emisiva fosforescente de menor intensidad, con máximo de emisión en 476 nm (color azul), se atribuye a una transición, que va de un estado triplete excitado hacia el estado singulete basal.

6.9.2. Espectroscopía de emisión de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

En la figura 62 se observan los espectros de excitación y emisión de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. En el espectro de excitación se observa un máximo en 333 nm que se atribuye a la transición desde el estado basal al primer estado singulete excitado. Al irradiar la muestra con una longitud de onda igual a 333 nm es posible obtener el espectro de emisión que tiene una banda emisiva con máximo en 435 nm (color violeta).

De acuerdo con lo que indica la regla de Kasha,^[32] se propone que la emisión se debe a una transición que va desde el primer estado singulete excitado (1S_1) hacia el estado basal de la misma multiplicidad (1S_0).

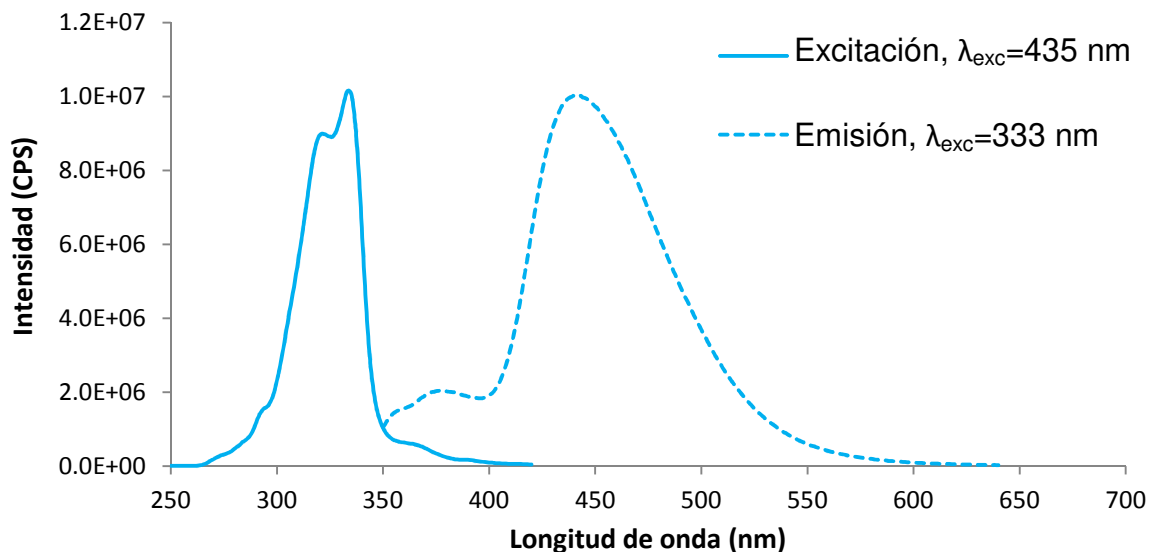


Figura 62. Espectro de excitación y emisión de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ en DMF, concentración= $2 \times 10^{-5} M$

Valor de *Stokes Shift*: 103 nm.

En la figura 62 se muestra el espectro de emisión de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$, obtenido de una disolución con concentración $1 \times 10^{-3} M$ excitando en $\lambda_{exc}=540 \text{ nm}$. Se observan dos emisiones en 530 nm (color naranja) y 627 nm (color rojo) que se propone son debidas a transiciones d-d del Cr^{3+} de acuerdo con lo que la literatura informa. ^[11]

La banda de emisión ubicada en 627 nm en el espectro de la figura 63, se ha observado anteriormente en compuestos octaédricos de Cr^{3+} en disolución, se ubica siempre en el rojo y es cercana a la longitud de onda de emisión del rubí, el mecanismo que da origen a esta emisión es el siguiente: un electrón es promovido al estado excitado $^4T_{2g}$, después se da un entrecruzamiento de sistemas entre los estados $^4T_{2g}$ y 2E_g , finalmente se produce una fosforescencia cuando el electrón decae de manera radiativa desde el estado doblete hacia el estado fundamental cuadruplete. ^[11]

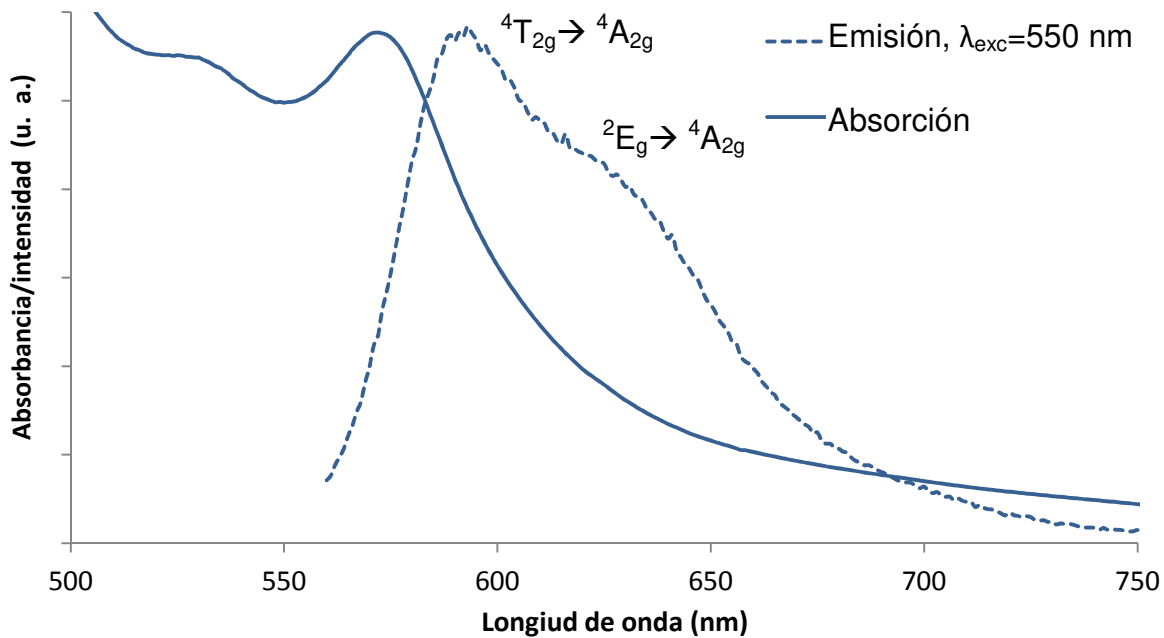


Figura 63. Espectro de absorción y emisión de $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl \cdot 4.5H_2O$ en DMF, concentración = $1 \times 10^{-3} M$

Valor de Stokes Shift: 20 nm.

6.9.3. Espectroscopía de emisión de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$

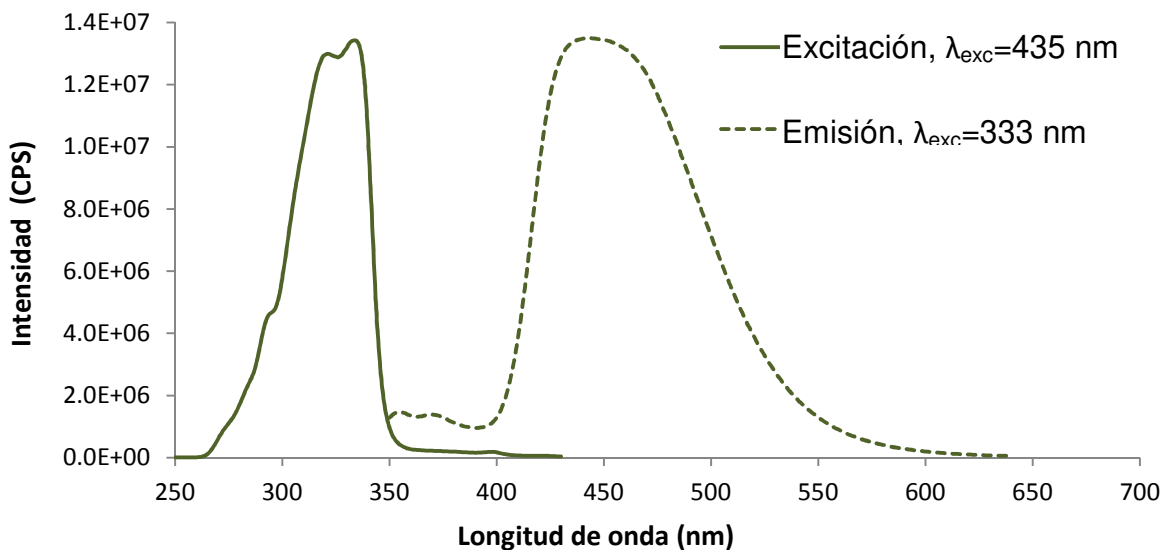


Figura 64. Espectro de excitación y emisión de $[Co(salpfen)] \cdot 0.5H_2O$ en DMF, concentración = $2 \times 10^{-5} M$

Valor de Stokes Shift: 112 nm.

En la figura 64 se muestran los espectros de excitación y emisión de $[\text{Co}(\text{salpfn})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. El máximo en el espectro de excitación se encuentra en 330 nm. En el espectro de emisión se observa una banda emisiva con máximo en 435 nm (color azul).

6.9.4. Espectroscopía de emisión de $[\text{Ni}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En la figura 65 se presentan los espectros de emisión y excitación del complejo $[\text{Ni}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF. El valor máximo de intensidad en el espectro de excitación se encuentra en 326 nm. El máximo de emisión se observa en 370 nm.

Como el espectro de emisión es la imagen especular del espectro de excitación se propone que el proceso de excitación y emisión tienen la misma ruta.

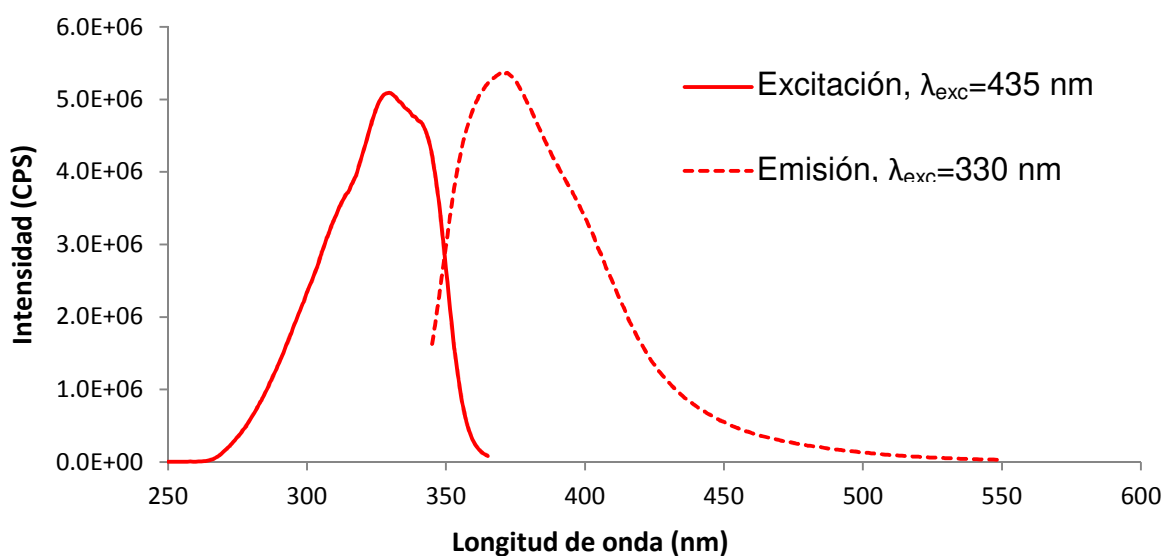


Figura 65. Espectro de excitación y emisión de $[\text{Ni}(\text{salpfn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF, concentración= 2×10^{-5} M

Valor de Stokes Shift: 44 nm.

6.9.5. Espectroscopía de emisión de $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

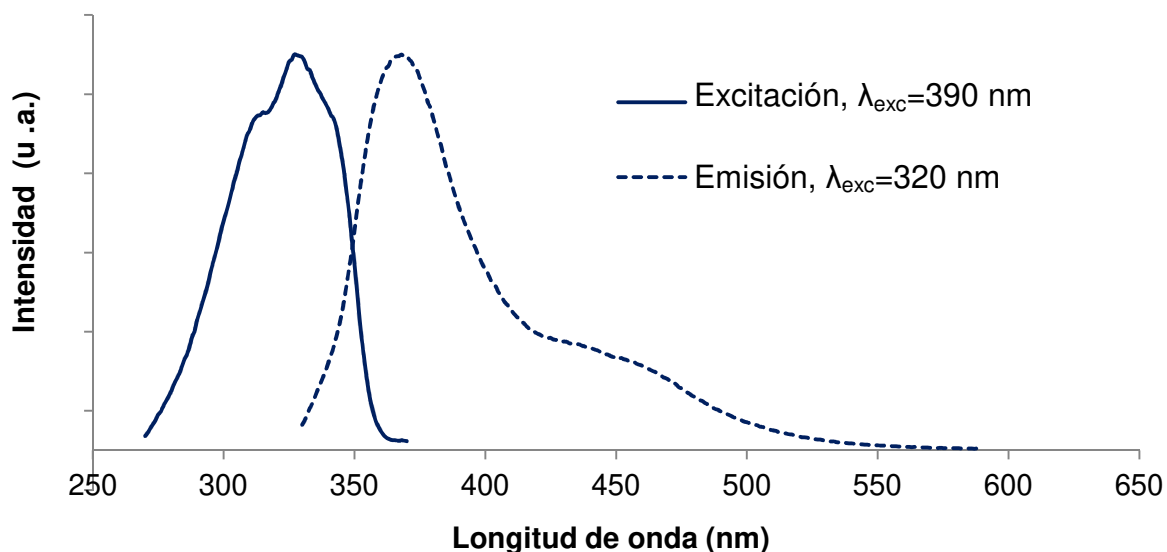


Figura 66. Espectro de excitación y emisión de $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF, concentración= $2 \times 10^{-5} \text{ M}$

Valor de *Stokes Shift*: 38 nm .

En la figura 66 se presentan los espectros de excitación y emisión de $[\text{Cu}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF. En el espectro de excitación se observa el máximo valor de intensidad en 329 nm y se atribuye a la transición desde el estado basal ($^1\text{S}_0$) hacia el estado singlete excitado de menor energía ($^1\text{S}_1$).

En el espectro de emisión se observan dos bandas emisivas en 367 y 430 nm (región UV y color violeta respectivamente). La primera banda emisiva es imagen especular del espectro de excitación y se atribuye a la emisión fluorescente que va desde el estado singlete excitado de menor energía al estado basal de la misma multiplicidad. La segunda banda de menor intensidad se atribuye a una emisión fosforescente que proviene de un estado excitado con diferente multiplicidad que el estado fundamental. Este tipo de comportamiento se discutió previamente en la espectroscopía de emisión del ligante y se ha informado en la literatura ^[32].

6.9.6. Espectroscopía de emisión de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

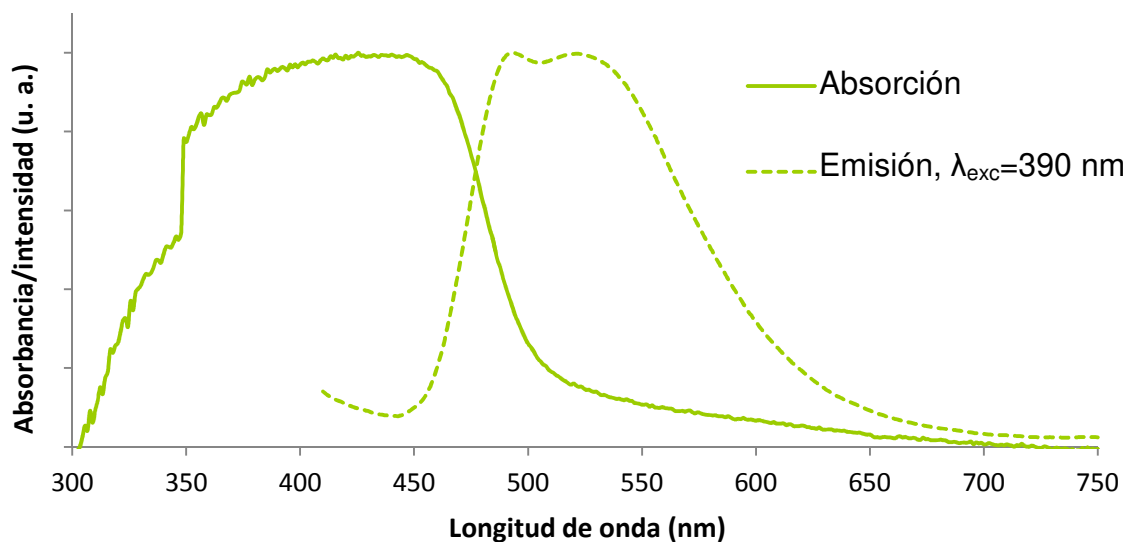


Figura 67. Espectro de absorción y emisión de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en estado sólido

El compuesto $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presentó luminiscencia tanto en estado sólido como en disolución.

En la figura 67 se muestran los espectros de absorción y emisión en estado sólido. La emisión tiene su mayor intensidad de 480 a 540 nm (color verde).

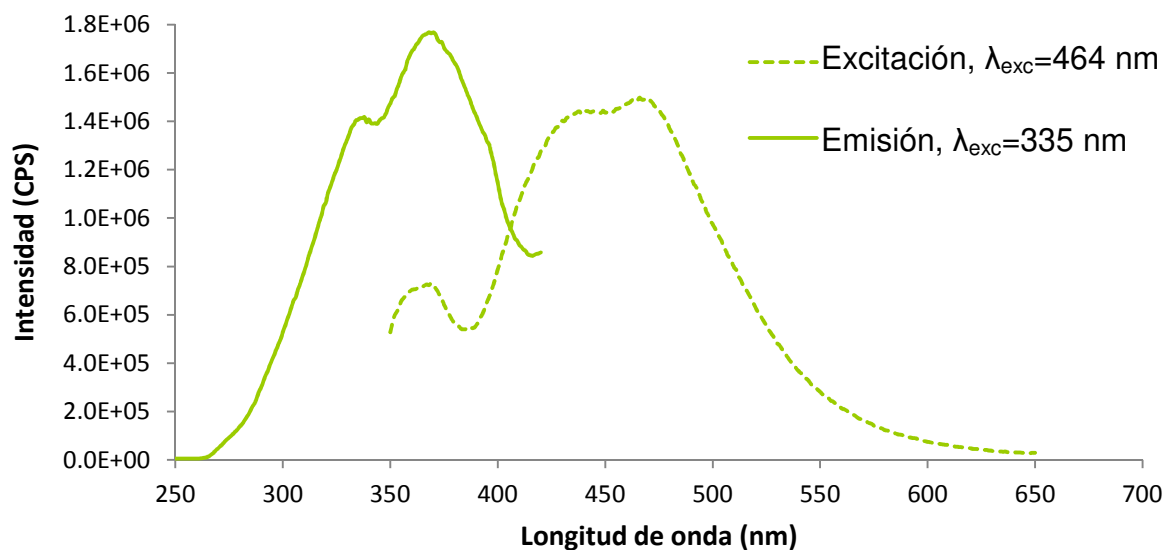


Figura 68. Espectro de excitación y emisión de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMF, concentración= 2×10^{-5} M

Valor de Stokes Shift: 97 nm.

En la figura 68 se muestran los espectros de excitación y emisión en DMF. El máximo en el espectro de excitación se encuentra en 367 nm. El máximo de emisión se encuentra en 464 nm (color azul).

6.9.7. Espectroscopía de emisión de [Rh(salpfen)Cl]

En la figura 69 se muestran los espectros de excitación y emisión de [Rh(salpfen)Cl]. En el espectro de excitación se observa la máxima intensidad en 342 nm, se atribuye a la transición $^1S_0 \rightarrow ^1S_1$. En el espectro de emisión se observan dos bandas emisivas en 369 y 440 nm, (región UV y color violeta respectivamente). La primera banda emisiva se atribuye a una transición emisiva fluorescente que va del estado singulete excitado de menor energía hacia el estado basal de la misma multiplicidad, la segunda banda emisiva se atribuye a una emisión fosforescente que va desde un estado de diferente multiplicidad al estado basal.

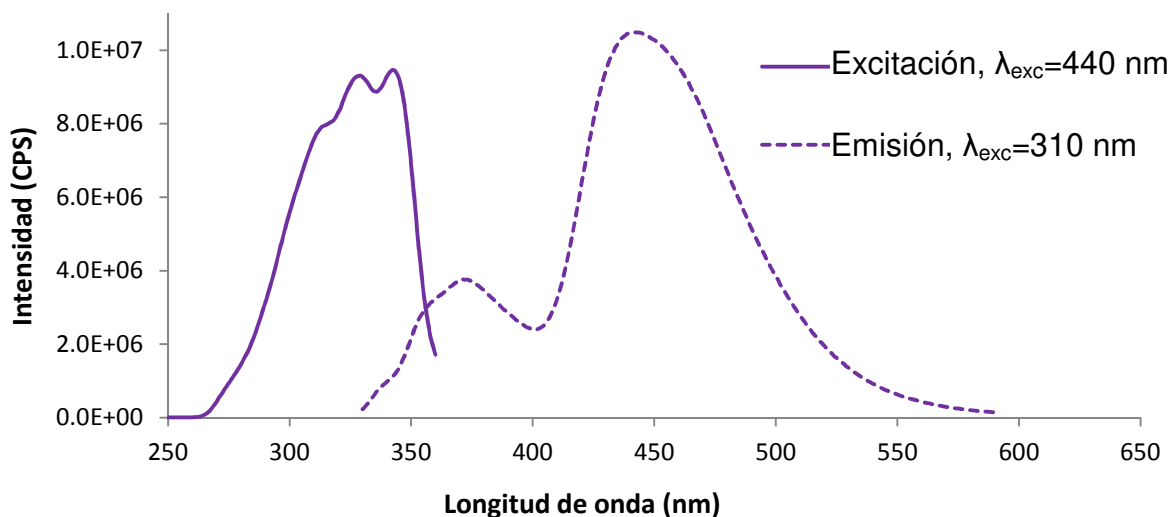


Figura 69. Espectro de excitación y emisión de [Rh(salpfen)Cl] en DMF, concentración= 2×10^{-5} M

Valor de Stokes Shift: 98 nm.

6.9.8. Espectro de emisión de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

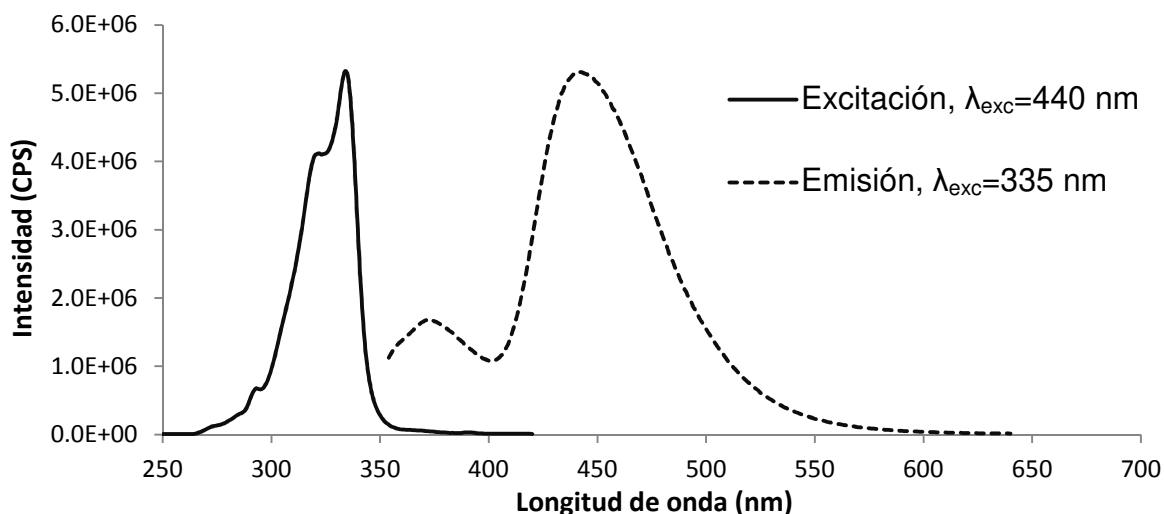


Figura 70. Espectro de excitación y emisión de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF, concentración= 2×10^{-5} M

Valor de Stokes Shift: 106 nm.

En la figura 70 se presentan los espectros de emisión y excitación de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en DMF. La máxima intensidad en el espectro de excitación se encuentra en 334 nm y se atribuye a la transición $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{S}_1$. En el espectro de emisión se observan dos máximos emisivos en 370 y 440 nm, (región UV y color violeta respectivamente). Se propone que la banda emisiva en 370 nm se debe a la emisión fluorescente $^1\text{S}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ y que la banda ubicada en 440 se debe a una emisión fosforescente.

6.9.9. Comparación de los espectros de emisión en disolución de los compuestos obtenidos

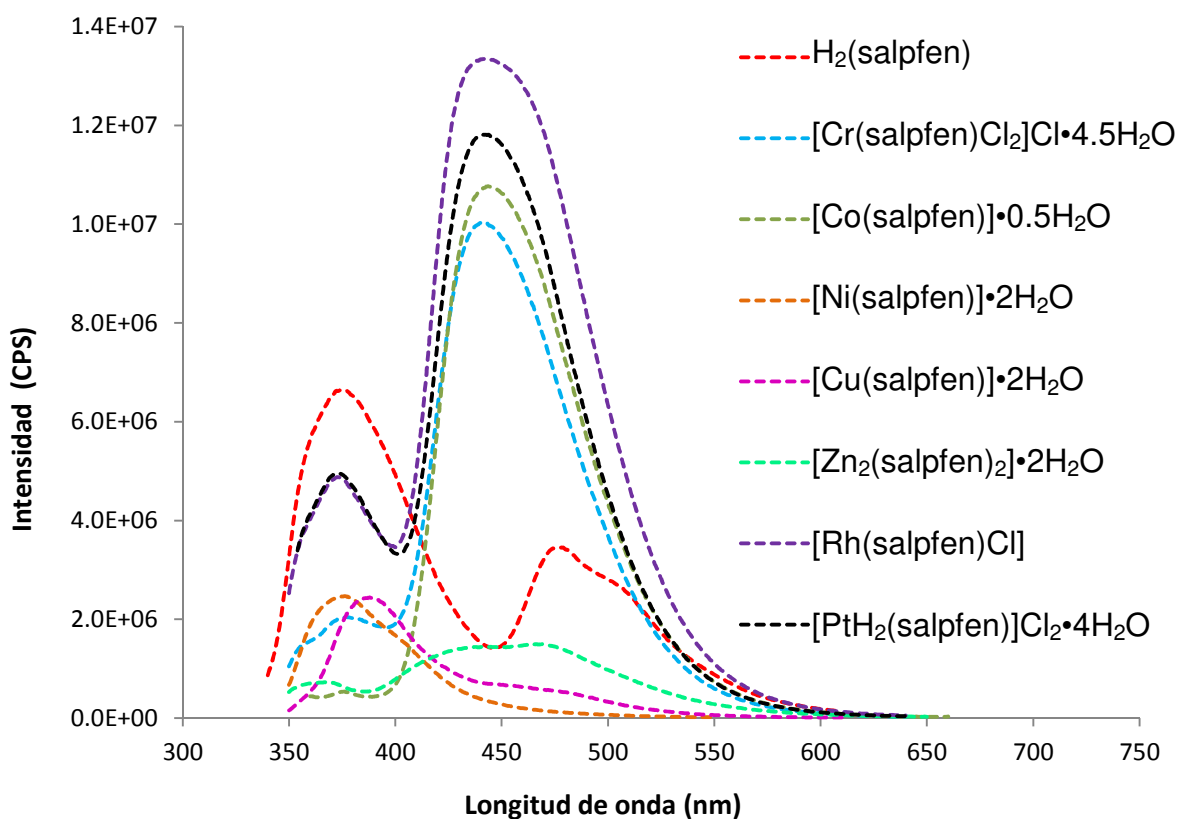


Figura 71. Espectros de emisión de los compuestos obtenidos en DMF, $\lambda_{exc}=330$ nm, concentración= 1×10^{-5} M

En la figura 71 se muestran los espectros de emisión en DMF de los compuestos obtenidos, para estandarizar los resultados se empleó la misma concentración (2×10^{-5} M) y se empleó la misma longitud de onda de excitación ($\lambda_{exc}=330$ nm).

En casi todos los espectros con excepción de $[\text{Ni}(\text{salpfen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observa más de una banda emisiva. De acuerdo con la teoría informada literatura^[35]; la primera banda emisiva que se encuentra entre 367 y 388 nm se atribuye a una emisión fluorescente y las siguientes bandas emisivas situadas entre 440 y 506 nm se atribuyen a emisiones fosforescentes.

Tabla 27. Datos de los espectros de emisión en DMF de los compuestos obtenidos, $\lambda_{exc}=330\text{ nm}$

Compuesto	Máximo de emisión (nm), Intensidad (CPS), color o región	“Stokes Shift” (nm)
H ₂ (salpfen)	370, 6.6X10 ⁶ , UV	40
	476, 3.4X10 ⁶ , azul	
	506, 2.6X10 ⁶ , verde	
[Cr(salpfen)Cl ₂]Cl•4.5H ₂ O	376, 2.0X10 ⁶ , violeta	103
	440, 10X10 ⁶ , violeta	
[Co(salpfen)]•0.5H ₂ O	375, 0.5X10 ⁶ , UV	112
	440, 10.7X10 ⁶ , violeta	
[Ni(salpfen)]•2H ₂ O	374, 2.5X10 ⁶ , UV	44
[Cu(salpfen)]•2H ₂ O	388, 2.4X10 ⁶ , violeta	38
	440, 0.7X10 ⁶ , violeta	
[Zn ₂ (salpfen) ₂]•4H ₂ O	367, 0.7X10 ⁶ , UV	97
	437, 1.4X10 ⁶ , violeta	
	466, 1.5X10 ⁶ , azul	
[Rh(salpfen)Cl]	373, 4.9X10 ⁶ , UV	98
	440, 13X10 ⁶ , violeta	
[PtH ₂ (salpfen)]Cl ₂ •4H ₂ O	373, 4.9X10 ⁶ , violeta	106
	440, 12X10 ⁶ , azul	

Los compuestos con Cr³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Rh³⁺ y Pt²⁺; presentan una banda emisiva fosforescente más intensa que la banda fluorescente. Por otra parte, el ligante libre y el compuesto con Cu²⁺ presentan la banda emisiva de fluorescencia con mayor intensidad que la de fosforescencia.

El compuesto que presenta una emisión más alta en disolución es [Rh(salpfen)Cl] y el compuesto con emisión más baja es [Zn₂(salpfen)₂]•2H₂O.

En los compuestos con Cr^{3+} , Co^{2+} , Pt^{2+} y Rh^{3+} se intensifica la emisión fosforescente y disminuye la emisión fluorescente en comparación con la del ligante libre.

Los compuestos con Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} presentan emisiones menos intensas que las del ligante libre.

La mayor parte de las emisiones visibles son en color violeta y azul.

La característica de presentar diferentes intensidades de luminiscencia en función del centro metálico coordinado se podría emplear para la identificación de metales en disolución.

7. Conclusiones

- Se sintetizaron 8 compuestos; el ligante H₂salpfen, y 7 compuestos de coordinación entre el ligante H₂salpfen y los cationes metálicos Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Rh³⁺ y Pt²⁺, de los cuales [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl•4.5H₂O, [Zn₂(salpfen)₂]•2H₂O, [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂•4H₂O no habían sido informados previamente.
- Las estructuras propuestas mediante espectroscopía de RMN de H₂salpfen, [Ni(salpfen)]•2H₂O y [Zn₂(salpfen)₂]•4H₂O concuerdan con las estructuras de rayos X de monocristal. Se propusieron estructuras mediante RMN para [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂•4H₂O.
- Se obtuvieron estructuras de rayos X de monocristal de los compuestos [Ni(salpfen)]•2EtOH, [Cu(salpfen)]•2H₂O y [Zn₂(salpfen)₂]•4H₂O, que no se habían informado previamente. Se observó que la geometría alrededor de los centros metálicos es cuadrada distorsionada para los dos primeros y pirámide de base cuadrada para el compuesto dinuclear de Zn²⁺.
- En los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación se asignaron las transiciones d-d, transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$, $\pi^* \leftarrow n$ y transferencias de carga.
- [Zn₂(salpfen)₂]•4H₂O presenta luminiscencia en estado sólido.
- El compuesto que presenta la emisión más intensa en disolución es [Rh(salpfen)Cl].
- Los compuestos de Cr³⁺, Co²⁺, Pt²⁺ y Rh³⁺ en disolución presentan una intensificación de la emisión fosforescente en comparación con el ligante libre.

8. Referencias

- 1) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter. Química inorgánica Principios de estructura y reactividad. Oxford University Press. Distrito Federal 2003.
- 2) N. Kuznetsov. *The Development of Coordination Chemistry*. Russian Journal of General Chemistry, 2009, 79, 12, 2709–2710.
- 3) L. Sacarescu, C. Cojocaru, R. Ardeleanu, M. Fortuna, G. Sacarescu, M. Simionescu. *Dual-emissive polydiphenylsilane nanocomposite: effect of N,N'-bis(4-hydroxysalicylidene)-1, 2-phenylenediamine-Zn complex*. Polym. Adv. Technol. 2016, 27 115–124.
- 4) G. Xu-Sheng, N. Chan-Chan, R. Xiao-Ming. *Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine*. Polyhedron 2017 138 225-231.
- 5) R. Evans, P. Douglas, C. Winscom. *Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes*. Coordination Chemistry Reviews 250 2006 2093–2126.
- 6) S. Aldabe, P. Aramendía, C. Bonazzola, L. Lacreu. Química 2 Química en acción. Ediciones Colihue. Argentina 2004
- 7) F. Basolo, R. Johnson. Química de los compuestos de coordinación la Química de los complejos metálicos. Editorial Reverté, S. A. Barcelona 1976.
- 8) G. Wilkinson, R. Gillard, J. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry The synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds. Volume 1 Theory & background*. Primera edición. Pergamon Press. Gran Bretaña 1987.
- 9) G. Rayner. Química inorgánica descriptiva. Prentice Hall. México. 2000.
- 10) W. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales. Tercera edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona 2007.

- 11) D. Shriver, P. Atkins, C. Langford *Química Inorgánica* Vol. 2. Editorial Reverté, S. A. Barcelona 2004.
- 12) C. Pérez. *Sensores ópticos*. Universitat de Valencia. Valencia 1996.
- 13) P. Ballesteros, R. Claramunt, D. Sanz., E. Teso. *Química Orgánica avanzada*. Universidad Nacional de Educación a distancia. Madrid 2013.
- 14) J. Verhoen. *Glosario de términos usados en fotoquímica* 2da edición Recomendaciones de la comisión de fotoquímica de la IUPAC 1996. Universidad Autónoma de Barcelona Servei de Publicacions. Bellaterra 1999.
- 15) N. Ocampo. *Estudio Sobre el comportamiento de complejos metálicos con bases de Schiff compartimentales en la obtención de compuestos polinucleares*. [Tesis doctoral]. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Ciencias.
- 16) I. Gönül, E. Faki, B. Ay, M. Köse, S. Serin. *Cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of a Schiff base ligand: synthesis, structural characterization and luminescence properties*. *Transition Metal Chemistry*. 2018 43 73-81.
- 17) P. Dhanakodi, M. Jayandran, V. Balasubramanian. *Syntheses and characterization of complexes of copper(II) with Schiff base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine: spectroscopic, thermal behavior, magnetic moment and photoluminescent studies*.
- 18) N. Eltaher, S. Guan, S. Chantrapromma, H. Fun, K. Ibrahim. *Acuo{5,50-dihidroxi-2,20[1,2fenilenbis(nitrilometilideno)difenolato}k⁴O,N,N',O}zinc(II) trihidrato*. *Acta Cryst.* 2007 E63 m2838–m2839.
- 19) A. Arola, J. Benet, S. Neldle, R. Villar. *Effects of Metal Coordination Geometry on Stabilization of Human Telomeric Quadruplex DNA by Square-Planar and Square-Pyramidal Metal Complexes*. *Inorganic Chemistry*, 47, 24, 2008.
- 20) J. Durán. *Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos(III) y Zn(II)* [tesis de licenciatura] México D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México: 2015.

- 21) S. Di Bella, N. Leonardi, G. Consiglio, S. Sortino, I. Fragalá. *Fluorescent Self-Assembled Monolayers of Bis(salicylaldiminato)zinc(II) Schiff-Base Complexes*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 4561_4565.
- 22) G. Xu-Sheng, N. Chan-Chan, R. Xiao-Ming. *Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine*. *Polyhedron* 138, 2017 225–231
- 23) S. Biswas, D. Sarkar, S. Kundu, P. Roy, T. Kumar. *Rhodium(III)-triphenylphosphine complex with NNS donor thioethercontaining Schiff base ligand: Synthesis, spectra, electrochemistry and catalytic activity*. *Journal of Molecular Structure* 1099, 2015, 297e303.
- 24) L. Xingqiang, W. Wai-Yeung, W. Wai-Kwok. *Self-Assembly of Luminescent Platinum-Salen Schiff-Base Complexes*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 523–528.
- 25) S. Beyramabadi, H. Eshtiagh, M. Housaindokht, S. Shirzadi, A. Morsali, M. Naseri. *Experimental and theoretical characterization of n,n'-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene schiff base and its cu(ii) complex*. *Journal of Structural Chemistry*. 54, 6, 2013, 1055-1062.
- 26) Z. Yuan, Q. Zhang, X. Liang, B. Zhu, L. Lindoy, G. Wei. *A new series of dinucleating macrocyclic ligands and their complexes of zinc(II)*. *Polyhedron* 27, 2008 344–348.
- 27) L. Sun. *Crystal structure of {5,5'-dihydroxy-2,2'-(o-phenylenebis(nitrilomethylidene))diphenolato}cobalt(II)—methanol(1:2), Co(C₂₀H₁₄N₂O₄) · 2CH₃OH*. *Z. Kristallogr. NCS* 225, 2010 149-150.
- 28) A. Silva, J. Figueiredo, C. Freire, B. de Castro. *Manganese(III) salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 68, 2004, 83–89.
- 29) X. Ming-Jin, Y. Shi-Ping, L. Dai-Zheng, J. Zhong-Hui, C. Peng. *A new Schiff base oxovanadium (IV) complex: [N,N'-bis(4-hydroxysalicylidene)-o-*

- phenylene-diamine]oxovanadium(IV) bis(dimethyl sulfoxide)Dihydrate. Acta Cryst.* 2004, E60, m1530-m1532.
- 30) F. Dumur, E. Contal, G. Wantz, D. Gigmez. *Photoluminescence of Zinc Complexes: Easily Tunable Optical Properties by Variation of the Bridge Between the Imido Groups of Schiff Base Ligands. Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 4186–4198.
- 31) A. Maza. Luminiscencia de nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos(III) y la base de Schiff H₄Salfen(OH)₂. [Tesis de licenciatura] México CDMX: Universidad Nacional Autónoma de México: 2017.
- 32) A. Requena, J. Zúñiga. *Espectroscopía*. Pearson Educación, S. A. Madrid, 2004.
- 33) F. Yoe. Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares de bencimidazol con los iones Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Cd²⁺. [Tesis de maestría] México Distrito Federal: Universidad Nacional Autónoma de México: 2009.
- 34) A. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy Second edition*. Elsevier Science Publishing Company INC. Amsterdam 1986.
- 35) P. Aranha, M. dos Santos, S. Romera, E. Dockal. *Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes*. *Polyhedron* 2007, 26 1373–1382.
- 36) *Magnetic susceptibility balance instruction manual MSB Mk21 Johnson Matthei*, 2004.
- 37) R. Angelici. *Synthesis and technique in Inorganic Chemistry*. Segunda edición. University Science Books California 1986.
- 38) C. Sulekh, P. Poonam. *Synthesis, Spectral Characterization and Biological Evaluation of Chromium(III) Complexes of Schiff Base. Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 4, 30-40.

9. Anexos

9.1. Espectros de IR

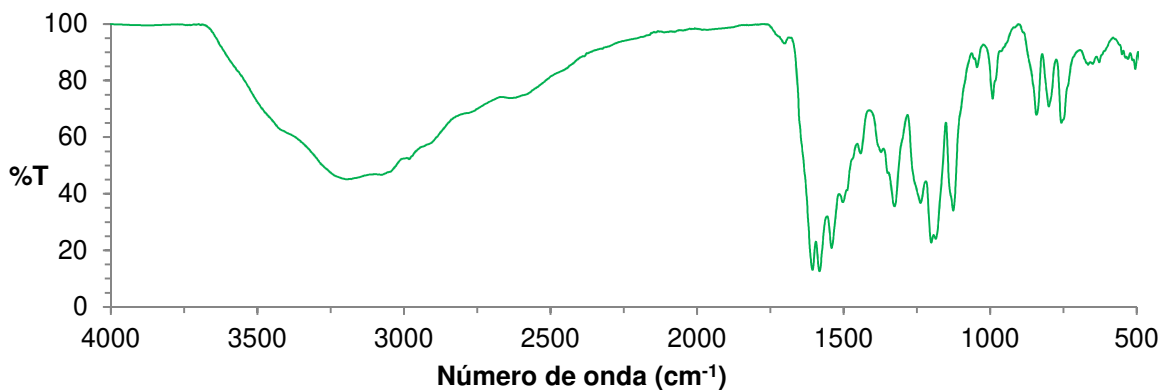


Figura 72. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Co(salpfen)] \cdot 1.5H_2O$

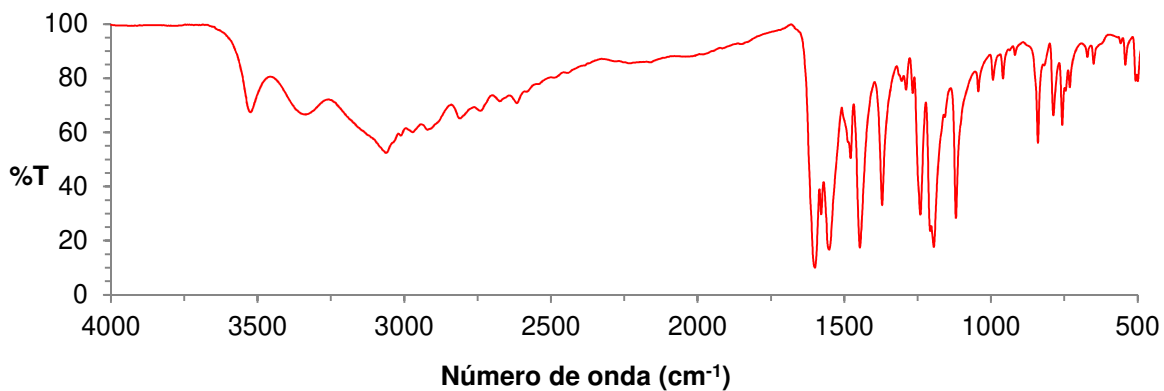


Figura 73. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Ni(salpfen)] \cdot 2H_2O$

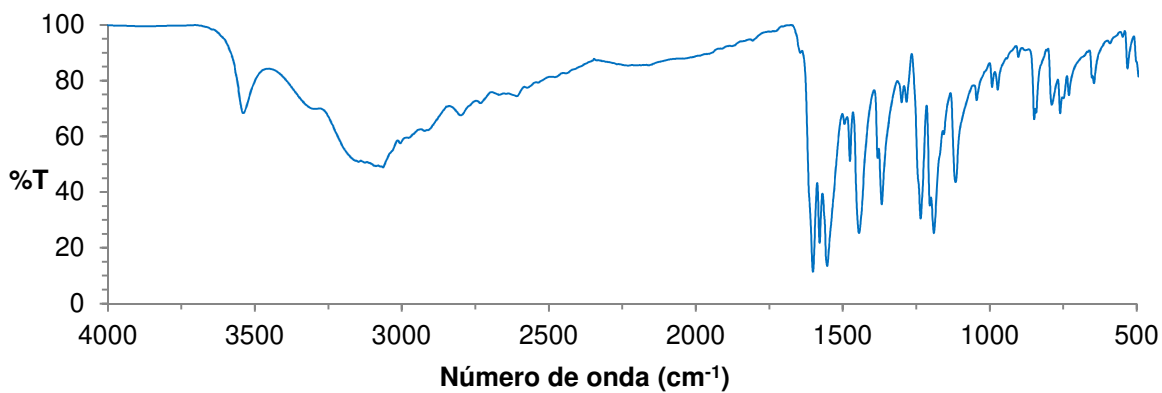


Figura 74. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Cu(salpfen)] \cdot 2H_2O$

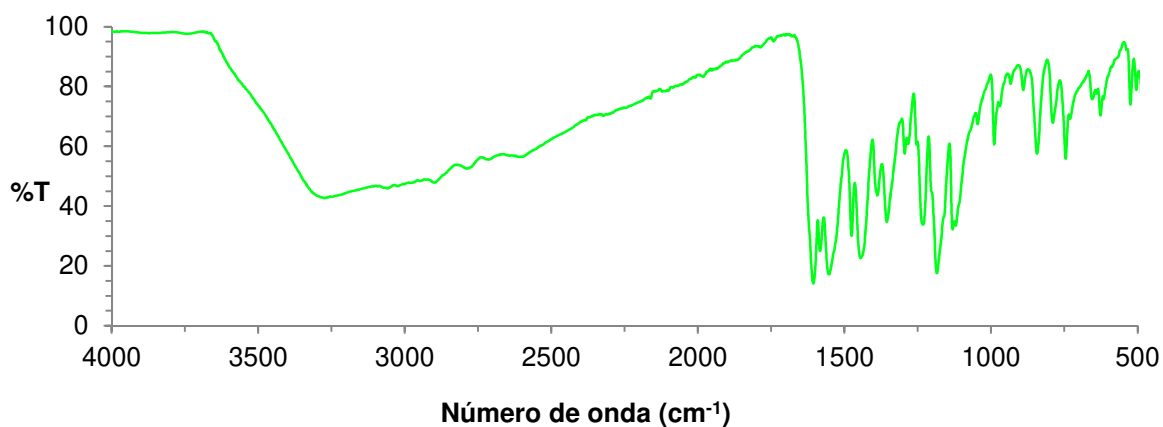


Figura 75. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Zn(salpfen)]_2 \cdot 4H_2O$

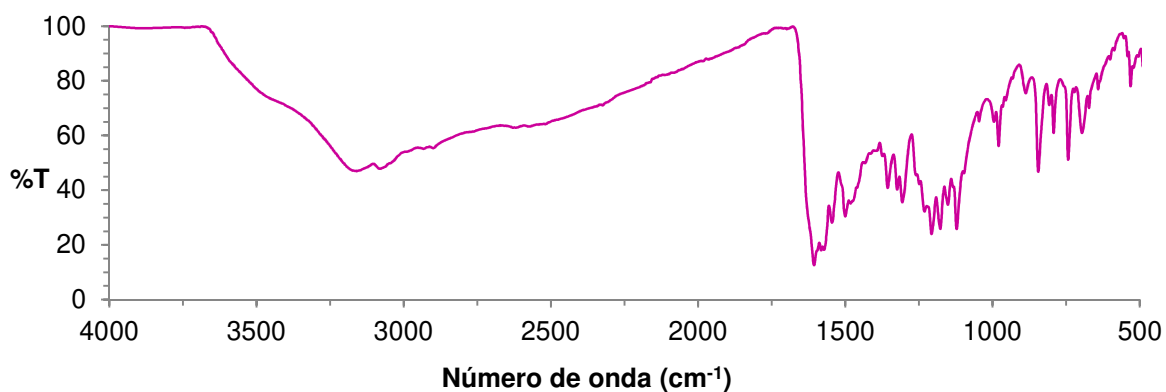


Figura 76. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Rh(salpfen)Cl]$

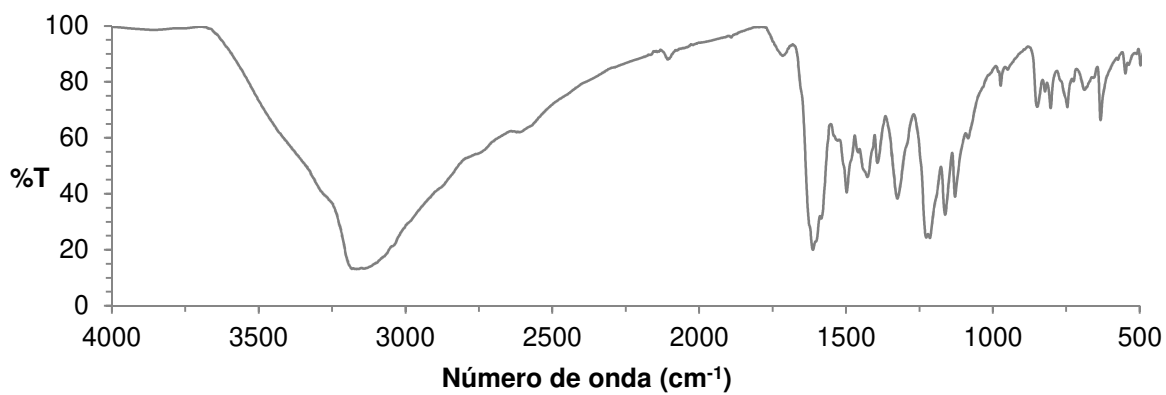


Figura 77. Espectro IR por reflectancia difusa de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 4H_2O$

9.2. Espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

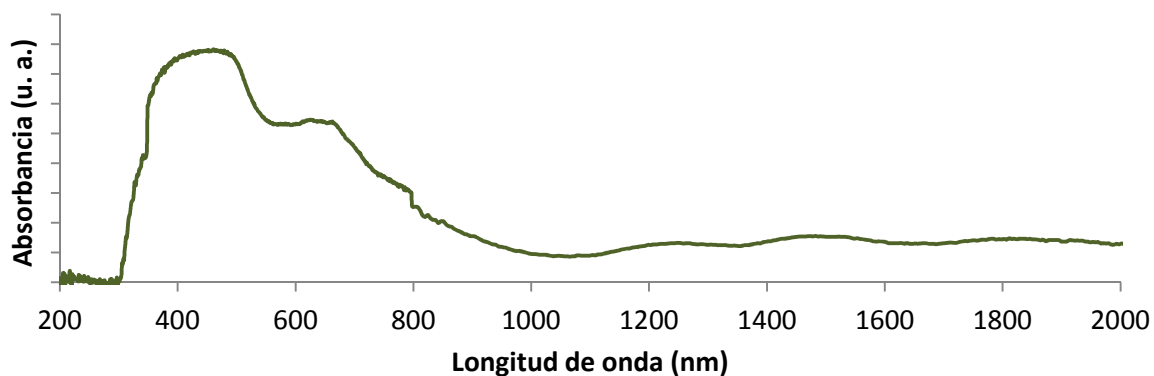


Figura 78. Espectro electrónico de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[\text{Co}(\text{salphen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

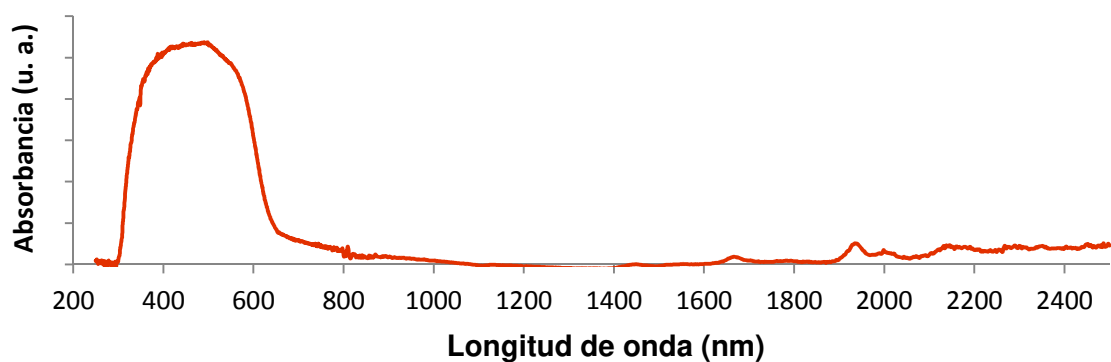


Figura 79. Espectro electrónico de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[\text{Ni}(\text{salphen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

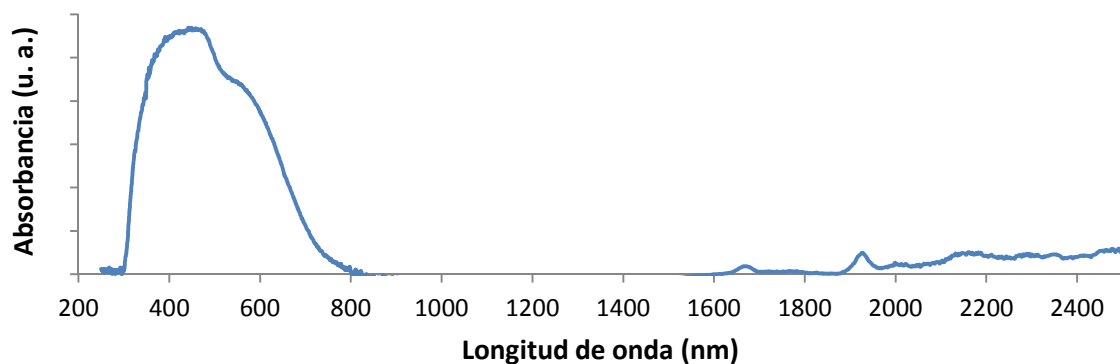


Figura 80. Espectro electrónico de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[\text{Cu}(\text{salphen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

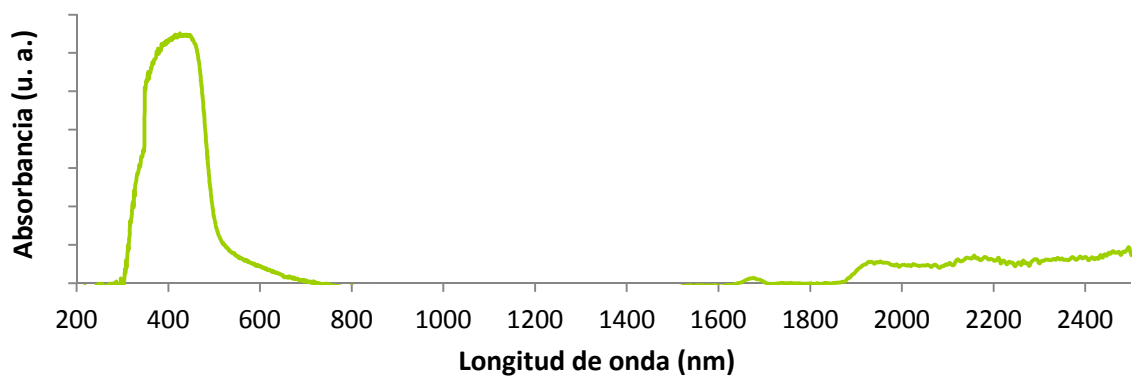


Figura 81. Espectro electrónico de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[Zn_2(salpfen)_2] \cdot 2H_2O$.

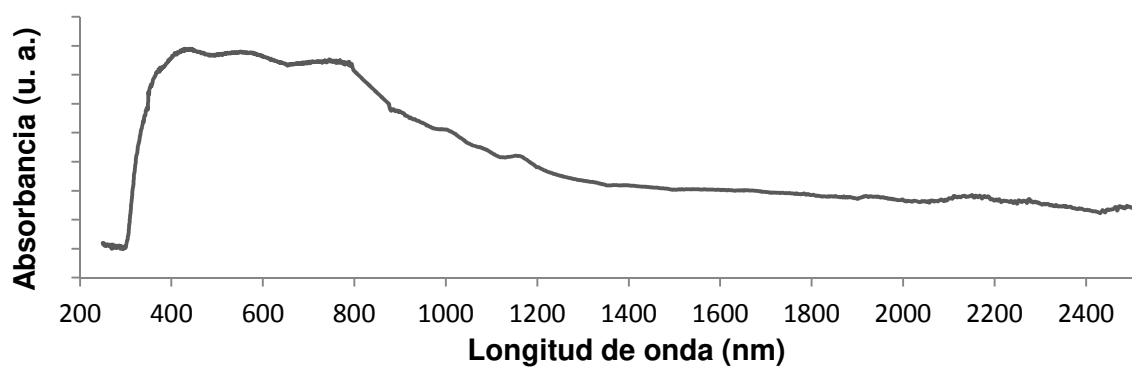


Figura 82. Espectro electrónico de absorción UV-visible-NIR por reflectancia difusa de $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

9.3. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de $[\text{Cr}(\text{salphen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

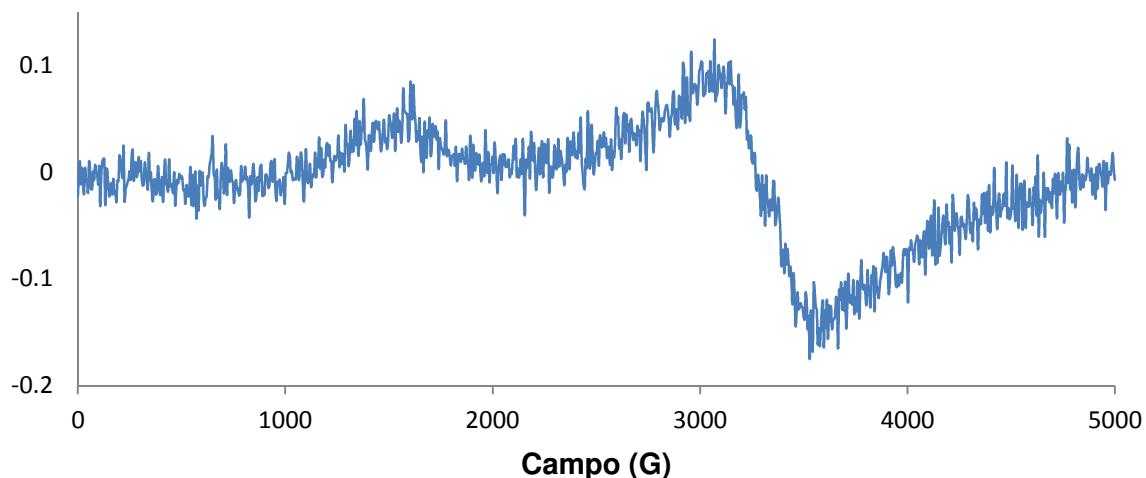


Figura 83. Espectro RPE de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salphen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ en vidrio empleando DMF a 77 K

Tabla 28. Parámetros de la adquisición del espectro de RPE de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salphen})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Temperatura	77 K
Promedio de escaneo	2
Tiempo de muestreo	0.04096
Amplitud de campo Mod.	0.0001 T
Frecuencia de campo Mod.	100000 Hz
Frecuencia de microondas	9.343345×10^9 Hz
Potencia de microondas	0.005097 W
Ganancia del receptor	60
Constante de tiempo de recepción	0.01024 s
Fase de recepción	0 °
Receptor armónico	1
Desplazamiento del receptor	0.0 %FS