



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS  
TRINUCLEARES DE COORDINACIÓN CON IONES LANTÁNIDOS,  
COBRE Y UNA BASE DE SCHIFF.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**NELLY BERENICE HERNÁNDEZ FRANCO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE: NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS**

**VOCAL: JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET**

**SECRETARIO: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM**

**1er. SUPLENTE: JESÚS GARCÍA MORA**

**2° SUPLENTE: HORACIO CLEMENTE LÓPEZ SANDOVAL**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

CIUDAD UNIVERSITARIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## **ASESOR DEL TEMA:**

**DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM**

## **SUSTENTANTE:**

**NELLY BERENICE HERNÁNDEZ FRANCO**

---

---

# CONTENIDO

CONTENIDO .....	3
1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	3
3. ANTECEDENTES .....	5
3.1 HISTORIA Y APLICACIONES.....	5
3.2 PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS .....	6
3.3 SENSIBILIZACIÓN DE LA LUMINISCENCIA .....	9
3.4 TRABAJOS RELACIONADOS.....	14
4. JUSTIFICACIÓN.....	26
5. OBJETIVOS .....	27
5.1 OBJETIVO GENERAL .....	27
5.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	27
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	28
6.1 REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN.....	28
6.2 SÍNTESIS DE LA BASE DE SCHIFF .....	30
6.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN TRINUCLEARES CON IONES LANTÁNIDOS.....	31
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	34
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS BASES SIMÉTRICAS DE SCHIFF N,N'-BIS(3-HIDROXISALICILIDEN)BENCEN-1,2-DIAMINA, $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , ( $H_2L$ ).....	35
7.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	36
7.1.2. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	38
7.1.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN.....	42
7.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS .....	43

7.2. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $CuL$ .....	44
7.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	45
7.2.2. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA.....	48
7.2.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISION.....	49
7.2.4. DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS .....	49
7.2.5. ESTRUCTURA PROPUESTA.....	51
7.3. CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HÍBRIDOS TRINUCLEARES $Cu^{II}-Ln^{III}-Cu^{II}$ .....	52
7.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	52
7.3.2. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA.....	57
7.3.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISION.....	59
7.3.4. DIFRACCION DE RAYOS X.....	61
7.3.5. ESTRUCTURA PROPUESTA.....	62
8. CONCLUSIONES .....	64
9. PERSPECTIVAS .....	66
10. REFERENCIAS.....	67



Es importante señalar el proceso de síntesis debido a que, en la literatura, las condiciones de reacción implican llevar a cabo las reacciones con calentamiento y agitación durante un periodo de tiempo muy por arriba de lo alcanzado con el nuevo método.

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los compuestos trinucleares en estado sólido utilizando una  $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$  y 900v; no se observan las transiciones emisivas  $f-f$  características de los iones lantánidos, lo cual es indicativo de que la adición de un segundo  $\text{Cu}^{\text{II}}$  desactiva las propiedades fluorescentes del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

---

## 2. INTRODUCCIÓN

Los iones lantánidos, elementos del bloque  $f$ , han sido ampliamente estudiados por científicos desde inicios del S. XVIII, esto debido a la amplia gama de propiedades presentadas por estos elementos que forman parte del grupo de los lantánidos<sup>[1]</sup>.

Una de las características más estudiadas, y quizás una de las más intrigantes, que presentan estos compuestos es la luminiscencia. Las propiedades fotoluminiscentes únicas que presentan los lantánidos los hacen apropiados para una gran cantidad de aplicaciones: lámparas fluorescentes, sondas analíticas, en la medicina para diagnósticos médico-clínicos, biología molecular, biofísica, fabricación de lentes, entre otros.<sup>[2,3]</sup> Más allá de las propiedades luminiscentes que éstos presentan, los lantánidos son también utilizados en magnetos, producción de vidrio, memorias de computadoras, etc.

En este trabajo se desea estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos con elementos de la serie lantánida, por lo que es importante conocer y destacar las propiedades de estos iones, mismas que se mencionan a continuación:

Una de las características que se presentan en estos elementos es la contracción lantánida la cual se debe a que los electrones que se encuentran localizados en los orbitales externos, son atraídos con mayor fuerza al núcleo debido a la carga

nuclear efectiva, provocando así que tanto el radio atómico como el iónico sufran una disminución a lo largo del periodo.

Así mismo, es importante destacar, que estos iones son capaces de presentar diferentes números de coordinación, entre 6 y 12; los compuestos de coordinación obtenidos, son lábiles y presentan enlaces de carácter iónico o electrostático, lo anterior debido a que, los electrones 4f en los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  no se ven involucrados directamente en el enlace, ya que éstos se encuentran protegidos por los electrones de los orbitales 5s, 5p, y 6s, por lo tanto, la geometría de los complejos con  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es determinada por factores estéricos más que por factores electrónicos; como consecuencia, todos los complejos con  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , utilizando el mismo ligante tienden a ser isoestructurales.

Por otro lado, a fin de mejorar las propiedades luminiscentes de los lantánidos, se coordina a una base de Schiff simétrica que actúa como antena; cabe mencionar que algunas de estas bases se han caracterizado por estabilizar compuestos de coordinación híbridos, coordinando dos centros metálicos, uno de ellos un ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  y otro centro metálico proporcionado por un metal de transición.

---

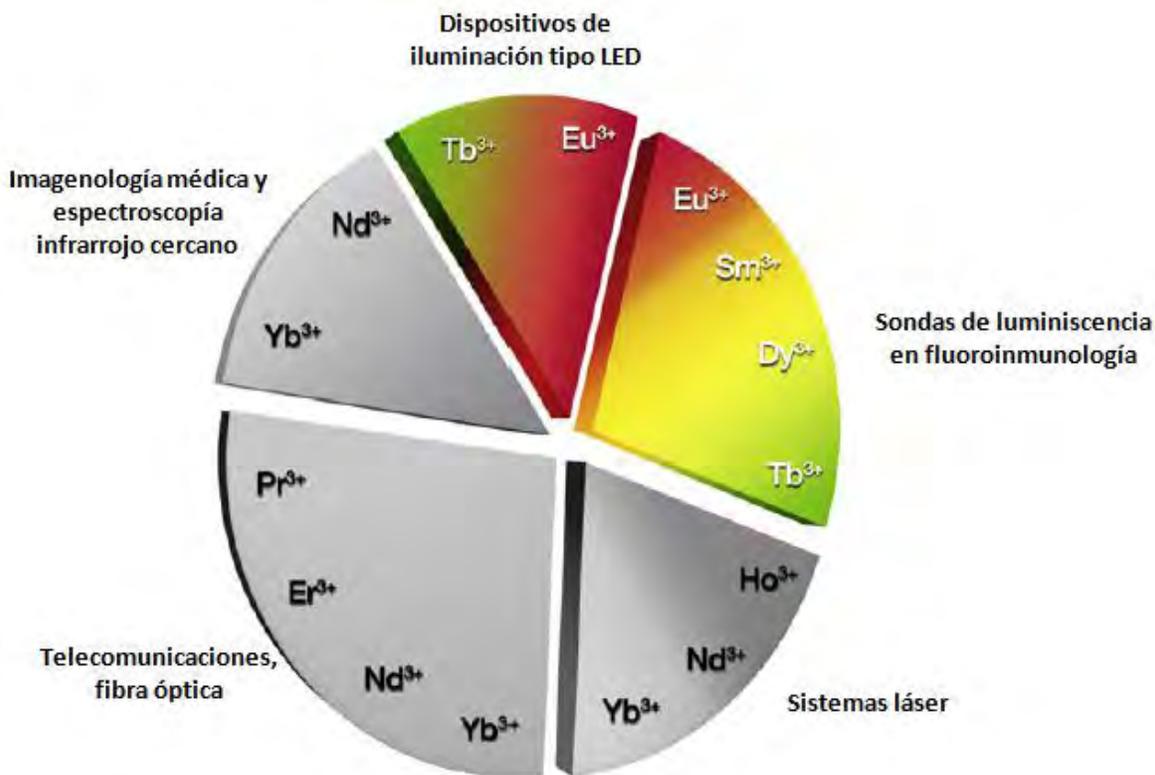
## 3. ANTECEDENTES

### 3.1 HISTORIA Y APLICACIONES

El lantano y los 14 elementos adicionales que conforman la serie lantánida, son conocidos como “tierras raras” (por su etimología griega *lanthánein* que significa estar oculto), quizás una de las mejores explicaciones se debe a que la separación de estos metales de otros minerales no era evidente en esos tiempos ya que se mantenían “ocultos” en otros minerales; aun cuando fueron llamados de esa forma, en estos días sabemos que no son raros en absoluto, algunos de ellos son incluso más abundantes que el arsénico o el mercurio.

Desde el descubrimiento de los  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , las propiedades ópticas y magnéticas han jugado un rol importante en el estudio de las aplicaciones estos iones. Anteriormente, la luminiscencia era aplicada en el campo de la iluminación, pantallas de plasma, tecnología láser, entre otros; más recientemente, se ha incrementado la importancia del estudio de los complejos con iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  debido a que el campo de las aplicaciones de estos compuestos se ha expandido al uso desde diodos emisores de luz hasta el campo biomédico en áreas de detección e incluso en telecomunicaciones.<sup>[4]</sup>

Algunos de los campos de aplicación de los iones lantánidos, dependiendo de la emisión que estos presentan, son mostrados en la figura 1.



**Fig. 1** Tipo de emisión de luz de lantánidos relacionada con aplicaciones.<sup>[2]</sup>

### 3.2 PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

Las inusuales propiedades espectroscópicas que los iones  $Ln^{III}$  presentan, son el resultado de la protección que brindan las sub-capas  $5s^2$  y  $5p^6$  a los orbitales  $4f$ , por lo tanto, como se mencionó en la introducción, los electrones de estos orbitales no juegan un papel importante en los enlaces de coordinación, dando como resultado que la influencia de ligantes en las transiciones intraconfiguracionales en los orbitales  $4f$  sea muy pequeña<sup>[5]</sup>; por lo anterior, estos elementos presentan bandas de emisión finas, principalmente en las regiones visible e infrarrojo.

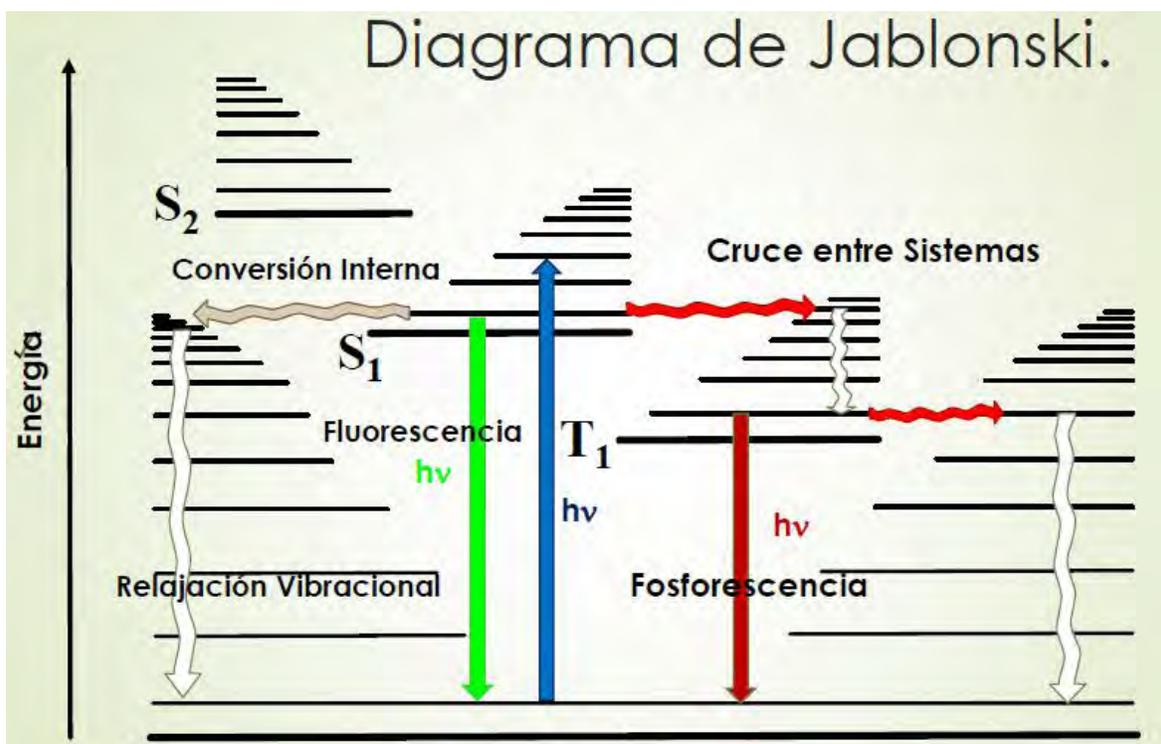
A fin de comprender la importancia de las propiedades ópticas que presentan estos compuestos, es importante identificar los diferentes procesos que ocurren en los estados electrónicamente excitados. En la figura 2 se representan esquemáticamente todos estos procesos, en lo que se conoce como diagrama de Jablonski.

Considerando una molécula que se encuentra en su estado electrónico fundamental o basal, estado singulete  $S_0$ , al ser irradiada con energía ( $h\nu$ ) ocasionará que ésta pase a un estado excitado  $S_1$ ; una vez que la molécula ha alcanzado el estado vibracional más bajo, aún en el estado singulete excitado  $S_1$ , pueden llevarse a cabo dos diferentes mecanismos<sup>[1,6]</sup>:

1. La molécula puede presentar una transición radiativa al estado singulete basal  $S_0$  emitiendo un fotón, este fenómeno se conoce como **fluorescencia**.
2. El electrón puede tener un proceso no radiativo que lo lleve hacia el estado triplete excitado  $T_1$  conocido como cruce de sistemas o entrecruzamiento de sistemas, la emisión del fotón se lleva a cabo desde el estado  $T_1$  al estado singulete basal  $S_0$  este proceso se llama **fosforescencia**. En principio esta transición esta formalmente prohibida por la regla de selección de espín, esto es, que la probabilidad de que se lleve a cabo es mucho más baja que el mecanismo de fluorescencia.

Sin embargo, no son los únicos procesos por los que puede liberarse la energía que fue absorbida, existen procesos no radiativos que pueden ocasionar un decaimiento de ésta. El primer proceso, se llevaría a cabo considerando que la

molécula se encuentra en contacto con otras moléculas, en donde las colisiones que se presenten, pueden afectar a la molécula en el estado electrónico excitado y provocar la desactivación al estado  $S_0$ , esta desactivación se conoce como conversión externa; también existe otra forma de desactivación en la que no se involucran colisiones con otras moléculas, siendo una la conversión interna, ésta se refiere a la transferencia de la energía electrónica de forma isoenergética a un nivel fuertemente excitado del estado electrónico  $S_0$ , este proceso va seguido de la relajación vibracional hasta el estado vibracional más bajo del estado singlete  $S_0$ .<sup>[7]</sup>



Las transiciones electrónicas se encuentran regidas por dos reglas de selección: de paridad o Laporte, la cual nos indica que para que una transición electrónica

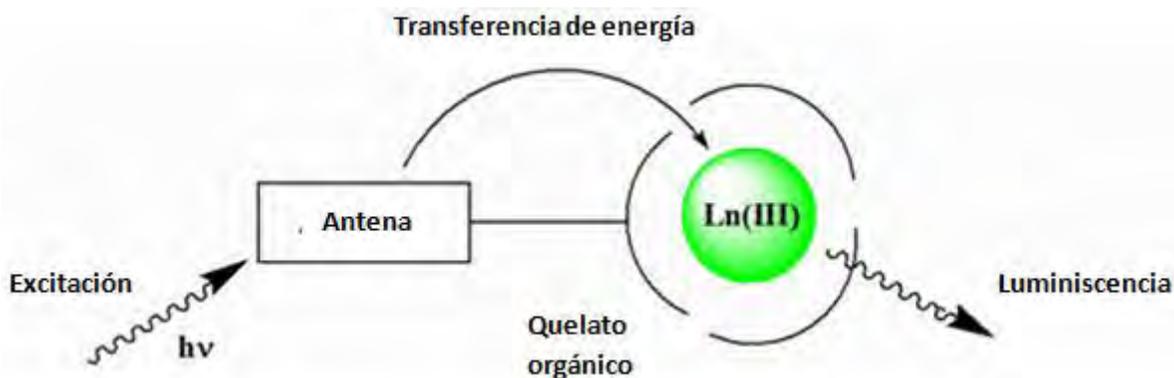
sea permitida debe llevarse a cabo entre orbitales de paridad contraria, es decir, gerade→ungerade o viceversa [8]; y por la regla de espín, la cual nos dice que el espín debe mantener la multiplicidad antes y después de la transición, es decir,  $\Delta S=0$ . Las transiciones  $f-f$  de los  $\text{Ln}^{\text{III}}$  son prohibidas por regla de Laporte y en algunas ocasiones también son prohibidas por la regla de espín, lo que da como resultado estados excitados de larga duración con tiempos de vida luminiscentes que van desde los micro hasta los milisegundos.[9, 10]

### 3.3 SENSIBILIZACIÓN DE LA LUMINISCENCIA

Desafortunadamente, como consecuencia de la naturaleza prohibida de las transiciones  $f-f$ , la excitación directa de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es muy difícil [11], es decir, la absorción de la energía es muy baja y por lo tanto cuentan con coeficientes de absorción molar muy bajos (menor a  $10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), lo anterior presenta una limitante para el uso de estos elementos per se.[9,12]

Es por esto que se ha invertido una gran cantidad de esfuerzos para contrarrestar estos bajos coeficientes de extinción y lograr la optimización en el diseño de un ligante que funja como sensibilizador, para lo cual se ha estudiado el uso de cromóforos a fin de formar un quelato con los iones lantánidos fluorescentes, mismo que actuará como “antena” para la absorción de la luz incidente para después transferirla al ion metálico y que éste realice la liberación de la energía por medio de la típica emisión luminiscente. El mecanismo de transferencia de energía intramolecular en los quelatos con tierras raras, excitados con luz UV-Vis-NIR, ha sido estudiado ampliamente ya que se encontró que, al excitar el complejo

metálico en la región de absorción de luz, asociada principalmente con los ligantes del complejo, daba como resultado un alto rendimiento de emisión similar a la característica del ion metálico, después de varios estudios se demostró que esto no era debido a la excitación directa del ion metálico, sino a la transferencia de energía intramolecular de los estados electrónicos asociados con los complejos hacia los niveles energéticos internos  $4f$  de los iones involucrados.<sup>[13]</sup> **(Figura 3)**



**Fig. 3** Ejemplo del efecto antena, en el cual la energía incidente es inicialmente absorbida por el cromóforo orgánico y posteriormente transferida al metal <sup>[5]</sup>.

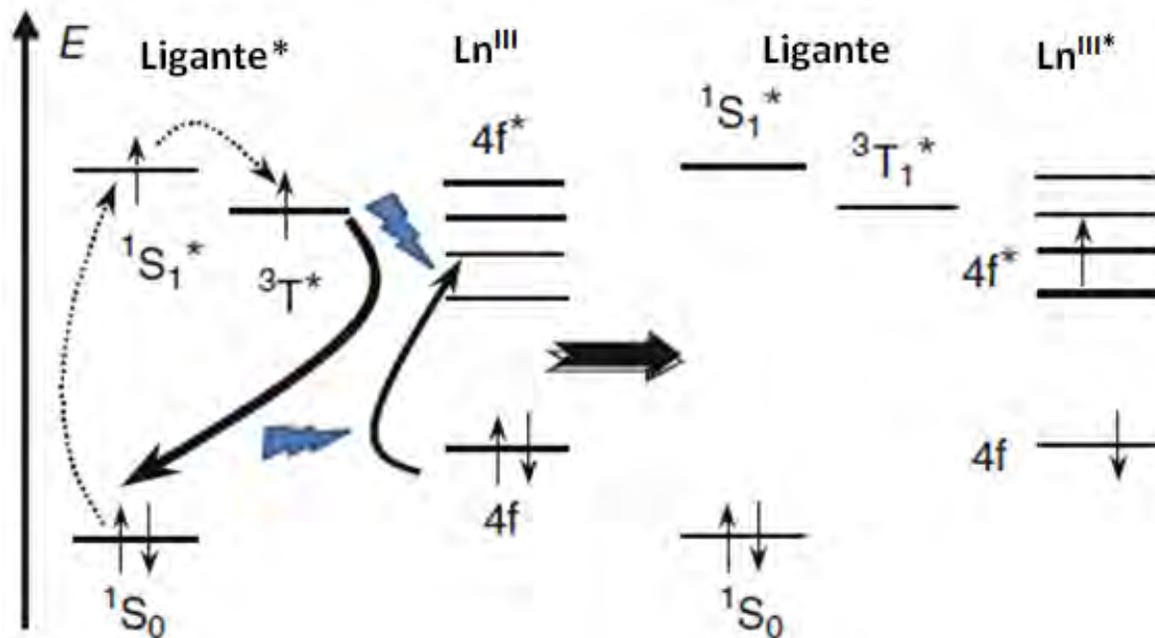
Además de que los grupos cromóforos actúan como antena direccionando la energía hacia el metal, también tienen la función de proteger al ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  de las moléculas de solvente, esto es esencial para disminuir la desactivación de la luminiscencia de estos iones a través de los procesos no radiativos.

El mecanismo de relajación de los compuestos de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  coordinados con el cromóforo antena, inicia en la excitación de dicho compuesto con radiación UV desde el estado singulete basal  $S_0$  hasta el estado singulete excitado  $S_1$  del ligante; el siguiente paso se refiere al entrecruzamiento de sistemas, desde el estado singulete excitado  $S_1$  de menor energía hacia el primer estado triplete  $T_1$ ; el

electrón entonces regresa al estado basal  $S^0$  del ligante, transfiriendo la energía liberada hacia los electrones  $4f$  del ion  $Ln^{III}$ .<sup>[14]</sup>

Si la energía transferida es suficiente para poblar el primer estado excitado emisor del ion  $Ln^{III}$ , la energía puede decaer en forma radiativa emitida en forma de luz.

El siguiente diagrama, es el modelado teórico del mecanismo de Förster en el cual se muestran mecanismos de transferencia de energía descritos anteriormente.



**Fig. 4** Mecanismo de transferencia de energía de Förster.<sup>[1]</sup>

Sin embargo, durante la transferencia de energía en el compuesto coordinado también pueden existir procesos de desactivación de la luminiscencia por medio de un gran número de mecanismos vibracionales<sup>[15]</sup>, por lo que, si se desea diseñar un ligante que posea las propiedades óptimas para la captación y transferencia de energía, es necesario minimizar dichas vibraciones diseñando un

ambiente metálico rígido eliminando grupos con altas energías vibracionales como son los grupos X-H y protegiendo al ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  de los disolventes del entorno que también contengan estos grupos (como el agua); recientemente los esfuerzos se han volcado en la síntesis de un ligante ideal sin grupos de alta energía vibracional.<sup>[16]</sup>

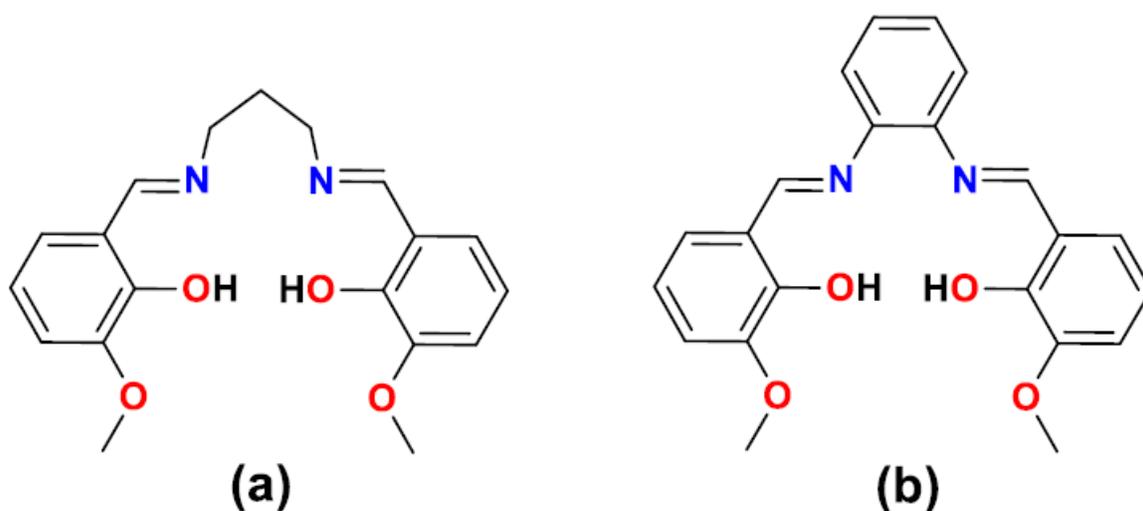
Los complejos sintetizados con bases de Schiff han mostrado ser una prometedora clase de cromóforos y es por eso que recientemente se ha mostrado un interés considerable en su uso<sup>[17]</sup>. El interés por estos cromóforos incluyen diferentes características, como: la facilidad con la que se puede acceder a su preparación, su estabilidad térmica, la presencia de transferencia de energía, entre otros.<sup>[18]</sup>

En principio los ligantes tipo “salphen”, que parten de fenilendiamina, son una clase particular de ligantes de base de Schiff tetradentados  $[\text{O}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{O}]$ , éstos contienen 4 átomos donadores, que puede coordinarse a diferentes iones metálicos como  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ , etc., resultando en cambios en las propiedades ópticas que se derivan de la interacción entre los ligantes y estos iones.<sup>[19]</sup> Estos ligantes también presentan altos coeficientes de extinción en la región UV-Vis, lo cual provee de una transferencia de energía más efectiva del ligante a los iones metálicos coordinados.<sup>[14]</sup> Debido a sus estructuras especiales, los compuestos complejos con  $\text{Ln}^{\text{III}}$  y una base de Schiff como ligante, han tenido ventajas para el continuo estudio de la luminiscencia.

Es por esto, que recientemente ha existido un gran interés en la síntesis y estudio de las propiedades de complejos heteronucleares que contengan simultáneamente metales de transición  $3d$  y iones metálicos de tierras raras  $4f$  [20,21,22] en complejos que sirvan como sensibilizadores de las emisiones en el Vis o NIR de los compuestos lantánidos<sup>[23]</sup>; esto debido a que, de acuerdo a las investigaciones realizadas en las décadas recientes, algunos iones metálicos que absorben luz en la región UV-Vis son capaces de transferir la energía hacia los iones lantánidos efectivamente.<sup>[24]</sup>

### 3.4 TRABAJOS RELACIONADOS

En 2009 Wang y colaboradores<sup>[10]</sup> realizaron la síntesis y estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos heterometálicos trinucleares utilizando dos bases de Schiff. Para este estudio utilizaron la estructura Zn-M-Zn, donde M corresponde a: Cd<sup>II</sup>, Pb<sup>(II)</sup>, Nd<sup>(III)</sup>, Gd<sup>(III)</sup>, Eu<sup>(III)</sup>, Tb<sup>(III)</sup> y Dy<sup>(III)</sup> y como bases de Schiff utilizaron: ,N'-bis(3-metoxisaliciliden)propilen-1,3-diamina llamado por ellos (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>) y N,N'-bis(3-metoxisaliciliden)bencen-1,2-diamina (H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>).



**Fig. 5.** (a) N,N'-bis(3-metoxisaliciliden)propilen-1,3-diamina (H<sub>2</sub>L<sup>a</sup>). (b) N,N'-bis(3-metoxisaliciliden)bencen-1,2-diamina (H<sub>2</sub>L<sup>b</sup>).

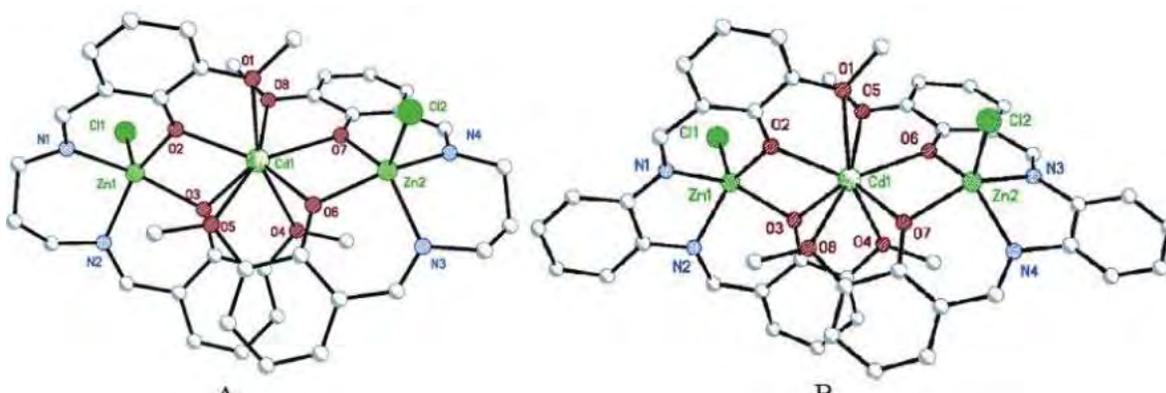
Estas bases de Schiff se consideran tipo salen, ya que se sintetizan a partir de etilendiamina, y cuentan con dos cavidades, una de N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y otra de O<sub>4</sub> que son capaces de alojar dos iones metálicos por medio de los átomos de oxígeno; se ha demostrado que esto conlleva fenómenos magnéticos y ópticos interesantes.

En este trabajo<sup>[10]</sup>, utilizaron Zn<sup>II</sup> como primer centro metálico coordinado a estas bases de Schiff, ya que se ha demostrado que estos complejos presentan

excelentes propiedades ópticas, debido a que se presenta una efectiva transferencia de energía del ligante al primer centro metálico y de éste a un segundo ion metálico, como pueden ser las tierras raras.

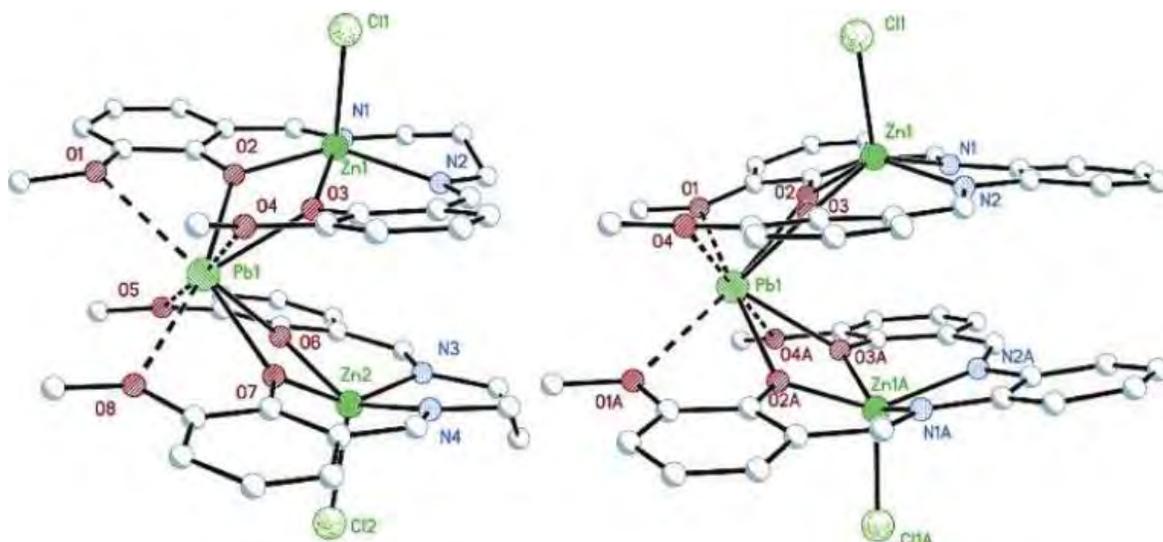
Sintetizaron 15 compuestos diferentes, combinado  $H_2L^a$  que representa una base con estructura relativamente flexible y  $H_2L^b$  base con estructura relativamente más rígida. Debido a la buena selectividad que presentan las bases de Schiff, el primer ion metálico,  $Zn^{II}$ , se incorporó a la cavidad de  $N_2O_2$ , proporcionando el precursor  $ZnL^a$  y  $ZnL^b$ , respectivamente. Es entonces que la cavidad de  $O_4$  está disponible para acomodar al segundo ion metálico.

Este grupo de investigación, obtuvo las estructuras moleculares a través de difracción de rayos x del monocristal, en donde se observó que para 8 de los 15 compuestos sintetizados:  $Cd[Zn(L^a)-Cl]_2$  (**1**),  $\{Cd[Zn(L^b)Cl]_2\} \cdot H_2O$  (**2**),  $\{Pb[Zn(L^b)Cl]_2\} \cdot 2H_2O$  (**4**),  $\{Nd[Zn(L^a)Cl]_2(H_2O)\} \cdot 0.5ZnCl_4 \cdot 2H_2O$  (**5**), y  $\{M^{III}[Zn(L^a)Cl]_2(H_2O)\} \cdot 0.5ZnCl_4 \cdot 2MeOH$  [ $M = Eu$ (**7**),  $Gd$  (**9**),  $Tb$  (**11**) y  $Dy$  (**13**)], donde dos  $[Zn(L)Cl]^-$  ( $L = L^a$  y  $L^b$ ) se coordinaron al ion central como ligante tetradentado utilizando sus cuatro átomos de oxígeno formando enantiómeros quirales, con una configuración de doble propela. (fig. 6)<sup>[10]</sup>



**Fig. 6** Complejos 1 a la izquierda y 2 a la derecha. Configuración de doble hélice, el resto de los ocho compuestos son isoestructurales, variando el centro metálico.

El resto de los 7 compuestos complejos:  $\{\text{Pb}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{a}})\text{Cl}]_2\} \cdot \text{MeOH}$  (**3**),  $\{\text{Nd}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2(\text{DMF})(\text{OAc})\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**6**),  $\{\text{Eu}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2(\text{DMF})(\text{OAc})\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**8**),  $\{\text{Gd}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2(\text{DMF})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**),  $\{\text{Tb}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2(\text{DMF})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**12**),  $\{\text{Dy}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2(\text{DMF})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**14**) y  $\{\text{Pb}[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})\text{Cl}]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**) presentaron una estructura tipo sándwich con el ion metálico central aprisionado entre dos unidades de  $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}]^-$ . (fig. 7)



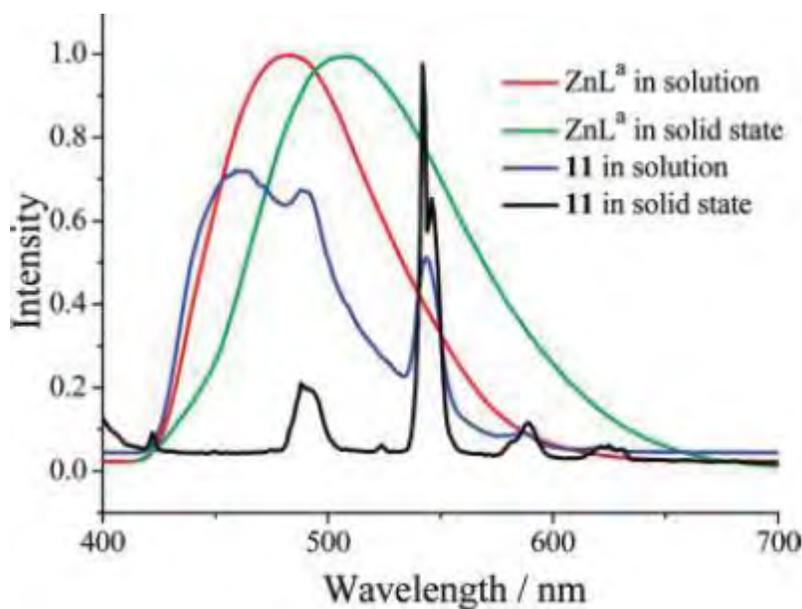
**Fig. 7** Complejos 3 a la izquierda y 15 a la derecha. Configuración tipo sándwich; el resto de los ocho compuestos son isoestructurales, variando el centro metálico.

Los estudios de luminiscencia fueron obtenidos tanto en estado sólido como en disoluciones de DMSO en una concentración  $10^{-5}$  M. Los espectros de emisión de los ligandos  $ZnL^a$  y  $ZnL^b$  (Fig. 8) son muy similares y su banda se asocia a la típica emisión de éste. El corrimiento hacia el color rojo del pico de emisión de  $ZnL^b$  en comparación con  $ZnL^a$  se atribuye únicamente al sistema conjugado debido al anillo aromático.

Todos los compuestos trinucleares presentaron las bandas emisivas características del ion lantánido en disolución y estado sólido, con excepción de los compuestos 7 y 13 en disolución, es decir, aquellos con  $Eu^{III}$  y  $Dy^{III}$ , lo que indica la ausencia de transferencia de energía del ligante al ion  $Ln^{III}$  de estos complejos. Es posible explicar esto dado que, a fin de que exista una transferencia de energía entre el estado excitado del donador y el emisor del aceptor, se requiere un acoplamiento entre la emisión del donador y la absorción del aceptor;

por lo que, la ausencia de transferencia de energía para esos dos iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  sea probablemente al hecho de que los niveles energéticos de emisión del  $\text{ZnL}^{\text{a}}$  no empatan con los niveles energéticos de absorción de dichos iones.

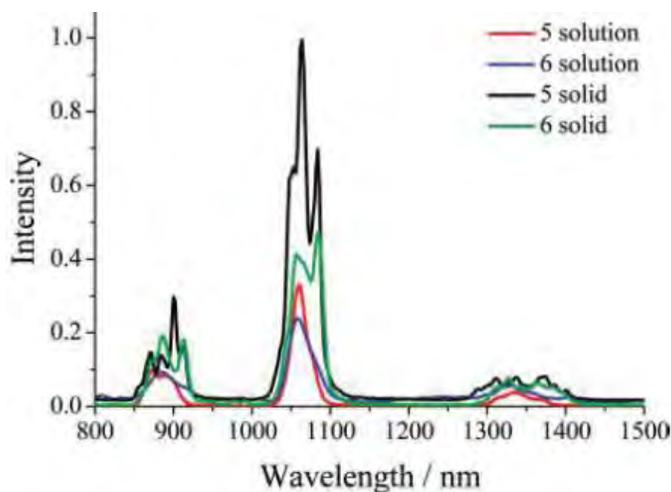
Adicionalmente, con el compuesto trinuclear **11** ( $\text{Tb}^{\text{III}}$ ), en disolución, se observa un remanente de la emisión del ligante (400-650 nm), lo cual nos indica que la transferencia de energía es poco eficiente, de otra forma, la emisión del ligante quedaría completamente desactivada. (Fig. 8)



**Fig. 8.** Espectro de emisión de los ligantes  $\text{ZnL}^{\text{a}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{b}}$  y de los compuestos trinucleares con  $\text{Tb}^{\text{III}}$  en disolución y estado sólido.

En los compuestos **5**, **6**, **11** y **13** se observaron diferencias en los espectros de emisión en estado sólido en comparación con éstos en disolución. A diferencia de la presencia de la banda de emisión del ligante en la región visible cuando el compuesto **11** está disuelto en DMSO, en el estado sólido, la banda de emisión del ligante no se observa. En cuanto a los compuestos **5**, **6** y **13** esta banda se debilita en comparación con sus compuestos en disolución (Fig. 9). En cuanto al

compuesto 13 aparecen otros picos en 482, 565, 578 y 667 nm que son representativos del ion  $Dy^{III}$ .



**Fig. 9** Espectros de emisión de  $Nd^{III}$  con  $ZnL^a$  y  $ZnL^b$  en estado sólido y disolución.

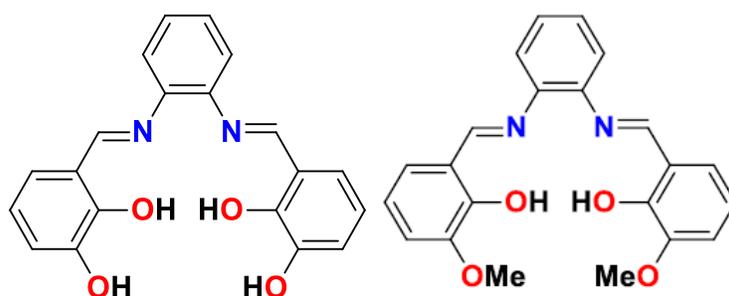
En este trabajo se demuestra que las propiedades luminiscentes de los complejos trinucleares pueden ser fácilmente moduladas mediante cambios estructurales en los cromóforos utilizados para actuar como antenas.<sup>[10]</sup>

Como segundo ejemplo, en 2015 el equipo de Silvia Castillo<sup>[25]</sup>, trabajó con la síntesis y caracterización de 51 nuevos compuestos de coordinación de diferente nuclearidad y dos diferentes bases simétricas de Schiff: 3-((E)-(2-((E)-(2,3-dihidroxibenciliden)amino)benciliden)amino)benceno-1,2-diol ( $H_2L^a$ ) y 2-((E)-(2-((E)-(2-hidroxi-3-metoxibenciliden)amino)benciliden)amino)-6 metoxifenol ( $H_2L^b$ ) (Fig. 10) como primer centro metálico utilizó los metales de transición del bloque *d*  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$  y  $Zn^{II}$  y los iones  $Ln^{III}$  ( $Nd^{III}$ ,  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Tb^{III}$  y  $Dy^{III}$ ).<sup>[25]</sup>

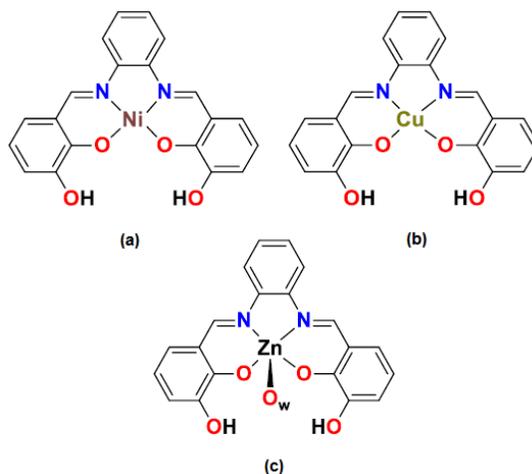
Utilizando el ligante  $H_2L^a$ , realizó la síntesis de: 1. compuestos de coordinación con los metales de transición  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Zn^{II}$ ; 2. compuestos mononucleares con

los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ ; 3. compuestos de coordinación heterodinucleares con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y iones lantánidos; 4. compuestos de coordinación heterodinucleares con  $\text{Zn}^{\text{II}}$  y iones lantánidos; 5. compuestos de coordinación heterotrinucleares con  $\text{Ni}^{\text{II}}$  como segundo centro metálico; 6. compuestos de coordinación heterotrinucleares con  $\text{Zn}^{\text{II}}$  como segundo centro metálico.

Utilizando el ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ : 1. compuesto de coordinación con  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ; 2. compuestos híbridos dinucleares con iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  como segundo centro metálico



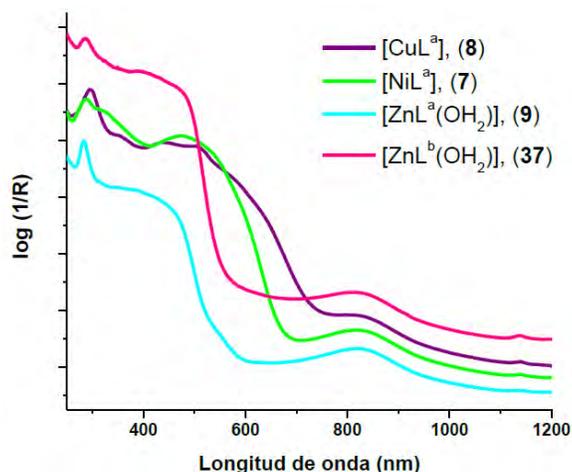
**Fig. 10.** A la izquierda  $N,N'$ -bis(3-hidroxisaliciliden)benzen-1,2-diamina ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$ ) y a la derecha  $N,N'$ -bis(3-metoxisaliciliden)benzen-1,2-diamina ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{b}}$ ).



**Fig 11.** Compuestos coordinados con  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (a),  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (b) y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (c) utilizando el ligante  $\text{H}_2\text{L}^{\text{a}}$

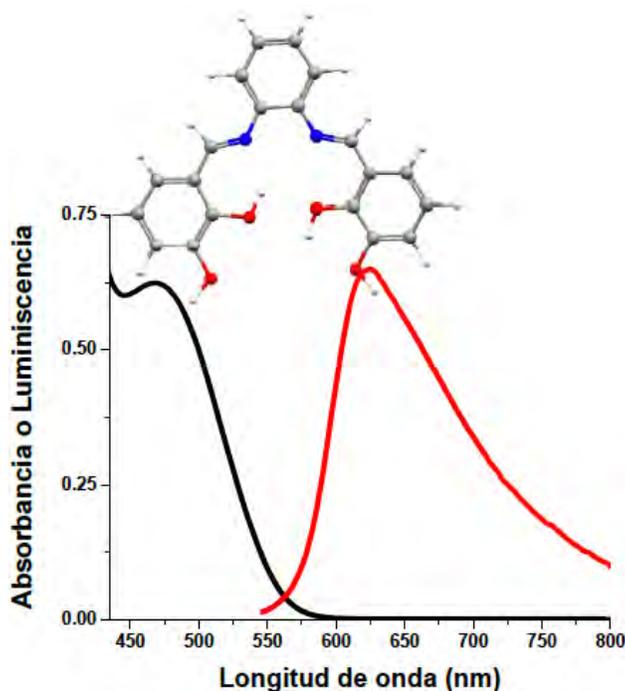
Se obtuvieron los espectros de absorción y emisión de los compuestos así como los tiempos de vida, a fin de determinar y estudiar si las moléculas empleadas como antenas (Fig. 11) son candidatos óptimos para llevar a cabo la transferencia de energía hacia los iones metálicos del bloque 4f

En el caso de los compuestos utilizados como antenas, se observan bandas de absorción anchas e intensas en la región UV para todos los casos y sus máximos presentan variación, lo cual nos indica que los niveles energéticos de las moléculas se modifican cuando se cambia el centro metálico. (Fig. 12)

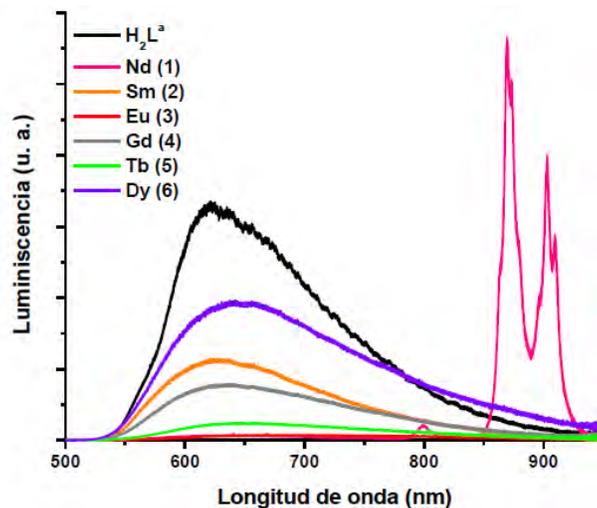


**Fig. 12.** Espectros de reflectancia difusa de compuestos de coordinación empleados para transferir energía.

Para los compuestos mononucleares, se identificó que únicamente el complejo con el ion Nd<sup>III</sup> presentó las transiciones electrónicas emisivas características de este ion lo cual indica que el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> sirve como antena; para este compuesto; para el resto de los compuestos únicamente observó una banda de emisión parecidas a las observadas en el ligante libre. (Figs. 13 y 14)



**Fig 13.** Espectros de absorción en metanol ( $1 \times 10^{-4}$ ) (banda negra) y emisión a temperatura ambiente ( $\lambda_{exc}=488$  nm) para el ligante  $H_2L^a$ .

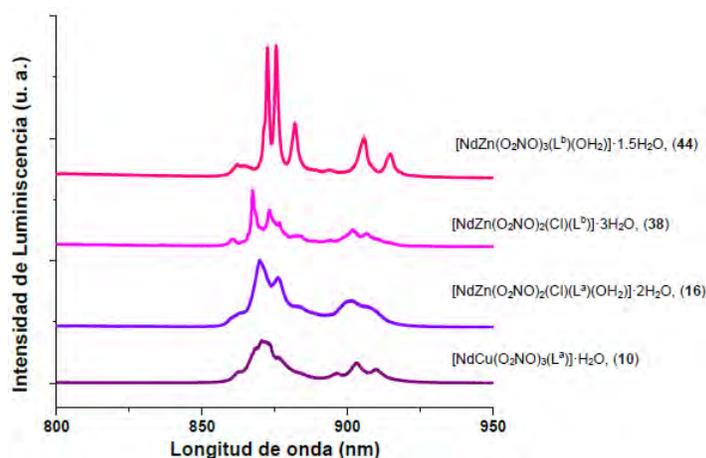


**Fig. 14.** Espectros de emisión a temperatura ambiente para compuestos mononucleares ( $\lambda_{exc}=488$  nm).

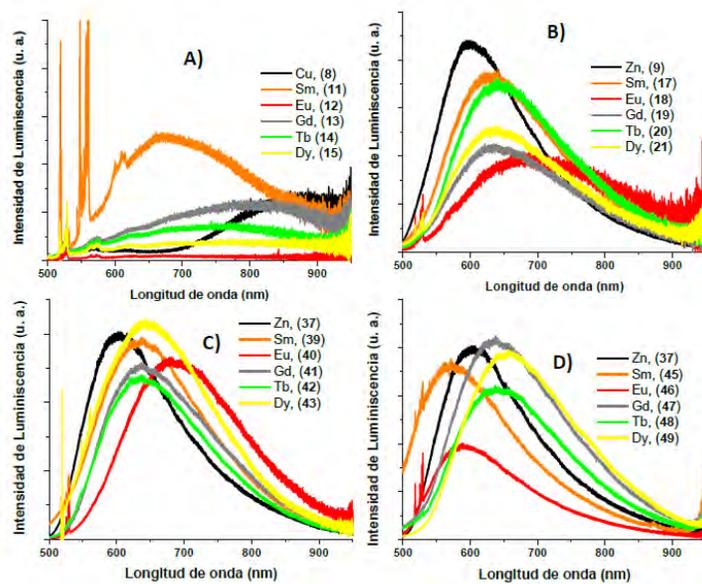
Para los compuestos dinucleares se determinó que todos los compuestos presentan características espectroscópicas similares y los máximos de absorción presentan ligeras variaciones en los valores de las energías en las que ocurren las

transiciones electrónicas, esto debido a las modificaciones de las moléculas por la variación del metal de transición empleado o del cambio del ligante utilizado.

En los espectros de emisión únicamente se observaron las transiciones emisivas características para el ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  indicando que es posible que se lleve a cabo la transferencia de energía de las antenas utilizadas ( $\text{CuL}^{\text{a}}$ ,  $\text{ZnL}^{\text{a}}$  y  $\text{ZnL}^{\text{a}}$ ) hacia este ion (Fig. 15). Podemos observar una disminución en la intensidad de la emisión mayormente pronunciada en el compuesto coordinado al  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Por otro lado, en el resto de los compuestos dinucleares, la luminiscencia que se observó fue debida a las antenas inorgánicas empleadas y no a los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  (Fig. 16)

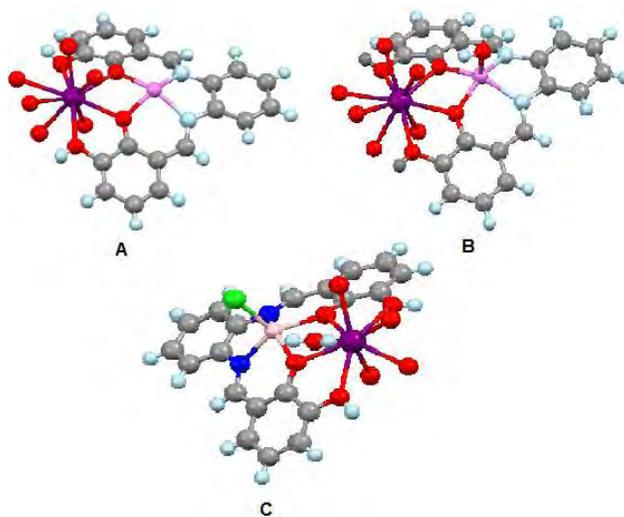


**Fig. 15.** Espectros de emisión a 80 K de los compuestos de  $\text{Nd}^{\text{III}}$  heterodinucleares.



**Fig. 16.** Espectros de emisión de los compuestos heterodinucleares. **A)** LnCuL<sup>a</sup> **B)** LnZnCIL<sup>a</sup> **C)** LnZnCIL<sup>b</sup> **D)** LnZnL<sup>b</sup>

Las estructuras propuestas, fueron con base en los resultados espectroscópicos obtenidos. Las estructuras propuestas se muestran en la figura 17.



**Fig. 17. A)** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares LnCuL<sup>a</sup>. **B)** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares LnZnL<sup>b</sup> **C)** Estructura propuesta para los compuestos dinucleares LnZnCIL<sup>a</sup>

Los compuestos trinucleares sintetizados con el ligante H<sub>2</sub>L<sup>a</sup> y Ni<sup>II</sup> mostraron bandas de absorción anchas e intensas en la región ultravioleta; para estos

compuestos se observó que para el único compuesto que fue posible observar las transiciones emisivas  $f-f$  fue con  $\text{Nd}^{\text{III}}$ . De acuerdo a estos resultados, la antena mencionada puede ser utilizada como candidato para transferencia de energía hacia el ion metálico del bloque  $f$ .

---

## 4. JUSTIFICACIÓN

A través del tiempo, se han diseñado moléculas con iones lantánidos coordinados con cromóforos que actúen como antenas para mejorar la transferencia de energía hacia los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , lo anterior provee mejoras a las propiedades ópticas que se presentan en estos iones, ya que por sí solos, presentan tiempos de vida muy cortos y una luminiscencia pobre.

Con base en lo antes mencionado, en este trabajo se propuso una molécula que contiene una base de Schiff coordinada a un primer centro metálico,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ; por lo que, la incorporación de un segundo centro metálico de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , en conjunto con un ion lantánido, dará lugar a un compuesto trinuclear; por lo que será posible estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos del tipo  $[\text{Cu}_2\text{Ln}^{\text{III}}\text{L}_2]\text{NO}_3^-$ .

---

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 OBJETIVO GENERAL

- Realizar la síntesis de compuestos trinucleares de coordinación utilizando una base de Schiff, dos iones de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  ( $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ). Realizar la caracterización de los compuestos híbridos obtenidos, así como el estudio de sus propiedades luminiscentes.

### 5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis y caracterización de la base de Schiff  $\text{H}_2\text{L}$  mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Realizar la síntesis y caracterización del compuesto de coordinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con  $\text{H}_2\text{L}$  mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.
- Realizar la síntesis de los compuestos trinucleares  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  utilizando  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y  $\text{Tb}^{\text{III}}$  como iones lantánidos y  $\text{H}_2\text{L}$  como ligante, posteriormente realizar la caracterización de éstos mediante técnicas espectroscópicas y analíticas.

## 6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 6.1 REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN

Todos los reactivos utilizados durante este trabajo fueron comprados a SIGMA ALDRICH® y empleados sin previa purificación.

**Tabla 1** Reactivos utilizados

Compuesto	Marca	Pureza
<b>o-fenilendiamina</b>	ALDRICH®	99.5%
<b>dihidroxibenzaldehído</b>	ALDRICH®	99.9%
<b>Etanol absoluto</b>	J.T Baker®	99.9%
<b>Metanol Absoluto</b>	J.T Baker®	99.9%
<b>Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	ALDRICH®	99.9%
<b>Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	ALDRICH®	99.9%
<b>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	ALDRICH®	99.9%
<b>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	ALDRICH®	99.9%
<b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	ALDRICH®	99.9%

Los equipos con los que se llevó a cabo la caracterización espectroscópica se describen en la tabla que se muestra a continuación:

**Tabla 2.** Especificaciones técnicas de los equipos empleados

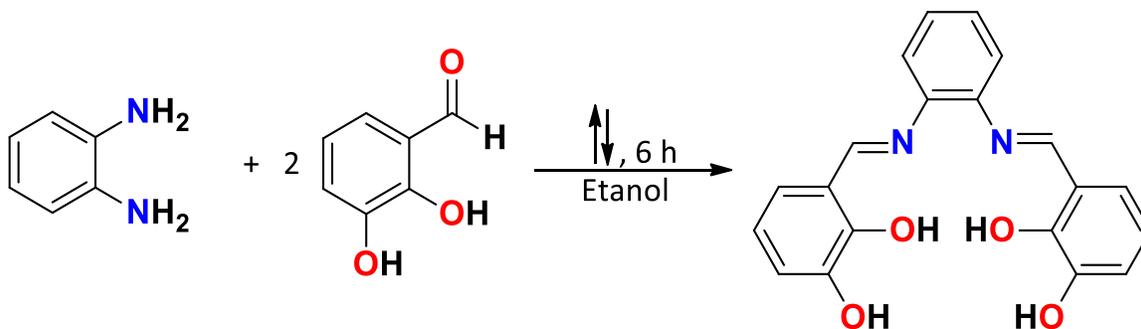
ESTUDIO	EQUIPO	UBICACIÓN
<b>Análisis elemental</b>	Instruments EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B
<b>UV Visible (estado sólido)</b>	Cary 5000, UV-Vis-NIR spectrophotometer de Varian en una ventana de 2500 a 250 nm	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química, edificio B.
<b>UV Visible (disolución)<sup>a</sup></b>	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, edificio B.
<b>FTIR</b>	Perkin Elmer FTIR 1605 a una ventana de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup>	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química. Edificio B.
<b>Resonancia magnética</b>	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. UNAM, Facultad de Química, edificio B.
<b>Emisión (estado sólido)</b>	Láser de Argón 488 y 514 nm, 200 mW.	Instituto de Materiales. UNAM.
<b>Difractómetro de RX en polvos</b>	Bruker D2 PHASER, fuente de cobre $\lambda = 1.54184$ Å Detector: Lynxeye	Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, edificio B.

<sup>a</sup> Esta técnica fue utilizada únicamente para el ligante H<sub>2</sub>L ya que los compuestos coordinados no presentaron solubilidad en ninguno de los solventes probados.

## 6.2 SÍNTESIS DE LA BASE DE SCHIFF

Para la síntesis de la base de Schiff: *N,N'*-bis(3-hidroxisaliciliden)bencen-1,2-diamina,  $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , ( $H_2L$ ), se utilizó un matraz bola de fondo redondo de 250 mL y se adicionaron 10 mmol, de *o*-fenilendiamina y 20 mmol de 2,3-dihidroxibenzaldehído, equivalente a 1.0814 g y 2.7624 g respectivamente; posteriormente se adicionó etanol anhidro, la mezcla se colocó a reflujo con agitación durante 6 horas; se dejó en reposo durante 48 horas sin observar precipitado, por lo que fue necesario evaporar el disolvente mediante calentamiento. Al finalizar el proceso, se obtuvo un polvo cristalino de color naranja, el cual fue aislado por filtración y lavado con etanol anhidro, finalmente se dejó secar a vacío durante 24 h. Se obtuvo con un rendimiento del 88%. Análisis elemental calculado para  $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , %C 69.0, %H 4.6, %N 8.0. Encontrado %C 69.0, %H 4.4, %N 8.2.

La reacción llevada a cabo se presenta en el diagrama que se muestra a continuación:

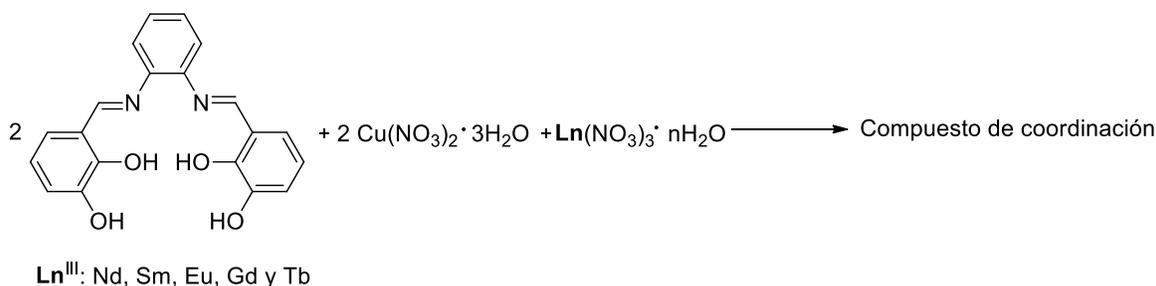


**Diagrama 1.** Reacción para la síntesis del ligante  $C_{20}H_{16}N_2O_4$ , ( $H_2L^2$ ).

### 6.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN TRINUCLEARES CON IONES LANTÁNIDOS

Se realizó la síntesis de seis compuestos de coordinación del tipo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  utilizando la base de Schiff **H<sub>2</sub>L** ; se disolvió 1 mmol (0.3484 g) del ligante **H<sub>2</sub>L** en 50 mL de etanol anhidro, con agitación constante, se adicionó 1 mmol (0.2416 g) de la sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , posteriormente se adicionaron 5 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 y Tb ), se continuó con la agitación durante 20 minutos; todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos de las reacciones fueron aislados mediante filtración a vacío, lavados con etanol y secados al vacío durante 24 horas. Se obtuvieron polvos de color mostaza.

La reacción que se llevó a cabo se muestra a continuación:



- **$[\text{NdCu}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** , rendimiento del 91% (0.5391 g).  
El análisis elemental calculado: %C 38.74, %H 3.01, %N 7.9. Encontrado %C 38.87, %H 2.22, %N 8.26.

- **[SmCu<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>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O**, rendimiento del 88% (0.5242 g). El análisis elemental calculado: %C 39.69, %H 2.83, %N 8.10. Encontrado %C 39.03, %H 2.21, %N 8.36.
- **[EuCu<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>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·0.5H<sub>2</sub>O**, rendimiento del 87% (0.5211 g). El análisis elemental calculado: %C 39.91, %H 2.76, %N 8.15. Encontrado %C 39.90, %H 2.50, %N 8.30.
- **[GdCu<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>2</sub>](NO<sub>3</sub>)**, rendimiento del 90% (0.5331g). El análisis elemental calculado: %C 40.06, %H 2.68, %N 8.17. Encontrado %C 40.7, %H 2.60, %N 8.30.
- **[TbCu<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>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·0.5H<sub>2</sub>O**, rendimiento del 91% (0.5460 g). El análisis elemental calculado: %C 39.71, %H 2.74, %N 8.10. Encontrado %C 39.9, %H 2.2, %N 8.2.

Cabe mencionar que inicialmente se siguió un procedimiento utilizado previamente<sup>[25]</sup>, mediante el cual se disolvía 1 mmol del ligante H<sub>2</sub>L en etanol anhidro y se calentaba a ebullición, una vez conseguido esto, se retiraba el matraz de la parrilla de calentamiento y se agregaba una disolución etanólica con 1 mmol de la sal Cu<sup>II</sup>, la mezcla de reacción se dejaba agitar por 10 minutos y posteriormente se adicionaba una disolución etanólica con 0.5 mmoles de la sal de Ln(NO<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup>: Nd, Sm, Eu, Gd y Tb) y finalmente se dejaba agitar durante una hora. Sin embargo, con este procedimiento únicamente se obtenían los compuestos dinucleares, por lo que se probó con un método que no involucraba el

uso de energía térmica además de que se lograba la síntesis en un menor tiempo y con rendimientos altos.

---

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizó el ligante  $H_2L^{[26]}$ , 1 compuesto de coordinación con  $Cu^{II}$  <sup>[27]</sup> y 6 compuestos de coordinación trinucleares del tipo *3d-4f-3d* que contienen iones lantánidos  $Nd^{III}$ ,  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$  y  $Tb^{III}$ . Como ya se ha mencionado anteriormente en este trabajo, por sus características, este tipo de bases de Schiff son ligantes idóneos para estabilizar compuestos heteronucleares, esto debido a que presentan dos tipos de compartimientos, el primero se trata de un compartimiento interno y pequeño conformado por 4 átomos donadores del tipo  $N_2O_2$  para metales del bloque *d* y un compartimiento externo conformado por 4 átomos donadores de oxígeno, ideal para los iones lantánidos<sup>[28,29]</sup>, además de que este compuesto presenta una intensa luminiscencia al ser irradiado en la región UV.

Se aislaron compuestos heterotrinucleares con la finalidad de estudiar sus características y definir si presentan características óptimas para actuar como antenas, para la captación y transferencia de energía hacia los iones lantánidos, esto debido a que existen numerosos estudios acerca del decaimiento de la energía.

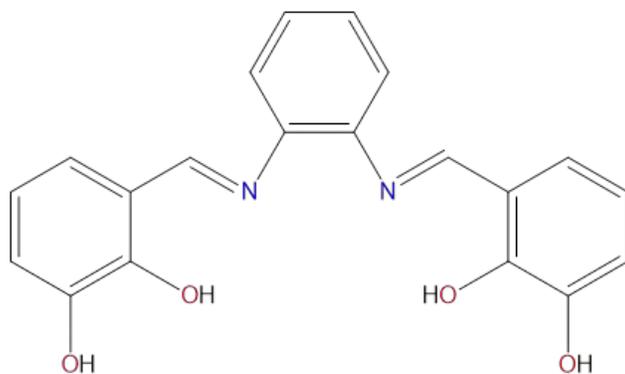
En esta sección se analizarán los resultados obtenidos en la caracterización del ligante utilizado, así como en los compuestos de coordinación.

### 7.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS BASES SIMÉTRICAS DE SCHIFF 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)

Como se mencionó en la sección experimental, el ligante H<sub>2</sub>L (Fig. 18) fue obtenido mediante una reacción de condensación entre la *o*-fenilendiamina y el 2,3- dihidroxibenzaldehído; obteniendo un rendimiento del 88%.

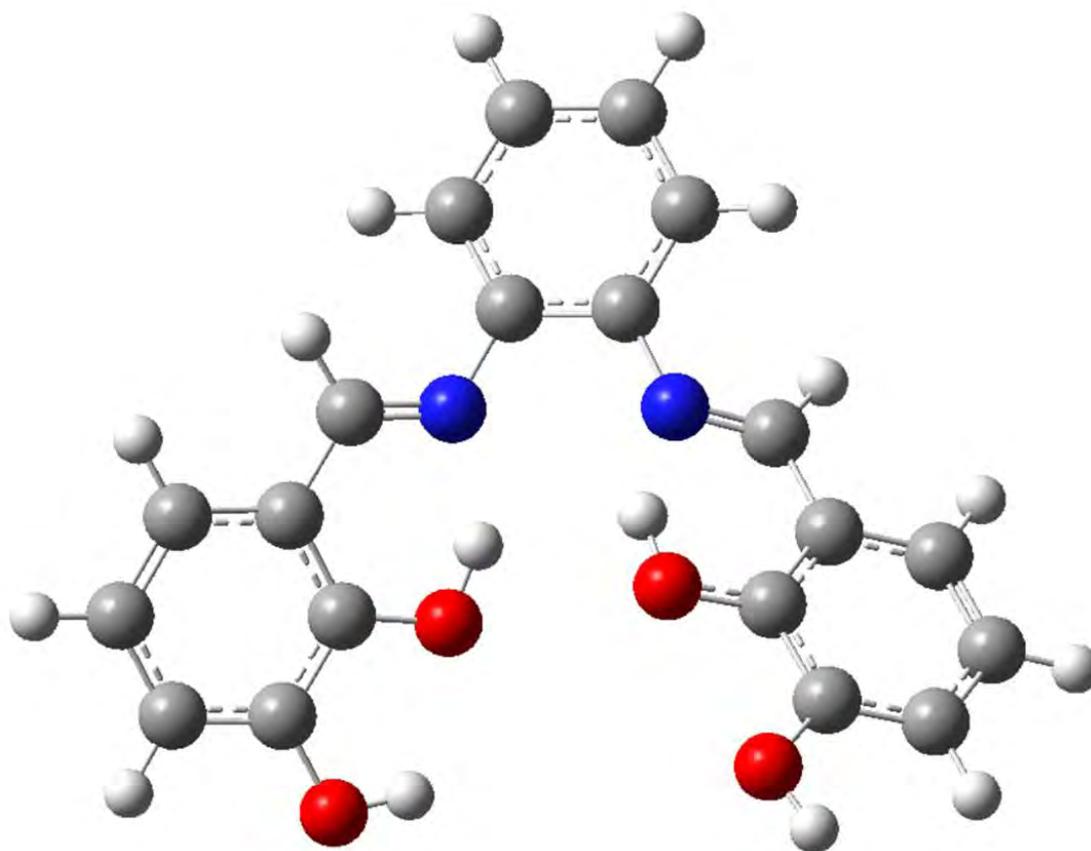
De acuerdo a lo mencionado anteriormente, este ligante se caracteriza por ser un compuesto polidentado y cuenta con 8 sitios de coordinación, 4 para el compartimiento interno de N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en donde pueden acoplarse iones pequeños como los metales del bloque *d* y 4 para el compartimiento externo O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Este ligante fue caracterizado por medio de análisis elemental (sección experimental), espectroscopía de IR (medio y lejano), espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis), espectroscopía de emisión y rayos X en polvos.



**Fig. 18.** Ligante H<sub>2</sub>L

En la siguiente imagen se muestra la estructura propuesta de acuerdo a los cálculos realizados con el programa Gaussian 09.

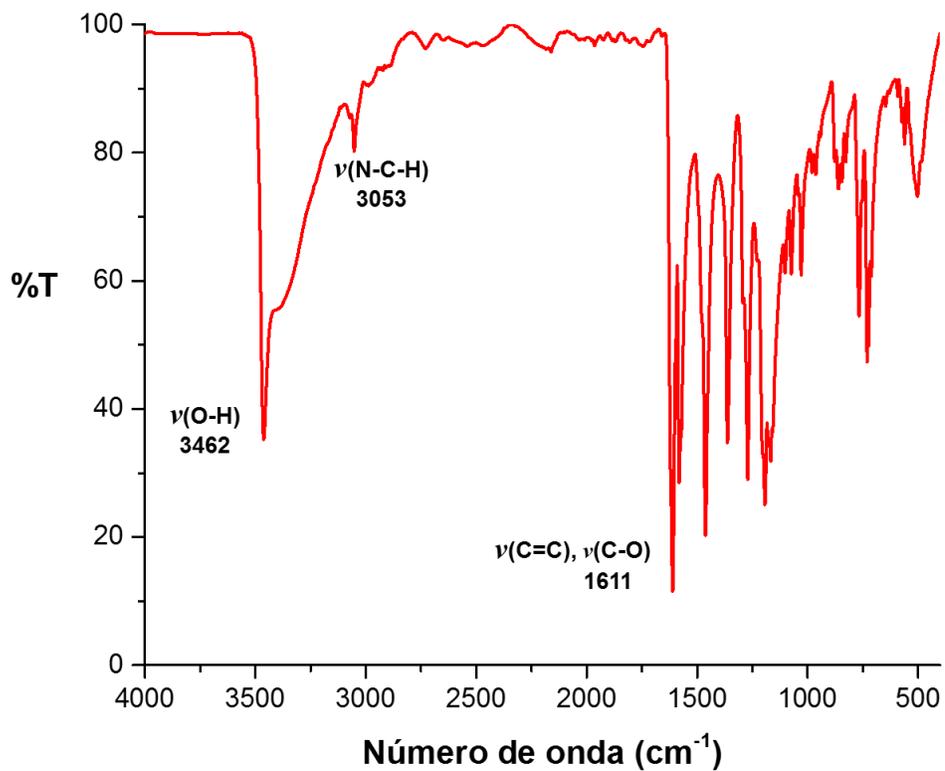


**Fig. 18.** Estructura propuesta de ligante H<sub>2</sub>L de acuerdo al programa Gaussian 09.

### 7.1.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

En el espectro FTIR-ATR que se obtuvo para el ligante H<sub>2</sub>L, se observaron las siguientes vibraciones características de una base de Schiff aromática (Fig. 19). Se identificó una banda de absorción intensa en 3462 cm<sup>-1</sup> misma que fue asignada a la vibración característica del grupo funcional  $\nu(\text{OH})$  y una banda poco intensa en 3065 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de  $\nu(\text{N-C-H})$ ; la absorción que se encuentra en 1611 cm<sup>-1</sup> se asignó a la combinación de las vibraciones (C-O +

$\nu\text{C}=\text{N}$  +  $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$ ). Los modos vibracionales  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  fueron observados aproximadamente en 1462 y 1272  $\text{cm}^{-1}$ [30,31].



**Fig. 19.** Espectro IR de H<sub>2</sub>L por reflectancia difusa a temperatura de 293 K.

Los datos espectroscópicos vibracionales se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Principales modos vibracionales de la base de Schiff.

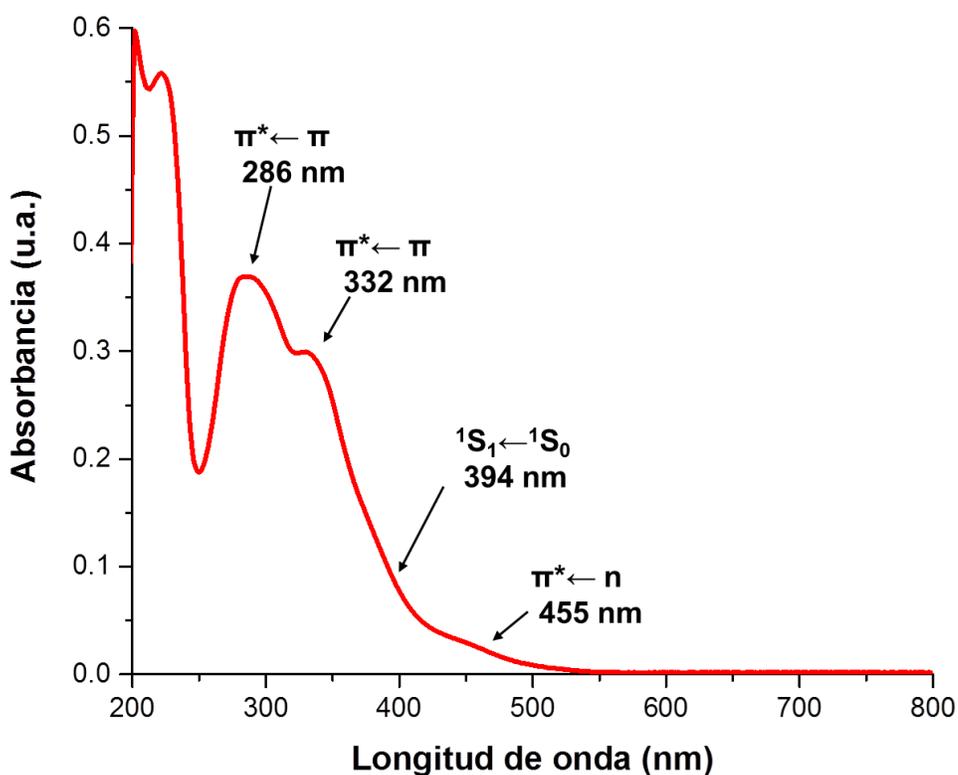
H <sub>2</sub> L	
Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
v(O-H)	3462
v(N-C-H)	3053
v(C=N)	1578
v(C=C)	1611
v(C-O)	1462
	1362

### 7.1.2. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

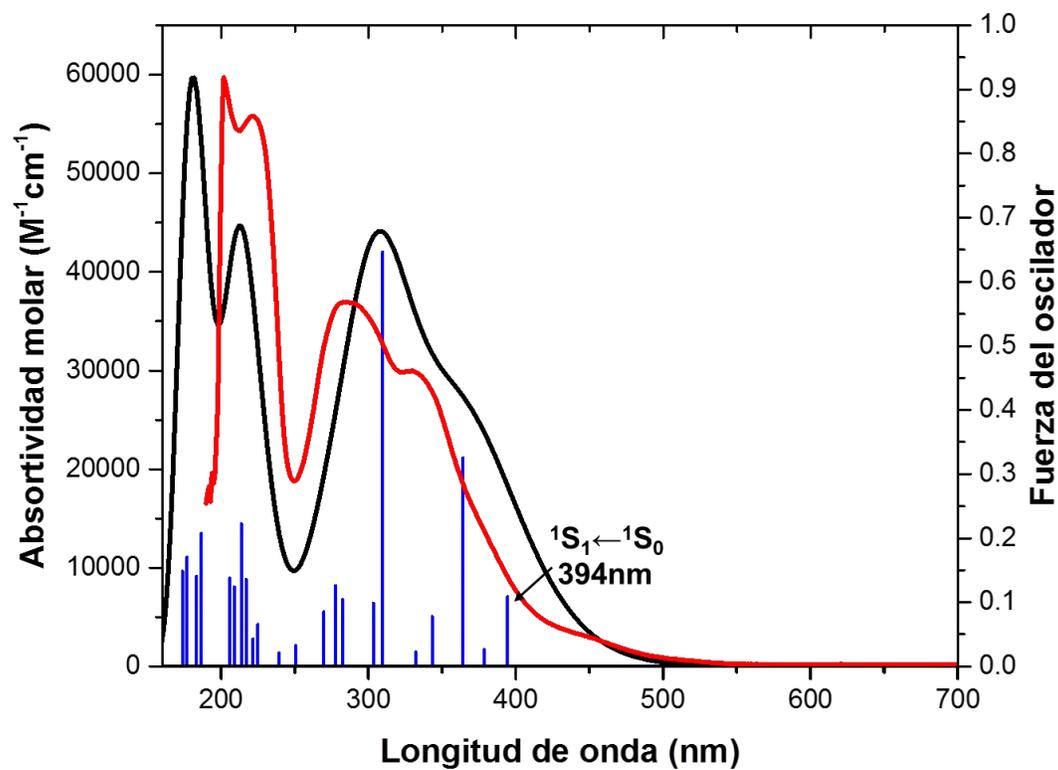
Los espectros electrónicos del ligante H<sub>2</sub>L, se adquirieron en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa y en disolución de metanol absoluto a temperatura ambiente.

En el espectro de absorción en metanol con concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M, es posible observar dos bandas de absorción intensas (Fig. 20). El primer máximo se encuentra en 286 nm y corresponde a la transición  $\pi^* \leftarrow \pi$  la cual involucra a los

orbitales moleculares del anillo aromático del cromóforo; así mismo, se encuentra un hombro en 332 nm éste es atribuido a la transición  $\pi^* \leftarrow \pi$  del grupo imina de la base. Un hombro puede observarse en 394 nm y se asigna al orbital  $\pi^* \leftarrow \pi$  ( ${}^1S_1 \leftarrow {}^1S_0$ ); finalmente se logra observar una banda débil en 455 nm, asignada a la transición  $\pi^* \leftarrow n$  que corresponde al estado  $T_1 \leftarrow S_1$ , lo cual se confirmó mediante el cálculo teórico.<sup>[6, 25, 27]</sup>

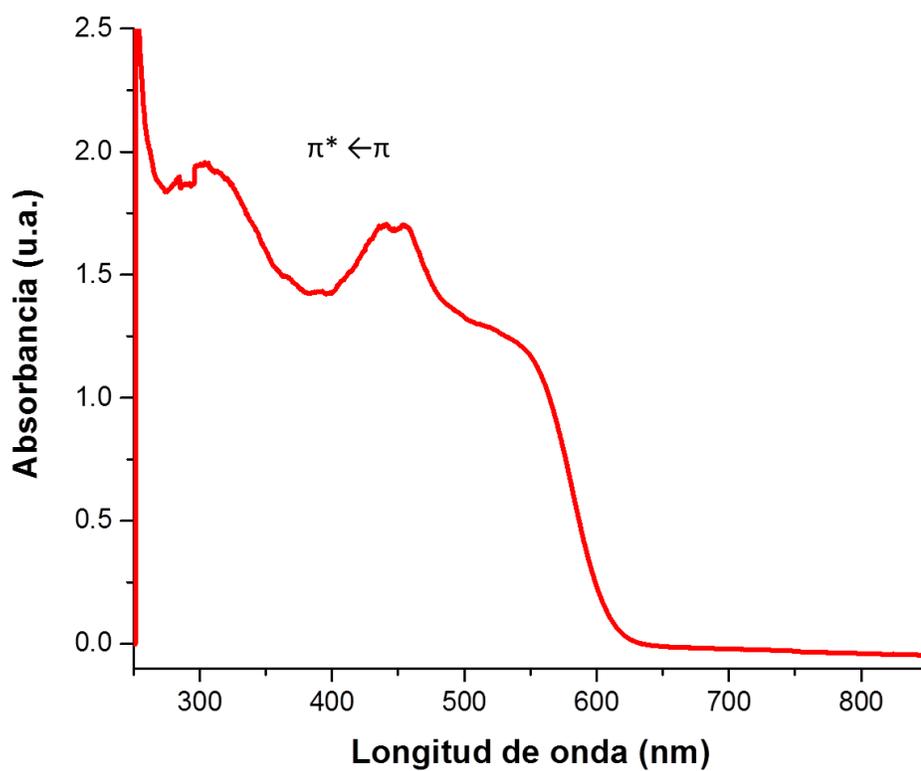


**Fig. 20.** Espectro de absorción UV-Vis en disolución ( $1 \times 10^{-5} M$ ) del ligante H<sub>2</sub>L



**Fig. 21** Espectros de absorción en metanol del ligante H<sub>2</sub>L, en negro se muestra el espectro calculado y en rojo el espectro experimental.

Si bien el espectro de absorción en estado sólido no muestra la misma definición y resolución (Fig. 22), presenta transiciones de  $\pi^* \leftarrow \pi$ .



**Fig. 22.** Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa del ligante H<sub>2</sub>L a una temperatura de 293K.

### 7.1.3. ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN

Se obtuvo el espectro de emisión para el ligante en estado sólido utilizando un láser de argón a una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) de 514 nm y 200 mW a temperatura ambiente. Se observa un máximo que se encuentra en 741 nm y es asignado a la transición  $\pi \leftarrow \pi^*$ , estado  ${}^1S_0 \leftarrow {}^1S_1$ .

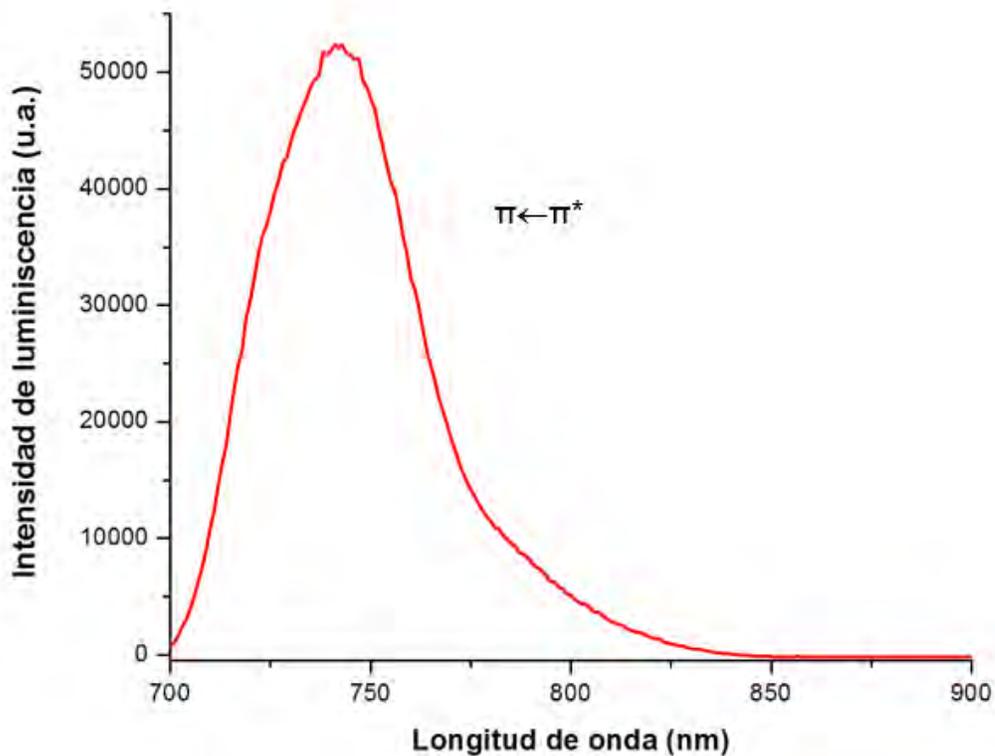
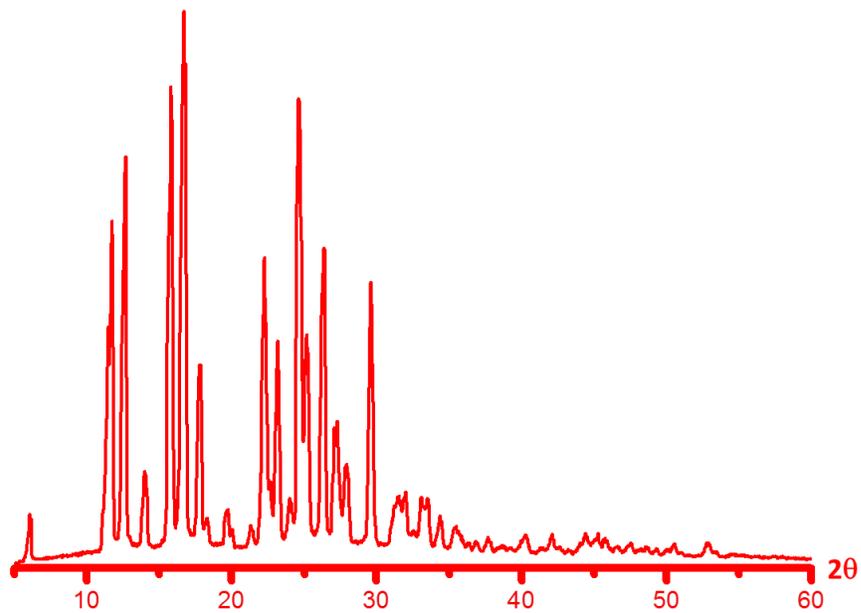


Fig. 23. Espectro de emisión de H<sub>2</sub>L en estado sólido a temperatura ambiente.

#### 7.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

La difracción de rayos X en polvos del ligante H<sub>2</sub>L se obtuvo a temperatura ambiente y en una ventana de 5 a 60 en  $2\theta$ . (Fig. 24). De acuerdo a la forma que se presenta en este estudio, se puede observar que se trata de una especie cristalina.

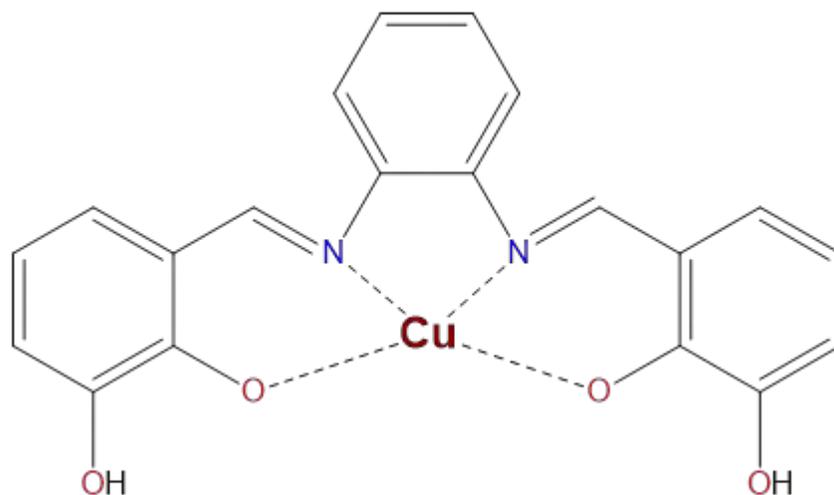


**Fig. 24.** Patrón de difracción de rayos X en polvos de H<sub>2</sub>L a temperatura ambiente

## 7.2. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO CuL

En principio, en este trabajo se tomó la decisión de diseñar una molécula que pudiese actuar como antena para la absorción y transferencia de energía a través de un adecuado acoplamiento energético entre los estados triplete excitados. Debido a que la base de Schiff se coordinó con un metal de transición, el compuesto pasó de ser un cromóforo orgánico a uno inorgánico; como es bien sabido, al introducir un ion del bloque d, los niveles energéticos se ven modificados, por lo cual es deseable conocer si la incorporación de un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  logra establecer un compuesto que actúe como antena.

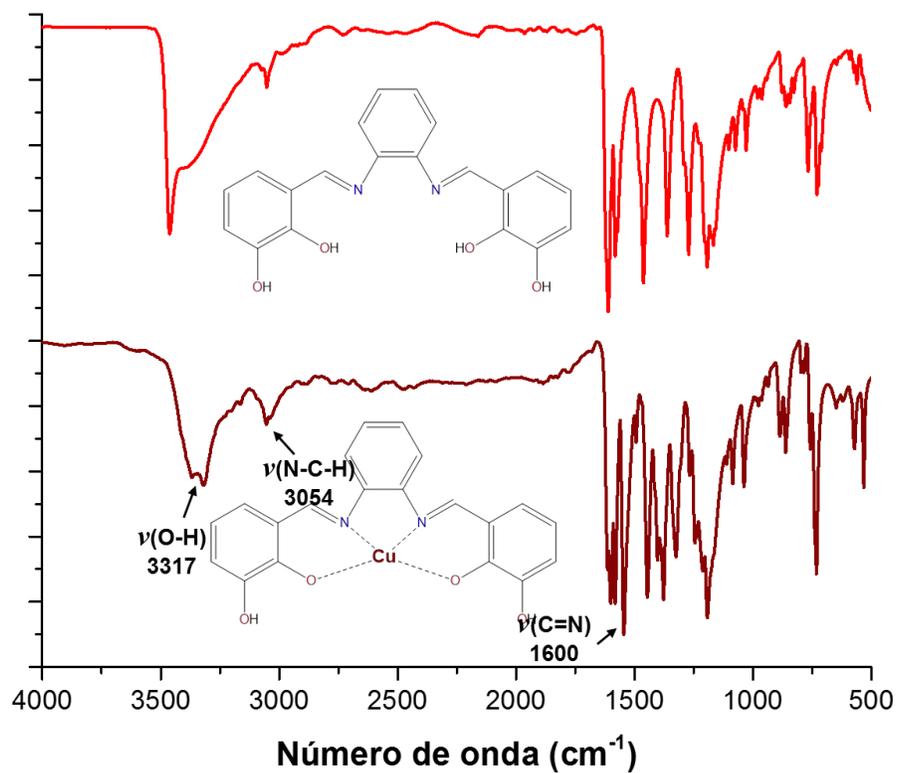
Este compuesto de coordinación (Fig. 25) se caracterizó por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental (sección experimental), espectroscopía de IR, espectroscopía electrónica de absorción (UV-Vis-NIR) en estado sólido y en disolución (UV-Vis), espectroscopía de emisión y por difracción de rayos X.



**Fig. 25** Compuesto coordinado CuL

### 7.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El espectro de IR del compuesto de coordinación muestra características espectroscópicas similares a la base de Schiff, sin embargo, es posible observar que existe cierto desplazamiento en energía en las vibraciones asociadas a los átomos que conforman los sitios de coordinación, así mismo podemos observar que se lleva a cabo una disminución de la intensidad de las bandas. En el ligante libre se encuentra la vibración del enlace ( $\nu(\text{N}=\text{C})$ )  $1611 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 19) mientras que en el compuesto de coordinación esta banda se observa con un ligero desplazamiento en  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que el átomo de nitrógeno del grupo imina está coordinado al ion metálico. (Fig. 26)



**Fig. 26** Espectros IR de  $\text{H}_2\text{L}$  (en rojo) y  $\text{CuL}$  (en marrón) por reflectancia difusa a temperatura de 293K.

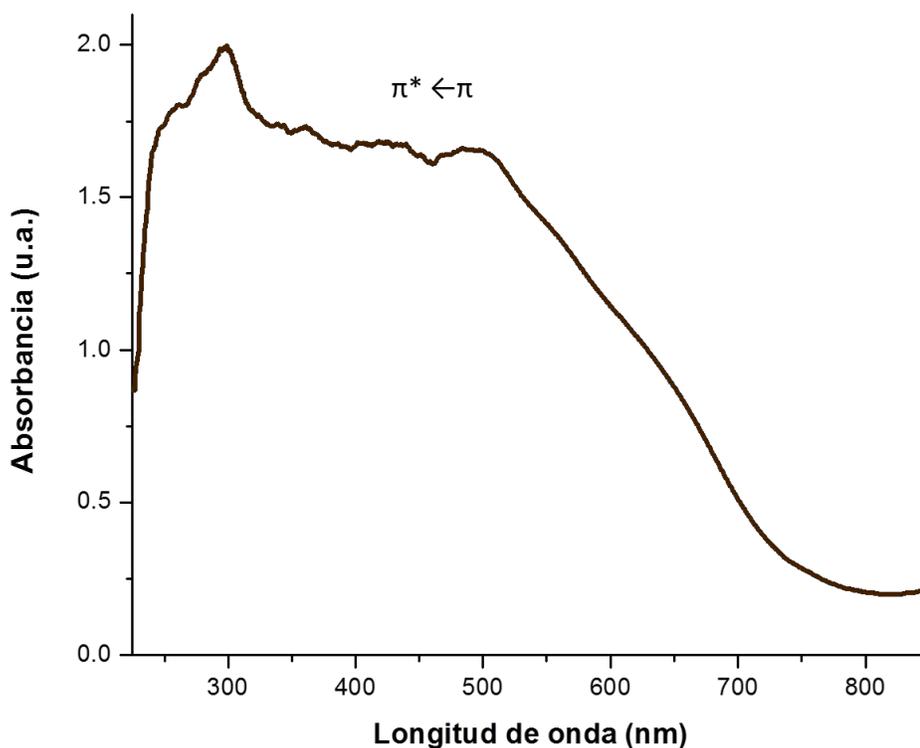
Los datos espectroscópicos vibracionales se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Principales modos vibracionales del compuesto CuL

CuL	
Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{O-H})$	3317
$\nu(\text{C=C})$	1600
$\nu(\text{C=N})$	1545
$\nu(\text{C-O})$	1581
	1446

### 7.2.2. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

El espectro de absorción del compuesto CuL fue obtenido en estado sólido mediante la técnica de reflectancia difusa (Fig. 27); es posible observar que existe una banda ancha e intensa en la región UV, también es posible observar que las características espectroscópicas se modifican, esto se debe al cambio de la molécula al insertar un centro metálico, lo cual trae como consecuencia que los niveles energéticos de la molécula se modifiquen. Las transiciones observadas son de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$ .



**Fig.27** Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa del compuesto coordinado CuL a una temperatura de 293K.

### 7.2.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

Al irradiar la muestra sólida de CuL con un láser y una  $\lambda_{exc} = 514$  nm, no se observa un espectro de emisión, es decir no se presentan las transiciones características de los iones lantánidos.

### 7.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

El difractograma de rayos X en polvos del compuesto CuL fue obtenido a temperatura ambiente; como podemos observar en la Fig. 28, los difractogramas de los compuestos H<sub>2</sub>L y CuL son distintos, esto nos indica que se trata de especies diferentes.

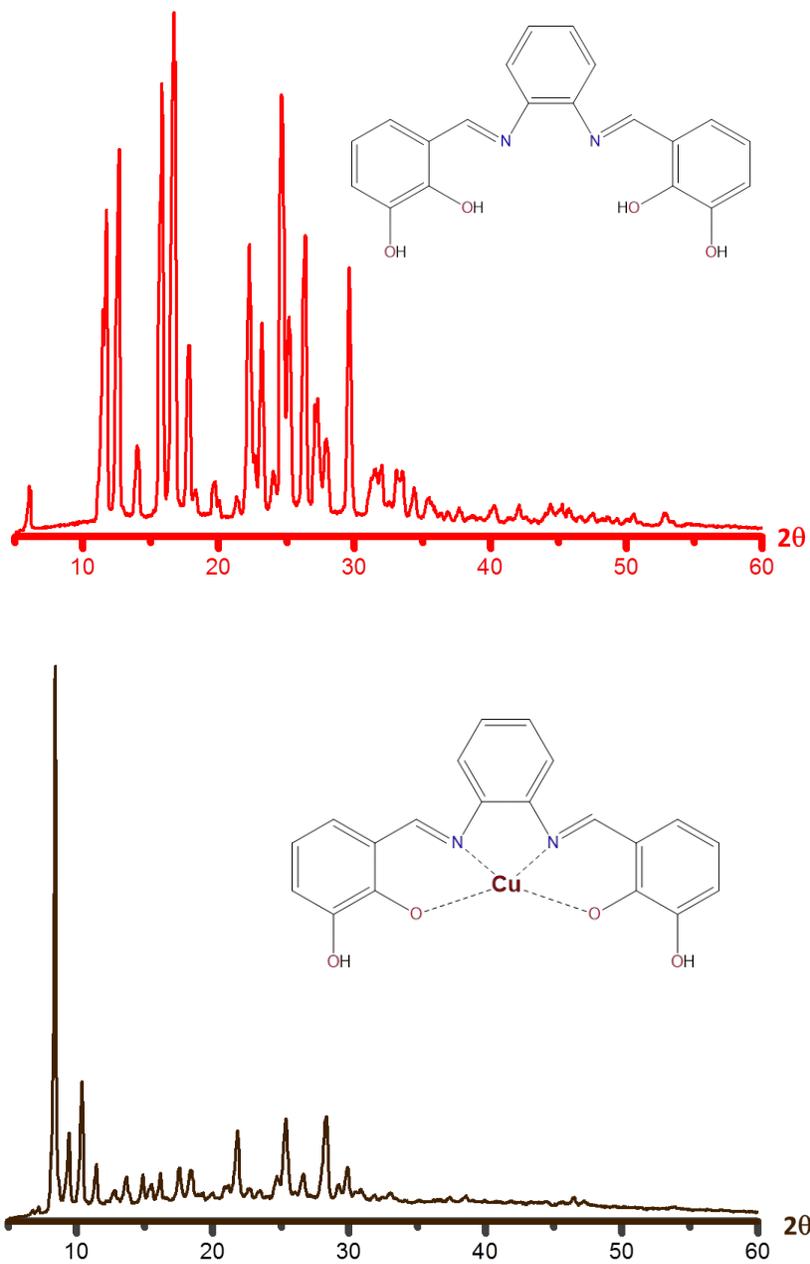
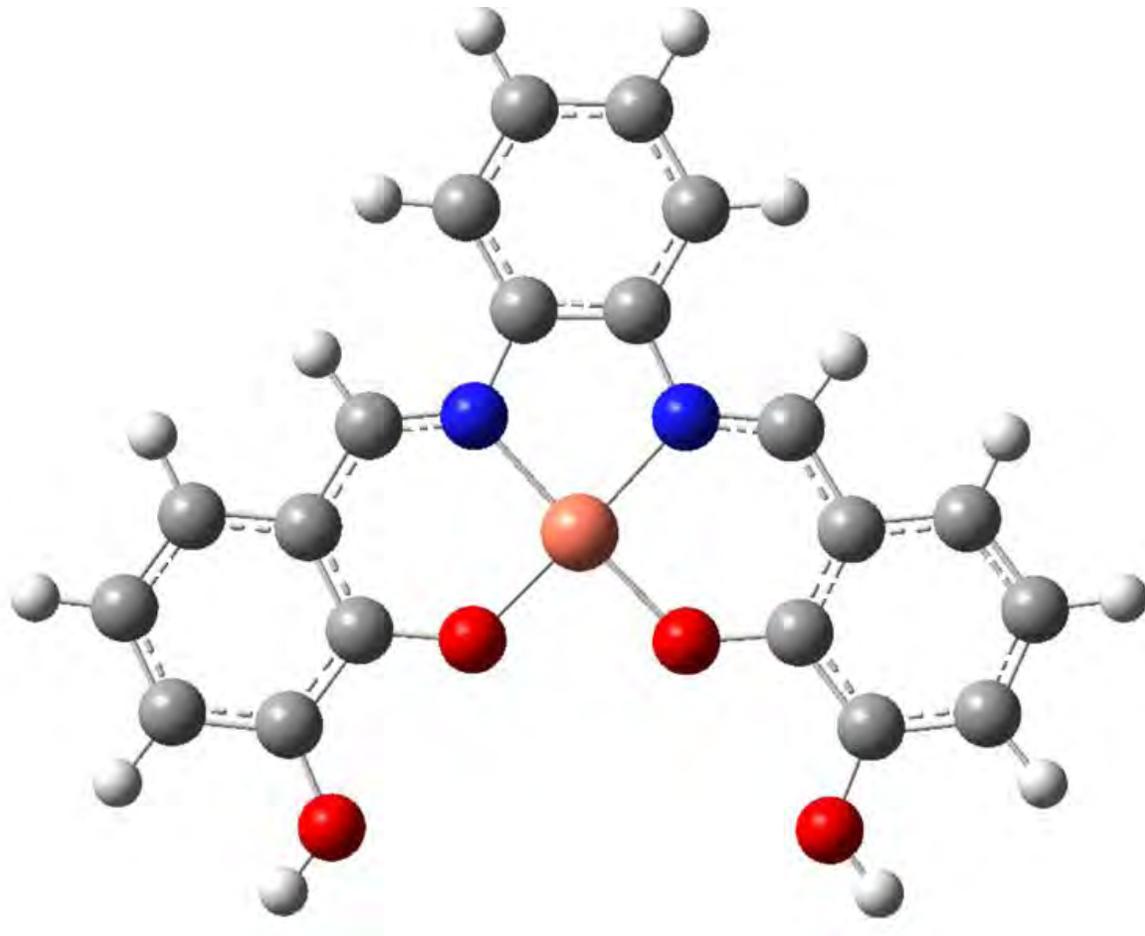


Fig. 28 Difractograma de H<sub>2</sub>L y CuL a temperatura ambiente.

### 7.2.5. ESTRUCTURA PROPUESTA

El compuesto de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presenta una esfera de coordinación de 4, por lo que la geometría que presenta es cuadrada plana. (Fig. 30)



**Fig. 29** Estructura propuesta para el compuesto coordinado con  $\text{Cu}^{\text{II}}$

### 7.3. CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HÍBRIDOS TRINUCLEARES $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ .

Se sintetizaron 5 nuevos compuestos de coordinación heterotrinucleares con iones lantánidos y el ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ; éstos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y analíticas. Los compuestos fueron aislados mediante un método de síntesis en dos pasos. Primero se formó el precursor  $\text{CuL}$  a la cual se le agregó una disolución etanólica con la sal del lantánido, todas las reacciones se llevaron a cabo con agitación y a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos son polvos de color mostaza.

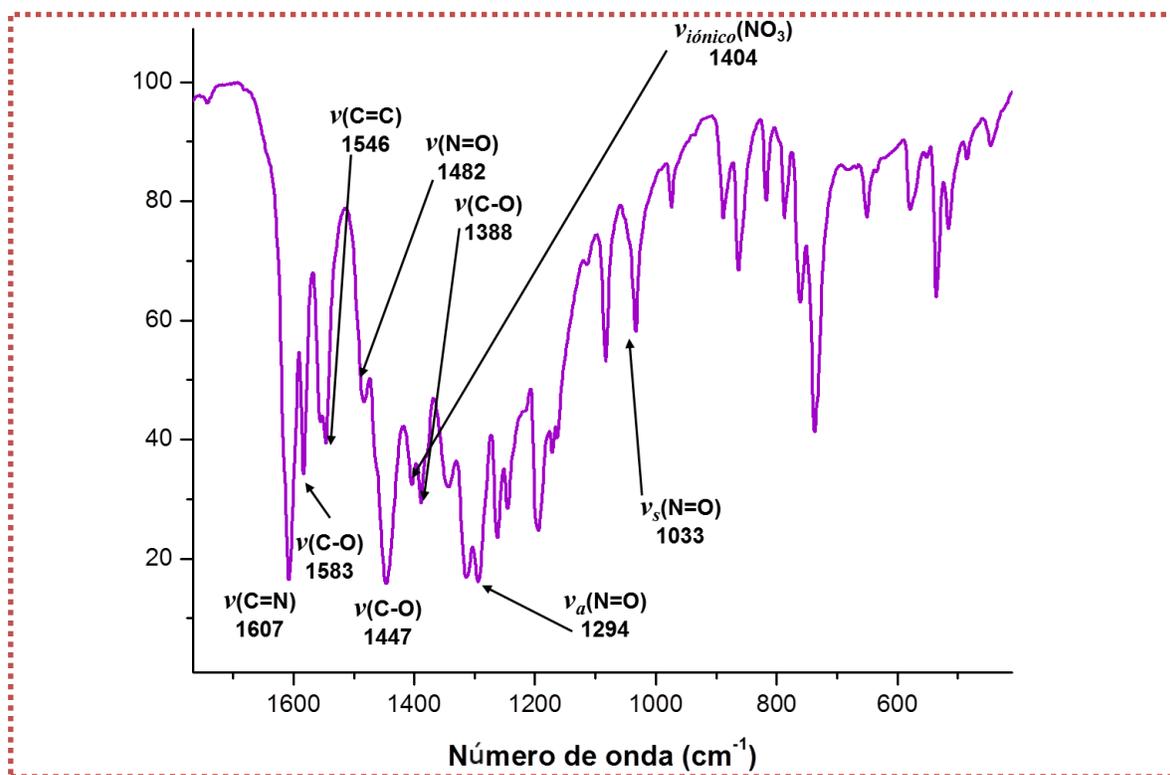
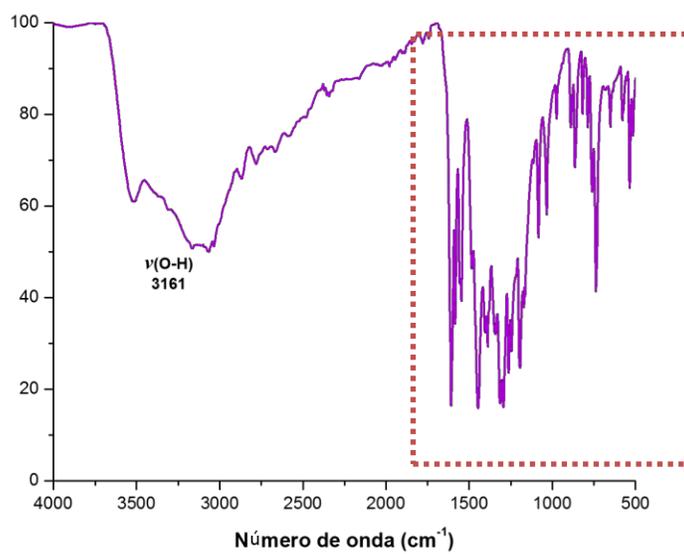
Los rendimientos de todos los compuestos se encuentran por arriba del 87% (sección experimental). Con base en los resultados obtenidos en el análisis elemental, es posible decir que en efecto los compuestos son híbridos trinucleares.

#### 7.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

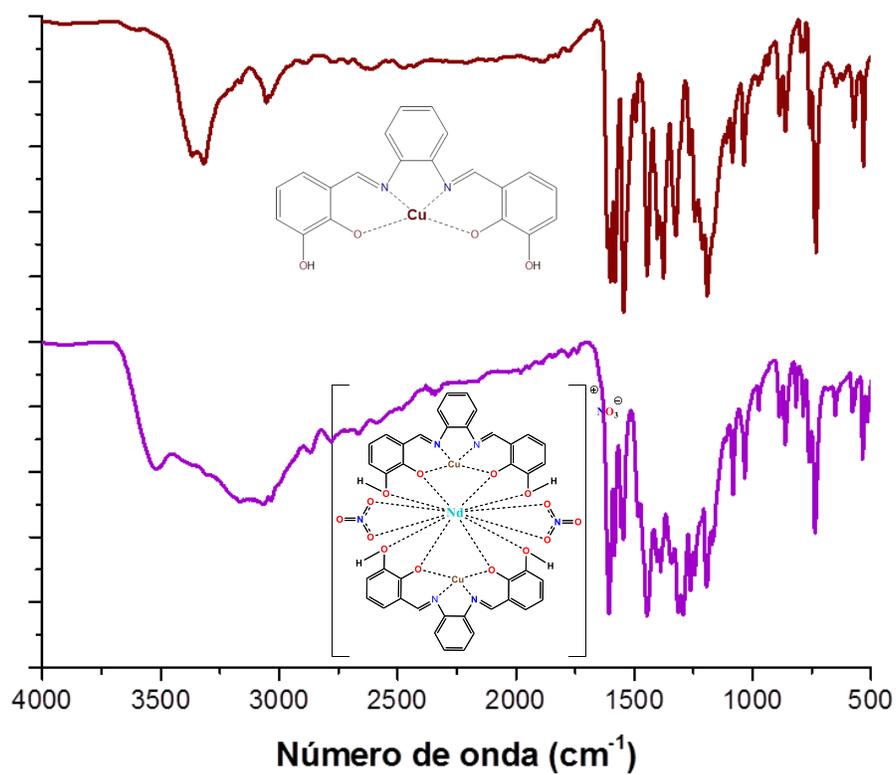
Se obtuvieron los espectros IR para los 5 compuestos de coordinación, en los que fue posible observar un comportamiento similar al observado en el compuesto coordinado con  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , es decir, se observa un desplazamiento en energía sobre las vibraciones correspondientes a los átomos involucrados en los sitios de coordinación de la base de Schiff  $\text{H}_2\text{L}$ ; sin embargo, las variaciones observadas en este desplazamiento son mucho menores en comparación con los compuestos  $\text{CuL}$  y  $\text{H}_2\text{L}$ .

Los compuestos híbridos presentan las bandas características, mostradas en la tabla 5; sin embargo observamos algunas diferencias, por ejemplo, observamos banda ancha, donde se distingue una vibración en  $3161\text{ cm}^{-1}$  asignada a ( $\nu(\text{O-H})$ ) de la molécula de agua. (Figs. 30 y 31)

El ion nitrato actúa como ligante bidentado, se asignó la vibración ( $\nu(\text{N=O})$ ) en  $1482\text{ cm}^{-1}$  y en  $1294\text{ cm}^{-1}$  para la vibración ( $\nu(\text{NO}_2)$ ); la diferencia entre estas dos frecuencias es de  $188\text{ cm}^{-1}$ , esto nos indica que el ion nitrato se coordinó al ion  $\text{Nd}^{\text{III}}$  de forma bidentada<sup>[32]</sup>. Adicionalmente podemos observar una banda intensa en  $1404\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al nitrato iónico.<sup>[29]</sup>



**Fig. 30** Espectro IR de compuesto heterotrinuclear  $[\text{NdCu}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 293K.

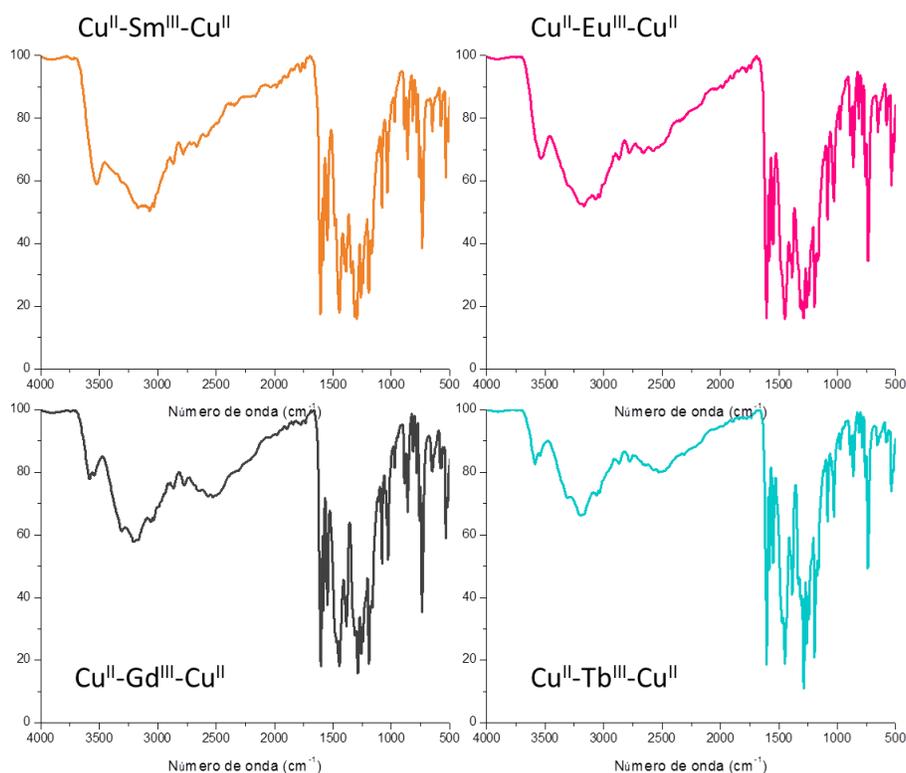


**Fig. 31** Espectros IR de CuL (en marrón) y Cu<sup>II</sup>-Nd<sup>III</sup>-Cu<sup>II</sup> a 293K.

**Tabla 5.** Principales modos vibracionales del compuesto heterotrinuclear Cu<sup>II</sup>-Nd<sup>III</sup>-Cu<sup>II</sup>

Cu <sup>II</sup> -Nd <sup>III</sup> -Cu <sup>II</sup>	
Grupo funcional	Número de onda
v(O-H)	3161
v(C=C)	1607
v(C=N)	1546
v(C-O)	1583
	1388
v(N=O)	1482
	1294
Viónico(NO <sub>3</sub> )	1404

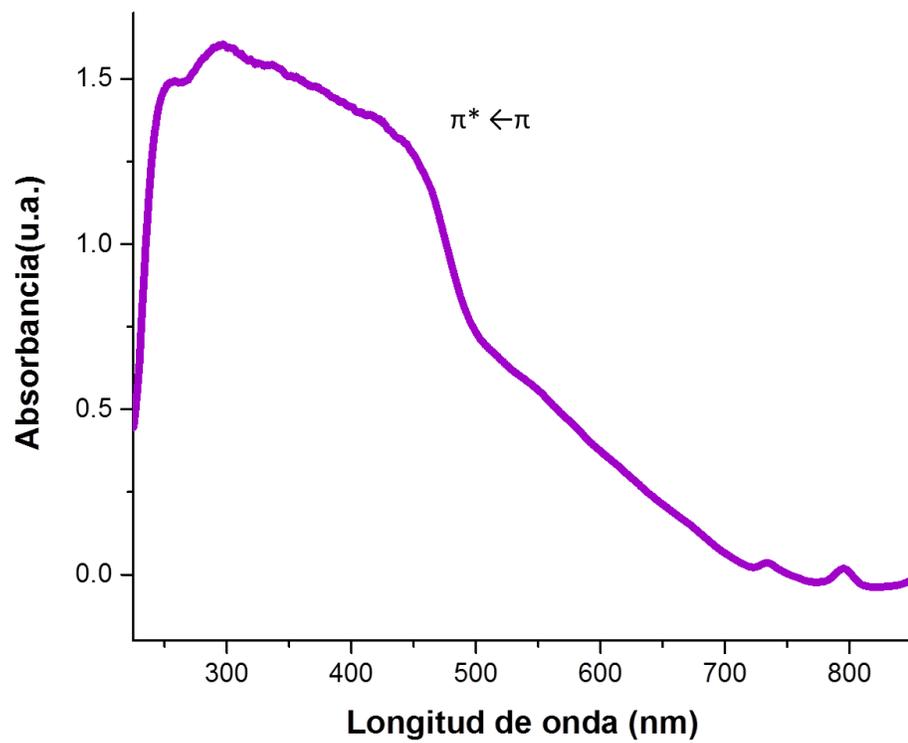
Es importante mencionar que todos los compuestos presentaron propiedades espectroscópicas similares, es posible observar dicho comportamiento en la Fig.32.



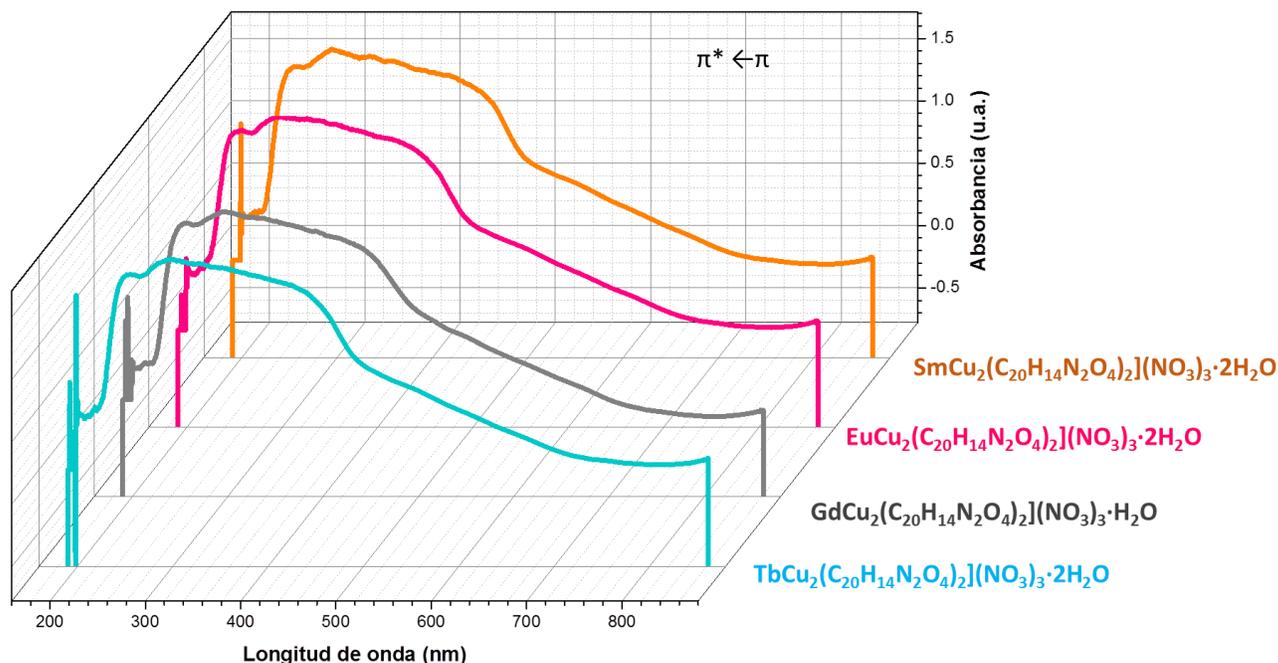
**Fig. 32** Espectros IR de compuestos de coordinación del tipo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  por reflectancia difusa a temperatura de 293K.

### 7.3.2. ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA

Los espectros de absorción UV-Vis-NIR para los compuestos de coordinación híbridos se obtuvieron en estado sólido a una temperatura de 293K (Figs. 33 y 34). Cabe mencionar que debido a que estos compuestos no fueron solubles en disolventes orgánicos como DMSO, cloroformo, etanol, metanol, entre otros; por esta razón, no fue posible realizar los espectros en disolución. Las transiciones observadas son de carácter  $\pi^* \leftarrow \pi$  debidas a la aromaticidad de la molécula.



**Fig.33** Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa del compuesto  $[\text{NdCu}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a una temperatura de 293K.



**Fig.34** Espectro electrónico de absorción por reflectancia difusa para cada compuesto híbrido.

### 7.3.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

Ninguno de los compuestos trinucleares luminesce. Al comparar los resultados en el trabajo previo de D. Olea<sup>[25]</sup> para los compuestos dinucleares con cobre contra los resultados obtenidos durante este trabajo para compuestos trinucleares con cobre, podemos determinar que la adición de un segundo centro metálico de Cu<sup>II</sup> apaga la luminiscencia del compuesto Ln<sup>III</sup>.

Existen numerosos estudios cerca de la desactivación de la luminiscencia ocasionada por el ion Cu<sup>II</sup> [33, 34, 35, 36], aunque los mecanismos de desactivación no se encuentren completamente estudiados aún<sup>[37]</sup>. En 2011 el equipo de Z-c Lui,

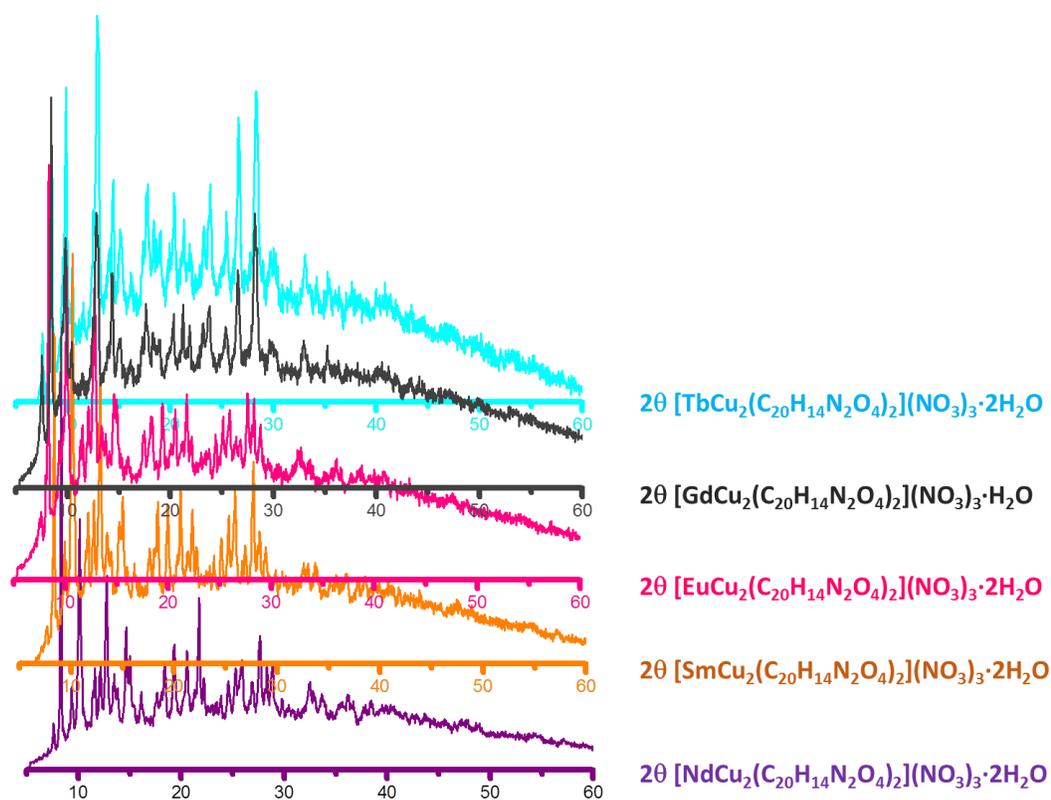
realizó un estudio en el que demostraron que la intensidad de la emisión de compuestos luminiscentes decae cuando se adiciona un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y además esta intensidad decrece cuando se incrementa la concentración de estos iones. Así mismo demostraron que al adicionar iones como  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$  y  $\text{Mg}^{\text{II}}$  las propiedades fluorescentes mejoran un poco; sin embargo, al adicionar iones como  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  disminuye la intensidad de la luminiscencia, un fenómeno diferente se aprecia para el ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ya que, con este metal, la luminiscencia se apaga por completo.

Lo anterior cobra sentido si observamos la Fig. 15, podemos observar una disminución de las bandas de emisión cuando se utiliza al ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  como segundo centro metálico, por lo tanto, y de acuerdo a lo descrito anteriormente, es de esperarse que, al adicionar una mayor cantidad de este ion, la luminiscencia se apague por completo. <sup>[33]</sup>

### 7.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Durante el periodo de caracterización de los compuestos trinucleares se realizaron varios intentos de cristalización, sin embargo, debido a la baja solubilidad que éstos presentan, no fue posible obtener cristales aun con exceso de disolvente.

Sin embargo, se obtuvieron los difractogramas para cada compuesto (Fig. 35), y de acuerdo a la forma del perfil de los picos de difracción, es posible determinar que estos sólidos son cristalinos.



**Fig.35** Difractogramas para cada compuesto heterotrinary a temperatura ambiente.

Con base en el resultado obtenido para todos los compuestos, podemos concluir que los compuestos de coordinación heterotrinucleares son isoestructurales y únicamente cambia el ion lantánido.

### 7.3.5. ESTRUCTURA PROPUESTA

Con base en los resultados obtenidos, es posible proponer la estructura de los compuestos trinucleares; los cuales presentan un número de coordinación de 12.

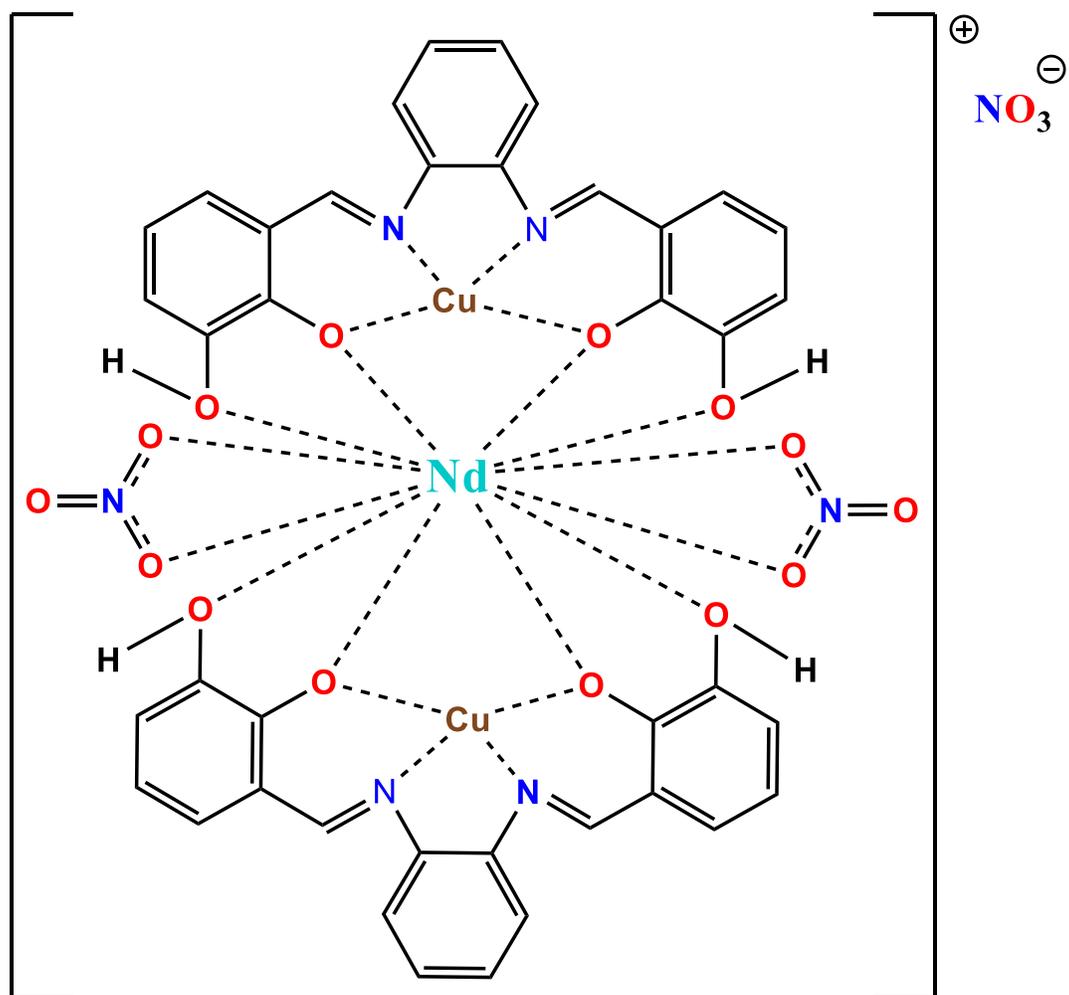
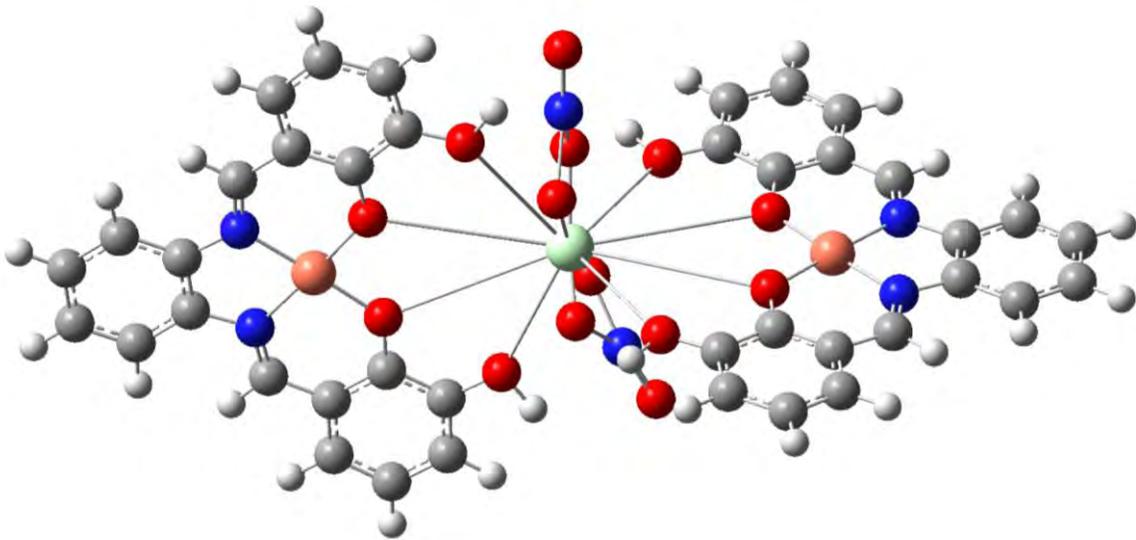


Fig. 36 Estructura propuesta para compuesto trinuclear con Nd<sup>III</sup> (2D)

Cabe mencionar que existen diferentes estructuras posibles para estos compuestos, sin embargo, se propuso esta estructura debido a la simetría que ésta presenta.



**Fig. 37** Estructura propuesta para compuesto trinuclear con Nd<sup>III</sup> (3D)

---

## 8. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron 7 compuestos: la base de Schiff ( $H_2L$ ), el compuesto de coordinación con la base de Schiff y el metal de transición  $Cu^{II}$  y cinco compuestos de coordinación con los iones  $Nd^{III}$ ,  $Sm^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Gd^{III}$  y  $Tb^{III}$ .
- El número de coordinación del compuesto de coordinación con  $Cu^{II}$  tiene un número de coordinación de 4 y una geometría plana cuadrada.
- Se logró optimizar el método de síntesis de dos pasos para la obtención de compuestos de coordinación híbridos del tipo  $3d-4f$ , en un menor tiempo y con menos recursos energéticos. Lo cual es de suma importancia ya que, para el primer intento realizado con el método convencional para la síntesis, únicamente se logró sintetizar compuestos dinucleares.
- Los compuestos sintetizados son isoestructurales, lo cual es importante, ya que los iones  $Ln^{III}$  estabilizan diferentes números y geometrías de coordinación.
- No se observan las emisiones características de los lantánidos para ninguno de los compuestos de coordinación. Entre otras cosas, esto se debe a que el ion  $Cu^{II}$  posee estados energéticos excitados de menor energía en comparación con los estados emisivos de los iones lantánidos; con lo cual podemos concluir que en el compuesto de coordinación con 2 iones  $Cu^{II}$  no se mejoran las propiedades luminiscentes de los lantánidos.
- Se esperaba que al adicionar un tercer centro metálico a la base de Schiff en un compuesto trinuclear, éste obtuviera mayor estabilidad disminuyendo los procesos no radiativos vibracionales por los cuales puede apagarse la

luminiscencia, sin embargo, de acuerdo a las amplias investigaciones que se han realizado en este campo, la desactivación de la luminiscencia se ve gravemente afectada por el incremento de la concentración del ion metálico del bloque *d*, especialmente el ion Cu<sup>II</sup>, así mismo esta desactivación también se ve influenciada por las propiedades paramagnéticas inherentes a estas especies<sup>[34]</sup>.

---

## 9. PERSPECTIVAS

Los resultados aquí mostrados indican que los compuestos de coordinación con CuII no son aptos para actuar como sensibilizadores de la luminiscencia; sin embargo, se podría estudiar el uso del compuesto de coordinación con la base de Schiff y iones lantánidos, ya que, existen diferentes estudios[35,36,37] en lo que se han desarrollado herramientas muy sensibles capaces de detectar metales de transición, mediante el uso de sondas fluorescentes. Esto ha sido particularmente interesante para detectar iones de CuII en enzimas, proteínas y en procesos biológicos, ya que éste es el tercer metal más abundante (después del hierro y el cinc) presente en los organismos. Lo anterior es de interés debido a que una cantidad excesiva de este ion en los sistemas biológicos puede causar oxidación y desórdenes asociados con enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer o la enfermedad de Wilson, así como el impacto en la contaminación ambiental, entre otras. Se ha informado una técnica en la que se usa un quimiosensor fluorescente y, dado que el CuII apaga la fluorescencia, se mide la disminución de esta propiedad.

---

## 10. REFERENCIAS

- [1] **Hännien P., Härmä H. (2011).** *Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects.* Springer-Verlag BerlinHeidelberg. Regensburg
- [2] **Pasatoiu T. D., Madalan A. M., Kumke M. U., Tiseanu C., Andruh M. (2010).** *Temperature Switch of LMCT Role: From Quenching to Sensitization of Europium Emission in a Zn<sup>II</sup> – Eu<sup>III</sup> Binuclear Complex.* Inorganic Chemistry 49, 2310-2315.
- [3] **Aida L., El-Ansary, Nora S. Abdel-Kader (2012).** *Synthesis, Characterization of La (III), Nd(III), and Er(III) Complexes with Schiff Bases Derived from Benzopyran-4-one and Thier Fluorescence Study.* International Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 13 pag.
- [4] **Armela L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. (2010).** *Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials.* Coordination Chemistry Reviews 254 487–505
- [5] **Huang C. H. (2010).** *Rare Earth Coordination Chemistry. Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons Pte. Ltd. Pekin, China
- [6] **Durán J. (2015).** *Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos (III) y Zn (II).* Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM.
- [7] **Requena A., Zúñiga J., (2004).** *Espectroscopía.* Pearson Education S.A. Prentice Hall, Madrid.
- [8] **Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R.L., (1993).** *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity, 4th ed.* Harper-Collins, Nueva York.
- [9] **Raymond Group (2013).** *Lanthanide Coordination Chemistry and Luminescence.* Recuperado de <http://www.cchem.berkeley.edu/knrgrp/ln.html>

- 
- [10] **Wang B., Anslyn E. V. (2011).** *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- [11] **Carnal W. T., Gschneider K. A., Eyring L. (1987).** *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Elsevier: Amsterdam.
- [12] **Lo W-K., Wong W-K., Wong W-Y, Guo J.,Yeung K-T., Cheng Y-K, Yang X., Jones R.A., (2006).** *Heterobimetallic Zn(III)-Ln(III) Phenylene-Bridged Schiff Base Complexes, Computational Studies, and Evidence for Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd<sup>3+</sup> Luminescence* *Inorganic Chemistry*, 45, 9315-9325.
- [13] **Crosby G. A., Whan R. E., Alire R. M. (1961).** *Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State.* *The Journal of Chemical Physics* 34, 743. Albuquerque, Nuevo México.
- [14] **Archer R. D., Chen H., Thompsom L.C., (1998).** Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes. *Inorganic Chemistry*, 37, 2089-2095.
- [15] **Lacowicz J. R. (1999).** *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Kluwer Academy/Plenum Publishers 2<sup>a</sup> ed. Baltimore Maryland.
- [16] **Glover P. B., Basset A. P., Nockemann P., Kariuki B. M., Van Deun R., Pikramenou Z. (2007).** *Fully Fluorinated Imidodiphosphinate Shells for Visible and NIR-Emitting Lanthanides: Hitherto Unexpected Effects of Sensitizer Fluorination on Lanthanide Emission Properties.* *Chemistry—A European Journal*, 13, 6308-6320.
- [17] **Kumar D. N., Garg B.S. (2006).** *Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor groups.* *Spectrochimica. Acta Pat A* 64, 141-147.
- [18] **Trujillo A., Fuentealba M., Carrillo D., Manzur C., Ledoux-Rak I, Hamon J.R., Saillard J-Y (2010).** *Synthesis, Spectral, Structural, Second-Order Nonlinear*

---

*Optical Properties and Theoretical Studies On New Organometallic Donor-Acceptor Substituted Nickel(II) and Copper(II) Unsymmetrical Schiff-Base Complexes. Inorganic Chemistry*, 49, 2750–2764

[19] **Cheng J., Ma X., Zhang, Liu J., Zhou X., Xiang H, (2014).** *Optical chemosensors Based on Transmetalation of Salen-Based Schiff Base Complexes. Inorganic Chemistry*, 53, 3210-3219.

[20] **M. Sakamoto, K. Manseki, H. Okawa (2001),** *d–f Heteronuclear complexes: synthesis, structures and physicochemical aspects. Coordination Chemistry Reviews* 219, 379-414.

[21] **Yang X., Schipper D., Liao A., Stanley J. M., Jones R.A., Holliday B. J. (2013)** *Anion dependent self-assembly of luminescent Zn-Ln (Eu and Tb) salen complexes. Polyhedron*, 52, 165-169.

[22] **Akine S., Utsuno F., Nabeshima T. (2009).** *Visible and Near-infrared Luminescence of Helical Zinc(II)-Lanthanide(III) Trinuclear Complexes Having Acyclic Bis(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Oxime Ligand. IOP Conference Series: 012009, Japón.*

[23] **Klink S.I., Keizer H., van Veggel F. C. J. M. (2000)** *Transition Metal Complexes as Photosensitizers for Near-Infrared Lanthanide Luminescence. Chemie International*, 39, 4319.

[24] **Zhao S., Liu X., Lü X., Wong W-k. (2013).** *Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of First Heterobinuclear Zn-Ln (Ln= La, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, and Yb) Complexes Based on Asymmetric Schiff-Base Ligand. Spectroscopy Letters*, 46:109-116.

[25] **Olea D. (2015).** *Diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales con iones lantánidos y bases de Schiff: Luminiscencia y Magnetismo. Tesis de doctorado. Facultad de Química UNAM.*

- 
- [26] **Chen H., Cronin J. A. & Archer R.D. (1994)** *The synthesis and characterization of linear cerium(IV) Schiff base coordination polymers. Macromolecules*, 27-2174.
- [27] **Asadi M. , Asadi Z., Torabi S.& Lotfi N. (2012)** *Synthesis, characterization and thermodynamics of complex formation of some new Schiff base ligands with some transition metal ions and the adduct formation of zinc Schiff base complexes with some organotin chlorides. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94, 372-377.
- [28] **Pasatoiu T. D., Tiseanu C., Madalan A.M., Jurca B., Duhayon C., Sutter J. P.& Andruh M. (2011)** *Study of the luminescent and magnetic properties of a series of heterodinuclear [Zn<sup>II</sup>Ln<sup>III</sup>] complexes. Inorganic Chemistry* 50 (13), 5879-5889.
- [29] **Pasatoiu T. D, Sutter J-P, Madalan A.M., Fella F.Z.C, Duhayon C.& Andruh M. (2011)** *Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Features for a Series of Dinuclear [Ni<sup>II</sup>Ln<sup>III</sup>] Schiff-Base Complexes: Evidence for Slow Relaxation of the Magnetization for the Dy<sup>III</sup> Derivative. Inorganic Chemistry*, 50 (13), 5890–5898.
- [30] **Mota V. Z., G de Carvalho G. S., Corbi P. P., Bergamini F. R. G, Formiga A. L. B., Diniz R., Freitas M. C. R., da Silva A. D. (2012)** *Crystal structure and theoretical studies of the keto-enol isomerism of N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (salophen). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 19, 110-115.
- [31] **Vančo J., Šindelář<sup>a</sup> Z., Dvořák Z., Trávníček Z. (2015)**, *Iron-salophen complexes involvingazole-derived ligands: A new group of compounds with high-level and broad-spectrum in vitro antitumor activity. Journal of Inorganic Biochemistry*, 142, 92-100.
- [32] **Nakamoto K. (1976)**. *Infrared Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley, New York*, 254.

- 
- [33] **Liu Z-c, Yang Z-y, Li T-r, Wang B-d, Li Y., Qin D-d, Wang M-f, Yan M-h (2011).** *An effective Cu(II) quenching fluorescence sensor in aqueous solution and 1D chain coordination polymer framework. Dalton Transactions*, 40, 9370-9373.
- [34] **Royzen M., Dai Z., Canary J. W. (2005).** *Ratiometric Displacement Approach to Cu(II) Sensing by Fluorescence. Journal of the American Chemical Society*, 127, 1612-1613.
- [35] **Esteves da Silva J. C.G., Machado A.A.S.C, Oliveira C.J.S., Pinto M. S.S.D.S (1998).** *Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Talanta*, 45, 1155–1165.
- [36] **Melnic E., Coropceanu E. B., Kulikova O. V., Siminel A.V., Anderson D., Rivera-Jacquez H. J., Masunov A. E., Fonari M. S., Kravtsov V. C. (2014)** *Robust Packing Patterns and Luminescence Quenching in Mononuclear [Cu(II)(phen)<sub>2</sub>] Sulfates. The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 30087–30100.
- [37] **Shakhverdov T.A. (2003).** *A Cross Relaxation Mechanism of Fluorescence Quenching in Complexes of Lanthanide Ions with Organic Ligands. Optics and Spectroscopy*, 95 (4), 571-580.