



Universidad de Concepción
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Analítica e Inorgánica

**NUEVOS ROTORES MOLECULARES BASADOS EN
MONOPORFIRINATOS DE LANTANIDO(III) Y LIGANDOS BIDENTADOS
DISIMÉTRICOS, CON POTENCIALES APLICACIONES EN MAQUINARIA
MOLECULAR Y ÓPTICA NO LINEAL.**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias (MsC) con
mención en Química

Por Edison Javier Matamala Cea

Profesor guía: Dr. Néstor A. Novoa Serrano

Septiembre 2021, Concepción, Chile

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. RESUMEN	1
1. ABSTRACT	2
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 Materiales moleculares	3
2.2 Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)	4
2.3 Máquinas moleculares	6
2.4 Microscopía de efecto túnel (STM)	10
2.5 Monoporfiratos de lantánidos.....	12
2.6 Consideraciones en la elección de ligandos y metales.....	14
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	17
3.1 Hipótesis	17
3.2 Objetivos	17
3.2.1 Objetivo general.....	17
3.2.2 Objetivos específicos	18
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	21
4.1 Condiciones experimentales	21
4.2 Síntesis de ligandos	24

4.2.1 Caracterización de porfirina tipo meso-A4 (Por1)	24
4.2.2 Síntesis y caracterización de porfirina tipo meso-A4 (Por2).....	24
4.2.3 Síntesis y caracterización de ligando dipolar β-dicetona (L2).	26
4.2.4 Síntesis y caracterización ligando pirazolona (L3)	28
4.3 Síntesis y caracterización complejos precursores	31
4.3.1 Síntesis mediante disolución precursora.....	31
4.3.1.1 Preparación de la disolución precursora de $Y[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot [LiCl(THF)_3]$	32
4.3.1.2 Preparación de la disolución de $La[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot [LiCl(THF)_3]$	32
4.3.1.3 Preparación de la disolución de $Eu[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot [LiCl(THF)_3]$	33
4.3.1.4 Síntesis para la obtención del complejo precursor	33
$[{\text{Porfirinato}}(\text{tipo-}meso-A_4)\text{-}\kappa^4-N\{\text{(H}_2\text{O)}_3\text{-}\kappa^3-O\}Y^{III}]^+Cl^-$ (Pre1a) y (Pre1b)....	33
4.3.1.5 Síntesis para la obtención del complejo precursor	35
$[{\text{Porfirinato}}(\text{tipo-}meso-A_4)\text{-}\kappa^4-N\{\text{(H}_2\text{O)}_3\text{-}\kappa^3-O\}La^{III}]^+Cl^-$ (Pre2a) y (Pre2b)..	35
4.3.1.6 Síntesis general para la obtención del complejo precursor	36
$[{\text{Porfirinato}}(\text{tipo-}meso-A_4)\text{-}\kappa^4-N\{\text{(H}_2\text{O)}_3\text{-}\kappa^3-O\}Eu^{III}]^+Cl^-$ (Pre3a) y (Pre3b)..	36
4.3.2 Síntesis complejo precursor por microondas (Pre-S).....	38
4.4 Síntesis de complejos de monoporfirinato de Ln(III)	41

4.4.1 Síntesis y caracterización complejo (C1), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{CH}_3\text{-C(O)CHC(O)-CH}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}$]	41
4.4.2 Síntesis y caracterización complejo (C2), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CHC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-CN-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}$]	43
4.4.3 Síntesis y caracterización complejo (C3), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{(1\text{-C}_4\text{H}_9)\text{-}(3\text{-CH}_3)\text{-ciclo-N}_2\text{C}_3\text{-4-C}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\text{=O-5-O-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}$]	45
4.5 Estudio Computacional	46
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
5.1 Síntesis y caracterización porfirina tipo <i>meso-A</i> ₄ (Por2)	49
5.2 Caracterización Porfirina tipo <i>meso-A</i> ₄ (Por1)	51
5.3 Síntesis y caracterización ligando β-dicetona (L2)	52
5.4 Síntesis y caracterización de ligando pirazolona (L3)	53
5.5 Síntesis y caracterización complejos precursores	55
5.5.1 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de Y(III) (Pre1a) y (Pre1b)	55
5.5.2 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de La(III) (Pre2a) y (Pre2b)	58

5.5.3 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de Er(III) (Pre3a) y (Pre3b).	60
5.6 Síntesis y caracterización complejo precursor por microondas (Pre-S)...63	
5.7 Síntesis y caracterización complejo (C1).....67	
5.8 Síntesis y caracterización complejo (C2).....70	
5.9 Síntesis y caracterización complejo (C3).....71	
6. CONCLUSIÓN.....	76
7. REFERENCIAS	79
8. ANEXOS.....	86
Anexo N°1: Tabla de parámetros experimentales para difracción de Rayos X de mono cristal de la <i>meso</i> -porfirina A4 (Por2) y estructura molecular del ligando.	86
Anexo N°2: Resultados espectros FT-IR.	88
Anexo N°3: Resultados espectros RMN.	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Frecuencias vibracionales experimentales y calculadas (en cm^{-1}) para el complejo (Pre1b), para el espectro IR-medio e IR-lejano, con su respectiva atribución.	48
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema representativo de SHG, fenómeno típico de la ONL-2, adaptado de la referencia ⁷	5
Figura 2.2: Aproximaciones estructurales para la obtención de materiales ONL-2 y ejemplos estructurales: (a) diseño dipolar push-pull (b) diseño multipolar u octupolar, adaptado de referencia	6
Figura 2.3: Ejemplos de una carretilla molecular, un nano-auto y un rotaxano de izquierda a derecha respectivamente, extraídos de literatura	8
Figura 2.4: Estructura molecular de un rotor double-decker (izquierda), con su respectivo modelo de disposición molecular dipolar en red (centro) y una imagen de STM (derecha) que muestra el ordenamiento de estos rotores en estado sólido sobre una superficie conductora de Au (111), extraído de referencia	9
Figura 2.5: Ruta sintética para la obtención de complejos monoporfirinato de Yterbio(III). Los átomos en negrita de los ligandos HL, corresponden a los átomos coordinantes X e Y. Adaptado de referencia ²⁴	13
Figura 2.6: Representación de las posiciones β y <i>meso</i> en una porfirina y de una porfirina tipo meso A ₄ . Elaboración propia	15
Figura 2.7: Representación general de las estructuras químicas de a) β -dicetona y su isómero ceto-enol y b) pirazolona	16

Figura 3.1: Representación general de las estructuras moleculares de los complejos monoporfiratos de Ln(III)	19
Figura 3.2: Inspiración tecno mimética de las estructuras moleculares de los complejos monoporfiratos de Ln(III).	20
Figura 4.1: Esquema general de síntesis, para la obtención de los complejos finales. Elaboración propia.....	23
Figura 4.2: Síntesis de ligando porfirina tipo <i>meso-A₄</i> (Por2). Elaboración propia.	25
Figura 4.3: Reacción para la obtención del ligando dipolar β-dicetona. Adaptado de referencia	27
Figura 4.4: Síntesis de ligando bidentado pirazolona (L3). Elaboración propia.	29
Figura 4.5: Síntesis general de los complejos precursores (Pre). Elaboración propia	31
Figura 4.6: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (Pre3a, alícuotas tomadas al inicio de reacción, tras 24h y tras 48h. Aumento del espectro en zona de 460 a 680nm. Medido en CHCl ₃ a temperatura ambiente.....	37
Figura 4.7: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (Pre3b), alícuotas tomadas al inicio de reacción, tras 24h y tras 48h. Aumento	

del espectro en zona de 480 a 680nm. Medido en CHCl ₃ a temperatura ambiente.....	38
Figura 4.8: Síntesis de complejo precursor mediante microondas. Elaboración propia.	38
Figura 4.9: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (Pre-S), alícuotas tomadas tras 5min de reacción al microondas, tras 15min de reacción y tras 25 min de reacción. Medido en CHCl ₃ a temperatura ambiente.	40
Figura 4.10: Síntesis del complejo C1 , con ligando acetilacetona. Elaboración propia.	41
Figura 4.11: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (C1), alícuotas tomadas previo a la adición de (Por1), tras añadida (Por1) y tras la reacción en microondas. Registrado en MeOH a temperatura ambiente.	43
Figura 4.12: Síntesis del complejo C2 , con ligando β-dicetona. Elaboración propia.	43
Figura 4.13: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (C2), alícuotas tomadas en el paso 1 de reacción (negro), tras añadida (Por1) en el paso 2 (rojo) y tras la reacción en microondas, paso 3 (Azul). Registrado en MeOH a temperatura ambiente.....	44
Figura 4.14: Síntesis del complejo C3 , con ligando pirazolona. Elaboración propia	45

Figura 4.15: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (C3), alícuotas tomadas en el paso 1 de reacción (negro), tras añadida (Por1) en el paso 2 (rojo) y tras la reacción en microondas, paso 3 (Azul). Registrado en MeOH a temperatura ambiente.....	46
Figura 4.16: Estructura optimizada obtenida para el complejo de referencia de formula: [{ Porfirinato(meso-A₄-(C₆H₄-Br)₄)-κ⁴-N }{H ₂ O-κ-O}{ 4-MeO-C₆H₄-C(O)CHC(O)-CH₃-κ²-O } Y(III) }] utilizando DFT.	47
Figura 5.1: Espectro de absorción UV-Vis para el ligando (Por1) en negro y el producto de síntesis del complejo precursor (Pre1a) en rojo, registrados en CHCl ₃ a temperatura ambiente.....	56
Figura 5.2: Espectro de absorción UV-Vis para el ligando (Por1) en negro y el producto de síntesis del complejo precursor (Pre2a) en rojo, registrados en CHCl ₃ a temperatura ambiente.....	59
Figura 5.3: Espectro UV-Vis registrado en CHCl ₃ a temperatura ambiente para: porfirina (Por1) en negro, fracción filtrada de diglima de la reacción para el complejo (Pre-S) en rojo y fracción filtrada en CHCl ₃ de la reacción para el complejo (Pre-S) en verde.....	64
Figura 5.4: Espectros UV-Vis de la porfirina (Por1), en negro, y el producto de reacción de la síntesis del complejo (C1), en rojo. Registrados en MeOH a temperatura ambiente.....	68

Figura 5.5: Espectro UV-Vis de las bandas Q de la porfirina (Por1), en rojo, y el producto de la síntesis del complejo (C3), en verde. Registrado en CHCl_3 .	73
Figura 9.1: Espectro FT-IR (Por2), registrado en KBr.	88
Figura 9.2: Espectro FT-IR (L2), registrado en KBr.	89
Figura 9.3: Espectro FT-IR (L3), registrado en KBr.	89
Figura 9.4: Espectro FT-IR medio y lejano (Pre1a), registrado en KBr.	90
Figura 9.5: Espectro FT-IR medio y lejano (Pre1b), registrado en KBr.	91
Figura 9.6: Espectro FT-IR medio y lejano (Pre2a), registrado en KBr.	92
Figura 9.7: Espectro FT-IR medio y lejano (Pre2b), registrado en KBr.	93
Figura 9.10: Espectro FT-IR medio y lejano (Pre-S), registrado en KBr.	94
Figura 9.11: Espectro FT-IR medio y lejano (C1), registrado en KBr.	95
Figura 9.12: Espectro FT-IR medio y lejano (C2), registrado en KBr.	96
Figura 9.13: Espectro FT-IR medio y lejano (C3), registrado en KBr.	97
Figura 9.14: Espectro RMN- ^1H (Por1), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.	98
Figura 9.15: Espectro RMN- ^1H (Por2), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.	99
Figura 9.16: Espectros RMN- ^1H - ^{13}C (L2), registrados en CDCl_3 a temperatura ambiente.	100

Figura 9.17: Espectros RMN- ¹ H- ¹³ C (L3), registrados en CDCl ₃ a temperatura ambiente.....	101
Figura 9.18: Espectro RMN- ¹ H (Pre1a), registrado en CDCl ₃ a temperatura ambiente.....	102
Figura 9.19: Espectro RMN- ¹ H (Pre1b), registrado en CD ₃ OD a temperatura ambiente.....	103
Figura 9.20: Espectro RMN- ¹ H (Pre2a), registrado en CDCl ₃ a temperatura ambiente.....	104
Figura 9.21: Espectro RMN- ¹ H (Pre2b), registrado en CDCl ₃ a temperatura ambiente.....	105
Figura 9.22: Espectro RMN- ¹ H (Pre-S), registrado en CD ₃ OD a temperatura ambiente.....	106
Figura 9.23: Espectro RMN- ¹ H (C1), registrado en CD ₃ OD a temperatura ambiente.....	107

1. RESUMEN

El desarrollo de nuevas entidades de coordinación que involucran porfirinas con iones lantánidos trivalentes ha atraído la atención de varios campos de investigación en el área científica y tecnológica, en particular en el diseño de nuevas máquinas moleculares. La presente tesis de investigación expone resultados preliminares para la síntesis y caracterización de nuevos complejos mono-nucleares de Itrio(III), del tipo monoporfirinato, que contienen ligandos bidentados dipolares del tipo β -dicetona y pirazolona, de fórmula general: $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-}A_4\text{)-}\kappa^4\text{-}M\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CHC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-CN-}\kappa^2\text{-O}\}Y]$ y $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-}A_4\text{)-}\kappa^4\text{-}M\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{(1\text{-C}_4\text{H}_9\text{)-(3-CH}_3\text{)-ciclo-N}_2\text{C}_3\text{-4-C(4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{)=O-5-O-}\kappa^2\text{-O}\}Y]$, así como de los ligandos y complejos precursores de estas entidades. La síntesis de estos nuevos complejos, se ha llevado a cabo utilizando un método de síntesis basado en un reactor de microondas, nunca antes reportado para este tipo de compuestos y su caracterización se ha llevado a cabo mediante FT-IR, espectrofotometría UV-Vis y Análisis Elemental. La caracterización de los ligandos y complejos precursores involucrados en la síntesis, se ha llevado a cabo mediante técnicas estándar en la química de coordinación. Los resultados aquí presentados no nos han permitido autenticar categóricamente la estructura molecular de los complejos, pero presenta un primer avance en un nuevo método de síntesis que permite proyectar la continuación del presente tema de investigación en el futuro.

1. ABSTRACT

The development of new coordination entities that involves porphyrins with trivalent lanthanides ions, recently has attracted the attention in various fields of science and technology, in particular, in the design of new molecular machines. The present theses shows preliminary results for the synthesis and characterization of new monoporphyrinate complexes of Yttrium(III), that contains a dipolar ligands of the type β -diketone or pyrazolone, of general formula: $[\{\text{Pophyrinate}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CHC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-CN-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}]$ and $[\{\text{Porphyrinate}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{(1-C}_4\text{H}_9\text{)-(3-CH}_3\text{)-cyclo-N}_2\text{C}_3\text{-4-C(4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{)=O-5-O-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}]$, as well as its precursor complexes and ligands. The synthesis of these new complexes had been carried out through a novel method based on microwave reactor, that has never been reported before and its characterization was carried out through UV-Vis and FT-IR spectra. The characterization of the ligands and precursor complexes involved in the synthesis, were carried out through standard techniques. The results here presented did not allowed us to confirm completely the molecular structure of the new complexes. Nevertheless, this work presents a first heads up into a new synthetic method for the subject of research.

2. INTRODUCCIÓN

El diseño y síntesis de nuevos compuestos de coordinación es una de las áreas de investigación más relevantes en el área de la química inorgánica. Esto debido a que sus potenciales aplicaciones abarcan campos de investigación muy diversos como la medicina¹, catálisis², nano materiales³, entre otros. En particular, es de nuestro interés el diseño y síntesis de compuestos de coordinación para el desarrollo de un nuevo material molecular, más específicamente, en el ámbito de la óptica no lineal de segundo orden y las máquinas moleculares. En esta introducción se dará un breve estudio a estos campos de investigación y así podremos comprender el diseño estructural de los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo.

2.1 Materiales moleculares

Esta área de investigación busca desarrollar nuevos materiales capaces de presentar propiedades macroscópicas que sean moduladas y manipuladas por cambios a niveles del Ångström³. De esta forma, realizando cambios mínimos en las estructuras moleculares de estos nuevos materiales, se puede cambiar radicalmente sus propiedades a escala macroscópica. El campo de aplicación de

los materiales moleculares, abarca la nanotecnología, optoelectrónica, fotónica, almacenamiento de información, catálisis, medicina, entre otros.⁴ En las últimas dos décadas la química de coordinación, en conjunto con la ingeniería cristalina, ha unido sus conocimientos para desarrollar una serie de materiales moleculares inorgánicos, con novedosas propiedades y aplicaciones. Entre los ejemplos más destacados encontramos: *metal-organic frameworks* (MOFs)⁴, magnetos moleculares⁴, conductores y superconductores moleculares⁴, materiales ópticos no-lineales⁵ y metalomesógenos³.



2.2 Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)

En particular, uno de los campos de interés en nuestro grupo de investigación se enfoca en el desarrollo de materiales ópticos no-lineales de segundo orden (en adelante, ONL-2). El fenómeno de la ONL-2 resulta de la interacción de un material expuesto a un láser de alta energía y esta interacción genera un nuevo campo electromagnético⁵. Un ejemplo de este fenómeno, específico para la ONL-2, es la generación del segundo armónico (SHG, figura 2.1, *vide infra*). En este fenómeno el material molecular, al interactuar con el láser incidente, es capaz de generar un láser con el doble de la frecuencia inicial⁶.

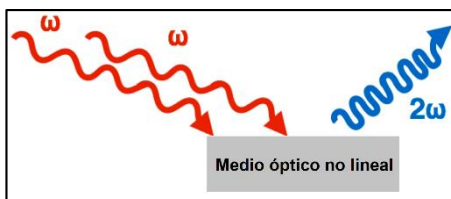


Figura 2.1: Esquema representativo de SHG, fenómeno típico de la ONL-2, adaptado de la referencia⁷.

Existen reportadas en literatura dos aproximaciones estructurales para obtener este tipo de materiales⁵. Uno de ellos el diseño dipolar o *push-pull* y el otro es el diseño octupolar (figura 2.2, *vide infra*). Estos diseños estructurales deben ser considerados a la hora de llevar a cabo la síntesis de un nuevo compuesto con el objetivo de incrementar o modular su respuesta ONL-2.

En particular, en nuestro grupo de investigación utilizamos el enfoque del tipo dipolar o *push-pull*. Esta configuración molecular implica la utilización de grupos “D” electro-donantes, conectados por un puente π conjugado con un grupo funcional “A”, electro-aceptor. El otro enfoque denominado octupolar, utiliza como referencia un sistema donde los grupos “D” y “A” se encuentran en los límites de un cubo o estructuras derivadas de esta, con las simetrías especificadas en la figura 2.2 (*vide infra*).

Los materiales ONL-2 pueden ser de naturaleza orgánica o compuestos de coordinación conteniendo iones de metales de transición (ejemplos, figura 2.2, *vide infra*) y transición interna. Estos últimos ofrecen mayores ventajas, en relación a los compuestos orgánicos, debido a la mayor variedad de geometrías

moleculares, robustez estructural, estabilidad ambiental y mejores propiedades electrónicas y ópticas⁵. Adicionalmente, muchos complejos poseen transiciones de carga de tipo intra-ligando, metal a ligando y ligando a metal, las cuales se asocian a mayores respuestas ópticas no lineales de segundo orden⁵.

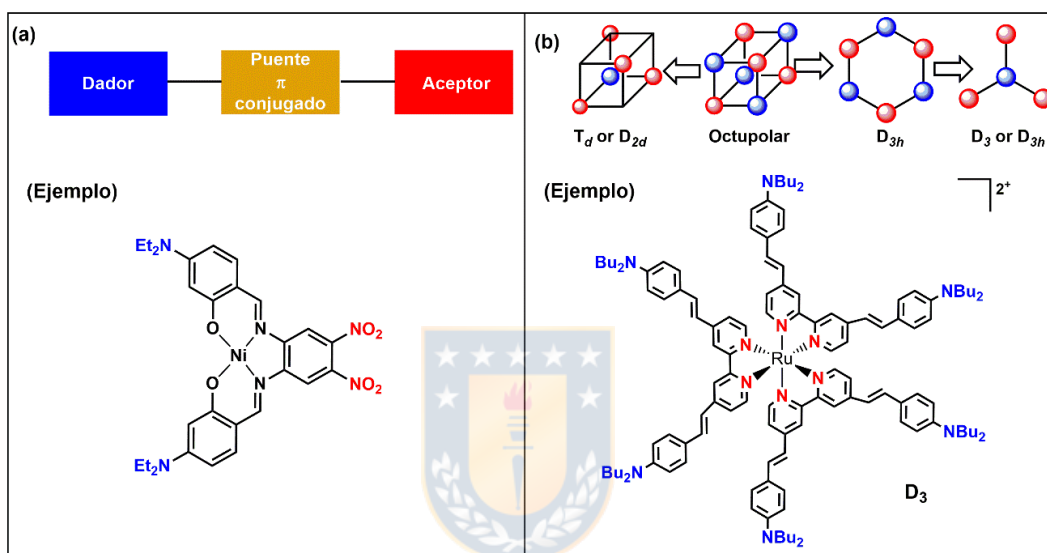


Figura 2.2: Aproximaciones estructurales para la obtención de materiales ONL-2 y ejemplos estructurales: (a) diseño dipolar push-pull (b) diseño multipolar u octupolar, adaptado de referencia⁵.

2.3 Máquinas moleculares

En el año 1965 Richard Feynman planteó la posibilidad de crear pequeñas máquinas a partir de la manipulación de átomos, y propuso el desafío de imaginar un automóvil de tamaño nanoscópico. Así se impulsó dentro de la física y la química, la idea de sintetizar y construir complejas máquinas a escala atómica,

lo cual, hoy se conoce como máquinas moleculares⁸. Esta área de investigación vio uno de sus más grandes éxitos al año 2016, cuando fue otorgado el Nobel de Química a Sauvage, Stoddart y Feringa por el diseño y síntesis de máquinas moleculares con diversas aplicaciones⁹.

Para construir máquinas moleculares no solo es necesario diseñar y sintetizar sus componentes, sino, además, tener control de su conectividad y así, lograr un movimiento modulado de la máquina, lo cual es esencial para que esta realice la operación deseada¹⁰. Para lograr este movimiento controlado es necesario aplicar un estímulo externo al sistema, lo que se puede llevar a cabo aplicando un campo electromagnético u otra fuente de alta energía. Conseguir un movimiento controlado y unidireccional de las máquinas moleculares, sigue siendo hasta hoy uno de los mayores desafíos en este campo de investigación¹¹.

Desde aquellos años de la hipótesis de Feynman, hasta el día de hoy, se han logrado sintetizar diversos tipos de máquinas moleculares. Existen reportados ejemplos de: autos¹², carretillas¹³, catenanos⁹, rotaxanos⁹, elevadores⁹, rotores¹¹ entre otros (figura 2.3, *vide infra*). Inclusive al año 2017 se realizó la primera carrera de nano-autos en CEMES-CNRS, Toulouse-Francia¹⁴.

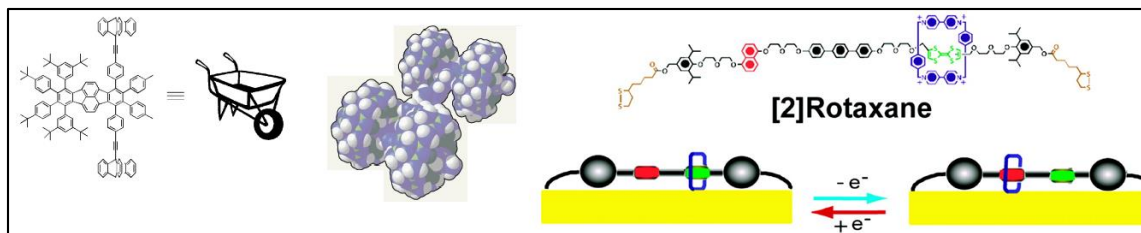


Figura 2.3: Ejemplos de una carretilla molecular, un nano-auto y un rotaxano de izquierda a derecha respectivamente, extraídos de literatura¹³⁻¹⁵.

2.3.1 Rotores moleculares y el diseño tecno mimético

Entre los diversos tipos de máquinas moleculares que existen reportados, nos enfocaremos principalmente en los rotores moleculares, con un diseño tecno mimético (TM).

Un rotor molecular, es un sistema molecular que busca generar una rotación controlada y unidireccional del mismo¹⁰. Además, el diseño TM hace referencia a estructuras moleculares que poseen un diseño funcional inspirado en objetos macroscópicos¹³, como en los casos de una carretilla molecular o un nano-auto (figura 2.3 *vide supra*).

Para obtener rotores moleculares, varios grupos de investigación apuntan al desarrollo de estos, controlando su rotación usando un campo electromagnético externo a través de efectos estéricos e interacciones del tipo no covalente^{11,16,17}.

En literatura podemos encontrar diversos ejemplos de rotores moleculares y uno de los grupos de investigación más destacados en este campo es liderado por

Rappenne y colaboradores^{11,12,16}. En la figura 2.4 (*vide infra*) se destaca un reporte de un rotor, basado en un compuesto de coordinación donde se utiliza un ligando porfirina y otro del tipo ftalocianina, coordinados a un centro metálico de Eu(III), para formar un rotor tipo “sándwich” o más conocido como *double-decker* (en adelante, DD). Este sistema posee un movimiento rotacional controlado, gracias a las interacciones supramoleculares originadas por el momento dipolar de cada porfirina en estado sólido, que permite sincronizar el movimiento rotacional sobre una superficie de Au(111).

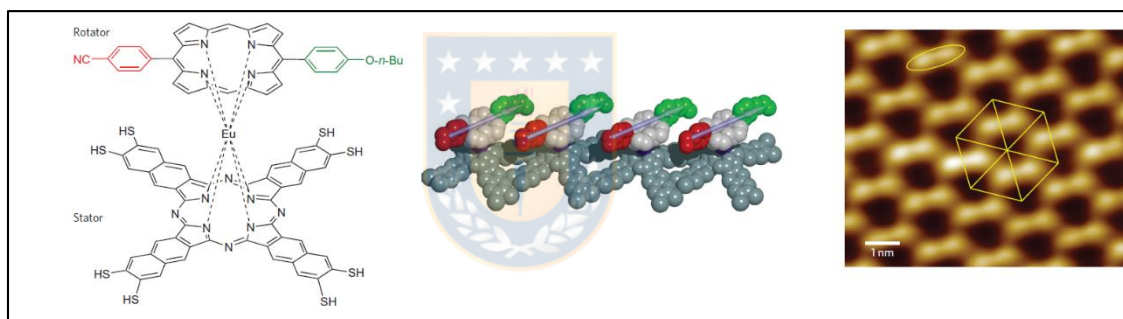


Figura 2.4: Estructura molecular de un rotor double-decker (izquierda), con su respectivo modelo de disposición molecular dipolar en red (centro) y una imagen de STM (derecha) que muestra el ordenamiento de estos rotores en estado sólido sobre una superficie conductora de Au (111), extraído de referencia¹⁶.

Se debe tener en consideración que, para lograr un movimiento controlado y unidireccional de los rotores moleculares, es esencial el uso de la técnica de Microscopía en efecto túnel (STM, de sus siglas en inglés). El uso de esta técnica implica utilizar grupos funcionales específicos en la estructura química de los

rotores moleculares, para poder ser estudiados y por ello, se da una breve introducción en la técnica.

2.4 Microscopía de efecto túnel (STM)

Esta técnica de microscopía desarrollada por Binnig y Rohrer en 1982¹⁸, permite la investigación de superficies conductoras de electricidad, a escala atómica. En este caso, la superficie conductora es escaneada por una punta metálica muy fina de tamaño atómico. Si un pequeño potencial eléctrico es mantenido entre la punta y la superficie, entonces una corriente eléctrica fluirá entre estas cuando la punta esté muy cerca, lo cual no ocurriría normalmente considerando que la corriente no fluye a través del aire o vacío. Esta corriente fluye solo cuando las nubes electrónicas que rodean los átomos de la punta y la superficie se superponen en dimensiones atómicas, este efecto es, el efecto túnel.

El desarrollo de esta técnica ha mejorado de forma significativa nuestro entendimiento de los mecanismos de los rotores moleculares no solo por la capacidad de generar imágenes a escala molecular, sino que, además, estas permiten una medición directa a nivel molecular de fuerzas, propiedades mecánicas y movimientos como rotación, deslizamiento y traslación, hacer girar una molécula individual, estudiar el intercambio supramolecular *host-guest*, entre otros^{16,19,20}.

Por las razones mencionadas anteriormente, y siguiendo los ejemplos reportados previamente en literatura, uno de las proyecciones más importantes para nuestra investigación, es llevar a cabo en el futuro próximo, estudios de rotación controlada de los compuestos que se desean sintetizar utilizando la técnica de STM, para ello se consideran algunos factores estructurales en el diseño molecular de nuestra investigación. Estos factores se pueden ejemplificar usando la figura 2.4 (*vide supra*), en este rotor molecular se logran identificar dos fragmentos esenciales:

- Rotador: la parte superior del DD que corresponde en este caso a una porfirina con un momento dipolar permanente, es diseñada para actuar como el fragmento rotatorio.
- Estator: la parte inferior del DD que corresponde, en este caso, a un ligando ftalocianina funcionalizado con grupos tiol, los cuales son clave para anclar el rotor a la superficie metálica y así permitir los estudios con STM.

Ambos segmentos en el rotor molecular se unen mediante un ion metálico, en este caso Europio(III), que actúa como centro de coordinación que conecta el rotador con el estator, a través de su alto número de coordinación y geometría favorable al diseño propuesto.

2.5 Monoporfiratos de lantánidos.

En la búsqueda bibliográfica de la síntesis de compuestos de coordinación del tipo DD como el del ejemplo anterior, hemos detectado una clase de compuestos novedosos para este campo, los monoporfiratos de lantánido(III). Estos son sintetizados como precursores en la síntesis de los sistemas DD²¹ y, además, esta clase de compuestos de coordinación no ha sido estudiado en el campo de las máquinas moleculares propiamente tal, sino más bien en su síntesis, reactividad y propiedades fotofísicas, destacando los trabajos reportados por Hongshan He *et al.*²²⁻²⁴. Su investigación, se ha enfocado principalmente en la emisión de radiación electromagnética en el rango del infrarrojo cercano (NIR)²². Sus reportes de este tipo de compuestos de coordinación con iones lantánidos: Yb³⁺, Nd³⁺ y Er³⁺, abarcan la utilización de diversos ligandos del tipo porfirina *meso-A₄*, en conjunto con la utilización de distintos ligandos tridentados²², así como de ligandos bidentados como β-dicetonas²³, 8-hidroxiquinolina²³, fenantrolina²², entre otros. Para obtener estos compuestos, los investigadores utilizan un precursor monoporfirato con tres ligandos H₂O mono coordinados al Ln(III), los cuales pueden ser desplazados por los ligandos tridentados o bidentados (según corresponda), para obtener complejos *pseudo-dobledecker*. (figura 2.5, *vide infra*)

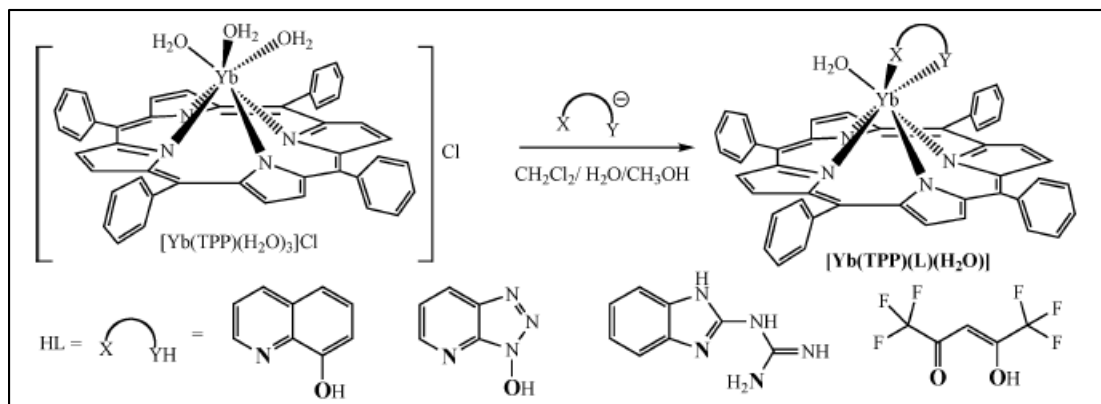


Figura 2.5: Ruta sintética para la obtención de complejos monoporfirinatos de Yterbio(III). Los átomos en negrita de los ligandos HL, corresponden a los átomos coordinantes X e Y. Adaptado de referencia²⁴.

Considerando estos antecedentes, existe aquí una posibilidad única de diseñar y sintetizar nuevos rotores moleculares basados en monoporfirinatos, utilizando el método reportado por He *et al*²³ o adaptaciones similares, conteniendo diversos ligandos bidentados dipolares tipo *push-pull*, que actuarían como fragmentos rotores, con el fin de presentar un movimiento sincronizado, similar a los ejemplos reportados por Rappenne *et al*¹⁶. Este tipo de compuestos de coordinación dipolares no se encuentran reportados en literatura y no se ha estudiado su aplicación tanto en el área de las máquinas moleculares como en el área de la ONL-2.

2.6 Consideraciones en la elección de ligandos y metales

Al diseñar un rotor molecular, es esencial determinar cuáles serán los ligandos a utilizar que cumplirán la función de estator y rotador. Para el caso del estator utilizaremos ligandos porfirinas, estas de forma similar a las ftalocianinas del ejemplo en la figura 2.4 (*vide supra*), presenta una estructura aromática robusta, con alta absorción/emisión de radiación electromagnética²⁵ y alta capacidad coordinante con iones Lantánidos trivalentes²⁶. Además, son macrociclos altamente modificables mediante síntesis orgánica²⁵, otorgando diversas posibilidades de modulación estructural y electrónica a los sistemas de coordinación resultantes. Las porfirinas presentan 12 sitios de sustitución (β y *meso*), en particular, nos enfocaremos en las porfirinas *meso* sustituidas del tipo A_4 , (Figura 2.6, *vide infra*) que son más fáciles de sintetizar y por ende nos otorga mayor versatilidad a la hora de obtener diversos ligandos con grupos funcionales como tioles o bromo, capaces de anclarse sobre una superficie metálica para los estudios de STM^{11,16}. Además, es este tipo de porfirina que está reportada por He *et.al.* para la síntesis de los compuestos del tipo monoporfirinato²³.

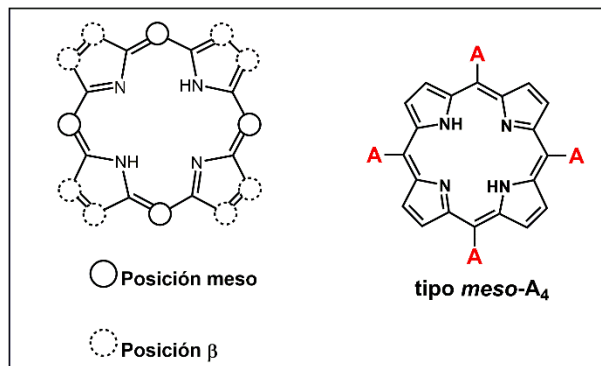


Figura 2.6: Representación de las posiciones β y *meso* en una porfirina y de una porfirina tipo *meso A₄*. Elaboración propia.

En cuanto al fragmento rotor, utilizaremos ligandos bidentados, para obtener complejos del tipo monoporfirinato (figura 2.5, *vide supra*). Se propone utilizar ligandos del tipo β -dicetona (Figura 2.7a, *vide infra*), este compuesto orgánico es uno de ligandos quelantes más antiguos conocidos²⁷, sin embargo, su química de coordinación sigue siendo de interés al día de hoy con aplicaciones en: fotoluminiscencia²⁷, extracción de tierras raras²⁸, entre otros. Este ligando puede ser sintetizado y funcionalizado fácilmente a través de una reacción de condensación, para obtener ligandos dipolar tipo *push-pull* con variados grupos electro-dadores y electro-aceptores²⁹, ya sea como β -dicetona, o en su isómero ceto-enol.

También se propone el uso de pirazolonas (Figura 2.7b), estos ligandos presentan una alta capacidad de coordinación con iones Lantánidos trivalentes. Muchos compuestos de coordinación con este compuesto presentan novedosas propiedades como actividad catalítica, anti-cáncer, ONL-2 y fotoluminiscencia²⁷. Además, de forma similar a la β -dicetona, se pueden preparar y funcionalizar con síntesis orgánica para obtener ligandos dipolar del tipo *push-pull*²⁷.

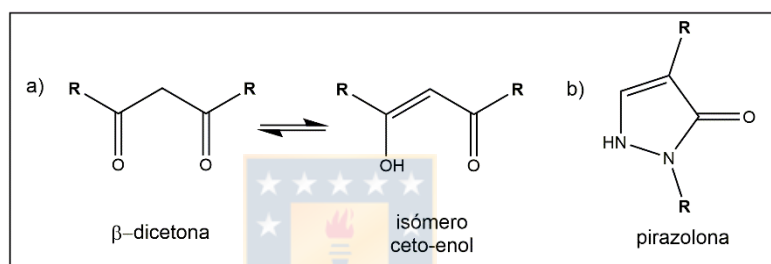


Figura 2.7: Representación general de las estructuras químicas de a) β -dicetona y su isómero ceto-enol y b) pirazolona. Elaboración propia.

La conexión entre el fragmento rotor y estator se realizará utilizando un metal trivalente, en particular utilizaremos Y(III), La(III) y Er(III). Para los 3 metales se conoce su capacidad para formar compuestos de coordinación del tipo monoporfirinato^{22,30} y en particular para el caso de Er(III) que ha sido reportado previamente por He *et. al.*²². Además, los complejos de Y(III) y La(III) son de carácter diamagnético, lo que nos permite caracterizar los compuestos de coordinación mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y contamos con disponibilidad de los 3 metales en el laboratorio de investigación.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

En función de los antecedentes planteados en esta sección, a continuación, proponemos las siguientes hipótesis y objetivos para este trabajo de investigación:

3.1 Hipótesis

La incorporación de un ligando bidentado con diseño dipolar en sistemas monoporfirinato de Ln(III), tecno-miméticos respecto a una estructura de rotor tipo hélice (figura 3.2, *vide infra*), determinará las respuestas supramoleculares y ópticas no-lineales de segundo orden de los prototipos de maquinaria molecular propuestos.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Construir y estudiar monoporfiratos de Ln(III) conteniendo ligandos auxiliares bidentados, de fórmulas generales: $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{CH}_3\text{-C(O)CHC(O)-CH}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Ln}]$ (**C1**), $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CHC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-CN-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Ln}]$ (**C2**) y $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{(1-C}_4\text{H}_9\text{)-(3-CH}_3\text{)-ciclo-N}_2\text{C}_3\text{-4-C(4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{)=O-5-O-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Ln}]$ (**C3**), donde Ln = Y(III) o La(III) (figura 3.1, *vide infra*).

3.2.2 Objetivos específicos

- 1 Sintetizar y caracterizar el ligando 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirina (**Por2**) a través de métodos previamente reportados, y técnicas estándar (FT-IR, RMN 1D y 2D, análisis elemental, espectrometría de masas de alta resolución, etc.).
- 2 Sintetizar y caracterizar un nuevo ligando dipolar tipo β -dicetona, de fórmula general: 4-MeO-C₆H₄-C(O)CH₂C(O)-C₆H₄-CN (**L2**), a través de métodos de preparación previamente reportados y técnicas estándar.
- 3 Sintetizar y caracterizar los complejos precursores (tipo **Pre**) de fórmula general: [{Porfirinato(*meso-A*₄)- κ^4 -N}((H₂O)₃- κ^3 -O)Ln]Cl donde Ln = Y(III), La(III) o Eu(III), a través de métodos previamente reportados y técnicas estándar.
- 4 Sintetizar y caracterizar complejos monoporfirinato de Ln(III) dipolares, conteniendo ligandos bidentados β -dicetona y 4-acil-5-pirazolona, tecnomiméticos respecto a una estructura de rotor tipo hélice, de fórmulas generales: : [{Porfirinato(*meso-A*₄)- κ^4 -N}{CH₃OH- κ -O}{CH₃-C(O)CHC(O)-CH₃- κ^2 -O}Ln] (**C1**), [{Porfirinato(*meso-A*₄)- κ^4 -N}{CH₃OH- κ -O}{4-MeO-C₆H₄-C(O)CHC(O)-C₆H₄-CN- κ^2 -O}Ln] (**C2**) y [{Porfirinato(*meso-A*₄)- κ^4 -N}{CH₃OH- κ -O}{(1-C₄H₉)-(3-CH₃)-ciclo-N₂C₃-4-C(4-MeO-C₆H₄)=O-5-O- κ^2 -O}Ln] (**C3**), donde Ln = Y(III) o La(III), a través de métodos previamente reportados y técnicas estándar.

- 5 Estudiar las propiedades supramoleculares de las entidades moleculares propuestas a través de la interpretación de datos espectroscópicos y computacionales.

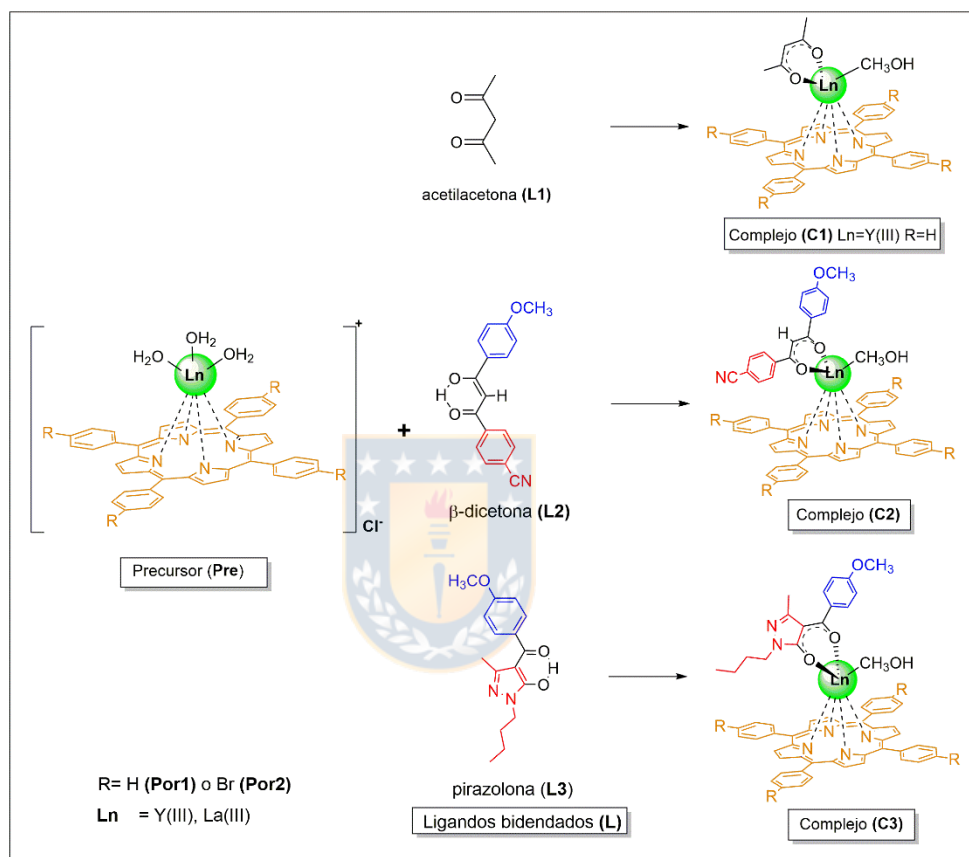


Figura 3.1: Representación general de las estructuras moleculares de los complejos monofthalocyanatos de Ln(III).

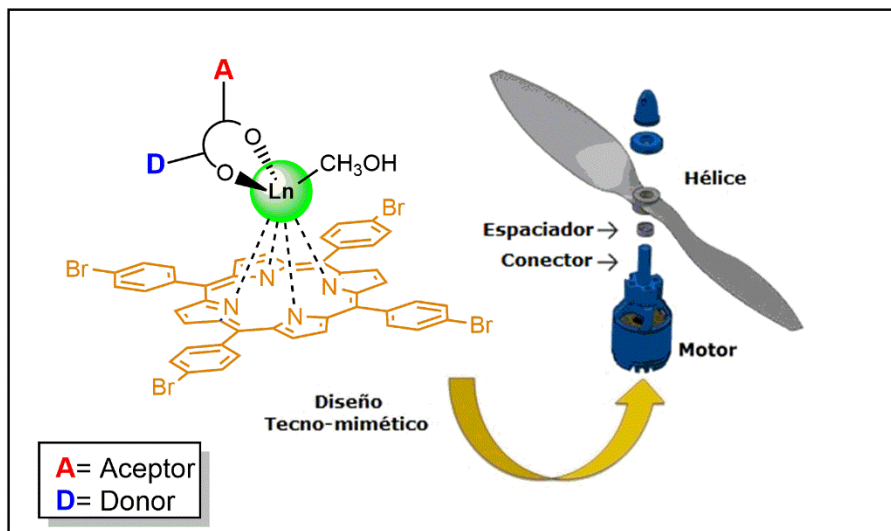


Figura 3.2: Inspiración tecno mimética de las estructuras moleculares de los complejos monoporfiratos de Ln(III).



4. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

4.1 Condiciones experimentales

Todos los reactivos fueron adquiridos desde fuentes comerciales y utilizados directamente sin purificación previa. Además, los solventes utilizados en esta investigación fueron previamente secados según metodologías reportadas en la literatura. Todas las reacciones químicas fueron realizadas en atmosfera inerte, utilizando dinitrógeno mediante técnica Schlenck estándar. Todas las cromatografías en columna realizadas durante esta investigación fueron realizadas utilizando como fase estacionaria, Sílica gel 60 (70-230 mesh ASTM) Merck. Las reacciones químicas realizadas mediante microondas se llevaron a cabo utilizando un Microwave Synthesizer Biotage® Initiator+, las variaciones de potencia en cada reacción son moduladas automáticamente por el equipo y no son valores fijos, por ello se especifica la Temperatura de trabajo en cada caso. Los compuestos obtenidos en este trabajo fueron caracterizados utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) registrados en un espectrómetro Nicolet Magna IR-550 FTIR dispersando muestras solidas en discos de KBr(s) (IR medio y lejano). Todas las medidas de absorción se expresan con el símbolo $\tilde{\nu}$ en cm^{-1} y se utilizan las abreviaciones vs=*very strong*

(muy fuerte), s=*strong* (fuerte), m=*medium* (medio), w=*weak* (débil) y vw=*very weak*, (muy débil) para describir la intensidad de las bandas.

También, mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , realizados en un equipo Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para ^1H y 100,6 MHz para ^{13}C) todos a temperatura ambiente, utilizando solventes deuterados obtenidos desde fuente comercial. Las muestras fueron preparadas utilizando entre 5-10mg de compuesto en 0,8mL de solvente deuterado y filtradas con Celite. Los desplazamientos químicos (δ) están informados en ppm, mientras que las constantes de acoplamiento (J) se indican en Hz; la multiplicidad se denomina según la siguiente abreviatura, d: doblete; t: triplete; q: cuadruplete; quint: quintuplete; sext: sexteto y m: multiplete. Los espectros de absorción UV-Vis fueron registrados en un espectrofotómetro Spectroquant Prove 600 Merck sobre disoluciones de los compuestos obtenidos. Los análisis se realizaron de forma cualitativa. Para los seguimientos de reacción, se procedió a tomar una alícuota de 10 μL de la mezcla de reacción y se diluyó en solvente orgánico en matraces aforados de 10mL. En cuanto a los productos de reacción, se registró masas entre 5-10mg de compuesto y se diluyeron en un matraz aforado de 10mL con el solvente orgánico indicado en cada caso. En caso de obtener disoluciones muy concentradas, sucesivas diluciones de aproximadamente 7mL de disolución sobre matraces de 10mL se llevaron a cabo para obtener rangos de absorbancia entre 0,2-1,5. Se midieron las disoluciones en cubetas de cuarzo con 1cm de trayectoria óptica (3,5 mL en volumen). Para la de difracción de Rayos X (DRX)

este se llevó a cabo en un difractómetro D8 VENTURE Bruker-AXS, con una fuente de radiación de Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), medido a 150 K. Para más detalles, ver referencia³¹.

A continuación, se describe en la figura 4.1 (*vide infra*), la ruta de síntesis general planteada en esta investigación para conseguir el objetivo general planteado. Se describirá en detalle cada paso de síntesis realizados para conseguir los compuestos de coordinación.

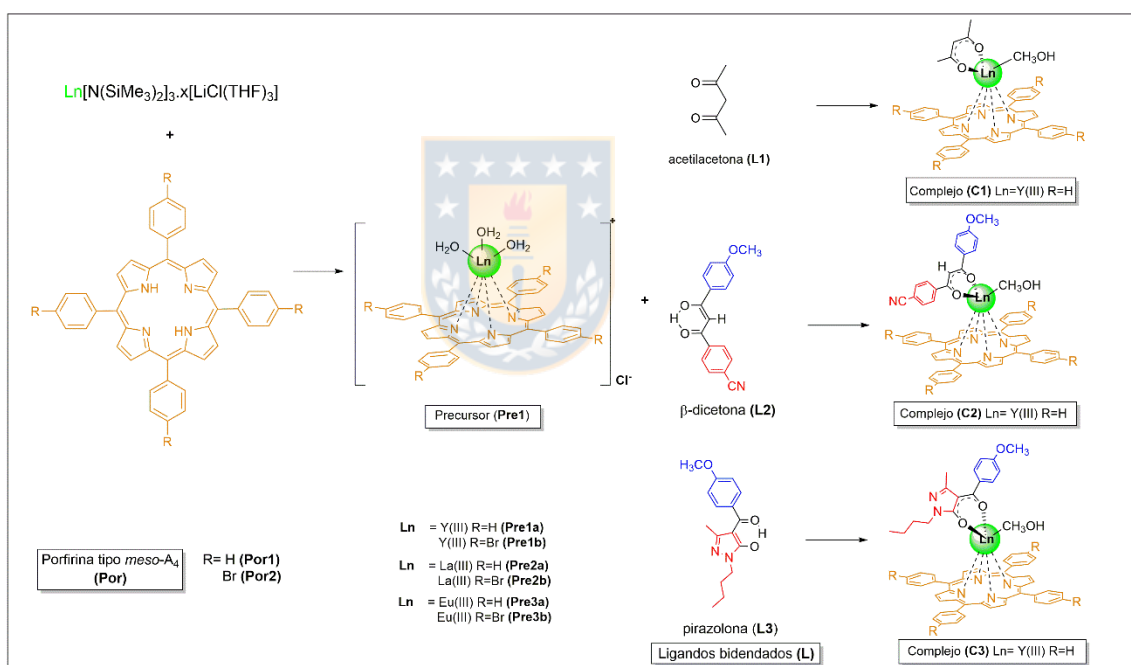


Figura 4.1: Esquema general de síntesis, para la obtención de los complejos finales. Elaboración propia.

4.2 Síntesis de ligandos

4.2.1 Caracterización de porfirina tipo meso-A4 (**Por1**)

Este ligando fue otorgado por el laboratorio del profesor G. Rappenne, en Univ Toulouse III, Francia. El compuesto (**Por1**) no fue sintetizado por nuestro grupo, pero si fue caracterizado mediante RMN-¹H y espectrofotometría UV-Vis para autenticar el compuesto. En el espectro de RMN-¹H se observaron los siguientes desplazamientos químicos δ en ppm, atribuidos como se detalla a continuación: -2,75, (s, 2H, NH); 7,77 (m, 12 H, J=7,3; 5,9 Hz, H_{3,4,5} fenil) 8,23 (d, 8H, J=7,3Hz H_{2,6} fenil); 8,86 (s, 8H, H _{β} pirrol). El espectro UV-Vis entregó las siguientes bandas de absorción características en CHCl₃ (λ (nm);abs; ϵ (L/molcm)): (418; 0,741; 6,7·10⁵) (514; 0,027; 2,5·10²) (550; 0,011; 1·10²) (590; 0,007; 63) (645; 0,005; 45). En MeOH ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs) (412; 0,742) (511; 0,059) (546; 0,043) (588; 0,043) (646; 0,035).

4.2.2 Síntesis y caracterización de porfirina tipo meso-A4 (**Por2**)

La reacción fue realizada siguiendo el procedimiento recientemente reportado por nuestro laboratorio³¹.

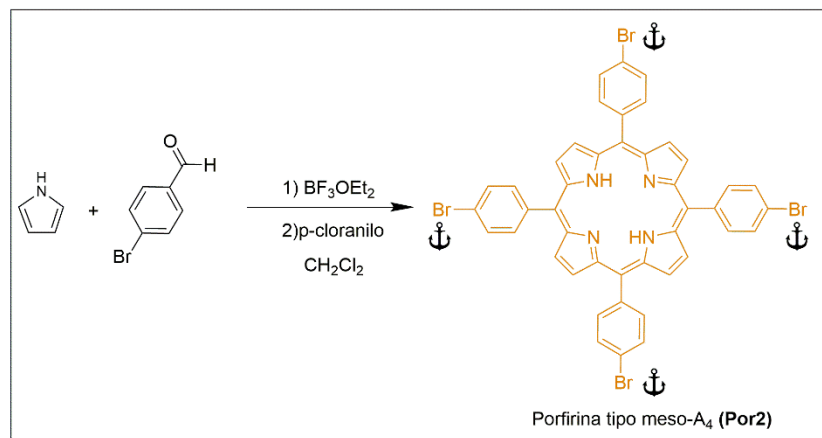


Figura 4.2: Síntesis de ligando porfirina tipo *meso-A₄* (Por2). Elaboración propia.

Un balón de dos bocas, fue cargado con 0,7 mL (10 mmol) de pirrol (MM=67,09 g/mol) previamente destilado, 10 mmol de 4-bromobenzaldehido, 100 mL de CH₂Cl₂ anhidro, y 0,4 mL (3,0 mmol) BF₃OEt₂ (MM=141,93 g/mol). Luego, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente en oscuridad a temperatura ambiente durante tres horas. Después, se añadieron 1,84 g (7,50 mmol) de *p*-cloranilo (MM=245,87 g/mol) y la mezcla resultante fue refluida por una hora. Finalmente, la disolución de color negro obtenida fue enfriada, y filtrada a vacío a través de una columna flash de sílica gel utilizando CH₂Cl₂ como eluyente. La disolución de color violeta oscuro obtenida fue colectada y concentrada mediante presión reducida, obteniendo un sólido de color púrpura oscuro. Finalmente, el producto crudo resultante, fue separado en sus componentes a través de cromatografía en columna, usando sílica gel como fase estacionaria y una mezcla de CH₂Cl₂: hexano 7:3, v:v como eluyente. Las fracciones de color púrpura fueron colectadas y secadas mediante presión

reducida, obteniendo micro cristales púrpuras. El ligando porfirina tipo meso-A₄ funcionalizada con 4-bromofenil (**Por2**) tras su purificación se obtuvo 512 mg (0,55 mmol) de cristales púrpuras, con un rendimiento experimental de 55%.

La caracterización de este compuesto se realizó mediante análisis de FT-IR, RMN, AE, MS, DRX y espectrofotometría UV-Vis. El espectro Infrarrojo entregó las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{N-H})_{\text{pirrol}} = 3388(\text{s})$; $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}} = 1558(\text{vw})$; $\nu(\text{C=N})_{\text{pirrol}} = 1473(\text{m})$; $\nu(\text{C-N})_{\text{pirrol}} = 1407(\text{vs})$; $\nu(\text{C-N})_{\text{pirrol}} = 1305(\text{s})$; $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}} = 1201(\text{s})$. El RMN-¹H, se observaron las siguientes señales en CDCl₃: δH -2,85 (s, 2H, NH) 7,83 (d, J=8,2 Hz, 8H, H_{3,5} fenil); 7,99 (d, J=8,2 Hz, 8H, H_{2,6} fenil); 8,77 (s, 8H, H _{β} pirrol). El análisis de masas entregó [M⁺] para C₄₄H₂₆Br₄N₄ Calculado m/z⁺= 929,89 y Experimental m/z⁺= 929,80. El análisis elemental entregó los siguientes valores Calculados C 56,81%; H 2,82%; N 6,02% y Experimental C 56,70%; H 2,82%; N 6,09%. Además, se lograron obtener mono cristales de la meso-porfirina-A₄ (**Por2**) aptos para difracción de Rayos X (Anexo N°1). El espectro UV-Vis entregó las siguientes bandas de absorción en CHCl₃ ($\lambda_{\text{máx}}$ nm;abs; ϵ (L/molcm)): (419; 0,520, 6,5·10⁵), (516; 0,018; 2,3·10⁴), (550; 0,008; 1·10⁴), (593; 0,004; 5·10⁴), (645; 0,003; 3,8·10³).

4.2.3 Síntesis y caracterización de ligando dipolar β -dicetona (**L2**).

El procedimiento utilizado para la síntesis de este ligando fue adaptado de un procedimiento reportado por Duncan *et al*²⁹.

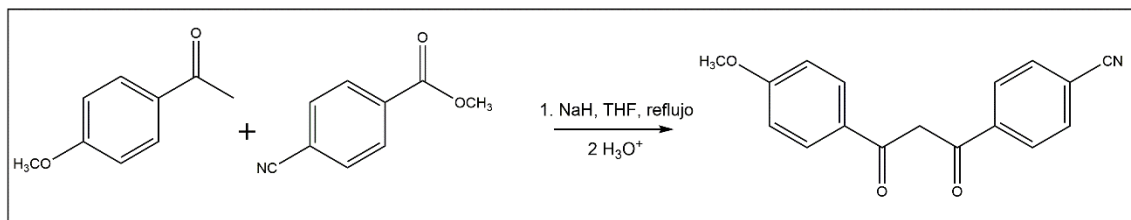


Figura 4.3: Reacción para la obtención del ligando dipolar β-dicetona. Adaptado de referencia²⁹.

Primero, en un tubo Schlenk se preparó una mezcla de 157,7 mg (6,57 mmol) de NaH disueltos en 7 mL de THF seco. En otro tubo schlenck se preparó una disolución de los precursores con 1,01 g (6,26 mmol) de 4-cianobenzoato de metilo y 0,95 g (6,30 mmol) de 4-metoxiacetofenona en 10 mL de THF seco.

La disolución que contiene NaH se calentó a refluxo durante 15 minutos y luego, se añadió mediante cánula, gota a gota la disolución de los precursores sobre la disolución de NaH. Una vez completa la adición, se dejó la mezcla de reacción en refluxo durante 24h. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se añadió una disolución acuosa de HCl 1 mol/L, hasta alcanzar un pH cercano a 2.

Posterior a este paso, se procedió a realizar una extracción del producto, utilizando para ello 25 mL x 3 de CHCl₃. La fase acuosa se desechó y la fase orgánica fue concentrada evaporando el solvente al vacío, y se obtuvo un sólido amarillo. Se añadió a este crudo 100 mL de etanol y se calentó a 50°C hasta conseguir una disolución homogénea. Luego, se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente y se obtuvo un sólido amarillo claro, el cual se filtró y se secó con alto vacío en la línea Schlenk por 6 h. El ligando 4-(3-(4-metoxifenil)-3-

oxopropanoil)benzonnitrilo (**L2**) tras su purificación se obtuvo 1,062 g, 61,3% de rendimiento experimental. La caracterización de este ligando se realizó mediante FT-IR, RMN- ^1H y ^{13}C .

Los resultados del análisis FT-IR demostraron las siguientes bandas, $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})=3448$ (w); $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2-\text{H}})=3064, 3023$ (vw); $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3-\text{H}})=2971,2933$ (w); $\nu(\text{CN})=2229$ (w); $\nu(\text{C=O})=1635$ (m); $\nu(\text{C=C})=1598$ (vs),1506 (m); $\nu(\text{C-O})=1263$ (s). Los resultados del espectro RMN de ^1H y ^{13}C mostraron las siguientes señales características en CDCl_3 δH 3,88 (s,3H, OCH_3); 6,78 (s, 1H, C=C-H); 6,98 (d,2H, $J=8,98\text{Hz}$, H_{arom}); 7,75 (d,2H, $J=8,2\text{Hz}$, H_{arom}); 7,97 (d,2H, $J=8,98\text{Hz}$, H_{arom}); 8,03 (d,2H, $J=8,59\text{Hz}$, H_{arom}) δC 55,53 (1C, OCH_3); 93,26 (1C, CH); 114,12 (2C, C_{arom}); 115,16 (1C, C_{arom}); 118,15 (1C, CN); 127,36 (2C, C_{arom}); 127,79 (1C, C_{arom}); 129,61 (2C, C_{arom}); 132,39 (2C, C_{arom}); 139,42 (1C, C_{arom}); 163,73 (1C, C_{arom}); 180,45 (1C, C_{enol}); 187,58 (1C, C_{cetona}).El espectro UV-Vis muestra una banda de absorción en CHCl_3 ($\lambda_{\text{máx}}$ nm;abs; ϵ (L/molcm)) = (361 ; 1,016; $3,2 \cdot 10^4$)

4.2.4 Síntesis y caracterización ligando pirazolona (**L3**)

La síntesis de este ligando fue llevada a cabo en colaboración con el Laboratorio de síntesis covalente y no covalente, de la Facultad de ciencias químicas, Universidad de Concepción, aun no reportado en literatura.

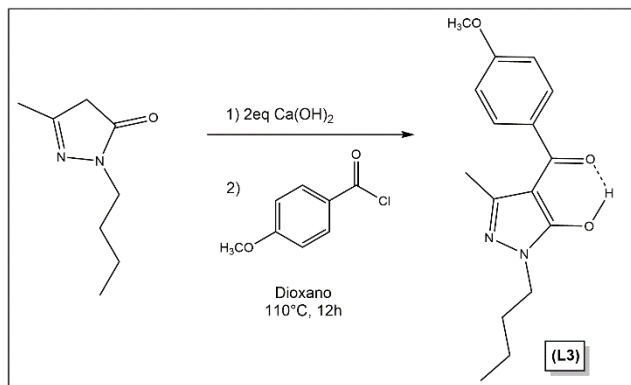


Figura 4.4: Síntesis de ligando bidentado pirazolona (**L3**). Elaboración propia.

En un matraz de dos cuellos de 500 mL, con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición, ambos con tubos desecantes, se disolvió 5,36 g (34,8 mmol) de 1-butil-3-metil-5-pirazolona en 1,4-dioxano seco. La mezcla se calentó y se agitó hasta su disolución, luego se añadió 4.87g (69,5 mmol) de hidróxido de calcio y se agitó por 30 minutos. Luego, se detuvo el calentamiento y se dejó enfriar por diez minutos a temperatura ambiente, y posteriormente, desde un embudo de goteo se agregó el cloruro de 4-metoxibenzoílo paulatinamente.

Posteriormente la mezcla de reacción se reflujo por doce horas, se dejó enfriar, se concentró en rotavapor y se neutralizó con HCl al 10% v/v. El producto resultante se extrajo con diclorometano (3 x 70 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó el solvente con presión reducida en rotavapor. El producto resultante se disolvió en 50 mL de etanol y se calentó a ebullición, luego se añadió gota a gota una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.48 g en 50 mL de agua caliente) y se mantuvo la ebullición

con agitación vigorosa por 30 minutos. La reacción se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, luego esta se enfrió a aproximadamente a 5°C y se dejó reposar hasta el día siguiente. Luego se filtró el complejo de Cu(II) y se lavó con el mínimo volumen de etanol/agua (1:1) en frío. El sólido obtenido se vertió en una disolución de HCl 10% v/v y se agitó hasta su disolución. De la solución resultante se extrajo la pirazolona (**L3**) con diclorometano (3 x 70 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó el solvente en un rotavapor. El producto sólido se trató con una mezcla etanol/agua (1:1) en ebullición hasta obtener una disolución homogénea, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y en reposo hasta el día siguiente. Los cristales blancos formados se filtraron y secaron a 60°C. En casos necesarios, el proceso de cristalización se repitió una o dos veces, para obtener cristales de mayor pureza. El ligando 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**L3**) tras su purificación se obtuvo 6,69 g de sólido blanco, 66,7% de rendimiento experimental. Su caracterización se llevó a cabo mediante FT-IR, RMN ¹H y ¹³C y UV-Vis. El espectro IR presenta las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})=3444,3$ (w); $\nu(\text{C-H})=3025,82$ (vw); $\nu(\text{C-H})=2937, 2865$ (m,w); $\nu(\text{C=O}) 1616$ (vs); $\nu(\text{pirazol})=1567$ (m); $\nu(\text{C=C})=1508$ (s); $\nu\text{C-O}=1255$ (m). Los resultados de RMN de ¹H y ¹³C muestran las siguientes señales en CDCl₃: $\delta^1\text{H}$ 10.29 (s, 1H, O-H); 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃ cadena); 1.36 (sext., J = 7.4 Hz, 2H, γ -CH₂); 1.80 (q, J = 7.3 Hz, 2H, β -CH₂); 2.09 (s, 3H, CH₃, C-3); 3.87 (s, 3H, OCH₃); 3.93 (t, J = 7.2 Hz, 2H, α -CH₂); 6.96 (d, J =;8.6 Hz, 2H, H_{arom}) 7.61 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH

aromático). $\delta^{13}\text{C}$: 13.68 (1C, CH_3 cadena); 16.07 (CH_3 pirazol); 31.06 (1C, cadena); 19.92 (1C, cadena). 45.37 (1C, N- CH_2) 55.53 (1C, O- CH_3); 102.17 (1C, C-4 heterociclo); 113.67 (2C, C-3/C-5 benceno); 130.36 (2C, C-2/C-6 benceno); 130.98 (1C, C1-benceno); 146.61 (1C, C-3 heterociclo); 160.49 (1C, Csp²-O heterociclo); 162.69 (1C, C-OCH₃); 192.00 (1C, C=O). El espectro UV-Vis este muestra una banda de absorción en CHCl_3 con ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs; ϵ L/molcm)= (293; 1,018; $2,6 \cdot 10^4$).

4.3 Síntesis y caracterización complejos precursores

4.3.1 Síntesis mediante disolución precursora.

Este método de síntesis fue adaptado a partir de los artículos reportados por Hongshan He *et al.*^{22,23} (figura 4.5, *vide infra*).

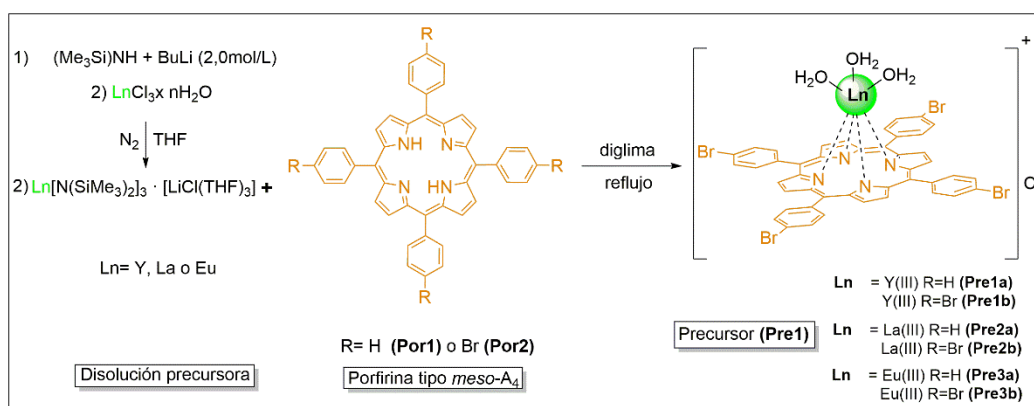


Figura 4.5: Síntesis general de los complejos precursores (Pre). Elaboración propia.

4.3.1.1 Preparación de la disolución precursora de $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})_3]$

Un balón de dos bocas fue cargado con 5,19 mL (4.0 g, 29,9 mmol) de *bis*(trimetilsilil)amina (Me_3Si)₂NH, y 20 mL de THF seco. La mezcla se enfrió en un baño de agua/hielo, y se añadieron gota a gota 12,4 mL (24,8 mmol) de butil-litio (BuLi) en hexano (2,0 mol/L) vía cánula durante un periodo de 30 minutos. Posteriormente, el baño de hielo fue removido, y la mezcla resultante se agito a temperatura ambiente 24h, obteniendo una disolución traslucida de color amarillo pálido. Luego esta disolución fue añadida sobre una suspensión de 2,46 g $Y\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (8,1 mmol) en 20 mL THF (donde M= Y, La o Eu). La mezcla de reacción resultante se agitó durante 24h a temperatura ambiente. La solución obtenida fue centrifugada y filtrada para obtener una disolución homogénea que fue diluida con THF hasta completar 50 mL en volumen obteniendo una solución de concentración 0.083 mol/L.

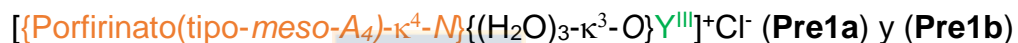
4.3.1.2 Preparación de la disolución de $\text{La}[N(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})_3]$

Para la preparación de esta disolución, se siguió los mismos pasos que para su análogo de Y. Se utilizaron 5,19 mL (4,0 g; 24,8 mmol) de *bis*(trimetilsilil)amina, (Me_3Si)₂NH, en 20mL de THF, 12,4 mL (24,8 mmol) de BuLi (2,0 mol/L) y 3,00 g (8,00 mmol) de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de THF.

4.3.1.3 Preparación de la disolución de $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})_3]$

Para la preparación de esta disolución, se siguió los mismos pasos que para su análogo de Y. Se utilizaron 2,15 mL (1,65 g; 10,2 mmol) de *bis*(trimetilsilil)amina, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, en 10 mL de THF, 18,7 mL (37,4 mmol) de BuLi (2,0 mol/L) y 1,526 g (4,0 mmol) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de THF.

4.3.1.4 Síntesis para la obtención del complejo precursor



Se cargó un tubo Schlenk con 100 mg (0,16 mmol) de la *meso*-porfirina-A₄ (**Por1**) o 100 mg (0,11 mmol) de (**Por2**) 6,0 mL de *bis*(2-metoxietil)éter (Diglima, p.e. 162 °C) y se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos, bajo atmosfera inerte. Luego, 6 mL de la disolución precursora $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})_3]$ preparada previamente, se transfirieron gota a gota sobre la disolución de porfirina en diglima. La solución resultante se sometió a reflujo durante 48h. Una vez pasada las 48h, el disolvente se extrajo mediante vacío y temperatura. El crudo de la reacción obtenido se re disolvió en CHCl_3 , se filtró y se procedió a purificar mediante sílica gel usando CHCl_3 como eluyente para recuperar el compuesto (**Por1**) o (**Por2**). La parte superior de la fase estacionaria fue recuperada y de esta se extrajo el precursor catiónico usando una mezcla acetona: agua destilada (100:10, v:v). Luego el solvente de la mezcla fue removido utilizando presión

reducida, recuperando compuestos sólidos altamente higroscópicos. Por lo tanto, se estimó el rendimiento de la reacción de manera indirecta, a través de la cuantificación de la porfirina (**Por1**) o (**Por2**) recuperada en el proceso de purificación.

El producto de síntesis del complejo (**Pre1a**), tras la purificación, se determinó un rendimiento experimental aproximado de 45%, 57,9 mg de producto ($M=791,15$ g/mol). Este compuesto se caracterizó por FT-IR, RMN- ^1H y UV-Vis. El espectro FT-IR muestra las siguientes bandas $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3438$ (vs); $\nu(\text{C-H})= 2929$, 2867 (w); $\nu(\text{C=C})=1637$ (m); $\nu(\text{C-N})= 1456$ (w); $\nu(\text{C-H})= 1099$ (w); $\nu(\text{Y-N})=487,9$ (vs); $\nu(\text{Y-O})= 177,42$ (vs). El espectro de RMN- ^1H muestra las siguientes señales en CHCl_3 : δH ppm 0,87 (ancho); 1,24 (s); 2,16 (s); 3,38 (s); 5,29 (s). En cuanto al espectro UV-Vis este muestra las siguientes bandas de absorción en CHCl_3 ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs): (422; 0,764) (517; 0,121) (547; 0,0093) (595; 0,056) (650; 0,075).

El producto de síntesis del complejo (**Pre1b**), tras la purificación, se determinó un rendimiento experimental aproximado de 40%, 47,6 mg de producto ($M=1106,74$ g/mol). Este compuesto se caracterizó por FT-IR, RMN- ^1H y UV-Vis. El espectro IR presenta las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3421$ (vs); $\nu(\text{C-H})= 2950$ (w); $\nu(\text{C=C})=1619$ (s); $\nu(\text{C-N})= 1407$ (w); $\nu(\text{C}_{\text{Ph-H}})=1083$ (w); $\nu(\text{Y-O})= 580$ (s); $\nu(\text{Y-N})= 441$ (vs); $\nu(\text{Y-O})= 183, 111$ (s, vs). En cuanto al espectro de RMN- ^1H muestra las siguientes señales en CD_3OD : δH ppm 1,10 (s) 1,74 (s); 2,01 (s);

3,22 (d); 4,78 (s, H₂O); 8,36 (s). El espectro UV-Vis muestra las siguientes bandas de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs) en CHCl₃: (419; 1,084) (515; 0,054) (550; 0,029) (589; 0,018) (645; 0,013).

4.3.1.5 Síntesis para la obtención del complejo precursor

$[\{\text{Porfirinato(tipo-meso-A}_4\text{)-}\kappa^4\text{-N}\}_2\{(\text{H}_2\text{O})_3\text{-}\kappa^3\text{-O}\}\text{La}^{\text{III}}\}]^+\text{Cl}^-$ (**Pre2a**) y (**Pre2b**).

Para la síntesis del complejo precursor de La(III) (**Pre2a**) o (**Pre2b**) se llevó a cabo el mismo procedimiento que para el complejo precursor de Y. Para ello se utilizó 100 mg de (**Por1**) o (**Por2**), 6 mL de diglima y 6 mL de la disolución precursora La[N(SiMe₃)₂]₃ · [LiCl(THF)₃].

El producto de síntesis del complejo (**Pre2a**), tras la purificación, se determinó un rendimiento experimental aproximado de 50%, 68 mg de producto (M=841,15 g/mol). Este compuesto se caracterizó por FT-IR, RMN-¹H y UV-Vis. El espectro FT-IR muestra las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3423$ (vs); $\nu(\text{C-H})= 2937$ (w); $\nu(\text{C=O})= 1708$ (s); $\nu(\text{C=C})= 1639$; $\nu(\text{C=N})= 1452$ (m); $\nu(\text{C-N})=1403$ (s); $\nu(\text{C}_{\text{Ph-H}})=1101$ (s); $\nu(\text{La-O})=435$ (s). El espectro RMN-¹H presenta las siguientes señales $\delta^1\text{H}(\text{ppm})$ CDCl₃ 1,24 (s); 2,21 (ancho); 3,39 (s); 3,54-3,64 (m); 7,46 (t); 7,59 (t); 8,07 (d). El espectro UV-Vis en CHCl₃ presenta las siguientes bandas de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs): (418; 1,143) (514, 0,094) (546; 0,054) (587; 0,034) (645; 0,025).

El producto de síntesis del complejo (**Pre2b**), tras la purificación, se determinó un rendimiento experimental aproximado de 44%, 56 mg de producto (M=1156,74 g/mol). Este compuesto se caracterizó por FT-IR, RMN-¹H y UV-Vis. El espectro FT-IR muestra las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3372$ (s); $\nu(\text{C-H})= 2929$ (vs); $\nu(\text{C=O})= 1704$ (s); $\nu(\text{C=C})= 1673$ (s); $\nu(\text{C=N})= 1450$ (s); $\nu(\text{C-N})= 1376$ (s); $\nu(\text{C}_{\text{Ph-H}})= 1259-1083$ (s,vs). El espectro RMN-¹H presenta las siguientes señales: $\delta^1\text{H}(\text{ppm}) \text{CDCl}_3$: -2,94 (s), 0,82;1,12;1,24;1,65 (ancho) 2,17 (s); 3,37 (s); 3,55-3,64 (ancho); 7,81 (s), 7,98 (s) 8,76 (s). El espectro UV-Vis en CHCl_3 presenta las siguientes bandas de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; abs): (419; 1,153) (516; 0,058) (550; 0,033) (591; 0,0019) (648; 0,022).

4.3.1.6 Síntesis general para la obtención del complejo precursor

[{**Porfirinato(tipo-meso-A₄)-κ⁴-N**}{(H₂O)_{3-κ³-O}}Eu^{III}]⁺Cl⁻ (**Pre3a**) y (**Pre3b**).

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que para su análogo de Y. Se utilizó 100 mg de (**Por1**) o (**Por2**), 6 mL de diglima y 6 mL de la disolución precursora $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})_3]$.

Ambos complejos se sintetizaron y su caracterización se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis en CHCl_3 . Además, el seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante UV-Vis. El complejo obtenido (**Pre3a**) muestra las

siguientes bandas de absorción (λ nm; Abs) (420; 0,676) y (646; 0,041). El espectro UV-Vis del seguimiento de la reacción en CHCl_3 se presenta en la figura 4.6 (*vide infra*). En cuanto al complejo (**Pre3b**) muestra las siguientes bandas de absorción (λ nm; Abs) = (419; 0,837) (514; 0,068) (549; 0,045) (588; 0,029) (646; 0,021). El espectro UV-Vis del seguimiento de la reacción en CHCl_3 se presenta en la figura 4.7 (*vide infra*).

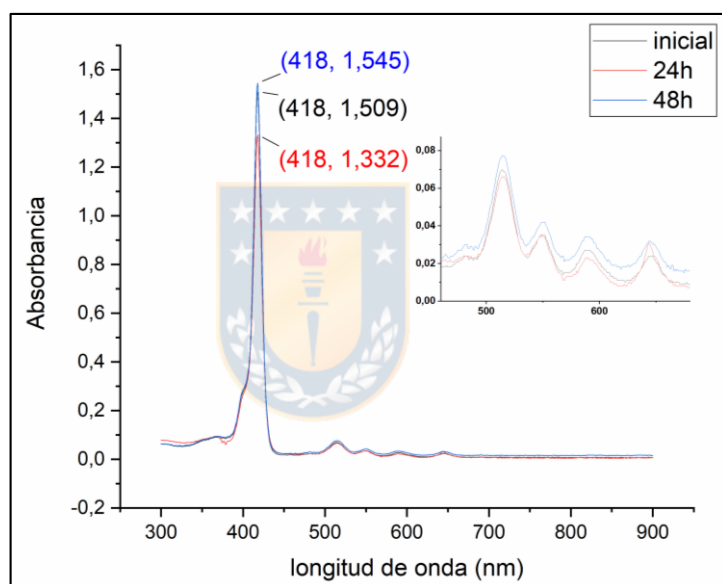


Figura 4.6: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (Pre3a, alícuotas tomadas al inicio de reacción, tras 24h y tras 48h. Aumento del espectro en zona de 460 a 680nm. Medido en CHCl_3 a temperatura ambiente.

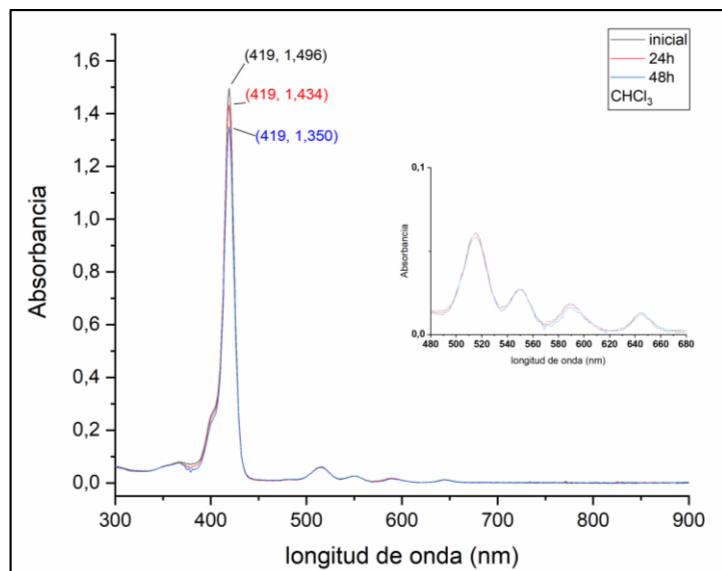


Figura 4.7: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (Pre3b), alícuotas tomadas al inicio de reacción, tras 24h y tras 48h. Aumento del espectro en zona de 480 a 680nm. Medido en CHCl_3 a temperatura ambiente.

4.3.2 Síntesis complejo precursor por microondas (**Pre-S**)

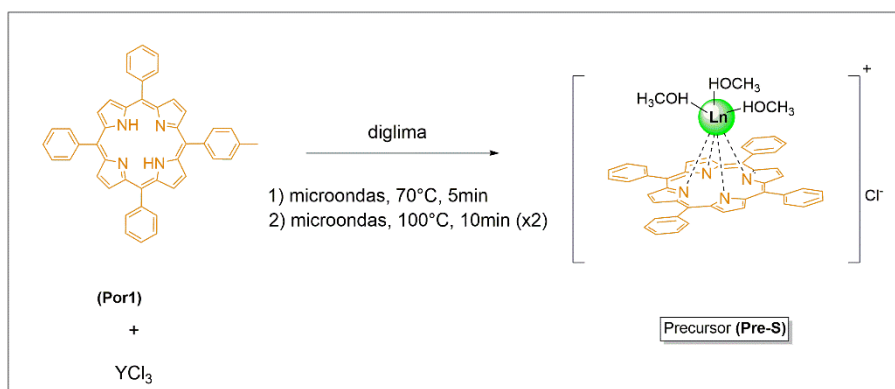


Figura 4.8: Síntesis de complejo precursor mediante microondas. Elaboración propia.

En un vial de 20 mL se agregó 100 mg (0,163 mmol) de (**Por1**) con 49 mg de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,163 mmol) y 26,7 mg de acetato de Sodio (0,325 mmol) en 10 mL

de diglima. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente por 5 min, se selló el vial y luego se calentó mediante microondas por 5 min a 70°C. Pasado los 5 min se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y luego el mismo vial se volvió a calentar, por 10 min a 100°C en el reactor. Una vez más, se dejó enfriar y se calentó por última vez por 10 min a 100°C. Para separar la mezcla de reacción se realizó una filtración simple, con papel filtro, y se lavó con 10mL de diglima. Esta disolución de diglima se separó y el sólido restante en el papel se re disolvió con CHCl_3 .

La disolución con diglima se procedió a remover el solvente con presión reducida en línea Schlenk. El sólido obtenido se re disolvió en metanol y se filtró con Celite. Finalmente, una fracción de la disolución de metanol, se dejó evaporar a temperatura ambiente y la otra fracción se removió el solvente para obtener un sólido café oscuro higroscópico.

Tras la síntesis de microondas de este complejo, se determinó un rendimiento experimental de aproximadamente 30%. El producto obtenido se caracterizó mediante FT-IR, RMN- ^1H , UV-Vis y A.E. El espectro FT-IR muestra las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})=3388$ (vs, ancho); $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}})=2935$ (m) ; $\nu(\text{C=C})=1618$ (m); $\nu(\text{C=N})= 1461$ (w); $\nu(\text{C-H})= 1099$ (m); $\nu(\text{Y-O})=514$ (m); $\nu(\text{Y-O})=423$ (w); $\nu(\text{Y-N})= 241$ (vs) $\nu(\text{Y-O})=160$ (s). El espectro RMN- ^1H en CD_3OD este presenta las siguientes señales δ (ppm): 3,23 (s); 3,29 (s); 3,47 (m); 3,55 (m). El espectro UV-Vis muestra las siguientes bandas de absorción en CHCl_3 ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; Abs): (321; 0,276) (419; 1,192) (515; 0,089) (549; 0,089) (549; 0,054)

(587; 0,040) (644; 0,025). El análisis elemental entregó los siguientes valores para $C_{47}H_{40}N_4O_3Y$, Calculados C 70,76%; H 5,05%; N 7,02% y Experimental C 70,71%; H 5,73%; N 6,98%. Además, las distintas etapas de esta reacción se siguieron mediante espectrofotometría UV-Vis en $CHCl_3$, que se puede observar en la figura 4.9 (*vide infra*).

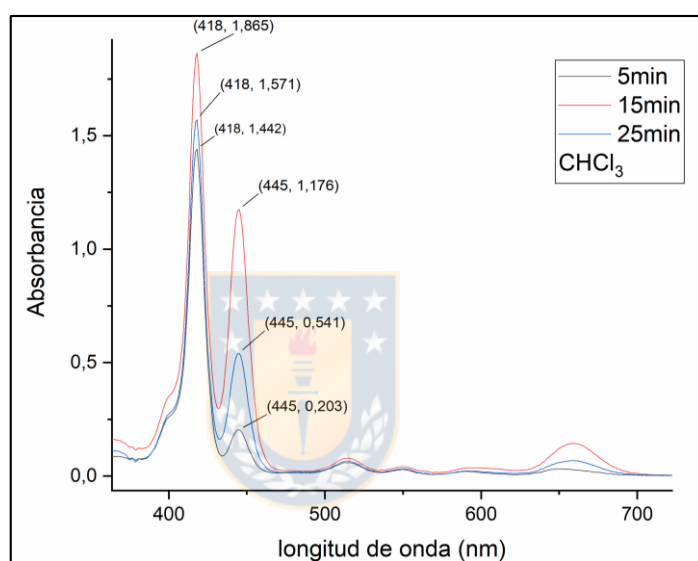


Figura 4.9: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo precursor (**Pre-S**), alícuotas tomadas tras 5min de reacción al microondas, tras 15min de reacción y tras 25 min de reacción. Medido en $CHCl_3$ a temperatura ambiente.

4.4 Síntesis de complejos de monoporfirinato de Ln(III)

4.4.1 Síntesis y caracterización complejo (C1), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-M}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{\text{CH}_3\text{-C(O)CHC(O)-CH}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}]$]

Este método de síntesis fue diseñado por nuestro grupo de investigación y no se ha reportado previamente en la literatura.

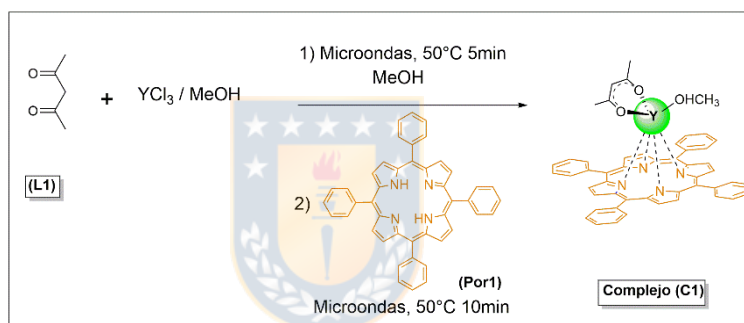


Figura 4.10: Síntesis del complejo C1, con ligando acetilacetona. Elaboración propia.

Paso 1: en un vial de 20 mL se añadió 49 mg (0,163 mmol) de YCl₃·6H₂O en 5 mL de metanol, se agitó a temperatura ambiente por 5 min y se añadió 10 μL de acetilacetona (L1). El vial se selló y esta mezcla se procedió a calentar en el microondas por 5 min a 50°C. Paso 2: Luego se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, se abrió el vial sellado y se añadió 100 mg (0,163 mmol) de H₂TPP previamente dispersos en 5 mL de MeOH. Paso 3: Se selló nuevamente el vial, y la disolución se procedió a calentar en microondas por 10 min a 50°C y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se procedió a realizar

una filtración simple con Celite, y se lavó 3 veces con 3 mL de metanol frío. El sólido insoluble en metanol se re disolvió con CHCl_3 . Una fracción de la disolución en metanol se dejó evaporar a temperatura ambiente y otra fracción se removió el solvente con presión reducida y se obtuvo un sólido verde oscuro. El rendimiento de complejo obtenido se determinó de forma indirecta tras obtener la masa de (**Por1**) sin reaccionar.

Tras la síntesis de microondas de este complejo, se determinó un rendimiento experimental de aproximadamente 24,2%. El producto obtenido se caracterizó mediante FT-IR, RMN- ^1H , UV-Vis y A.E. El espectro FT-IR muestra las siguientes bandas $\lambda(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3328$ (vs); $\nu= 2304$ (w); $\nu(\text{C=O})=1627$ (s); $\nu(\text{C=C})= 1567$ (m); $\nu(\text{C=N})=1456-1386$ (m); $\nu(\text{Y-O})=498-404$ (w, m); $\nu(\text{Y-N})=291-229$ (w) $\nu(\text{Y-O})=146$ (vs). El espectro RMN- ^1H presenta las siguientes señales en CD_3OD $\delta(\text{ppm})$: 1,86 (s); 3,20 (s); 3,24 (m). El espectro UV-Vis muestra las siguientes bandas de absorción en MeOH ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; Abs): (300; 0,709) (413; 0,871) (509; 0,105) (544; 0,085) (589; 0,090) (646; 0,071). Además, las distintas etapas de reacción de este complejo se siguieron mediante espectrofotometría UV-Vis, como se puede ver en la figura 4.11 (*vide infra*). El análisis elemental entregó los siguientes valores Calculados C 72,11%; H 4,72%; N 6,73% y Experimental C 72,9%; H 5,32%; N 6,03%.

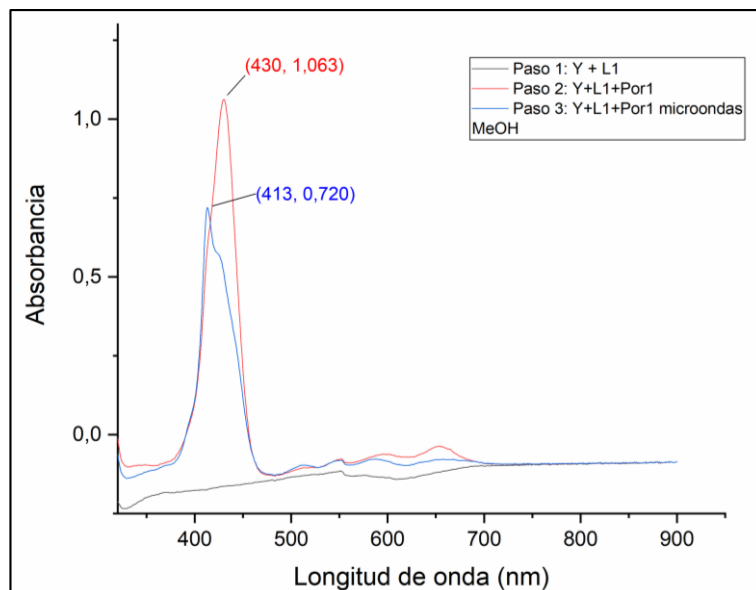


Figura 4.11: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (**C1**), alícuotas tomadas previo a la adición de (**Por1**), tras añadida (**Por1**) y tras la reacción en microondas. Registrado en MeOH a temperatura ambiente.

4.4.2 Síntesis y caracterización complejo (**C2**), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-}$

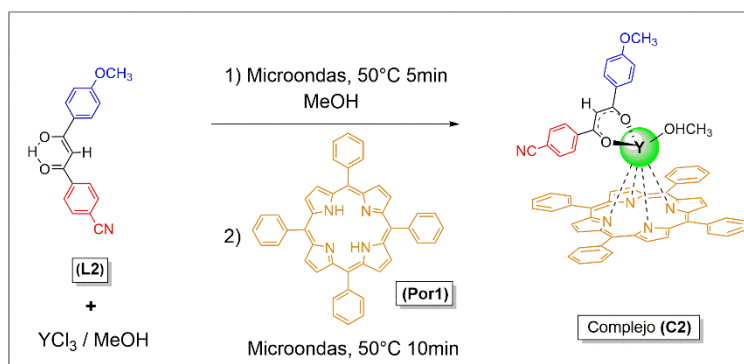
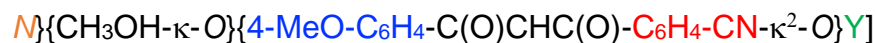


Figura 4.12: Síntesis del complejo **C2**, con ligando β -dicetona. Elaboración propia.

Para la síntesis de este complejo, se utilizó el mismo procedimiento para la síntesis con el ligando acac. Se utilizaron 49 mg de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 137 mg (0,489 mmol) de ligando β -dicetona (**L2**) y 100mg (0,163 mmol) de (**Por1**).

Tras la síntesis de microondas de este complejo, se determinó un rendimiento experimental de aproximadamente 24%. El producto obtenido de esta reacción se caracterizó mediante FT-IR y UV-Vis. El espectro IR muestra las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(cm^{-1})$: $\nu(O-H)= 3359$ (vs); $\nu(C-H)= 2840$ (w); $\nu(CN)= 2229$ (w); $\nu(C=O)= 1629$ (s); $\nu(C=C)= 1511$ (m); $\nu(C=N_{pyr})= 1427$ (m); $\nu(C-N)= 1261$ (m); $\nu(C-H_{Ph})=1170$ (m); $\nu(Y-O)= 505-150$ (s, vs); $\nu(Y-N)= 345-217$ (m, s). El espectro UV-Vis en $CHCl_3$ presenta las sgtes. Bandas ($\lambda_{m\acute{a}x}$; abs): (362; 1,125) (418; 1,279) (444; 0,153) (515; 0,054) (549; 0,025) (590; 0,017) (650; 0,025). Además, el seguimiento de la reacción por UV-Vis se grafica en la figura 4.13 (*vide infra*).

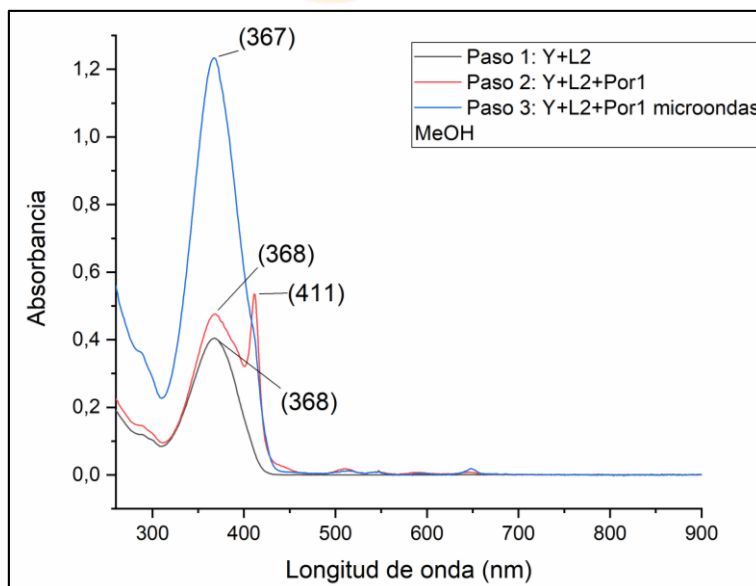


Figura 4.13: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (**C2**), alícuotas tomadas en el paso 1 de reacción (negro), tras añadida (**Por1**) en el paso 2 (**rojo**) y tras la reacción en microondas, paso 3 (Azul). Registrado en MeOH a temperatura ambiente.

4.4.3 Síntesis y caracterización complejo (**C3**), [$\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa\text{-O}\}\{(1\text{-C}_4\text{H}_9)\text{-}(3\text{-CH}_3)\text{-ciclo-N}_2\text{C}_3\text{-4-C}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)=\text{O-5-O-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y}]$

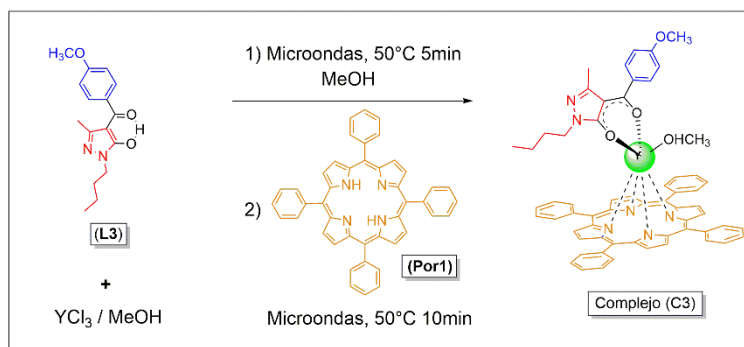


Figura 4.14: Síntesis del complejo **C3**, con ligando pirazolona. Elaboración propia.

Para la síntesis de este complejo, se utilizó el mismo procedimiento que para la síntesis del complejo (**C1**). Se utilizaron 49mg (0,163 mmol) de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 141 mg (0,489 mmol) de ligando pirazolona (**L3**) y 100mg (0,163 mmol) de (**Por1**).

Tras la síntesis de microondas de este complejo, se determinó un rendimiento experimental de aproximadamente 20%. El producto obtenido de esta reacción se caracterizó mediante FT-IR y UV-Vis. El espectro IR muestra las siguientes bandas en KBr $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{O-H})= 3390$ (w); $\nu(\text{C-H})= 2942, 2867$ (m); $\nu(\text{C=O})= 1606$ (vs); $\nu(\text{C=C})= 1479$ (s); $\nu(\text{C=N}_{\text{pyr}})= 1444$ (s); $\nu(\text{C-N})= 1250$ (s); $\nu(\text{Y-O})= 422\text{-}372$ (w); $\nu(\text{Y-N})= 298\text{-}221$ (m, s). El espectro UV-Vis muestra las siguientes bandas en CHCl_3 ($\lambda_{\text{máx}}$ nm; Abs): (ancho 290-330; >3,5) (419; 0,310) (444; 0,296) (546; 0,033) (597; 0,028) (650; 0,068). Además, el seguimiento de la reacción por UV-Vis se grafica en la figura 4.15 (*vide infra*).

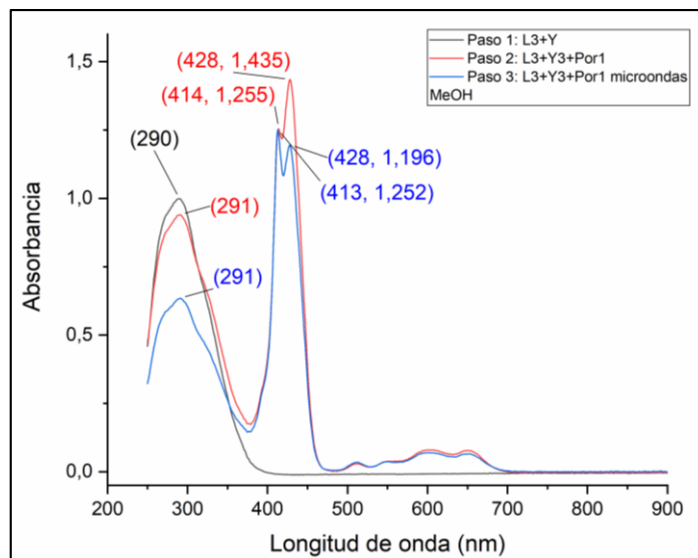


Figura 4.15: Seguimiento reacción para la síntesis del complejo (**C3**), alícuotas tomadas en el paso 1 de reacción (negro), tras añadida (**Por1**) en el paso 2 (rojo) y tras la reacción en microondas, paso 3 (Azul). Registrado en MeOH a temperatura ambiente.

4.5 Estudio Computacional

Se llevó a cabo un estudio computacional por parte del Dr. Walter Rabanal para la simulación del espectro IR del complejo (**Pre1b**). El modelo propuesto para la simulación del espectro IR de la estructura correspondiente a este complejo se tomó como base la estructura cristalina del complejo análogo de Yb(III) sintetizado y reportado por He, H. *et al.*³² A esta estructura de partida se le realizaron las modificaciones necesarias, tanto en los grupos funcionales de la porfirina ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br}$), como el reemplazo del centro metálico por Y(III), y la adición de ligandos aquo, con la finalidad de reproducir los compuestos sintetizados en este trabajo. Dicha estructura fue previamente optimizada utilizando la teoría

DFT, mediante el uso de un funcional de intercambio y correlación con la aproximación de gradiente generalizado (GGA), BP86, el cual ha sido probado para reproducir y predecir eficientemente la geometría en compuestos de coordinación involucrando metales de transición de hasta las tercera serie,^{33,34} en conjunto con una base de calidad triple zeta y con correcciones relativistas a través de potenciales de *core* efectivo de Ahlrichs (def2-TZVP).^{33,34} La estructura obtenida (figura 4.16, *vide infra*) fue confirmada como mínimos locales a través de un análisis de frecuencias, el mismo, que posteriormente fue utilizado para determinar los modos vibracionales correspondientes al espectro FTIR medio y lejano del sistema en estudio, y que se resume en la tabla 1, *vide infra*.

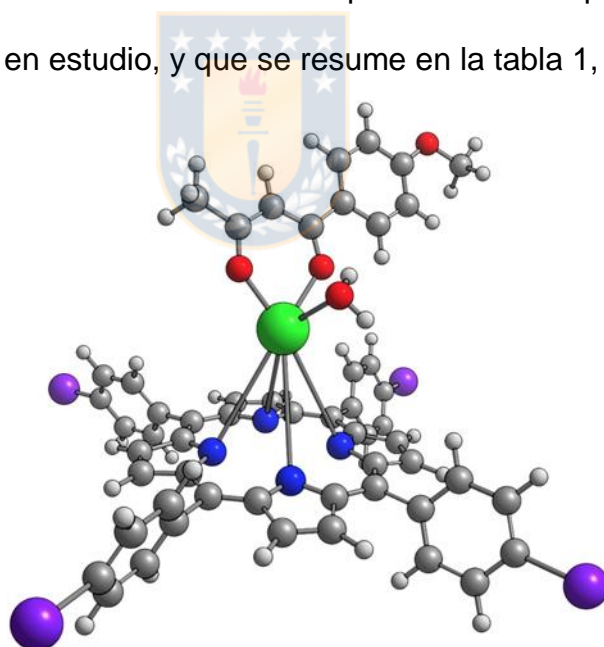


Figura 4.16: Estructura optimizada obtenida para el complejo de referencia de formula: $[[\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-Br)}_4\text{)-}\kappa^4\text{-N}]\{\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{-O}\}\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CHC(O)-CH}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\text{Y(III)}]$ utilizando DFT.

Tabla 1. Frecuencias vibracionales experimentales y calculadas (en cm^{-1}) para el complejo (**Pre1b**), para el espectro IR-medio e IR-lejano, con su respectiva atribución.

Complejo precursor (Pre1b)		
Banda Exp. (cm^{-1})	Banda Calculada (cm^{-1})	Atribución
IR-medio		
3421	3474,30 – 3478,80	$\nu(\text{O-H})_{\text{agua}}$
2950	3224,96 – 3203,59	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}})_{\text{pir}}$
2950	3155,15 – 3106,14	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}})_{\text{Ph}}$
1619	1565,39 – 1564,62	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ph}}$
-	1484,09 – 1483,70	$\nu(\text{C=N})_{\text{pir}}$
1407	1407,92 – 1391,64	$\nu(\text{C-N})_{\text{pir}}$
1207	1218,80 – 1205,27	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ph}}$
1083	1114,29 – 1112,86	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ph}}$
584	813,14 – 807,51	$\delta(\text{C-H})_{\text{pir}}$
IR-lejano		
441	406,62 – 407,74	$\nu(\text{Y-N})_{\text{pir}}$
183	175,68 – 164,77	$\nu(\text{Y-O})_{\text{agua}}$

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Síntesis y caracterización porfirina tipo *meso*-A₄ (**Por2**).

La porfirina 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirina (**Por2**) fue sintetizada mediante un método convencional, y tras su purificación fue posible obtener el ligando orgánico con un 55% de rendimiento, lo cual es un resultado óptimo, comparando con un rango de 5-20% de rendimiento reportado en otras síntesis que utilizan un método similar^{35,36} y, en comparación con otro método para la síntesis de *meso*-porfirinas³⁷.

La estructura molecular de la *meso*-porfirina fue completamente caracterizada mediante FT-IR, RMN-¹H, espectrofotometría UV-Vis, A.E, MS y DRX. Es importante destacar en el espectro RMN-¹H la señal a -2,85ppm (s,2H), esta señal se asocia a los protones del grupo NH y su desplazamiento a bajo campo es característico de una porfirina³⁵. Esto se debe por el efecto de la anisotropía diamagnética del macrociclo aromático³⁸, lo cual también explica la señal de los H_β de pirrol, que se encuentran más desapantallados y su señal se observa a 8,77 ppm. Debido a la simetría de la molécula, las señales de los H de los grupos Br-fenilos se observan como dos dobletes con una integración de 8H cada uno. En cuanto al espectro UV-Vis, la banda intensa a 419 nm corresponde a la denominada Banda de Soret y su coeficiente de extinción molar coincide con el

orden de magnitud esperado³⁹. Por otro lado, las 4 bandas de absorción que se observan en el rango 500-650 nm corresponden también a bandas características de una porfirina libre, denominadas bandas Q³⁹. Es importante mencionar que el espectro UV-Vis de la porfirina libre nos sirve como referencia para comparar con el espectro de la porfirina en presencia de un metal y así determinar la presencia de complejo. En cuanto al Análisis Elemental, los valores encontrados coinciden con los valores calculados (considerando el margen de error tolerado por revistas de corriente principal), así mismo el valor del ion molecular m/z^+ coincide con el valor calculado para el análisis de espectrometría de masas. Con esto es posible confirmar la estructura molecular de la *meso*-porfirina (**Por2**). Además se complementó con la determinación de la estructura mediante difracción Rayos X de mono cristal³¹ (ver Anexo N°1). Al analizar los datos obtenidos de la difracción de Rayos X, se puede observar que la estructura presenta distancias de enlace, C-N y C-C en rangos entre enlace simple y doble, lo que indica una importante deslocalización- π en el estado sólido y coincide con estructuras similares previamente reportadas⁴⁰. Adicionalmente, el análisis de los ángulos de torsión revelan una gran planaridad respecto del plano descrito sobre los hetero-átomos (N1-N4), *versus* los cuatro anillos pirrólicos con valores de ángulo de torsión de 4.54° , lo que confirma la aromaticidad del sistema en estado sólido³¹.

5.2 Caracterización Porfirina tipo meso-A₄ (**Por1**)

El ligando porfirina tipo meso-A₄ (**Por1**) fue sintetizado en colaboración con el laboratorio del profesor G. Rapenne, en Univ Toulouse III, Francia. Este compuesto, si bien no fue planteado inicialmente en la propuesta de investigación, fue utilizado en la síntesis de complejos por varias razones: (i) presenta una mayor solubilidad en solventes orgánicos en comparación con el ligando (**Por2**), (ii) contábamos con una mayor cantidad de compuesto en el laboratorio y (iii) no implicaba realizar síntesis lo que nos ahorró tiempo importante para priorizar la síntesis de complejos. Además existen reportes de la síntesis y caracterización de complejos del tipo mono-porfirinato de lantánidos, que utilizan este ligando porfirina^{23,24,30}. Para identificar el compuesto se caracterizó por RMN-¹H, el cual presentó, de forma similar al espectro de la porfirina **Por2**, una señal muy apantallada a -2,75ppm correspondiente a los fragmentos NH del macrociclo, y una señal desapantallada a 8,86ppm de los H_β (pirrol), además de las señales aromáticas de los fenilos, que coinciden con reportes previos en la literatura^{41,42}. En cuanto al espectro UV-Vis este presenta las bandas características de una porfirina libre³⁹, en CHCl₃ la banda de Soret a 418 nm y las 4 bandas Q a 514,550,590 y 645 nm, valores que coinciden con lo reportado previamente en literatura⁴¹. De esta forma podemos confirmar la identidad de la *meso*-tetrafenilporfirina (**Por1**) y así utilizar esta información como referencia para las posteriores síntesis de complejos.

5.3 Síntesis y caracterización ligando β -dicetona (**L2**)

El ligando β -dicetona (**L2**) fue sintetizado con un 61,3% de rendimiento experimental, resultado que está dentro del rango óptimo esperado para este tipo de síntesis, que va de un 50 a 99% de rendimiento⁴³.

En cuanto a su caracterización mediante FT-IR en KBr, de acuerdo a las señales observadas es posible confirmar la presencia de la molécula, principalmente por las bandas C_{sp^2} -H y C_{sp^3} -H de los grupos fenilos y metoxi, la banda a 2229 cm^{-1} del grupo CN, y la banda del grupo C=O a 1635 cm^{-1} . En cuanto a esta última banda, es importante destacar su intensidad media y su desplazamiento más cercano a los 1600 cm^{-1} lo que indica que el enlace carbonilo se encuentra muy delocalizado en estado sólido. Esto nos sugiere que la molécula se presenta en su forma ceto-enol en estado sólido. Se puede complementar esta afirmación considerando que, en una dicetona, se espera una banda a 1700 cm^{-1} ⁴⁴ (la cual no se observa) pero aparecen dos bandas a 1635 y 1598 cm^{-1} que coinciden con los grupos “ceto” (C=O) y “eno” (C=C) respectivamente⁴⁴. Además, se observa una banda débil a 3448 cm^{-1} que indica la presencia del grupo O-H del isómero ceto-enol.

En cuanto al espectro RMN-¹H la integración de los protones da un total de 12H, pero la molécula cuenta con 13H en su estructura. Esta información nos da un indicio de que la molécula en $CDCl_3$ se presenta en la forma ceto-enol, ya que

para un molécula similar en su isómero ceto-enol se observa el protón del hidroxilo (O-H) cercano a los 17ppm⁴⁵, lo cual escapa del rango del espectro realizado y por ello es posible que no se observa esta señal. Además, la señal a 6,78ppm (s,1H) corresponde al H del C β e integra solo por 1H. En su forma dicetona, se esperaría una señal del tipo CH₂ (que integre por 2H) a más bajo campo, lo cual no se observa en el espectro. El resto de señales en el rango aromático y del grupo -OCH₃ coincide su multiplicidad, desplazamiento e integración con lo esperado para la molécula. El RMN de ¹³C complementa el RMN-¹H en identificar la identidad de la molécula, su integración estimada coincide con el número de carbonos de la molécula. Se observan los desplazamientos característicos del C del grupo -OCH₃ y el C del grupo CN de los sustituyentes. Además, las señales de los carbonos del esqueleto ceto-enol aparecen a 180 y 187 ppm, cuyos desplazamientos son similares comparado con otros espectros de β -dicetonas en la forma ceto-enol en disolución⁴⁶. Finalmente, el espectro UV-Vis en CHCl₃ solo presenta una banda de absorción con $\lambda_{\text{máx}}$ a 361nm lo que coincide con el espectro esperado para este tipo de molécula⁴⁶.

5.4 Síntesis y caracterización de ligando pirazolona (**L3**).

Este ligando (**L3**) se sintetizó con un 66,7% de rendimiento y presenta un mejor rendimiento comparando con otras síntesis de pirazolonas^{47,48}. Sin embargo, cabe mencionar que la síntesis de este tipo de alquil pirazolonas es novedoso,

ya que no es común en literatura encontrar reportes de estas moléculas, excepto por reportes previos del mismo grupo de investigación^{47,49}. En cuanto a su caracterización, se estudió la identidad de la molécula mediante espectros IR, RMN-¹H y ¹³C. El espectro IR presenta bandas características de los grupos funcionales presentes en la estructura, a destacar las bandas del grupo O-H, las bandas C-H de los fragmentos alifáticos y aromáticos, la banda del grupo carbonilo y la banda a 1567 cm⁻¹ que se puede atribuir particularmente al anillo de pirazol, de acuerdo a lo reportado en literatura⁵⁰.

Complementando la información del espectro IR, se realizó un espectro RMN-¹H y ¹³C. El espectro RMN-¹H coincide su integración con el número de Hidrógenos de la estructura propuesta, así como los desplazamientos químicos coinciden con lo esperado para este tipo de compuesto⁴⁷, a destacar las señales entre 0,95-2,1ppm con la multiplicidad y acoplamientos típicos para una cadena alifática⁵¹. También se observan las señales de los grupos metil y metoxi presentes en la molécula, las señales del anillo aromático y la señal de grupo O-H. En cuanto al RMN-¹³C, la integración estimada coincide con el número y tipo de carbonos presentes en la molécula, las señales del anillo heterociclo coinciden con reportes previos en literatura⁴⁷, además se observa el desplazamiento químico del fragmento carbonílico a alto campo y las señales a bajo campo de los sustituyentes alifáticos, así mismo como las señales de los C aromáticos del grupo fenil. De esta forma, es posible confirmar la identidad del ligando pirazolona, basándonos en la información espectroscópica obtenida.

5.5 Síntesis y caracterización complejos precursores

5.5.1 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de Y(III) (**Pre1a**) y (**Pre1b**)

Estos complejos fueron sintetizados siguiendo la metodología reportada por el grupo de investigación de Hongshan He *et al*^{23,24}.

El primer complejo precursor sintetizado corresponde al complejo (**Pre1a**) de fórmula química $[\{\text{Porfirinato}(\text{tipo-}meso\text{-}A_4)\text{-}\kappa^4\text{-}N\}\{(H_2O)_3\text{-}\kappa^3\text{-}O\}Y^{III}]^+Cl^-$ utilizando el ligando 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**Por1**). Tras su síntesis se obtuvo un rendimiento experimental de un 45%. Este rendimiento es más bajo que el esperado para síntesis similares reportadas utilizando este mismo procedimiento²³ utilizando Yb(III) como metal. En cuanto a su caracterización, el espectro FT-IR muestra bandas características del complejo esperado, se observa una importante banda del H₂O del complejo precursor. La vibración del enlace C_{sp2}-H se observa a números de onda más bajo de lo esperado para un compuesto aromático, pero es posible atribuir estas señales a la *meso*-porfirina, según lo reportado en literatura⁵². Además, las bandas de C=C, C=N del macrociclo se observan en el espectro. Adicionalmente, las bandas del IR-lejano sugieren la coordinación del centro metálico de Y(III) con los átomos de N de la

porfirina y el átomo de O del agua, usando como referencia los datos teóricos calculados para el complejo (**Pre1b**) (Tabla 1, *vide supra*).

Sin embargo, al momento de analizar el espectro RMN-¹H, no se puede confirmar la identidad del complejo mediante este ensayo. Esto debido a que no se observa las señales características del macrociclo aromático en el rango de 7-9 ppm y solo se observan señales en el rango de 1-5 ppm que no son posibles de asignar al compuesto.

En cuanto al espectro de UV-Vis, en la figura 5.1 se grafica una comparación entre el espectro del producto de la reacción del complejo (**Pre1a**) y la porfirina libre (**Por1**).

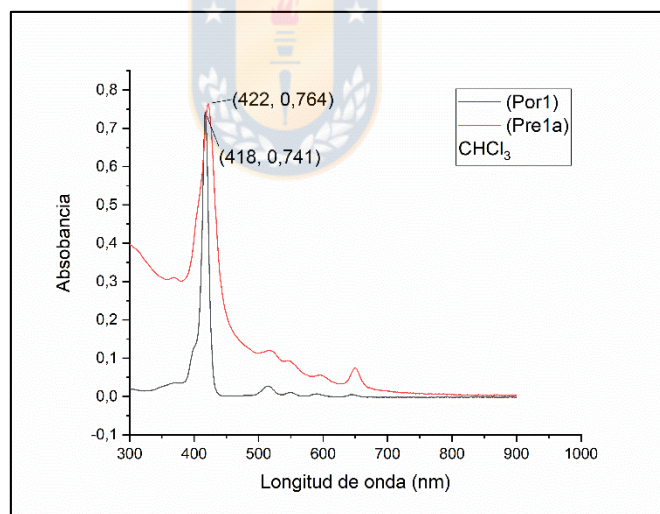


Figura 5.1: Espectro de absorción UV-Vis para el ligando (**Por1**) en negro y el producto de síntesis del complejo precursor (**Pre1a**) en rojo, registrados en CHCl₃ a temperatura ambiente.

Como se puede observar en los espectros, hay un desplazamiento batocrómico de 4nm en la banda de Soret (418 a 422nm) para el complejo (**Pre1a**), que es significativo para asumir la formación del complejo. Sin embargo, en la región de

las bandas Q (471 a 711 nm) no se observa un cambio importante en el espectro, ya que de acuerdo a lo reportado en literatura, se esperaría ver una disminución de las 4 bandas Q a 2 bandas Q^{23,30,52}. Estos resultados en sumatoria resultan contradictorios y por ello no podemos asumir con certeza la formación del complejo precursor (**Pre1a**).

Para el complejo precursor (**Pre1b**) de fórmula química $[\{\text{Porfirinato}(\text{tipo}-\text{meso}-A_4)-\kappa^4-N\}\{(H_2O)_3-\kappa^3-O\}Y^{III}]^+Cl^-$, con el ligando 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirina (**Por2**) se obtuvieron resultados similares que para su análogo (**Pre1a**). Se obtuvo un rendimiento experimental de 40%, menor que la reacción anterior, debido a una menor solubilidad de la porfirina (**Por2**) en el medio de reacción. En cuanto a su caracterización, el espectro IR-medio muestra tanto las bandas de H₂O como las bandas propias del macrociclo aromático y el IR-lejano muestra 3 bandas de absorción en el rango lejano que se pueden asociar a los enlaces Y-O e Y-N. Además, el estudio teórico de la tabla 1 (sección 4.5, *vide supra*), corrobora las bandas observadas experimentalmente y su asignación con las bandas calculadas.

El espectro RMN-¹H no presenta las señales esperadas para el compuesto de coordinación y no permite confirmar su estructura, de forma similar como ocurre para el caso anterior. En cuanto al espectro UV-Vis, al compararlo con el espectro de la porfirina libre (**Por2**), no se observa un cambio en la longitud de onda de la banda de Soret, siendo ambos casos de 419nm y tampoco se observa un cambio

en la región de las bandas Q, lo que no nos permite concluir la presencia del complejo mediante espectrofotometría UV-Vis.

Estos resultados son contradictorios, el FT-IR da resultados positivos que indican la presencia del complejo, pero los espectros RMN-¹H y UV-Vis no permiten confirmar que este ha sido aislado. Por ello, no podemos afirmar con certeza que el complejo fue sintetizado y aislado.

5.5.2 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de La(III) (**Pre2a**) y (**Pre2b**).

Posterior a la síntesis de los complejos de Y(III) se procedió a realizar la síntesis del complejo precursor $[\{\text{Porfirinato}(\text{tipo}-\text{meso}-A_4)-\kappa^4-N\}\{(H_2O)_{3-\kappa^3}-O\}La^{III}]^+Cl^-$ (**Pre2a**), con el ligando porfirina (**Por1**). Su rendimiento experimental fue de un 50%, menor de lo esperado según lo reportado en literatura²³. En cuanto a su caracterización mediante IR, el espectro en rango medio muestra la banda de H₂O esperada, y las bandas características del macrociclo aromático. El espectro en el rango lejano solo muestra una banda a 435 cm⁻¹ que se puede asignar al enlace La-O⁵³, sin embargo, no se observa alguna banda que de indicio del enlace La-N en el compuesto. Los resultados de RMN-¹H muestra tres señales entre 7-8ppm, sin embargo, su intensidad es muy baja para estimar su integración, sus desplazamientos se alejan bastante en comparación con las señales del macrociclo libre y su multiplicidad tampoco coincide. En cuanto al

espectro UV-Vis del compuesto obtenido, este no presenta una disminución en el número de bandas Q, ni un desplazamiento de la banda de Soret, como se puede observar en la figura 5.2 (*vide infra*). Considerando la información obtenida de la caracterización no es posible concluir que se logró obtener el complejo precursor de La(III) mediante esta síntesis.

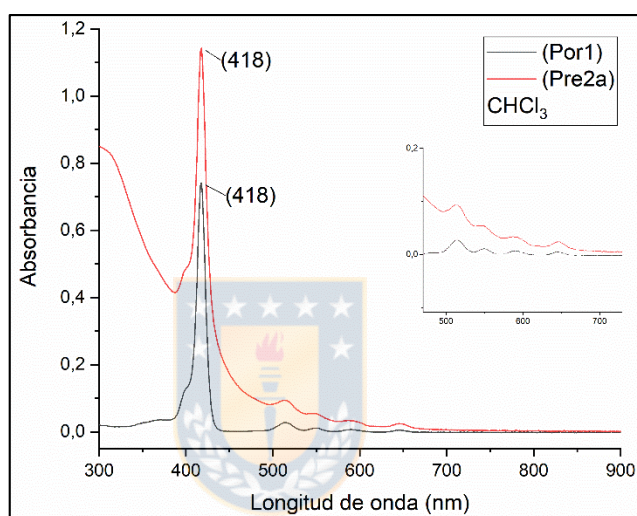


Figura 5.2: Espectro de absorción UV-Vis para el ligando (**Por1**) en negro y el producto de síntesis del complejo precursor (**Pre2a**) en rojo, registrados en CHCl₃ a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos en la síntesis del complejo precursor (**Pre2b**) con el ligando porfirina (**Por2**), al igual que el caso anterior, no nos permite afirmar la formación del complejo tras finalizada la reacción y purificación. El espectro IR en el rango medio muestra las bandas características de los ligandos acuo y porfirina, sin embargo, en el rango lejano, no se observan bandas que den información sobre la presencia de los enlaces Metal-ligando (La-O y La-N). El espectro RMN-¹H no presenta las señales de la porfirina coordinada, y se observa una señal cercana -3ppm que indica la presencia de (**Por2**) libre. Esto se

corroborar con el espectro UV-Vis, que muestra una banda de Soret a 419nm al igual que la *meso*-porfirina libre, y no se observa una disminución en el número de bandas Q, que como se mencionó previamente, nos permite concluir que el complejo se ha formado^{23,39}.

5.5.3 Síntesis mediante disolución precursora, complejos precursores de Er(III) (**Pre3a**) y (**Pre3b**).

Las síntesis de los complejos precursores tanto de Y(III) como de La(III) previamente discutidas, nos indica que la síntesis no da los resultados esperados para confirmar la obtención de estos. Debido a la falta de referencias para la síntesis de los complejos anteriores, se procedió a sintetizar los complejos precursores [**Porfirinato(tipo-*meso*-A₄)-κ⁴-N**]{(H₂O)_{3-κ³}-O}Er^{III}]⁺Cl⁻ (**Pre3a**) con el ligando porfirina (**Por1**) y (**Pre3b**) con el ligando porfirina (**Por2**). Este último si está reportado y caracterizado mediante espectrometría UV-Vis²³, por ende nos sirve como referencia para estudiar la reacción.

Para ambas síntesis se realizó un seguimiento cualitativo de la reacción mediante UV-Vis y los espectros se pueden ver en las figuras 4.6 y 4.7. (sección 4.3.1.6, *vide supra*). Analizando ambos casos, la longitud de onda de la banda de Soret de la porfirina no presenta cambio a medida que avanza la reacción, y tampoco se logra observar un cambio las bandas Q. Esto evidencia que la coordinación no está ocurriendo, a pesar de pasadas varias horas de reacción. Siguiendo la

información de literatura²³, se hubiese esperado observar un desplazamiento de la banda de Soret de 419nm de la porfirina libre a 424nm para la formación del complejo (**Pre3b**) . Así mismo se hubiese esperado que en la región de las bandas Q, disminuyera el número de bandas de 4 a 2, observándose a 551 y 588nm.

Se podría plantear que el rendimiento de la reacción es muy bajo, y por ello no es posible observar la banda de los complejos durante el seguimiento de la reacción, asumiendo que la señal de la porfirina se superpone por sobre la de los complejos, debido a su mayor concentración. Sin embargo, tras realizado el proceso de purificación, se midieron los espectros UV-Vis de ambos productos y el resultado obtenido indica una vez más que no hay cambios en las bandas de absorción, si se compara con las bandas de la porfirina libre.

Tras obtenidos estos resultados, se puede concluir que la síntesis experimental en el laboratorio, mediante el método de disolución precursora reportado por He *et.al.*^{23,24}, no dio como producto los complejos monoporfiratos esperados con Y, La o Eu. Una de las razones a la que se puede atribuir el fallo en nuestro procedimiento es el hecho de haber utilizado los cloruros de metal trivalente, en sus formas hidratadas. Como se puede leer en la sección experimental 4.3.1 (*vide supra*), en la etapa para formar la disolución precursora de $M[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot [LiCl(THF)_3]$ [M= Y(III), La(III) o Eu(III)] se utiliza n-BuLi, y es probable que, debido a la presencia de H₂O en la sal, una fracción importante de BuLi reaccionara con

estas moléculas de agua. Esto implicaría un menor rendimiento en la obtención de la disolución metálica esperada y, en consecuencia, un menor rendimiento experimental en la segunda etapa de la reacción con el ligando porfirina. Otra razón importante se puede atribuir a la baja estabilidad de los complejos formados, que pueden conducir a una posterior liberación del ligando en el medio de reacción y en el proceso de purificación. Esto se evidenció durante el seguimiento de la reacción de los complejos (**Pre3a**) y (**Pre3b**) en las figuras 4.6 y 4.7 (sección 4.3.1.6, *vide supra*).

Para el futuro, se proyecta realizar algunos cambios clave para mejorar la síntesis en el laboratorio: (i) la utilización de sales de metal anhidas para asegurar un mayor rendimiento. (ii) además, realizar una etapa de desprotonación previa a la porfirina libre para mejorar su reactividad frente a la coordinación con la disolución metálica, lo cual no se pudo probar en esta tesis de investigación por el ajustado tiempo de trabajo en el contexto de la pandemia COVID-19.

Debido a los resultados insatisfactorios obtenidos previamente, se procedió a diseñar un nuevo método experimental, utilizando los reactivos disponibles en el laboratorio y el reactor de microondas recientemente adquirido por el grupo de investigación, para la obtención de un complejo tipo precursor, similar a los estudiados previamente.

5.6 Síntesis y caracterización complejo precursor por microondas (**Pre-S**).

El producto de la síntesis (**Pre-S**) se obtuvo con un 30% de rendimiento experimental. El seguimiento de la reacción se realizó mediante espectrometría UV-Vis en CHCl_3 a temperatura ambiente, estos espectros se pueden observar en la figura 4.9 (sección 4.3.2, *vide supra*). De los espectros la señal más importante a destacar es la banda con $\lambda_{\text{máx}}=445\text{nm}$, la cual se puede atribuir a un importante desplazamiento batocrómico de la banda de Soret de la porfirina, producto de la coordinación con Y(III) durante la reacción. En cuanto que la banda con $\lambda_{\text{máx}}=418\text{nm}$ corresponde a la porfirina sin reaccionar. Es posible observar que, tras 5 min de reacción, solo una pequeña parte de porfirina ha reaccionado. Tras 15 minutos de reacción se observa la mayor conversión de porfirina debido a un aumento importante en la intensidad de las bandas de absorción del nuevo compuesto. Tras 25 min de reacción, es posible notar que existe una disminución en la intensidad de la banda del nuevo compuesto, lo que nos permite optimizar el tiempo de reacción a 15 min mediante calentamiento por microondas. Este primer resultado nos indica que el método planteado presenta una mayor reactividad frente a la coordinación de la porfirina, en comparación con el método de He *et al*, si comparamos con el seguimiento de la reacción de los complejos triacuo (**Pre3a**) y (**Pre3b**) (figuras 4.6 y 4.7, sección 4.3.1.6, *vide supra*).

De forma adicional, se realizó un espectro UV-Vis a las fracciones luego de filtrada la mezcla de reacción para identificar el compuesto. En la figura 5.3 (*vide infra*), se puede observar una comparación de estas con el espectro de la porfirina libre.

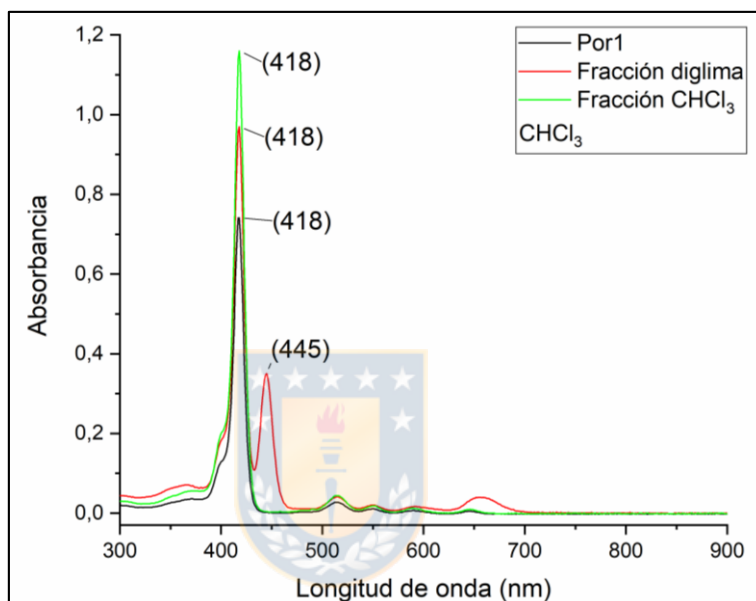


Figura 5.3: Espectro UV-Vis registrado en CHCl₃ a temperatura ambiente para: porfirina (**Por1**) en negro, fracción filtrada de diglima de la reacción para el complejo (**Pre-S**) en rojo y fracción filtrada en CHCl₃ de la reacción para el complejo (**Pre-S**) en verde.

Se puede notar que el potencial complejo, es obtenido en la disolución filtrada de diglima, debido a la aparición de la banda $\lambda_{\text{máx}} = 445 \text{ nm}$, sin embargo, aún se observa remanente de la porfirina libre en el espectro y por ello se procedió a purificar. El producto final tras la purificación fue caracterizado y su información de autenticación se encuentra en la sección experimental. El espectro IR

muestras las bandas de C=N y C=C que nos confirman la presencia del monoporfirinato en el rango IR-medio, así como una señal de O-H probablemente de MeOH presente en el producto, además no se observa una señal atribuible al enlace NH de la porfirina libre, que nos indica que la coordinación del macrociclo fue completada. Por otro lado, el espectro lejano muestra varias bandas de absorción que pueden ser atribuidas de forma preliminar a enlaces Y-O e Y-N⁵³. Estas bandas de absorción pueden ser corroboradas con las bandas calculadas en el espectro IR teórico. Sin embargo, el espectro RMN-¹H no permite reconocer la identidad del complejo ya que no se observan señales asociadas al ligando (**Por1**). Existe una alta probabilidad de que la geometría del producto obtenido genere un sistema paramagnético que impide registrar un espectro RMN explotable para el producto. En cuanto a los resultados de espectrometría UV-Vis, las bandas de absorción observadas coinciden con las bandas de la porfirina libre (**Por1**), y no se observa tras el proceso de purificación el compuesto observado previamente, con $\lambda_{\text{máx}}=445$. Esto se puede deber a que en alguna etapa del proceso de purificación y re-disolución, el complejo se descompuso y por ello solo se observan las bandas de la *meso*-porfirina libre.

El espectro IR sugiere la formación del complejo, sin embargo, los espectros en disolución tanto de RMN-¹H como UV-Vis del producto, no permiten confirmar la identidad del compuesto esperado. El resultado del análisis elemental, por su parte, muestra una alta concordancia con los valores calculados para C (0,1%) y N (0,6%) lo que puede indicar que la entidad de coordinación si está presente en

el producto, sin embargo, probablemente se encuentre impura o altamente hidratada debido a la alta variación de H (13%), ya que se observó un alto carácter higroscópico del producto. Es necesario, para este compuesto mejorar los detalles de purificación para obtener un espectro UV-Vis y RMN que sean explotables, así como un nuevo A.E y un espectro de masas de alta resolución (HR-ESI), que nos permite identificar el ion m/z^+ esperado para el complejo precursor.

Si bien no se logró autenticar categóricamente el complejo precursor deseado para la síntesis, los resultados del avance de reacción indican que esta metodología mediante microondas permite la coordinación del ligando porfirina al centro metálico. Así mismo los resultados del espectro IR (apoyados por DFT) y A.E, dan indicios que el compuesto de coordinación esperado está presente en el producto. Estos resultados nos permiten deducir que la especie precursora formada mediante este nuevo método, es más estable que los productos obtenidos a través del método de He *et. al.* Se debe continuar trabajando para obtener un espectro de RMN- ^1H , HR-ESI o un mono cristal apto para DRX, lo cual se podría lograr modificando los ligandos CH_3OH del complejo (**Pre-S**) para mejorar la estabilidad de la molécula objetivo.

Debido a los mejores resultados obtenidos utilizando el reactor de microondas, se procedió a diseñar y sintetizar los complejos finales con distintos ligandos bidentados, utilizando una metodología similar, que se discutirá a continuación.

5.7 Síntesis y caracterización complejo (C1)

Este complejo se sintetizó para poner a prueba el nuevo método de síntesis, utilizando un ligando bidentado sencillo como es la acetilacetona (acac) (**L1**) y que además su caracterización mediante UV-Vis se encuentra reportada en literatura³⁰.

El producto de síntesis se obtuvo con un rendimiento de 24,2%, lo cual se debe probablemente, a la baja solubilidad de la *meso*-porfirina en el medio de reacción.

La reacción se siguió cualitativamente mediante espectrofotometría de UV-Vis, como se puede observar en la figura 4.11 (sección 4.4.1, *vide supra*). De estos espectros se logra observar que en el paso 2 de la reacción, hay un desplazamiento batocrómico del $\lambda_{\text{máx}}$ de la banda de Soret de la porfirina en MeOH hacia 430 nm, que se puede atribuir al complejamiento de esta con Y(III) en el medio de reacción. Tras el calentamiento en microondas (paso 3) es posible notar que el $\lambda_{\text{máx}}$ retorna al valor de la porfirina libre. Es decir, el paso 3 de la reacción se podría omitir, y en tan solo 2 pasos, obtener el complejo deseado.

Tras el proceso de filtración y purificación, se caracterizó el producto obtenido. El espectro IR-medio muestra señales atribuibles tanto a la porfirina, en particular las bandas de los enlaces C-N del macrociclo, así como la banda del grupo carbonilo asociado al ligando acac (**L1**), y el espectro IR-lejano presenta bandas que se pueden asociar a vibraciones de los enlaces Y-O e Y-N⁵³. El espectro RMN-¹H, como en todos los casos, no nos permite confirmar la presencia del

complejo (**C1**) en el producto. El espectro UV-Vis del producto por su parte se compara con el de la porfirina libre en la figura 5.4 (*vide infra*). La banda a 300 nm se puede atribuir al ligando (**L1**) presente en el compuesto, sin embargo, la banda de Soret solo presenta un desplazamiento en su $\lambda_{\text{máx}}$ de 1 nm y las bandas Q (480-680 nm) no disminuyen en número. Estos resultados no coinciden con la caracterización del complejo reportado en literatura³⁰, por lo tanto, no es posible confirmar mediante este ensayo, que (**C1**) fue aislado.

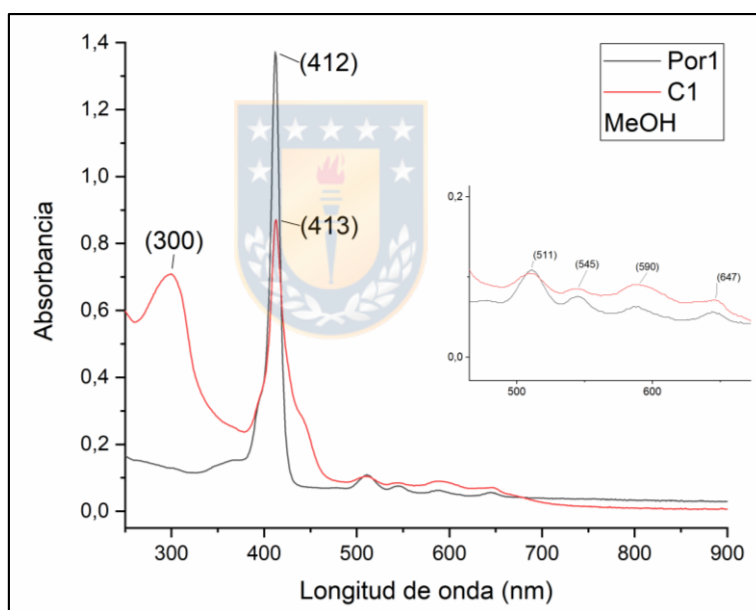


Figura 5.4: Espectros UV-Vis de la porfirina (**Por1**), en negro, y el producto de reacción de la síntesis del complejo (**C1**), en rojo. Registrados en MeOH a temperatura ambiente.

En cuanto al resultado del análisis elemental, este presenta variaciones respecto de los valores calculados de 1,6% para C, 13% para H y 4,2% para N. Esto nos indica que probablemente el complejo se ha formado, debido a la baja variación

con los valores de C y N calculados, sin embargo, su pureza no es la ideal y es necesario mejorar el método de separación. Además, estos porcentajes de variación, nos indican que es posible que la estructura planteada sea distinta a la geometría real del complejo formado.

Los resultados del A.E, en conjunto con el seguimiento de la reacción mediante UV-Vis, y el espectro IR, indican de forma preliminar, que existe coordinación del ligando *meso*-porfirina con el ion Y(III), para formar el complejo planteado. Sin embargo, los valores encontrados para el A.E deben llegar a una mayor concordancia con los valores calculados para ser aceptados por revistas de especialidad, además de ser apoyados con HR-ESI. Así mismo, el espectro UV-Vis del producto, como se mencionó previamente, no coincide con las bandas reportadas en literatura, por lo que es posible que, durante la etapa de purificación y re disolución, el complejo formado se descoordinara, y por ello en el espectro UV-Vis del producto solo se observan las bandas de absorción características del ligando (**L1**) y de la porfirina libre (**Por1**). Es necesario mejorar el método de purificación en la reacción, para trabajar en la obtención un espectro de masas de alta resolución (HR-ESI) u obtener un RMN-¹H explotable, que corrobore los resultados obtenidos por IR, y A.E principalmente.

5.8 Síntesis y caracterización complejo (**C2**)

El bajo rendimiento observado para esta síntesis se debe probablemente, al igual que para el caso de la síntesis del complejo (**C1**) a la baja solubilidad de la porfirina en el medio de reacción. El seguimiento de la reacción en la figura 4.13 (sección 4.4.2, *vide supra*) muestra en el paso 1 solo una banda de absorción con $\lambda_{\text{máx}} = 368$ nm que se asocia al ligando β -dicetona. En el paso 2 se observan las bandas de la porfirina, pero a diferencia de la síntesis del complejo (**C1**), no se observa una nueva banda con un desplazamiento hacia el rojo que nos dé información respecto de la coordinación, ni se observa un cambio en las bandas Q que de indicio de la coordinación. En el paso 3 de la reacción, no se logra observar la banda de Soret de la porfirina y solo es posible observar una banda ancha con $\lambda_{\text{máx}} = 367$ nm, asociada al ligando (**L2**). Esta información nos sugiere que durante la reacción predomina la coordinación de ligando β -dicetona con Y(III) y esto probablemente no permita luego la coordinación con la porfirina (**Por1**). Al observar el espectro del producto de la reacción, predominan las bandas de la porfirina libre, y la banda del ligando (**L2**), sin embargo, se observa una banda con $\lambda_{\text{máx}} = 444$ nm, que no se observó durante el avance de la reacción, y que pudiese ser atribuida a un desplazamiento en la banda de Soret de la porfirina, debido al complejamiento con Y(III). Esta información se complementa con el espectro FT-IR, del producto, el cual muestra las bandas de los enlaces CN y C=O ligeramente desplazadas, asociadas al ligando (**L2**) coordinados al ion

Y(III), así como las señales C-N asociadas al ligando *meso*-porfirina (**Por1**), y no se observa una banda para N-H, lo que indica la coordinación del ligando porfirinato. Además, se observa una banda intensa de del hidroxilo por la presencia de la molécula de MeOH en el complejo. Además, las bandas del rango IR-lejano son atribuibles a enlaces de tipo Y-O e Y-N⁵³, comparando con los datos teóricos y literatura. Con esta información es posible concluir de manera preliminar que la entidad de coordinación **C2**, se ha formado, pero ensayos de A.E y HR-ESI son necesarios para una autenticación completa del complejo.

5.9 Síntesis y caracterización complejo (**C3**)

El bajo rendimiento observado para esta síntesis se debe probablemente, al igual que para el caso de sus análogos (**C1**) y (**C2**) a la baja solubilidad de la porfirina en el medio de reacción. El seguimiento de la reacción se puede observar en la figura 4.15 (sección 4.4.3, *vide supra*). En el primer paso de la reacción es posible observar la banda de la pirazolona (**L3**) a 290 nm. Luego en el paso 2, tras añadir la porfirina (**Por1**), el espectro presenta la banda de la porfirina libre a 413nm y una nueva banda a $\lambda_{\text{máx}} = 428\text{nm}$ que nos indica la coordinación del macrociclo aromático al centro metálico de Y(III). Esta banda se sigue observando en el paso 3, pero disminuye en intensidad, de forma similar como ocurrió en el paso 3 para la síntesis del complejo (**C1**). Este cambio en las bandas nos sugiere que el calentamiento en microondas no favorece la coordinación del ligando (**Por1**) una

vez que esta ya ha ocurrido, lo que se complementa con el bajo rendimiento observado para esta síntesis.

El espectro FT-IR del complejo muestra bandas similares al ligando pirazolona, en particular de los enlaces C-H, C=O y C=C, ligeramente desplazados en comparación con el ligando libre, lo que nos indica probablemente la coordinación de este al ion de Y(III). Además, no se observa una banda asociada al enlace N-H que se pueda atribuir a la porfirina libre, pero si se observan las señales de los enlaces C-N pirrólicos del macrociclo. Por su parte, la región de IR-lejano, muestra bandas que pueden ser asociadas a vibraciones de los enlaces Y-O e Y-N, comparando con los datos teóricos y reportados⁵³. Por tanto, es posible confirmar la presencia de complejo en estado sólido, mediante el espectro FT-IR. El espectro UV-Vis en CHCl₃ del producto de la reacción, muestra una banda intensa a entre 290-330 nm atribuida al ligando (**L3**) y se observa una banda con $\lambda_{\text{máx}}=419$ nm atribuida a la porfirina libre. La banda a 444 nm, puede ser atribuida al complejo (**C3**) debido a un desplazamiento batocrómico comparando con la banda de la porfirina libre, de forma similar como ocurre con el complejo (**C2**). Además, este es el primer espectro que presenta un cambio considerable en la forma de las bandas Q. Cómo se puede ver en la figura 5.5 (*vide infra*), las bandas Q de la porfirina libre disminuyen en intensidad en orden I>II>III>IV, en cambio para el espectro del complejo (**C3**) se observa que IV>II≈I≈III. Además, la banda I y III disminuyen su intensidad relativa en el complejo, mientras que la banda II se mantiene y la banda IV aumenta significativamente, lo que puede indicar que

hay un progreso hacia la disminución esperada de 4 a 2 bandas Q, para confirmar la formación del complejo. Una mayor purificación en el producto, para eliminar el remanente de porfirina y pirazolona, es requerido para afirmar con certeza la identidad del complejo mediante el espectro UV-Vis. Así mismo, es necesario complementar el espectro FT-IR y UV-Vis con ensayos de análisis elemental y espectrometría de masas de alta resolución (HR-ESI).

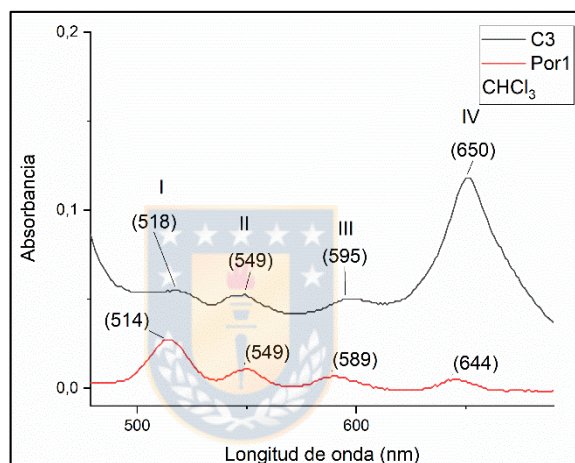


Figura 5.5: Espectro UV-Vis de las bandas Q de la porfirina (**Por1**), en rojo, y el producto de la síntesis del complejo (**C3**), en verde. Registrado en CHCl_3 .

En resumen, para los resultados obtenidos para la síntesis mediante microondas de los complejos (**Pre-S**), (**C1**), (**C2**) y (**C3**), es posible considerar una mejora considerable en la síntesis. Comparando con los resultados obtenidos para las síntesis de complejos mediante disolución precursora, fue posible observar un cambio importante en los espectros de seguimientos de reacción. Mientras que para el método convencional no se observó cambio alguno durante el avance de reacción, en los métodos a través de microondas, se lograron observar

desplazamientos importantes a la banda de Soret de la porfirina durante el seguimiento de las reacciones, atribuible al complejamiento entre *meso*-porfirina y metal. Además, se notó que el procedimiento para la síntesis de los complejos **(C1)**, **(C2)** y **(C3)**, presenta el mayor cambio en las bandas de absorción en los primeros 2 pasos. Aparentemente, en el paso 3 de calentamiento por microondas, disminuye la coordinación observada, como se evidenció las figuras 4.11, 4.13 y 4.15, (sección 4.4, *vide supra*). Los resultados tras la purificación del complejo **(Pre-S)** presentan un buen precedente, y en particular el resultado de A.E indica que probablemente el complejo precursor se ha sintetizado, y presenta una mayor estabilidad en comparación con los precursores obtenidos por el método de He *et al.* Los resultados tras la purificación sugieren para **(C1)**, **(C2)** y **(C3)** que los complejos fueron sintetizados, pero no aislados con alta pureza debido a la presencia de bandas de absorción de los ligandos libres en los espectros UV-Vis. Cabe destacar que estas síntesis se han realizado por primera vez en nuestro grupo de investigación y no existe reportes similares en literatura, por lo que aún queda mucho por optimizar para mejorar en la purificación y rendimientos experimentales. Los resultados preliminares en cuanto al seguimiento de reacción por UV-Vis, son positivos. Los resultados de los productos tras la purificación, si bien nos indican que probablemente los complejos se han formado, no son definitivos, por ende, es necesario buscar nuevos métodos que nos permita aislar efectivamente los compuestos de

coordinación. Además de complementar los resultados obtenidos con ensayos de A.E, HR-ESI y trabajar en la obtención de mono cristales aptos para DRX.



6. CONCLUSIÓN

Tras la discusión de los resultados expuestos en este trabajo, es posible concluir lo siguiente:

Se logró sintetizar el ligando 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirina (**Por2**) con buen rendimiento (55%) y caracterizar mediante técnicas estándar. Además, se caracterizó el ligando 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**Por1**), mediante RMN-¹H y UV-Vis, el cual fue utilizado posteriormente para la síntesis de diversos compuestos de coordinación. La obtención de ambos ligandos permitió acceder a bloques de construcción adecuados para elaborar nuestro primer prototipo de rotor molecular.

Se logró sintetizar los ligandos bidentados dipolares β-dicetona (**L2**) y pirazolona (**L3**) con buenos rendimientos (61,3% y 66,7%, respectivamente). Estos ligandos bidentados fueron autenticados mediante técnicas estándar, abriendo nuevas posibilidades en la línea de investigación de nuestro grupo.

Se realizó una amplia explotación sobre las distintas variantes de síntesis de los complejos precursores del tipo (**Pre1**) de fórmula general: $\{[\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)\text{-}\kappa^4\text{-N}\}\{(\text{H}_2\text{O})_3\text{-}\kappa^3\text{-O}\}\text{Ln}\}\text{Cl}$, con Ln= Y(III), La(III) o Eu(III). Su caracterización fue realizada mediante FT-IR entregando resultados esperados para la formación de los complejos. Sin embargo, los resultados obtenidos para RMN-¹H y UV-Vis no

fueron consistentes. Por lo que no fue posible aislar y comprobar la estabilidad de esta familia de compuestos precursores.

Se diseñaron dos nuevos métodos de síntesis nunca antes reportados mediante un reactor de microondas, para la obtención del complejo precursor (**Pre-S**) y los complejos finales (**C1**), (**C2**) y (**C3**). Se realizó un seguimiento a las reacciones mediante espectrofotometría UV-Vis y se observó complejamiento atribuido a un desplazamiento en la banda de Soret de la *meso*-porfirina libre. Tras el proceso de purificación no se logró aislar y caracterizar a totalidad los complejos objetivos. Sin embargo, para los complejos (**Pre-S**), (**C1**) fue posible obtener buenos resultados a través de sus espectros FT-IR y mediante A.E, lo que permite concluir que las especies formadas en estas reacciones se acercan a los complejos objetivos. En cuanto a los espectros FT-IR y UV-Vis de los complejos (**C2**) y (**C3**) ofrecieron buenos resultados respecto a su caracterización, sin embargo, no son de carácter definitivos. Se proyecta, continuar estudiando las condiciones de reacción y los métodos de separación/purificación con el fin de obtener una caracterización completa de los complejos objetivos, mediante UV-Vis, RMN-¹H, A.E y HR-MS, además de trabajar en la obtención de mono cristales aptos para DRX.

Es posible concluir que este trabajo no nos permitió comprobar la Hipótesis y objetivo general planteado de forma definitiva. Sin embargo, avances importantes

se llevaron a cabo en cuanto al desarrollo de nuevos métodos sintéticos para poder obtener los prototipos de maquinaria molecular propuestos. La obtención de estas entidades de coordinación, así como autenticar categóricamente su estructura molecular, es clave para estudiar en el futuro las potenciales aplicaciones de estos en ONL-2 y rotación sincronizada mediante STM.

Estos resultados obtenidos, en el contexto de la pandemia COVID-19, son de carácter preliminares y una mayor cantidad de investigación se debe implementar. Se llevaron a cabo la mayor cantidad de ensayos y síntesis que fueron posibles, sin embargo, las restricciones de tiempo y movilidad propias de la pandemia, en conjunto con los efectos psicológicos y sociales de esta sobre los investigadores involucrados en este trabajo, no nos permitieron obtener los resultados esperados para cumplir con la totalidad de los objetivos planteados.

7. REFERENCIAS

1. Mohammed, H. S. & Tripathi, V. D. Medicinal Applications of Coordination Complexes. *J. Phys. Conf. Ser.* **1664**, (2020).
2. Lihi, N., Bunda, S., Udvardy, A. & Joó, F. Coordination chemistry and catalytic applications of Pd(II)–, and Ni(II)–sulfosalan complexes in aqueous media. *J. Inorg. Biochem.* **203**, 110945 (2020).
3. Bruce, D. W., O'Hare, D. & Walton, R. I. *Molecular Materials*. Wiley **3**, (2010).
4. Andruh, M. Inorganic Molecular Materials. *Comptes rendus - Chim.* **15**, 837 (2012).
5. Maury, O. & Le Bozec, H. *Metal-Based Quadratic Nonlinear Optical Materials*. *Molecular Materials* (2010). doi:10.1002/9780470686058.ch1
6. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics. The nonlinear optics susceptibility* (Academic Press, 2003). doi:10.1016/b978-012121682-5/50002-x
7. Mostaço-Guidolin, L., Rosin, N. L. & Hackett, T. L. Imaging collagen in scar tissue: Developments in second harmonic generation microscopy for biomedical applications. *Int. J. Mol. Sci.* **18**, (2017).
8. Shirai, Y., Osgood, A. J., Zhao, Y., Kelly, K. F. & Tour, J. M. Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars. *Nano Lett.* **5**, 2330–2334 (2005).
9. Ramström, O. Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2016.

- Molecular Machines. *R. Swedish Acad. Sci.* **1**, 1–14 (2016).
10. Browne, W. R. & Feringa, B. L. Making molecular machines work. *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals* 79–89 (2009).
doi:10.1142/9789814287005_0009
 11. Zhang, Y. *et al.* A chiral molecular propeller designed for unidirectional rotations on a surface. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
 12. Rapenne, G. & Joachim, C. Single Rotating Molecule-Machines: Nanovehicles and Molecular Motors. *Top. Curr. Chem.* **354**, 253–277 (2014).
 13. Jimenez-Bueno, G. & Rapenne, G. Technomimetic molecules: Synthesis of a molecular wheelbarrow. *Tetrahedron Lett.* **44**, 6261–6263 (2003).
 14. Castelvechi, D. Drivers gear up for world's first nanocar race. *Nature* **544**, 278–279 (2017).
 15. Ye, T. *et al.* Changing stations in single bistable rotaxane molecules under electrochemical control. *ACS Nano* **4**, 3697–3701 (2010).
 16. Zhang, Y. *et al.* Simultaneous and coordinated rotational switching of all molecular rotors in a network. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 706–712 (2016).
 17. Wasio, N. A. *et al.* Correlated rotational switching in two-dimensional self-assembled molecular rotor arrays. *Nat. Commun.* **8**, 1–6 (2017).
 18. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615–625 (1987).
 19. Tang, J. H. *et al.* Single-molecule level control of host-guest interactions in

- metallocycle-C60 complexes. *Nat. Commun.* **10**, 1–9 (2019).
20. Hansma, P., Elings, V., Marti, O. & Bracker, C. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. *Science (80-.)*. **242**, 209–216 (1988).
 21. Stefak, R., Ratel-Ramond, N. & Rapenne, G. Synthesis and electrochemical characteristics of a donor-acceptor porphyrinate rotor mounted on a naphthalocyaninato europium complex. *Inorganica Chim. Acta* **380**, 181–186 (2012).
 22. He, H. Near-infrared emitting lanthanide complexes of porphyrin and BODIPY dyes. *Coord. Chem. Rev.* **273–274**, 87–99 (2014).
 23. He, H. S., Wong, W. K., Li, K. F. & Cheah, K. W. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of monoporphyrinate lanthanide complexes. *Synth. Met.* **143**, 81–87 (2004).
 24. He, H., May, P. S. & Galipeau, D. Monoporphyrinate ytterbium(iii) complexes with new ancillary ligands: Synthesis, structural analysis and photophysical investigation. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 4766–4771 (2009). doi:10.1039/b822364e
 25. Tanaka, T. & Osuka, A. Conjugated porphyrin arrays: synthesis, properties and applications for functional materials. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 943–969 (2014).
 26. Bulach, V., Sguerra, F. & Hosseini, M. W. Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1468–1478 (2012).

27. Marchetti, F., Pettinari, C., Di Nicola, C., Tombesi, A. & Pettinari, R. Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **401**, 213069 (2019).
28. Liu, T. & Chen, J. Extraction and separation of heavy rare earth elements : A Highlights : *Sep. Purif. Technol.* 119263 (2021). doi:10.1016/j.seppur.2021.119263
29. Duncan, N. C., Garner, C. M., Nguyen, T., Hung, F. & Klausmeyer, K. Electronic effects in the reaction of 1,3-diaryl-1,3-diketones with hydrazinopyridines. *Tetrahedron Lett.* **49**, 5766–5769 (2008).
30. Wong, C. P. & Bisset, G. [5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato(2-)] Lanthanides and Some [5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato(2-)] Actinides. *Inorg. Synth.* **22**, 156–162 (2006).
31. Matamala-Cea, E., Valenzuela-Godoy, F., González D., Arancibia, R., Dorcet, V., Hamon, J-R., Novoa, N. Efficient preparation of 5,10,15,20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin. Microwave assisted v/s conventional synthetic method, X-ray and hirshfeld surface structural analysis. *J. Mol. Struct.* **1201**, (2020).
32. He, H., Sykes, A. G., Galipeau, D., Ng, S. W. & Ropp, M. Crystallography and photoluminescence properties of β -diketonate monoporphyrinate ytterbium(III) complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 1051–1053 (2008).
33. Tshipis, A. C. DFT flavor of coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **272**, 1–29 (2014).

34. Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10757–10816 (2009).
35. Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C. & Marguerettaz, A. M. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* **52**, 827–836 (1987).
36. Drouet, S. *et al.* Cubic nonlinear optical properties of new zinc tetraphenyl porphyrins peripherally functionalized with electron-rich Ru(II) alkynyl substituents. *Tetrahedron* **68**, 10351–10359 (2012).
37. Adler, A. D., Longo, F. R. & Finarelli, J. D. A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin. *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1966).
38. Merhi, A. Synthesis of new organic and organometallic Porphyrin Assemblies for Optics. *Insa Rennes* (2013).
39. Rita, G. *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. Macro To Nano Spectroscopy* (InTech, 2012).
40. Butcher, R. J., Jameson, G. B. & Storm, C. B. Crystal Structure of meso-Tetratolylporphyrin: Implications for the Solid-State ¹⁵N CPMAS NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2978–2980 (1985).
41. Ralphs, K., Zhang, C. & James, S. L. Solventless mechanochemical metallation of porphyrins. *Green Chem.* **19**, 102–105 (2017).
42. Smith, K. M., Bobe, F. W., Minnetian, O. M. & Abraham, R. J. The NMR

- spectra of porphyrins-25. *Tetrahedron* **40**, 3263–3272 (1984).
43. Shokova, E. A., Kim, J. K. & Kovalev, V. V. evich. *1,3-Diketones. Synthesis and properties. Russian Journal of Organic Chemistry* **51**, (2015).
 44. Gren, E. Y., Grinvalde, A. K. & Vanag, G. Y. IR spectra and enolization of some β -diketones. *J. Appl. Spectrosc.* **6**, 253–255 (1967).
 45. Sato, Y., Morimoto, M., Segawa, H. & Shimidzu, T. Twisted intramolecular charge-transfer state of a donor-acceptor molecular system with a β -diketone bridge. Tuning of emission through structural restriction by metal cation coordination. *J. Phys. Chem.* **99**, 35–39 (1995).
 46. Zawadiak, J., Mrzyczek, M. & Piotrowski, T. Synthesis and properties of aromatic 1,3-diketones and bis-(1,3-diketones) obtained from acetophenone and phtalic acids esters. *Eur. J. Chem.* **2**, 289–294 (2011).
 47. Belmar, J. *Et Al.* Synthesis of 1-N-Alkyl-3-Methyl- And 1-N-Alkyl-3- Phenyl-5-Pyrazolones and Formyl derivatives. *Boletín Soc. Chil. Química* **46**, (2001).
 48. Li, D. *et al.* Novel pyrazolone derivatives and corresponding europium(III) complexes: Synthesis and properties research. *Dye. Pigment.* **158**, 28–35 (2018).
 49. BELMAR, J., ALDERETE, J., PARRA, M. & ZUÑIGA, C. SYNTHESIS AND TAUTOMERISM OF NEW 1-n-ALKYL-5-PYRAZOLONE DERIVATIVES. *Boletín la Soc. Chil. Química* **44**, (1999).
 50. Zerbi, G. & Alberti, C. Infrared spectra of pyrazoles-I Pyrazoles mono-alkyl

substituted. *Spectrochim. Acta* **18**, 407–423 (1962).

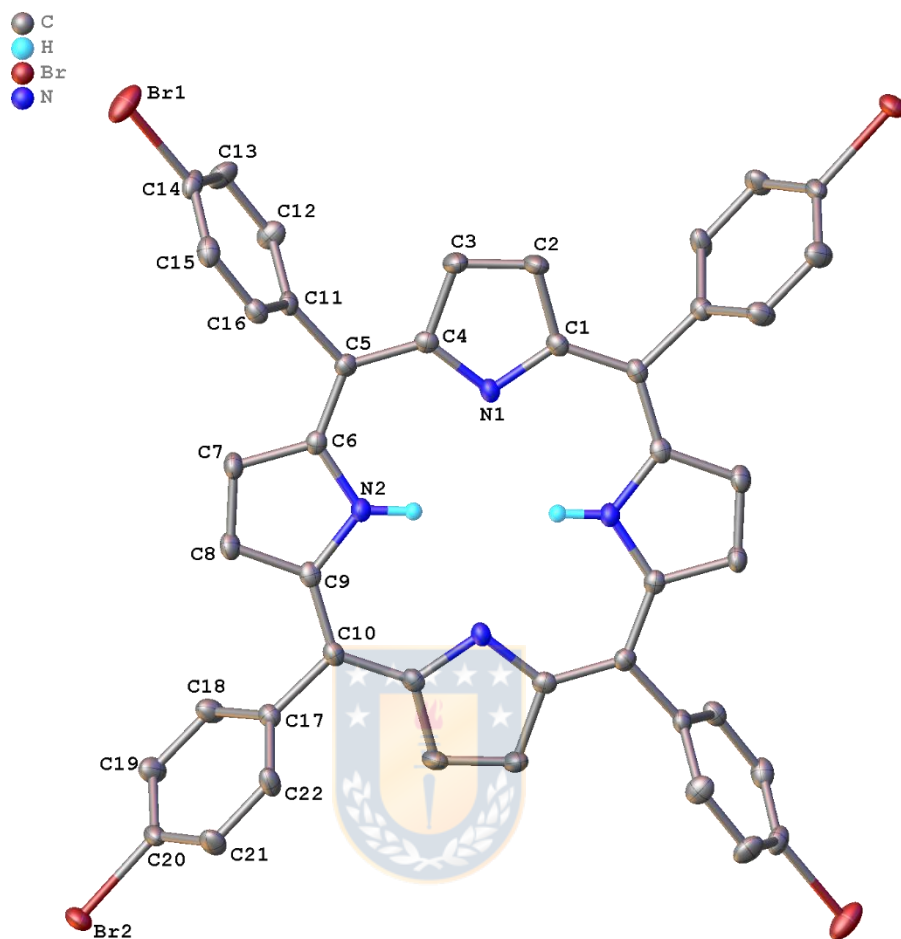
51. Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G. & Vyvyan, J. *Introduction to Spectroscopy*. (Brooks/cole).
52. Ezzayani, K. *et al.* Building-up novel coordination polymer with magnesium porphyrin: Synthesis, molecular structure, photophysical properties and spectroscopic characterization. Potential application as antibacterial agent. *Inorganica Chim. Acta* **514**, 119960 (2021).
53. Drożdżewski, P. M. & Kopacz, K. Far-infrared spectra of lanthanide complexes with 8-hydroxyquinoline. *Monatshefte für Chemie Chem. Mon.* **120**, 187–190 (1989).



8. ANEXOS

Anexo N°1: Tabla de parámetros experimentales para difracción de Rayos X de mono cristal de la *meso*-porfirina A4 (**Por2**) y estructura molecular del ligando.

	Porfirina (Por2)
Fórmula Empírica	C ₄₄ H ₂₆ Br ₄ N ₄
Masa Molar (g·mol ⁻¹)	930.33
T de colección (K)	150(2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.33 x 0.16 x 0.15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c
a (Å)	27.018(3)
b (Å)	6.1841(7)
c (Å)	26.339(4)
α(°)	90
β(°)	115.487(4)
γ(°)	90
Z	4
Densidad calculada (g·cm ⁻³)	1.556
V (Å ³)	3972.6(8)
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	4.088
F(000)	1832
Color del cristal	azul
θ rango (°)	3.028 a 27.476
rango h, k, l	-32/34 -8/8 -34/34
No. Refl. colectadas	23992
No. Refl. independientes	4528 [R(int)a = 0.0574]
Datos / restricciones / parámetros	4528 / 0 / 235
Índices R finales [I>2σ(I)]	R _{1a} = 0.0358, wR _{2b} = 0.0726
Índices R (todos los datos)	R _{1a} = 0.0520, wR _{2b} = 0.0784
Goof / (F2)	1.013
Mayor Dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	1.578 y -1.389
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Tipo de corrección de absorción	multi-scan



Nota: Las elipsoides termale fueron dibujadas en un 50% de probabilidad, y se muestra una numeración parcial debido a la presencia de un centro de inversión generando la unidad $-x, -y, -z$.

Anexo N°2: Resultados espectros FT-IR.

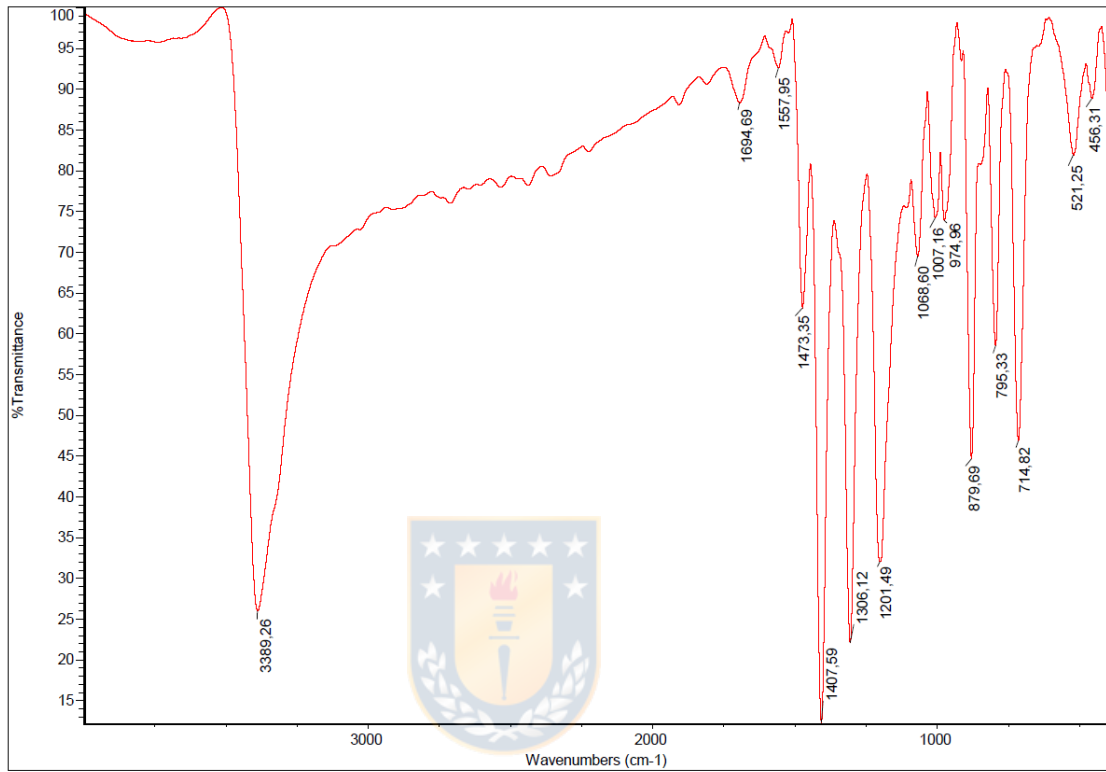


Figura 9.1: Espectro FT-IR (Por2), registrado en KBr.

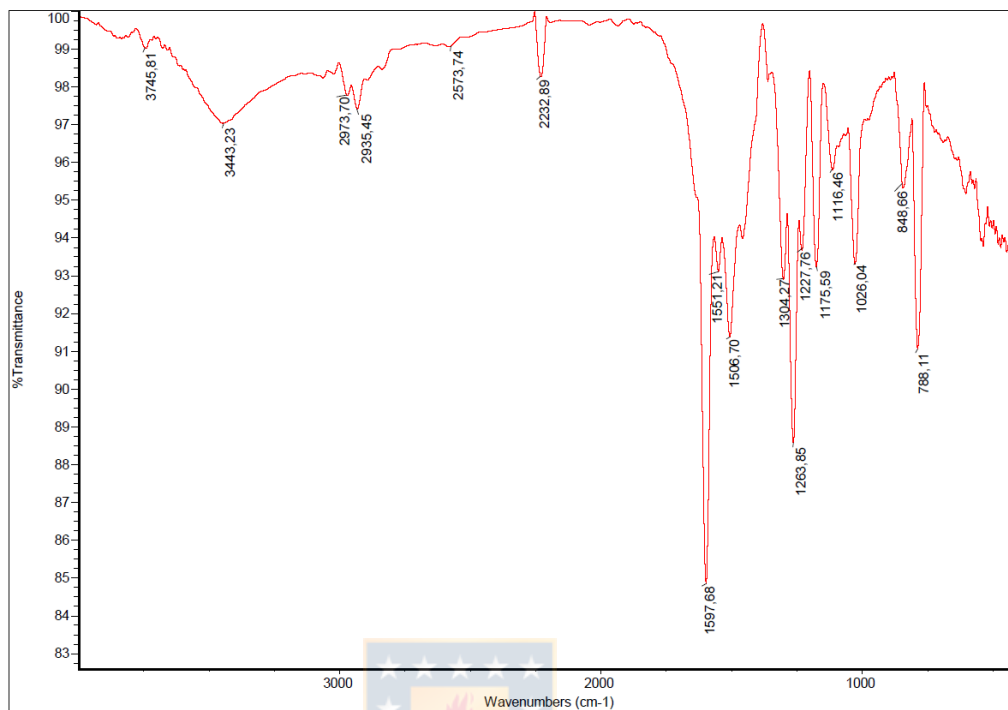


Figura 9.2: Espectro FT-IR (L2), registrado en KBr.

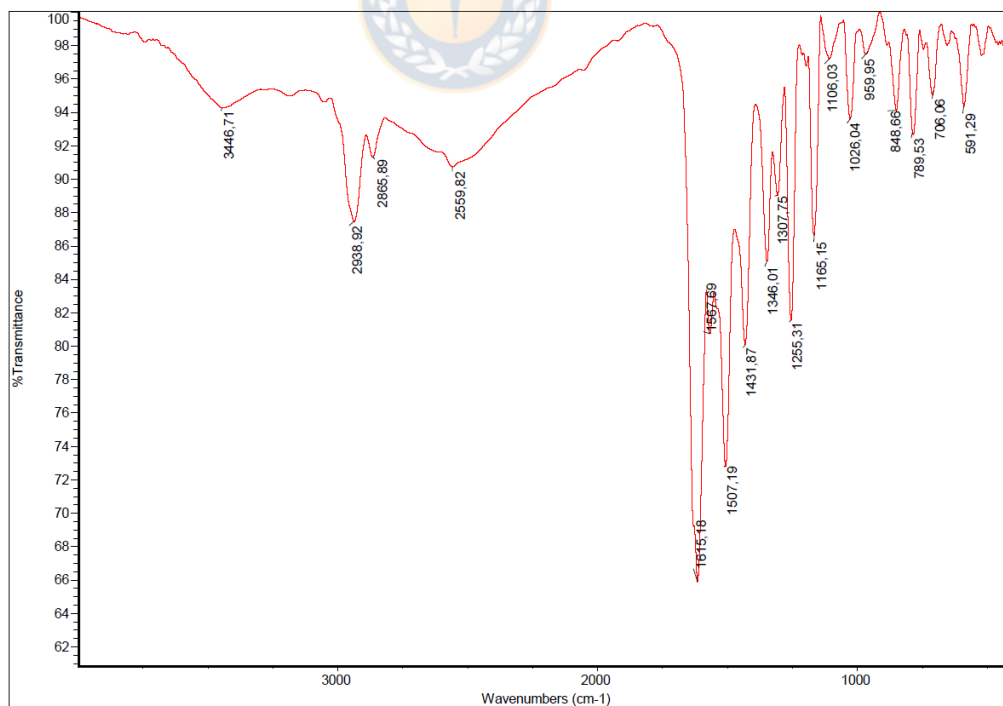


Figura 9.3: Espectro FT-IR (L3), registrado en KBr.

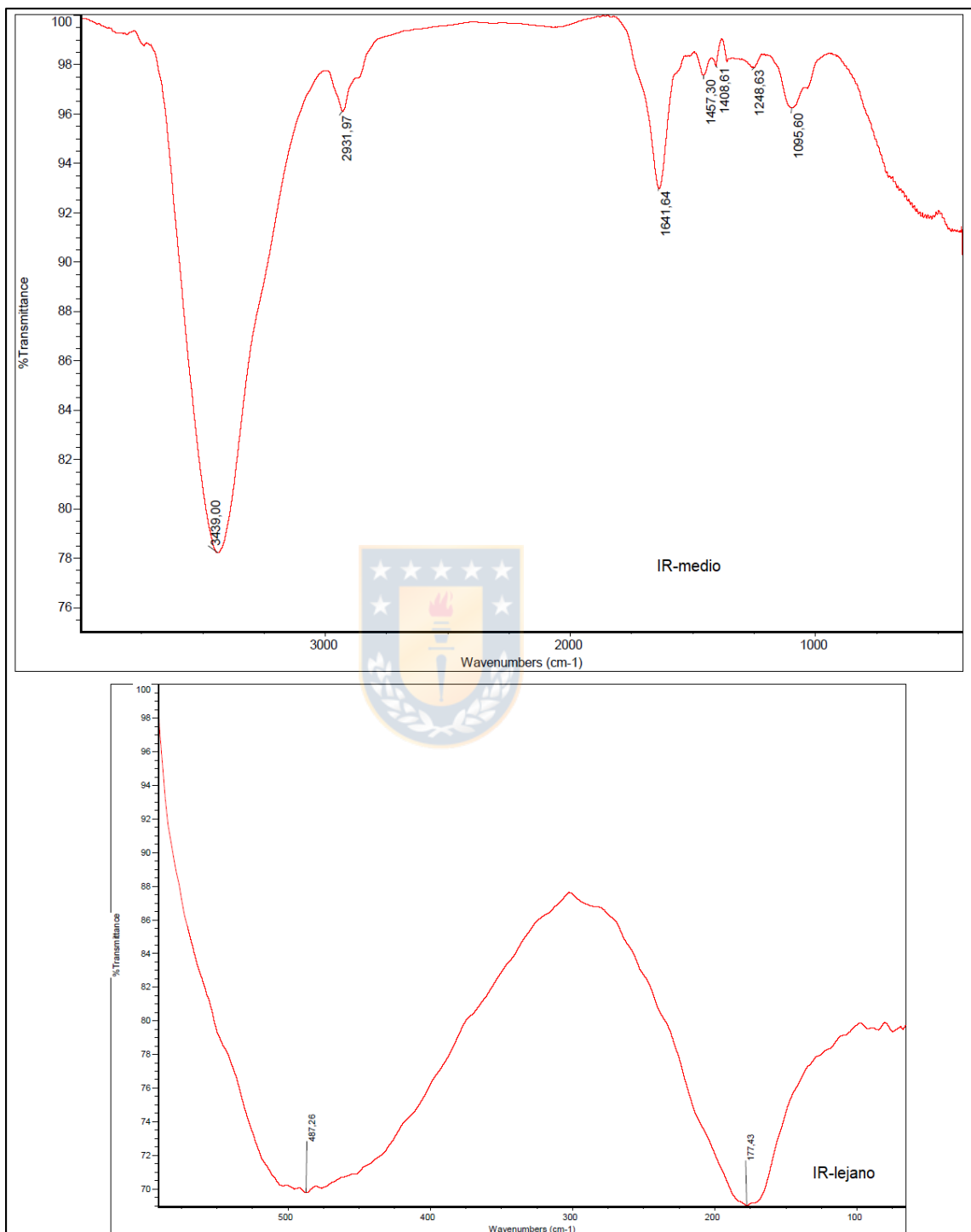


Figura 9.4: Espectro FT-IR medio y lejano (**Pre1a**), registrado en KBr.

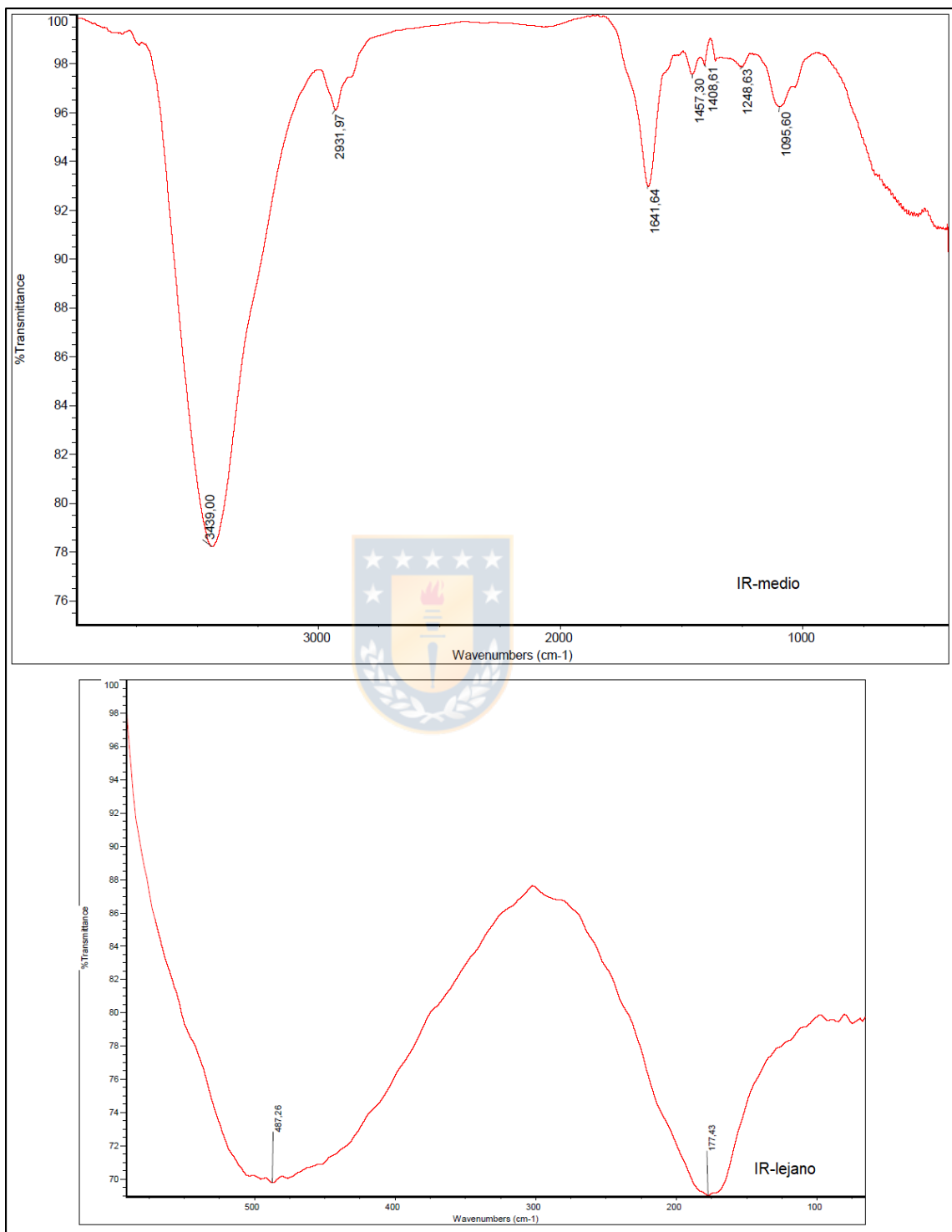


Figura 9.5: Espectro FT-IR medio y lejano (**Pre1b**), registrado en KBr.

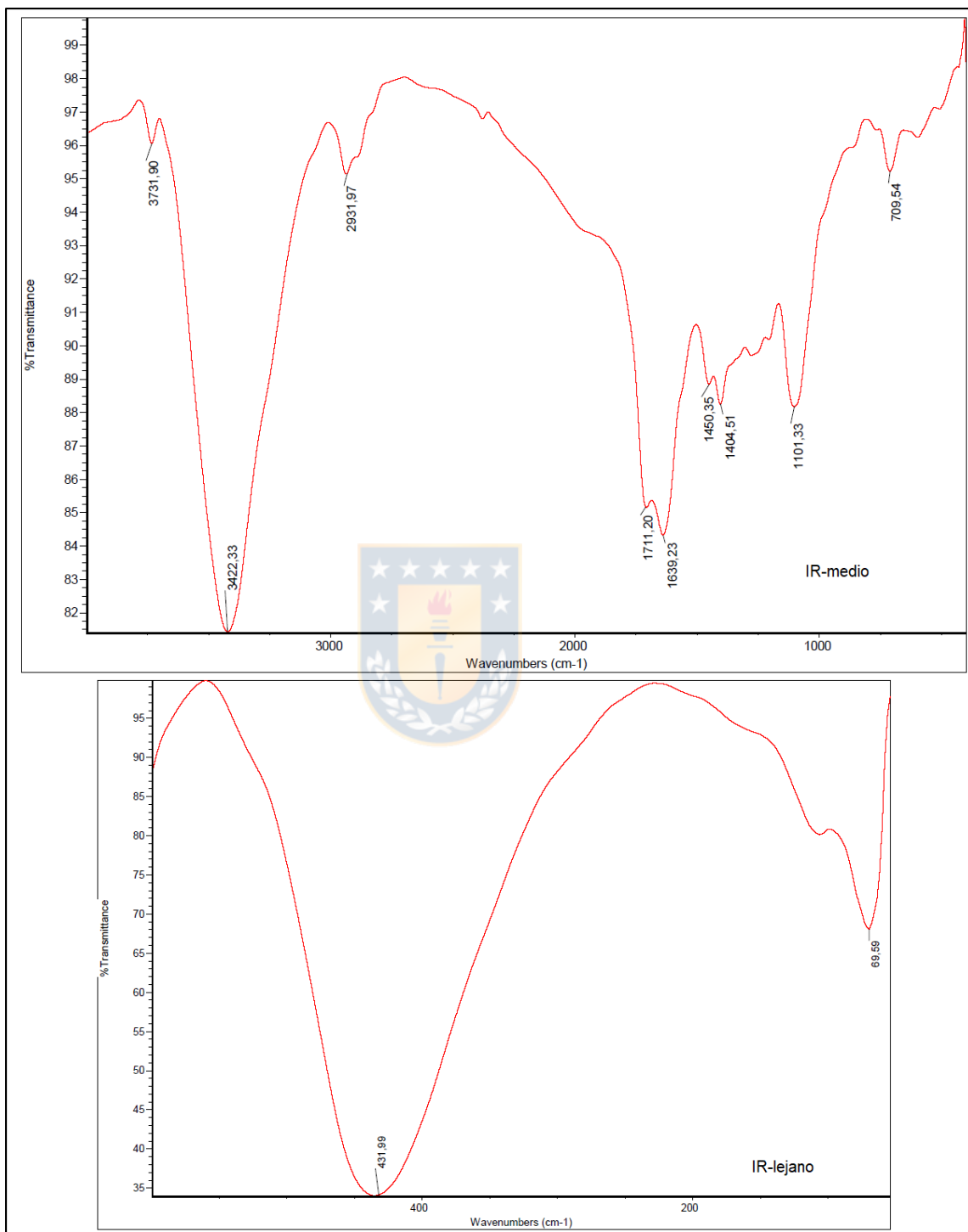


Figura 9.6: Espectro FT-IR medio y lejano (**Pre2a**), registrado en KBr.

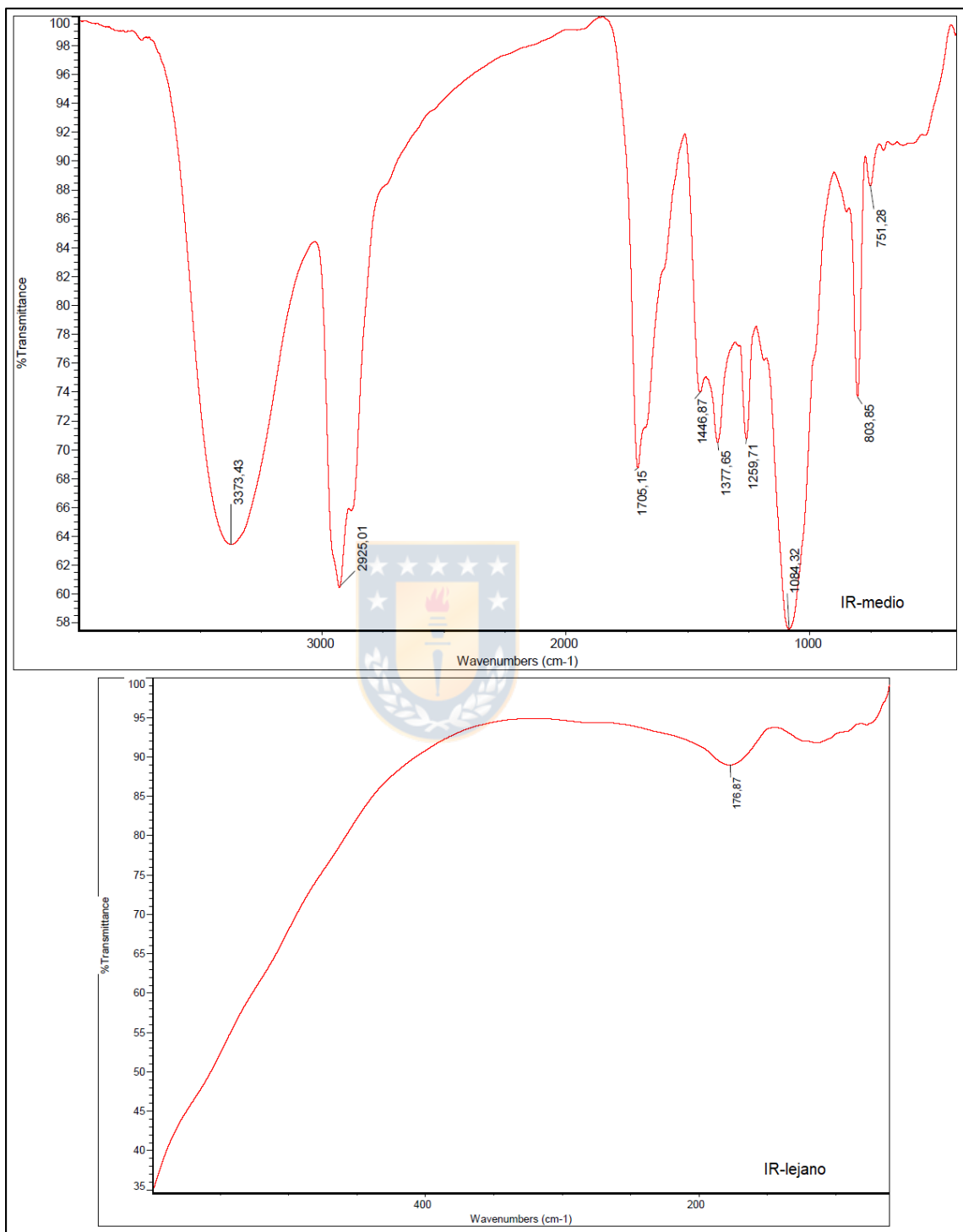


Figura 9.7: Espectro FT-IR medio y lejano (**Pre2b**), registrado en KBr.

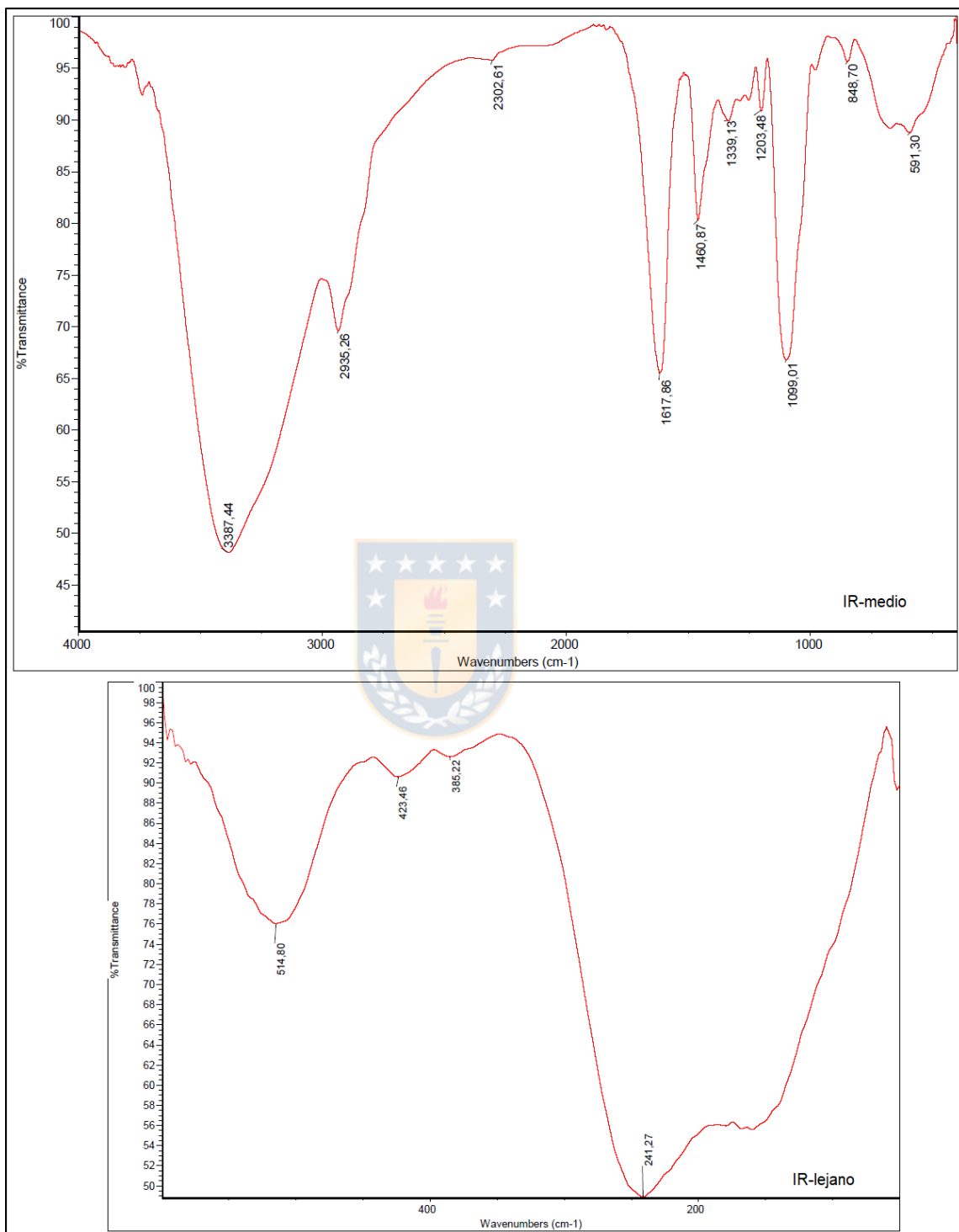


Figura 9.10: Espectro FT-IR medio y lejano (**Pre-S**), registrado en KBr.

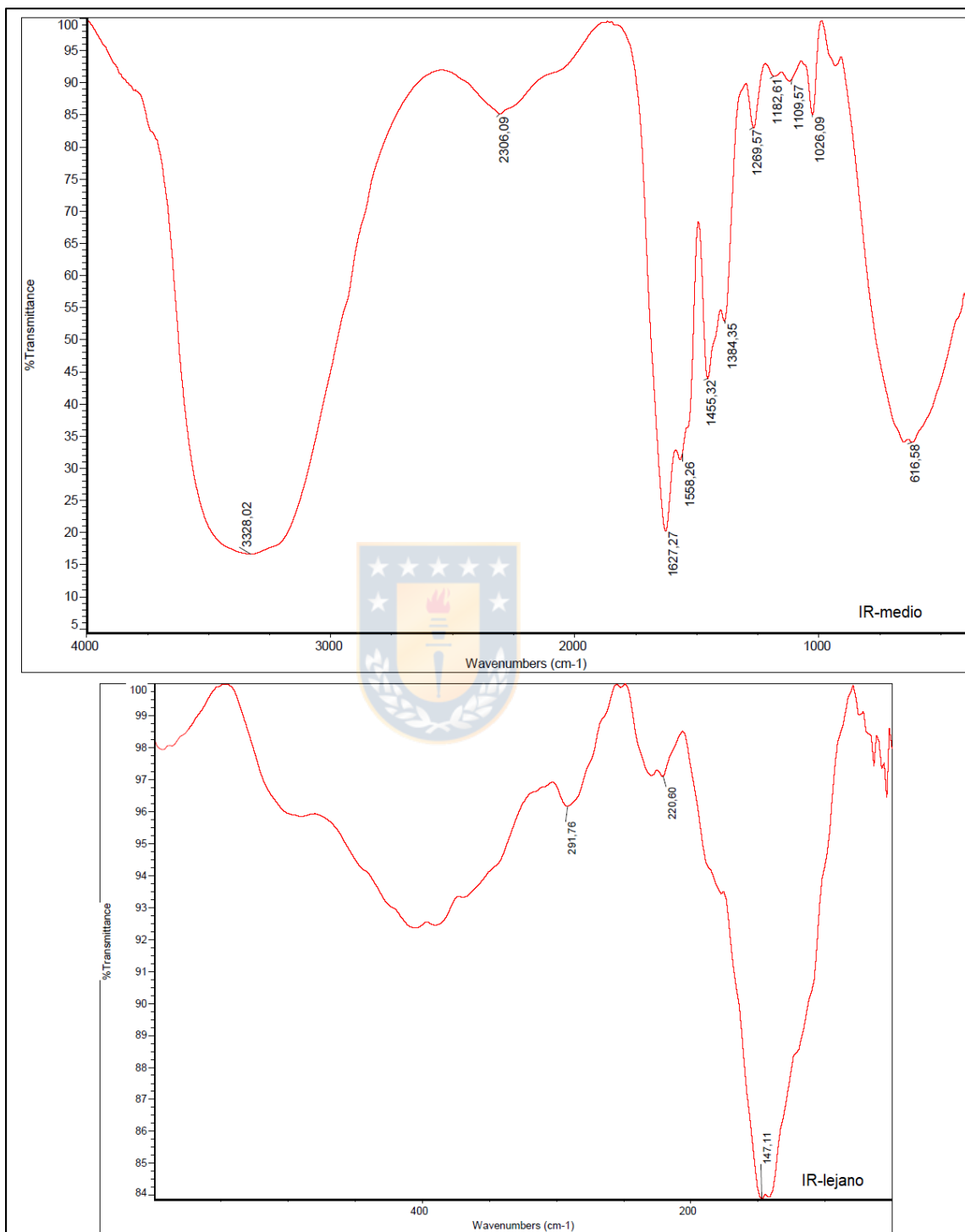


Figura 9.11: Espectro FT-IR medio y lejano (C1), registrado en KBr.

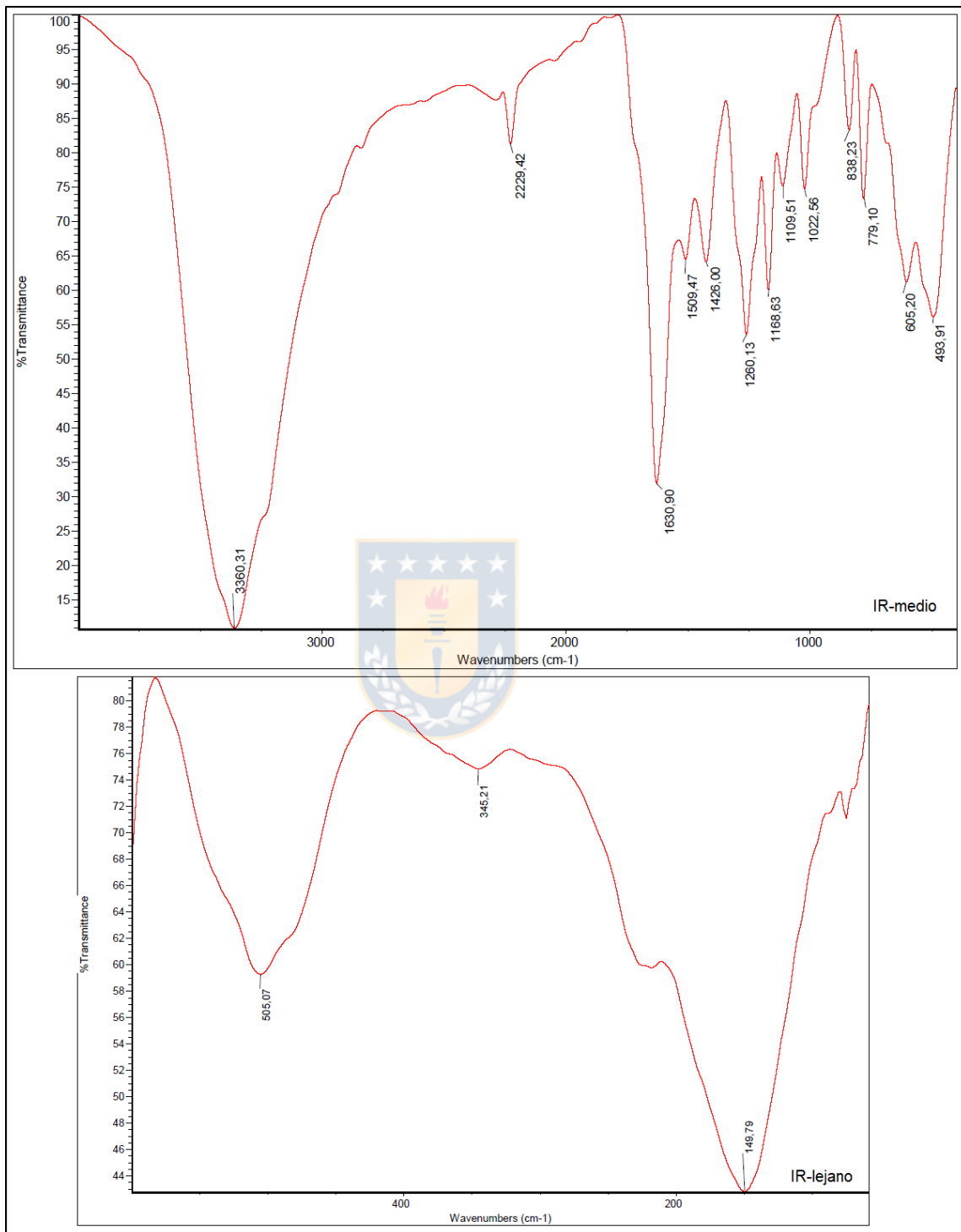


Figura 9.12: Espectro FT-IR medio y lejano (C2), registrado en KBr.

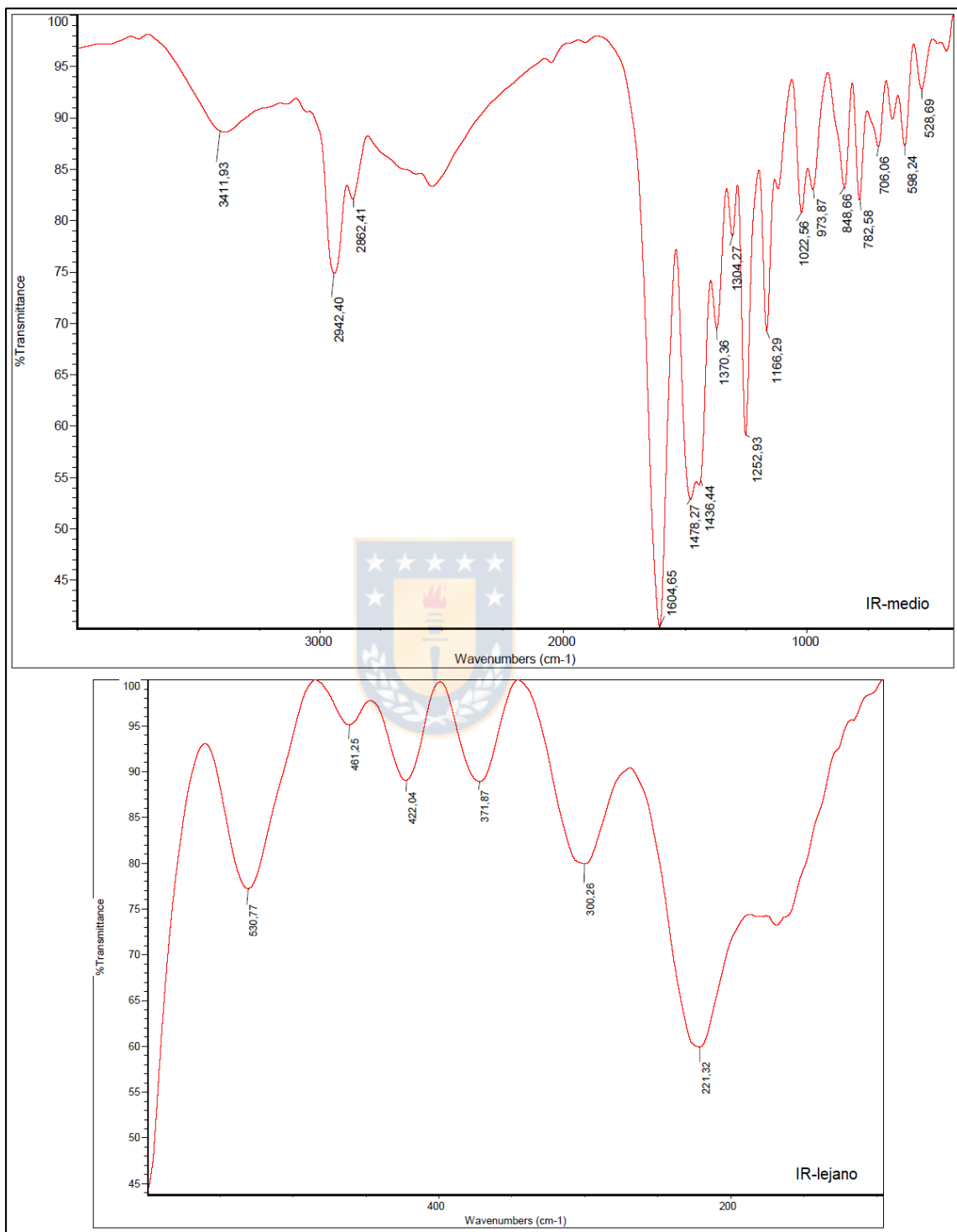


Figura 9.13: Espectro FT-IR medio y lejano (C3), registrado en KBr.

Anexo N°3: Resultados espectros RMN.

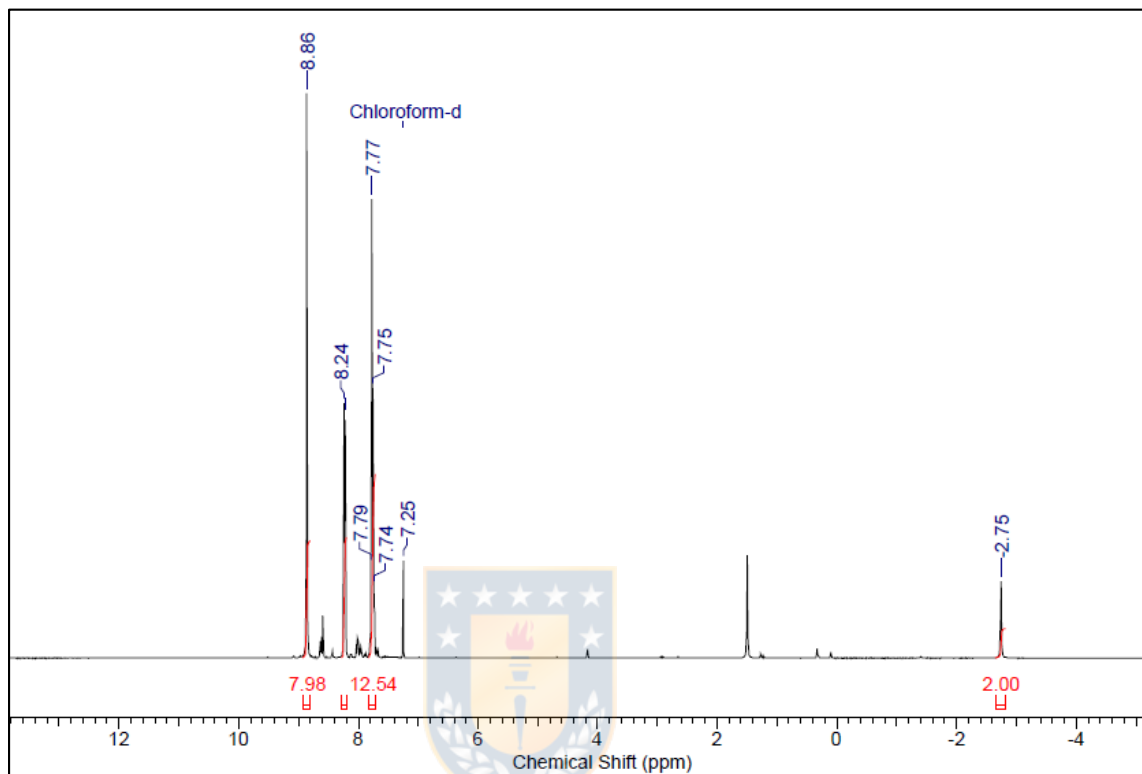


Figura 9.14: Espectro RMN- ^1H (**Por1**), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

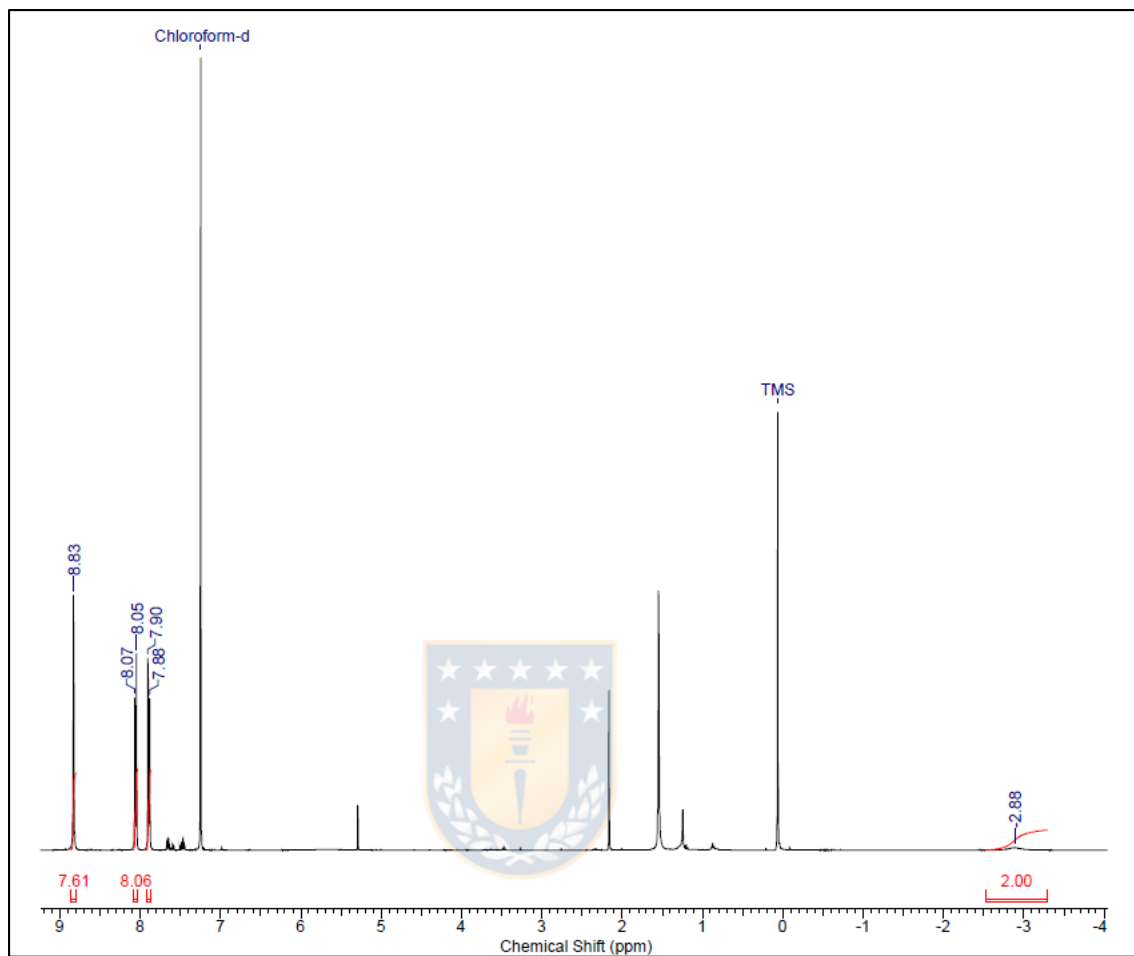


Figura 9.15: Espectro RMN- ^1H (**Por2**), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

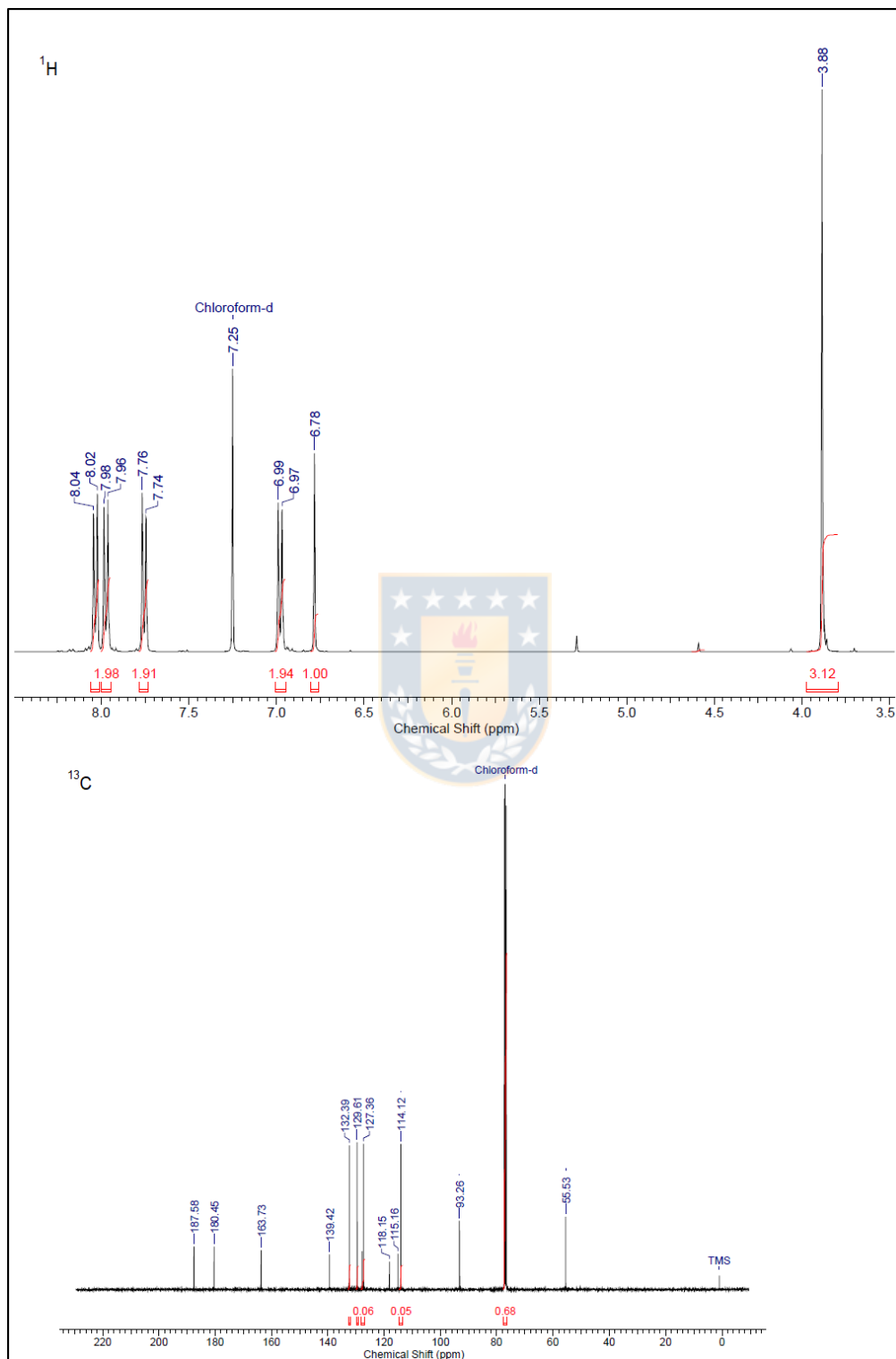


Figura 9.16: Espectros RMN-¹H-¹³C (L2), registrados en CDCl₃ a temperatura ambiente.

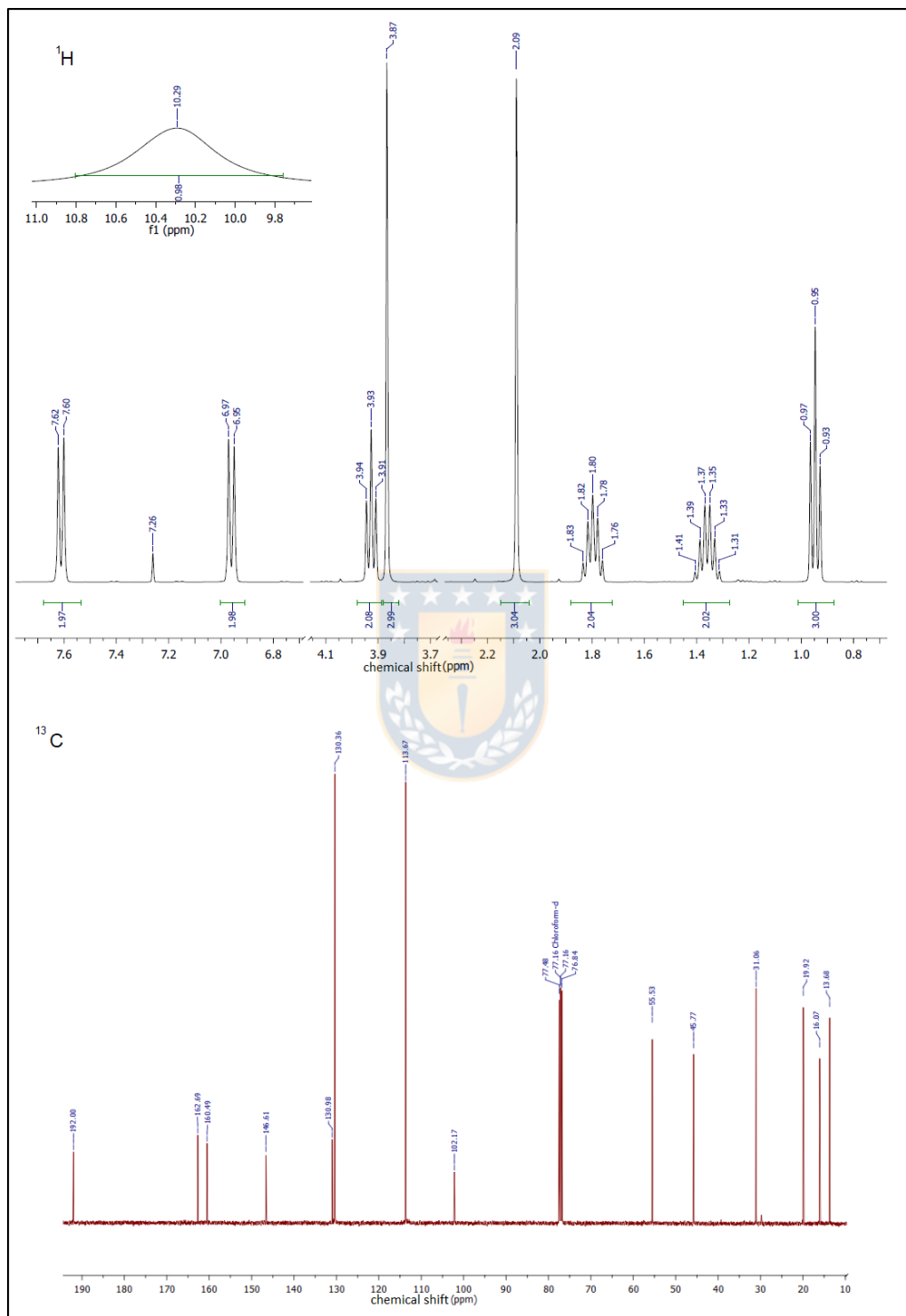


Figura 9.17: Espectros RMN-¹H-¹³C (L3), registrados en CDCl₃ a temperatura ambiente.

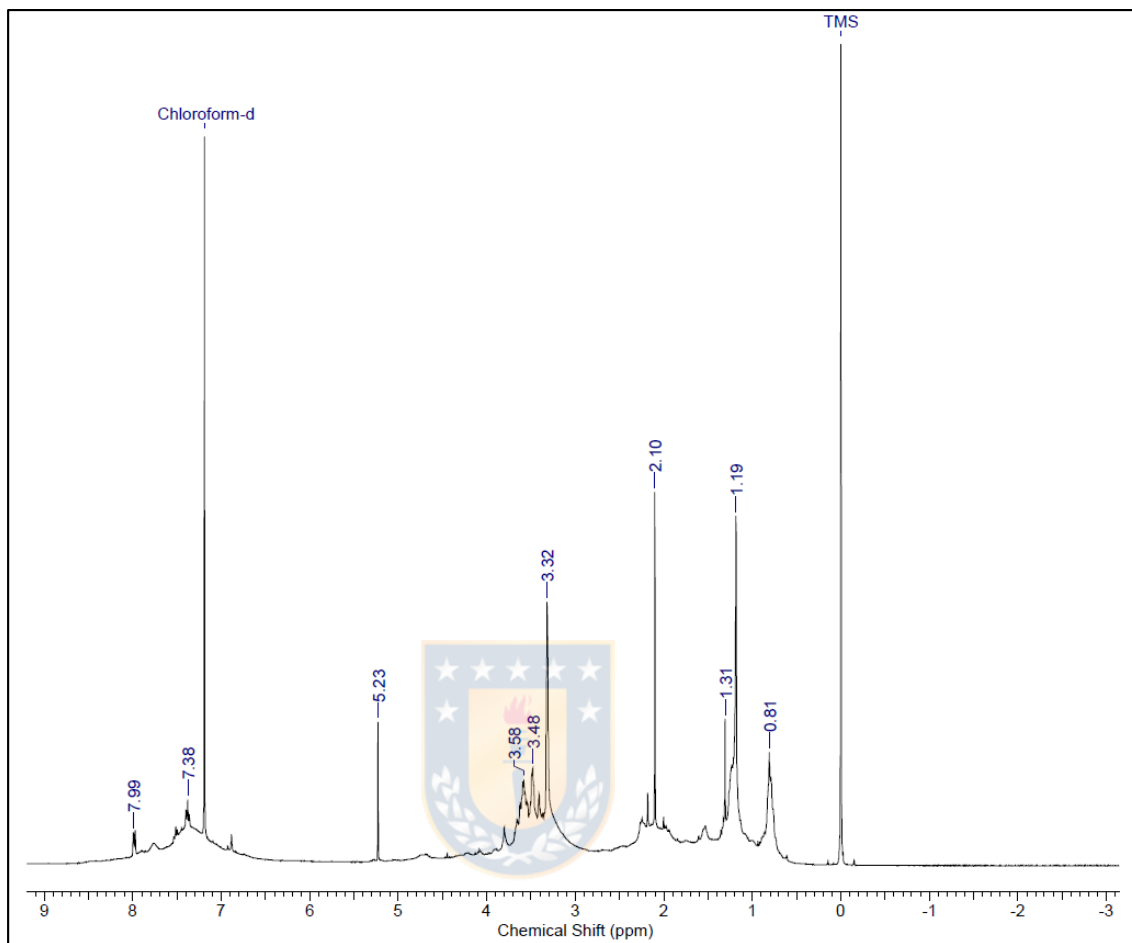


Figura 9.18: Espectro RMN- ^1H (**Pre1a**), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

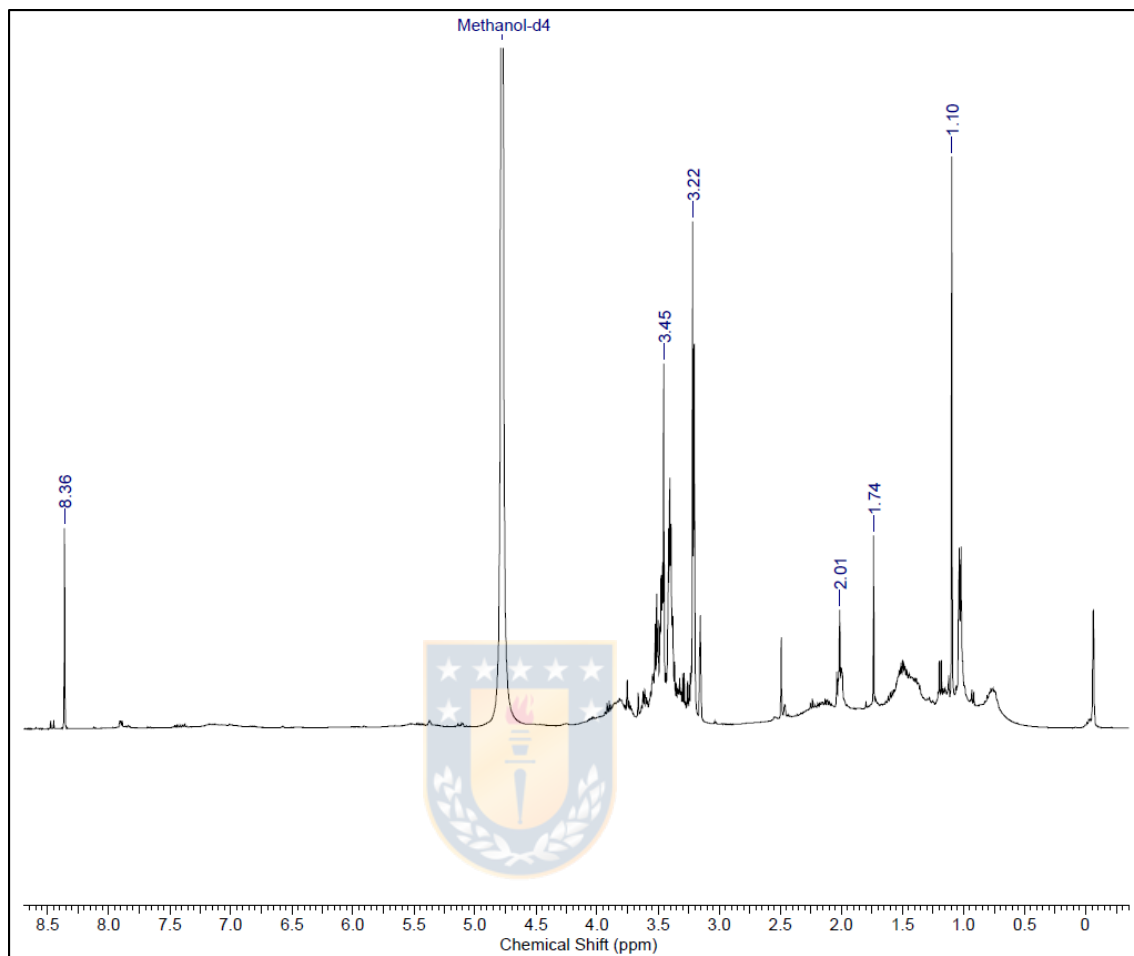


Figura 9.19: Espectro RMN- ^1H (**Pre1b**), registrado en CD_3OD a temperatura ambiente.

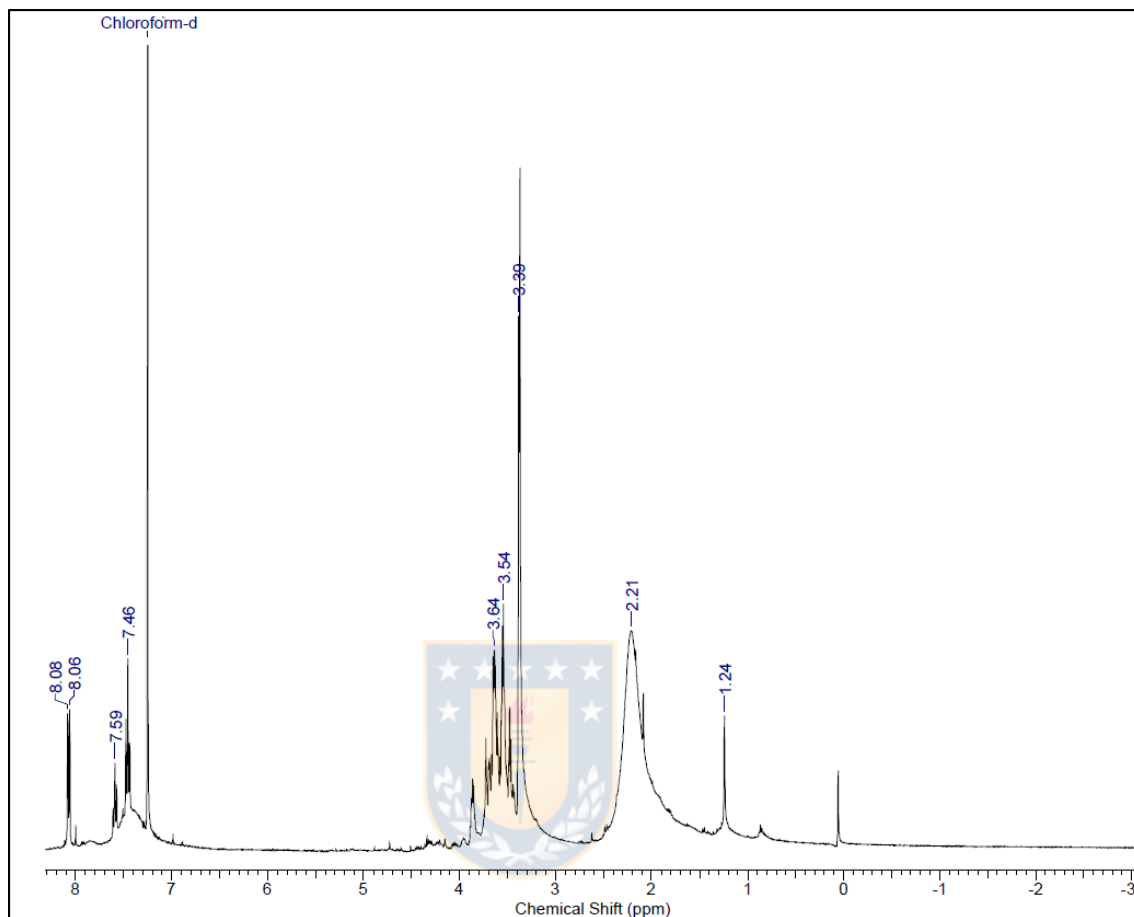


Figura 9.20: Espectro RMN- ^1H (**Pre2a**), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

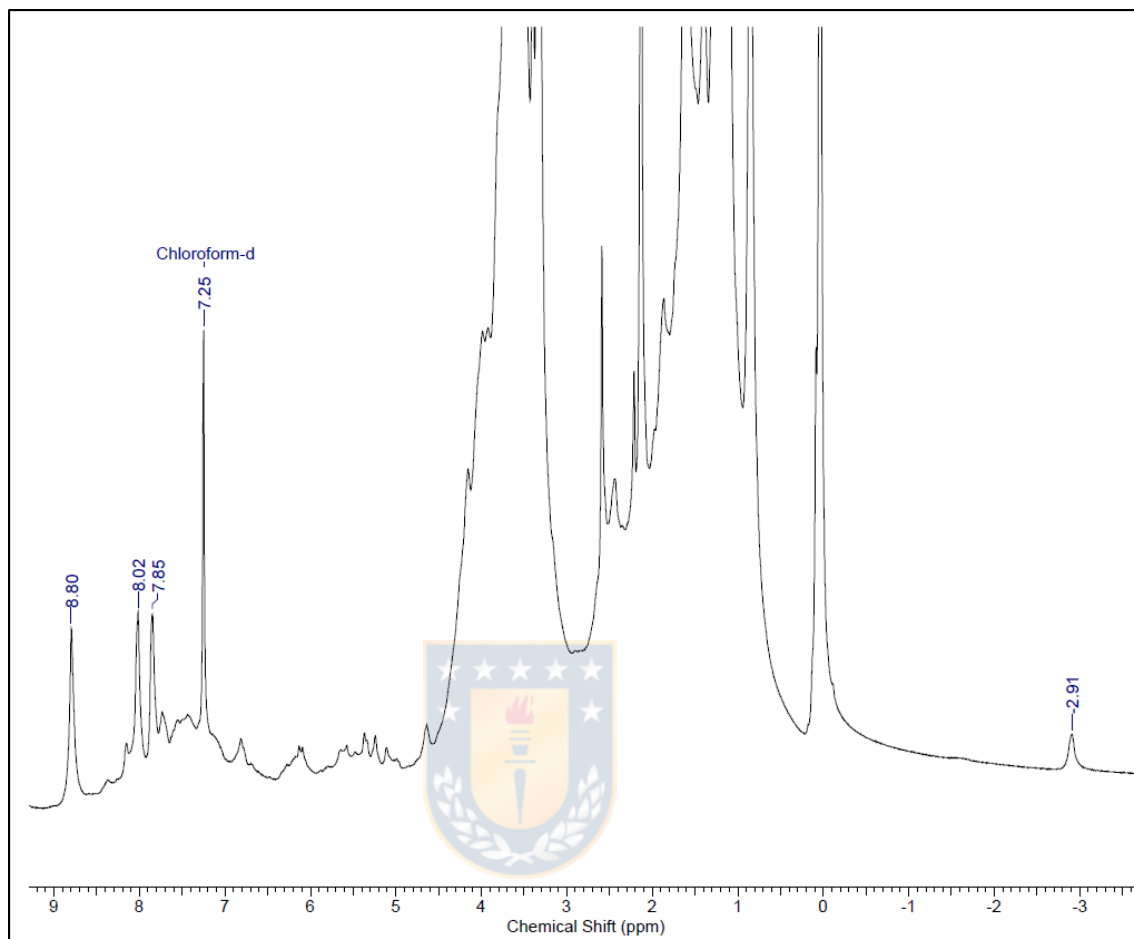


Figura 9.21: Espectro RMN- ^1H (**Pre2b**), registrado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

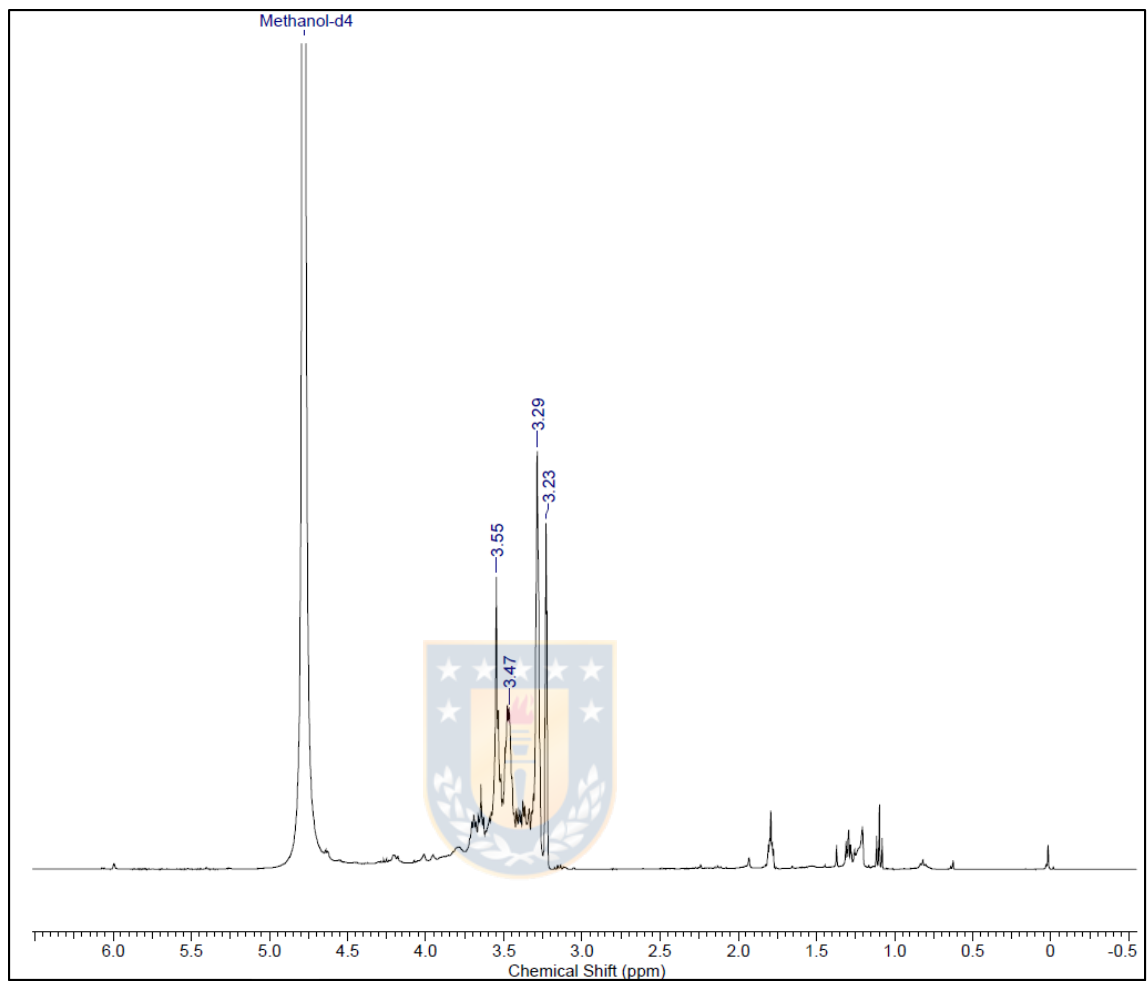


Figura 9.22: Espectro RMN-¹H (Pre-S), registrado en CD₃OD a temperatura ambiente.

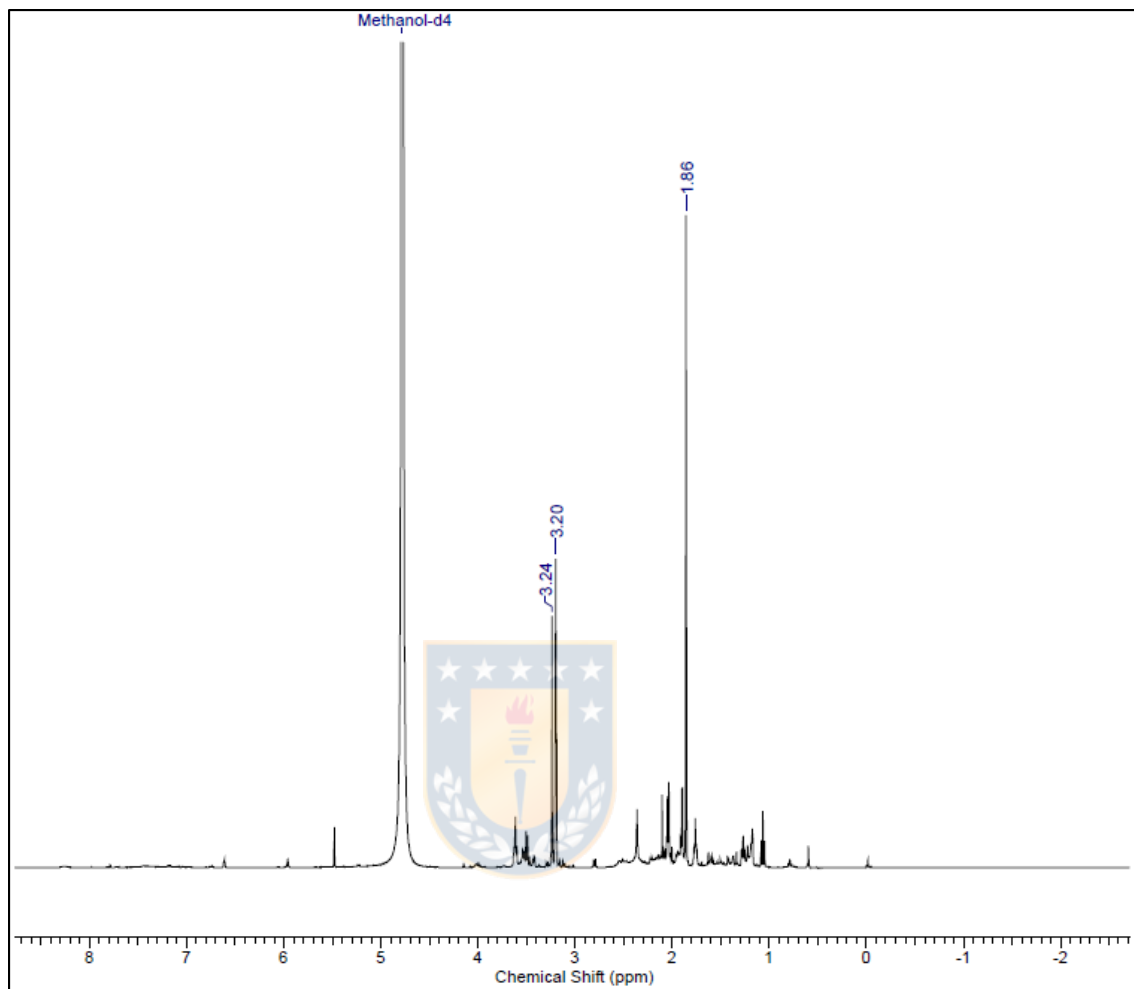


Figura 9.23: Espectro RMN- ^1H (**C1**), registrado en CD_3OD a temperatura ambiente.