

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA**

**COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA**

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



***“Síntesis, análisis estructural y evaluación de las propiedades fotofísicas de complejos metálicos de Zn(II) para su potencial aplicación en materiales luminiscentes”***

**TESIS**

Que como requisito para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Ing. Susana Cortez Guerrero

Director de tesis

Dr. José de Jesús Campos Gaxiola

Los Mochis, Sinaloa, noviembre de 2023.



Dirección General de Bibliotecas  
Ciudad Universitaria  
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios  
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.  
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57  
dgbuas@uas.edu.mx

## UAS-Dirección General de Bibliotecas

### Repositorio Institucional Buelna

#### Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial  
Compartir Igual, 4.0 Internacional



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (801474) que proporcionó el apoyo económico que hizo posible la dedicación del tiempo completo a esta investigación. De igual manera extendo mi agradecimiento a la Facultad de Ingeniería Mochis, de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) que en su programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería (PMCI) proporcionó las instalaciones y recursos necesarios para desarrollar este proyecto de investigación, así como al Centro de Graduados e Investigación en Química (CGIQ) del Instituto Tecnológico de Tijuana por la oportunidad para realizar una estancia de investigación bajo la dirección del Dr. Valentín Miranda Soto.

Mi gratitud a mi director de tesis el Dr. José de Jesús Campos Gaxiola, cuyos conocimientos y sugerencias enriquecieron enormemente la investigación contribuyendo a su calidad académica. Así mismo, agradezco a la Dra. Adriana Cruz Enríquez por su acertada recomendación y guía para concluir este trabajo. Igualmente extendo mi agradecimiento al comité evaluador por sus revisiones y sugerencias para mejorar la calidad de esta tesis.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mis compañeras de generación por la colaboración brindada, las discusiones estimulantes y el apoyo mostrado a lo largo de todo el proceso de investigación.

## **DEDICATORIA**

Para Benjamín, mi cómplice y amigo, sin cuyo apoyo, valiosa y oportuna iniciativa este logro habría sido inalcanzable. Y a mi padre.

## RESUMEN

Los estudios de fluorescencia en aplicaciones de materiales luminiscentes contribuyen al desarrollo de medidas sólidas contra la falsificación, brindando a empresas, gobiernos y consumidores herramientas efectivas para la autenticación y protección contra actividades fraudulentas. En este proyecto de investigación se presenta la síntesis y evaluación de las propiedades fotofísicas de compuestos de Zn(II) a partir de los ligandos polipiridínicos *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (L1) y 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (L2) para su potencial aplicación en materiales luminiscentes. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (IR-ATR), resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) y por análisis termogravimétrico (TGA). El análisis estructural se efectuó por difracción de rayos-X de monocristal (DRX) y superficie Hirshfeld para comprender las interacciones intermoleculares. Las propiedades fotofísicas se evaluaron por espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) y fluorescencia en solución, y con base en este análisis se realizaron estudios de rendimiento cuántico y emisión inducida por agregación (AIE), además se llevaron a cabo pruebas preliminares de uso al elaborar una tinta fluorescente con los complejos sintetizados. Los resultados demuestran que los complejos se mantienen estables a altas temperaturas y exhiben excelentes características fluorescentes debido a la estructura y rigidez adquiridas tras la complejación, lo que los convierte en herramientas prometedoras para el desarrollo de tintas de seguridad como una potencial aplicación.

**Palabras clave:** ligandos polipiridínicos, complejos de zinc, fluorescencia, propiedades fotofísicas.

## ABSTRACT

Fluorescence studies in luminescent material applications contribute to the development of robust anti-counterfeiting measures, providing companies, governments, and consumers with effective tools for authentication and protection against fraudulent activities. This research project presents the synthesis and evaluation of the photophysical properties of Zn(II) compounds from the polypyridine ligands *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazoline (**L1**) and 2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazole (**L2**) for their potential application in luminescent materials. The obtained compounds were characterized by attenuated total reflectance infrared spectroscopy (IR-ATR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), and thermogravimetric analysis (TGA). Structural analysis was performed by single crystal X-ray diffraction (XRD) and Hirshfeld surface to understand the intermolecular interactions. The photophysical properties were evaluated by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and fluorescence in solution, and based on this analysis, quantum yield and aggregation-induced emission (AIE) studies were performed, preliminary use tests were also carried out when producing a fluorescent ink with the synthesized complexes. The results demonstrate that the complexes remain stable at high temperatures and exhibit excellent fluorescent characteristics due to the structure and rigidity acquired after complexation, making them promising tools for the development of security inks as a potential application.

**Keywords:** polypyridine ligands, zinc complexes, fluorescence, photophysical properties.

# OBJETIVOS

## Objetivo General

- Sintetizar, caracterizar y evaluar propiedades fotofísicas de complejos metálicos de Zn(II).

## Objetivos Específicos

- Sintetizar los ligandos *cis*-(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (**L1**) y 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**L2**).
- Sintetizar cuatro nuevos complejos de Zn(II) con el ligando 2,4,5-tris(2-piridil)imidazol (**L2**) con sus sales correspondientes.
- Caracterizar y evaluar las estructuras de nuevos complejos de Zn(II) mediante Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) para determinar la formación de los complejos en solución.
- Obtener las estructuras cristalinas de los complejos de Zn(II) mediante la Difracción de rayos-X de Monocristal (DRX) para analizar los arreglos supramoleculares y complementar dichos análisis mediante el estudio de la Superficie Hirshfeld.
- Caracterizar los complejos sintetizados por medio de análisis elemental por combustión para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en los complejos.
- Conocer la estabilidad térmica y procesos de descomposición de los complejos evaluándolos por Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Evaluar las propiedades fotofísicas de los nuevos complejos de Zn(II) mediante espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) y fluorescencia en solución respectivamente, calcular los rendimientos cuánticos en solución de los nuevos complejos sintetizados.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1	Generalidades	1
1.2	Antecedentes y estado del arte	3
<b>2</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>15</b>
2.1	Química de Coordinación	15
2.2	Química Supramolecular	15
2.3	Interacciones intermoleculares	16
2.3.1	Interacciones electrostáticas	16
2.3.2	Enlaces de hidrógeno	17
2.3.3	Interacciones $\pi$	17
2.3.4	Fuerzas de van der Waals	18
2.4	Propiedades fotofísicas	19
2.4.1	Luminiscencia	19
2.4.2	Rendimiento cuántico de fluorescencia	22
2.4.3	Emisión Inducida por Agregación	23
2.5	Análisis por superficie Hirshfeld	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>26</b>
3.1	Material requerido	26
3.2	Infraestructura	26
3.2.1	Laboratorios y equipos	26
3.3	Técnicas de caracterización	27
3.3.1	Infrarrojo	27
3.3.2	Resonancia Magnética Nuclear de protón	27



3.3.3 Difracción de rayos-X de Monocristal	27
3.3.4 Análisis Termogravimétrico	28
3.3.5 Análisis Elemental	28
3.3.6 UV-Vis y Fluorescencia	28
3.4 Experimentos	28
3.4.1 Síntesis de cis( $\pm$ )-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina ( <b>L1</b> )	28
3.4.2 Síntesis de 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol ( <b>L2</b> )	29
3.4.3 Síntesis del complejo <b>C1</b>	30
3.4.4 Síntesis del complejo <b>C2</b>	31
3.4.5 Síntesis del complejo <b>C3</b>	31
3.4.6 Síntesis del complejo <b>C4</b>	32
3.4.7 Determinación del rendimiento cuántico	33
3.4.8 Preparación de muestras para AIE	34
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR-ATR)	35
4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón	38
4.3 Difracción de rayos-X de monocristal	39
4.4 Superficie Hirshfeld	43
4.5 Análisis Térmico	46
4.5.1 TGA del complejo <b>C1</b>	46
4.5.2 TGA del complejo <b>C2</b>	47
4.5.3 TGA del complejo <b>C3</b>	48
4.5.4 TGA del complejo <b>C4</b>	49
4.6 Propiedades Fotofísicas	50

4.6.1 Espectroscopía de UV-Vis	50
4.6.2 Espectroscopía de Luminiscencia	51
4.6.3 Rendimiento Cuántico de Fluorescencia	52
4.6.4 Emisión Inducida por Agregación (AIE)	54
4.6.5 Desarrollo y visualización de tintas de seguridad	55
<b>5 CONCLUSIONES</b>	<b>60</b>
<b>6 TRABAJO A FUTURO</b>	<b>63</b>
<b>7 BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>64</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Rendimiento cuántico de los ligandos y complejos.....	4
<b>Tabla 3.1.</b> Concentraciones de las soluciones para el análisis de UV-Vis y fluorescencia.	34
<b>Tabla 4.1.</b> Datos cristalográficos de <b>C3</b> .....	40
<b>Tabla 4.2.</b> Distancias y ángulos de enlace selectos.....	42
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros geométricos de las interacciones por enlaces de hidrógeno ( $\text{Å}$ , $^\circ$ ) del complejo <b>C3</b> .....	43
<b>Tabla 4.4.</b> Porcentaje de contactos intermoleculares de <b>C3</b> . ....	45
<b>Tabla 4.5.</b> Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de <b>C1</b> .....	46
<b>Tabla 4.6.</b> Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de <b>C2</b> .....	47
<b>Tabla 4.7.</b> Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de <b>C3</b> .....	48
<b>Tabla 4.8.</b> Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de <b>C4</b> .....	49
<b>Tabla 4.9.</b> Datos del estándar y la muestra para el cálculo del rendimiento cuántico para <b>C3</b> . .....	53
<b>Tabla 4.10.</b> Comparación de las tintas creadas con los compuestos <b>C1-C3</b> observados bajo luz natural y radiación UV de 365 nm. ....	57
<b>Tabla 4.11.</b> Pruebas de aplicación de tinta de <b>C3</b> en distintas superficies y permanencia en un entorno agresivo.....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Ligandos utilizados en la formación de complejos de Zn(II) .....	4
<b>Figura 1.2.</b> Representación ORTEP de $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> ) .....	5
<b>Figura 1.3.</b> Espectro de emisión de <b>L</b> y los complejos <b>1-5</b> registrados en estado sólido. ....	6
<b>Figura 1.4.</b> <b>a)</b> Espectro de absorción y <b>b)</b> fotoluminiscencia normalizada de todos los complejos de Zn(II) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	7
<b>Figura 1.5.</b> Emisión a diferentes concentraciones de Zn-PF <sub>6</sub> y fabricación de LED's multicolores. ....	7
<b>Figura 1.6.</b> <b>a)</b> Estructura de capas 2D de <b>Zn2</b> , las líneas punteadas representan las interacciones de C-H...Cl y $\pi\cdots\pi$ y <b>b)</b> espectros de emisión de ligandos y complejos en estado sólido. ....	9
<b>Figura 1.7.</b> <b>a)</b> Estructura del complejo y <b>b)</b> espectros de luminiscencia del complejo de Zn(II).....	10
<b>Figura 1.8.</b> <b>a)</b> Espectro de emisión y <b>b)</b> estructura monocristalina de los complejos sintetizados.....	11
<b>Figura 1.9.</b> <b>a)</b> Ilustración esquemática que describe el mecanismo de luminiscencia, <b>b)</b> cambios espectrales de PL a diferente concentración y <b>c)</b> aplicaciones potenciales del complejo <b>Zn-BPPA</b> .....	12
<b>Figura 1.10.</b> <b>a)</b> Perspectiva de la geometría tetraédrica de los complejos de Zn(II) y la orientación de los grupos fenilo y <b>b)</b> espectros de PL de <b>Zn-I</b> y <b>Zn-II</b> en la combinación de DMSO/agua bajo la longitud de onda de excitación de 450 nm. ....	13
<b>Figura 1.11.</b> Desarrollo de AIE del complejo <b>Zn-BDI</b> y pruebas LFP y etiquetas antifalsificación vistas bajo luz natural y UV .....	14
<b>Figura 2.1.</b> Interacciones electrostáticas <b>a)</b> ion-ion, <b>b)</b> ion-dipolo y <b>c)</b> dipolo-dipolo. ....	16
<b>Figura 2.2.</b> Tipo de geometrías que presentan los enlaces de hidrógeno. ....	17
<b>Figura 2.3.</b> Interacciones $\pi\text{-}\pi$ <b>a)</b> cara-cara y <b>b)</b> borde-cara.....	18
<b>Figura 2.4.</b> Estados electrónicos del espín de moléculas: <b>a)</b> estado fundamental, <b>b)</b> estado sencillo y <b>c)</b> estado triple .....	20
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de niveles de energía de los procesos que se presentan tras la absorción de radiación.....	21

<b>Figura 2.6.</b> Propiedades que pueden ser calculadas mediante Superficie Hirshfeld. ....	25
<b>Figura 4.1.</b> Espectro IR comparativo de <b>L2</b> y los complejos <b>C1-C4</b> . ....	37
<b>Figura 4.2.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H de <b>L2</b> . ....	38
<b>Figura 4.3.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H de los complejos <b>C1-C3</b> . ....	39
<b>Figura 4.4. a)</b> Estructura molécula del complejo trinuclear <b>C3</b> mostrando el ambiente de coordinación. Para una mejor visualización se omitió la molécula del solvente y los átomos de hidrógeno. <b>b)</b> Poliedro de coordinación de los centros metálicos. ....	41
<b>Figura 4.5.</b> Contactos intermoleculares de <b>C3</b> por enlaces de hidrógeno a través del eje b. ....	43
<b>Figura 4.6.</b> Superficie de Hirshfeld de <b>C3</b> mapeada con <b>a)</b> $d_{norm}$ y una molécula vecina asociada a los puntos de interacción, <b>b)</b> índice de forma, <b>c)</b> curvatura y <b>d)</b> apilamiento intramolecular $\pi$ - $\pi$ . ....	44
<b>Figura 4.7.</b> Diagrama de la huella digital de las interacciones más representativas de la superficie de Hirshfeld de <b>C3</b> . ....	45
<b>Figura 4.8.</b> Termograma de <b>C1</b> . ....	46
<b>Figura 4.9.</b> Termograma de <b>C2</b> . ....	47
<b>Figura 4.10.</b> Termograma de <b>C3</b> . ....	48
<b>Figura 4.11.</b> Termograma de <b>C4</b> . ....	49
<b>Figura 4.12.</b> Espectro de UV-Vis de <b>L2</b> y los complejos <b>C1-C4</b> . ....	50
<b>Figura 4.13.</b> Espectro de emisión de <b>L2</b> y los complejos <b>C1-C4</b> en solución bajo excitación de 330 nm. ....	51
<b>Figura 4.14.</b> Fotografía del ligando y los complejos bajo luz UV de 365 nm. ....	52
<b>Figura 4.15.</b> Espectros de <b>a)</b> absorción y <b>b)</b> emisión de la muestra ( <b>C3</b> ) y el estándar (antraceno). ....	53
<b>Figura 4.16.</b> Espectro de luminiscencia de <b>C3</b> en distintos solventes y soluciones bajo luz ambiental y luz UV de 365 nm tolueno ( <b>I</b> ), EtOH ( <b>II</b> ), Acetonitrilo ( <b>III</b> ) y DMF ( <b>IV</b> ). ....	54
<b>Figura 4.17. a)</b> Espectro de emisión a temperatura ambiente de <b>C3</b> en la mezcla de solventes de EtOH/DMF a diferentes proporciones a $\lambda_{exc}$ de 354 nm. <b>b)</b> Gráfica que muestra el incremento en la intensidad de emisión de <b>C3</b> en la combinación de solventes EtOH/DMF incrementando DMF y soluciones bajo luz UV de 365 nm. ....	55

**Figura 4.18.** Representación del método de aplicación de tintas.....56

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Generalidades

Los complejos de Zn(II) representan una clase emergente de compuestos para desarrollar nuevos materiales luminiscentes debido a sus buenas propiedades fotofísicas, su bajo costo y poca toxicidad [1]. Una manera sencilla y rápida de obtener dichos complejos, es combinar moléculas nitrogenadas con diferentes sales de Zn(II) mediante el uso de la química de coordinación, la cual se centra en la investigación de compuestos donde un grupo de moléculas, átomos y/o iones llamados ligandos rodean a una especie central generalmente un catión o un átomo metálico [2]. Este tipo de interacciones se conoce como complejos metálicos y pueden verse como una relación ácido-base de Lewis. El zinc, en su estado ionizado posee orbitales vacíos que pueden aceptar pares de electrones y actúa como ácido de Lewis mediante la formación de enlaces covalentes coordinados con el ligando que a su vez se convierte en base de Lewis al donar los pares de electrones [3]. El complejo obtenido es una especie química específica con propiedades diferentes de las del ion metálico y de los ligandos que la conforman. Por ejemplo, algunos complejos muestran una coloración notablemente diferente de aquella que corresponde a los iones metálicos y los ligandos que los constituyen [4]. Para el estudio de esta materia se utiliza la teoría del campo de los ligandos que analiza el efecto de los átomos donantes sobre la energía de orbitales “*d*” en el complejo metálico, esto permite solucionar problemas relacionados con la estructura, la naturaleza del enlace, la geometría y la estabilidad de los compuestos de coordinación [3]. La química de coordinación se complementa con áreas como la química supramolecular, que estudia sistemas que contienen agregados de moléculas o iones que permanecen unidos por interacciones no covalentes, como las fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de Van der Waals [5].

Debido a la configuración estable de capa cerrada  $d^{10}$ , el centro metálico de Zn(II) no participa en la transferencia de carga metal a ligando tras la excitación electrónica, por lo tanto, cuando se forman complejos a partir de moléculas orgánicas como los grupos imidazol

y piridinas con el ion Zn(II), generalmente se mejoran las propiedades fotofísicas del compuesto orgánico como consecuencia de una mayor rigidez estructural [6].

Las propiedades fotofísicas se refieren al estudio de los fenómenos físicos que ocurren cuando una sustancia interactúa con la luz, describen como ésta es absorbida, emitida o transmitida por una molécula, material o sistema. Una de esas propiedades es la fotoluminiscencia (PL) que se describe como el suceso de emisión de luz de un material en respuesta a la excitación electrónica, se constituye de los procesos de fosforescencia y fluorescencia que se producen cuando los átomos o moléculas excitadas por absorción de radiación electromagnética se relajan y ceden el exceso de energía en forma de fotones. En tanto la fluorescencia tiene una duración aproximada de  $10^{-9}$  segundos o menos, la fosforescencia puede durar varios minutos e incluso horas [7]. La eficiencia del proceso de fluorescencia se mide por el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ), que es la relación entre el número de fotones emitidos y fotones absorbidos, uno de los métodos para calcular el rendimiento cuántico es el método indirecto que utiliza un material estándar con rendimiento cuántico conocido además de los espectros de absorción e intensidad de fluorescencia del estándar y la muestra a analizar obtenidos con los equipos convencionales aplicable para especies en solución. Las moléculas altamente fluorescentes tienen un rendimiento cuántico cercano a la unidad [8]. Una característica que puede presentar la fluorescencia es la emisión inducida por agregación (AIE), que es el fenómeno que ocurre cuando un conjunto de moléculas se agrupa o se encuentra en proximidad, lo que resulta en una alteración de las propiedades de emisión de luz de las moléculas individuales. En este proceso, la agregación provoca cambios en el estado electrónico y estructural de las moléculas, lo que da lugar a una intensidad de luminiscencia diferente a la que presentan en estado individual [9].

En este aspecto, las moléculas que presentan arreglos supramoleculares con arquitecturas conjugadas exhiben buenas propiedades fotofísicas y estabilidad térmica [10]. Lo anterior ha motivado a muchos grupos de investigadores a desarrollar trabajos sobre compuestos luminiscentes con el fin de ser usados en dispositivos emisores de luz o como materiales antifalsificación [11] y en la búsqueda de diseñar compuestos metálicos emisores que se compongan de metales de bajo costo y amigables con el medio ambiente, el zinc se muestra

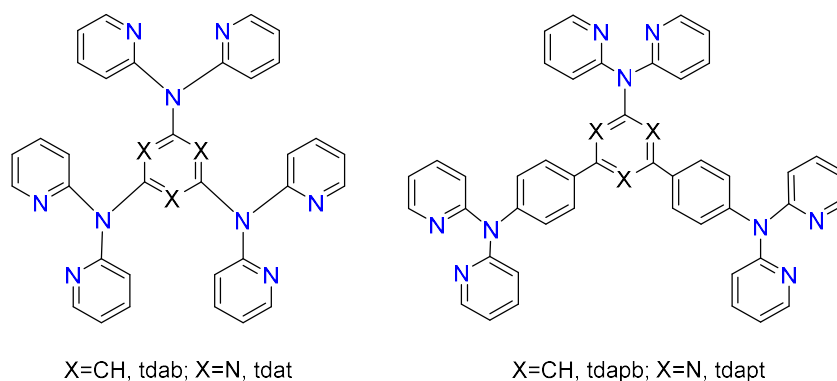


como candidato prometedor para ser explotado en este campo. Los complejos metálicos de Zn(II) ofrecen propiedades ópticas luminiscentes interesantes que se originan debido a la interacción del centro metálico con las moléculas orgánicas [12].

## 1.2 Antecedentes y estado del arte

Los compuestos luminiscentes basados en metales de transición han recibido cada vez más atención pues ofrecen una topología única, características estructurales extraordinarias e interesantes propiedades fotofísicas, además debido a su bajo costo y alto rendimiento han encontrado uso potencial en diversas aplicaciones como imágenes de fluorescencia, celdas solares, almacenamiento de datos ópticos, dispositivos electrónicos y material de seguridad antifalsificación [6]. Entre los grupos de moléculas empleados en la formación de estos complejos se encuentran los heterociclos que tienen el esqueleto de imidazol, ya que en éstos las propiedades luminiscentes se ven favorecidas como consecuencia de las transferencias de cargas electrónicas [13]. A continuación, se mencionan algunas investigaciones dirigidas a la formación de complejos utilizados con el fin antes mencionado.

Desde hace algunos años, el diseño y síntesis de complejos ha sido de interés debido al aumento de la demanda para nuevos compuestos metálicos luminiscentes que puedan llevar a cabo funciones deseadas como dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED) o detectar ciertas moléculas de interés ambiental. Hacia ese objetivo, Seward y su grupo de investigación reportaron un informe exhaustivo en estudios comparativos sobre síntesis, análisis estructural y propiedades luminiscentes de complejos tetraédricos de Zn(II), desarrollados a partir de ligandos orgánicos nombrados como **tdat**, **tdab**, **tdapt** y **tdapb**, **Figura 1.1**.



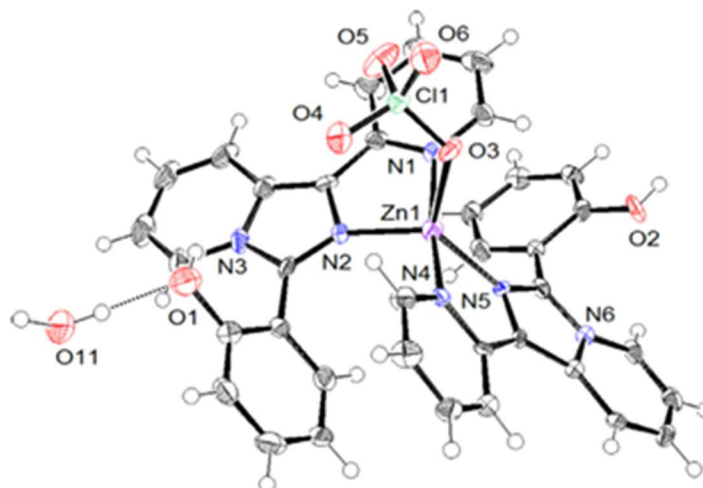
**Figura 1.1.** Ligandos utilizados en la formación de complejos de Zn(II) [14].

Los complejos incoloros de Zn(II) se obtuvieron mediante la reacción de ZnCl<sub>2</sub> con el ligando correspondiente en una solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/T o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, se mostraron estables en el aire y con una solubilidad moderada en solventes orgánicos. Fueron caracterizados por análisis elemental, DRX y espectroscopia de RMN-H<sup>1</sup>. En cuanto a las propiedades fotofísicas, los ligandos son azules luminiscentes con una alta eficiencia cuántica, cuya naturaleza se debe a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En comparación, la intensidad luminiscente y rendimiento cuántico de los complejos es en general más débil que la que corresponde al ligando libre como se muestra en la **Tabla 1.1**, esta disminución se atribuye al ion cloruro, el cual es conocido por apagar la fluorescencia a través de “efectos de átomos pesados”. No obstante, algunos de ellos parecen tener una alta afinidad hacia ciertas moléculas de solventes orgánicos y pudieran encontrar un uso como sensores fluorescentes para este tipo de moléculas [14].

**Tabla 1.1** Rendimiento cuántico de los ligandos y complejos [14].

Solución (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )			
	Excitación ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	Emisión ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	$\Phi$
<b>tdat</b>	371	433	0.43
(ZnCl <sub>2</sub> ) (1a)	295	418	0.01
(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1b)	292	399	0.08
(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (1c)	292	318,378	0.03
<b>tdab</b>	385	412	0.53
(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (2)	316	426	0.09
<b>tdapt</b>	420	440	0.78
(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (5)	358	445	0.15
<b>tdapb</b>	367	384	0.16
(ZnCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (6)	331	464	0.08

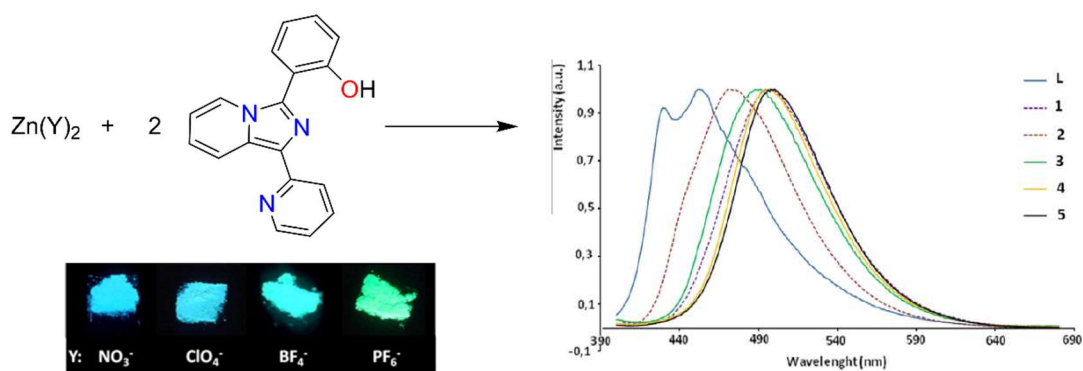
La mayoría de los complejos utilizados al desarrollar aplicaciones para dispositivos ópticos de estado sólido han empleado metales de transición del segundo o tercer periodo, tales como Pt(II), Ir(III), Ru(II) o Re(I), desafortunadamente, estos metales son bastante raros y costosos, por lo que se ha vuelto un objetivo formar compuestos luminiscentes basados en metales de transición menos costosos y más abundantes. En este contexto, para elucidar las propiedades luminiscentes y sus posibles aplicaciones en el campo de los OLED y en transistores de efecto de campo orgánicos (FET), Ardizzoia e investigadores llevaron a cabo la síntesis y caracterización de complejos luminiscentes de Zn(II) con el ligando 2-(1-(piridina-2-il)imidazo[1,5-*a*]piridina-3-il)fenol (**L**). Los complejos se obtuvieron haciendo reaccionar el ligando **L** con la sal de zinc correspondiente de Zn(CLO<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Zn(BF<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O entre otros. La investigación espectroscópica que incluyó análisis elemental, IR, RMN-<sup>1</sup>H y TGA se realizó en las especies encontradas. La caracterización por DRX reportada muestra al centro metálico de zinc unido a dos moléculas del ligando **L** que presenta un índice de trigonalidad con valor de  $\tau = 0.73$ , lo que sugiere que la geometría alrededor del metal se describe principalmente como una bipirámide trigonal, **Figura 1.2**.



**Figura 1.2.** Representación ORTEP de  $[Zn(L)_2(ClO_4)](ClO_4) \cdot H_2O$  (**1**) [13].

Las propiedades luminiscentes fueron investigadas en estado sólido, donde los espectros de emisión de los complejos estudiados mostraron perfiles similares posicionados en la región

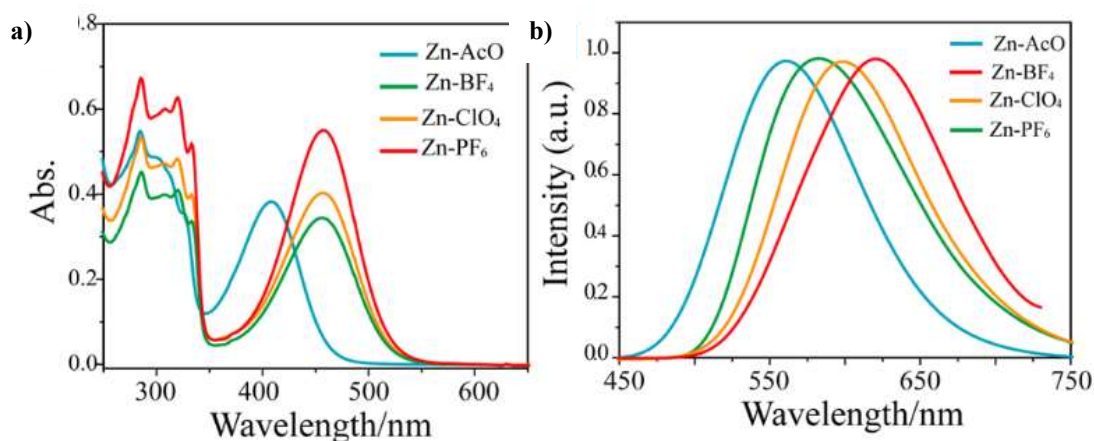
azul-verde (468-500 nm). Un desplazamiento batocrómico con respecto al ligando libre se observó para los complejos resultante, **Figura 1.3**. Tal comportamiento puede ser fácilmente racionalizado en términos de las transiciones intraligando  $\pi \rightarrow \pi^*$  responsables de la fluorescencia, como se espera de los ligandos quelantes *N,N* coordinados a un ion Zn(II) de capa cerrada. De acuerdo con los resultados, se concluyó que el compuesto sintetizado posee potencial para ser utilizado como dispositivo emisor de luz [13].



**Figura 1.3.** Espectro de emisión de **L** y los complejos **1-5** registrados en estado sólido [13].

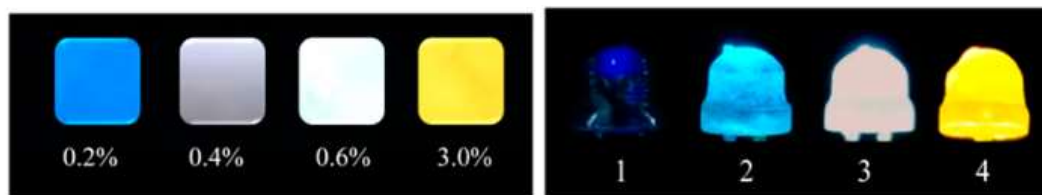
Es bien sabido que la variación de las interacciones no covalentes de los luminóforos, como la interacción  $\pi \rightarrow \pi$ , metal-metal y las de enlace de hidrógeno pueden regular sus colores de emisión [15]. Sobre esta base, Yun Ma y colaboradores reportaron la síntesis de una serie de complejos de *bis*-terpiridina-Zn(II) que contienen diferentes contraiones aniónicos (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) que exhibieron colores de emisión dependientes de éstos. Aún más importante, descubrieron que los estados excitados de estos complejos se pueden regular cambiando la interacción electrostática entre el Zn(II) y los contraiones. Los complejos [Zn (tpypa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2X<sup>-</sup> (tpypa = 4'-([2,2':6',2''-terpiridina]-4'-il)-*N,N*-difenilnilina, X<sup>-</sup> = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) se obtuvieron poniendo a reflujo el ligando **tpypa** con acetato de Zn(II) en MeOH, seguido del intercambio aniónico con NaBF<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, o NaPF<sub>6</sub> respectivamente. Los complejos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, análisis elemental, espectrometría de masas y análisis de estructura de DRX de monocristal que confirmó que los complejos de Zn(II) exhiben una geometría octaédrica distorsionada con número de coordinación de seis. En el informe de

resultados respecto al ajuste de color provocado por los diferentes contraiones usados en la formación de los complejos, se observó que los picos de emisión se desplazan gradualmente hacia el rojo desde 549 a 622 nm con un cambio de emisión de color de verde-amarillo a naranja-rojo en el orden de  $\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{BF}_4^- \rightarrow \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{PF}_6^-$ , **Figura 1.4**.



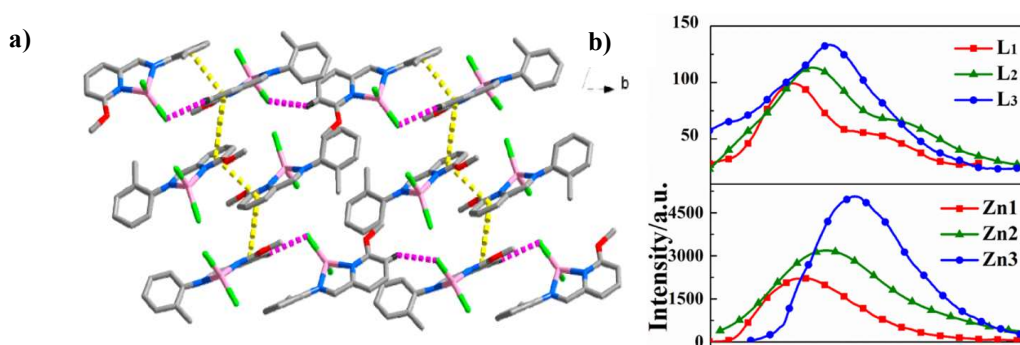
**Figura 1.4.** a) Espectro de absorción y b) fotoluminiscencia normalizada de todos los complejos de Zn(II) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [16].

Cuando el contenido de Zn-PF<sub>6</sub> en películas de polientilenglicol (PEG) y polipropilenglicol (PPG) se incrementó de 0.2 a 3.0 % se obtuvo una emisión de colores de azul, gris, blanco y amarillo, **Figura 1.5**. Especialmente la concentración de dopaje a 0.6% que corresponde al color blanco, permitió que fuera posible fabricar un dispositivo emisión de luz blanca al recubrir las películas de polímero con rayos ultravioleta disponibles en el mercado, lo que hace que los complejos de Zn(II) obtenidos sean candidatos perfectos para aplicaciones en el campo optoelectrónico [17].



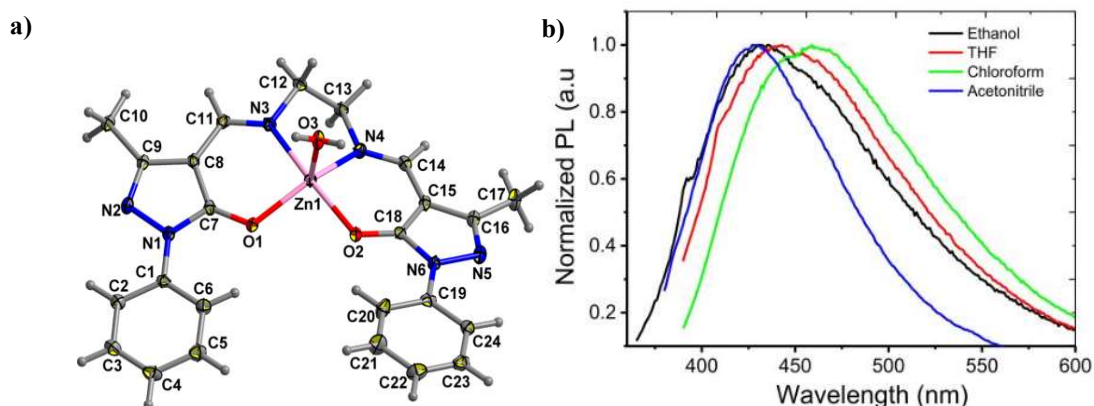
**Figura 1.5.** Emisión a diferentes concentraciones de Zn-PF<sub>6</sub> y fabricación de LED's multicolores [17].

Los materiales optoelectrónicos orgánicos e inorgánicos son utilizados para el desarrollo de tecnologías de luminiscencia y aplicaciones de energía verde como los dispositivos de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), no obstante, el combinar una luminiscencia intensa y alta eficiencia en estos materiales es poco común, y aunque algunas moléculas orgánicas se han utilizado como cosensibilizadores, el diseño y la síntesis de ligandos orgánicos y sus complejos metálicos para su aplicación en DSSC se convierte en un desafío. En el sentido de explorar estrategias eficientes de gestión de luz con respecto a la luminiscencia ajustable y la cosensibilización de alta eficiencia, Dong y su grupo de investigación estudiaron la fotofísica de complejos de metales de transición, y reportaron la síntesis de tres compuestos de Zn(II) con diferentes estructuras supramoleculares con ligandos derivados de bases de Schiff. Los compuestos se obtuvieron al disolver la sal metálica de ZnCl<sub>2</sub> y su equivalente molar del ligando correspondiente (L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>) en soluciones anhidras (metanol y acetonitrilo), la caracterización se llevó a cabo por IR-FTR, RMN-<sup>1</sup>H y DRX de monocristal, además se estudiaron las propiedades luminiscentes y se utilizaron como cosensibilizadores de DSSC para investigar la influencia del grupo donador de electrones. El análisis estructural reveló que los complejos se agregan en diferentes estructuras supramoleculares dimensionales a través de interacciones no covalentes, como los enlaces de hidrógeno (C-H···Cl) y apilamiento  $\pi \cdots \pi$ , **Figura 1.6**. Los espectros de emisión de los complejos muestran un desplazamiento hacia el rojo con una intensidad mejorada en comparación con los ligandos, atribuido al efecto de coordinación que mejora la rigidez de las moléculas orgánicas y disminuye la pérdida de energía a través de los movimientos de vibración. En cuanto al desarrollo de DSSC, los cosensibilizadores mostraron una mejora significativa en cuanto al rendimiento y eficiencia lo que proporcionó información importante para continuar con el diseño y desarrollo de esta investigación [18].



**Figura 1.6. a)** Estructura de capas 2D de **Zn<sub>2</sub>**, las líneas punteadas representan las interacciones de  $C-H \cdots Cl$  y  $\pi \cdots \pi$  y **b)** espectros de emisión de ligandos y complejos en estado sólido [18].

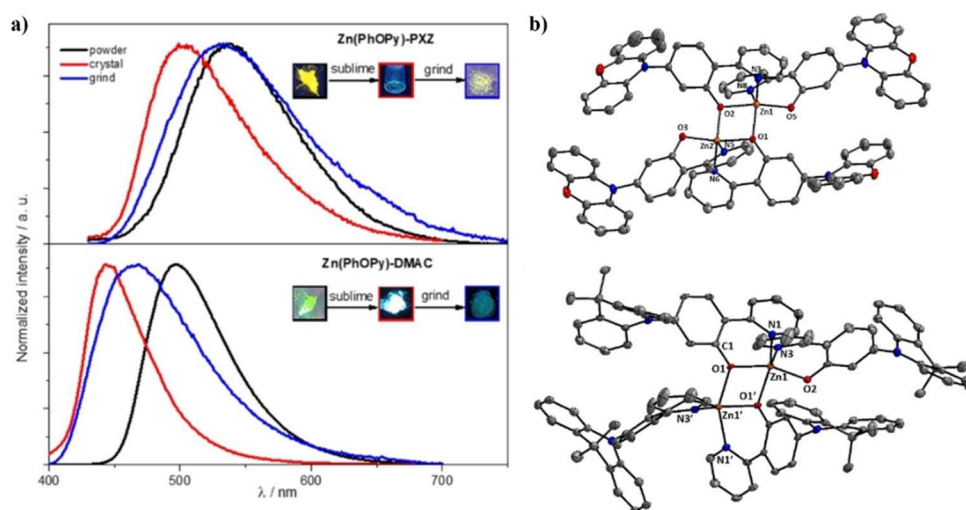
La producción de materiales monocromáticos azules que puedan usarse como capas emisivas activas en los OLED ha sido un problema que ha dificultado la producción de electroluminiscencia (EL) blanca completa, debido a la baja vida útil y una alta eficiencia de caída en los dispositivos electroluminiscentes. Entre los diferentes complejos de Zn(II) que son de interés como materiales luminiscentes de “bajo costo”, los que son basados en ligandos *N,N*-bis(salicilideno)-etilendiamina son de interés especial porque exhiben una luminiscencia intensa en la región azul del espectro visible, además que su síntesis sencilla pone a disposición una amplia selección de ligandos. En este aspecto, Gusev y su grupo de investigación exploraron las propiedades fotofísicas de compuestos de coordinación de Zn(II) que demostraron poseer una fluorescencia azul brillante tanto en solución como en estado sólido lo que permitió usarlos en la fabricación de OLED. Entre los resultados reportados se encontró que el complejo, presenta una estructura molecular mononuclear neutra con el ion de Zn pentacoordinado al ligando desprotonado y a una molécula de agua, el poliedro de coordinación tiene una geometría piramidal cuadrada distorsionada con un parámetro estructural de 0.41. El comportamiento luminiscente del complejo se examinó en diferentes solventes a temperatura ambiente, donde se observó una fluorescencia azul en el intervalo de 430-460 nm que depende de la polaridad del solvente. En acetonitrilo el complejo mostró una emisión azul profunda con un rendimiento cuántico (0.19) mayor en comparación con la solución de cloroformo (0.09), **Figura 1.7.** [19].



**Figura 1.7.** a) Estructura del complejo y b) espectros de luminiscencia del complejo de Zn(II) [19].

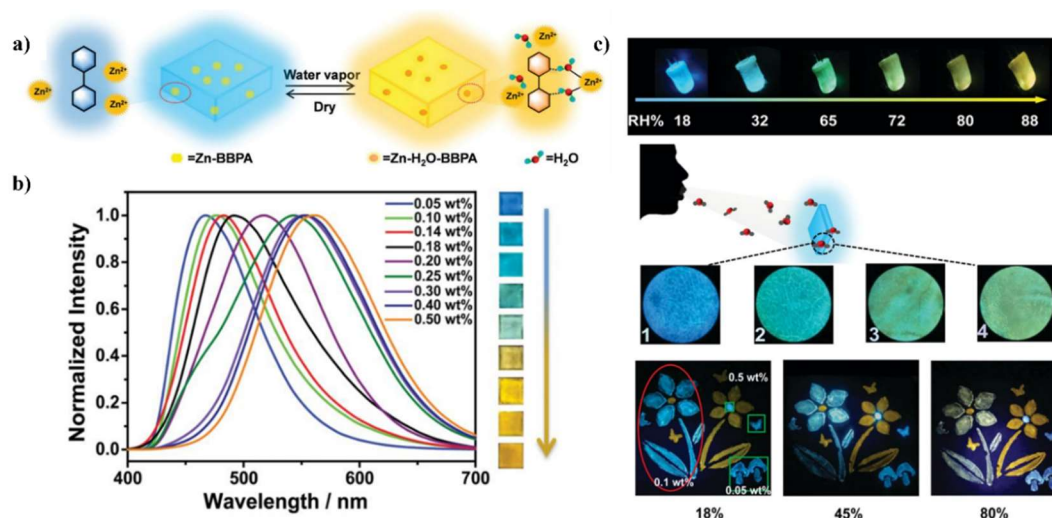
Por décadas los compuestos de Zn(II) fluorescentes han sido ampliamente estudiados por los métodos ligeros de síntesis que obtienen altos rendimientos debido a la coordinación de los ligandos con el ion metálico. Sin embargo, los complejos de Zn(II) que exhiben una emisión fuerte en estado sólido son escasos y exhiben sólo una fluorescencia breve, en la búsqueda de un material luminiscente de estado sólido de alta eficiencia, Xiong y colaboradores presentaron la síntesis, estructura y propiedades fotoluminiscentes de dos complejos dinucleares de Zn(II) con ligandos de tipo donante-aceptor (bases de Schiff, bis-dipirinato y 2-hidroxifenilbenzotiazol) que exhibieron fuertes emisiones en estado sólido con un rendimiento cuántico hasta 50% y presentaron polimorfismo fluorescente al emitir diferentes colores como polvo sintetizado y monocristal, **Figura 1.8**. Los estudios de PL transitoria de temperatura variable mostraron un mecanismo de emisión que involucra fluorescencia retardada térmicamente activada (TADF) confirmado por cálculos teóricos. El análisis estructural reveló que la presencia dinuclear y las estructuras tridimensionales que surgen de los donantes periféricos retorcidos otorgaron un soporte molecular rígido en los estados fundamental y excitado que desfavorece la extinción de las emisiones causada por la agregación, donde se espera que sea útil para el desarrollo de complejos metálicos con una emisión eficiente al suprimir la descomposición no radiativa y, por lo tanto, cerrar la brecha entre los compuestos de moléculas pequeñas y las grandes [20].





**Figura 1.8.** a) Espectro de emisión y b) estructura monocristalina de los complejos sintetizados [20].

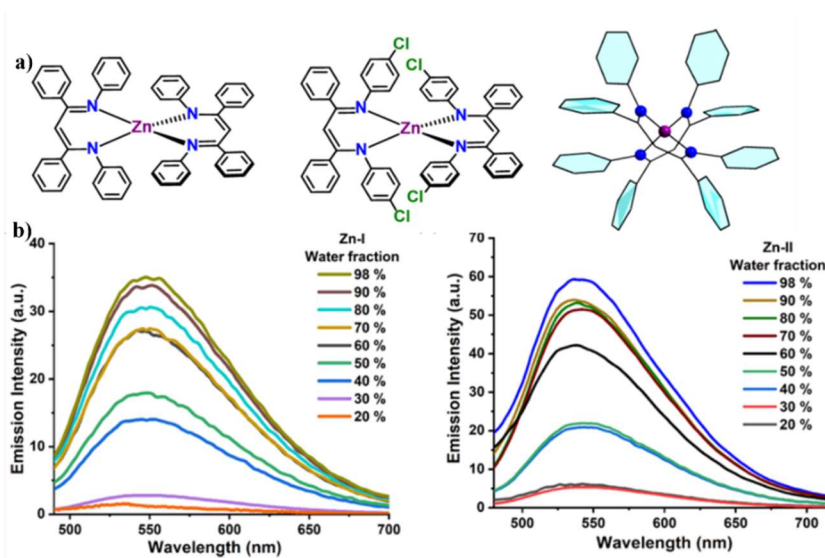
El uso de enlaces de coordinación dinámicos ha sido una estrategia eficaz para crear varios materiales sensibles a estímulos debido a los distintos cambios de las propiedades ópticas tras la coordinación/disociación entre los iones metálicos y los ligandos. Bajo esta premisa, Wei y su grupo de investigadores reportaron el desarrollo de un nuevo sensor radiométrico luminescente para detectar la humedad relativa (HR), al incorporar un complejo coordinado de Zn(II) con ligandos piridínicos (**BPPA**), en una matriz de polietilenglicol (PEG). El mecanismo de este material luminescente se explica por el ajuste de los enlaces de coordinación entre los iones de zinc y el ligando **BPPA** a través de las moléculas de agua. Para estudiar las propiedades fotofísicas se prepararon películas del polímero PEG a diferentes concentraciones del complejo, donde los resultados mostraron que conforme se aumentaba el contenido de **Zn-BPPA** en PEG, los colores de emisión cambiaron notablemente de azul a naranja bajo la excitación UV de 365 nm, estos resultados permitieron considerar aplicaciones prácticas como la detección de la humedad del cuerpo humano y la lucha contra la falsificación además del monitoreo de la HR ambiental, **Figura 1.9** [16].



**Figura 1.9.** a) Ilustración esquemática que describe el mecanismo de luminiscencia, b) cambios espectrales de PL a diferente concentración y c) aplicaciones potenciales del complejo **Zn-BPPA** [16].

Los complejos metal-orgánicos ofrecen interesantes propiedades ópticas y electrónicas que se originan debido a la influencia mutua de los ligandos orgánicos y el centro metálico, entre las moléculas orgánicas utilizadas como ligandos se encuentran los derivados de  $\beta$ -dicetiminato, que han desempeñado un papel importante en la química de coordinación al encontrar aplicaciones en una amplia gama de áreas que incluyen catálisis, síntesis quiral, sensores y luminiscencia por nombrar algunas. Debido a la naturaleza monoaniónica del  $\beta$ -dicetiminato, los complejos formados con estos ligandos son muy estables y luminiscentes lo que les permite encontrar aplicación en la fabricación de dispositivos de estado sólido. En este sentido, Singh y colaboradores informaron la síntesis de dos complejos de Zn(II) donde el metal se coordina con dos ligandos de  $\beta$ -dicetiminato en una geometría tetraédrica. En tal geometría, ocho anillos de fenilo/arilo de los esqueletos de los ligandos están orientados en forma de hélice, lo que aumenta la restricción de la rotación de los anillos. Tal arquitectura aprovecha el comportamiento de emisión inducida por agregación con una excelente propiedad de emisión de estado sólido. La rigidez de estas moléculas reduce la posibilidad de transiciones no radiativas y las convierte en excelentes emisores de fluorescencia. Para corroborar la agregación molecular, se realizó la medición de la emisión de fluorescencia en un medio polar empleando una mezcla de DMSO/agua en concentraciones crecientes donde

los espectros registraron una intensidad de luminiscencia al incrementar el volumen de agua, **Figura 1.10.**

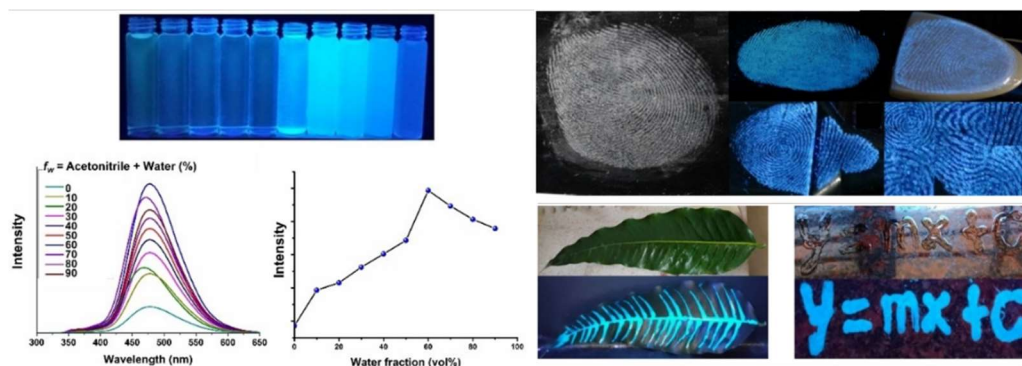


**Figura 1.10. a)** Perspectiva de la geometría tetraédrica de los complejos de Zn(II) y la orientación de los grupos fenilo y **b)** espectros de PL de **Zn-I** y **Zn-II** en la combinación de DMSO/agua bajo la longitud de onda de excitación de 450 nm [12].

El comportamiento emisor, la buena estabilidad térmica y las propiedades AIE favorables, permitió probar el potencial de la solución como dispositivo OLED, donde los resultados mostraron un rendimiento y eficacia de potencia favorable en comparación con otros dispositivos con base de zinc, contribuyendo de esta manera a los escasos ejemplos de emisión verde [12].

Los complejos metálicos que involucran la molécula de imidazol han sido utilizados por exhibir excelentes propiedades luminiscentes en estado sólido debido a la AIE y han encontrado un uso potencial en aplicaciones como la detección de la huella dactilar latente (LFP), en esta dirección, Kempegowda e investigadores reportaron la síntesis y caracterización de complejos de Zn(II) utilizando como ligando el compuesto bisimidazolil fenol (**Zn-BDI**) usando  $Zn(OAc)_2$  en MeOH como solvente. Entre los resultados reportados se encuentra que el complejo emite fluorescencia cian tras la agregación, cuya característica permitió utilizarlo en la creación de polvos para la detección de LFP probando su efectividad

al aplicarlo en varias superficies porosas. Al compararlo con la referencia estándar utilizada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las marcas de los dedos obtenidas usando **Zn-BDI** son claramente visibles, mostrando además una excelente adhesión junto con los detalles de la cresta del dedo sin alteraciones de fondo bajo la luz ultravioleta de 365 nm. Además, determinaron las mediciones de la vida útil de fluorescencia y rendimiento cuántico con el propósito de dirigir un campo de aplicación sobre el desarrollo de etiquetas antifalsificación, **Figura 1.11** [21].



**Figura 1.11.** Desarrollo de AIE del complejo **Zn-BDI** y pruebas LFP y etiquetas antifalsificación vistas bajo luz natural y UV [21].

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Química de Coordinación

La química de coordinación se enfoca en el estudio de los compuestos de coordinación, los cuales están formados por un ion central metálico rodeado por un conjunto de átomos o grupo denominados ligandos [4]. Estudia la geometría y disposición de los átomos en un compuesto de coordinación, así como las fuerzas y los enlaces que mantienen unidos al catión metálico y los ligandos, además explora las teorías y los modelos que describen los enlaces químicos presentes en el complejo explorando las propiedades físicas, químicas y los métodos de síntesis [22]. En un complejo de coordinación, el ligando actúa como base de Lewis formando enlaces covalentes coordinados con el ion central, el cual tiene la función de un ácido de Lewis al aceptar los pares de electrones libres de las bases [23]. El **átomo donador**, es aquel átomo de un ligando que está unido directamente al átomo central. El número de átomos donadores que rodean el átomo del metal central, define el **número de coordinación** del complejo, y según el número de átomos donadores presentes, los ligandos se clasifican en monodentados, bidentados o polidentados; por su capacidad para unirse al centro metálico como una pinza, los ligandos polidentados se conocen como **agentes quelantes o quelatos** [2]. La **esfera de coordinación** comprende al ion central y los ligandos y de acuerdo con su naturaleza puede presentar distintas geometrías [3].

### 2.2 Química Supramolecular

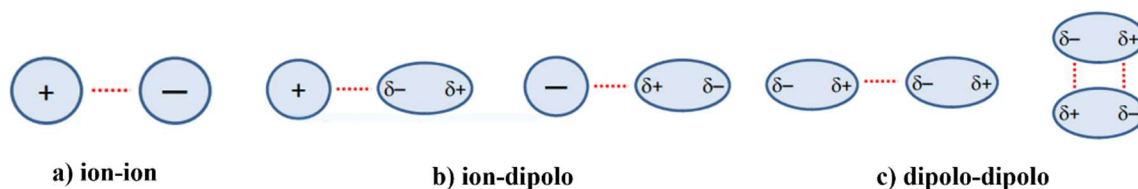
La química supramolecular es un campo multidisciplinario que proviene de áreas tradicionales como la química inorgánica y de coordinación, disciplinas necesarias para sintetizar los precursores de una supermolécula, además se complementa con la química computacional que se utiliza para comprender el compartimiento supramolecular del complejo. Se ocupa de las estructuras que se forman mediante interacciones no-covalentes como los enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, fuerzas de dispersión y apilamiento  $\pi$  que permiten la formación de estructuras moleculares más grandes y complejas [5].

## 2.3 Interacciones intermoleculares

La energía que mantiene unidas las especies supramoleculares se conoce como interacciones no-covalentes, y su fuerza de enlace es mucho menor que la de los enlaces covalentes cuya fuerza oscila entre 150 a 450 kJ/mol, mientras que las interacciones no covalentes presentan una fuerza de enlace que va desde 2 kJ/mol para las fuerzas de dispersión hasta 300 kJ/mol para interacciones ion-ion. No obstante, si estas interacciones actúan de forma conjunta, permiten la existencia de un complejo supramolecular estable [5].

### 2.3.1 Interacciones electrostáticas

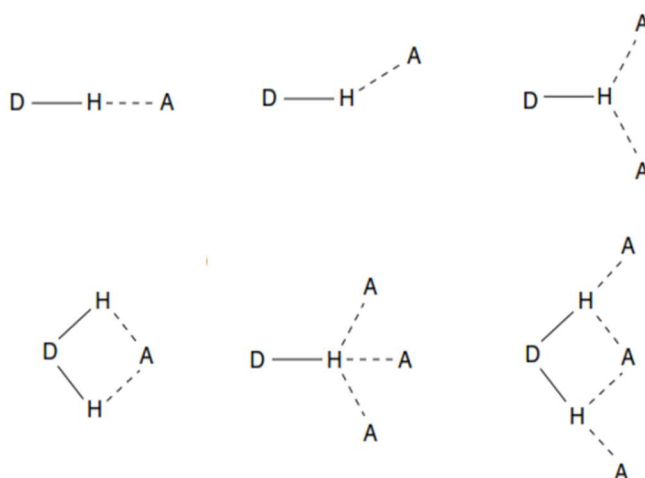
Las interacciones electrostáticas son del tipo ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo y se basan en la atracción coulombica entre cargas opuestas, **Figura 2.1**. La más fuerte de estas interacciones es la ion-ion (200-300 kJ/mol), que ocurren entre especies con cargas opuestas y son fuerzas de naturaleza no direccional, lo que significa que la interacción puede ocurrir en cualquier sentido, las interacciones ion-dipolo (50-200 kJ/mol) se presentan entre una especie con carga y una molécula polar, y las dipolo-dipolo (5-50 kJ/mol) se establecen entre moléculas polares que se encuentran muy cerca entre sí, ambas tienen aspectos dependientes de la orientación pues requieren que las especies estén alineadas para maximizar la interacción [3].



*Figura 2.1. Interacciones electrostáticas a) ion-ion, b) ion-dipolo y c) dipolo-dipolo.*

### 2.3.2 Enlaces de hidrógeno

El enlace de hidrógeno se puede considerar como el más importante de las interacciones no covalentes por su participación en el diseño de las arquitecturas supramoleculares, debido a su fuerza (4-120 kJ/mol) y alto grado de direccionalidad. Es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un donador de protones (D) y un aceptor de protones (A), que se presenta cuando un átomo de hidrógeno unido a un átomo muy electronegativo es atraído por un dipolo de una molécula vecina, para que el dipolo ejerza como aceptor debe tener al menos un par libre de electrones. Es por lo tanto una interacción aceptor-donador en la que intervienen átomos de hidrógeno ( $D-H\cdots A$ ) se presentan principalmente en sistemas  $N-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  y  $F-H\cdots F$  y adoptan numerosas geometrías, **Figura 2.2** [2].

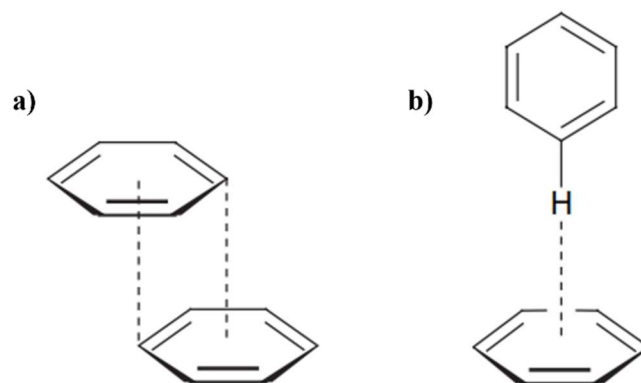


*Figura 2.2. Tipo de geometrías que presentan los enlaces de hidrógeno [5].*

### 2.3.3 Interacciones $\pi$

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , también llamadas de apilamiento es un tipo de interacción débil (0-50 kJ/mol) y tienen lugar entre anillos aromáticos, ya que éstos tienen una leve polarización en los enlaces C-H que resulta en una pequeña carga negativa en el centro del enlace en relación con la ligera carga positiva de los hidrógenos del borde de la molécula. Los dos tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$  son cara-cara, donde los sistemas de anillos paralelos, separados por 3.5 Å

están desplazados y la interacción es entre el centro de un anillo y la esquina de otro; y de borde-cara, donde un átomo de hidrógeno de un anillo interactúa en una orientación perpendicular con respecto al centro de otro anillo, **Figura 2.3**. Se conoce como un enlace  $C-H \cdots \pi$  en el que el hidrógeno participante se posiciona sobre la zona de apantallamiento anisotrópico del anillo [5].



**Figura 2.3.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  a) cara-cara y b) borde-cara [5].

### 2.3.4 Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals se dan a través de las fluctuaciones en la distribución de electrones entre especies que están muy cerca unas de otras. Conforme la nube de electrones se desplaza alrededor de la ubicación momentánea de una molécula, se forma un dipolo temporal, este “parpadeo” alineará las moléculas de tal forma que una carga positiva parcial de una especie será atraída por una carga negativa parcial de otra. Su fuerza ( $<5$  kJ/mol) depende de la polaridad de la molécula, a mayor polarización mayor será la fuerza de interacción, y a medida que la distancia entre las moléculas incrementa, disminuirá su energía potencial [3].



## 2.4 Propiedades fotofísicas

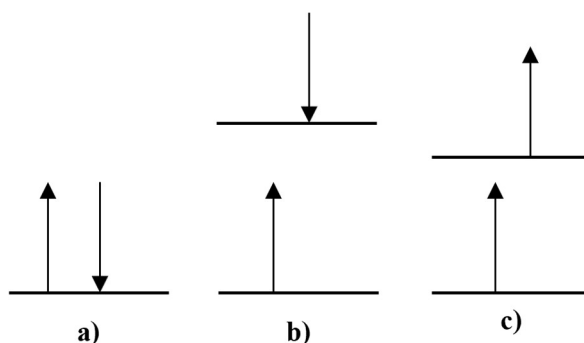
Las propiedades fotofísicas se refiere al comportamiento y fenómenos físicos que tienen lugar cuando una sustancia, material o sistema interactúa con la luz y describen como ésta es absorbida, emitida, dispersada o modificada por las especies químicas y los sistemas en cuestión [7]. Entre las propiedades fotofísicas se encuentran:

- a) Absorción: Capacidad de una molécula o material para absorber luz a una determinada longitud de onda.
- b) Transmisión: Fenómeno mediante el cual la luz se propaga a través de un medio sin ser absorbida ni dispersada significativamente.
- c) Emisión: Proceso en el que una sustancia emite luz después de absorber energía y están relacionados con las transiciones electrónicas en la molécula, el suceso que se presenta como consecuencia de las transiciones electrónicas es la **luminiscencia**.

### 2.4.1 Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia ocurre cuando un material emite luz en respuesta a una excitación previa, excluyendo la radiación debido al incremento de temperatura, dependiendo de la fuente de incidencia se divide en quimioluminiscencia donde la energía se produce como resultado de una reacción química, bioluminiscencia producida por organismos vivos, electroluminiscencia dada por la aplicación de corriente eléctrica y fotoluminiscencia que se produce por la radiación electromagnética visible o ultravioleta [24]. La fotoluminiscencia se divide en procesos de fosforescencia y fluorescencia, cuya diferencia se encuentra en el tiempo de duración y en la multiplicidad de espín de los estados de energía participantes en el proceso de relajación. De acuerdo con la exclusión de Pauli, no puede haber dos electrones en un orbital y, además el espín de cada uno deber ser opuesto al del otro, bajo estas condiciones se establece que los espines están apareados o emparejados. Se llama estado sencillo (o singulete) cuando los espines de los electrones de una molécula se encuentran apareados, y si la molécula se expone a un campo magnético no se genera una división de

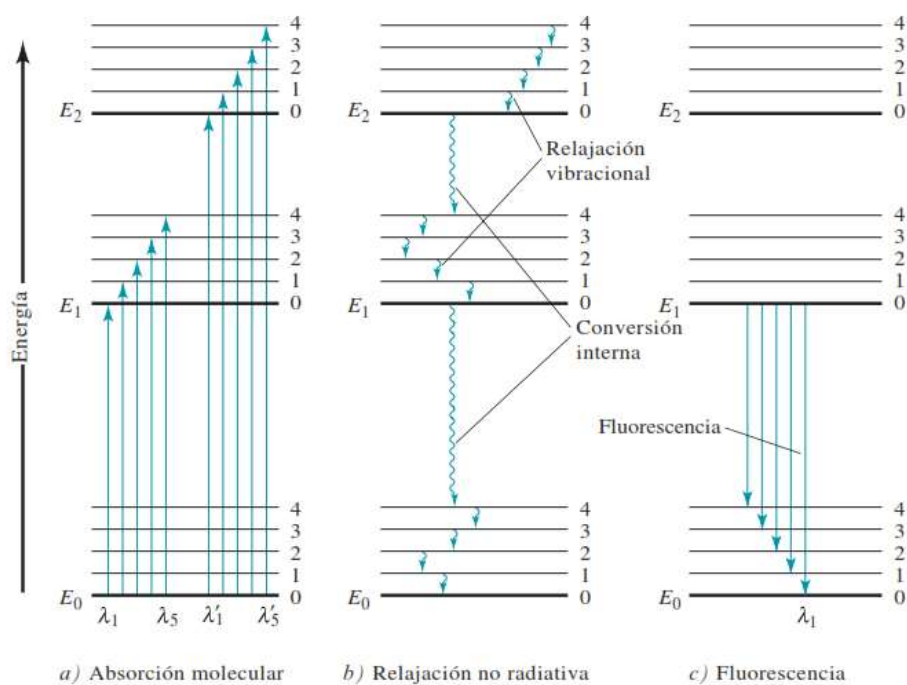
niveles energético. Un estado doble (o doblete) es el estado basal o fundamental de un radical libre, y se llama así porque puede tomar dos direcciones posibles. El estado sencillo y el estado triple (triplete) se originan cuando en la molécula se excita uno de un par de electrones y éste se desplaza a un nivel superior [25]. Si el espín promocionado sigue apareado con el electrón del estado basal, se considera un estado excitado sencillo, a diferencia del estado triplete donde los espines se encuentran paralelos, además el estado energético es menor que en el estado sencillo excitado, **Figura 2.4**. Las propiedades de la molécula difieren de manera significativa dependiendo del estado en el que esté; por ejemplo, la duración de un estado triplete va desde  $10^{-4}$  hasta algunos segundos, entre tanto para un estado sencillo es de aproximadamente  $10^{-8}$  segundos [7].



**Figura 2.4.** Estados electrónicos del espín de moléculas: **a)** estado fundamental, **b)** estado sencillo y **c)** estado triple [7].

El diagrama de Jablonski en la **Figura 2.5**, muestra los tipos de relajación electrónica que se presentan tras la excitación. Cuando una especie es irradiada con cierta longitud de onda, de manera temporal se ocupan los cinco niveles vibracionales del primer estado electrónico excitado,  $E_1$ . Una vez que la molécula es excitada a  $E_1$  o  $E_2$ , se presentan dos procesos que provocan la pérdida del exceso de energía, la relajación **no radiativa** (que incluye la relajación vibracional y conversión interna) y la relajación **radiativa** que implica la emisión de radiación electromagnética a medida que la molécula excitada se relaja al estado fundamental a través de la luminiscencia. En los procesos no radiativos la relajación vibracional que tiene una duración en  $10^{-11}$  segundos, tiene lugar durante las colisiones entre las moléculas excitadas y las moléculas del disolvente en un mismo estado de energía el cual

se ve reflejado en un ligero incremento de la temperatura del medio. La conversión interna ( $10^{-12}$  s) ocurre a través del disolvente entre el nivel vibracional inferior de un estado electrónico excitado y el nivel superior de otro. Cuando hay cambios en la orientación del espín y la redistribución de la energía, se produce el cruce entre sistemas, su desactivación puede tener lugar por conversión interna o fosforescencia ( $10^{-4}$  a  $10$  s). La fluorescencia ( $10^{-5}$  a  $10^{-10}$  s) ocurre desde el nivel vibracional más bajo  $E_1$ , hacia varios niveles vibracionales  $E_0$  [24].



**Figura 2.5.** Diagrama de niveles de energía de los procesos que se presentan tras la absorción de radiación [7].

El ambiente químico y la estructura molecular definen la luminiscencia en una sustancia, así como la intensidad de emisión. Entre los factores que influyen en el comportamiento de la fluorescencia se encuentran los siguientes:

- Tipos de transiciones: La fluorescencia rara vez es consecuencia de la absorción de radiación ultravioleta de longitud de onda menor a 250 nm, ya que tal radiación desactiva los estados excitados, por lo tanto, se encuentra con más frecuencia en los compuestos en la que

la transición de más baja energía es del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  porque estos estados excitados manifiestan tiempos de vida relativamente cortos.

- Estructura y rigidez: Los compuestos que contienen anillos aromáticos producen la emisión de fluorescencia más intensa, puesto que estos incluyen grupos funcionales con transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de menor energía, la rigidez impide la rotación y vibración de la molécula lo que permite que la radiación por fluorescencia tenga tiempo de ocurrir [25].

- Efecto del átomo pesado: Cuando la molécula o el disolvente contiene átomos pesados como el yodo o el bromo, incrementa la posibilidad del cruce ente sistemas lo que se traduce en un impedimento para la fluorescencia [14].

## 2.4.2 Rendimiento cuántico de fluorescencia

El rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\Phi$ ) permite conocer la capacidad de un fluoróforo para convertir los fotones absorbidos en fotones emitidos bajo diversas condiciones ambientales. Es una medida que indica la eficiencia con la que una molécula o material puede convertir la energía absorbida en luz emitida, su conocimiento es fundamental para comprender las propiedades lumínicas en diferentes materiales y sustancias cuya aplicación se dirige hacia campos como el diagnóstico médico, dispositivos optoelectrónicos, propiedades de tintas y colorantes, etc.[26]. El rendimiento cuántico está involucrado en el cálculo de las constantes de velocidad de extinción, la transferencia de energía, la capacidad de emisión y las constantes de velocidad radiativa y no radiativa. Por definición expresa la proporción de moléculas excitadas que se desactivan emitiendo un fotón de fluorescencia, es una relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo. Se pueden medir mediante los métodos absoluto o indirecto. La medición por el método absoluto es crítica y requiere de un equipo especial, donde se necesita conocer la cantidad de luz excitante que recibe la muestra, además se utilizan agentes de dispersión y esferas integradoras para calibrar el sistema. En el método indirecto se compara la muestra en solución con el rendimiento cuántico conocido de un material estándar [27]. Se determina

según los términos de la **Ecuación 1**[8]. Las moléculas altamente fluorescentes tienen un rendimiento cuántico cercano a la unidad [6].

$$\Phi_x = \Phi_s \cdot \left[ \frac{I_{Fx}}{I_{Fs}} \right] \cdot \left[ \frac{A_s}{A_x} \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

**$\Phi_s$** : Rendimiento cuántico del estándar.

**$I_{Fx}$** : Integración del espectro de emisión de la muestra.

**$I_{Fs}$** : Integración del espectro de emisión del estándar.

**$A_s$** : Absorbancia del estándar a la longitud de onda de la excitación.

**$A_x$** : Absorbancia de la muestra a la longitud de onda de la excitación.

### 2.4.3 Emisión Inducida por Agregación

La emisión inducida por agregación (AIE) es un fenómeno óptico que ocurre en ciertos materiales, se refiere al aumento de la emisión de luz que se produce cuando un fluoróforo que se encuentra en estado disperso o aislado se agrega en una estructura más grande [28]. En términos de estructura molecular, la AIE está asociada con una restricción del movimiento molecular, ya que, en sistemas no agregados los cromóforos tienen libertad para vibrar y rotar, lo que propicia la relajación no radiativa de la energía absorbida, por otra parte, al formarse los agregados, las restricciones estéricas y electrónicas restringen estos movimientos y fomentan la emisión radiativa [8]. Como este fenómeno está asociado con cambios en las interacciones intermoleculares y la restricción del movimiento molecular, el solvente que se utilice influye en la agregación, pues pueden existir interacciones entre las moléculas de los cromóforos y las del solvente que promuevan la formación de agregados y, por lo tanto, favorecer las propiedades fotofísicas del sistema o molécula estudiada. El impacto que el solvente pueda tener en la AIE depende de factores como la polaridad que

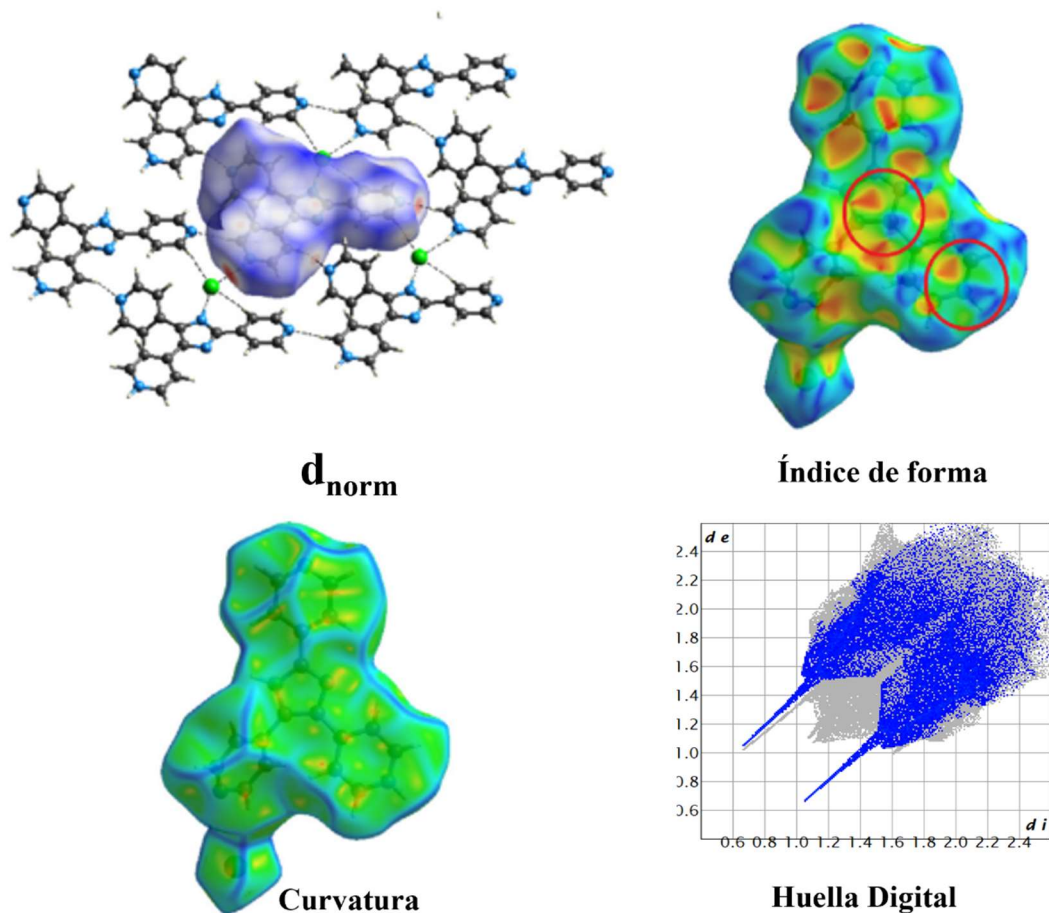
tenga, la interacción específica entre éste y los cromóforos, entre otros. Por lo tanto, la elección apropiada del solvente puede ser crucial para alcanzar una relación óptima en un sistema determinado [29].

## 2.5 Análisis por superficie Hirshfeld

La superficie Hirshfeld es una herramienta de visualización utilizada para estudiar el empaquetamiento molecular y las interacciones intermoleculares no covalentes presentes en una estructura cristalina, se construye al dividir el espacio alrededor de una molécula en pequeños volúmenes atómicos, donde para cada volumen, la contribución de cada átomo a la densidad electrónica se calcula utilizando métodos de mecánica cuántica [30]. La suma de estas contribuciones da la densidad electrónica en ese punto del espacio, y se colorea de acuerdo con la aportación de cada átomo a la misma [31]. Las propiedades que pueden ser calculadas en un análisis de superficies Hirshfeld se definen a continuación y un ejemplo se observa en la **Figura 2.6** [32] :

- $d_i$  y  $d_e$ : Representan la distancia desde un punto interno o externo de la superficie hasta el núcleo más cercano y proporciona una imagen inmediata de la naturaleza de los contactos intermoleculares en el cristal.
- $d_{norm}$ : Es la suma de las distancias de contacto normalizada, representa los sitios de unión más cercanos indicados por puntos rojos, las regiones azules o blancas determinan los sitios de menor o nula interacción.
- Índice de forma: Medida que se utiliza para caracterizar la forma de una molécula en función de la distribución electrónica en su superficie, indica si una región de la molécula es convexa o cóncava en relación con su entorno. En el mapa de índice de forma los patrones de unión de triángulos rojos y azules denotan la presencia de apilamiento  $\pi \cdots \pi$ .

- Curvatura: Complemento del índice de forma que muestra regiones verdes (relativamente planas) separadas por bordes azules que permiten identificar disposiciones de apilamiento donde las moléculas hacen contacto.
- Huella digital: Gráfico de dos dimensiones que proporciona visualmente información porcentual de las interacciones moleculares y la contribución de éstas a la red cristalina.



*Figura 2.6. Propiedades que pueden ser calculadas mediante Superficie Hirshfeld [33].*

## 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Material requerido

La síntesis de los ligandos se realizó según la literatura reportada [34], y los reactivos utilizados son el 2-piridíncarboxaldehído, hidróxido de amonio, paladio/carbón (Pd/C) y sulfato de magnesio anhidro; como solventes: tetrahidrofurano (THF), diclorometano, agua desionizada, tolueno, éter etílico y pentano. Para la síntesis de complejos se utilizó el ligando 2-4-5-tri(2-piridil)imidazol (**L2**) con las sales metálicas: cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), acetato de zinc ( $Zn(OAc)_2$ ), sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ), nitrato de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente. Todos los reactivos y solventes fueron adquiridos de manera comercial de Sigma-Aldrich con una pureza mayor al 97%.

### 3.2 Infraestructura

#### 3.2.1 Laboratorios y equipos

El laboratorio de Química y Ambiental de la Facultad de Ingeniería Mochis de la Universidad Autónoma de Sinaloa proporcionó el siguiente equipo:

**Equipo menor:** Parrilla eléctrica con agitador magnético, campana de extracción de gases, condensador, refrigerador, báscula de precisión, rotavapor, bomba de vacío, microscopio óptico, cristalería y material de laboratorio en general.

**Equipo mayor:**

- Espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu lambda 1800.
- Espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-55.

En colaboración del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico Nacional de México, Campus Tijuana se utilizó el siguiente equipo mayor:

- Espectrofotómetro de ThermoFisher SCIENTIFIC iD5 ATR.



- Equipo de resonancia magnética nuclear marca Bruker Avance III de 400 MHz.
- Equipo de análisis termogravimétrico TA Q500 V20.13.

El equipo empleado en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos se muestra a continuación:

- Difractómetro de rayos-X de monocristal Agilent Technologies Super Nova, EosS2.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los compuestos obtenidos fueron las siguientes:

#### **3.3.1 Infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo se registraron en un equipo ThermoFisher SCIENTIFIC iD5 ATR mediante la técnica de muestreo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de protón**

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se obtuvieron en un equipo marca Bruker Avance III de 400 MHz, y las muestras se corrieron dentro del mismo ambiente químico de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se indican en unidades de partes por millón (ppm) calculados con respecto al desplazamiento del DMSO- $d_6$  en relación con el disolvente empleado como referencia interna.

#### **3.3.3 Difracción de rayos-X de Monocristal**

La determinación estructural del complejo C3 se obtuvo de un Difractómetro de rayos-X de monocristal Agilent Technologies Super Nova, y se realizó a temperatura de 100 °K en radiación de  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ).

### 3.3.4 Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de los complejos sintetizados se analizó en un equipo TA Q500 V20.13 bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25-800°C con un incremento de calentamiento 10°C min<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 Análisis Elemental

La composición porcentual de carbono, hidrógeno y nitrógeno del compuesto **C3** se obtuvo por combustión elemental, en un equipo Elemental Vario EL II.

### 3.3.6 UV-Vis y Fluorescencia

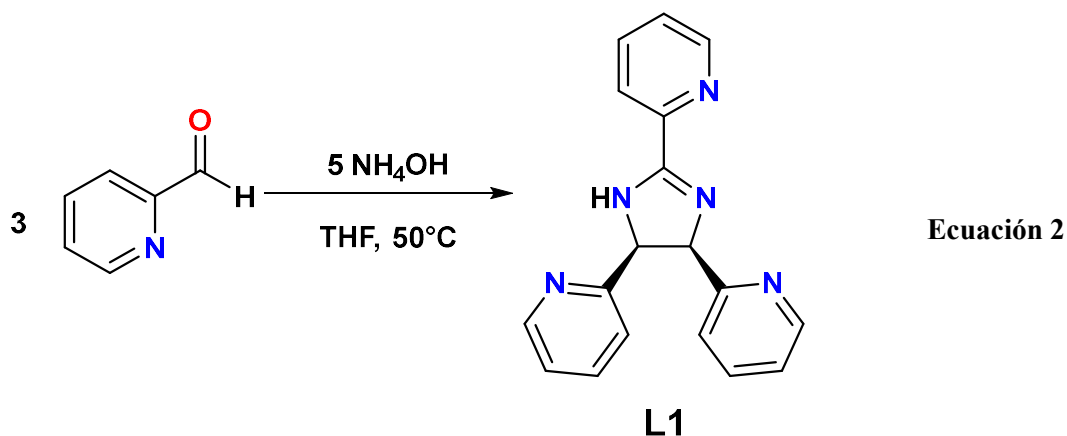
Los espectros de absorción y emisión se registraron en un Espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu lambda 1800 y Espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-55 respectivamente, se realizaron a temperatura ambiente y se emplearon celdas de cuarzo con una longitud de camino de 1 cm en el intervalo espectral de 200-800 nm, preparando soluciones a una concentración molar de  $1 \times 10^{-5}$  M de los complejos y MeOH como solvente.

## 3.4 Experimentos

### 3.4.1 Síntesis de cis(±)-2,4,5-tri(2-piridil)imidazolina (L1)

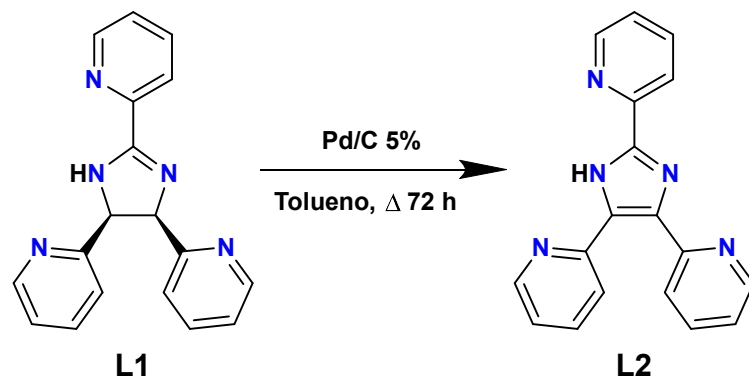
La síntesis se realizó de acuerdo con la metodología reportada [34]. En un matraz de fondo redondo se colocó 2-piridincarboxaldehído (5 mL, 3eq) en THF (100 mL) y se agregó hidróxido de amonio 28% (5 mL, 5 eq), **Ecuación 2**. Se mantuvo en un condensador de reflujo a 50°C con agitación en baño de aceite durante 48 h. Concluido el tiempo de reacción, se incorporó diclorometano (100 mL). Después se lavó con agua (3x100 mL) en un embudo de separación para dividir la fase orgánica de la acuosa y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se removió bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. Se cristalizó por difusión gaseosa de éter etílico en una disolución concentrada en diclorometano

formándose cristales de color amarillo pálido. (Rendimiento: 2.55 g, 48.51%). IR-ATR ( $\tilde{\nu}=\text{cm}^{-1}$ ): 3316 (N-H), 3054 (C-H<sub>ar</sub>), 1591 (C=N<sub>imid</sub>), 1476 (C=C), 1045 (C-N), 755 (C-H<sub>oop</sub>).



### 3.4.2 Síntesis de 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (L2)

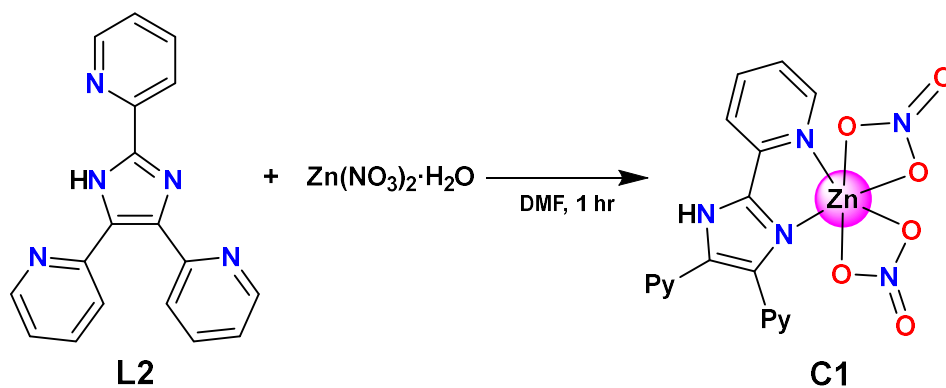
La síntesis se realizó de acuerdo con la metodología reportada en la literatura [35]. En un matraz de fondo redondo se colocó L1 (1g, 1eq) en tolueno (50 mL) y se agregó un exceso de paladio/carbón al 5% (1 g), **Ecuación 3**. El matraz se acopló a un condensador de reflujo y se calentó a 120°C con agitación en baño de aceite por 72 h. Completado el tiempo de reacción, la suspensión se filtró para eliminar el paladio/carbón. A la solución obtenida se le removió completamente el solvente bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. El sólido restante se disolvió nuevamente en diclorometano y se esperó su cristalización por medio de difusión de pentano, formándose cristales de color amarillo pálido. (Rendimiento: 0.7298 g, 73.33%). IR-ATR ( $\tilde{\nu}=\text{cm}^{-1}$ ): 3537 (O-H), 3298 (N-H), 3145 (C-H<sub>ar</sub>), 1689 (C=N<sub>py</sub>), 1634 (C=N<sub>imi</sub>), 1605 y 1416 (C=C), 1216 (C-N), 831 (C-H<sub>oop</sub>). RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  12.57 (s,1H), 8.72-8.51 (m,3H), 8.37-7.78 (m,6H), 7.49-7.29 (m,3H).



Ecuación 3

### 3.4.3 Síntesis del complejo C1

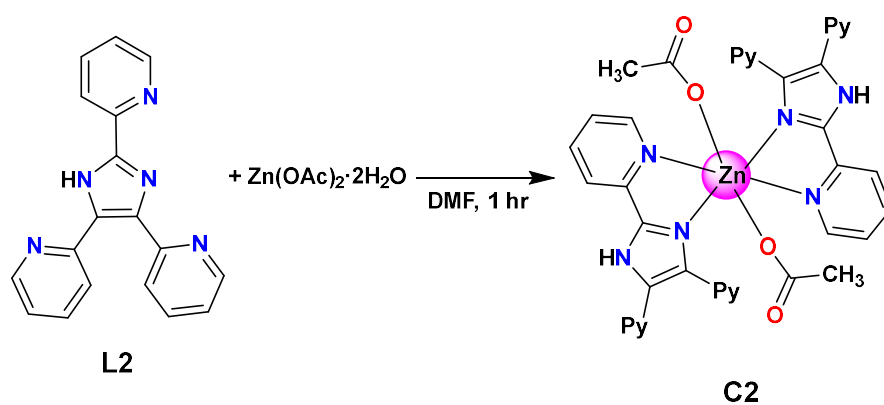
En un vial de 10 mL el ligando **L2** (0.03 g, 1eq) fue disuelto en 2 mL de DMF mediante agitación, y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.019 g) fue añadido posteriormente. Tras un tiempo de reacción de una hora, la solución incolora resultante se sometió a cristalización por difusión gaseosa de éter etílico, y se obtuvieron sólidos de color amarillo pálido, **Ecuación 4**. (Rendimiento: 0.02143 g, 24.90%). IR-ATR ( $\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$ ): 3513 (O-H), 3086 (N-H), 3036 (C-H<sub>ar</sub>), 1660 (C=N<sub>py</sub>), 1614 (C=N<sub>imid</sub>), 1595 y 1301 (C=C), 1453, 1384 y 1298 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1147 (C-N), 790 (C-H<sub>oop</sub>), 503 (N-Zn), 484 (O-Zn). RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  8.97-8.67 (m,3H), 8.33-7.93 (m,6H), 7.68-7.50 (m,3H). TGA calculado para H<sub>2</sub>O: 11.80%, encontrado: 11.32%; calculado para 3C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N: 38.37%, encontrado 38.89%.



Ecuación 4

### 3.4.4 Síntesis del complejo C2

Se sintetizó el complejo mediante la mezcla de cantidades equimolares del ligando **L2** (0.03 g, 1 eq) y  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.022 g) en 2 mL de DMF con un tiempo de agitación de una hora, **Ecuación 5**. Se obtuvieron sólidos de color amarillo que se aislaron mediante técnicas comunes de filtración. (Rendimiento: 0.0357 gr, 44.95%). IR-ATR ( $\tilde{\nu}=\text{cm}^{-1}$ ): 3507 (O-H), 3222 (N-H), 3059 (C-H<sub>ar</sub>), 1595 (C=N<sub>py</sub>), 1588 (C=N<sub>imid</sub>), 1548  $\nu_{\text{asi}}(\text{COO}^-)$ , 1485 y 1382 (C=C), 1255 (C-N), 1250  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 793 (C-H<sub>oop</sub>). RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  11.91 (s, 1H), 9.68 (s, 1H), 8.79-8.21 (m, 6H), 8.11-7.63 (m, 11H), 7.42-7.03 (m, 7H), 1.88-1.80 (m, 6H). TGA calculado para H<sub>2</sub>O: 6.11%, encontrado: 6.47%; calculado para 4C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N: 39.76%, encontrado 40.21%.

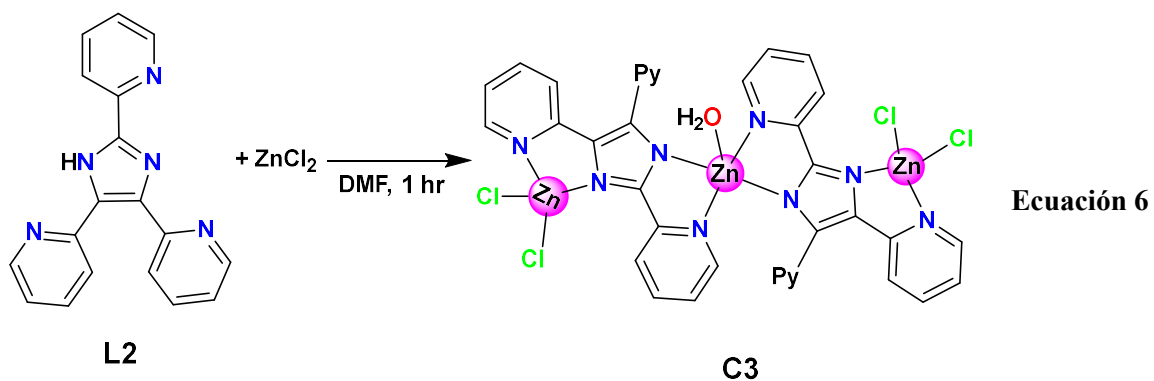


**Ecuación 5**

### 3.4.5 Síntesis del complejo C3

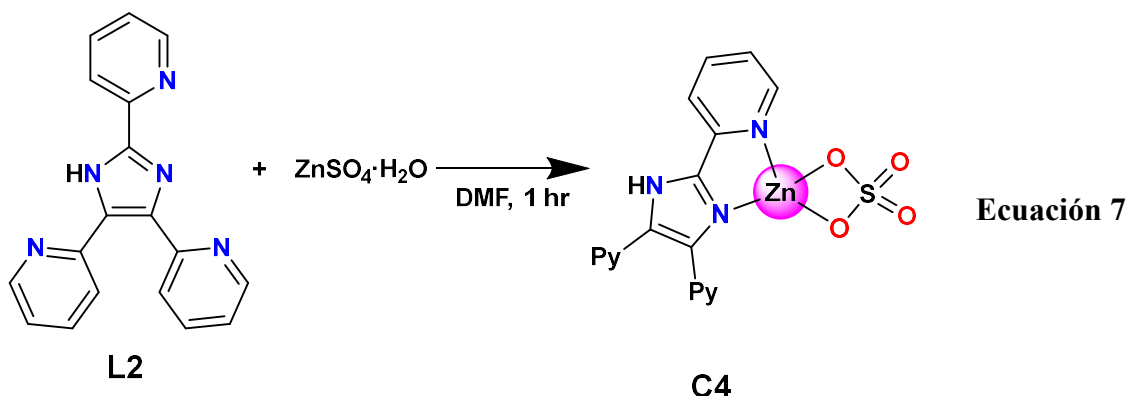
El complejo se preparó combinando una disolución del **L2** (0.03 g, 1 eq) en 2 mL de DMF con  $\text{ZnCl}_2$  (0.015 g) en agitación de una hora, resultando en una solución incolora, **Ecuación 6**. El complejo fue cristalizado mediante difusión gaseosa de éter etílico y se usaron técnicas comunes de filtración para aislarlo. (Rendimiento: 0.0231 g, 19.51%). Análisis elemental (%): calculado (encontrado) para  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{C}_{14}\text{N}_{10}\text{OZn}_3$  (952.64): C 45.39 (48.14), H 2.75 (3.31), N 14.70 (15.62). IR-ATR ( $\tilde{\nu}=\text{cm}^{-1}$ ): 3595 (O-H), 3082 (C-H<sub>ar</sub>), 1610 (C=N<sub>py</sub>), 1604 (C=N<sub>imid</sub>), 1481 y 1382 (C=C), 1158 (C-N), 780 (C-H<sub>oop</sub>). RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  8.83-8.62 (m, 6H), 8.40-7.93 (m, 12H), 7.60-7.44 (m, 6H). TGA calculado para

$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} + 2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ : 23.90%, encontrado: 23.15%; degradación de la parte orgánica calculado: 27.79%, encontrado: 26.92%.



### 3.4.6 Síntesis del complejo C4

Se obtuvo el complejo mediante la mezcla de cantidades equimolares del ligando **L2** (0.03 g, 1 eq) y  $\text{ZnSO}_4$  (0.029 g) en 3 mL de DMF con un tiempo de agitación de una hora, **Ecuación 7**. El complejo fue cristalizado mediante difusión gaseosa de éter etílico. Se obtuvieron sólidos de color amarillo que se aislaron mediante técnicas comunes de filtración. (Rendimiento: 0.0461 g, 57.92%). IR-ATR ( $\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$ ): 3431 (O-H), 3250 (N-H), 3081 (C-H<sub>ar</sub>), 1607 (C=N<sub>py</sub>), 1603 (C=N<sub>imid</sub>), 1451 y 1307 (C=C), 1095 (C-N), 1105-1038 (S=O), 783 (C-H<sub>oop</sub>). TGA calculado para  $\text{H}_2\text{O}$ : 15.34%, encontrado: 14.57%; calculado para  $2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ : 26.62%, encontrado 26.02%.



### 3.4.7 Determinación del rendimiento cuántico

El cálculo del rendimiento cuántico por el método indirecto se llevó a cabo según la **Ecuación 1**, el proceso se resume a continuación [26]:

- 1) Se eligió un material de referencia con un rendimiento cuántico conocido, el criterio se basó en utilizar un patrón cuya  $\lambda_{\text{máx}}$  de excitación fuera lo más próxima a la  $\lambda_{\text{máx}}$  de excitación del analito. Por lo tanto, para este análisis se eligió el antraceno, debido a que su  $\lambda$  de excitación oscila entre 242 y 262 nm y la del analito se presenta entre 268 y 304 nm [26].
- 2) Se prepararon soluciones de la muestra, el estándar (antraceno) y el ligando (**L2**) a un rango de concentraciones que no saturaran el detector del fluorímetro.
- 3) Se midieron los espectros de absorción de las soluciones.
- 4) Se registraron los espectros de emisión de fluorescencia de las soluciones de la muestra y el estándar excitando a la  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción de **L2**.
- 5) Se realizaron las integraciones del área bajo la curva de los espectros de emisión de fluorescencia en cada caso.

Las soluciones utilizadas para registrar las medidas de absorbancia en el espectro UV-Vis se obtuvieron a partir de disoluciones patrón con MeOH (10 mL) como se muestra en la **Tabla**

3.1 y se realizaron en una sola sesión para evitar cualquier desviación en la configuración del espectrofluorímetro.

*Tabla 3.1. Concentraciones de las soluciones para el análisis de UV-Vis y fluorescencia.*

<b>Muestra</b>	<b>Concentración patrón M</b>	<b>Concentración para cálculo <math>\Phi</math> M</b>
<b>Complejos</b>	$1 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-6}$
<b>Antraceno</b>	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$
<b>L2</b>	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$

Es importante señalar que la concentración es un factor clave en el proceso experimental, ya que para determinar el rendimiento cuántico es necesario hacer medidas de absorción y de intensidad de fluorescencia, lo que puede representar un problema pues las medidas de fluorescencia son mucho más sensibles que las de absorción. Es decir, si una determinada concentración es adecuada para obtener el espectro de absorción, esta misma puede no ser correcta para ser usada en el espectrofluorímetro. Por otro lado, si la absorbancia del analito es demasiado baja, las impurezas del medio pueden volverse importantes. Por lo tanto, encontrar un rango de concentraciones apropiado para ambas mediciones es un factor fundamental [27].

### 3.4.8 Preparación de muestras para AIE

Con la finalidad de estudiar las propiedades fotofísicas del complejo **C3**, se realizó un estudio de AIE con distintas relaciones (v/v) de EtOH/DMF. Para los agregados se preparó una solución patrón de **C3** a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M en EtOH, la que posteriormente se diluyó a una concentración de  $1 \times 10^{-6}$  M, para lo cual se tomaron alícuotas de 100  $\mu$ L y se depositaron en matraces de 10 mL cada una. Después, se agregó el volumen correspondiente de DMF en concentraciones crecientes de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 hasta 70% (0-70%) y se aforó con EtOH. Posteriormente, se obtuvieron los espectros de emisión para el análisis de luminiscencia [21] [33].



## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR-ATR)

El análisis de infrarrojo de **L2** muestra las señales representativas de los grupos funcionales presentes en la molécula [35]. En particular, se observaron los picos característicos en el rango de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces O-H, N-H y C-H<sub>ar</sub> de los modos de estiramiento. La banda intensa a 3537  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones del grupo O-H, mientras que a 3298  $\text{cm}^{-1}$  se muestra la señal N-H. Un pico de menor intensidad se observa a un número de onda de 3145  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al grupo C-H<sub>ar</sub>. El enlace C=N<sub>py</sub> se encuentra a 1689  $\text{cm}^{-1}$  mientras que la señal del número de onda a 1634  $\text{cm}^{-1}$  denota el grupo funcional C=N que corresponde al anillo central del imidazol. La banda que corresponde al enlace C=C se localiza a 1605 y 1416  $\text{cm}^{-1}$ . El enlace C-N del ligando libre aparece a el número de onda 1216. Por último, la banda C-H<sub>oop</sub> se localiza a 831  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro IR de los complejos muestra las bandas características de **L2** con una diferencia en la intensidad y posición de las señales debido a la influencia de los contraiones utilizados en las sales de zinc. Además, se observa que la señal que corresponde al enlace N-H se encuentra ausente en el complejo **C3** lo que se atribuye a un sitio de coordinación del metal y el ligando con el nitrógeno desprotonado. Entre tanto que para el ligando libre la banda de vibración indicada para el enlace C-H<sub>ar</sub> es de 3145, en los complejos presenta un desplazamiento a número de onda de 3036, 3059, 3082 y 3081  $\text{cm}^{-1}$  para **C1-C4** respectivamente. Las señales relacionadas al grupo funcional del enlace C=N del anillo central de imidazol se presentan a 1614  $\text{cm}^{-1}$  en **C1**, 1588  $\text{cm}^{-1}$  en **C2**, 1604  $\text{cm}^{-1}$  en **C3** y 1603  $\text{cm}^{-1}$  para **C4**. Los picos de las señales C-N se pueden observar a 1147, 1255, 1158 y 1095  $\text{cm}^{-1}$  de los complejos **C1-C4** respectivamente. Además, para **C1**, aparecen bandas características de estiramiento del anión NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 1453, 1384 y 1298  $\text{cm}^{-1}$ , que indica la coordinación bidentada de dicho contraión [36]. En el complejo **C1**, también se observan bandas de estiramiento a 503 y 484  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces Zn-N y Zn-O,

respectivamente [21][37]. Para determinar el modo de coordinación de los aniones  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en el complejo **C2** se calculó la diferencia entre las bandas de estiramiento asimétrica [ $\nu_{\text{asi}}(\text{COO}^-) = 1548 \text{ cm}^{-1}$ ] y simétrica [ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ] de los enlaces O-C-O, dando como resultado un valor de  $298 \text{ cm}^{-1}$  lo que indica, que los iones carboxilato se encuentran coordinados de manera monodentada al centro metálico de Zn(II) [38]. En **C4** se observan señales en el intervalo de  $1105\text{-}1038 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas de estiramiento del enlace S=O del grupo sulfato [39]. Por último, en los espectros de los complejos **C1-C4** se observan bandas en la región de  $1100\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  que son atribuidas a los movimientos de flexión fuera del plano de los enlaces C-N y C-H, **Figura 4.1**.

En un análisis comparativo con el espectro del ligando y los complejos, se observa un desplazamiento en la frecuencia al aumentar la rigidez en la molécula, lo que se traduce como un indicativo de la influencia del metal en el ligando y el efecto de coordinación, resultados que según la literatura confirman la formación de complejos [19] [21] [40].

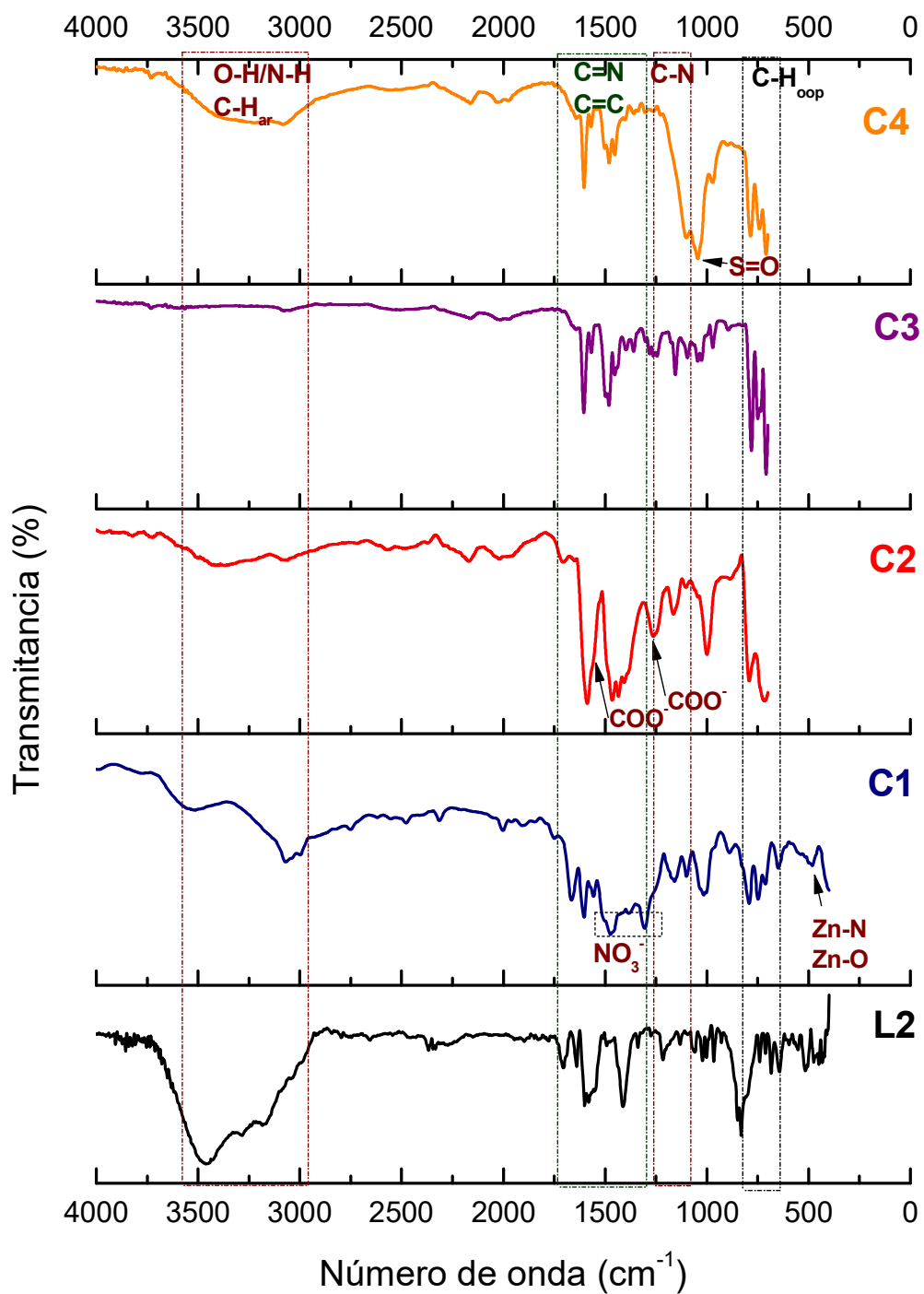
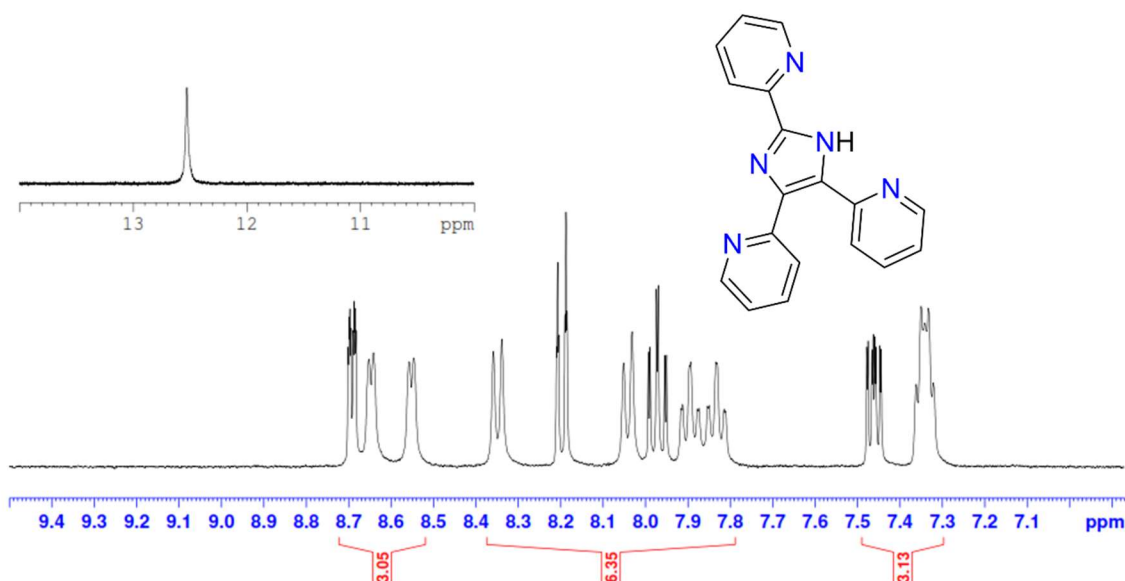


Figura 4.1. Espectro IR comparativo de L2 y los complejos C1-C4.

## 4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón

El espectro RMN- $^1\text{H}$  de **L2** se muestra en la **Figura 4.2**, donde se observa que el compuesto 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol contiene un total de 12 hidrógenos aromáticos unidos a tres sustituyentes piridilo, lo que da un conjunto de 9 señales evidentes en el rango de 7.00 y 8.70 ppm mostrándose a campo bajo ya que los protones están desprotegidos por el campo anisotrópico generado por los efectos en el anillo del sistema  $\pi$  [41]. Además, se muestra el pico a 12.52 ppm que corresponde al enlace N-H, lo que se muestra como evidencia de formación del ligando [35].



**Figura 4.2.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  de **L2**.

La caracterización de los complejos **C1-C3** se complementó por el análisis espectroscópico de RMN- $^1\text{H}$ , **Figura 4.3**. En los espectros de los complejos se observan las señales características del grupo de los hidrógenos aromáticos con ligeros desplazamientos químicos, este resultado es consistente en estudios que reportaron un efecto similar en complejos con ligandos semejantes [6] [13] [42]. La señal N-H se encuentra ausente en el complejo **C3** lo que sugiere la posible participación del nitrógeno en la coordinación del ligando con el metal

[21]. Las señales observadas en los espectros y la integración correspondiente confirman el número de moléculas del ligando coordinadas al metal.

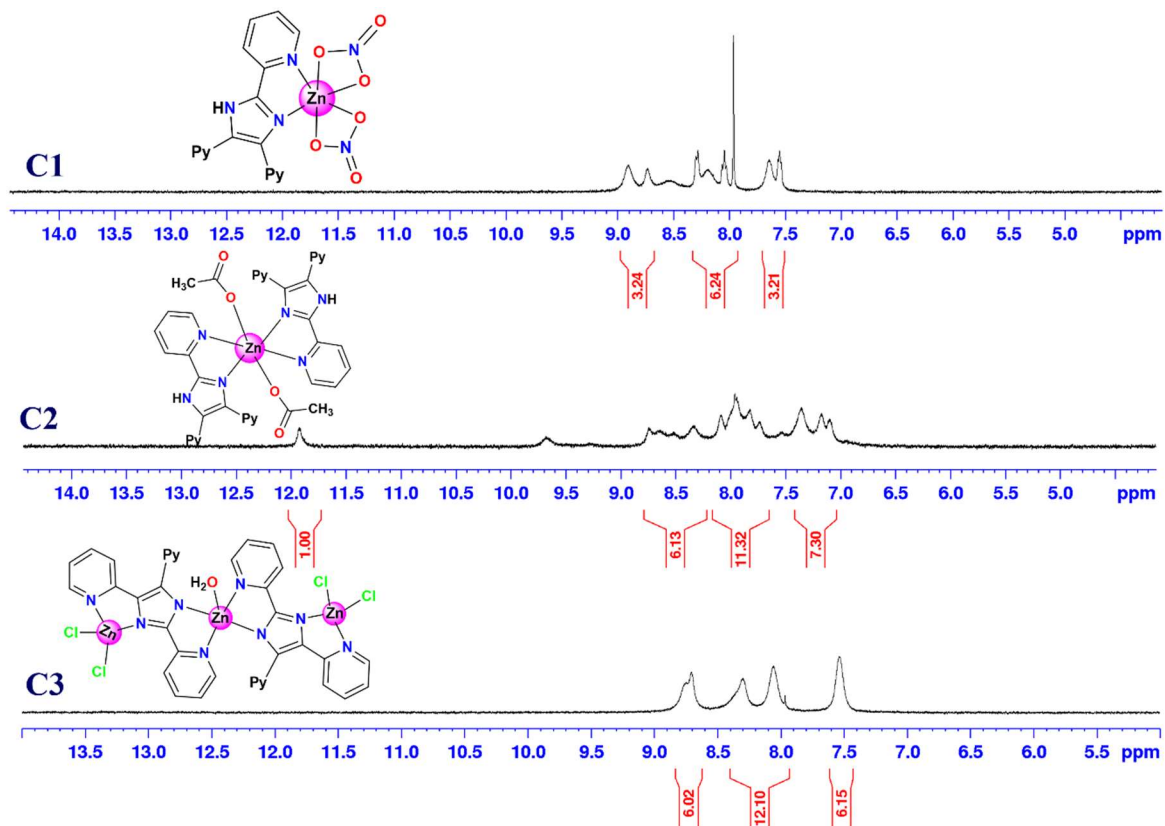


Figura 4.3. Espectro RMN-<sup>1</sup>H de los complejos C1-C3.

### 4.3 Difracción de Rayos-X de monocristal

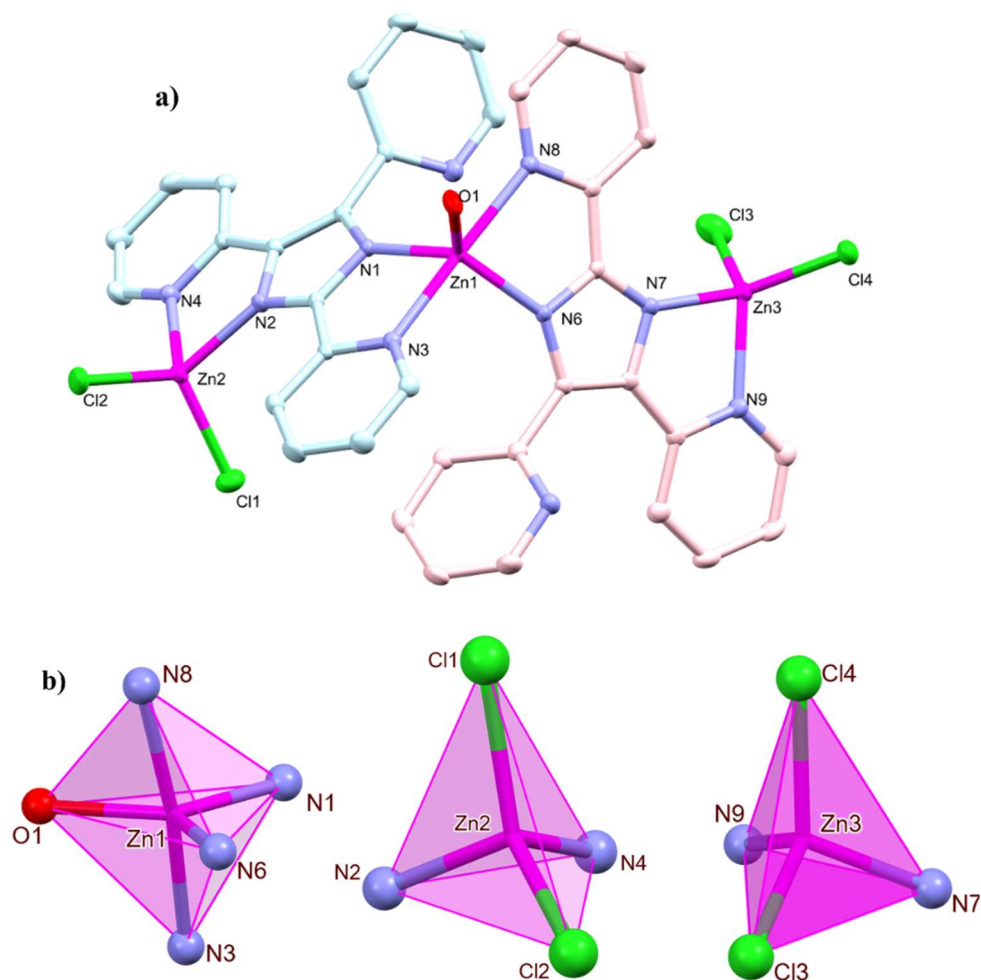
Los cristales de buena calidad para la difracción de rayos-X de **C3** se obtuvieron por difusión gaseosa de éter etílico en una solución concentrada de **C3** en DMF, como se mencionó en el método de síntesis de dicho complejo. La estructura de **C3** se determinó por difracción de rayos-X de monocristal y se muestra en la **Figura 4.4**. Los datos cristalográficos se muestran en la **Tabla 4.1**, mientras que las distancias y ángulos de enlace selectos se enlistan en la **Tabla 4.2**.

**Tabla 4.1.** Datos cristalográficos de **C3**.

Parámetros	<b>C3</b>
Fórmula	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O Zn <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N O
Peso molecular	1025.67
Temperatura (K)	100
Longitud de onda (Å)	0.71073
Geometría cristalográfica	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de la celda unitaria: a, b, c, Å	12.2483 (4), 12.8814 (3), 14.1194 (4)
α, β, γ, °	91.859 (2), 96.479 (2), 110.947 (3)
Volumen, Å <sup>3</sup>	2060.81 (11)
Z	2
ρ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.653
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.042
F(000)	1036.0
Tamaño de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.1 x 0.1 x 0.1
Reflexiones	7254
R <sub>int</sub>	0.0299

De acuerdo con el análisis cristalográfico del complejo **C3**, la estructura consiste en dos ligandos y tres centros metálicos para formar una molécula del tipo [Zn<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>4</sub>] que es un complejo trinuclear. Los ligandos se comportan de manera bis(bidentada). El centro metálico de Zn1 está enlazado a dos ligandos mediante los nitrógenos del grupo 2-(2-piridilo) y los nitrógenos imínicos formando un anillo quelato de cinco miembros, además a una molécula de agua para dar un número de coordinación de cinco formando una geometría bipiramidal trigonal distorsionada con un valor  $\tau_5=0.71$  [43]. La formación de los quelatos en el complejo reduce la movilidad de los ligandos y evita la fácil liberación del ion metálico al aportar una mayor rigidez y estabilidad [19]. Las distancias Zn-N piridínico [Zn1-N3, Zn1-N8], se encuentran en el intervalo 2.126(2)-2.142(2) Å, la longitud Zn-N imínico es de 2.035(2) Å (Zn1-N1) y de 2.058(2) Å (Zn1-N6). Mientras que la distancia del oxígeno de la molécula de agua coordinado al metal (Zn1-O1) es 2.0167(19) Å. Estos resultados son semejantes a los encontrados en complejos similares de Zn como [Zn<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O [40]. Cada uno de los centros metálicos de Zn2 y Zn3 están enlazados a un nitrógeno imínico del grupo imidazol, a un nitrógeno del grupo 4-(2-piridilo) y a dos contraiones cloruro, **Figura 4.4**. Los centros metálicos anteriormente descritos, tienen una geometría tetraédrica distorsionada indicada por el valor de  $\tau_4=0.89$  para Zn2 y  $\tau_4=0.86$  para Zn3 [44]. La distorsión está basada

en la desviación de los ángulos de  $109.5^\circ$  propios de la geometría tetraédrica, los ángulos de enlace se observan en el intervalo  $80.63(9)$ - $118.97(7)^\circ$ . Las distancias Zn-N piridínicos son de  $2.081(2)$  Å para Zn2-N4 y  $2.073(2)$  Å en Zn3-N9, las distancias Zn-N imínico se encuentran en el intervalo de  $2.014(2)$ - $2.044(2)$  Å, **Tabla 4.2**. La longitud de enlace para Zn-Cl se observa en el intervalo de  $2.041(8)$ - $2.2327(9)$  Å.



**Figura 4.4.** **a)** Estructura molécula del complejo trinuclear **C3** mostrando el ambiente de coordinación. Para una mejor visualización se omitió la molécula del solvente y los átomos de hidrógeno. **b)** Poliedro de coordinación de los centros metálicos.

**Tabla 4.2.** Distancias y ángulos de enlace selectos.

DISTANCIA					
Enlace	d, Å	Enlace	d, Å	Enlace	d, Å
Zn1-O1	2.0167 (19)	Zn2-Cl1	2.2204 (8)	Zn3-Cl3	2.2327 (9)
Zn1-N1	2.035 (2)	Zn2-Cl2	2.2041 (8)	Zn3-Cl4	2.2176 (8)
Zn1-N3	2.142 (2)	Zn2-N2	2.014 (2)	Zn3-N7	2.044 (2)
Zn1-N6	2.058 (2)	Zn2-N4	2.081 (2)	Zn3-N9	2.073 (2)
Zn1-N8	2.126 (2)	C1-N1	1.350 (3)	C19-N6	1.347 (3)
		C1-N2	1.327 (3)	C19-N7	1.329 (3)
ÁNGULOS					
Enlace	∠, °	Enlace	∠, °	Enlace	∠, °
O1-Zn1-N1	118.14 (8)	N6-Zn1-N8	80.22 (9)	N4-Zn2-Cl2	113.13 (7)
O1-Zn1-N3	86.85 (8)	N8-Zn1-N3	173.19 (9)	Cl4-Zn3-Cl3	113.40 (3)
O1-Zn1-N6	130.42 (8)	Cl2-Zn2-Cl1	117.57 (3)	N7-Zn3-Cl3	110.67 (7)
O1-Zn1-N8	87.35 (8)	N2-Zn2-Cl1	109.59 (7)	N7-Zn3-Cl4	118.97 (7)
N1-Zn1-N3	80.12 (9)	N2-Zn2-Cl2	116.74 (7)	N7-Zn3-N9	80.63 (9)
N1-Zn1-N6	111.43 (9)	N2-Zn2-N4	81.02 (9)	N9-Zn3-Cl3	118.91 (7)
N1-Zn1-N8	105.80 (9)	N4-Zn2-Cl1	113.38 (7)	N9-Zn3-Cl4	110.72 (7)
N6-Zn1-N3	100.92 (8)				

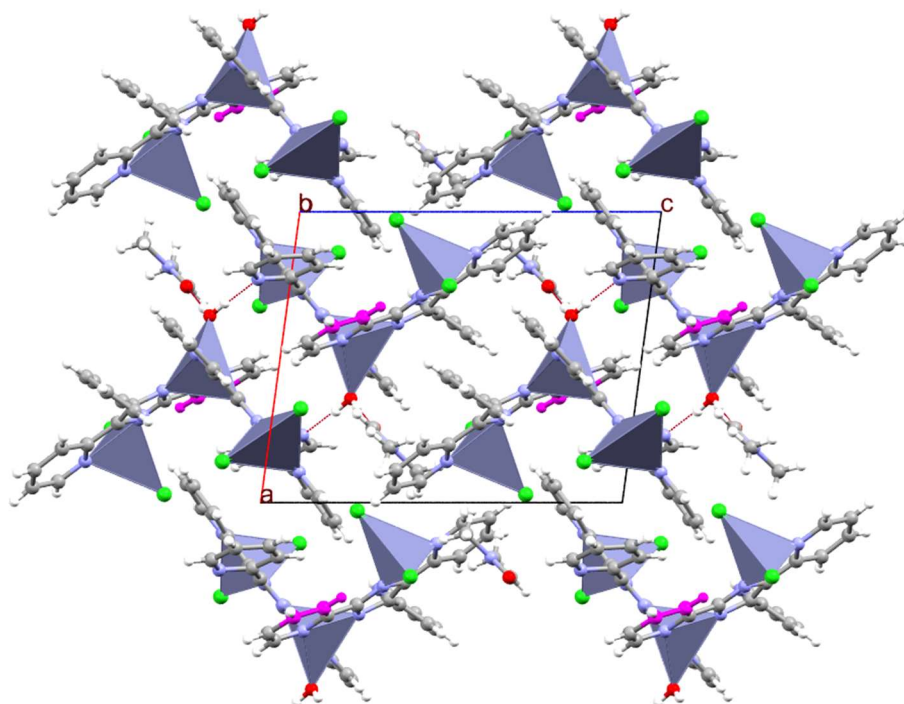
De manera interesante, en el empaquetamiento cristalino del complejo **C3** se observan enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo O-H $\cdots$ N, O-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ O y C-H $\cdots$ Cl que conectan unidades de dicho complejo para formar una red supramolecular en 3D, **Figura 4.5**. Las distancias y ángulos de enlace de las interacciones se enlistan en la **Tabla 4.3**. Adicionalmente, se observan dos interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre los anillos de los grupos 2-(2-piridilo) y 5-(2-piridilo) con distancias centroide-centroide de 3.60 Å y 3.69 Å, **Figura 4.6**. Estas distancias son similares a las comúnmente observadas en interacciones de este tipo [37].

Las interacciones intramoleculares e intermoleculares ayudan a estabilizar el complejo **C3** en el estado sólido y aporta rigidez a la estructura, lo que influye de manera importante en las propiedades fotofísicas de dicho complejo.



**Tabla 4.3.** Parámetros geométricos de las interacciones por enlaces de hidrógeno ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) del complejo **C3**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	$\angle$ D-H...A	Código de sim.
O1-H1B...O51	0.851	1.817	2.662(4)	172	x, -1+y,z
O1-H1A...N10	0.851	1.849	2.697(3)	174	1-x,-y,-z
C10-H10...O51	0.931	2.522	3.130(3)	123	1-x,x-y,1-z
C11-H11...O51	0.931	2.634	3.184(4)	118	1-x,1-y,1-z
C1AA-H1AC...C12	0.960	2.8311	3.778(4)	169	1-x,-y,1-z
C17-H17...C12	0.929	2.8393	3.565(4)	136	x,-1+y,z
C25-H25...C12	0.930	2.9194	3.777(3)	154	1-x,-y,1-z

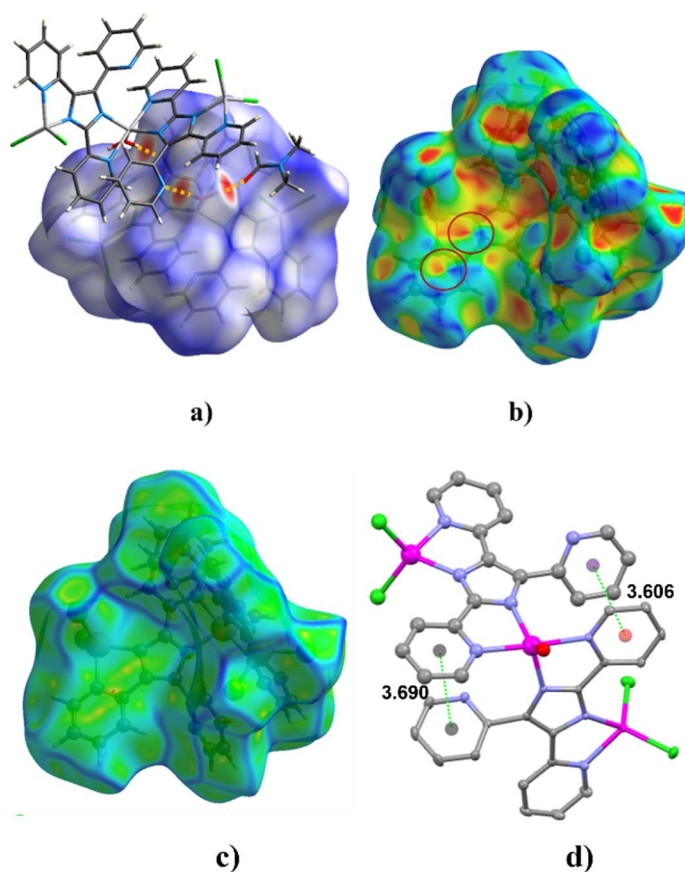


**Figura 4.5.** Contactos intermoleculares de **C3** por enlaces de hidrógeno a través del eje *b*.

## 4.4 Superficie Hirshfeld

Por medio del software CrystalExplorer se realizó el análisis supramolecular mediante superficies Hirshfeld y los diagramas de la huella digital con el propósito de cuantificar las interacciones que dan lugar a la formación del empaquetamiento cristalino. La **Figura 4.6** muestra la superficie molecular de Hirshfeld en  $d_{\text{norm}}$  y una molécula vecina asociada a los puntos de interacción, el índice de forma, curvatura y apilamiento intramolecular  $\pi$ - $\pi$  de **C3**.

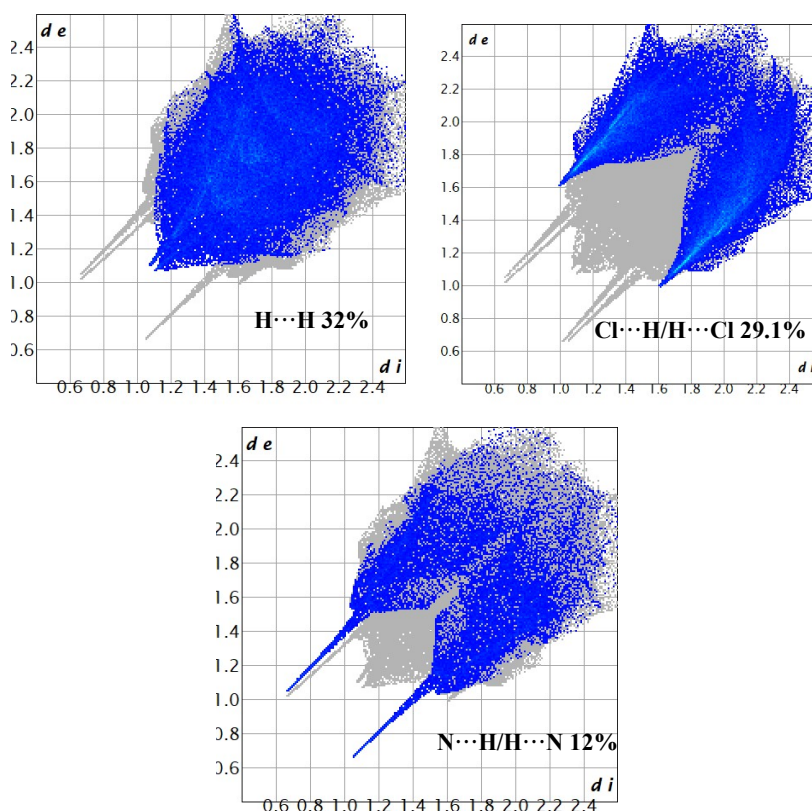
La gráfica de  $d_{norm}$  representa los sitios de los contactos más cercanos indicados por los puntos rojos en la superficie en los que se forma el enlace de hidrógeno del tipo D-H...A que corresponde a enlaces de H...N con el nitrógeno (N10) del anillo piridínico y H...O con el átomo de oxígeno (O51) de una molécula de DMF no coordinada, las regiones azules y blancas determinan los sitios de menor o nula interacción [32]. En el mapa de índice de forma se observan patrones de unión de triángulos rojos y azules denotando la presencia de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de los anillos de las piridinas. La superficie de curvatura muestra regiones verdes, que identifican las disposiciones de apilamiento donde las moléculas hacen contacto [30].



**Figura 4.6.** Superficie de Hirshfeld de C3 mapeada con **a)**  $d_{norm}$  y una molécula vecina asociada a los puntos de interacción, **b)** índice de forma, **c)** curvatura y **d)** apilamiento intramolecular  $\pi$ - $\pi$ .

Se presentan dos interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares desplazadas cara-cara (centroide-centroide = 3.606 y 3.690 Å), que aportan una mayor rigidez al complejo y muestra la importancia de las interacciones de apilamiento que involucran los electrones  $\pi$  de los anillos

aromáticos en la estabilidad molecular [33]. La **Figura 4.7** muestra el diagrama de la huella digital de las interacciones más representativas de la superficie Hirshfeld. El análisis revela que la contribución principal corresponde a los contactos H···H con 32% del total, las interacciones Cl···H/H···Cl contribuyen con un 29.1%. Dos picos pronunciados con valores bajos de  $d_e+d_i$  para N···H/H···N indican la presencia de un tipo de contacto fuerte que aporta un 12% del total de la superficie [45].



**Figura 4.7.** Diagrama de la huella digital de las interacciones más representativas de la superficie de Hirshfeld de C3.

En la **Tabla 4.4** se presentan los porcentajes de las distintas contribuciones, donde se distinguen las principales interacciones: H···H, Cl···H/H···Cl, N···H/H···N, C···C y O···H/H···O.

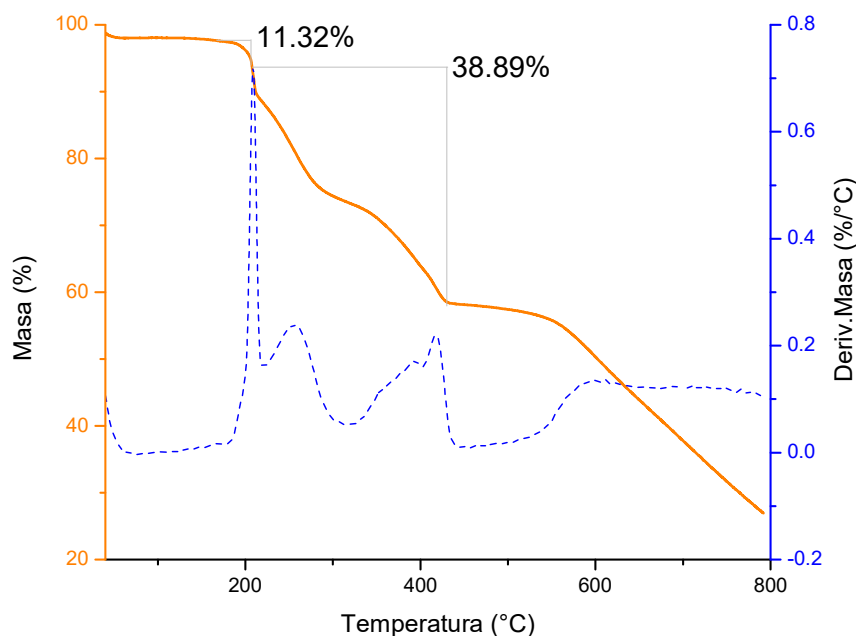
**Tabla 4.4.** Porcentaje de contactos intermoleculares de C3.

%	H-H	Cl-H/H-Cl	C-H/H-C	N-H/H-N	C-C	O-H/H-O	Otras
<b>C3</b>	32	29.1	18.4	12	2.1	2.1	4.3

## 4.5 Análisis Térmico

### 4.5.1 TGA del complejo C1

El termograma de este compuesto se muestra en la **Figura 4.8**, donde en la curva TGA se observa una estabilidad térmica hasta los 184.10°C. El material presenta una primera caída con un porcentaje de 11.32% en el intervalo de temperatura 184.10-216.04°C atribuida a la deshidratación del material (calc. 11.80%). Una segunda pérdida de masa de 38.89% se observa en la caída que corresponde a una temperatura mayor a los 200°C; ésta se asigna a la degradación de la parte orgánica (calc. 38.37%). Por encima de los 400°C el complejo es gradualmente descompuesto a óxido. En la **Tabla 4.5** se muestra la información obtenida del análisis termogravimétrico.



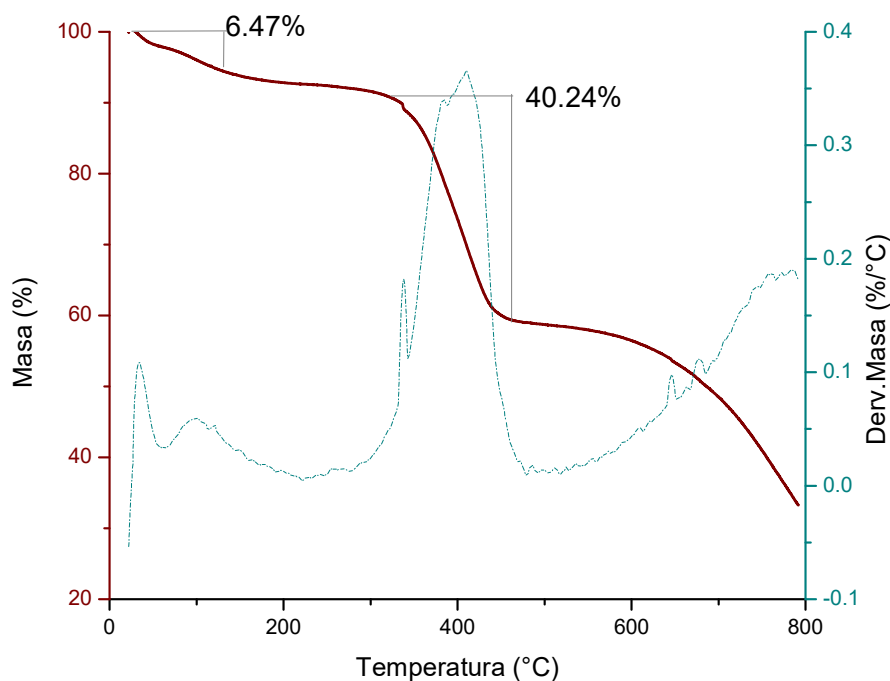
**Figura 4.8.** Termograma de C1.

**Tabla 4.5.** Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de C1.

Caída	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa % (Exp/Calc)	Error (%)	Proceso Térmico
1ra.	184.10-216.04	11.32/11.80	0.48	Deshidratación del compuesto.
2da.	216.04-	38.89/38.37	0.52	Degradación de la parte orgánica.

## 4.5.2 TGA del complejo C2

La **Figura 4.9** muestra el termograma del compuesto, donde se observa una pérdida inicial de 6.47% en el intervalo de temperatura que corresponde a 27.11-93.53°C, ésta caída se atribuye a la deshidratación del material (calc. 6.11%). Una segunda caída de 40.24% se registra a 325.34°C la que se asigna a la eliminación de cuatro anillos de piridina (calc. 39.76%). El material continúa descomponiéndose a temperaturas mayores. Los datos se muestran en la **Tabla 4.6**.



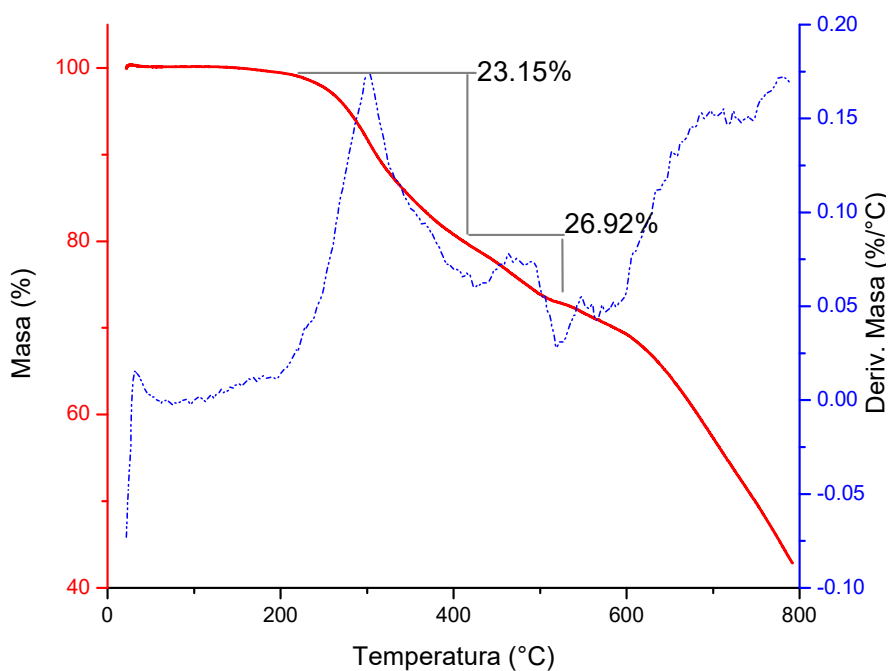
**Figura 4.9.** Termograma de C2.

**Tabla 4.6.** Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de C2.

Caída	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa % (Exp/Calc)	Error (%)	Proceso Térmico
1ra.	27.11-93.53	6.47/6.11	0.36	Deshidratación del material.
2da.	325.34-	40.24/39.76	0.45	Degradación de la parte orgánica.

### 4.5.3 TGA del complejo C3

El termograma de este complejo que se presenta en la **Figura 4.10**, muestra una estabilidad térmica alrededor de los 200°C, donde la primera pérdida de masa de 23.15% ocurre en el intervalo de 198.54 a 440.36 °C, que se asigna a una molécula no coordinada de DMF y a la deshidratación del material, además de dos moléculas de piridina (calc. 23.90%). Posteriormente se observa una segunda pérdida de peso del 26.92% alrededor de 459.3 °C atribuida a la degradación de un anillo de imidazol y una molécula de piridina, además de dos moléculas de cloro (calc. 27.79%). La **Tabla 4.7** muestra los datos de intervalos de temperatura y pérdida de masa.



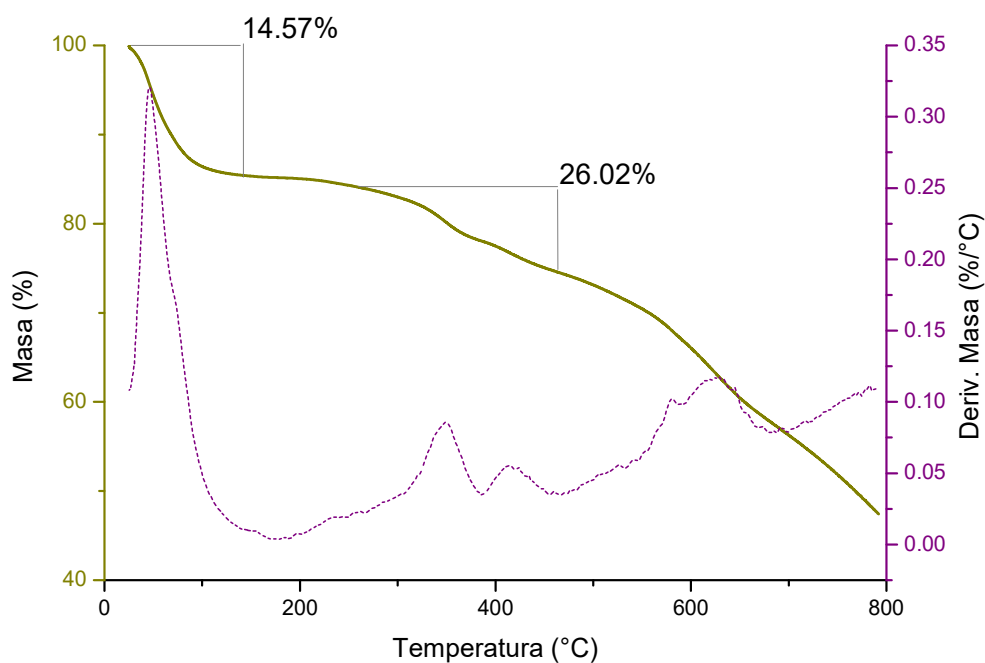
**Figura 4.10.** Termograma de C3.

**Tabla 4.7.** Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de C3.

Caída	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa % (Exp/Calc)	Error (%)	Proceso Térmico
<b>1ra.</b>	198.54-440.36	23.15/23.90	0.75	Eliminación dos moléculas de piridina, una molécula de DMF no coordinada y una de agua.
<b>2da.</b>	459.36-	26.92/27.79	0.87	Degradación de un anillo de imidazol, una molécula de piridina y dos moléculas de cloro.

#### 4.5.4 TGA del complejo C4

La curva TGA del complejo que se observa en la **Figura 4.11** muestra una pérdida de masa de 14.57% a una temperatura de 30.76-140.52°C , que se atribuye a la deshidratación del material (15.34% calc.). Una segunda caída de 26.02% se registra en el intervalo de 276.92-479.50°C que puede corresponder a una molécula de piridina y el anillo del imidazol (26.62% calc.), los datos son recopilados en la **Tabla 4.8**.



**Figura 4.11.** Termograma de C4.

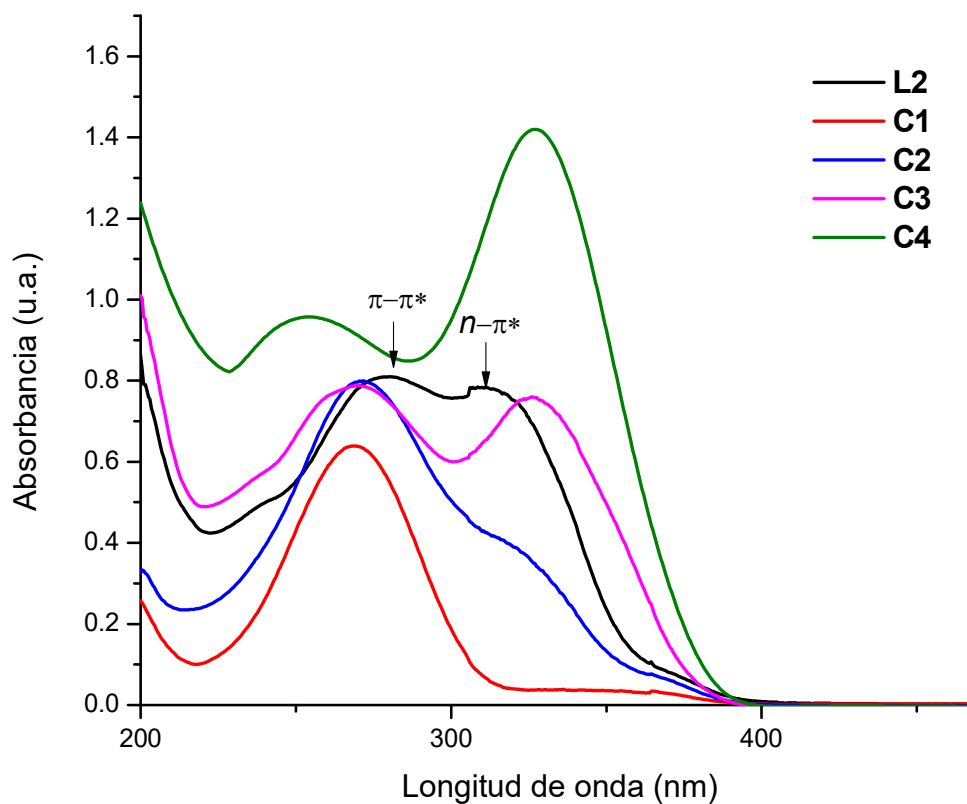
**Tabla 4.8.** Datos de pérdida de masa e intervalo de temperatura de C4.

Caída	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa % (Exp/Calc)	Error (%)	Proceso Térmico
1ra.	30.76-140.52	14.57/15.34	0.77	Deshidratación del material.
2da.	276.92-	26.02/26.62	0.60	Degradación del anillo de imidazol y una molécula de piridina.

## 4.6 Propiedades Fotofísicas

### 4.6.1 Espectroscopía de UV-Vis

Los espectros de absorción del ligando y los complejos **C1-C4** se muestran en la **Figura 4.12**, donde el espectro de UV-Vis obtenido para **L2** presenta un perfil característico con dos bandas de absorción principales que sugieren la presencia de transiciones electrónicas significativas en el ligando. El primer pico se observa a una longitud de onda de 280 nm, señal atribuida a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos presentes en la molécula; mientras que el segundo pico se sitúa alrededor de los 311 nm y puede ser asignado a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=N de **L2**. Comparados con el ligando libre, los complejos muestran obvios picos de absorción entre 254 y 327 nm, los cuales son atribuidos a la transferencia de carga L $\rightarrow$ L (TCCL) [25] evidenciando la coordinación del ligando con el ion metálico [46].

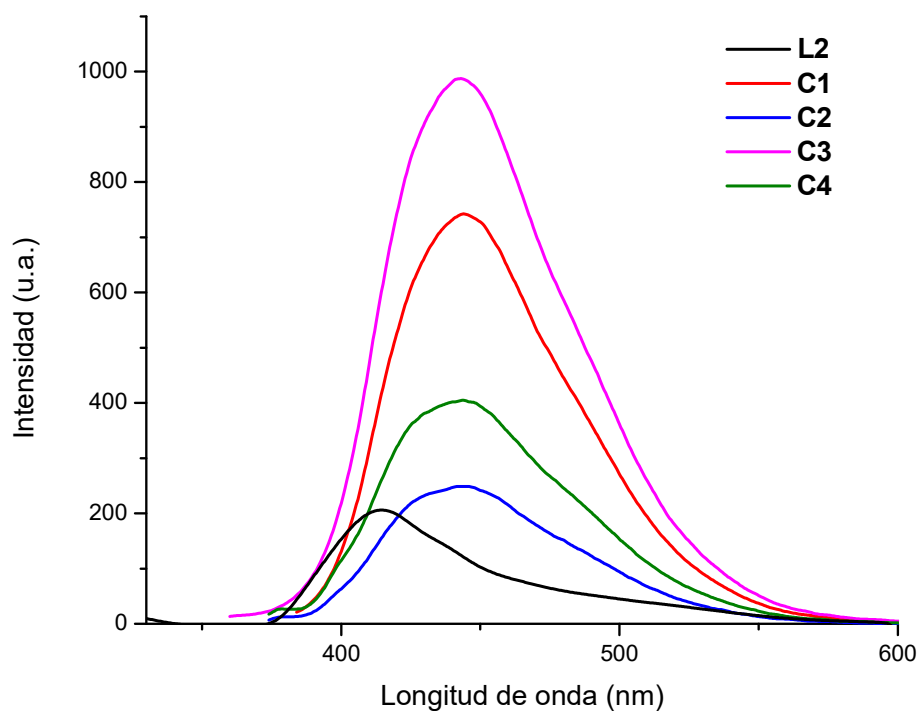


*Figura 4.12. Espectro de UV-Vis de L2 y los complejos C1-C4.*



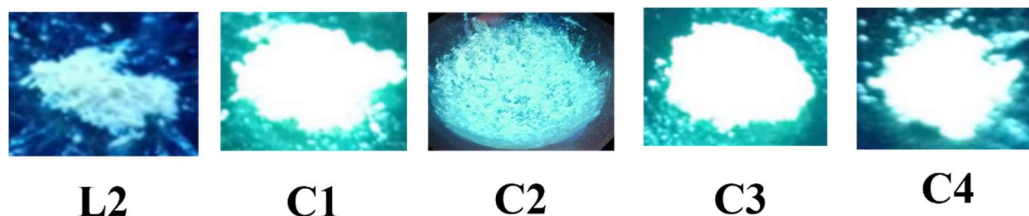
## 4.6.2 Espectroscopía de Luminiscencia

Es ampliamente aceptado que los complejos de metales de transición tienen un papel importante al influir en la emisión e intensidad de luminiscencia de los ligandos a través de la coordinación con el metal [47]. El análisis de fluorescencia en solución ( $\lambda_{exc}=330$  nm) se muestra en la **Figura 4.13**, donde se observa que comparado con el espectro de emisión de **L2** ( $\lambda_{emi}=412$  nm), los complejos **C1-C4** presentan una intensidad importante ( $\lambda_{emi}=442$  nm). El mecanismo de luminiscencia de los complejos se atribuye a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  centradas en el ligando, resultado que puede ser explicado debido a que las sales metálicas por sí mismas no presentan luminiscencia y el ion Zn(II) no puede ser oxidado o reducido por tener la configuración  $d^{10}$  [48]. A diferencia del espectro de emisión de **L2**, los complejos muestran desplazamientos batocrómicos con una intensidad visiblemente mejorada para la mayoría de ellos, suceso asociado a la coordinación del ligando al ion metálico, que resulta en una mejora de la rigidez de las moléculas orgánicas y contribuye a la disminución de la pérdida de energía a través de procesos no radiativos favoreciendo la transición del tipo  $E_1 \rightarrow E_0$  [25].



*Figura 4.13. Espectro de emisión de L2 y los complejos C1-C4 en solución bajo excitación de 330 nm.*

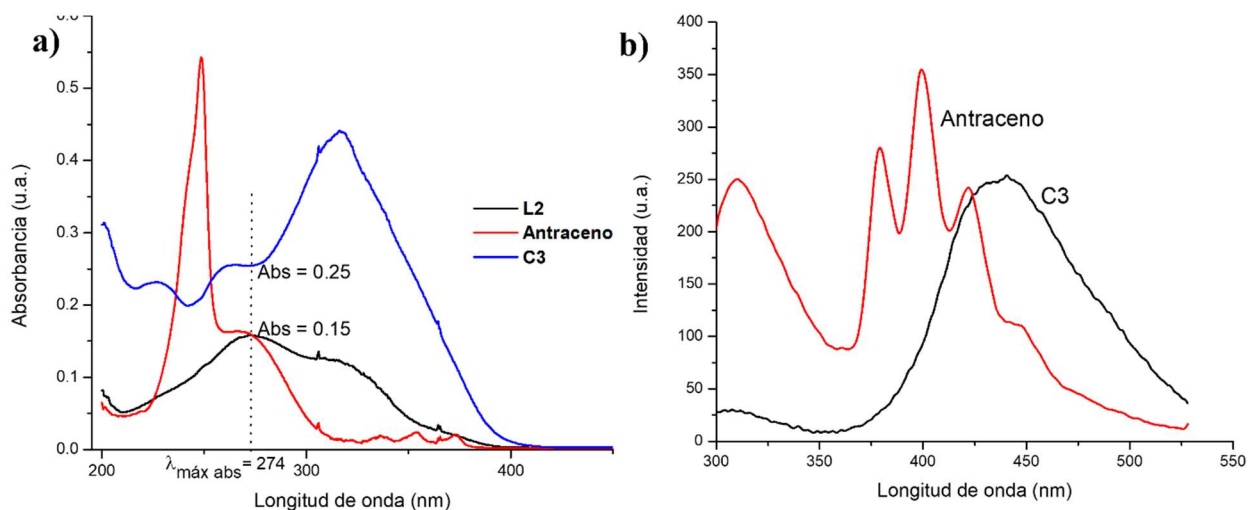
En particular, se encontró que **C3** posee la mayor intensidad de luminiscencia entre los cuatro complejos como se muestra en la **Figura 4.14**, lo que se puede interpretar al efecto de una mayor rigidez conformacional y capacidad de donación de electrones en **C3** con una mejor arquitectura supramolecular [49].



*Figura 4.14. Fotografía del ligando y los complejos bajo luz UV de 365 nm.*

#### **4.6.3 Rendimiento Cuántico de Fluorescencia**

Con base a los resultados de luminiscencia obtenidos para los complejos, se realizó un estudio sobre el rendimiento cuántico por el método indirecto de acuerdo con la metodología reportada en la literatura [26]. Se obtuvieron los espectros de absorbancia de la solución del antraceno y **C1-C3**, donde se registró la longitud de onda que se utilizó para la excitación del espectro de emisión, en este caso se eligió la  $\lambda=274$  nm pues corresponde a una alta absorción para el estándar y la muestra. En la **Figura 4.15** se muestra el espectro de UV-Vis de donde se tomó la absorción máxima para el estándar y la muestra (**C3**), y el espectro de emisión del cual se realizaron las correspondientes integraciones del área bajo la curva en cada caso.



**Figura 4.15.** Espectros de **a)** absorción y **b)** emisión de la muestra (**C3**) y el estándar (antraceno).

Los datos utilizados para el cálculo se muestran en la **Tabla 4.9**, donde al sustituir estos valores en la **Ecuación 1** se obtuvo el resultado de **0.23** para el rendimiento cuántico de **C3**. La coordinación entre el metal y el ligando optimizó la rigidez estructural de la molécula y redujo la pérdida de energía a través de los movimientos de vibración por lo que el rendimiento cuántico se vio favorecido [18].

**Tabla 4.9.** Datos del estándar y la muestra para el cálculo del rendimiento cuántico para **C3**.

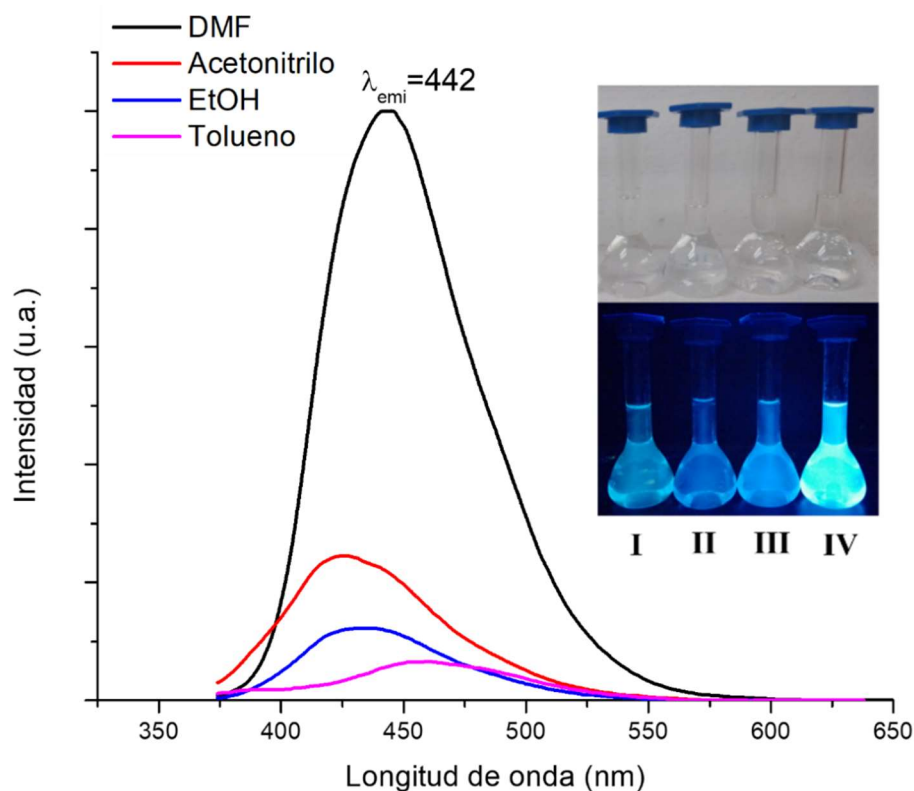
Muestra	Abs $\lambda_{exc}$	$I_F$	$\Phi_F$
Antraceno	0.15	$1.521 \times 10^4$	0.30
<b>C3</b>	0.25	$1.938 \times 10^4$	<b>0.23</b>

$$\Phi_x = 0.30 \cdot \left[ \frac{1.938 \times 10^4}{1.521 \times 10^4} \right] \cdot \left[ \frac{0.15}{0.25} \right] = \mathbf{0.23}$$

La misma metodología fue seguida para calcular el rendimiento cuántico de los complejos **C1** y **C2** con resultados de **0.20** y **0.15** respectivamente, los cuales pueden ser fácilmente deducidos con base a la diferencia en la intensidad de luminiscencia de cada uno de los complejos.

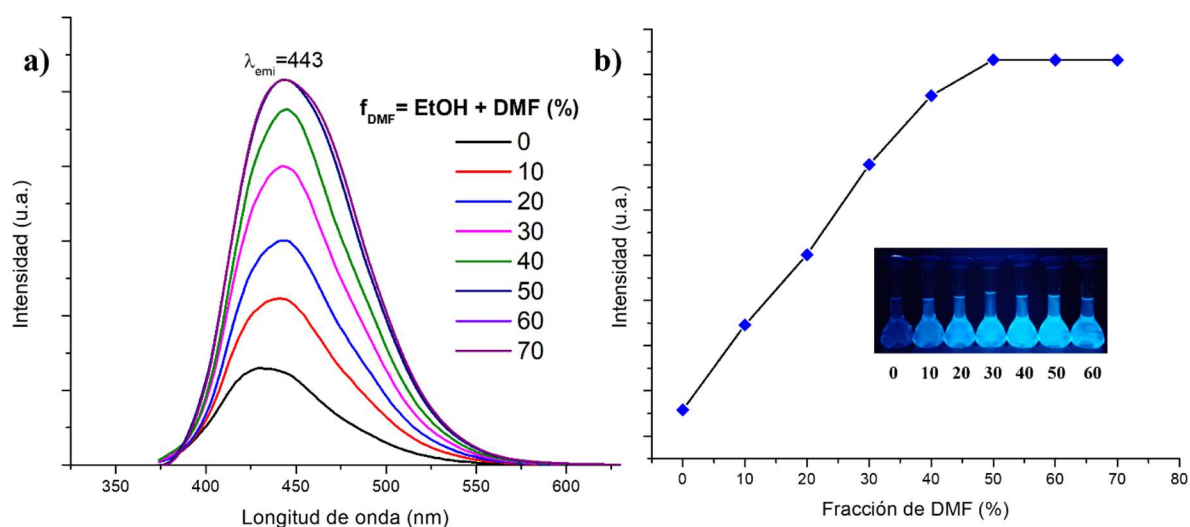
#### 4.6.4 Emisión Inducida por Agregación (AIE)

Con el propósito de seguir explorando las propiedades luminiscentes de **C3**, se efectuó un análisis de fluorescencia en solución en solventes con distinta polaridad. La **Figura 4.16** muestra el espectro de luminiscencia de **C3** disuelto en tolueno, EtOH, acetonitrilo y DMF y las soluciones bajo una iluminación ambiental y luz ultravioleta de 365 nm. A simple vista, es evidente que el aumento de polaridad del solvente se traduce en un incremento en la intensidad, este resultado se validó mediante el estudio PL de las soluciones preparadas a una concentración de  $1 \times 10^{-6}$  M y una  $\lambda_{exc}=354$  nm. En el espectro de emisión se observan ligeros desplazamientos hacia el rojo entre las distintas muestras y un importante aumento en la intensidad de fluorescencia para la solución preparada con DMF con un pico amplio a 442 nm, asignado a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , lo que indica que, en solventes polares la transferencia de carga intramolecular ocurre en el estado excitado [50].



**Figura 4.16.** Espectro de luminiscencia de **C3** en distintos solventes y soluciones bajo luz ambiental y luz UV de 365 nm tolueno (I), EtOH (II), Acetonitrilo (III) y DMF (IV).

Con el objetivo de examinar si el complejo **C3** presenta propiedades de AIE, se registró un espectro de fluorescencia en un sistema binario de EtOH/DMF variando la composición fraccionaria en una concentración constante de  $1 \times 10^{-6}$  M de **C3**. En el espectro de emisión que se muestra en la **Figura 4.17** se observa un cambio significativo en la intensidad de luminiscencia centrada en  $\sim 443$  nm al aumentar los valores de DMF ( $f_{\text{DMF}}$ ) de 0 a 70%. Esta mejora se debe a la formación de más interacciones intermoleculares donde las moléculas aisladas participan en la creación de agregados, este mecanismo obstaculiza el espacio libre accesible para la rotación y vibración molecular y elimina una de las vías predominantes de desintegración no radiativa [28]. Posteriormente las moléculas excitadas vuelven a su estado fundamental a través de la fluorescencia. El análisis demostró que las características AIE para **C3** depende de la contribución de solvatación y polaridad del solvente utilizado [8].



**Figura 4.17.** **a)** Espectro de emisión a temperatura ambiente de **C3** en la mezcla de solventes de EtOH/DMF a diferentes proporciones a  $\lambda_{\text{exc}}$  de 354 nm. **b)** Gráfica que muestra el incremento en la intensidad de emisión de **C3** en la combinación de solventes EtOH/DMF incrementando DMF y soluciones bajo luz UV de 365 nm.

#### 4.6.5 Desarrollo y visualización de tintas de seguridad

La falsificación de documentos valiosos, papel moneda y productos de marca es un problema desafiante que tiene graves ramificaciones económicas, de seguridad y de salud para los gobiernos, las empresas y los consumidores de todo el mundo. Los materiales luminiscentes han encontrado una amplia gama de aplicaciones en todos los ámbitos de la vida diaria,

incluidas pantallas ópticas avanzadas, iluminación de estado sólido, intensificación de rayos-X y muchas más [51]. Uno de sus usos extremadamente importantes es el desarrollo de tintas de seguridad para aplicaciones contra la falsificación pues ofrecen una solución de bajo costo y alto rendimiento, típicos ejemplos son las notas bancarias que muestran partes luminiscentes bajo luz ultravioleta [52]. Bajo esta premisa y con base a los resultados de las propiedades fotofísicas de los complejos estudiados, se desarrollaron tintas preparadas en solución con un volumen de 10 mL al 30% de glicerina y 70% de EtOH, a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de los compuestos **C1-C3** respectivamente, y se realizaron pruebas de uso al impregnar una almohadilla de tinta y estampar un sello sobre papel filtro y dejarlo secar durante unos segundos a temperatura ambiente, tras lo cual se observó bajo luz natural y radiación UV de 365 nm, **Figura 4.18**. Las tintas de seguridad fluorescentes se pueden usar para ocultar información bajo iluminación ambiental, donde la exposición a la luz ultravioleta produce fotoluminiscencia que se puede detectar ópticamente.




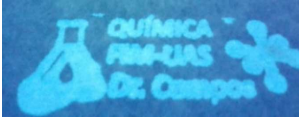
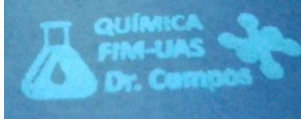



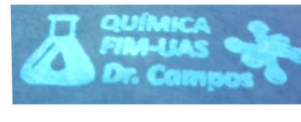


**Figura 4.18.** Representación del método de aplicación de tintas.

En la **Tabla 4.10** se muestran los resultados de la aplicación de la tinta en cada caso, donde se observa que el papel filtro no presenta coloración bajo la luz natural; entre tanto, bajo la luz UV de 365 nm, las muestras exhibieron una fuerte coloración azul con una diferencia en la intensidad de luminiscencia para la tinta creada con el complejo **C3**, la impresión de la tinta persistió en el papel filtro incluso después de transcurridos seis meses desde su

aplicación en cada caso. Estos resultados sugieren que los compuestos de hecho podrían tener una aplicación como tintas fluorescentes de seguridad.




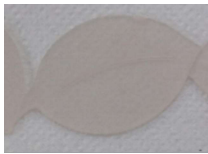
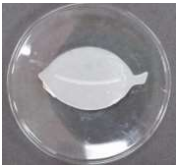















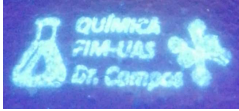




**Tabla 4.10.** Comparación de las tintas creadas con los compuestos **C1-C3** observados bajo luz natural y radiación UV de 365 nm.

Compuesto	C1	C2	C3
Sello estampado en papel filtro bajo luz natural.			
Sello estampado en papel filtro bajo radiación UV de 365 nm.			
Después de seis meses de la aplicación.			

En función a la intensidad de luminiscencia que presenta el complejo **C3**, se realizaron pruebas adicionales de uso, al impregnar de tinta o estampar un sello sobre diferentes superficies tal como madera, plástico, papel aluminio, espuma de poliestireno (hielo seco) y papel moneda, tras lo cual se continuó con la misma metodología de observación bajo iluminación natural y radiación UV. También, se llevaron a cabo experimentos de permanencia bajo un entorno agresivo de vapor de ácido clorhídrico y calor para comprobar si la tinta presentaba alteraciones a la exposición desfavorable del ácido y asegurar su permanencia a pesar del incremento de temperatura aplicado. En las imágenes mostradas en la **Tabla 4.11**, se observa que el efecto de luminiscencia de la tinta permanece en cada una de las superficies probadas, así como su resistencia al ácido y calor.



**Tabla 4.11.** Pruebas de aplicación de tinta de C3 en distintas superficies y permanencia en un entorno agresivo.

Muestra antes del estampado	Muestra bajo luz natural	Bajo radiación UV (365 nm)
		
		
		
		
		
		
		
<b>Aplicación de tinta bajo entorno agresivo</b>		
	Antes	Tras exposición de 30 min.
Ambiente ácido.		
Exposición a temperatura de 70°C.		



A partir de los resultados de las diferentes evaluaciones se infiere que, gracias a su alta visibilidad fluorescente, versatilidad y permanencia, los complejos pudieran encontrar una aplicación potencial en materiales luminiscentes, como el desarrollo de tintas o colorante fluorescente; pues su resistencia a la decoloración y a la intemperie lo hace apropiado para su uso en exteriores y en ambientes agresivos, además la adherencia a una variedad de superficies permite que sea adecuado para diversos propósitos como aplicaciones en el área de seguridad o proyectos artísticos.

## 5 CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro nuevos complejos de Zn(II) a partir del ligando 2,4,5-tri(2-piridil)imidazol (**L2**) con las sales de nitrato, acetato, cloruro y sulfato de zinc respectivamente.

De acuerdo con la caracterización por IR-ATR se confirmó la formación de los complejos, ya que se presentaron las bandas de vibración características de los grupos funcionales (C-H, C=C, C=N) del ligando **L2** con una variación a menor número de onda con respecto a las del ligando libre, evidenciando la coordinación del centro metálico con el ligando mediante la formación del enlace Zn→N=C. Por medio del estudio de RMN-<sup>1</sup>H se comprobó la formación de dichos compuestos sintetizados, al observar un cambio en la intensidad, multiplicidad y desplazamiento de las señales.

Mediante la difracción de rayos-X de monocristal se elucidó la estructura molecular del complejo **C3** que resultó ser del tipo [Zn<sub>3</sub>(**L2**)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>4</sub>], compuesta por tres centros metálicos de Zn y dos ligandos **L2**, donde los ligandos se comportan de manera bisbidentada formando un total de cuatro quelatos, los centros metálicos presentan geometrías tetraédricas y bipiramidal distorsionada que favorecen la rigidez estructural lo que beneficia las propiedades luminiscentes de dicho complejo. El arreglo supramolecular de **C3** reveló las interacciones intermoleculares que conectan unidades moleculares del compuesto en estado sólido para comprender mejor sus propiedades fotofísicas. Este estudio complementario se realizó mediante el análisis de la superficie Hirshfeld, el cual mostró que las interacciones entre entidades moleculares de **C3** son en su mayoría mediante del tipo H⋯H, Cl⋯H/H⋯Cl, N⋯H/H⋯N y C⋯C, mientras que la estructura 3D del complejo se forma principalmente por las interacciones de O-H⋯N y O-H⋯O.

Una comparación en la estabilidad térmica de los compuestos demostró que el complejo que tiene el anión cloruro (**C3**) es más estable, ya que la primera pérdida de peso se aprecia por arriba de los 200°C, lo que indica que los contraiones influyen de manera importante en la estabilidad térmica de los complejos.

La caracterización por IR-ATR, RMN-<sup>1</sup>H y TGA de los complejos **C1**, **C2** y **C4**, sugiere que estos son del tipo  $[\text{Zn}(\mathbf{L2})(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Zn}(\mathbf{L2})_2(\text{OAc})_2]$  y  $[\text{Zn}(\mathbf{L2})\text{SO}_4]$  respectivamente.

La caracterización de UV-Vis en solución, mostró que los espectros de absorción de los complejos presentaron bandas intensas en comparación con el ligando libre que corresponden a las transiciones electrónicas del tipo  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  presentes en el grupo funcional del imidazol y las piridinas en **L2**. Dicho incremento en la absorción y los desplazamientos en longitud de onda se atribuyen al efecto de la coordinación del centro metálico de Zn(II) debido al aumento de la rigidez estructural de los complejos.

La espectroscopía por fotoluminiscencia en solución demostró que todos los complejos resultaron ser fluorescentes al presentar un aumento en la intensidad de luminiscencia en contraste con **L2**, debido a que la mejora de la rigidez de las moléculas orgánicas contribuye a la disminución de la pérdida de energía a través de los movimientos de vibración favoreciendo la transición del tipo  $E_1 \rightarrow E_0$ . Se llevó a cabo el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia de los complejos por el método indirecto, cuyo resultado mostró la eficiencia de emisión de **C3** siendo consistente con investigaciones sobre moléculas similares.

En el estudio de la emisión inducida por agregación (AIE) para **C3**, se observó que al aumentar la fracción del solvente polar (DMF) hubo un aumento en la intensidad de luminiscencia debido al incremento de las interacciones intermoleculares entre las moléculas del solvente y las del complejo, lo que favorece la rigidez del sistema y evita la pérdida de energía por transiciones no radiativas, mejorando las propiedades luminiscentes.

Considerando las buenas propiedades luminiscentes de los complejos se elaboraron tintas fluorescentes para ser utilizadas como materiales antifalsificantes en superficies diferentes (papel, madera y plástico). Los resultados mostraron que después de ser aplicadas en las distintas superficies, éstas son sólo visibles al ojo humano cuando son irradiadas mediante luz UV ( $\lambda=365$  nm). Además, las tintas conservan su intensidad de luminiscencia después de seis meses de haber sido aplicada.

De acuerdo con lo descrito anteriormente se ha encontrado que los complejos sintetizados presentan propiedades fotofísicas favorables y que, debido a su alta visibilidad fluorescente, versatilidad y permanencia, los complejos pudieran encontrar una aplicación potencial en materiales luminiscentes.

## **6 TRABAJO A FUTURO**

Conforme a los resultados de las propiedades fotofísicas de los complejos sintetizados, como a trabajo futuro se consideran estudios más completos y sistemáticos con las tintas luminiscentes, además el desarrollo del dopaje de polímeros para etiquetas o la impresión de inyección de tinta para patrones fluorescente.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Ejarque *et al.* “Construction of Zn(II) linear trinuclear secondary building units from a coordination polymer based on  $\alpha$ -acetamidocinnamic acid and 4-phenylpyridine”. *Molecules*, 25(16) 2020.
- [2] R. Chang and K. Goldsby. “*Química*”. McGraw-Hill. Duodécima Edición. 1168, 2017.
- [3] K. Whitten, R. Davis, L. Peck, and G. Stanley. “*QUÍMICA*”. CENGAGE Learning. Décima edición. Cd. México. 1194, 2015.
- [4] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, and C. J. Murphy. “*Química: la ciencia central*”. Pearson. Décimo primera edición. México. 1240, 2009.
- [5] J. W. Steed, D. R. Turner, and K. J. Wallace. “*Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*”. John Wiley and Sons. Primera Edición. 320, 2007.
- [6] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, and E. de la Mora Lugo. “*Fundamentos de química analítica*”. CENGAGE Learning. Novena edición. Cd. México. 1090, 2015.
- [7] S. Fery-Forgues and D. Lavabre. “Are Fluorescence Quantum Yields So Trinky to Measure?”. *J Chem. Educ.* 76(9) 1260–1264, 1999.
- [8] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang. “Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications”. *ChemComm, R. Soc. Chem.* 1(29). 4332–4353, 2009.
- [9] S. Mizukami *et al.* “Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions in a helical zinc(II) complex”. *Chem. Mater.* 17(1) 50–56, 2005.
- [10] A. Hazra, U. Mondal, S. Mandal, and P. Banerjee. “Advancement in functionalized luminescent frameworks and their prospective applications as inkjet-printed sensors and anti-counterfeit materials”. *Dalt. Trans.* 50(25) 8657–8670, 2021.

- [11] K. Singh, I. *et al.* “Aggregation-Induced Enhanced Emission-Active Zinc(II)  $\beta$ -Diketiminato Complexes Enabling High-Performance Solution Processable OLED’s”. *Inorg. Chem.* 60(24) 191285-19135, 2021.
- [12] D. Temerova *et al.* “Diversifying the luminescence of phenanthro-diimine ligands in zinc complexes”. *Inorg. Chem. Front.* 8(10) 2549–2560, 2021.
- [13] G. A. Ardizzioia, S. Brenna, S. Durini, and B. Therrien. “Synthesis and characterization of luminescent zinc(II) complexes with a *N,N*-bidentate 1-pyridylimidazo[1,5-a]pyridine ligand”. *Polyhedron.* 90(1) 214–220, 2015.
- [14] C. Seward, J. Pang, and S. Wang. “Luminescent Star-Shaped Zinc(II) and Platinum(II) Complexes Based on Star-Shaped 2,2-Dipyridylamino-Derived Ligands”. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1(1) 1390–1399, 2002.
- [15] A. Aliprandi, M. Mauro, and L. De Cola. “Controlling and imaging biomimetic self-assembly”. *Nat. Chem.* 8(1) 10–15, 2016.
- [16] J. Wei *et al.*, “Dynamic tuning of metal-ligand coordination through water molecules to induce multicolor fluorescence variations for humidity monitoring and anti-counterfeiting applications”. *J. Mater. Chem. C.* 9(18) 5945–5951, 2021.
- [17] Y. Ma *et al.* “Luminescence Color Tuning by Regulating Electrostatic Interaction in Light-Emitting Devices and Two-Photon Excited Information Decryption”. *Inorg Chem.* 56(5) 2409–2416, 2017.
- [18] Y. W. Dong *et al.* “Tunable Luminescence and Application in Dye-Sensitized Solar Cells of Zn(II)/Hg(II) Complexes: Methyl Substitution-Induced Supramolecular Structures Based on (E)-N-(6-Methoxypyridin-2-ylmethylene)arylamine Derivatives”. *Inorg. Chem.* 54(16) 7742–7752, 2015.
- [19] A. N. Gusev *et al.* “Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications”. *J. Phys. Chem. C.* 123(18) 11850–11859, 2019.

- [20] J. Xiong *et al.* “Dinuclear ZnII Complexes Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence and Luminescence Polymorphism”. *Chem. Eur. J.* 26(30) 6887–6893, 2020.
- [21] R. M. Kempegowda *et al.* “Synthesis and Photophysical Properties of Multi-Functional Bisimidazolyl Phenol Zinc (II) Complex: Application in OLED, Anti-Counterfeiting and Latent Finger Print Detection”. *ChemistrySelect.* 6(12) 3033–3039, 2021.
- [22] K. R. L. Huheey, E. James and A. Keiter. “*Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*”. Oxford University. Cuarta edición. 1023, 1997.
- [23] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe. “*Química Inorgánica*”. PEARSON EDUCACIÓN, S. A. Segunda edición. Madrid. 995, 2006.
- [24] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, and E. de la Mora Lugo. “*Principios de análisis instrumental*”. CENGAGE Learning. Sexta edición. Cd. México. 1063, 2008.
- [25] B. Wardle. “*Principles and Applications of Photochemistry*”. John Wiley and Sons. Primera edición. Manchester. 267, 2010.
- [26] K. Rurack *et al.* “Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards in *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements*”. Springer. Primera edición. Berlin, Heidelberg. (101-145) 2008.
- [27] K. Nawara and J. Waluk. “Improved Method of Fluorescence Quantum Yield Determination”. *Anal. Chem.* 89(17) 8650–8655, 2017.
- [28] J. Guan, C. Shen, J. Peng, and J. Zheng. “What leads to aggregation-induced emission?”. *J. Phys. Chem. Lett.* 12(17) 4218–4226, 2021.
- [29] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, and Zhong Tang Ben. “Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level”. *Angew. Chemie., Int. Ed.* 59(1) 9888–9907, 2020.



- [30] M. A. Spackman and D. Jayatilaka. “Hirshfeld surface analysis”. *CrystEngComm*, 11(1) 19–32, 2009.
- [31] M. S. Altowyan *et al.* “Synthesis of a New Dinuclear Ag(I) Complex with Asymmetric Azine Type Ligand: X-ray Structure and Biological Studies”. *Inorganics (Basel)* 10(11), 2022.
- [32] C. A. García-Carreño, C. Cardona-Restrepo, *et al.* “Structural and supramolecular study of 2-e-((4-hydroxyphenyl) diazenyl) benzoic acid”. *Revi. Colomb. Quim.* 50(2) 40–48, 2021.
- [33] M. E. Ruelas-Ávila *et al.* “Crystal structure, Hirshfeld surface, DFT calculations and photophysical properties of 2,4,5-tris(4-pyridyl)imidazole hydrogen chloride”. *J Mol. Struct.* 1213(1) 2020.
- [34] M. L. Larter, M. Phillips, F. Ortega *et al.* “Synthesis of racemic cis and trans-2,4,5-tripyridylimidazolines”. *Tetrahedron Lett.* 39(27) 4785–4788, 1998.
- [35] A. Báez-Castro *et al.* “Novel synthesis, structural analysis, photophysical properties and theoretical study of 2,4,5-tris(2-pyridyl)imidazole”. *J. Mol. Struct.* 1099 126–134, 2015.
- [36] J. J. Campos-Gaxiola, H. Höpfl, and M. Parra-Hake. “Mono and Dinuclear Cadmium(II) Complexes with the Ligand cis-2,4,5-tri(2-pyridyl)imidazoline”. *J. Mex. Chem. Soc.* 51(1) 27-32, 2007.
- [37] Y. J. Yan, Y. T. La, *et al.* “Investigating polynuclear Zn(II) and Ni(II) complexes based on a formyl-appended single salamo-type ligand”. *J Mol Struct.* 1288(1) 2023.
- [38] S. Soto-Acosta *et al.* “Synthesis, Crystal Structure, DFT Studies and Optical/Electrochemical Properties of Two Novel Heteroleptic Copper(I) Complexes and Application in DSSC”. *Crystals (Basel)*. 12(9) 2022.
- [39] G. Y. Ruelas-álvarez *et al.*, “Four-Coordinate Monoboron Complexes with 8-Hydroxyquinolin-5-Sulfonate: Synthesis, Crystal Structures, Theoretical Studies, and Luminescence Properties”. *Crystals (Basel)*. 12(6) 2022.

- [40] W. J. She, Y. F. Cui, C. Liu, and L. Wang. “Structurally characterized dinuclear zinc(II) and copper(II) coumarin-based N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-donor complexes: syntheses, Hirshfeld analyses and fluorescent properties”. *Transit. Met. Chem.* 45(5) 363–372, 2020.
- [41] J. R. Pavia, D. L. Lampman, M. Gary, G. Kriz and S. Vyvyan. “*Introduction to Spectroscopy*”. Cuarta Edición. Brandi, Kirksey. Bellingham, Washington. 745, 2009.
- [42] M. Barwiolek *et al.* “New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained fromo-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition”. *RSC Adv.* 11(40) 24515–24525, 2021.
- [43] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, and G. C. Verschoor. “Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2’;-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate”. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 7, 1349–1356, 1984.
- [44] L. Yang, D. R. Powell, and R. P. Houser. “Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index,  $\tau_4$ ”. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 9, 955–964, 2007.
- [45] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, and A. S. Mitchell. “Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals”. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mat.* 60(6) 627–668, 2004.
- [46] K. Gulnur *et al.* “Synthesis of new Schiff base and Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Co (II) complexes ; photophysical , fluorescence quenching and thermal studies”. *J. Mol Struct.* 1256, 2022.
- [47] Y. Ma *et al.* “Multicolor Zinc(II)-Coordinated Hydrazone-Based Bistable Photoswitches for Rewritable Transparent Luminescent Labels”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 61(27) 2022.

- [48] M. Faraldos *et al.* “Técnicas de análisis y caracterización de materiales” CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS. Primera edición. Madrid, 2011.
- [49] S. Mizukami *et al.* “Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions in a helical zinc(II) complex”. *Chem. Mater.* 17(1) 50–56, 2005.
- [50] M. K. Ravindra *et al.* “Aggregation induced emission based active conjugated imidazole luminogens for visualization of latent fingerprints and multiple anticounterfeiting applications”. *Sci Rep.* 11(1), 2021.
- [51] B. K. Kumar, P; Singh, S; Gupta. “Future prospects of luminescent nanomaterials based security ink: from synthesis to anti-counterfeiting applications”. *RSC Adv.* 8(30). 14297-14340, 2016.
- [52] J. Yuan, P. R. Christensen, and M. O. Wolf. “Dynamic anti-counterfeiting security features using multicolor dianthryl sulfoxides”. *Chem Sci.* 10(43) 10113–10121, 2019.