



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE  
PLATINO(II) CON TERPIRIDÍNAS Y TIOBENCENOS  
FLUORADOS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUIMICO**

**PRESENTA**

**Oswaldo Alejandro Viviano Posadas**



**CDMX.**

**2019**



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:	Profesor: Torrens Miquel Hugo
VOCAL:	Profesor: Escalante Tovar Sigfrido
SECRETARIO:	Profesor: Gómez Tagle Chávez Claudia Paola
1er. SUPLENTE:	Profesor: Zeron Espinoza Paulino Guillermo
2° SUPLENTE:	Profesor: Hernández Anaya Felipe

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIO 209, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, EDIFICIO B, FACULTAD DE  
QUÍMICA, UNAM.

**DR. HUGO TORRENS MIQUEL**

ASESOR DEL TEMA

**OSWALDO ALEJANDRO VIVIANO POSADAS**

SUSTENTANTE

# ÍNDICE

<b>I. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>II. Antecedentes y marco teórico.....</b>	<b>4</b>
<b>II.1 Luminiscencia.....</b>	<b>4</b>
II.1.1 Mecanismos de excitación y desexcitación intramoleculares.....	4
II.1.2 Transferencia de carga .....	9
II.1.3 Espectroscopía.....	11
II.1.4 Aproximaciones computacionales.....	12
<b>II.2 Propiedades químicas de los complejos [Pt(X)(4'Y-Terpy)]Z .</b>	<b>18</b>
II.2.1 Terpiridinas.....	19
II.2.2 Platino(II) .....	20
II.2.3 [PtX(Terpy)] <sup>n+2</sup> y feniltiolatos fluorados.....	21
<b>II.3 Interacciones supramoleculares y su influencia en la luminiscencia.....</b>	<b>24</b>
II.3.1 Apilamiento $\pi$ .....	25
II.3.2 Dimorfismo .....	26
<b>III. Metodología.....</b>	<b>28</b>
<b>III.1 Instrumentación y reactivos .....</b>	<b>28</b>
<b>III.2 Síntesis .....</b>	<b>29</b>
III.2.1 [PtCl <sub>2</sub> COD] .....	29
III.2.2 [Pt(Cl)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf.....	30
III.2.3 [Pt(SPh-X-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf, X=2, 3, 4.....	31
III.2.4 [Pt(SPh-X-F <sub>n</sub> )(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf, X= 3,5-(n=2), 2,3,5,6-(n=4), 2,3,4,5,6-(n=5).....	34
<b>III.3 Luminiscencia.....</b>	<b>36</b>
III.3.1 Obtención de espectros UV-VIS en disolución. ....	36
III.3.2 Efecto de la concentración .....	36
III.3.3 Obtención de espectros UV-VIS en estado sólido. ....	37
III.3.4 Obtención de espectros emisión en estado sólido. ....	37
<b>III.4 Estudio Teórico.....</b>	<b>37</b>
III.4.1 Elección de la base y funcional. ....	37
III.4.2 Optimización.....	38

III.4.3	Cálculo de transiciones y predicción del espectro de absorción .....	38
III.4.4	Análisis de composición orbital .....	38
III.4.5	Cálculo de pKa .....	38
<b>IV.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.1</b>	<b>Luminiscencia de [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf.....</b>	<b>40</b>
IV.1.1	Estudiotéorico .....	40
IV.1.2	Efecto de la concentración y fuerza del disolvente en el complejo [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf .....	45
IV.1.3	Dimorfismo .....	46
<b>IV.2</b>	<b>Luminiscencia de los complejos [Pt(SRf)(4'-pClPhTerpy)]OTf</b>	<b>48</b>
IV.2.1	Estudio teórico .....	48
IV.2.2	Estado sólido.....	52
<b>V.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>56</b>
<b>VI.</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>58</b>
<b>VII.</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>67</b>
<b>VII.1</b>	<b>Espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>19</sup>F de los compuestos finales.</b>	<b>67</b>
VII.1.1	RMN- <sup>1</sup> H .....	67
VII.1.2	RMN- <sup>19</sup> F .....	70
<b>VII.2</b>	<b>Elección de funcional .....</b>	<b>73</b>

## ABREVIATURAS

Estudios		Luminiscencia	
IR	Espectroscopía de infrarrojo	MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (Transferencia de carga de metal a ligante)
MS-FAB <sup>+</sup>	Espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos con detección de iones positivos	MMCT	Metal to Metal Charge Transfer (Transferencia de carga Metal a Metal)
RMN- <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética de Flúor	ILCT	Inter Ligand Charge Transfer (Transferencia de carga interligante)
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética de Hidrógeno	LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer (Transferencia de carga de ligante a metal)
UV-VIS	Espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible	<b>Orbitales</b>	
DFT	Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad)	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado de más energía)
GGA	Generalized Gradient Approximation (Aproximación de gradiente generalizada)	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital molecular no ocupado de más baja energía)
TD-DFT	Time-dependent density functional theory (Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo)	<b>Dimensiones</b>	
<b>Sustancias</b>		$\lambda$	Longitud de onda
COD	Cicloocata-1,5-dieno	$\nu$	Frecuencia de onda
Terpy	2,2':6',2"-terpiridina	$\delta$	Desplazamiento químico
Otf	Ion Trifluorometanosulfonato	${}^nJ_{a-b}$	Constante de acoplamiento entre "a" y "b" a "n" enlaces de distancia
SR <sub>F</sub>	Ligantes fluoroazufrados	m/z	Relación masa-carga
MeCN-d <sub>3</sub>	Acetonitrilo deuterado	%T	Porcentaje de transmitancia
MeCN	Acetonitrilo	<b>Unidades</b>	
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado	Hz	Hertz
<b>Estudios RMN</b>		MHz	Mega Hertz (10 <sup>6</sup> Hz)
s	Singulete	mL	mililitro
t	Doblete	mg	miligramo
d	Triplete	mmol	milimol
m	Multiplete	nm	nanómetro
<b>Estudios IR</b>		°C	grados centígrados
d	Señal débil	g	gramo
m	Señal media	eV	electrón-Voltio
f	Señal fuerte		

## I. Introducción

En el ámbito tecnológico moderno, la producción y diseño de compuestos luminiscentes ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de displays, sensores y nuevos métodos analíticos de alta sensibilidad, razón por la cual, el entendimiento profundo de este fenómeno ha sido de gran interés dentro del campo de la química[1–3]. La luminiscencia ha sido objeto de investigación desde sus primeras observaciones alrededor de 1565 hechas por N. Monandes quien observó emisión de luz en una infusión llamada *Lignum nephriticum*, hasta nuestra época, en la cual la química cuántica ha aportado un profundo entendimiento sobre la naturaleza de este fenómeno[4,5].

En la actualidad se desarrolla un creciente interés en el campo de la luminiscencia, ya que, en sistemas concretos aporta información sobre mecanismos de transferencia de electrones, modelos metaloenzimáticos y esquemas de conversión de energía solar[6,7]. En específico, los compuestos polipiridínicos con metales de transición han sido utilizados para el estudio de la transferencia de carga y para entender cómo los factores electrónicos y estéricos afectan a la luminiscencia[8]. Para estos fines, la investigación se ha centrado en el estudio de los compuestos octaédricos de diversos metales con bipyridinas[8–11], sin embargo, el estudio de compuestos con geometría cuadrada no ha recibido suficiente atención hasta las últimas tres décadas, en las cuales la investigación se ha encaminado principalmente hacia los compuestos con bipyridinas y diminas[11–14], provocando que los sistemas terpiridínicos sea un campo poco estudiado debido a la dificultad de encontrar métodos de síntesis eficientes[15–18].

El uso de sistemas terpiridínicos permite la síntesis de sistemas con alta estabilidad debido a que las terpiridinas forman compuestos quelato con metales de transición[19,20], y en el caso específico de metales con geometría plana (metales con configuración  $d^8$ ), las terpiridinas favorecen la conjugación del sistema aromático con el metal facilitando procesos como la fosforescencia debido al acoplamiento espín-órbita que presentan dichos metales [21]. Por lo tanto, el estudio de estos sistemas puede proporcionar información sobre cómo es afectada la luminiscencia por procesos de transferencia de carga entre el ligante y el metal.

En años recientes, uno de los sistemas que ha demostrado ser de interés es el complejo de platino(II) con terpiridina (Figura 1), en el cual se realizan sustituciones en la posición 4' de la terpiridina o en el sustituyente X enlazado al platino para variar los factores electrónicos y estéricos del sistema[22,23]. Sin embargo, hasta la fecha no se ha realizado un estudio sistemático sobre la manera en la que los factores inductivos del ligante X afectan la luminiscencia de dichos complejos, lo cual es un factor importante si se desea desarrollar compuestos luminiscentes basados en esta estructura.

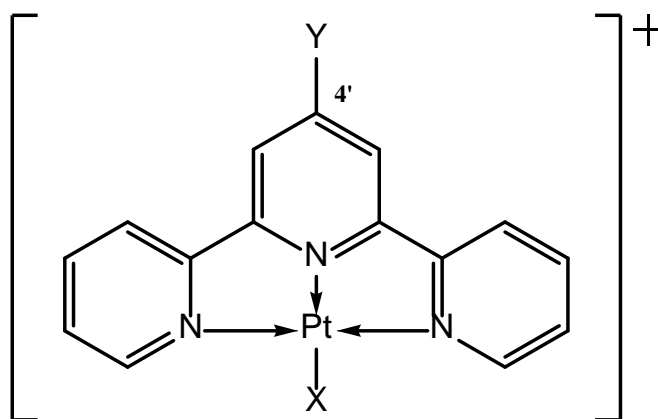


Figura 1. Cation complejo  $[Pt(4'Y\ terpy)X]^+$ .

En el grupo de investigación nos hemos interesado en el estudio de sistemas luminiscentes, así como en el estudio de la influencia de los ligantes fluoroazufrados en la luminiscencia. En un trabajo previo, se reportó la síntesis de compuestos terpiridínicos de paladio con tiolatos bencenfluorados y algunas de sus propiedades espectroscópicas y estructurales [24]. Por lo que el objetivo de este trabajo es realizar un estudio sistemático, tanto de manera experimental como teórica, de la influencia del ligante X sobre la luminiscencia de los complejos  $[Pt(SR_f)(4'\text{-pClPhTerpy})]OTf$ , en los cuales  $SR_f$  son los tiolatos;  $S(C_6H_5F\text{-}2)$ ,  $S(C_6H_5F\text{-}3)$ ,  $S(C_6H_5F\text{-}4)$ ,  $S(C_6H_3F_2\text{-}3,5)$ ,  $S(C_6HF_4\text{-}2,3,5,6)$ ,  $S(C_6F_5)$ ,  $OTf =$  Trifluorometanosulfonato. El tiolato  $S(C_6H_3F_2\text{-}2,6)$  no es estudiado únicamente por falta del reactivo necesario.



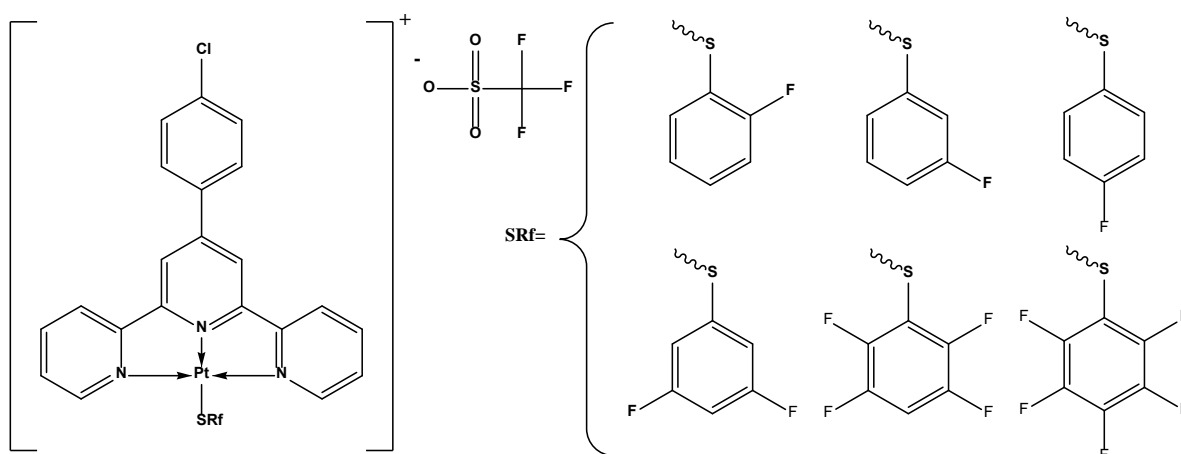


Figura 2. Esquema general de los compuestos  $[Pt(SR_f)(4'\text{-pClPhTerpy})]OTf$  a estudiar.

Los resultados obtenidos en este estudio supondrían una contribución importante tanto en el estudio de los compuestos de platino con terpiridina como en el estudio de ligantes fluoroazufrados, debido a que la variación en el carácter electroattractor de los ligantes afecta a la luminiscencia mientras que las propiedades estéricas se mantienen casi inalteradas por la diferencia de radios entre el hidrógeno y el flúor, lo cual permite centrar la atención en el efecto de un factor inductivo a la luminiscencia en un sistema en el cual la densidad electrónica está en competencia entre dos ligantes diferentes, la terpiridina y el ligante fluoroazufrado.

La metodología a grandes rasgos consiste en sintetizar los compuestos  $[Pt(SR_f)(4'\text{-pClPhTerpy})]OTf$  los cuales serán caracterizados y estudiados mediante técnicas como análisis elemental (AE), espectrometría de masas (EM) y técnicas espectroscópicas como; espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN- $^1H$ ). También se realizará un estudio teórico mediante funcionales de densidad dependientes del tiempo (TD-DFT) y se comparará con los resultados experimentales.

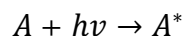
Debido a las limitaciones computacionales y prácticas, este trabajo no abordará el análisis de todos los funcionales y bases computacionales posiblemente útiles, ni la cinética de la luminiscencia (para determinar los tiempos de decaimiento). Del mismo modo un abordaje exhaustivo de la teoría cuántica y la teoría de los funcionales de densidad va más allá del alcance de este estudio. Únicamente podrán ser discutidas las características básicas para el entendimiento de este trabajo, sin embargo, se proporciona bibliografía para que el lector pueda profundizar en dichos temas en las respectivas secciones de los antecedentes y marco teórico.

## II. Antecedentes y marco teórico

El objetivo de este capítulo es proporcionar una base teórica sobre luminiscencia, así como presentar el conocimiento actual que se tiene sobre las propiedades químicas y lumínicas de los compuestos de tipo [Pt(X)(4'-Y-Terpy)]Z y de sus partes constituyentes, además de mostrar los métodos comúnmente usados para su síntesis y análisis.

### II.1 Luminiscencia

La luminiscencia de acuerdo a la IUPAC es la emisión espontánea de radiación de una especie excitada electrónica o vibracionalmente que no se encuentra en equilibrio térmico con su entorno[25], es decir, aquella emisión de luz que no es debida a la incandescencia del material, sino a la excitación un electrón de su estado base a un estado excitado. Si la excitación es provocada mediante la absorción de luz el fenómeno se conoce como fotoluminiscencia.



Cuando la molécula se encuentra en su estado excitado decae al estado base mediante mecanismos radiantes (emiten luz) y no radiantes (no emiten luz).

#### II.1.1 Mecanismos de excitación y desexcitación intramoleculares.

El proceso de fotoluminiscencia de una molécula comienza con la absorción de fotones de una fuente externa para promover un electrón de su estado base a un estado excitado. Posteriormente el electrón puede decaer a su estado base mediante relajación vibracional entre niveles electrónicos diferentes o dentro del mismo nivel electrónico, o bien, puede decaer mediante la emisión de un fotón de niveles con la misma multiplicidad de espín (fluorescencia) o diferente multiplicidad de espín (fosforescencia). Dichos procesos son esquematizados en un diagrama de Perrin-Jablonski ([Figura 3](#)) donde  $S_0$  es el estado electrónico ocupado de mayor energía (HOMO),  $S_n$  ( $n=1,2,3..$ ) son los estados electrónicos singulete excitados y  $T_n$  ( $n=1,2,3..$ ) los estados electrónicos triplete excitados. Cada uno de estos procesos sucede en intervalos de tiempo diferentes ([Tabla 1](#)), lo que repercute en la forma y eficiencia en la cual una molécula absorbe y emite fotones. A continuación, se dará una explicación de los aspectos más relevantes de cada proceso, basados en la referencia [4].

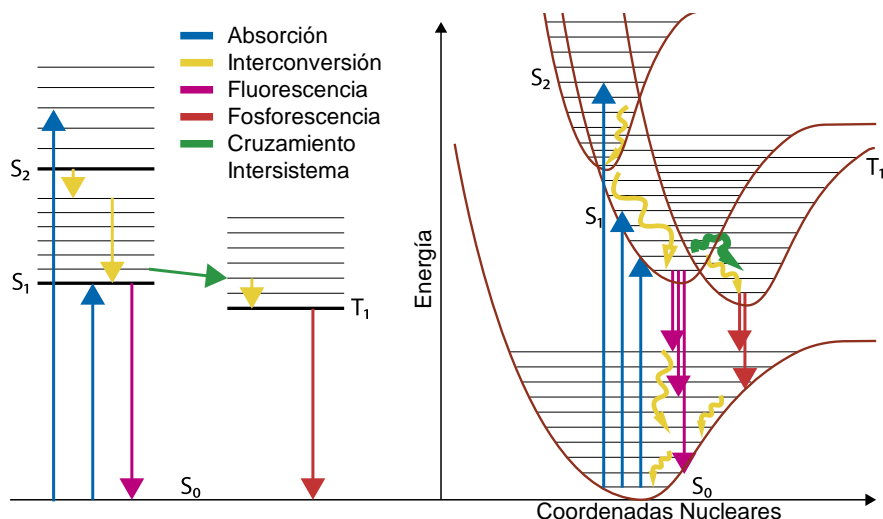


Figura 3. Diagrama de Perrin-Jablonski sobre los procesos de la luminiscencia, representación esquemática (izquierda) y representación con superficies de potencial (derecha)<sup>1</sup>.

Tabla 1. Tiempos promedio de los procesos de la luminiscencia[4].

Transición	Tiempo (s)	Proceso radiante
<b>Absorción</b>	<b><math>10^{-15}</math></b>	Sí
<b>Relajación vibracional</b>	<b><math>10^{-12} - 10^{-10}</math></b>	No
<b>Conversión Interna</b>	<b><math>10^{-12} - 10^{-10}</math></b>	No
<b>Fluorescencia</b>	<b><math>10^{-10} - 10^{-7}</math></b>	Sí
<b>Cruzamiento Intersistema</b>	<b><math>10^{-10} - 10^{-8}</math></b>	No
<b>Fosforescencia</b>	<b><math>10^{-6} - 10</math></b>	Sí

### 11.1.1.1 Absorción.

Cuando un electrón es promovido a un orbital molecular de mayor energía, el espín en principio no cambia, y ya que en la mayoría de las moléculas los electrones se encuentran apareados (estado singulete), la transición que ocurre es una transición singulete-singulete denotada de la forma  $S_0 \rightarrow S_n$ , si la multiplicidad de la molécula en el estado base es mayor, dicha multiplicidad se conserva permitiendo transiciones como la triplete-triplete  $T_0 \rightarrow T_n$ . El principio de Franck-Condon establece que, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>2</sup>, dicha

<sup>1</sup> La superficie de energía potencial describe la energía de un sistema en función de parámetros como las posiciones de los átomos, las longitudes de enlace y los ángulos.

<sup>2</sup> La aproximación de Born-Oppenheimer se refiere al desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, es decir, los electrones se adaptan a las perturbaciones rápidamente ( $10^{-15}$  s) mientras que la configuración nuclear casi no cambia ( $10^{-10}$ - $10^{-12}$  s), lo que permite tratar las perturbaciones electrónicas sin considerar los efectos debidos el movimiento de los núcleos.

transición ocurre sin un cambio en la posición de los núcleos en la molécula, por lo que se dice que esta es una transición vertical debido a que en el diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 3, derecha) dicha transición se representa como un cambio de energía (eje vertical) pero no en las coordenadas nucleares (eje horizontal).

De acuerdo con la distribución de Boltzmann, a temperatura ambiente la mayoría de las moléculas se encuentran en el nivel vibracional de menor energía del estado base  $S_0$ , por lo que cuando se realiza la absorción de un fotón, las transiciones más favorecidas son aquellas en la que la cantidad de momentum es similar a la del estado base (Figura 4, "A"). Este hecho se refleja en el espectro de absorción en la Figura 4, "B", en los cuales las transiciones más favorecidas generan absorciones de mayor intensidad ( $0 \rightarrow 2$ ), mientras que las transiciones que requieran el cambio de coordenadas nucleares ( $0 \rightarrow 0$ ) o el momentum sea distinto ( $0 \rightarrow 1$  y  $0 \rightarrow 3$ ) generaran absorciones de menor intensidad.

La compatibilidad de la cantidad de momentum está relacionada con las formas y posiciones relativas de las superficies de potencial del estado base y de los estados excitados, las cuales dependen de factores como la geometría de la molécula, la formación de dímeros, la formación de complejos y del entorno de la molécula

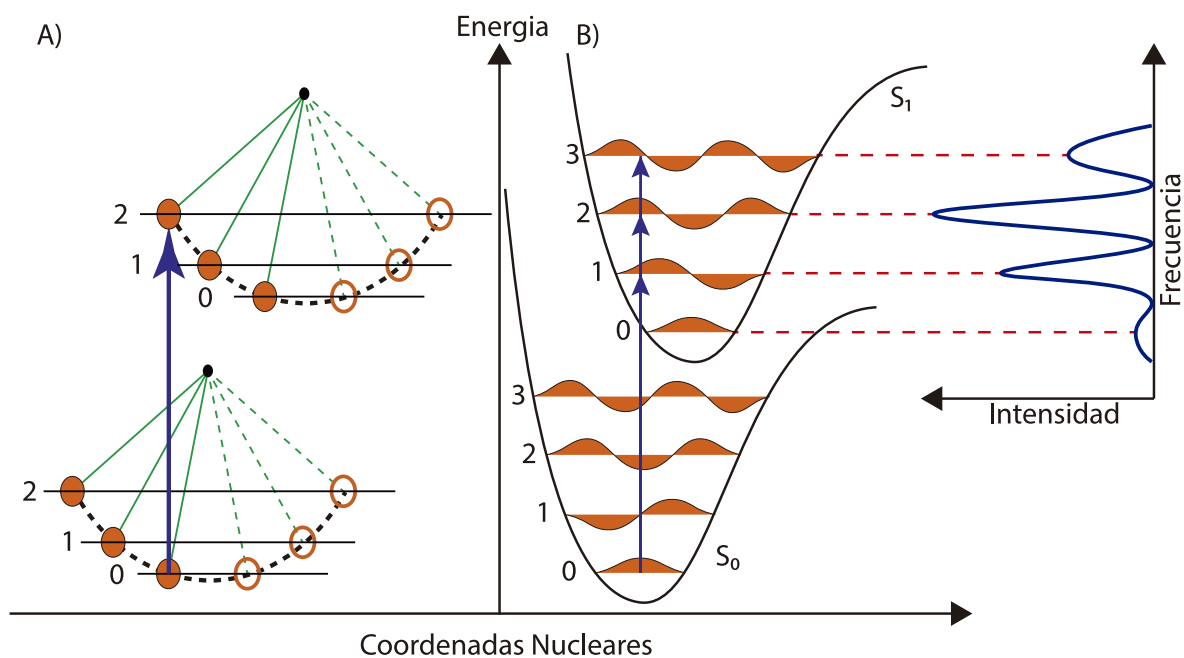


Figura 4. A) Analogía del principio de Franck-Condon con un péndulo, B) Efecto de las posiciones de las superficies de energía potencial sobre el espectro de absorción.

### *II.1.1.2 Relajación vibracional y conversión interna.*

La relajación vibracional y la conversión interna son procesos no radiantes en los cuales se disipa energía de la molécula excitada hacia el medio. Esta relajación se lleva a cabo mediante la vibración de la molécula o mediante el choque con moléculas del entorno, provocando el aumento en la temperatura del sistema y una disminución en los niveles de vibración dentro de un mismo nivel electrónico (relajación vibracional) o entre niveles vibracionales de diferentes estados electrónicos del mismo espín (conversión interna). Debido a la velocidad de estos procesos ( $10^{-12}$ - $10^{-10}$  s) cuando un electrón es promovido a un nivel excitado, este decae rápidamente al nivel excitado de menor energía, en el cual los demás procesos de la luminiscencia sucederán, a este fenómeno se le conoce como regla de Kasha.

### *II.1.1.3 Fluorescencia*

La fluorescencia es la emisión de fotones acompañada de una relajación  $S_1 \rightarrow S_0$  (Figura 3), dicho proceso sigue la regla de Kasha y el principio de Frank-Condon, es decir, la emisión ocurre desde el nivel vibracional de menor energía del estado excitado ( $0'$ ) y sin haber un cambio en la posición de los núcleos durante el proceso.

En la fluorescencia al igual que en la absorción, la estructura del espectro de emisión refleja cuales transiciones son más favorecidas, en algunos casos como en el antraceno los niveles vibracionales del estado base y el estado excitado son similares, por lo que el espectro de emisión parece ser simétrico al espectro de absorción (Figura 5), sin embargo si la geometría de estado excitado es diferente respecto a la del estado base, o si la distribución de carga cambia de manera significativa, dicha relación entre la absorción y emisión puede no ser observada. Finalmente, de acuerdo con la regla de Stokes, el espectro de emisión siempre se encontrará a menores energías (mayor longitud de onda) que el espectro de absorción, o en el caso de la transición cero fonón<sup>3</sup> la energía será la misma en ambos casos.

---

<sup>3</sup> La transición cero fonón es aquella donde en ningún caso hay pérdida de energía por medio de vibraciones, tanto en la absorción como en la emisión esta transición es la transición 0-0, es decir, entre los niveles vibracionales más bajos tanto del estado excitado como el estado base.

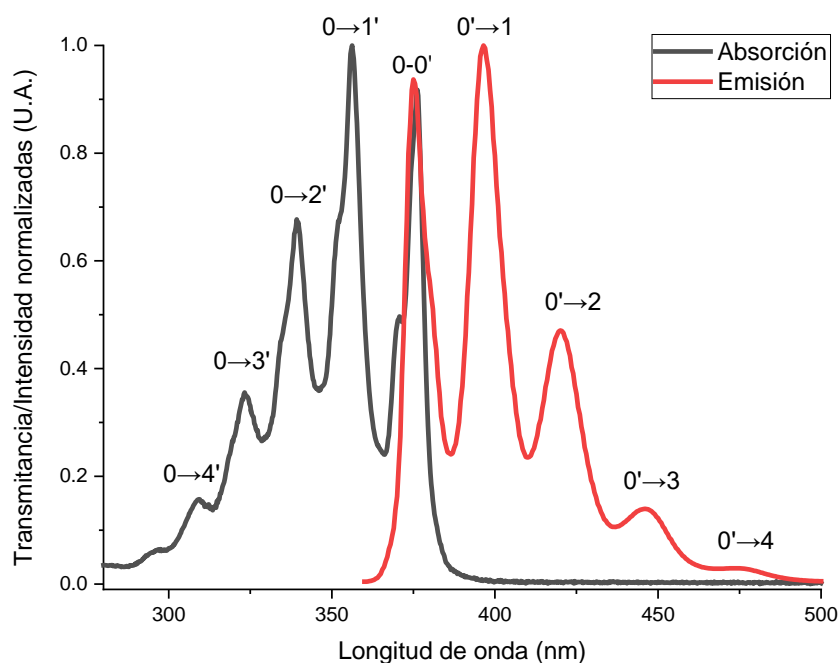


Figura 5. Espectro de emisión y absorción del antraceno [26]

#### II.1.1.4 Cruce intersistema

El cruce intersistema es una transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos de diferentes multiplicidades, usualmente del estado excitado  $S_1$  a un nivel excitado triplete de menor energía  $T_n$  ( $S_1 \rightarrow T_n$ )<sup>4</sup>. De acuerdo con las reglas de selección la transición entre estados de diferente multiplicidad es prohibida, sin embargo, si el acoplamiento espín-órbita<sup>5</sup> es grande este proceso puede ser posible. Debido a que el cruce intersistema transcurre en un intervalo de tiempo de  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  s, compite con la interconversión interna y la relajación vibracional ( $10^{-12}$ - $10^{-10}$  s) provocando que el proceso sea ineficiente, sin embargo, si el tiempo de vida media del estado excitado es grande y hay pocas probabilidades de un decaimiento vibracional al estado base, este proceso es favorecido.

<sup>4</sup> Si el estado excitado es un triplete  $T_n$  con mayor energía que un nivel excitado singulete, el cruce también puede ser  $T_n \rightarrow S_m$

<sup>5</sup> El acoplamiento espín-órbita se refiere a la interacción entre el momento magnético de espín y el momento angular orbital en el que se encuentra el electrón, permitiendo el cambio de multiplicidad del sistema. Dicho proceso puede ser favorecido mediante el uso de átomos pesados con orbitales de gran momento angular (d y f)

### II.1.1.5 Fosforescencia

La fosforescencia es un proceso radiante en el que se emiten fotones del estado triplete de menor energía  $T_1$  a el estado base  $S_0$  ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), al igual que la fluorescencia, la emisión ocurre desde el nivel vibracional de menor energía del estado excitado y sin haber un cambio en la posición de los núcleos durante el proceso. Como en el caso del cruce intersistema, la fosforescencia implica cambiar la multiplicidad de sistema mediante acoplamiento espín-órbita por lo que es el proceso más lento de todos los mecanismos de desexcitación lo que lo vuelve el menos eficiente, ya que la probabilidad que ocurra la conversión interna al estado base o la fluorescencia son más altas en el periodo de tiempo en el que un electrón decae por fosforescencia. ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$  s)

Debido a que la energía de los estados triplete es menor comparada con la de los estados singulete, las energías de los fotones emitidos por fosforescencia tendrán mayor longitud de onda que los emitidos por fluorescencia.

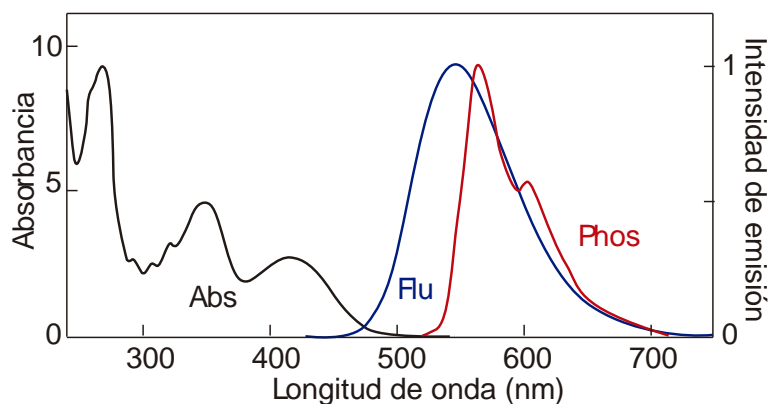


Figura 6. Espectro de absorción, fluorescencia y fosforescencia del 1-ChB [27].

### II.1.2 Transferencia de carga

Si en un proceso de absorción los orbitales inicial y final se encuentran separados en el espacio, la promoción del electrón es acompañada de un cambio en el momento dipolar de la molécula, generando el fenómeno de transferencia de carga.

Desde el punto de vista de la química de coordinación estas transiciones pueden ocurrir entre zonas dentro de un mismo ligante (ILCT), dentro del mismo metal (IMCT), o entre orbitales del metal y del ligante (MLCT, LMCT)<sup>6</sup>

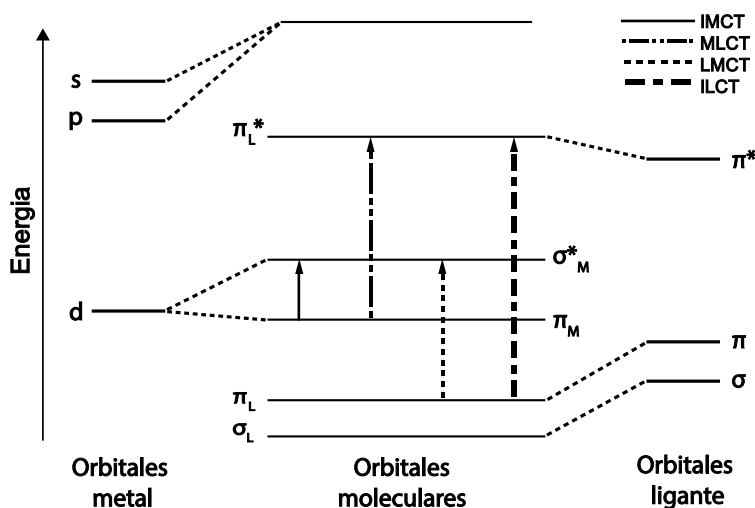


Figura 7. Esquema de la transferencia de carga en un complejo de coordinación con geometría octaédrica.

La absorción o la emisión de fotones que involucran transferencia de carga tienen diferentes energías relativas (Figura 7). Usualmente las transiciones que se encuentran a menores longitudes de onda son las ILCT, debido a que la separación entre niveles energéticos del estado inicial y final es grande por lo que se requiere mayor energía para promover un electrón entre los dos estados. De acuerdo con el mismo razonamiento, las transiciones que aparecen a menores longitudes de onda suelen ser las IMCT debido a que en la mayoría de los compuestos de coordinación, los orbitales HOMO y LUMO se encuentran centrados en el metal, por lo que la menor brecha energética ocurre en una transición intermetal. Finalmente, las transiciones LMCT y MLCT son de energía similar y al implicar una transferencia del electrón entre orbitales del metal y del ligante, su energía suele encontrarse en las zonas intermedias entre las transferencias ILCT e IMCT.

<sup>6</sup> Las abreviaturas se escriben en inglés ya que es como se encuentran en la literatura tanto española como inglesa, dichas abreviaturas significan; Transferencia de carga de interligante (ILCT), Transferencia de carga intermetal (IMCT), Transferencia de carga de metal a ligante (MLCT) y transferencia de carga de ligante a metal (LMCT).



### II.1.3 Espectroscopía

La interacción de la luz con una sustancia luminiscente es estudiada principalmente mediante dos metodologías; la espectroscopía de estado estacionario y la espectroscopía resuelta en el tiempo[28]. De la primera se pueden obtener tanto los espectros de emisión, absorción y eficiencia cuántica del compuesto, mientras que con la segunda se pueden obtener los tiempos de decaimiento de los procesos radiantes de la luminiscencia. Debido a que en este trabajo sólo se utilizaran técnicas de estado estacionario se explicaran únicamente este tipo de técnicas.<sup>7</sup>

La espectrofotometría de estado estacionario se basa en irradiar la muestra con una fuente de luz continua, lo que permite tener una población de moléculas excitadas constante y por lo tanto su respuesta no variará con el tiempo. En la espectroscopía de absorción se mide la cantidad de luz que es absorbida o transmitida por un material en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) o de la frecuencia( $f$ ). Para expresar la capacidad de una molécula de absorber una cierta longitud de onda en un disolvente dado se suele ocupar el coeficiente de extinción molar  $\epsilon(\lambda)$ , sin embargo, si las bandas de absorción no están bien definidas o el espectro es obtenido en estado sólido dicho coeficiente no se puede medir, por lo que se utiliza una cantidad adimensional llamada fuerza del oscilador ( $f$ ) que representa la probabilidad de una transición electrónica determinada. Su valor puede ser calculado experimentalmente a partir de la ecuación 1.

$$f = \frac{4\ln 10 \epsilon_0 m c^2}{N_a e^2 \lambda_{av}^2} \int \epsilon(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Donde:

$\epsilon_0$  es la permitividad del vacío

$m$  es la masa del electrón

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío

$N_a$  es el número de Avogadro

$e$  es la carga del electrón

$\lambda_{av}$  es la longitud de onda promedio de la transición

---

<sup>7</sup> Si desea profundizar más en las técnicas y teoría de la luminiscencia se recomienda el libro *Molecular Fluorescence*[4]

La espectroscopía de emisión consiste en medir la intensidad de fotones emitidos en función de la longitud de onda, fijando una longitud de onda de excitación determinada ( $\lambda_{ex}$ ). Si se mide la cantidad de fotones con los que se irradia la muestra y la cantidad de fotones emitidos se puede determinar la eficiencia cuántica del compuesto. Experimentalmente se suele comparar la intensidad de emisión del compuesto a estudiar con la de un compuesto estándar con características espectroscópicas similares del cual se conoce su eficiencia cuántica, determinando el área bajo la curva de ambos espectros de emisión se puede calcular la eficiencia cuántica del compuesto a estudiar.

#### II.1.4 Aproximaciones computacionales

Debido a que la obtención de información experimental sobre la naturaleza de las transiciones observadas en un espectro de absorción es difícil, en décadas recientes se ha empezado a utilizar la química computacional como herramienta para poder elucidar y analizar a mayor profundidad las transiciones y transferencias de carga presentes en un compuesto determinado[29–33]. El método comúnmente usado para el cálculo de dichas propiedades consiste en el uso de funcionales de la densidad dependientes del tiempo (DT-DFT) debido a que su hamiltoniano incluye además de los operadores de energía potencial ( $\hat{V}$ ) y energía cinética ( $\hat{T}$ ), un operador de potencial externo ( $\hat{V}_{ext}(t)$ ) para describir como el sistema evoluciona bajo la influencia de un potencial que varía con el tiempo, como en el caso de una onda electromagnética.

$$\hat{H} = \hat{V} + \hat{T} + \hat{V}_{ext}(t)$$

Para aplicar dicha metodología de manera adecuada, es necesario considerar los siguientes factores[34]:

- Una aproximación adecuada del potencial de intercambio y correlación debe ser encontrada.
- La descripción de la densidad electrónica debe ser lo más parecida al sistema de estudio.
- Se debe elegir las funciones base que describan de al sistema de tal manera que los resultados tengan significado químico, pero con el menor coste computacional posible.

<sup>8</sup>La aproximación al funcional de intercambio y correlación es un problema intrínseco de la teoría de los funcionales de la densidad. Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado, por lo tanto, la energía del sistema es también funcional de la densidad.

$$E = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

Donde:

$E$  es la energía total del sistema.

$T[\rho]$  es la energía cinética en función de la densidad.

$V_{ne}[\rho]$  es la energía potencial de la interacción núcleo-electrón en función de la densidad.

$V_{ee}[\rho]$  es la energía potencial de la interacción electrón-electrón en función de la densidad.

Sin embargo, las cantidades  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  no se conocen. Kohn y Sham propusieron una metodología para para obtener la mayor parte de la energía cinética exacta mediante el uso de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica que el sistema real, dicha energía se expresa como:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (3)$$

Donde:

$T_s$  es la energía cinética de los electrones no interactuantes

$\varphi_i$  es la función de onda del electrón  $i$

$\nabla^2$  es el gradiente de la función de onda

La energía cinética que no es calculada por este método se introduce en la energía de intercambio y correlación, la cual tiene la forma:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee} - J[\rho]) \quad (4)$$

---

<sup>8</sup> La explicación del funcional de intercambio, el modelado de la densidad electrónica y la elección de las funciones base están basadas completamente en los capítulos "Funciones base" y "Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad" del libro *Introducción a la química computacional* [74]

Donde

$E_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio y correlación.

$T[\rho]$  es la energía cinética total del sistema.

$T_s[\rho]$  es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes.

$E_{ee}$  es la energía total de interacción electrón-electrón.

$J[\rho]$  es la energía de interacción electrón-electrón coulombica clasica.

Dicha energía se calcula mediante un funcional llamado “funcional de intercambio y correlación”  $E_{xc}$  que contiene el termino de correlación cinética y coulombiana y la energía de intercambio. Para encontrar dicho funcional se han desarrollado tres principales aproximaciones<sup>9</sup>;

- LDA o aproximación local de la densidad en la que se considera que, a densidad varía de manera extremadamente lenta con la posición, generando dos funcionales separados, uno para la correlación y otro para el intercambio, ambos dependientes de la densidad únicamente.
- LSDA o aproximación local de la densidad de espín en la cual se hacen las mismas consideraciones que en la LDA pero los funcionales dependen de dos densidades (una por cada espín) permitiendo su utilización para sistemas de capa abierta.
- GGA o aproximación de gradiente generalizado, donde se introduce la variación de la densidad electrónica con la posición, dentro de los funcionales obtenidos en los métodos LDA y LSDA. Existen diversas metodologías para introducir esta variación por lo que existen diferentes métodos GGA, si el funcional de intercambio incluye varias aproximaciones se habla de un funcional híbrido, si no de un funcional “puro”.

Además de seleccionar el funcional se debe de seleccionar una base de funciones que describan cómo se comporta la densidad electrónica dentro de un

---

<sup>9</sup> La forma de los funcionales y su deducción no son mostradas ya que es un tema complejo, pero se recomienda leer el libro *Essentials of Computational Chemistry* [75]

orbital dado. Existen dos tipos principales de funciones base, las de tipo Slater (STO-Ecuación 5) y las de tipo gaussiana (GTO-Ecuación 6)

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (5)$$

$$R(r) = Nr^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (6)$$

Donde:

$r$  es la distancia del electrón al núcleo.

$N$  es una constante de normalización.

$n$  es el número cuántico principal.

$l$  es el número cuántico orbital.

$\zeta$  es el exponente del orbital y determina el tamaño y que tan difuso es el orbital.

En general, los orbitales tipo Slater describen de manera más precisa la función de onda, pero suelen ocupar gran cantidad de recursos computacionales, mientras que los orbitales gaussianos requieren menos recursos, pero describen de manera menos precisa la función de onda. Para solucionar el problema de las bases GTO se suele ocupar una combinación lineal de varias de estas funciones para aproximarse a la forma de los orbitales tipo Slater generando así las funciones denominadas STO-nG, donde  $n$  es el número de gaussianas que se combinaron.

Si el número de funciones base es exactamente el número necesario de funciones para representar los orbitales atómicos de los átomos en las moléculas (una función para el orbital 1s por ejemplo) se le conoce como base mínima, si se duplica el número de funciones base (dos funciones para el orbital 1s) a esta base se le conoce como doble zeta y así sucesivamente. Dicho aumento de funciones permite describir anisotropía electrónica, es decir, permite una mejor descripción del hecho de que la distribución electrónica es distinta en diferentes direcciones, sin embargo, si se desea modificar la forma de los orbitales se puede agregar bases con mayor momento angular (mayor polarización) permitiendo una mejor interacción entre electrones y finalmente, si se desea permitir que los orbitales ocupen un espacio mayor (más difusos) se puede incorporar funciones con un exponente del orbital mayor.

Además de estos factores, para la obtención de resultados confiables en el estudio de la luminiscencia en complejos de coordinación con metales pesados, se debe tener en cuenta los siguientes aspectos<sup>10</sup>:

- La densidad electrónica varía significativamente en el espacio debido a la diferencia de electronegatividad entre los ligantes y el metal. En casos donde existe transferencia de carga esta diferencia será aún más pronunciada.
- Puede existir transferencia de carga entre regiones separadas en el espacio, por lo que se requiere funcionales con correlación a larga distancia.
- La presencia de átomos pesados con orbitales d genera la necesidad de usar bases que contengan orbitales difusos que permitan una mejor aproximación a este tipo de orbitales.
- El uso de bases con polarización es necesario para describir el hecho de que la distribución electrónica es distinta en diferentes direcciones, por ejemplo, en el caso de los carbonos aromáticos y de los orbitales d con geometría cuadrada.
- En metales pesados la cantidad de electrones del *core*<sup>11</sup> es mucho mayor que los electrones de valencia, por lo que el uso de potenciales efectivos es recomendable para minimizar el costo computacional y mejorar la precisión de los resultados.

Por lo que se sugiere el uso de funcionales con corrección por aproximación de gradiente generalizado (GGA) como PBE0, M06-2X, B3LYP, CAM-B3LYP y WB97XD los cuales son ampliamente utilizados en la literatura y han mostrado dar resultados comparables a los experimentales [30,35]. Además, es necesario utilizar bases que incorporen potenciales efectivos de *core*, funciones difusas y polarización, usando como mínimo una base doble zeta.

Una vez seleccionado el funcional y la base adecuados se puede empezar a calcular las propiedades lumínicas de dichos complejos. Para dicho propósito Carlo

---

<sup>10</sup> Dichas consideraciones son hechas a partir de las recomendaciones hechas en las referencias[30,31,33,36,76–78]

<sup>11</sup> Se considera electrones del *core* a todos aquellos que no contribuyen a la reactividad química, es decir, los orbitales de no valencia.

Adamo y colaboradores desarrollaron un tutorial para calcular la transferencia de carga, transiciones y superficies de energía potencial [36], dichos procedimientos son explicados en la sección de metodología, sin embargo se dará una introducción a los conceptos básicos.

Para el cálculo de las transiciones es necesario optimizar tanto el estado base como los estados excitados. Cuando las superficies de energía potencial han sido calculadas y optimizadas, las transiciones permitidas se calculan mediante la obtención de la fuerza del oscilador entre dos estados electrónicos. En aquellas transiciones donde la fuerza del oscilador es mayor a 0, se determina la diferencia de energía entre el estado base y los estados excitados mediante la ecuación 7, los términos pueden ser visualizados en el Figura (4)

$$E^{abs-vert} = E^{ES}(R^{GS}) - E^{GS}(R^{GS}) \quad (7)$$

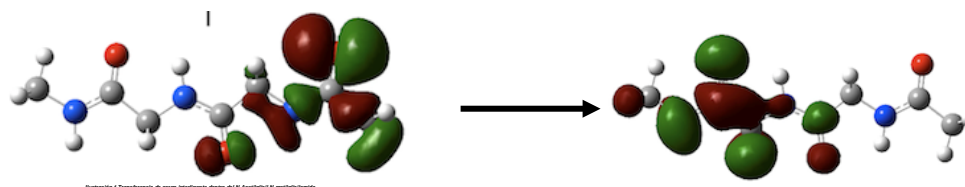
En la que:

$E^{abs-vert}$  es la energía de la absorción vertical.

$E^{EE}(R^{EB})$  es la energía del estado excitado en las coordenadas nucleares del estado base.

$E^{GEB}(R^{EB})$  es la energía del estado base en las coordenadas nucleares del estado base

Cuando la energía de las transiciones permitidas ha sido obtenida se puede simular el espectro de absorción del compuesto, y observar cuales son las transiciones que contribuyen de manera significativa al proceso de absorción de luz. Debido a que se conocen los orbitales inicial y final de cada transición, se pueden obtener los orbitales moleculares correspondientes a cada nivel y obtener información sobre las transferencias de carga que presenta el compuesto. Esta información es importante ya que permite determinar las regiones dentro de la molécula que determinan en gran medida la eficiencia y longitud de onda de absorción y emisión, dando un punto de partida para el diseño de nuevas moléculas.



*Figura 8. Transferencia de carga interligante dentro del N-Acetilglicil-N-metilglicilamida[37].*

## II.2 Propiedades químicas de los complejos $[Pt(X)(4'Y-Terpy)]Z$

Debido a que las propiedades espectroscópicas son dependientes de la densidad electrónica, conocer las propiedades electrónicas y estéricas de las partes constituyentes de los complejos  $[Pt(SR_F)(4'(p-ClPh)-Terpy)]OTf$  supone un punto de inicio para predicción de los resultados esperados al sintetizar la serie de compuestos. Los complejos de platino con terpiridinas están constituidos de tres fragmentos principales; la terpiridina (Terpy) y el sustituyente "Y" enlazado directamente a ella, el ligante "X" enlazado al platino y el contraión "Z" (Figura 9).

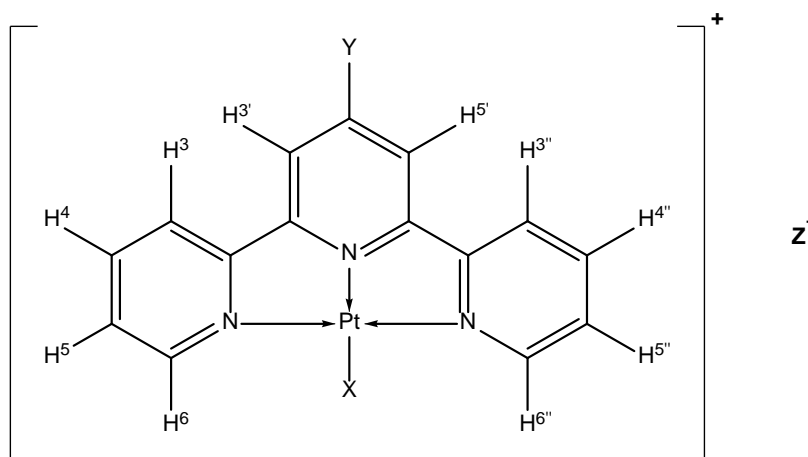


Figura 9. Esquema y nomenclatura de los complejos  $[Pt(X)(Y-Terpy)]Z$ .

Para iniciar con el análisis se debe conocer las características del complejo más simple de este tipo, el  $[Pt(Cl)(Terpy)]Cl$ . Dicho complejo presenta una geometría cuadrada distorsionada alrededor del platino debido a la tensión angular que presenta la terpiridina, dicha tensión hace que los ángulos entre los nitrógenos  $N_1-N_2$  y  $N_2-N_3$  sea de  $81^\circ$ [38], sin embargo, esto no afecta a la planaridad del complejo ya que esta se mantiene tanto en la terpiridina como en los ligantes *trans* alrededor del platino.

Espectroscópicamente el complejo  $[Pt(Cl)(Terpy)]Cl$  presenta bandas de absorción entre 200 nm y 450 nm (Figura 10). De acuerdo a Sarah E. Hobert y colaboradores[39], las absorciones alrededor de 200 nm -350 nm son asignadas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en la terpiridina debido a su alta energía y la presencia de dichas bandas en el ligante no coordinado[40]. La banda superior a 350 nm es de energía menor a la esperada a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  pero mayor a una transición  $d \rightarrow d^*$  por lo que se deduce que se trata de una transición MLCT por analogía con



otros compuestos similares[41,42]. La emisión del complejo sólo se observa en estado sólido entre 630 nm y 650 nm a temperatura ambiente, la falta de emisión en disolución es debida a la desactivación térmica provocada por el disolvente debido a la pequeña brecha energética de la transición MLCT [39].

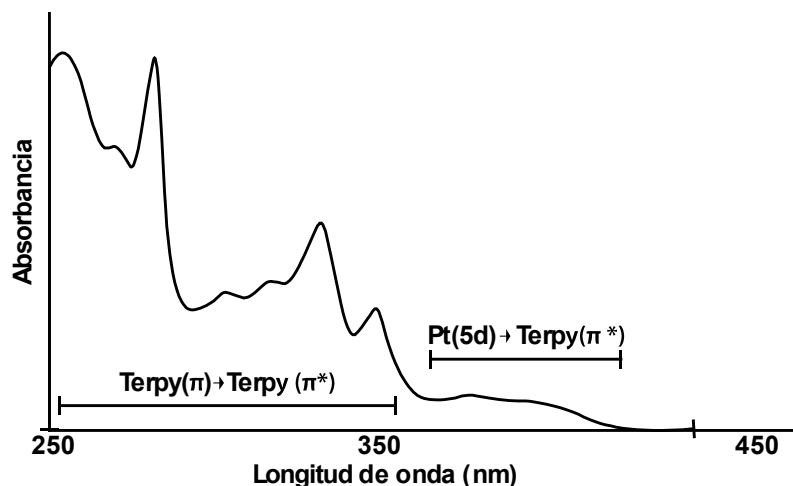


Figura 10. Espectro de absorción del complejo  $[Pt(Cl)(Terpy)]Cl$ . [41]

### II.2.1 Terpiridinas

Las terpiridinas son compuestos tridentados tipo pincer que al unirse a un metal tienden a formar un complejo quelato que propicia la formación de compuestos de bajo espín debido a que las terpiridinas interactúan de manera intensa con los metales provocando un mayor desdoblamiento de los orbitales d del metal.

Electrónicamente las terpiridinas son afectadas principalmente por ligandos en posiciones 2 y 4 ( $H^4, H^{4'}, H^{4''}, H^6, H^{6''}$  Figura 9) [40], sin embargo, la inclusión de sustituyentes en la posición 2 ( $H^6, H^{6''}$ ) afecta la forma en la que el ligante se une al centro metálico debido a factores estéricos, por lo que para el análisis electrónico de las terpiridinas sustituidas sobre las propiedades espectroscópicas de este tipo de compuestos se ha estudiado principalmente la posición 4'. McMillin y colaboradores [43] han encontrado que el máximo de absorción atribuido a la transición MLCT se desplaza a mayores longitudes de onda con la introducción de sustituyentes electroattractores  $\pi$  y  $\sigma$ . Esto, aunado al hecho de que compuestos con dichos grupos presentan luminiscencia incluso en disolución, es probable que sea debido a que estos ligandos inhiben la desactivación térmica de los estados excitados d-d dificultando los mecanismos de decaimiento no radiante (Figura 11).

Por lo tanto en el presente trabajo se utilizó la terpiridina 4'-(p-CIPh)-Terpy debido a que el sustituyente es un desactivador orto y para (atractor  $\pi$ ), por lo que posiblemente sea capaz de evitar la desactivación térmica de la transición MLCT en los complejos  $[\text{Pt}(\text{X})(4'-(\text{p-CIPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$ .

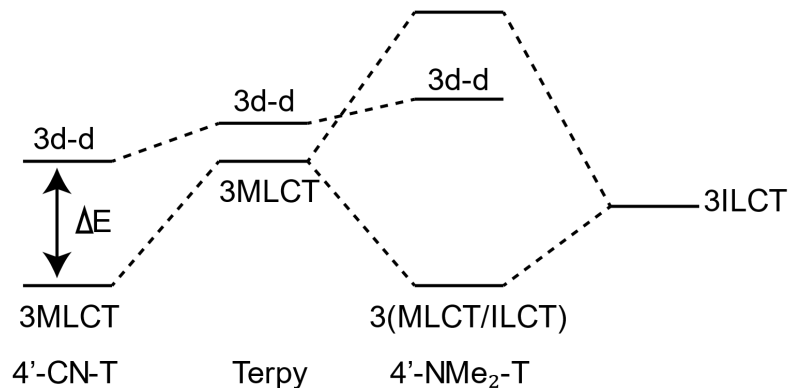


Figura 11. Energía relativa de los estados excitados en la molécula  $[\text{Pt}(4' \text{ X Terpy})\text{Cl}]^+$ [43]

### II.2.2 Platino(II)

El platino(II) es un ion metálico con configuración  $d^8$  que bajo presencia de un campo fuerte presenta una geometría cuadrada, en la cual los orbitales d forman una configuración de bajo espín donde un orbital con simetría  $b_1$  ( $x^2-y^2$ ) permanece vacío permitiendo que participe en la formación de los enlaces de coordinación actuando como un ácido de Lewis (Figura 12).

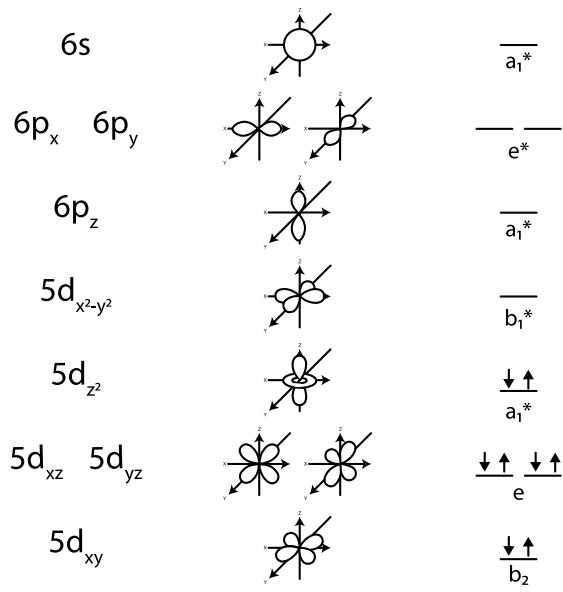


Figura 12. Desdoblamiento de los orbitales moleculares del platino en un complejo con geometría cuadrada ( $C_{4v}$ ) Basado en la referencia[44,p135].

Dicha geometría provoca que los complejos con platino(II) tengan un efecto *trans* considerable que de acuerdo a Zdenek y colaboradores [45] es explicado en términos de donación  $\sigma$  y retrodonación  $\pi$  y cómo estos cambian la ocupación de los orbitales d del platino. Los ligantes  $\sigma$  tienen una influencia y efecto *trans* linealmente dependiente de la fuerza del ligante<sup>12</sup>, lo que provoca la elongación del enlace *trans* al ligante electrodonador y favorece cinéticas de intercambio unimoleculares, mientras que si existen ligantes con fuerte electrodonación la cinética de intercambio es bimolecular. Ligantes como los tiolatos tienen una fuerte influencia *trans* mientras que las aminas y los halógenos tienen poca influencia *trans*, por lo que en sistemas terpiridínicos de platino es común que sucedan por mecanismos bimoleculares[20].

El platino al igual que otros metales pesados presentan un alto acoplamiento espín-órbita, lo cual permite que se presenten fenómenos como la fosforescencia con cierta facilidad. Si además de esto, el platino se encuentra unido a un cromóforo, podría favorecer dicho proceso sobre la fluorescencia[46,47].

### II.2.3 [PtX(Terpy)]<sup>n+2</sup> y feniltiolatos fluorados

En el sistema [Pt(X)(4'Y-Terpy)]Z el fragmento que ha generado más interés es el ligante X, debido a que la naturaleza electrónica del ligante supone cambios importantes en la absorción y emisión de la banda atribuida a la transferencia de carga MLCT[43], esto debido a que el nivel HOMO tiene una contribución del metal y del ligante X aumentando la contribución de este último mientras la interacción sea más favorecida[48]. El traslape entre el platino y el ligante X es principalmente mediado por interacción  $\pi$ , como demostró un estudio realizado por Wong y colaboradores[49], en el cual se realizó un estudio sistemático sobre la influencia de las interacciones  $\pi$  en los complejos [PtX(Terpy)]Cl donde X= C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R, encontrando que existe una relación lineal entre la  $\sigma^+$  de Hammett<sup>13</sup> y la absorción

---

<sup>12</sup> La influencia *trans* se refiere al factor termodinámico que relaciona como la fuerza de un enlace es modificada por el ligante *trans* a éste, mientras que el efecto *trans* es un efecto cinético que relaciona como el ligante *trans* facilita la sustitución de un determinado grupo saliente.

<sup>13</sup> El valor  $\sigma^+$  se refiere a la capacidad que tiene un sustituyente de interaccionar mediante resonancia con una carga positiva, mientras más negativo sea el valor, el sustituyente es más capaz de estabilizar la carga positiva[73].

de menor energía, donde la banda se desplaza a mayores longitudes de onda mientras más electrodonador sea el carácter del ligante(Figura 13). El autor sugiere que estas observaciones sugieren que el ligante X contribuye más al nivel HOMO debido a que al tener un grupo electroattractor disminuye la energía de este nivel y por lo tanto la brecha energética aumenta en consecuencia, por lo que se propone que al tener un ligante con un sistema  $\pi$  enlazado al platino, el proceso de absorción presenta procesos LLCT y MLCT en conjunto.

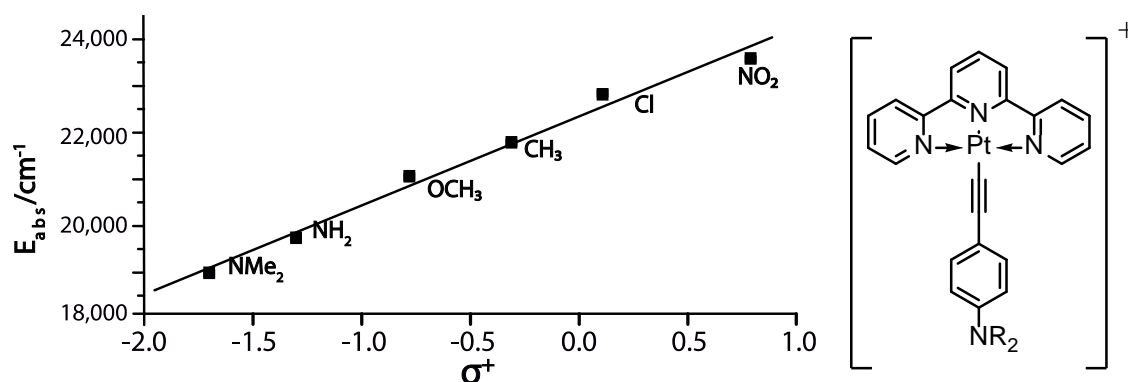


Figura 13. Valor de la absorción de menor energía en el complejo  $[Pt(Terpy)(C\equiv C-Ph-NR_2-4)]OTf$  en función de la sigma de Hammett.[49]

Dicho comportamiento permite modificar no solo el valor de la energía de absorción de la banda MLCT, sino también la eficiencia lumínica debido a que la utilización de ligantes electroattractores aumenta la brecha energética entre el HOMO y el LUMO lo que dificulta el decaimiento al estado base por relajación vibracional y conversión interna[50].

Debido a que el grado de contribucion de cualquier orbital molecular depende de la eficiencia del traslape entre orbitales de los fragmentos constituyentes, se busca que los fragmentos tengan una fuerte interacción electrónica. En el caso de los compuestos terpiridínicos con metales de transición se observa que los ligantes enlazados por azufre, en especial los tiolatos son termodinámicamente estables y cinéticamente inertes[22]. Esto es razonado mediante la teoría ABDB<sup>14</sup> debido a que el  $Pt^{2+}$  y los tiolatos son blandos favoreciendo el intercambio de densidad electrónica, lo que se refleja como una alta estabilidad del enlace. Estudios basados en longitudes de enlace y factores estructurales sugieren que los tiolatos son capaces de tener cierta interacción  $\pi$  con los metales de transición, en específico

<sup>14</sup> ABDB es la abreviación de la teoría “ácido-base duro-blando”.

entre los orbitales S(3p) y M(nd)[51]. Además, si el orbital S(3p) se encuentra además conjugado con un sistema aromático se abre la posibilidad de modificar la densidad electrónica de manera significativa lo cual influye en las propiedades espectroscópicas del compuesto.

Para comprobar si existe interacción  $\pi$  entre el ligante X azufrado y el complejo terpiridínico de platino se puede hacer uso de los tiofenoles fluorados (SR<sub>F</sub>), debido a que la densidad electrónica del anillo aromático es modificada con facilidad por los sustituyentes como se puede demostrar por la constante de acidez de los respectivos tiofenoles fluorados (Tabla 2). Conocer dichas constantes permite realizar una comparación entre la absorción de mínima energía y la  $\sigma^+$  de Hammett<sup>15</sup>, si la relación tiene un alto grado de linealidad se puede atribuir a que la interacción del azufre con el platino tiene un alto carácter  $\pi$ , de no ser así, se podría atribuir a una interacción con mayor carácter  $\sigma$ .

Tabla 2. Constante de acidez de tiofenoles fluorados encontrados en la literatura.

Tiofenol fluorado	Abreviacion	pKa	Referencia
Tiofenol	SPh	6.4	[52]
4-fluorotiofenol	SPh-4-F	6.2	[53]
2,4-difluorotiofenol	SPh-2,4-F <sub>2</sub>	4.9	[52]
2,3,5,6-tetrafluorotiofenol	SPh-2,3,5,6-F <sub>4</sub>	2.75	[54]
2,3,4,5,6-pentafluorotiofenol	SPhF <sub>5</sub>	2.68	[54]

Basándose en factores estructurales, los complejos de tipo [Pt(SR<sub>F</sub>)(Terpy)]Z deberían de presentar poca interacción  $\pi$  debido a que el ángulo entre el plano de la terpiridina y el ligante R del tiol suele ser de 63° para ligantes pequeños como McMT<sup>16</sup>[55] hasta 64.8 para ligantes voluminosos como 1,7-Dicarba-closo-dodecaborano [56] lo que dificulta un traslape entre los orbitales d del platino con el orbital 3p del azufre ( Figura 14 )

<sup>16</sup> McMT=2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol

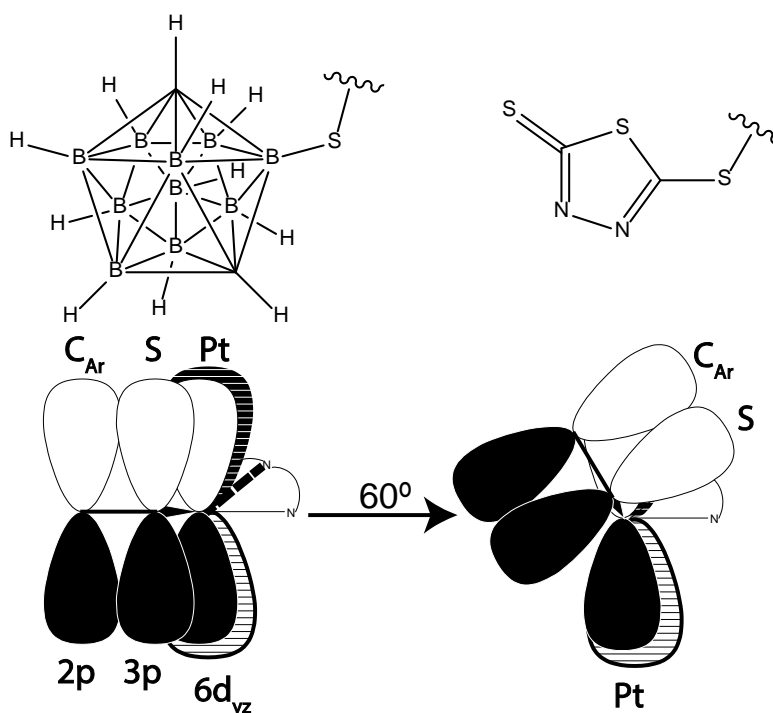


Figura 14. Estructura de 1,7-Dicarba-closo-dodecaborano (arriba izquierda) y McMT (arriba derecha) y traslape ideal entre los orbitales del platino, el azufre y el anillo aromático (Abajo izquierda) y el posiblemente llevado a cabo (Abajo derecha), terpiridina simplificada para fines visuales.

Debido a la demanda estérica que presenta la introducción de un anillo aromático al sistema terpiridínico de platino, se esperaría que la interacción  $\pi$  fuera baja al igual que los sistemas antes mencionados, sin embargo, electrónicamente es favorable la conjugación de los sistemas tiofenol-platino-terpiridina por lo que se espera que haya una contribución importante de origen electrónico para la interacción  $\pi$ .

### II.3 Interacciones supramoleculares y su influencia en la luminiscencia

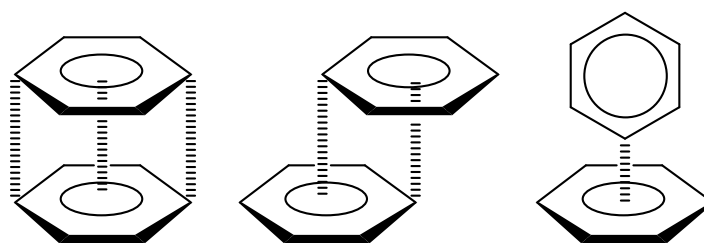
Los complejos tipo  $[PtX(Terpy)]Z$  tienden a tener fuertes interacciones supramoleculares debido a dos factores principales; la planaridad del sistema conjugado Pt-Terpy y la relativa accesibilidad al núcleo metálico para interactuar con otras moléculas debido a su geometría cuadrada. Estudios realizados por Jennette, K. W y colaboradores [19] demostraron que complejos como  $[Pt(HET)(Terpy)]^{17}$  presentan formación de dímeros en disolución a concentraciones superiores a  $15 \mu M$ . Tam y colaboradores [57] demostraron que mientras más hidrofóbico sea el complejo, mayor facilidad habrá de formar agregados ya que

<sup>17</sup> HET= 2-hidroxietiltiolato

favorece las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los orbitales  $\pi$ - $\pi^*$  e interacciones Pt-Pt entre los orbitales  $5d_z^2$ . Dichas interacciones conllevan interesantes efectos en la luminiscencia debido a que promueve la población de estados excitados triplete de baja energía que a su vez favorecen la desactivación no radiante. Por lo tanto, el uso de ligantes  $\sigma$  donadores de campo fuerte podrían ayudar a la desestabilización de dichos niveles, favoreciendo los procesos radiantes.

### II.3.1 Apilamiento $\pi$

En el caso de los complejos  $[\text{Pt}(\text{SR}_F)\text{Terpy}]\text{X}$  el apilamiento  $\pi$  pueden ser de gran importancia, debido a que el sistema contiene anillos aromáticos con deficiencia electrónica en el fragmento  $\text{SR}_F$ , lo que aumenta las interacciones electroestáticas entre fragmentos moleculares. Como muestra el estudio de Pérez y colaboradores[58] mientras mayor sea la diferencia de densidad electrónica de dos anillos aromáticos, mayor será la fuerza de interacción entre ellos. Dicha interacción se puede llevar de tres maneras principales; sándwich, desplazado y forma de "T". En el caso de tener anillos aromáticos deficientes y ricos en electrones la interacción prevaeciente es la de sándwich, si ambos anillos aromáticos tienen la misma disponibilidad electrónica son favorecidas las interacciones en forma de "T" o desplazadas



*Figura 15. Formas de apilamiento  $\pi$ ; Sándwich (izquierda), Desplazado (medio) y en forma de "T" (derecha).*

Este tipo de interacción se ha observado en el apilamiento con bases nitrogenadas en fragmentos de ADN, lo cual abre la posibilidad de ocupar dichos complejos como marcadores biológicos[59]

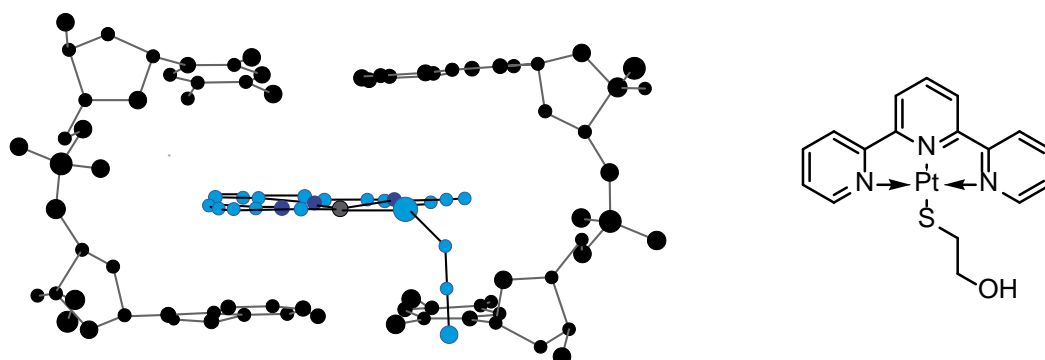


Figura 16. Apilamiento de la molécula de  $[Pt(HET)(Terpy)]$  con bases nitrogenadas. [60]

### II.3.2 Dimorfismo

Debido que en los complejos  $[Pt(SR_F)Terpy]X$  son susceptibles a tener interacciones supramoleculares importantes debido a la planaridad alrededor del platino(II) y a la diversidad de anillos aromáticos con diferentes distribuciones de densidad electrónica, es de esperar que estas interacciones afecten a las propiedades ópticas del complejo. Zhang y colaboradores [61] demostraron que en el complejo  $[Pt(Cl)Terpy](PF_6)$  la competencia entre dichas interacciones están presentes aún en estado sólido formando dos sistemas cristalinos con propiedades ópticas diferentes, las cuales se diferencian principalmente por la distancia que existe entre los núcleos de platino (Figura 17)

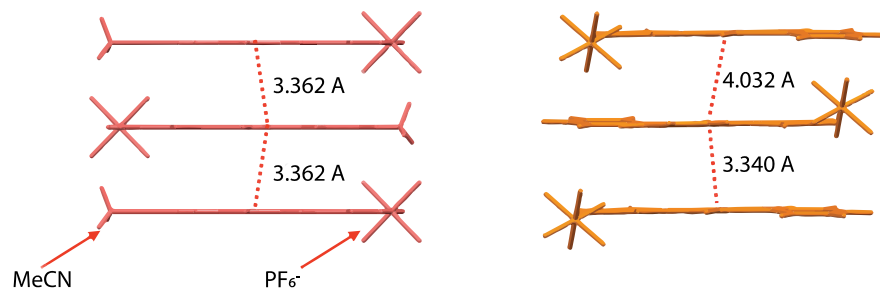


Figura 17. Estructuras de rayos-X para el complejo  $[Pt(Cl)Terpy](PF_6)$ . Sólido rojo (Izquierda), sólido naranja (Derecha)[61].

Las diferencias en el color de emisión son atribuidas a la formación de excímeros, es decir, la formación de dímeros en el estado excitado provocadas por la interacción entre dos moléculas iguales, una excitada y una no excitada (Ecuación 8).



En el caso del sistema  $[Pt(Cl)Terpy](PF_6)$  (sólido rojo) la interacción entre los núcleos metálicos provoca que los niveles HOMO-LUMO del complejo se



modifiquen dando lugar a una transferencia de carga MMLCT de menor energía (Figura 18) generando una emisión de luz de menor longitud de onda lo que explica la emisión de luz roja y no naranja.

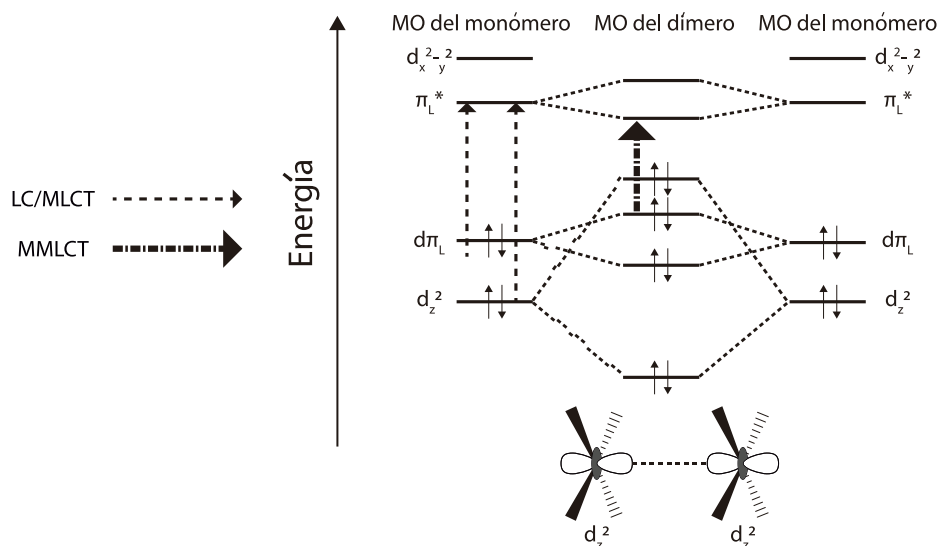


Figura 18. Diagrama de orbitales moleculares sobre la interacción Pt-Pt y la transferencia de carga MMLCT.

Dicha interacción ha sido observada en otros sistemas  $[Pt(X)Terpy]Z$ , por lo que se espera que en los sistemas  $[Pt(SR_F)Terpy]Z$  este fenómeno se presente gracias al apilamiento  $\pi$  que se puede generar entre dos moléculas del mismo complejo.

### III. Metodología

#### III.1 Instrumentación y reactivos

Los reactivos fueron utilizados como fueron obtenidos de los proveedores sin ningún tratamiento previo, todos teniendo una pureza no menor al 97%. Los disolventes tampoco tuvieron algún tratamiento previo a su uso.

Los análisis instrumentales fueron realizados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) con los equipos mencionados enseguida:

- Espectros de infrarrojo (IR): FTIR Spectrum 400 de Perkin Elmer con un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución espectral mínima de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  mediante la técnica de reflectancia total atenuada.
- Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN): Espectrómetro de 300 MHz Marca Varian modelo VNMRS con sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ), ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ) sonda de detección indirecta de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ), ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ).
- Espectrometría de masas: Espectrómetro de masas marca Thermo modelo DFS con entrada para sonda directa y acoplado a cromatógrafo de gases de marca Thermo, modelo Trace CG Ultra. Utilizando el método de ionización de bombardeo con átomos rápidos y detección de iones positivos (FAB+) en una matriz de alcohol nitrobencílico (NBA).
- Análisis Elemental: Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CNHS utilizando cisteína como compuesto de calibración.
- Espectros de UV-Vis en disolución: Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 2 con intervalo de 200-1100 nm con un ancho de banda espectral de 2 nm.
- Espectros de emisión en estado sólido: Espectrofluorímetro Horiba Fluoromax con lámpara de arco de Xenón con un intervalo de 220 -600 nm para la excitación y de 290-850 nm para la emisión.

La nomenclatura para el análisis de los compuestos se basará en la Figura 19, los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>19</sup>F se encuentran en el anexo VII.1.

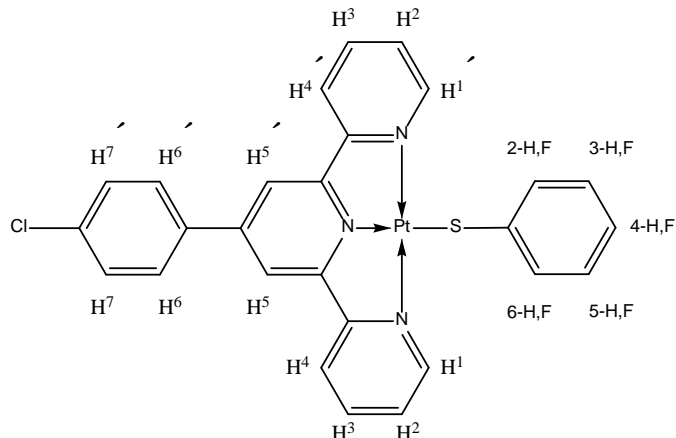
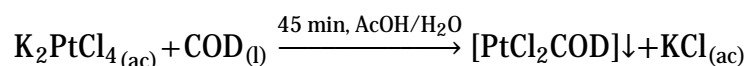


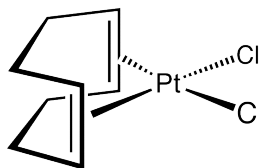
Figura 19. Nomenclatura para el análisis de los complejos.

## III.2 Síntesis

### III.2.1 [PtCl<sub>2</sub>COD]



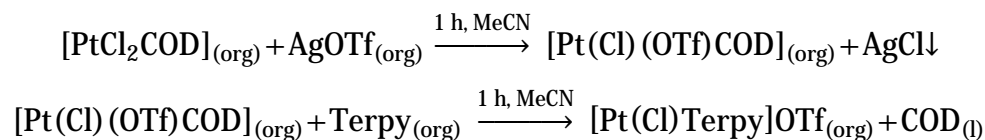
El complejo [PtCl<sub>2</sub>COD] se sintetizó mediante el procedimiento reportado en la literatura [62]. En una mezcla de 30 mL de agua y 12 mL de ácido acético se disolvieron 1.123 g de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (2.7 mmol) y 0.33 mL de 1,5-ciclooctadieno (COD) (2.7 mmol). La disolución resultante fue calentada a reflujo con agitación durante 45 minutos. El precipitado de color blanco fue filtrado y lavado con hexano y etanol. el producto fue cristalizado en una mezcla 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>Cl. Se obtuvo un rendimiento del 92%.



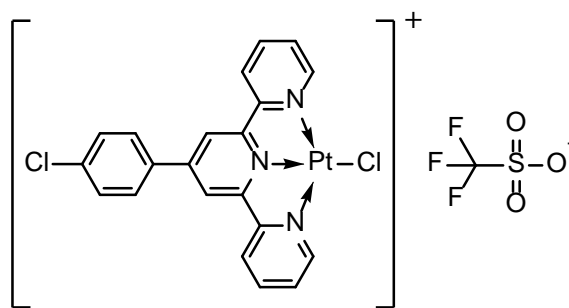
- **IR** (FTIR por reflectancia) [cm<sup>-1</sup>] [intensidad de señal]: 3489 m, 3019 m (C<sub>sp2</sub>-H), 3008 f, 2961 f, 2943 f, 2923 m, 2893 f, 2837 m, 2147 d, 2052 d, 1962 d, 1811 d, 1650 d, 1475 f (C=C), 1451 m, 1428 f, 1338 f, 1310 f, 1240 m, 1228 m, 1179 f, 1090 m, 1076 m, 1056 d, 1029 m, 1009 f, 909 m, 870 f, 831 f, 810 m, 779 m, 755 m, 728 m, 684 f, 581 m, 531 d, 512 d, 474 f, 457 m.

- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Pt  
Calc.: C 26.2; H 3.5 Exp.; C 25.95; H 3.36.
- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
2.27,2.71 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 5.61 (m, 4H, CH).
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 374.17

### III.2.2 [Pt(Cl)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



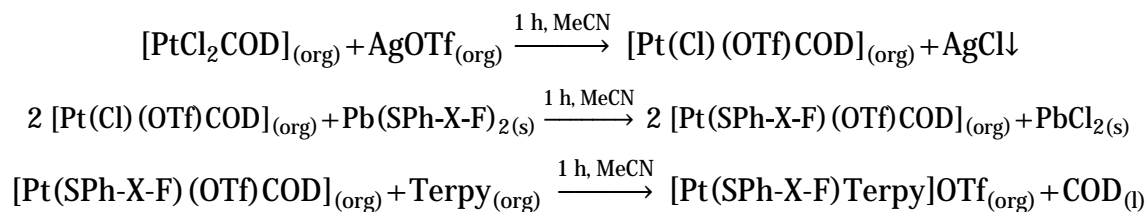
A una disolución en acetonitrilo con 1.01 g (2.7 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>COD] se le agregó gota a gota una disolución de acetonitrilo que contenía 0.694 g (2.7 mmol) de triflato de plata (AgOTf), la reacción se dejó a resguardo de la luz y bajo agitación por una hora. Después la disolución fue filtrada al vacío para separar el cloruro de plata. A la disolución resultante se le agregó 0.928 g (2.7 mol) de 4'-(4-clorofenil)-2, 2':6', 2''-terpiridina (Terpy) disuelta en acetona y se dejó reaccionar durante una hora bajo agitación, durante dicho tiempo la disolución pasó de ser incolora a tener un color anaranjado y después un color amarillo claro. La disolución fue evaporada a vacío y el sólido resultante fue lavado con hexano para eliminar el COD. Rendimiento 93%.



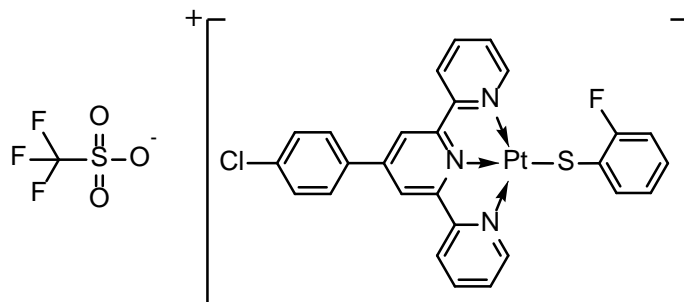
- **IR** (FTIR por reflectancia) [cm<sup>-1</sup>] [intensidad de señal]: 3379 f, 3088 m, 3057 m, 3017 m, 1668 d, 1604 f, 1586 f, 1566 f, 1546 f, 1494 f, 1468 f, 1443 m, 1411 f, 1383 f, 1298 d, 1265 m (C-F), 1122 m, 1090 f, 1037 m, 1009 m, 996 m, 890 d, 826 f, 786 f, 735 f, 714 m, 664 m, 623 m, 578 d.

- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PtS  
Calc.: C 36.52, H 1.95, N 5.8.  
Exp.: C 36.45, H 1.98, N 5.78.
- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ[ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.03 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.46 (s, 2H, H<sup>5</sup> y H<sup>5'</sup>), 8.37 (m, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>),  
7.97 (d, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.83 (t, 2H, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>), 7.67 (d, 2H, H<sup>7</sup> y H<sup>7'</sup>).
- **<sup>19</sup>F-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ[ppm] (integración): -79.26 (s, 3F, CF<sub>3</sub>)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 723

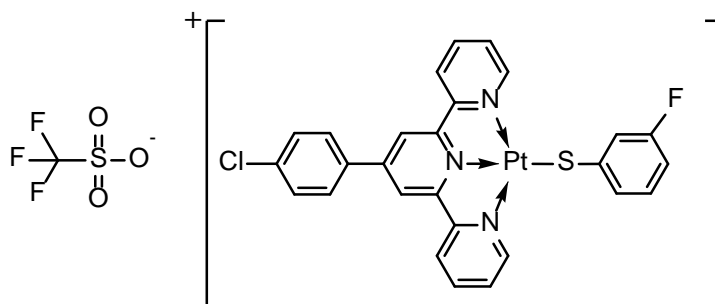
### III.2.3 [Pt(SPh-X-F)(4'-(4-CIPh)-Terpy)]OTf, X=2, 3, 4



A una disolución en acetonitrilo de 0.075 g (0.2 mmol) de [PtCl<sub>2</sub>COD] se le agregó gota a gota una disolución de acetonitrilo que contenía 0.051 g (0.2 mmol) de triflato de plata (AgOTf), la reacción se dejó a resguardo de la luz y bajo agitación por una hora, después la disolución fue filtrada al vacío para separar el cloruro de plata. A la disolución resultante se le agregó 0.046 g (0.1 mmol) del respectivo tiolato de plomo(II) y se dejó reaccionar durante una hora más, tiempo después del cual la solución fue filtrada para eliminar el cloruro de plomo. A la disolución resultante se le agregó 0.069 g (0.2 mmol) de Terpy disuelta en acetona y se dejó reaccionar durante una hora bajo agitación, durante el transcurso de la reacción se observó que la disolución pasó de ser traslúcida a tener un color rojo y finalmente una coloración morada oscura. La disolución fue evaporada al vacío y lavada con hexano para eliminar el COD residual. Se obtuvo un rendimiento del 85% (SPh-2-F), 72% (SPh-3-F) y 80% (SPh-4-F) respectivamente.

**[Pt(SPh-2-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf**

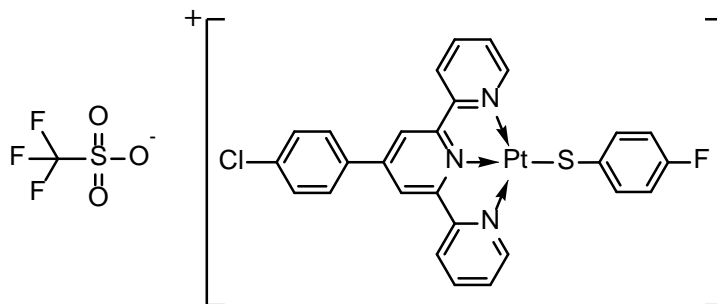
- **IR** (FTIR por reflectancia) [ $\text{cm}^{-1}$ ] [intensidad de señal]: 2959 f, 2927 f, 2858 f, 1727 f, 1611 m, 1598 d, 1463 m, 1415 d, 1381 m, 1264 f (C<sub>Ar</sub>-F), 1151 m, 1122 f, 1096 m, 1072 f, 1029 m, 960 d, 831 d, 796 m, 745 d, 636 d (C<sub>Ar</sub>-S).
- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PtS<sub>2</sub>  
Calc; C 41.26, H 2.23, N 5.16, S 7.87,  
Exp; C 40.37, H 2.25, N 5.23, S 7.98.
- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.32 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.56 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.41 (dd, 2H, H<sup>4</sup> y H<sup>4'</sup>),  
8.33 (td, 2H, H<sup>3</sup> y H<sup>3'</sup>), 8.02 (dt, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.72 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>)  
7.47 (td, 1H, 4-H), 7.01 (d, 1H, 6-H), 6.87 (m, 2H, 3,5-H).
- **<sup>19</sup>F-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] (integración):  
-79.26 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -120.73 (m, 1F, 2-F)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 803

**[Pt(SPh-3-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf**

- **IR** (FTIR por reflectancia) [ $\text{cm}^{-1}$ ] [intensidad de señal]: 3078 d, 2958 f, 2928 f, 2859 m, 1725 f, 1610 m, 1593 d, 1464 m, 1435 d, 1418 d, 1395 d, 1383 d, 1261 f (C<sub>Ar</sub>-F), 1223 m, 1149 m, 1121 f, 1092 m, 1070 m, 1028 f, 1009 m, 960 d, 834 d, 781 m, 752 m, 635 m (C<sub>Ar</sub>-S).

- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]:  $C_{28}H_{18}ClF_4N_3O_3PtS_2$   
Calc; C 41.59, H 2.20, N 5.17, S 7.85  
Exp; C 40.37, H 2.25, N 5.23, S 7.98.
- **$^1H$ -RMN** (400 MHz, MeCN-D3)  $\delta$ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.14 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.56 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.41 (dd, 2H, H<sup>4</sup> y H<sup>4'</sup>),  
8.33 (td, 2H, H<sup>3</sup> y H<sup>3'</sup>), 8.02 (dt, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.90 (td, 1H, 5-H),  
7.72 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>), 7.02 (m, 2H, 4,6-H), 6.86 (ddd, 1H, 2-H).
- **$^{19}F$ -RMN** (400 MHz, MeCN-D3)  $\delta$ [ppm] (integración): -79.26  
(s, 3F, CF<sub>3</sub>), -106.37 (s, 1F, Ph-3-F)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 803

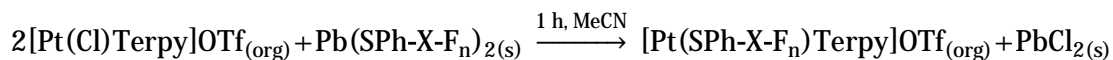
**[Pt(SPh-4-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf**



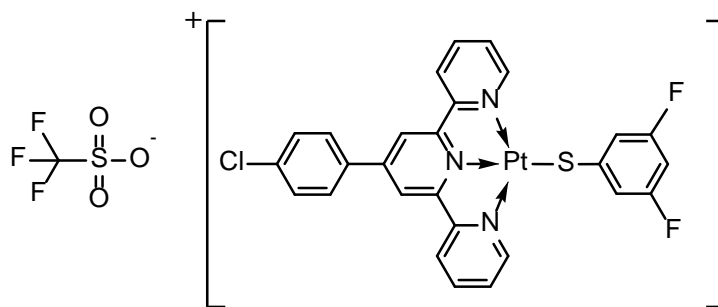
- **IR** (FTIR por reflectancia) [cm<sup>-1</sup>] [intensidad de señal]: 3481 m, 3081 m, 3068 m, 2959 f, 2927 f, 2858 m, 1728 f, 1611 m, 1593 m, 1556 d, 1483 m, 1463 m, 1434 m, 1416 d, 1396 m, 1383 d, 1265 f (C<sub>Ar</sub>-F), 1229 f, 1152 f, 1124 m, 1096 m, 1075 m, 1030 f, 967 d, 831 m, 795 m, 784 m, 749 d, 635 m (C<sub>Ar</sub>-S), 515 d.
- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]:  $C_{28}H_{18}ClF_4N_3O_3PtS_2$   
Calc; C 41.29, H 2.24, N 5.14, S 7.85  
Exp; C 40.37, H 2.25, N 5.23, S 7.98.
- **$^1H$ -RMN** (400 MHz, MeCN-D3)  $\delta$ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.03 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.54 (s, 2H, H<sup>5</sup> y H<sup>5'</sup>), 8.39 (d, 2H, H<sup>4</sup> y H<sup>4'</sup>),  
8.32 (t, 2H, H<sup>3</sup> y H<sup>3'</sup>), 8.02 (d, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.68 (m, 6H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, 2,6-H),  
6.85 (m, 2H, 3,5-H).
- **$^{19}F$ -RMN** (400 MHz, MeCN-D3)  $\delta$ [ppm] (integración): -79.26  
(s, 3F, CF<sub>3</sub>), -119.13 (m, 1F, 4-F)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 803

III.2.4 [Pt(SPh-X-F<sub>n</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf,

X= 3,5-(n=2), 2,3,5,6-(n=4), 2,3,4,5,6-(n=5)

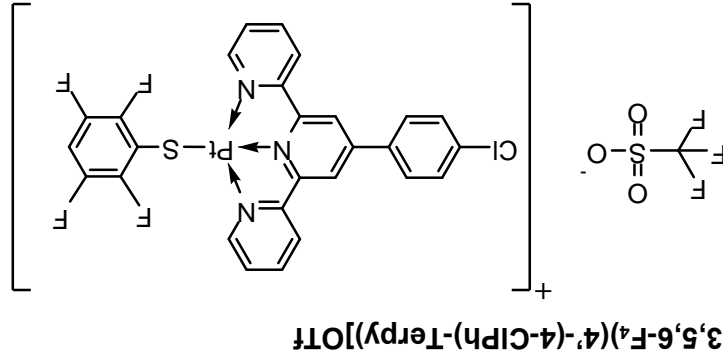


A una disolución en acetonitrilo de 0.2 mmol de [Pt(Cl)Terpy]OTf se le agregó 0.1 mmol del tiolato de plomo (II) correspondiente (Pb(SPh-X-F<sub>n</sub>)<sub>2</sub>) y se dejó bajo agitación durante una hora durante la cual la disolución cambio de color amarillo a color violeta (F<sub>2</sub>), anaranjado (F<sub>4</sub>) o rojo (F<sub>5</sub>) dependiendo del tiolato ocupado, la disolución fue filtrada para eliminar el cloruro de plomo y finalmente se evaporó al vacío. Se obtuvo un rendimiento del 89% (F<sub>2</sub>), 92% (F<sub>4</sub>) y 91% (F<sub>5</sub>) respectivamente.

[Pt(SPh-3,5-F<sub>2</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

- **IR** (FTIR por reflectancia) [cm<sup>-1</sup>] [intensidad de señal]: 3075 d, 2958 f, 2928 f, 2859 m, 1726 f, 1666 d, 1599 f, 1575 m, 1461 m, 1447 m, 1426 m, 1420 m, 1396 m, 1276 f, 1253 f (C<sub>Ar</sub>-F), 1155 f, 1117 f, 1094 m, 1072 m, 1029 f, 1010 m, 978 m, 871 m, 847 m, 832 m, 785 m, 744 m, 636 m (C<sub>Ar</sub>-S), 515 d, 506 d.
- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>ClF<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PtS<sub>2</sub>  
Calc; C 40.37, H 2.06, N 5.04, S 7.7.  
Exp; C 39.49, H 2.08, N 5.11, S 7.81.
- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ[ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.11 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.57 (s, 2H, H<sup>5</sup> y H<sup>5'</sup>), 8.42 (dd, 2H, H<sup>4</sup> y H<sup>4'</sup>),  
8.35 (td, 2H, H<sup>3</sup> y H<sup>3'</sup>), 8.02 (dq, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.73 (m, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>),  
7.32 (m, 2H, 2,6-H), 6.58 (tt, 1H, 4-H).
- **<sup>19</sup>F-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ[ppm] (integración):  
-79.88 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -110.32(s, 2F, Ph-3,5-F<sub>2</sub>)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 821





- **IR** (FTIR por reflectancia) [cm<sup>-1</sup>] [intensidad de señal]: 3078 m, 2958 m, 2926 m, 2857 m, 1726 m, 1626 m, 1609 m, 1592 m, 1556 d, 1481 f, 1429 m, 1397 m, 1378 d, 1252 f ( $\overline{C^{Ar}F}$ ), 1226 f, 1163 f, 1126 m, 1095 m, 1072 m, 1049 m, 1028 f, 1012 m, 912 m, 885 m, 830 m, 786 m, 755 d, 711 d, 656 d, 635 m ( $\overline{C^{Ar}S}$ ), 575 d, 517 d, 505 d.

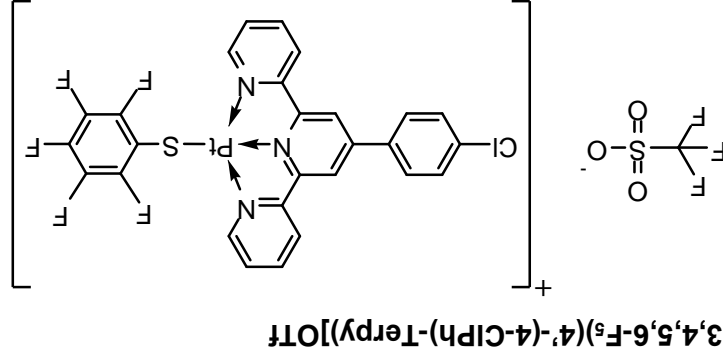
- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>ClF<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PTs<sub>2</sub>

Calc: C 38.70, H 1.74, N 4.84, S 7.38.

Exp: C 37.83, H 1.76, N 4.9, S 7.48

- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación): 9.26 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.55 (s, 2H, H<sup>5</sup> y H<sup>5'</sup>), 8.41 (m, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>), 8.01 (dt, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.83 (ddd, 2H, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>), 7.71 (dt, 2H, H<sup>7</sup> y H<sup>7'</sup>), 7.06 (tt, 2H, 4-H).

- **<sup>19</sup>F-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>) δ [ppm] (integración): -79.26 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -131.92 (m, 2H, 2,6-F), -139.20 (m, 2H, 3,5-F), EM(FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 857



- **IR** (FTIR por reflectancia) [ $\text{cm}^{-1}$ ] [intensidad de señal]: 3678 d, 3483 m, 3075 m, 2958 m, 2920 m, 2851 m, 1608 f, 1592 f, 1555 m, 1509 f, 1480 f, 1430 m, 1415 m, 1396 m, 1359 d, 1252 f (C<sub>Ar</sub>-F), 1227 f, 1164 f, 1112 m, 1092 f, 1082 f, 1051 m, 1027 f, 1012 f, 974 f, 906 d, 854 m, 827 m, 785 f, 756 m, 720 d, 636 f (C<sub>Ar</sub>-S), 575 d, 551 d, 517 d, 503 d, 483 d, 446 d.
- **Análisis Elemental** [Elemento] [% en masa]: C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>ClF<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PtS<sub>2</sub>  
Calc; C 37.91, H 1.59, N 4.74, S 7.23  
Exp; C 37.05, H 1.61, N 4.8, S 7.32.
- **<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación):  
9.18 (d, 2H, H<sup>1</sup> y H<sup>1'</sup>), 8.57 (s, 2H, H<sup>5</sup> y H<sup>5'</sup>), 8.39 (m, 2H, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>),  
8.01 (d, 2H, H<sup>6</sup> y H<sup>6'</sup>), 7.81 (m, 2H, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>), 7.69 (d, 2H, H<sup>7</sup> y H<sup>7'</sup>).
- **<sup>19</sup>F-RMN** (400 MHz, MeCN-D<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] (multiplicidad, integración, asignación): -76.8 (s, 3F, CF<sub>3</sub>), -131.39 (d, 2F, Ph-2-F), -159.68 (t, 1F, Ph-4-F), -162.37 (t, 2F, Ph-3-F)
- **EM(FAB<sup>+</sup>)** [m/z]: 875

### III.3 Luminiscencia

#### III.3.1 Obtención de espectros UV-VIS en disolución.

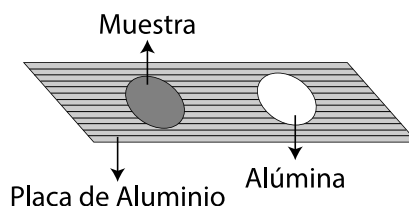
El espectro de absorción de todos los complejos se realizó en acetonitrilo con un intervalo de 200-1100 nm.

#### III.3.2 Efecto de la concentración

Se realizaron 3 disoluciones de [Pt(Cl)(4' (4-ClPh)-Terpy)]OTf en acetonitrilo con concentraciones  $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  y  $3.6 \times 10^{-5}\text{M}$ , posteriormente se obtuvo el espectro de UV-Vis utilizando una disolución de acetonitrilo como blanco. Además de esto se realizaron 4 disoluciones con una concentración  $3.6 \times 10^{-5}\text{M}$  del mismo complejo, pero variando la composición del disolvente (MeCN: Et<sub>2</sub>O) en razón 1:0, 3:1, 1:1 y 1:3 para comprobar si la solubilidad del complejo en el medio favorece las interacciones supramoleculares y por lo tanto las propiedades ópticas del complejo, cada composición de disolvente tenía su propio blanco.

### III.3.3 Obtención de espectros UV-VIS en estado sólido.

Las muestras se molieron hasta obtener un polvo fino, fueron puestas sobre una superficie de aluminio y se compactaron para tener una superficie homogénea, el equipo fue calibrado con alúmina para el máximo de transmisión. La medición se realizó en el intervalo de 200-860 nm.



### III.3.4 Obtención de espectros emisión en estado sólido.

Las muestras se molieron hasta obtener un polvo fino, y se compactaron dentro de la celda de muestra, la longitud de onda de excitación seleccionada para todas las muestras fue de 390 nm con un ancho de banda de 3 nm, la adquisición del espectro de emisión se realizó en el intervalo de 410-760nm con un ancho de ventana de 3 nm. En casos donde el máximo de emisión estuviera a mayores longitudes de onda se eligió excitar la muestra a 550 nm y realizar la adquisición de 570-850 nm manteniendo los ancho de ventana.

## III.4 Estudio Teórico

Todos los cálculos tanto DFT como TD-DFT fueron realizados utilizando el programa Gaussian 09 y GaussView 5[63], para el análisis orbital y la obtención del espectro de absorción fue utilizado el programa GaussSum[64]

### III.4.1 Elección de la base y funcional.

A partir de las consideraciones hechas en la introducción, se realizó la optimización de ión  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]^+$  utilizando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, M062X, WB97XD y PBE0 y las bases 3-21g, 6-31g y 6-31+g(d,p): Los ángulos y las distancias de las estructuras optimizadas fueron comparadas con las de la estructura obtenida por difracción de rayos X del complejo  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  por Maron y colaboradores[65]. El sistema que obtuvo menor número de variaciones fue el funcional PBE0 con la base 6-31+g(d,p). (Ver anexo VII.1)

### III.4.2 Optimización.

Se utilizó como base las coordenadas de la estructura obtenida por difracción de rayos X del complejo  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'-(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  por Maron y colaboradores[65], dicha estructura fue optimizada para encontrar un mínimo de energía mediante un cálculo DFT utilizando el funcional PBE0[66] con una base 6-31+g(d,p) para los átomos de H, C, N, Cl, S y F y una base con potencial efectivo de *core* LANL2TZ con polarización f para el átomo de platino[67], además del modelo CPCM de solvatación en acetonitrilo[68]. El mínimo global fue identificado mediante la ausencia de frecuencias imaginarias. Con el complejo base optimizado se procedió a la optimización de los iones  $[\text{Pt}(\text{SPhF}_n)(4'-(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]^+$  usando los mismos parámetros descritos anteriormente.

### III.4.3 Cálculo de transiciones y predicción del espectro de absorción

Para el cálculo de las fuerzas del oscilador y la energía de las transiciones se utilizaron los mismos parámetros usados para la optimización de los iones, pero usando el método TD-DFT con la resolución de las primeras 60 transiciones singulete con un criterio de convergencia fino. Se realizaron pruebas para las absorciones en estado triplete, pero no se encontró ninguna transición permitida.

### III.4.4 Análisis de composición orbital

Para el análisis de composición orbital se realizó el cálculo de energía de los iones ocupando los parámetros  $\text{pop}=\text{full}$   $\text{iop}(3/33=1,3/36=-1)$  para obtener en el archivo de salida toda la información relacionada con los orbitales. La obtención de las contribuciones de los fragmentos a los orbitales fue realizada mediante GaussSum.

### III.4.5 Cálculo de pKa

Debido a que en la literatura solo se encontraron cinco valores de pKa para tiofenoles fluorados se decidió calcular los demás mediante el método sugerido por Galano y colaboradores[69]. Dicho método consiste en calcular teóricamente el valor del  $\Delta G_{s(\text{AB})}$  (ecuación 9) de la disociación ácida de cada tiofenol y realizar una regresión lineal del pKa en función del  $\Delta G_{s(\text{AB})}$  (Ecuación 10). Con los resultados de la pendiente y la ordenada al origen se pueden extrapolar los valores de los demás

tiofenoles necesarios para el análisis. Los resultados de dicho proceso se muestran en la Tabla 3.

$$\Delta G_{S(AB)} = \Delta G_{S(B)} - \Delta G_{S(A)} \quad (9)$$

$$pK_a^{exp} = m\Delta G_{S(AB)} + C_0 \quad (10)$$

Tabla 3. *pKa* calculados.

Ligante	Experimental	G Tiofenol	G Tiofenolato	$\Delta G$	<i>pKa</i> cal
SPh-F <sub>5</sub>	2.68	-1125.72	-1125.29	0.43	2.32
SPh-2,3,5,6-F <sub>4</sub>	2.75	-1026.58	-1026.14	0.44	3.1
SPh-2,4-F <sub>2</sub>	4.9	-828.27	-827.83	0.45	5.3
SPh-4-F	6.2	-729.12	-728.67	0.45	5.98
H	6.4	-629.95	-629.5	0.45	6.22
SPh-2-F		-729.12	-728.67	0.45	5.94
SPh-3-F		-729.12	-728.67	0.45	5.63
SPh-3,5-F <sub>2</sub>		-828.27	-827.83	0.44	4.44

## IV. Resultados y discusión

### IV.1 Luminiscencia de $[Pt(Cl)(4'(4-CIPh)-Terpy)]OTf$

#### IV.1.1 Estudio teórico

El primer paso del estudio teórico consistió en comparar el espectro de absorción experimental y el teórico (Figura 20). Se observó que los máximos de absorción teóricos eran aproximados a los experimentales, sin embargo las intensidades de los máximos diferían en algunos casos, en los máximos **1** y **2** se atribuye la diferencia de intensidad a la contribución de absorción por parte del disolvente (MeCN) que, si bien tiene una longitud de corte de 190 nm para el disolvente HPLC, puede absorber a mayores longitudes de onda dependiendo de las impurezas. Debido a que en el método de cálculo no se trató el disolvente de manera explícita, es de esperar que su absorción no sea observada en el espectro teórico, por lo que el pico **1** se atribuye a la absorción del acetonitrilo. La diferencia de intensidad en los máximos **2** y **3** pueden deberse a la adquisición del espectro de absorción o bien a la fuerza del oscilador calculado por el método TD-DFT. Dicha propuesta se podría demostrar variando el funcional ocupado o cambiando el modelo de solvatación ocupado, sin embargo, por falta de recursos este análisis no fue realizado.

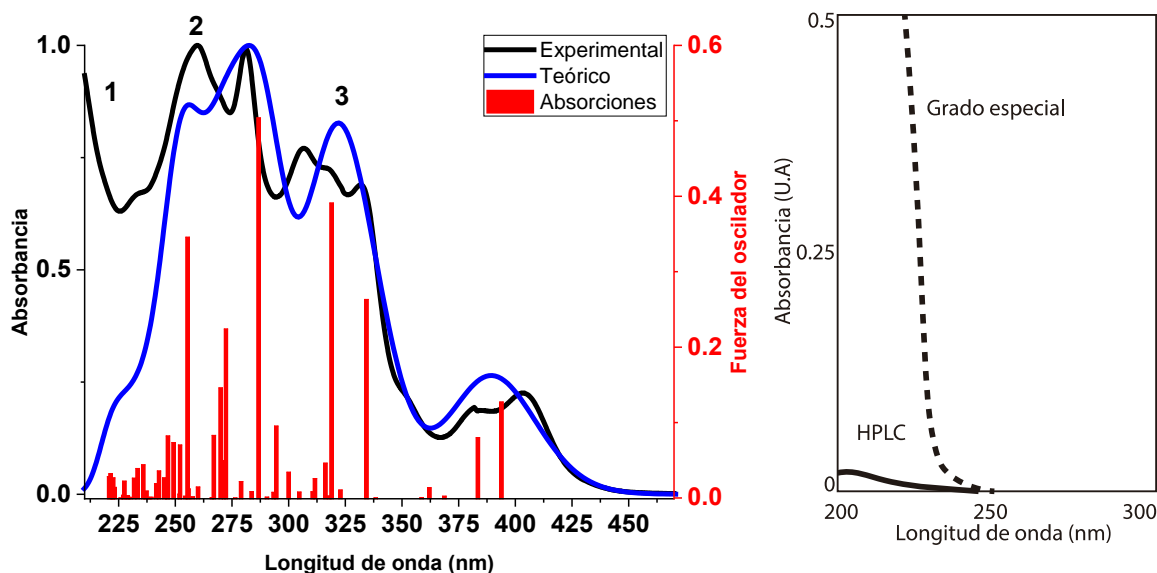


Figura 20. (izquierda) Comparación del espectro de absorción teórico y experimental del complejo  $[Pt(Cl)(4'(4-CIPh)-Terpy)]OTf$  en acetonitrilo. (derecha) absorción del acetonitrilo dependiendo de la pureza del disolvente. [79]

Observando que los máximos del espectro teórico y experimental son similares, se procedió a analizar cuales orbitales participan en cada absorción. En la [Figura 20 \(Absorciones\)](#) y en la [Tabla 4](#) se pueden observar las transiciones que contribuyen de manera significativa al proceso de absorción.

*Tabla 4. Transiciones más importantes del complejo [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf.*

Longitud de onda (nm)	Fuerza del oscilador	Contribuciones Mayores	Contribuciones Menores
255	0.3457	H-7→L+1 (80%)	H-4→L+2 (5%), H-2→L+2 (7%), H-2→L+4 (2%)
270	0.1459	H-2→L+2 (85%)	H-7→L+1 (4%), H-2→L+4 (4%)
272	0.2239	H-7→LUMO (61%) HOMO→L+4 (21%)	H-5→L+1 (4%), H-3→L+2 (4%), H-2→L+3 (3%)
287	0.5039	H-5→L+1 (75%)	H-4→L+1 (7%), H-2→L+1 (6%), HOMO→L+2 (4%)
319	0.391	H-5→LUMO (82%)	H-3→L+1 (8%)
334	0.2632	H-3→LUMO (78%) H-1→LUMO (14%)	HOMO→LUMO (4%)
383	0.0799	H-3→LUMO (17%), H-1→LUMO (59%), HOMO→LUMO (22%)	
394	0.1272	H-1→LUMO (26%), HOMO→LUMO (71%)	

Se puede observar que, a longitudes de onda menores a 319 nm, los orbitales que contribuyen a la absorción son los H-7, H-5, H-2, LUMO, L+1 y L+2. Mediante el análisis de composición orbital del catión [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]<sup>+</sup> se obtiene que los orbitales H-7, H-5, LUMO, L+1 y L+2 están principalmente centrados en la terpiridina ([Tabla 5](#)), de los cuales los niveles H-7, H-5, LUMO, y L+1 está centrados en la estructura principal de la terpiridina mientras que el nivel L+2 está distribuida en la terpiridina y en el ligante en posición 4' ([Figura 21](#)). De acuerdo a la regla de Kasha la emisión depende en gran medida del nivel LUMO debido a que la mayoría de los electrones decaerán al estado base desde este nivel, por lo que se sugiere que la terpiridina está cumpliendo la función de un compuesto antena, es decir, que la eficiencia de absorción a longitudes de onda menores a 319 nm depende en gran medida de la facilidad que tenga este fragmento para promover electrones, los cuales decaerán al nivel LUMO mediante relajación vibracional o conversión interna y emitirán fotones por fluorescencia.

Considerando que la terpiridina juega un papel importante en la absorción, se procedió a analizar las transiciones para saber si existe algún tipo de transferencia de carga entre los fragmentos del complejo. Dicho análisis se muestra en la [Tabla 5](#), donde para asignar el porcentaje de cada transferencia de carga se comparó el porcentaje de densidad electrónica que fue transferida entre fragmentos del estado inicial al estado final.

*Tabla 5. Análisis de las transiciones más relevantes del complejo [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf. Únicamente se muestran resultados que representen como mínimo un 10% de transferencia de carga.*

Longitud de onda (nm)	Transición	Inicial (%)			Final (%)			Transición
		Tpy	Pt	Lig	Tpy	Pt	Lig	
255	H-7→L+1 (80%)	95	0	5	99	1	0	No
270	H-2→L+2 (85%)	35	41	23	99	1	0	MLCT (41%), ILCT (23%)
272	H-7→LUMO (61%)	95	0	5	93	6	1	No
	HOMO→L+4 (21%)	41	36	22	100	0	0	MLCT (36%), ILCT (22%)
287	H-5→L+1 (75%)	77	23	0	99	1	0	MLCT (23%)
319	H-5→LUMO (82%)	77	23	0	93	6	1	MLCT (25%)
334	H-3→LUMO (78%)	59	29	12	93	6	1	MLCT (31%), ILCT (13%)
	H-1→LUMO (14%)	22	72	6	93	6	1	MLCT (77%)
383	H-3→LUMO (17%)	59	29	12	93	6	1	MLCT (31%), ILCT (13%)
	H-1→LUMO (59%)	22	72	6	93	6	1	MLCT (77%)
	HOMO→LUMO (22%)	41	36	22	93	6	1	MLCT (39%), ILCT (24%)
394	H-1→LUMO (26%)	22	72	6	93	6	1	MLCT (77%)
	HOMO→LUMO (71%)	41	36	22	93	6	1	MLCT (39%), ILCT (24%)

En el caso de las transiciones a 255 nm, 272 nm (H-7→LUMO), 287 nm, 319 nm, 334 nm (H-3→LUMO) y 383 nm (H-3→LUMO) se observa que la densidad electrónica se mantiene principalmente centrada en la terpiridina por lo que no tienen transferencias de carga importantes, en el caso de las transiciones a 272 nm (HOMO→L+4), 387 nm (HOMO→LUMO) y 394 nm (HOMO→LUMO) la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra en el platino (Pt) y el ligante (Lig) por lo que hay una transferencia de carga hacia la terpiridina, sin embargo la naturaleza de dichas transiciones no está bien definida ya que tanto el metal como el ligante donan densidad electrónica de manera similar. Finalmente, en las



absorciones a 270 nm, 334 nm (H-1→LUMO), 383 nm (H-1→LUMO) y 394 nm (H-1→LUMO) se observan transferencias de carga fuertes de naturaleza MLCT.

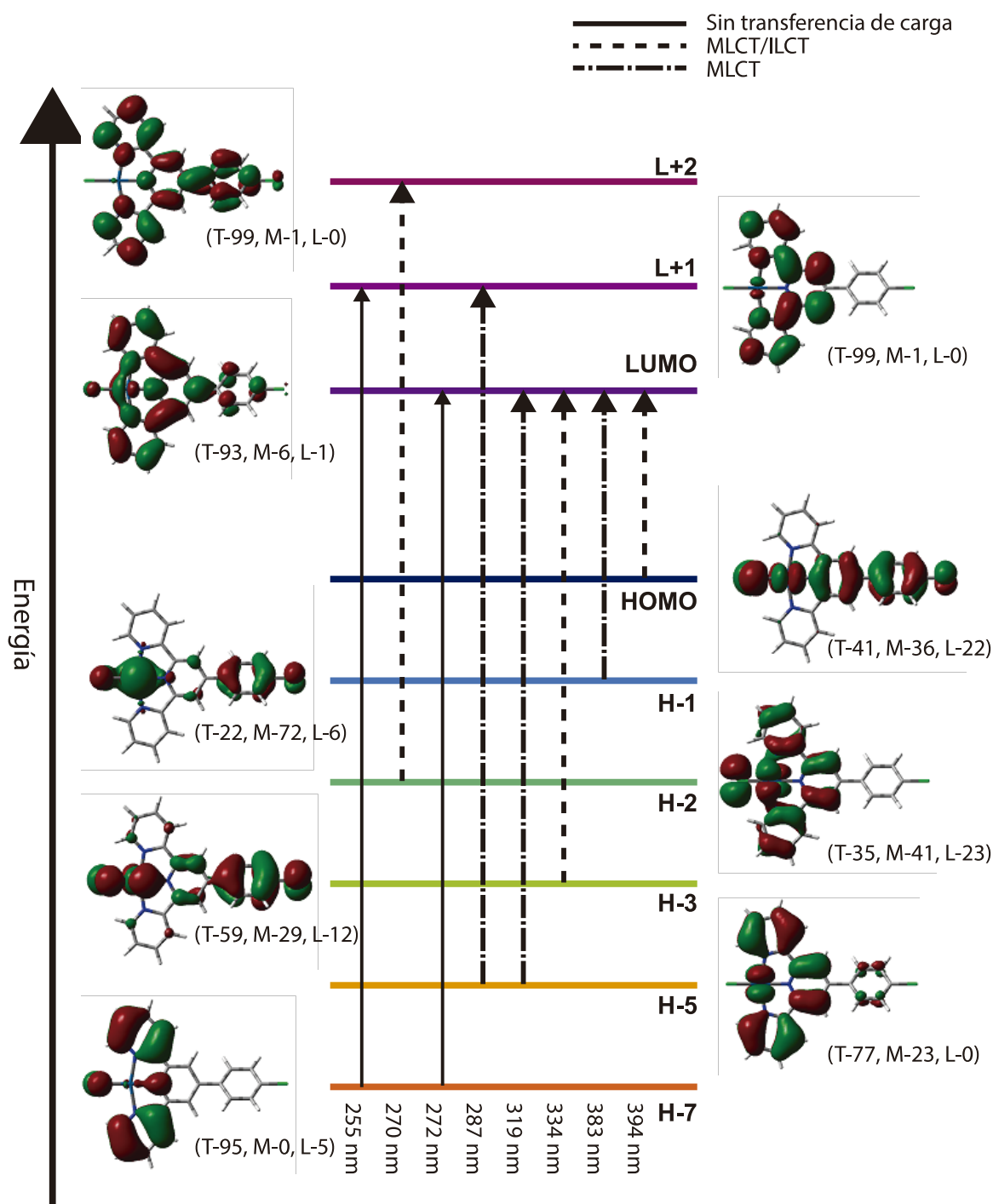
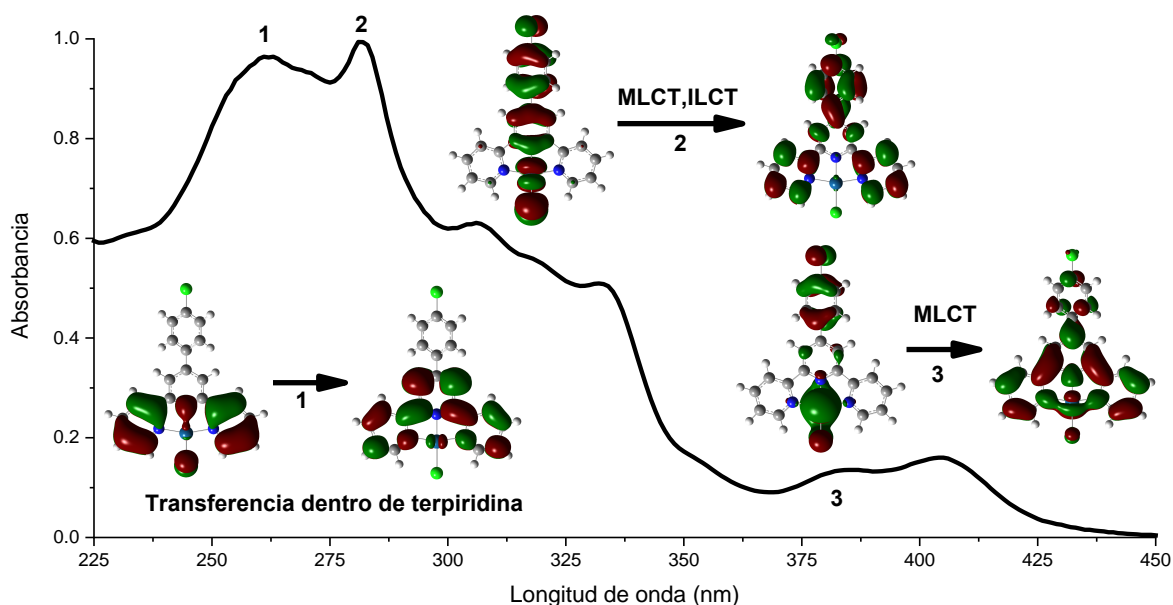


Figura 21. Transiciones electrónicas entre diferentes orbitales moleculares del complejo  $[Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ . En la base se muestran las longitudes de onda de dichas transiciones, al lado de cada orbital se pone su composición orbital en porcentaje donde; T=terpiridina, M= Platino y L= Cloro.

Con esta información se puede proponer que las transiciones a longitudes de onda menores a 319 nm están estrechamente ligadas con la terpiridina, y mientras aumenta la longitud de onda el metal adquiere relevancia. Sin embargo, la intensidad de las transiciones MLCT es menor que el de las que ocurren dentro de la terpiridina, probablemente debido a la poca densidad electrónica y superficie que posee el metal respecto a la terpiridina, por lo que la promoción de un electrón de un orbital del metal a la piridina es poco eficiente. Es interesante el hecho de que no exista una transición ILCT que sea predominante en alguna de las absorciones. Se propone que esto sea debido a las mismas razones expuestas para las transiciones MLCT aunado al hecho de que el electrón tiene que recorrer una distancia mayor, pasando por el metal, para llegar a la piridina, además que el ligante (cloro) es electroattractor por lo que es difícil promover un electrón del ligante a la terpiridina. En la [Figura 22](#) se muestra el espectro experimental con la ilustración de algunas de las transiciones caracterizadas.



*Figura 22. Asignación y ejemplo de una transición sin transferencia de carga (1), con transferencia de carga del ligante y el metal (2) y transferencia de carga del metal a la terpiridina (3).*

#### IV.1.2 Efecto de la concentración y fuerza del disolvente en el complejo [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf

De acuerdo al estudio de Yam y colaboradores [70], ciertos sistemas del tipo [Pt(X)Terpy]Z pueden presentar formación de dímeros en disolución, debido a la concentración del complejo y la solubilidad que tenga el complejo en cierto disolvente. La formación de dichos dímeros puede observarse en el espectro de absorción por la aparición de una banda a longitudes de onda mayores a 500 nm. En el caso del compuesto [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf se observa la formación de una nueva banda de absorción en 572 nm a concentraciones mayores a  $2.5 \times 10^{-4}$  M (Figura 23 izquierda). Dicha banda suele ser atribuida a una transición MMLCT (Figura 18), sin embargo no se realizó un estudio teórico para corroborarlo.

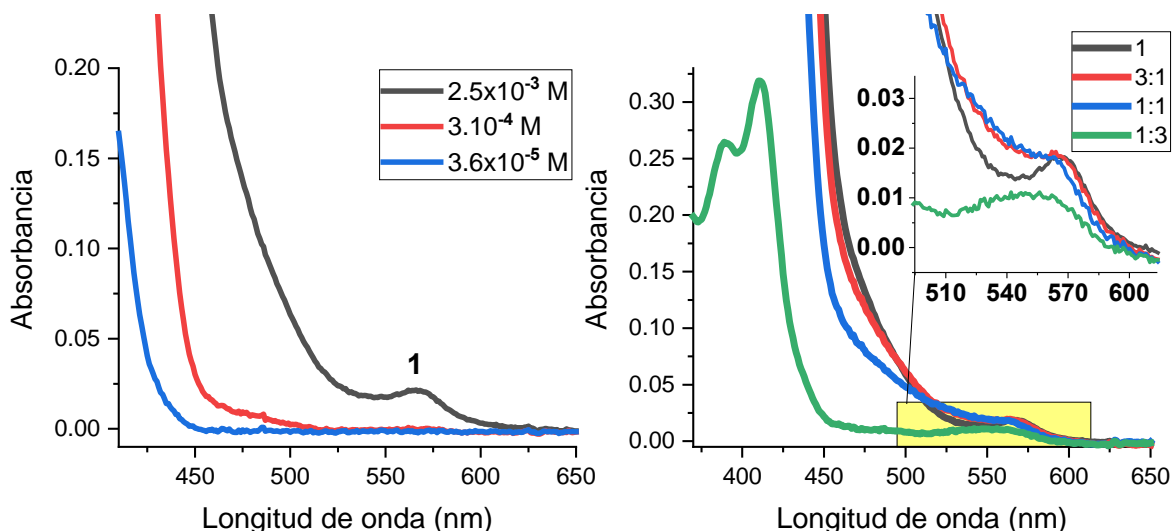


Figura 23. Espectro del complejo [Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf en acetonitrilo a tres diferentes concentraciones (Izquierda), en disolventes de diferente composición (Derecha).

Se observa que dicha banda de absorción se mantiene cuando disminuye la solubilidad del compuesto en el medio (Figura 23 derecha), excepto en el caso de la composición 1:3 (MeCN-Et<sub>2</sub>O) donde la banda disminuyó de intensidad debido a que parte del compuesto precipitó y, por lo tanto, disminuyó su concentración en disolución. Es un hecho interesante que no se observen cambios en la intensidad de absorción en la mayoría de los casos ya que era de esperar que mientras menor fuera la solubilidad del compuesto en el medio aumentara la formación de dímeros

y por lo tanto de la banda de absorción, por lo que dicha falta de cambio en la intensidad puede indicar que existe un límite en la cantidad de dímeros que se puede formar y este límite se encuentra en concentraciones entre  $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

#### IV.1.3 Dimorfismo

El complejo  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  presentó propiedades ópticas diferentes dependiendo del disolvente del cual fue evaporado. Si era evaporado de una disolución de acetonitrilo el polvo obtenido era amarillo, mientras que si el compuesto era evaporado de una disolución de metanol el polvo era rojo. Si el polvo rojo era calentado levemente este se volvía amarillo con las mismas propiedades ópticas del compuesto evaporado de acetonitrilo. Sin embargo, no se encontró un método para volver el polvo amarillo a rojo a menos de que se disolviera de nuevo en metanol.

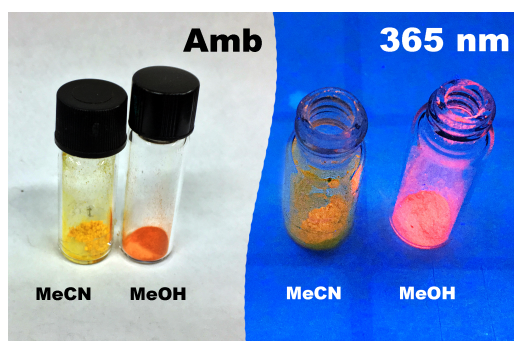
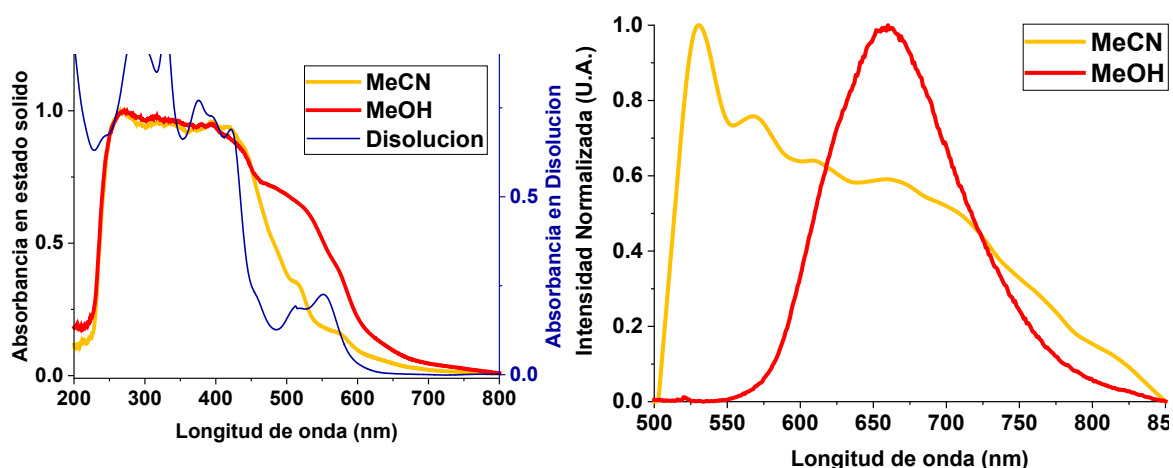


Figura 24. (Izquierda arriba) Espectro de absorción del en estado sólido y disolución del complejo  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$ , (Derecha arriba) Espectro de emisión de ambas sustancias, intensidades normalizadas, (Inferior izquierda) compuesto bajo luz natural y luz UV  $\lambda=365 \text{ nm}$ .

Los espectros de absorción en estado sólido de ambos compuestos son similares y conservan la estructura general que presenta el compuesto en disolución. Sin embargo se observa que el espectro en estado sólido es casi dos

veces más ancho que en disolución ([Figura 24, izquierda arriba](#)), esto puede deberse a que en estado sólido el complejo interactúa con más moléculas de él mismo generando niveles energéticos de menor energía y menor separación entre ellos, por lo que en el espectro se observan absorciones menos estructuradas y a mayores longitudes de onda. Por lo tanto, el hecho de que el espectro de absorción del polvo rojo esté desplazado a mayores longitudes de onda respecto al amarillo sugiere que éste posee un mayor número de interacciones supramoleculares.

El espectro de emisión del polvo amarillo muestra dos máximos predominantes en 529 nm y 589 nm mientras que el polvo rojo presentó un sólo máximo a 658 nm. Comparando el área bajo la curva de ambas emisiones la intensidad del polvo rojo es 70% comparada a la intensidad del polvo amarillo.

Debido a que el análisis elemental y la espectrometría de masas de ambos polvos son iguales, se atribuye la diferencia de las propiedades ópticas a las diferentes formas de arreglo intramoleculares, como es demostrado en los complejos  $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{terpy})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [71] y  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'\text{-Ph-terpy})]\text{BF}_4$  [72] donde el complejo de color rojo o anaranjado tiene una cadena de moléculas en la cual la distancia Pt-Pt es constante (o casi constante) en toda la estructura cristalina, mientras que dicha distancia en los complejos amarillos varía de una molécula a la siguiente ([Figura 25](#)). Por lo tanto se propone que la interacción Pt-Pt es la que otorga las propiedades ópticas características de los compuestos rojos tanto en la absorción como en la emisión, debido a que se genera una transición de menor energía que es asignada un MMLCT ([Figura 18](#)) que genera una emisión en la región del rojo. Sin embargo, la existencia de dicha interacción provoca al mismo tiempo que la eficiencia lumínica del compuesto disminuya ya que, de acuerdo a los autores, la energía del gap es menor en el complejo rojo que en el complejo amarillo y facilita un decaimiento no radiante al estado base. Por lo que este hecho explicaría la deficiencia lumínica del complejo  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  de un 30% del complejo rojo respecto al complejo amarillo.

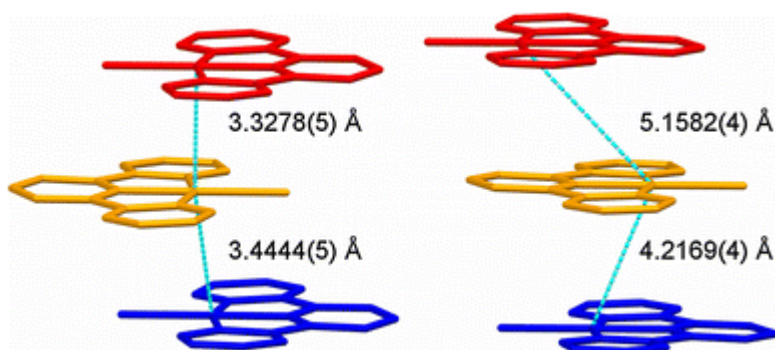


Figura 25. Estructura cristalina de  $[Pt(Cl)(terpy)]Cl_2 \cdot H_2O$ , color de emisión rojo (Izquierda) y amarillo (derecha).

## IV.2 Luminiscencia de los complejos $[Pt(SRf)(4'-pCIPhTerpy)]OTf$

### IV.2.1 Estudio teórico

Al igual que en el análisis del complejo base  $[Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ , se compararon los espectros de absorción teóricos y experimentales. La estructura del espectro a longitudes de onda menores a 320 nm cambia poco respecto al complejo base, lo cual apoya la propuesta de que dichas absorciones son debidas únicamente a la terpiridina (Tabla 6). A longitudes mayores se pueden observar cambios significativos en el desplazamiento de las señales. Dichas diferencias pueden ser atribuidas al tipo de transición predominante en cada pico de absorción. En el caso del máximo **1** la transición no tiene ninguna transferencia de carga por lo que dicha transición es poco sensible al ligante (Tabla 6). Lo mismo ocurre con las transiciones correspondientes a los máximos **2** y **3** ya que al tener una contribución pequeña de transferencia de carga (23% y 25% respectivamente) son poco afectados por el cambio del ligante. Sin embargo el caso del máximo **4**, en la cual la transición tiene un carácter MLCT y ILCT, la posición del máximo es dependiente de la elección del ligante usado, ya que mientras mayor es el carácter electroatractor de este, menor será la energía del estado base y por lo tanto la brecha energética entre los dos niveles crece, disminuyendo la longitud de onda de dicha absorción (Figura 27 (a)).

Ninguno de los compuestos fluorados presentó formación de dímeros en disolución, probablemente debido a que el ligante rompe con la planaridad del complejo y no permite el apilamiento eficiente entre moléculas.

Tabla 6. Desplazamiento de los máximos de absorción más importantes de los complejos  $[Pt(SR_f)(4'-pCIPhTerpy)]OTf$ .

Asignación de la transición	Sin transición	MLCT (23%)	MLCT (25%)	MLCT (39%), ILCT (24%)
Ligante	Máximo 1 (nm)	Máximo 2 (nm)	Máximo 3 (nm)	Máximo 4 (nm)
Cl	255	287	319	394
SPh-2-F	252	288	320	380
SPh-3-F	254	289	322	378
SPh-4-F	253	290	321	380
SPh-3,5-F <sub>2</sub>	253	287	320	376
SPh-2,3,5,6-F <sub>4</sub>	250	288	319	374
SPh-F <sub>5</sub>	251	292	324	375
Diferencia promedio respecto al compuesto base (Cl)	3	3	3	17

Los compuestos fluorados, además de presentar los máximos anteriormente descritos, presentaron una banda de absorción de baja intensidad a longitudes de onda entre 450 nm y 650 nm (Figura 26) la cual, a diferencia del complejo  $[Pt(Cl)(4'(4-CIPh)-Terpy)]OTf$ , siempre estaba presente independientemente de la concentración de los complejos. Los espectros de absorción teóricos presentaron absorciones con intensidades y longitudes de onda similares a las experimentales, excepto en el caso del máximo a 550 nm en el complejo  $[Pt(SPh-2-F)(4'(4-CIPh)-Terpy)]OTf$ , lo cual probablemente sea debido a un error experimental al momento de adquirir el espectro.

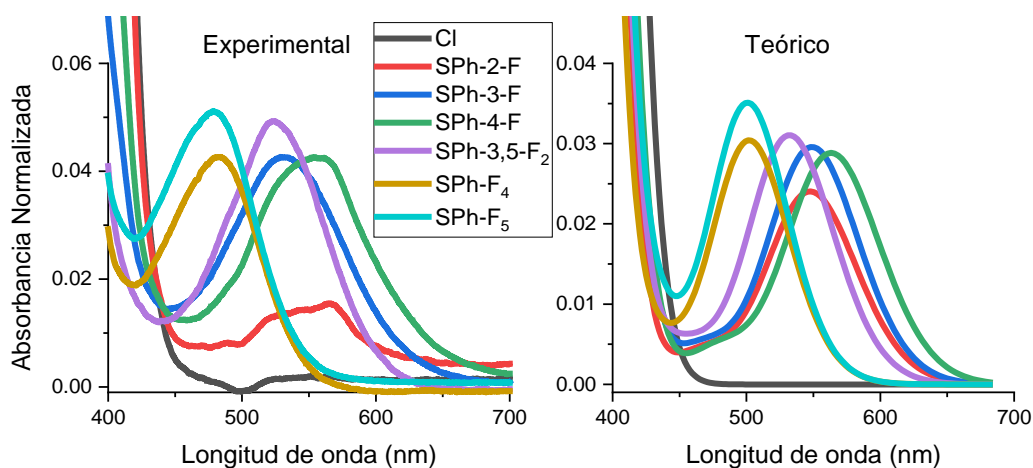


Figura 26. Espectro de absorción experimental (Izquierda) y teórico (Derecha) de los complejos del tipo  $[Pt(SR_f)(4'-pCIPhTerpy)]OTf$ .

Se encontró en el análisis teórico de las transiciones que dicha banda de absorción corresponde únicamente a la transición HOMO→LUMO, por lo que se realizó el estudio de composición orbital de dichos orbitales en cada uno de los complejos fluorados. Dicho análisis se muestra en la Tabla 7. Se observa que en todos los casos la naturaleza de dicha absorción es esencialmente ILCT ya que el nivel HOMO está principalmente centrado en el ligante fluorado y el LUMO centrado en la terpiridina.

*Tabla 7. Análisis orbital de la última banda de absorción de los complejos fluorados.*

Ligante	Longitud de onda (nm)			Fuerza del oscilador	HOMO			LUMO			ILCT
	Exp	Teo	Dif		Lig	Tpy	Pt	Lig	Tpy	Pt	
SPh-2-F	544	548	4	0.0268	87	2	11	1	94	6	93
SPh-3-F	530	549	19	0.0309	87	3	10	1	93	6	94
SPh-4-F	558	563	5	0.0308	87	3	10	1	93	6	94
SPh-3,5-F <sub>2</sub>	523	532	9	0.032	86	3	11	1	93	6	92
SPh-2,3,5,6-F <sub>4</sub>	483	502	19	0.0312	84	3	13	1	94	6	89
SPhF <sub>5</sub>	479	501	22	0.0449	84	3	13	1	94	6	89

Para demostrar que dicha banda de absorción es dependiente en gran medida del ligante que se utiliza, se comparó el máximo de absorción con el valor  $\sigma^+$  de Hammett, dicho valor se calculó mediante la Ecuación 11 [73,p278]

$$\sigma^+ = \text{Log}(Ka^{SRf}) - \text{Log}(Ka^{PhSH}) \quad (11)$$

Donde:

$\sigma^+$  es la sigma de Hammett

$Ka^{SRf}$  es la constante de acidez del tiolato fluorado

$Ka^{PhSH}$  es la constante de acidez del tiofenol

De este análisis se observa que la longitud de onda a la cual se encuentra esta banda de absorción es dependiente de la capacidad del ligante para estabilizar una carga negativa mediante resonancia  $\pi$  ya que la linealidad es alta (coeficiente de correlación 0.97), por lo que, mediante el conocimiento de la constante de acidez de otros ligantes tipo SPh-X-Y, se puede determinar el valor del gap y por lo tanto determinar las propiedades lumínicas de este tipo de complejos.



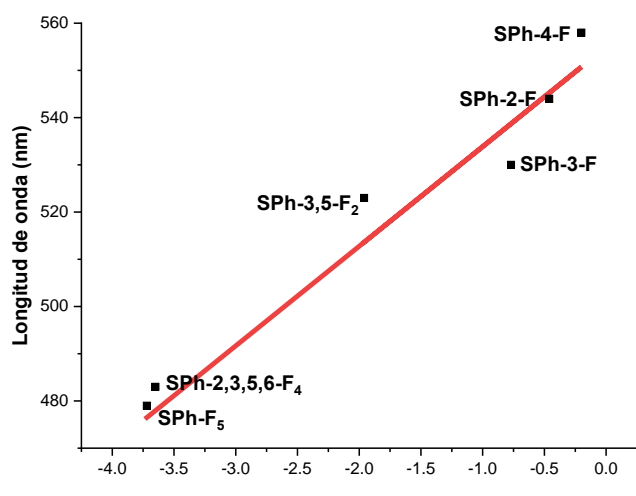


Figura 27. Relación entre la  $\sigma^+$  y la longitud de onda de la absorción en los complejos  $[Pt(SRf)(4'-pCIPhTerpy)]OTf$ . Coeficiente de correlación 0.97

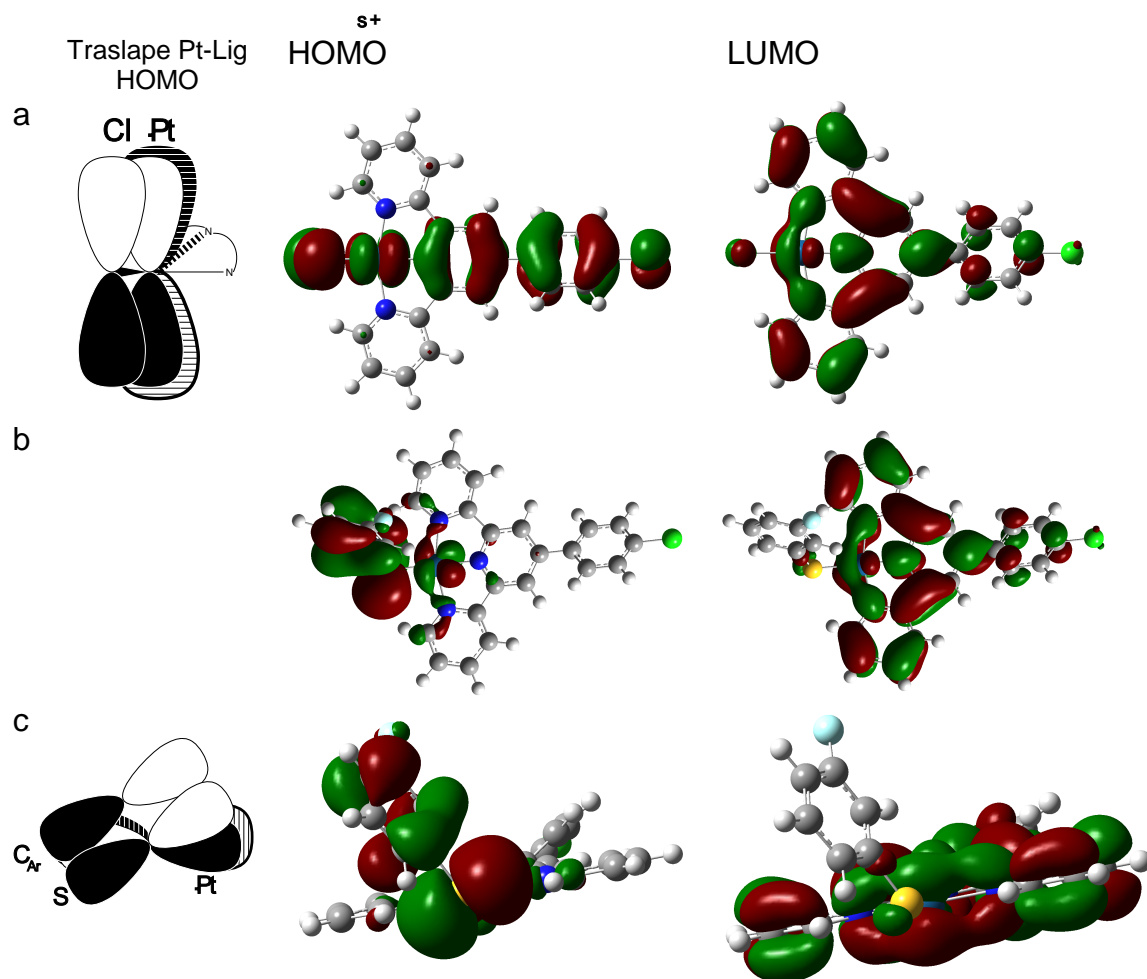


Figura 28. Orbitales HOMO y LUMO de (a)  $[Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ , (b)  $[Pt(SPh-3-F)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$  visto desde arriba y (c) visto desde el plano

Es importante observar cómo cambia la densidad electrónica en dicha transición, en el caso del complejo  $[Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$  (Figura 28 (a)) el orbital  $d_{yz}$  del platino y el  $p_z$  del cloro están en el mismo plano formando una

interacción de antienlace, sin embargo en el caso de  $[\text{Pt}(\text{SPh-3-F})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  (Figura 28 (b),(c)) los orbitales que forman una interacción de antienlace son el  $d_{xy}$  del platino y el  $p_z$  del azufre pero, contrario a lo esperado, no interaccionan en un ángulo ideal de  $90^\circ$  si no en un ángulo de  $60^\circ$  aproximadamente. Probablemente esto se deba a que a pesar de que el nivel HOMO tenga una interacción de antienlace Pt-X tanto en el complejo base (Cl) como en los fluorados ( $\text{SR}_F$ ), los orbitales de menor energía son más estables si tienen un ángulo de  $0^\circ$  respecto al sistema platino-terpiridina (como en el complejo base) ya que permite que exista un sistema conjugado más extendido. Sin embargo en los compuestos fluorados el anillo aromático presenta impedimento estérico para que exista una planaridad en la molécula, por lo que el ángulo que presentan estos compuestos es un balance entre la estabilidad electrónica y el impedimento estérico.

#### IV.2.2 Estado sólido

A diferencia de los estudios en disolución, los compuestos en estado sólido presentaron luminiscencia, esto debido principalmente a la facilidad del núcleo metálico de ser desactivado mediante relajación vibracional con el medio, sin embargo, esta relajación es más difícil en estado sólido ya que el sistema es rígido.

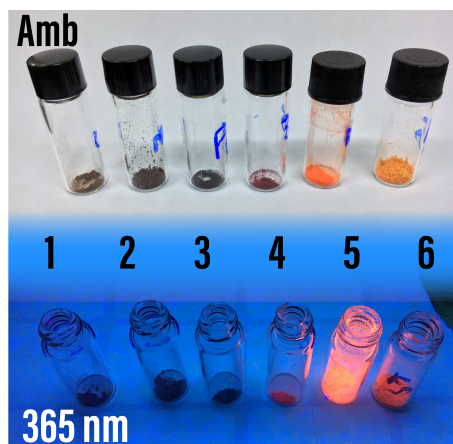


Figura 29. Complejos tipo  $[\text{Pt}(\text{SRf})(4'(4\text{-ClPh})\text{-Terpy})]\text{OTf}$  bajo luz natural y bajo luz ultravioleta de 365 nm.

1.  $\text{SPh-2-F}$
2.  $\text{SPh-3-F}$
3.  $\text{SPh-4-F}$
4.  $\text{SPh-3,5-F}_2$
5.  $\text{SPh-2,3,5,6-F}_4$
6.  $\text{SPh-F}_5$

El primer paso del análisis se realizó a los espectros de absorción que, a diferencia de los espectros en disolución, mostraron cambios significativos como se muestra en la Figura 30, donde se observa que todos los compuestos presentan una absorción importante en la región de entre 500 nm y 650 nm. De estos espectros

sólo cuatro tienen un máximo bien definido, por lo que se estudió si estos dependían del ligante utilizado. Se utilizó de nuevo el factor  $\sigma^+$  para comprobar dicha hipótesis y se obtuvo una tendencia con un coeficiente de correlación de 0.96 por lo que se asume que dicha absorción corresponde principalmente a la transición HOMO-LUMO como se estudió en los compuestos en disolución. Las absorciones a longitudes de onda menores a 500 nm no están definidas del todo ya que el equipo se saturó a estas longitudes de onda, por lo que no se pudo obtener información de esta región. Sin embargo, si se desea excitar la molécula, lo ideal es utilizar longitudes de onda entre 250 nm y 500 nm ya que la absorción de fotones se maximiza.

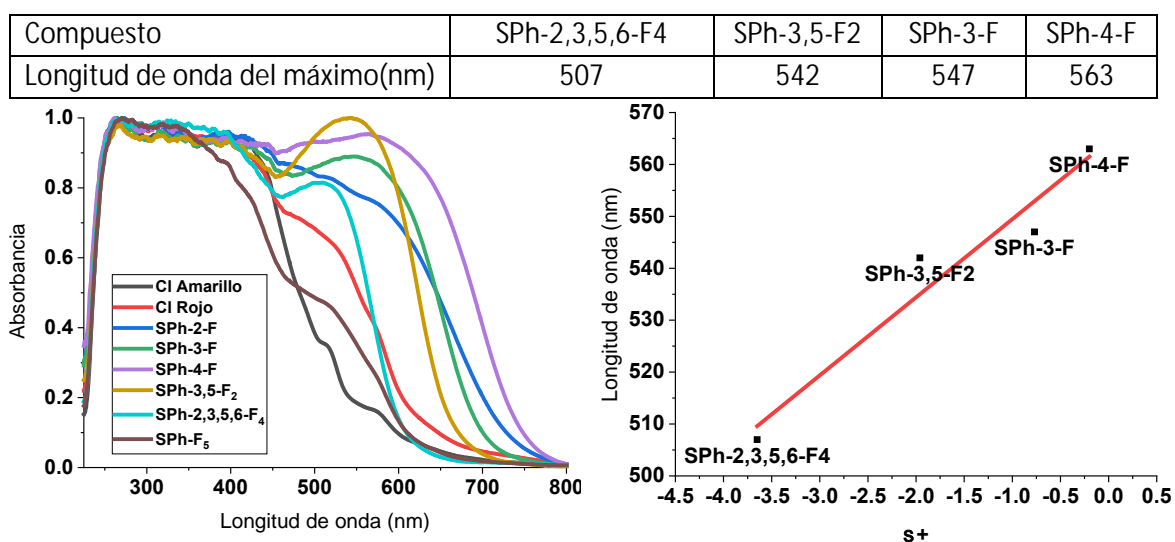


Figura 30. (derecha) Espectro de absorción en estado sólido de los complejos  $[Pt(SRf)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ , (izquierda) relación de la última banda de absorción con el carácter electroatractor del ligante.

Para analizar el espectro de emisión de los complejos  $[Pt(SRf)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$  se puso especial atención en la intensidad y longitud de onda que emitían los compuestos, como se observa en la [Figura 31](#) ambas características siguen la tendencia  $SPh-F_5 > SPh-2,3,5,6-F_4 > Cl > SPh-3,5-F_2 > SPh-2-F \approx SPh-3-F > SPh-4-F$ , al igual que las absorciones anteriormente estudiadas en la que la longitud de onda depende linealmente del carácter electroatractor del ligante.

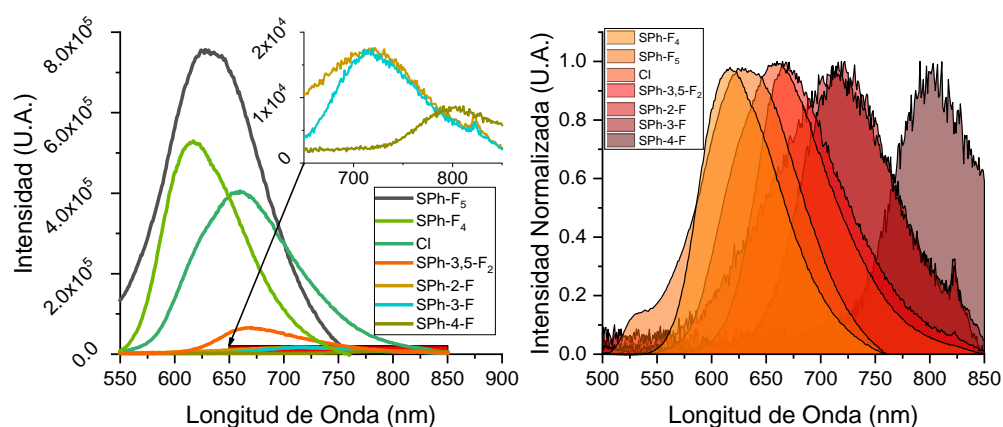


Figura 31. Espectro de emisión de los complejos  $[Pt(SRf)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ , no normalizada (Izquierda) y normalizada (Derecha).  $\lambda_{exc}=390$  nm (550 nm para SPh-4-F)

Para razonar este comportamiento tanto de las intensidades de emisión como en sus respectivas longitudes de onda es necesario recordar el análisis teórico realizado para los complejos en disolución, los cuales mostraban que el gap de los compuestos estaba determinado en el nivel HOMO por el ligante fluorado y el nivel LUMO por la terpiridina, por lo tanto la elección de un ligante electroattractor disminuye la energía del nivel HOMO mas no la del LUMO, lo cual aumenta la brecha energética y por lo tanto la energía de la absorción de mínima energía (tanto en disolución como en estado sólido) al igual que la emisión del compuesto. El crecimiento del gap también aumenta la eficiencia del proceso de emisión ya que dificulta el decaimiento no radiativo ([Figura 32](#)), lo cual puede ser comprobado observando las intensidades de los compuestos  $[Pt(SRf)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ . Dichos conceptos son expresados en la [Figura 32](#), donde se observa que si el gap es grande hay poco traslape entre los niveles vibracionales de cada nivel. Si por el contrario el gap es pequeño, el decaimiento térmico al estado base es favorecido, por lo tanto, disminuye la eficiencia de los procesos radiantes.

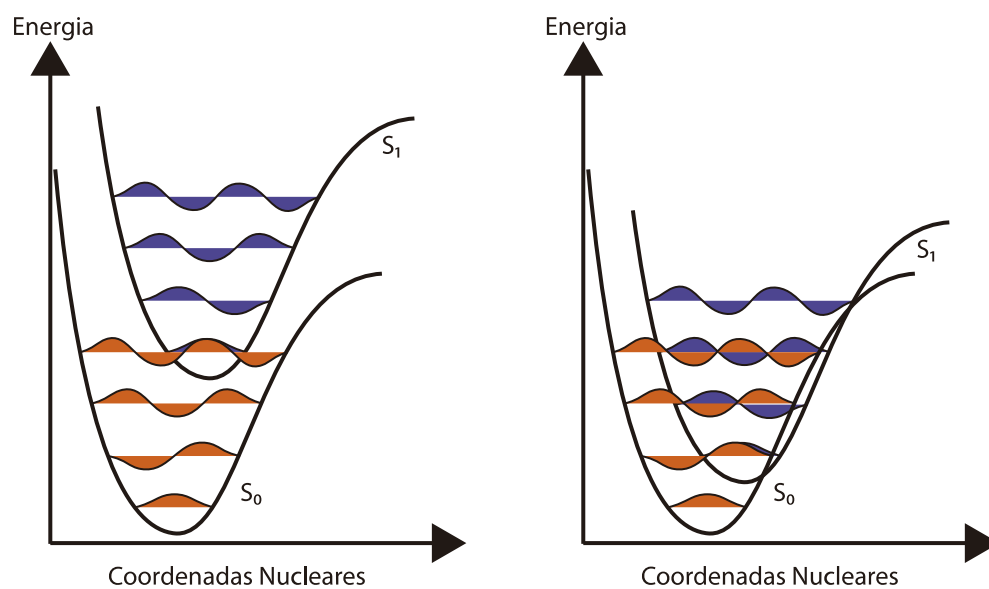


Figura 32. Esquema sobre los efectos de la energía del gap en la luminiscencia de los complejos  $[Pt(SR_F)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$ . Orbitales con gap grande (izquierda) en comparación con orbitales con gap pequeña (derecha).

## V. Conclusiones

Los compuestos  $[\text{Pt}(\text{Cl})(4'\text{-pCIPhTerpy})]\text{OTf}$  y  $[\text{Pt}(\text{SR}_F)(4'\text{-pCIPhTerpy})]\text{OTf}$  fueron sintetizados con altos rendimientos y fueron caracterizados por RMN- $^1\text{H}$ , análisis elemental, espectrometría electrónica e IR.

Uno de los aspectos más relevantes de este estudio es demostrar que los métodos computacionales permiten asignar transiciones electrónicas específicas asociadas con la luminiscencia de los complejos  $[\text{Pt}(\text{SR}_F)(4'\text{-pCIPhTerpy})]\text{OTf}$  dando resultados con un significado útil desde el punto de vista de diseño de compuestos luminiscentes, ya que en conjunto con resultados experimentales de UV en disolución y estado sólido y emisión en estado sólido, se identificaron fragmentos del complejo que son los que afectan cada paso del proceso de luminiscencia, los cuales son enlistados a continuación:

- **Absorción:** La terpiridina es la principal responsable de este proceso en especial a longitudes de onda cortas, ya que es la que capta de manera más eficiente los fotones y, sabiendo que el nivel LUMO está principalmente centrado en la estructura base de la terpiridina, se puede seleccionar un ligante en la posición 4' que absorba una longitud de onda específica dependiendo del uso que se le quiera dar al complejo. Lo cual no afectará el color de emisión significativamente.
- **Emisión:** La forma más eficiente de cambiar la longitud de onda de emisión es modificando el nivel HOMO, el cual está centrado principalmente en el ligante "X", que interacciona principalmente mediante interacciones  $\pi$ , por lo que la elección de un ligante con alta interacción  $\pi$  modifica drásticamente la luminiscencia del complejo. En el caso específico de los sistemas que contengan al ligante tiofenol sustituido es factible conocer el grado de desplazamiento que presentará el máximo de absorción conociendo únicamente el pKa en medio acuoso del tiofenol sustituido y el tiofeno lo cual permite un diseño más preciso de las propiedades ópticas de los complejos  $[\text{Pt}(\text{SR}_f)(4'\text{-pCIPhTerpy})]\text{OTf}$

- **Eficiencia:** Se observó que la eficiencia es dependiente de la brecha energética entre HOMO y LUMO y debido a que el nivel LUMO se modifica poco por el cambio de la terpiridina, la elección de ligantes electroattractores conduce a compuestos con mayor eficiencia lumínica

Debido a que el estudio teórico demostró ser útil para el análisis de la luminiscencia, se planea en un futuro cercano utilizar técnicas computacionales para analizar cómo el grado de electrodonación, retrodonación, interacción  $\pi$  y  $\sigma$  afectan al proceso de luminiscencia en diferentes complejos luminiscentes. Además, se plantea realizar estudios teóricos con dímeros para intentar predecir las interacciones que más afectan las propiedades lumínicas.

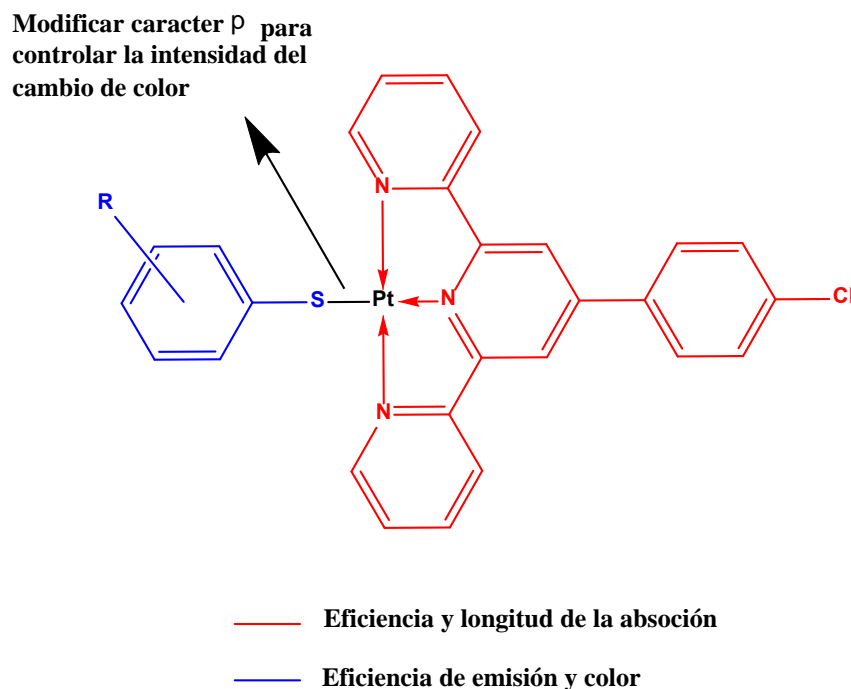


Figura 33. Propuesta del efecto de los fragmentos de los complejos  $[Pt(Cl)(4'(4-ClPh)-Terpy)]OTf$  sobre la luminiscencia.

## VI. Referencias

- [1] H. Zheng, Q. Wang, Y. Long, H. Zhang, X. Huang, R. Zhu, Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10650–10652. doi:10.1039/C1CC14741B.
- [2] W.R.G. Baeyens, B.L. Ling, U.A.T. Brinkman, S.G. Schulman, Principles and applications of luminescence spectrometry coupled to liquid chromatographic techniques, *J. Biolumin. Chemilumin.* 4 (1989) 484–499. doi:10.1002/bio.1170040164.
- [3] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, E. Palomares, J.R. Durrant, R. Vilar, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Reversible Colorimetric Probes for Mercury Sensing, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12351–12356. doi:10.1021/ja0517724.
- [4] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. doi:10.1002/9783527650002.
- [5] C.R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007. doi:10.1002/9783527621064.
- [6] R. Langen, I.J. Chang, J.P. Germanas, J.H. Richards, Winkler, H.B. Gray, Electron tunneling in proteins: coupling through a beta strand, *Science* (80-. ). 268 (1995) 1733 LP-1735. <http://science.sciencemag.org/content/268/5218/1733.abstract>.
- [7] J. Limburg, A Functional Model for O-O Bond Formation by the O<sub>2</sub>-Evolving Complex in Photosystem II, *Science* (80-. ). 283 (1999) 1524–1527. doi:10.1126/science.283.5407.1524.
- [8] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence, *Coord. Chem. Rev.* 84 (1988) 85–277. doi:10.1016/0010-8545(88)80032-8.
- [9] G. Di Marco, M. Lanza, S. Campagna, Luminescent Ru(II)-polypyridine complexes in poly-2-hydroxyethylmethacrylate matrices as oxygen sensors, *Adv. Mater.* 7 (1995) 468–471. doi:10.1002/adma.19950070512.



- [10] S.K. Thomson, G.B. Young, Synthesis and spectroscopic characteristics of trimethylsilylmethylplatinum(II) complexes with  $\eta^2$  alkene, nitrogen and phosphorus and sulphur donor ligands, *Polyhedron*. 7 (1988) 1953–1964. doi:10.1016/S0277-5387(00)80710-X.
- [11] F. Basolo, H.B. Gray, R.G. Pearson, Mechanism of Substitution Reactions of Complex Ions. XVII. 1 Rates of Reaction of Some Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Pyridine 2, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4200–4203. doi:10.1021/ja01501a021.
- [12] Q. Zhang, X. Wang, X. Wang, L. Wang, J. Zhang, Computational studies of electronic structures and photophysical properties of luminescent iridium(III) complexes based on amidinate/bis(pyridylphenyl) ligands, *Org. Electron.* 33 (2016) 281–289. doi:10.1016/j.orgel.2016.03.026.
- [13] D. Bousquet, R. Fukuda, D. Jacquemin, I. Ciofini, C. Adamo, M. Ehara, Benchmark Study on the Triplet Excited-State Geometries and Phosphorescence Energies of Heterocyclic Compounds: Comparison Between TD-PBE0 and SAC-CI, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 3969–3979. doi:10.1021/ct5003797.
- [14] G.A. Kukina, Crystal chemistry of complex platinum compounds. Part 2. Bivalent platinum compounds, *J. Struct. Chem.* 3 (1963) 457–477. doi:10.1007/BF00744093.
- [15] G.T. Morgan, F.H. Burstall, 323. Researches on residual affinity and coordination. Part XXXV. 2: 2': 2"-Tripyridylplatinum salts, *J. Chem. Soc.* (1934) 1498–1500. doi:10.1039/JR9340001498.
- [16] M. Howe-Grant, S.J. Lippard, P. Chalilpoyil, L.G. Marzilli, Metallointercalation Reagents: Thiolato Complexes of (2, 2': 6', 2'-Terpyridine)Platinum(II), *Inorg. Synth.* (1980). doi:doi:10.1002/9780470132517.ch28.
- [17] R.J. Mureinik, M. Bidani, Terpyridyl complexes of platinum(II), *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 625–629. doi:https://doi.org/10.1016/0020-1650(77)80070-6.
- [18] G. Annibale, M. Brandolisio, B. Pitteri, New routes for the synthesis of chloro(diethylenetriamine) platinum(II) chloride and chloro(2,2': 6',2"-terpyridine) platinum(II) chloride dihydrate, *Polyhedron*. 14 (1995) 451–453.

- doi:10.1016/0277-5387(94)00408-7.
- [19] K.W. Jennette, J.T. Gill, J.A. Sadowick, S.J. Lippard, Metallointercalation reagents. Synthesis, characterization, and structural properties of thiolato(2,2',2''-terpyridine)platinum(II) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6159–6168. doi:10.1021/ja00436a016.
- [20] B. Pitteri, G. Marangoni, L. Cattalini, T. Bobbo, Nucleophilic displacement of halides from monocationic platinum(II) complexes containing neutral tridentate chelating ligands with sulfur and nitrogen donors: kinetics and equilibria, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3853. doi:10.1039/dt9950003853.
- [21] B.J. Powell, Theories of phosphorescence in organo-transition metal complexes – From relativistic effects to simple models and design principles for organic light-emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 46–79. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.008.
- [22] S.D. Cummings, Platinum complexes of terpyridine: Synthesis, structure and reactivity, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 449–478. doi:10.1016/j.ccr.2008.04.013.
- [23] S.D. Cummings, Platinum complexes of terpyridine: Interaction and reactivity with biomolecules, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1495–1516. doi:10.1016/j.ccr.2008.12.009.
- [24] J. Martínez Laredo, Síntesis de compuestos de paladio con terpiridina y tiolatos bencenfluorados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017. <http://132.248.9.195/ptd2017/noviembre/310208628/Index.html>.
- [25] IUPAC, luminescence, in: *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, 2nd Ed, Blackwell Scientific Publications, Research Triangle Park, NC, 1997. doi:10.1351/goldbook.L03641.
- [26] M. Taniguchi, H. Du, J.S. Lindsey, PhotochemCAD 3: Diverse Modules for Photophysical Calculations with Multiple Spectral Databases, *Photochem. Photobiol.* 94 (2018) 277–289. doi:10.1111/php.12862.
- [27] M. Mamiya, Y. Suwa, H. Okamoto, M. Yamaji, Photochemically-assisted synthesis and photophysical properties of difluoroboronated  $\beta$ -diketones with fused four-benzene-ring chromophores, chrysene and pyrene, *Photochem. Photobiol. Sci.* 15 (2016) 928–936. doi:10.1039/C6PP00089D.

- [28] J.R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002. doi:10.1007/b112907.
- [29] D. Bousquet, R. Fukuda, P. Maitarad, D. Jacquemin, I. Ciofini, C. Adamo, M. Ehara, Excited-state geometries of heteroaromatic compounds: A comparative TD-DFT and SAC-CI study, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 2368–2379. doi:10.1021/ct400097b.
- [30] D. Jacquemin, B. Mennucci, C. Adamo, Excited-state calculations with TD-DFT: from benchmarks to simulations in complex environments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16987. doi:10.1039/c1cp22144b.
- [31] N. Ferre, M. Filatov, M. Huix-Rotllant, *Density-Functional Methods for Excited States*, 2015. doi:10.1007/978-3-319-22081-9.
- [32] B. Yang, S. Huang, J. Zhong, H. Zhang, Computational studies on the radiative and nonradiative processes of luminescent N-heteroleptic platinum(II) complexes, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 19 (2015) 7–14. doi:10.1016/j.orgel.2015.01.020.
- [33] C.A. Guido, D. Jacquemin, C. Adamo, B. Mennucci, Electronic Excitations in Solution: The Interplay between State Specific Approaches and a Time-Dependent Density Functional Theory Description, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 5782–5790. doi:10.1021/acs.jctc.5b00679.
- [34] C.A. Ullrich, Z. Yang, A Brief Compendium of Time-Dependent Density Functional Theory, *Brazilian J. Phys.* 44 (2014) 154–188. doi:10.1007/s13538-013-0141-2.
- [35] A. Bencini, Some considerations on the proper use of computational tools in transition metal chemistry, *Inorganica Chim. Acta.* 361 (2008) 3820–3831. doi:10.1016/j.ica.2008.03.076.
- [36] C. Adamo, D. Jacquemin, The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 845–856. doi:10.1039/C2CS35394F.
- [37] Theoretical Electronic Spectroscopy, (n.d.). <https://community.dur.ac.uk/d.j.tozer/research.html> (accessed January 18, 2019).
- [38] C.S. Angle, A.G. DiPasquale, A.L. Rheingold, L.H. Doerrer, Red and yellow

- solvates of chloro(2,2':6',2''-terpyridine) -platinum(II) chloride and Pt\*\*\*Pt interactions, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 62 (2006) 340–342. doi:10.1107/S010827010601924X.
- [39] S.E. Hobert, J.T. Carney, S.D. Cummings, Synthesis and luminescence properties of platinum(II) complexes of 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine and 4,4',4''-trichloro-2,2':6',2''-terpyridine, *Inorganica Chim. Acta.* 318 (2001) 89–96. doi:10.1016/S0020-1693(01)00420-0.
- [40] D.W. Fink, W.E. Ohnesorge, Luminescence of 2,2',2''-terpyridine, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 72–77. doi:10.1021/j100696a012.
- [41] T.K. Aldridge, E.M. Stacy, D.R. McMillin, Studies of the Room-Temperature Absorption and Emission Spectra of [Pt(trpy)X]<sup>+</sup> Systems, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 722–727. doi:10.1021/ic00082a017.
- [42] J.A. Bailey, M.G. Hill, R.E. Marsh, V.M. Miskowski, W.P. Schaefer, H.B. Gray, Electronic Spectroscopy of Chloro(terpyridine)platinum(II), *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4591–4599. doi:10.1021/ic00122a015.
- [43] D.R. McMillin, J.J. Moore, Luminescence that lasts from Pt(trpy)Cl<sup>+</sup> derivatives (trpy=2,2':6',2''-terpyridine), *Coord. Chem. Rev.* 229 (2002) 113–121. doi:10.1016/S0010-8545(02)00041-3.
- [44] M. Canadell, Enric, Liesse, *Orbital Approach to the electronic structure of solids*, Firsth, Oxford University Press, New York, 2012.
- [45] Z. Chval, M. Sip, J. V. Burda, The trans effect in square-planar platinum(II) complexes - A density functional study, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 2370–2381. doi:10.1002/jcc.20980.
- [46] S.-Y. Chang, J. Kavitha, J.-Y. Hung, Y. Chi, Y.-M. Cheng, E.Y. Li, P.-T. Chou, G.-H. Lee, A.J. Carty, Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Isoquinolinyll Indazolate Ligands: Synthetic Reaction Pathway and Photophysical Properties, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7064–7074. doi:10.1021/ic700877n.
- [47] K.M.-C. Wong, W.-S. Tang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, V.W.-W. Yam, Synthesis, Photophysical Properties, and Biomolecular Labeling Studies of Luminescent Platinum(II)-Terpyridyl Alkynyl Complexes, *Organometallics.* 23 (2004) 3459–3465. doi:10.1021/om049898h.

- [48] L.M. Hight, M.C. McGuire, Y. Zhang, M.A. Bork, P.E. Fanwick, A. Wasserman, D.R. McMillin,  $\pi$  Donation and Its Effects on the Excited-State Lifetimes of Luminescent Platinum(II) Terpyridine Complexes in Solution, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8476–8482. doi:10.1021/ic4004643.
- [49] K.M.-C. Wong, W.-S. Tang, X.-X. Lu, N. Zhu, V.W.-W. Yam, Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and Luminescence pH Sensors, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1492–1498. doi:10.1021/ic049079p.
- [50] R. Englman, J. Jortner, The energy gap law for radiationless transitions in large molecules, *Mol. Phys.* 18 (1970) 285–287. doi:10.1080/00268977000100171.
- [51] P.J. Blower, J.R. Dilworth, Thiolato-complexes of the transition metals, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121–185. doi:10.1016/0010-8545(87)85003-8.
- [52] E.A. Castro, M. Aliaga, J.G. Santos, Effect of substitution of oxygen by sulfur in the nonleaving group of a carbonate: kinetics of the phenolysis and benzenethiolysis of S -methyl aryl thiocarbonates, *J. Phys. Org. Chem.* 20 (2007) 533–538. doi:10.1002/poc.1192.
- [53] J.M. Wilson, R.J. Bayer, D.J. Hupe, Structure-reactivity correlations for the thiol-disulfide interchange reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7922–7926. doi:10.1021/ja00466a027.
- [54] D.J. Hupe, W.P. Jencks, Nonlinear Structure-Reactivity Correlations. Acyl Transfer between Sulfur and Oxygen Nucleophiles, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 451–464. doi:10.1021/ja00444a023.
- [55] H. Tannai, K. Tsuge, Y. Sasaki, O. Hatozaki, N. Oyama, Monodentate and bridging coordination of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazolate to a (2,2':6',2"-terpyridine)platinum(  $\text{Pt}^{II}$  ) center, *Dalt. Trans.* (2003) 2353–2358. doi:10.1039/B301390C.
- [56] J.A. Todd, L.M. Rendina, Synthesis and DNA-Binding Properties of Cationic 2,2':6',2' '-Terpyridineplatinum(II) Complexes Containing 1,2- and 1,7-Dicarba- closo -dodecaborane(12), *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3331–3333. doi:10.1021/ic025536v.
- [57] A.-Y. Tam, K.-C. Wong, N. Zhu, G. Wang, V.-W. Yam, Luminescent Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Metallogels Stabilized by Pt $\cdots$ Pt,  $\pi$ - $\pi$ , and

- Hydrophobic–Hydrophobic Interactions †, *Langmuir*. 25 (2009) 8685–8695. doi:10.1021/la804326c.
- [58] S. Pérez-Casas, J. Hernández-Trujillo, M. Costas, Experimental and theoretical study of aromatic-aromatic interactions. Association enthalpies and central and distributed multipole electric moments analysis, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 4167–4174. doi:10.1021/jp0225828.
- [59] A.H.J. Wang, J. Nathans, G. Van Der Marel, J.H. Van Boom, A. Rich, Molecular structure of a double helical DNA fragment intercalator complex between deoxy CpG and a terpyridine platinum compound, *Nature*. 276 (1978) 471–474. doi:10.1038/276471a0.
- [60] P.J. Bond, R. Langridge, K.W. Jennette, S.J. Lippard, X-ray fiber diffraction evidence for neighbor exclusion binding of a platinum metallointercalation reagent to DNA., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 72 (1975) 4825–4829. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC388824/>.
- [61] R. Zhang, Z. Liang, A. Han, H. Wu, P. Du, W. Lai, R. Cao, Structural, spectroscopic and theoretical studies of a vapochromic platinum(ii) terpyridyl complex, *CrystEngComm*. 16 (2014) 5531. doi:10.1039/c4ce00514g.
- [62] D. Reddy, D. Jaganyi, Controlling the extent of  $\pi$ -backbonding in platinum(ii) terpyridyl systems: a detailed kinetic, mechanistic and computational approach, *Dalt. Trans.* (2008) 6724. doi:10.1039/b809697j.
- [63] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Farkas, J.B. Foresman,

- J. V Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian 09, Revis. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. (2009). citeulike-article-id:9096580.
- [64] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.* 29 (2007) 839–845. doi:10.1002/jcc.20823.
- [65] A. Maroń, A. Szlapa, K. Czerwińska, J.G. Małecki, S. Krompiec, B. Machura, Solid-state and solution photoluminescence of platinum(ii) complexes with 4'-substituted terpyridine ligands – structural, spectroscopic and electrochemical studies, *CrystEngComm.* 18 (2016) 5528–5536. doi:10.1039/C6CE00890A.
- [66] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [67] A.W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 111–114. doi:10.1016/0009-2614(93)80086-5.
- [68] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 669–681. doi:10.1002/jcc.10189.
- [69] A. Galano, A. Pérez-González, R. Castañeda-Arriaga, L. Muñoz-Rugeles, G. Mendoza-Sarmiento, A. Romero-Silva, A. Ibarra-Escutia, A.M. Rebollar-Zepeda, J.R. León-Carmona, M.A. Hernández-Olivares, J.R. Alvarez-Idaboy, Empirically Fitted Parameters for Calculating pKa Values with Small Deviations from Experiments Using a Simple Computational Strategy, *J. Chem. Inf. Model.* 56 (2016) 1714–1724. doi:10.1021/acs.jcim.6b00310.
- [70] V.W.-W. Yam, K.M.-C. Wong, N. Zhu, Solvent-induced aggregation through metal...metal/pi...pi interactions: large solvatochromism of luminescent organoplatinum(II) terpyridyl complexes., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6506–6507. doi:10.1021/ja025811c.
- [71] D.E. Janzen, K.R. Mann, Red and Orange Polymorphs of

- [Pt(terpy)Cl]Cl·2H<sub>2</sub>O, *J. Chem. Crystallogr.* 43 (2013) 292–298. doi:10.1007/s10870-013-0419-9.
- [72] R. Büchner, C.T. Cunningham, J.S. Field, R.J. Haines, D.R. McMillin, G.C. Summerton, Luminescence properties of salts of the [Pt(4'Ph-terpy)Cl]<sup>+</sup> chromophore: crystal structure of the red form of [Pt(4'Ph-terpy)Cl]BF<sub>4</sub> (4'Ph-terpy = 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 4 (1999) 711–718. doi:10.1039/a807914e.
- [73] J. March, *Advanced organic chemistry: reactions, mechanism and structure*, Fourth ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [74] G. Cuevas, F. Cortés, *Introducción a la Química computacional*, Primera, Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [75] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Segunda Ed, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2013.
- [76] Z. Lin, Interplay between theory and experiment: Computational organometallic and transition metal chemistry, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 602–611. doi:10.1021/ar9002027.
- [77] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10757. doi:10.1039/b907148b.
- [78] F. Neese, *Applying Computational Chemistry to Transition Metal Complexes A Primer on Ligand Field Theory*, (2013).
- [79] Differences Between Using Acetonitrile and Methanol for Reverse Phase Chromatography, (n.d.). [https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/35/35lab.html?fbclid=IwAR2AaBfZ5bh2rctg8MjBOJkMBW2gz7F0oCr9JWz1bv8ikOFzs2te419B\\_Jw](https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/35/35lab.html?fbclid=IwAR2AaBfZ5bh2rctg8MjBOJkMBW2gz7F0oCr9JWz1bv8ikOFzs2te419B_Jw) (accessed January 21, 2019).

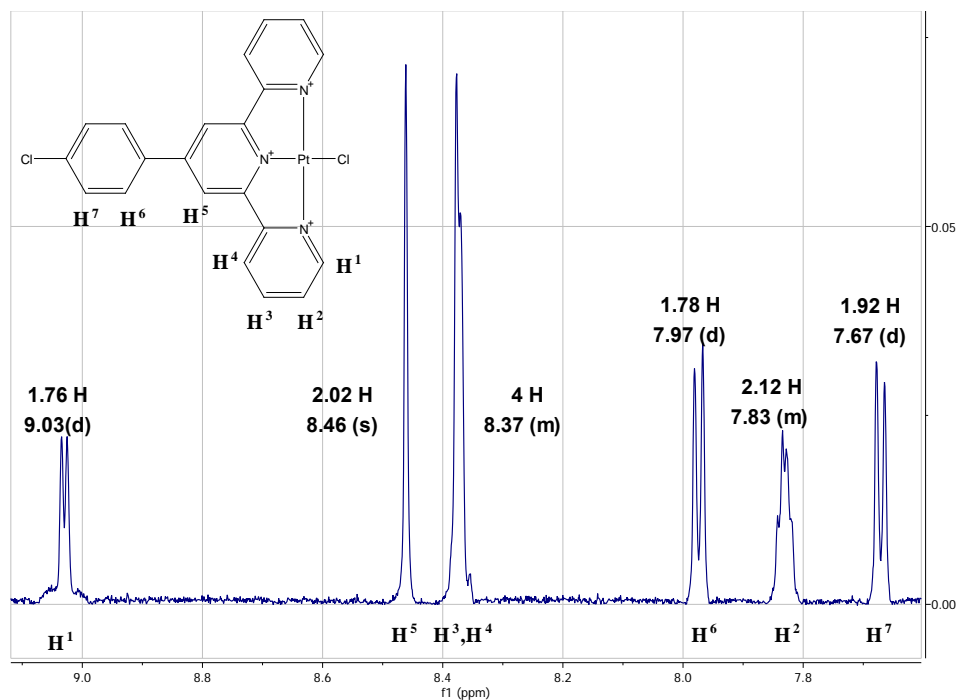


## VII. Anexos

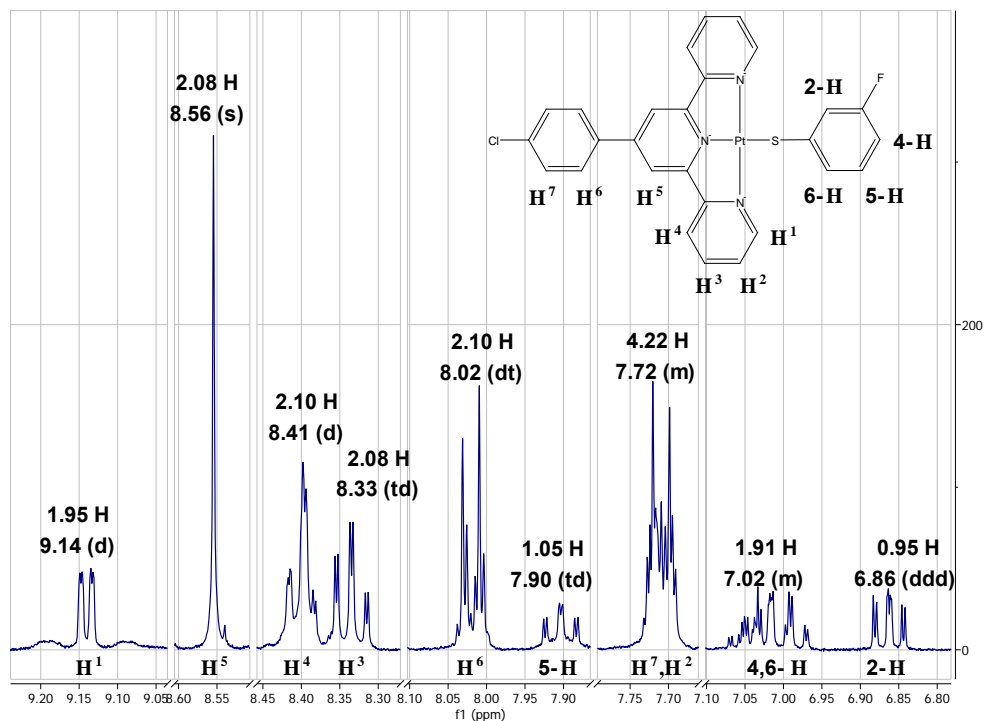
### VII.1 Espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>19</sup>F de los compuestos finales.

#### VII.1.1 RMN-<sup>1</sup>H

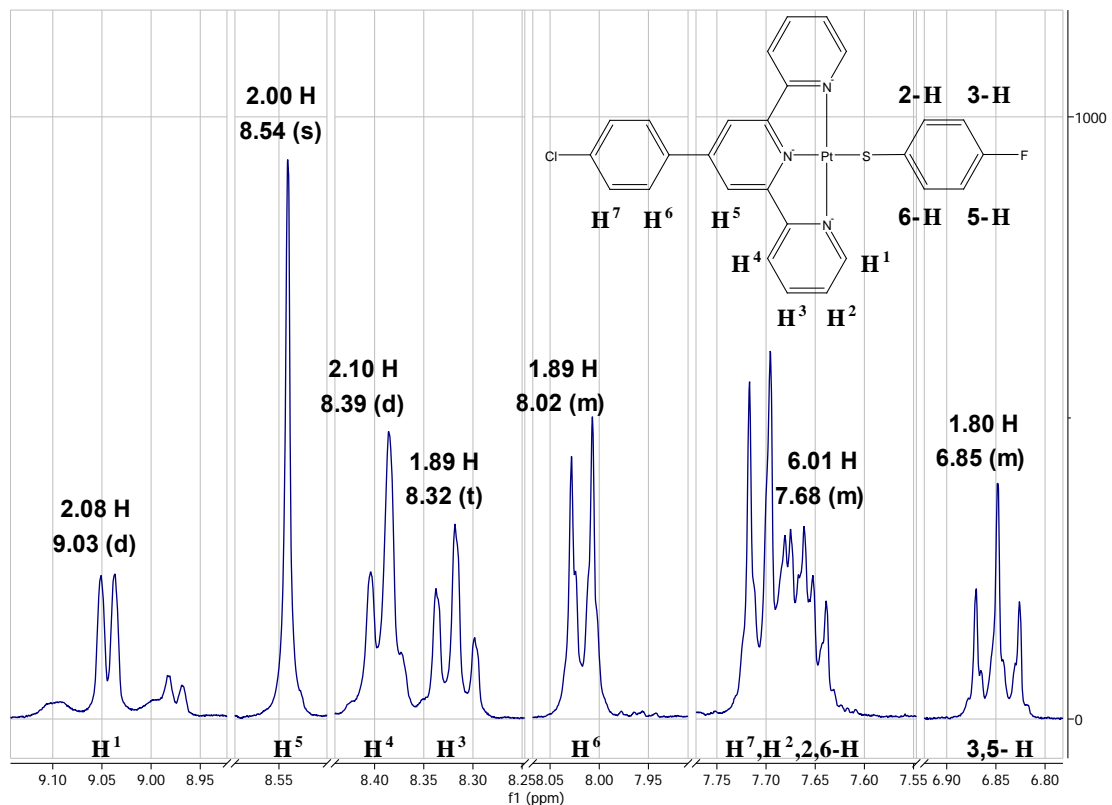
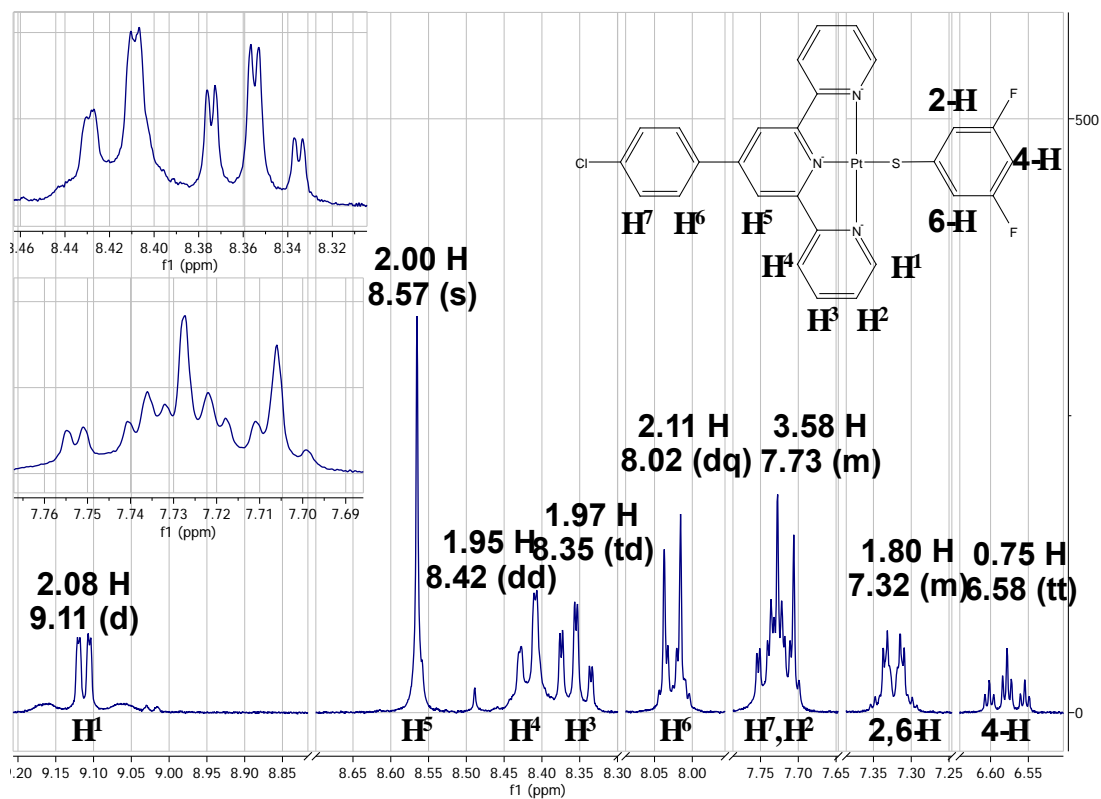
[Pt(Cl)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

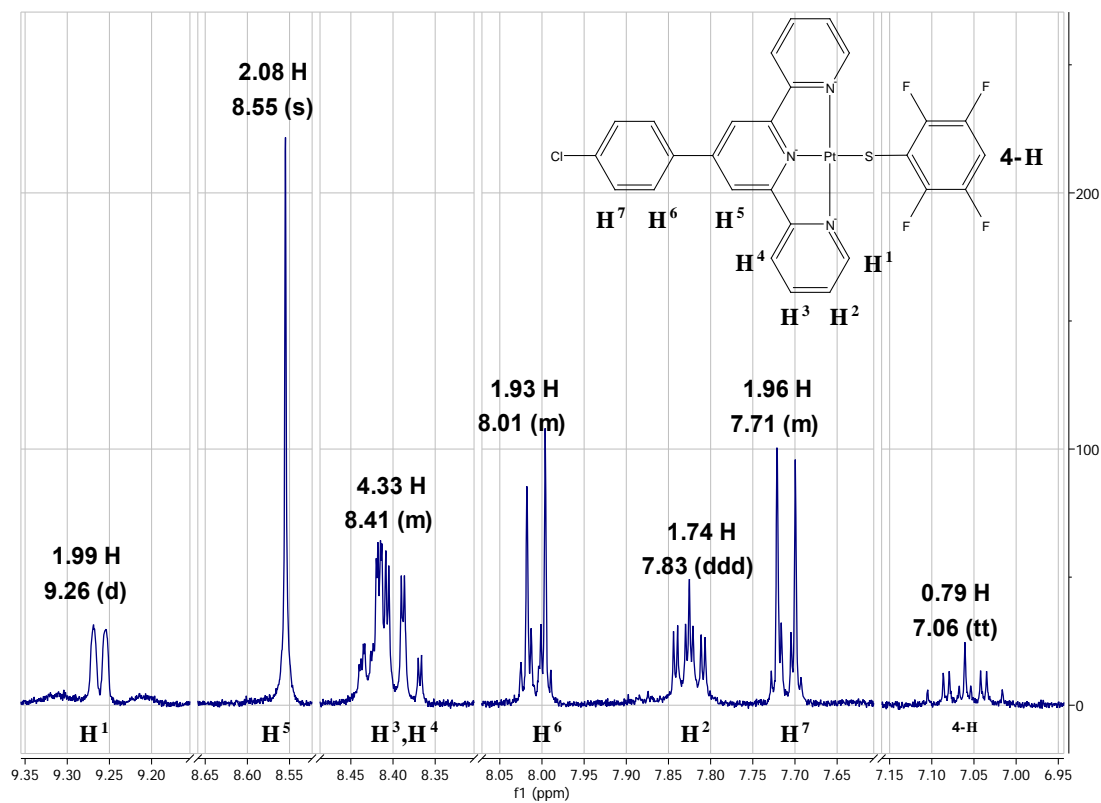
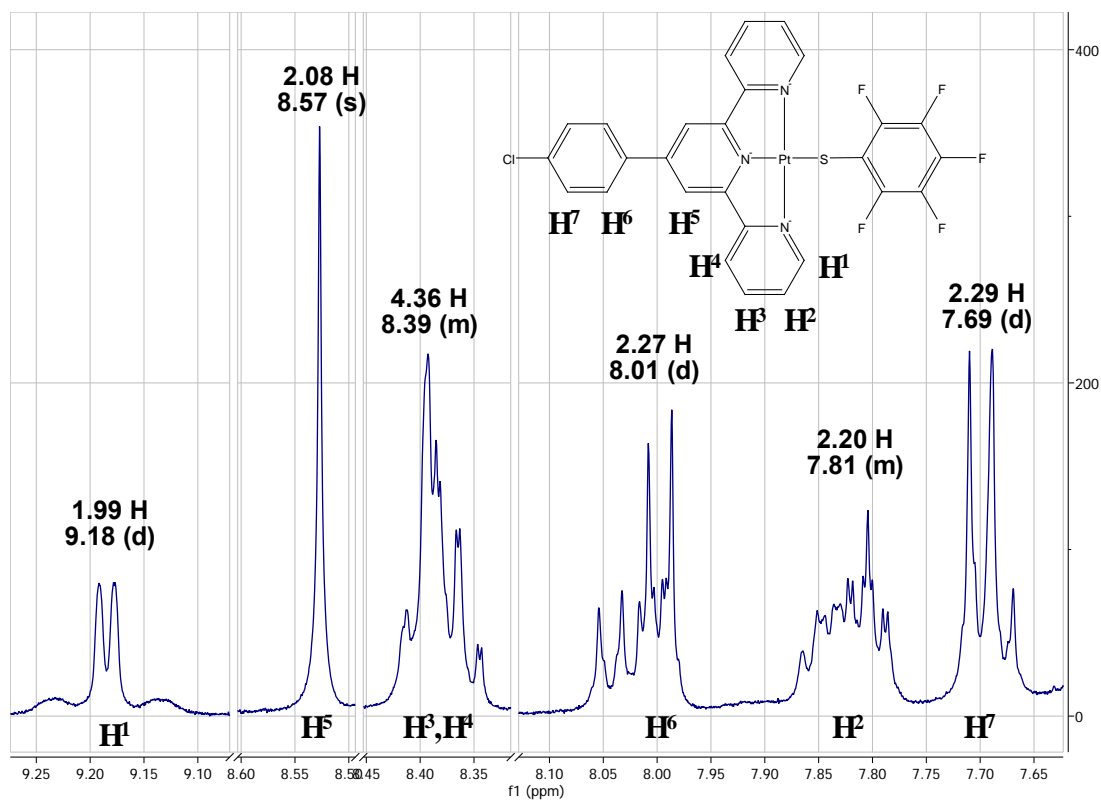


[Pt(SPh-3-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



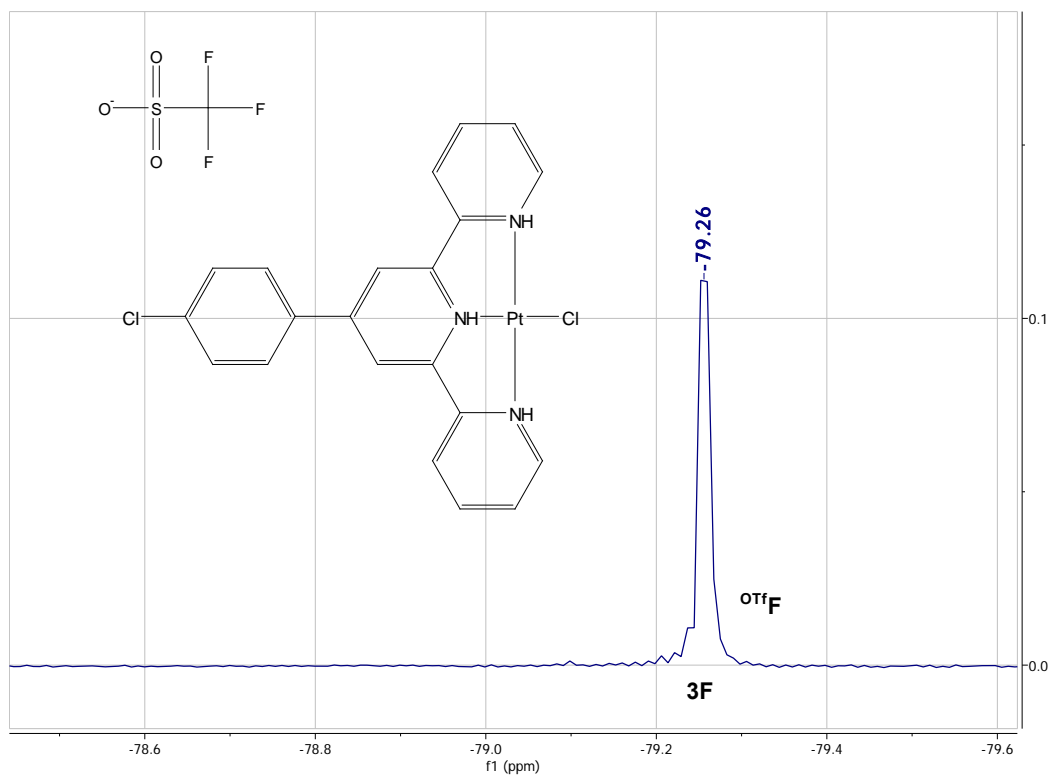
## [Pt(SPh-4-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

[Pt(SPh-3,5-F<sub>2</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

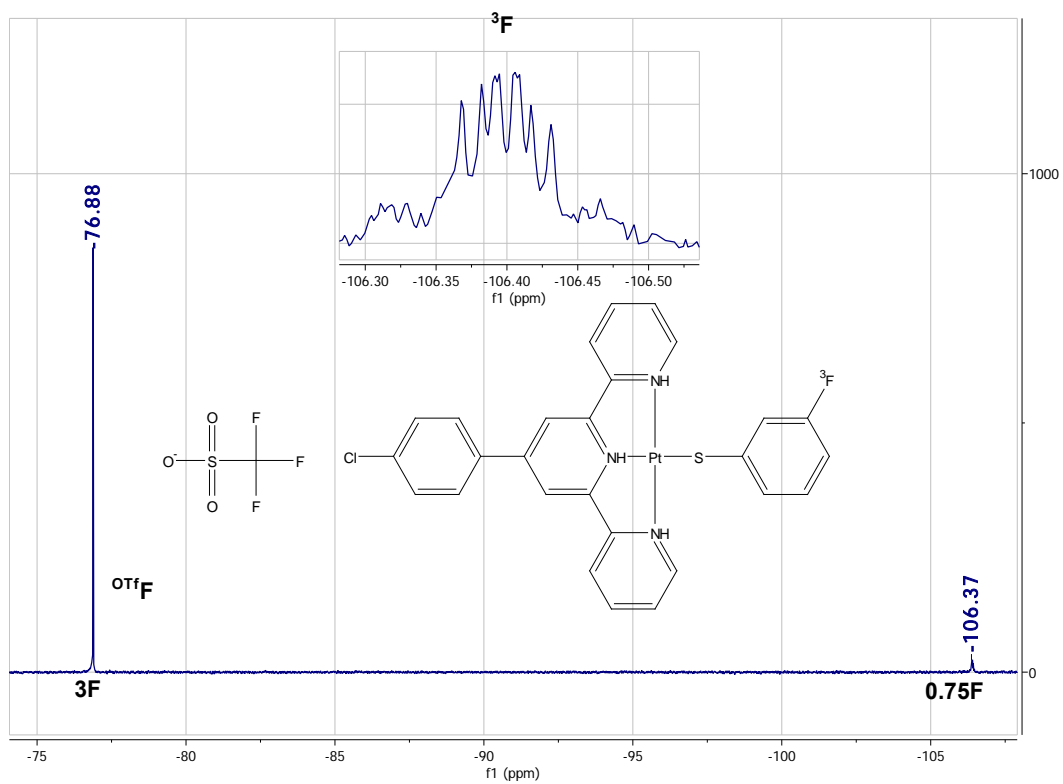
[Pt(SPh-2,3,5,6-F<sub>4</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf[Pt(SPh-2,3,4,5,6-F<sub>5</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

VII.1.2RMN-<sup>19</sup>F

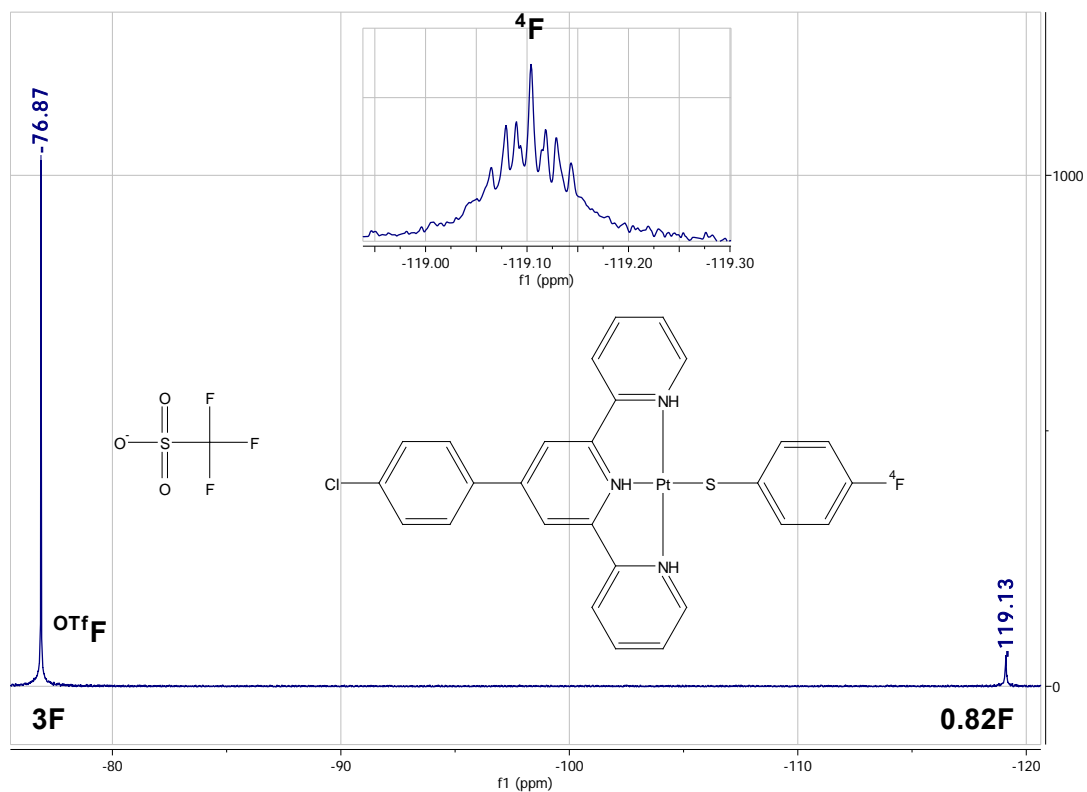
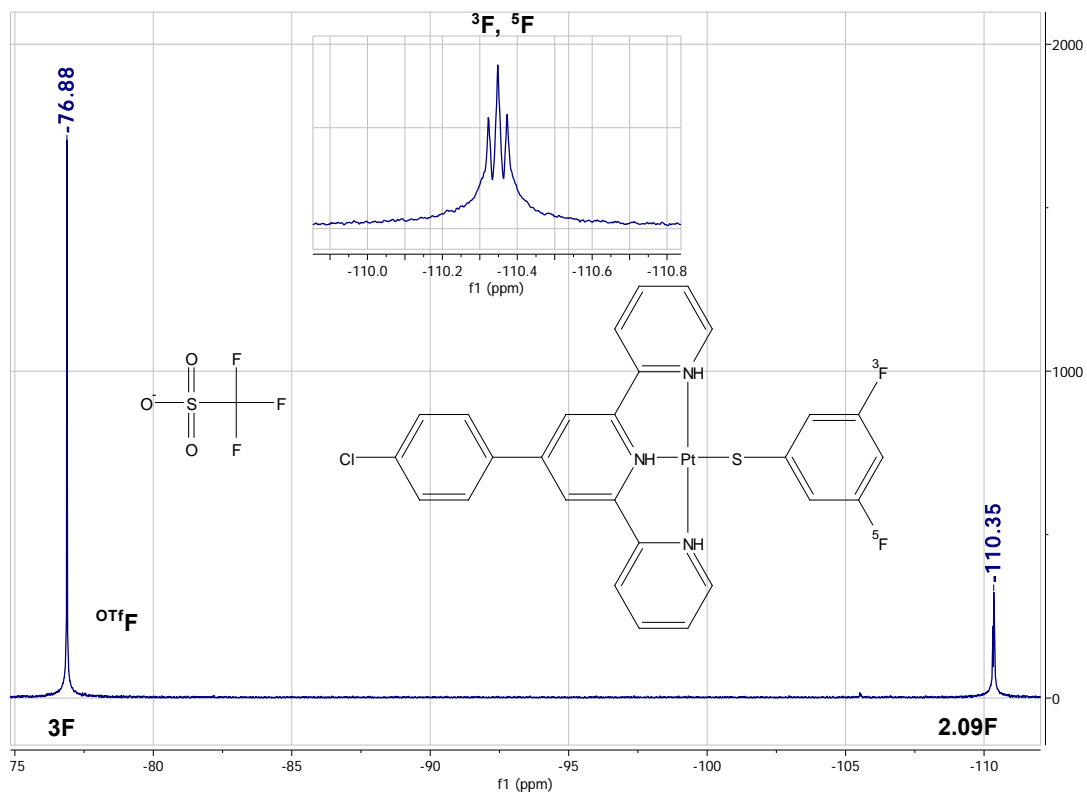
[Pt(Cl)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



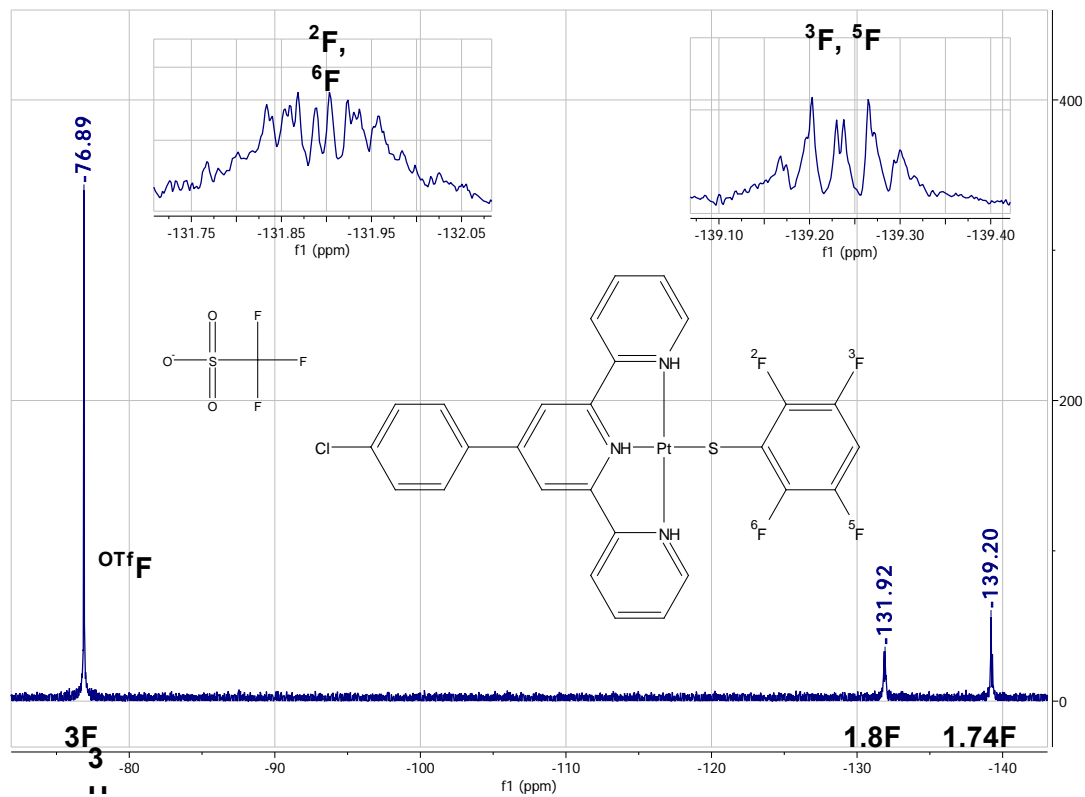
[Pt(SPh-3-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



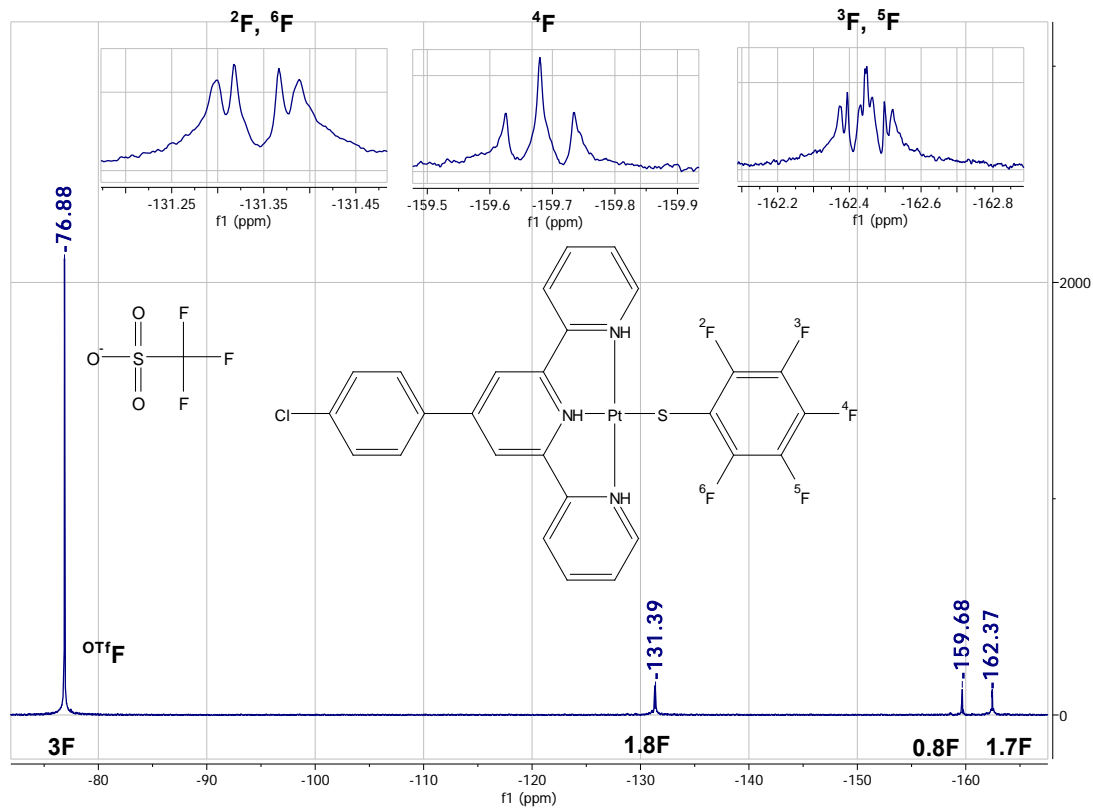
## Pt(SPh-4-F)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

[Pt(SPh-3,5-F<sub>2</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf

[Pt(SPh-2,3,5,6-F<sub>4</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



[Pt(SPh-2,3,4,5,6-F<sub>5</sub>)(4'-(4-ClPh)-Terpy)]OTf



## VII.2 Elección de funcional

Tabla 8. Elección del funcional. Todas las optimizaciones mostradas usaron la base 6-31g+(d,p), se expresa el resultado con menor error en negritas y el segundo resultado con menor error es subrayado.

Funcional	Experimental	B3LYP	CAM-B3LYP	M062X	WB97XD	PBE0
Enlace						
Pt-Cl	2.30	2.32	2.31	2.31	2.31	2.30
Pt-N1	2.03	2.04	2.03	2.03	2.03	2.01
Pt-N2	1.93	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93
Pt-N3	2.02	2.04	2.03	2.03	2.03	2.01
Cpara-Clpara	1.74	1.74	1.73	1.73	1.73	1.72
Cterpy-Csustituyente	1.49	1.48	1.48	1.48	1.48	1.47
<b>Suma de diferencias</b>	0.00	<u>-0.06</u>	<b>-0.02</b>	<b>-0.02</b>	<b>-0.02</b>	<u>0.06</u>
Ángulo						
Cl1-Pt-N1	99.00	99.01	98.93	98.82	98.89	98.68
Cl1-Pt-N2	179.62	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
Cl1-Pt-N3	99.05	99.01	98.93	98.82	98.89	98.68
N1-Pt-N3	161.93	161.97	162.13	162.35	162.22	162.65
C-Cterpy-Csus(izq)	121.02	120.85	120.66	120.50	120.57	120.74
C-Cterpy-Csus(der)	120.80	120.85	120.66	120.50	120.57	120.74
<b>Suma de diferencias</b>	0.00	-0.26	<u>0.10</u>	0.43	0.28	<b>-0.05</b>
Ángulo Torsión						
terpy-4sustituyente (Izquierdo)	-10.10	<b>-37.31</b>	-39.49	-40.14	-41.76	<u>-37.99</u>