



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de
coordinación con cationes del bloque d y bases de Schiff**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Adrian Olvera Nolasco

Asesor: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y
Nuclear, Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, mayo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de
coordinación con cationes del bloque d y bases de Schiff**

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Adrian Olvera Nolasco

Asesor: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química
Orgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM



Ciudad de México, mayo de 2021

Jurado asignado

Presidente: Dra. Martha Elena Sosa Torres

Vocal: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Vocal: Dr. Haggeo Desirena Enrríquez

Vocal: Dra. María del Pilar Carreón Castro

Secretario: Dr. Vojtech Jancik

Lugar donde se desarrolló la investigación:

Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Sustenta:

Q. Adrian Olvera Nolasco

“If Murphy’s Law can go wrong, it will”

Silverman’s Paradox

Agradecimientos

A la UNAM, por ser mi segundo hogar en el que se me ha brindado de todo lo necesario para mi formación académica y personal.

A mi padre, por todo el cariño, por estar siempre conmigo apoyándome, por todo lo que me enseñaste, todo lo que vivimos juntos hace eco en todos los días de mi vida.

A mi madre, por todo tu cariño, todo el apoyo y por el buen ejemplo de trabajar duro y nunca rendirse pese a cualquier dificultad.

A Miriam hermana querida, por todo tu cariño y apoyo por todos los buenos recuerdos.

A Daniel mi querido hermano, por todo el apoyo y cariño, por las largas pláticas que disfruto tanto, las batallas, las victorias y momentos felices que podemos compartir.

A Emanuel mi querido hermanito, por tu apoyo y cariño, por todas las conversaciones interesantes, los buenos recuerdos, los consejos y todos los momentos divertidos que compartimos.

A Beatriz, por todo el tiempo que pasamos juntos, por tu apoyo en los estudios, por atravesar juntos esta aventura de los estudios de posgrado, por todos los momentos divertidos, por escucharme, por las pláticas interesantes y todas las victorias que compartimos, pero sobre todo te agradezco por mis más dichosos recuerdos.

A mi abuelita Cuca, por todo el cariño y por el ejemplo de fortaleza que nos das a todos en la familia.

A mi bella familia, por todo su apoyo y cariño.

A Nahin mi mejor amigo, por todos estos años de gran amistad, por todos los momentos divertidos y los buenos recuerdos.

A la Dra. Silvia Castillo, por los buenos consejos, por su tiempo, por su calidad humana y por todo el apoyo que nos brinda a todos sus alumnos que indudablemente mejora la calidad de nuestra formación.

A Alejandro, por tu amistad, por las pláticas interesantes, por ser un buen colega con quien siempre puedo compartir, por las victorias que compartimos.

A Jesús Durán, por tu amistad, por tu tiempo, por compartir tu conocimiento, por tu apoyo que sin duda aportó mucho a este trabajo.

Se agradece a los miembros del jurado Dra. Martha Elena Sosa Torres, Dr. Noé Zúñiga Villarreal, Dr. Haggeo Desirena Enríquez, Dra. María del Pilar Carreón Castro y Dr. Vojtech Jancik por la revisión y corrección del presente trabajo.

Se agradece al Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, por su apoyo para la realización del presente trabajo.

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

A los técnicos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación y a la industria (USAII).

Se agradece a la Dra. Karla P. Salas Martín y a R. Patricia Fierro Ramírez por el apoyo brindado en el área técnica.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA-UNAM IN221320, Proyecto PAIP 50009036 por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente trabajo.

Se agradece a CONACyT por la beca otorgada con CVU: 957190

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	4
2.1. Luminiscencia	5
2.1.1. Absorción de energía	5
2.1.2. Relajación del estado excitado.....	6
2.1.4. Entrecruzamiento de sistemas	6
2.1.4. Regla de selección de espín	7
2.1.5. Fluorescencia.....	7
2.1.6. Regla de Kasha y fluorescencia anti Kasha	7
2.1.6. Fosforescencia	8
2.1.4. Espectrometría de luminiscencia.....	8
2.1.5. Espectro de emisión.....	9
2.1.6. Espectro de excitación	10
2.1.7. Desplazamiento de Stokes.....	10
2.2. Bases de Schiff.....	11
3.1. Compuestos de coordinación luminiscentes de bases de Schiff y metales del bloque d.....	11
3.2. Antecedentes de las bases de Schiff tipo Salfen y bencimidazoles.....	15
3.2.1. Ligante 2,4-dihidroxisalfen (H ₂ salfen).....	18
4. Objetivos	23
4.1. Objetivo general.....	23
4.2. Objetivos particulares	23
5. Instrumental.....	24
5.1. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis disolución	24

5.2. Resonancia paramagnética electrónica	24
6. Metodología.....	24
6.1. Metodología de los cálculos computacionales.....	24
6.1.1. Cálculos de H ₂ salpfen	24
6.1.2. Cálculos de [Rh(salpfen)Cl].....	25
6.1.3. Cálculos de [Zn ₂ (salpfen) ₂].....	25
7. Resultados y discusión.....	25
7.1. Estructuras propuestas optimizadas mediante cálculos DFT	25
7.1.1. Estructuras optimizadas de H ₂ (salpfen)	26
7.1.2. Estructura optimizada de [Rh(salpfen)Cl].....	27
7.1.3. Estructura optimizada de [Zn ₂ (salpfen) ₂].....	28
7.2. Espectroscopía de IR y espectros de IR simulados.....	31
7.2.1 Espectroscopía de IR de H ₂ salpfen.....	31
7.2.2. Espectroscopía de IR de [Rh(salpfen)Cl]	35
7.3. Estudio de las propiedades luminiscentes de H ₂ salpfen y sus compuestos de coordinación	38
7.4. Estudio de RPE de [Co(salpfen)].....	48
8. Conclusiones.....	51
9. Referencias	52

Glosario de Símbolos y abreviaturas

Abs: Absorción

CIS: *Configuration Interaction Singles*

cps: cuentas por segundo

DFT: *Density Functional Theory*

DRXM: Difracción de Rayos X de Monocristal

DMF: Dimetilformamida

ECP: *Effective Core Potential*

Em: Emisión

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

IR: Infrarrojo

MB: Magnetón de Bohr

MeOH: Metanol

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

PCM: *Polarizable Continuum Model*

RPE: Resonancia Paramagnética Electrónica

s: Espín

SET: *Single Electron Transfer*

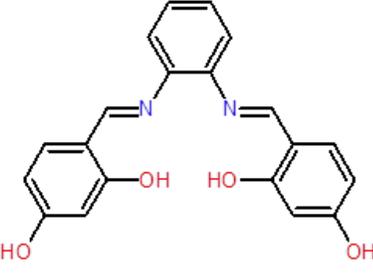
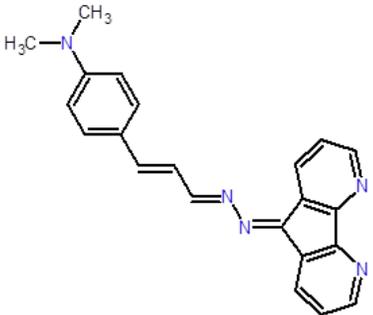
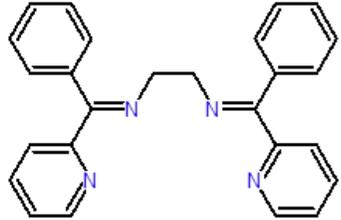
TD-DFT: *Time Dependent Density Functional Theory*

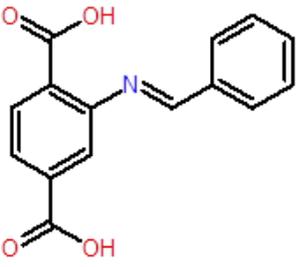
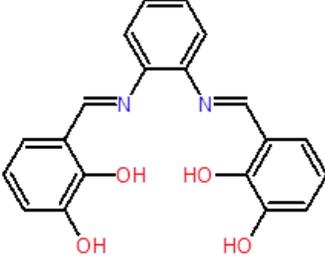
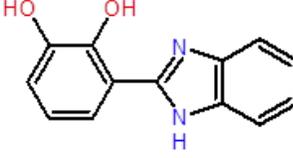
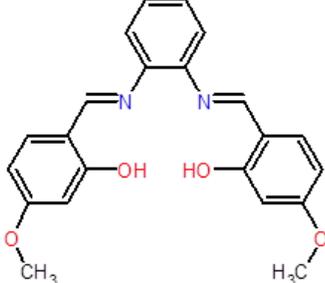
U. A.: Unidades arbitrarias

UV: Ultravioleta

λ_{exc} : Longitud de onda de excitación

Glosario de abreviaturas de compuestos

Nombre	Estructura	Abreviatura
2,4-dihidroxisalfen		H ₂ salpfen
4-((1 <i>E</i> ,3 <i>E</i>)-3-[(5 <i>H</i> -ciclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dipiridin-5-ilideno)hidrazinilideno]prop-1-en-1-il)- <i>N,N</i> -dimetilaniлина		mfh
<i>N,N'</i> -(bis(piridin-2-il)-bencilideno)-1,2-etanodiamina		L

<p>Ácido 2-((piridin-2-il)metilenoamino)benceno-1,4-dioico</p>		<p>LA</p>
<p>2,3-dihidroxisalfen</p>		<p>H₂salofen</p>
<p>3-(1<i>H</i>-bencimidazol-2-il)benceno-1,2-diol</p>		<p>LB</p>
<p>3-metoxi-2-hidroxisalfen</p>		<p>H₂salofenome</p>

1. Introducción

Para la investigación que realicé durante la licenciatura sintetice los compuestos de coordinación; $[\text{Cr}(\text{salpfn})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{salpfn})]$, $[\text{Ni}(\text{salpfn})]$, $[\text{Cu}(\text{salpfn})]$, $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$, $[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$ empleando como ligante la base de Schiff 2,4-dihidroxisalfen (H_2salpfn).¹

En aquella investigación caractericé los compuestos mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, susceptibilidad magnética, conductimetría, espectroscopía electrónica de absorción y emisión en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente, resonancia magnética nuclear de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfn})]$, $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$, $[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$ y difracción de rayos X de monocristal de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfn})]$, $[\text{Cu}(\text{salpfn})]$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$. En la figura 1 se muestran las estructuras propuestas de los compuestos con base en los experimentos realizados y las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X de monocristal.¹

Cuando se estudiaron los espectros electrónicos de emisión en disolución de DMF a temperatura ambiente de los compuestos obtenidos se observaron varias tendencias en su comportamiento; en todos los espectros de los compuestos de coordinación y del ligante libre se observó una banda de emisión alrededor de 380 nm, las emisiones de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfn})]$, $[\text{Cu}(\text{salpfn})]$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$ en 380 nm son menos intensas que las del ligante y en los espectros de los compuestos $[\text{Cr}(\text{salpfn})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{salpfn})]$, $[\text{Rh}(\text{salpfn})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfn})]\text{Cl}_2$ se observó una emisión en 440 nm que es 10 veces más intensa que las observadas en los espectros de $[\text{Ni}(\text{salpfn})]$, $[\text{Cu}(\text{salpfn})]$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfn})_2]$ el origen de este comportamiento no se explicó en la investigación realizada en aquel entonces. En la sección de resultados y discusión en la figura 27 se muestran los espectros electrónicos de emisión en disolución de DMF obtenidos en el trabajo anterior.¹

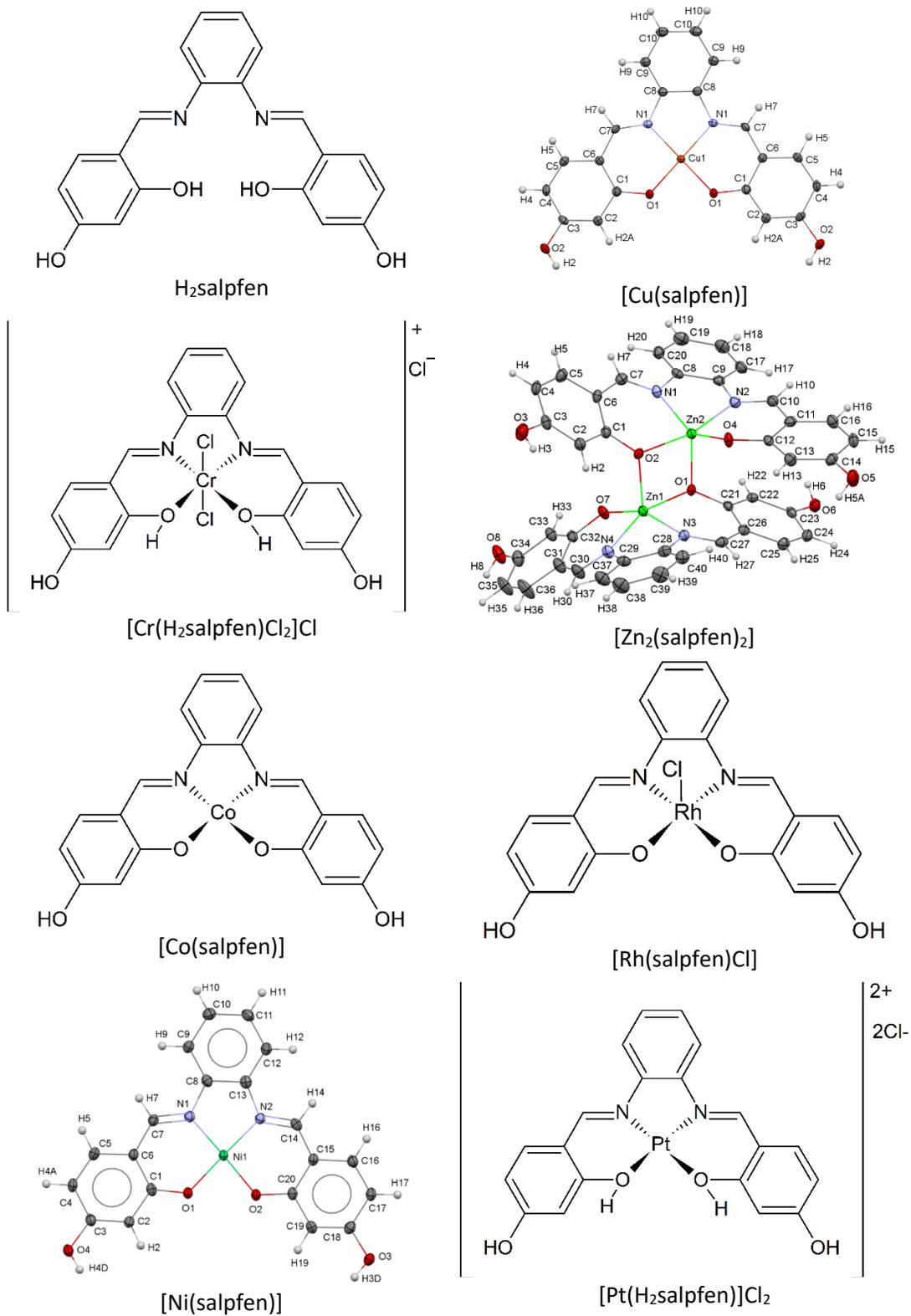


Figura 1. Compuestos de coordinación de $H_2salpfen$ sintetizados y caracterizados en investigación anterior²⁷

Para entender qué genera la intensa banda de emisión en 440 nm de los compuestos $[\text{Cr}(\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{salpfen})]$, $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ se realizó el presente trabajo en el que se modeló computacionalmente la estructura del compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ con los programas Gauss View 06 y Gaussian 16 y se obtuvo su espectro electrónico de absorción en disolución de DMF teórico mediante cálculos TD-DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos ligeros y la base def2svp para el átomo de Rh empleando el modelo de solvatación PCM. El espectro teórico obtenido es congruente con su contra parte experimental, el modelo arrojó como resultado que la banda de emisión más intensa del compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ se debe a una transferencia de carga de ligante a metal.

Al determinar el momento magnético efectivo del compuesto $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ durante la investigación anterior se encontró un valor de $\mu_{\text{ef}}=2.6 \text{ MB}^1$, en la literatura se han informado distintos valores de momento magnético efectivo para este compuesto $\mu_{\text{ef}}=1.6^2$, 2.7^3 MB Con la finalidad de entender a qué se debe esta discrepancia en la determinación del momento magnético efectivo del compuesto $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ en el presente trabajo se realizó un estudio de resonancia paramagnética electrónica del compuesto. Se encontró que un radical libre estabilizado en la estructura es lo que genera los momentos magnéticos altos reportados para este compuesto.

2. Antecedentes

En la actualidad los materiales luminiscentes tienen una gran cantidad de aplicaciones y son indispensables en diversas tecnologías; pinturas fluorescentes, tecnología luminaria, medios de contraste para imagenología médica, sellos de seguridad de billetes, etc.

Las bases de Schiff obtenidas a partir de aldehídos aromáticos son compuestos estables empleados como ligantes que poseen propiedades luminiscentes que pueden ser moduladas en función de sus sustituyentes o en función de los metales empleados en sus compuestos de coordinación, gracias a ello es posible obtener una gran variedad de materiales luminiscentes con características específicas empleando bases de Schiff para su desarrollo.

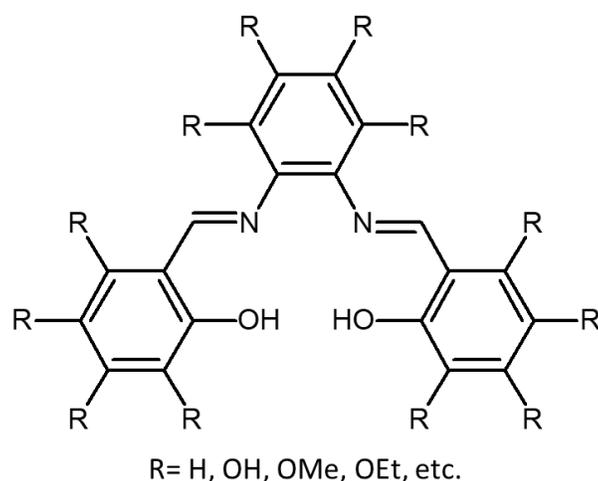


Figura 2. Estructura de las bases de Schiff tipo Salfen

Se han estudiado con anterioridad las propiedades luminiscentes de bases de Schiff tipo salfen (véase figura 2) y sus compuestos de coordinación con metales de transición; muchos resultados experimentales se han obtenido durante la última década; sin embargo, hasta donde se tiene conocimiento, no se han realizado modelos computacionales de varios de los compuestos estudiados, por ello con la finalidad de obtener un mejor entendimiento de las propiedades luminiscentes de

los compuestos de coordinación de las bases de Schiff se realiza el presente trabajo.

2.1. Luminiscencia

La luminiscencia es la propiedad que presentan las sustancias de emitir radiación electromagnética al relajarse al estado basal desde un estado excitado que es alcanzado mediante una transición electrónica debida a la absorción de energía. ⁴

Una forma de representar el fenómeno de luminiscencia es mediante diagramas de Jablonski. En estos diagramas se representan los estados electrónicos de una sustancia y los procesos que interconvierten dichos estados. En la Figura 3 se muestra el diagrama de Jablonski.⁵

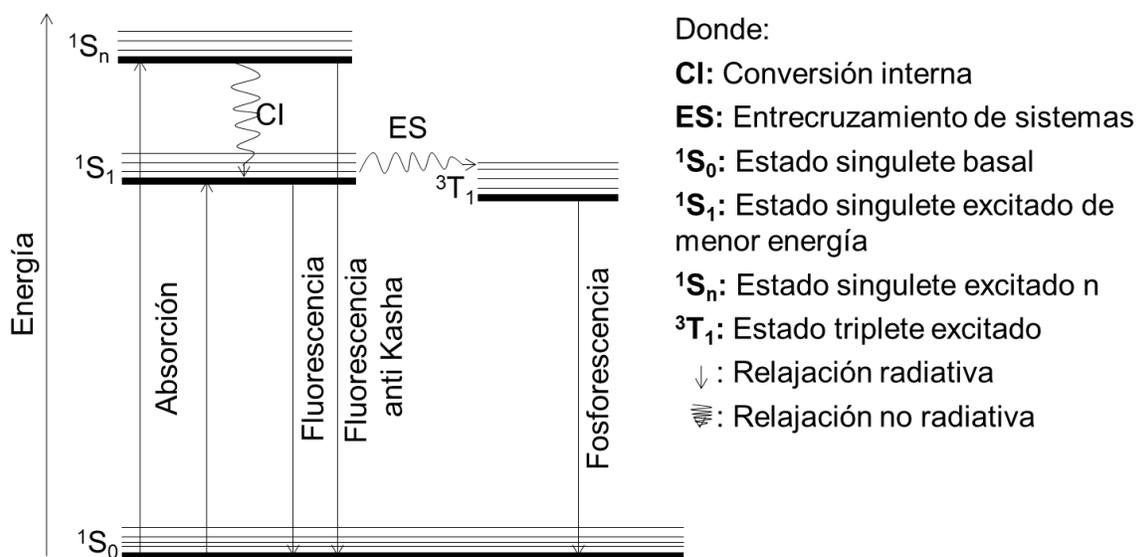


Figura 3. Diagrama de Jablonski ⁵

2.1.1. Absorción de energía

Una sustancia se encuentra en estado basal (1S_0) cuando su configuración electrónica es la de menor energía, si una absorción de energía produce la transición de un electrón a un estado de mayor energía que la del estado basal esto lleva a la sustancia a algún estado excitado n (1S_n). En este proceso la cantidad de

energía absorbida será igual a la diferencia de energía entre los estados basal y excitado. ⁶

Una forma de clasificar la luminiscencia es de acuerdo con la naturaleza de la energía absorbida en el proceso, por ejemplo; termoluminiscencia, electroluminiscencia, triboluminiscencia, quimioluminiscencia, radioluminiscencia y fotoluminiscencia. En el presente trabajo se estudia el fenómeno de fotoluminiscencia. ⁷

La fotoluminiscencia es un tipo de luminiscencia en el que la energía requerida para llevar una sustancia al estado excitado es suministrada en forma de radiación electromagnética. ⁸

2.1.2. Relajación del estado excitado

Una vez que una sustancia alcanza el estado excitado pueden ocurrir varios procesos de relajación. Cuando estos procesos implican una relajación vibracional (pérdida de energía en forma de calor) se les conoce como procesos no radiativos. Cuando la relajación del estado excitado ocurre por emisión de fotones se le conoce como relajación radiativa. ⁹

2.1.3. Conversión interna

La conversión interna es un proceso de relajación no radiativa en el que una sustancia pierde energía de forma vibracional cambiando entre estados electrónicos con la misma multiplicidad. En la figura 3 se esquematiza este proceso en el que la conversión interna se da entre un estado excitado n (1S_n) y el estado excitado de menor energía (1S_1). ^{5,9}

2.1.4. Entrecruzamiento de sistemas

El entrecruzamiento de sistemas es un proceso de relajación vibracional que implica un cambio de multiplicidad de espín, éste se favorece cuando aumenta el acoplamiento espín órbita. En la Figura 3 se esquematiza el entrecruzamiento de

sistemas entre el estado singulete excitado de menor energía (1S_1) y el estado triplete excitado de menor energía (3T_1).^{5,9}

2.1.4. Regla de selección de espín

No todas las transiciones electrónicas son permitidas. Debido a que el campo de la radiación electromagnética no puede modificar la orientación de los espines de los electrones, las transiciones electrónicas permitidas son aquellas en las que no se produce un cambio en el espín, a esto se le conoce como regla de selección de espín ($\Delta S=0$).^{8,10}

La regla de selección de espín se puede relajar cuando incrementa el acoplamiento de los momentos angulares de espín y orbital, este acoplamiento se vuelve más fuerte cuando aumenta el número atómico por lo que a este incumplimiento de la regla de selección de espín se le conoce como efecto del átomo pesado.^{8,10}

2.1.5. Fluorescencia

En un proceso de fluorescencia, el estado basal y excitado son de la misma multiplicidad, debido a ello los estados excitados en fluorescencia son usualmente de corta duración $<10^{-5}$ s ya que la transición entre estados cuánticos de la misma multiplicidad es permitida por la regla de selección de espín ($\Delta S=0$) por lo que el estado excitado se relajará fácilmente hacia el estado basal.¹¹

2.1.6. Regla de Kasha y fluorescencia anti Kasha

Las emisiones de fluorescencia que se observan más habitualmente se deben a las transiciones electrónicas entre el estado excitado de más baja energía y el estado basal, esto se debe a que los procesos de conversión interna entre estados excitados superiores (1S_2 , 1S_3 , ..., 1S_n) son en general tan rápidos (10^{-12} s) que los procesos de relajación radiativa (10^{-5} a 10^{-10} s) no pueden competir y quedan bloqueados.^{12,13}

Las emisiones de fluorescencia anti Kasha se deben a transiciones electrónicas entre estados excitados superiores y el estado basal, no es habitual observarlas

debido a la regla de Kasha, pero pueden favorecerse si se disminuye la temperatura para mitigar la pérdida de energía por relajación vibracional. ^{12, 13}

2.1.6. Fosforescencia

En un proceso de fosforescencia, los estados electrónicos basal y excitado son de diferente multiplicidad. Como la transición entre estados de distinta multiplicidad es prohibida por la regla de selección de espín, los procesos de fosforescencia son en general de mayor duración que los de fluorescencia con largos tiempos de duración ($>10^{-5}$ s) llegando a persistir por tiempo del orden de minutos. ¹¹

2.1.4. Espectrometría de luminiscencia

Una característica de las técnicas basadas en luminiscencia es la gran sensibilidad que presentan, siendo varios órdenes de magnitud más sensibles que las técnicas de absorción.⁵ Son tan sensibles que ha sido posible observar moléculas e inclusive átomos aislados mediante esta técnica, en la figura 4 se muestra una fotografía donde se observa la luz que emite un único ion de Sr^{2+} aislado en una en una trampa de iones. ¹⁴

Un fluorímetro es un dispositivo diseñado para excitar una muestra y cuantificar la emisión resultante en función de la longitud de onda de excitación o emisión. Estos dispositivos se componen de: una fuente de excitación, un monocromador situado entre la fuente de radiación y la muestra (monocromador de excitación), un porta muestras (para sólidos o líquidos) y un segundo monocromador que se ubica entre la muestra y el detector. ¹¹

En un fluorímetro el paso óptico que va de la fuente de emisión (muestra bajo estudio) hacia el detector no se encuentra en línea recta, en lugar de ello se cuenta con una rejilla de difracción y un par de espejos colimadores. Lo anterior se hace con la finalidad de evitar obtener falsas mediciones debidas a la generación de armónicos de la fuente de excitación y luz espuria emitida por fuentes externas. ¹¹

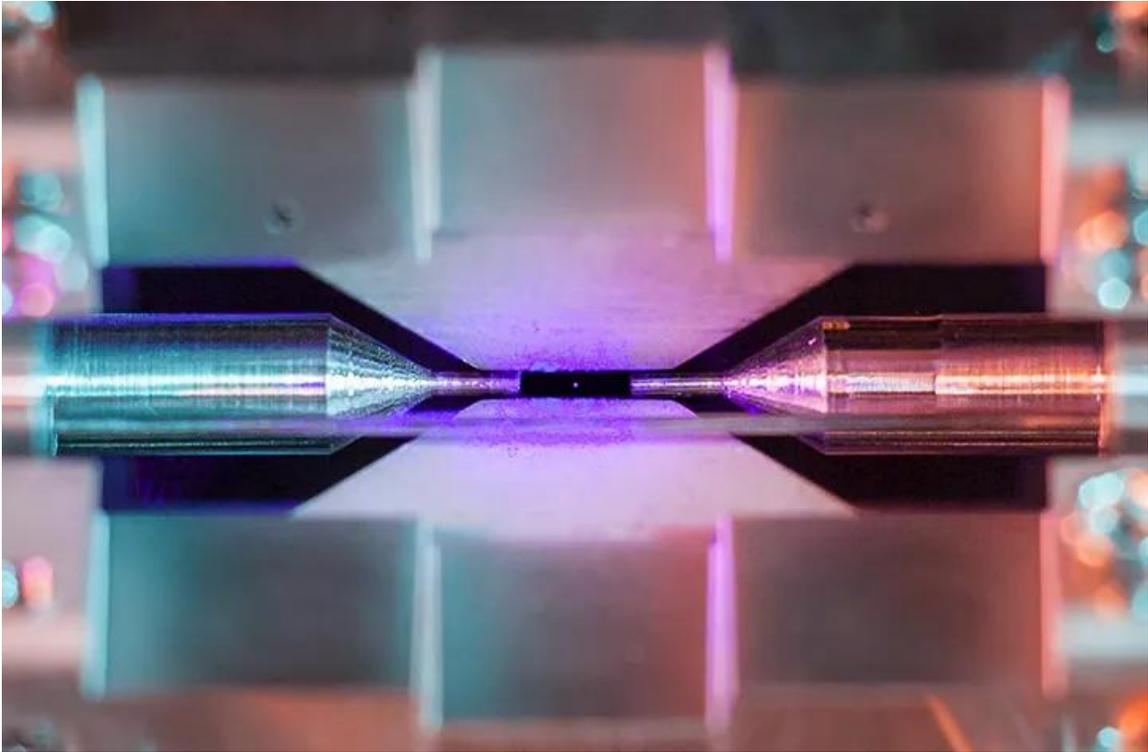


Figura 4. Foto de la emisión de un ion de Sr^{2+} en una trampa de iones ¹⁴

En la figura 4 se muestra la fotografía de un dispositivo que consta de dos electrodos separados a 2 mm de distancia que generan un campo electromagnético capaz de suspender un ion de Sr^{2+} que es irradiado con un láser de luz UV ocasionando que el ion de Sr^{2+} emita luz que es posible captar por una cámara fotográfica de larga exposición.⁷

2.1.5. Espectro de emisión

Para obtener un espectro de emisión la muestra es excitada con radiación electromagnética a una longitud de onda constante y el monocromador localizado entre la muestra y el detector (monocromador de excitación) genera un barrido de longitudes de onda.¹⁵ Lo anterior permite obtener un espectro que muestra las diferentes longitudes de onda en que emite la muestra cuando es irradiada con una sola longitud de onda observándose la intensidad máxima de emisión.¹¹ En la Figura 5 se muestra el espectro de emisión de $[\text{Cr}(\text{salpfn})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ como ejemplo. ¹

2.1.6. Espectro de excitación

La muestra es irradiada con luz a longitud de onda variable y un monocromador que se encuentra entre la muestra y el detector (monocromador de emisión) se mantiene a una longitud de onda fija que coincide con la longitud de onda del máximo del espectro de emisión. Así se obtiene un espectro en el que la intensidad con la que emite la muestra se encuentra en función de la longitud de onda con que se excita la muestra.¹⁵ En la Figura 5 se muestra el espectro de excitación de $[\text{Cr}(\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ como ejemplo.¹

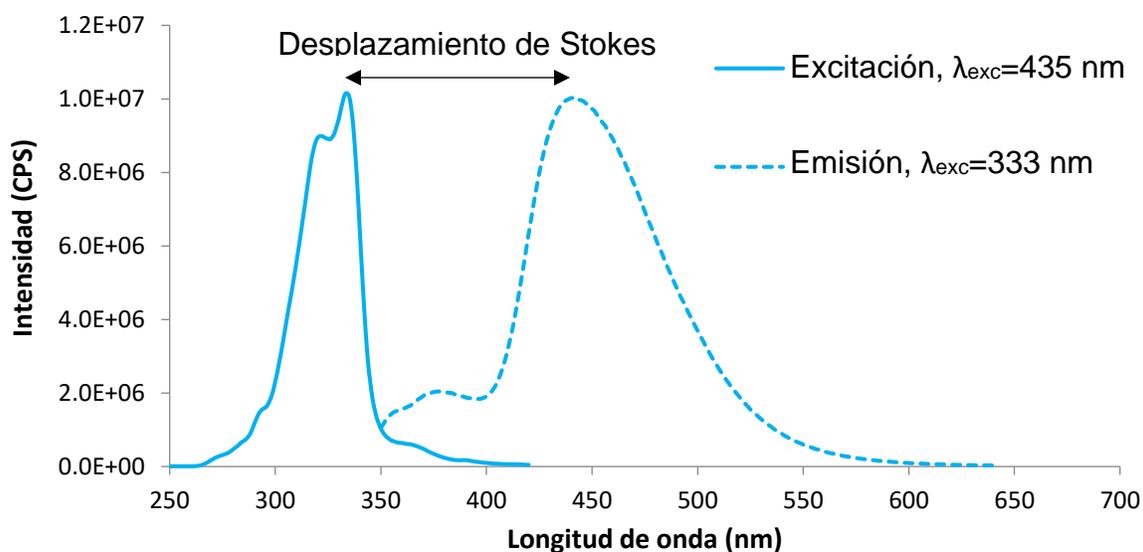


Figura 5. Espectro de excitación y emisión de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en DMF, concentración= 2×10^{-5} M a temperatura ambiente²⁷

2.1.7. Desplazamiento de Stokes

En un proceso de fotoluminiscencia la radiación electromagnética emitida por una sustancia suele ser diferente (usualmente menor) en energía que la radiación empleada para llevarla al estado excitado, a esta diferencia se le conoce como desplazamiento de Stokes. El desplazamiento de Stokes por definición es la diferencia entre el máximo de emisión y el máximo de absorción.¹¹ En la figura 5 se muestran los espectros de excitación y emisión de $[\text{Cr}(\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ y se muestra con una acotación en línea negra el desplazamiento de Stokes.

Si una sustancia emite fotones con la misma longitud de onda que la radiación electromagnética empleada para llevarla al estado excitado el desplazamiento de Stokes sería igual a cero, a este fenómeno se le conoce como fluorescencia de resonancia.¹¹

2.2. Bases de Schiff

Las bases de Schiff son compuestos que contienen el grupo imino, se sintetizan a partir de la reacción de condensación entre un aldehído o una cetona con una amina primaria liberando una molécula de agua por cada grupo imino formado.¹⁶

En la figura 6 se muestra un mecanismo propuesto para la formación del grupo imino en la síntesis de H₂salpfen a partir de 2,4-dihidroxibenzaldehído y o-fenilendiamina.

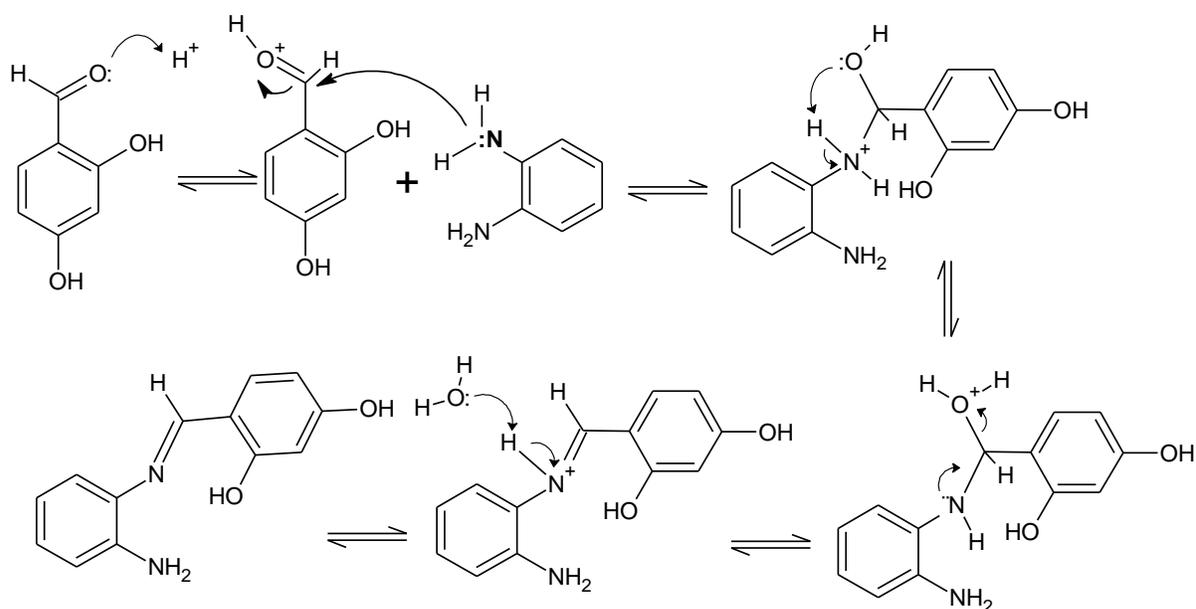


Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del grupo imino en el compuesto H₂salpfen

3.1. Compuestos de coordinación luminiscentes de bases de Schiff y metales del bloque d

Han sido reportados numerosos compuestos de coordinación de bases de Schiff con metales del bloque d con propiedades luminiscentes.¹⁷⁻²³

En 2010 Ibrahim Erden y colaboradores emplearon la base de Schiff 4-((1*E*,3*E*)-3-[(5*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipiridin-5-ylidene)hydrazinylidene]prop-1-en-1-yl)-*N,N*-dimethylaniline (mfh) para sintetizar los compuestos de coordinación Co-mfh y Ru-mfh. Encontraron que los compuestos obtenidos presentan propiedades luminiscentes con bandas de emisión anchas, el ligante posee un máximo de emisión en 700 nm (rojo), mientras que las emisiones de los compuestos de coordinación son desplazadas hacia el azul con máximo de emisión de 660 nm (naranja) para el compuesto de Ru-mfh y en 590 nm (verde) para el compuesto de Co-mfh. Con lo anterior expuesto se muestra que las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación de bases de Schiff pueden ser moduladas en función de los centros metálicos que sean empleados. En la figura 7 se muestran las estructuras propuestas de los compuestos que obtuvieron y sus espectros de emisión en disolución. ²⁴

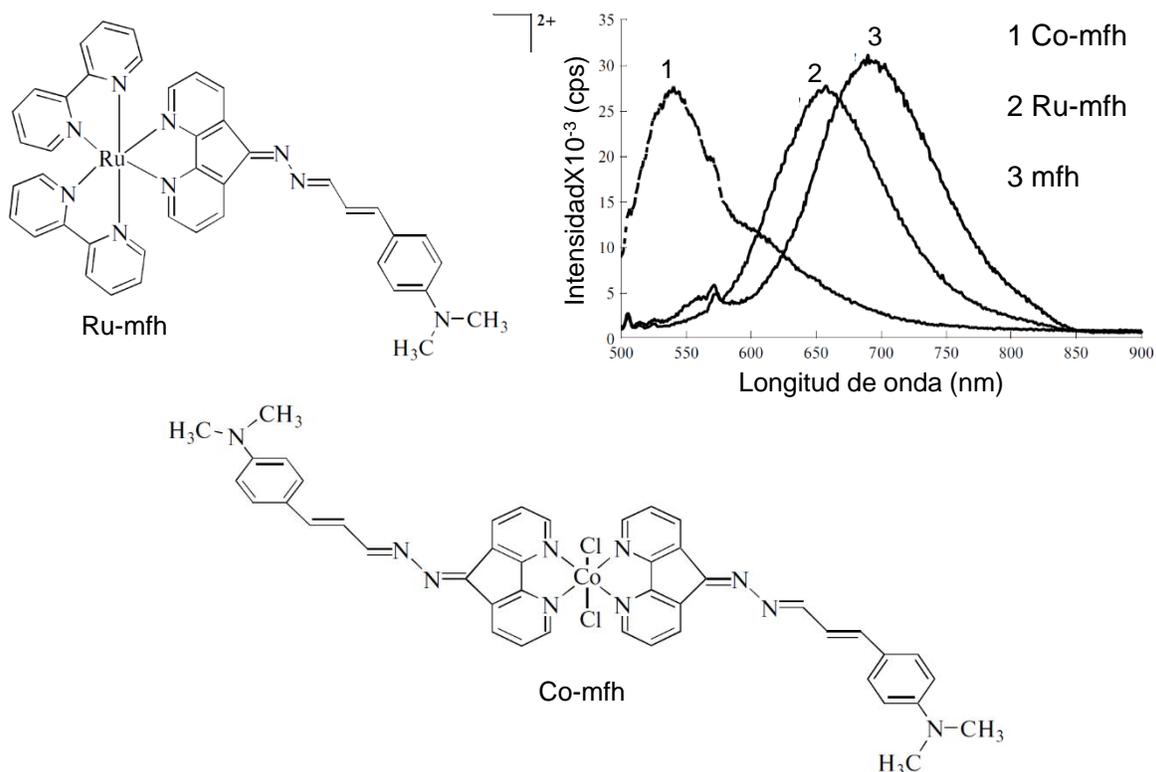


Figura 7. Compuestos y espectros de emisión en disolución; ligante (mfh) 1×10^{-6} M en DMSO, Co-mfh y Ru-mfh 1×10^{-3} M en Etanol obtenidos por Ibrahim Erden Et. Al.²⁴

En 2011 Sumitava Khan y colaboradores reportaron la síntesis y caracterización de dos compuestos de coordinación octaédricos de Co^{3+} (con fórmula general $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$) empleando como ligante a la base de Schiff tetradentada N,N'-(bis(piridin-2-il)-bencilideno)-1,2-etanodiamina (L).²⁵

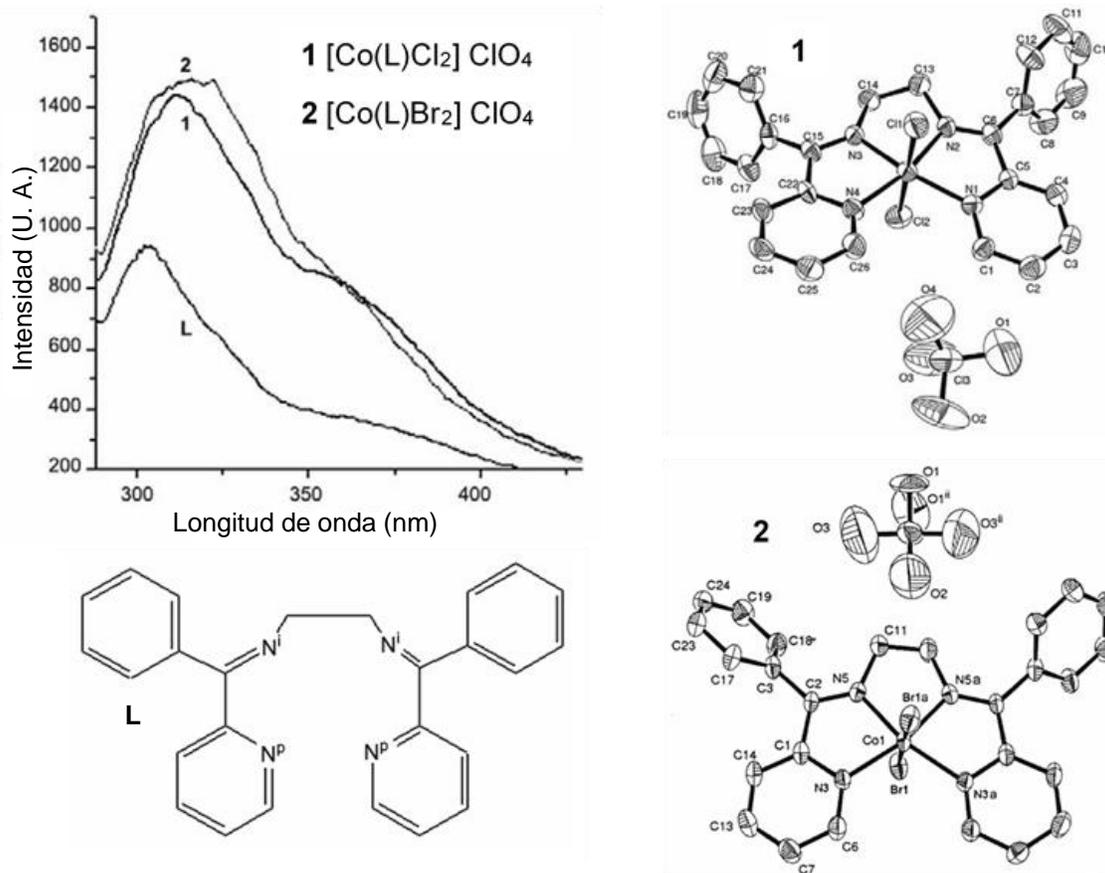


Figura 8. Estructura propuesta de L, estructuras obtenidas por difracción de rayos X de mono cristal de $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ y espectros de emisión en disolución de metanol a 298 K^{25}

Observaron que los compuestos emiten en disolución de metanol a temperatura ambiente al ser irradiados con una longitud de onda de 250 nm; el ligante libre exhibe emisión fluorescente con máximo en 303 nm (UV), el compuesto $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ emite con máximo en 311 nm (UV) y el compuesto con $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ emite con máximo en 314 nm (UV). En la figura 8 se muestran las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos

reportados, la estructura del ligante y sus espectros de emisión en disolución de metanol a 298 K. ²⁵

Los resultados de estudios de voltamperometría cíclica reportados mostraron que los compuestos presentan un equilibrio rédox correspondiente a los pares Co^{2+} y Co^{3+} que no produce la descomposición del compuesto de coordinación. ²⁵

Lo anterior es un antecedente de que existen compuestos de coordinación de bases de Schiff pueden participar en equilibrios rédox sin que esto los descomponga. En el presente trabajo se observó la formación de un radical en el compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ que podrían formarse debido a equilibrios rédox que involucran el centro metálico, se espera que estos equilibrios no descompongan el compuesto de coordinación, así como se observó en el antecedente recién citado. ²⁵

En 2015 Sandeeptha Saha y colaboradores publicaron un estudio en el que obtuvieron 3 compuestos mononucleares con la base de Schiff ácido 2-((piridin-2-il)metilnamino)benzeno-1,4-dioico (LA) y los cationes metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Los compuestos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y se reportaron sus estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X de mono cristal. Observaron que los tres compuestos presentan estructura octaédrica con la misma fórmula general $[\text{M}^{2+}(\text{LA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. ²⁶

Se informó que el ligante libre emite en disolución de metanol con un máximo de emisión en 450 nm (azul) mientras que el compuesto de coordinación de Zn^{2+} manifiesta luminiscencia en medio acuoso con la banda máxima de emisión centrada en 440 nm (azul). En la figura 9 se muestra la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de mono cristal de $[\text{Zn}(\text{LA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y sus espectros de emisión. ²⁶

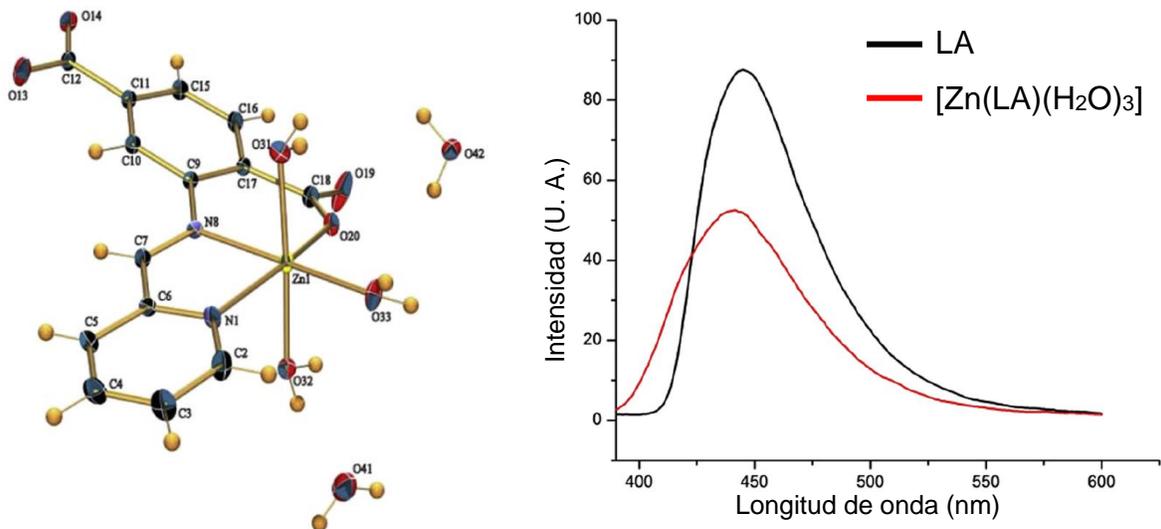


Figura 9. Estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal de $[Zn(LA)(H_2O)_3] \cdot H_2O$, espectros de emisión del ligante libre (LA) en metanol y de $[Zn(LA)(H_2O)_3]$ en disolución acuosa²⁶

3.2. Antecedentes de las bases de Schiff tipo Salfen y bencimidazoles

En 2019 Damián Contreras reportó la síntesis y caracterización del ligante H₂salofen y varios de sus compuestos de coordinación con cationes del bloque d. Observó que al realizar una síntesis con la sal K₂PtCl₄ en CHCl₃ por 24 horas a temperatura ambiente se obtiene un bencimidazol (que se le denominará LB para fines del presente trabajo) coordinado a Pt²⁺ ([Pt(LB)Cl₂]) en lugar de una base de Schiff tipo Salfen. En la figura 7 se muestra el esquema de síntesis de [Pt(LB)Cl₂].²⁷

En el trabajo reportado por Damián Contreras²⁷, se propuso que en el compuesto [Pt(LB)Cl₂] el Pt²⁺ se encontraba coordinado de forma bidentada a dos átomos de oxígeno; sin embargo, la teoría de ácidos y bases duros y blandos indica que los ácidos blandos como el catión Pt²⁺ forman compuestos más estables al coordinarse a átomos de nitrógeno (base blanda) que con átomos oxígeno (base dura). Para saber cuál de las dos formas de coordinación es la más estable en el presente trabajo se realizó el modelado de ambas posibles estructuras y se realizó la

optimización de la geometría empleando cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos ligeros y la base def2svp con ECP para el átomo de Pt. La energía de la estructura optimizada con Pt^{2+} coordinado a dos átomos de oxígeno es -4910.104 eV y la energía de la estructura con Pt^{2+} coordinado a un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno es de -4910.676 eV, de lo anterior se puede observar que la estructura que tiene Pt^{2+} coordinado a un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno es la más estable con una diferencia de 0.572 eV (2.2 Kcal/mol), en la figura 10 se observa la estructura propuesta para $[Pt(LB)Cl_2]$.

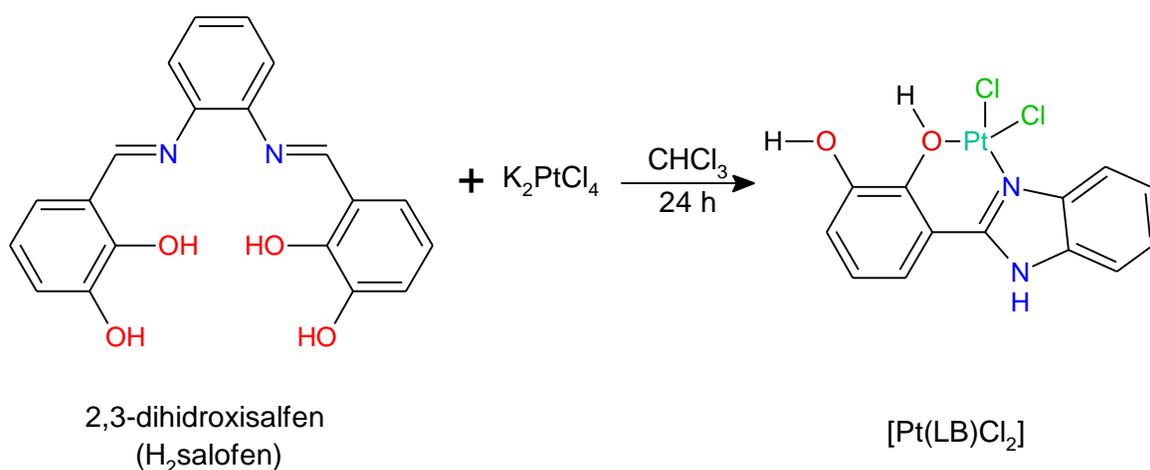


Figura 10. Síntesis de $[Pt(LB)Cl_2]$

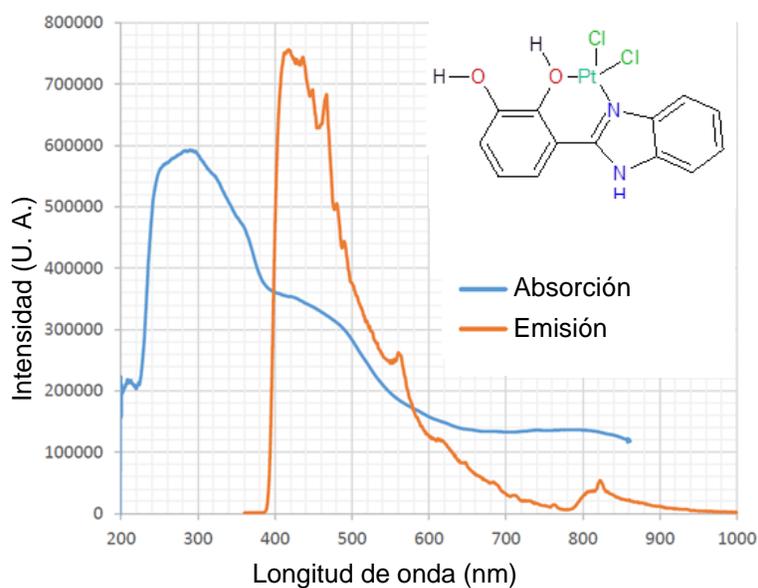


Figura 11. Espectro de absorción y emisión de $[Pt(LB)Cl_2]$ en estado sólido²⁷

En la figura 11 se muestran los espectros de absorción y emisión en estado sólido del compuesto $[\text{Pt}(\text{LB})\text{Cl}_2]$ reportados por Damián Contreras.²⁷ Nótese que el máximo de emisión (cerca de 450 nm) se encuentra en la misma energía que una de las bandas de absorción, este tema se retomará en la sección de resultados y discusión.

En 2020 D. Aviña estudió los compuestos de coordinación $[\text{Ru}(\text{salofenome})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Rh}(\text{salofenome})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$. Observó que los compuestos exhiben propiedades luminiscentes.²⁸

En las figuras 12 y 13 se muestran las estructuras propuestas y los espectros de absorción y emisión en disolución de DMF de los compuestos de coordinación $[\text{Rh}(\text{salofenome})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}(\text{salofenome})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ respectivamente.²⁸ Se invita al lector a notar que el máximo de emisión del compuesto $[\text{Rh}(\text{salofenome})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ se encuentra en la misma longitud de onda que una de las bandas de absorción, esto se discutirá más adelante en la sección de resultados y discusión.

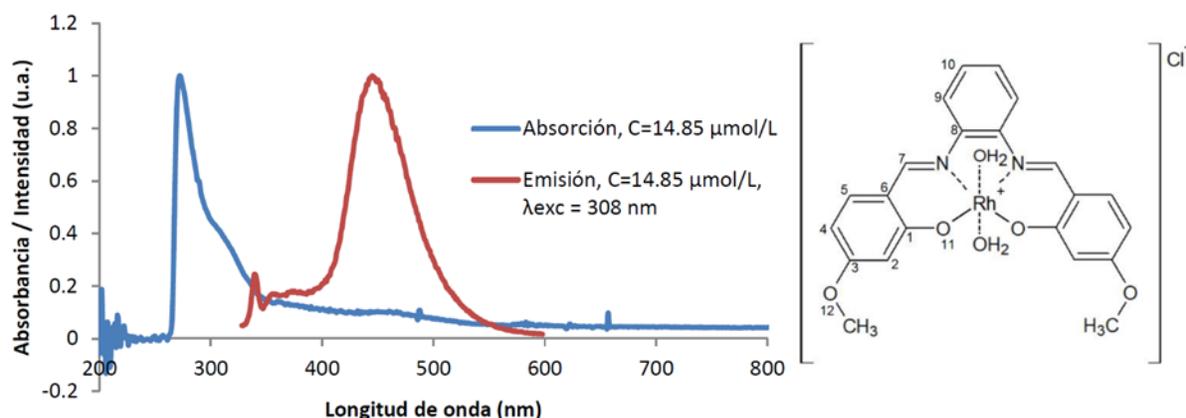


Figura 12. Espectros de absorción y emisión de $[\text{Rh}(\text{salofenome})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ en disolución de DMF a temperatura ambiente²⁸

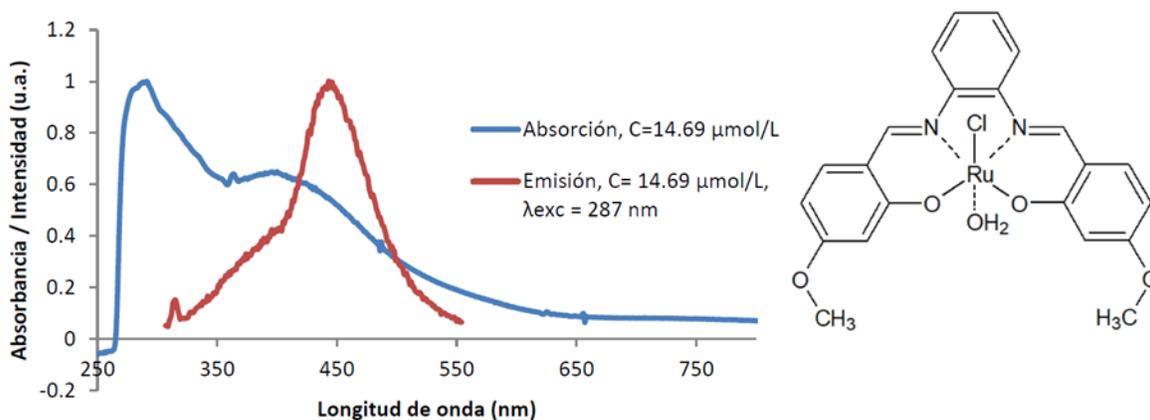


Figura 13. Espectros de absorción y emisión de $[Ru(\text{salofenome})Cl(H_2O)]$ en disolución de DMF a temperatura ambiente ²⁸

3.2.1. Ligante 2,4-dihidroxisalfen (H₂salpfen)

El compuesto H₂salpfen es una base de Schiff con dos grupos imino. Tiene un sistema π conjugado que le confiere color amarillo. Como ligante es capaz de donar pares de electrones por nitrógeno y oxígeno formando quelatos como ligante tetradentado que favorece la geometría cuadrada. ²⁹

La estructura molecular obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal del ligante H₂salpfen se ha reportado en la literatura. En la figura 14 se muestra la estructura de H₂salpfen en la que se observa una molécula de cristalización de etanol y los puentes de hidrogeno intramoleculares entre los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo en posición orto al grupo imino y un puente de hidrógeno intermolecular entre el hidrógeno del grupo hidroxilo de una molécula de etanol y un átomo de oxígeno de grupo hidroxilo en posición orto al grupo imino que estabilizan la estructura supramolecular del cristal. ²

Se han realizado cálculos computacionales del ligante H₂salpfen y de varios de sus compuestos de coordinación en los que se ha optimizado la geometría de los modelos moleculares de los compuestos con la finalidad de obtener una estructura simulada que sea congruente con la estructura molecular obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal y que los espectros calculados a partir de esta estructura simulada sean consistentes con los obtenidos experimentalmente para

así poder hacer la asignación de espectros electrónicos y de IR por medio de la comparación entre espectros teóricos y experimentales. ^{29, 2, 30}

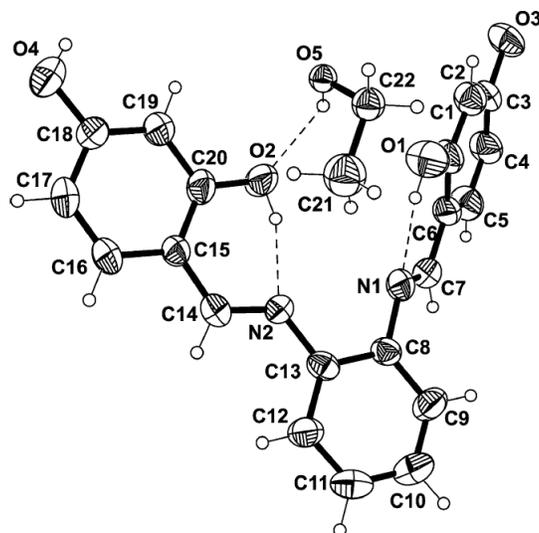


Figura 14. Estructura obtenida por difracción de de rayos X de monocristal de $H_2salpfen \cdot EtOH$ reportada en la literatura ²

El ligante $H_2salpfen$ y sus compuestos de coordinación son el objeto de estudio principal del presente trabajo.

En 2010 Liqun Sun reportó una estructura cristalina del compuesto de coordinación $[Co(salpfen)] \cdot 2CH_3OH$. En la figura 15 se muestra la estructura cristalina referenciada donde se observa que la geometría en torno al centro metálico de Co^{2+} es cuadrada y que moléculas de metanol forman parte del arreglo cristalino y lo estabilizan mediante puentes de hidrógeno entre los oxígenos e hidrógenos de los grupos hidroxilo en el ligante. ³¹

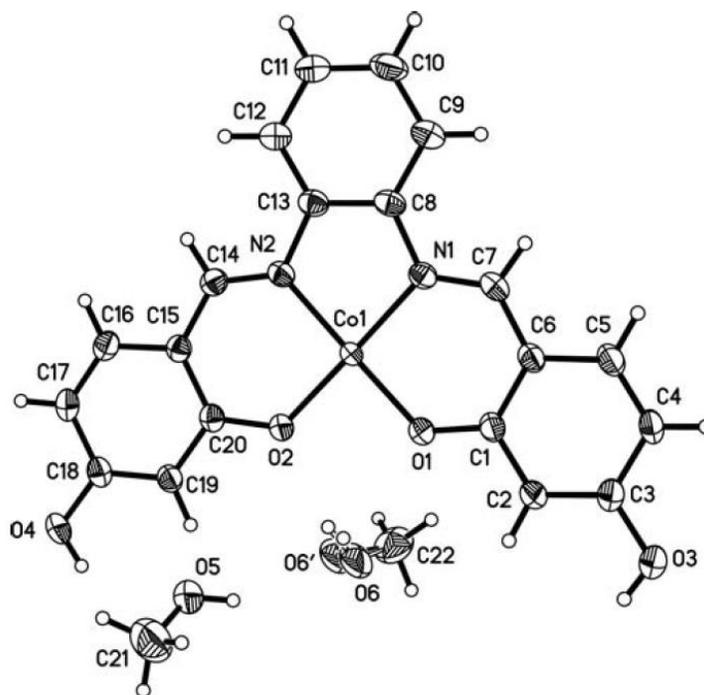


Figura 15. Estructura de rayos X de mono cristal de $[Co(salpfen)] \cdot 2CH_3OH$

En 2018 realicé una investigación para mi tesis de licenciatura en el grupo de la Dra. S. E. Castillo Blum en el que sintetice y caracterice el ligante 2,4-dihidroxisalfen ($H_2salpfen$) y sus compuestos de coordinación $[Cr(salpfen)Cl_2]Cl$, $[Co(salpfen)]$, $[Ni(salpfen)]$, $[Cu(salpfen)]$, $[Zn_2(salpfen)_2]$, $[Rh(salpfen)Cl]$ y $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ mediante técnicas analíticas y espectroscópicas. Encontré que los compuestos obtenidos poseen propiedades luminiscentes en disolución de DMF.¹

En la figura 1 se muestran las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X de monocristal y que fueron presentadas en mi trabajo anterior.¹

En la figura 27 se muestran los espectros de emisión en DMF de los compuestos reportados.¹

Al comparar los espectros de emisión de los compuestos reportados se observa que los compuestos presentan dos máximos de emisión; los de mayor energía en una región que va de 350 a 400 nm y la segunda emisión de menor energía en un intervalo de 400 a 550 nm.¹

Cuando se realizó el trabajo anterior¹ las bandas de emisión se asignaron recurriendo a la teoría sobre luminiscencia reportada en la literatura que indica que, si una sustancia presenta fosforescencia, se observará más de una banda en su espectro de emisión siendo la banda de mayor energía debida a un proceso de fluorescencia y la de menor energía debida a un proceso de fosforescencia, esto debido a que el estado triplete excitado (participante en las emisiones fosforescentes) es de menor energía que el estado singulete excitado (estado del que provienen emisiones fluorescentes). Con base en esta teoría se asignaron las bandas en el intervalo de 350 a 400 nm a una emisión fluorescente y las bandas de emisión entre 400 a 550 nm a emisiones fosforescentes.³²

Una característica de las bandas de emisión observadas en los espectros de emisión de los compuestos $[\text{Cr}(\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{salpfen})]$, $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ es que las bandas de emisión asignadas en mi anterior investigación a emisiones fosforescentes son al menos 10 veces más intensas que las bandas de emisión que se habían asignado como fluorescentes. Para entender cómo se generaban las intensas bandas de emisión de estos compuestos, en el presente trabajo se realizaron cálculos mecano cuánticos con DFT del compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$, los resultados mostraron que las bandas de emisión que se habían asignado erróneamente a un proceso fosforescente se deben más bien a una transferencia de carga, esto se retomará adelante con mayor detalle en la sección de resultados y discusión.

Las estructuras moleculares obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal reportadas de los compuestos $[\text{Ni}(\text{salpfen})]\cdot 2\text{EtOH}$, y $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ ¹ (véase figura 1) se emplearon como base para el modelado computacional de las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$ respectivamente que se estudian en el presente trabajo, también se realizó el cálculo de optimización de geometría para proponer una estructura tridimensional molecular del compuesto $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$.

En la literatura se han reportado diferentes valores de momento magnético efectivo para el compuesto [Co(salpfen)] $\mu_{ef}=1.6^2$, 2.7^3 MB, cuando realicé la determinación del momento magnético efectivo obtuve un valor igual a 2.6 MB¹. En la literatura se ha propuesto que el valor de momento magnético efectivo igual a 2.7 MB para este compuesto se debe a un acoplamiento espín orbita o por acoplamientos ferromagnéticos entre centros metálicos de Co²⁺ cercanos.³ En la sección de resultados y discusión del presente trabajo se retomará este tema.

Como se mostró en los antecedentes, se han reportado diversos compuestos de coordinación de bases de Schiff tipo salfen que poseen propiedades luminiscentes. Con la finalidad de conocer cómo se originan las propiedades fotofísicas de estos materiales se realizó el presente trabajo en el que se comparan resultados experimentales con resultados obtenidos mediante modelado computacional.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Estudiar las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación del ligante H₂salpfen por medio de modelado computacional y comparación de espectros experimentales y calculados.

4.2 Objetivos particulares

- Obtener estructuras optimizadas del ligante H₂salpfen y sus compuestos de coordinación [Rh(salpfen)Cl] y [Zn₂(salpfen)₂]
- Comparar la estructura optimizada de [Zn₂(salpfen)₂] con la obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal con la finalidad de evaluar la calidad del resultado obtenido computacionalmente
- Obtener espectros de IR de los compuestos H₂salpfen y [Rh(salpfen)Cl] simuladas computacionalmente que sean congruentes con los resultados experimentales.
- Asignar las bandas de vibración de los compuestos H₂salpfen y [Rh(salpfen)Cl] mediante la comparación de espectros experimentales y calculados.
- Obtener un espectro electrónico de excitación simulado de [Rh(salpfen)Cl] en disolución de DMF que sea consistente con su contraparte experimental, con la finalidad de asignar las transiciones electrónicas y así entender cómo se originan las propiedades luminiscentes de este compuesto.
- Obtener espectros de resonancia paramagnética electrónica del compuesto [Co(salpfen)] con la finalidad de explicar el valor de su momento magnético efectivo.

5. Instrumental

5.1. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis disolución

Los espectros electrónicos de absorción en disolución a concentración variable y temperatura ambiente se obtuvieron empleando el equipo Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System ubicado en el Laboratorio 214 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.

5.2. Resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de estado sólido de polvos se obtuvieron a temperatura ambiente empleando microondas con frecuencia igual a 9.868974×10^9 Hz en un Espectrómetro de RPE Elexsys E500 Bruker ubicado en la Unidad de servicios y apoyo a la investigación. Edificio B, Facultad de Química.

6. Metodología

6.1. Metodología de los cálculos computacionales

Las estructuras y espectros teóricos se obtuvieron empleando el programa Gaussian 16, Revisión A.03 y Gauss View 6.

Como criterio de convergencia de la optimización de de las estructuras moleculares, se corroboró que el cálculo de frecuencias no arrojara frecuencias imaginarias para asegurar que la geometría fue optimizada a un mínimo local de energía.

6.1.1. Cálculos de H₂salpfen

- La optimización de geometría, cálculo de frecuencias, simulación del espectro de IR, simulación de espectro electrónico de absorción en disolución y en fase gas se llevaron a cabo mediante cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-311++G(d, p). Para los cálculos en disolución en DMF se empleó el modelo de solvatación PCM.

6.1.2. Cálculos de [Rh(salpfen)Cl]

- Los cálculos para optimización de geometría, cálculo de frecuencias, simulación del espectro de IR, simulación de espectro electrónico de absorción y cálculo de energía de emisión en fase gas y en disolución de DMF se llevaron a cabo mediante cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos C, H, N, O, y Cl y la base def2-2SVP con ECP para el átomo de Rh. En los cálculos en disolución de DMF se empleó el modelo de solvatación PCM.

6.1.3. Cálculos de [Zn₂(salpfen)₂]

- Los cálculos de optimización de la geometría, frecuencias, y cálculo de espectros de IR y excitación en disolución de DMF se realizaron mediante cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos de C, H, O y N y la base def2-SVP para el átomo de Zn con el modelo de solvatación PCM.

7. Resultados y discusión

7.1. Estructuras propuestas optimizadas mediante cálculos DFT

El primer paso del modelado computacional de moléculas es la obtención de estructuras tridimensionales en el que se calcula la energía dado a una conformación inicial de los átomos. Posteriormente esta conformación se varía con la finalidad de encontrar una conformación de menor energía, se calcula la energía de la nueva conformación y se vuelve a hacer una variación del acomodo. Este proceso se repite varias veces hasta que el cambio de la energía entre arreglos sea mínimo de esta forma se obtiene una estructura con un mínimo de energía (véase línea azul en la Figura 16).

A partir de una estructura optimizada se realizan los cálculos de frecuencias para obtener espectros de IR y espectros electrónicos. Si los espectros obtenidos con la estructura optimizada son consistentes con los obtenidos experimentalmente

entonces es posible proponer la estructura optimizada como un modelo adecuado para la estructura tridimensional de una molécula.

7.1.1. Estructuras optimizadas de H₂(salpfen)

- Estructura optimizada de H₂(salpfen) en fase gas

Una forma de obtener una aproximación de la geometría de una molécula en estado sólido es mediante la realización de los cálculos teóricos en fase gas, una mejor aproximación sería tomar como estructura inicial para hacer el modelado computacional un fragmento representativo de una estructura molecular obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal que incluya varias moléculas del compuesto y moléculas de cristalización de tal forma que queden representadas todas las interacciones intermoleculares: Sin embargo, esto resultaría muy costoso en tiempo de cómputo ya que éste aumenta de forma exponencial por cada electrón que se agrega al sistema.

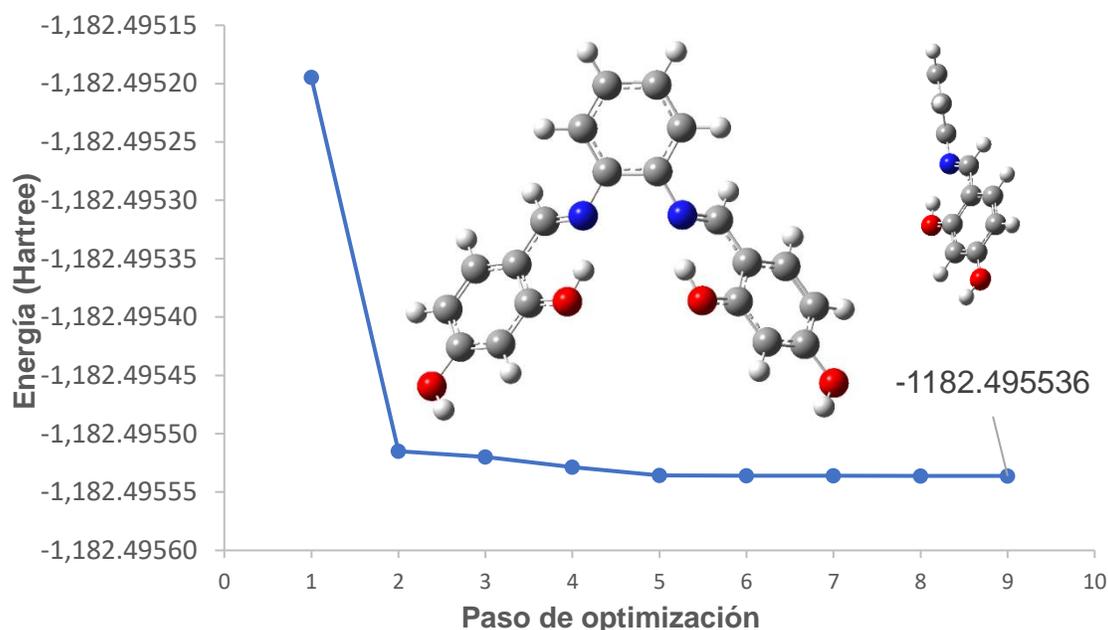


Figura 16. Optimización de geometría de geometría de H₂salpfen en fase gas mediante cálculos DFT usando el funcional B3LYP con la base 6-311++G(d,p)

En la figura 16 se muestra la estructura optimizada de H₂salpfen y el gráfico de optimización de energía electrónica de la estructura. Se puede observar que los anillos aromáticos de la estructura no se encuentran en el mismo plano y que existen puentes de hidrógeno intramoleculares entre los hidrógenos de los grupos hidroxilo en posición orto al grupo imino y los nitrógenos de los grupos imino. Lo anterior es congruente con la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal reportada en la literatura. ²

La estructura de H₂salpfen ya se había optimizado con anterioridad, con cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base TZV.²⁹ Aunque la molécula ya se había modelado con anterioridad, no se había empleado la base 6-311++G(d, p) para ello, en la sección de espectroscopía de IR se retoma este tema donde se analiza el beneficio obtenido al emplear la base 6-311++G(d, p).

7.1.2. Estructura optimizada de [Rh(salpfen)Cl]

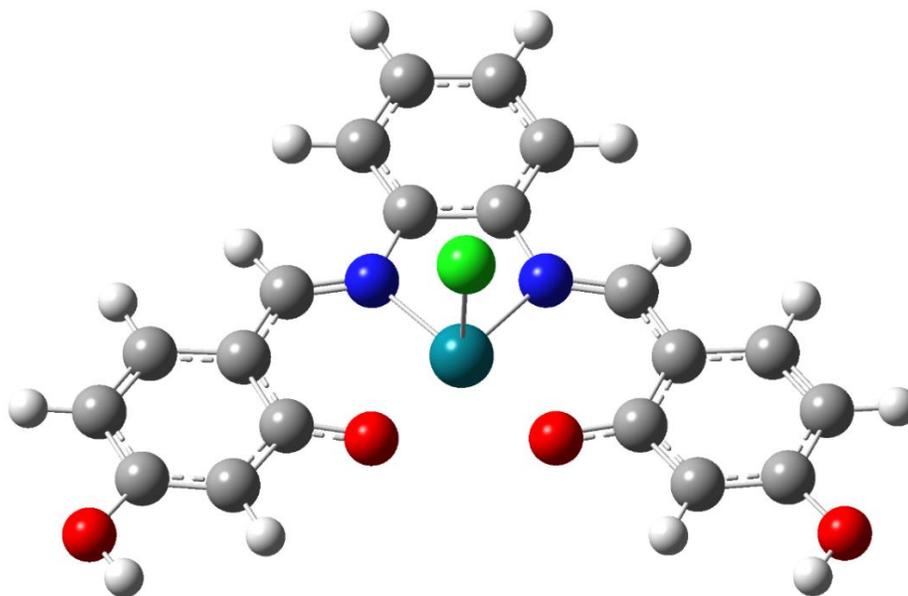


Figura 17. Estructura de [Rh(salpfen)Cl] optimizada por cálculos DFT

Cuando se realiza el modelado computacional de una molécula, se debe suministrar una estructura inicial en forma de coordenadas al programa que realizará los cálculos mecano cuánticos para la optimización de la geometría (Gaussian 16 en

este caso), la estructura se puede obtener con la ayuda de un programa que tenga una interfaz que permita colocar átomos y controlar las distancias y ángulos entre ellos, en el presente trabajo se empleó Gauss View 6 para tal fin.

Las estructuras iniciales pueden ser obtenidas a partir de datos cristalográficos, pero como no existe una estructura molecular obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal del compuesto [Rh(salpfen)Cl], para realizar el modelado inicial se empleó en su lugar una estructura obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal reportada para el compuesto [Ni(salpfen)]•2C₂H₆O que fue elegida debido a las similitudes que tiene con el compuesto [Rh(salpfen)Cl]. La evidencia reportada indica que la geometría del compuesto [Rh(salpfen)Cl] es de pirámide de base cuadrada¹ lo que la hace a la base de la pirámide semejante en geometría a la estructura de [Ni(salpfen)]•2C₂H₆O.

Para generar el modelo inicial de [Rh(salpfen)Cl] se empleó la estructura de [Ni(salpfen)]•2C₂H₆O, se sustituyó el átomo de Ni por un átomo de Rh y se agregó un átomo de Cl en la posición apical de la pirámide de base cuadrada con ayuda del software Gauss View 6.

En la figura 17 se muestra la estructura optimizada de [Rh(salpfen)Cl] obtenida mediante cálculos DFT empleando el Funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos C, H, O, N y Cl y la base def2-SVP con ECP para el átomo de Rh. Se observa que la geometría en torno al centro metálico es de pirámide de base cuadrada estando los átomos de nitrógeno y oxígeno en las esquinas de la base de la pirámide cuadrangular y el átomo de cloro en la posición apical.

La geometría de la estructura optimizada concuerda con la propuesta reportada. ¹

7.1.3. Estructura optimizada de [Zn₂(salpfen)₂]

En la figura 18 A se muestra la estructura de [Zn₂(salpfen)₂] optimizada mediante cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos C, H, N, O y Cl y la base def2-SVP con ECP para el átomo de Zn.

Se empleó la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ reportada (véase figura 19) como punto de partida para el cálculo de la optimización de la geometría. ¹

La optimización de la geometría del compuesto $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$ se realizó con la finalidad de comparar la estructura obtenida mediante la optimización con cálculos DFT y la obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal para verificar si el cálculo computacional empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos ligeros y la base def2svp para los átomos pesados es capaz de predecir una estructura molecular consistente con la obtenida experimentalmente.

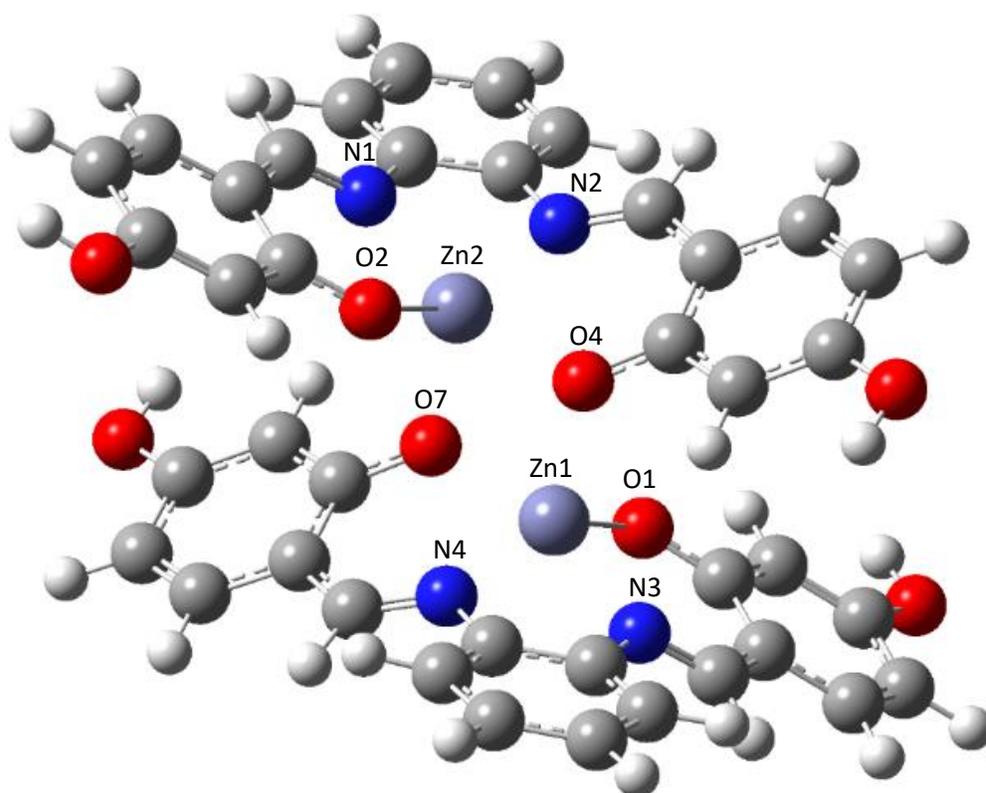


Figura 18. Estructura de $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$ optimizada mediante cálculos DFT

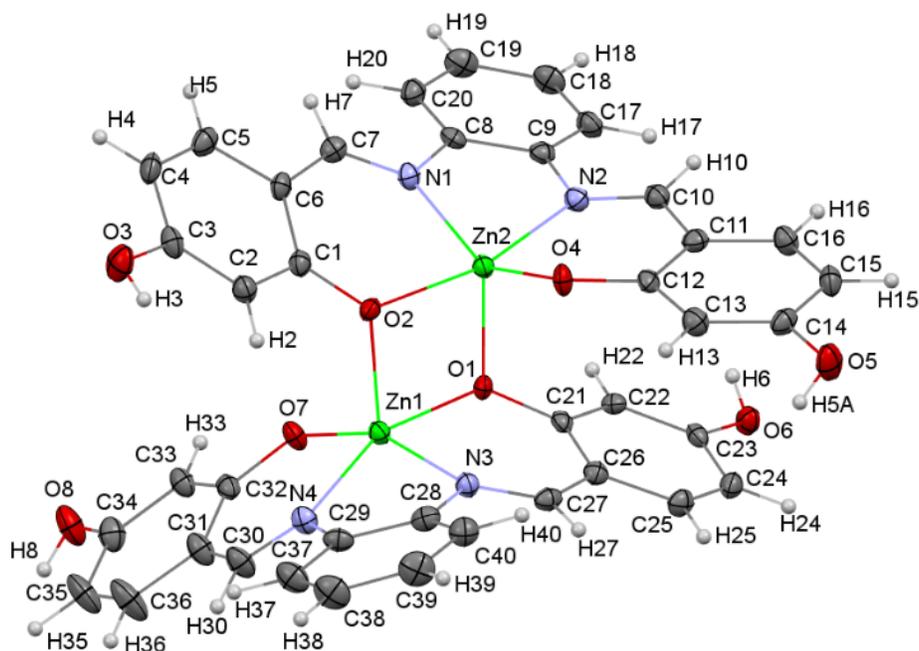


Figura 19. Estructura de rayos X de monocristal de $[Zn_2(salpfen)]^{2+}$ ¹

Tabla 1. Comparación de distancias de enlace en la estructura molecular de $[Zn_2(salpfen)]^{2+}$ obtenida por difracción de rayos X de monocristal²⁷ y la estructura calculada

Enlace	Distancia de enlace en estructura de rayos X de monocristal (Å)	Distancia de enlace en estructura calculada (Å)	Desviación del valor calculado (%)
N1 Zn2	2.069(2)	2.130	3.0
N2 Zn2	2.066(2)	2.116	2.4
O1 Zn2	2.048(2)	2.071	1.1
O2 Zn2	2.071(2)	2.084	0.6
O4 Zn2	1.977(2)	1.971	0.3
N3 Zn1	2.093(3)	2.129	1.7
N4 Zn1	2.075(2)	2.116	2.0
O1 Zn1	2.032(2)	2.080	2.4
O2 Zn1	2.032(2)	2.070	1.9
O7 Zn1	1.991(2)	1.970	1.1

En la tabla 1 se comparan algunas de las distancias de enlace de la estructura de rayos X de monocristal reportada¹ y la estructura calculada en el presente trabajo. Al comparar las distancias de enlace se observa que la mayor desviación entre las distancias experimentales y calculadas no es mayor de 3%. Se espera que exista una desviación en las distancias de enlace en la estructura obtenida mediante cálculos computacionales y la estructura obtenida experimentalmente debido a que en este modelo computacional no toma en cuenta que el compuesto de coordinación se encuentra en estado sólido y forma parte de un sistema cristalino en el que se encuentran moléculas de cristalización (en este caso de MeOH) que estabilizan el arreglo supra molecular mediante interacciones intermoleculares.

7.2. Espectroscopía de IR y espectros de IR simulados

Para considerar que un modelo molecular obtenido mediante cálculos computacionales es adecuado, el cálculo de frecuencias de la estructura optimizada no debe arrojar frecuencias imaginarias (negativas) y los espectros teóricos de IR obtenidos a partir de este modelo deben ser congruentes con sus contrapartes experimentales.

Si los espectros teóricos y experimentales son consistentes entre sí, es posible asignar las bandas de vibración experimentales por medio del modelo computacional ya que este indica entre que átomos y en qué forma se dan las distintas vibraciones que generan las bandas de vibración observadas en un espectro.

7.2.1 Espectroscopía de IR de H₂salpfen

En la figura 20 se muestran los espectros de IR de H₂salpfen experimental¹ y teórico obtenido por cálculo DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-311++G(d, p). Se señalan varias de las bandas de vibración que son de interés para la caracterización estructural del compuesto.

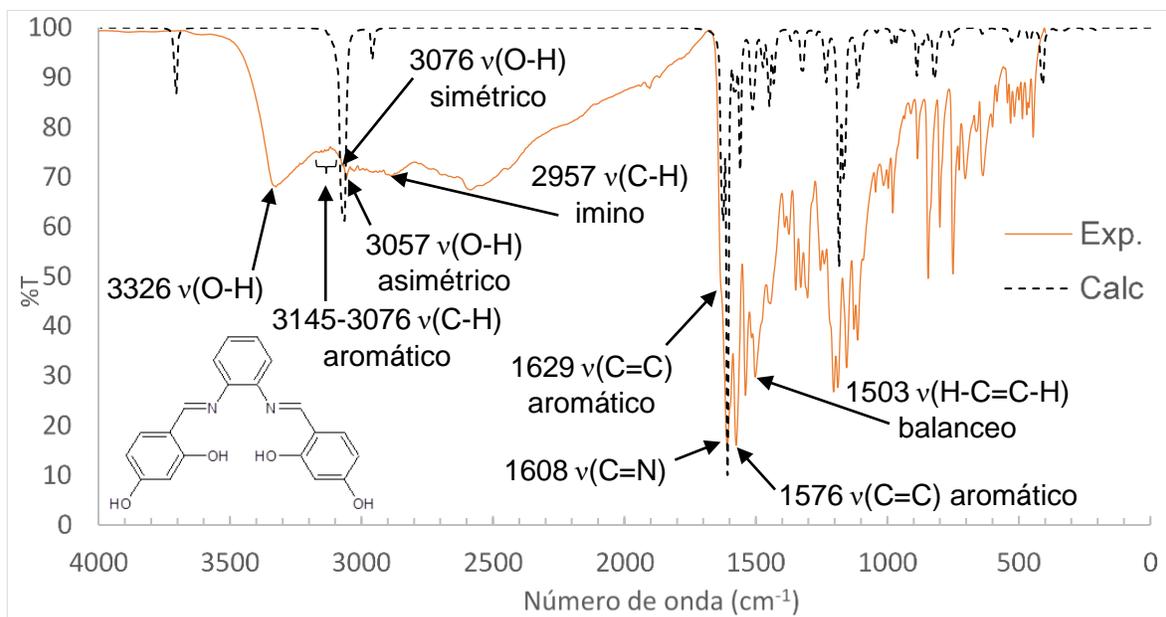


Figura 20. Espectros de IR de $H_2salpfen$ experimental por reflectancia difusa²⁷ y espectro teórico de $H_2salpfen$ en fase gas

Tabla 2. Asignación de bandas de vibración del espectro de IR de $H_2salpfen$ y comparación entre bandas obtenidas experimentalmente y calculadas

Asignación	Vibración Experimental (cm ⁻¹)	Vibración Calculada (cm ⁻¹)
v(O-H)	3326	3704
v(C-H) aromáticos	3145-3076	3126-3083
v(O-H) estiramiento simétrico	3076	3076
v(O-H) estiramiento asimétrico	3057	3061
v(C-H) imino	--	2957
v(C=C) aromático	1629	1629
v(C=N) estiramiento simétrico y asimétrico	1608	1610 y 1607
v(C=C) aromático	1576	1579
v(H-C=C-H) aromático balanceo	1503	1508

Las frecuencias vibracionales calculadas mediante DFT son usualmente mayores que las experimentales, esto se puede corregir mediante el uso de un factor de escalamiento.³³ Para ajustar el espectro teórico de H₂salpfen se ocupó el factor de escalamiento 0.98, los factores de escalamiento empleados métodos, funcionales y bases en específico pueden encontrarse reportados en la literatura.³⁴

En la literatura se ha reportado el espectro teórico de H₂salpfen calculado mediante DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-311+G(d, p).²³ En el presente trabajo se empleó el mismo funcional, pero se empleó la base 6-311++G(d, p) que agrega funciones difusas a todos los átomos a diferencia de la base 6-311+G(d, p) que agrega funciones difusas solo a los átomos distintos de H.

La asignación de las bandas de vibración de H₂salpfen a partir de la comparación de los espectros experimental y teórico del presente trabajo es coherente con la reportada en la literatura.²⁹

En 3704 cm⁻¹ se observa una banda de vibración en el espectro teórico que no tiene correspondencia con el espectro experimental, esta banda se asignaría a la vibración O-H de los hidroxilos en posición para a los carbonos de imino. Se propone que la falta de consistencia se debe a que el espectro teórico es calculado en fase gas por lo que no considera las interacciones de puente de hidrógeno intermoleculares que podría tener la molécula con moléculas de disolvente de cristalización o con otras moléculas de H₂salpfen en la red cristalina.

En la literatura se ha reportado la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal de H₂salpfen•EtOH y se ha informado que existen puentes de hidrógeno que involucran sus grupos hidroxilo.²⁴ De acuerdo con el modelo del oscilador armónico el aumento de masa en un sistema oscilante disminuye su frecuencia por lo que se espera que las frecuencias de vibración de los grupos hidroxilo se encuentren a menor energía debido a que la masa reducida aumenta por los átomos de hidrógeno u oxígeno adicionados al sistema oscilante debido a la interacción de los puentes de hidrógeno.

En 3326 cm^{-1} se encuentra una banda de vibración que solo se observa en el espectro de IR experimental, esta banda asignó a los hidroxilos en posición para a los grupos imino.

En el espectro experimental de H₂salpfen se observa una banda muy ancha que abarca desde 3600 hasta 3000 cm^{-1} que se origina por diversas interacciones de puentes de hidrógeno que el modelo computacional no es capaz de predecir pues no se consideraron diversas interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno entre moléculas de cristalización o humedad en la muestra. Por encima de esta gran banda de vibración sobresalen varias bandas de vibración resultado del solapamiento con bandas de vibración O-H, el modelo computacional es capaz de predecir varias de estas bandas de vibración: de 3126 a 3083 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de C-H aromático de los distintos anillos aromáticos de la molécula, en 3076 y 3057 cm^{-1} se encuentran las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente de los grupos O-H en posición orto al grupo imino. Estas bandas tienen una frecuencia menor que las localizadas en la posición para debido a que se forma una interacción de puente de hidrógeno con los nitrógenos imínicos.

En 2959 cm^{-1} el modelo computacional predice la banda de vibración de C-H del grupo imino; sin embargo, en el espectro experimental se observan muchas pequeñas bandas de vibración cercanas a 2959 cm^{-1} por lo que es imposible asignar la banda de vibración C-H de grupo imino a alguna banda en específico.

En 1629 cm^{-1} se encuentra una banda de vibración en el espectro experimental que se asigna a la vibración C=C aromático. Este hombro no lo predice el modelo computacional cuando se emplea la base 6-311+G(d, p) de acuerdo con lo informado en la literatura²⁹; sin embargo, en el presente trabajo fue posible predecir el hombro al emplear la base 6-311++G(d, p).

En 1610 y 1607 cm^{-1} el modelo computacional predice las bandas de vibración simétrica y asimétrica respectivamente de C=N del grupo imino que en el espectro experimental se encuentran traslapadas en una sola banda de vibración que se observa como la banda más intensa del espectro.

De 1576 cm^{-1} se encuentra una banda de vibración que se asigna a la vibración $\text{C}=\text{C}$, el cálculo computacional predijo esta banda de vibración en 1579 cm^{-1} .

En 1503 cm^{-1} se encuentra una banda de emisión en el espectro experimental que se asigna a una vibración de balanceo de los hidrógenos en los anillos aromáticos, el espectro calculado predice esta banda de vibración en 1508 cm^{-1} .

7.2.2. Espectroscopía de IR de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$

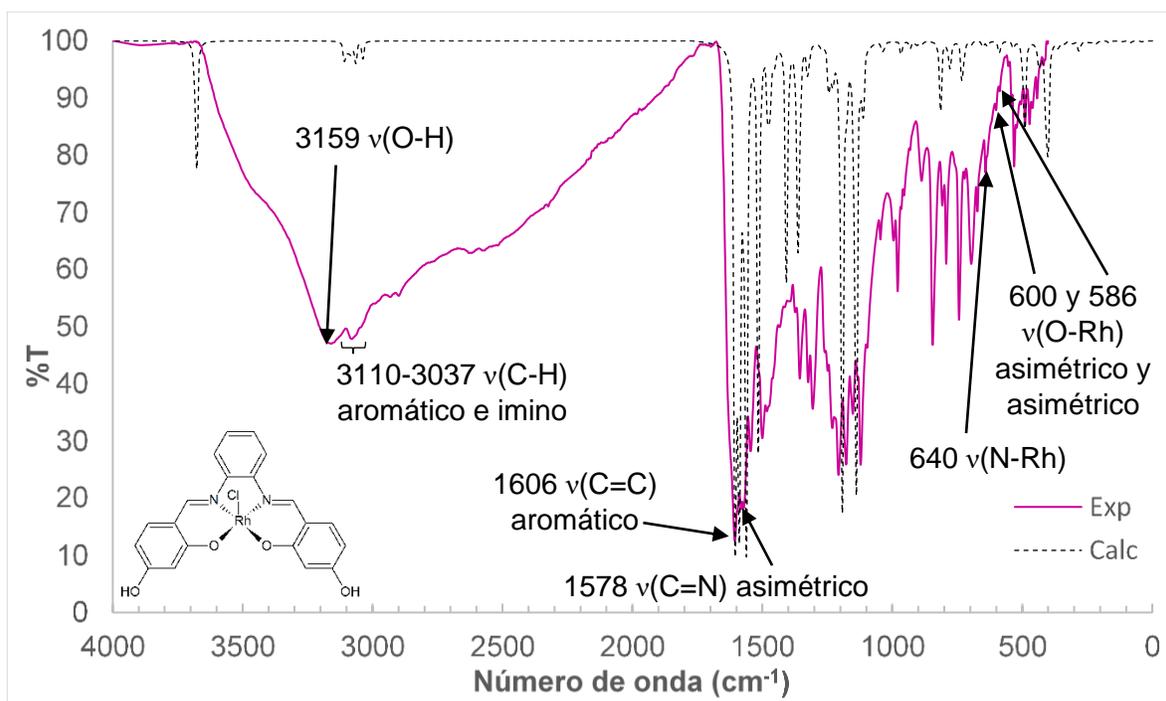


Figura 21. Espectros de IR de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ experimental por reflectancia difusa obtenido a temperatura ambiente y teórico calculado con DFT, funcional B3LYP base def2-SVP para Rh y 6-31+G(d, p) para el resto de los átomos

En la figura 21 se muestran los espectros de IR de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ experimental por reflectancia difusa y teórico obtenido mediante cálculos DFT empleando el funcional B3LYP con la base 6-31+G(d, p) para los átomos de C, H, N, O y Cl y la base def2-SVP para el átomo de Rh.

Tabla 3. Asignación de las bandas de vibración observadas en el espectro de IR de [Rh(salpfen)Cl] obtenido experimentalmente y comparación con las bandas de vibración calculadas

Asignación	Vibración Experimental (cm ⁻¹)	Vibración Calculada (cm ⁻¹)
v(O-H)	3159	3676
v(C-H) aromático	3081	3110-3064
v(C-H) imino	3041	3037
v(C=C) aromático	1606	1604
v(C=N) estiramiento simétrico	1580	1578
v(H-C=C-H) aromático balanceo	1478	1478
v(N=C-H) balanceo simétrico	1370	1370
v(N=C-H) balanceo asimétrico	1356	1359
v(H-C=C-O-H) balanceo simétrico	1322	1323
v(N-Rh-N) estiramiento simétrico	640	637
v(O-Rh-O) estiramiento simétrico	600	600
v(O-Rh-O) estiramiento asimétrico	586	586

La consistencia entre los espectros de IR calculado y experimental del compuesto [Rh(salpfen)Cl] es evidencia de que el modelado computacional representa al compuesto [Rh(salpfen)Cl] adecuadamente.

En el espectro calculado se observa una banda de vibración en 3676 cm⁻¹ que no es congruente con el espectro experimental, de forma similar a como ocurre con el cálculo del ligante. Esta situación se espera pues en el modelo no se consideran las interacciones intermoleculares de los grupos hidroxilo en la molécula.

El modelo computacional es capaz de predecir varias de las bandas de vibración observadas en el espectro experimental: de 1110 a 3064 cm⁻¹; varias bandas de vibración se asignan a las oscilaciones de los estiramientos C-H aromático, en 3037

cm^{-1} el cálculo predice la banda de vibración C-H del grupo imino que tiene una correspondencia cercana en el espectro experimental en 3041 cm^{-1} , en 1606 cm^{-1} ; se observan las bandas de vibración de los estiramientos de C=C aromático, en 1588 y 1578 cm^{-1} ; se encuentran las bandas asociadas a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos imino.

Las bandas de vibración observadas en el espectro experimental de IR son evidencian la presencia de los distintos grupos funcionales presentes en la molécula, siendo consistentes con la estructura molecular propuesta para el compuesto.

Una ventaja de la asignación de espectros mediante modelado computacional es la capacidad de identificar las bandas de vibración de enlaces entre los ligantes y el centro metálico. A menores frecuencias se observan las bandas de vibración asociadas a los enlaces del ligante con el centro metálico: en 640 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración N-Rh-N de estiramiento simétrico, en 600 y 586 cm^{-1} está la banda de vibración ocasionada por los estiramientos asimétrico y simétrico respectivamente de O-Rh-O. Estas bandas de vibración son evidencia de la coordinación del centro metálico a oxígeno y a nitrógeno en el compuesto.

7.3. Estudio de las propiedades luminiscentes de H₂salpfen y sus compuestos de coordinación

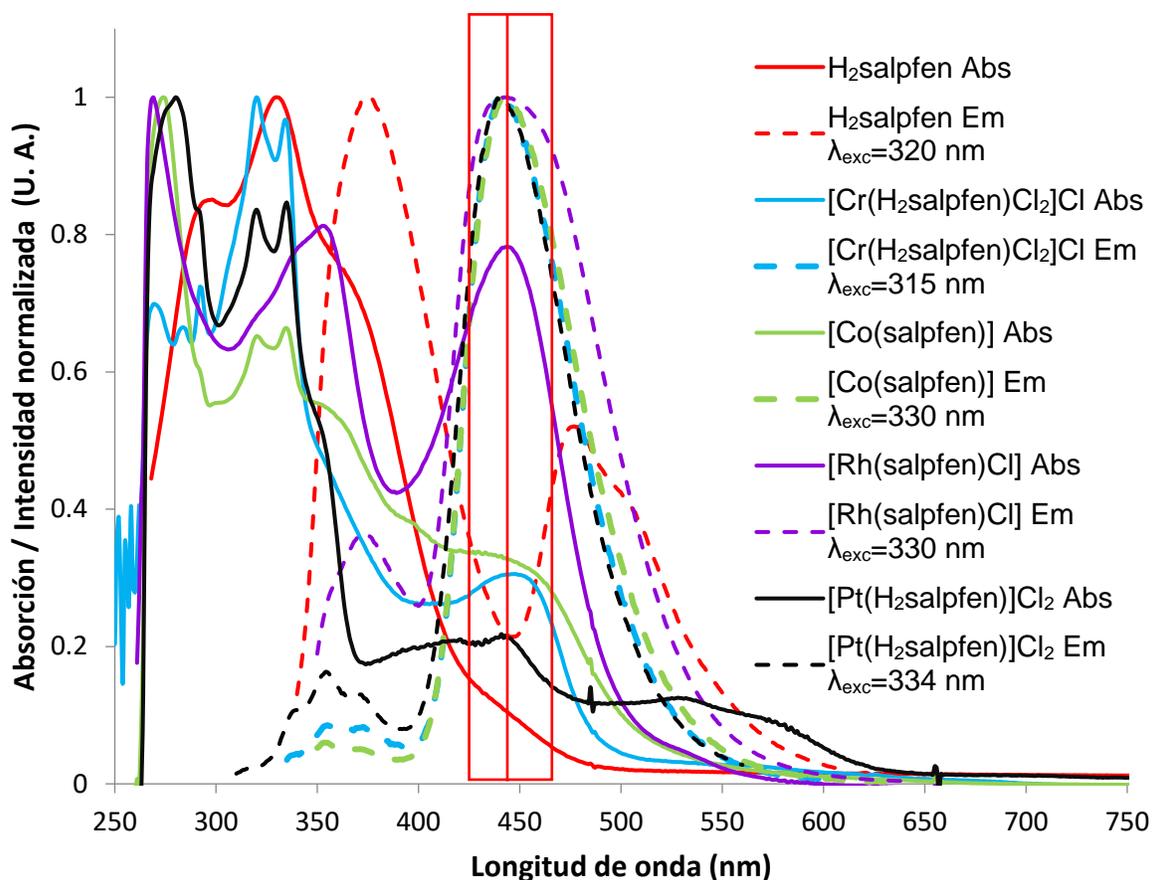


Figura 22. Espectros electrónicos de absorción y emisión de H₂salpfen, [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl, [Co(salpfen)], [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ en disolución de DMF, concentración=2X10⁻⁵ M²⁷

En los antecedentes se mostraron los espectros de absorción y emisión de varios compuestos de coordinación con ligantes bases de Schiff y metales del bloque d. Una característica en común de las propiedades luminiscentes de varios de estos compuestos es que no emiten en estado sólido, pero si lo hacen en disolución.

En los espectros de absorción y emisión de los compuestos se observó que una de las transiciones de absorción coincide en energía con la banda de emisión de mayor intensidad para estos compuestos.

En la figura 22 se muestran los espectros de absorción y emisión de H₂salpfen, [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl, [Co(salpfen)], [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ en disolución de DMF.¹ Con un recuadro rojo se resalta una zona en la que se encuentra el máximo de emisión de los compuestos (alrededor de 440 nm), al revisar los espectros de absorción también se puede notar que para todos estos compuestos existe una banda de absorción que se centra en esta misma región. Como las bandas de emisión y absorción se encuentran en la misma longitud de onda, se propone que éstas provienen de transiciones con la misma energía.

El anterior análisis muestra por que los compuestos no emiten en estado sólido o en altas concentraciones; los compuestos absorben fotones en la misma longitud de onda que los que emiten ocasionando un proceso recursivo de emisión y absorción que como resultado apaga la luminiscencia. Por otra parte, cuando los compuestos se encuentran en disoluciones diluidas el efecto de esta absorción se ve disminuido debido a que la absorción es directamente proporcional a la concentración y entonces es posible observar la emisión de los compuestos.

Para conocer que transiciones están implicadas en los procesos de absorción y emisión de los compuestos de coordinación de H₂salpfen se realizó la optimización de la geometría y cálculo TD-DFT de [Rh(salpfen)Cl] en disolución de DMF empleando el modelo de solvatación PCM para obtener su espectro electrónico de absorción teórico en disolución de DMF. Se eligió este compuesto debido a que es diamagnético, lo que lo hace candidato para realizar cálculos de TD-DFT ya que solo es posible realizar estos cálculos a moléculas con capa cerrada.³⁵

En la figura 23 se muestran los espectros electrónicos de absorción de [Rh(salpfen)Cl] en disolución de DMF, los espectros obtuvieron en disoluciones de diferentes concentraciones, el espectro de emisión se midió a una concentración igual a 2×10^{-3} M como se reporta.²⁷ El espectro de absorción a una concentración igual a 1×10^{-2} M se reporta por primera vez en el presente trabajo. Se muestra el espectro de absorción calculado mediante TD-DFT empleando el funcional B3LYP

con la base 6-31+G(d, p) para los no metales y la base def2SVP con ECP para Rh en disolución de DMF empleando el modelo de solvatación PCM.

Se midieron los espectros electrónicos de absorción en disolución a diferentes concentraciones ya que esto permite observar distintas bandas de absorción en función de la concentración. Para el compuesto $[Rh(\text{salpfen})\text{Cl}]$ en los espectros de absorción a concentraciones bajas (alrededor de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$) es posible observar las absorciones con coeficientes de extinción molar altos (entre 11000 y $13000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) debidas a transiciones electrónicas de $\pi^* \leftarrow \pi$ o de transferencia de carga. A concentraciones altas (alrededor de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) es posible observar absorciones con coeficientes de extinción molar bajos ($134 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) debidas a transiciones entre orbitales d.

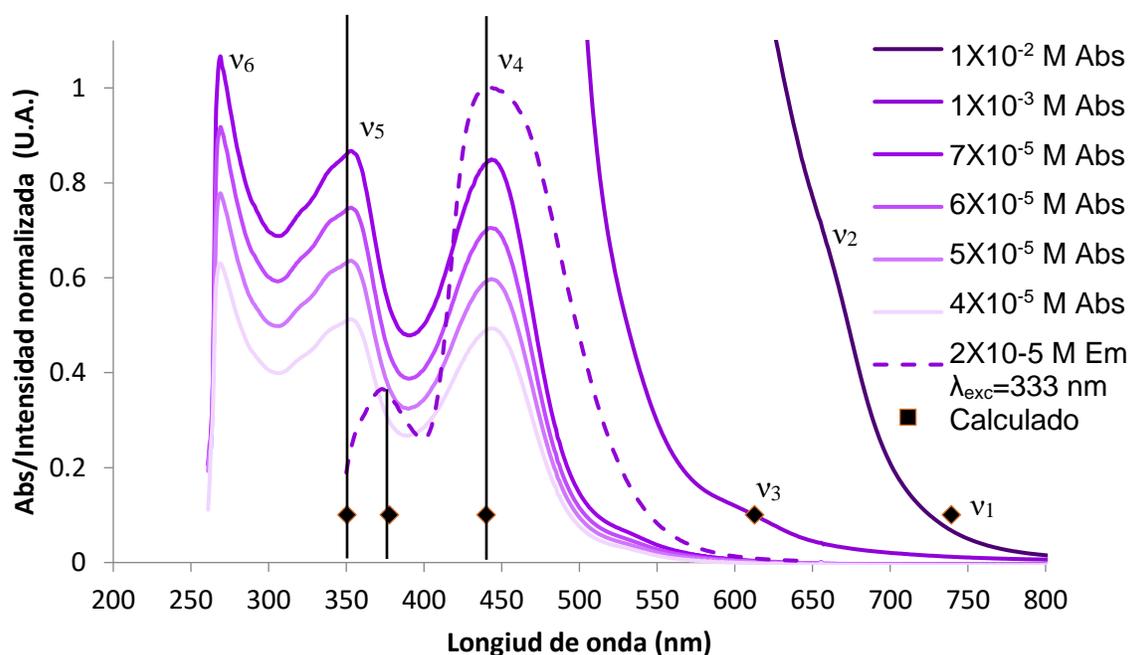


Figura 23. Espectros electrónicos de $[Rh(\text{salpfen})\text{Cl}]$ en DMF de absorción emisión y calculados .

Las transiciones electrónicas calculadas en 590, 440, y 350 nm son consistentes con el resultado experimental. En la Tabla 2 se muestra la asignación de las bandas de absorción del espectro electrónico de $[Rh(\text{salpfen})\text{Cl}]$ en disolución de DMF, los coeficientes de absorptividad molar y las longitudes de onda calculadas.

Tabla 4. Datos de los espectros electrónicos de absorción de $[Rh(\text{salphen})Cl]$

Banda	Transición	λ_{max} (nm)	λ calculada (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
ν_1	$d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$	--	739	7
ν_2	$d \leftarrow d$	660	--	66
ν_3	$d_{z^2} \leftarrow d_{xz}$	590	612	134
ν_4	$\pi^* \leftarrow d_{xz}$	440	440	11609
ν_5	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	350	350	11648
ν_6	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	267	--	13320

La asignación de las bandas de absorción en 350, 440 y 590 nm se logró mediante el modelado de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas asociadas a las bandas. Esta forma de asignar espectros electrónicos se ha informado anteriormente en la literatura.^{29, 36, 37}

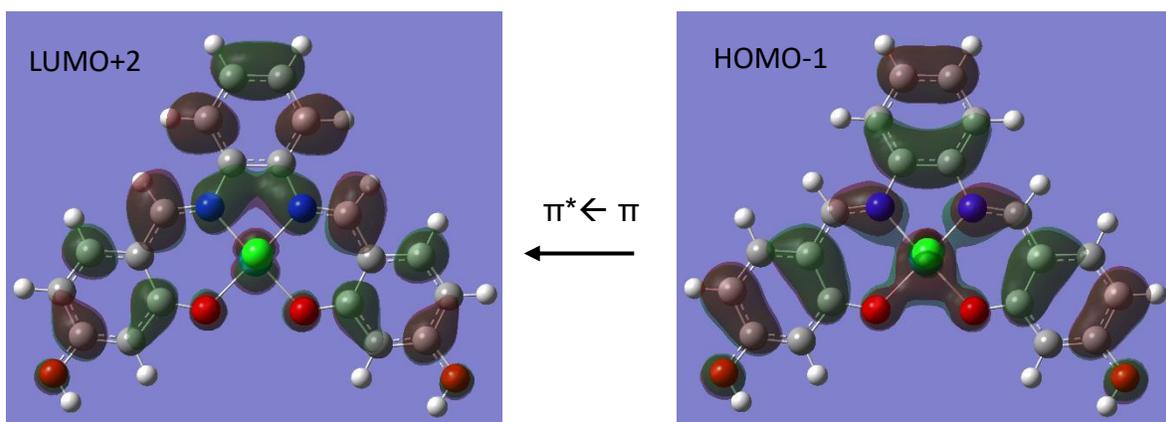


Figura 24. Orbitales moleculares HOMO-1 y LUMO+3 involucrados en la transición electrónica en 350 nm

En la figura 24 se muestran los orbitales moleculares involucrados en la transición electrónica con absorción en 350 nm. Se observa, como la densidad electrónica cambia de los orbitales π de enlace en los anillos aromáticos y en los grupos imino a los orbitales de antienlace en los anillos aromáticos y en el grupo imino.

En la figura 25 se muestran los orbitales moleculares que participan en la transición electrónica que genera una banda de absorción en 590 nm, nótese como la densidad electrónica se encuentra ubicada en los orbitales dxz y cambian al orbital dz².

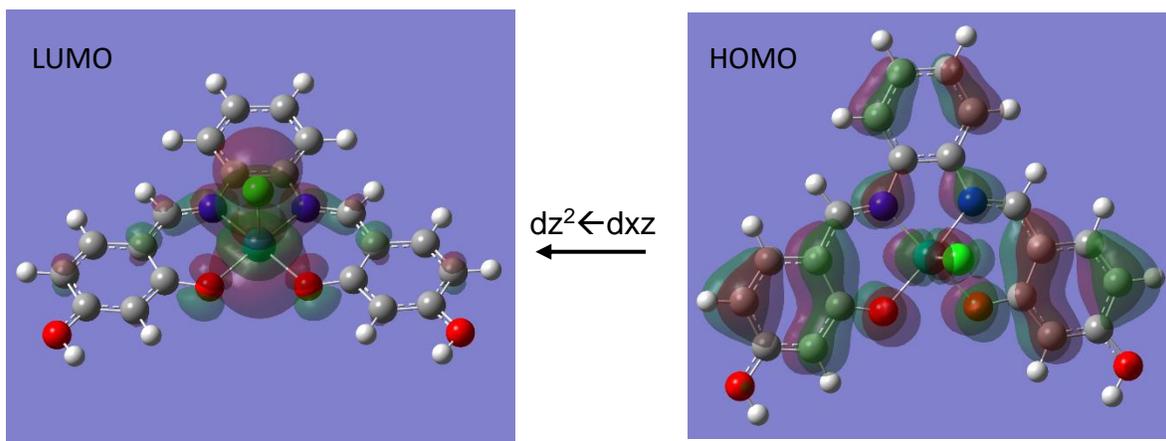


Figura 25. Orbitales HOMO y LUMO implicados en la banda de absorción en 590 nm del compuesto $[Rh(salpfen)Cl]$

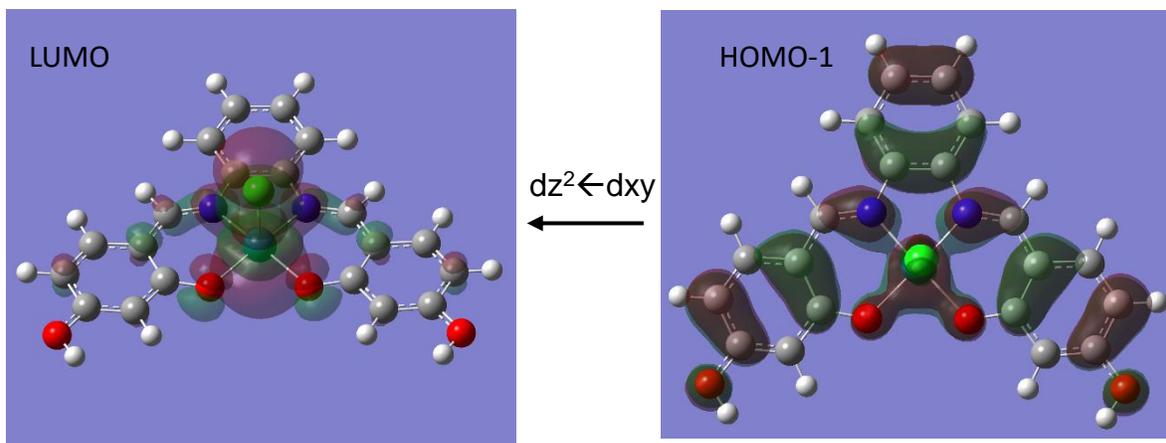


Figura 26. Orbitales HOMO-1 y LUMO implicados en la banda de absorción en 739 nm del compuesto $[Rh(salpfen)Cl]$

En la figura 26 se muestran los orbitales moleculares implicados en la banda de absorción ubicada en 739 nm, se observa como la densidad electrónica cambia de estar en los ejes XY hacia el orbital dz².

En el espectro de absorción medido a una concentración igual a 2×10^{-3} M se observa una banda de absorción en 660 nm marcada como ν_2 que el modelo computacional no fue capaz de predecir (véase Figura 23). Esta banda se asigna a una transición d-d con base en que se encuentra en una longitud de onda esperada para este tipo de transiciones y a que su coeficiente de extinción molar ($66 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) corresponde con el esperado para una transición d-d pues está en el intervalo esperado para transiciones electrónicas restringidas por la regla de selección de Laporte y permitas por la regla de selección de espín ($10\text{-}10000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La banda de absorción con máximo en 267 nm no se logró predecir mediante el cálculo computacional, por lo que se propone la misma asignación que la reportada anteriormente.²⁷ Se asigna a una transición de $\pi^* \leftarrow \pi$, con base en que las absorciones ocasionadas por este tipo de transiciones suelen observarse en la región de UV y en que su coeficiente de extinción molar ($13320 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se encuentra en el intervalo esperado para transiciones permitidas por las reglas de selección de espín y de Laporte ($1000\text{-}50000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁰ siendo las transiciones de $\pi^* \leftarrow \pi$ permitidas por ambas reglas de selección.

En el espectro de emisión de los compuestos [Ni(salpfen)], [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl, [Rh(salpfen)Cl], [Co(salpfen)], [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ y el ligante libre (H₂salpfen) se observa una banda de emisión con máximo en 377 nm (Violeta) (véase figura 27). El cálculo computacional de [Rh(salpfen)Cl] fue capaz de predecir la transición electrónica asociada a esta banda de emisión que se asigna a una transición de $\pi^* \rightarrow \pi$ en los anillos aromáticos. En la figura 28 se muestran los orbitales implicados en la transición.

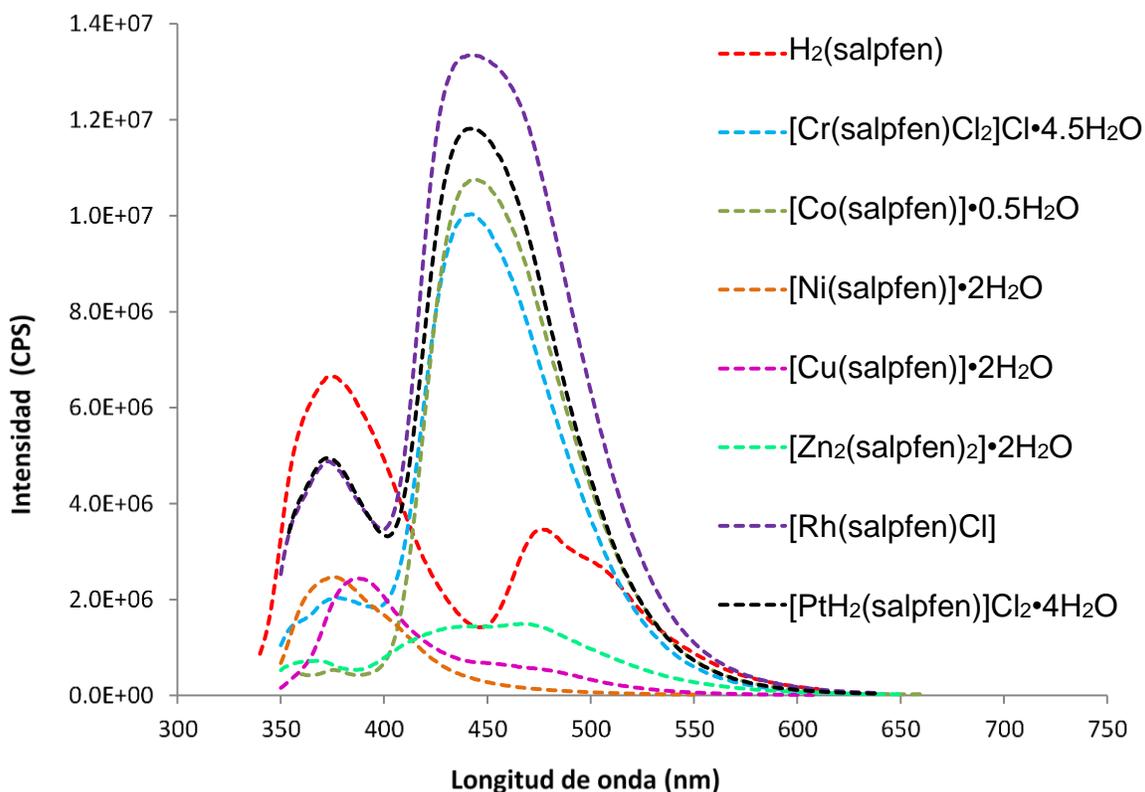


Figura 27. Espectros de emisión en DMF a temperatura ambiente, $\lambda_{exc}=330$ nm concentración= 1×10^{-5} M de los compuestos sintetizados en trabajo anterior ¹

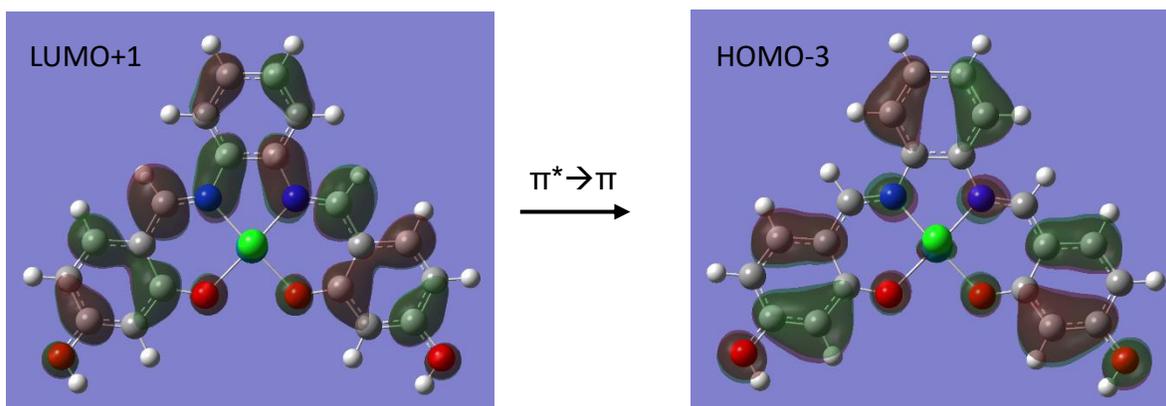


Figura 28. Orbitales LUMO+1 y HOMO-3 implicados en la transición electrónica en 377 nm del compuesto $[Rh(salphen)Cl]$

En el espectro electrónico de absorción de $[Rh(salphen)Cl]$ en DMF se observa una banda de absorción en 440 nm (véase figura 23), esta banda se asignó a una transferencia de carga de metal a ligante mediante la comparación de los espectros experimentales con los calculados y el análisis de los orbitales moleculares

modelados implicados en la transición. En la figura 29 se muestran los orbitales moleculares asociados a la transferencia de carga donde se observa como la densidad electrónica pasa de los orbitales dxz del centro metálico a los orbitales π^* de los anillos aromáticos y del grupo imino.

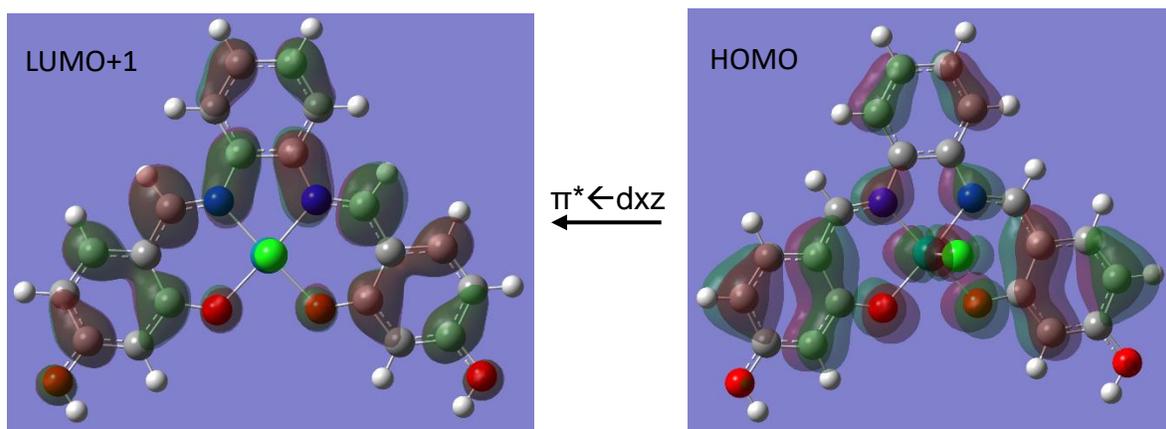


Figura 29. Orbitales moleculares involucrados en la transición de 440 nm del compuesto $[Rh(salpfen)Cl]$

La transferencia de carga en 440 nm se encuentra en la misma longitud de onda que la banda de emisión más intensa de este compuesto (véase Figura 23). Como la energía de la transferencia de carga es igual a la emisión en 440 nm se propone que esta proviene de un proceso inverso a la transferencia de carga que se observa en la figura 29, en el que el ligante transfiere densidad electrónica al orbital dxz del metal produciendo una emisión de radiación electromagnética en el proceso.

Como las bandas de absorción y emisión en 440 nm que se observan para $[Rh(salpfen)Cl]$ también se encuentran en los espectros de absorción y emisión de los compuestos $[Cr(H_2salpfen)Cl_2]Cl$, $[Co(salpfen)]$ y $[Pt(H_2salpfen)]Cl_2$ (véase figura 27); se propone que los compuestos antes mencionados tienen un comportamiento similar en los procesos de sus propiedades luminiscentes.

Una sustancia se relaja desde el estado excitado hacia el estado basal por diferentes vías como se puede observar en el diagrama de Jablonski (véase figura

3), por ello los procesos de luminiscencia en una molécula siempre están en competencia con la relajación vibracional y con otros procesos de luminiscencia.⁵

La intensidad de cada una de las emisiones de una sustancia está en función de la rapidez del proceso que genera la emisión y de las rapidezces de otros procesos que entren en competencia. Como la intensidad de la banda de emisión ubicada en 440 nm de los compuestos [Rh(salpfen)Cl], [Cr(H₂salpfen)Cl₂]Cl, [Co(salpfen)] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ asociada a la transferencia de carga es varias veces mayor que las emisiones de los compuestos de coordinación de bases de Schiff [Ni(salpfen)], [Cu(salpfen)] que no tienen un comportamiento similar al de [Rh(salpfen)Cl] (véase figura 27) se propone que el proceso de emisión por transferencia de carga es más rápido que los procesos de emisión por transiciones de $\pi^* \rightarrow \pi$.

Con base en la información obtenida de los espectros de emisión en disolución de DMF y los resultados de los cálculos mecano cuánticos del compuesto [Rh(salpfen)Cl] discutidos anteriormente, se propone que la banda de emisión con máximo cercano a 377 nm observada en los espectros de H₂salpfen y sus compuestos de coordinación [Cr(salpfen)Cl₂]Cl, [Co(salpfen)], [Ni(salpfen)], [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ se debe a transiciones electrónicas en los anillos aromáticos que no se ven significativamente influenciadas por la coordinación del metal al ligante y que la banda de emisión observada en 440 nm en los espectros de los compuestos [Cr(salpfen)Cl₂]Cl, [Co(salpfen)], [Rh(salpfen)Cl] y [Pt(H₂salpfen)]Cl₂ se debe a una transferencia de carga entre metal y ligante.

Al observar los espectros de absorción y emisión del compuesto [Pt(LB)Cl₂], reportados por A. Contreras²¹ (véase figura 11) y del compuesto [Rh(salfenome)(H₂O)₂]Cl reportado por D. Aviña²² (véase figura 12) mostrados en la sección de antecedentes, se puede observar que estos compuestos de coordinación que ocupan como ligantes bases de Schiff podrían presentar un comportamiento similar al de [Rh(salpfen)Cl] en sus propiedades luminiscentes ya que estos compuestos también presentan su máxima emisión en una longitud de onda igual a una absorción que puede ser atribuida a una transferencia de carga.

En la tabla 5 se compara la asignación de las bandas de absorción de [Rh(salpfen)Cl] que se reportaron anteriormente¹ con la asignación realizada en el presente trabajo.

La asignación de las bandas en los espectros electrónicos por la comparación de espectros teóricos con espectros experimentales y el modelado de los orbitales permite determinar que orbitales están involucrados en las transiciones d-d. En el trabajo anteriormente reportado¹ el análisis se limitó a asignar la transición en 590 nm a una transición d-d. En su momento se hizo esta asignación por medio del análisis de las absorptividades molares en comparación con valores esperados para este tipo de bandas de absorción.

Tabla 5. Comparación de asignación de bandas de absorción reportadas anteriormente²⁷ con asignaciones realizadas en el presente trabajo.

Banda	λ_{\max} (nm)	Asignación reportada anteriormente ²⁷	Asignación indicada en el presente trabajo
v ₁	739	--	$dz^2 \leftarrow dxy$
v ₂	660	--	$d \leftarrow d$
v ₃	590	$d \leftarrow d$	$dz^2 \leftarrow dxz$
v ₄	440	$\pi^* \leftarrow d$	$\pi^* \leftarrow d$
v ₅	350	$\pi^* \leftarrow n$ (oxígeno a anillo aromático)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)
v ₆	267	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (anillo aromático)

Con el modelo computacional de [Rh(salpfen)Cl] fue posible confirmar que la transición en 440 nm se debe a una transferencia de carga de metal a ligante.

La banda de 350 nm se había asignado anteriormente por medio de comparación de espectros de compuestos similares reportados en la literatura a una transición $\pi^* \leftarrow n$ del oxígeno a los anillos aromáticos ²⁷ en el presente trabajo esta banda de

absorción se asignó a una transición de $\pi^* \leftarrow \pi$ en los anillos aromáticos mediante el resultado de los cálculos mecano cuánticos realizados.

7.4. Estudio de RPE de [Co(salpfen)]

Se esperaría que el valor del momento magnético efectivo de los compuestos de coordinación de Co^{2+} con geometría cuadrada fuera cercano a 1.73 MB debido a que tienen un electrón desapareado. En la literatura se ha reportado que el compuesto [Co(salpfen)] tiene un valor de momento magnético efectivo igual a 1.6 MB² pero también se ha reportado un valor de momento magnético efectivo igual a 2.7 MB³ que sería lo esperado para 2 electrones desapareados. Cuando determiné el valor de momento magnético efectivo de [Co(salpfen)] obtuve un valor igual a 2.6 MB²⁷ En la literatura se ha propuesto que los valores de momento magnético efectivo para el compuesto [Co(salpfen)] cercanos a 2.7 MB podían deberse al acoplamiento espín orbita o por acoplamiento ferromagnético entre centros metálicos de Co^{2+} cercanos entre sí.

Con la finalidad de entender a que se debe que se obtenga un valor de momento magnético efectivo alto (2.6 MB) para [Co(salpfen)], en el presente trabajo se obtuvo su espectro de RPE.

En la figura 30 se muestra el espectro de RPE anisotrópico axial obtenido del compuesto de coordinación [Co(salpfen)]•0.5H₂O. Se muestran los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} obtenidos.

Las señales alargadas y finas cercanas al valor de g del electrón libre (2.0023) se generan por la existencia de un radical en la estructura de una molécula.³⁸ En el espectro de [Co(salpfen)]•0.5H₂O se observa una señal fina con valor de g igual a 1.9997 por lo que se propone que el compuesto estabiliza un radical libre.

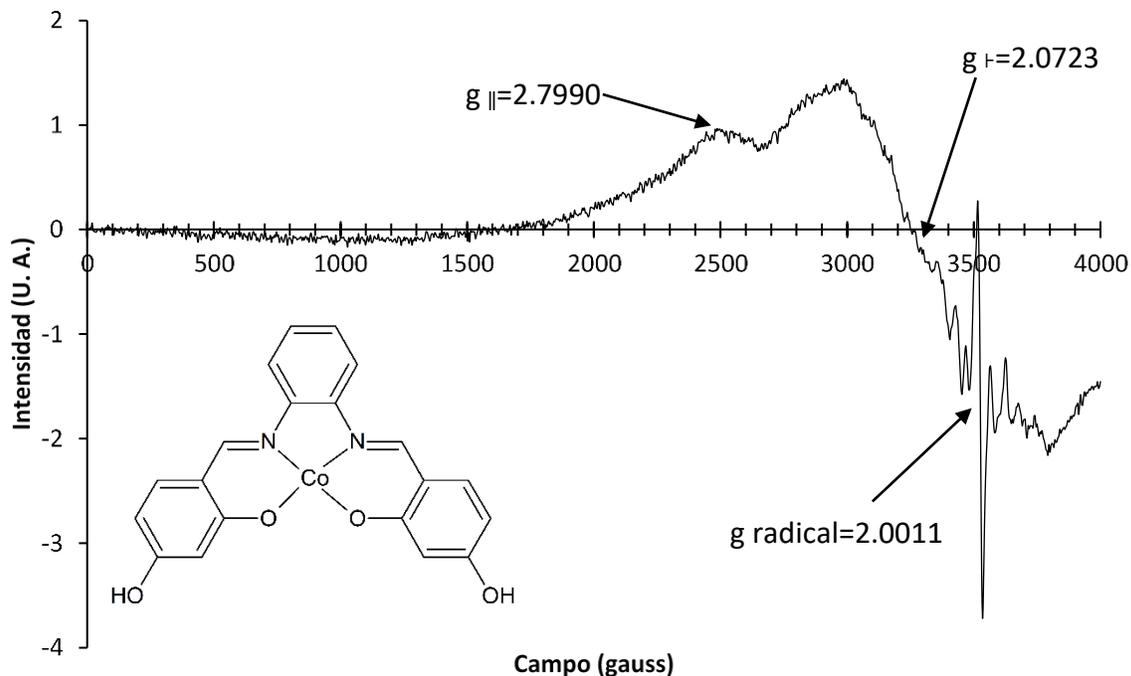


Figura 30. Espectro de RPE de [Co(salpfen)]·0.5H₂O anisotrópico axial de polvo a temperatura ambiente, $\nu=9.868974 \times 10^9$ Hz (Banda X)

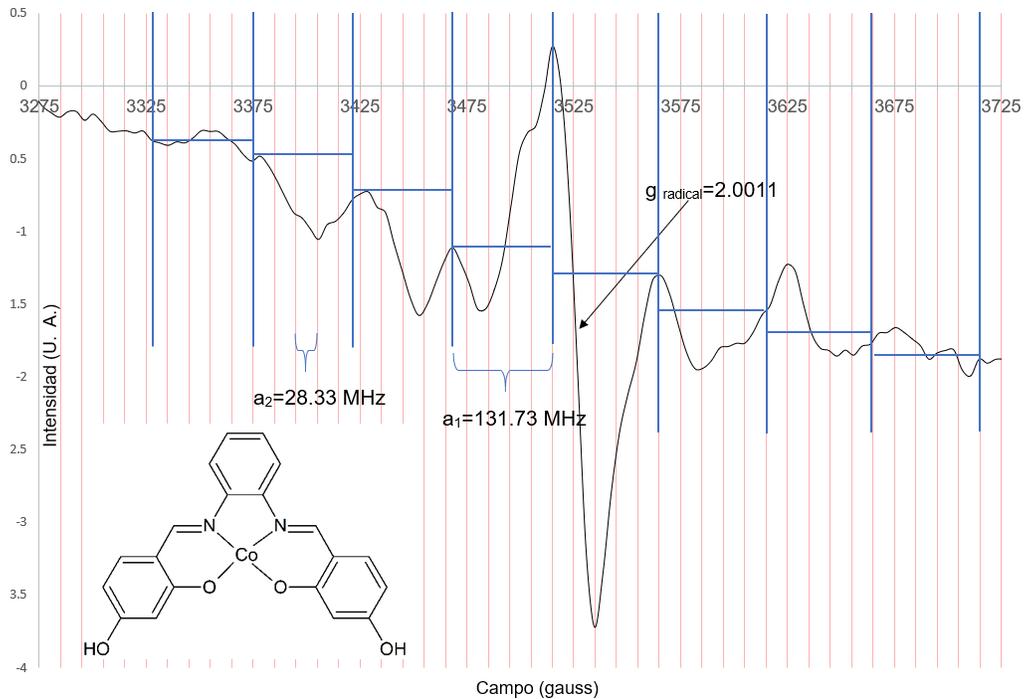


Figura 31. Espectro de RPE de [Co(salpfen)]·0.5H₂O anisotrópico axial de sólido pulverizado a temperatura ambiente, $\nu=9.868974 \times 10^9$ Hz (acercamiento de 3275 a 3725 gauss)

En la figura 31 se muestra un acercamiento del espectro de RPE de $[\text{Co}(\text{salpfen})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ a la región del campo de 3275 a 3725 gauss. Se observan 40 señales provenientes del acoplamiento hiperfino del radical con el núcleo de Co (espín nuclear $7/2$) que desdobla la señal en 8 (constante de acoplamiento $a_1=131.73$ MHz) y los 2 núcleos de N (espín nuclear 1) equivalentes de los grupos imino que desdoblan cada señal en 5 (constante de acoplamiento $a_2=28.33$ MHz). Del análisis del desdoblamiento de las señales se puede concluir que el radical libre se encuentra estabilizado en la cercanía del núcleo de Co y los núcleos de nitrógeno.

Hasta donde se tiene conocimiento no se había reportado el espectro de RPE de $[\text{Co}(\text{salpfen})]$, por ello no se había propuesto la existencia de radicales estabilizados en la estructura de $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ como una explicación a los momentos magnéticos anómalos reportados.

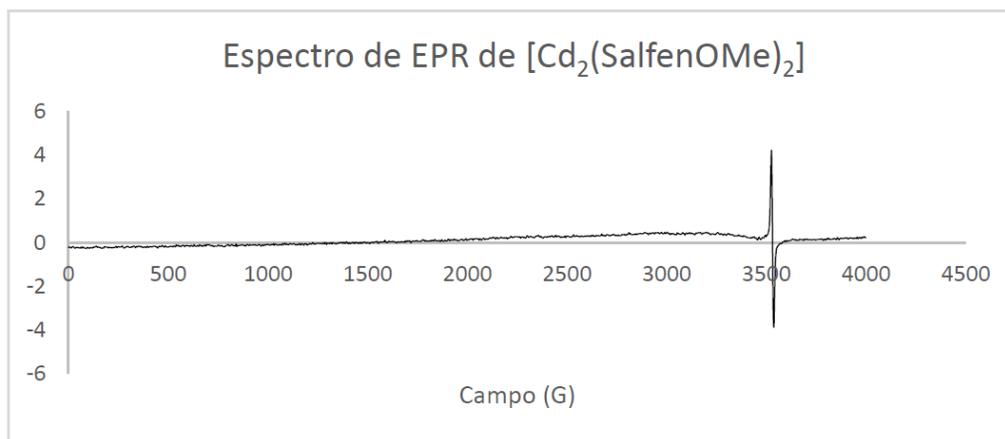


Figura 32. Espectro de RPE de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ de polvo medido a temperatura ambiente, $\nu=9.868974 \times 10^9$ Hz reportado por D. Aviña.²⁸

La estabilización de radicales en la estructura de compuestos de coordinación de bases de Schiff tipo salfen se había informado anteriormente. D. Aviña reportó que el compuesto $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ presentó un momento magnético efectivo igual a 0.57 MB, esto se considera un comportamiento poco usual considerando que Cd^{2+} tiene una configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10}$ por lo que se esperaría que sus

compuestos de coordinación fueran diamagnéticos con un momento magnético efectivo igual a cero. D. Aviña reportó el espectro de RPE de $[\text{Cd}_2(\text{SalfenOMe})_2]$ (véase Figura 32) en el que se observa una única señal de radical ($g=2.0040$ sin desdoblamiento por acoplamiento hiperfino por lo que concluye que el radical está estabilizado en un átomo sin vecinos activos).²⁸

Se midió el espectro de RPE del ligante $\text{H}_2\text{salpfen}$ para saber si el radical libre se encontraba estabilizado en el ligante libre; sin embargo, en el espectro no se observó ninguna señal. Con esto se concluye que el radical libre no proviene del ligante si no que se genera en el compuesto de coordinación. Para probar si se genera durante la síntesis del compuesto de coordinación o en un momento posterior se propone obtener el espectro de RPE del compuesto recién sintetizado.

8. Conclusiones

Se obtuvieron modelos tridimensionales generados mediante cálculos de DFT de los compuestos $\text{H}_2\text{salpfen}$, $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ y $[\text{Zn}_2(\text{salpfen})_2]$ que son congruentes con sus resultados experimentales.

Los espectros de IR simulados de $\text{H}_2\text{salpfen}$ y $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ son consistentes con sus contrapartes experimentales.

Emplear la base 6-311++G(d, p) en el cálculo de frecuencias, permitió predecir una banda de vibración en 1629 cm^{-1} que no logra predecir un cálculo en el que se emplea la base 6-311+G(d, p).

El espectro electrónico de absorción de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ simulado mediante cálculos TD-DFT es congruente con el espectro experimental y fue posible asignar las bandas de absorción mediante el modelado de los orbitales implicados en las transiciones electrónicas.

La absorción de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ en 440 nm implica una transferencia de carga del metal al ligante, se propone que la emisión más intensa con la misma longitud de

onda se debe al proceso inverso al que ocurre en la absorción; una transferencia de carga de ligante a metal.

Los compuestos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{salpfen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ y $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{salpfen})]\text{Cl}_2$ que tienen espectros electrónicos de absorción y emisión muy similares a los de $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$, presentan procesos de absorción y emisión como los que se observan para $[\text{Rh}(\text{salpfen})\text{Cl}]$ donde la emisión más intensa está asociada a un proceso de transferencia de carga.

La evidencia obtenida por los experimentos de RPE indica que los momentos magnéticos efectivos anómalos reportados para $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ se deben a la formación de especies radicalarias de $[\text{Co}(\text{salpfen})]$ que estabilizan el radical en los nitrógenos y el centro metálico de Co.

9. Referencias

- 1 A. Olvera. Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con el ligante 2,4-dihidroxisalfen y los iones Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} y Pt^{2+} . [Tesis de licenciatura] México, Ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México 2018.
- 2 A. Socoreanu, S. Shova, M. Cazacu, I. Balan, N. Gorinchoy, C. Turta. *Synthesis and Structural Characterization of the Mononuclear Cobalt(II) Complex: {5,5'-Dihydroxy-2,2'-[o-phenylenebis(nitrilomethylene)]diphenolato}cobalt(II) Dihydrate*. *J Chem Crystallogr.* 2013, 43, 310-318.
- 3 S. Sailaja, M. Radhakrishna, K. Mohana, K. Hussain. *Synthesis and characterization of cobalt(II) chelates of N,N'-ethylenebis-salicylaldimine and related quadridentate ligands*. *Indian Journal of Chemistry.* 1999, 38A, 156-160.
- 4 W. Callister. *Ciencia e ingeniería de los materiales 2*. Editorial Reverté. Barcelona 2007. Pág. 734.

- 5 J. Verhoen. Glosario de términos usados en fotoquímica 2da edición Recomendaciones de la comisión de fotoquímica de la IUPAC 1996. Universidad Autónoma de Barcelona Servei de Publicacions. Bellaterra 1999.
- 6 R. Becker, W. Wenworth. Química general. Editorial Reverté. Barcelona 1977.
- 7 G. Rayner. Química inorgánica descriptiva. Prentice Hall. México. 2000
- 8 D. Shriver, P. Atkins, C. Langford Química Inorgánica Vol. 2. Editorial Reverté, S. A. Barcelona 2004.
- 9 P. Atkins, J. de Paula. Química Física. Editorial Médica Panamericana. 2008
- 10 A. López, M. Pérez, M. Rojas. Introducción a los compuestos de coordinación y organometálicos. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid 2020.
- 11 D. Skoog, F. Holler, S. Crouch. Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition. Thomson Brooks/Cole. Ciudad de México 2008.
- 12 A. Requena. Espectroscopía. Universidad de Murcia. Prentice Hall. 2004.
- 13 H. Zumbado. Análisis instrumental de los alimentos. Editorial Universitaria. Sección de Editores de la SOCIT. 2015.
- 14 D. Nadlinger. *Single Atom in Ion Trap*. University of Oxford. 2018.
- 15 E. Olsen. Métodos Ópticos de Análisis. Editorial Reverté, S.A. Barcelona 1990.
- 16 A. McNaught, A. Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendations*. Segunda Edición 1997.
- 17 I. Gönül, E. Faki, B. Ay, M. Köse, S. Serin. *Cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of a Schiff base ligand: synthesis, structural characterization and luminescence properties. Transition Metal Chemistry*. 2018, 43 73-81.

- 18 P. Dhanakodi, M Jayandran, V. Balasubramanian. *Syntheses and characterization of complexes of copper(II) with Schiff base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine: spectroscopic, thermal behavior, magnetic moment and photoluminescent studies. Journal of Material Sciences: Materials in Electronics.* 2018, 29, 7526-7530.
- 19 J. Durán. Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos(III) y Zn(II) [tesis de licenciatura] México, D.F. Universidad Nacional Autónoma de México 2015.
- 20 S. Di Bella, N. Leonardi, G. Consiglio, S. Sortino, I. Fragalá. *Fluorescent Self-Assembled Monolayers of Bis(salicylaldiminato)zinc(II) Schiff-Base Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry.* 2004, 4561-4565.
- 21 G. Xu-Sheng, N. Chan-Chan, R. Xiao-Ming. *Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine. Polyhedron.* 2017, 138, 225–231.
- 22 S. Biswas, D. Sarkar, S. Kundu, P. Roy, T. Kumar. *Rhodium(III)-triphenylphosphine complex with NNS donor thioether containing Schiff base ligand: Synthesis, spectra, electrochemistry and catalytic activity. Journal of Molecular Structure.* 2015 1099, 297-303.
- 23 L. Xingqiang, W. Wai-Yeung, W. Wai-Kwok. *Self-Assembly of Luminescent Platinum-Salen Schiff-Base Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry.* 2008, 523–528.
- 24 I. Erden, N. Demirhan, U. Avcata. *Synthesis and Characterization of New D- π -D Type Schiff Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Ruthenium(II). Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2010, 55, 12, 1903-1908.
- 25 S. Khan, K. Bhar, S. Roy, K. Ramachandran, B. Kumar. *Syntheses, structures and molecular properties of two mononuclear cobalt(III) halide complexes containing*

a tetradentate N-donor Schiff base. *Indian Journal of Chemistry*. 2011, 50A, 1429-1435.

26 S. Saha, A. Sasmal, C. Choudhury, G. Pilet, A. Bauzá, A. Frontera, S. Chakraborty, S. Mitra. *Synthesis, crystal structure, antimicrobial screening and densityfunctional theory calculation of nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) mononuclear Schiff base complex*. *Inorganica Chimica Acta*. 2015, 425, 211-220.

27 D. Contreras. Síntesis y caracterización de complejos Salfen híbridos d-f con propiedades luminiscentes. [Tesis de maestría] México, Ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México 2019.

28 D. Aviña. Nuevos compuestos de coordinación con los iones metálicos Ru^{II/III}, Rh^{III}, Pd^{II} y Cd^{II} con diferentes bases de Schiff derivadas de salfen, estudios de luminiscencia. [Tesis de Maestría] México, Ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México 2020.

29 S. Beyramabadi, H. Eshtiagh, M. Housaindokht, S. Shirzadi, A. Morsali, M. Naseri. *Experimental and theoretical characterization of n,n'-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene Schiff base and its Cu(II) complex*. *Journal of Structural Chemistry*. 2013, 54, 6, 1055-1062.

30 L. Sacarescu, C. Cojocar, R. Ardeleanu, M. Fortuna, G. Sacarescu, M. Simionescu. *Dual-emissive polydiphenylsilane nanocomposite: effect of N,N'-bis(4-hydroxysalicylidene)-1,2-phenylenediamine-Zn complex*. *Polymers for Advanced Technologies*. 2016, 27, 115-124.

31 L. Sun. Crystal structure of {5,5'-dihydroxy-2,2'-[o-phenylene-bis(nitrile-methylidyne)]diphenolato}cobalt(II) – methanol (1:2), Co(C₂₀H₁₄N₂O₄) · 2CH₃OH. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2010, 225, 149-150.

32 J. Lakowicz. *Principles of fluorescence*. Klumer Academic / Plenum Publishers. New York 1999.

- 33 D. Young. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- 34 Precomputed vibrational scaling factors. *The National Institute of Standards and Technology*. Recuperado de <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp> el 20/06/2021.
- 35 TD. Recuperado de Gaussian.com/td/ el 20/06/2021.
36. J. Song, F. Xhu, H. Wang, P. Zhao. *Crystal structures, spectra properties and DFT calculations studies on 4-phenyl-1-(3-phenylallylidene)thiosemicarbazide and its Ni(II)complex*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 129, 277-234.
37. S. Piccirillo, A. Ciavardini, E. Bodo, F. Rondino, D. Scuderi, V. Steinmetz, A. paladini. *Probing the Competition among Different Coordination Motifs in Metal-Ciprofloxacin Complexes through IRMPD Spectroscopy and DFT Calculations*. *Inorganic Chemistry*. 2013, 52, 103-112.
38. R. Drago. *Physical Methods for Chemists*. Segunda Edición. *Surfside Scientific Publishers*. 1992.

9.Anexos

9.1. Diagrama de orbitales moleculares de [Rh(salpfen)Cl]

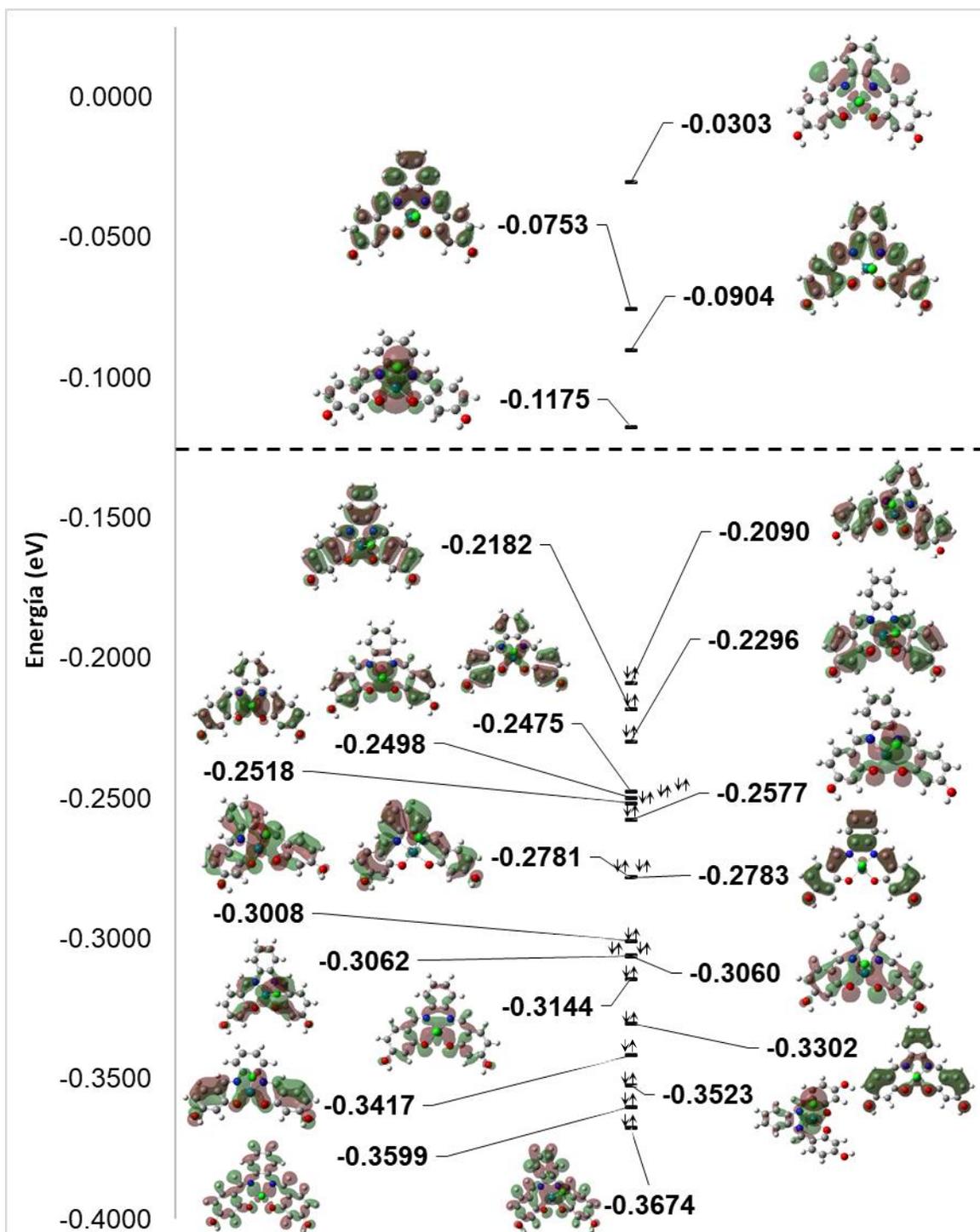


Figura 33. Diagrama de orbitales moleculares (del 90 al 111 de 584 totales) de [Rh(salpfen)Cl]