



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

“Diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos y bases de Schiff: Luminiscencia y Magnetismo”

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. C. Daniela Olea Román

Tutora Principal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum (FQ)

Miembros del Comité Tutor  
Dra. Martha Elena Sosa Torres (FQ)  
Dr. Ernesto Rivera García (PCeIM)

México D.F. diciembre del 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## ***Agradecimientos***

A **mi madre** por siempre apoyarme en todo lo que he necesitado y más, no hay palabras para describir el enorme amor que te tengo. Mamita gracias por quererme tanto y siempre sentirte orgullosa de mí, gran parte de este logro te pertenece, esto no sería posible si no hubiera tenido una madre dedicada, comprensiva, abnegada y amorosa como tú.

A mi esposo, **Luis Enrique**, mi amor, eres el mejor compañero de vida que pude tener, siempre me apoyaste en todo y no tengo cómo pagarte eso, pero sabes que en mí tienes a una mujer que te quiere con todo su corazón y siempre estaré a tu lado para cumplir todos nuestros sueños; estamos iniciando una nueva etapa y es el principio de una vida llena de alegrías y felicidad. Gracias de nuevo corazón, sin tí nada de esto hubiera sido posible, gracias por darme un hermoso hogar lleno de amor y comprensión.

A **mi papá**, por ser un ejemplo de vida, siempre buscaste que fuera una excelente estudiante y persona y eso es lo que hacen los buenos padres, espero te sientas muy orgulloso de mí, porque nunca dejé de luchar por lo que quería gracias a tus enseñanzas.

A mis hermanitos: **Ariana** y **Ramón**, ustedes son en gran parte dueños de este logro, los quiero con todo mi corazón y siempre busqué manejarlos de manera ejemplar por ustedes, porque al ser la hermana mayor, quiero lo mejor para ustedes, que todos sus sueños y metas en la vida se cumplan, quiero que sean felices, y yo siempre voy a estar cuidándolos como cuando éramos chiquitos.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haberme dado la oportunidad de estudiar un Doctorado en la mejor Universidad de América Latina.

A **CONACyT** por la beca de Doctorado (234136) que me fue otorgada para realizar mis estudios en la UNAM y en el extranjero.

Gracias por el apoyo económico que recibí durante mis estudios de doctorado por parte de la **DGAPA-UNAM IN222513**.

A la **Dra. Silvia E. Castillo Blum** por darme la oportunidad de realizar uno de mis más grandes sueños, convertirme en Doctora. Siempre tengo presente toda la ayuda que me proporcionó y le estoy enormemente agradecida.

A la **Dra. Martha E. Sosa** por la asesoría brindada para mi formación académica, por alentarme a ser mejor y reconocer siempre mi esfuerzo.

Al **Dr. Ernesto Rivera** por su apoyo en la revisión de mi trabajo doctoral y todos sus consejos.

Al **Dr. Norberto Farfán** por la ayuda técnica en el diseño y síntesis de los ligantes utilizados en esta tesis.

A los integrantes del jurado asignado para la revisión de esta tesis: **Dra. Norah Barba, Dr. Octavio Álvarez, Dra. Rosa Santillán** y a la **Dra. Elizabeth Chavira**, agradezco sus valiosos comentarios y observaciones a mi trabajo.

**Dra. Norah** muchísimas gracias por todo el apoyo, por siempre aconsejarme de manera comprensiva, de verdad que lo tengo en cuenta.

**Dra. Elizabeth** le quiero agradecer el enorme apoyo que siempre he recibido por parte de usted, de verdad que es una persona hermosa y una gran profesora.

Al **Dr. Lorenzo Sorace** por la asesoría recibida durante mi estancia de investigación en la Università degli Studi Firenze.

Al **Dr. Christian Reber** por todo el apoyo, asesoría y aprendizaje que me brindo durante mi estancia de investigación en la Université de Montreal.

A **Nico** por ser un excelente apoyo y gran compañero de grupo, gracias por comprometerse con mi proyecto y todo la ayuda técnica para estudiar mis 53 compuestos en tan sólo tres meses.

A todos los compañeros de la Université de Montréal: **Caro, Claudia, Félix y Steph**, por hacerme sentir como en casa y no extrañar tanto mi vida en México.

Muchas gracias a la bióloga **Patricia Fierro** por su apoyo incondicional.

Gracias a todos los técnicos de la USAI: **Marisela Gutiérrez Franco, Nayeli López Balbiaux, Víctor Lemus Neri, Marcos Flores Álamo** y **Minerva Monroy Barreto**.

A la técnica **Adriana Tejeda Cruz** (PCeIM) por la obtención de los difractogramas en polvos de algunos de mis compuestos.

A mi gran amigo **Raúl Ramírez Trejo** por todo el apoyo, asesoría y consejos brindados durante mi estancia en la UNAM.

Quiero agradecer a **Daniel Amalric** (Suizo) por ser un amigo incondicional, eres como mi segundo hermano, siempre me escuchaste y apoyaste en todo lo que necesité.

A **Yisus** por ser mi primer estudiante; desde la primera vez que te ví, supe que tienes un gran espíritu científico, eres una gran persona, nunca lo dudes, has aprendido a ser más humilde y eso no es fácil de lograr; sin embargo, es muy útil y necesario en la vida. Sé feliz haciendo lo que amas. Gracias por todo lo que has hecho por mí.

A todos mis compañeros del laboratorio 211 y 214, gracias por hacer del lab un ambiente envidiable y fácil de llevar.

La revisión de esta Tesis de Doctorado estuvo bajo la asesoría del siguiente Jurado:

<b>Cargo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Adscripción</b>
Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química
Primer Vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum	Facultad de Química
Segundo Vocal	Dr. Octavio Álvarez Fragoso	Instituto de Investigaciones en Materiales
Tercer Vocal	Dra. Rosa Santillán Baca	CINVESTAV-IPN
Secretario	Dra. Elizabeth Chavira Martínez	Instituto de Investigaciones en Materiales

Durante este trabajo de investigación, se realizaron dos estancias en el extranjero. La primera tuvo lugar en la **Università degli Studi Firenze** (*febrero a junio del 2013*) y el objetivo principal fue estudiar las propiedades magnéticas de algunos compuestos híbridos seleccionados, bajo la asesoría del Dr. Lorenzo Sorace. La segunda se llevó a cabo en la **Université de Montréal** (*agosto a diciembre del 2014*) para estudiar las propiedades espectroscópicas de los compuestos del tipo *3d-4f*, bajo la asesoría del Dr. Christian Reber.

Este trabajo doctoral ha sido presentado en varios congresos científicos de nivel internacional y nacional, se enlistan a continuación:

**Simposio de Química Heterocíclica CINVESTAV-IPN (28-29 de mayo, 2015)**

Presentación oral del tema: “Estudios espectroscópicos de compuestos de coordinación con iones lantánidos de diferente nuclearidad con ligantes compartimentados”

**17th Annual Chemistry and Biochemistry Graduate Research Conference, Montreal, Canadá (Nov 28, 2014).**

Presentación oral del tema: “Spectroscopy of lanthanide compounds with symmetrical Schiff bases”.

En este Congreso se ganó el primer lugar a la mejor presentación oral.

**41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Singapur, Singapur (Jul 21-25, 2014)**

Presentación oral del tema: “Luminescent properties of lanthanide complexes with heterocyclic ligands”.

**Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Jerusalén, Israel (Jul 7 – 11, 2013)**

Presentación de póster. “Novel hybrid compounds containing  $\text{Ln}^{3+}$  and transition metal ions with versatile applications”.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO</b>	<b>PÁGINAS</b>
RESUMEN	1-2
INTRODUCCIÓN	3-4
ANTECEDENTES	5-18
SECCIÓN EXPERIMENTAL	19-35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Bases de Schiff</i>	36-44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Antenas inorgánicas</i>	44-50
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Compuestos mononucleares</i>	50-59
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Compuestos dinucleares</i>	60-80
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Compuestos trinucleares</i>	81-89
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: <i>Propiedades magnéticas</i>	90-99
CONCLUSIONES	100-102
REFERENCIAS	103-106
ANEXO I: <i>RMN en una y dos dimensiones para las antenas</i>	107-113
ANEXO II: <i>Cálculos teóricos</i>	114-119
ANEXO III: <i>Distancias de enlace de los cristales</i>	120-123

# RESUMEN

Para llevar a cabo el diseño y síntesis de nuevos compuestos de coordinación con iones lantánidos, se utilizaron las siguientes dos bases simétricas de Schiff como ligantes:

- a) 3-((E)-(2-((E)-(2,3-dihidroxibenciliden)amino)benciliden)amino)benceno-1,2-diol,  $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , (**H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>**)
- b) 2-((E)-(2-((E)-(2-hidroxi-3-metoxibenciliden)amino)benciliden)amino)-6 metoxifenol,  $C_{22}H_{20}N_2O_4$ , (**H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>**)

Los cuales se sintetizaron mediante una reacción de condensación entre la *o*-fenilendiamina y dos derivados del benzaldehído a reflujo en etanol durante 6 horas. Se aislaron en total 51 nuevos compuestos de coordinación con los iones de Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup> y Dy<sup>III</sup> y los metales de transición de Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> y Zn<sup>II</sup>. Fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, con la finalidad de conocer la estructura estabilizada en cada uno de ellos, así como sus posibles aplicaciones.

Uno de los objetivos principales de este trabajo fue la obtención de compuestos de coordinación de diferente nuclearidad, para estudiar cómo se van modificando las propiedades luminiscentes y magnéticas al ir variando la estructura del cromóforo y la cantidad de centros metálicos presentes en el compuesto, es por ello que utilizamos los metales de transición y estas dos bases de Schiff, las cuales son muy útiles para estabilizar compuestos híbridos del tipo *3d-4f*, por contar con dos compartimentos, uno interno, ideal para metales pequeños como los del bloque *d* y uno externo conformado por 4 átomos donadores de O, ideal para los iones lantánidos oxofílicos. Se obtuvieron compuestos mononucleares, heterodinucleares y heterotrinnucleares, mediante una reacción en dos pasos, en donde primero se formó el compuesto de coordinación con el metal de transición y después en el mismo seno de la reacción se adicionaron disoluciones etanólicas de la sal de nitrato de Ln<sup>III</sup> para finalmente obtener los compuestos híbridos, al modificar la estequiometría de la reacción se estabilizaron tanto compuestos dinucleares como

trinucleares. Todos los compuestos se aislaron mediante agitación moderada durante 1 a 2 horas y se utilizó etanol como disolvente.

Las propiedades luminiscentes de los compuestos aislados se estudiaron en estado sólido a temperatura ambiente y en algunos casos a 80 K (para todos los compuestos con Nd<sup>III</sup>), utilizando una  $\lambda_{exc}= 488$  nm; los compuestos preparados con el ion neodimio(III) mostraron las transiciones emisivas *f-f* esperadas para este centro metálico, indicándonos que los diferentes cromóforos utilizados en esta investigación, son candidatos óptimos para llevar a cabo la transferencia de energía hacia este metal. Presentando tiempos de vida que van desde los 0.24 ns a los 591 ns.

Por otro lado, las propiedades magnéticas, fueron medidas sólo para algunos compuestos seleccionados, con la finalidad de estudiar las interacciones magnéticas intra e intermoleculares que se pudieran establecer entre los diferentes centros metálicos.

# INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado la demanda de materiales avanzados que puedan ser utilizados en exámenes de diagnóstico médicos, o bien, como monitores de salud, los cuales presenten un bajo costo en el mercado.<sup>[1-9]</sup> Una clase de materiales de las tantas que se han estudiado para ello, son los materiales luminiscentes con iones lantánidos ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ ), los cuales se utilizan ampliamente en una gran cantidad de pruebas de diagnóstico médico. Pero los materiales que existen en la actualidad, requieren una luz de excitación en el intervalo de la luz ultravioleta o ultravioleta cercano, causando daños severos sobre los tejidos biológicos.<sup>[10]</sup> Es por ello, que se han desarrollado sondas alternativas, como aquellas diseñadas con materiales que emitan luz en la región del infrarrojo cercano (NIR, 700 a 1600 nm), por ejemplo, compuestos de coordinación preparados con iones de neodimio ( $\text{Nd}^{\text{III}}$ ), erbio ( $\text{Er}^{\text{III}}$ ) e yterbio ( $\text{Yb}^{\text{III}}$ ),<sup>[11,12,13]</sup> estas sondas funcionan muy bien para propósitos médicos, debido a que ningún tejido biológico presenta luminiscencia en este intervalo, eliminando así las señales de fondo y aumentando de manera considerable la sensibilidad de respuesta de estos materiales luminiscentes. Otra ventaja importante es que la luz NIR es capaz de penetrar de manera más profunda los sustratos biológicos, dando pauta a realizar experimentos de diagnóstico médicos *in vivo*, situación que no es posible al utilizar materiales que luminescen en la región de la luz visible.<sup>[10,14,15]</sup>

Por otro lado, las bases simétricas de Schiff han sido ampliamente estudiadas por su facilidad para estabilizar compuestos de coordinación híbridos, utilizando iones lantánidos y como segundo centro metálico metales de transición ( $\text{M}^{\text{II}}$ ) formando compuestos del tipo ( $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ ), los compuestos obtenidos con esta clase de ligantes o cromóforos pueden ser candidatos a utilizarse como materiales luminiscentes que satisfagan esta gran demanda médica actual.<sup>[16-20]</sup>

En este trabajo de investigación nos enfocamos al diseño, síntesis y caracterización estructural de los compuestos de coordinación obtenidos, así como al estudio de sus propiedades luminiscentes y magnéticas, éstas últimas sólo de algunos

compuestos seleccionados. Se sintetizaron 47 nuevos compuestos de coordinación de diferente nuclearidad con iones lantánidos de  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Dy}^{\text{III}}$  y se utilizaron los iones de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  como segundo centro metálico, dos diferentes bases simétricas de Schiff, y por último se aislaron 4 compuestos de coordinación mononucleares conteniendo únicamente los centros metálicos del bloque *d*. En total se sintetizaron 51 diferentes compuestos, con la finalidad de estudiar cómo se van modificando las propiedades ópticas y magnéticas, al ir cambiando la estructura del cromóforo y la nuclearidad del compuesto. Debido a la gran cantidad de compuestos aislados durante este trabajo de investigación, la tesis se dividirá principalmente en 3 secciones, para simplificar los resultados obtenidos, tal y como sigue a continuación:

- Compuestos mononucleares *4f*
- Compuestos dinucleares del tipo *3d-4f*
- Compuestos trinucleares del tipo *3d-4f-3d*

# ANTECEDENTES

En nuestros días, es muy común encontrarnos con toda clase de materiales luminiscentes de iones lantánidos ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ ), utilizados en la iluminación, en las tintas y marcadores de seguridad de los billetes, como fibras ópticas para las telecomunicaciones, pero también se encuentran en diversas sondas médico biológicas y estos materiales representan tan sólo un tercio del uso mundial de los lantánidos en nuestras vidas cotidianas. Si a este valor le añadimos los vidrios ópticos y los láseres, estaremos hablando de casi el 40% del uso total de estos iones a nivel mundial, por lo tanto, no es una sorpresa que la sociedad científica alrededor del mundo tenga un gran interés en el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos, como podemos ver, las aplicaciones son muy variadas que van desde la ciencia e ingeniería de materiales hasta la medicina, son materiales versátiles que pueden presentar tanto propiedades luminiscentes<sup>[21]</sup> como magnéticas.<sup>[22]</sup>

Si realizamos una búsqueda para el tema *luminiscencia de lantánidos* o algún término asociado en cualquier base de datos bibliográfica, nos arrojará miles de artículos. La misma situación se presenta para magnetismo molecular de compuestos de coordinación que presentan propiedades magnéticas con iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , sin embargo, es más complicado realizar estudios sobre este tópico, debido a que los iones metálicos del bloque  $f$ , presentan anisotropía magnética y desdoblamiento de los niveles energéticos debido al acoplamiento espín órbita, es por ello, que se recurre a modelos más simples para tratar de comprender su ordenamiento magnético.<sup>[22]</sup>

Los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , no sólo son importantes estructuralmente hablando, ya que al ser iones voluminosos, estabilizan números de coordinación altos, dando origen a una amplia gama de impresionantes estructuras y arreglos cristalinos diversos, sino, que también como ya se mencionó anteriormente, presentan múltiples aplicaciones, que pueden ser puramente académicas o aplicables a nuestra vida cotidiana.

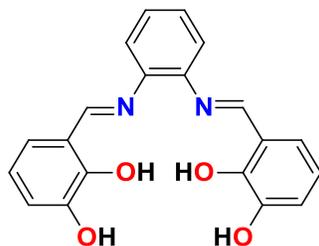
Es importante mencionar que hace algunos años atrás, los iones lantánidos de mayor interés, eran aquellos que emiten en el visible ( $\text{Eu}^{\text{III}}$  o  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ),<sup>[23-27]</sup> pero ahora, en tan solo este pequeño lapso de tiempo las cosas han cambiado, y el mayor interés se ha volcado en los emisores en el infrarrojo cercano ( $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$  e  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ),<sup>[28-32]</sup> es por ello, que resulta de gran interés modificar la naturaleza de los cromóforos, los iones lantánidos utilizados, con la finalidad de mejorar las propiedades ópticas y magnéticas de estos sistemas.

En las últimas décadas se han realizado estudios de compuestos de coordinación híbridos del tipo *3d-4f*, los cuales se pueden aislar de las siguientes maneras:

- 1) Utilizando dos clases de ligantes, uno que proporcione un ambiente de coordinación ideal para metales pequeños como los del bloque *d* y otro segundo ligante que posea átomos donadores electronegativos como el O o F, ideal para los centros metálicos del bloque *f*.<sup>[33,34]</sup>
- 2) Utilizando un solo ligante polidentado, que contenga dos compartimentos diferenciados, uno interno y pequeño para el metal de transición y un compartimento externo y grande ideal para los iones más voluminosos como los  $\text{Ln}^{\text{III}}$ . Para cumplir con este propósito, se utilizan diversas bases de Schiff bicompartimentadas, las cuales cuentan con estos requisitos para la estabilización de compuestos híbridos *3d-4f*.<sup>[35,36]</sup>

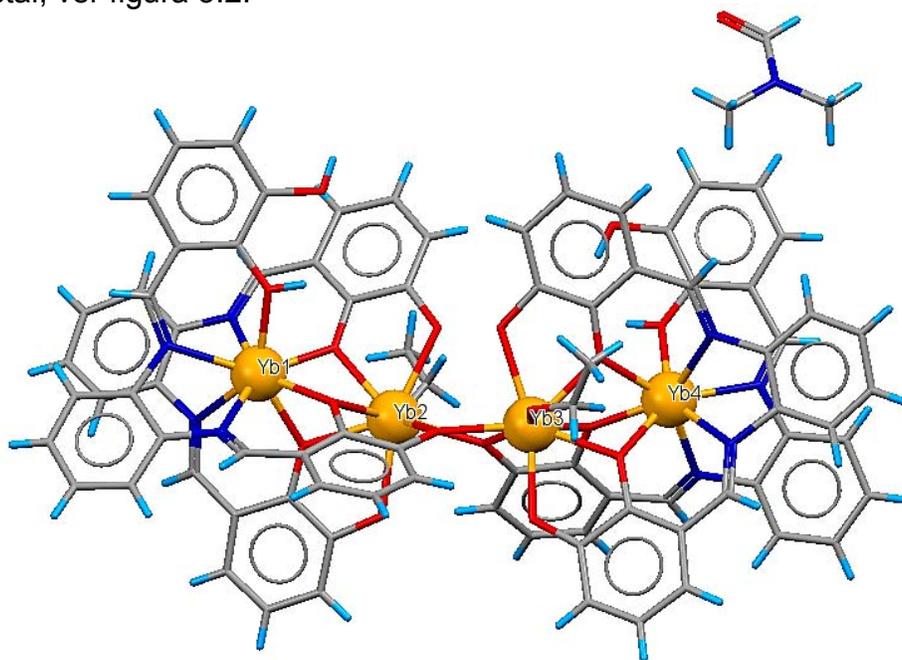
A continuación se resumen algunos trabajos de investigación relacionados con este proyecto, para así ejemplificar lo que se ha hecho hasta el momento.

En 2014 Zhang y colaboradores sintetizaron 5 compuestos de coordinación homotetranucleares, utilizando los iones de  $\text{La}^{\text{III}}$  (1),  $\text{Nd}^{\text{III}}$  (2),  $\text{Yb}^{\text{III}}$  (3),  $\text{Er}^{\text{III}}$  (4) y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  (5) y la siguiente base de Schiff bicompartimentada:<sup>[17]</sup>



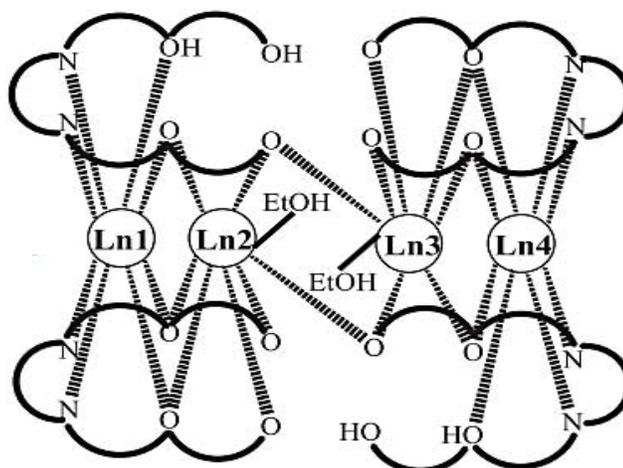
**Figura 3.1.** Ligante N,N'-bis(3-hidroxisaliciliden)benzen-1,2- diamina,  $\text{H}_4\text{L}$ .

Los 5 compuestos son isoestructurales y fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía de IR,  $^1\text{H}$ -RMN y para el compuesto con  $\text{Yb}^{\text{III}}$  fue posible obtener cristales adecuados en DMF para su estudio bajo difracción de rayos X de monocristal, ver figura 3.2.



**Figura 3.2.** Estructura cristalina de  $[\text{Yb}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{L})_2(\text{EtOH})_2]\cdot\text{DMF}$ .

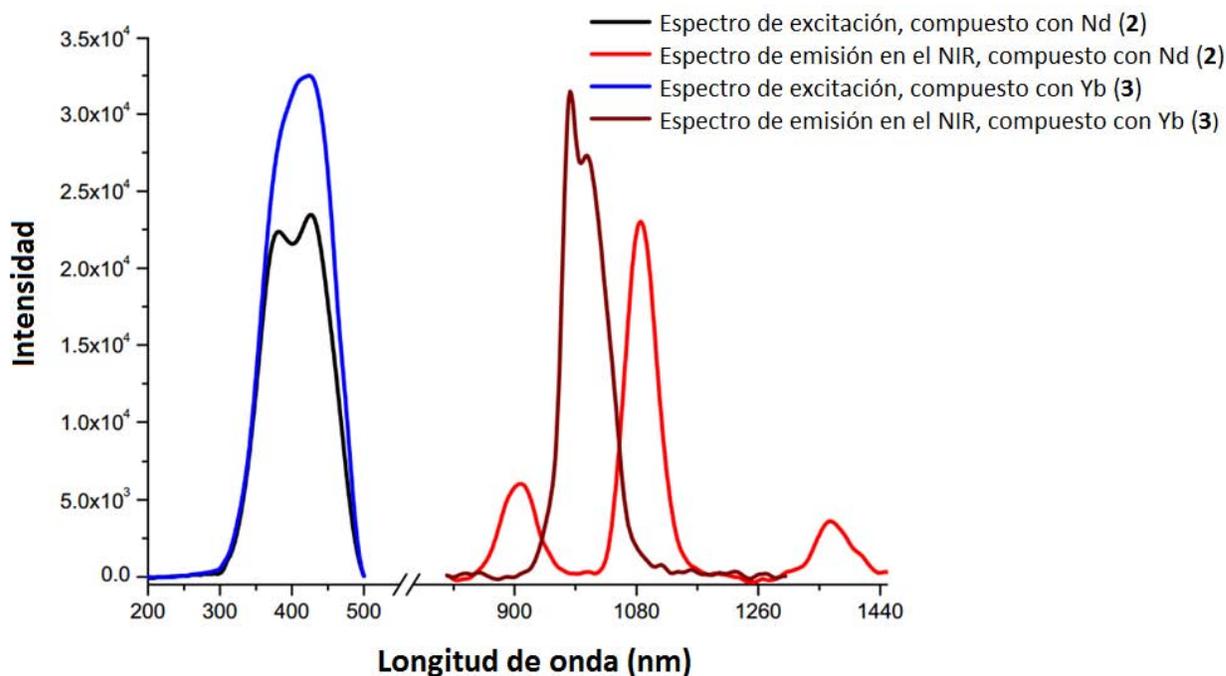
El ligante H<sub>4</sub>L estabiliza diferentes especies desprotonadas: [H<sub>2</sub>L]<sup>2-</sup> y L<sup>4-</sup>, por lo tanto la manera de coordinación es distinta; se tienen 4 centros metálicos de Yb<sup>III</sup> y 4 ligantes, dos de ellos de la forma bidesprotonada y otros dos tetradesprotonados, en la figura 3.3 se muestra el ambiente de coordinación estabilizado alrededor de los iones Ln<sup>III</sup> de esta serie.



**Figura 3.3.** Formas de coordinación de la serie tipo [Ln<sub>4</sub>((OH)<sub>2</sub>-Salophen)<sub>4</sub>].

Como se observa en la figura anterior, el número de coordinación es de 8 para todos los núcleos metálicos, sin embargo, se estabilizan dos tipos diferentes de ambientes de coordinación para los Ln<sup>III</sup>, Ln1 y Ln4 son los que ocupan los dos compartimentos internos de las bases simétricas de Schiff, formados por los 4 átomos donadores N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que los centros metálicos internos Ln2 y Ln3, se tienen dos ligantes coordinados a través de átomos de oxígeno, 7 provistos por el compartimento externo de las bases de Schiff, uno de ellos actúa como un puente oxo y el octavo sitio de coordinación es ocupado por una molécula de etanol, ver figura 3.2. y 3.3.

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de estos compuestos de coordinación en disoluciones 10<sup>-5</sup> M de acetonitrilo, a temperatura ambiente y se utilizó una  $\lambda_{exc}$  = 420 nm, donde fue posible identificar las transiciones emisivas *f-f* esperadas para los iones de Nd<sup>III</sup> e Yb<sup>III</sup>, ver figura 3.4.



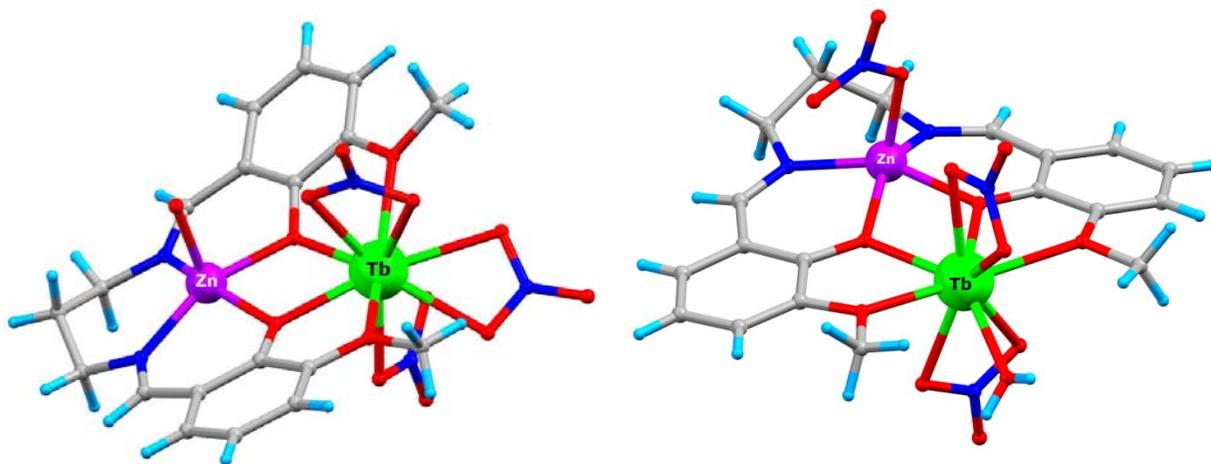
**Figura 3.4.** Espectros de emisión en MeCN a temperatura ambiente de compuestos **2** y **3**.

Con estos resultados concluyen que la base de Schiff H<sub>4</sub>L, modula las propiedades NIR emisoras de los iones de Nd<sup>III</sup> e Yb<sup>III</sup>, ya que resultó ser un candidato óptimo para llevar a cabo la transferencia de energía hacia los centros metálicos, debido al acoplamiento energético que hay entre el estado triplete de este cromóforo y los estados excitados de los Ln<sup>III</sup> en cuestión.

El grupo encabezado por Marius Andruh,<sup>[35,36]</sup> en 2011 aisló una serie de 13 compuestos híbridos (Zn<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>), estabilizando un número de coordinación de 10 para los iones Ln<sup>III</sup> más grandes ( $4f^0$ - $4f^9$ ) y de 9 para los iones más pequeños ( $4f^8$ - $4f^{11}$ ), el ion Zn<sup>II</sup> en todos los complejos mostró una geometría de pirámide de base cuadrada, ver figura 3.5.

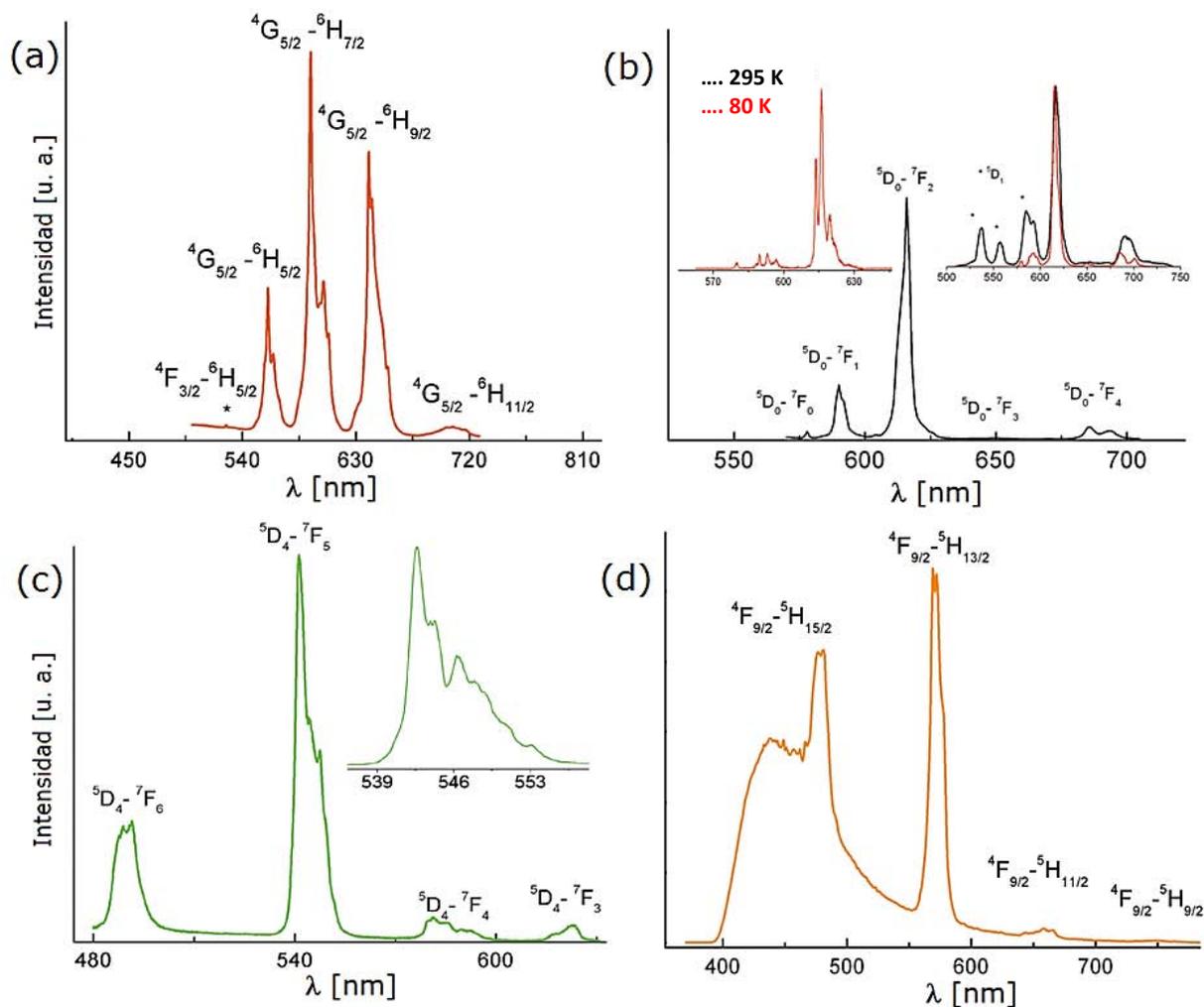
Estos compuestos híbridos fueron sintetizados empleando como ligante una base de Schiff, H<sub>2</sub>valpn= 1,3-propanodi-ilbis(2-imi-nometilen-6-metoxi-fenol), cuya importancia radica en que posee dos sitios de coordinación: el *interno*, conformado por átomos donadores de N y O, ideal para metales pequeños como los del bloque

*d*; y uno *externo* conformado por 4 átomos donadores de O, capaz de incorporar iones más grandes como los Ln<sup>III</sup>, figura 3.5.



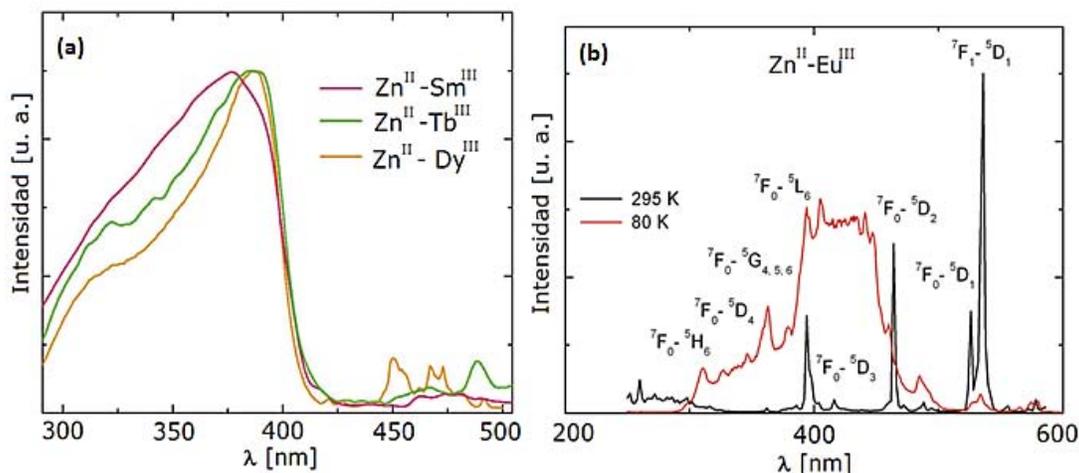
**Figura 3.5.** A la izquierda, vista de la estructura de  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$  y a la derecha de  $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{valpn})\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Se estudiaron las propiedades luminiscentes y las propiedades magnéticas de los complejos híbridos. Los compuestos que mostraron actividad luminiscente fueron:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3]$ , donde Ln<sup>III</sup>= Sm, Eu, Tb y Dy. Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente, y en algunos casos a 80 K (para Eu<sup>III</sup>), figura 3.6.



**Figura 3.6.** (a) Espectro de emisión del complejo híbrido [Zn<sup>II</sup>-Sm<sup>III</sup>],  $\lambda_{exc}$ = 390 nm; (b) espectro de emisión del complejo [Zn<sup>II</sup>-Eu<sup>III</sup>] a 295 K y  $\lambda_{exc}$ = 535 nm, *der.* espectro de emisión a 295 K ( $\lambda_{exc}$ =394 nm) y 80 K ( $\lambda_{exc}$ = 425 nm), *izq.* espectro de emisión en alta resolución a 80 K ( $\lambda_{exc}$ = 425 nm); (c) espectro de emisión del complejo [Zn<sup>II</sup>-Tb<sup>III</sup>] a 300 K ( $\lambda_{exc}$ = 390 nm), (ampliación) espectro de emisión alrededor de  $^5D_4$ - $^7F_5$  después de una excitación láser a 337 nm; (d) espectro de emisión del complejo [Zn<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>] utilizando una  $\lambda_{exc}$ = 390 nm.

En cada uno de los espectros de emisión anteriores se observan las transiciones electrónicas características de cada uno de los iones Ln<sup>III</sup> en cuestión, lo cual los llevó a obtener los espectros de excitación para de esta manera corroborar que la transferencia de energía se está llevando a cabo a partir del grupo antena conformado por [Zn(valpn)(H<sub>2</sub>O)] hacia los centros metálicos, figura 3.7.



**Figura 3.7. (a)** Espectros de excitación de  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Sm}^{\text{III}}]$ ,  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Tb}^{\text{III}}]$  y  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Dy}^{\text{III}}]$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 594, 542$  y  $574$  nm respectivamente); **(b)** Espectros de excitación de  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Eu}^{\text{III}}]$  obtenidos a 295 y 80 K ( $\lambda_{\text{exc}} = 614$  nm).

En el espectro a, figura 3.7 se observa una banda ancha, atribuible a las transiciones propias del ligante ( ${}^1\pi-\pi^*$ ), lo cual corrobora la presencia del efecto antena en los complejos híbridos  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}]$ , concluyendo que el fragmento  $[\text{Zn}(\text{valpn})(\text{H}_2\text{O})]$  es un candidato óptimo para llevar a cabo la transferencia de energía hacia los iones de  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Dy}^{\text{III}}$  a temperatura ambiente. En el complejo  $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Eu}^{\text{III}}]$  la transferencia de energía se logra a una temperatura de 80 K, debido a que en el espectro de excitación a temperatura ambiente se observan las transiciones características del ion  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , lo cual indica que las propiedades luminiscentes del complejo son debidas al propio ion y no al efecto antena a 295 K.

Las propiedades magnéticas de los complejos híbridos  $d-f$  se estudiaron pulverizando los cristales y se dispersaron en aceite para evitar la orientación en el campo. Los valores de  $\chi_M T$  para los complejos híbridos  $d-f$  y los resultados experimentales (figura 3.8) coinciden con otros reportes de la literatura,<sup>[22,37]</sup> ver tabla 3.1:

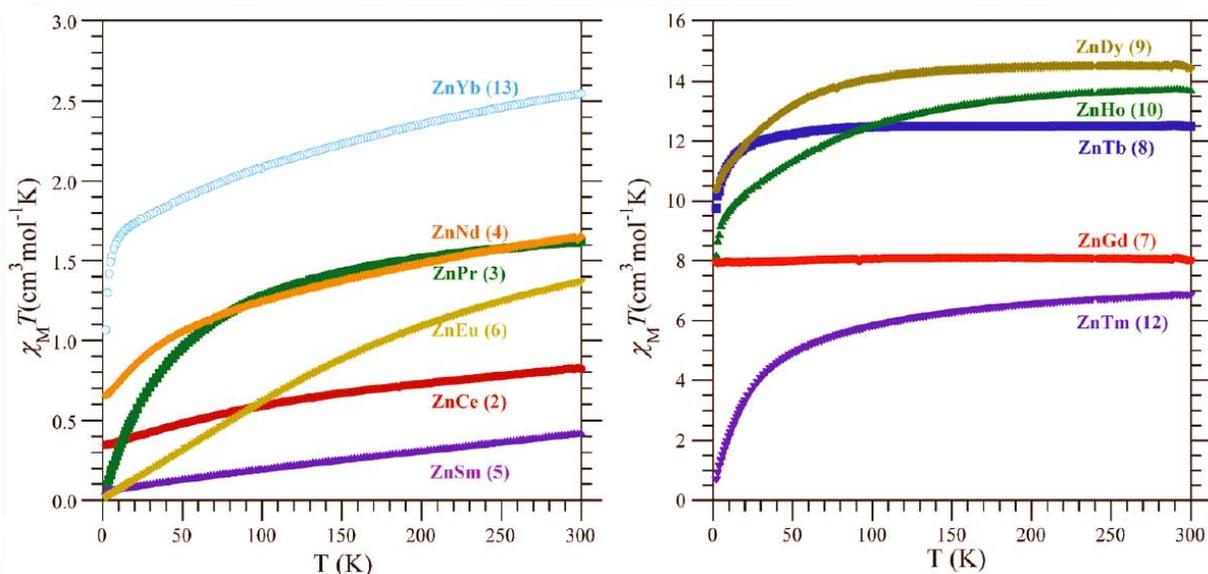


Figura 3.8. Variación de  $\chi_M T$  para los complejos.

Tabla 3.1. Valores teóricos (teo.) y experimentales (exp.) del producto  $\chi_M T$  para los complejos.

COMPUESTO	$(\chi_M T)_{\text{teo}} (\text{Ln}^{\text{III}})$	$(\chi_M T)_{\text{exp}} [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$
2) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnCe}$	0.79	0.74
3) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnPr}$	1.60	1.62
4) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnNd}$	1.64	1.65
5) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnSm}$	0.09	0.42
6) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnEu}$	0	1.37
7) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnGd}$	7.88	8.16
8) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnTb}$	11.81	12.49
9) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{ZnDy}$	14.17	14.54
10) $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{ZnHo}$	14.06	14.06
11) $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{ZnEr}$	11.48	11.51
12) $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{ZnTm}$	7.15	6.85
13) $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{ZnYb}$	2.57	2.49

También sintetizaron 11 compuestos heteronucleares del tipo  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ , utilizando el mismo ligante,  $\text{H}_2\text{valp} = 1,3\text{-propanodi-ilbis}(2\text{-imi-nometilen-6-metoxi-fenol})$  y los iones  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}$  (1),  $\text{Ce}$  (2),  $\text{Pr}$  (3),  $\text{Nd}$  (4),  $\text{Sm}$  (5),  $\text{Eu}$  (6),  $\text{Gd}$  (7),  $\text{Tb}$  (8),  $\text{Dy}$  (9),  $\text{Ho}$  (10) y  $\text{Er}$  (11), donde se estabilizaron 4 diferentes arreglos cristalinos (figura 3.9); también lograron aislar un compuesto tetranuclear hidroxopunteado del tipo  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Yb}^{\text{III}}\text{-Yb}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  (12). En todos los compuestos aislados los iones de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  estabilizaron

un número de coordinación de 6 con una geometría octaédrica, proporcionada por la base tetragonal del compartimento interno  $N_2O_2$  de la base de Schiff y 2 moléculas de disolvente apicales, las cuales pueden ser de acetonitrilo o agua, mientras que los iones  $Ln^{III}$  mostraron diversos números de coordinación influenciados por las moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos del bloque *f* y el comportamiento versátil de coordinación de los iones nitratos (monodentado o bidentado), ver figura 3.9. Todos los iones  $Ln^{III}$  estabilizaron un número de coordinación de 10, con excepción de los compuestos **8** y **9**, donde el  $Ln^{III}$  posee un número de coordinación de 9, por otro lado, en el compuesto tetranuclear de  $Yb^{III}$ , éste presentó un número de coordinación de 8. Es importante mencionar que en los compuestos **2** y **4**, se encontraron en el cristal dos especies bimetalicas, una especie neutra y otra especie catiónica, donde los ambientes de coordinación alrededor de los átomos metálicos son diferentes, pero los números de coordinación son los mismos, completándose la esfera de coordinación con moléculas de agua.<sup>[38]</sup>

A continuación se presentan los diferentes tipos de compuestos que aislaron en ese trabajo:

**Tipo I.**

- a)  $[Ni(CH_3CN)_2(valpn)Ln(NO_3)_3]$ : La (**1**), Pr (**3**)
- b)  $[Ni(CH_3CN)_2(valpn)Ln(NO_3)_3] \cdot 3CH_3CN \cdot 2H_2O$ : Sm (**5**)
- c)  $[Ni(CH_3CN)_2(valpn)Ln(NO_3)_3] \cdot 3CH_3CN$ : Eu(**6**), Gd (**7**), Er (**11**)

**Tipo II.**

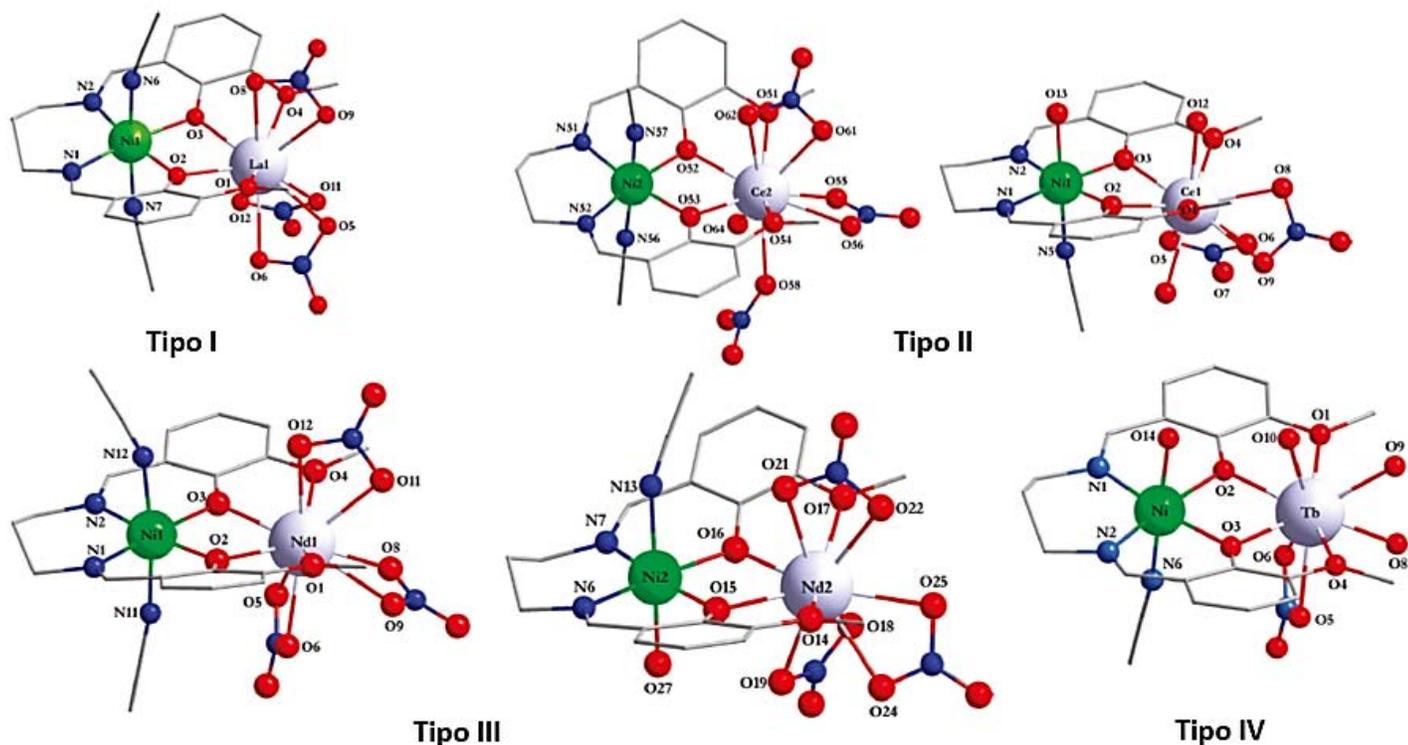
- a)  $[Ni(CH_3CN)_2(valpn)Ce(NO_3)_3(H_2O)][Ni(CH_3CN)(H_2O)(valpn)Ce(NO_3)_2(H_2O)] \cdot NO_3 \cdot 2CH_3CN$ : Ce (**2**)

**Tipo III.**

- a)  $[Ni(CH_3CN)_2(valpn)Nd(NO_3)_3][Ni(CH_3CN)(H_2O)(valpn)Nd(NO_3)_3] \cdot CH_3CN \cdot 0.5 H_2O$ : Nd (**4**)

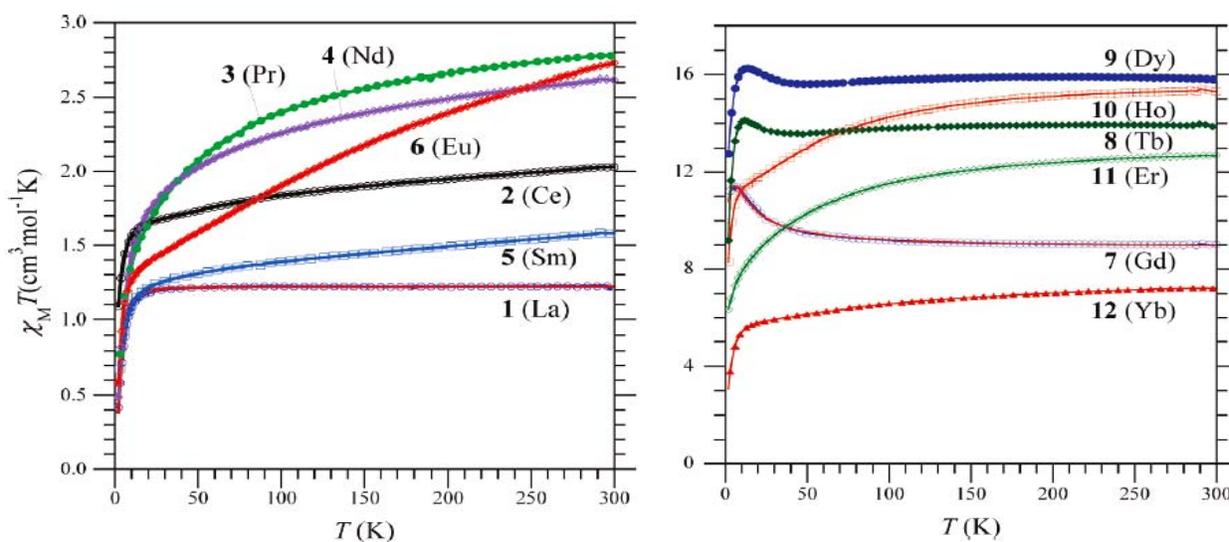
**Tipo IV.**

- a)  $[Ni(CH_3CN)(H_2O)(valpn)Ln(NO_3)(H_2O)_3] \cdot 2NO_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ : Tb (**8**), Dy (**9**)



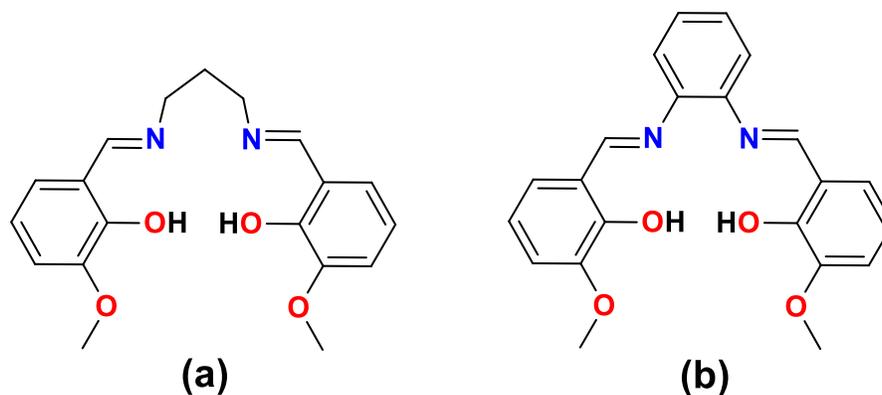
**Figura 3.9.** Estructuras cristalinas estabilizadas en los compuestos bimetalicos  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$  (se omiten los protones por claridad).

Se estudiaron las propiedades magnéticas de estos compuestos (figura 3.10) y la naturaleza de la interacción de intercambio mediante la comparación con sus análogos  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ ,<sup>[[35,36]</sup> lo cual les permitió establecer que la interacción entre los núcleos es antiferromagnética con los iones 4f del inicio de la serie lantánida y conforme se avanza en la serie, es decir, desde el gadolinio isotrópico hasta el final, la interacción evoluciona a ferromagnética.<sup>[38]</sup> Por otro lado, los compuestos aislados no mostraron propiedades luminiscentes, debido a que, el  $\text{Ni}^{\text{II}}$  desactiva los estados excitados de los iones lantánidos, porque posee estados electrónicos excitados de menor energía, y es mediante la población de estos niveles no emisivos que se lleva a cabo la relajación de los electrones, de hecho en la literatura no se encuentran muchos ejemplos de compuestos de coordinación con níquel(II) luminiscentes, todos ellos siguen la regla de *Kasha*.<sup>[39,40]</sup>



**Figura 3.10.** Variación de  $\chi_M T$  para los compuestos de coordinación bimetalicos (1-11) y el compuesto tetranuclear  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})\text{Yb}(\text{NO}_3)(\mu_2\text{-OH})_2]_2$  (12).

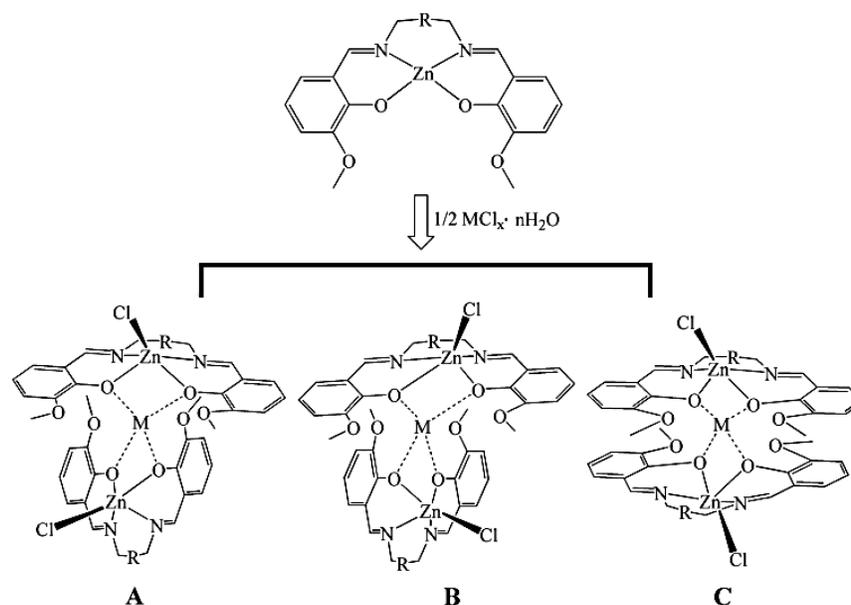
En el año de 2009 Jiang y colaboradores sintetizaron 15 compuestos de coordinación heterometálicos trinucleares  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-M}\text{-Zn}^{\text{II}}$ , ( $\text{M} = \text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ) y las siguientes 2 bases simétricas de Schiff,<sup>[20]</sup> ver figura 3.11:



**Figura 3.11.** (a)  $N,N'$ -bis(3-metoxisalicylidene)propilen-1,3-diamina ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ ). (b)  $N,N'$ -bis(3-metoxisalicylidene)benzen-1,2-diamina ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ ).

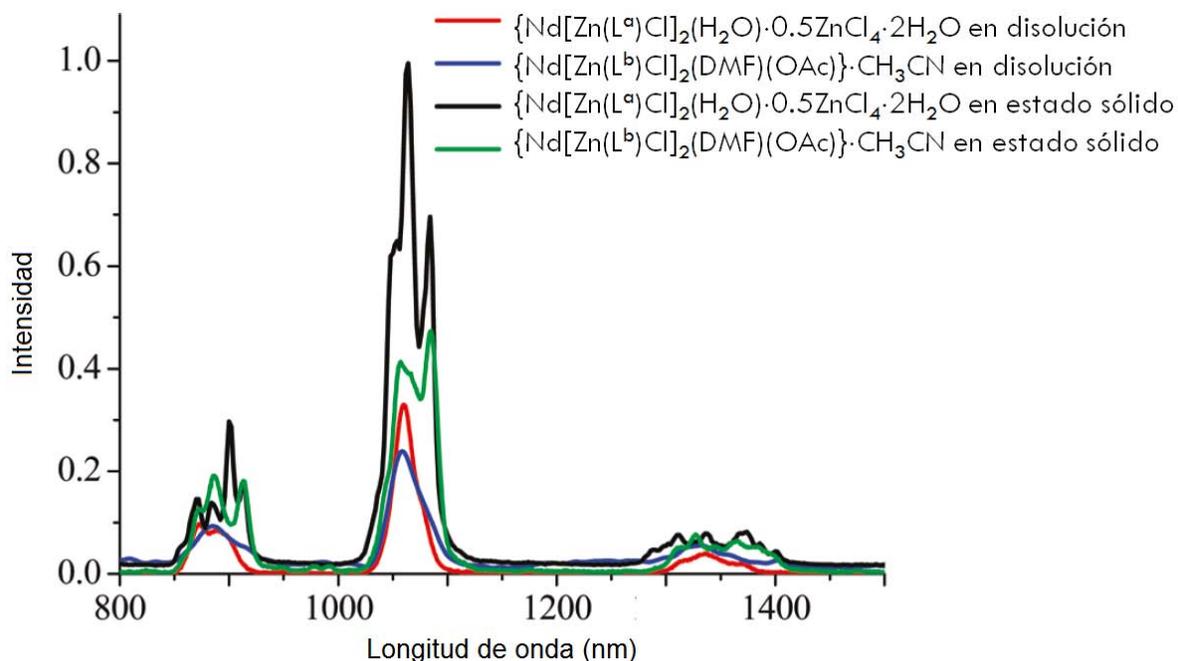
Estudios mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal revelaron que se estabilizaron dos tipos de arreglos cristalinos para los compuestos aislados; con el ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  se observaron estructuras tipo doble propela (mezcla racémica) y

con el segundo ligante  $H_2L^b$  estructuras tipo sandwich para los iones  $Ln^{III}$ , ver figura 3.12.



**Figura 3.12.** Dos enantiómeros **A** y **B** exhibiendo una configuración de doble propela, y el compuesto **C** muestra una configuración tipo sandwich.

Las propiedades luminiscentes de estos compuestos de coordinación trinucleares fueron estudiadas en estado sólido y en disoluciones de DMSO en una concentración de  $10^{-5}$  M; los espectros de luminiscencia obtenidos fueron comparados con los espectros de las antenas conformadas por los complejos de  $ZnL^a$  y  $ZnL^b$ , donde para la primera serie con  $H_2L^a$ , la antena resulta eficiente para llevar a cabo la transferencia de energía hacia el ion  $Tb^{III}$ , debido a que fue posible identificar las transiciones  $f-f$  para este centro metálico en el espectro de emisión y con un tiempo de vida de 0.74 ns. Por otro lado, para el ion  $Nd^{III}$ , fue posible identificar las tres transiciones emisivas  $f-f$  esperadas para este ion en estado sólido y en disolución (figura 3.13), lo cual indica que las dos antenas funcionaron para este centro metálico del bloque  $f$ , presentando tiempos de vida de 1.27  $\mu s$  y 1.12  $\mu s$  para  $\{Nd[Zn(L^a)Cl]_2(H_2O)\} \cdot 0.5ZnCl_4 \cdot 2H_2O$  y  $\{Nd[Zn(L^b)Cl]_2(DMF)(OAc)\} \cdot CH_3CN$  respectivamente (figura 3.13).



**Figura 3.13.** Espectros de emisión en estado sólido y disoluciones de DMSO para los compuestos de  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , donde para  $\text{NdZnL}^a$  excitando a 385 nm (sólido) y 360 nm (disolución) y para el complejo  $\text{NdZnL}^b$  emplearon una longitud de onda de excitación de 460 nm (sólido y disolución).

Con estos resultados concluyen que las propiedades luminiscentes del ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  pueden ser moduladas fácilmente mediante cambios estructurales en los cromóforos utilizados para actuar como antenas.

# SECCIÓN EXPERIMENTAL

## 4.1. Reactivos e instrumentación

Los reactivos utilizados fueron utilizados sin previa purificación y comprados a SIGMA-ALDRICH.

Los instrumentos utilizados para las mediciones espectroscópicas tienen las siguientes especificaciones:

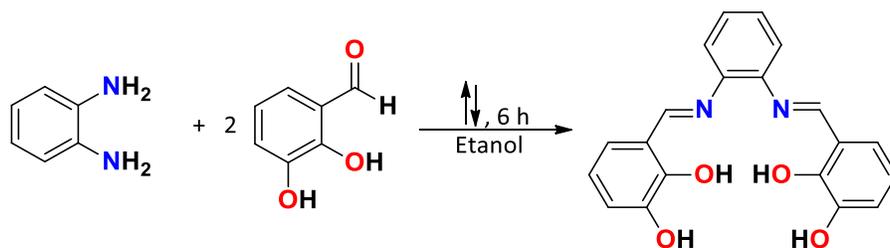
MEDICIÓN	EQUIPO	UBICACIÓN
ANÁLISIS ELEMENTAL	Instruments EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Facultad de Química, edificio B
FTIR	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4,000 a 400 $\text{cm}^{-1}$	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Facultad de Química, edificio B
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Facultad de Química, edificio B
DC-SQUID	Magnetómetro criogénico S600 SQUID, equipado con un supermagneto conductor de 6.5 T, operando en un intervalo de temperatura de 2 a 320 K	Università degli Studi di Firenze, Dipartimento de Chimica, Laboratorio di Magnetismo Molecolare
RPE-BANDA X	EPR E500, banda-X Eleksys, Bruker equipado con crióstato de helio de Instruments (4-300 K)	Università degli Studi di Firenze, Dipartimento de Chimica, Laboratorio di Magnetismo Molecolare
DIFRACTÓMETRO DE RX DE POLVOS	Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance, equipado con un dispositivo para la difracción de películas delgadas a alta (300-1800 K) y bajas (100-300) temperaturas	Università degli Studi di Firenze, Dipartimento de Chimica, Laboratorio di Magnetismo Molecolare
UV-VIS (ESTADO SÓLIDO)	Espectrofotómetro Cary 6000i Uv-Vis-NIR de Varian con una ventana de 200 a 1200 nm	Université de Montréal, Département de Chimie
EMISIÓN (ESTADO SÓLIDO)	Espectrofotómetro InVia acoplado a un microscopio Leica. La $\lambda_{exc}$ = 488 nm. Las mediciones dependientes de la temperatura fueron obtenidas utilizando un micro Linkam.	Université de Montréal, Département de Chimie
RAMAN	Espectrofotómetro InVia acoplado a un microscopio Leica con $\lambda_{exc}$ = 785 nm.	Université de Montréal, Département de Chimie
TERMOGRAVIMETRÍA	Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101.	Università degli Studi di Firenze, Dipartimento de Chimica, Laboratorio di Magnetismo Molecolare

## 4.2. Síntesis de las bases simétricas de Schiff

### 4.2.1. *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>)

En un matraz bola de fondo redondo de 250 mL se colocaron 10 mmol (1.0814 g) de *o*-fenilendiamina y 20 mmol (2.7624 g) de 2,3-dihidroxisalicilaldehído, posteriormente se adicionaron 120 mL de etanol anhidro y la mezcla de reacción se colocó a reflujo con agitación durante 6 horas. Terminado el tiempo de reacción se obtuvo un sólido rojo, el cual fue aislado por filtración y lavado con etanol anhidro caliente (3x10 mL) y finalmente se dejó secar a vacío durante 24 h<sup>[40a]</sup>. El cromóforo deseado fue obtenido con un rendimiento del 88% (3.0534 g). Análisis elemental calculado para C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, %C 69.0, %H 4.6, %N 8.0. Encontrado %C 69.0, %H 4.4, %N 8.2. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.91 (2H, s, **OH-2**), 9.26 (2H, s, **OH-3**), 8.88 (2H, s, **H-7**), 7.35 – 7.48 (4H, m, **H-10** y **H-9**), 7.12 (2H, dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, **H-6**), 6.95 (2H, dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, **H-4**), 6.79 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, **H-5**).<sup>[40a]</sup>

El diagrama de reacción se muestra a continuación (diagrama 4.2.1.)



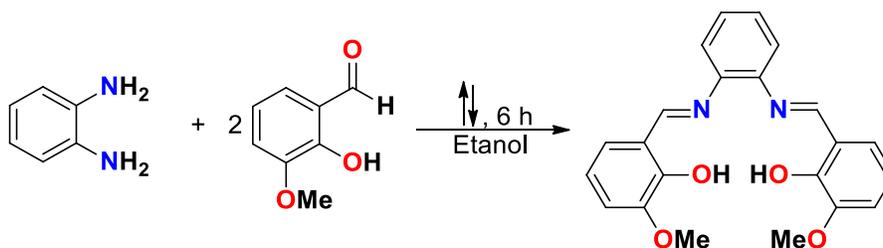
**Diagrama 4.2.1.** Reacción para la síntesis del ligante C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>).

#### 4.2.2. *N,N'*-bis(3-metoxisaliciliden)benzen-1,2-diamina (**H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>**)

En un matraz bola de fondo redondo de 250 mL se colocaron 10 mmol (1.0814 g) de *o*-fenilendiamina y 20 mmol (3.0430 g) de 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, posteriormente se adicionaron 120 mL de etanol anhidro y la mezcla de reacción se colocó a reflujo con agitación durante 6 horas. Terminando el tiempo de reacción se obtuvo un sólido anaranjado, el cual fue aislado del medio de reacción mediante filtración, el precipitado fue lavado con etanol caliente y secado con ayuda de vacío durante 24 h.

La base simétrica de Schiff fue obtenida en un rendimiento alto del 79% (2.9763 g). Análisis elemental calculado para C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, %C 70.2, %H 5.4, %N 7.4. Encontrado %C 70.4, %H 5.2, %N 7.5. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.03 (2H, s, **OH-2**), 8.85 (2H, s, **H-7**), 7.29 - 7.43 (4H, m, **H-10** y **H-9**), 7.20 (2H, dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, **H-6**), 7.07 (2H, dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, **H-4**), 6.85 (2H, t, *J* = 7.9 Hz, **H-5**), 3.76 (6H, s, **-OCH<sub>3</sub>**).<sup>[40a]</sup>

En el diagrama de reacción 4.2.2 se muestra la reacción de síntesis para el ligante (**H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>**).



**Diagrama 4.2.2.** Reacción para la síntesis del ligante C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (**H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>**).

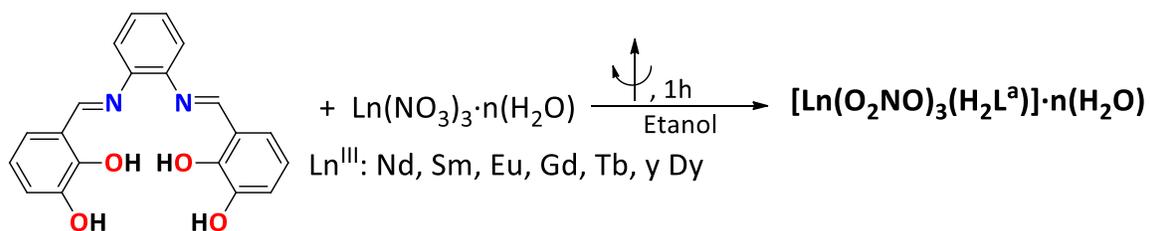
#### 4.3. Método general de síntesis para los compuestos de coordinación: mononucleares y polinucleares utilizando el ligante **H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>**

Se sintetizaron diversos compuestos de coordinación con iones Ln<sup>III</sup> utilizando la base simétrica de Schiff **H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>**, modificando la estequiometría de la reacción y utilizando Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> o Zn<sup>II</sup> (M<sup>II</sup>) como segundo centro metálico. Aislamos compuestos

de coordinación mononucleares de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , compuestos heterodinucleares  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ , donde  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$  y complejos heterotrinucleares  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ , y un compuesto trinuclear del tipo  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$ . Empezaremos describiendo la síntesis de los compuestos de coordinación mononucleares de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , siguiendo con los compuestos heterodinucleares y finalizaremos la parte de síntesis con los compuestos heterotrinucleares, todos ellos aislados utilizando el ligante con 4 grupos hidroxilos,  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ .

#### 4.3.1. Método general de síntesis de los compuestos mononucleares de $\text{Ln}^{\text{III}}$

Se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación con la base de Schiff  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  y las sales de nitrato de los siguientes metales del bloque *f*:  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , mediante agitación de la mezcla de reacción formada por el ligante disuelto en etanol anhidro y la sal de nitrato del lantánido correspondiente. A continuación se presenta el diagrama general de la reacción para la síntesis de los compuestos mononucleares de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  (diagrama 4.3.1).



**Diagrama 4.3.1.** Reacción de síntesis para los compuestos mononucleares de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

- Síntesis de compuestos de coordinación mononucleares del tipo  $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^{\text{a}})] \cdot x(\text{H}_2\text{O})$

En un matraz bola de fondo plano de 125 mL, se colocaron 0.3484 g (1 mmol) de la base de Schiff ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ ) y se disolvieron en 60 mL de etanol anhidro mediante calentamiento a ebullición, una vez disuelto el ligante, se retira el matraz de la parrilla de calentamiento y se adicionan lentamente a la mezcla de reacción 1 mmol de la sal de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en estado sólido, la reacción se deja en agitación durante 1 hora, ver diagrama 4.3.1. Se aislaron precipitados de color anaranjado en

todos los casos, que fueron filtrados y lavados con etanol caliente (3x10 mL) y secados al vacío durante 24 horas, con rendimientos altos.

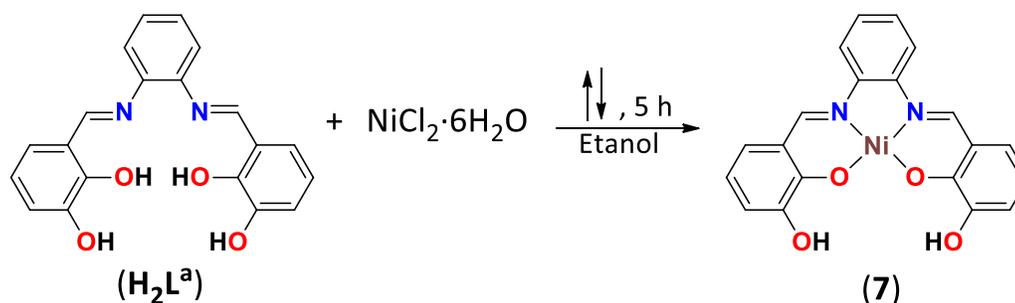
- **[Nd(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·1.5(H<sub>2</sub>O), (1)**, rendimiento 73% (0.5141 g), análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14.5</sub>Nd**, %C 34.0, %H 2.7, %N 9.9. Encontrado %C 34.2, %H 2.5, %N 9.5.
- **[Sm(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·(H<sub>2</sub>O), (2)**, rendimiento 67% (0.4708 g), análisis calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub>Sm**, %C 34.2, %H 2.4, %N 10.0. Encontrado %C 33.9, %H 2.6, %N 10.0.
- **[Eu(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·2(H<sub>2</sub>O), (3)**, rendimiento del 69% (0.5008 g), análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15</sub>Eu**, %C 33.3, %H 2.8, %N 9.7. Encontrado %C 33.4, %H 2.5, %N 9.2.
- **[Gd(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·2(H<sub>2</sub>O), (4)**, rendimiento del 73% (0.5302 g). Análisis calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15</sub>Gd**, %C 33.0, %H 2.8, %N 9.6. Encontrado %C 33.4, %H 2.6, %N 9.4.
- **[Tb(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·3.5(H<sub>2</sub>O), (5)**, rendimiento del 66% (0.4994 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>16.5</sub>Tb**, %C 31.8, %H 3.1, %N 9.3. Encontrado %C 31.8, %H 2.6, %N 9.1.
- **[Dy(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·2.5(H<sub>2</sub>O), (6)**, rendimiento del 70% (0.5157 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15.5</sub>Dy**, %C 32.4, %H 2.9, %N 9.4. Encontrado %C 32.4, %H 2.7, %N 9.3.

#### 4.3.2. Método general de síntesis de los cromóforos que contienen metales del bloque d

Se sintetizaron 3 compuestos de coordinación con los metales de transición de níquel(II), cobre(II) y cinc(II) y el ligante **H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>**, fueron aislados mediante técnicas de síntesis similares, las cuales se explicarán más adelante para cada uno de ellos.

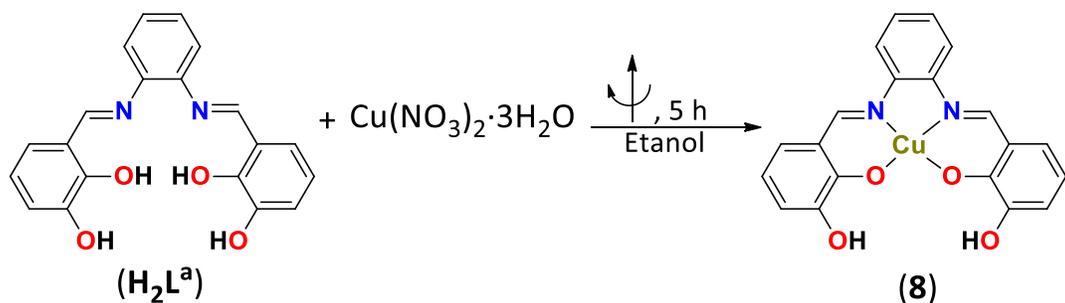
#### 4.3.2.1 Síntesis de los grupos antena o cromóforos que contienen metales de transición ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ , $\text{Cu}^{\text{II}}$ o $\text{Zn}^{\text{II}}$ )

- a) Síntesis de  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}})]$ :** Para la síntesis del precursor mononuclear de níquel(II), se añadieron 1 mmol (0.0348 g) del ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  a un matraz bola que contenía 50 mL de etanol absoluto, se agregó 1 mmol (0.0238 g) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla de reacción resultante se agitó durante 5 horas. Se dejó reposar la mezcla de reacción y posteriormente se filtró con ayuda de vacío el precipitado terracota. Es importante mencionar que aislamos el compuesto  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}})]$  utilizando tanto  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- **$[\text{Ni}(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4)]$ , (7)**, rendimiento del 100% (0.4050 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ , %C 59.3, %H 3.5, %N 7.1. Encontrado %C 58.5, %H 3.5, %N 7.1.  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  9.11 (2H, s, **H-7**), 8.55 (2H, s, **OH-3**), 8.15 (2H, dt,  $J = 7.3, 3.6$  Hz, **H-9**), 7.35 (2H, dt,  $J = 6.3, 3.5$  Hz, **H-10**), 7.09 (2H, dd,  $J = 8.3, 1.6$  Hz, **H-6**), 6.81 (2H, d,  $J = 7.1$  Hz, **H-4**), 6.53 (2H, t,  $J = 7.7$  Hz, **H-5**).



**Diagrama 4.3.2.1.a.** Síntesis del compuesto mononuclear de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

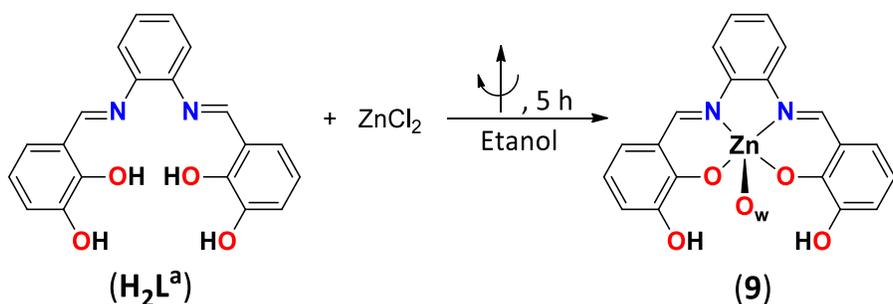
- b) Síntesis de  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{a}})]$ :** El cromóforo aislado con cobre(II) es un precipitado de color terracota y se obtuvo de manera similar al anterior precursor con níquel(II), pero se utilizó la sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en vez de la sal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- **$[\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4)]$ , (8)**, rendimiento del 76% (0.3104 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ , %C 58.6, %H 3.4, %N 6.8. Encontrado %C 58.1, %H 3.2, %N 7.2.



**Diagrama 4.3.2.1.b.** Síntesis del compuesto mononuclear de  $Cu^{II}$ .

c) **Síntesis de  $[Zn(L^a)(OH_2)]$ :** El precursor mononuclear de cinc(II) fue preparado de manera similar a los dos anteriores, utilizando la sal de  $ZnCl_2$  anhidra. Una vez terminada la reacción (5 h) se adicionaron 25 mL de agua destilada fría para favorecer la precipitación del producto, posteriormente se filtró el polvo amarillo obtenido con ayuda de vacío y se dejó secar durante 24 h.

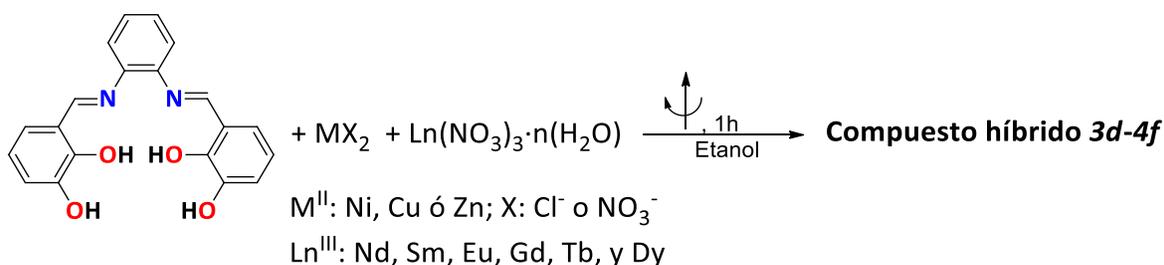
- **$[Zn(C_{20}H_{16}N_2O_4)(OH_2)]$ , (9)**, rendimiento del 35% (0.1516 g). El análisis elemental calculado para  $C_{20}H_{16}N_2O_5Zn$ , %C 55.9, %H 3.8, %N 6.5. Encontrado %C 56.3, %H 3.4, %N 6.9.  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  9.05 (2H, s, **H-7**), 8.07 (2H, s, **OH-3**), 7.93 (2H, dd,  $J = 6.2, 3.5$  Hz, **H-9**), 7.39 (2H, dd,  $J = 6.2, 3.3$  Hz, **H-10**), 6.94 (2H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, **H-6**), 6.81 (2H, dd,  $J = 7.3, 1.7$  Hz, **H-4**), 6.42 (2H, t,  $J = 7.7$  Hz, **H-5**).



**Diagrama 4.3.2.1.c.** Síntesis del precursor mononuclear con cinc(II), donde  $w =$  agua.

### 4.3.3. Método general de síntesis de los compuestos híbridos

Por otro lado, los compuestos híbridos fueron sintetizados en una reacción de dos pasos: formando primero el precursor con el metal de transición ( $M^{II}$ : Ni, Cu o Zn) y posteriormente *in situ* se adicionaron disoluciones etanólicas que contenían 1 mmol (obtención de compuestos dinucleares) o 0.5 mmol (para la síntesis de los compuestos trinucleares) de la sal de nitrato de los diferentes iones lantánidos ( $Ln^{III}$ : Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) y la resultante mezcla de reacción se dejó en agitación durante una hora, obteniendo precipitados de color café amarillentos para los 6 compuestos con cobre(II) del tipo  $Ln^{III}$ -Cu $^{II}$ , amarillos para los 6 compuestos aislados con cinc(II) del tipo  $Ln^{III}$ -Zn $^{II}$  y color terracota para los 12 compuestos trinucleares sintetizados con níquel(II) del tipo Ni $^{II}$ - $Ln^{III}$ -Ni $^{II}$ , ver el diagrama 4.3.3.



**Diagrama 4.3.3.** Diagrama de reacción para la síntesis de compuestos de coordinación heteronucleares del tipo  $3d-4f$  ó  $3d-4f-3d$ , utilizando la base de simétrica de Schiff  $H_2L^a$ .

### 4.3.4. Síntesis de compuestos de coordinación híbridos dinucleares del tipo $[LnCu(O_2NO)_3(L^a)] \cdot xH_2O$

Se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación heterodinucleares con los iones  $Ln^{III}$  y como segundo centro metálico al Cu $^{II}$ , para ello se utilizó una estequiometría de reacción de 1:1:1 ( $H_2L^a:M^{II}:Ln^{III}$ ) y disolviendo 0.3484 g (1 mmol) de la base de Schiff ( $H_2L^a$ ) en 50 mL de etanol con ayuda de agitación y calentamiento, una vez disuelto el ligante, se retiró el matraz de la parrilla de calentamiento y se adicionaron 10 mL de una disolución etanólica que contenía 1 mmol de la sal de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (0.2957 g) y se dejó agitando durante 10 minutos, posteriormente se adicionaron 10 mL de una disolución etanólica que contenía 1

mmol de la sal de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla de reacción se dejó agitando durante una hora, ver diagrama 4.3.3. Los precipitados cafés amarillentos obtenidos, fueron filtrados, lavados con etanol caliente (3x10 mL) y secados al vacío durante 24 horas.

- **$[\text{NdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , (10)**, rendimiento del 81% (0.6136 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{ONdCu}$** , %C 31.7, %H 2.1, %N 9.2. Encontrado %C 31.4, %H 2.1, %N 9.0.
- **$[\text{SmCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , (11)**, rendimiento del 79% (0.6051 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{14}\text{SmCu}$** , %C 31.4, %H 2.1, %N 9.2. Encontrado %C 31.1, %H 1.7, %N 9.2.
- **$[\text{EuCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , (12)**, rendimiento del 73% (0.5495 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{EuCu}$** , %C 30.6, %H 2.3, %N 8.9. Encontrado %C 30.6, %H 2.2, %N 8.8.
- **$[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (13)**, rendimiento del 67% (0.5017 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{GdCu}$** , %C 29.8, %H 2.5, %N 8.7. Encontrado %C 29.9, %H 2.3, %N 8.5.
- **$[\text{TbCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (14)**, rendimiento del 69% (0.5274 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{TbCu}$** , %C 29.7, %H 2.5, %N 8.7. Encontrado %C 29.6, %H 2.2, %N 8.4.
- **$[\text{DyCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (15)**, rendimiento del 63% (0.4898 g). El análisis elemental calculado para  **$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_{16}\text{DyCu}$** , %C 29.6, %H 2.5, %N 8.6. Encontrado %C 29.9, %H 2.2, %N 8.3.

#### 4.3.5. Síntesis de compuestos de coordinación híbridos dinucleares del tipo **$[\text{LnZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{OH}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$**

Se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación heterodinucleares del tipo  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$ , de manera similar a la síntesis de los compuestos con  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , para ello, se utilizó la sal de  $\text{ZnCl}_2$  en vez de la de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ver diagrama 4.3.3.

- **[NdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·2H<sub>2</sub>O, (16)**, rendimiento del 50% (0.3846 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>ClNdZn**, %C 31.2, %H 2.6, %N 7.3. Encontrado %C 31.1, %H 2.2, %N 7.8.
- **[SmZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)], (17)**, rendimiento del 54% (0.4007 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ClSmZn**, %C 32.5, %H 2.2, %N 7.6. Encontrado %C 32.3, %H 2.4, %N 7.1.
- **[EuZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·H<sub>2</sub>O, (18)**, rendimiento del 57% (0.4361 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>ClEuZn**, %C 31.6, %H 2.4, %N 7.4. Encontrado %C 31.4, %H 2.5, %N 7.7.
- **[GdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·3H<sub>2</sub>O, (19)**, rendimiento del 60% (0.4809 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>ClGdZn**, %C 30.0, %H 2.8, %N 7.0. Encontrado %C 29.7, %H 2.3, %N 7.0.
- **[TbZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·3H<sub>2</sub>O, (20)**, rendimiento del 64% (0.5132 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>ClTbZn**, %C 29.9, %H 2.8, %N 7.0. Encontrado %C 29.5, %H 2.3, %N 7.0.
- **[DyZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)], (21)**, rendimiento del 65% (0.4862 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ClDyZn**, %C 32.0, %H 2.1, %N 7.5. Encontrado %C 32.1, %H 2.1, %N 7.2.
- **[DyZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(EtOH)]·3(EtOH), (22)**. Este compuesto de coordinación dinuclear se aisló de manera similar al bloque, con la diferencia de que la reacción se llevó a cabo con un exceso de disolvente y finalizado el tiempo de reacción, el matraz se dejó reposar durante varios días, al segundo día se observaron pequeños cristales de color anaranjado amarillentos, los cuales fueron adecuados para su estudio bajo la técnica de rayos X de monocristal.
- **[SmZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·EtOH, (23)**. Este complejo se aisló de manera similar a los compuestos dinucleares Ln<sup>III</sup>-Zn<sup>II</sup>, utilizando la sal del Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de la sal de ZnCl<sub>2</sub>, y ocupando la misma técnica de cristalización del compuesto **22**.

#### 4.3.6. Síntesis de compuestos de coordinación híbridos trinucleares del tipo $[\text{LnNi}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación del tipo  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ , se disolvió 1 mmol (0.3484 g) del ligante  $\text{H}_2\text{L}^a$  en 50 mL de etanol anhidro y se calentó a ebullición, una vez conseguido esto, se retiró el matraz de la parrilla de calentamiento y se agregaron 10 mL de una disolución etanólica, la cual contenía 1 mmol (0.2908 g) de la sal de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la mezcla de reacción se dejó agitar por 10 minutos, posteriormente se adicionaron 10 mL de una disolución etanólica que contenía 0.5 mmoles de la sal de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ : Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) y finalmente se dejó agitar durante una hora. Los precipitados fueron aislados mediante filtración a vacío, lavados con etanol caliente (3x10 mL) y secados con ayuda de vacío durante 24 horas. Se obtuvieron polvos de color terracota en todos los casos con rendimientos de reacción altos, cercanos al 90%.

- **$[\text{NdNi}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (24)**, rendimiento del 94% (0.5581 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_{20}\text{NdNi}_2$ , %C 40.2, %H 2.9, %N 8.2. Encontrado %C 39.1, %H 2.3, %N 8.6.
- **$[\text{SmNi}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , (25)**, rendimiento del 89% (0.5447 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_{21.5}\text{SmNi}_2$ , %C 39.1, %H 2.5, %N 8.7. Encontrado %C 38.7, %H 3.0, %N 8.0.
- **$[\text{EuNi}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (26)**, rendimiento del 92% (0.5377 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_7\text{O}_{18}\text{EuNi}_2$ , %C 41.2, %H 2.6, %N 8.4. Encontrado %C 41.1, %H 2.3, %N 8.5.
- **$[\text{GdNi}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (27)**, rendimiento del 64% (0.4003g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_{20}\text{GdNi}_2$ , %C 39.8, %H 2.8, %N 8.1. Encontrado %C 39.2, %H 2.2, %N 8.6.
- **$[\text{TbNi}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (28)**, rendimiento del 87% (0.5276 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_{20}\text{TbNi}_2$ , %C 39.7, %H 2.8, %N 8.1. Encontrado %C 39.0, %H 2.4, %N 8.6.

- **[DyNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O, (29)**, rendimiento del 82% (0.4787 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>O<sub>17.5</sub>DyNi<sub>2</sub>**, %C 41.1, %H 2.5, %N 8.4. Encontrado %C 41.0, %H 2.1, %N 8.6.

#### 4.3.7. Síntesis de compuestos de coordinación híbridos trinucleares del tipo **[LnNi<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)]Cl(NO<sub>3</sub>)·xH<sub>2</sub>O**

Se sintetizaron 6 compuestos de coordinación heterometálicos trinucleares de manera similar a la obtención de compuestos del tipo **[LnNi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>NO)(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·xH<sub>2</sub>O** con la diferencia de que la sal metálica de níquel utilizada fue NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en lugar de la sal de nitrato de níquel(II) hexahidratada.

- **[NdNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O, (30)**, rendimiento del 87% (0.5019 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NdNi<sub>2</sub>**, %C 41.6, %H 2.7, %N 6.0. Encontrado %C 41.4, %H 3.1, %N 6.0.
- **[SmNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O, (31)**, rendimiento del 89% (0.5248 g). Análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>5</sub>O<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Sm**, %C 40.6, %H 3.2, %N 5.9. Encontrado %C 40.2, %H 2.6, %N 6.4.
- **[EuNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O, (32)**, rendimiento del 82% (0.5012 g). Análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Eu**, %C 41.8, %H 3.0, %N 6.1. Encontrado %C 41.5, %H 2.6, %N 6.4.
- **[GdNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O, (33)**, rendimiento del 87% (0.4938 g). Análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>O<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Gd**, %C 42.4, %H 2.8, %N 6.3. Encontrado %C 42.3, %H 2.8, %N 6.2.
- **[TbNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, (34)**, rendimiento del 94% (0.5238 g). Análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Tb**, %C 42.9, %H 2.7, %N 6.3. Encontrado %C 43.1, %H 2.7, %N 6.5.
- **[DyNi<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl(NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, (35)**, rendimiento del 88% (0.4957 g). Análisis elemental calculado para **C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Dy**, %C 42.8, %H 2.7, %N 6.2. Encontrado %C 42.7, %H 2.5, %N 6.3.
- **[TbZn<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)·EtOH, (36)**. Se aisló un compuesto heterotrinuclear empleando la sal de ZnCl<sub>2</sub> anhidra en vez de las sales de

níquel(II), obteniendo cristales de color amarillo ideales para su estudio bajo difracción de rayos X de monocristal.

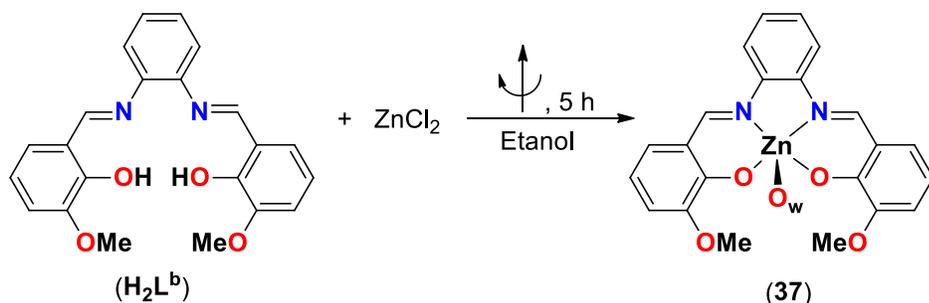
#### 4.4. Método general de síntesis para los compuestos de coordinación: dinucleares utilizando el ligante $H_2L^b$

Se aislaron 12 nuevos compuestos de coordinación heterometálicos dinucleares con el ligante *N,N'*-bis(3-metoxisaliciliden)bencen-1,2-diamina ( $H_2L^b$ ), las sales de  $ZnCl_2$  anhidra ó  $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y los iones de  $Nd^{III}$ ,  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$  y  $Dy^{III}$ ; mediante un método de síntesis de dos pasos. También fue sintetizada la antena conformada por el compuesto de coordinación mononuclear  $ZnL^b$ , ver diagrama 4.4.1.

##### 4.4.1 Síntesis del compuesto de coordinación $[ZnL^b(OH_2)]$

En un matraz bola de 250 mL de disolvieron 0.3764 g (1 mmol) del ligante  $H_2L^b$  en etanol con calentamiento y agitación, una vez disuelto el ligante, el matraz se retiró de la mantilla de calentamiento y se añadieron 10 mL de una disolución etanólica que contenía 0.1364 g (1 mmol) de la sal anhidra de  $ZnCl_2$ , la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 5 horas, finalizado el tiempo de reacción, el polvo de color amarillo intenso fue filtrado y lavado con etanol (3x10 mL) y se dejó secar al vacío durante 24 h.

- $[Zn(C_{22}H_{18}N_2O_4)(OH_2)]$ , (37), rendimiento del 30% (0.1317 g). El análisis elemental calculado para  $C_{22}H_{20}N_2O_5Zn$ , %C 57.7, %H 4.4, %N 6.1. Encontrado %C 59.7, %H 4.2, %N 6.7.



**Diagrama 4.4.1.** Ruta sintética para la obtención del compuesto mononuclear con  $Zn^{II}L^b$ .

#### 4.4.2 Síntesis de los compuestos híbridos dinucleares del tipo $[LnZn(O_2NO)_2(Cl)(L^b)] \cdot xH_2O$

Se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación heterodinucleares, empleando el ligante  $H_2L^b$ , la sal de  $ZnCl_2$  anhidra y las diferentes sales de nitrato de los iones lantánidos de  $Nd^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$  y  $Dy^{III}$ , mediante una técnica de síntesis de dos pasos, donde en un matraz bola de 125 mL se disolvieron 0.1 mmol del ligante en 25 mL de etanol caliente, posteriormente se adicionaron 5 mL de una disolución etanólica que contenía 0.1 mmol de la sal de  $ZnCl_2$  y la mezcla de reacción se dejó agitar durante 10 minutos, finalmente se agregaron 5 mL de una disolución en etanol del lantánido correspondiente (0.1 mmol), dejando agitar por una hora el matraz sin calentamiento, los precipitados obtenidos fueron lavados con etanol caliente y filtrados con ayuda de vacío y secados durante 24 horas. Para los compuestos de coordinación aislados con  $Sm^{III}$  y  $Eu^{III}$  se utilizó un mmol de las sales de nitrato del lantánido correspondiente y por tanto también fueron pesados 1 mmol del ligante y de la sal de nitrato de cinc(II) hexahidratada.

-  $[NdZn(O_2NO)_2(Cl)(C_{22}H_{18}N_2O_4)] \cdot 3H_2O$ , (**38**), rendimiento del 36% (0.0283 g). El análisis elemental calculado para  $C_{22}H_{24}N_4O_{13}ClNdZn$ , %C 33.1, %H 3.0, %N 7.0. Encontrado %C 33.3, %H 3.0, %N 6.9.

-  $[SmZn(O_2NO)_2(Cl)(C_{22}H_{18}N_2O_4)] \cdot H_2O$ , (**39**), rendimiento del 30% (0.2275 g). El análisis elemental calculado para  $C_{22}H_{20}N_4O_{11}ClSmZn$ , %C 34.4, %H 2.6, %N 7.3. Encontrado %C 34.3, %H 2.1, %N 7.5.

- **[EuZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O, (40)**, rendimiento del 32% (0.2483 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ClEuZn**, %C 34.4, %H 2.6, %N 7.3. Encontrado %C 34.5, %H 2.0, %N 7.5.

- **[GdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O, (41)**, rendimiento del 34% (0.0266 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ClGdZn**, %C 34.1, %H 2.6, %N 7.2. Encontrado %C 34.1, %H 2.6, %N 7.0.

- **[TbZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·3H<sub>2</sub>O, (42)**, rendimiento del 42% (0.0339 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>ClTbZn**, %C 32.5, %H 3.0, %N 6.9. Encontrado %C 32.4, %H 2.6, %N 6.9.

- **[DyZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·5H<sub>2</sub>O, (43)**, rendimiento del 38% (0.0324 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>15</sub>ClDyZn**, %C 31.0, %H 3.3, %N 6.6. Encontrado %C 30.6, %H 2.8, %N 6.6.

#### 4.4.3 Síntesis de los compuestos híbridos dinucleares del tipo **[LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>b</sup>)(OH<sub>2</sub>)]·nH<sub>2</sub>O**

Esta serie de 6 compuestos de coordinación heterodinucleares se obtuvo de manera similar al bloque anterior, con la diferencia de que se empleó la sal de nitrato de cinc(II) hexahidratada en lugar de la sal de cloruro de cinc(II) anhidra.

- **[NdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·1.5H<sub>2</sub>O, (44)**, rendimiento del 45% (0.0364 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15.5</sub>NdZn**, %C 32.4, %H 2.8, %N 8.6. Encontrado %C 32.4, %H 2.7, %N 8.7.

- **[SmZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]**, (45), rendimiento del 31% (0.2417 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub>SmZn**, %C 33.3, %H 2.5, %N 8.8. Encontrado %C 33.8, %H 2.4, %N 9.0.

- **[EuZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]**, (46), rendimiento del 54% (0.4275 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub>EuZn**, %C 33.2, %H 2.5, %N 8.8. Encontrado %C 33.5, %H 2.0, %N 9.0.

- **[GdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·1.5H<sub>2</sub>O, (47)**, rendimiento del 50% (0.0411 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15.5</sub>GdZn**, %C 31.9, %H 2.8, %N 8.5. Encontrado %C 33.5, %H 2.0, %N 9.0.

- **[TbZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·3.5H<sub>2</sub>O, (48)**, rendimiento del 52% (0.0453 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>17.5</sub>TbZn**, %C 30.5, %H 3.1, %N 8.1. Encontrado %C 30.0, %H 2.9, %N 8.4.

- **[DyZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(OH<sub>2</sub>)]·4H<sub>2</sub>O, (49)**, rendimiento del 54% (0.4275 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>DyZn**, %C 30.1, %H 3.2, %N 8.0. Encontrado %C 29.7, %H 3.2, %N 8.5.

#### 4.5. Síntesis de compuestos híbridos para su estudio magnético

**a) Síntesis de [GdCuL<sup>b</sup>] (50)**: En un matraz bola de 150 mL se disolvieron en 25 mL de etanol caliente 0.0376 g (0.1 mmol) del ligante **H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>**, posteriormente se adicionaron 5 mL de una disolución etanólica que contenía 0.1 mmol (0.0175 g) de la sal de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos, después se adicionaron 10 mL de una disolución de etanol con 0.1 mmol (0.0451 g) de la sal de Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, la reacción se dejó en agitación durante 2 horas. Finalizado el tiempo de reacción se filtró el precipitado de color café obtenido y fue lavado con etanol caliente (3 x 10mL), se dejó secar a vacío durante 24 horas.

- **[GdCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·3H<sub>2</sub>O, (50)** rendimiento del 71% (0.0575 g). El análisis elemental calculado para **C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>ClGdCu**, %C 32.7, %H 3.0, %N 6.9. Encontrado %C 32.4, %H 2.7, %N 7.3.

**b) Síntesis de [NdCu<sub>2</sub>L<sup>a</sup>]<sub>2</sub> (51)**: En un matraz bola de 50 mL se adicionaron 0.0348 g (0.1 mmol) del ligante **H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>** y se agregaron 25 mL de etanol, la mezcla se calentó a ebullición, posteriormente se adicionaron 10 mL de una

disolución etanólica que contenía 0.1 mmol (0.0175 g) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y una vez que se observó que la mezcla estaba homogénea (5 minutos) se procedió a adicionar la disolución de etanol conteniendo 0.05 mmol (0.0219 g) de la sal de  $\text{Nd}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se retiró el matraz de la mantilla de calentamiento y se colocó en otra parrilla de agitación sin calentamiento y la mezcla de reacción se dejó en agitando durante 2 horas. El matraz se dejó reposar durante 24 horas, pasado este tiempo se procedió a filtrar el precipitado de color café obtenido y fue secado durante 24 horas.

- $[\text{NdCu}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{Cl})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , (**51**) rendimiento del 72% (0.044 g). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_{19.5}\text{ClNdCu}_2$ , %C 39.9, %H 3.1, %N 6.9. Encontrado %C 39.7, %H 2.9, %N 6.4.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron los ligantes  $H_2L^a$  y  $H_2L^b$ ,<sup>[41-43]</sup> 4 compuestos de coordinación con metales de transición ( $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Zn^{II}$ )<sup>[44,45]</sup> y 47 compuestos de coordinación que contienen iones lantánidos; complejos mononucleares ( $Nd^{III}$ ,  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$  y  $Dy^{III}$ ) y compuestos heteronucleares con metales del bloque  $4f$  y  $3d$ . Las bases de Schiff fueron de gran importancia para la realización de este trabajo, son ligantes luminiscentes e idóneos para estabilizar compuestos heteronucleares, debido a que poseen un compartimento interno y pequeño conformado por 4 átomos donadores (2 átomos de N y 2 átomos de O) para metales del bloque  $d$  y un compartimento más grande externo conformado por 4 átomos donadores de oxígeno, ideal para los iones lantánidos,<sup>[36,38]</sup> ver figura 5.1.1. Se aislaron compuestos de diferente nuclearidad: mononucleares ( $4f$ ), heterodinucleares ( $3d-4f$ ) y heterotrinucleares ( $3d-4f-3d$ ), con la finalidad de estudiar las propiedades magnéticas y luminiscentes, así como se ven afectadas al ir incrementando el número de núcleos metálicos en las moléculas, variando el ambiente químico a través de coordinarlas a iones metálicos, y modificando sus niveles energéticos.

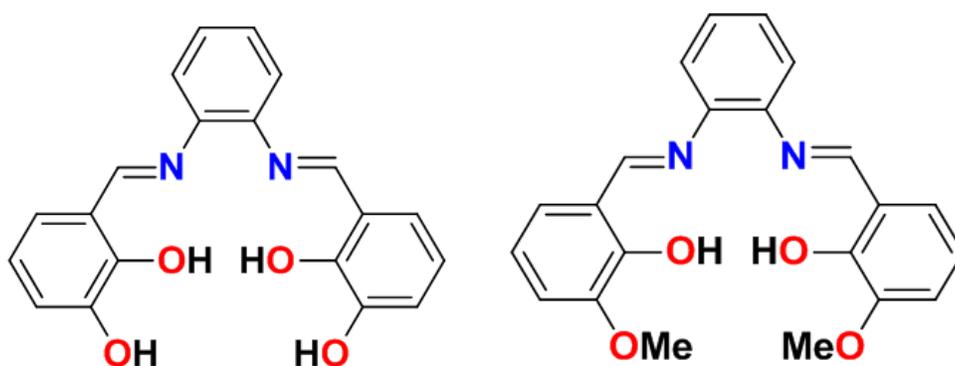


Figura 5.1.1. Bases simétricas de Schiff  $H_2L^a$  y  $H_2L^b$ .

En este capítulo se presentará la caracterización de las bases de Schiff (“cromóforos orgánicos”), seguido de los 4 compuestos de coordinación con los metales de transición, los cuales fueron utilizados como “cromóforos inorgánicos” y finalizaremos con las diferentes series de compuestos de coordinación con iones lantánidos, las cuales se dividieron en:

✚ **Compuestos mononucleares (4f)**

- Compuestos  $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{a}})$

✚ **Compuestos heterodinucleares (3d-4f)**

- Compuestos  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{\text{a}}$
- Compuestos  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}^{\text{a}}$
- Compuestos  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}^{\text{b}}$

✚ **Compuestos heterotrinucleares (3d-4f-3d)**

- Compuestos  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{a}}$
- Compuesto  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}^{\text{a}}$

**5.1. Caracterización de las bases simétricas de Schiff  $N,N'$ -bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ , ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ ) y  $N,N'$ -bis(3-metoxisaliciliden)bencen-1,2-diamina ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ ), antenas orgánicas.**

Mediante una reacción de condensación entre la *o*-fenilendiamina y el 2,3-dihidroxibenzaldehído o el 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído se aislaron en alto rendimiento las bases de Schiff  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  y  $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ ; respectivamente, poseen un comportamiento de ligante polidentado, con 8 sitios de coordinación, 4 de ellos conforman el compartimento interno ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) ideal para iones pequeños como los del bloque d y los otros 4 forman parte del compartimento externo ( $\text{O}_2\text{O}_2$ ) ideal para iones grandes y oxofílicos como los lantánidos.<sup>[36,38]</sup>

Los ligantes fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental (4.2 de sección experimental), espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía Raman, absorción electrónica en

disolución y en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (1D y 2D) y espectroscopía de luminiscencia.

- Espectroscopía de Infrarrojo y Raman

Los espectros de infrarrojo son de gran utilidad en la caracterización de los compuestos con iones metálicos, debido a que es posible identificar si se llevó a cabo la coordinación del ligante al centro metálico, mediante comparaciones de los espectros de los ligantes libres (sin coordinar) con los espectros de los compuestos de coordinación, habrá desplazamientos en las vibraciones asociadas a los átomos involucrados en el sitio de coordinación.

En ambos espectros fue posible identificar una banda de absorción ancha e intensa en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración característica del grupo funcional  $\nu(\text{OH})$  y una banda vibracional débil ( $3053$  y  $3275\text{ cm}^{-1}$ , para  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  y  $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ , respectivamente) debida a la vibración  $\nu(\text{N-C-H})$ . La absorción alrededor de  $1610\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la combinación de vibraciones  $\delta(\text{C-O-H} + \nu\text{C=N} + \nu\text{C=C}_{\text{aromático}})$ . Los modos vibracionales  $\delta(\text{C-O-H})$  y  $\nu(\text{C-O})$  fueron observados aproximadamente en  $1480$  y  $1280\text{ cm}^{-1}$  [43]. Los datos espectroscópicos vibracionales se presentan en la tabla 5.1.1.

**Tabla 5.1.1.** Principales modos vibracionales para las bases de Schiff

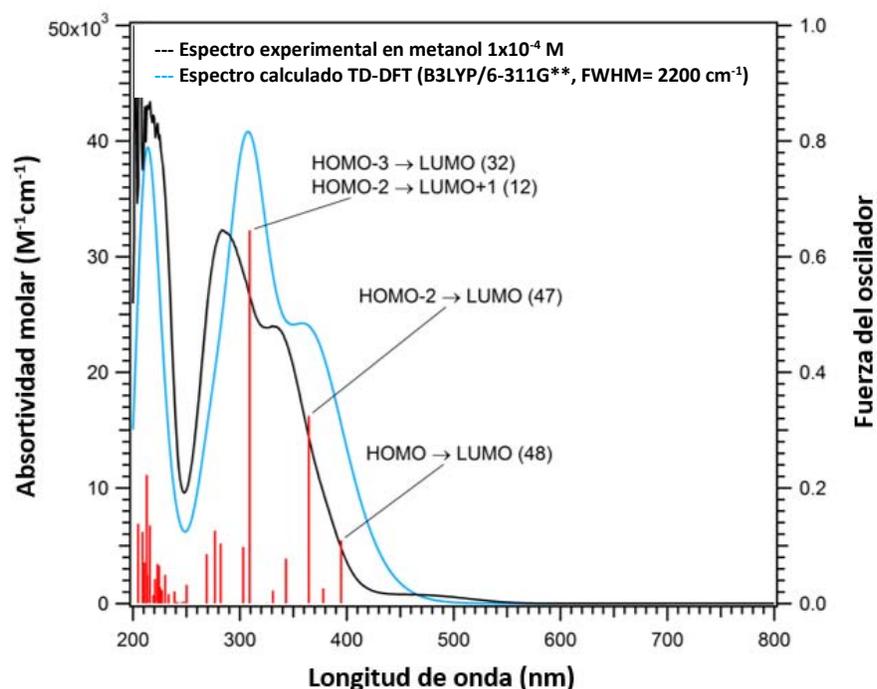
Ligante	$\text{cm}^{-1}$				
	$\nu(\text{N-C-H})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (Raman)	$\nu(\text{C=N})$ (IR)	$\nu(\text{C=N})$ (Raman)
$\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$	3053	1272	1352	1611	1582
$\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$	3275	1293	1288	1612	1612

- Espectroscopía Electrónica

Los espectros electrónicos de los ligantes  $H_2L^a$  y  $H_2L^b$ , se adquirieron en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa y en disoluciones de metanol a temperatura ambiente, a continuación se resumen los resultados obtenidos en la tabla 5.1.2.

Para el ligante  $H_2L^a$ , el espectro de absorción en metanol ( $1 \times 10^{-4}$  M) muestra dos bandas de absorción muy intensas con el máximo en 285 nm y corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la cual involucra a los orbitales moleculares localizados en el grupo fenólico del cromóforo; un hombro en 334 nm asignado a la transferencia de carga intramolecular  $n \rightarrow \pi^*$  de los orbitales del C=N y del anillo bencénico y una banda débil en 468 nm, asignada a la transición  $S_1 \rightarrow T_1$ , la cual se confirmó mediante cálculos teóricos DFT, ver figura 5.1.2.<sup>[43,44]</sup>

El espectro en estado sólido no muestra la misma definición y resolución, sin embargo, se aprecia la transición  $S_1 \rightarrow T_1$  en aproximadamente 450 nm.



**Figura 5.1.2.** Espectros de absorción en metanol del ligante  $H_2L^a$ , en negro se muestra el espectro experimental y en azul el espectro calculado.

El espectro electrónico del ligante con 2 grupos metoxi presenta características espectroscópicas similares al anterior y en la tabla 5.1.2 se resumen los datos espectroscópicos para ambos ligantes.

**Tabla 5.1.2.** Resultados espectroscópicos de los ligantes

Ligante	Máximo de absorción (nm)	Transición
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	285	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334 (sh)	$n \rightarrow \pi^*$
	468, 450 <sup>a</sup>	S <sub>1</sub> →T <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	280	$\pi \rightarrow \pi^*$
	332 (sh), 350 <sup>a</sup> (sh)	$n \rightarrow \pi^*$
	450, 450 <sup>a</sup>	S <sub>1</sub> →T <sub>1</sub>

<sup>a</sup> Reflectancia difusa  
sh hombro

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros en una y dos dimensiones de RMN para las bases de Schiff se obtuvieron en DMSO-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente. La asignación inequívoca de las señales observadas en los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se realizó mediante el apoyo de los espectros bidimensionales <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY y <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC.

En el espectro de <sup>1</sup>H para el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>, ver figura 5.1.A2, se esperan 8 señales; sin embargo; se observan únicamente 7 señales y esto es debido a que el multiplete que se encuentra en el intervalo de 7.35-7.48 ppm incluye las señales de dos protones: H-9 y H-10. Se identifican dos singuletes que corresponden a los protones de los grupos -OH que se encuentran en C-2 y C-3, por ello se denominan OH-2 (12.91 ppm) y OH-3 (9.26 ppm); indicando que el protón que se encuentra a mayor frecuencia, por tanto el más desprotegido, es el que está ligado al C-2, ambas señales son anchas, lo que es típico para protones que se encuentran enlazados a heteroátomos como el oxígeno. El tercer singulete en 8.88 ppm corresponde a H-7. Los protones H-4 (6.95 ppm) y H-6 (7.12 ppm) son similares, ambos tienen como vecinos a dos protones y por eso sus señales son doble de dobles. Por último, se

observa un solo triplete en 6.79 ppm, el cual corresponde a H-5, que es el único protón que tiene como vecinos a dos hidrógenos en la base simétrica de Schiff, todas estas asignaciones se encuentran respaldadas por los espectros bidimensionales.<sup>[40a,46]</sup> Ver anexo I.

El ligante H<sub>2</sub>L<sup>b</sup> difiere del anterior por la presencia de dos grupos metoxilo y los resultados espectroscópicos obtenidos para ambos ligantes se encuentran resumidos en la tabla 5.1.3.<sup>[40a,46]</sup>

**Tabla 5.1.3.** Desplazamientos químicos de los espectros de <sup>1</sup>H para las bases de Schiff.

Ligante $\delta_{\text{ppm}}$	H-5	H-4	H-6	H-9, H-10	H-7	OH-3	OH-2
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	6.79	6.95	7.12	7.35-7.48	8.88	9.26	12.91
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	6.85	7.07	7.20	7.29-7.43	8.85	3.76	13.03

En el espectro de <sup>13</sup>C para la base de Schiff H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), las señales de los carbonos unidos a un heteroátomo que es más electronegativo que el carbono aparecen a frecuencias más altas, tal es el caso de los carbonos C-2 (149.5 ppm) y C-3 (145.7 ppm), que se encuentran unidos al oxígeno del grupo hidroxilo, así como los carbonos C-7 (164.8 ppm) y C-8 (142.2 ppm) que se encuentran enlazados al nitrógeno del grupo imino; es importante mencionar que todos los carbonos mencionados anteriormente son cuaternarios con excepción del C-7. Los desplazamientos químicos restantes del ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>, así como los resultados espectroscópicos de las 11 señales esperadas para el ligante H<sub>2</sub>L<sup>b</sup> se resumen en la tabla 5.1.4 y las asignaciones se llevaron a cabo con la ayuda de experimentos en dos dimensiones.<sup>[46]</sup> Anexo I.

**Tabla 5.1.4.** Desplazamientos químicos de los espectros de  $^{13}\text{C}$  para los ligantes.

Ligante $\delta_{\text{ppm}}$	C-5	C-4	C-1	C-9	C-6	C-10	C-8	C-3	C-2	C-7	-OMe
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	118.8	119.2	119.6	120.0	122.8	127.8	142.2	145.7	149.5	164.8	----
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	119.1	115.9	119.8	120.3	124.3	128.4	142.5	148.4	151.1	164.8	56.1

- Espectroscopía de Luminiscencia

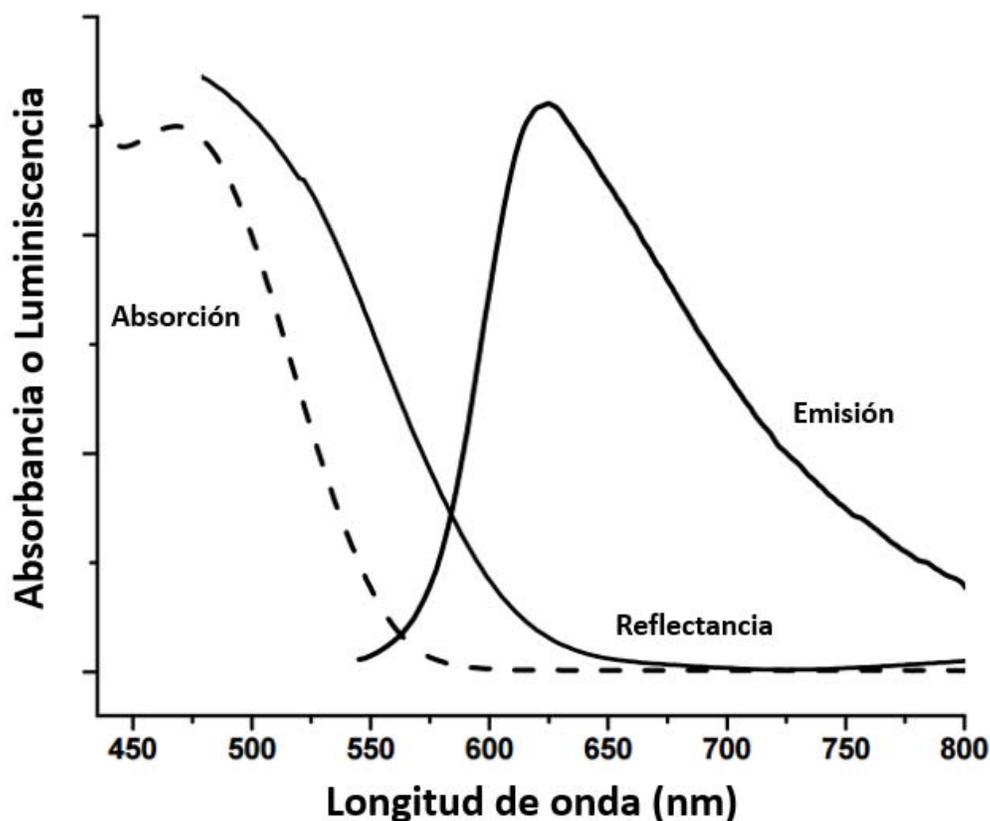
Se obtuvieron los espectros de emisión para ambos ligantes utilizando una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) de 488 nm en estado sólido, a 293 K y 80 K; se calcularon los tiempos de vida mediante un ajuste de decaimiento exponencial de primer orden.

Como ya se había mencionado anteriormente, las bases de Schiff empleadas son ligantes orgánicos que presentan propiedades luminiscentes debido a que son sistemas aromáticos conjugados, por lo tanto, fueron utilizadas para funcionar como antenas de los iones lantánidos.

En el espectro de emisión del ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> a temperatura ambiente se observa una banda ancha con máximo en aproximadamente 625 nm, transición electrónica que corresponde a T<sub>1</sub>→S<sub>1</sub>, debido a que es imagen especular de la transición observada en 468 nm en el espectro de absorción del ligante en metanol, con una diferencia en energía entre los máximos de absorción y emisión cercana a 5400 cm<sup>-1</sup>, esta diferencia energética se conoce como *Stokes shift*.<sup>[40]</sup> El espectro de emisión a 80 K presenta una mejor resolución, pero en principio es similar al de 293 K y se identifica la misma transición electrónica asignada anteriormente, ver figura 5.1.3.

Los tiempos de vida para estas moléculas orgánicas son cortos y del orden de ns; 0.31 ± 0.002 ns y 0.28 ± 0.001 ns para el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> y H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>, respectivamente. Es importante tener en cuenta estos valores, debido a que se realizaron experimentos

similares para los complejos aislados con metales del bloque *3d* y *4f*, y los tiempos de vida serán de gran utilidad para determinar y estudiar si las moléculas empleadas como antenas son candidatos óptimos para llevar a cabo la transferencia de energía hacia los centros metálicos del bloque *4f*.



**Figura 5.1.3.** Espectros de absorción en metanol ( $1 \times 10^{-4}$  M), reflectancia difusa y de emisión a temperatura ambiente ( $\lambda_{ex} = 488$  nm) para el ligante  $H_2L^a$ .

Para el ligante  $H_2L^b$ , se tienen resultados espectroscópicos similares y se encuentran resumidos junto con el ligante descrito anteriormente en la tabla 5.1.5.

**Tabla 5.1.5.** Datos espectroscópicos de emisión a temperatura ambiente y 80 K para las bases de Schiff.

Ligante	Máximo de emisión (nm)	Transición
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	569 <sup>b</sup> 625 <sup>a</sup> , 608 <sup>b</sup>	S <sub>1</sub> →T <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	570 <sup>b</sup> 624 <sup>a</sup> , 614 <sup>b</sup> 665 <sup>a</sup> , 663 <sup>b</sup>	S <sub>1</sub> →T <sub>1</sub>

<sup>a</sup> 293 K, <sup>b</sup> 80 K

Como se puede observar en los datos espectroscópicos de la tabla anterior, cuando se baja la temperatura a 80 K para la obtención de los espectros de emisión de las bases de Schiff, se identifican más transiciones electrónicas, la que se puede asignar inequívocamente es la debida a la relajación del electrón que se encontraba poblando el estado triplete excitado de los cromóforos, con base en los cálculos teóricos empleando la teoría de los funcionales de densidad (DFT). Anexo II.

### 5.1.A. Caracterización de las antenas inorgánicas

A continuación se discutirá la caracterización de los compuestos de coordinación aislados con los metales de transición de: Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> y Zn<sup>II</sup>, en total se sintetizaron 4 complejos:

- [NiL<sup>a</sup>], (**7**)
- [CuL<sup>a</sup>], (**8**)
- [ZnL<sup>a</sup>(OH<sub>2</sub>)], (**9**)
- [ZnL<sup>b</sup>(OH<sub>2</sub>)], (**37**)

Estos compuestos se diseñaron y sintetizaron para que pudieran actuar como antenas de los iones lantánidos, debido a que se consideró importante realizar una comparación cualitativa de los acoplamientos energéticos entre los estados tripletes excitados de los diferentes cromóforos empleados. Se tienen cromóforos de

naturaleza orgánica (bases de Schiff) y cromóforos inorgánicos, los cuales contienen metales de transición, debido a que al introducir un ion del bloque d, se modifican los niveles energéticos de las moléculas orgánicas y justamente se puede lograr una sintonización óptima de los estados excitados de los cromóforos con los niveles emisivos de los iones Ln<sup>III</sup>.

Los compuestos de coordinación **7**, **8**, **9** y **37** se caracterizaron por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de IR y Raman, espectroscopía de luminiscencia, RMN para los compuestos diamagnéticos (**7**, **9** y **37**), para el compuesto **8**, se determinó el momento magnético efectivo mediante la técnica de Gouy. A continuación se discuten los resultados de las diferentes técnicas espectroscópicas de los 4 cromóforos inorgánicos y sus correspondientes bases de Schiff.

- Espectroscopía Vibracional

Los espectros de IR y Raman de los compuestos de coordinación muestran características espectroscópicas similares a sus correspondientes bases de Schiff, sin embargo, se observan desplazamientos en energía en las vibraciones asociadas a los átomos que conforman los sitios de coordinación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los espectros de IR y Raman de los 4 compuestos de coordinación en la tabla 5.1.A1.

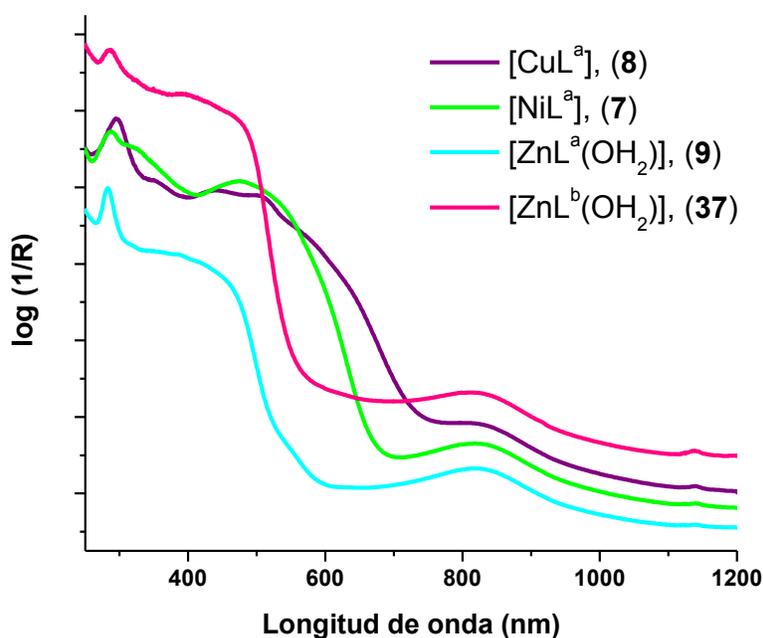
**Tabla 5.1.A1.** Datos de IR para los complejos con metales de transición.

Compuesto (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>(N-C-H)</sub> (IR)	V <sub>(C-O)</sub> (IR)	V <sub>(C-O)</sub> (Raman)	V <sub>(C=N)</sub> (IR)	V <sub>(C=N)</sub> (Raman)
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	3053	1272	1352	1611	1582
[NiL <sup>a</sup> ], ( <b>7</b> )	3054	1259	1198	1612	1595
[CuL <sup>a</sup> ], ( <b>8</b> )	3054	1266	x	1614	x
[ZnL <sup>a</sup> (OH <sub>2</sub> )], ( <b>9</b> )	3060	1266	1278	1612	1619
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	3275	1293	1288	1612	1612
[ZnL <sup>b</sup> (OH <sub>2</sub> )], ( <b>37</b> )	3280	1280	1288	1612	1623

<sup>x</sup> En el espectro Raman se observó únicamente una banda ancha.

- Reflectancia Difusa

Los espectros de absorción de los compuestos fueron obtenidos en estado sólido mediante la técnica de reflectancia difusa, tenemos tres compuestos aislados con el ligante  $H_2L^a$  y uno con el ligante  $H_2L^b$ . Se observan bandas de absorción anchas e intensas en la región UV para todos los casos, se puede apreciar que se modifican los máximos de absorción, así como las características espectroscópicas, debido a que se está cambiando el centro metálico, o bien, el cromóforo, lo cual trae como consecuencia que los niveles energéticos de las moléculas estudiadas se modifiquen. En la tabla 5.1.A2 se resumen estos resultados.



**Figura 5.1.A1.** Espectros de reflectancia difusa de las antenas inorgánicas.

- Espectroscopía de Luminiscencia

Los espectros de emisión de los compuestos de coordinación se obtuvieron en estado sólido y a temperatura ambiente. Todos los compuestos de coordinación

resultaron ser luminiscentes, lo cual fue inesperado para los compuestos aislados con Cu<sup>II</sup> y Ni<sup>II</sup>, debido a que no siguen la regla de Kasha, la cual establece que el fenómeno de emisión ocurre a partir del estado excitado de menor energía.<sup>[39,40]</sup> En todos los espectros se observa una banda ancha, la cual se asigna como la relajación electrónica del estado S<sub>1</sub> al estado basal S<sub>0</sub>, los máximos de emisión se ven modificados conforme se cambia el centro metálico (tabla 5.1.7), ya que al ir introduciendo un ion metálico diferente cada vez para la obtención de los compuestos de coordinación, los estados energéticos excitados de los cromóforos cambian por que la naturaleza del metal no es la misma.

**Tabla 5.1.A2.** Datos espectroscópicos de los compuestos de coordinación con metales de transición.

Compuesto	Máximo de absorción (nm)	Máximo de emisión (nm)	τ (ns)
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	450	625	0.31 ± 0.002
[NiL <sup>a</sup> ], (7)	486	702	0.21 ± 0.009
[CuL <sup>a</sup> ], (8)	490	858	x
[ZnL <sup>a</sup> (OH <sub>2</sub> )], (9)	425	598	0.20 ± 0.004
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	450	624, 665	0.28 ± 0.002
[ZnL <sup>b</sup> (OH <sub>2</sub> )], (37)	427	592	0.36 ± 0.007

<sup>x</sup> No fue posible determinar el tiempo de vida para el compuesto 8.

τ tiempo de vida

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se obtuvieron los espectros de RMN en una y dos dimensiones de los compuestos de coordinación diamagnéticos aislados con los metales de transición de Ni<sup>II</sup> y Zn<sup>II</sup> a temperatura ambiente y utilizando DMSO-d<sub>6</sub> como disolvente.

Esta técnica fue de gran utilidad para conocer el comportamiento de las bases de Schiff como ligantes; fue posible identificar que estos pierden dos protones al llevarse a cabo la coordinación, una vez que el ion metálico 3d ocupa el compartimento interno N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las bases de Schiff se lleva a cabo la desprotonación y por ello no se observa el singulete del grupo hidroxilo localizado en C-2 en todos los espectros de <sup>1</sup>H de los complejos.

Se llevó a cabo la asignación inequívoca de las señales observadas en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  con ayuda de experimentos bidimensionales como:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, ver Anexo I.

Se observan diferencias considerables en los desplazamientos químicos de los espectros unidimensionales de los compuestos de coordinación con metales de transición al compararlos con su correspondiente base de Schiff, debido a que se ha llevado a cabo la coordinación, así como la desprotonación del ligante. En los espectros de los ligantes libres se observa un multiplete para los protones H-9 y H-10, pero al formar el compuesto de coordinación, el ambiente químico de estos núcleos es diferente y se logra la separación de estas señales.

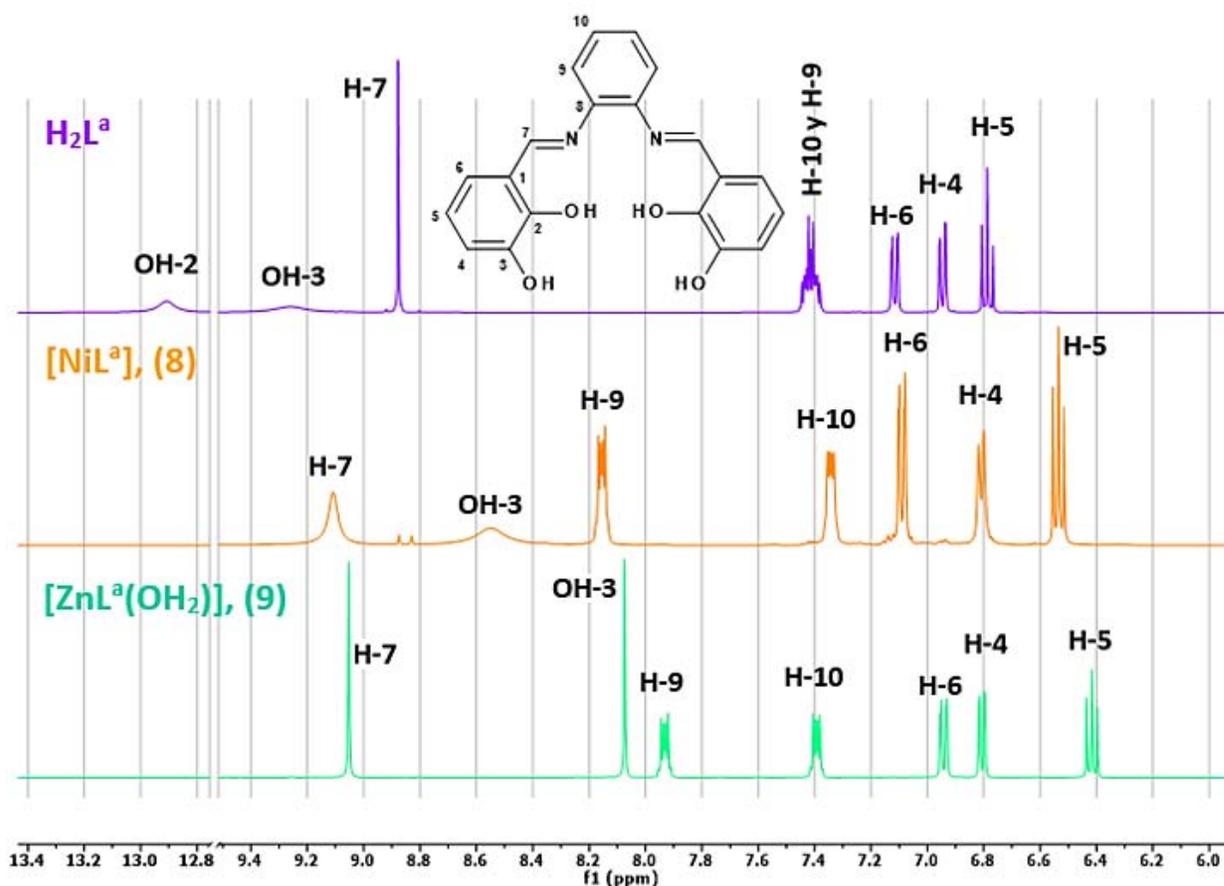


Figura 5.1.A2. Espectros de  $^1\text{H}$  de las antenas en  $\text{DMSO-d}_6$

En la tabla 5.1.A3 se resumen los resultados obtenidos mediante esta técnica espectroscópica.

**Tabla 5.1.A3.** Desplazamientos químicos de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en DMSO- $d_6$  de las antenas.

$\delta_{\text{ppm}}$ Compuesto	H-5	H-4	H-6	H-10	H-9	H-7	OH-3	OH-2
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	6.79	6.95	7.12	7.35-7.48	7.35-7.48	8.88	9.26	12.91
[NiL <sup>a</sup> ], (7)	6.53	6.81	7.09	7.35	8.15	9.11	8.55	----
[ZnL <sup>a</sup> (OH <sub>2</sub> )], (9)	6.42	6.81	6.94	7.39	7.93	9.05	8.07	----
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	6.85	7.07	7.20	7.29-7.43	7.29-7.43	8.85	3.76*	13.03*

$\delta_{\text{ppm}}$	C-5	C-4	C-1	C-9	C-6	C-10	C-8	C-3	C-2	C-7	-OMe
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	118.8	119.2	119.6	120.0	122.8	127.8	142.2	145.7	149.5	164.8	----
(7)	115.4	115.7	119.3	116.4	123.4	127.7	142.2	148.2	154.6	156.7	----
(9)	112.9	114.0	117.4	116.6	125.2	127.4	139.2	149.6	160.3	162.8	----
H <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	119.1	115.9	119.8	120.3	124.3	128.4	142.5	148.4	151.1	164.8	56.1*

\* Para el ligante H<sub>2</sub>L<sup>b</sup> el protón y carbono son del grupo metoxilo unido al C-3.

- Momento magnético efectivo

Se determinó el momento magnético efectivo para los compuesto de coordinación aislados con Ni<sup>II</sup> (7) y Cu<sup>II</sup> (8) mediante el método de Gouy y el valor obtenido de 1.8 M. B. para el compuesto 8 corresponde a un ion cobre en estado de oxidación 2+, con una configuración electrónica 3d<sup>9</sup>. Por otro lado el compuesto 7 resultó ser diamagnético, es decir, estabilizó una geometría cuadrada.<sup>[48]</sup>

- Geometría propuesta para los compuestos

Con base a todos los resultados espectroscópicos obtenidos y analizados, se propone número de coordinación de 4 para los compuestos aislados con cobre y níquel, donde los compuestos 7 y 8 estabilizan una geometría cuadrada al ocupar el compartimento interno de la base de Schiff. Para los compuestos 9 y 37 se

propone un número de coordinación de cinco estabilizando una geometría de pirámide de base cuadrada, es decir, la molécula de agua que contienen estos compuestos se encuentra formando parte de la esfera de coordinación, esta última propuesta está basada en resultados cristalográficos obtenidos para los compuestos de coordinación heteronucleares, los cuales se discutirán más adelante.

## **5.2. Caracterización de los compuestos de coordinación mononucleares de iones lantánidos [Ln<sup>III</sup>= Nd (1), Sm (2), Eu (3), Gd (4), Tb (5) y Dy (6)] con el ligante *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>).**

Los 6 compuestos de coordinación se obtuvieron disolviendo 0.3484 g (1 mmol) de la base de Schiff en etanol caliente, posteriormente se adicionó lentamente 1 mmol de la sal de nitrato de Ln<sup>III</sup> en estado sólido y la mezcla de reacción se dejó agitando por una hora, para todos los complejos se obtuvo un polvo de color naranja en rendimiento alto (alrededor del 70%).

Todos los compuestos fueron caracterizados por las siguientes técnicas espectroscópicas y analíticas:

- Análisis elemental
- Espectroscopía vibracional (IR y Raman)
- Reflectancia difusa
- Espectroscopía de luminiscencia
- Determinación del momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ )
- Medición de la conductividad eléctrica en DMSO.

- Espectroscopía Vibracional

Esta técnica fue de gran utilidad, no sólo para corroborar que se llevó a cabo la coordinación, sino para conocer el comportamiento de los iones nitrato frente al centro metálico, en el espectro de IR de los complejos con metales de transición fue posible identificar las siguientes vibraciones características de los grupos nitrato: ( $C_{2v}$ )  $1484\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $1300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $1045\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y  $812\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ); la diferencia entre las dos vibraciones más intensas ( $\nu_1$  y  $\nu_4$ ) es de aproximadamente  $180\text{ cm}^{-1}$ , indicativo de que los grupos  $\text{NO}_3^-$  están coordinados de manera bidentada<sup>[49,50]</sup>. En la tabla 5.2.1 se resumen los resultados espectroscópicos de los compuestos de coordinación y se comparan con los obtenidos para la base de Schiff,  $\text{H}_2\text{L}^a$ , precursor orgánico de estos compuestos de coordinación.

Los espectros de IR y Raman para los compuestos mononucleares muestran desplazamientos importantes en las vibraciones involucradas en los sitios de coordinación, es decir, en los modos vibracionales de los grupos funcionales compuestos por los átomos que conforman el compartimento interno  $\text{N}_2\text{O}_2$  y el compartimento externo  $\text{O}_2\text{O}_2$ , esto se debe a que el equilibrio tautomérico presente en el ligante libre.<sup>[43]</sup>

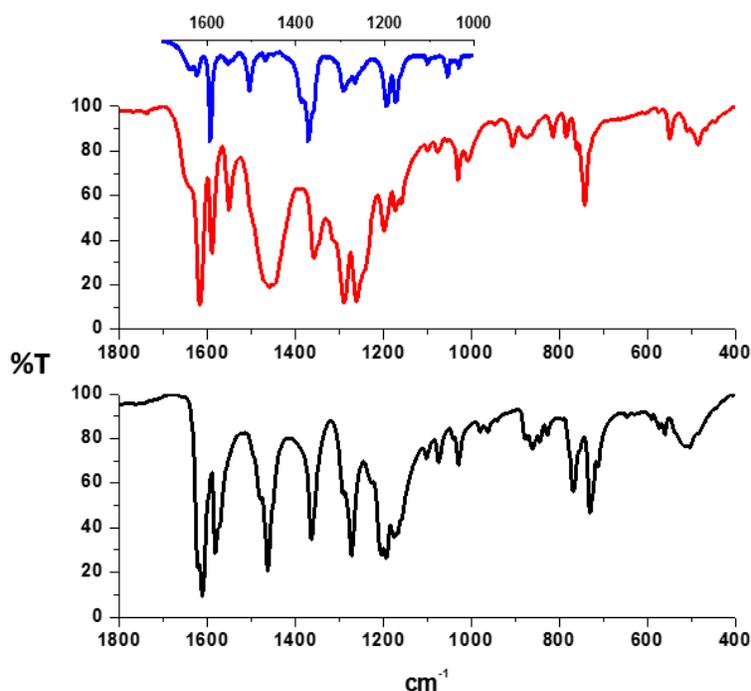
**Tabla 5.2.1.** Modos vibracionales para los complejos mononucleares de iones lantánidos con fórmula general  $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ .

Compuesto ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{N-C-H})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (Raman)	$\nu(\text{C=N})$ (IR)	$\nu(\text{C=N})$ (Raman)
$\text{H}_2\text{L}^a$	3053	1272	1352	1611	1582
$[\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ , (1)	3061	1262	*	1618	*
$[\text{Sm}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , (2)	3062	1261	1257	1616	1594
$[\text{Eu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , (3)	3057	1263	1259	1617	1594
$[\text{Gd}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , (4)	3060	1261	1265	1617	1592
$[\text{Tb}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot 3.5(\text{H}_2\text{O})$ , (5)	3054	1259	1265	1616	1591
$[\text{Dy}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$ , (6)	3056	1259	1264	1616	1592

\*Señal enmascarada por la luminiscencia del compuesto

A continuación en la figura 5.2.1 se presenta el espectro de IR (en el intervalo de  $1880\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , zona donde aparecen las principales bandas vibracionales de la base de Schiff) y Raman (de  $1700$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , en la zona espectroscópica fuera

del intervalo sólo se aprecia una banda ancha) para el compuesto de coordinación **3** y se comparan con el ligante libre  $H_2L^a$ ; los demás compuestos presentan espectros vibracionales similares y por claridad no se incluyen todos en la gráfica.

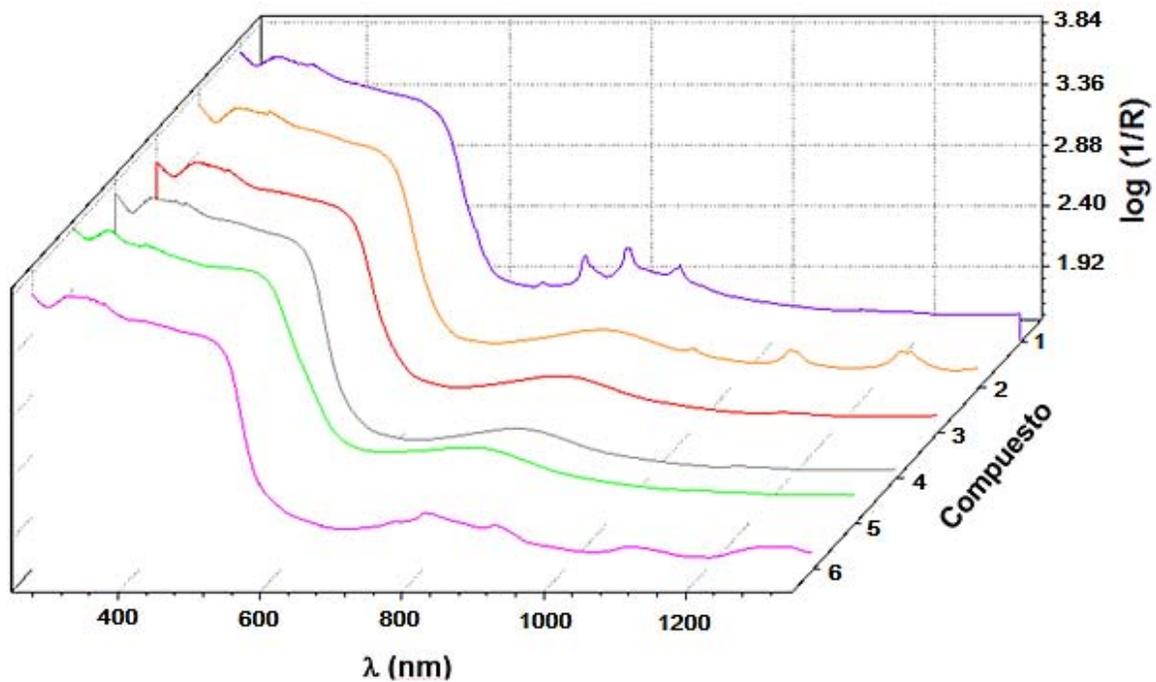


**Figura 5.2.1.** Espectros de IR (*rojo*) y Raman (*azul*) del compuesto **3** frente al espectro de IR (*negro*) del ligante libre.

- Reflectancia Difusa

Los espectros electrónicos en estado sólido a temperatura ambiente de los compuestos mononucleares del tipo  $[Ln(O_2NO)_3(H_2L^a)] \cdot x(H_2O)$  muestran bandas anchas e intensas en la región UV; al hacer la comparación de éstos con el espectro obtenido en estado sólido para la antena orgánica, la base simétrica de Schiff,  $H_2L^a$ , se observan características espectroscópicas similares (tabla 5.2.2).

Es importante mencionar que en los espectros de reflectancia difusa para los compuestos de Nd (**1**),<sup>[51]</sup> Sm (**2**)<sup>[52]</sup> y Dy (**6**)<sup>[53]</sup> fue posible identificar las transiciones electrónicas f-f, las cuales se pueden observar en la figura 5.2.2.



**Figura 5.2.2.** Espectros de reflectancia difusa para los compuestos mononucleares aislados con la base de Schiff  $H_2L^a$ . Compuestos con iones  $Ln^{III}$ : Nd(1), Sm (2), Eu(3), Gd(4), Tb(5) y Dy(6).

En la tabla 5.2.2 se agrupan los resultados espectroscópicos obtenidos mediante la técnica de reflectancia difusa para los compuestos mononucleares, se marcan los máximos de absorción y las transiciones  $f-f$  para los compuestos 1, 2 y 6.

**Tabla 5.2.2.** Máximos de absorción (*en cursivas*) y transiciones *f-f* para los compuestos mononucleares.

Compuesto	Máximos de absorción (nm)
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	<i>450</i>
[Eu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2H <sub>2</sub> O, (3)	<i>512</i>
[Gd(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2H <sub>2</sub> O, (4)	<i>511</i>
[Tb(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·3.5H <sub>2</sub> O, (5)	<i>505</i>
[Nd(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·1.5H <sub>2</sub> O, (1)	<i>434</i> 678, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> 735, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> 796, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> + <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> 868, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>
[Sm(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·H <sub>2</sub> O, (2)	<i>517</i> 946, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> 1084, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>
[Dy(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2.5H <sub>2</sub> O, (6)	<i>505</i> 761, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> 810, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> 902, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> 1091, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>

**NOTA:** Es importante recordar que el máximo de absorción para H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> se toma del espectro en estado sólido.

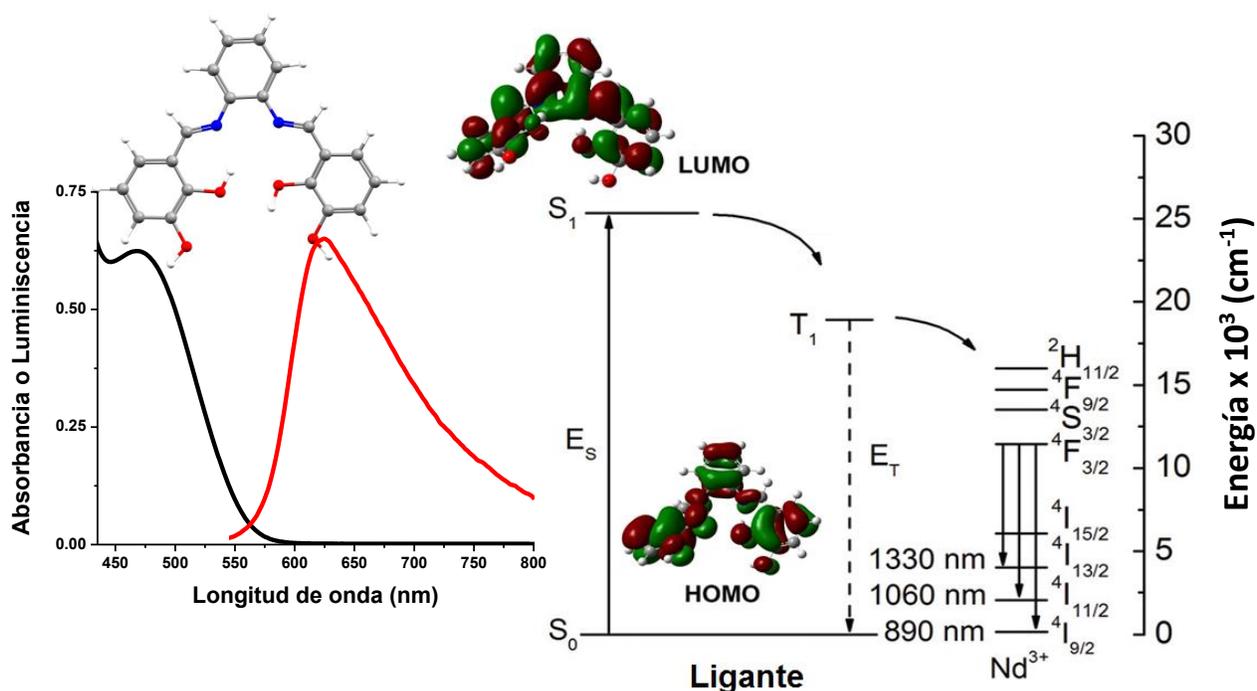
- Espectroscopía de Luminiscencia

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de todos los compuestos de coordinación mononucleares, a través de la obtención de los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente y la determinación de los tiempos de vida ( $\tau$ ), con excepción del compuesto (1) aislado con Nd<sup>III</sup>, donde se obtuvo el espectro de emisión tanto a 293 K como a 80 K. La razón de ello es porque de los 6 compuestos aislados, únicamente en el compuesto (1) se identificaron las transiciones electrónicas emisivas características para este ion, lo cual es indicativo de que el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> funciona como una antena para este centro metálico. Fueron identificadas 2 de las 3 transiciones emisivas del Nd<sup>III</sup>, debido a que el equipo

empleado llega hasta 1100 nm, y en aproximadamente 1330 nm se encuentra la transición asignada a  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , la cual es la más débil.

Los espectros de luminiscencia para los compuestos **2-6** muestran bandas de emisión anchas e intensas, muy similares a la observada en el espectro de emisión del ligante libre, no es posible identificar las transiciones f-f emisivas características de cada ion lantánido, únicamente se observó la transición intraligante  $S_1 \rightarrow T_1$ , debido a que no hay un acoplamiento energético óptimo entre los niveles excitados del ligante con los niveles emisivos de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  y es por ello que no se logra excitar de manera indirecta a los centros metálicos mediante el efecto antena, por ello, no se puede transferir la energía absorbida por el cromóforo a los iones.

Se incluye la figura 5.2.3, donde se muestra lo anteriormente, con base en los resultados espectroscópicos obtenidos para el ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ , los cuales se encuentran basados en cálculos teóricos mediante  $\text{DFT-B3LYP/6-311G}^{**}$  y los datos de los niveles emisivos para el ion  $\text{Nd}(\text{III})$ ,<sup>[54]</sup> ver Anexo II.



**Figura 5.2.3.** Esquema energético entre los estados excitados del ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  y los estados emisivos del ion neodimio(III), éstos últimos se muestran con flechas verticales sólidas negras.

Los niveles emisivos de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  de: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy, se encuentran energéticamente por encima de  $19,573 \text{ cm}^{-1}$  (que es el valor energético del estado excitado triplete para  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$  obtenido mediante los cálculos teóricos); es por ello, que no es viable una transferencia de energía por parte del cromóforo hacia los metales del bloque  $f$ .

Como se puede observar en la figura 5.2.3, existe un acoplamiento energético óptimo para llevar a cabo la transferencia de energía desde el estado triplete del cromóforo hacia el  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , que es primer estado emisivo del ion neodimio(III). Por tal razón, es posible identificar las siguientes transiciones emisivas  $f-f$ :  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  y  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , cada una de ellas muestra varias transiciones, lo cual es un indicio de que el estado basal  ${}^4\text{I}_{9/2}$  se encuentra desdoblado, muy probablemente se debe al alto acoplamiento espín órbita, característico de los iones lantánidos.<sup>[55]</sup> En la figura 5.2.4, se muestran los espectros de emisión obtenidos para el compuesto  $[\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^{\text{a}})] \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ , (**1**) a temperatura ambiente y 80 K, utilizando una  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .

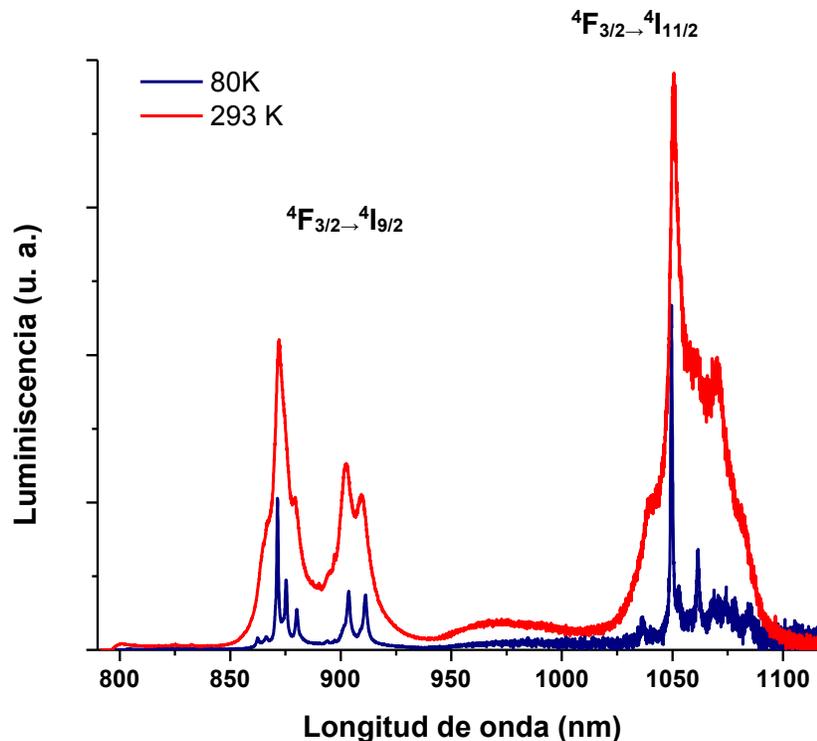
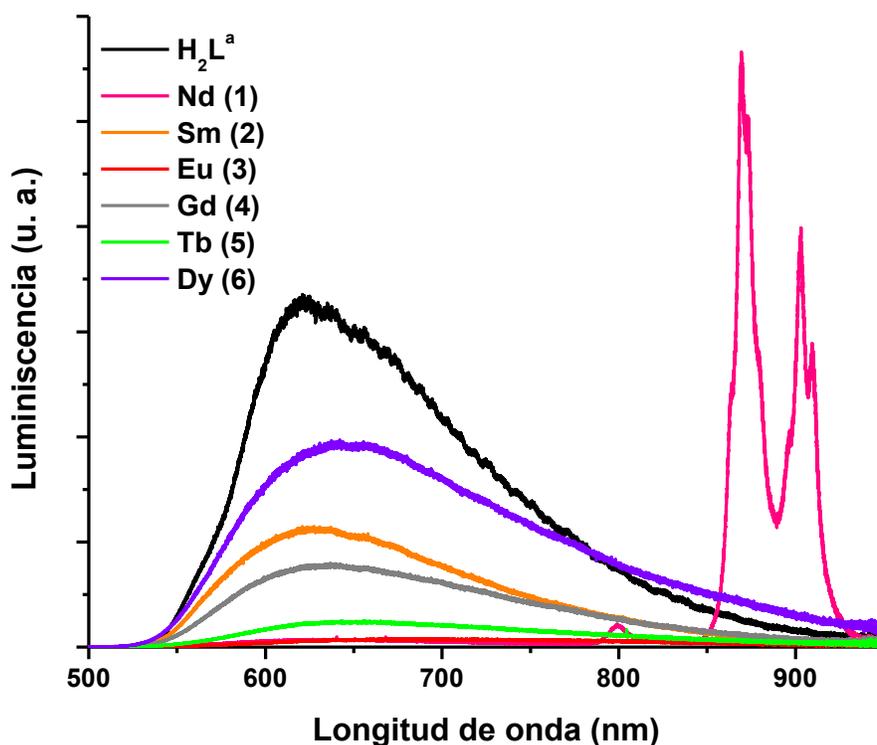


Figura 5.2.3. Espectros de luminiscencia del compuesto 1.

El espectro de emisión a 80 K para el compuesto mononuclear está mejor definido, esto se debe a que al ir disminuyendo la temperatura de medición, se eliminan las transiciones vibracionales, las cuales son posibles a alta temperatura, dado que a esa temperatura la molécula posee un movimiento “más libre” y esa energía es suficiente para promover a los electrones a estados energéticos térmicamente viables, la diferencia energética entre los niveles excitados no es tan grande y es por ello que se logra que algunos electrones sean promovidos y observamos este fenómeno a 293 K.

Los espectros de emisión de los compuestos mononucleares se muestran a continuación, ver figura 5.2.4 en donde únicamente se presenta la emisión característica del ligante.



**Figura 5.2.4.** Espectros de emisión a temperatura ambiente excitando a 488 nm para la serie de compuestos mononucleares.

Es importante que para el compuesto **1**, no se observa la emisión característica del ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>, lo cual indica que el mecanismo de relajación de los electrones hacia el estado basal <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> es preferentemente mediante la transferencia de energía entre el crómoforo y el ion lantánido, y no se mediante la relajación de fosforescencia intraligante; es por ello que estos electrones preferentemente ocupan los estados emisivos del neodimio, que se encuentran energéticamente disponibles.

Se determinó el tiempo de vida para el compuesto **1** monitoreando la transición <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, mediante un ajuste a un decaimiento de la intensidad de la luminiscencia de segundo orden se obtuvo un valor de 172 ± 81 ns, τ<sub>[H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>]</sub>= 0.31 ± 0.002. Estos valores corroboran que se está llevando a cabo la transferencia de energía por parte del cromóforo H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> hacia el ion Nd<sup>III</sup>.

- Momento Magnético Efectivo

Se determinaron los momentos magnéticos efectivos mediante el método de Gouy para los 6 complejos y el ligante libre, cuyos valores corresponden con lo reportado en la literatura para los iones lantánidos,<sup>[37,48]</sup> se presentan a continuación en la tabla 5.2.3.

**Tabla 5.2.3.** Momentos magnéticos efectivos para la serie mononuclear.

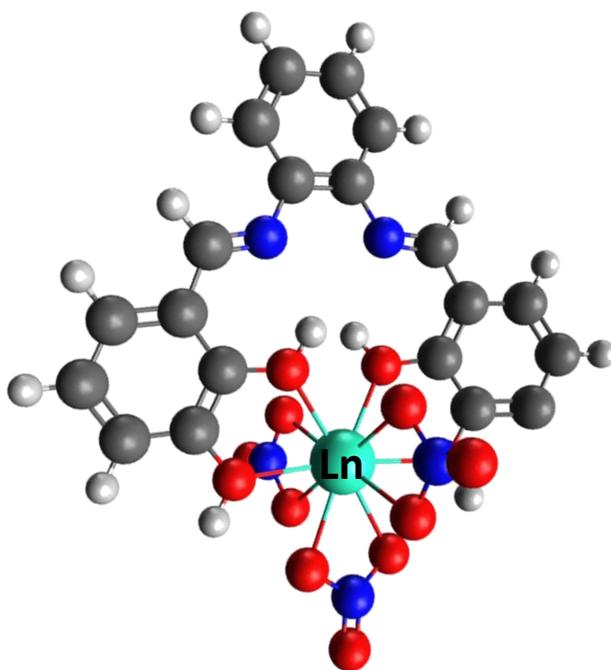
Compuesto	μ <sub>ef</sub> experimental(teórico)/M. B.
H <sub>2</sub> L <sup>a</sup>	0
[Nd(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·1.5(H <sub>2</sub> O), ( <b>1</b> )	3.25 (3.62)
[Sm(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·(H <sub>2</sub> O), ( <b>2</b> )	1.69 (1.60)
[Eu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2(H <sub>2</sub> O), ( <b>3</b> )	3.46 (3.61)
[Gd(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2(H <sub>2</sub> O), ( <b>4</b> )	8.24 (7.94)
[Tb(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·3.5(H <sub>2</sub> O), ( <b>5</b> )	9.11 (9.72)
[Dy(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> )]·2.5(H <sub>2</sub> O), ( <b>6</b> )	10.46 (10.63)

- Conductividad Eléctrica

Se prepararon disoluciones en DMF de los compuestos a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M para realizar la medición de conductividad eléctrica y en todos los casos mostraron valores cercanos a cero, por lo que se concluye que son especies neutras,<sup>[56]</sup> lo cual es congruente con los estudios de IR, los grupos nitrato se encuentran formando parte de la esfera de coordinación interna.

- Estructura Propuesta

Con base en todos los resultados espectroscópicos y analíticos obtenidos para estudiar a los compuestos de coordinación del tipo  $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{H}_2\text{L}^a)] \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ , se propone que se estabiliza un número de coordinación de 10, donde la geometría más común es la cúbica con dos capuchas;<sup>[57]</sup> por lo que el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  está coordinado a los 4 oxígenos de la base de Schiff y a seis átomos de oxígeno provenientes de los ligantes nitrato bidentados, ver figura 5.2.5.



**Figura 5.2.5.** Estructura propuesta para los compuestos mononucleares.

### 5.3. Caracterización de los compuestos dinucleares del tipo 3d-4f con las dos bases simétricas de Schiff.

Se sintetizaron 24 compuestos de coordinación heterodinucleares con iones lantánidos y los metales de transición de Cu<sup>II</sup> y Zn<sup>II</sup>, y las dos bases simétricas de Schiff, (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> y H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>), se enlistan a continuación:

- 1) [LnCu(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>a</sup>)]·xH<sub>2</sub>O
- 2) [LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>a</sup>)(OH<sub>2</sub>)]·xH<sub>2</sub>O
- 3) [LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>b</sup>)]·xH<sub>2</sub>O
- 4) [LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>b</sup>)(OH<sub>2</sub>)]·xH<sub>2</sub>O

La discusión en esta parte del capítulo incluye a las 4 series, ya que es importante estudiar cómo van cambiando las propiedades espectroscópicas conforme se modifica la naturaleza química de los compuestos, así como de manera indirecta se pueden observar los cambios en los niveles energéticos que se están llevando a cabo.

Es importante mencionar que los cromóforos utilizados ahora son “antenas inorgánicas”, es decir, compuestos de coordinación con los metales de transición de Cu<sup>II</sup> y de Zn<sup>II</sup>:

- [Cu(L<sup>a</sup>)], (**8**)
- [Zn(L<sup>a</sup>)(OH<sub>2</sub>)], (**9**)
- [Zn(L<sup>b</sup>)(OH<sub>2</sub>)], (**37**)

Donde el compuesto **8** sirve de referencia para los compuestos del tipo [LnCu(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>a</sup>)]·xH<sub>2</sub>O; el compuesto **9** para los compuestos [LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>a</sup>)]·xH<sub>2</sub>O y el compuesto **37** para las dos series dinucleares aisladas con el ligante que posee dos grupos metoxilo. Todos estos precursores inorgánicos ya fueron discutidos anteriormente en la sección 5.1.A, por lo que se romaron los datos relevantes para el análisis de los resultados obtenidos en estos compuesto dinucleares.

Todos los compuestos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas espectroscópicas:

1. Análisis elemental
2. Espectroscopía vibracional
3. Reflectancia difusa
4. Espectroscopía de luminiscencia
5. Determinación de momento magnético (Método de Gouy)
6. Determinación de la conductividad eléctrica
7. Difracción de rayos X (sólo en algunos casos)
  - De monocristal
  - De polvos

- Espectroscopía Vibracional

Los espectros de IR y Raman de los compuestos de coordinación muestran desplazamientos en las vibraciones asociadas a los grupos funcionales involucrados en los sitios de coordinación, debido a que se ha llevado a cabo la coordinación de los centros metálicos, del bloque 3d como los del bloque 4f.

En los espectros de IR de todos los compuestos se observaron los siguientes modos vibracionales para los  $\text{NO}_3^-$ : ( $C_{2v}$ )  $1484\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $1300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $1045\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y  $812\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ); la diferencia entre las dos vibraciones más intensas ( $\nu_1$  y  $\nu_4$ ) dan un valor cercano a  $180\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es característico de ligantes nitrato actuando de manera bidentada a través de dos átomos de oxígeno.

En la tabla 5.3.1 se resumen los resultados espectroscópicos vibracionales (IR y Raman) más relevantes, se incluyen a las antenas inorgánicas **8**, **9** y **37** y se hace la comparación con su correspondiente serie de compuestos heterodinucleares.

**Tabla 5.3.1.** Resultados espectroscópicos vibracionales de los compuestos dinucleares.

Compuesto (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{N-C-H})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (IR)	$\nu(\text{C-O})$ (Raman)	$\nu(\text{C=N})$ (IR)	$\nu(\text{C=N})$ (Raman)
[Cu(L <sup>a</sup> )], ( <b>8</b> )	3054	1267	1198	1614	1585
[NdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·(H <sub>2</sub> O), ( <b>10</b> )	3064	1261	lum	1607	lum
[SmCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·(H <sub>2</sub> O), ( <b>11</b> )	3071	1260	1197	1606	1585
[EuCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·2(H <sub>2</sub> O), ( <b>12</b> )	3071	1260	1195	1608	1583
[GdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·3(H <sub>2</sub> O), ( <b>13</b> )	3064	1260	1195	1607	1582
[TbCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·3(H <sub>2</sub> O), ( <b>14</b> )	3064	1260	1195	1607	1582
[DyCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·3(H <sub>2</sub> O), ( <b>15</b> )	3064	1258	1195	1605	1583
[Zn(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>9</b> )	3060	1266	1278	1612	1619
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·2H <sub>2</sub> O, ( <b>16</b> )	3063	1249	lum	1611	lum
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>17</b> )	3062	1247	1240	1613	1615
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·H <sub>2</sub> O, ( <b>18</b> )	3064	1249	1242	1611	1612
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·3H <sub>2</sub> O, ( <b>19</b> )	3063	1249	1240	1611	1615
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·3H <sub>2</sub> O, ( <b>20</b> )	3063	1251	1192	1610	1613
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>21</b> )	3062	1247	1191	1611	1613
[ZnL <sup>b</sup> ], ( <b>37</b> )	3351	1277	1197	1614	1621
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·3H <sub>2</sub> O, ( <b>38</b> )	3357	1269	lum		lum
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·H <sub>2</sub> O, ( <b>39</b> )	3358	1283	1197	1615	1620
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·H <sub>2</sub> O, ( <b>40</b> )	----	1269	1195	1613	1618
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·H <sub>2</sub> O, ( <b>41</b> )	3358	1270	1195	1612	1618
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·3H <sub>2</sub> O, ( <b>42</b> )	3357	1268	1195	1612	1618
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·5H <sub>2</sub> O, ( <b>43</b> )	3358	1269	1195	1613	1618
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·1.5H <sub>2</sub> O, ( <b>44</b> )	----	1273	lum	1608	lum
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>45</b> )	----	1271	1195	1609	1611
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>46</b> )	----	1273	1195	1608	1612
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·1.5H <sub>2</sub> O, ( <b>47</b> )	----	1272	1195	1608	1612
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·3.5H <sub>2</sub> O, ( <b>48</b> )	----	1272	1195	1609	1614
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·4H <sub>2</sub> O, ( <b>49</b> )	----	1272	1194	1608	1614

lum: la señal fue enmascarada por la luminiscencia del compuesto

- Reflectancia Difusa

Se obtuvieron los espectros de absorción en estado sólido para los compuestos de coordinación, en todos los casos es posible identificar bandas de absorción anchas e intensas, los espectros presentan características similares y máximos de emisión similares, aunque no idénticos.

En esta sección del capítulo se discuten y analizan las 4 series de compuestos dinucleares diferentes, que presentan características espectroscópicas similares. Es importante mencionar que para cada serie se observó un comportamiento espectroscópico vibracional parecido, por lo tanto se puede concluir que los compuestos de coordinación que conforman cada una de las series *3d-4f* son isoestructurales entre sí. Para apoyar esta propuesta se obtuvieron los difractogramas de los compuestos, los cuales se discutirán más adelante junto con algunas estructuras cristalinas obtenidas.

En la tabla 5.3.2 se aprecia de manera muy sencilla que hay variaciones en los valores de las energías a las que ocurren las diferentes transiciones electrónicas conforme vamos modificando el ambiente químico de las moléculas dinucleares, ya sea cambiando el metal de transición empleado o incluso los contraiones que se encuentran formando parte de la esfera de coordinación interna alrededor del ion lantánido y del metal de transición, o bien, al cambiar de ligante. En la mayoría de los casos se presenta una transición electrónica en aproximadamente 270 - 300 nm, asignada como  $\pi \rightarrow \pi^*$ , otra transición debida a  $S_1 \rightarrow T_1$  se observa como un pequeño hombro, la cual se desplaza conforme se cambia de serie (410-508 nm).

**Tabla 5.3.2.** Datos espectroscópicos para las diferentes series de compuestos dinucleares

Compuesto	Máximos de absorción (nm)
[Cu(L <sup>a</sup> )], (8)	295, 460
[NdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·(H <sub>2</sub> O), (10)	296, 461
[SmCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·(H <sub>2</sub> O), (11)	298, 460
[EuCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·2(H <sub>2</sub> O), (12)	300, 460
[GdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (13)	293, 463
[TbCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (14)	293, 465
[DyCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (15)	295, 460
[Zn(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (9)	280, 508
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> O, (16)	277, 434
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (17)	271, 432
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O, (18)	277, 429
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O, (19)	271, 433
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O, (20)	277, 426
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (21)	271, 431
[ZnL <sup>b</sup> ], (37)	286, 437
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·3H <sub>2</sub> O, (38)	409
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (39)	281, 409
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (40)	287, 410
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (41)	409
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·3H <sub>2</sub> O, (42)	293, 410
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·5H <sub>2</sub> O, (43)	293, 410
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O, (44)	425
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (45)	280, 423
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (46)	279, 421
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O, (47)	271, 422
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3.5H <sub>2</sub> O, (48)	277, 422
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O, (49)	271, 420

Fue posible identificar algunas transiciones *f-f*, éstas se presentaron en los espectros de los compuestos de coordinación aislados con los iones de Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup> y Dy<sup>III</sup>, con excepción de los compuestos de cobre(II), en los espectros se identifica una banda ancha e intensa con varios hombros, difíciles de asignar porque son de baja intensidad. Estas transiciones se resumen en la tabla 5.3.3.

**Tabla 5.3.3.** Transiciones *f-f* observadas en los espectros electrónicos de los compuestos dinucleares.

Compuesto de coordinación	Transiciones <i>f-f</i> (nm)
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·2H <sub>2</sub> O, (16)	577, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> 738, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> 797, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> + <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> 868, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (17)	946, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> 1088, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (21)	805, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> 904, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> 1105, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·3H <sub>2</sub> O, (38)	579, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> 735, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> 799, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> + <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> 866, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·H <sub>2</sub> O, (39)	1081, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·5H <sub>2</sub> O, (43)	802, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> 904, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> 1095, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·1.5H <sub>2</sub> O, (44)	581, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> 734, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> 802, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> + <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> 868, <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (45)	937, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> 1089, <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )]·4H <sub>2</sub> O, (49)	803, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> 908, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> 1102, <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>

- Difracción de Rayos X

Alguno de estos compuestos se estudiaron mediante difracción de rayos X de monocristal y de polvos, ver anexo III.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio bajo la difracción de Rayos X de monocristal de los siguientes compuestos de coordinación heterodinucleares<sup>[28]</sup>:

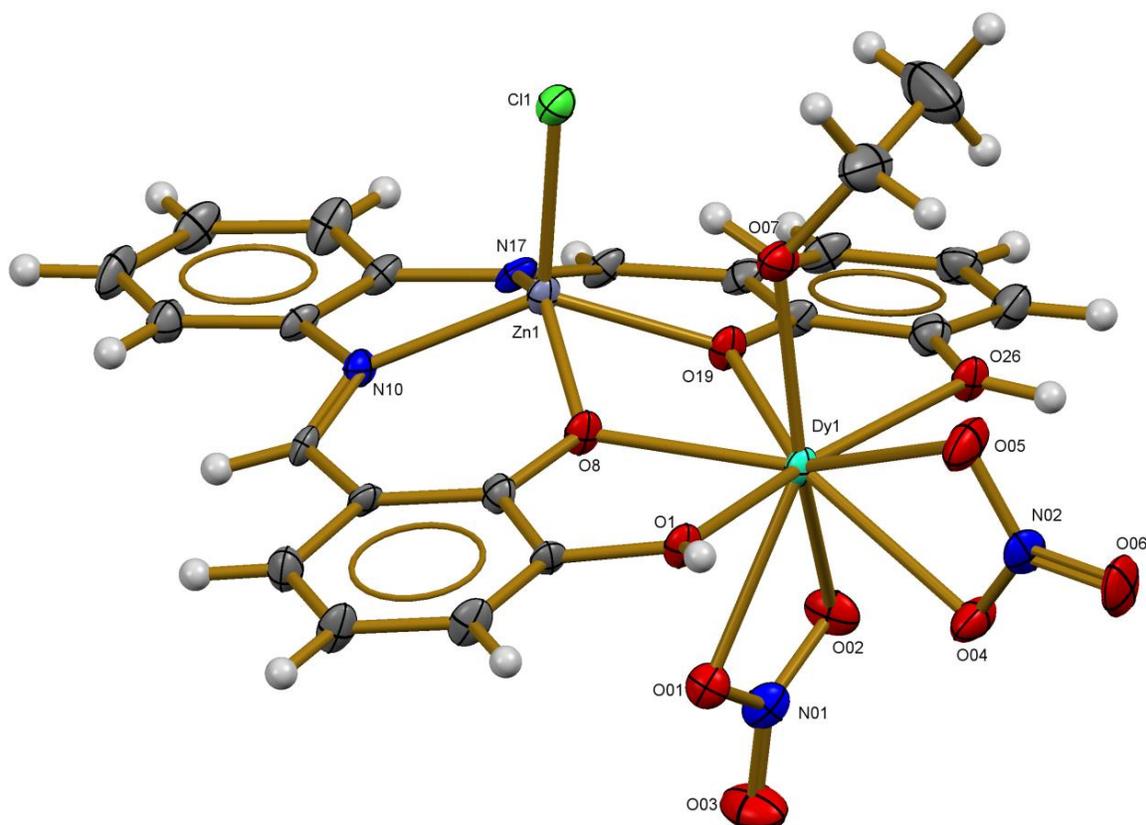
- $[\text{DyZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{EtOH})] \cdot 3(\text{EtOH})$ , (**22**)
- $[\text{SmZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^a)(\text{OH}_2)] \cdot \text{EtOH}$ , (**23**)

Se sintetizaron de la misma forma en que se obtuvieron los polvos de los compuestos dinucleares, con la diferencia de que se empleó un exceso de disolvente (etanol), la mezcla de reacción transparente se dejó reposar durante una semana, y transcurrido el tiempo se observaron cristales de color amarillento, los cuales se analizaron mediante esta técnica.

Es importante mencionar que se sintetizaron compuestos dinucleares LnZn, utilizando únicamente la sal anhidra de cloruro de cinc(II), sin embargo, aunque no esté contemplada la serie utilizando nitrato de cinc(II), se lograron aislar cristales para un complejo con SmZn, partiendo de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; los datos cristalográficos se incluyen en esta discusión por ser un compuesto heterodinuclear y además nos servirá para estudiar más a fondo las diferentes estructuras que se estabilizan en esta clase de compuestos de coordinación.

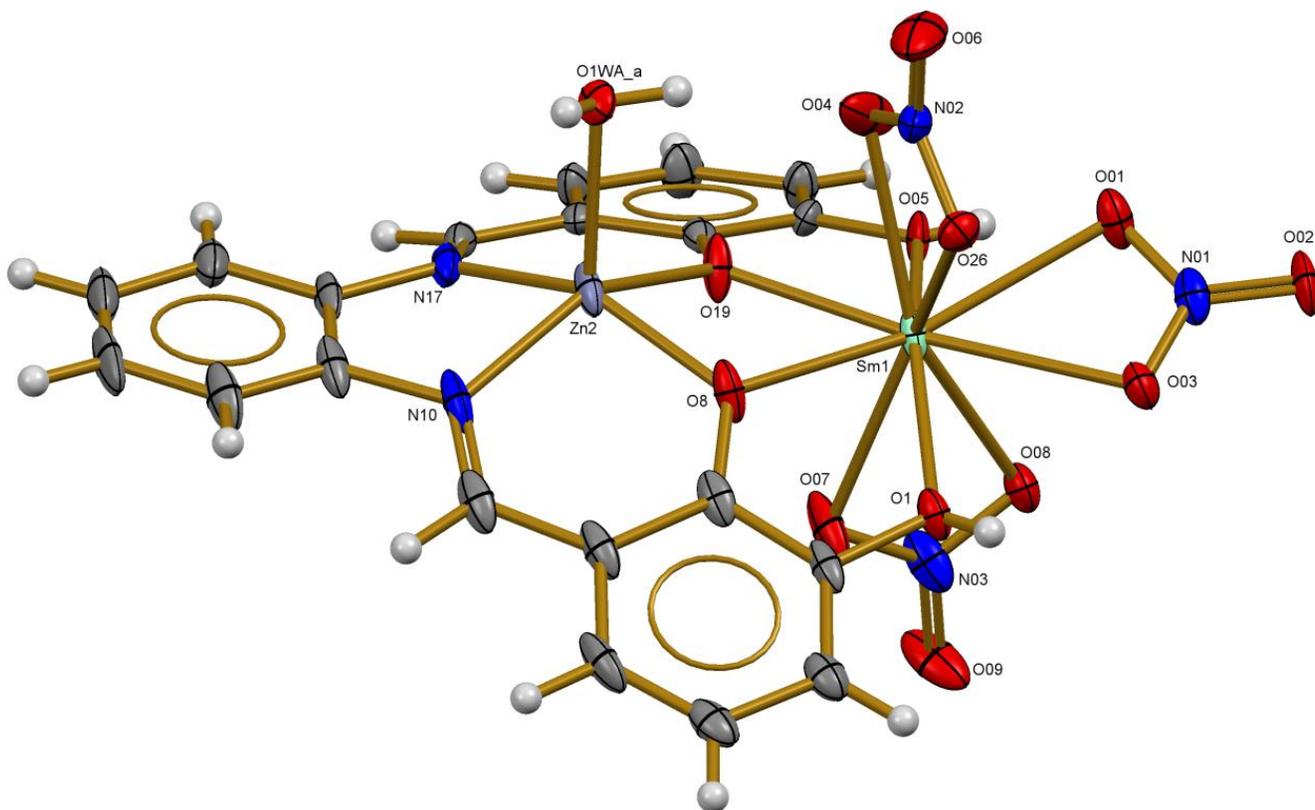
El compuesto **22**, posee un sistema cristalino triclinico, cuyo grupo espacial es P-1. La celda unitaria contiene dos moléculas; donde el ion cinc(II) estabiliza una geometría de pirámide de base cuadrada con un número de coordinación de 5, cuya base la conforma el compartimento interno de la base de Schiff,  $\text{N}_2\text{O}_2$  y el quinto sitio de coordinación lo ocupa el ion cloruro. Mientras que el ion disprosio(III)

estabiliza una geometría de prisma trigonal con tres capuchas, rodeándose de 9 oxígenos en su esfera de coordinación: 4 provienen de los dos grupos nitratos bidentados, otros 4 del compartimento externo del ligante, O<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el noveno proviene de una molécula de etanol. Las moléculas de disolvente son de gran importancia para la estabilización de la estructura cristalina, esto se concluye porque en los polvos obtenidos para la serie LnZn, no contienen moléculas de etanol de coordinación o de cristalización como lo es en el caso del cristal del compuesto **22**.



**Figura 5.3.1.** Estructura ORTEP del compuesto heterodinuclear  $[DyZn(O_2NO)_2(Cl)(L^a)(EtOH)] \cdot 3(EtOH)$ , (**22**) con las elipsoides al 50% de probabilidad. La molécula de cristalización de etanol y el ion nitrato fueron omitidos por claridad.

Por otro lado el compuesto (**23**) cristalizó mediante evaporación lenta de etanol, de manera similar al anterior. El sistema cristalino, el grupo espacial y el parámetro Z para este compuesto heterodinuclear son similares al anterior, en la tabla 5.3.4 se presentan los datos cristalográficos más relevantes de ambas estructuras cristalinas. Sin embargo, la diferencia se aprecia en el ambiente de coordinación alrededor del ion lantánido, en este caso, samario(III), donde se estabiliza un número de coordinación de 10 de estructura cúbica con dos capuchas. El ion  $\text{Sm}^{\text{III}}$  se encuentra rodeado de 10 átomos de oxígeno: 4 son del compartimento externo del ligante,  $\text{O}_2\text{O}_2$  y 6 provenientes de los 3 grupos nitratos coordinados de manera bidentada al centro metálico. El ion cinc(II) estabiliza un número de coordinación de 5 con una geometría de pirámide de base cuadrada, el ápice del pirámide se encuentra ocupado por una molécula de agua y la base cuadrada es ocupada por los átomos donadores que conforman el compartimento interno de la base de Schiff,  $\text{N}_2\text{O}_2$ , ver figura 5.3.2.

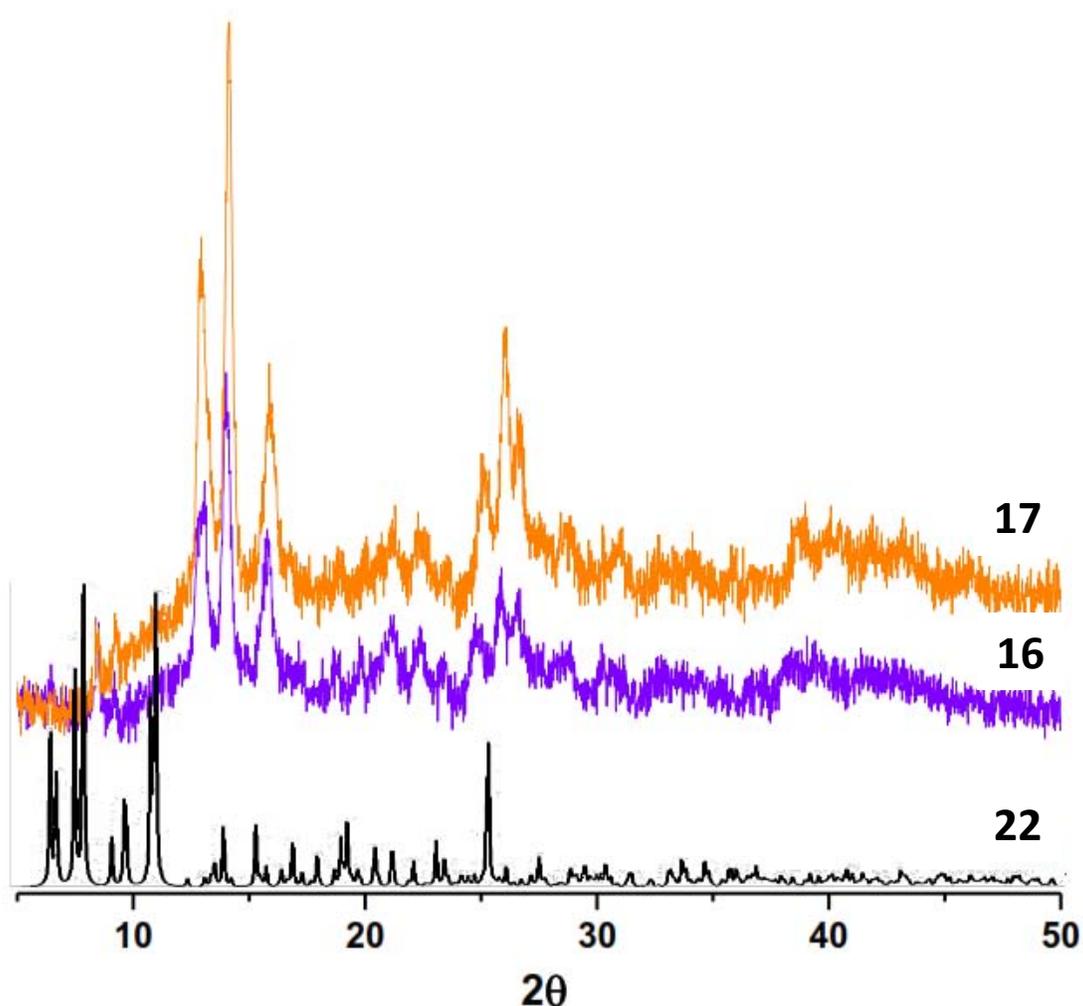


**Figura 5.3.2.** Estructura ORTEP del compuesto heterodinuclear  $[\text{SmZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)] \cdot \text{EtOH}$ , (**23**) con las elipsoides al 50% de probabilidad. La molécula de cristalización de etanol fue omitida por claridad.

**Tabla 5.3.4.** Datos cristalográficos de los compuestos **22** y **23**.

	(22)	(23)
Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Cl Dy N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> Zn	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> O <sub>15</sub> Sm Zn
Peso molecular	917.94	812.16
Temp. (K)	130(2)	130(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P -1
<i>a</i> (Å)	11.4819(9)	9.7146(14)
<i>b</i> (Å)	13.1424(9)	12.1476(13)
<i>c</i> (Å)	13.8087(10)	12.9509(6)
$\alpha$ (°)	71.062(6)	83.090(7)
$\beta$ (°)	77.213(6)	71.598(10)
$\gamma$ (°)	80.759(6)	87.232(10)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1913.1(3)	1439.6(3)
Z	2	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	1.593	1.874
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.450 x 0.210 x 0.080	0.600 x 0.100 x 0.080
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos (°)	3.370 to 29.491	3.505 to 29.447
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065	1.061
Final R indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1334	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0711
R indices (all data)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1434	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0772

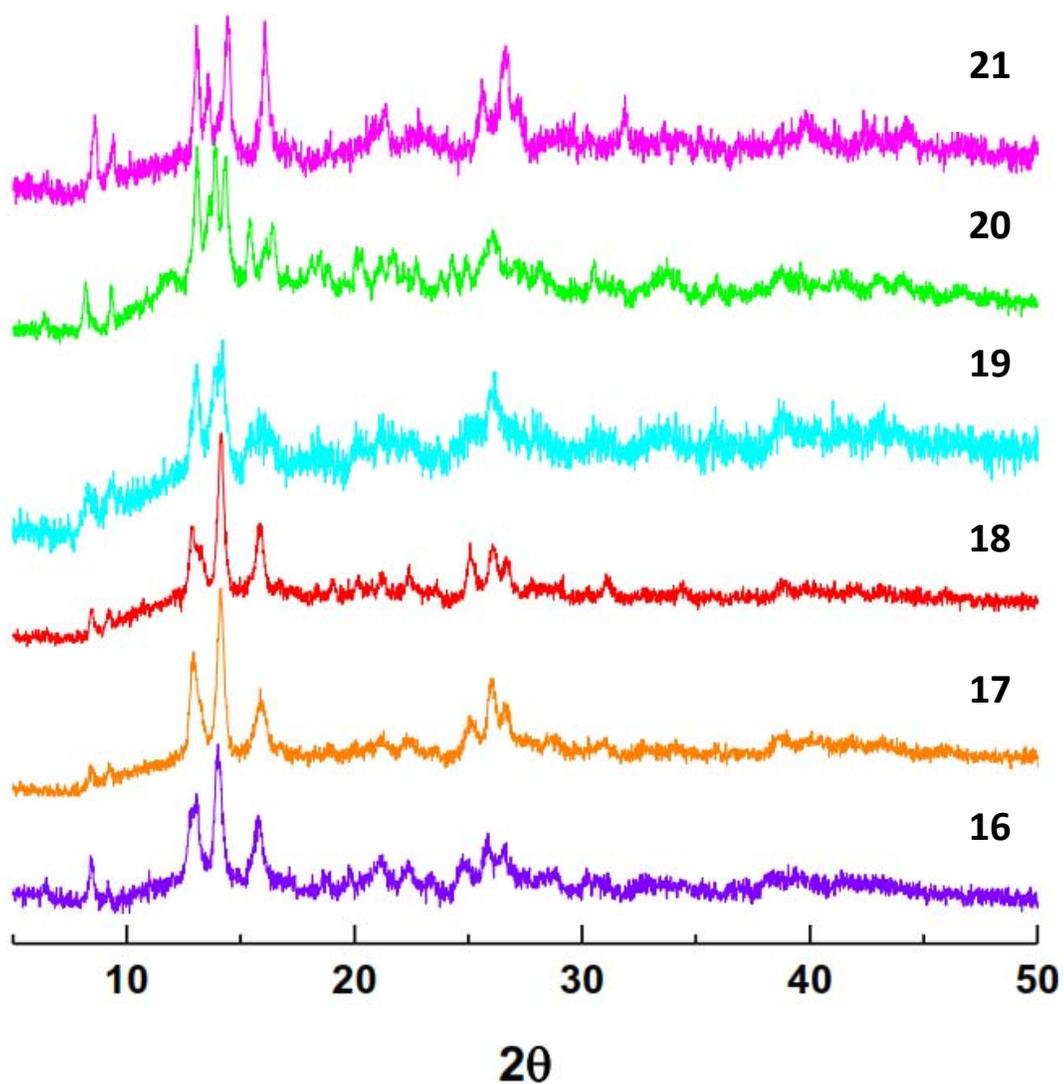
Una vez obtenidas estas estructuras cristalinas, se puede llevar a cabo una comparación entre los difractogramas de los polvos de los compuestos heterodinucleares **[LnZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>a</sup>)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O** con los simulados por el programa de cristalografía *Mercury*. Por claridad se seleccionaron los resultados de algunos compuestos que se muestran en la figura 5.3.3.



**Figura 5.3.3.** Difractogramas de compuestos dinucleares. En negro: el simulado para el compuesto  $[\text{DyZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{EtOH})] \cdot 3(\text{EtOH})$ , (**22**), en morado del compuesto  $[\text{NdZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (**16**) y en naranja del compuesto  $[\text{SmZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{OH}_2)]$ , (**17**).

Esta comparación permitió determinar si hay similitudes estructurales entre los polvos obtenidos para los compuestos dinucleares del tipo  $[\text{LnZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{OH}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y el cristal. Como se puede observar en la figura 5.3.3, hay diferencias importantes en los patrones de difracción de los compuesto NdZn, (**16**) y SmZn (**17**) con respecto al difractograma simulado para el compuesto DyZn, (**22**), esto se debe principalmente a que en los compuestos **16** y **17** no se tienen moléculas de etanol, ni de coordinación, ni de cristalización, por lo tanto al no tener estas moléculas de disolvente, el arreglo cristalino es diferente y consecuentemente la celda unitaria no es la misma.

A continuación se muestran los difractogramas de la serie dinuclear LnZn completa en donde es posible observar que los patrones son similares entre sí, estos resultados son congruentes con lo mencionado sobre los espectros de infrarrojo y

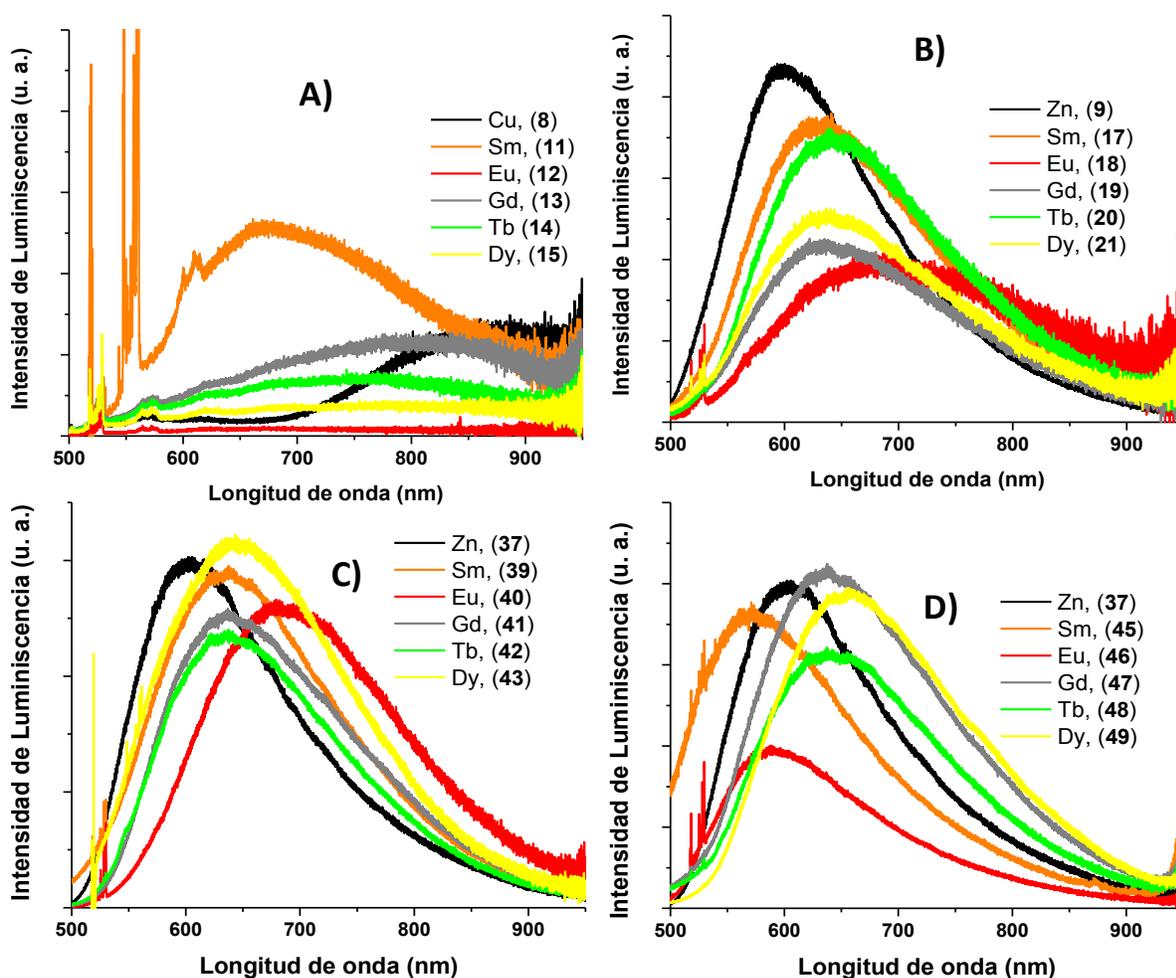


**Figura 5.3.4.** Difractogramas para la serie de compuestos de coordinación heterodinucleares del tipo  $[\text{LnZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{OH}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

- Espectroscopía de Luminiscencia

Se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente para los compuestos de coordinación heterodinucleares, se utilizó una longitud de onda de excitación de 488 nm.

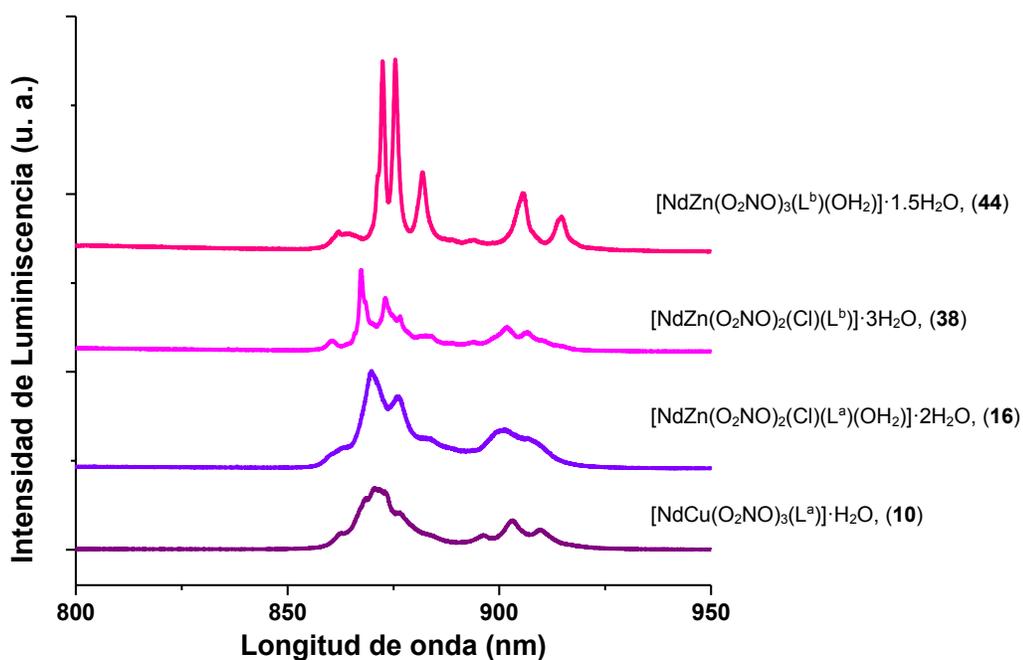
Todos los compuestos presentaron propiedades luminiscentes, sin embargo, la luminiscencia es debida a las antenas inorgánicas empleadas, es decir, sólo fue posible identificar la transición emisiva intraligante de  $T_1 \rightarrow S_1$ , ver figura 5.3.5.



**Figura 5.3.5.** Espectros de emisión de los compuestos heterodinucleares 3d-4f. **A)** Compuestos  $\text{LnCuL}^a$ , **B)** compuestos con  $\text{LnZnCIL}^a$ , **C)** Compuestos con  $\text{LnZnCIL}^b$  y **D)** Compuestos con  $\text{LnZnL}^b$ .

Por otro lado, en los espectros de emisión de los 4 compuestos siguientes:  $\text{NdCuL}^a$  (**10**),  $\text{NdZnCIL}^a$  (**16**),  $\text{NdZnCIL}^b$  (**38**) y  $\text{NdZnL}^b$  (**44**), se identificaron las transiciones emisivas características para este ion, indicando que se puede estar llevando a cabo el proceso de transferencia de energía por parte de los diferentes cromóforos inorgánicos de  $\text{CuL}^a$  (**8**),  $\text{ZnL}^a$  (**9**) y  $\text{ZnL}^b$  (**37**) hacia el ion neodimio(III), para realizar una discusión al respecto es necesario obtener valores numéricos, los cuales serán proporcionados por los tiempos de vida que se discutirán más adelante.

A continuación se analiza la luminiscencia basada únicamente en los espectros de emisión de los 4 compuestos de coordinación heterodinucleares con  $\text{Nd}^{\text{III}}$ . Es posible identificar de una manera gráfica cómo se modifican los espectros de emisión al ir cambiando el ambiente de coordinación alrededor del ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ; los cuales son similares, aun cuando se aprecian algunas diferencias entre ellos, debido al cambio de los metales de transición, los contraiones y/o los ligantes. En la figura 5.3.6 se muestran los espectros de emisión a 80 K excitando y  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ . Se observa la primera transición  $f-f$  emisiva para  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  $\sim 890 \text{ nm}$ ).



**Figura 5.3.6.** Espectros de emisión a 80 K de los compuestos de Nd heterodinucleares.

En la figura anterior, se ordenó de tal manera que en la parte de arriba de la gráfica se encuentra el espectro del compuesto **44** que es el que posee mejor resolución de los 4 complejos y ésta va disminuyendo hasta llegar al compuesto **10**, el hecho de que se observa la transición emisiva  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  en este compuesto con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es inesperado, ya que posee estados excitados a menor energía que los estados emisivos de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , es decir, el compuesto **10** no sigue la regla de Kasha.<sup>[39,40]</sup>

Las diferencias entre los 4 espectros están influenciadas en la naturaleza química de las moléculas de agua presentes en los compuestos y en el ambiente de coordinación alrededor del ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$ .

El compuesto **44** posee una molécula de agua de coordinación, pero ésta no se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del ion lantánido, se coordina al ion  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , es por ello que no se desactivan los estados excitados del lantánido haciendo posible el mecanismo de transferencia de energía entre el cromóforo y el  $\text{Nd}^{\text{III}}$ . El espectro de emisión del compuesto **38** está menos definido que el anterior y se atribuye a que posee una molécula de agua coordinada directamente al ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , el caso es similar para el compuesto **16**.

El principal objetivo de utilizar esta técnica, es que proporciona información acerca de los estados excitados de las moléculas, sin embargo, de manera indirecta se pueden determinar si las moléculas de agua se encuentran dentro o fuera de la esfera de coordinación del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .<sup>[58]</sup>

En la tabla 5.3.5 se muestran los valores de  $\tau$  para los 4 compuestos de coordinación aislados con neodimio y para los tres compuestos de coordinación aislados con metales de transición, para un análisis de los resultados más directo y sencillo. Estos valores fueron determinados mediante el ajuste de los datos espectroscópicos a un decaimiento exponencial de segundo orden y monitoreando la transición  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  para todos los compuestos que contienen  $\text{Nd}^{\text{III}}$ .

**Tabla 5.3.5.** Valores de  $\tau$  para los compuestos de coordinación

Compuesto de coordinación	$\tau$ (ns)
[Cu(L <sup>a</sup> )], ( <b>8</b> )	-----
[NdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·H <sub>2</sub> O], ( <b>10</b> )	-----
[Zn(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], ( <b>9</b> )	0.24 ± 0.006 ns
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> O], ( <b>16</b> )	57 ± 22.6 ns
[ZnL <sup>b</sup> ], ( <b>37</b> )	0.36 ± 0.007
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·3H <sub>2</sub> O], ( <b>38</b> )	343 ± 38.8 ns
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O], ( <b>44</b> )	592 ± 33.1 ns

$\tau$  tiempo de vida

Los tiempos de vida concuerdan perfectamente con lo que se observa en los espectros de emisión, el que posee un espectro más definido y mejor resuelto es el complejo **44** y también es el que presenta el valor de  $\tau$  más alto, cuyo precursor es el compuesto de Zn<sup>II</sup>, (**37**) con  $\tau = 0.36$  ns, por lo tanto podemos concluir que la antena inorgánica **37** es un candidato óptimo para transferir la energía absorbida al ion Nd<sup>III</sup>. Lo mismo ocurre con el compuesto **38**; sin embargo, la eficiencia en el mecanismo de transferencia de energía es menor, lo que tiene como consecuencia un decaimiento en el valor de  $\tau$ . Esto puede deberse a que el ion Nd<sup>III</sup> en el compuesto **38** se encuentra más expuesto por el ambiente de coordinación, proponemos un NC de 8, mientras que para el compuesto **44** de 10, generándose así una mayor protección y no hay tanta interacción con las moléculas de agua de cristalización que poseen los complejos.

Por último para el compuesto **16**,  $\tau = 57$  ns, indica que la antena inorgánica **9** funciona de manera adecuada para llevar a cabo el proceso de transferencia de energía al ion Nd<sup>III</sup>, es importante mencionar que este compuesto al igual que el complejo **38** tiene una molécula de agua coordinada al ion lantánido.

No fue posible determinar los tiempos de vida para los dos complejos aislados con Cu<sup>II</sup>, debido a que eran muy cortos.

- Conductividad Eléctrica

Se realizaron determinaciones de conductividad eléctrica para las 4 series de compuestos dinucleares del tipo *3d-4f*, para ello se prepararon disoluciones a una concentración  $1 \times 10^{-3}$  M en DMF, es importante mencionar que la medición se realizó 3 veces con disolución nueva cada vez y al final se calculó el promedio de las tres mediciones. En todas las mediciones se obtuvieron valores cercanos a cero o muy bajos, lo cual nos indica que todos los compuestos dinucleares aislados son especies neutras.

- Momento Magnético Efectivo

Se determinaron los momentos magnéticos utilizando una balanza magnética mediante el método de Gouy, los valores calculados se aproximan a los valores reportados en la literatura para todas las series de compuestos dinucleares, con excepción de los compuestos aislados con  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , el precursor inorgánico o antena inorgánica empleada para sintetizar esta serie es el complejo **8**, cuyo valor de  $\mu_{\text{ef}} = 1.77$  M. B., valor que corresponde a un cobre en estado de oxidación 2+ y un electrón desapareado, sin embargo, al determinar los valores de los momentos magnéticos para los compuestos de coordinación LnCu, los resultados son similares a los esperados para los iones lantánidos únicamente, no se refleja el aporte del ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en los valores calculados. También es importante mencionar que los valores de los momentos magnéticos efectivos para los compuestos  $\text{NdCuL}^{\text{a}}$  (**10**),  $\text{NdSmL}^{\text{a}}$  (**11**) y  $\text{NdEuL}^{\text{a}}$  (**12**) están por debajo del valor teórico esperado para cada ion lantánido y el comportamiento se revierte al llegar a una capa semillena como en el ion  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y de ahí en adelante los valores se encuentran por encima del valor esperado, ver tabla 5.3.6.<sup>[48]</sup>

**Tabla 5.3.6.** Valores de los momentos magnéticos de los compuestos heterodinucleares y sus correspondientes antenas.

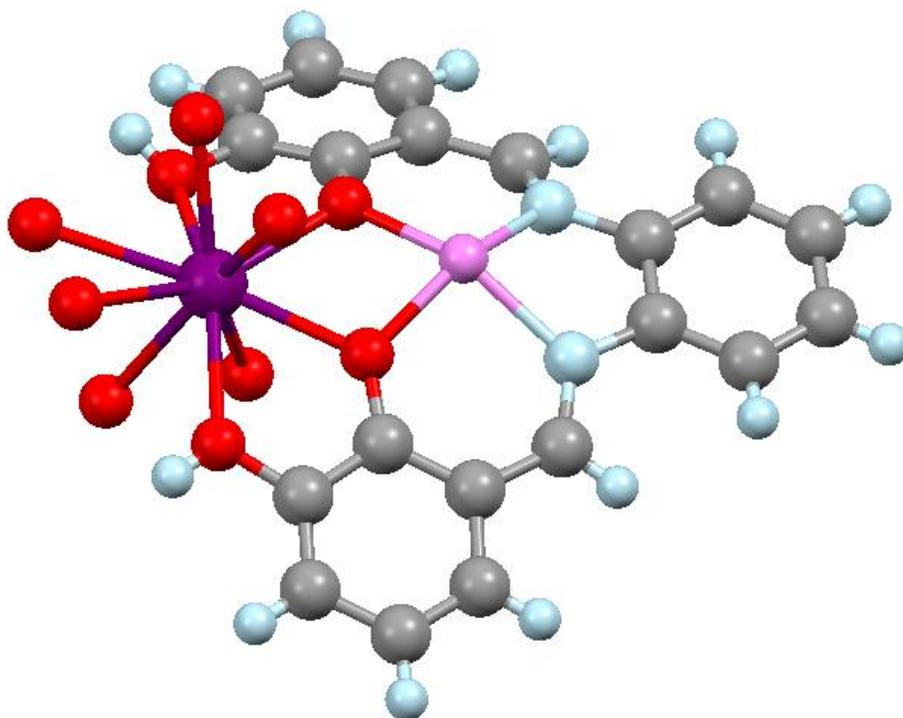
Compuesto	$\mu_{\text{ef}}$ (M. B.)
[Cu(L <sup>a</sup> )], (8)	1.77 (1.73)
[NdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·(H <sub>2</sub> O), (10)	3.72 (5.35)
[SmCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·(H <sub>2</sub> O), (11)	1.97 (3.33)
[EuCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·2(H <sub>2</sub> O), (12)	3.55 (5.34)
[GdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (13)	7.55 (9.67)
[TbCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (14)	9.28 (11.45)
[DyCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )·3(H <sub>2</sub> O), (15)	9.55 (12.36)
[Zn(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (9)	diamagnético
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> O, (16)	3.60 (3.62)
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (17)	1.45 (1.60)
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O, (18)	3.32 (3.61)
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O, (19)	7.94 (7.94)
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O, (20)	9.46 (9.72)
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>a</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (21)	10.19 (10.63)
[ZnL <sup>b</sup> ], (37)	diamagnético
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·3H <sub>2</sub> O, (38)	3.73 (3.62)
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (39)	1.67 (1.60)
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (40)	3.72 (3.61)
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·H <sub>2</sub> O, (41)	8.01 (7.94)
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·3H <sub>2</sub> O, (42)	9.85 (9.72)
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )·5H <sub>2</sub> O, (43)	10.66 (10.63)
[NdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O, (44)	3.57 (3.62)
[SmZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (45)	1.49 (1.60)
[EuZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )], (46)	3.39 (3.61)
[GdZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O, (47)	7.84 (7.94)
[TbZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·3.5H <sub>2</sub> O, (48)	9.56 (9.72)
[DyZn(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>b</sup> )(OH <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O, (49)	10.51 (10.63)

- Estructura Propuesta

La estructura es propuesta con base a todos los resultados espectroscópicos estudiados y analizados, el hecho de haber obtenido dos estructuras cristalinas fue de gran ayuda para elucidar y proponer las estructuras estabilizadas en cada serie de compuestos dinucleares.

Para la serie del tipo LnCuL<sup>a</sup>, se propone un número de coordinación de 4 y una geometría cuadrada para el ion Cu<sup>II</sup>, estabilizada por el compartimento interno de la base de Schiff,<sup>[59]</sup> N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mientras que para el ion lantánido se propone una

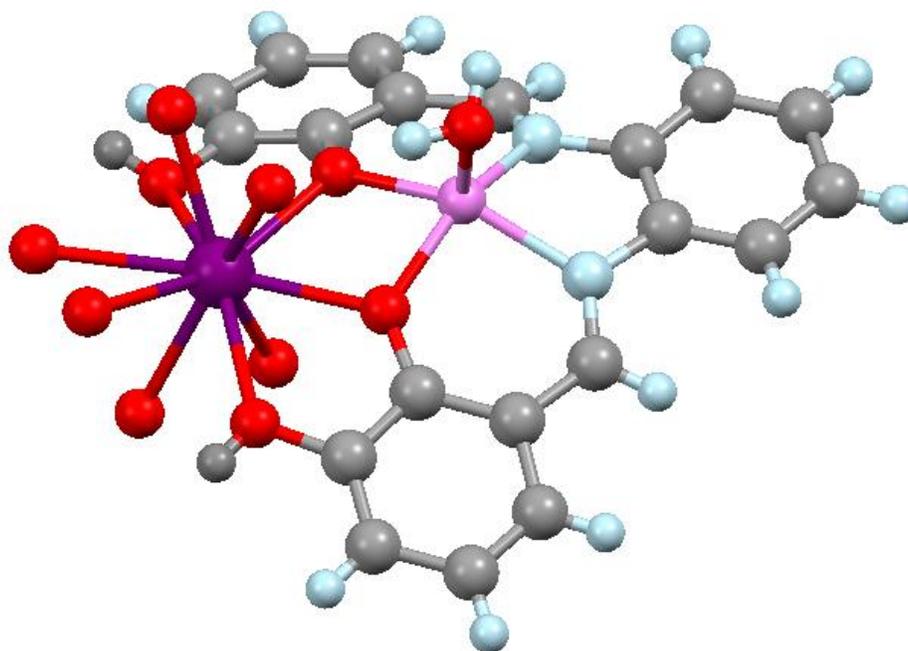
geometría cúbica con dos capuchas con un número de coordinación de 10, siendo rodeado el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  por 10 átomos donadores de oxígeno: 4 provenientes del compartimento externo de la base de Schiff,  $\text{O}_2\text{O}_2$  y otros 6 provenientes de tres ligantes bidentados nitratos (figura 5.3.7).



**Figura 5.3.7.** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares del tipo:  $\text{LnCuL}^{\text{a}}$ .

Para la serie dinuclear del tipo  $\text{LnZnL}^{\text{b}}$ , se propone un número de coordinación de cinco alrededor del ion  $\text{Zn}^{\text{II}}$  estabilizando una geometría piramidal de base cuadrada, donde una molécula de agua se encuentra coordinada al cinc(II) y la base tetragonal de la pirámide está conformada por el compartimento más pequeño de la base de Schiff que posee 4 átomos donadores, dos nitrógenos y dos oxígenos. Para el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  se propone un número de coordinación de 10 estabilizado por una geometría cúbica con dos capuchas, 10 átomos de oxígeno se encuentran rodeando al centro metálico del bloque f, 4 son del compartimento más grande que posee el ligante y 6 son de los 3 ligantes nitrato bidentados, en la figura 5.3.8 se muestra la estructura propuesta, no se muestran completos los ligantes nitrato por claridad,

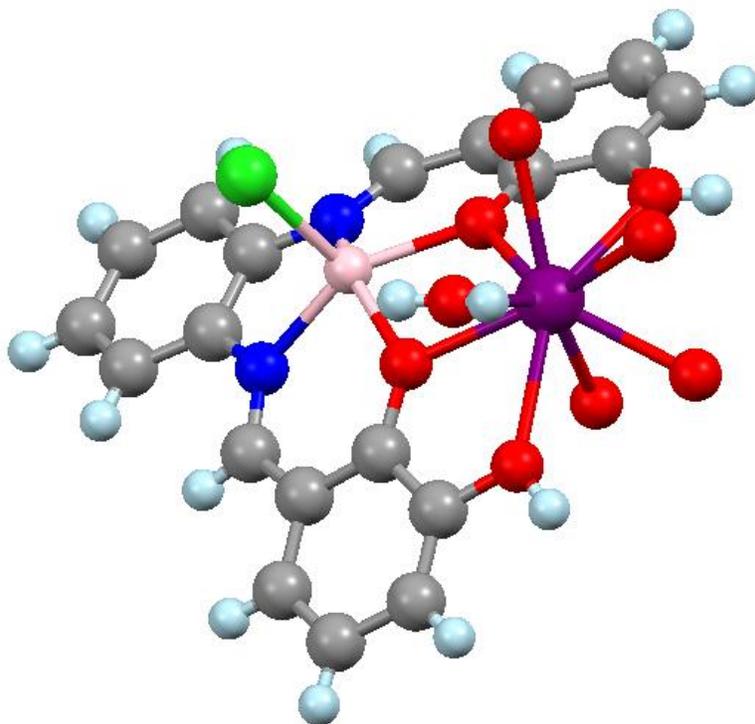
únicamente los átomos de oxígeno por los cuales se llevó a cabo la coordinación y lo mismo para el grupo metoxilo de la base de Schiff.



**Figura 5.3.8.** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares del tipo:  $\text{LnZnL}^b$ , se utilizó como precursor de los compuestos la sal de nitrato de cinc(II).

En los compuestos del tipo  $\text{LnZnL}^a$ , se hizo una comparación entre los difractogramas de los polvos con el cristal  $[\text{DyZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^a)(\text{EtOH})] \cdot 3(\text{EtOH})$ , (**22**), indicándonos que los polvos no estabilizan la misma celda unitaria que el cristal del compuesto **22**, pero si fue posible corroborar que entre los compuestos que conforman la serie  $\text{LnZnClL}^a$  son isoestructurales. En estos compuestos el ion  $\text{Zn}^{\text{II}}$  estabiliza una estructura de pirámide de base cuadrada con un número de coordinación de 5, donde la base tetragonal se encuentra conformada por el compartimento interno del ligante  $\text{H}_2\text{L}^a$ , la quinta posición de coordinación es ocupada por el ion cloruro que se encuentra en el ápice de la pirámide; por otro lado, la geometría propuesta alrededor del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es de un prisma trigonal con tres capuchas con número de coordinación de 9. El ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  se encuentra rodeado de 9

átomos de oxígeno: 4 provienen del compartimento externo de la base de Schiff, 2 de los dos ligantes nitrato bidentados y el último proviene de una molécula de agua.



**Figura 5.3.7.** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares del tipo:  $\text{LnZnCl}$ <sup>a</sup>.

Al finalizar el análisis de resultados de estas diferentes series de compuestos dinucleares, el papel que juegan los aniones es muy importante en el comportamiento estructural de los iones lantánidos, estabilizando dos diferentes geometrías para el mismo ion lantánido al modificar los contraiones de las sales de los metales de transición.

#### **5.4. Caracterización de los compuestos de coordinación trinucleares de iones lantánidos con el ligante *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina, $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , ( $H_2L^a$ ).**

Se sintetizaron 12 nuevos compuestos de coordinación heterotrinucleares con iones lantánidos y el ion  $Ni^{II}$ , los que fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.

Los compuestos fueron aislados mediante un método de síntesis en dos pasos. Primero se formó el precursor  $NiL^a$  e inmediatamente después se adicionó una disolución etanólica que contenía la sal de nitrato del lantánido, los polvos de color terracota se obtuvieron en rendimientos muy altos, cercanos al 90%.

- Espectroscopía Vibracional

Se obtuvieron los espectros de IR y Raman para los 12 compuestos de coordinación, se pudo observar un comportamiento similar a todos los anteriores compuestos, en donde se presenta un desplazamiento en energía sobre las vibraciones correspondientes a los átomos involucrados en los sitios de coordinación de la base de Schiff  $H_2L^a$ . Los espectros de Raman mostraron un comportamiento similar; sin embargo, la ventana espectroscópica de estudio es de 1700-1000 nm, es una zona importante para los principales modos vibracionales que monitoreamos para determinar si se llevó a cabo la coordinación, en la tabla 5.4.1 se resumen los resultados más sobresalientes de ambas técnicas.

**Tabla 5.4.1.** Principales modos vibracionales para los compuestos trinucleares.

Compuesto de coordinación	cm <sup>-1</sup>			
	$\nu_{(C-O)}$ (IR)	$\nu_{(C-O)}$ (Raman)	$\nu_{(C=N)}$ (IR)	$\nu_{(C=N)}$ (Raman)
[Ni(L <sup>a</sup> )] ( <b>7</b> )	1259	1206	1612	1596
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>24</b> )	1264	*	1610	*
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O, ( <b>25</b> )	1264	**	1611	**
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, ( <b>26</b> )	1264	1203	1610	1597
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>27</b> )	1264	1201	1608	1596
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>28</b> )	1264	1201	1608	1596
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O, ( <b>29</b> )	1264	1201	1608	1597
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O ( <b>30</b> )	1257	*	1606	*
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O ( <b>31</b> )	1257	1202	1607	1596
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O ( <b>32</b> )	1259	1202	1607	1596
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O ( <b>33</b> )	1258	1201	1606	1596
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O ( <b>34</b> )	1258	1203	1606	1593
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O ( <b>35</b> )	1259	1201	1606	1595

\*La señal se encuentra enmascarada por la luminiscencia del compuesto

\*\*En el espectro Raman se observa una banda ancha

En esta sección se analizan las siguientes dos clases de compuestos trinucleares: [LnNi<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O y [LnNi<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)]Cl(NO<sub>3</sub>)·xH<sub>2</sub>O. Esta técnica espectroscópica fue de gran utilidad para identificar la naturaleza de los grupos nitratos; para ambas series se identificaron en los espectros de IR y Raman los modos vibracionales característicos de nitratos iónicos (1380, 820, 730 cm<sup>-1</sup>).

- Reflectancia Difusa

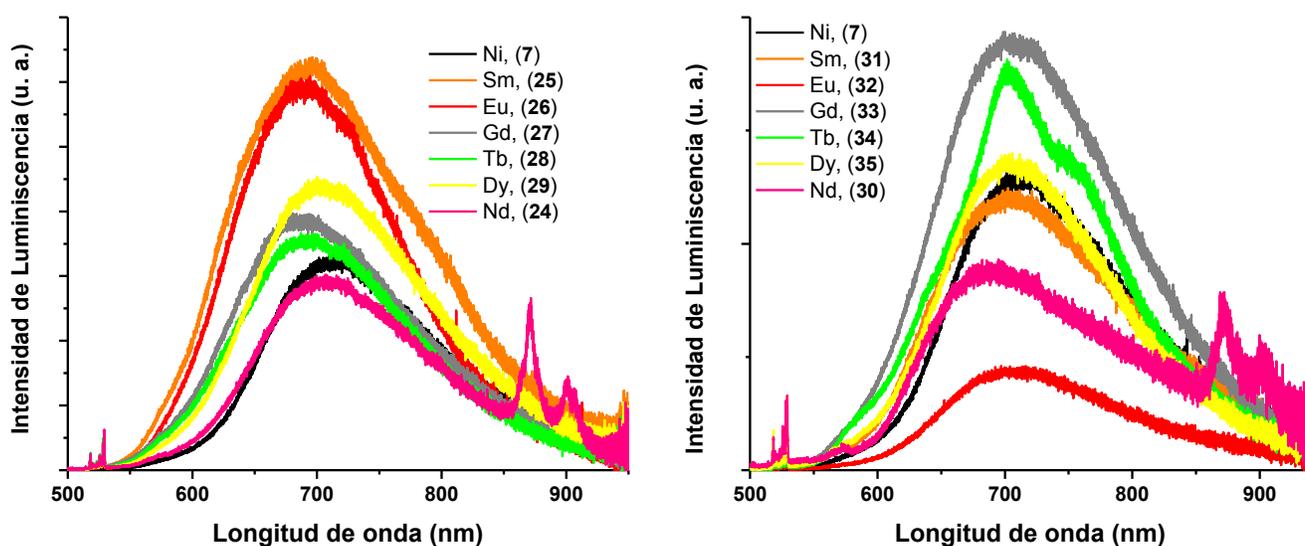
Los espectros en estado sólido de reflectancia difusa del cromóforo ZnL<sup>b</sup> y los compuestos trinucleares muestran bandas de absorciones anchas e intensas en la región del ultravioleta. Muestran características espectroscópicas similares y los máximos de absorción son muy parecidos. En los compuestos NdNi<sub>2</sub>L<sup>a</sup> (**24**), SmNi<sub>2</sub>L<sup>a</sup> (**25**), NdNi<sub>2</sub>CIL<sup>a</sup> (**30**), SmNi<sub>2</sub>CIL<sup>a</sup> (**31**) y DyNi<sub>2</sub>CIL<sup>a</sup> (**35**) se observan algunas transiciones f-f y las asignaciones de todas las transiciones se muestran en la tabla 5.4.2.

**Tabla 5.4.2.** Resultados espectroscópicos de los compuestos trinucleares.

Compuesto de coordinación	Máximos de absorción (nm) y transición electrónica
[Ni(L)] (7)	290, $\pi \rightarrow \pi^*$ 478, $S_1 \rightarrow T_1$
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, (24)	322, $n \rightarrow \pi^*$ 451, $S_1 \rightarrow T_1$ 734, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 795, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O, (25)	321, $n \rightarrow \pi^*$ 451, $S_1 \rightarrow T_1$ 944, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ 1081, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, (26)	325, $n \rightarrow \pi^*$ 448, $S_1 \rightarrow T_1$
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, (27)	319, $n \rightarrow \pi^*$ 445, $S_1 \rightarrow T_1$
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, (28)	319, $n \rightarrow \pi^*$ 445, $S_1 \rightarrow T_1$
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O, (29)	323, $n \rightarrow \pi^*$ 451, $S_1 \rightarrow T_1$
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O (30)	280, $\pi \rightarrow \pi^*$ 323, $n \rightarrow \pi^*$ 448, $S_1 \rightarrow T_1$ 739, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 795, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ 867, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O (31)	439, $S_1 \rightarrow T_1$ 947, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ 1087, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O (32)	444, $S_1 \rightarrow T_1$
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O (33)	451, $S_1 \rightarrow T_1$
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O (34)	443, $S_1 \rightarrow T_1$
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O (35)	451, $S_1 \rightarrow T_1$ 751, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$ 804, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$ 904, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{5/2} + ^6F_{7/2}$ 1101, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{9/2} + ^6H_{7/2}$

- Espectroscopía de Luminiscencia

Se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente para los compuestos trinucleares (figura 5.4.1.), donde se identificó la emisión característica de la antena inorgánica NiL<sup>a</sup> en todos los compuestos de coordinación heterotrinucleares, con excepción de los compuestos aislados con el ion Nd; para éstos fue posible identificar y asignar las transiciones emisivas f-f, lo cual indica que la antena utilizada es un candidato óptimo para llevar a cabo la transferencia de energía hacia el ion metálico del bloque *f*.



**Figura 5.4.1.** Espectros de emisión de los compuestos trinucleares en estado sólido a temperatura ambiente ocupando una  $\lambda_{exc} = 488$  nm.

Como se mencionó anteriormente, se identificaron las transiciones características del ion Nd<sup>III</sup>, pero como en los casos anteriores (compuestos mono y dinucleares), es necesario llevar a cabo estudios cuantitativos para deducir si se comporta como antena el compuesto aislado con el ion Ni<sup>II</sup> y el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>. Para cumplir con este objetivo se midieron y ajustaron los espectros de luminiscencia una vez más y se estudió el decaimiento de la emisión de los compuestos trinucleares de Nd<sup>III</sup>, con este tipo de experimentos, se determinan los tiempos de vida de los estados

excitados y si son valores mayores a los obtenidos en el compuesto de Ni<sup>II</sup> se concluye que se está llevando a cabo el efecto antena. Únicamente fue posible calcular el tiempo de vida para el compuesto trinuclear NdNi<sub>2</sub>CIL<sup>a</sup>, obteniendo un valor de  $0.24 \pm 0.04$  ns, que al compararlo con el valor para el cromóforo de níquel(II) de  $0.21 \pm 0.009$  ns, indica que el efecto antena no está teniendo lugar en este compuesto.

- Conductividad Eléctrica

Se prepararon disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M en DMF de los compuestos de coordinación, los resultados obtenidos a través de este experimento nos indican que las especies trinucleares aisladas para la serie del tipo  $[\text{LnNi}_2(\text{L}^a)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , son electrolitos del tipo 1:3 (197-209  $\mu\text{S}$ ), lo cual corrobora lo propuesto mediante espectroscopía de IR, todos los nitratos presentes en la molécula se comportan como iones libres. Por otro lado para los complejos del tipo  $[\text{LnNi}_2(\text{L}^a)_2(\text{Cl})]\text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , se había propuesto anteriormente que el ion nitrato no se encuentra formando parte de la esfera de coordinación interna del ion lantánido, y los valores de conductividad obtenidos para esta clase de compuestos indican que las especies estabilizadas son electrolitos del tipo 1:2 (133-168  $\mu\text{S}$ ), por lo que se que un ion cloruro se encuentra fuera de la esfera de coordinación y el otro se encuentra formando parte de ella.

- Momento Magnético Efectivo

Se determinaron mediante el método de Gouy los momentos magnéticos efectivos de todos los compuestos de coordinación utilizando una balanza magnética, los valores obtenidos corroboran el estado de oxidación 3+ de los iones lantánidos empleados, pero el resultado más relevante para esta clase de complejos, fue que no se observó la aportación magnética debida al ion níquel(II), lo cual muestra que en todos los complejos aislados el átomo de níquel(II) estabiliza una geometría cuadrada. Lo cual es de gran utilidad para concluir que en los compuestos

[LnNi<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)]Cl(NO<sub>3</sub>)·xH<sub>2</sub>O el cloruro que se encuentra coordinado, lo está pero al ion lantánido. Ya que el ion níquel ha completado su esfera de coordinación con la base tetragonal N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del compartimento interno de la base de Schiff y no amplía su número de coordinación a cinco con propiedades paramagnéticas. En la tabla 5.4.3 se resumen los valores de los momentos magnéticos efectivos obtenidos para los compuestos estudiados.

**Tabla 5.4.3.** Valores de los  $\mu_{\text{ef}}$  para los compuestos trinucleares.

Compuesto de coordinación	$\mu_{\text{ef}}$ M. B. exp(calc)
[Ni(L <sup>a</sup> )] ( <b>7</b> )	0
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>24</b> )	3.48 (3.62)
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O, ( <b>25</b> )	1.63 (1.60)
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, ( <b>26</b> )	3.66 (3.61)
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>27</b> )	8.04 (7.94)
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, ( <b>28</b> )	9.81 (9.72)
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O, ( <b>29</b> )	10.78 (10.63)
[NdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O ( <b>30</b> )	3.77 (3.62)
[SmNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O ( <b>31</b> )	1.69 (1.60)
[EuNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O ( <b>32</b> )	3.32 (3.61)
[GdNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O ( <b>33</b> )	8.27 (7.94)
[TbNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O ( <b>34</b> )	9.45 (9.72)
[DyNi <sub>2</sub> (L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> (Cl)]Cl(NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O ( <b>35</b> )	10.29 (10.63)

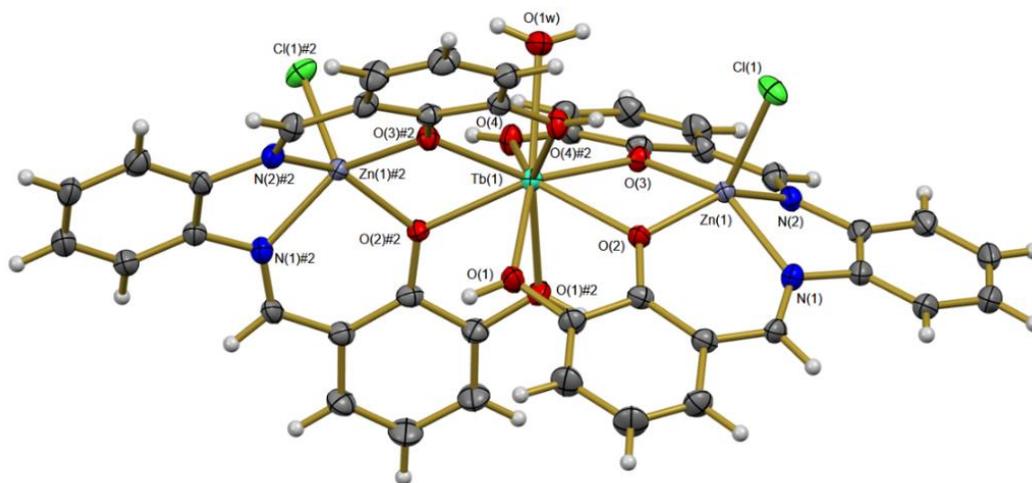
Los resultados anteriores de momentos magnéticos efectivos y conductividad eléctrica indican que se sintetizaron dos series de compuestos trinucleares, utilizando los mismos centros metálicos, pero al emplear aniones diferentes, se logran estabilizar estructuras diferentes, en la última sección de este capítulo, se ahondará más en el estudio estructural para ambas series.

- Difracción de Rayos X

Se realizaron varios intentos de cristalización de estos compuestos trinucleares, sin embargo, aún agregando exceso de disolvente en la reacción de síntesis o disolver los polvos aislados en diferentes disolventes orgánicos, no fueron experimentos fructíferos para la obtención de cristales adecuados para estudiarlos mediante la

técnica de difracción de Rayos X de monocristal; sin embargo, fue posible cristalizar un compuesto trinuclear del tipo Zn-Ln-Zn. Anexo III.

El compuesto cristalino  $[\text{TbZn}_2(\text{L}^{\text{a}})_2(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ , (**36**) muestra un arreglo de doble hélice por la manera en cómo están orientadas las dos bases de Schiff, donde los dos iones de cinc(II) estabilizan un número de coordinación de cinco con una estructura piramidal de base cuadrada, y como en los cristales dinucleares anteriores, la base de la pirámide conforma el compartimento interno del ligante y en el ápice de esta estructura se encuentra el cloruro. Mientras que el ion  $\text{Tb}^{\text{III}}$ , estabiliza un número de coordinación de 9, rodeado por 9 átomos de oxígenos diferentes, 4 provienen del compartimento externo del ligante y tenemos dos ligantes coordinados lo que da un total de 8 átomos de oxígeno y la novena posición de coordinación es ocupada por una molécula de agua; lo que conlleva a una geometría de prisma trigonal con tres capuchas; una vez más se identificaron moléculas de etanol de cristalización en el compuesto híbrido, las cuales estabilizan la estructura cristalina. A continuación presentamos en la tabla 5.4.4 los datos cristalográficos más relevantes en la figura 5.4.2 la estructura cristalina estabilizada para este complejo híbrido.<sup>[28]</sup>

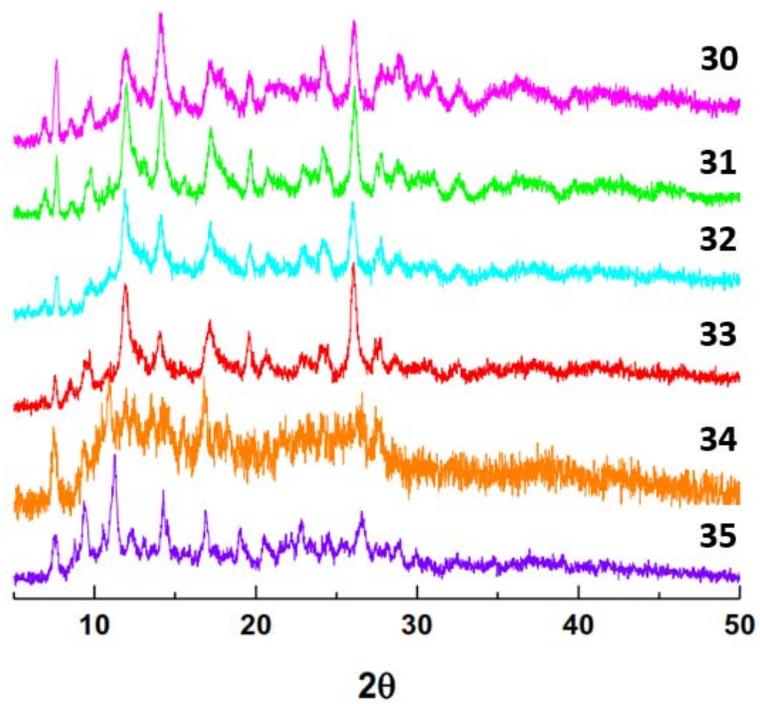


**Figura 5.4.2.** Estructura ORTEP del compuesto heterotrínuclear  $[\text{TbZn}_2(\text{L}^{\text{a}})_2(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ , (**36**) con las elipsoides al 50% de probabilidad. La molécula de cristalización de etanol y de nitrato libre fueron omitidas por claridad.

**Tabla 5.4.4.** Datos cristalográficos para el compuesto  $[\text{TbZn}_2(\text{L}^a)_2(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ , (**36**).

Datos cristalográficos	(23)
Fórmula empírica	$\text{C}_{44} \text{H}_{41} \text{Cl}_2 \text{N}_5 \text{O}_{14} \text{Tb} \text{Zn}_2$
Peso molecular	1224.38
Temp. (K)	130(2)
$l$ (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C 2/c$
$a$ (Å)	24.7686(11)
$b$ (Å)	12.1074(3)
$c$ (Å)	21.6863(10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	123.588(6)
$\gamma$ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5417.5(5)
$Z$	4
$D_{calc}$ (mg/m <sup>3</sup> )	1.501
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	2.330
Tamaño de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.510 x 0.290 x 0.240
Goodness-of-fit on $F^2$	1.087
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1115
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1159

Se obtuvieron los difractogramas para los compuestos de coordinación que conforman la serie trinuclear del tipo  $[\text{LnNi}_2(\text{L}^a)_2(\text{Cl})]\text{Cl}(\text{NO}_3)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (figura 5.4.2), donde se puede apreciar que son isoestructurales entre ellos.



**Figura 5.4.3.** Difractogramas para los compuestos trinucleares del tipo  $[\text{LnNi}_2(\text{L}^{\text{a}})_2(\text{Cl})]\text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se sintetizaron en total 51 compuestos de coordinación con iones lantánidos, fueron seleccionados algunos de ellos para estudiar sus propiedades magnéticas. Fueron elegidos únicamente sistemas híbridos *3d-4f* y la mayoría contiene iones de Gd<sup>III</sup>, Zn<sup>II</sup> y Cu<sup>II</sup> con propiedades magnéticas isotrópicas, facilitando el estudio teórico de los acoplamientos magnéticos que se discuten más adelante, la lista de complejos se muestra a continuación:

- 1) [GdCu(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>a</sup>)]·3(H<sub>2</sub>O), (**13**)
- 2) [GdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>b</sup>)]·H<sub>2</sub>O, (**41**)
- 3) [GdZn(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>b</sup>)(OH<sub>2</sub>)]·1.5H<sub>2</sub>O, (**47**)
- 4) [GdCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(L<sup>b</sup>)]·3H<sub>2</sub>O, (**50**)
- 5) [NdCu<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5.5H<sub>2</sub>O, (**51**)
- 6) [TbZn<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)·EtOH, (**36**)

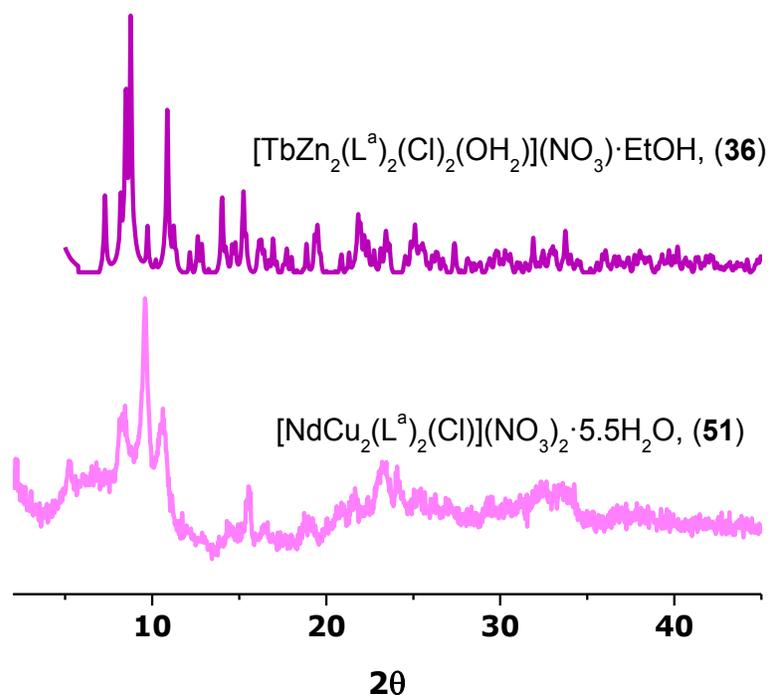
Los compuestos marcados en verde de GdCuL<sup>b</sup> (**50**) y NdCu<sub>2</sub>L<sup>a</sup><sub>2</sub> (**51**), fueron sintetizados únicamente para llevar a cabo comparaciones sobre el comportamiento magnético de los compuestos híbridos *3d-4f*, estos dos compuestos no fueron estudiados a través de espectroscopía de luminiscencia.

Los 6 complejos fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, la discusión de los resultados se llevará a cabo inicialmente para los compuestos trinucleares, para después continuar con los compuestos heterodinucleares.

- ◆ Difracción de Rayos X

En esta sección tenemos dos compuestos trinucleares: [NdCu<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5.5H<sub>2</sub>O, (**51**) y [TbZn<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)·EtOH, (**36**), el difractograma de polvos del compuesto de NdCu<sub>2</sub>(L<sup>a</sup>)<sub>2</sub> es diferente en posición e

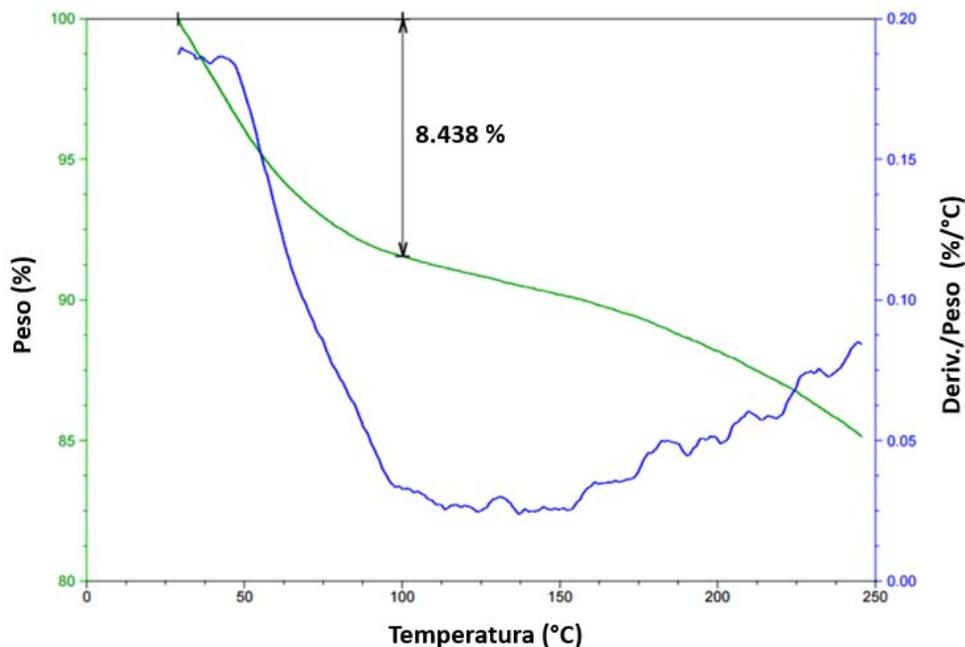
intensidad de los picos al difractograma teórico del derivado de  $\text{TbZn}_2\text{L}^{\text{a}}_2$ , por lo tanto, el ambiente de coordinación alrededor del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es diferente, descartando isomorfismo entre las moléculas  $3d-4f-3d$ . Con base en este resultado, se propone un número de coordinación de 9 para el ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , donde las dos bases de Schiff se encuentran coordinadas al centro metálico de manera tetradentada y la esfera de coordinación es completada por un cloro. En el compuesto de  $\text{Tb}^{\text{III}}$ , la estructura se conoce a través de la difracción de rayos X de monocristal (figura 5.4.2) y el número de coordinación es el mismo, sin embargo, la novena posición de coordinación la ocupa una molécula de agua. Los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  en ambos compuestos estabilizan una geometría de prisma trigonal con tres capuchas.<sup>[60]</sup> Respecto a los centros metálicos del bloque  $f$ , para el derivado **51**, el ion cobre(II) posee una geometría cuadrada,<sup>[22,59]</sup> mientras que en el compuesto **36**, el ion cinc(II) es pentacoordinado con una geometría piramidal de base cuadrada, la base tetragonal es estabilizada por el compartimento interno de la base de Schiff y en la posición apical se tiene un cloro. A continuación se muestra en la figura 6.1 los difractogramas de los compuestos heterotrinucleares estudiados en esta sección.



**Figura 6.1.** Difractogramas de los compuestos de coordinación **36** (simulado por el programa Mercury) y **51** (experimental).

- Termogravimetría

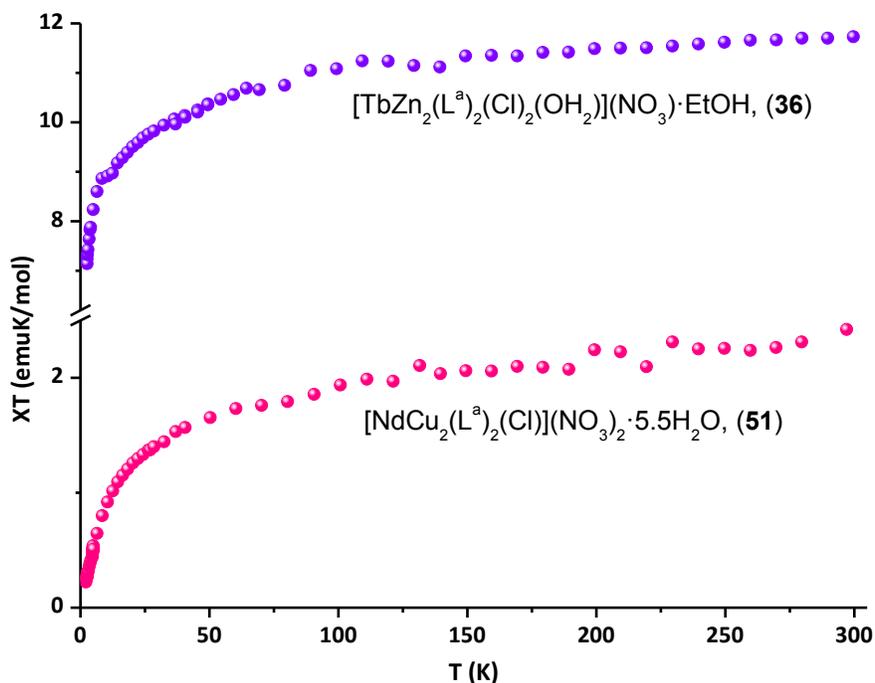
En el difractograma del compuesto trinuclear se observa una pérdida en peso de 99 g/mol (8.4 %) equivalente a 5.5 moléculas de agua por debajo de los 100 °C, indicando que son moléculas de cristalización.



**Figura 6.2.** Termograma para el compuesto heterotrinuclear de  $[\text{NdCu}_2(\text{L}^a)_2(\text{Cl})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , (**51**).

- Susceptibilidad Magnética

Se estudió la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura de los polvos para los dos compuestos híbridos, en el intervalo de temperatura de 300 a 2 K, utilizando campos de magnitud de 0.1 T y 1 T. Es importante mencionar que los cristales del compuesto **36** fueron molidos para llevar a cabo el estudio magnético, al realizar esta acción, se obtuvo un polvo amarillento. En la figura 6.3 se muestran estos resultados.



**Figura 6.3.** Curvas de los compuestos híbridos trinucleares.

El valor del producto  $\chi T$  para el compuesto trinuclear  $\text{TbZn}_2\text{L}^{\text{a}_2}$  (**36**) es de  $11.7 \text{ emu K mol}^{-1}$  a 300 K, el cual es cercano al valor teórico de  $11.8 \text{ emu K mol}^{-1}$  para un ion  $\text{Tb}^{\text{III}}$ . El valor del producto de  $\chi T$  decrece lentamente conforme se baja la temperatura de la muestra hasta los 20 K, a partir de este punto comienza a decaer de manera abrupta y finalmente alcanza un valor de  $7.1 \text{ emu K mol}^{-1}$  a 2.6 K. Este fenómeno es observado debido a que la anisotropía magnética aumenta conforme se enfría la muestra.<sup>[37]</sup> Se observa un comportamiento similar para el derivado trinuclear de  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , con la diferencia de que el valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente es de  $2.4 \text{ emu K mol}^{-1}$ , el cual concuerda de manera satisfactoria con el valor esperado<sup>[37]</sup> para un compuesto que contiene un ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  y dos iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , los cuales no interactúan magnéticamente.

Se discutirán las propiedades magnéticas de los compuestos híbridos, con los 4 siguientes complejos dinucleares de gadolinio(III).

- 1)  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^{\text{a}})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (**13**)
- 2)  $[\text{GdZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^{\text{b}})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (**41**)

- 3)  $[\text{GdZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^b)(\text{OH}_2)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , (**47**)  
 4)  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^b)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (**50**)

- Difracción de Rayos X

Los difractogramas para los derivados de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  muestran diferencias entre ellos, debido a que los centros metálicos del bloque d empleados son distintos entre los compuestos aislados, así como los contraiones y ligantes utilizados para su síntesis.

En los complejos aislados con  $\text{GdZn}$  se propone una geometría piramidal de base cuadrada estabilizada por el número de coordinación de 5 para los átomos de  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , [35,36] la base de la pirámide es proporcionada por el compartimento interno del ligante para ambos casos; es relevante mencionar que el compuesto **41** se obtuvo utilizando cloruro de cinc(II), por lo tanto, la posición apical de la pirámide es ocupada por un cloro, y cuando se empleó la sal de nitrato de cinc(II), ésta posición es ocupada por una molécula de agua. La geometría estabilizada alrededor del ion  $\text{Gd}^{\text{III}}$  es diferente en los dos compuestos, para el compuesto  $[\text{GdZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^b)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (**41**) se propone que se encuentra rodeado de 8 átomos de oxígeno; 4 provenientes del ligante; otros 4 de los dos ligantes bidentados nitrato, estabilizando una geometría antiprismática cuadrada, mientras que para el compuesto de  $[\text{GdZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^b)(\text{OH}_2)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , (**47**) el ion gadolinio(III) se encuentra rodeado por 10 átomos de oxígeno; 4 proporcionados por el compartimento externo de la base de Schiff y los otros 6 son de los 3 ligantes nitrato bidentados, por lo que se sugiere una geometría cúbica distorsionada con dos capuchas.

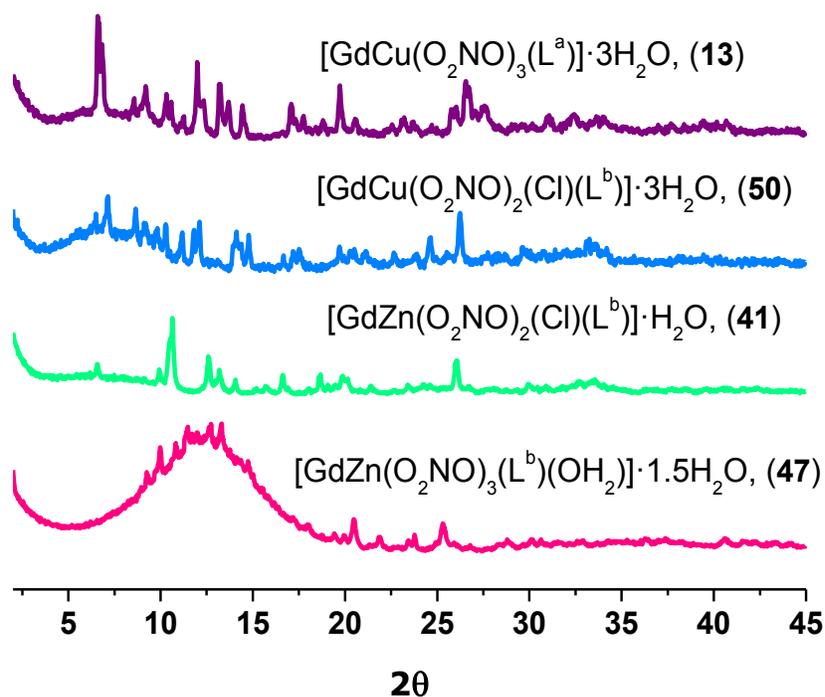
Para los compuestos con  $\text{GdCu}$  proponemos que el ion cobre(II) ocupa el sitio de coordinación interno estabilizando una geometría cuadrada con un número de coordinación de 4<sup>[59]</sup> en ambos complejos. Para el ion  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se propone una geometría de coordinación diferente para ambos complejos, la cual se explica a continuación:

- En el compuesto  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^a)] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (**13**), el  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentra rodeado por 10 átomos donadores de oxígeno, 6 que provienen de los 3

ligantes nitrato actuando de forma bidentada y los 4 restantes son del compartimento externo del ligante,  $O_2O_2$ .

- En el compuesto  $[GdCu(O_2NO)_2(Cl)(L^b)] \cdot 3H_2O$ , (**50**), el ion  $Gd^{III}$  es nonacoordinado, donde 4 átomos donadores de oxígeno son provenientes del sitio de coordinación más grande y externo del ligante desprotonado  $H_2L^b$ , 4 son de los 2 ligantes bidentados de nitrato, y la novena posición de coordinación se encuentra ocupada por un cloro.

A continuación se presentan los difractogramas que demuestran que las celdas unitarias son diferentes entre los compuestos híbridos dinucleares de GdCu, ver figura 6.4.



**Figura 6.4.** Difractogramas de los compuestos dinucleares aislados con  $Gd^{III}$ .

- Termogravimetría

Estudios termogravimétricos de compuestos seleccionados fueron obtenidos con el propósito de conocer la naturaleza de la moléculas de agua presentes en los diversos compuestos, es decir, si son moléculas de cristalización o de coordinación. Observando la figura 6.5, se puede concluir que las moléculas de agua son de cristalización en el compuesto  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^a)] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , (**13**), debido a que hay una pérdida en peso de 54 g/mol (6.7 %) en el intervalo de temperatura entre 35-50 °C, equivalentes a 3 moléculas de agua. Se observó un comportamiento similar para el complejo de  $[\text{GdZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^b)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (**41**), donde se cuantificó una pérdida en peso equivalente a una molécula de agua de cristalización (1.6 %).

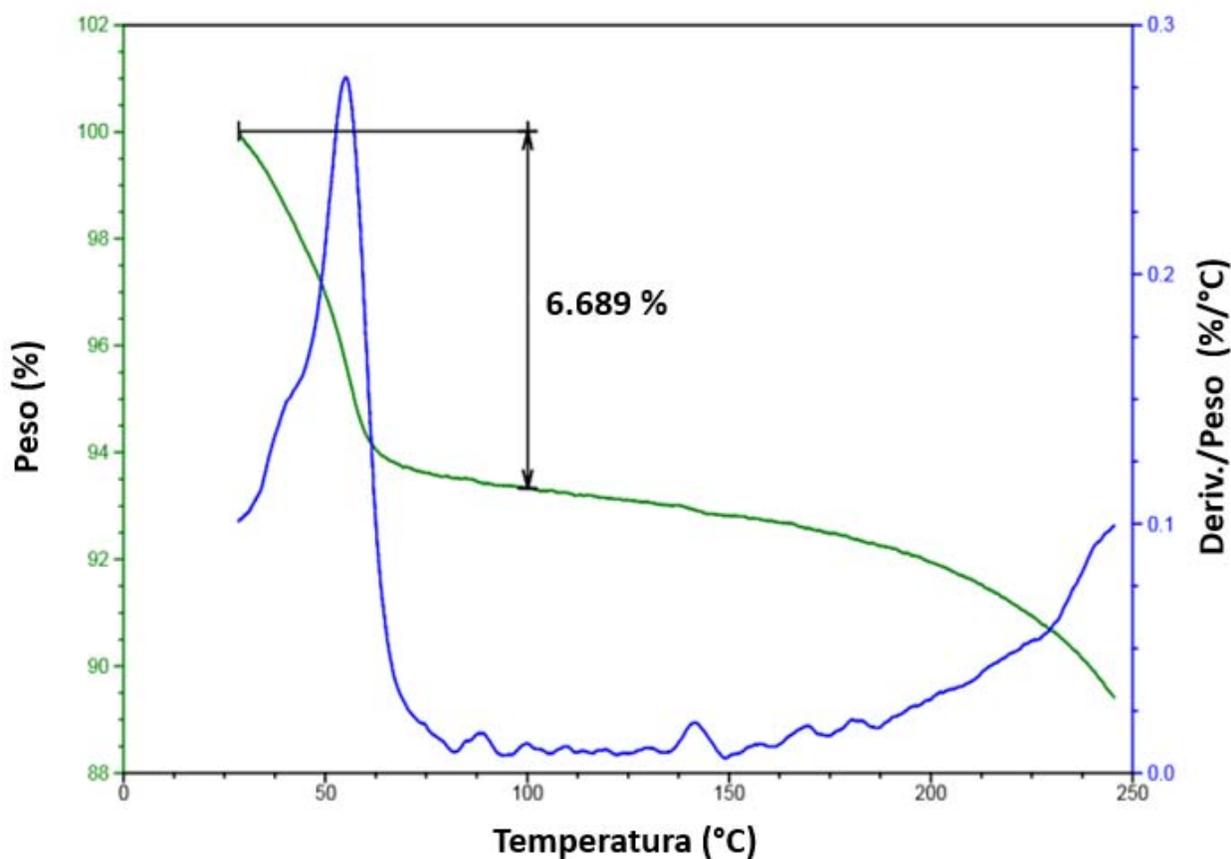
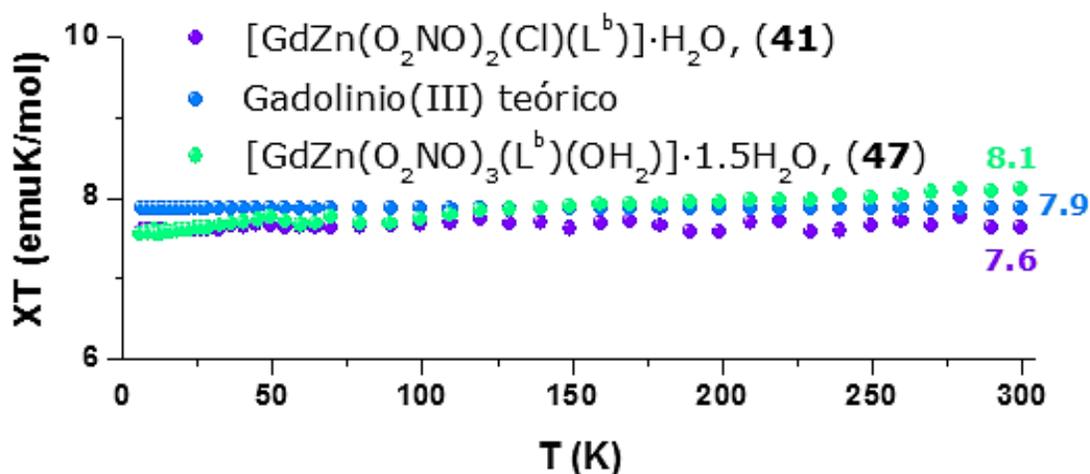


Figura 6.5. Termograma para el compuesto heterodinuclear de  $\text{GdCuL}^a$  (**13**).

Se obtuvieron las curvas de susceptibilidad magnética a temperatura variable en un intervalo de 2-300 K de los polvos obtenidos para los 4 derivados de gadolinio(III). Primero se discutirán los resultados de los derivados dinucleares de GdZn, los cuales cumplen perfectamente la ley de Curie que establece la siguiente relación matemática:

$$\chi_M T = 21N\beta^2/k_B \dots \dots \dots \text{Ecuación 1}$$

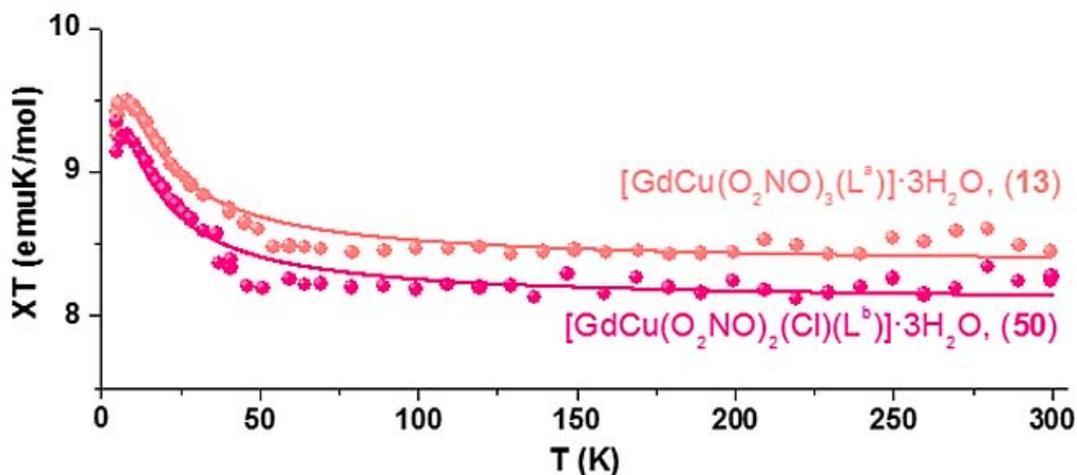
Esta relación se observa en la siguiente gráfica de la figura 6.6, donde se hace la comparación de los resultados experimentales obtenidos para los compuestos híbridos GdZn con el valor esperado para el ion isotrópico de Gd<sup>III</sup>.



**Figura 6.6.** Dependencia de la temperatura del producto  $\chi_M T$  de los compuestos de GdZn.

Por otro lado los dos compuestos de GdCu estudiados, claramente presentan una interacción ferromagnética (figura 6.7); ambas curvas muestran un pequeño incremento en el producto de  $\chi_M T$  conforme se bajaba la temperatura de las muestras, alcanzando el valor máximo de 9.35 a 4.87 K para el compuesto [GdCu(O<sub>2</sub>NO)<sub>3</sub>(L<sup>a</sup>)]·3(H<sub>2</sub>O), (13) y de 9.50 a 8.32 K para el complejo

$[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^b)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (**50**); por debajo de estas temperaturas  $\chi_{\text{MT}}$  decrece de manera abrupta.<sup>[22,61]</sup>



**Figura 6.7.** Curvas de susceptibilidad magnética de los derivados de GdCu. Las líneas continuas representan el modelo de ajuste descrito en el texto.

Para evaluar la magnitud de la interacción del acoplamiento de intercambio entre el  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en ambos compuestos, se realizó un ajuste teórico del producto  $\chi_{\text{MT}}$  vs T (2-300 K), utilizando el siguiente *Hamiltoniano* isotrópico y la ecuación 2:

El Hamiltoniano isotrópico empleado es:  $\hat{H} = -J S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu}}$

Ecuación 2:

$$\chi T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{-E(S)}{k_B T}\right)}{\sum_S (2S+1) \exp\left(\frac{-E(S)}{k_B T}\right)}$$

Donde  $E(S) = (-J/2)[S(S+1)]$  y para el sistemas GdCu puede tomar los valores de  $S = 4$  y  $S = 3$ , por lo tanto la ecuación 2 queda de la siguiente forma:

Ecuación 2.1:

$$\chi T = \frac{4Ng^2\beta^2}{k_B} \frac{7 \exp\left(\frac{6J}{k_B T}\right) + 15 \exp\left(\frac{10J}{k_B T}\right)}{7 \exp\left(\frac{6J}{k_B T}\right) + 9 \exp\left(\frac{10J}{k_B T}\right)} = \chi_{calc}$$

Y el comportamiento del decaimiento de  $\chi_{MT}$  a bajas temperaturas en los sistemas de GdCu, puede ser simulado asumiendo el modelo de campo medio para la interacción intermolecular, utilizando la siguiente expresión (ecuación 3):

$$\chi_{corr} T = \frac{\chi_{calc} T}{1 - \frac{\theta \chi_{calc}}{T}}$$

Una vez establecidas las ecuaciones a utilizar para llevar a cabo la simulación de la interacción intermolecular existente entre los iones de Gd<sup>III</sup> y Cu<sup>II</sup>, éstas fueron introducidas en el programa de *Origin 8.5*. En la tabla 6.1 se muestran los valores de estas interacciones.

**Tabla 6.1.** Magnitud de la interacción intermolecular en los compuestos de GdCu.

Compuesto	J/k <sub>B</sub>	θ	g
[GdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>3</sub> (L <sup>a</sup> )]·3(H <sub>2</sub> O), ( <b>13</b> )	5.2 ± 0.274	0.037 ± 0.002	2.011 ± 0.002
[GdCu(O <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub> (Cl)(L <sup>b</sup> )]·3H <sub>2</sub> O, ( <b>50</b> )	4.9 ± 0.33	0.027 ± 0.004	1.98 ± 0.003

Los valores obtenidos nos demuestran que la interacción magnética que existe entre las moléculas es de carácter débil.<sup>[62-68]</sup>

# CONCLUSIONES

- ✚ Se aislaron 53 compuestos químicos, de los cuales dos son las antenas orgánicas:  $H_2L^a$  y  $H_2L^b$ ; 4 compuestos de coordinación con las bases de Schiff y metales de transición de  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Zn^{II}$  y finalmente 47 nuevos compuestos de coordinación con iones  $Ln^{III}$ .
- ✚ Se optimizó un nuevo método de síntesis de dos pasos para la obtención de compuestos de coordinación híbridos del tipo  $3d-4f$ , bajo condiciones de reacción suaves, que requiere menor tiempo.
- ✚ Los compuestos mononucleares son más fáciles de sintetizar en comparación con los compuestos híbridos, debido a que no hay competencia por ocupar los mismos sitios de coordinación entre los diferentes centros metálicos.
- ✚ Concluimos que los aniones son importantes para la estabilización de diferentes números de coordinación y por lo tanto geometrías de coordinación alrededor de los iones metálicos. Debido a que utilizando los mismos centros metálicos se estabilizaron diferentes estructuras. Por ejemplo: en los compuestos trinucleares, se tienen dos números de coordinación diferentes para el mismo ion lantánido al utilizar diversos aniones, a saber, en los compuestos del tipo  $[LnNi_2(L^a)_2](NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , el  $Ln^{III}$  estabiliza un número de coordinación de 8 con una estructura cúbica distorsionada, mientras que para la serie  $[LnNi_2(L^a)_2(Cl)]Cl(NO_3) \cdot xH_2O$ , el número de coordinación alrededor del ion  $4f$  es de 9, esto se debe a que el ion cloruro puede ocupar la novena posición de coordinación al ser menos voluminoso que el ion nitrato

- ✚ Los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  estabilizaron un número de coordinación de 10 en los complejos mononucleares y los compuestos dinucleares del tipo  $\text{LnCuL}^{\text{a}}$  y un número de coordinación de 9 para los compuestos dinucleares con  $\text{ZnClLnL}^{\text{a}}$ .
- ✚ En los compuestos dinucleares aislados con el ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ , se estabilizaron dos números de coordinación diferentes para los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , donde el método de síntesis fue similar, pero se cambiaron las sales de cinc(II), cuando utilizamos  $\text{ZnCl}_2$ , estabilizamos compuestos del tipo:  $[\text{LnZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^{\text{b}})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde el número de coordinación del ion lantánido es de 8 y en los compuestos del tipo:  $[\text{LnZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^{\text{b}})(\text{OH}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , el número de coordinación es de 10.
- ✚ Se estudiaron las propiedades luminiscentes de todos los compuestos aislados con el ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , dado que los cromóforos que contienen  $\text{Zn}^{\text{II}}$  funcionaron como antena ya que el estado triplete de éstos se encuentra aproximadamente en  $19,593 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es óptimo para llevar a cabo la transferencia de energía a los estados emisivos del ion lantánido, que se encuentran por debajo del estado excitado  $T_1$  de los cromóforos.
- ✚ Se observaron las transiciones emisivas características para el ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  en los compuestos aislados con las antenas de Ni y Cu, lo cual resulta inesperado porque ambos iones poseen estados energéticos de menor energía en comparación con los estados emisivos del neodimio(III) .
- ✚ El mejor acoplamiento energético con el ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  lo presenta la antena inorgánica  $\text{ZnL}^{\text{b}}$  (**37**), debido a que el valor de  $\tau = 592 \text{ ns}$  fue el más alto entre todos los tiempos de vida determinados para los compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{\text{III}}$ .
- ✚ Una aportación de gran importancia es la resolución obtenida en los espectros de emisión de los compuestos con  $\text{Nd}^{\text{III}}$ , ya que en la literatura no

se encuentran espectros tan bien definidos como los obtenidos en este trabajo. Es importante mencionar que una misma transición electrónica emisiva del ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  se desdobra en los espectros de luminiscencia, lo que indica que el estado basal  $^4I_{9/2}$  se encuentra desdoblado debido al efecto espín órbita característico de los iones del bloque *f*.

- ✚ Se obtuvieron 7 series de compuestos de coordinación de iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , los compuestos que conforman cada serie presentan isoestructuralidad entre ellos, lo cual resulta difícil de conseguir, debido a que los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  estabilizan diferentes números y geometrías de coordinación.
- ✚ Se presenta un acoplamiento ferromagnético débil en los siguientes compuestos híbridos dinucleares:  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{L}^{\text{a}})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  (**13**) y en  $[\text{GdCu}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{L}^{\text{b}})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (**50**).

# REFERENCIAS

- [1] J.-C.G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 2729.
- [2] J. Wu, G. Wang, D. Jin, J. Yuan, Y. Guan, J. Piper, *Chem. Commun.*, (2008) 365.
- [3] C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, J. McNeill, *ACS Nano* 2 (2011) 2415.
- [4] K.M.L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, R.C. Huxford, W. Lin, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 5832.
- [5] A. Chantal, M. Olivier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009) 4357.
- [6] C. Shi, Y. Zhu, Z. Xie, W. Qian, C.-L. Hsieh, S. Nie, Y. Su, H.E. Zhau, L.W.K. Chung, *Urology*, 74 (2009) 446.
- [7] J.S. Lee, N.Y. Kang, K.K. Yun, A. Samanta, S. Feng, K.K. Hyeong, M. Vendrell, H.P. Jung, Y.T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 10077.
- [8] E.L. Que, D.W. Domaille, C.J. Chang, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 1517.
- [9] J.R. William, S.K. Jason, M.L.T. Kathryn, A. Hongyu, L. Weili, T. Teresa, L. Wenbin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 3680.
- [10] S. Comby, J.-C.G. Bünzli, in: J. Karl, A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*", Elsevier, 2007, pp. 217 (Chapter 235).
- [11] G. Zucchi, O. Maury, P. Thuéry, F. Gumy, J.-C.G. Bünzli, M. Ephritikhine, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 9686.
- [12] A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 1604.
- [13] N. Wartenberg, O. Raccurt, E. Bourgeat-Lami, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 3477.
- [14] K. Matsumoto, J. Yuan, in: H. Sigel, A. Sigel (Eds.), "*Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and Their Interrelations with Biosystems*", vol. 40, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, pp. 191.
- [15] G. Muller, *Dalton Trans.*, (2009) 9692.
- [16] H. He, *Coord. Chem. Rev.*, 87 (2014) 273.

- [17] Z. Zhang, W. Feng, P. Su, L. Liu, X. Lü, D. Fan, W.-K. Wong, R. A. Jones, *Inorg. Chem. Comm.*, 48 (2014) 48.
- [18] S. Mohanta, H.-H. Lin, C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorg. Chem. Comm.*, 5 (2002) 585.
- [19] W.-K. Wong, X. Yang, R. A. Jones, J. H. Rivers, V. Lynch, W.-K. Lo, D. Xiao, M. M. Oye, A. L. Holmes, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 4340.
- [20] H. Wang, D. Zhang, Z.-H. Ni, X. Li, L. Tian, J. Jiang, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 5946.
- [21] J.-C.G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 19 (2015) 293.
- [22] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 2369.
- [23] G. Muller, C. L. Maupin, J. P. Riehl, H. Birkedal, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 22 (2003) 4065.
- [24] S. Petoud, J.-C.G. Bünzli, K. J. Schenk, C. Piguet, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 1345.
- [25] N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C.G. Bünzli, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 6178.
- [26] S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 13324.
- [27] G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000) 353.
- [28] D. Olea-Román, N. Bélanger-Desmarais, M. Flores-Álamo, C. Bazán, F. Thouin, C. Reber, S. E. Castillo-Blum, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 17175.
- [29] A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, Ch. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 1604.
- [30] H. Wei, G. Yu, Z. Zhao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 8951.
- [31] Y. Zhong, L. Si, H. He, A. G. Sykes, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 11389.
- [32] J. V. Garcia, F. Zhang, P. C. Ford, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 371 (2013) 1.
- [33] M. Walesa-Chorab, A. Gorczyński, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak, *Polyhedron*, 31 (2012) 51.
- [34] J.-C. Ma, Y.-Y. Liu, J. Yang, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, *CrystEngComm*, 13 (2011) 3498.

- [35] T. D. Pasatoiu, A. M. Madalan, M. U. Kumke, C. Tiseanu, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 2310.
- [36] T. D. Pasatoiu, C. Tiseanu, A. M. Madalan, B. Jurca, C. Duhayon, J.-P. Sutter, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 5879.
- [37] O. Kahn, "*Molecular Magnetism*", Wiley-VCH, Nueva York, 1993.
- [38] T. D. Pasatoiu, J.-P. Sutter, A. M. Madalan, F. Z. Chiboub Fellah, C. Duhayon, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 5890.
- [39] A.S. Holmes, K. Suhling, D. J.S. Birch, *Biophys. Chem.*, 48 (1993) 193.
- [40] J. R. Lakowicz, "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 1999.
- [40a] B. M. Muñoz Flores, Tesis Doctorado, CINVESTAV, México, 2008.
- [41] R. D. Archer, H. Chen, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 2089.
- [42] H. Chen, J. A. Cronin, R. D. Archer, *Macromolecules*, 27 (1994) 2174.
- [43] V. Z. Mota, G. S. G de Carvalho, P. P. Corbi, F. R. G. Bergamini, A. L. B. Formiga, R. Diniz, M. C. R. Freitas, A. D. da Silva, A. Cuin, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99 (2012) 110.
- [44] D. N. Kumar, B.S. Garg, *Spectrochim. Acta, Part A*, 64 (2006), 141.
- [45] M. M. Abd-Elzaher, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30 (9) (2006) 1805.
- [46] P. E. Jiménez-Cruz, Tesis de Licenciatura: "*Estudio espectroscópico de nuevos compuestos de coordinación con vanadio*", FQ-UNAM, México, D. F., 2015.
- [47] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, "*Química Inorgánica*", Editorial Reverté, España, 2000.
- [48] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "*Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*", Alfaomega, Oxford University Press, 1997.
- [49] Q. Wang, X.-H. Yan, W.-S. Liu, M.-Y. Tan, Y. Tang, *J. Fluoresc.*, 20 (2010) 493.
- [50] Z.-Z. Yan, Y. Tang, W.-S. Liu, M.-Y. Tan, *J. Lumin.*, 128 (2008) 1394.
- [51] D. V. R. Murthy, T. Sasikala, B. Jamalalah, A. Mohan-Babu, Kahn J. Suresh-Kumar, M. Jayasimhadri, L. Rama-Moorthy, *Opt. Commun.*, 284 (2011) 603.
- [52] G. Oczko, J. Legendziewicz, V. Trush, V. Amirkhanov, *New J. Chem.*, 27 (2003) 948.

- [53] H. Jung, S. K. Yoon, J. G. Kim, J.-G. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 13 (1992) 650.
- [54] G. H. Dieke, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals", Interscience Publisher, New York, 1968.
- [55] S. Cotton, "Lanthanide and Actinide Chemistry", John Wiley & Sons, Ltd, England, 2006.
- [56] R. J. Angelici, "Técnica y Síntesis en Química Inorgánica", Editorial Reverté S. A., 1979.
- [57] M. Pan, X. L. Zheng, Y. Liu, W. S. Liu, C. Y. Su, *Dalton Trans.*, (2009) 2157.
- [58] G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.*, 174 (1998) 283.
- [59] X.-H. Zhou, Y.-H. Peng, Z.-G. Gu, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 3447.
- [60] M.-X. Jiang, Y.-L. Feng, Y.-H. He, H. Su, *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 2856.
- [61] A. Pali, B. Tsukerblat, S. Klokishner, K. R. Dunbar, J. M. Clemente-Juan., E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3130.
- [62] J. S. Miller, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3092.
- [63] S. K. Langle, N. F. Chilton, B. Moubaraki, T. Hooper, E. K. Brechin, M. Evangelisti, K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 2 (2011) 1166.
- [64] T. Kido, Y. Ikuta, Y. Sunatsuki, Y. Ogawa, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 398.
- [65] S. Ch. Manna, S. Konar, E. Zangrando, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Polyhedron*, 26 (2007) 2507.
- [66] F. He, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 8285.
- [67] J. Paulovič, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3321.
- [68] A. M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M. T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta*, 335 (2002) 1.

# ANEXO I. Resonancia magnética nuclear de las antenas.

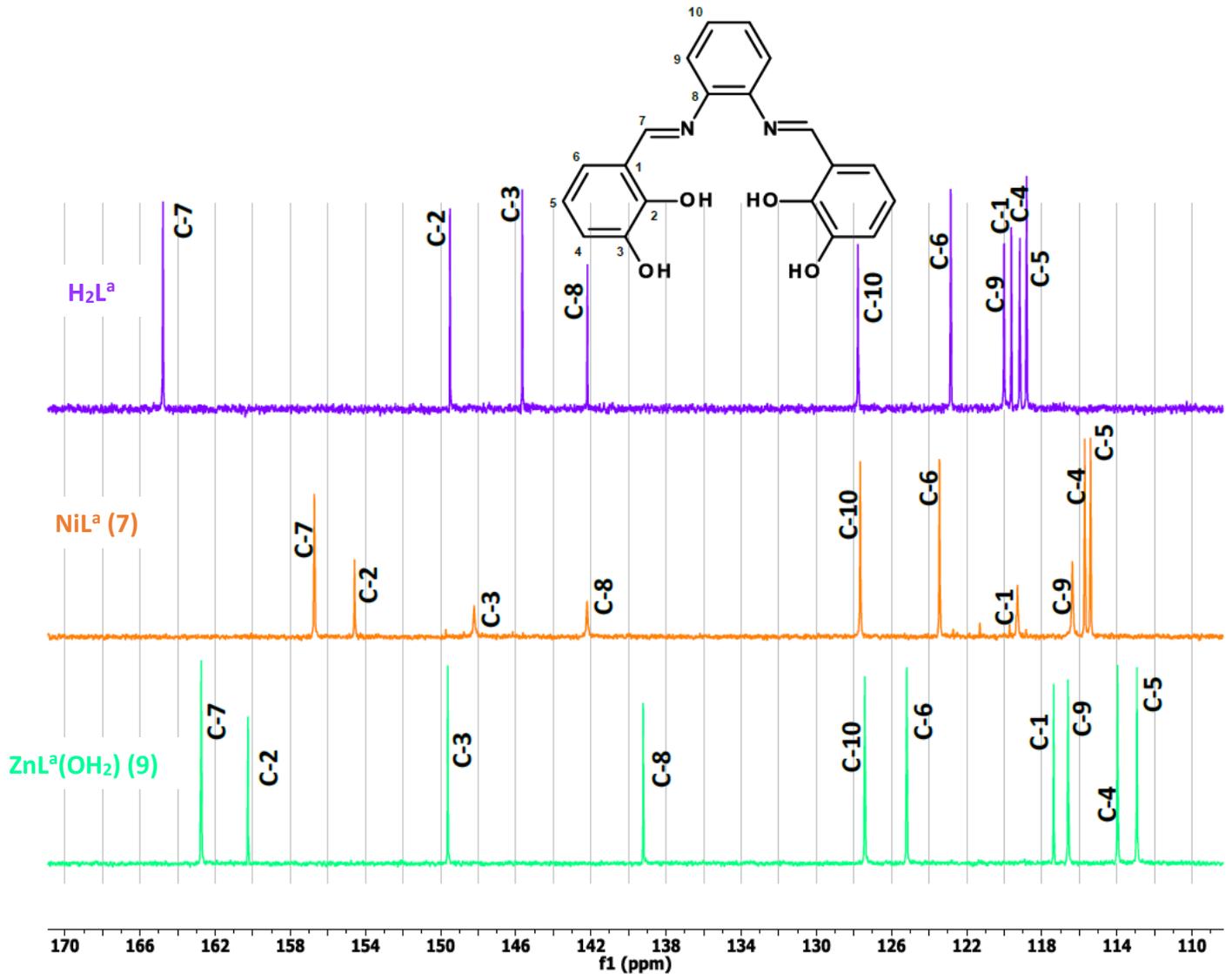


Figura 1 Anexo I. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  en DMSO- $d_6$  de las antenas sintetizadas con  $\text{H}_2\text{L}^a$ .

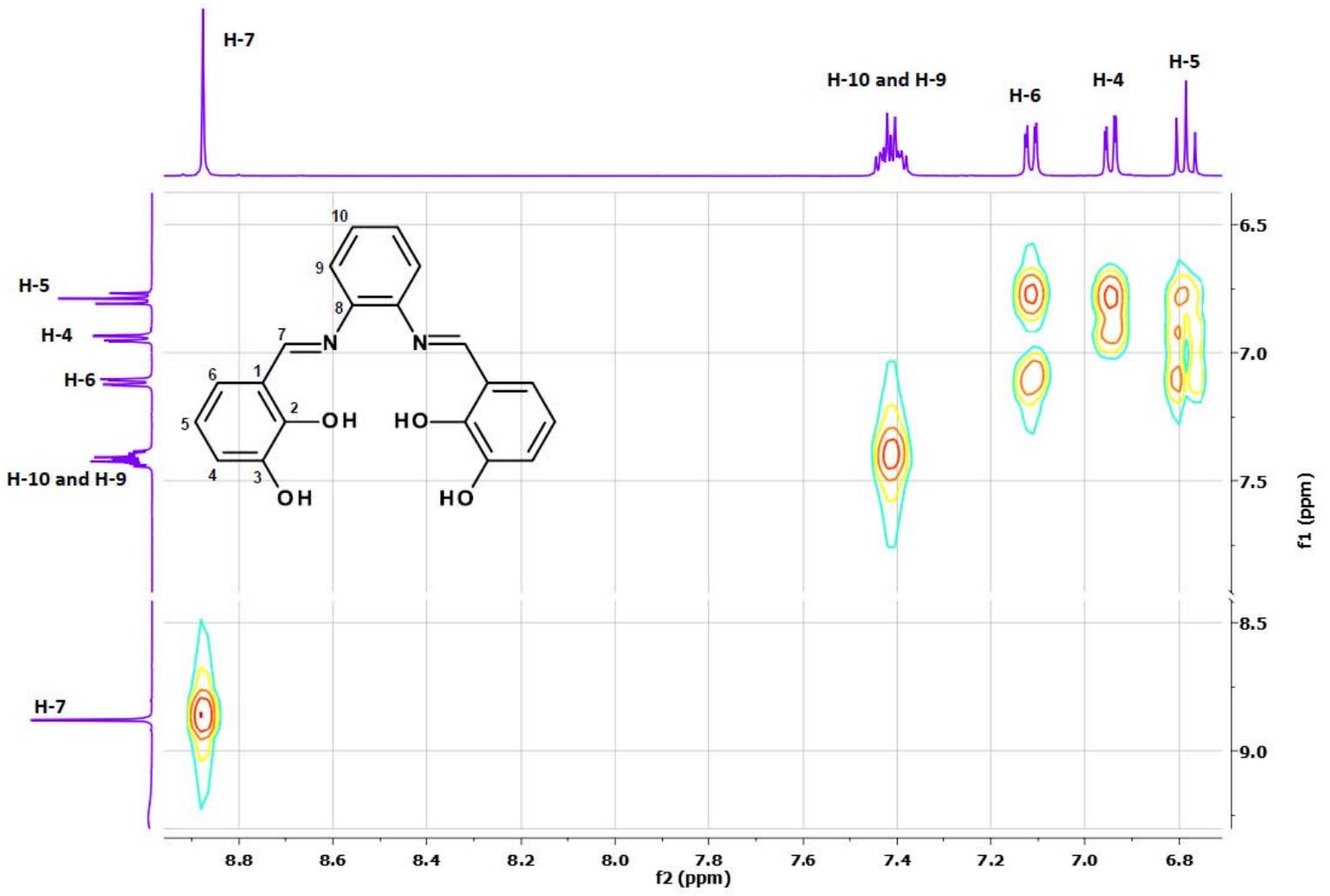


Figura 2 Anexo I. Espectro COSY de  $H_2L^a$ .

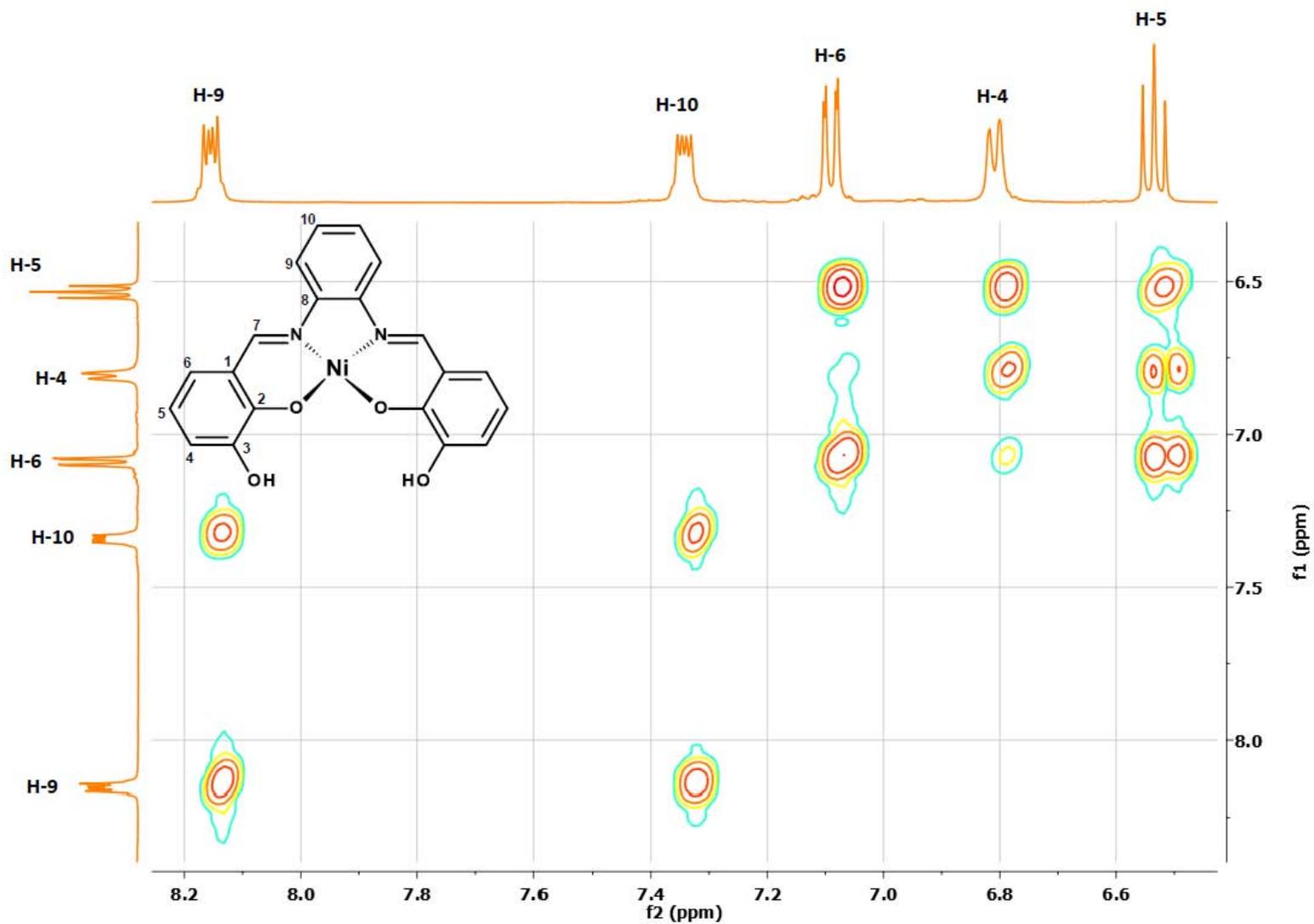
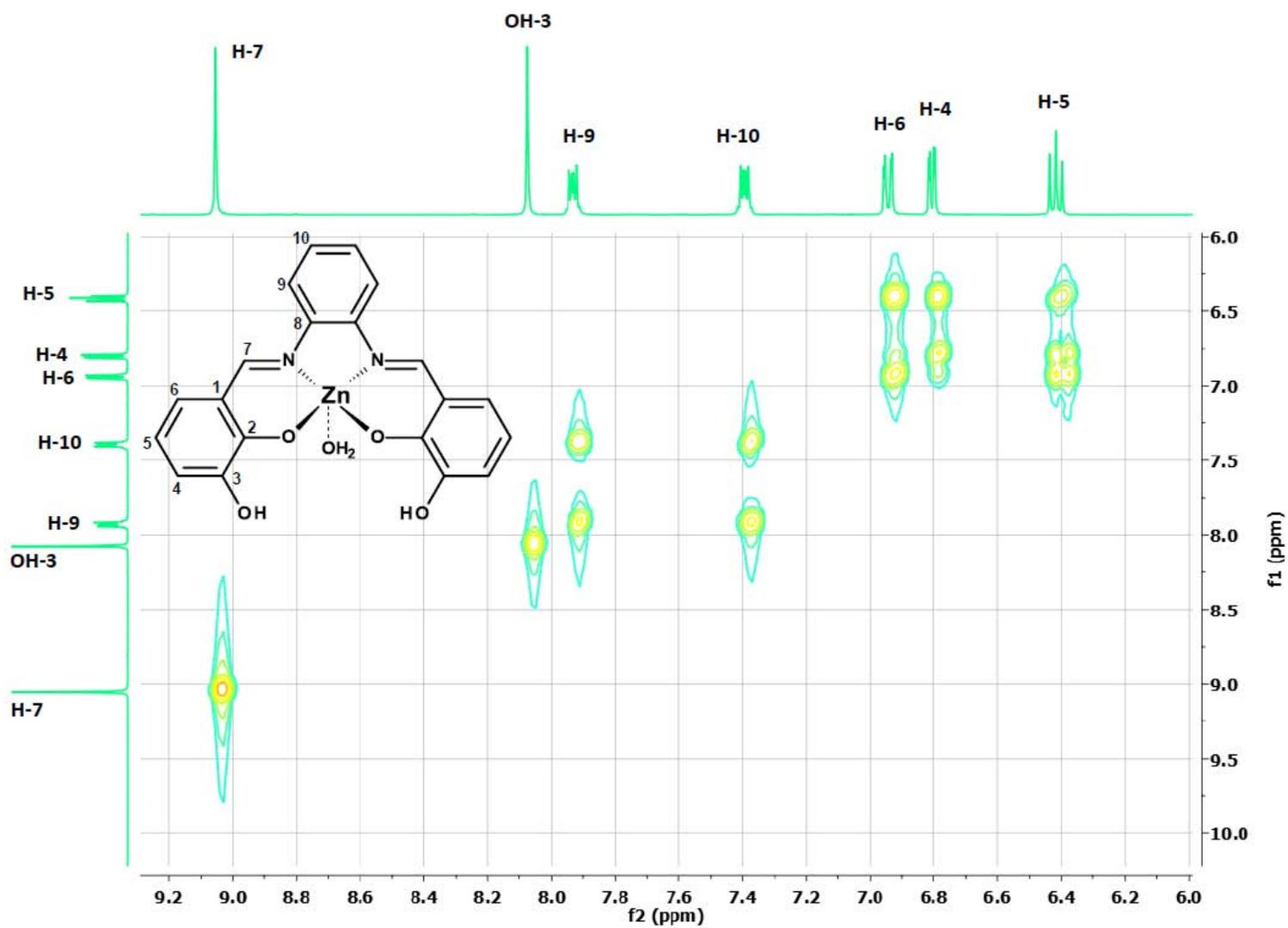


Figura 3 Anexo I. Espectro COSY de la antena [NiL<sup>a</sup>], complejo 7.



**Figura 4 Anexo I.** Espectro COSY del compuesto  $[\text{ZnL}^{\text{a}}(\text{OH}_2)]$ , **9**.

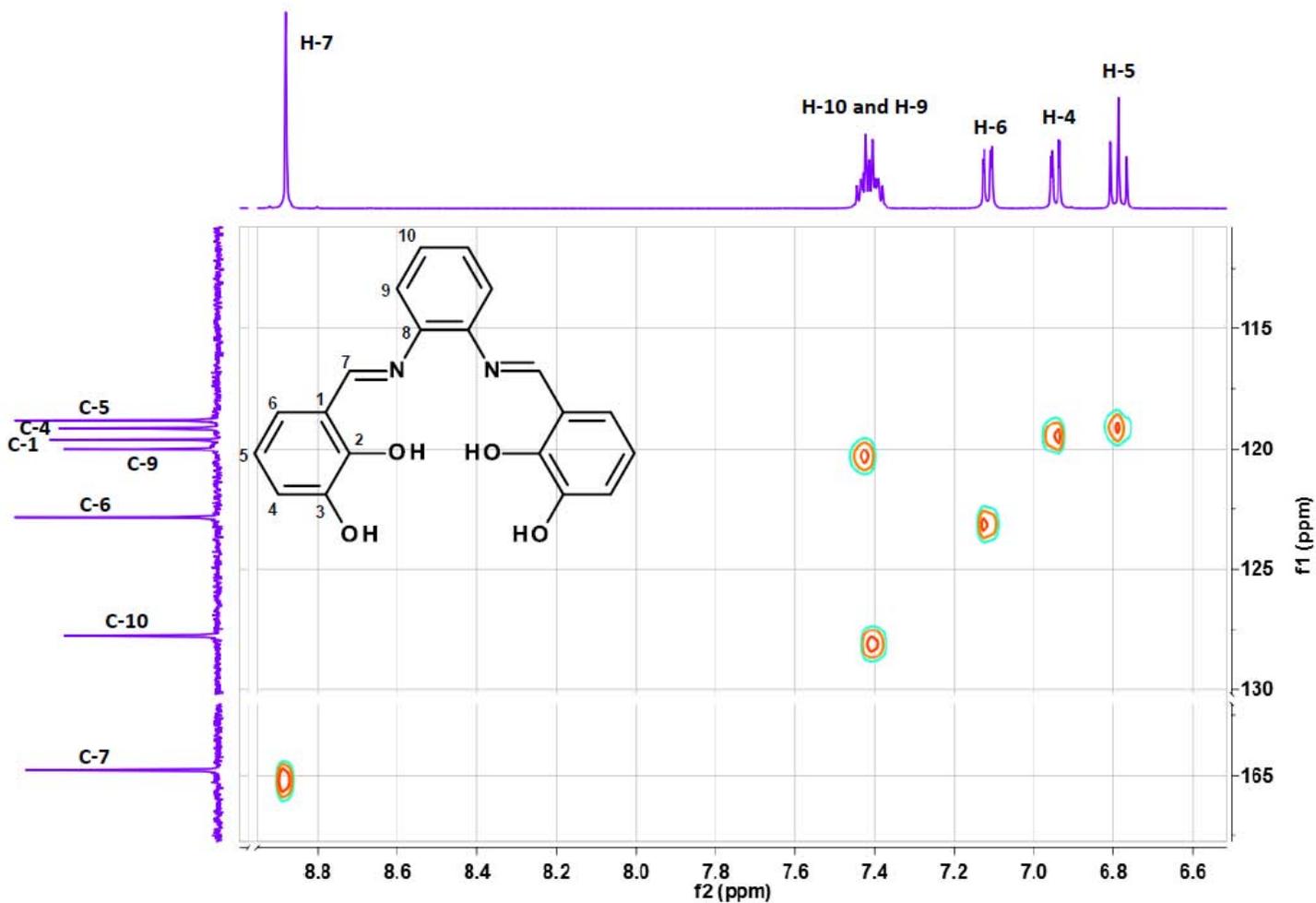


Figura 5 Anexo I. Espectro HSQC del ligante libre  $H_2L^a$ .

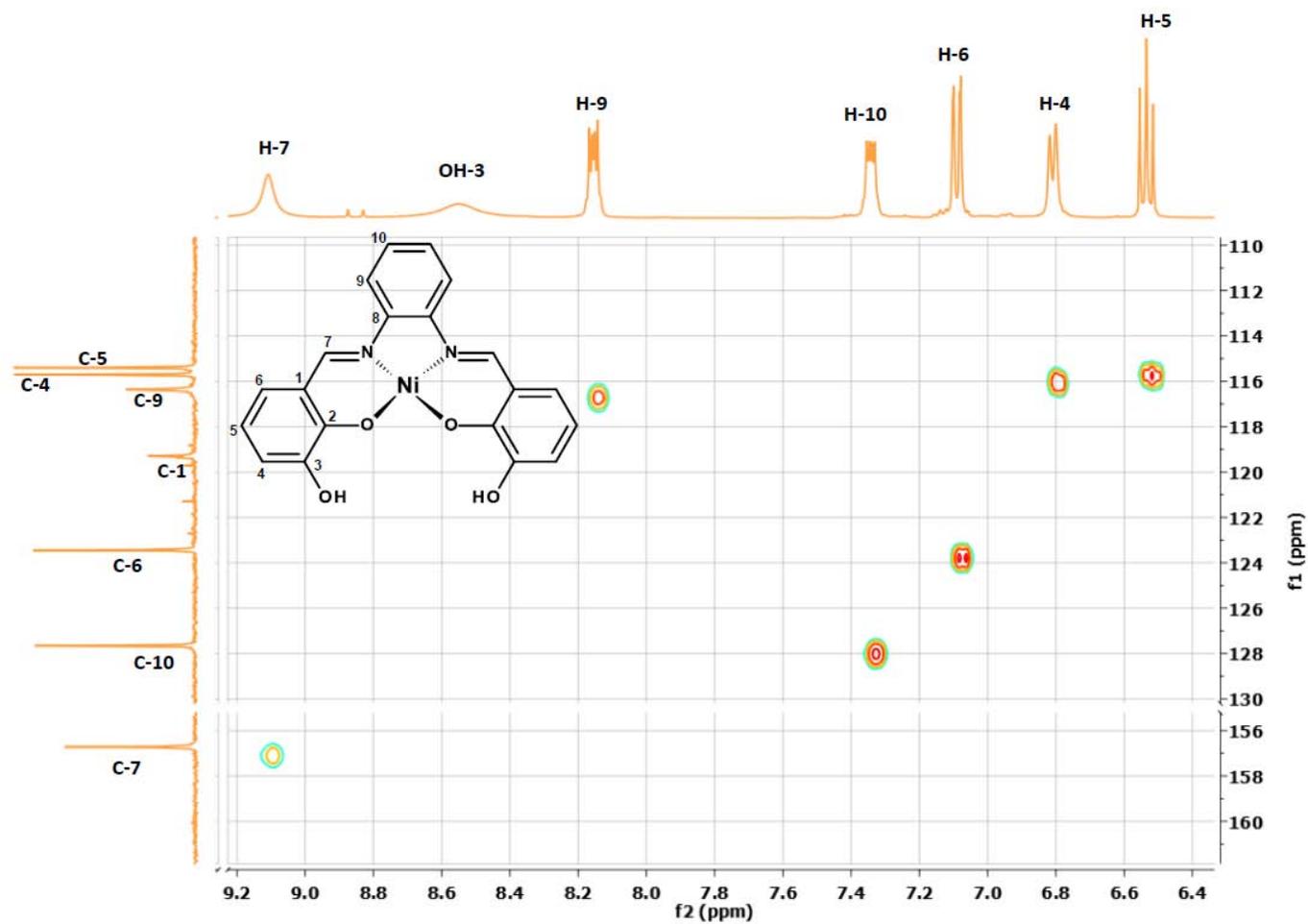
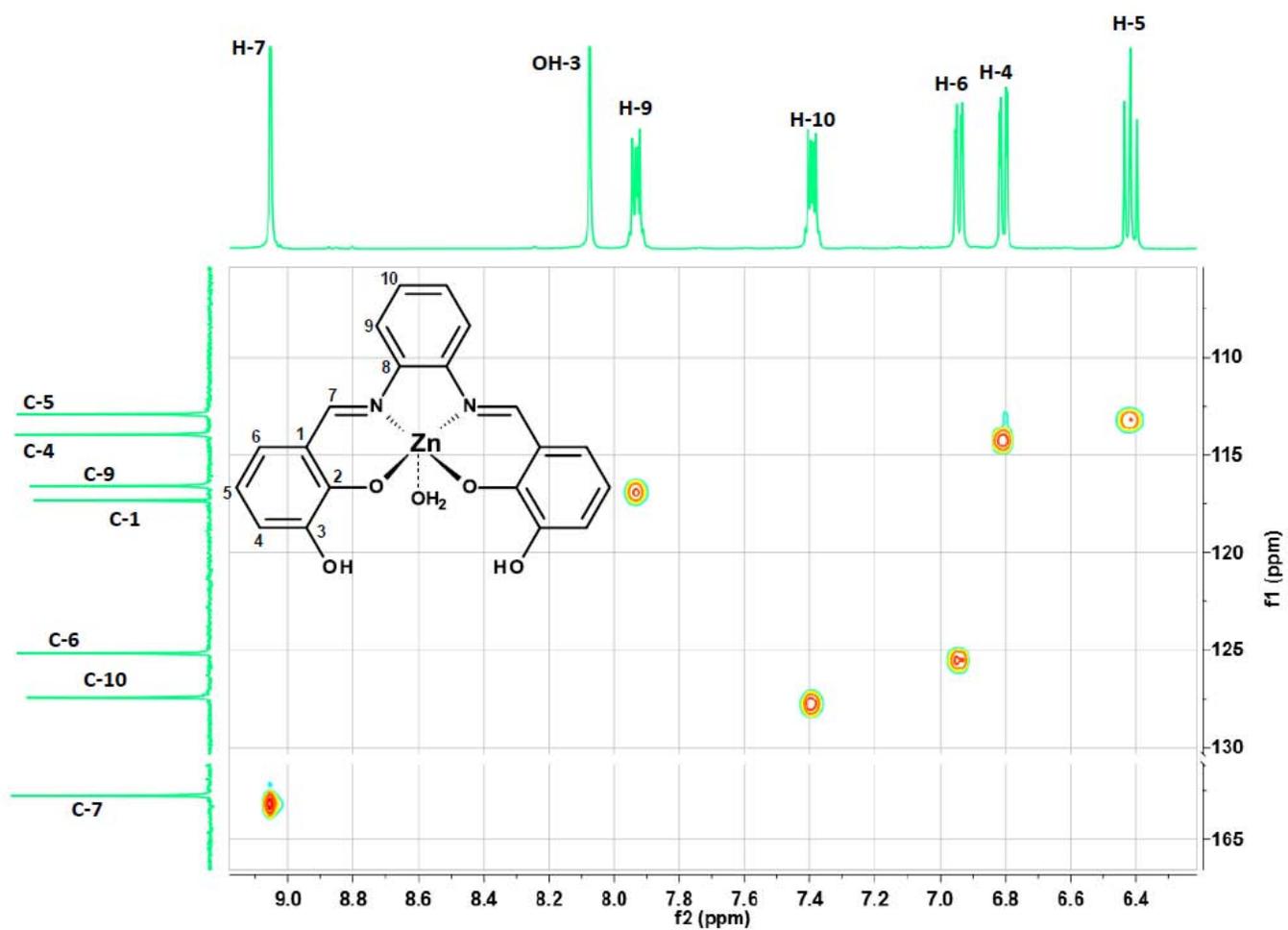


Figura 6 Anexo I. Espectro HSQC del complejo  $[NiL^a]$ , 7.

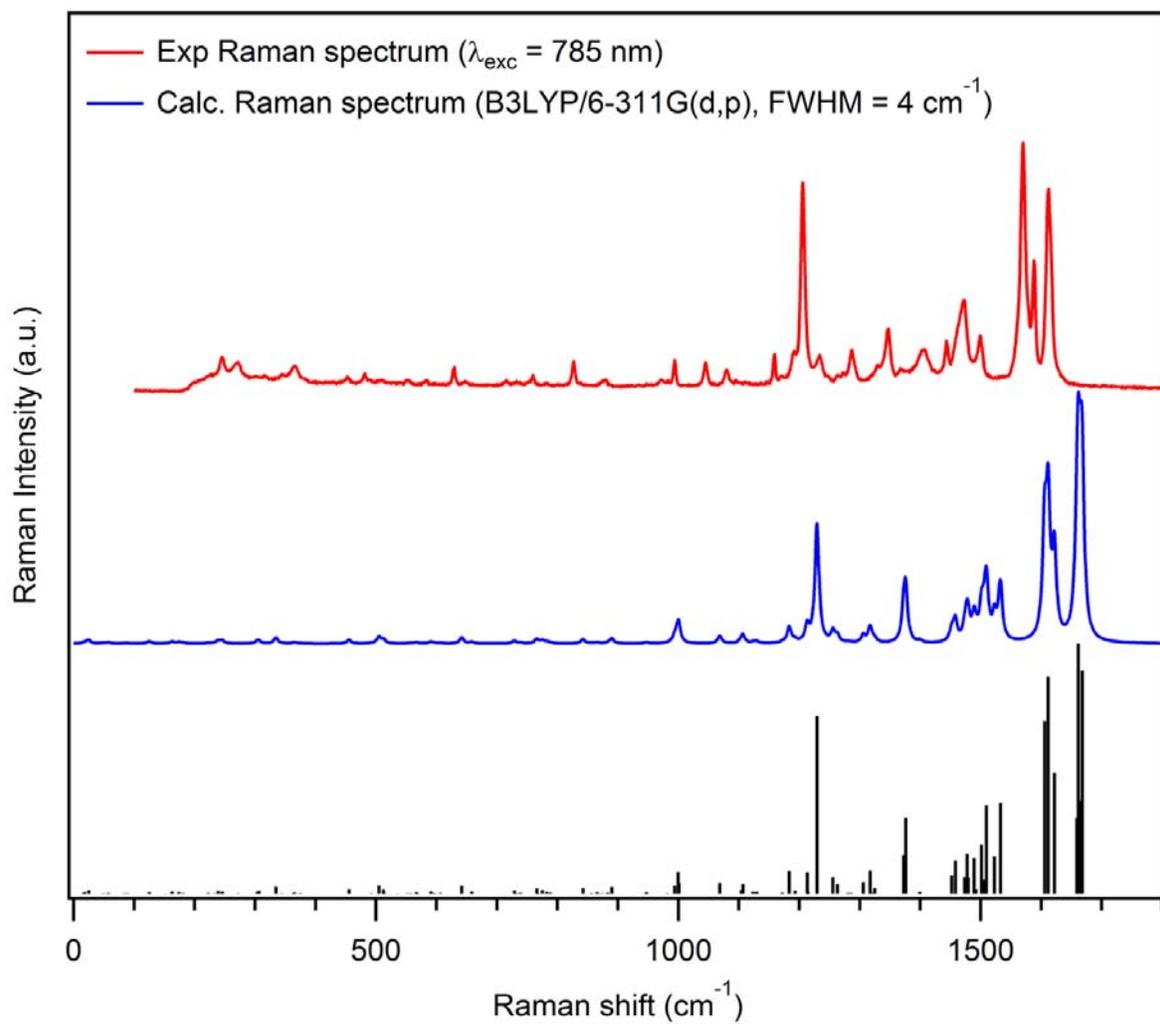


**Figura 7 Anexo I.** Espectro HSQC del complejo  $[ZnL^3(OH_2)]$ , **9**.

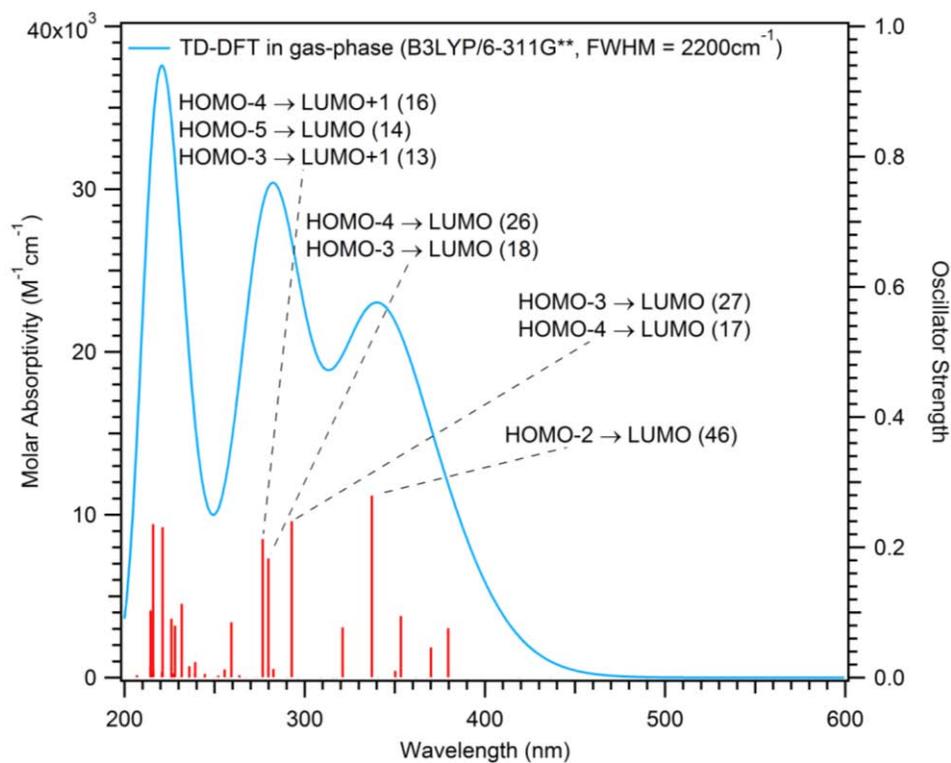
## ANEXO II. Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos fueron obtenidos a través de una colaboración con el grupo de investigación del Dr. Reber en la Universidad de Montreal. Se presentan en inglés los detalles a continuación.

- All the calculations were performed with the Gaussian 09 package (Gaussian Inc.) using methods as they are implemented in the software. Initially, a ground-state geometry optimization was performed in the gas-phase on a single molecule starting from the crystal structure geometric parameters (bond lengths, angles and dihedral angles) with the B3LYP exchange-correlation functional and the 6-311G(d,p) basis set. A frequency calculation was performed at the same level of theory on the obtained optimized structure to yield the calculated IR and Raman spectra presented with an arbitrary full-width-at-half-maximum (FWHM) of  $4\text{ cm}^{-1}$  for the calculated transitions. The absence of imaginary frequencies in the latter calculation confirms the global energy minimum nature of the calculated structure. Molecular orbitals were also calculated for this optimized structure and were visualized with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.) with an isovalue of 0.02 atomic units.
- Furthermore, excitation energies were evaluated for the discussed ligand by mean of the time-dependent density functional theory (TD-DFT) with the aforementioned functional and basis set. The calculation was carried out in solution (methanol) with a polarizable continuum model (PCM) using the optimized structure in this media with the same optimization method described earlier. The calculated absorption spectrum was then obtained by arbitrarily setting the full-width-at-half-maximum (FWHM) of the calculated transitions to  $2200\text{ cm}^{-1}$ .



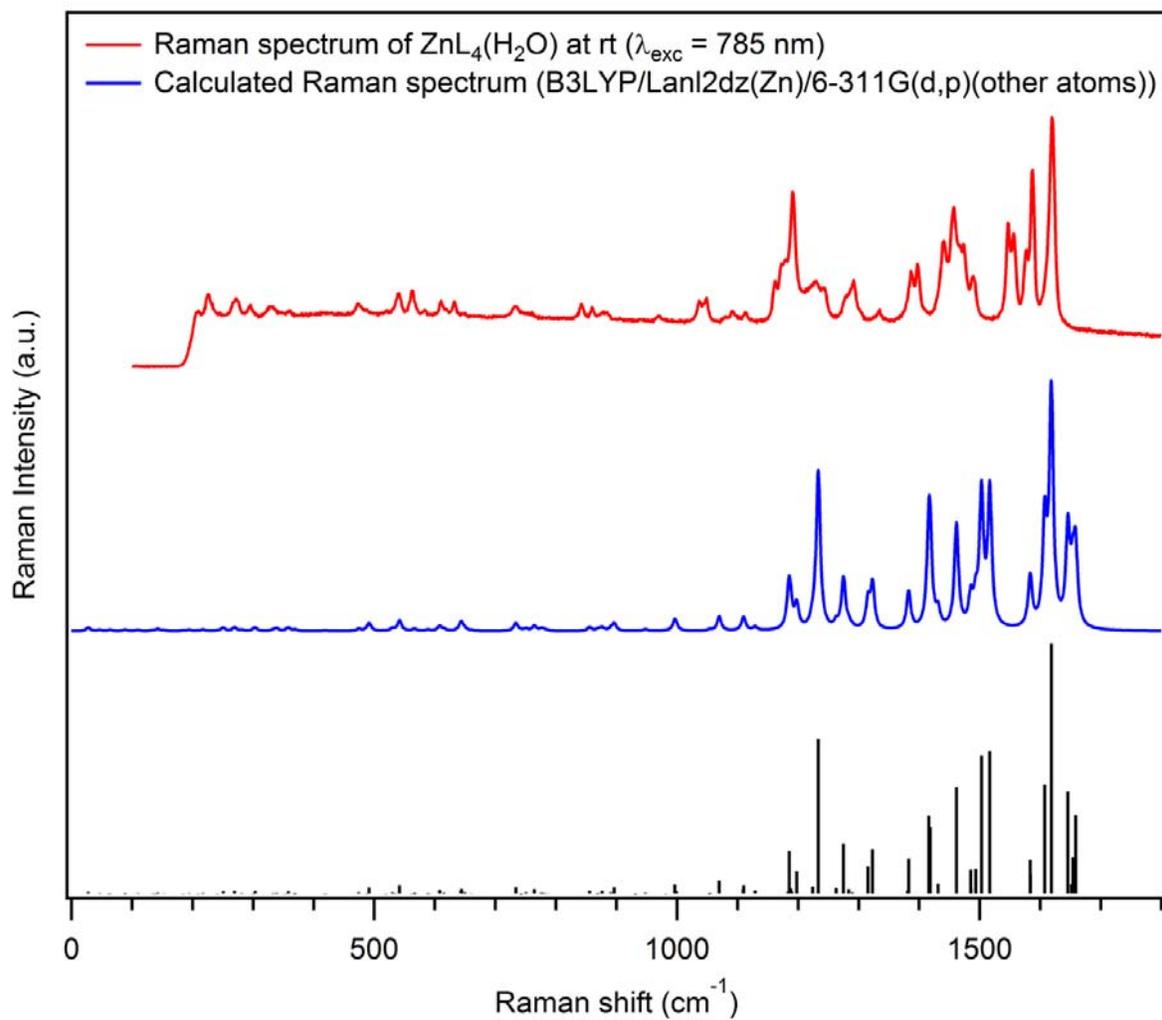
**Figura 1 Anexo II.** Espectros Raman para el ligante  $H_2L^a$ .



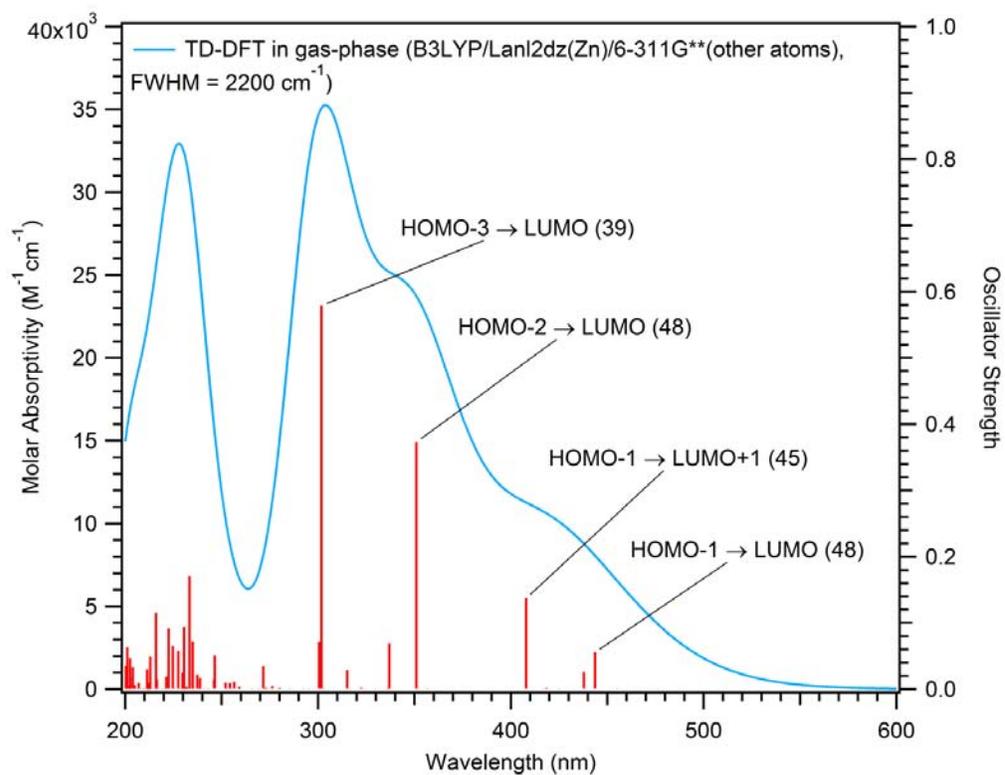
Triplet-A (490.08 nm)  
HOMO → LUMO (29)  
HOMO-1 → LUMO+1 (11)

Single-A (379.62 nm)  
HOMO → LUMO (47)

**Figura 2 Anexo II.** Espectro de absorción del ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>.

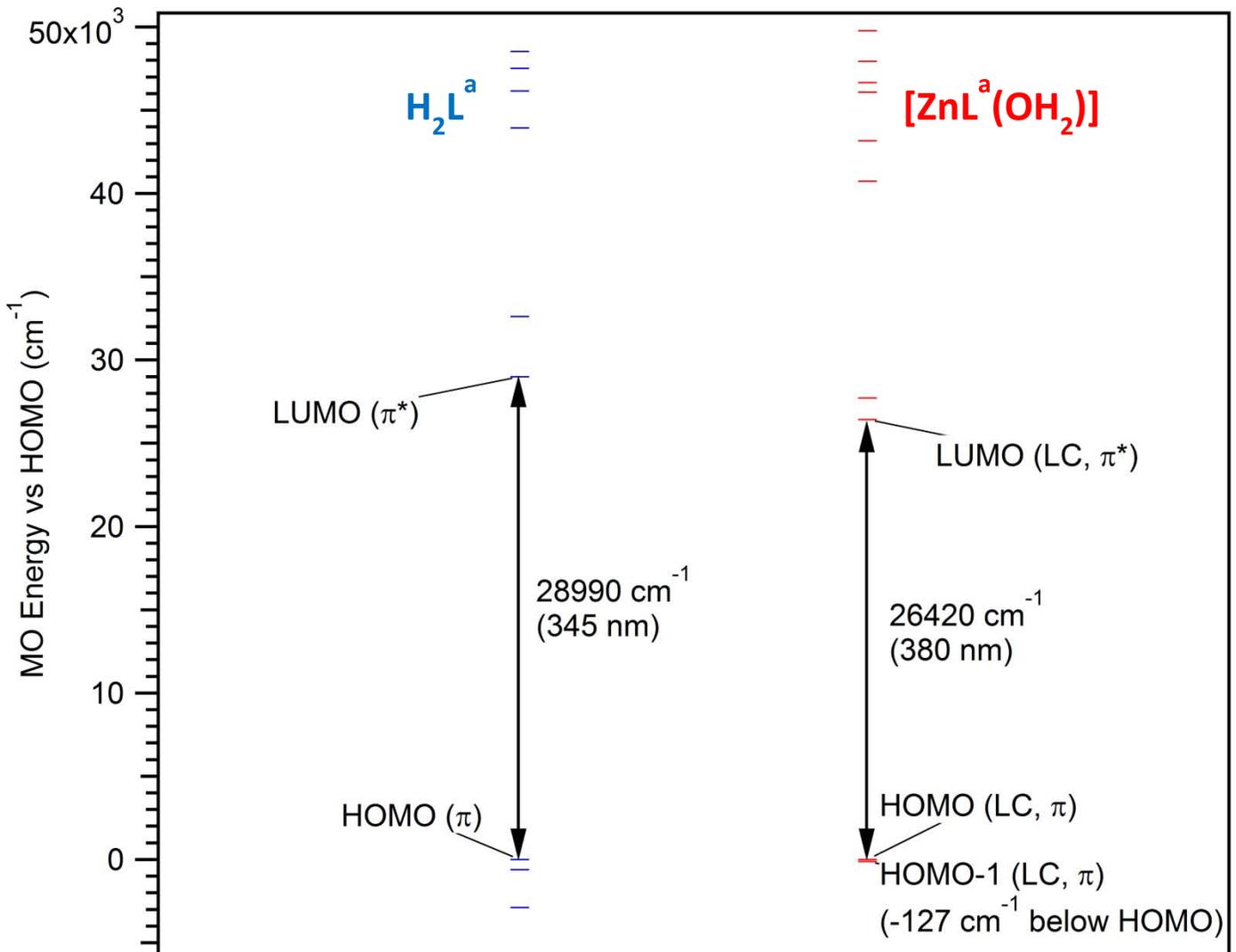


**Figura 3 Anexo II.** Espectros Raman del compuesto  $[\text{ZnL}^{\text{a}}(\text{OH}_2)]$ .



Triplete-A (604.90 nm)  
 HOMO-1 → LUMO (31)  
 HOMO → LUMO+1 (17)  
 Singlete-A (443.71 nm)  
 HOMO-1 → LUMO (48)  
 2° Singlete-A (437.88 nm)  
 HOMO → LUMO (46)

**Figura 4 Anexo II.** Espectro de absorción teórico para el compuesto  $[\text{ZnL}^a(\text{OH}_2)]$ .



**Figura 5 Anexo II.** Diagrama comparativo entre el ancho de banda del ligante libre  $H_2L^a$  y el compuesto de coordinación con cinc(II).

# ANEXO III: Distancias de enlace en los cristales

**Tabla 1 Anexo II.** Distancias de enlace para el compuesto dinuclear de  $[\text{DyZn}(\text{O}_2\text{NO})_2(\text{Cl})(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{EtOH})] \cdot 3(\text{EtOH})$ , (**22**).

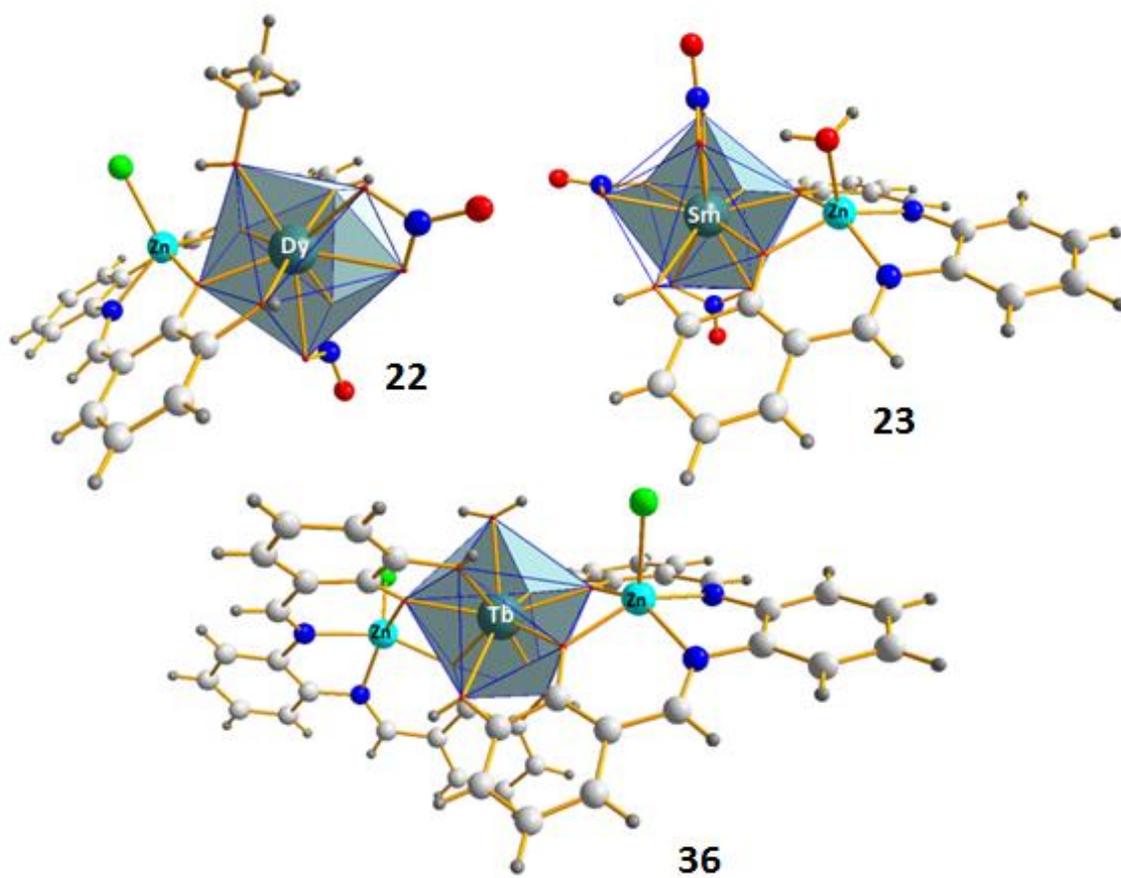
Zn(1)-Cl(1)	2.2680(17)	O(8)-Zn(1)-Cl(1)	105.68(13)
N(10)-Zn(1)	2.053(5)	O(19)-Zn(1)-Cl(1)	105.82(14)
N(17)-Zn(1)	2.042(5)	N(17)-Zn(1)-Cl(1)	113.85(16)
O(8)-Zn(1)	2.017(4)	N(10)-Zn(1)-Cl(1)	113.84(14)
O(19)-Zn(1)	2.018(4)	O(8)-Dy(1)-O(05)	134.35(15)
Zn(1)-Dy(1)	3.5002(8)	O(8)-Dy(1)-O(07)	76.90(16)
O(19)-Dy(1)	2.288(4)	O(8)-Dy(1)-O(04)	145.93(18)
O(26)-Dy(1)	2.481(4)	O(07)-Dy(1)-O(04)	124.34(15)
O(01)-Dy(1)	2.501(5)	O(05)-Dy(1)-O(04)	53.20(16)
O(1)-Dy(1)	2.476(4)	O(8)-Dy(1)-O(1)	64.93(14)
O(02)-Dy(1)	2.482(4)	O(1)-Dy(1)-O(26)	163.21(14)
O(04)-Dy(1)	2.438(4)	O(8)-Dy(1)-O(02)	102.05(16)
O(05)-Dy(1)	2.412(5)	O(19)-Dy(1)-O(02)	76.25(16)
O(07)-Dy(1)	2.379(5)	O(07)-Dy(1)-O(02)	153.83(17)
O(8)-Dy(1)	2.285(4)	O(05)-Dy(1)-O(02)	120.84(16)
O(8)-Zn(1)-O(19)	74.87(17)	O(19)-Dy(1)-O(01)	103.33(15)
O(8)-Zn(1)-N(17)	140.1(2)	O(07)-Dy(1)-O(01)	147.95(15)
O(19)-Zn(1)-N(17)	88.84(18)	O(05)-Dy(1)-O(01)	118.56(17)
O(8)-Zn(1)-N(10)	88.4(2)	O(04)-Dy(1)-O(01)	74.18(16)
O(19)-Zn(1)-N(10)	139.8(2)	O(1)-Dy(1)-O(01)	69.17(14)
N(17)-Zn(1)-N(10)	81.0(2)	O(02)-Dy(1)-O(01)	50.80(14)

**Tabla 2 Anexo II.** Distancias de enlace para el compuesto dinuclear de  $[\text{SmZn}(\text{O}_2\text{NO})_3(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)] \cdot \text{EtOH}$ , (**23**).

N(1)-Zn(1)	2.043(3)	N(2)-Zn(1)-N(1)	80.57(13)
N(2)-Zn(1)	2.030(3)	O(2)-Zn(1)-Cl(1)	111.74(8)
O(2)-Zn(1)	2.007(2)	O(3)-Zn(1)-Cl(1)	109.05(8)
Cl(1)-Zn(1)	2.3064(10)	N(2)-Zn(1)-Cl(1)	102.63(9)
O(3)-Zn(1)	2.009(2)	N(1)-Zn(1)-Cl(1)	103.68(9)
Zn(1)-Tb(1)	3.4972(4)	O(2)#2-Tb(1)-O(4)	72.99(9)
O(1)-Tb(1)	2.486(3)	O(1)#2-Tb(1)-O(1)	78.36(13)
O(4)-Tb(1)	2.516(3)	O(3)-Tb(1)-O(1)#2	76.90(9)
O(3)-Tb(1)	2.353(2)	O(2)-Tb(1)-O(1)#2	78.11(9)
O(2)-Tb(1)	2.344(2)	O(3)#2-Tb(1)-O(1W)	76.09(6)
O(2)-Zn(1)-O(3)	78.35(10)	O(2)-Tb(1)-O(1)	63.86(8)
O(2)-Zn(1)-N(2)	145.63(11)	O(2)-Tb(1)-O(3)	65.37(8)
O(3)-Zn(1)-N(2)	90.94(11)	O(1W)-Tb(1)-O(4)	69.96(7)
O(2)-Zn(1)-N(1)	90.95(11)	O(1)-Tb(1)-O(4)#2	72.79(9)
O(3)-Zn(1)-N(1)	147.25(12)	O(2)-Tb(1)-O(4)#2	72.99(9)

**Tabla 3 Anexo II.** Distancias de enlace para el compuesto dinuclear de  $[\text{TbZn}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ , (**36**).

N(1)-Zn(1)	2.043(3)	N(2)-Zn(1)-N(1)	80.57(13)
N(2)-Zn(1)	2.030(3)	O(2)-Zn(1)-Cl(1)	111.74(8)
O(2)-Zn(1)	2.007(2)	O(3)-Zn(1)-Cl(1)	109.05(8)
Cl(1)-Zn(1)	2.3064(10)	N(2)-Zn(1)-Cl(1)	102.63(9)
O(3)-Zn(1)	2.009(2)	N(1)-Zn(1)-Cl(1)	103.68(9)
Zn(1)-Tb(1)	3.4972(4)	O(2)#2-Tb(1)-O(4)	72.99(9)
O(1)-Tb(1)	2.486(3)	O(1)#2-Tb(1)-O(1)	78.36(13)
O(4)-Tb(1)	2.516(3)	O(3)-Tb(1)-O(1)#2	76.90(9)
O(3)-Tb(1)	2.353(2)	O(2)-Tb(1)-O(1)#2	78.11(9)
O(2)-Tb(1)	2.344(2)	O(3)#2-Tb(1)-O(1W)	76.09(6)
O(2)-Zn(1)-O(3)	78.35(10)	O(2)-Tb(1)-O(1)	63.86(8)
O(2)-Zn(1)-N(2)	145.63(11)	O(2)-Tb(1)-O(3)	65.37(8)
O(3)-Zn(1)-N(2)	90.94(11)	O(1W)-Tb(1)-O(4)	69.96(7)
O(2)-Zn(1)-N(1)	90.95(11)	O(1)-Tb(1)-O(4)#2	72.79(9)
O(3)-Zn(1)-N(1)	147.25(12)	O(2)-Tb(1)-O(4)#2	72.99(9)



**Figura 6 Anexo II.** Geometrías de coordinación de los iones Ln<sup>III</sup> en los cristales.