



**Universidad de Concepción
Facultad Farmacia**

Exploración Estructural y Textural de Polímeros de Coordinación de Alta Dimensionalidad Basados en Bispirazolonas y Lantánidos

POR RODRIGO FERNANDO CASTILLO GÓMEZ

Tesis presentada a la Facultad de Farmacia de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Bioquímico

Profesor Guía

Dr. Claudio Jiménez A.
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Profesor Patrocinante

Dr. Claudio Jiménez A.
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Profesora co-Guía

Dra. Paulina Hidalgo C.
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Mayo, 2024

Concepción, Chile

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

*Ximena, Rodrigo
Este trabajo es para ustedes*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es el resultado del apoyo, tutela y compañía de muchas personas, las que me complace decir forman parte de mi círculo social, familiar y laboral. Me gustaría comenzar agradeciendo a mis compañeros de laboratorio, los que hicieron de mi estadía en el laboratorio de síntesis covalente y no covalente un momento agradable, formando un círculo de trabajo que retroalimentaba constantemente nuestro trabajo y conocimiento.

Agradezco a mis amigos y ahora colegas de bioquímica, sin duda uno de los pilares fundamentales en mi desarrollo profesional y personal, sin ustedes no hubiese podido soñar con llegar a este punto de la carrera.

Agradezco a mis tutores, la Dra. Paulina Hidalgo y el Dr. Claudio Jiménez, por siempre darme la guía que necesitaba, por compartir conmigo sus conocimientos siempre que lo necesite y por asegurarse de que pudiese seguir avanzando en un proyecto que a pesar de que tuvo tropiezos, encontramos la forma de progresar y concluir. Además, me gustaría agradecer a los doctores Jorge Vergara y David Villaman, los que se tomaron el tiempo de enseñarme sobre algunas de las técnicas presentadas en este trabajo y sus fundamentos, espero poder corresponder a su buena voluntad algún día.

Mi llegada a Concepción fue respaldada por mi familia, agradezco a mis abuelas por cuidar de mi este tiempo, recibí siempre su cariño a pesar de estar a cientos kilómetros de ustedes. Agradezco infinitamente a mis tíos, Lorena y Freddy que siempre me han acompañado en cada etapa de mi vida, ustedes son sin lugar a duda mi segundo hogar.

Agradezco a mis padres por todo el apoyo que me han dado, ustedes me enseñaron la disciplina, resiliencia y perseverancia con la que pude sobrepasar cada obstáculo que se me cruzó durante estos años, esto es fruto de nuestro esfuerzo y sacrificio.

Finalmente agradezco el financiamiento de los proyectos FONDECYT 1221631, ANILLO ACT210059, y EQM200158, los que además de costear los gastos asociados al trabajo de laboratorio, también me dieron la oportunidad de asistir a congresos en dos ocasiones.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iv
TABLA DE CONTENIDOS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ABREVIATURAS	viii
INDICE DE FIGURAS	ix
Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Química Supramolecular	2
1.2. Metalosupramoléculas	5
1.2.2. Polímeros de coordinación	9
1.2.3. Metal-Organic Frameworks	11
1.3. Metales de transición interna: Lantánidos	12
1.4.1. Pirazolona como ligando orgánico en polímeros de coordinación	17
1.4.2. Derivados de pirazolona: Nitrosopirazolona	19
1.4.3. Bis-pirazolonas: derivados politópicos y divergentes de pirazolonas ..	21
2. HIPÓTESIS	24
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivo general	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. Metodología	25
4.1. Síntesis de los conectores	26
4.1.1. <i>Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo) [1]</i>	27
4.1.2. <i>Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo) [2]</i>	28
4.1.3. <i>Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol) [3]</i>	29
4.1.4. <i>Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol) [4]</i>	30
4.1.5. <i>Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H-pirazol-5-ol) [5]</i>	30

4.1.6. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona) [NP ₁]	31
4.1.7. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona) [NP ₂]	32
4.1.8. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-metil-1H-pirazol-5-ona) [NP ₃]	33
4.1.9. Síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol [6]	34
4.1.10. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo [7]	35
4.1.11. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo [8]	36
4.2. Síntesis de complejos de coordinación	37
4.2.1. Síntesis de Dímeros supramoleculares	37
4.2.1.1. Síntesis del dímero [NP ₂ ·Y]	38
4.2.1.2. Síntesis del dímero [NP ₃ ·Y]	39
4.2.1.3. Síntesis del dímero [NP ₂ ·Tb]	40
4.2.1.4. Síntesis del dímero [NP ₂ ·Dy]	41
4.2.1.5. Síntesis del dímero [NP ₂ ·Ho]	42
5. Resultados y discusión	43
5.1.1. Síntesis de bis-β-cetoésteres	43
5.1.2. Tautomerismo y caracterización de β-cetoésteres	45
5.2. Síntesis de bis-hidroxiiminopirazolonas	48
5.2.1 Síntesis de bis-pirazolonas mediante bis-β-cetoésteres y terbutilhidracina.	48
5.2.2. Síntesis de bis-pirazolonas mediante bis-β-cetoésteres y fenilhidracina	51
5.2.3. Síntesis de bis-pirazolonas mediante alquilésteres e hidracinas	55
5.3. Síntesis de complejos basados en lantánidos	61
5.3.1. Síntesis de complejos mediante síntesis solvotermal	61
5.3.2. Exploración estructural de dímeros [NP _n ·Ln]	64
5.3.3. Fotoluminiscencia del dímero [NP ₃ ·Y].	79
6. Conclusión	84
7. Bibliografía	87
8. Anexo	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.2.1.1: Datos cristalográficos dímero [NP ₂ ·Y].....	38
Tabla 4.2.1.2: Datos cristalográficos dímero [NP ₃ ·Y].....	39
Tabla 4.2.1.3: Datos cristalográficos dímero [NP ₂ ·Tb].....	40
Tabla 4.2.1.4: Datos cristalográficos dímero [NP ₂ ·Dy].....	41
Tabla 4.2.1.5: Datos cristalográficos dímero [NP ₂ ·Ho].....	42
Tabla 5.3.1: Condiciones para diversos ensayos en síntesis solvotermal.....	63
Tabla 5.3.2: Geometrías comunes para sistemas con 9 vacantes de coordinación.....	68
Tabla 5.3.3: Distancias de enlace en los anillos de pirazolona presentes en los dímeros [NP _n ·Ln].....	74
Tabla 5.3.4: Datos de estudios fotofísicos para el Ligando (NP3) y el dímero [NP ₃ ·Y].....	82
Tabla 8.1: Valores obtenidos del análisis estructural mediante SHAPE code.....	113
Tabla 8.2: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP ₂ ·Y].....	113
Tabla 8.3: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP ₃ ·Y].....	114
Tabla 8.4: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP ₂ ·Tb].....	114
Tabla 8.5: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP ₂ ·Dy].....	115
Tabla 8.6: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP ₂ ·Ho].....	115

ABREVIATURAS

1D: Unidimensional

2D: Bidimensional

3D: Tridimensional

DMF: *N,N*-Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

MeOH: Metanol

EtOH: Etanol

NHR: No hubo reacción

Et₃N: Trietilamina

FT-IR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

RMN ¹H: Resonancia magnética nuclear de ¹H

RMN ¹³C: Resonancia magnética nuclear de ¹³C

HMBC: *Heteronuclear multiple bond correlation*

UV-vis: Espectroscopia ultravioleta-visible

RF: Valor de retención

MOF: *Metal organic framework*

SMM: *Single molecule magnet*

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Molécula de naturaleza anfipática (A), que con su extremo apolar (denotado en rojo) se organiza de manera de dejar su extremo más polar hacia afuera (B), logrando una conformación general (C) más estable en medio acuoso.....	3
Figura 1.2. Metalosupramoléculas con ligandos de naturaleza: a) orgánica,10 b) inorgánica,11 y c) mixta12 (ligandos de naturaleza orgánica e inorgánica coordinando el mismo centro metálico).....	6
Figura 1.3. a) Caja molecular, b) nudo molecular, c) metalo-macrocielo, d) metalo helicato.....	8
Figura 1.4. A la derecha un complejo discreto homometálico (simétrico), A la izquierda un complejo discreto heterometálico (asimétrico).....	9
Figura 1.5. Clasificación de las metalosupramoléculas según extienden su red cristalina en el espacio.....	11
Figura 1.6. Esquema representativo del MOF-5.....	12
Figura 1.7. Grafica de la función de distribución radial de la densidad electrónica en función del radio de Bohr.....	13
Figura 1.8. Representación gráfica de los subgrupos presentes en los lantánidos.....	14
Figura 1.9. Geometría trigonal prismática tricapeada (izquierda) y antiprismática cuadrada (derecha).....	16
Figura 1.10. (a) SMM basado en Dy;44 (b) MOF Y-BTC basado en Eu.....	17
Figura 1.11. Metodología sintética propuesta por Knorr. Fuente: elaboración propia.....	17
Figura 1.12. Tautómeros del anillo de pirazolona, de izquierda a derecha tautómeros "CH", "OH" y "NH". Fuente: elaboración propia.....	18
Figura 1.13. Derivados de pirazolona usados en complejos luminiscentes (1) o como fármacos (2 y 3).....	18
Figura 1.14. síntesis de pirazolonas a partir de alquil hidracinas y alquilésteres.....	19
Figura 1.15. Reacción de nitrosación y sus productos en equilibrio tautomérico. Fuente: elaboración propia.....	20
Figura 1.16. De izquierda a derecha: (a) ligando nitrosopirazolona, (b) nanopartícula, (c) clúster metálico interior.....	21
Figura 1.17. Derivados reportados de bisnitrosopirazolonas.....	22
Figura 1.18. Ligandos propuestos para la síntesis de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad.....	23
Figura 4.1. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3 oxopropanoato de dietilo). Fuente: elaboración propia.....	27
Figura 4.2. Esquema general de la síntesis de Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3 oxopropanoato de dietilo). Fuente: elaboración propia.....	28

Figura 4.3. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H pirazol-5-ol). Fuente: elaboración propia.....	29
Figura 4.4. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H pirazol-5-ol). Fuente: elaboración propia.....	30
Figura 4.5. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H pirazol-5-ol). Fuente: elaboración propia.....	30
Figura 4.6. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino 1-fenil-1H-pirazol-5-ona). Fuente: elaboración propia.....	31
Figura 4.7. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino 1-fenil-1H-pirazol-5-ona). Fuente: elaboración propia.....	32
Figura 4.8. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino 1-metil-1H-pirazol-5-ona). Fuente: elaboración propia.....	33
Figura 4.9. Esquema general de la síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol. Fuente: elaboración propia.....	34
Figura 4.10. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo. Fuente: elaboración propia.....	35
Figura 4.11. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo. Fuente: elaboración propia.....	36
Figura 4.2.1. Síntesis general de los dímeros [NP _n Ln].....	37
Figura 5.1.1. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de bis-β cetoésteres mediante el sistema BaO/MeOH.....	44
Figura 5.1.2.1. Tautómeros presentes en los derivados de bis-β-cetoésteres.....	46
Figura 5.1.2.2. Espectros de RMN ¹ H en la zona aromática de los bis-β-cetoésteres. A la izquierda derivado 1,4- y a la derecha derivado 1,3-.....	47
Figura 5.1.2.3. Tautómeros del compuesto 1,3-bis-β-cetoésteres y el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno según su tautómero correspondiente.....	48
Figura 5.2.1.1. Condiciones de reacción probadas para la síntesis de bis-terbutil pirazolonas mediante bis-β-cetoésteres y terbutilhidracina.....	50
Figura 5.2.1.2. Mecanismo de reacción para la formación de pirazolonas a través de hidracinas y β-cetoésteres.....	51
Figura 5.2.2.1. Espectro de RMN ¹ H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5 ol).....	52
Figura 5.2.2.3. Espectro de RMN ¹ H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5 ol).....	53
Figura 5.2.2.4. Espectro de RMN ¹ H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil 1H-pirazol-5 ona).....	54
Figura 5.2.3.1. Mecanismo propuesto a la reacción de un alquiléster y una hidracina para la síntesis de un anillo de pirazolona.....	55
Figura 5.2.3.2. Mecanismo de reacción que da cuenta de la reacción de Sonogashira.....	57
Figura 5.2.3.3. Condiciones de reacción propuestas por para conseguir aril alquilésteres.....	57

Figura 5.2.3.4. Espectro de RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.....	59
Figura 5.2.3.5. Espectro HMBC de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo...	60
Figura 5.3.1. Modelo de reactor empleado en síntesis solvotermal.....	62
Figura 5.3.2.1. Dímeros supramoleculares basados en 1,3-bis-hidroxiiminopirazolonas y Lantánidos: a) $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$; b) $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$; c) $[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$; d) $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$; e) $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$	65
Figura 5.3.2.2. Unidad asimétrica en dímeros $[\text{NP}_n\cdot\text{Ln}]$	66
Figura 5.3.2.3. Comparación de los patrones de difracción experimentales y teóricos de los dímeros $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$ y $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$	67
Figura 5.3.2.4. (a) el centro metálico de itrio del dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$ exhibiendo una geometría Antiprismática Cuadrada Capeada. (b) metálico de itrio del dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$ mostrando una geometría de tipo Muffin.....	69
Figura 5.3.2.5. Esferas de coordinación de los metales en: (a) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$; (b) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$; (c) Dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$; (d) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$; (e) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$	70
Figura 5.3.2.6. Interacción entre las oximas de los ligandos y los contraiones en: a) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$, b) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$, c) Dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$, d) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$, e) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$	71
Figura 5.3.2.7. (a) Ángulo entre los planos de los anillos de pirazolona; (b) extensión promedio, del ligando en dímeros basados en el ligando 1,3-bis fenilhidroxiiminopirazolona.....	72
Figura 5.3.2.8. (a) Ángulo entre los planos de los anillos de pirazolona; (b) extensión del ligando en el dímero basado en el ligando 1,3-bis metilhidroxiiminopirazolona.....	73
Figura 5.3.2.9. Tautómero de bis-hidroxiiminopirazolona presente en la red de coordinación de los Dímeros $[\text{NP}_n\cdot\text{Ln}]$	74
Figura 5.3.2.10. Organización espacial de los dímeros $[\text{NP}_2\cdot\text{Ln}]$ en el plano <i>bc</i>	75
Figura 5.3.2.11. Interacciones intermoleculares presentes en los dímeros $[\text{NP}_2\cdot\text{Ln}]$	76
Figura 5.3.2.12. Organización espacial de lo dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$	77
Figura 5.3.2.13. Interacciones intermoleculares presentes en el dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$	78
Figura 5.3.3.1. Espectro de absorción en función de la longitud de onda del dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$ y su respectivo ligando.....	80
Figura 5.3.3.2. Desplazamiento de stokes en espectros de emisión normalizados respecto a sus máximos de absorción en dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$ y su respectivo ligando.....	81
Figura 5.3.3.3. Espectro de emisión excitando a 320 nm.....	82
Figura 8.1. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo) (Fuente: elaboración propia).....	93
Figura 8.2. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo). (Fuente: elaboración propia).....	94

Figura 8.3. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol). (Fuente: elaboración propia).....	95
Figura 8.4. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol). (Fuente: elaboración propia).....	95
Figura 8.5. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H pirazol-5 ona). (Fuente: elaboración propia).....	96
Figura 8.6. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H pirazol-5 ona). (Fuente: elaboración propia).....	97
Figura 8.7. Espectro RMN ^1H de Síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol. (Fuente: elaboración propia).....	98
Figura 8.8. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	98
Figura 8.9. Espectro RMN ^{13}C de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	99
Figura 8.10. Espectro HMBC de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	100
Figura 8.11. Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	101
Figura 8.12. Espectro RMN ^{13}C de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	102
Figura 8.13. Espectro HMBC de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo. (Fuente: elaboración propia).....	103
Figura 8.14. Tautómeros posibles para los derivados de bis-pirazonas: (a)''CHCH'', (b) ''OHOH'', (c)''NHNH'', (d)''NHOH'', (e)''NHCH'' y (f)''CHOH''.....	103
Figura 8.15. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo).....	104
Figura 8.16. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo).....	105
Figura 8.17. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).....	105
Figura 8.18. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).....	106
Figura 8.19. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H-pirazol-5-ol).....	106
Figura 8.20. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H pirazol-5 ona).....	107
Figura 8.21. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H pirazol-5 ona).....	107
Figura 8.22. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-metil-1H pirazol-5 ona).....	108
Figura 8.23. Espectro FT-IR de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol.....	109
Figura 8.24. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.....	109
Figura 8.25. Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo.....	110

Figura 8.26. Espectro FT-IT de dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$	110
Figura 8.27. Espectro FT-IT de dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$	111
Figura 8.28. Espectro FT-IT de dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$	111
Figura 8.29. Espectro FT-IT de dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$	112
Figura 8.30. Espectro FT-IT de dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$	112

Resumen

Actualmente las técnicas de detección, análisis y separación son cada vez más avanzadas y asertivas, la generación de nuevas metodologías se ha convertido en un reto que ha estimulado el desarrollo de nuevas moléculas. En este contexto los polímeros de coordinación han llamado la atención por su versatilidad y características bien definidas, tales como su porosidad permanente y alta capacidad de modificación. Por otro lado, los lantánidos se han transformado en piezas claves en la construcción de materiales moleculares dadas sus características luminiscentes, magnéticas o catalíticas posicionándolos como materiales de interés en la búsqueda de moléculas con fines analíticos.

Este trabajo involucró la exploración sintética de conectores orgánicos con el fin de obtener polímeros de coordinación de alta dimensionalidad basados en pirazolonas y lantánidos y su posterior análisis estructural.

Primero se sintetizaron dos ligandos orgánicos de tipo bis-hidroxiiminopirazolona, los que fueron caracterizados mediante FT-IR, RMN de ^1H . Posteriormente se evaluaron varios protocolos de síntesis solvothermal para generar las metalosupramoléculas entre los ligandos bis-hidroxiiminopirazolona y centros metálicos lantanoides. Los complejos obtenidos fueron caracterizados mediante FT-IR, difracción de rayos X de monocristal. El análisis relacionado a las interacciones supramoleculares de ellos se llevó a cabo mediante softwares de análisis cristalográficos. De manera complementaria se estudiaron las características fotofísicas en solución de uno de los complejos obtenidos.

1. Introducción

1.1. Química Supramolecular

La química supramolecular consiste en el estudio de dos o más entidades moleculares discretas o poliméricas que se organizan en sistemas de alta complejidad producto de las interacciones no covalentes,¹ abarcando en esta sola definición desde compuestos de coordinación a macromoléculas biológicas.

La química supramolecular puede dividirse en dos grandes áreas:

- **Arreglos supramoleculares indefinidos**, los cuales son entidades polimoleculares que resultan de la asociación y organización espontánea de un número elevado e indefinido de componentes, con una estructura microscópica bien definida y con propiedades macroscópicas dependientes de la naturaleza del material.
- **Supramoléculas discretas**, que consisten en especies oligomoleculares, bien definidas que resultan de la asociación intermolecular de un número acotado de componentes.

En ambos casos, la conformación espacial de las moléculas y la naturaleza no covalente de las fuerzas que las mantienen unidas definen la arquitectura supramolecular y consecuentemente las propiedades asociadas a la estructura. La formación de estos ensambles moleculares estará sujeta a procesos conocidos como autoprocesos,² que son, nuevamente, dependientes de las interacciones

intermoleculares. Estos autoprocesos involucran fenómenos como el autoensamblaje, en donde ocurre una asociación espontánea de múltiples moléculas mediante interacciones no covalentes en una condición de equilibrio en donde interactúan todas las moléculas del medio. Así, el sistema supramolecular se ordena según vaya alcanzando el modelo termodinámicamente más estable. Un ejemplo de esto es el caso de las moléculas de naturaleza anfipática, las que en un medio acuoso son capaces de organizarse a través de interacciones hidrofóbicas en sus extremos apolares, llegando a la conformación que es energéticamente más estable,³ tal como se muestra en la figura 1.1. Otro autoproceso corresponde a la autoorganización, la cual describe la asociación intermolecular entre estructuras autoensambladas.⁴

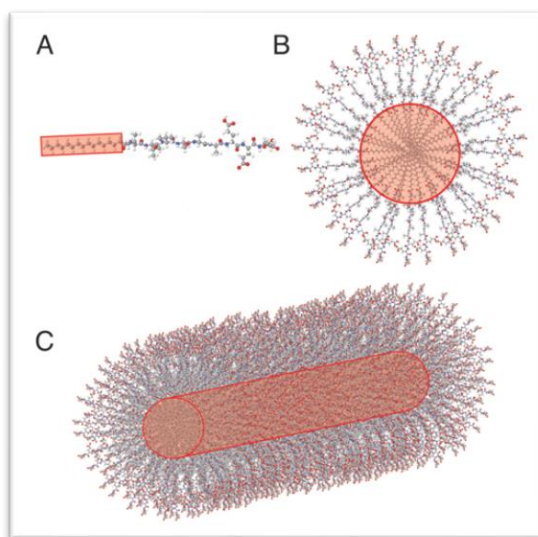


Figura 1.1. Molécula de naturaleza anfipática (A), que con su extremo apolar (denotado en rojo) se organiza de manera que deja su extremo más polar hacia afuera (B), logrando una conformación general (C) más estable en medio acuoso.³

Al estudiar arreglos supramoleculares tanto discretos como poliméricos, es importante considerar todas las interacciones no covalentes que participan en el ensamblaje de estas supramoléculas como enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones ion-ion, etc. Todas estas interacciones deben ser lo suficientemente fuertes como para mantener al sistema cohesionado, pero a la vez, lo suficientemente débiles como para romperse sin emplear condiciones extremas, permitiendo que el sistema se autorepare,^{1,3} logrando llegar así a la estructura cinética y termodinámica más estable, en las condiciones en las que se está construyendo.

Las interacciones no covalentes participan en el reconocimiento intermolecular, que corresponde al proceso de construcción de la supramolécula en un modelo de receptor-sustrato, en el que el receptor tiene características como carga, tamaño u orientación espacial que le permiten unir selectivamente a uno o más equivalentes del sustrato, generando así una estructura definida.⁵ Este reconocimiento intermolecular es común a todos los autoprocesos y clave en la construcción de la entidad supramolecular.

La química supramolecular abarca varios aspectos de la investigación de las entidades supramoleculares. Puede estar enfocada en la síntesis y caracterización de nuevos materiales, en el estudio teórico de nuevos modelos o la comprensión de algunos de los fenómenos esenciales del ensamblaje molecular anteriormente mencionados.

Ambos fenómenos, el autoensamblaje y la autoorganización, están dirigidos por la naturaleza química de los componentes moleculares, que pueden dar origen a una gran variedad de arreglos supramoleculares como polímeros, cristales líquidos, macromoléculas biológicas, entre otras.⁶

Cuando el sistema supramolecular conduce a un sólido cristalino, esta información permite la obtención de una celda unitaria, la cual se repite periódicamente en la estructura cristalina de la supramolécula. Por esto, el estudio relacionado a la generación de nuevos materiales cristalinos apunta a manipular las condiciones de ensamblaje, modificando las interacciones de los componentes de estas entidades, con la finalidad de estudiar sus propiedades y en función de esto darles un propósito en el campo de sensores,⁷ transportadores de fármacos,⁸ sistemas ópticos,⁹ entre otros.

1.2. Metalosupramoléculas

Consisten en arreglos supramoleculares que se caracterizan por la organización espacial entre las propias moléculas. Estas estructuras tienen como base estructural un nodo o centro metálico en la forma de iones individuales o agrupaciones de iones metálicos en forma de clúster, conectados por uno o más ligandos o conectores de naturaleza orgánica¹⁰ o inorgánica como los polioxometalatos.¹¹ En la última década incluso se alcanzó el desarrollo de estructuras con ligandos de ambas naturalezas coordinando al mismo tiempo el mismo centro metálico (figura 1.2).

Estos ligandos sean de naturaleza orgánica o inorgánica, se encargan de otorgar soporte estructural al complejo y a través del ensamblaje controlado del de la estructura, producto de las características de cada ligando es capaz de definir la dimensionalidad del complejo formado, pudiendo mantenerse en una conformación discreta, es decir, que no expanda su red estructural en ninguna dimensión, o logrando expandir en una, dos, o tres dimensiones su estructura de manera periódica.

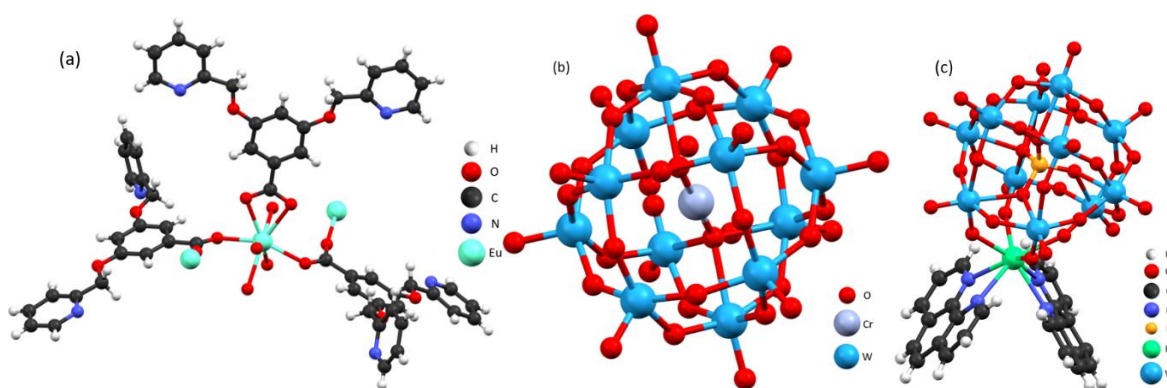


Figura 1.2. Metalosupramoléculas con ligandos de naturaleza: a) orgánica,¹⁰ b) inorgánica,¹¹ y c) mixta¹².

Las metalosupramoléculas entonces, corresponden a sólidos cristalinos de alta complejidad cuyo empaquetamiento y organización estructural dependerá tanto de las interacciones no covalentes que el ligando coordinado al metal puedan exhibir (π - π , interacciones dispersivas, etc.), como de la dimensionalidad del enlace coordinativo.

Además, existe versatilidad con respecto a los centros metálicos con los que se puede construir estas estructuras, pudiendo ser metales de transición¹³ o metales de transición interna como los lantánidos.¹⁴

1.2.1. Complejos discretos supramoleculares

Corresponden a complejos caracterizados por su estructura finita y bien definida, que no extiende su red de coordinación en ninguna dimensión. Estos arreglos dimensionalmente finitos desde el punto de vista del enlace coordinativo, pueden clasificarse en:

- Cajas moleculares: consisten en estructuras que dentro de sí pueden albergar una molécula huésped.¹⁵
- Nudos moleculares: son estructuras que al ensamblarse se entrelazan entre sí en topologías particulares, pudiendo transicionar en dos topologías o arreglos concretos si es que las fuerzas de cohesión de la estructura lo permiten.¹⁶
- Metalo-macrociclos: estructuras cíclicas que tienen un centro metálico como unión, dando lugar a estructuras porosas.¹⁷
- Metalo-helicatos: son complejos que se organizan en forma de hélice, formadas por un ligando quiral que le da direccionalidad a la hélice y un centro metálico que hace de nodo para la unión de los ligandos.¹⁸

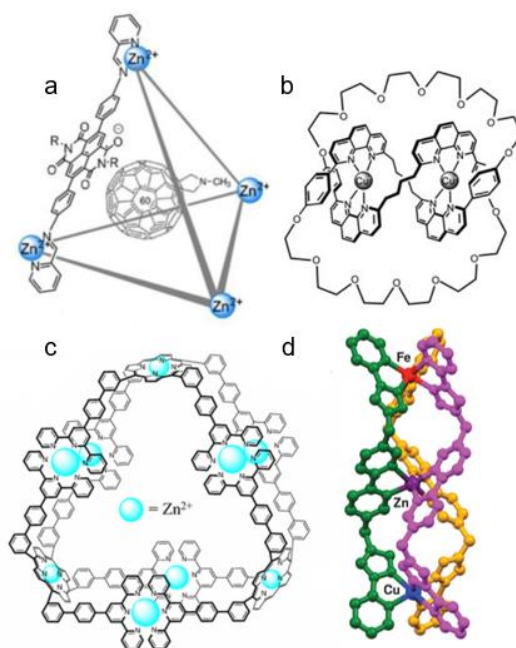


Figura 1.3. a) Caja molecular,¹⁵ b) nudo molecular,¹⁶ c) metalo-macrociclo,¹⁷ d) metalo-helicato.¹⁸

Todos estos complejos se componen de un centro metálico coordinado por un número definido de ligandos. La ausencia de dimensionalidad en estas estructuras, está dada tanto por la geometría que adopta el centro metálico, como por la conformación estructural del ligando,¹⁹ que en conjunto conducen a un arreglo supramolecular sin extensión espacial²⁰ (figura 1.4). Estas estructuras pueden componerse de iones metálicos iguales o de distinta naturaleza dependiendo del hábito de coordinación del ligando, clasificándose en:

- Homometálico, si es que se compone de iones metálicos del mismo elemento.²¹
- Heterometálico, se existen iones metálicos distintos en la estructura.²²

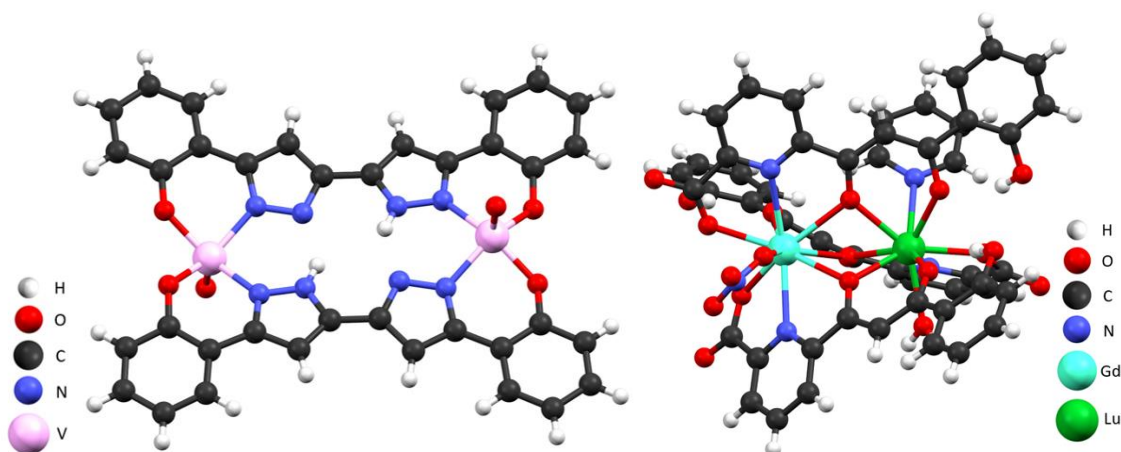


Figura 1.4. A la izquierda un complejo discreto homometálico (simétrico),²¹ A la derecha un complejo discreto heterometálico (asimétrico).²²

Debido a la amplia posibilidad de modular la construcción de un material, las metalosupramoléculas discretas pueden ser utilizadas en varios campos, destacándose por sus resultados los estudios fotoluminiscentes,²³ ensayos biológicos enfocados en citotoxicidad,²⁴ y particularmente en la última década estos materiales han sido estudiados como moléculas magnéticas individuales^{23,25} (SMM, por sus siglas en ingles “*single molecule magnets*”).

1.2.2. Polímeros de coordinación

Un polímero de coordinación es un arreglo supramolecular, virtualmente infinito en estado sólido y cristalino, el cual se forma a partir de centros metálicos conectados por ligandos orgánicos mediante enlaces de coordinación en, al menos, una dimensión en el espacio.⁶

La propagación de este tipo de estructuras en el espacio dependerá, entre otras cosas, de la naturaleza estructural del ligando, que tendrá como requisito estricto dos características:⁶

- **Politópico:** tener más de un sitio de coordinación con el centro metálico.
- **Divergente:** que al momento de la coordinación esté conformacionalmente obligado a interactuar con más de un centro metálico.

Una de las clasificaciones más frecuentes para estos compuestos es la disposición de la red de coordinación en el espacio, siendo estas redes monodimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D), tal como se muestra en la figura 1.5. Las tres formas anteriores siguen el modelo de interacción metal (M) – ligando (L).²⁶

El centro metálico es el núcleo estructural para que moléculas de naturaleza orgánica se dispongan de manera ordenada alrededor, produciendo así una estructura cristalina. La dimensionalidad de la estructura dependerá en gran medida de la orientación y la afinidad que tengan los sitios donantes de electrones en el ligando, con el centro metálico y la geometría de coordinación preferente del centro metálico.

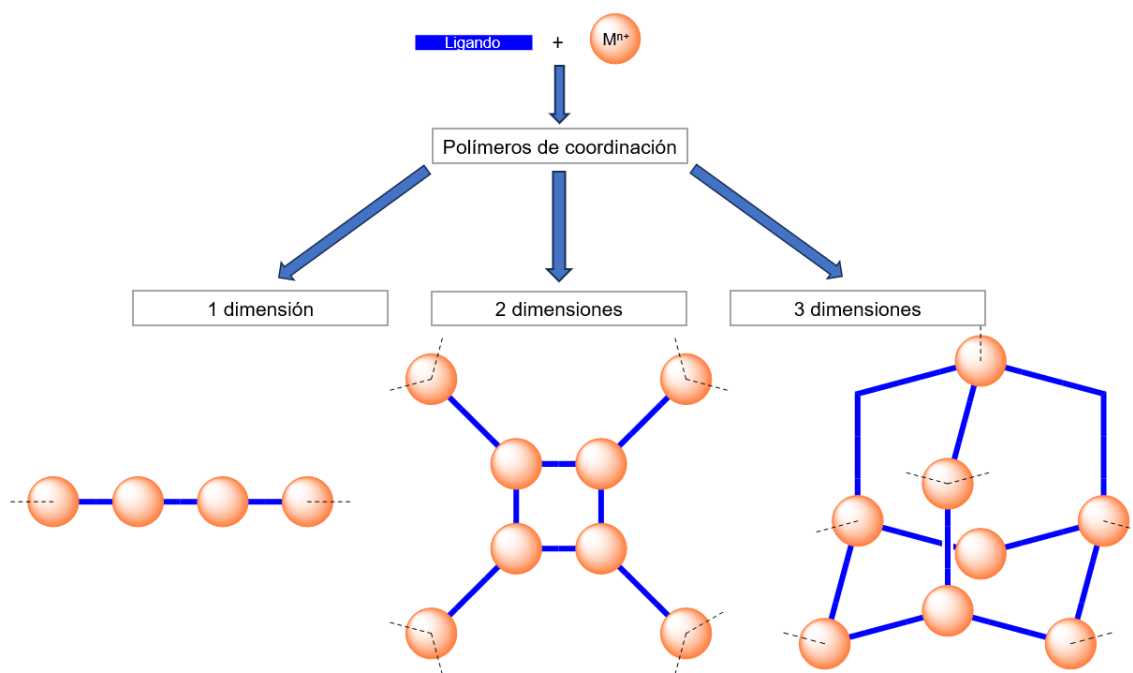


Figura 1.5. Clasificación de las metalosupramoléculas según la extensión de la red cristalina en el espacio.⁶

1.2.3. Metal-Organic Frameworks

Los *Metal-organic frameworks* (MOFs por sus siglas en inglés) son un tipo de polímeros de coordinación cuya red cristalina se extiende en tres dimensiones (figura 1.6).²⁷ Una de las particularidades de estas estructuras es que poseen una porosidad permanente.²⁸

Dada esta característica, estos materiales atraen la atención debido a su utilidad en diversas aplicaciones como almacenamiento de gases, catálisis homogénea, detección de contaminantes, adsorción de metales pesados, entre otras.^{1,6}

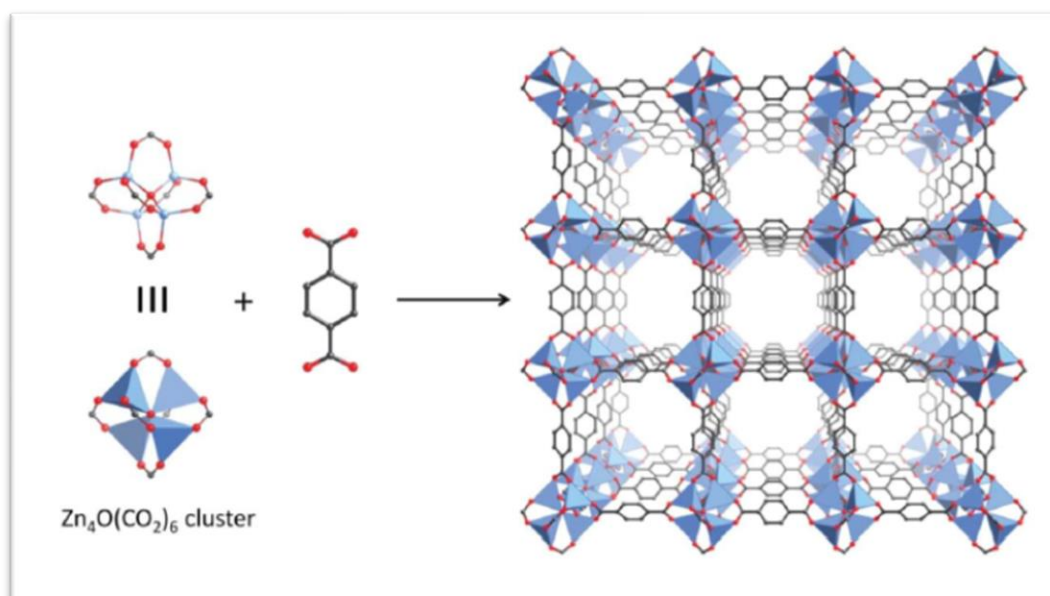


Figura 1.6. Esquema representativo del MOF-5. ²⁹

1.3. Metales de transición interna: Lantánidos

Los lantánidos, también conocidos como elementos de tierras raras, son metales del grupo de transición interna que en estricto rigor abarcan según su número atómico desde el elemento 57 al 71.³⁰ Estos se caracterizan porque sus electrones están ubicados en los orbitales 4f, en vez de ser añadidos a las capas más externas como los orbitales 6s, 5s y 5p. En estos metales las capas 5s y 5p sufren una expansión y dejan los orbitales de la capa 4f más cercana al núcleo, tal como se aprecia en la figura 1.7.

Por la distancia respecto al núcleo de los orbitales 6s, 5s y 5p y el aumento del número de electrones conforme se avanza en el periodo, la atracción efectiva entre el núcleo y los electrones de la capa 4f es cada vez mayor, provocando una

contracción en el radio atómico e iónico conocida como “ la contracción de los lantánidos”.³²

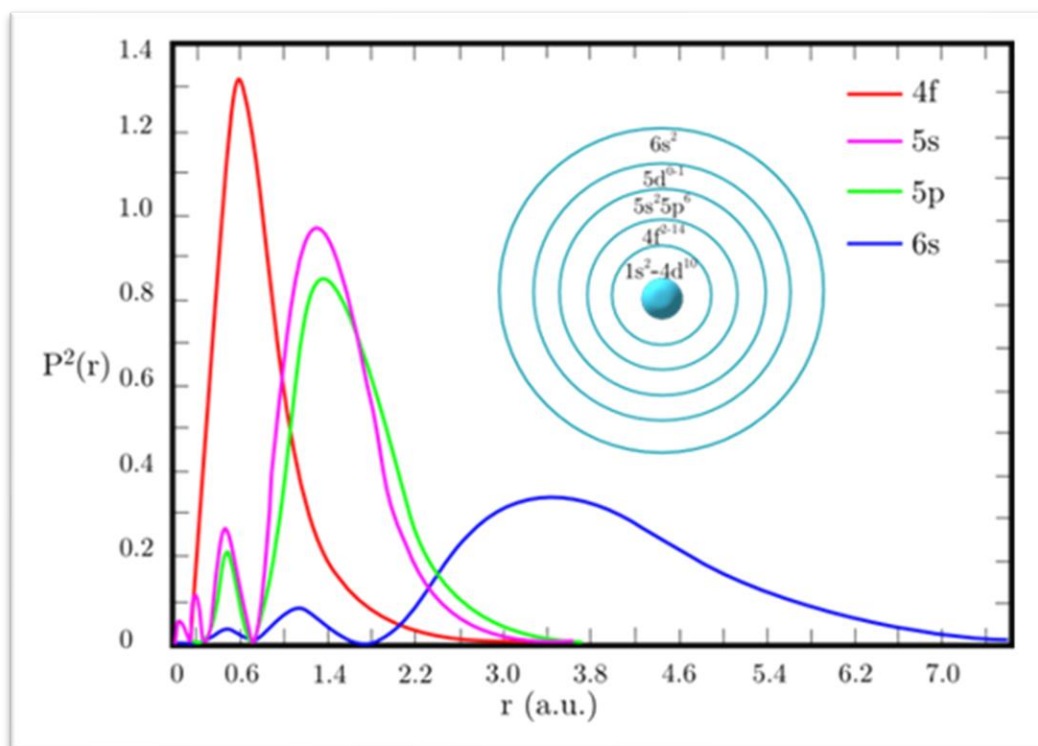


Figura 1.7. Grafica de la función de distribución radial de la densidad electrónica en función del radio de Bohr.³¹

Producto de este fenómeno, son los orbitales 5d, 5s y 6s los que interactúan en la coordinación con el ligando. Los orbitales 4f están protegidos del ambiente de coordinación y no participan de esta. La coordinación de ligando-lantánido es principalmente de naturaleza electroestática y poco covalente.³³

Estos metales, químicamente muy similares entre sí, pueden ser divididos en dos subgrupos según la masa atómica (figura 1.8), los elementos livianos de tierras

raras (LREE por sus siglas en inglés) y los elementos pesados de tierras raras (HREE por sus siglas en inglés).³⁴

LREE									HREE							
21	39	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Figura 1.8. Representación gráfica de los subgrupos presentes en los lantánidos.³⁵

Además de los elementos que se encuentran en el periodo, tanto el Itrio como el Escandio son considerados como lantánidos debido inicialmente a una asociación histórica, puesto que en los minerales donde se estudiaron los lantánidos en un inicio se encuentran también estos dos metales, pero además y más importante poseen propiedades químicas similares desde el punto de vista electrónico.³⁶

- Estructura electrónica similar: los lantánidos poseen una configuración de tipo $[\text{Kr}]4d^1 5s^2 4f^n$. La presencia de electrones en los orbitales 4f en los lantánidos y en los orbitales 4d del Itrio conducen a un comportamiento químico muy parecido.
- Estados de oxidación: tanto el Itrio como los lantánidos exhiben un estado de oxidación +3 como el más estable. Esto es debido a que la remoción de electrones de las capas más externas lleva a configuraciones muy estables.
- Radio iónico similar: Tanto Itrio como los lantánidos tienen radios iónicos similares, especialmente cuando se encuentran en estados de oxidación +3: Esta semejanza en el tamaño contribuye a comportamientos químicos similares.

- Formación de compuestos de coordinación: Tanto Itrio como los lantánidos son ampliamente usados en química de coordinación. Poseen la característica de formar compuestos estables, los cuales son versátiles y se han realizado estudios de fotoluminiscencia, catálisis, superconductores, etc.²³
- Paramagnetismo: Ambos Itrio (elemental) y algunos lantánidos muestran un comportamiento paramagnético, es decir, pueden ser atraídos por un campo magnético externo. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de electrones desapareados en sus configuraciones electrónicas. Sin embargo, no todos los lantánidos tienen interés magnético como el lantano o el lutecio.

Por otra parte, la energía de estabilización relativamente baja y los grandes radios iónicos conducen a enlaces de coordinación no direccionales, es decir no existe un desplazamiento polarizado de la densidad electrónica. Esto también implica números de coordinación variables en iones de lantánidos (III), abarcando desde 3 hasta 12, siendo 8 o 9 los más comunes,³⁷ con una geometría antiprismática cuadrada o trigonal prismática tricapeada respectivamente, como se muestra en la figura 1.9.

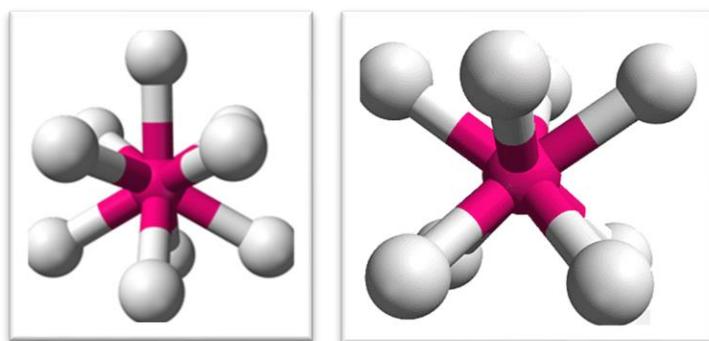


Figura 1.9. Geometría trigonal prismática tricafeada (izquierda) y antiprismática cuadrada (derecha).³⁸

La estabilidad y estereoquímica de los complejos coordinados con lantánidos está gobernada principalmente por los efectos electrónicos y propiedades estéricas de los ligandos,³⁹ resultando en una química de coordinación muy variable. Por esto el diseño controlado del ensamblaje supramoleculares es tan desafiante.

En particular, en este tipo de sistemas, los MOFs basados en lantánidos poseen diferentes comportamientos en la coordinación y heredan las propiedades funcionales de los iones metálicos.⁴⁰ Tanto en arreglos supramoleculares discretos como en polímeros de coordinación basados en lantánidos (figura 1.10) se pueden estudiar propiedades ópticas,^{40,41} catalíticas^{42,43} y magnéticas.^{44,45}

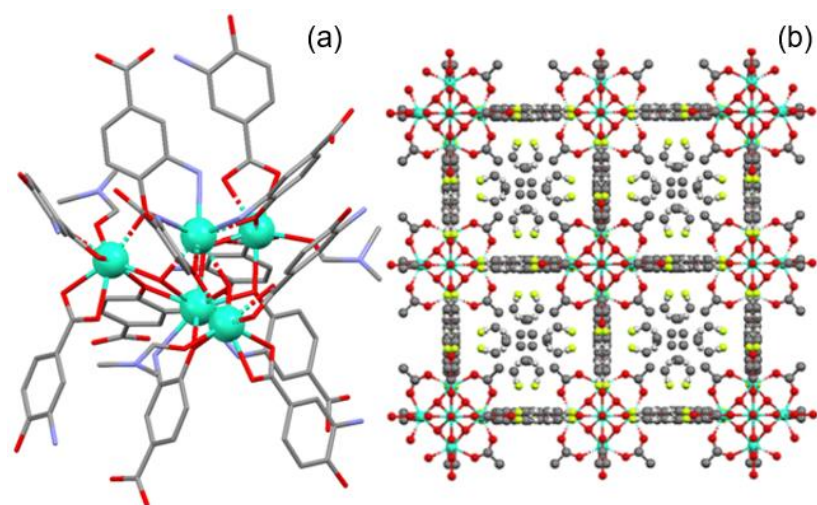


Figura 1.10. (a) SMM basado en Dy;⁴⁴ (b) MOF Y-BTC basado en Eu.⁴³

1.4.1. Pirazolona como ligando orgánico en polímeros de coordinación

La pirazolona es una acilhidrazona en forma de heterociclo de cinco miembros, reportado por L. Knorr en 1883,⁴⁶ quien tal como se describe en la figura 1.11, la obtuvo mediante la condensación de una hidracina con un β -cetoéster.

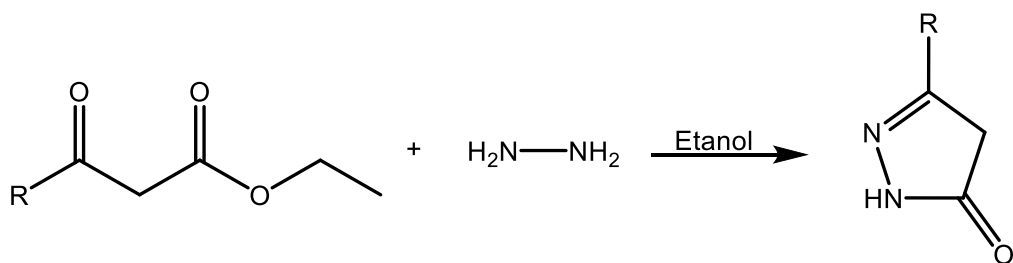


Figura 1.11. Metodología sintética propuesta por Knorr. (Fuente: elaboración propia).

El anillo de pirazolona y sus derivados poseen equilibrio tauomérico prototrópico, que corresponden a diferentes estructuras en equilibrio, las cuales son originadas por la migración de un átomo de hidrógeno, tal como se ve en la figura 1.12. Para

el anillo de pirazolona sin funcionalizar podemos encontrar tres tautómeros según donde se encuentre el H, el tautómero $''CH''$, $''OH''$ y $''NH''$.

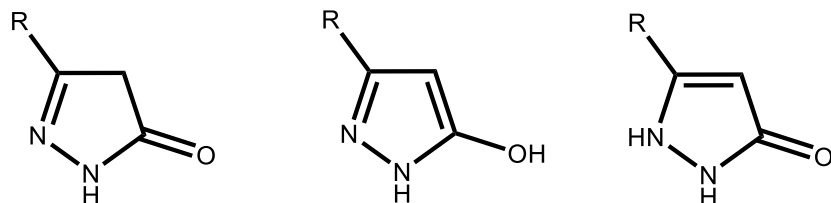


Figura 1.12. Tautómeros del anillo de pirazolona, de izquierda a derecha tautómeros $''CH''$, $''OH''$ y $''NH''$. (Fuente: elaboración propia).

La posibilidad de llevar a cabo diversas sustituciones nucleofílicas sobre el N1 y sustituciones electrofílicas aromáticas en el C4 permite incorporar distintas funcionalizaciones tales como grupos: amino, hidroxilos, fenilos, ésteres, éteres, nitro, nitroso, ácidos carboxílicos y sulfónicos, entre otros.⁴⁷

Los derivados de pirazolonas han mostrado múltiples usos, tanto como moléculas con aplicaciones biológicas como fármacos,⁴⁸ o por otro lado, como conectores orgánicos para la formación de complejos con aplicaciones luminiscentes⁴⁹ (figura 1.13) o catalíticas,⁵⁰ esto debido a su gran versatilidad al funcionalizar el heterociclo.

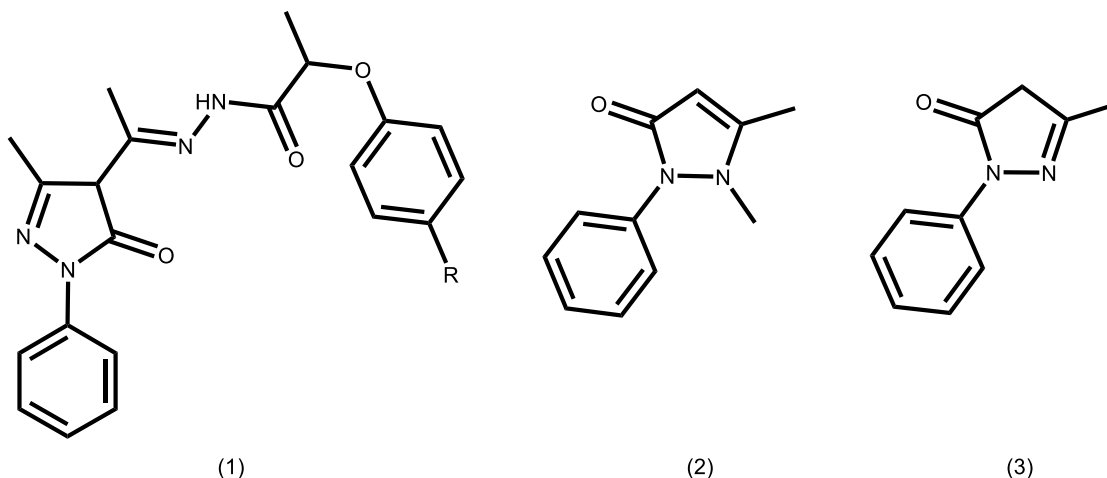


Figura 1.13. Derivados de pirazolona usados en complejos luminiscentes²⁰ (1) o como fármacos¹⁹ (2 y 3).

1.4.1. Pirazolonas desde alquinos e hidracinas: alternativa sintética

En 1971 se reportó⁵¹ que en algunos casos las condensaciones de un β -cetoésteres con alquilhidracinas en condiciones de reacción descrita por Knorr, se da con bajos rendimientos, los que pueden estar por debajo del 10%. Debido a esta observación proponen una ruta sintética alternativa (figura 1.14), la condensación entre un alquínilester y una alquilhidracina:

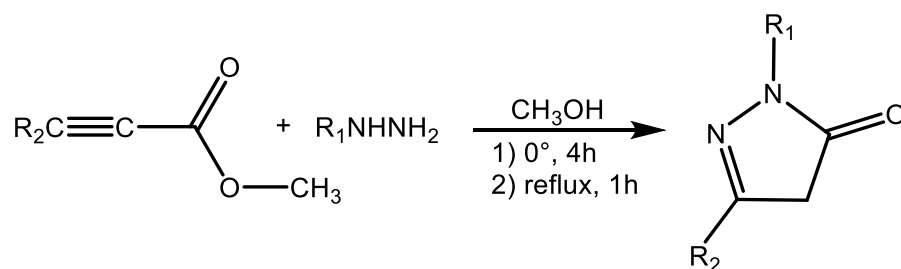


Figura 1.14. síntesis de pirazolonas a partir de alquilhidracinas y alquínilesteres.⁵¹

Esta ruta sintética ofrece una buena alternativa para conseguir derivados alquilados de pirazolona, que pueden ser usados como ligandos, más solubles que, por ejemplo, derivados acilados de pirazolona. Este es un aspecto importante dependiendo de cómo se plantee la síntesis de complejos pues muchas de las metodologías existentes para la formación de complejos requieren de la solubilización de ambas especies, ligando y metal en concentraciones suficientes de ambos.

1.4.2. Derivados de pirazolona: Nitrosopirazolona

La nitrosopirazolona es un derivado de pirazolona, que incorpora un grupo nitroso ($\text{N}=\text{O}$) en el carbono 4 (C4) del anillo de pirazolona. Es posible obtener este derivado

mediante el ataque nucleofílico del C4 sobre el catión nitrosilo (NO^+), especie que se forma a partir del nitrito de sodio en medio ácido (figura 1.15).⁵²

El grupo nitroso de la pirazolona es una especie que puede compartir densidad electrónica en forma de un enlace dativo, por lo que el derivado puede ser usado como ligando en química de coordinación.⁵² Además, el oxígeno del grupo nitroso puede recibir el hidrógeno que migra en el equilibrio tautomérico de este heterociclo como se ve en la figura 1.15, dando lugar de nuevo a tres tautómeros, el “NH”, el “NOH” y el “OH”.

Por la posición del grupo nitroso en el anillo, justo al lado del carbono carbonílico, puede formar un quelato entre los oxígenos nitroso, carbonílico y un centro metálico.

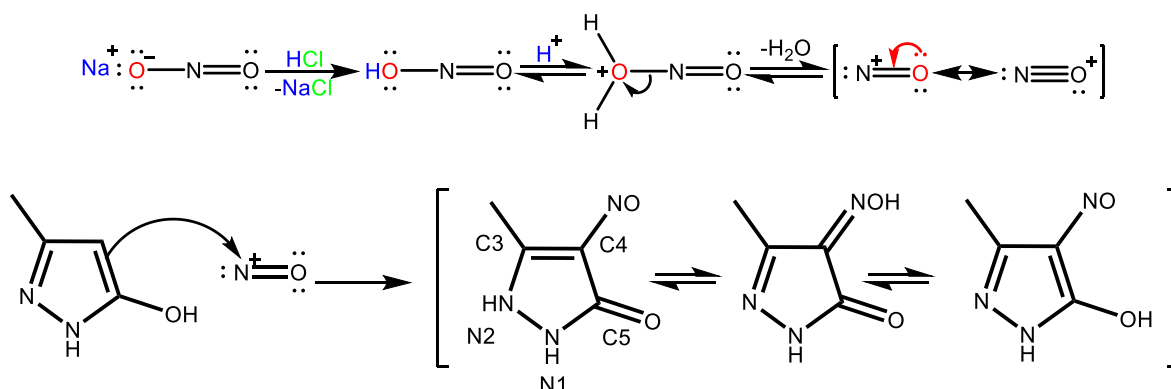


Figura 1.15. Reacción de nitrosación y sus productos en equilibrio tautomérico. (Fuente: elaboración propia)

El grupo nitroso ha sido utilizado en química de coordinación, previamente en metalosupramoléculas⁵² con este sustituyente como especie coordinante, por lo que resulta interesante evaluar su capacidad y contribuciones a la estabilización de un centro metálico catiónico en una metalosupramolécula.

1.4.3. Bis-pirazolonas: derivados politópicos y divergentes de pirazolonas

Dentro de los antecedentes a este trabajo, propios de nuestro grupo de investigación, se encuentra la obtención de una metalosupramolécula 0 dimensional basada en el ligando 1-hexil-3-fenil-4-nitroso-5-pirazolona, el que fue capaz de coordinar formando un clúster pentanuclear de gadolinio (figura 1.16). La estructura cristalina mostró que rodeando al clúster había 11 moléculas de ligando y además los átomos del clúster estaban conectados mediante puentes μ -oxo.

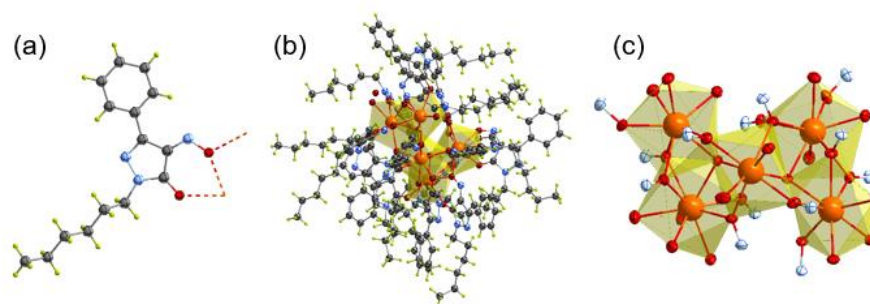


Figura 1.16. De izquierda a derecha: (a) ligando nitrosopirazolona, (b) nanopartícula, (c) clúster metálico interior.

Esta metalosupramolécula 0D, cuyo desarrollo se mantiene en paralelo a este trabajo, presenta dos problemas importantes:

- Aun cuando posee cadenas alquílicas en el nitrógeno 1 del anillo de pirazolona, las cuales quedan hacia afuera al conformarse el complejo final, posee una solubilidad bajo, siendo levemente soluble en solventes como cloroformo o diclorometano.
- El ligando es en estricto rigor politópico pues tiene dos sitios de coordinación en el carbonilo de pirazolona y el grupo nitroso, no obstante, se observó que estos generan un anillo quelato en el proceso de coordinación.

- Además, este ligando no es divergente, por lo que no puede coordinar a más de un centro metálico a la vez, produciéndose una metalosupramolécula discreta sin proyección en el espacio.

En función de estas observaciones en el grupo de investigación se trabajó en la obtención de bisnitrosopirazolonas, moléculas con dos anillos de nitrosopirazolona separadas por un benceno (figura 1.17).⁵⁴

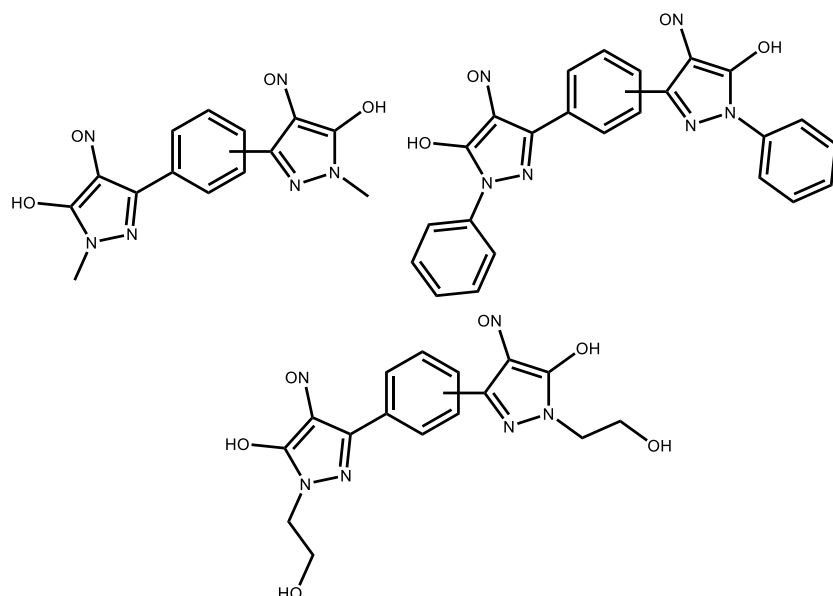


Figura 1.17. Derivados reportados de bisnitrosopirazolonas.⁵⁴

Debido a que la solubilidad de los conectores es un factor importante en la síntesis de metalosupramoléculas, los derivados de bis-alquilpirazolona son la mejor opción. No obstante, la alquilación en el nitrógeno 1 de las pirazolonas se da con bajos rendimientos y existen limitantes comerciales para conseguir metilhidracina. Por este motivo, se plantea la obtención de un nuevo derivado bis-terbutilnitrosopirazolona (figura 1.18). Estos serían obtenidos a través de la

condensación entre un bis- β -cetoéster y terbutilhidracina, evitando el problema de la alquilación con bajos rendimientos y la terbutilhidracina es accesible de manera comercial a un costo razonable.

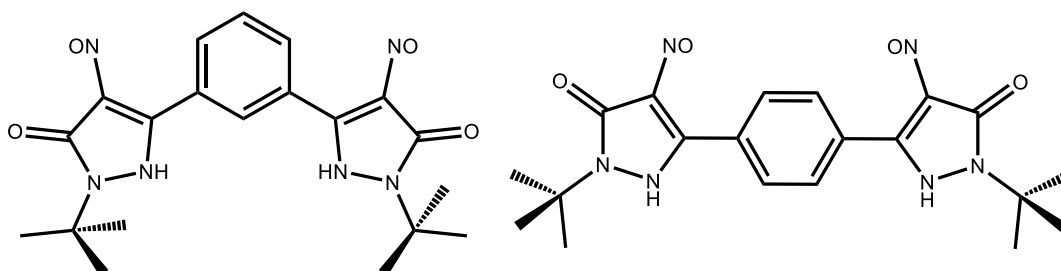


Figura 1.18. Ligandos propuestos para la síntesis de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad.

Finalmente y considerando toda la información presentada, este trabajo de investigación propuso que a partir de dos ligandos orgánicos politópicos y divergentes de tipo bis-nitrosopirazolona en conjunto con centros metálicos de tipo lantanoide, se obtendrán polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (2D o 3D) los que serán evaluados estructuralmente.

2. HIPÓTESIS

Se obtendrán polímeros de coordinación de alta dimensionalidad a partir de ligandos politópicos y divergentes basados en bis-hidroxiiminopirazonas y clústeres homonucleares de lantánidos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Exploración estructural de polímeros de coordinación (PCs) de alta dimensionalidad basados en clústeres de lantánidos y ligandos politópicos y divergentes de tipo bis-hidroxiiminopirazona.

3.2. Objetivos específicos

- Obtener dos ligandos “bis-hidroxiiminopirazona”: 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-terbutil-1*H*-pirazol-5-ona) [NP₁] y 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-terbutil-1*H*-pirazol-5-ona) [NP₂].
- Obtener polímeros de coordinación de alta dimensionalidad basados en lantánidos y los conectores antes sintetizados.
- Exploración estructural de los polímeros de coordinación obtenidos.

4. Metodología

Todos los reactivos de partida y solventes utilizados fueron adquiridos desde fuentes comerciales. Los ligandos orgánicos que fueron sintetizados fueron posteriormente caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y carbono (^{13}C).

Los espectros de FT-IR fueron medidos en un espectrofotómetro NICOLET FT-IR y analizados en el infrarrojo de campo medio (4000 a 400 cm^{-1}), informados con los valores de frecuencia (ν) en centímetros recíprocos (cm^{-1}).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) y carbono (RMN- ^{13}C) fueron medidos en un espectrómetro Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para ^1H y ^{13}C) disolviendo las muestras en solventes deuterados y usando como patrón interno TMS. Los desplazamientos químicos fueron informados en ppm (δ) desde campo bajo a campo alto.

Las estructuras cristalinas de los complejos fueron obtenidas mediante un difractómetro de rayos X de monocristal. Los monocristales de los dímeros $[\text{NP}_n\cdot\text{Ln}]$ fueron elegidos directamente desde el producto de la reacción solvotermal y fueron medidos en un difractómetro de rayos X de monocristal Bruker D8 Venture equipado con un monocromador con radiación de Mo ($K\alpha = 0.71073\text{ \AA}$) a 293 K (dímeros $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$, $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$ y $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$) y a 100 K (dímeros $[[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$ y $[[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$). Los datos resultantes de las medidas fueron indexados, integrados y escalados con Apex 4.⁶⁷

Las estructuras cristalinas fueron resueltas utilizando la técnica de *intrinsic phasing* y se refinaron con una matriz completa de mínimos cuadrados de F^2 usando SHELXT⁶⁸ en Olex 2.⁶⁹ El análisis estructural, los cálculos geométricos y la manipulación gráfica de los complejos se realizó mediante los programas Mercury⁷⁰ y Diamond.⁷¹

Los espectros UV-visible fueron medidos en un espectrofotómetro Spectroquant Pharo 300. Los espectros de emisión fueron medidos en un espectrofluorómetro Photon Technology International Inc. Quantamaster. Tanto los espectros de absorción y emisión fueron medidos utilizando una cubeta de cuarzo con un paso óptico de 1 cm y concentraciones de 2.1×10^{-5} M.

4.1. Síntesis de los conectores

Consideraciones generales para la preparación de 4.1.1 y 4.1.2:

La reacción es llevada a cabo a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo de dos cuellos con agitación magnética, equipada con un embudo de adición en la posición vertical y un condensador en la otra entrada del balón. La reacción se realiza bajo atmósfera de argón tras purgar el balón. Como se verá en la sección “resultados y discusión” los espectros de RMN ^1H dan cuenta de un equilibrio tautomérico, razón por la que varias asignaciones responden a fracciones de hidrógenos.

4.1.1. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo) [1]

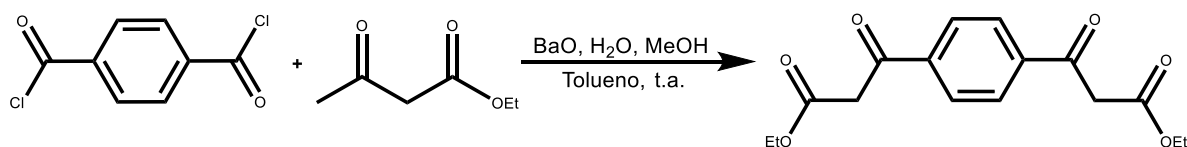


Figura 4.1. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo). (Fuente: elaboración propia)

En un matraz de fondo redondo se adiciona BaO (0.02 mol, 7g) y tolueno seco (40 mL) y se deja agitar por 5 minutos. Luego 0.05 mL de agua son añadidos a la mezcla y se mantiene la agitación por 20 minutos. Desde el tubo de adición, se añade lentamente durante dos horas acetoacetato de etilo (0.08 mol, 10 mL). La agitación se continua por 30 minutos más. Luego cloruro de tereftaloilo (0.01 mol, 2.0 g) disuelto en 40 mL de tolueno seco es lentamente añadido en el transcurso de dos horas. Luego alcohol metílico (0.10 mol, 3.7 mL) es añadido de una sola vez continuando la agitación por 16 horas. Posteriormente la mezcla es acidificada mediante la adición de ácido sulfúrico al 5% hasta lograr un pH entre 1 y 3. El precipitado de sulfato de bario es separado por filtración. El filtrado es lavado con bicarbonato de sodio al 5% y llevado a pH neutro. La solución orgánica amarillenta es secada con sulfato de sodio y el solvente es evaporado en un rotavapor. El exceso de acetoacetato de etilo es destilado a presión reducida con una bomba de alto vacío. El sólido blanco obtenido fue pasado por una columna rápida de sílica/alúmina básica en relación 2:1, con una fase móvil hexano/acetato de etilo (4:1) y finalmente fue recristalizado desde etanol.⁵³ El producto se obtiene con un 82% de rendimiento.

PF: 72 – 74 °C.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3500 – 2300 (OH), 3070 (C-H aromático), 2987 (C-H, alifático), 1616 (C=O, éster), 1619 (C=O, cetona), 1512 (C=C).

RMN ^1H (CDCl_3): δ 12.56 (s, 0.52H), 8.06 (s, 1.02H), 8.00 (d, $J = 8.2$ Hz, 0.75H), 7.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 0.81H), 7.84 (s, 0.51H), 5.76 (s, 0.39H), 5.73 (s, 0.15H), 4.35 – 4.19 (m, dos cuartetos parcialmente sobrepuestos, 3.36H), 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 1.68H), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 4.21H).

4.1.2. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo) [2]

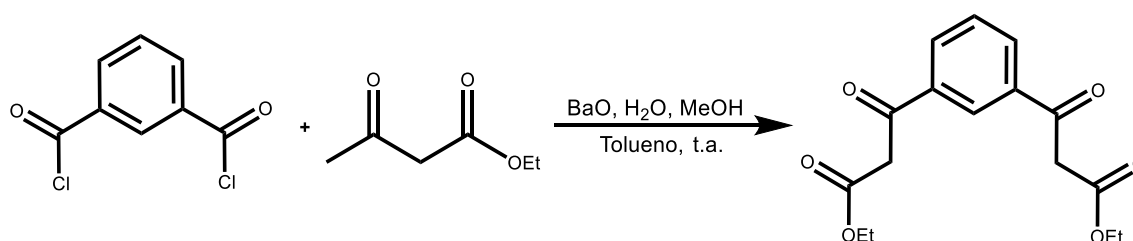


Figura 4.2. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo). (Fuente: elaboración propia)

Se siguió el mismo procedimiento que para [1]. Fueron usados acetoacetato de etilo (0.28 mol, 35.40 mL), BaO (0.08 mol, 12.30 g), H_2O (122 μL), cloruro de isoftaloilo (0.034 mol, 6.9 mL), alcohol metílico (0.14 mol, 6.50 mL) y tolueno seco (130 mL). El crudo fue pasado por una columna rápida de sílica/alúmina básica en relación 2:1, con una fase móvil hexano/acetato de etilo (4:1). Posteriormente fue purificado mediante cromatografía circular usando una fase móvil hexano-acetato de etilo (4:1). Se evapora el solvente mediante un rotavapor obteniéndose un líquido oleoso amarillo.⁵³ El producto se obtiene con un 70% de rendimiento.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3700 – 2300 (OH), 3073 (C-H aromático), 2986 (C-H, alifático), 1740 (C=O, éster), 1688 (C=O, cetona), 1631 (C=C).

RMN ^1H (CDCl_3): δ 12.61, 12.59 (s s, OH, 0.44H), 8.54 – 7.44 (señal compleja, 3.67H), 5.73, 5.72 (s, s, 0.51H), 4.34, 4.15 (2 cuartetos solapados, $J = 4.23$ Hz, 3.65H), 4.03, 4.02 (s, s, 2.78H), 1.34 (t, $J = 7.13$ Hz, 1.55H), 1.26 (t, $J = 7.13$ Hz, 4.42H).

4.1.3. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol) [3]

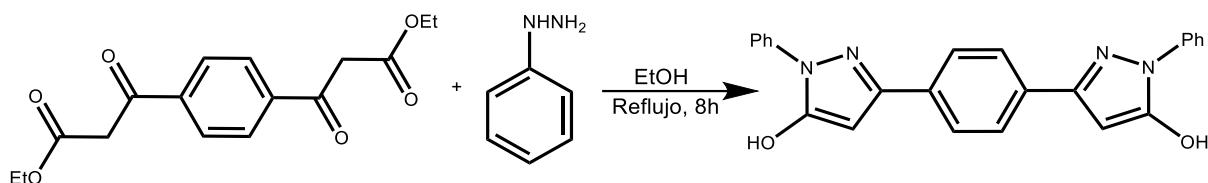


Figura 4.3. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol). (Fuente: elaboración propia)

En un balón de fondo redondo sumergido en un baño de hielo, fue añadida la fenilhidracina (6.54 mmol, 0.64 mL) a una disolución de **[1]** (1.0 g; 3.27 mmol) en etanol (40 mL). Tras la adición el baño de hielo es retirado y la disolución resultante es puesta a calentar a reflujo por 8 horas con agitación magnética. El sólido resultante es separado por filtración simple y lavado con etanol repetidas veces hasta obtener un sólido blanco.⁵⁴ El producto se obtiene con un 68% de rendimiento.

PF: 249-250 °C

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3057 (C-H aromático), 1566, 1531 (C=C).

RMN ^1H (DMSO-d_6) δ 11.85 (s, 1.96H), 7.87 (s, 3.77H), 7.83 (d, $J = 8.12$ Hz, 4.05H), 7.49 (t, $J = 7.72$ Hz, 4.14), 7.29 (t, $J = 7.39$ Hz, 2.04H), 6.05 (s, 2.24H).

4.1.4. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol) [4]

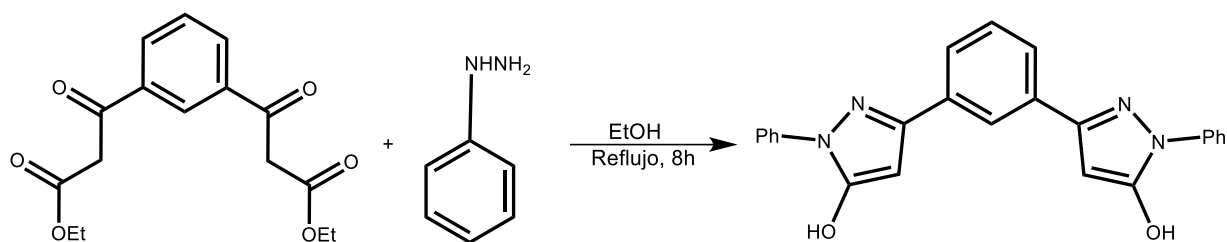


Figura 4.4. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol). Fuente: elaboración propia.

Se siguió el mismo procedimiento que para [3], las cantidades usadas fueron: fenilhidracina (6.54 mmol, 0.64 mL), [2] (1.0 g; 3.27 mmol), etanol (40 mL). El sólido resultante es separado por filtración simple y lavado con etanol repetidas veces hasta obtener un sólido blanco.⁵⁴ El producto se obtuvo con un 74% de rendimiento PF: 273-274 °C.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3600-2000 (O-H o N-H), 3055 (C-H aromático), 1713 (C=O), 1595, 1557 (C=C).

RMN ^1H (DMSO- d_6): δ 11.85 (s, 1.93H), 8.24 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 8.04$ Hz, 4.45H), 7.78 (d, $J = 7.80$ Hz, 2.10H), 7.50 (t, $J = 7.57$ Hz, 4.89H), 7.31 (t, $J = 7.40$ Hz, 2.18H), 6.10 (s, 1.67H).

4.1.5. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H-pirazol-5-ol) [5]

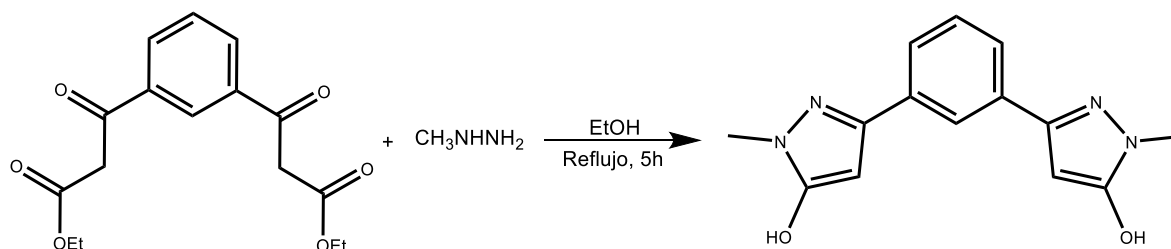


Figura 4.5. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H-pirazol-5-ol). (Fuente: elaboración propia)

Se siguió el mismo procedimiento que para **[3]**, las cantidades usadas fueron: metilhidracina (6.54 mmol, 0.34 mL), **[2]** (1.0 g, 3.27 mmol), etanol (40 mL). El sólido resultante es separado por filtración simple y lavado con etanol repetidas veces hasta obtener un sólido blanco.⁵⁴ El producto se obtiene con un 74 % de rendimiento
PF: 248-250 °C (decomp.),

FTIR: 3600-2000 (O-H o N-H), 3136 (C-H aromático), 2921 (C-H alifático), 1538 (C=C).

RMN ¹H (DMSO-d₆): δ 8.28 (s, 1H), 7.84 (d, J = 7.8 Hz, 2.06H), 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 1.03H), 3.69 (s, 5.92H).

4.1.6. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona) [NP₁]

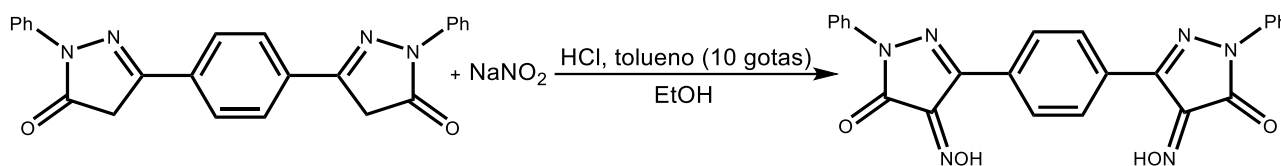


Figura 4.6: Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona). Fuente: elaboración propia.

La reacción es llevada a cabo en un vaso de precipitado con un agitador magnético, el cual está dispuesto en un baño de hielo para asegurar una temperatura entre 0-5 °C. A una suspensión de **[3]** (200 mg, 0.51 mmol) en alcohol etílico y 10 gotas de tolueno, se añade una disolución acuosa concentrada de HCl (1.17 mmol, 96 µL), luego la suspensión es agitada por unos minutos. Manteniendo la agitación constante y un estricto control sobre la temperatura, nitrito de sodio (42.5 mg, 1.17 mmol) es disuelto en la menor cantidad de agua posible y luego es añadido

lentamente (gota a gota). La mezcla roja resultante es agitada por 20 minutos y el baño de hielo es removido. La mezcla se mantiene en agitación por 8 horas y luego es filtrada. El sólido es lavado con agua y luego cristalizado desde dioxano.⁵⁴ El producto se obtiene con un 75% de rendimiento.

PF: 274 °C (descomp.)

FTIR: 3500–2500 (OH), 3003 (C-H, aromático), 1681 (C=O), 1603 (C=C).

RMN ¹H (DMSO-d₆): δ 14.98 (s, 0.3H), 7.87 (s, 3.68H), 7.84 (d, J = 7.99 Hz, 4.31H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 4.0H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 1.94H).

4.1.7. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona)

[NP₂]

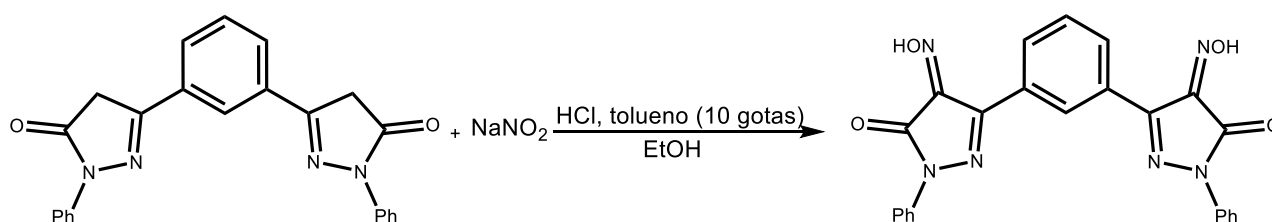


Figura 4.7: Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5-ona). (Fuente: elaboración propia)

Se siguió el mismo procedimiento que para [NP₁]. Las cantidades usadas fueron: 600 mg (1.52 mmol) de [4], 287 µL (3.50 mmol) de HCl concentrado y 241.4 mg (3.50 mmol) de nitrito de sodio. Luego de cristalizar el producto se obtiene un sólido naranja.⁵⁴ El producto se obtiene con un 72% de rendimiento.

PF: 265 °C (descomp.)

FTIR: 3700–2000 (C-OH), 3064 (C-H, aromático), 1692 (C=O), 1493 (C=C).

RMN ^1H (DMSO- d_6): δ 14.97 (s, 1.74H), 8.71 (s, 0.62H), 8.17 (d, $J = 7.86$ Hz, 1.55H), 7.92 (d, $J = 8.14$ Hz, 4H), 7.69 (t, $J = 7.84$ Hz, 0.74H), 7.52 (t, $J = 7.64$ Hz, 3.93H), 7.29 (t, $J = 7.31$ Hz, 2.02H).

4.1.8. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-metil-1H-pirazol-5-ona) [NP₃]

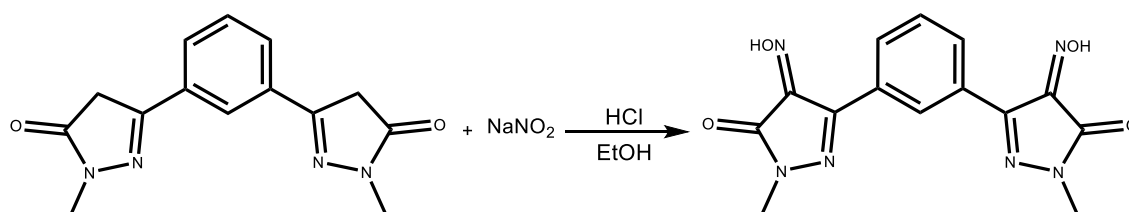


Figura 4.8. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-metil-1H-pirazol-5-ona). Fuente: elaboración propia.

Se siguió el mismo procedimiento que para [NP₁]. Las cantidades usadas fueron: 300 mg (0.760 mmol) de [5], 143.6 μL (1.75 mmol) de HCl concentrado y 120.7 mg (1.75 mmol) de nitrito de sodio. Luego de cristalizar el producto se obtiene un sólido naranja.⁵⁴ El producto se obtiene con un 82% de rendimiento.

PF: 265 °C (descomp.)

FTIR: 3700–2500 (OH), 3033 (C-H, aromático), 2924 (C-H, alifático), 1690 (C=O), 1618 (C=C).

RMN ^1H (DMSO- d_6): 8.50 (t, 1H, C-2, anillo aromático), 7.99 (dd, 2H), 7.56 (t, 1H), 3.34 (s, 6H).

4.1.9. Síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol [6]

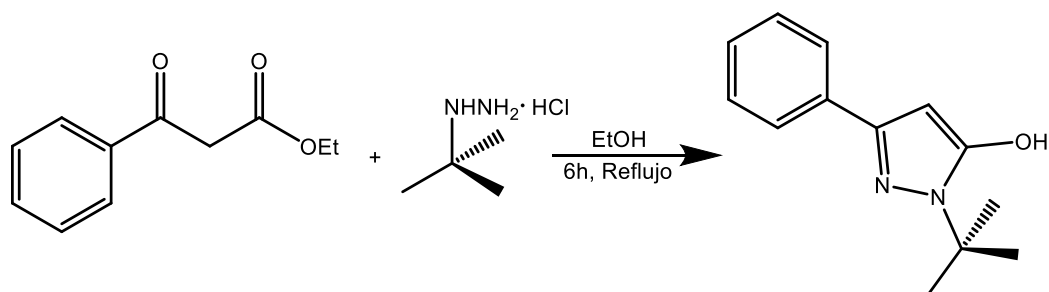


Figura 4.9. Esquema general de la síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol. (Fuente: elaboración propia)

En un balón de fondo redondo, se dispone una disolución de benzoilacetato de etilo (2.6 ml, 15.00 mmol) en etanol (15 mL). Luego se añade clorhidrato de terbutil hidracina (4.3 g, 34.50 mmol) y bajo agitación magnética se lleva a ebullición por 6h. El sólido obtenido es recrystalizado desde una mezcla etanol/agua para obtener un sólido blanco.⁶⁶ El producto se obtiene con un 73% de rendimiento.

PF:118-119 °C

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3250-3150 (OH), 3096 (C-H aromático), 2974 (C-H alifático), 1555 (C=O), 1510 (C=C).

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.67 – 7.60 (señal compleja, 2H), 7.39 (dd, J = 5.26, 2.00 Hz, 3H), 3.59 (s, 2H), 1.57 (s, 9H).

4.1.10. Síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo [7]

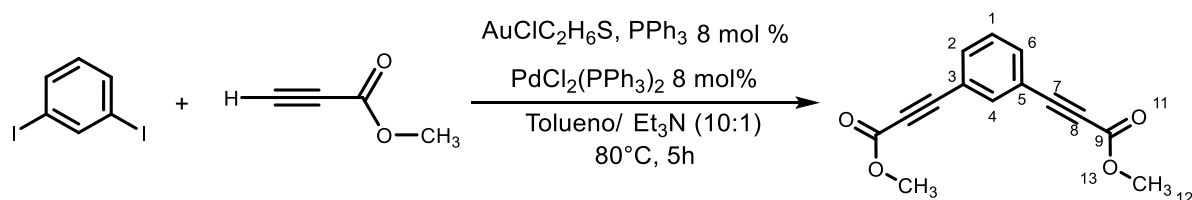


Figura 4.10. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
Fuente: elaboración propia.

.En un tubo Schlenk purgado y bajo atmósfera de argón, fue añadido cloro dimetilsulfuro de oro (I) (0.15 mmol, 42.9 mg) y trifenilfosfina (0.15 mmol, 38.1 mg) en 3 mL de tolueno seco. La mezcla fue agitada durante 40 minutos. Transcurrido el tiempo se añade 1,3-diiodobenceno (1.82 mmol, 600 mg), dicloruro de trifenilfosfina paladio (0) (0.15 mmol, 102.3 mg), propiolato de metilo (5.46 mmol, 485 μ L) y 7 mL de una mezcla 10:1 de tolueno seco/trietilamina. La mezcla se lleva a 80 °C. Cada dos horas se vuelve añadir la misma cantidad de propiolato de metilo hasta que se evidenció la desaparición del 1,3-diiodobenceno mediante TLC. La mezcla se deja enfriar y se filtra con celita. Posteriormente se rotavapora el solvente hasta conseguir un aceite negro. El producto se purifica en una columna con sílica usando una fase móvil 4:1 hexano/acetato de etilo. Se obtiene un sólido blanco. El producto se obtiene con un 53% de rendimiento.

PF: 139-141°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3061 (C-H aromático), 2962 (C-H alifático), 2228 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1713 ($\text{C}=\text{O}$), 1216 (C-O).

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7.80 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.66 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.87 (s, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 154.19 (2 C, C-9, C-9'), 134.81 (3 C, C-2, C-4, C-6), 129.19 (1 C, C-1), 120.57 (2 C, C-3, C-5), 84.41 (2 C, C-7, C-7'), 81.31 (2 C, C-8, C-8'), 53.10 (2C, C-12, C-12').

4.1.11. Síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo [8]

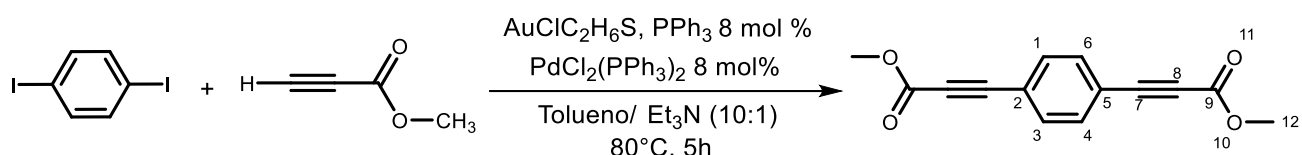


Figura 4.11. Esquema general de la síntesis de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
(Fuente: elaboración propia)

Se utiliza el mismo procedimiento que para el compuesto [7]. Las cantidades usadas fueron: cloro dimetilsulfuro de oro (I) (0.15 mmol, 42.9 mg), trifenilfosfina (0.15 mmol, 38.2 mg), 1,4-diiodobenzeno (1.82 mmol, 600 mg), dicloruro de trifenilfosfina paladio (0) (0.15 mmol, 102.3 mg), propiolato de metilo (5.46 mmol, 485 μL) y 10 mL de una mezcla 10:1 de tolueno seco/trietilamina.

El producto se purifica en una columna con sílica usando una fase móvil 8:2 hexano/acetato de etilo, se obtiene un sólido blanco. El producto se obtiene con un 42% de rendimiento.

PF: 101-102 $^{\circ}\text{C}$

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3013 (C-H aromático), 2958 (C-H alifático), 2231 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1719 ($\text{C}=\text{O}$), 1207 (C-O).

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7.31 (d, 4H), 3.86 (s, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 154.28 (2 C, C-9, C-9'), 134.20 (4 C, C-1, C-3, C-4, C-6), 97.61 (2 C, C-2, C-5), 85.37 (2 C, C-7, C-7'), 81.46 (2 C, C-8, C8'), 52.93 (2 C, C-12, C-12').

4.2. Síntesis de complejos de coordinación

4.2.1. Síntesis de Dímeros supramoleculares

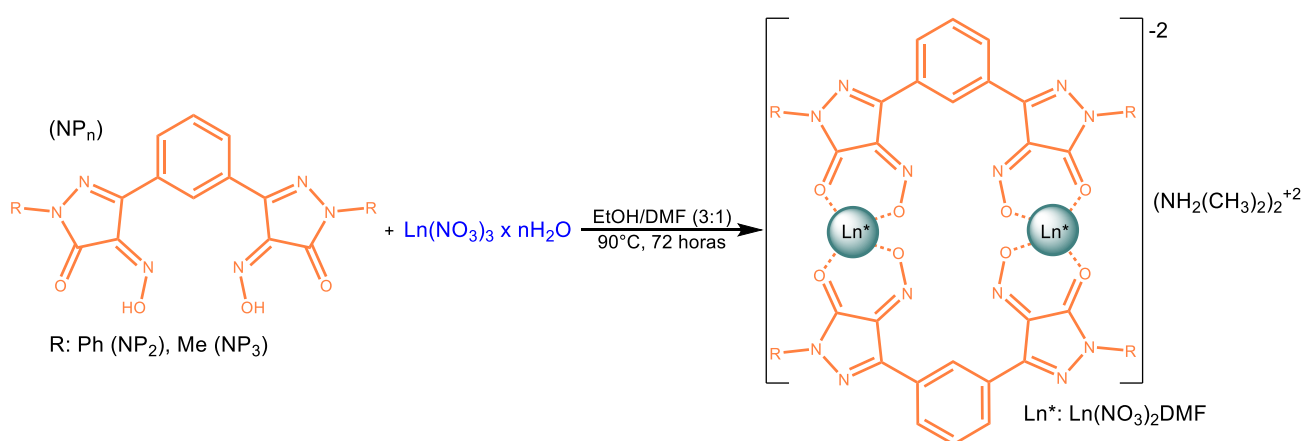


Figura 4.2.1. Síntesis general de los dímeros $[\text{NP}_n \cdot \text{Ln}]$. (Elaboración propia)

- Procedimiento general síntesis solvotermal:

En un reactor de teflón se disuelve el ligando y la sal del metal en una relación molar 1:3, en una mezcla etanol/DMF (3:1) y se agita durante 30 minutos. Una vez disuelto completamente, el reactor es sellado y se introduce a la estufa precalentada a 90°C (80°C para $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) por 72 horas. Terminado el tiempo se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente. Una vez frío, la mezcla es separada por filtración simple y el sólido es lavado 3 veces con dioxano y 3 veces con etanol. Finalmente, el sólido es secado en una estufa de vacío a 40°C .

4.2.1.1. Síntesis del dímero $[NP_2 \cdot Y]$

Se colocan el ligando $[NP_2]$ (0.05 mmol, 22.6 mg) y $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (0.15 mmol, 57.5 mg). Luego se solubiliza con 2 mL de una mezcla 3:1 de etanol/dimetilformamida. Se obtienen cristales en forma de bloques de color rojo. Rendimiento 58%.

Punto de fusión: superior a 320°C.

FT-IR (Kbr, cm^{-1}): 3019 (C-H aromático), 1636 (C=O), 1490 (C=C).

Tabla 4.2.1.1. Datos cristalográficos dímero $[NP_2 \cdot Y]$

Dímero $[NP_2 \cdot Y]$	
Grupo espacial	Triclínico
Sistema cristalino	P-1
a (Å)	10.268(4)
b (Å)	12.323(4)
c (Å)	15.276(5)
α (°)	106.11(10)
β (°)	92.74(10)
γ (°)	113.28(10)
V (Å ³)	1678.38
Indep. Ref.	4586
Parámetros	6146
R ₁	0.0475
R ₁ (all data)	0.0724

4.2.1.2. Síntesis del dímero $[NP_3 \cdot Y]$

Se colocan el ligando $[NP_3]$ (0.05 mmol, 16.4 mg) y $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (0.15 mmol, 57.5 mg). Luego se solubiliza con 2 mL de una mezcla 3:1 de etanol/dimetilformamida. Se obtienen cristales en forma de bloques de color rojo. Rendimiento 84%.

Punto de fusión: superior a 320°C.

FT-IR (Kbr, cm^{-1}): 2928 (C-H alifático), 1635 (C=O), 1488 (C=C).

Tabla 4.2.1.2. Datos cristalográficos dímero $[NP_3 \cdot Y]$

Dímero $[NP_3 \cdot Y]$	
Grupo espacial	Triclínico
Sistema cristalino	P-1
a (Å)	9.363(2)
b (Å)	12.166(3)
c (Å)	12.822(3)
α (°)	89.66(10)
β (°)	77.69(10)
γ (°)	71.67(10)
V (Å ³)	1351.91
Indep. Ref.	8494
Parámetros	12289
R ₁	0.0384
R ₁ (all data)	0.0720

4.2.1.3. Síntesis del dímero [NP₂·Tb]

Se colocan el ligando [NP₂] (0.05 mmol, 22.6 mg) y Tb(NO₃)₃ × 5H₂O (0.15 mmol, 51.7 mg). Luego se solubiliza con 2 mL de una mezcla 3:1 de etanol/dimetilformamida. Se obtienen cristales en forma de bloques de color rojo. Rendimiento 61%.

Punto de fusión: superior a 320°C.

FT-IR (Kbr, cm⁻¹): 3075 (C-H aromático), 1639 (C=O), 1497 (C=C).

Tabla 4.2.1.3. Datos cristalográficos dímero [NP₂·Tb]

Dímero [NP ₂ ·Tb]	
Grupo espacial	Triclínico
Sistema cristalino	P-1
a (Å)	10.251(7)
b (Å)	12.310(9)
c (Å)	15.278(10)
α (°)	106.19(2)
β (°)	92.67(2)
γ (°)	113.45(2)
V (Å ³)	1671.36
Indep. Ref.	4134
Parámetros	6890
R ₁	0.0520
R ₁ (all data)	0.1116

4.2.1.4. Síntesis del dímero [NP₂·Dy]

Se colocan el ligando [NP₂] (0.05 mmol, 22.6 mg) y Dy(NO₃)₃ × 5H₂O (0.15 mmol, 65.8 mg). Luego se solubiliza con 2 mL de una mezcla 3:1 de etanol/dimetilformamida. Se obtienen cristales en forma de bloques de color rojo. Rendimiento 33%.

Punto de fusión: superior a 320°C.

FT-IR (Kbr, cm⁻¹): 3071 (C-H aromático), 1636 (C=O), 1492 (C=C).

Tabla 4.2.1.4. Datos cristalográficos dímero [NP₂·Dy]

Dímero [NP ₂ ·Dy]	
Grupo espacial	Triclínico
Sistema cristalino	P-1
a (Å)	10.128(16)
b (Å)	12.174(18)
c (Å)	15.120(2)
α (°)	106.83(3)
β (°)	93.30(3)
γ (°)	114.08(3)
V (Å ³)	1595.87
Indep. Ref.	5221
Parámetros	6533
R ₁	0.0666
R ₁ (all data)	0.0855

4.2.1.5. Síntesis del dímero [NP₂·Ho]

Se colocan el ligando [NP₂] (0.05 mmol, 22.6 mg) y Ho(NO₃)₃ × 5H₂O (0.15 mmol, 66.2 mg). Luego se solubiliza con 2 mL de una mezcla 3:1 de etanol/dimetilformamida. Se obtienen cristales en forma de bloques de color rojo. Rendimiento 64%.

Punto de fusión: superior a 320°C.

FT-IR (Kbr, cm⁻¹): 3098 (C-H aromático), 1651 (C=O), 1493 (C=C).

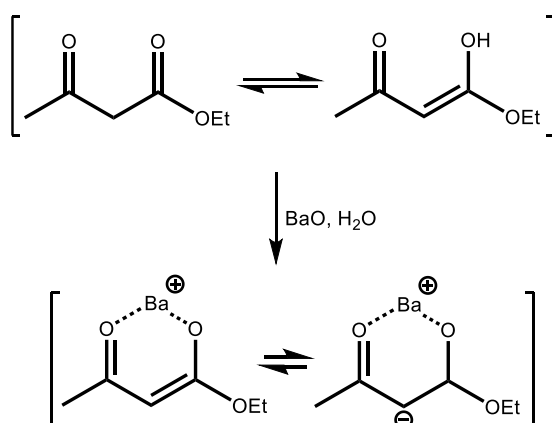
Tabla 4.2.1.5. Datos cristalográficos dímero [NP₂·Ho]

Dímero [NP ₂ ·Ho]	
Grupo espacial	Triclínico
Sistema cristalino	P-1
a (Å)	10.252(5)
b (Å)	12.313(5)
c (Å)	15.287(7)
α (°)	106.15(10)
β (°)	92.60(2)
γ (°)	113.52(2)
V (Å ³)	1672.71
Indep. Ref.	4697
Parámetros	6857
R ₁	0.0457
R ₁ (all data)	0.0817

5. Resultados y discusión

5.1.1. Síntesis de bis- β -cetoésteres

Existen varias alternativas sintéticas para sintetizar bis- β -cetoésteres,⁵⁹ no obstante, para los derivados de arilo las alternativas se reducen. Métodos como la utilización del ácido de Meldrum llevan a malos rendimientos en derivados de arilo,⁶⁰ por lo que en este trabajo se optó por la utilización el sistema óxido de bario/metanol.^{53,60} Consiste en la activación de BaO con agua, dando lugar a la formación de hidróxido de bario en el medio de reacción, para lograr la deprotonación del enol y obtener un complejo entre iones de Ba (II) y el enolato del acetoacetato de etilo. En este estado, el carbono α es capaz de realizar un ataque nucleofílico al cloruro de ácido. Finalmente es tratado con metanol, logrando obtener derivados de arilo *para* y *meta* sustituidos desde sus respectivos cloruros de ácido (figura 5.1).



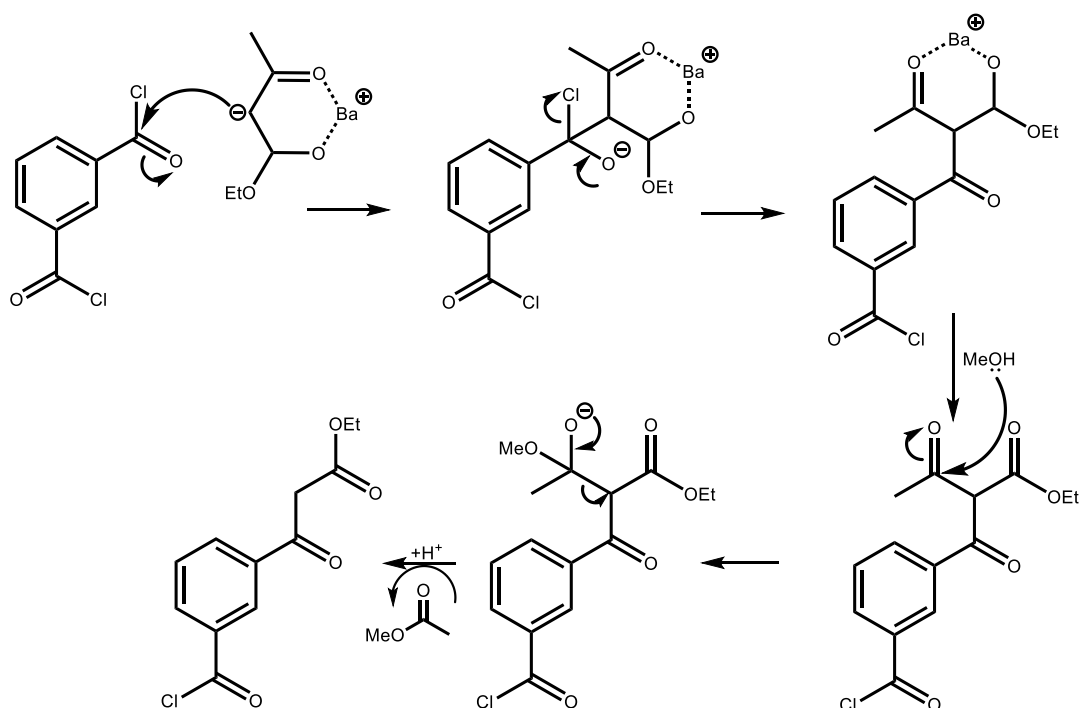


Figura 5.1.1. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de bis- β -cetoésteres mediante el sistema BaO/MeOH.⁵³

Se utilizó el mismo procedimiento sintético para obtener tanto el derivado 1,3 y 1,4-,⁵³ y la reacción se completó con rendimientos de bajos a regulares, de un 20 a un 42%.

En estas condiciones, el complejo acetoacetato de etilo-Ba(II) producía un sólido blanco insoluble denso que impedía una agitación del medio de reacción. Con la idea de evitar reacciones secundarias y favorecer la doble sustitución nucleofílica acíclica, se probó purgando el balón para llevar a cabo la reacción en atmósfera de argón previo a la adición de los reactivos y mantenerlo cerrado. Con esto se consiguió aumentar el rendimiento hasta un 82% para el derivado 1,4- y un 70% para el derivado 1,3-.

Tras destilar el acetoacetato de etilo a presión reducida, los crudos de reacción en ambos derivados aún contenían este reactivo de partida. El derivado 1,4- es un sólido a temperatura ambiente por lo que pudo ser purificado con facilidad a través de varias recrystalizaciones en una mezcla de etanol/agua. Además, para eliminar eficientemente el acetoacetato de etilo de partida y el subproducto de la monoacilación se optó por utilizar una columna rápida de alúmina básica con una fase móvil 4:1 hexano/acetato de etilo.

El derivado 1,3- por otra parte, es un aceite a temperatura ambiente, además mediante cromatografía en capa fina se evidenció que el producto y el acetoacetato de etilo tenían un RF muy similar. Por esto, se optó como método de purificación la cromatografía circular, que aprovecha la fuerza centrífuga de un disco de sílica rotatorio para mejorar la separación de dos compuestos en una fase móvil adecuada. En este caso la fase móvil fue hexano/acetato de etilo 4:1.

5.1.2. Tautomerismo y caracterización de β -cetoésteres

El tautomerismo prototrópico corresponde a un tipo de isomerismo constitucional en el que en la misma molécula uno o más átomos de hidrógeno pueden cambiar de posición en la estructura. Este fenómeno corresponde a un equilibrio químico y puede estar desplazado hacia un isómero u otro dependiendo de varios factores como la polaridad del solvente en el que se encuentra disuelto el compuesto en cuestión, el pH del medio, la temperatura e incluso el estado de agregación.

En el caso de los β -cetoésteres, estos poseen un tautomerismo ceto-enólico y en los bis- β -cetoésteres se puede observar tres tautómeros distintos: ceto-ceto; enol-ceto y enol-enol (figura 5.1.2.1.), en donde el protón del carbono α puede moverse a los carbonilos, formando así el enol.

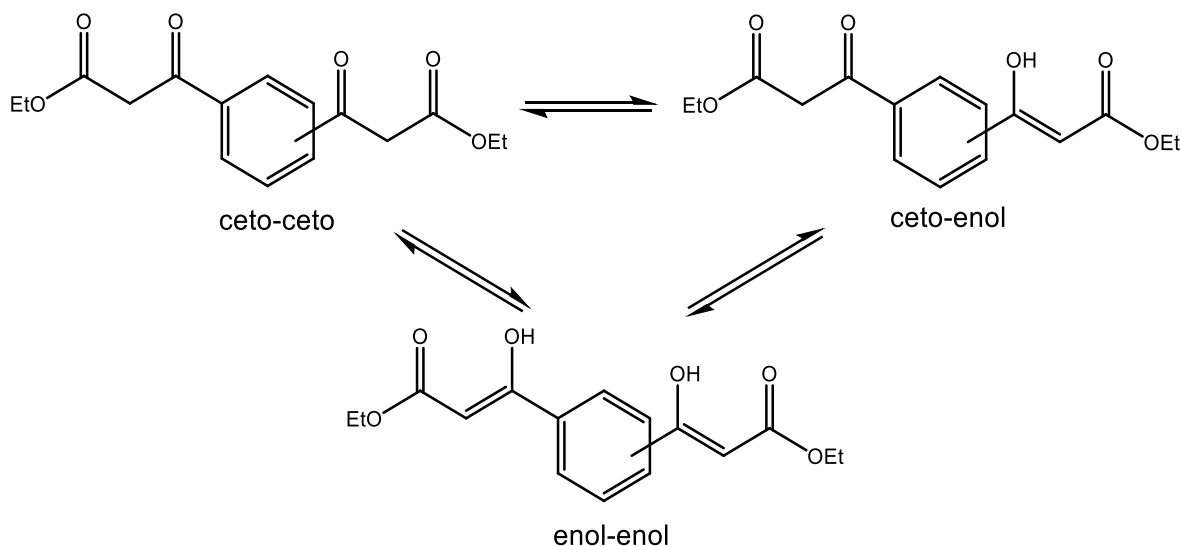


Figura 5.1.2.1. Tautómeros presentes en los derivados de bis- β -cetoésteres.

En términos generales, se puede considerar el tautómero ceto/ceto como el más estable, no obstante, mediante RMN de protón es posible observar la presencia de todos los tautómeros que dan cuenta de la estructura final, distorsionando las señales aromáticas, alifáticas y vinílicas.

Esto se puede observar claramente en el espectro de protones del compuesto *meta* y *para* sustituido (figura 5.1.2.2), en donde las señales de los protones aromáticos se duplican evidenciando la existencia de más de un tautómero en solución.

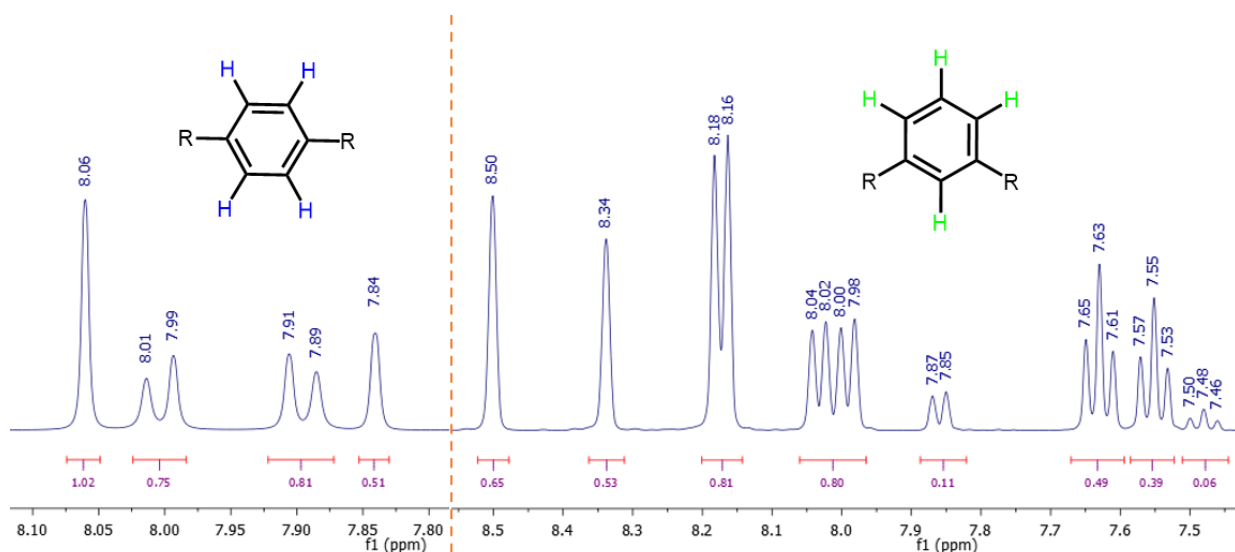


Figura 5.1.2.2. Espectros de RMN ^1H en la zona aromática de los bis- β -cetoésteres. A la izquierda derivado 1,4- y a la derecha derivado 1,3-.

Este fenómeno puede ser observado en todo el espectro. El protón tautomérico del compuesto 1,3-bis- β -cetoéster aparece a 12.61 ppm integrando por 0.47H, luego en 5.73 ppm aparece el hidrógeno del $\text{CH}\alpha$ al, integrando por 0.54H ambos protones lo que corresponde a un tautómero enólico. Luego a campo alto en 4.03 ppm están los protones del $\text{CH}_2\alpha$ carbonilo, que integran por 2.93H y que corresponden al tautómero ceto (figura 5.1.2.3). Usando cloroformo como solvente, no se aprecia el desplazamiento del equilibrio tautomérico hacia uno en particular.

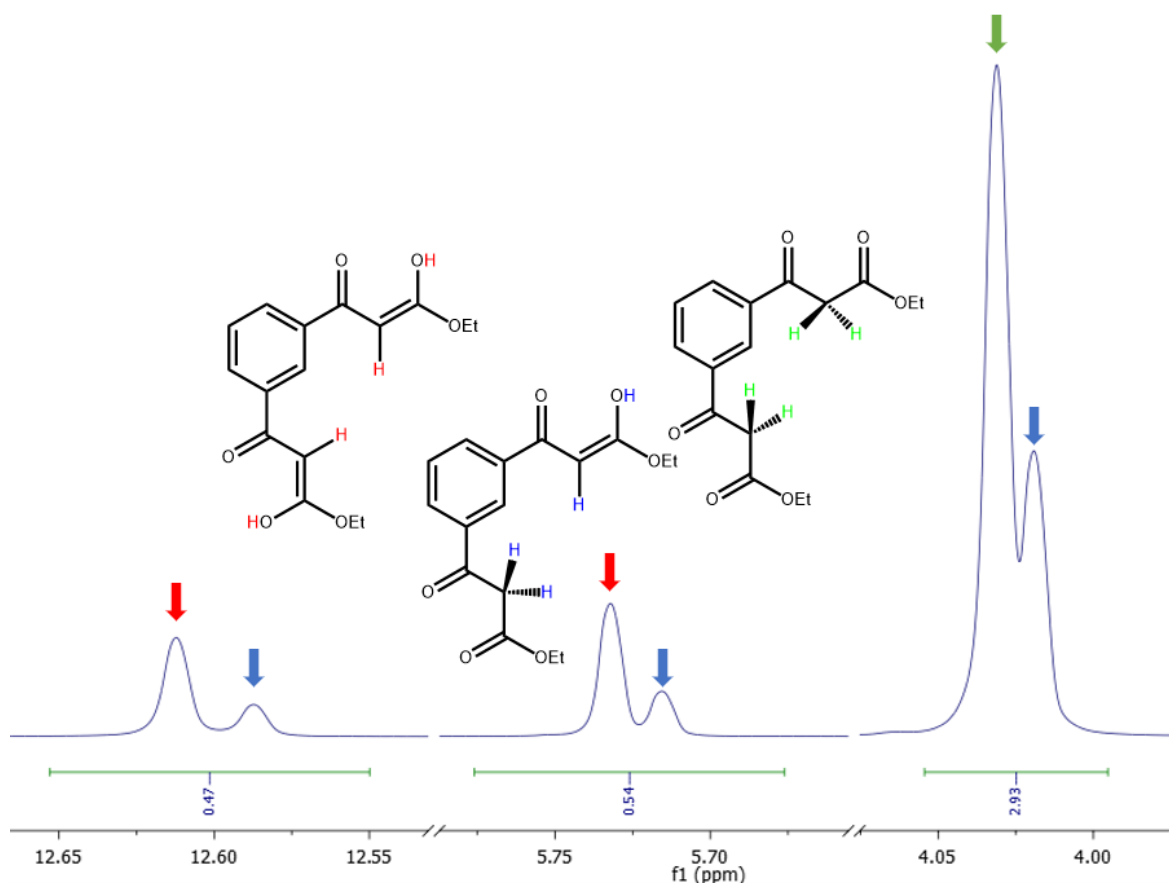


Figura 5.1.2.3. Tautómeros del compuesto 1,3-bis-β-cetoéster y el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno según su tautómero correspondiente.

5.2. Síntesis de bis-hidroxiiminopirazolonas

5.2.1 Síntesis de bis-pirazolonas mediante bis-β-cetoésteres y terbutilhidracina.

Resulta interesante estudiar la posibilidad de sintetizar un derivado bis-terbutilpirazolona puesto que en términos comparativos se espera sea más soluble que el derivado bis-fenilpirazolona. Además, dentro de las bis-pirazolonas reportadas⁵⁴ la bis-metilpirazolona es la única alquilpirazolona y dada la reducida

disponibilidad comercial de la metilhidracina, su respectiva pirazolona no puede ser vista como una opción proyectable.

La terbutilhidracina adquirida de manera comercial, corresponde a un clorhidrato de hidracina y se realizó una reacción de prueba con benzoilacetoacetato de etilo. Siguiendo el protocolo descrito,⁶⁶ la reacción se llevó a cabo directamente con el clorhidrato de hidracina sin la utilización de una base. Luego de diversas optimizaciones al protocolo, la reacción se completó de manera efectiva en 8 horas y se registró el rendimiento más alto, un 73%. Para esto se usó un exceso en moles de clorhidrato de terbutilhidracina por 1 equivalente de benzoilacetoacetato de etilo.

Con la reacción optimizada para la molécula mencionada, se procedió a probar la reacción de condensación entre la terbutilhidracina con los bis- β -cetoésteres, sin indicios que la reacción sucediera, aislando siempre el reactivo de partida. Para lograr promover la reacción primero se probó la utilización de distintas bases en el medio para causar la deprotonación de la hidracina y así llevar a cabo en una solución alcohólica como es usual (figura 5.2.1.1). La presencia de base en el medio resultó ser ineficaz para llevar a cabo la reacción, más aún, mediante cromatografía en capa fina se observó la aparición de una cantidad considerable de productos secundarios, que no pudieron ser aislados.

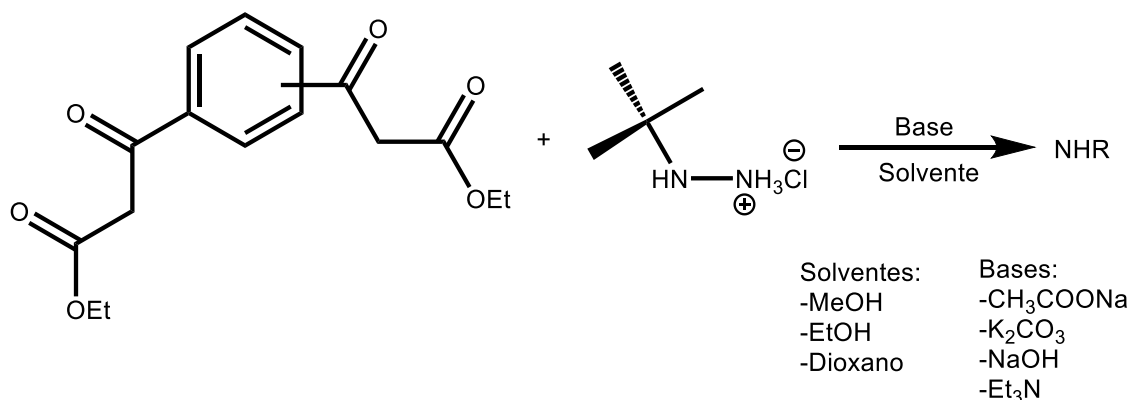


Figura 5.2.1.1.: Condiciones de reacción probadas para la síntesis de bis-terbutilpirazolonas mediante bis- β -cetoésteres y terbutilhidracina.

La reacción entre los bis- β -cetoésteres y el clorhidrato de terbutilhidracina no se pudo llevar a cabo, independiente de la base o el solvente utilizado. Finalmente, dado que el mecanismo de esta reacción (figura 5.2.1.2) describe en sus primeros pasos la eliminación de una molécula de agua, con la intención de desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos, se llevó a cabo la reacción en atmosfera de argón y dioxano seco como solvente, nuevamente sin éxito.

Dado que no fue posible incorporar el grupo terbutilo en las bis-pirazolonas planteadas, se decidió trabajar con derivados 1,3- y 1,4- bis-fenilpirazolona anteriormente reportados. La decisión parte de la disponibilidad comercial de fenilhidracina en comparación a otras hidracinas como la metilhidracina, además, será necesario evaluar los aspectos de solubilidad al tratar de construir las metalosupramoléculas.

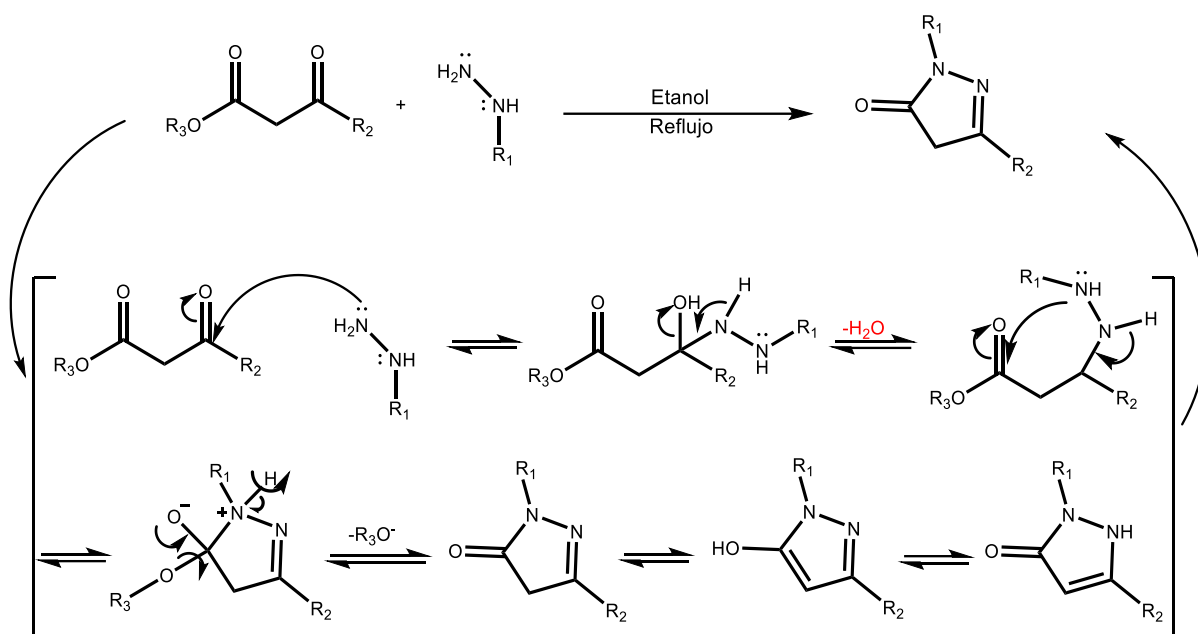


Figura 5.2.1.2: Mecanismo de reacción para la formación de pirazolonas a través de hidracinas y β -cetoésteres.

5.2.2. Síntesis de bis-pirazolonas mediante bis- β -cetoésteres y fenilhidracina

Tras sintetizar la 1,4-bis-fenilpirazolona con el método sintético reportado⁵⁴ con buenos rendimientos (68%), se procedió con su caracterización mediante RMN ^1H en DMSO- d_6 como solvente, observándose para el caso del compuesto *para*-sustituido, 6 señales para 6 protones con ambientes químicos distintos (figura 5.2.2.1.).

La bis-pirazolona también posee un numero adicional de tautómeros con respecto a la fenilpirazolona (Anexo: figura 8.14.) dado que existe una combinatoria de tautómeros que coexisten al mismo tiempo, no obstante y en función de su espectro RMN desde la solución de DMSO, se puede notar que el equilibrio está

completamente desplazado hacia el tautómero “OH/OH”, pues ninguna zona del espectro que las señales se multiplican.

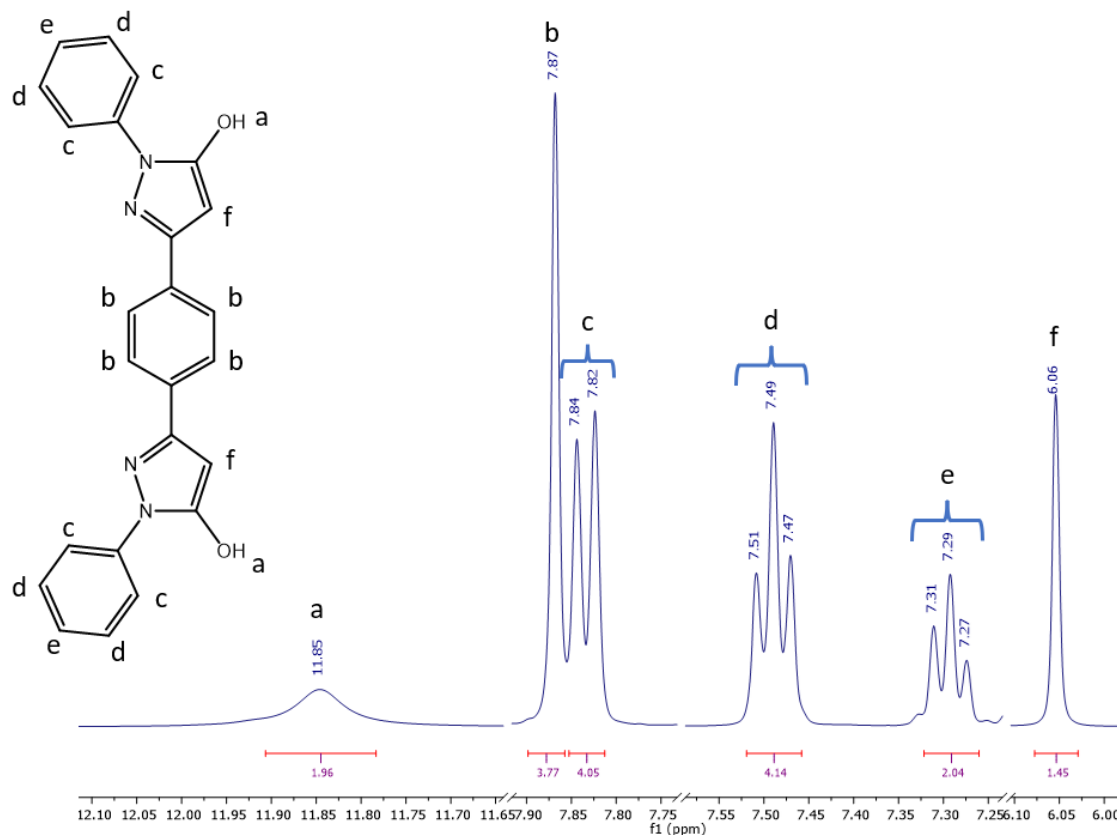


Figura 5.2.2.1. Espectro de RMN ¹H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).

La síntesis del derivado *meta* de la bis-fenilpirazolona también se llevó a cabo con buenos rendimientos (74%) y en su espectro de protones se pueden apreciar 7 señales (figura 5.2.2.3.), las que también dan cuenta de el tautómero “OH/OH” en la solución de DMSO-d₆.

En 7.50 ppm se puede observar un triplete distorsionado, el que se compone de las señales de los protones de los carbonos 3 y 5 de los anillos fenilos (rotulados como

(f), en figura 5.2.2.3.), pero además solapado en la señal se encuentra el triplete correspondiente al protón del carbono 5 del anillo fenileno central (rotulados como (e), en figura 5.2.2.3).

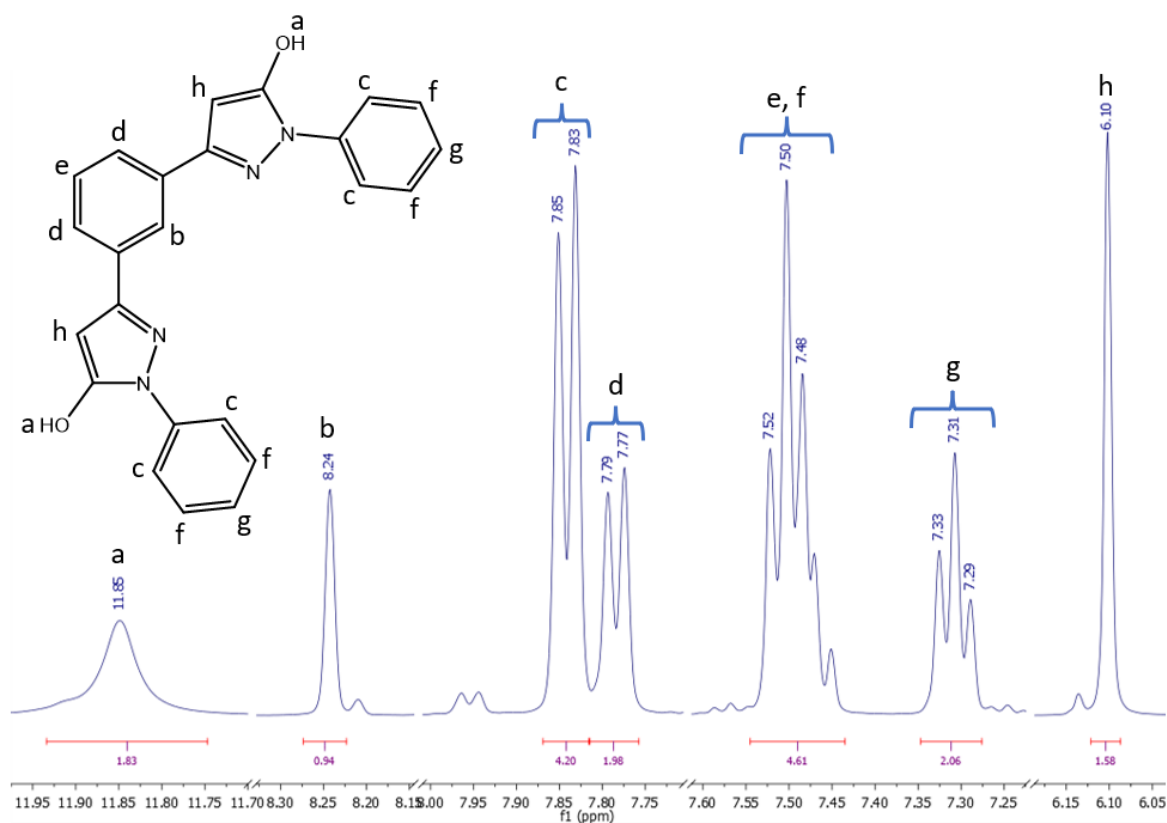


Figura 5.2.2.3. Espectro de RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).

Al contrario de lo ocurrido con terbutilhidracina, la reacción se da con buenos rendimientos al usar fenilhidracina, lo que deja de manifiesto la necesidad de una alternativa sintética al método Knorr para la síntesis de alquilpirazolonas.

Para las bis-fenilpirazolonas ya sintetizadas, se realizó la reacción de nitrosación en las condiciones reportadas,⁵³ con rendimientos regulares producto de la baja solubilidad de los derivados de bis-fenilpirazolona en etanol. Puesto que, tanto el

ácido clorhídrico concentrado, como el nitrito de sodio se adicionan desde soluciones acuosas, no era posible cambiar a un solvente menos polar. Primero se exploraron varias mezclas de solventes junto al etanol, pero ninguna dio buenos resultados. Finalmente, se optó por aumentar la cantidad de solvente y añadir gotas de tolueno, alcanzando con esto mejores rendimientos (70-75%).

Respecto al derivado 1,3 de bis-fenilhidroxiiminopirazolona, el espectro de RMN ^1H muestra 7 señales, que indican que para este compuesto el equilibrio tautomérico de desplaza hacia el tautómero "NOH". Se observa que la señal a 14,97 ppm (señal (a) en la figura 5.2.2.4) perteneciente al protón de la oxima se desplaza más hacia campo bajo, debido a la formación de un puente de hidrogeno intramolecular con el oxígeno de la cetona del anillo de pirazolona.

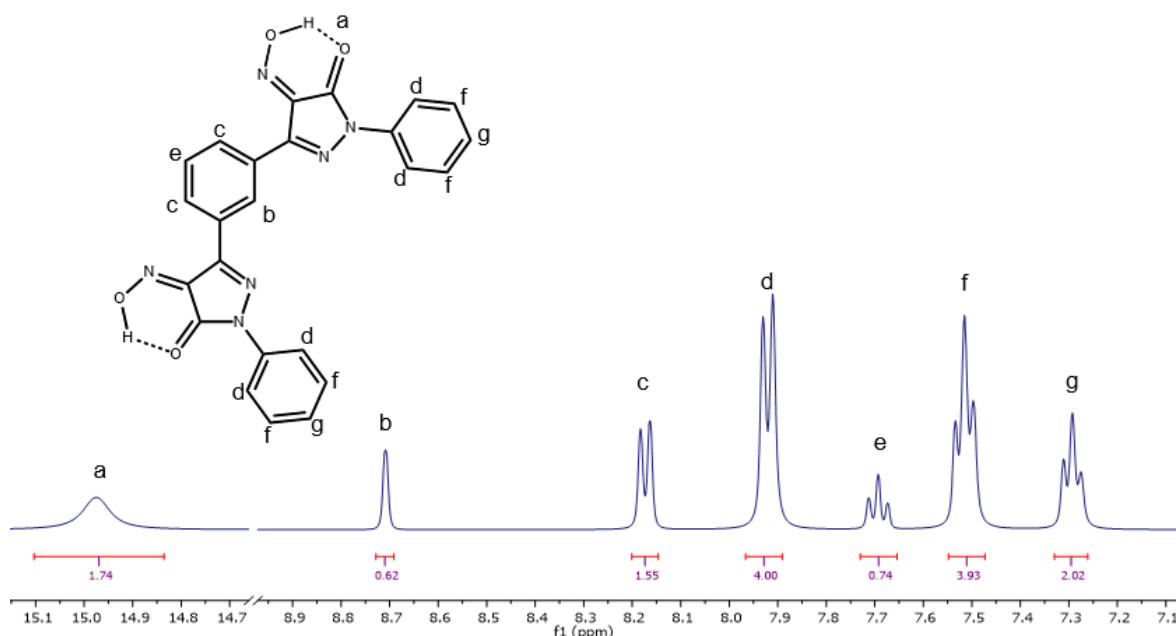


Figura 5.2.2.4. Espectro de RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5 ona).

En el anillo de fenileno se observa la correspondencia en las constantes de acoplamiento entre las señales (e) y (c), con valores de 7.86 y 7.84 Hz respectivamente.

5.2.3. Síntesis de bis-pirazolonas mediante alquinilésteres e hidracinas

Una alternativa sintética a la síntesis de pirazolonas es mediante la utilización de alquinilésteres. Esta consiste en una reacción muy similar a la de la hidracina con un β -cetoéster, comenzando desde la adición del nitrógeno menos sustituido de la hidracina al alquino, seguida por una sustitución nucleofílica acídica (figura 5.2.3.1).

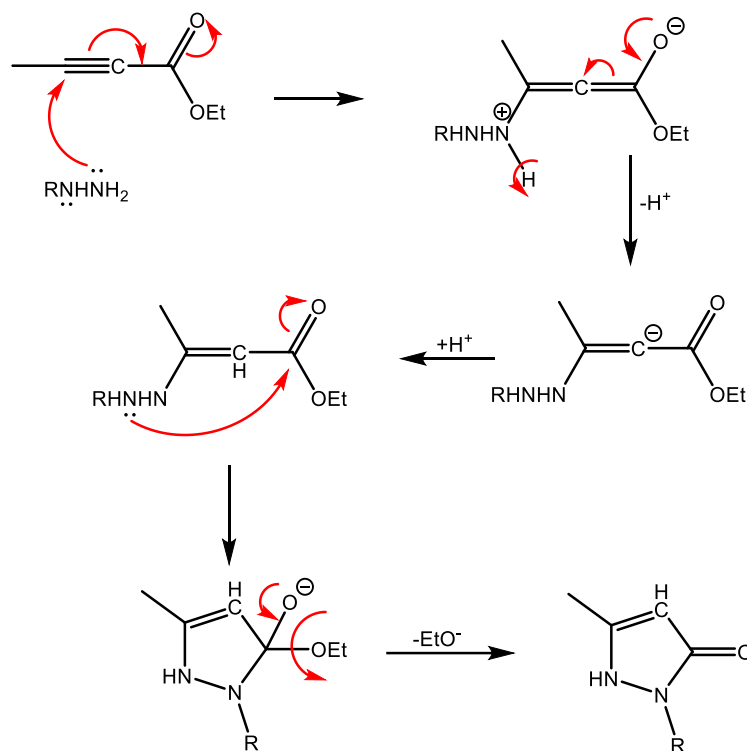


Figura 5.2.3.1. Mecanismo propuesto a la reacción de un alquiniléster y una hidracina para la síntesis de un anillo de pirazolona.

Para efectos de este trabajo se necesitaba sintetizar un derivado de arilo 1,3- y 14-disustituido con los alquinilésteres. Después de una revisión bibliográfica, se concluyó que la mejor opción para obtener los bis-alquinilésteres era mediante una reacción de acoplamiento cruzado como la reacción de Sonogashira.⁶¹

Esta consiste en una reacción catalizada por paladio y co-catalizada por un metal de transición en presencia de una base para conectar un haluro de arilo o vinilo y un alquino terminal a través de un proceso de acoplamiento cruzado (figura 5.2.3.2). Esta reacción involucra 3 etapas, (a) la adición oxidativa del haluro de arilo o vinilo al paladio el cual pasa de un estado de oxidación 0 a +2. Al mismo tiempo el metal secundario, cobre (I) típicamente, se une al alquino que fue desprotonado por la base del medio de reacción y lleva a cabo el proceso de transmetalación (b) en el que el cobre sale del medio de reacción ahora unido al halógeno proveniente del halogenuro de arilo, dejando al paladio unido al alquino y el derivado de arilo o vinilo. Finalmente, ocurre un último paso (c) denominado eliminación reductora, en el que se libera el derivado de arilo o vinilo unido al alquino y el paladio vuelve al ciclo catalítico, una vez más, como paladio (0).

La reacción fue reportada por primera vez en 1975⁶¹ y desde entonces han sido estudiadas varias alternativas a esta, cambiando fundamentalmente los sustratos de partida para ampliar la gama de productos que pueden obtenerse de esta reacción.

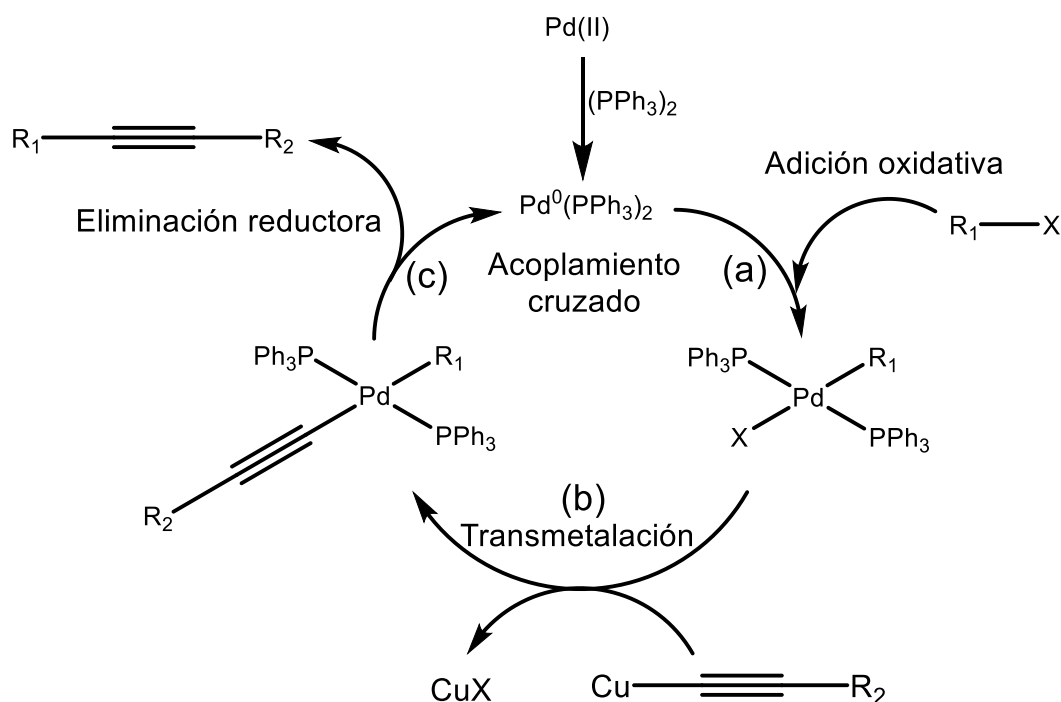


Figura 5.2.3.2. Mecanismo de la reacción de Sonogashira.⁶¹

Una de ellas,⁶² propone la síntesis de aril-alquiniésteres. En este reporte con un haluro de arilo en presencia de un catalizador de paladio y un co-catalizador de oro (I) disueltos en DMF y usando trietilamina como base, se pudo obtener el compuesto deseado (figura 5.2.3.3).

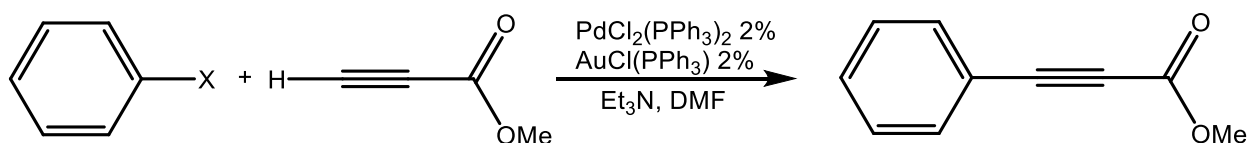


Figura 5.2.3.3. Condiciones de reacción propuestas para conseguir aril-alquiniésteres.⁶²

La síntesis se llevó a cabo utilizando las mismas condiciones de reacción reportadas, cambiando exclusivamente a un dihaluro de arilo y duplicando los equivalentes del alquino terminal, sin llegar al producto deseado.

Se probó la reacción nuevamente, pero esta vez utilizando tolueno como solvente, trietilamina como base y un exceso del alquino terminal. En estas condiciones si se pudo llegar al producto deseado, pero con un rendimiento por debajo del 10%. La reacción fue seguida mediante cromatografía en capa fina y se evidenció la desaparición del alquino en el medio de reacción y la presencia del haluro de arilo sin reaccionar.

De manera complementaria, se hicieron adiciones cada dos horas del alquino terminal aumentando el rendimiento por sobre un 30%, pero se observó un aumento en la producción de paladio *black*, el cual consiste en oligómeros de paladio que se generan gradualmente en el ciclo catalítico de la reacción.

Finalmente, se realizó una última modificación al protocolo, cambiando la carga catalítica de 2 a un 8% y siguiendo con las adiciones del alquino terminal cada dos horas, esta vez consiguiendo un 53% de rendimiento para el derivado 1,3- y un 42% de rendimiento para el derivado 1,4-.

En espectro de RMN ^1H del derivado 1,3- (figura 5.2.3.5.) se observan cuatro señales. La señal en 3.86 ppm corresponde a los protones del éster (denotado (d) en la figura 5.2.3.5) y las señales sobre 7.00 ppm corresponden a los protones aromáticos. En 7.80 se aprecia un desdoblamiento en la señal del protón del carbono 2 del anillo de benceno (rotulado (a) en la figura 5.2.3.5.) producto de un acoplamiento a 3 enlaces con respecto a los protones de los carbonos 4 y 6 (denotado (b) en la figura 5.2.3.5.). Las señales (b) y (c) tiene el mismo valor de constante de acoplamiento ($J=7.82\text{ Hz}$).

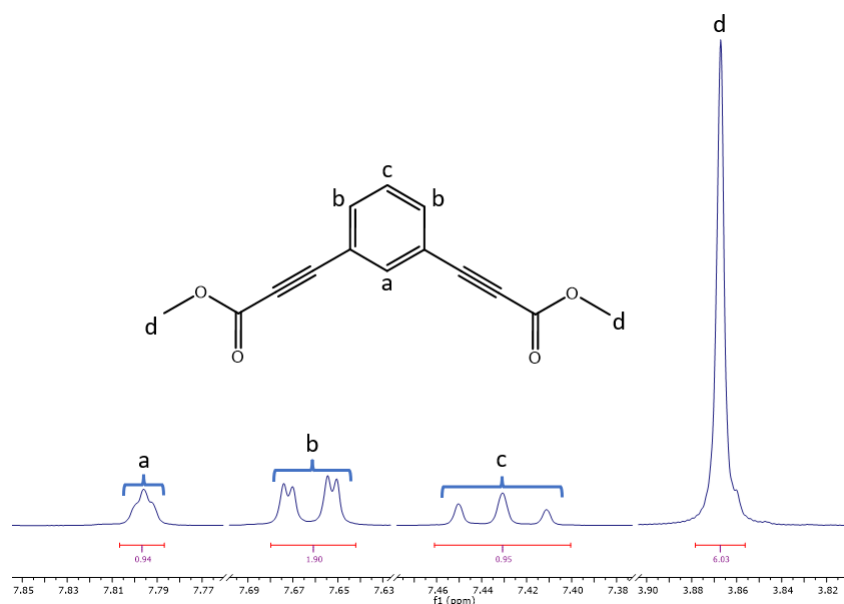


Figura 5.2.3.4. Espectro de RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.

La asignación de los carbonos en el espectro de RMN ^{13}C se corroboró mediante un espectro de HMBC para ambos derivados de alquiniéster, puesto que resultaba difícil asignar la señal de los carbonos que componen el triple enlace y los carbonos *ipso* del anillo fenileno. Para el derivado 1,3- (figura 5.2.3.5) se observa una correlación a 3 enlaces entre los carbonos *ipso* del fenileno y el protón (3) del mismo anillo. También se observa una correlación entre un carbono (C) perteneciente al carbono del triple enlace proximal al fenileno, con los protones (2) y (1) del mismo anillo.

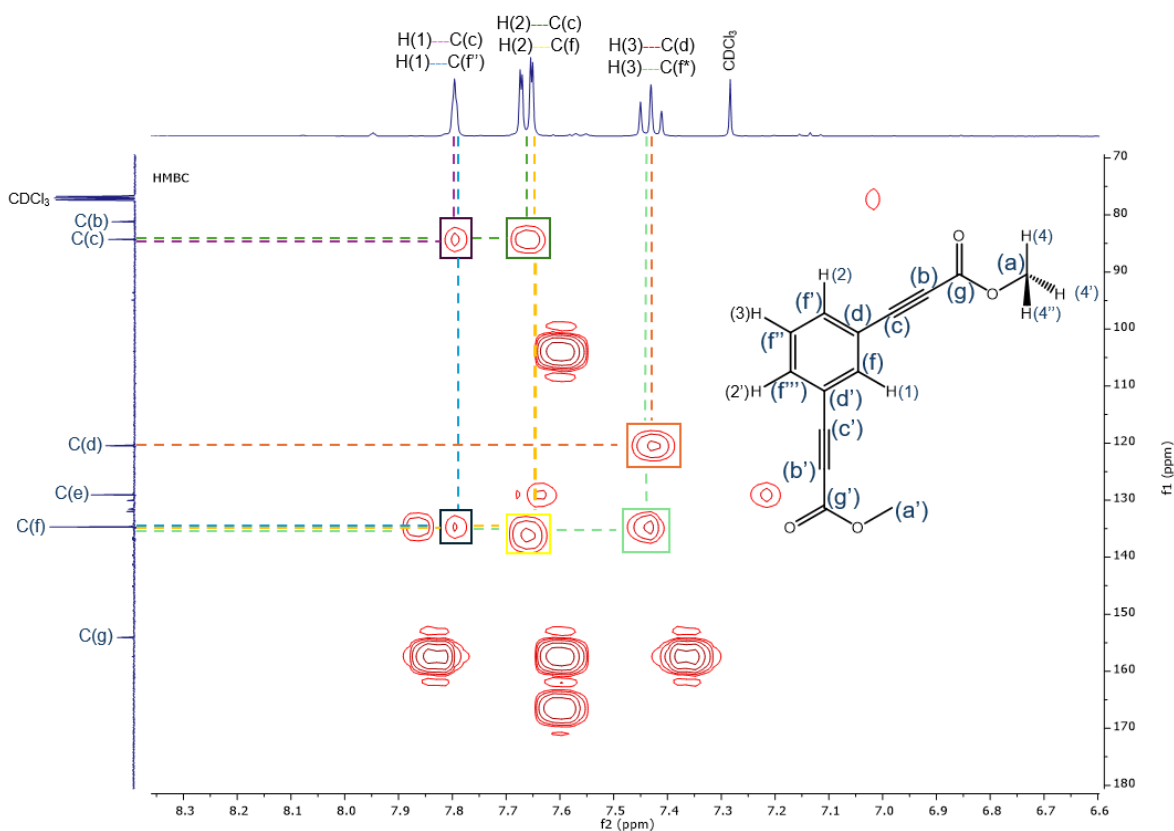


Figura 5.2.3.5: Espectro HMBC de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetil.

Respecto a los espectros de FT-IR ambos derivados 1,4- y 1,3- presentan señales características para los grupos funcionales (anexo: figura 8.24 y 8.25) como la señal de elongación o *stretching* del enlace $\text{Csp}^2\text{-H}$ aromático en 3013 y 3061 cm^{-1} respectivamente, la señal del *stretching* del enlace $\text{Csp}^3\text{-H}$ en 2958 y 2962 cm^{-1} , la señal del *stretching* del enlace Csp-Csp del triple enlace en 2228 y 2231 cm^{-1} respectivamente, la señal del *stretching* del carbonilo del éster en 1719 y 1713 cm^{-1} respectivamente y finalmente la señal del *stretching* del enlace simple C-O del éster en 1207 y 1216 cm^{-1} respectivamente.

Al llevarse a cabo la reacción entre clorhidrato de terbutilhidracina y los derivados de bis-alquilésteres, utilizando el medio de reacción reportado⁵¹ no se obtuvo ningún producto. La reacción fue seguida mediante cromatografía en capa fina y no mostró cambios en ninguno de los dos reactivos. Se probaron distintos solventes como metanol, etanol, dioxano y DMSO sin obtener el producto deseado. Finalmente, dado los tiempos de trabajo no se continuó con la síntesis de las bis-terbutilpirazolonas y se enfocó el trabajo en buscar protocolos para la obtención de metalosupramoléculas de alta dimensionalidad a partir de las bis-fenilpirazolonas anteriormente obtenidas.

5.3. Síntesis de complejos basados en lantánidos

5.3.1. Síntesis de complejos mediante síntesis solvothermal

Este método es ampliamente utilizado para obtener materiales cristalinos, entre los cuales están tanto los complejos de coordinación discretos como de alta dimensionalidad, los que presentan una infinita diversidad estructural. Este método de síntesis que se caracteriza por posibilitar una infinidad de arreglos estructurales y se basa en provocar condiciones de alta presión y temperatura dentro de un reactor de teflón con un recubrimiento de acero (figura 5.3.1) o en reactores de vidrio herméticamente cerrados.⁵⁶ Por lo general se lleva a temperaturas superiores a la del punto de ebullición del solvente, produciendo una presión endógena dentro del reactor superior a la presión atmosférica.

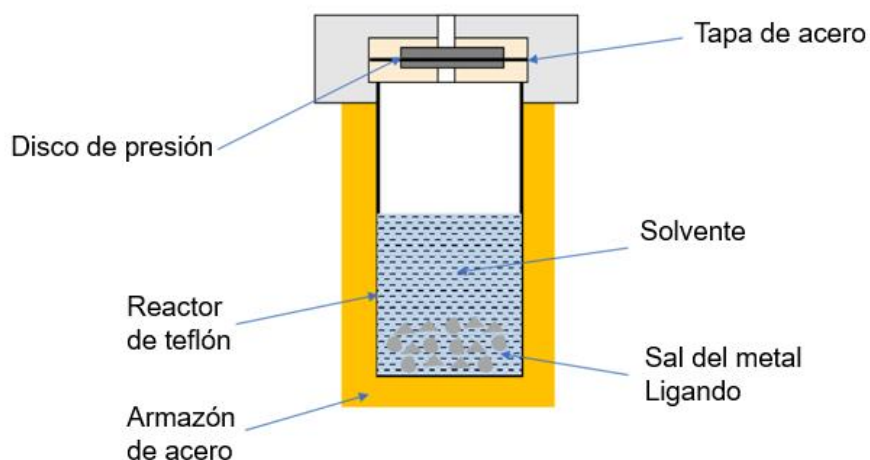


Figura 5.3.1. Modelo de reactor empleado en síntesis solvotermal. ⁵⁷

La elección del solvente está asociada, por lo general, relacionada con la solubilidad del ligando, las sales metálicas y la termo sensibilidad que tengan estos en solución. Otra consideración importante es la temperatura, en un vial sellado con una tapa de plástico se limita la temperatura cerca de 120 °C dependiendo del material. Por otro lado, en reactores de teflón cubiertos con autoclave, se pueden alcanzar temperaturas de hasta 200°C sin tener que tomar medidas de seguridad adicionales. Con respecto a la aplicación de temperatura, se ha visto que las rampas de temperatura, tanto de subida como bajada, pueden afectar a la formación de cristales del complejo⁵⁸ y la calidad que tengan esta para poder ser medidos en equipos de difracción estándares.

El requisito básico para la utilización de la síntesis solvotermal es la solubilización tanto del ligando como de la sal, los ligandos bis-fenilhidroxiiminopirazolona son solubles en solo tres solventes: DMSO, DMF y dioxano. En la tabla 5.3.1. se muestran todas las reacciones que se llevaron a cabo utilizando la técnica de

solvothermal y cuyo producto correspondió a un sólido con un punto de fusión sobre los 300°C (PF ligandos: 265°C), no cristalino y que no pudo ser caracterizado mediante técnicas de difracción tanto de polvo como monocristal.

Tabla 5.3.1. Condiciones para diversos ensayos en síntesis solvothermal.

Ligando	Metal (sal)	Relación molar Ligando/metal	Solvente	T (°C)	Rampa de T°	Tiempo	Base
1,3-bis-fenil-pirazolona	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:1	DMF	80	Subida y bajada de T° a 0.05°C/min	48h	-
1,3-bis-metil-pirazolona	GdCl ₃ ·XH ₂ O	1:1	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:1	DMF/H ₂ O 1:1	100	-----	2h	Et ₃ N
1,4-bis-fenil-pirazolona	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:1	DMF/H ₂ O 1:1	100	-----	2h	Et ₃ N
1,4-bis-fenil-pirazolona	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:1	DMF/H ₂ O/ACN 4:2:1	160	Bajada de T° a 0.05°C/min	48h	-
1,4-bis-fenil-pirazolona/acetilacetona**	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:5:1	DMF/H ₂ O/ACN 4:2:1	160	Bajada de T° a 0.05°C/min	48h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:1	DMF/H ₂ O/ACN 4:2:1	160	Bajada de T° a 0.05°C/min	48h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona/acetilacetona**	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:5:1	DMF/H ₂ O/ACN 4:2:1	160	Bajada de T° a 0.05°C/min	48h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona/acetilacetona**	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:5:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,4-bis-fenil-pirazolona/acetilacetona**	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:5:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-metil-pirazolona/ácido tereftálico*	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:4:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-metil-pirazolona/ácido Trimesico*	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:4:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona/ácido 1,2 fluorobenzoico	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:10:1	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona/ácido 1,2 fluorobenzoico	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:10:1	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:3	EtOH/DMF 3:1	90	-----	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:3	EtOH/DMF 3:1	90	Subida y bajada de T° a 0.05°C/min	72h	-
1,3-bis-fenil-pirazolona	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1:3	EtOH/DMF 3:1	120	Enfriado a 0.05°C/min	72h	NaOH

(*) Ligando secundario; (**) Modulador

El empleo de bases, ligandos secundarios o moduladores para formar clústeres de metales no tuvieron efecto en la generación materiales cristalinos.

5.3.2. Exploración estructural de dímeros $[NP_n \cdot Ln]$

Tras las pruebas anteriormente detalladas se consiguió hallar un método para la obtención de una metalosupramolécula cero dimensional. Este consiste en la disolución del ligando $[NP_n]$ y las sales del metal correspondiente en una mezcla de etanol/DMF (3:1) y llevarlo a una estufa precalentada. Para el caso de los dímeros $[NP_n \cdot Y]$, la disolución fue llevada a 80°C , mientras que para los dímeros $[NP_2 \cdot Ln]$ se alcanzaron mejores rendimientos al realizarse la reacción a 90°C . El uso de bases no tuvo efecto en el rendimiento o en la estructura obtenida.

Para todos los casos estudiados se obtuvo cristales anaranjados con forma de bloque que fueron aptos para su estudio mediante difracción de rayos x de monocristal. También en todos los casos la estructura cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial P-1, dando cuenta de un dímero iónico con carga (-2), formado por dos unidades del ligando NP_2 o NP_3 en su tautómero hidroxiiimino, sumado a esto dos moléculas de dimetilamonio como contraión y dos átomos metálicos de Ln^{+3} ($Ln = Y, Dy, Ho, Tb$), los que completan sus nueve vacantes de coordinación con dos iones nitratos y una molécula de DMF cada uno (figura 5.3.2.1).

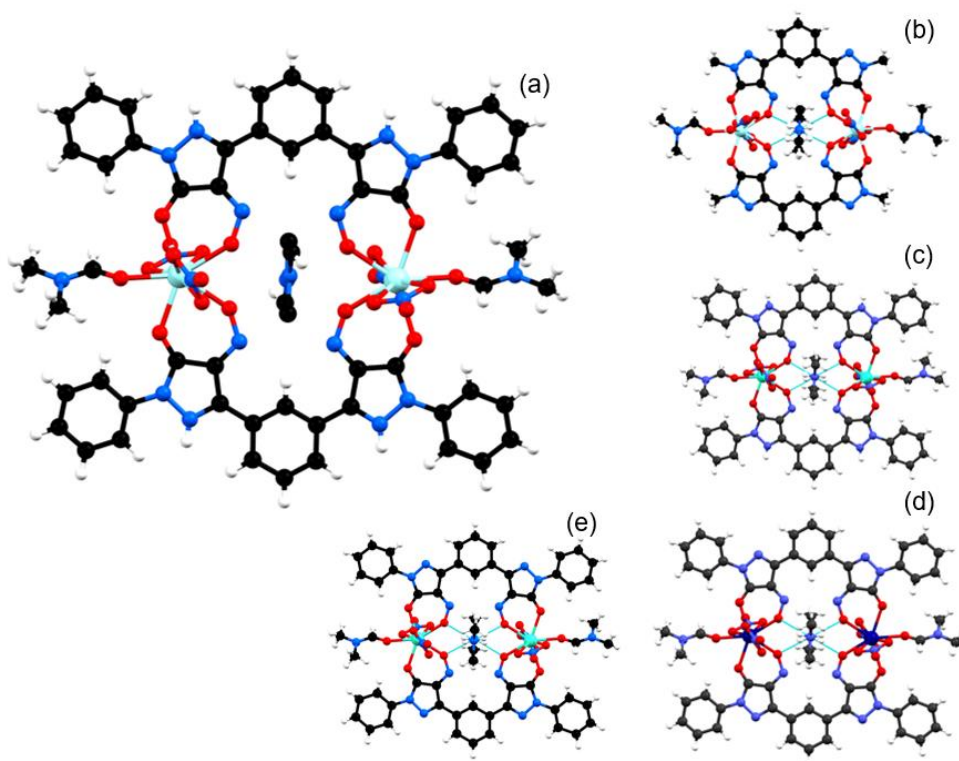


Figura 5.3.2.1. Dímeros supramoleculares basados en 1,3-bishidroxiiiminopirazolonas y Lantánidos: a) $[NP_2 \cdot Y]$; b) $[NP_3 \cdot Y]$; c) $[NP_2 \cdot Dy]$; d) $[NP_2 \cdot Ho]$; e) $[NP_2 \cdot Tb]$.

La unidad asimétrica se repite en todos los dímeros y da cuenta de un ligando NP_2 o NP_3 , un centro metálico Ln^{+3} , una molécula de DMF y dos moléculas de ion nitrato, además del contraión dimetilamonio (figura 5.3.2.2).

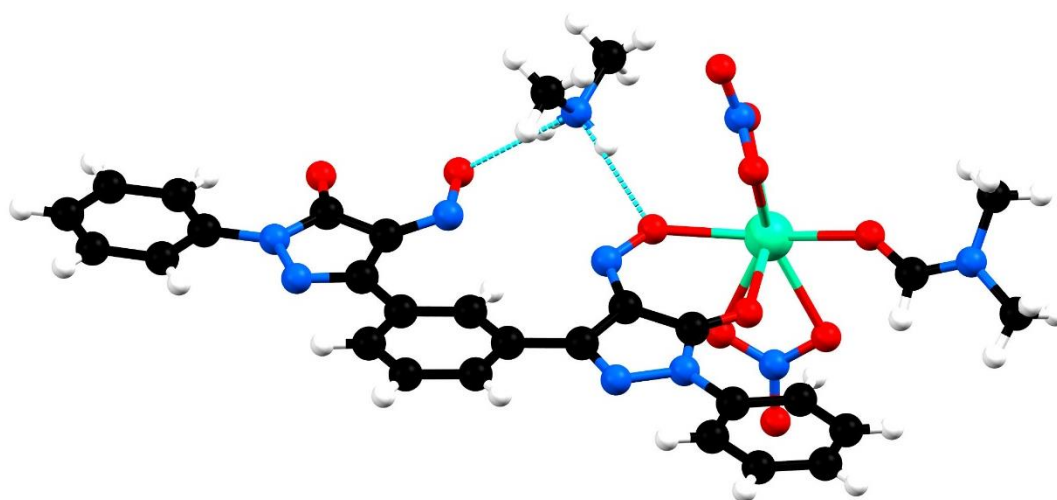


Figura 5.3.2.2. Unidad asimétrica en dímeros $[NP_n \cdot Ln]$.

El primer dímero en obtenerse fue el dímero basado en el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona y nitrato de itrio (III), esto luego de diversas pruebas modificando la relación ligando/metal con la finalidad de aumentar la dimensionalidad. Al considerar que los grupos fenilos en la posición N1 podían tener un efecto estérico en la proyección del sistema coordinativo se probó la misma reacción utilizando un ligando 1,3-bis-metilhidroxiiminopirazolona (figura 5.3.2.1 (b)), dando lugar a un dímero isoestructural. Posteriormente se procedió a replicar el protocolo de síntesis esta vez usando metales lantanoides como tal. En todos los casos se obtuvo dímeros isoestructurales.

Para determinar la pureza de todo el sólido obtenido en los dímeros $[NP_2 \cdot Y]$ y $[NP_3 \cdot Y]$, fueron evaluados mediante difracción de rayos x de polvo. Al comparar estos con el patrón de difracción teórico obtenido de los datos del monocristal (figura 5.3.2.3.) fue posible observar *peaks* de difracción a los mismos valores de 2θ y con

intensidades similares, dando a entender que en el sólido existe una sola fase cristalina correspondiente al dímero binuclear. Se observa también un aumento en la línea base, producto de impurezas o de la presencia de una fase amorfa. Aun cuando se espera que el comportamiento se replique, aun no es posible obtener el patrón de polvo de todos los dímeros y este trabajo se encuentra en desarrollo.

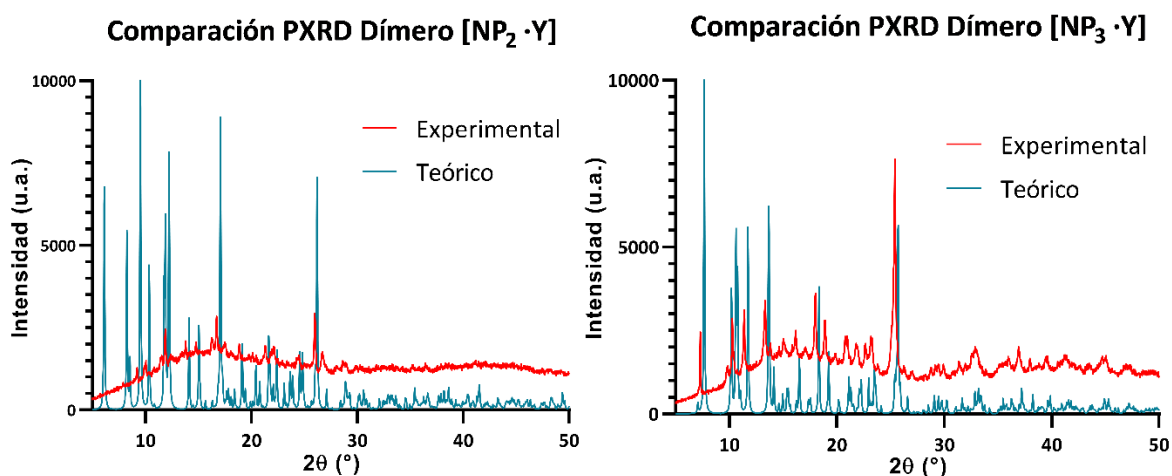


Figura 5.3.2.3. Comparación de los patrones de difracción experimentales y teóricos de los dímeros [NP₂·Y] y [NP₃·Y].

Para estudiar a fondo la geometría de los centros metálicos en cada dímero se recurrió al programa SHAPE code.^{63,64} Este consiste en un código que evalúa la posición, en términos de coordenadas cartesianas, de los átomos que forman la esfera de coordinación del Ln. El código luego compara el parecido del poliedro resultante en función de distancias y ángulos a los poliedros que existen en su base de datos, con valores entre 0 a 100, en donde 0 corresponde al valor que más se ajusta a una geometría en particular.

En la biblioteca de datos de este código existen 13 de las 26 simetrías posibles para sistemas con 9 vacantes de coordinación,⁶⁵ siendo estas 13 las más comunes y de las que mediante distorsiones en sus ángulos y distancias de enlace derivan el resto (tabla 5.3.2.).

Tabla 5.3.2. Geometrías comunes para sistemas con 9 vacantes de coordinación.

Forma	Simetría	Etiqueta
Eneágono	D _{9h}	EP-9
Pirámide Octagonal	C _{8v}	OPY-9
Bipirámide Heptagonal	D _{7h}	HBPY-9
Cupola Triangular	C _{3v}	JTC-9
Pirámide Cuadrada Elongada	C _{4v}	JCCU-9
Cubo Capeado	C _{4v}	CCU-9
Pirámide Cuadrada Giroelongada	C _{4v}	JCSAPR-9
Antiprisma Cuadrado capeado	C _{4v}	CSAPR-9
Trigonal Prismática Tricafeada (J51)	D _{3h}	JTCTPR-9
Trigonal Prismática Tricafeada	D _{3h}	TCTPR-9
Icosaedro Tridisminuido	C _{3v}	JTDIC-9
Hula-Hoop	C _{2v}	HH-9
<i>Muffin</i>	C _s	MFF-9

Se determinó entonces, que en función de la posición de los átomos de oxígeno que coordinan a cada metal, la geometría varía entre dímeros contruidos con distintos ligandos, observándose que para el dímero que se conforma con el ligando 1,3-bis-metilhidroxiiminopirazolona la geometría que más se adecua es la de Antiprisma Cuadrado Capeado (figura 5.3.2.4), una de las geometrías más comunes para sistemas con 9 vacantes de coordinación.⁶⁵ Por otro lado, para los dímeros que se construyen con el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona la geometría más ajustada es la de *Muffin* (figura 5.3.2.4), una geometría rara dentro de los sistemas de coordinación (ver valores obtenidos desde SHAPEcode en anexo: tabla 8.1).

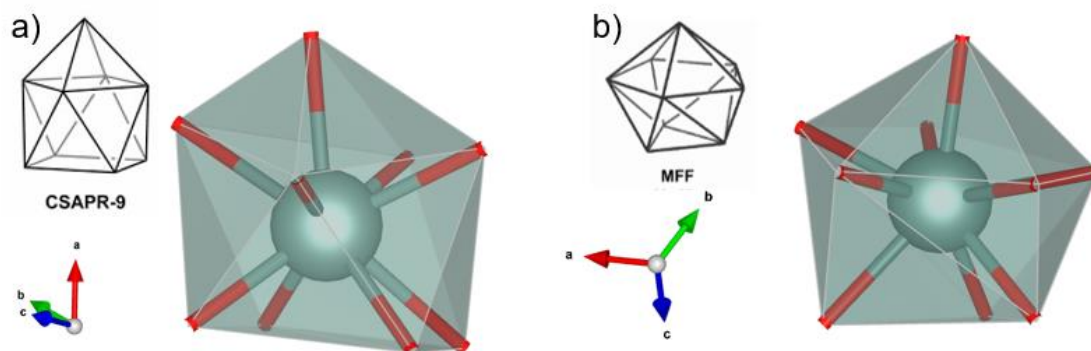


Figura 5.3.2.4. a) el centro metálico de itrio del dímero $[NP_3 \cdot Y]$ exhibiendo una geometría Antiprismática Cuadrada Capeada. b) centro metálico de itrio del dímero $[NP_2 \cdot Y]$ mostrando una geometría de tipo *Muffin*.

La esfera de coordinación (figura 5.3.2.5) se componen exclusivamente por átomos de oxígenos, además del metal (ver ángulos y distancias en anexo: tabla 8.2 - tabla 8.6). Las distancias y ángulos son prácticamente iguales en todos los dímeros, variando solo 0.02 Å entre las distancias de los oxígenos de los ligandos.

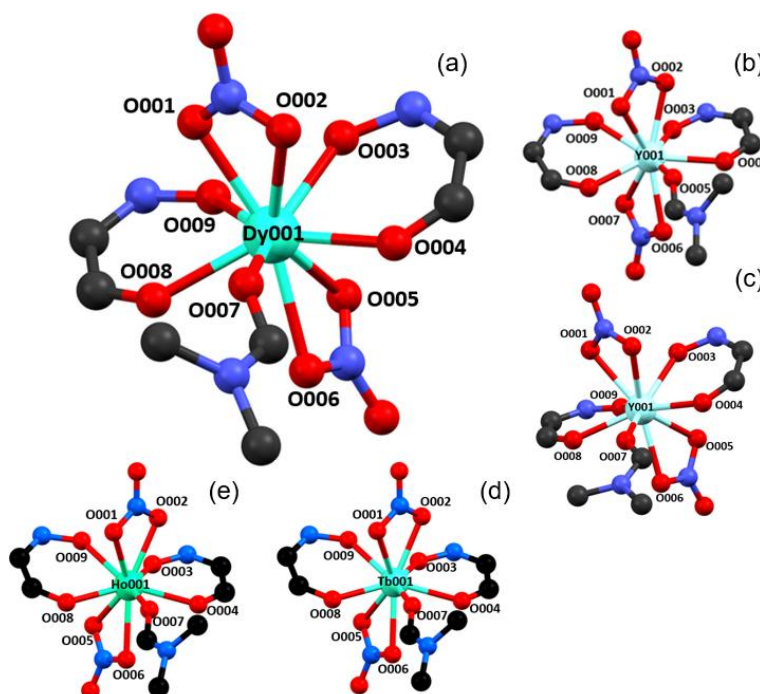


Figura 5.3.2.5. Esferas de coordinación de los metales en: (a) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Dy}]$; (b) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Y}]$; (c) Dímero $[\text{NP}_3\cdot\text{Y}]$; (d) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Tb}]$; (e) Dímero $[\text{NP}_2\cdot\text{Ho}]$.

Respecto al conector orgánico, el ligando 1,3-bis-hidroxiiminopirazolona tiene el mismo comportamiento coordinativo en todos los dímeros, que en estricto rigor dado el número de sitios de coordinación puede llegar a comportarse como un ligando tetradentado, sin embargo, se comporta en este sistema como un ligando bidentado, en donde en cada pirazolona el carbonilo y el grupo hidroxiimino generan un quelato para coordinar a un átomo metálico. Ambas pirazolonas que componen el mismo ligando orientan en todos los dímeros el grupo hidroxiimino hacia el centro y dejan el carbonilo hacia afuera (figura 5.3.2.6.).

Ambas moléculas de dimetilamonio que hacen de contraión en el sistema interactúan con las oximas mediante enlaces de hidrógeno (figura 5.3.2.6).

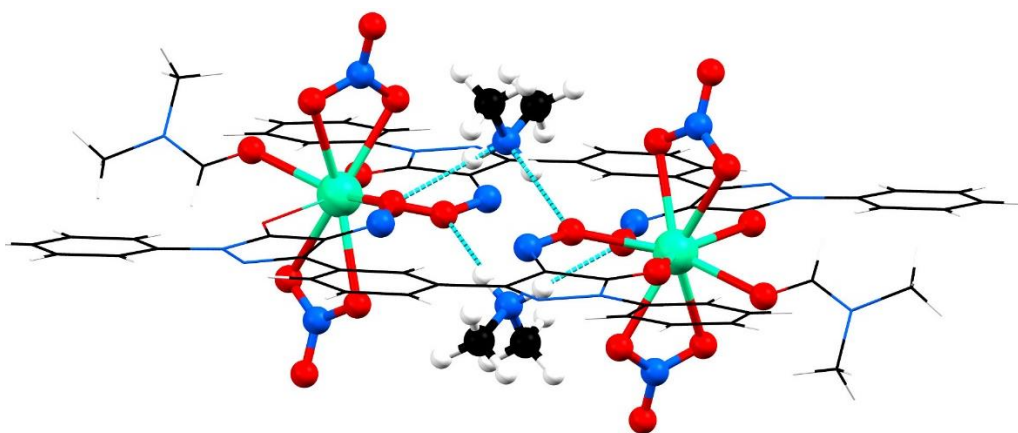


Figura 5.3.2.6. Interacción entre las oximas de los ligandos y los contraiones en Dímero [Ho].

Respecto a su disposición espacial el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona se extiende alcanzando una longitud de 11.979 Å entre los carbonos unidos directamente a la pirazolona, de los sustituyentes fenilos de las pirazolonas. El ligando es prácticamente plano en su extensión (figura 5.3.2.7), teniendo un ángulo de 174.4° entre los planos de los anillos de pirazolona y una distancia de 1.476 y 1.474 Å entre los anillos de pirazolona y el benceno central. El ángulo entre los fenilos y los anillos de pirazolona es de 178.18 y 178.92°, prácticamente compartiendo el mismo plano.

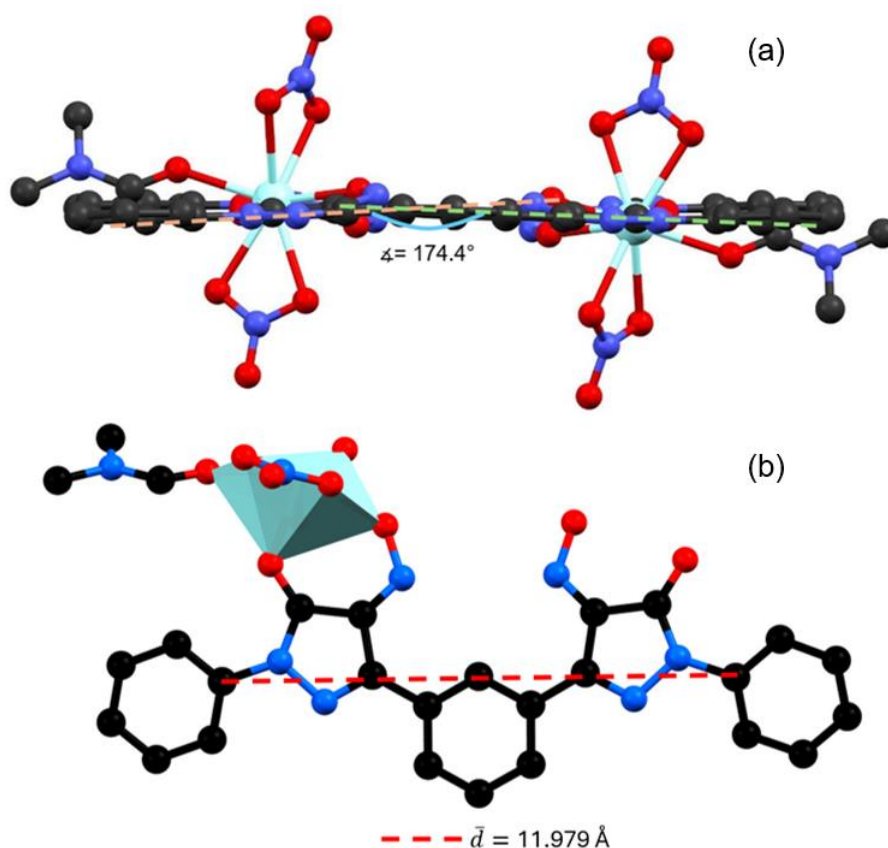


Figura 5.3.2.7. (a) Angulo entre los planos de los anillos de pirazolona; (b) extension del ligando en dimeros basados en el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona.

Por su parte, el ligando 1,3-bis-metilhidroxiiminopirazolona tiene una elongación de 12.007 Å entre los carbonos de los sustituyentes de los metilos y observa un ángulo entre los anillos de pirazolona y el anillo benceno central de 168.63° (figura 5.3.2.8). A pesar de la diferencia entre los ángulos que se forma entre el plano de las pirazolonas, la distancia que ocupa el ligando en el espacio es prácticamente el mismo para ambos ligandos.

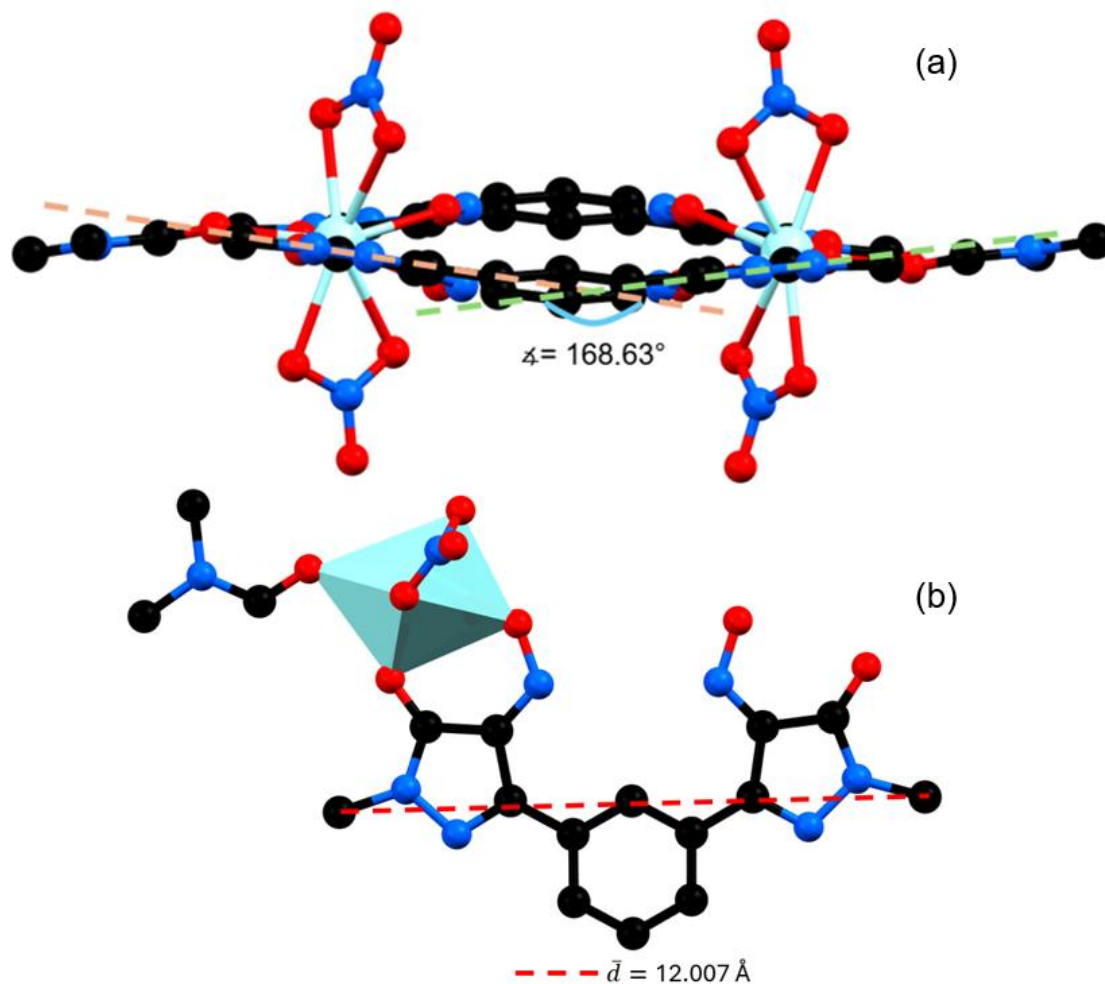


Figura 5.3.2.8. (a) Ángulo entre los planos de los anillos de pirazolona; (b) extensión del ligando en el dímero basado en el ligando 1,3-bis-metilhidroxiiminopirazolona.

Tras comparar las distancias de enlace del anillo de pirazolona en todos los dímeros (Tabla 5.3.3.), es posible inferir que hay un enlace doble entre N2-C3 y la distancia entre el C5 y su respectivo oxígeno dan cuenta de un doble enlace carbono-oxígeno (figura 5.3.2.9). Por lo tanto, es el tautómero “NOH/NOH” el que coordina a los centros metálicos.

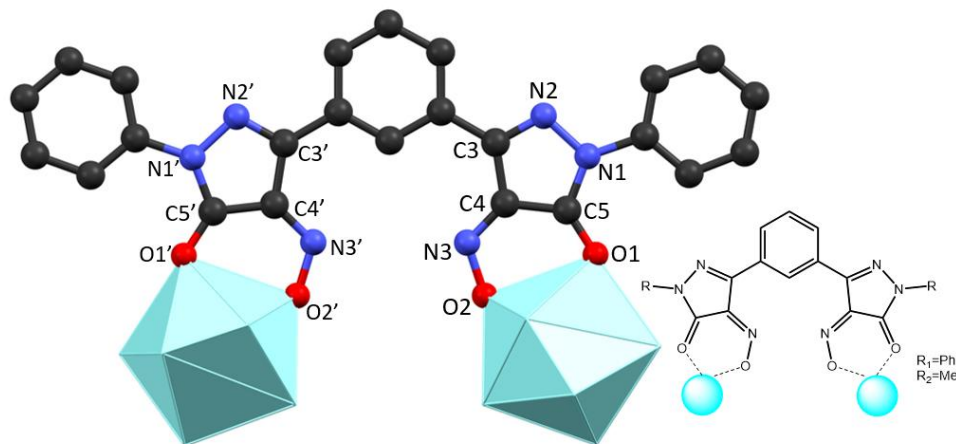


Figura 5.3.2.9. Tautómero de bis-hidroxiiminopirazolona presente en la red de coordinación de los Dímeros $[NP_n \cdot Ln]$

Tabla 5.3.3. Distancias de enlace en los anillos de pirazolona presentes en los dímeros $[NP_n \cdot Ln]$.

Enlace	Dímero $[NP_2 \cdot Y]$	Dímero $[NP_3 \cdot Y]$	Dímero $[NP_2 \cdot Dy]$	Dímero $[NP_2 \cdot Ho]$	Dímero $[NP_2 \cdot Tb]$
N1-N2	1.401 Å	1.399 Å	1.386 Å	1.409 Å	1.422 Å
N2-C3	1.293 Å	1.306 Å	1.307 Å	1.298 Å	1.293 Å
C3-C4	1.446 Å	1.452 Å	1.456 Å	1.456 Å	1.455 Å
C4-C5	1.446 Å	1.463 Å	1.488 Å	1.448 Å	1.443 Å
C4-N3	1.300 Å	1.310 Å	1.296 Å	1.311 Å	1.303 Å
C5-O1	1.241 Å	1.240 Å	1.252 Å	1.236 Å	1.253 Å
N3-O2	1.314 Å	1.313 Å	1.320 Å	1.317 Å	1.341 Å
C5-N1	1.354 Å	1.353 Å	1.363 Å	1.366 Å	1.350 Å

Con respecto al empaquetamiento supramolecular del sistema, se observan diferencias entre los dímeros basados en el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona y 1,3-bis-metilhidroxiiminopirazolona. Para los dímeros $[NP_2 \cdot Ln]$, se observa un empaquetamiento que se extiende en el plano “bc”. Los dímeros se organizan en un plano escalonado a través de interacciones π - π (figura 5.3.2.10.).

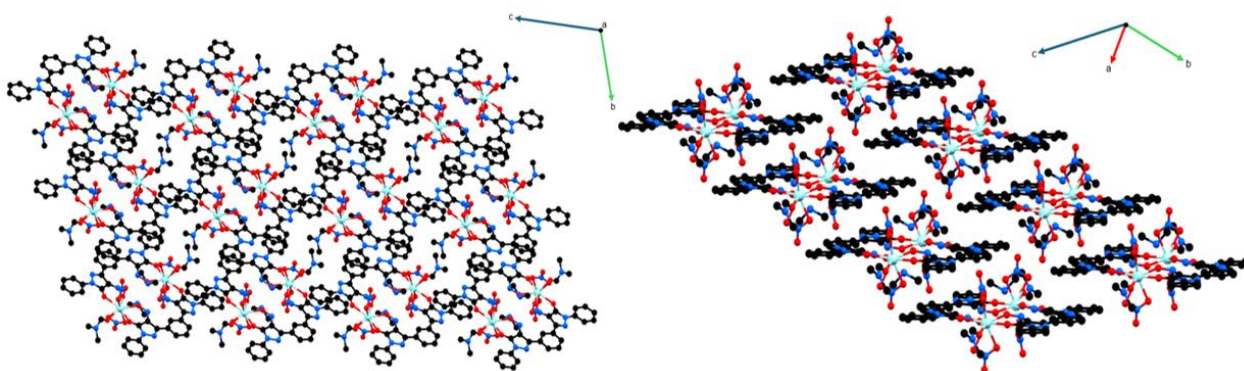


Figura 5.3.2.10. Organización espacial de los dímeros basados en el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona en el plano *bc*.

Esta interacción ocurre entre la nube π de los anillos bencenos, tanto el central como los que están unidas a las pirazolonas a través del N1 y un anillo de pirazolona perteneciente a un dímero adyacente. Entre cada dímero existe una separación de 3.650 Å y un ángulo de desplazamiento de 21.59° cuando la interacción ocurre entre un anillo fenilo unido a N1 y un anillo de pirazolona. Por otro lado, cuando la interacción ocurre entre el benceno central y otro anillo de pirazolona la separación intermolecular es de 3.530 Å con un ángulo de desplazamiento de 22.38° con respecto al heterociclo. (figura 5.3.2.11.)

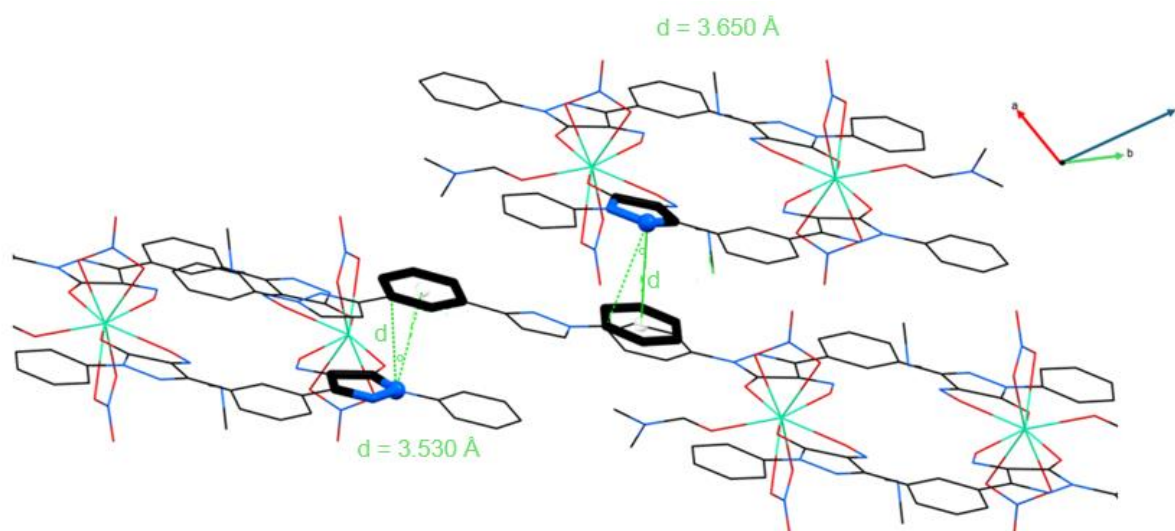


Figura 5.3.2.11. Interacciones intermoleculares presentes en los dímeros basados en el ligando 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona.

Por otro lado, en el dímero $[NP_3 \cdot Y]$ (figura 5.3.2.12) también organiza su empaquetamiento cristalino a través de interacciones π - π , aunque en este caso son exclusivamente los anillos de pirazolona los involucrados. Este crecimiento ocurre en un plano que no se alinea con ninguno de los ejes de la celda unitaria y su organización al igual que los dímeros $[NP_2 \cdot Ln]$ da cuenta de un plano escalonado.

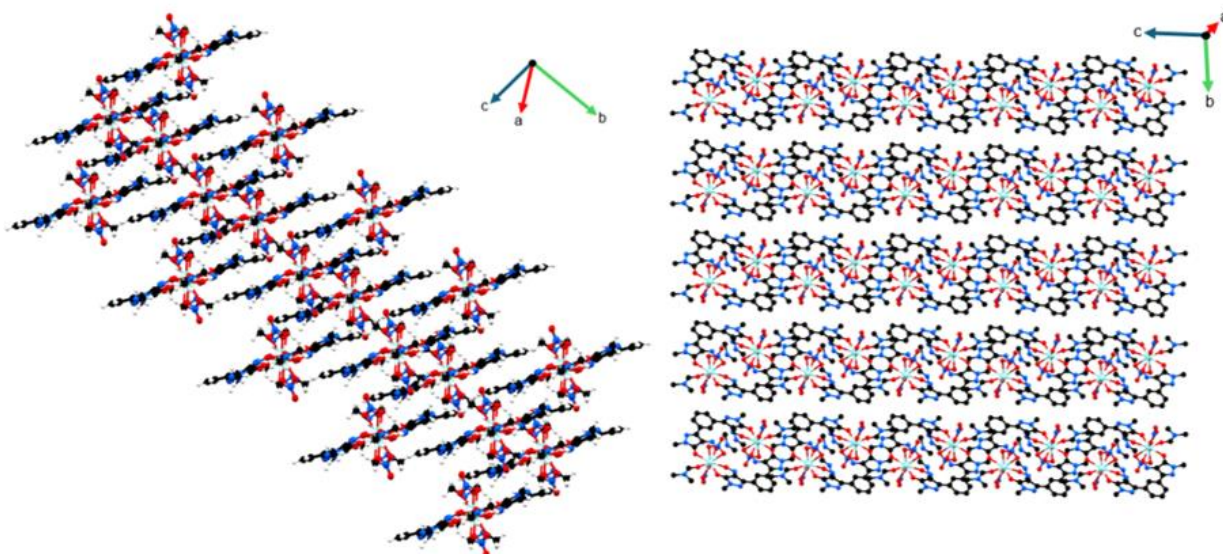


Figura 5.3.2.12. Organización espacial de lo dímero $[NP_3 \cdot Y]$.

Analizando la interacción que existe entre los heterociclos (figura 5.3.2.13), se aprecia una distancia entre los anillos de pirazolona de 3.883 Å y un ángulo de desplazamiento de 58.42°. El anillo benceno central en los dímeros $[NP_3 \cdot Y]$ no se alinea con ninguna nube π de otro dímero, queda superpuesto con una molécula de DMF del dímero adyacente y tiene una distancia superior a 4.4 Å, una separación muy grande para dar cuenta de una interacción π - π .

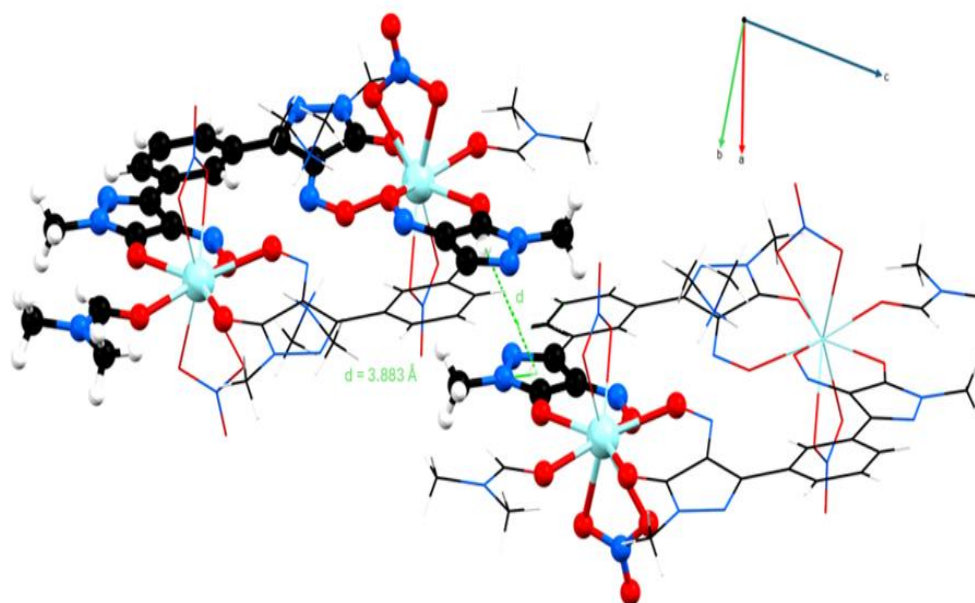


Figura 5.3.2.13: Interacciones intermoleculares presentes en el dímero $[\text{NP}_3 \cdot \text{Y}]$.

Además de las interacciones anteriormente mencionadas, en ninguno de los dímeros se aprecia algún otro tipo de interacción no covalente ya sea sobre anillos bencenos, heterociclos o iones nitrato.

5.3.3. Fotoluminiscencia del dímero $[\text{NP}_3 \cdot \text{Y}]$.

Se realizaron los estudios de absorción y de emisión en el UV/VIS para el dímero $[\text{NP}_3 \cdot \text{Y}]$ y su correspondiente ligando. Para el caso de NP_2 , se probó la solubilidad de los dímeros basados en 1,3-bis-fenilhidroxiiminopirazolona (NP_2) en varios solventes y mezclas de solvente, pero al igual que su respectivo ligando, los resultados de estas pruebas de solubilidad no permiten las mediciones antes mencionadas. El ligando es soluble en DMSO y parcialmente soluble en DMF. El dímero por su parte no es soluble en DMF y si bien fue parcialmente soluble en

DMSO no se llevaron a cabo las mediciones pues es un solvente coordinante que podría llegar a desplazar las moléculas de DMF presentes en la estructura, alterando las mediciones de absorción y emisión, resultando en espectros no representativos del sistema de coordinación obtenido inicialmente.

El dímero $[NP_3 \cdot Y]$ fue posible solubilizarlo en una mezcla de MeOH/DMSO (10:1). Se alcanzo una concentración de 0.021 mM tanto del complejo como del ligando en la disolución y se procedió a medir la absorción entre 180-800 nm. El espectro del ligando (figura 5.3.3.1.) mostro tres bandas: una a 243 nm, una banda a 327 nm y una 397 nm. La banda a 327 nm se observa significativamente más pequeña en el ligando que en el dímero estando a la misma concentración. Esta diferencia en la absorción puede deberse al solapamiento entre la banda propia del ligando y una banda producida por la transición de carga metal-ligando o ligando-metal.

La banda de absorción a 243 nm perteneciente al dímero no muestra efecto batocrómico o hipsocrómico con respecto al ligando. En las bandas de absorción a 321 y 386 nm pertenecientes al dímero si se observa un efecto hipsocrómico con respecto a las respectivas bandas en el ligando. Este desplazamiento en las bandas está relacionado al aumento en el gap de energía de las transiciones electrónicas del ligando, producto de la coordinación al metal.

Espectro de absorción

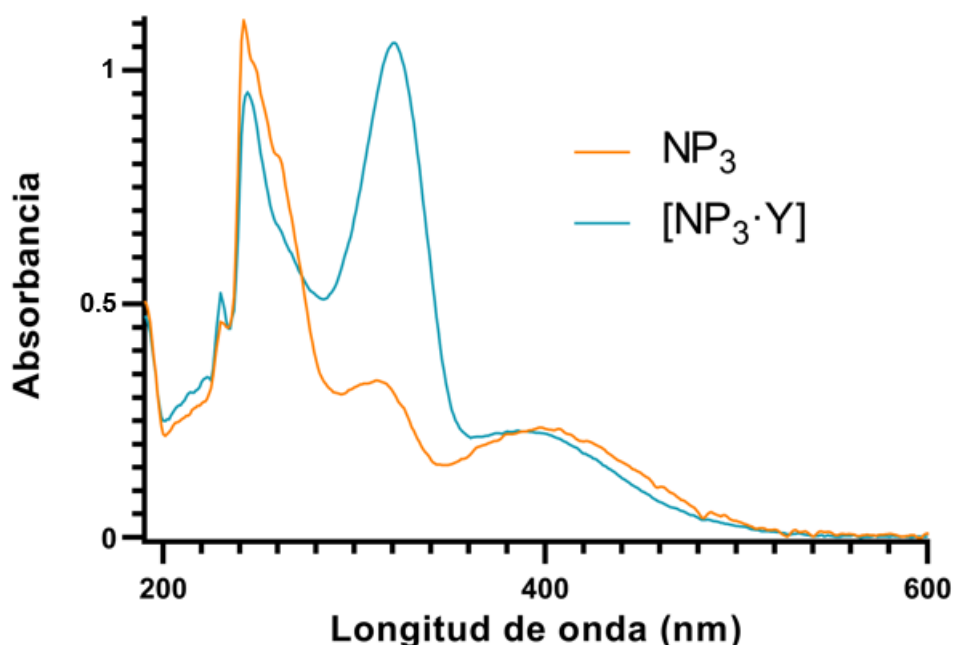


Figura 5.3.3.1. Espectro de absorción en función de la longitud de onda del dímero $[NP_3 \cdot Y]$ y su respectivo ligando.

Posteriormente se llevó a cabo un estudio de absorción-emisión. Se realizaron 3 mediciones (figura 5.3.3.2.), exitando por separado a las 3 longitudes de onda en las que se observaron los máximos en el espectro de absorción (243, 320 y 400 nm).

El desplazamiento de *Stokes* (tabla 5.3.3.) del dímero comparado con el del ligando, excitando a 243 nm, es prácticamente el mismo. En las bandas de emisión del dímero excitando a 320 y 400 nm se observa un efecto batocrómico, con respecto a la banda de emisión del ligando. Esto sumado al hipsocromismo en las bandas de absorción, ligando versus dímero, evidencian un desplazamiento de *stokes* mayor para el dímero que para el ligando, como se puede observar en la figura 5.3.3.2.

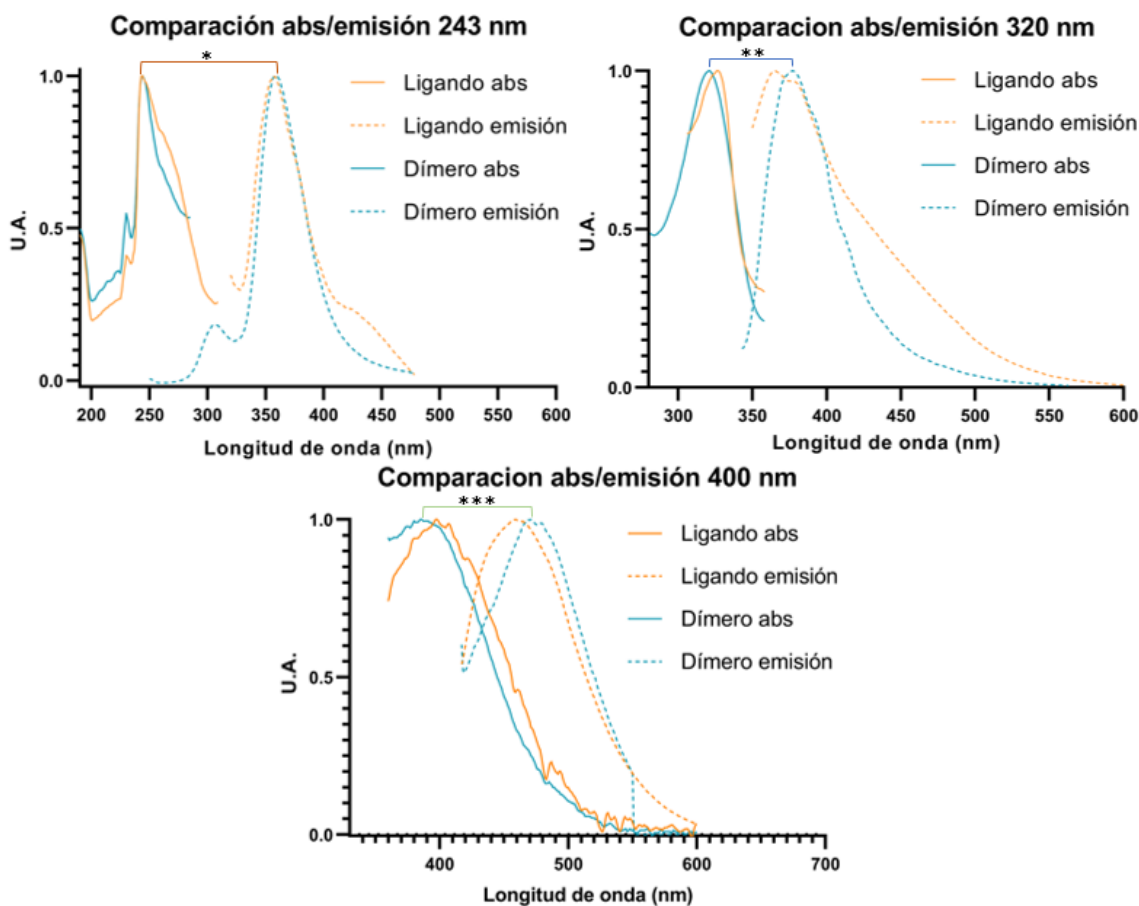


Figura 5.3.3.2: Desplazamiento de *stokes* en espectros de emisión y absorción normalizados respecto a sus máximos de absorción en dímero $[NP_3 \cdot Y]$ y su respectivo ligando.

Además, se observó que la mayor emisión, tanto del ligando como del complejo se alcanzó al ser excitado a 320 nm (figura 5.3.3.3). En términos de unidades arbitrarias (U.A.), se vio que el ligando tiene una mayor emisión, comparado con el complejo. La coordinación ligando metal, hace que los procesos de relajación sean de tipo no radiativo.

Tabla 5.3.4. Datos de estudios fotofísicos para el Ligando (NP₃) y el dímero [NP₃·Y].

Compuesto	Absorción λ [nm]	Absorbancia	Log(ϵ)	Emisión λ [nm]	Desplazamiento Stokes [nm]	
Ligando	243	1.094	4.71	357	114	
Dímero	243	0.945	4.65	358	115	*
Ligando	327	0.267	4.10	365	38	*
Dímero	321	1.059	4.70	377	56	*
Ligando	397	0.235	4.05	459	62	*
Dímero	386	0.228	4.03	471	85	*
						*

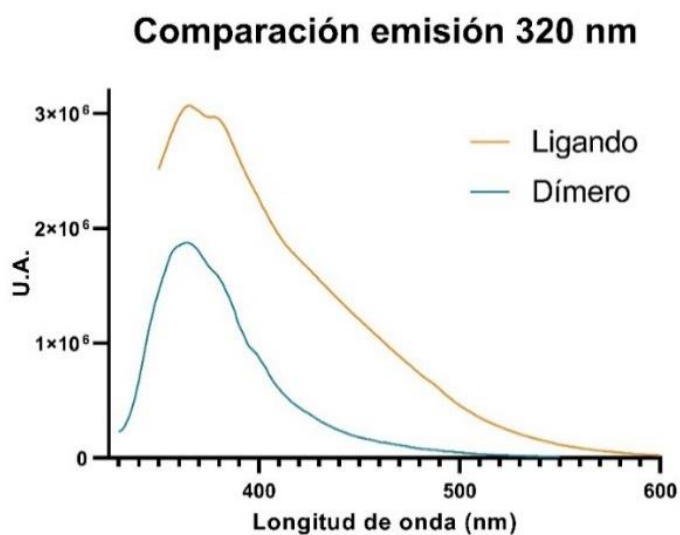


Figura 5.3.3.3. Espectro de emisión excitando a 320 nm.

Estos resultados corresponden a la primera aproximación a las propiedades fotoluminiscentes de los dímeros supramoleculares basados en lantánidos, y resta realizar estudios en estado sólido para los dímeros [NP₂·Ln].

6. Conclusión

En relación con la obtención de los ligandos “bisnitrosopirazolona”:

A pesar de los diversos esfuerzos y la evaluación de numerosas alternativas sintéticas, no fue posible sintetizar nuevos conectores de tipo bis-pirazonas utilizando la sustitución ter-butil en el N1. No obstante, si fue posible obtener la 1-ter-butil-3-fenilpirazolona, como prueba de concepto, dejando claro que el inconveniente sintético aparece al intentar realizar la doble formación del heterociclo.

En función del tiempo, tampoco fue posible llevar a término un protocolo alternativo a la síntesis de bis-pirazonas a través de β -cetoésteres. Considerando la idea de obtener las bis-pirazonas utilizando bis-alquínilesteres, fue posible alcanzar rendimientos sobre el 50% para los derivados 1,3- y 1,4- bis-alquínilesteres a través de reacción de Sonogashira; quedando pendiente la búsqueda de protocolos alternativos para la condensación de los heterociclos.

Con respecto a la síntesis de las bis-pirazonas con grupos fenilos en N1, fue replicado con éxito el protocolo de síntesis reportado, alcanzando buenos rendimientos.

En conclusión, sigue siendo un desafío sintético el desarrollo de metodologías eficientes y versátiles que permitan la obtención de moléculas que incorporen más de una unidad del núcleo de pirazolona en su estructura. Este tipo de compuestos parecen ser candidatos muy interesantes para el desarrollo de polímeros de

coordinación de alta dimensionalidad, sin embargo, solo es posible abarcar de manera limitada este tipo de candidatos.

En relación con la obtención de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad basados en lantánidos:

Se evaluaron distintas metodologías considerando los descritos en literatura, de varió la relación metal/ligando, la temperatura, los tiempos de reacción, etc. A pesar de estos esfuerzos, no fue posible producir polímeros de coordinación en ninguna dimensionalidad. Sin embargo, fue posible establecer una metodología eficiente para la obtención de un sistema de coordinación discreto utilizando lantánidos pesados (HREE) y el ligando 3,3'-benceno-1,3-diilbis(4-hidroxiimino-1-fenil-1-H-pirazol-5-ona) [NP2].

Los complejos sintetizados fueron caracterizados a partir de difracción de rayos X de monocristal, obteniéndose sus estructuras cristalinas. Esto mismo se pudo desarrollar para el 3,3'-benceno-1,3-diilbis(4-hidroxiimino-1-metil-1-H-pirazol-5-ona) [NP3]. En todos los casos fue posible aislar un compuesto 0D formado por dos unidades del conector, más dos núcleos metálicos y cuatro unidades del contraión nitrato. La esfera de coordinación de los átomos metálicos la completan dos unidades del solvente utilizado (dimetilacetamida). Esta especie es aniónica con carga (-2), la que es contrarrestada por dos unidades de dimetilamonio, generadas in situ a partir del solvente de la reacción.

La estructura antes señalada fue posible replicarla para Ho, Dy, y Tb; sin embargo, los datos parecen dar cuenta de que el hábito de coordinación del ligando una vez se forma el dímero requiere de un centro metálico con un radio iónico menor a 1.095

Å (Tb III) para formarse de manera estable el complejo, radios iónicos mayores a este como en el caso de los lantánidos del La al Eu, conducen a la formación de material amorfo, como se evidenció en las pruebas experimentales.

La formación del dímero es bajo las condiciones evaluadas, la más estable, sin importar el cambio en la relación metal/ligando (de 0.5:1, hasta 10:1) y es reproducible mediante síntesis solvotermal entre 70 y 130°C. Adicionalmente, no fue posible de manera pre- o post-sintética desplazar a los nitratos apicales con un ligando secundario de tipo carboxilato o bipyridina.

Finalmente, y con la idea de buscar una proyección en la aplicación de los dímeros obtenidos, para el caso del [NP3·Y] también se pudieron estudiar sus características ópticas. A partir de estos resultados se puede inferir que, el dímero [NP3·Y] es estable en solución, su espectro de emisión muestra el quenching de la emisión propia del ligando, a pesar de poseer un peak significativamente mayor a 320 nm. Lamentablemente los dímeros basados en el ligando [NP2], no son solubles en ningún solvente o mezcla de solventes.

7. Bibliografía

1. J.M. Lehn. (1988). Supramolecular Chemistry, scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27** (1), 89-112.
2. Ionel Haiduc, Frank T. Edelman. (1999) Supramolecular Organometallic Chemistry. WILEY-VCH. Federal Republic of Germany. Cap. 1, Pag. 1-9.
3. Webber, M. J., & Pashuck, E. T. (2021). (Macro)molecular self-assembly for hydrogel drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **172**, 275-295.
4. B. Konig. (1998). *European Chem. Chronicle*, **3**, 17.
5. Haiduc, I. & Edelman, F. T. (2000). Supramolecular Organometallic Chemistry. Wiley. Cap. 3. Pag. 95-194.
6. J.M. Lehn, (1995) Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim, Cap. 2, Pag 11-30.
7. Mako, T. L., Racicot, J. M., & Levine, M. (2019). Supramolecular Luminescent Sensors. *Chemical Reviews*, **119**(1), 322-477.
8. Gao, J., Zhao, B., Wang, M., Serrano, M. A. C., Zhuang, J., Ray, M., Rotello, V. M., Vachet, R. W., & Thayumanavan, S. (2018). Supramolecular Assemblies for Transporting Proteins Across an Immiscible Solvent Interface. *Journal of the American Chemical Society*, **140**(7), 2421-2425.
9. Sasaki, Y., Lyu, X., Tang, W., Wu, H., & Minami, T. (2021). Supramolecular optical sensor arrays for on-site analytical devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-photochemistry Reviews*, **51**, 100475.
10. Sivakumar, S., Reddy, M. L. P., Cowley, A. H., & Butorac, R. R. (2011). Lanthanide-Based coordination polymers assembled from derivatives of 3,5-Dihydroxy benzoates: syntheses, crystal structures, and photophysical properties. *Inorganic Chemistry*, **50**(11), 4882-4891.
11. Gumerova, N. I., Roller, A., Giester, G., Krzystek, J., Cano, J., & Rompel, A. (2020). Incorporation of CRIII into a keggin polyoxometalate as a chemical strategy to stabilize a labile {CRIII₄O₄} tetrahedral conformation and promote unattended Single-Ion magnet properties. *Journal of the American Chemical Society*, **142**(7), 3336-3339.
12. Cañón-Mancisidor, W., Zapata-Lizama, M., Hermosilla-Ibáñez, P., Cruz, C., Venegas-Yazigi, D., & Espallargas, G. M. (2019). Hybrid organic-inorganic mononuclear lanthanoid single ion magnets. *Chemical Communications*, **55**(99), 14992-14995.
13. Faraonov, M. A., Kuźmin, A. V., Khasanov, S. S., Troyanov, S. I., Yudanov, E. I., Otsuka, A., Yamochi, H., Kitagawa, H., & Konarev, D. V. (2023). Synthesis, structure and properties of coordination complexes of tin(II) phthalocyanine and naphthalocyanine with transition metal fragments. *CrystEngComm*, **25**(33), 4620-4637.
14. Cruz-Navarro, J. A., Rosete-Luna, S., Rivera, J. M., Rodríguez, M., Flores-Parra, A., Castillo-Blum, S. E., Morales-Morales, D., & Colorado-Peralta, R. (2023). Heptacoordinated lanthanide(III) complexes based on 2,6-bis(1H-benzo[D]imidazol-2-yl)pyridine ligands (BBP, BMBP and BDMBP): computational calculations,

luminescent properties and cytotoxic evaluation. *Journal of Molecular Structure*, **1283**, 135345.

15. Chen, S., & Chen, L. J. (2022). Metal–Organic Cages: Applications in Organic Reactions. *Chemistry (Basel)*, **4**(2), 494-519.

16. Dietrich-Buchecker, C., Rapenne, G., & Sauvage, J. (1999). Synthesis of catenanes and molecular knots by copper(I)-directed formation of the precursors followed by ruthenium(II)-catalysed ring-closing metathesis. *Coordination Chemistry Reviews*, **185-186**, 167-176.

17. Xie, T., Guo, K., Li, J., Zhang, B., Zheng, K., Moorefield, C. N., Saunders, M. J., Endres, K. J., Sallam, S., Wesdemiotis, C., & Newkome, G. R. (2016). Coordination-Driven, Self-Assembly of a Polycyclic, Terpyridine-Based Nanobelt. *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*, **26**(4), 907-913.

18. Rice, C. R., Wörl, S., Jeffery, J. C., Paul, R. L., & Ward, M. D. (2001). New multidentate ligands for supramolecular coordination chemistry: double and triple helical complexes of ligands containing pyridyl and thiazolyl donor units. *Journal Of The Chemical Society*, **5**, 550-559.

19. Jiang, X., Tan, S., Chen, Z., Luo, H., Sun, D., & Zhong, G. (2023). Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of Copper(II) and Manganese(II) complexes based on bipyridine dicarboxylate and 1,10-Phenanthroline. *Journal of Structural Chemistry*, **64**(6), 1007-1020.

20. Zheng, J., Zhang, Y., Shen, Y., Zhang, X., Liu, B., & Zhang, J. (2021). A series of zero-dimensional CO(II)-LN(III) heterometallic complexes derived from 2,3-dichlorobenzoate and 2,2'-bipyridine: syntheses, structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, **527**, 120550.

21. Borilović, I., Alonso, P. J., Roubeau, O., & Aromí, G. (2020). A bis-Vanadyl coordination complex as a 2-qubit quantum gate. *Chemical Communications*, **56**(21), 3139-3142.

22. Luís, F., Alonso, P. J., Roubeau, O., Velasco, V., Zueco, D., Aguilà, D., Martínez, J. I., Barrios, L. A., & Aromí, G. (2020). A dissymmetric [GD2] coordination molecular dimer hosting six addressable spin qubits. *Communications Chemistry*, **3**(1), 176.

23. Qu, Y., Liao, P., Chen, Y., & Tong, M. (2023). Functional lanthanide complexes with N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine (H2bbpen) derivatives: coordination chemistry, single-molecule magnetism and optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, **475**, 214880.

24. Cruz-Navarro, J. A., Rosete-Luna, S., Rivera, J. M., Rodríguez, M., Flores-Parra, A., Castillo-Blum, S. E., Morales-Morales, D., & Colorado-Peralta, R. (2023b). Heptacoordinated lanthanide(III) complexes based on 2,6-bis(1H-benzo[D]imidazol-2-yl)pyridine ligands (BBP, BMBP and BDMBP): computational calculations, luminescent properties and cytotoxic evaluation. *Journal of Molecular Structure*, **1283**, 135345.

25. Aromí, G., Maniaki, D., Garay-Ruiz, D., Barrios, L. A., Aguilà, D., Reta, D., Roubeau, O., Bo, C., Tuna, F., & Martins, D. O. T. A. (2022). Unparalleled selectivity and electronic structure of heterometallic [LNLN'LN] molecules as 3-Qubit quantum gates. *Chemical Science*, **13**(19), 5574-5581.

26. Gao, C., Zhao, L., & Wang, M. (2011). Designed Synthesis of Metal Cluster-Centered Pseudo-Rotaxane Supramolecular Architectures. *Journal of the American Chemical Society*, **133**(22), 8448-8451.
27. Seth, S. & Matzger, A.J. (2017). Metal-organic frameworks: examples, counterexamples, and an actionable definition. *Crystal Growth & Design*, **17**(8), 4043-4048.
28. Wang, X., Ma, S., Sun, D., Parkin, S., & Zhou, H. (2006). A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(51), 16474-16475.
29. Britt, D., Tranchemontagne, D. & Yaghi, O. M. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**(33), 11623-11627.
30. Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare Earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, **8**(5), 333-340.
31. Jun-Bo Lu, David C. Cantu, Manh-Thuong Nguyen, Jun Li, Vassiliki-Alexandra Glezakou, and Roger Rousseau. (2019). Norm-Conserving Pseudopotentials and Basis Sets To Explore Lanthanide Chemistry in Complex Environments. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **15**(11), 5987-5997.
32. Murillo, C. A., Bochmann, S. L. S. O. C. S. M., Cotton, A. F. & Wilkinson, G. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry* (6th ed.). Wiley-Interscience.
33. Fordham, S., Wang, X., Bosch, M., & Zhou, H. (2014). Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. *Structure and bonding*, **163**, (1-27).
34. Schueler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., & Merz, C. (2011). Study on rare earths and their recycling. En U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information (No. 21595169). Institut fuer Angewandte Oekologie.
35. Villela, D., Donoso, F., Cantallopis, J., & Comisión Chilena del Cobre. (2016). Situación actual del mercado de tierras raras y su potencial en Chile. En Ministerio de economía gobierno de Chile. Comisión Chilena del Cobre. Recuperado 28 de enero de 2024.
36. Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, **10**(4), 1285-1303.
37. Cotton, S. A., & Harrowfield, J. (2012). Lanthanides: Coordination chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
38. Ripoll, M. Cristalografía. Estructura de los cristales. Fuerzas interatómicas en los cristales.
39. Yim, K. H., Yeung, C. T., Wong, H. Y., & Law, G. L. (2021). Structural variation of self-assembled lanthanide supramolecular complexes induced by reaction conditions. *Inorganic chemistry frontiers*, **8**(12), 2952-2964.
40. Xue, D.-X.; Cairns, A. J.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Liu, Y.; Alkordi, M. H.; Eddaoudi, M. (2013). Tunable Rare-Earth fcu-MOFs: A Platform for Systematic Enhancement of CO₂ Adsorption Energetics and Uptake. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7660-7667.

41. Lee, M., Lee, D. H. D., Hong, S. V., Woo, H. Y., Chae, J., Lee, D. W., Han, M. J., & Paik, T. (2022). Highly luminescent and multifunctional Zero-Dimensional cesium lanthanide chloride (CS₃LNCL₆) colloidal nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, **10**(9), 2102727.
42. Zhang, Y., Liu, S., Zhao, Z., Wang, Z., Zhang, R., Liu, L., & Han, Z. (2021). Recent progress in lanthanide metal–organic frameworks and their derivatives in catalytic applications. *Inorganic chemistry frontiers*, **8**(3), 590-619.
43. Edvinsson, T. (2018). Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. *Royal Society Open Science*, **5**(9), 180387.
44. Echenique-Errandonea, E., Mendes, R. F., Figueira, F., Choquesillo-Lazarte, D., Beobide, G., Cepeda, J., Ananias, D., Rodríguez-Diéguez, A., Paz, F. A. A., & Seco, J. M. (2022). Multifunctional Lanthanide-Based Metal–Organic frameworks derived from 3-Amino-4-hydroxybenzoate: Single-Molecule magnet behavior, luminescent properties for thermometry, and CO₂ adsorptive capacity. *Inorganic Chemistry*, **61**(33), 12977-12990.
45. Zhang, Q., Yang, S., Chen, S., Shi, L., Yang, J., Tian, Z., Ruan, Z., & Shao, D. (2023). Lanthanide dimers in coordination chains constructed by sole dicarboxylate ligand for single-molecule magnet behavior and magnetocaloric effect. *Journal of Molecular Structure*, **1294**, 136349.
46. Knorr pyrazole synthesis. (1886). *Name Reactions*, 331-334.
47. Dreger, A. S. A. A. (2011). Recent Advances in the Chemistry of Pyrazoles. Properties, Biological Activities, and Syntheses. *Current Organic Chemistry*, **15**(9), 1423-1463.
48. Aakeröy, C. B., Scott, B. M. T., Smith, M. M., Urbina, J. F. & Desper, J. (2009). Establishing Amide...Amide Reliability and Synthon Transferability in the Supramolecular Assembly of Metal-Containing One-Dimensional Architectures. *Inorganic Chemistry*, **48**(9), 4052-4061.
49. Xiao, H., Jiang, X., Li, D., Wu, L., Zhang, W., & Guo, D. (2015). Synthesis and luminescence properties of pyrazolone derivatives and their terbium complexes. *Luminescence*, **30**(5), 677-685.
50. Zhao, Z., Dai, X., Li, C., Wang, X., Tian, J., Feng, Y., Xie, J., Ma, C., Nie, Z., Fan, P., Qian, M., He, X., Wu, S., Zhang, Y., & Zheng, X. (2020). Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. *European journal of medicinal chemistry*, **186**, 111893.
51. Butler, D. E., & DeWald, H. A. (1971). General methods for the substitution of 5-chloropyrazoles. synthesis of 1,3-dialkyl-5-chloropyrazol-4-yl aryl ketones and new 1,3-dialkyl-2-pyrazolin-5-ones. *Journal of Organic Chemistry*, **36**(17), 2542-2547.
52. Lee, J., Chen, L., West, A. A. H., & Richter-Addo, G. B. (2002). Interactions of Organic Nitroso Compounds with Metals. *Chemical Reviews*, **102**(4), 1019-1066.
53. Belmar, J., Ortiz, L., Ramírez, D., Fuentes, F., Parra, M., Jiménez, V. A. & Jiménez, C. A. (2012). Convenient synthesis and characterization of molecules containing multiple β -keto ester units. *Tetrahedron Letters*, **53**(37), 4984-4988.

54. Belmar, J., Ortiz, L., Quezada, J., Parra, M. & Jiménez, C. A. (2014). Synthesis and Characterization of Phenylene-bis-pyrazolones and Nitrosation Derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **51(S1)**, E98-E103.
55. Panda, B., & Sarkar, T. K. (2013). Gold and Palladium Combined for the Sonogashira Coupling of Aryl and Heteroaryl Halides. *Synthesis*, **45(06)**, 817-829.
56. Demazeau, G. (2010). Review. Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, **65(8)**, 999-1006.
57. Tallapally, V. (2018). Colloidal Synthesis and Photophysical Characterization of Group IV Alloy and Group IV- V Semiconductors: Ge_{1-x}Sn_x and Sn-P Quantum Dots. [Tesis de doctorado, Virginia Commonwealth University]. ResearchGate.
58. Mora-Herrera, D., Pal, M., & Paraguay-Delgado, F. (2021). Facile solvothermal synthesis of Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties. *Materials Chemistry And Physics*, **257**, 123764.
59. Benetti, S., Romagnoli, R., De Risi, C., Spalluto, G., & Zanirato, V. (1995). Mastering .beta.-Keto Esters. *Chemical Reviews*, **95(4)**, 1065-1114.
60. And, Y. Y., Tsuruta, H., & Yuasa, Y. (1998). Facile Synthesis of β -Keto Esters from Methyl Acetoacetate and Acid Chloride: The Barium Oxide/Methanol System. *Organic Process Research & Development*, **2(6)**, 412-414.
61. Sonogashira, K., Tohda, Y., & Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, **16(50)**, 4467-4470.
62. Panda, B., & Sarkar, T. K. (2013). Gold and Palladium Combined for the Sonogashira Coupling of Aryl and Heteroaryl Halides. *Synthesis*, **45(06)**, 817-829.
63. Alemany, P., Casanova, D., Álvarez, S., Dryzun, C., & Avnir, D. (2017). Continuous Symmetry Measures: A New Tool in Quantum Chemistry. *Reviews In Computational Chemistry*, **30**, 289-352.
64. Álvarez, S., Alemany, P., Casanova, D., Cirera, J., Llunell, M., & Avnir, D. (2005). Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, **249(17-18)**, 1693-1708.
65. Ruiz-Martínez, A., Casanova, D., & Álvarez, S. (2008). Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-atom clusters and supramolecular architectures. *Dalton Transactions*, **19**, 2583.
66. Yuan, H., Li, Y., Zhao, H., Yang, Z., Li, X., & Li, W. (2019). Asymmetric synthesis of atropisomeric pyrazole via an enantioselective reaction of azonaphthalene with pyrazolone. *Chemical Communications*, **55(84)**, 12715-12718.
67. Bruker, Apex 4. Bruker AXS Inc.; Madison, WI, USA: 2021.
68. Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica. Section A, Foundations And Advances*, **71(1)**, 3-8.
69. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal Of Applied Crystallography*, **42(2)**, 339-341.

70. Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R. & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.*, **39(3)**, 453-457.
71. Pennington, W. T. (1999). DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System. *Applied Crystallography*, 32, 1028-1029.

8. Anexo

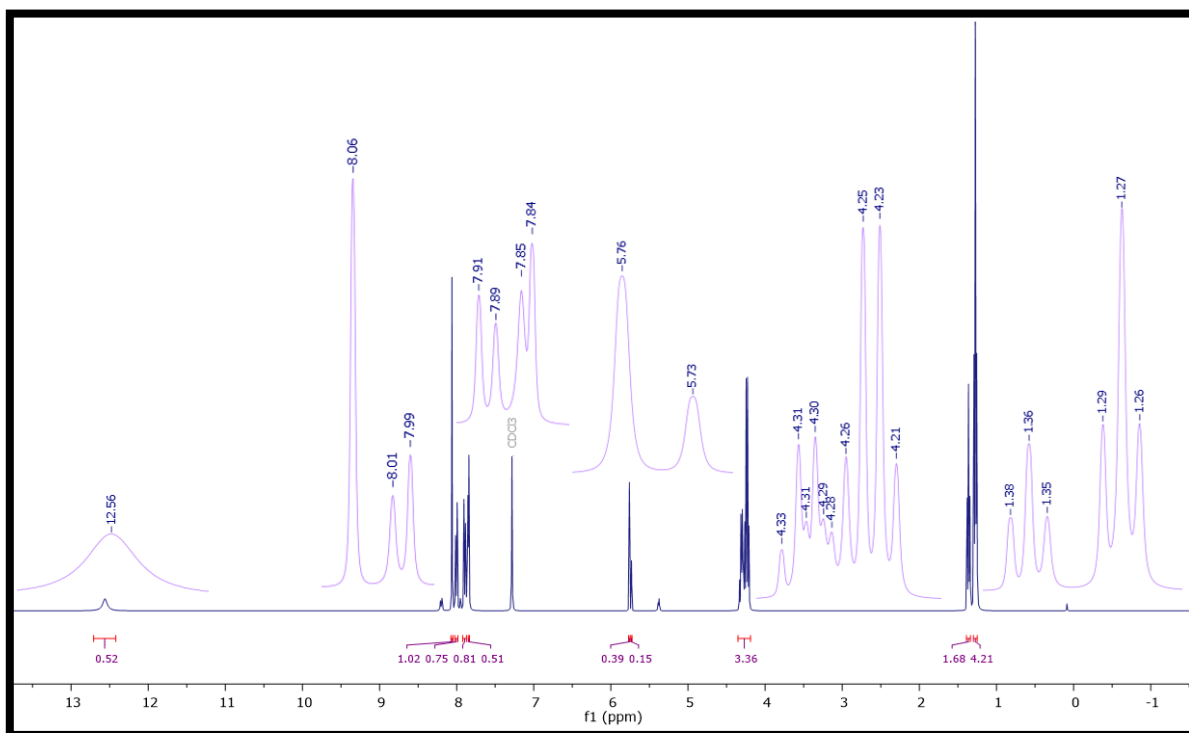


Figura 8.1: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo)
(Fuente: elaboración propia)

Asignación: 12.56 (s, 0.52H), 8.06 (s, 1.02H), 8.00 (d, $J = 8.2$ Hz, 0.75H), 7.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 0.81H), 7.84 (s, 0.51H), 5.76 (s, 0.39H), 5.73 (s, 0.15H), 4.35 – 4.19 (m, dos cuartetos parcialmente sobrepuestos, 3.36H), 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 1.68H), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 4.21H).

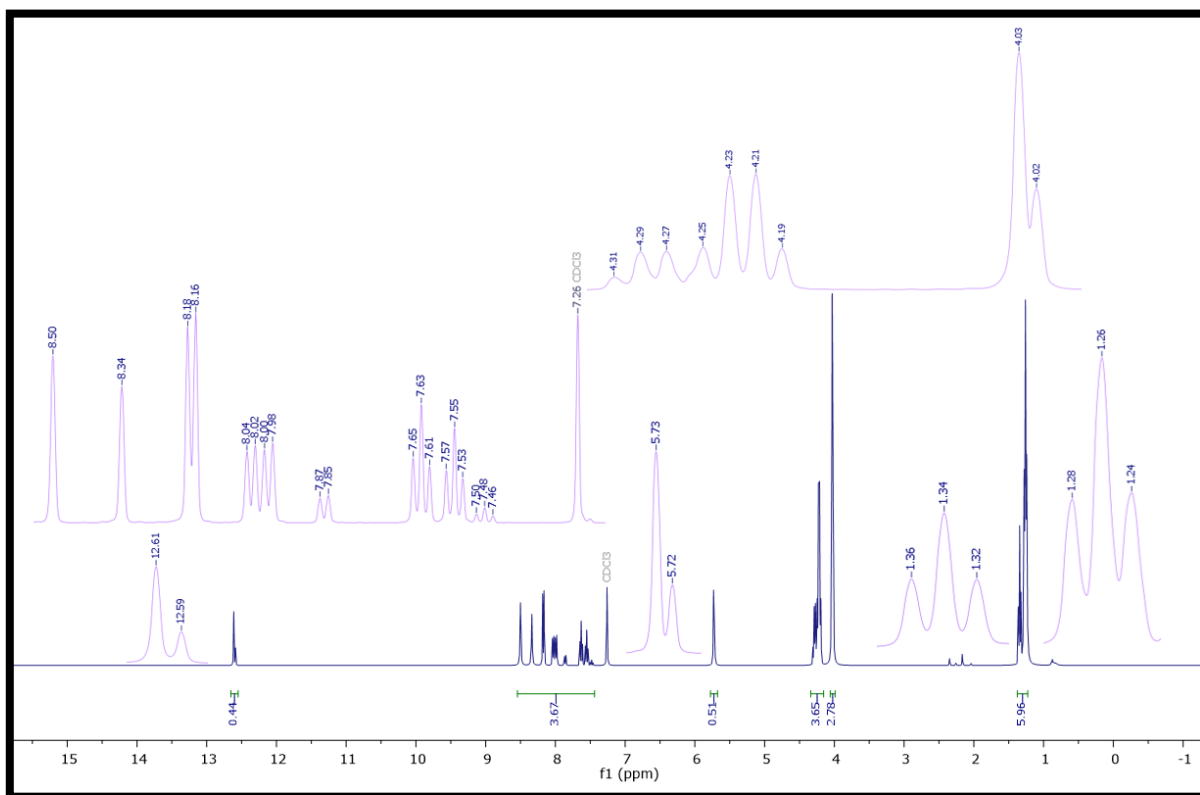


Figura 8.2: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo).
 (Fuente: elaboración propia)

Asignación: 12.61, 12.59 (s s, OH, 0.44H), 8.54 – 7.44 (señal compleja, 3.67H), 5.73, 5.72 (s, s, 0.51H), 4.34, 4.15 (2 cuartetos solapados, $J = 4.23$ Hz, 3.65H), 4.03, 4.02 (s, s, 2.78H), 1.34 (t, $J = 7.13$ Hz, 1.55H), 1.26 (t, $J = 7.13$ Hz 4.42H).

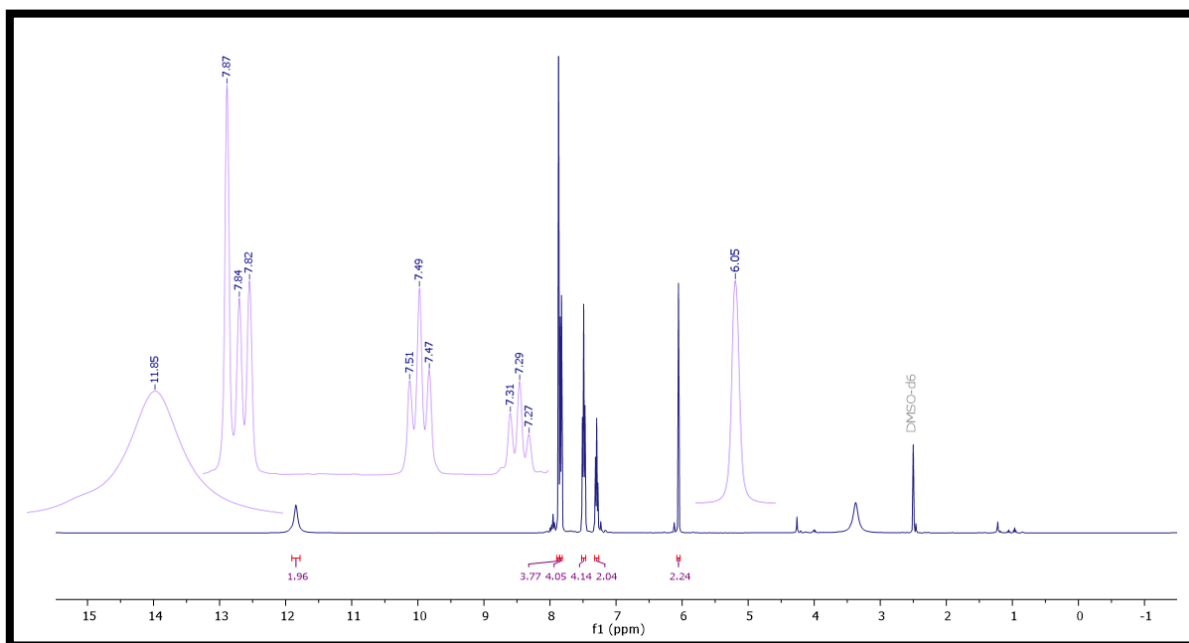


Figura 8.3: Espectro RMN ¹H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).
(Fuente: elaboración propia).

Asignación: 11.85 (s, 1.96H), 7.87 (s, 3.77H), 7.83 (d, J = 8.12 Hz, 4.05H), 7.49 (t, J = 7.72 Hz, 4.14), 7.29 (t, J = 7.39 Hz, 2.04H), 6.05 (s, 2.24H).

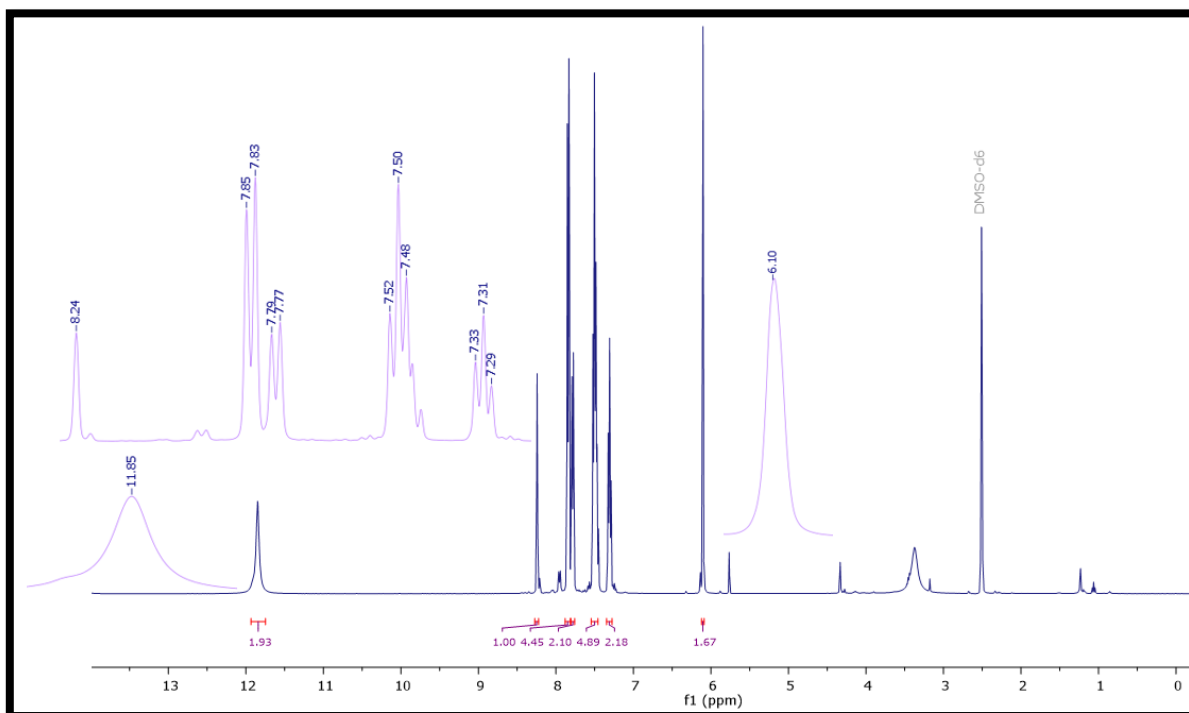


Figura 8.4: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol).
(Fuente: elaboración propia)

Asignación: 11.85 (s, 1.93H), 8.24 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 8.04$ Hz, 4.45H), 7.78 (d, $J = 7.80$ Hz, 2.10H), 7.50 (t, $J = 7.57$ Hz, 4.89H), 7.31 (t, $J = 7.40$ Hz, 2.18H), 6.10 (s, 1.67H).

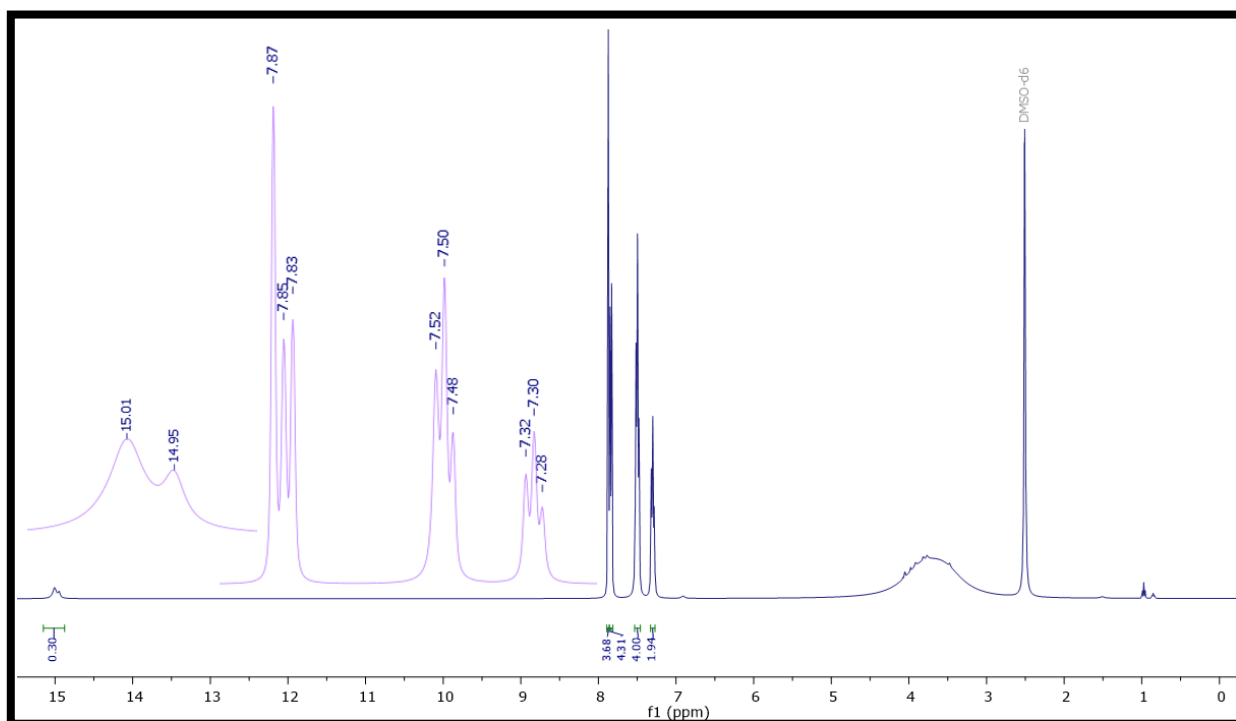


Figura 8.5: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5 ona). (Fuente: elaboración propia)

Asignación: 14.98 (s, 0.3H), 7.87 (s, 3.68H), 7.84 (d, $J = 7.99$ Hz, 4.31H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 4.0H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 1.94H).

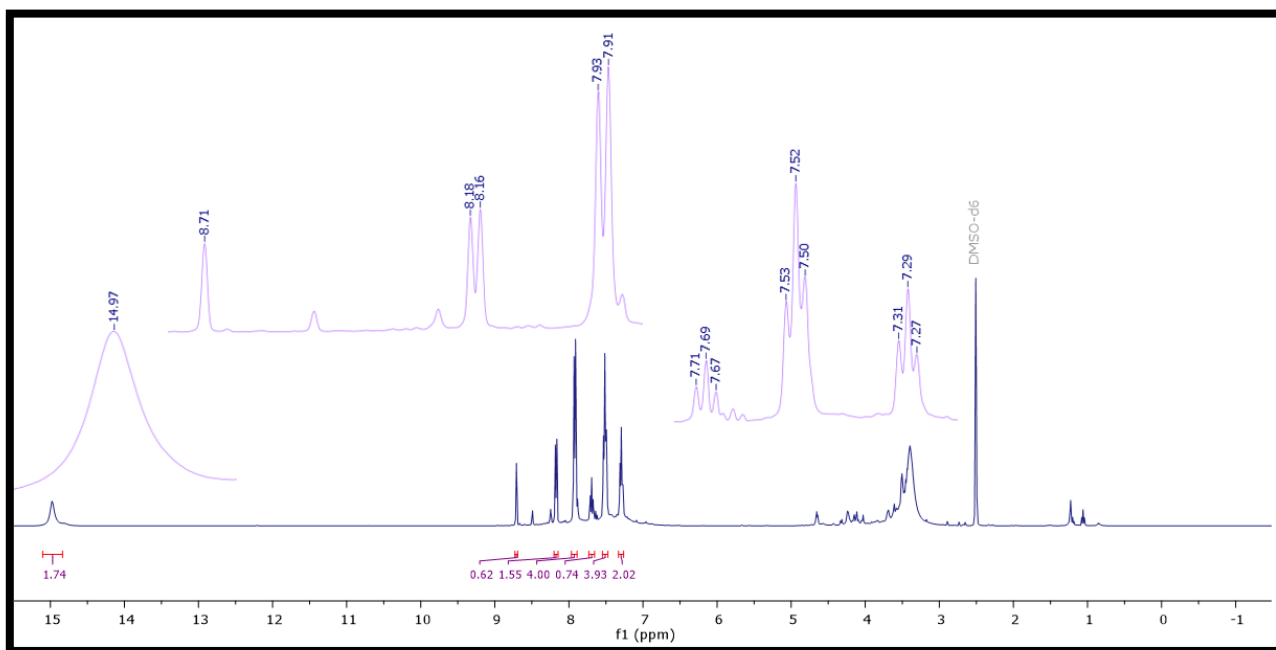


Figura 8.6: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5 ona). (Fuente: elaboración propia)

Asignación: 14.97 (s, 1.74H), 8.71 (s, 0.62H), 8.17 (d, $J = 7.86$ Hz, 1.55H), 7.92 (d, $J = 8.14$ Hz, 4H), 7.69 (t, $J = 7.84$ Hz, 0.74H), 7.52 (t, $J = 7.64$ Hz, 3.93H), 7.29 (t, $J = 7.31$ Hz, 2.02H).

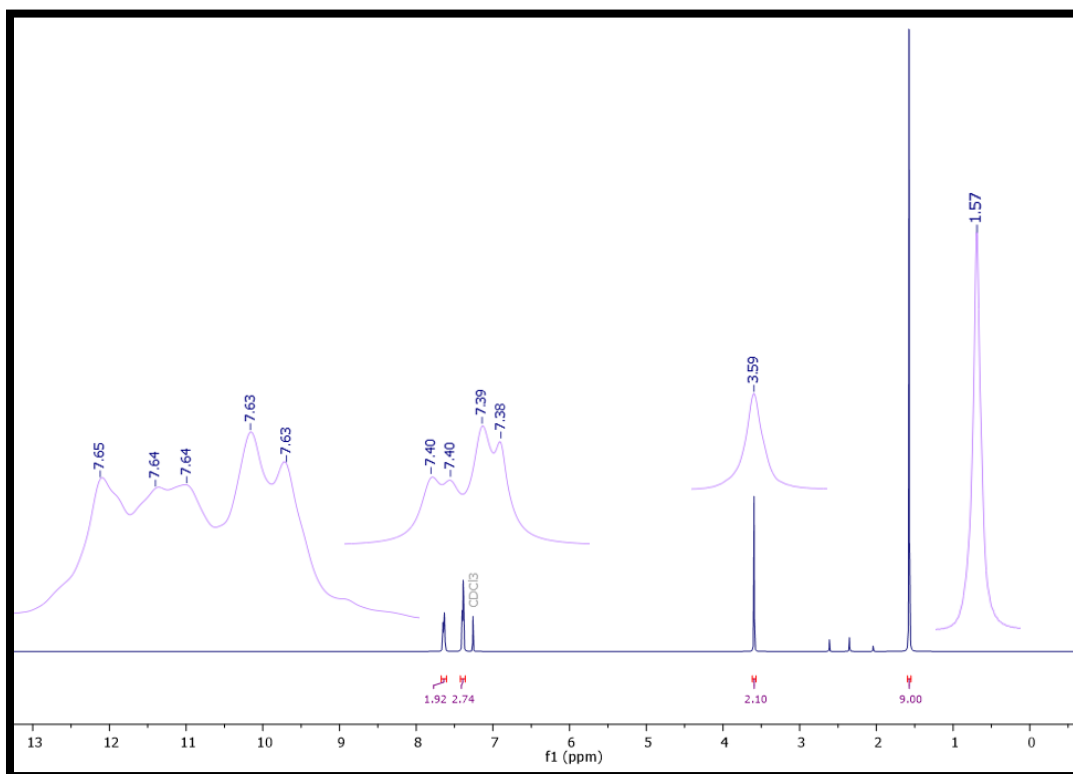


Figura 8.7: Espectro RMN ¹H de Síntesis de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol.
 (Fuente: elaboración propia)

7.67 – 7.60 (señal compleja, 1.83H), 7.39 (dd, J = 5.26, 2.00 Hz, 2.74H), 3.59 (s, 2.10H), 1.57 (s, 9.00H).

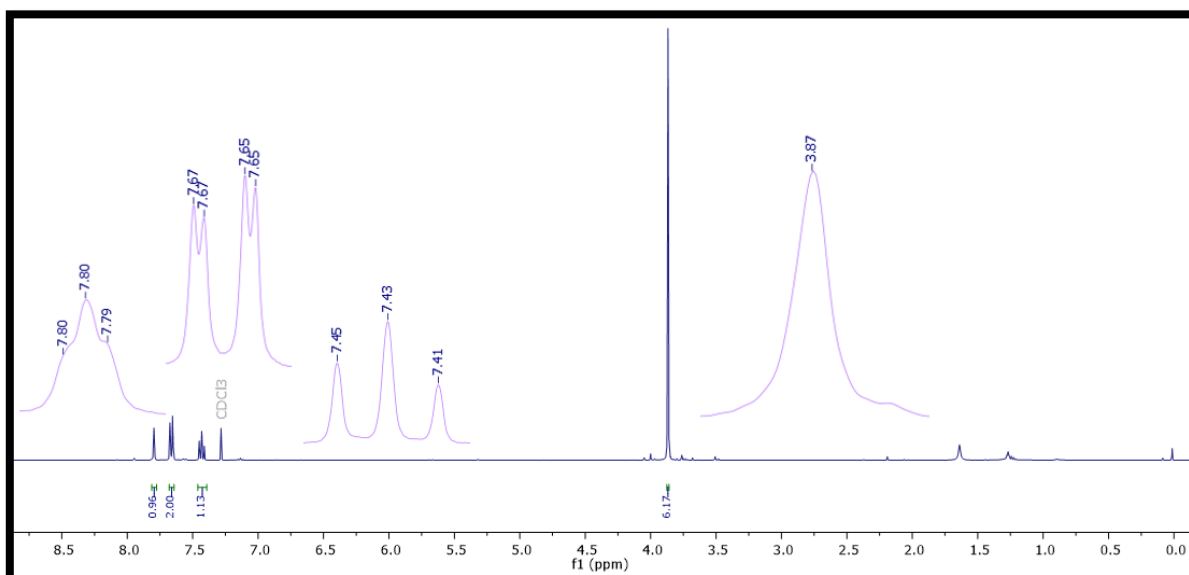


Figura 8.8: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
(Fuente: elaboración propia).

Asignación: 7.80 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.66 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.87 (s, 6H).

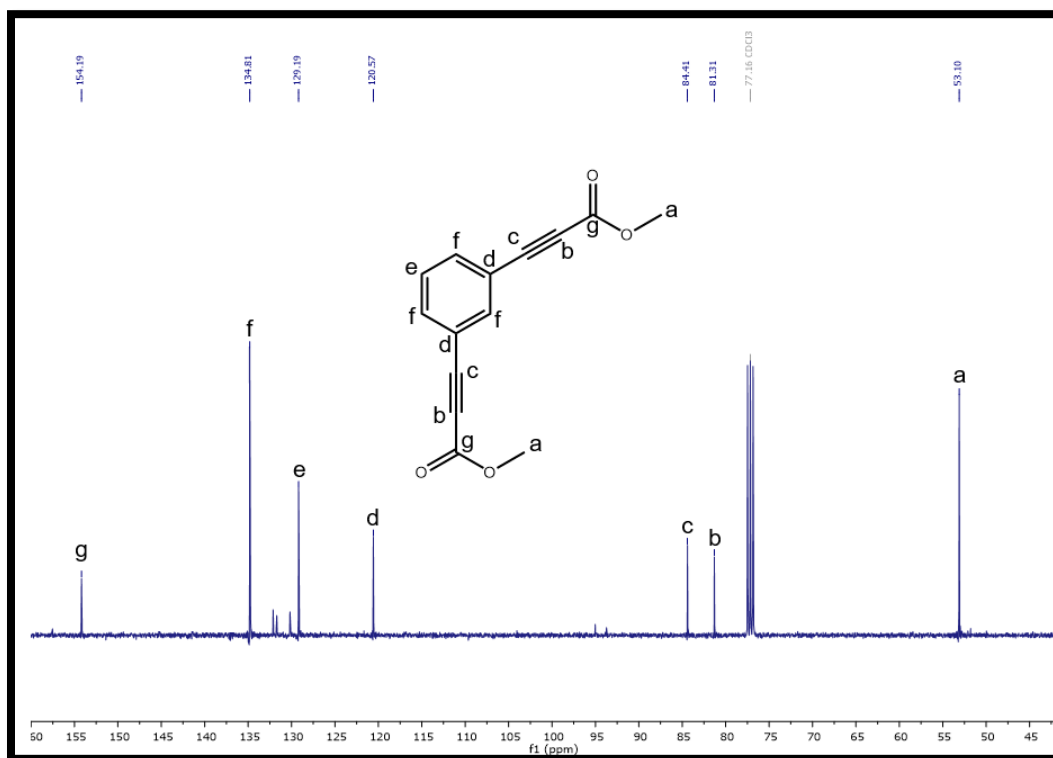


Figura 8.9: Espectro RMN ^{13}C de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
(Fuente: elaboración propia)

Asignación: 154.19 (2 C, C-g, C-g'), 134.81 (n C, C aromático), 129.19 (n C, C aromático), 120.57 (n C, C aromático), 84.41 (2 C, C-c, C-c'), 81.31 (2 C, C-b, C-b'), 53.10 (2C, C-a, C-a').

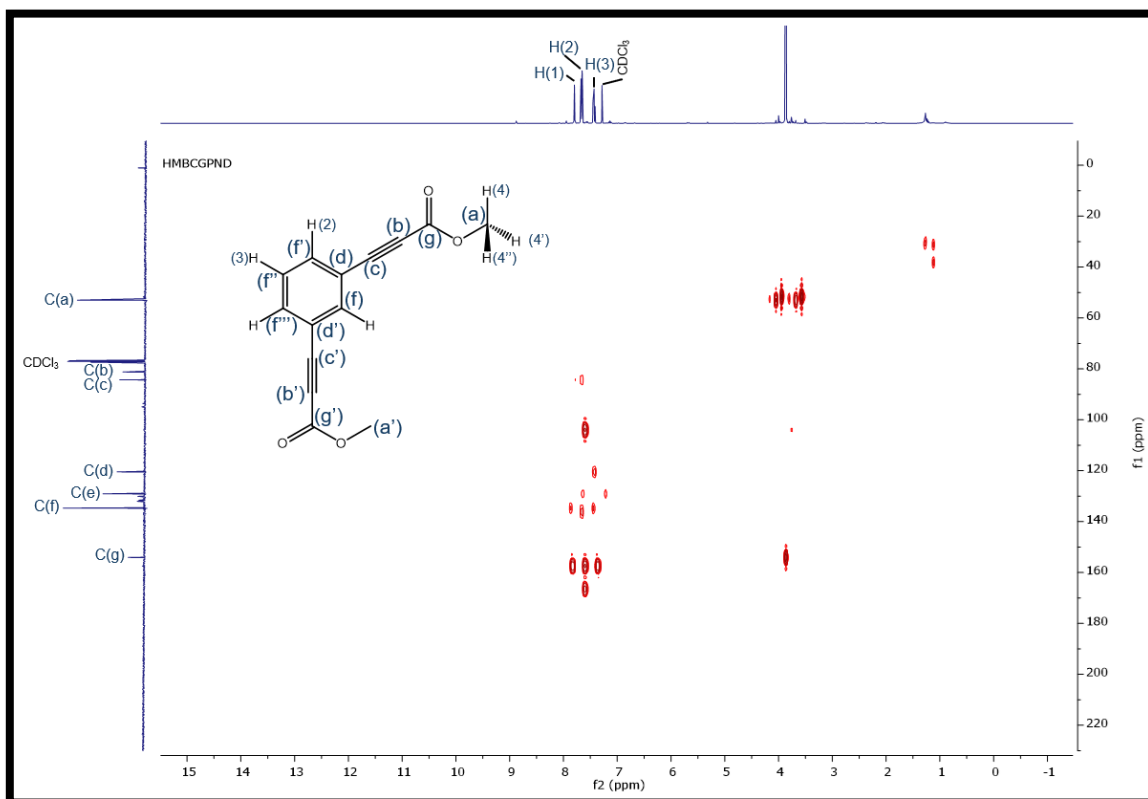


Figura 8.10: Espectro HMBC de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
 (Fuente: elaboración propia)

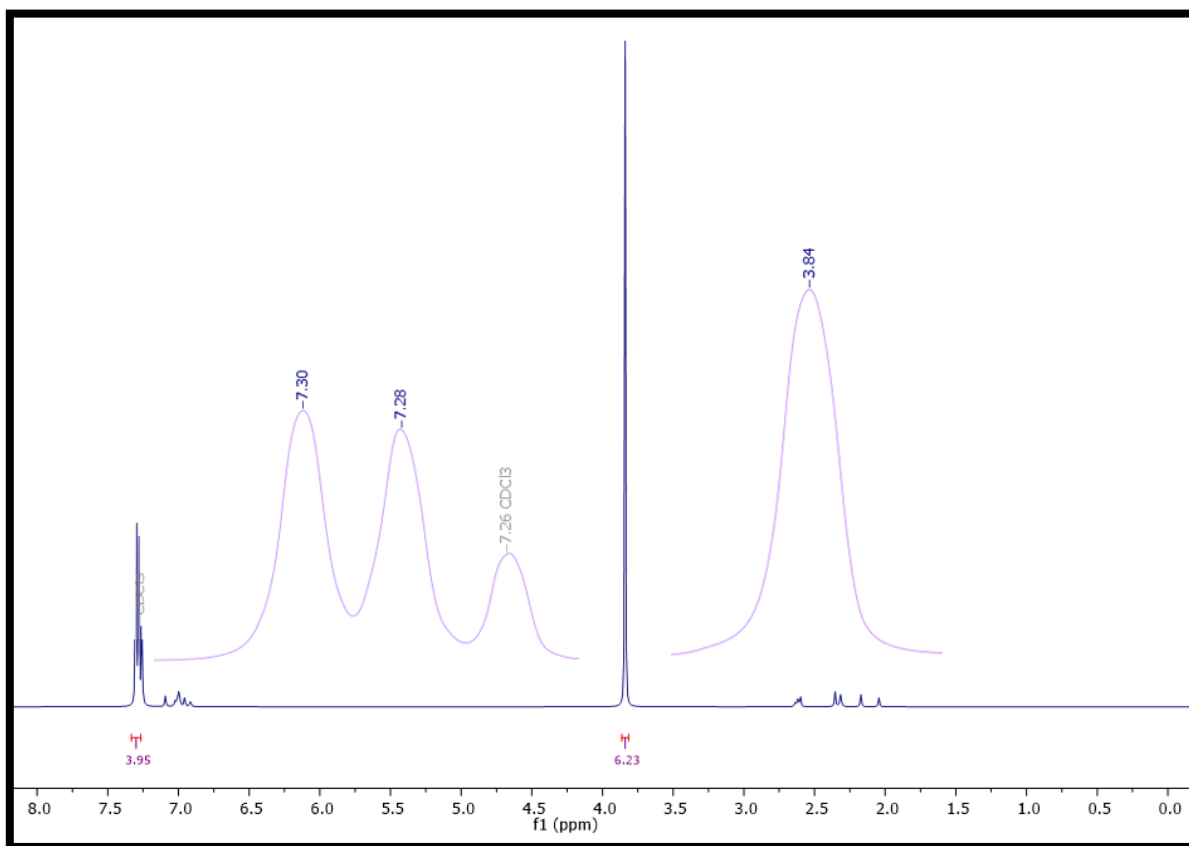


Figura 8.11: Espectro RMN ^1H de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
(Fuente: elaboración propia)

Asignación: 7.31 (d, $J = 7.94$, 4H), 3.86 (s, 6H).

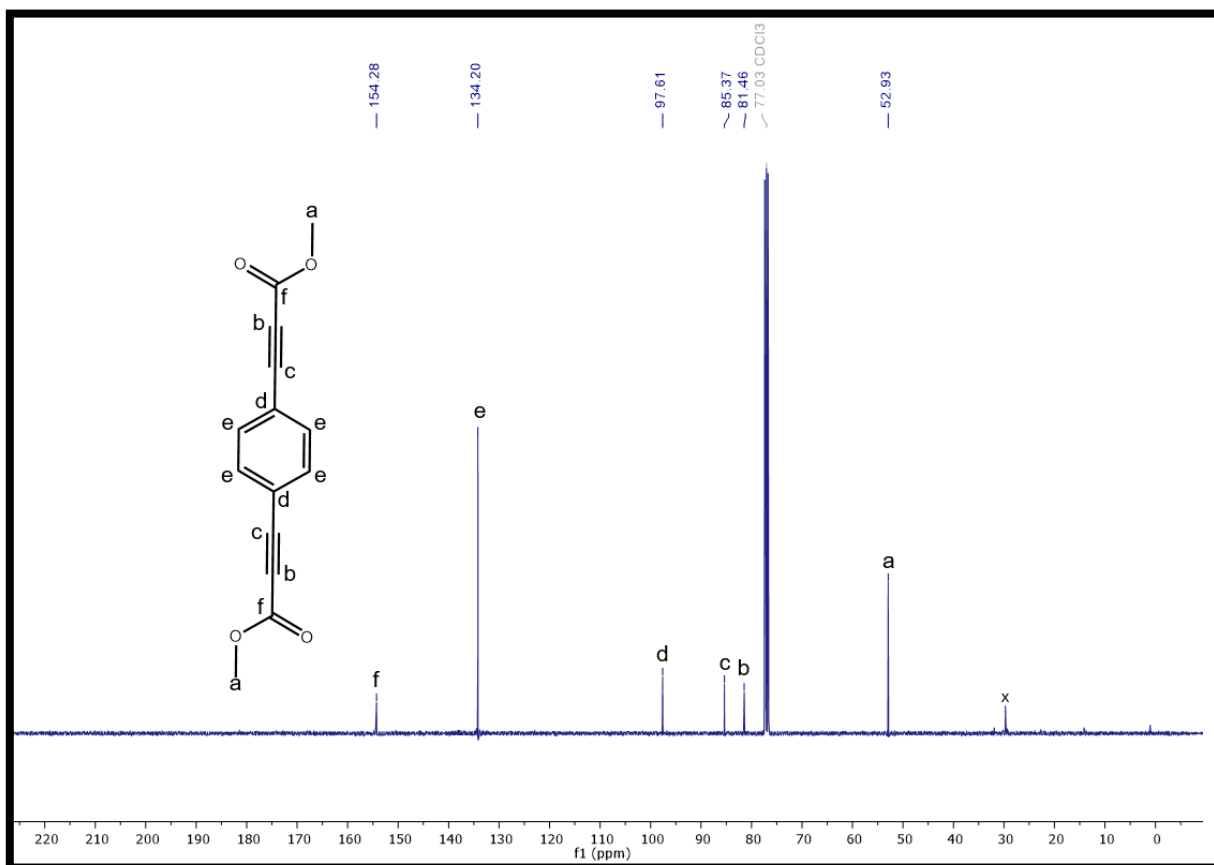


Figura 8.12: Espectro RMN ^{13}C de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
 (Fuente: elaboración propia)

Asignación: 154.28 (2 C, C-f, C-f'), 134.20 (4 C, C-e), 97.61 (2 C, C-d, C-d'), 85.37 (2 C, C-c, C-c'), 81.46 (2 C, C-b, C-b'), 52.93 (2 C, C-a, C-a').

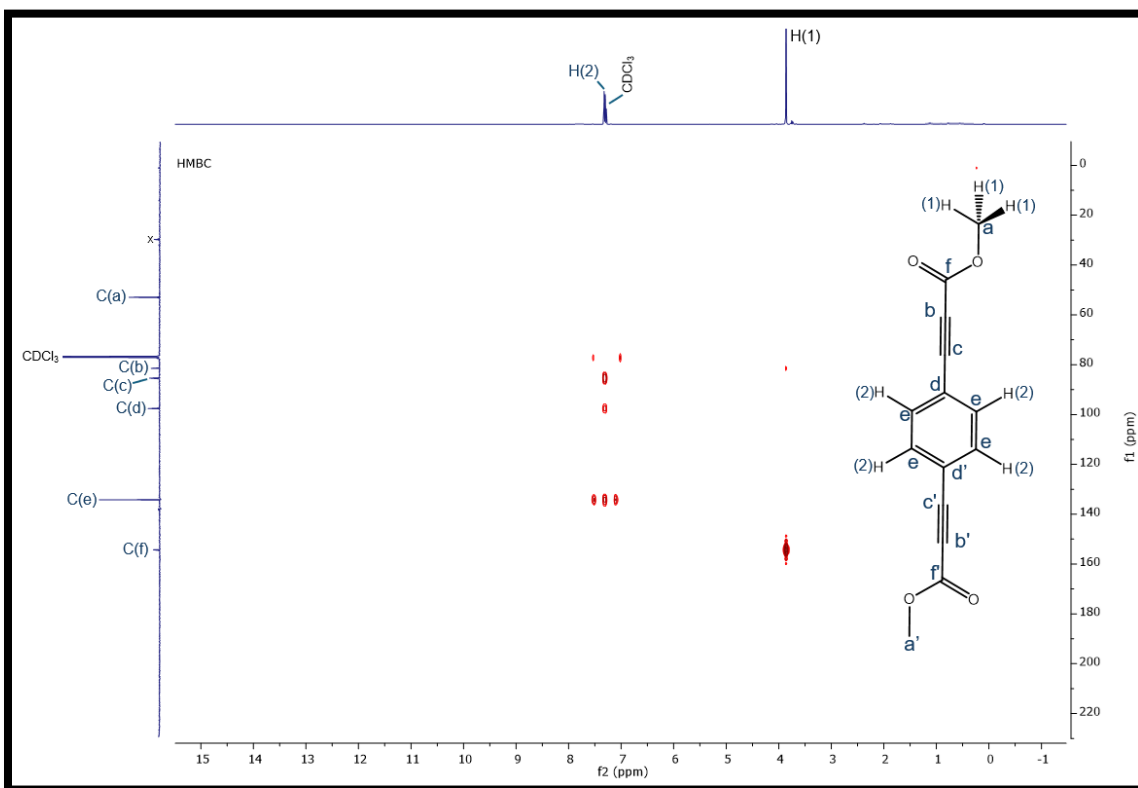


Figura 8.13: Espectro HMBC de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo.
 (Fuente: elaboración propia)

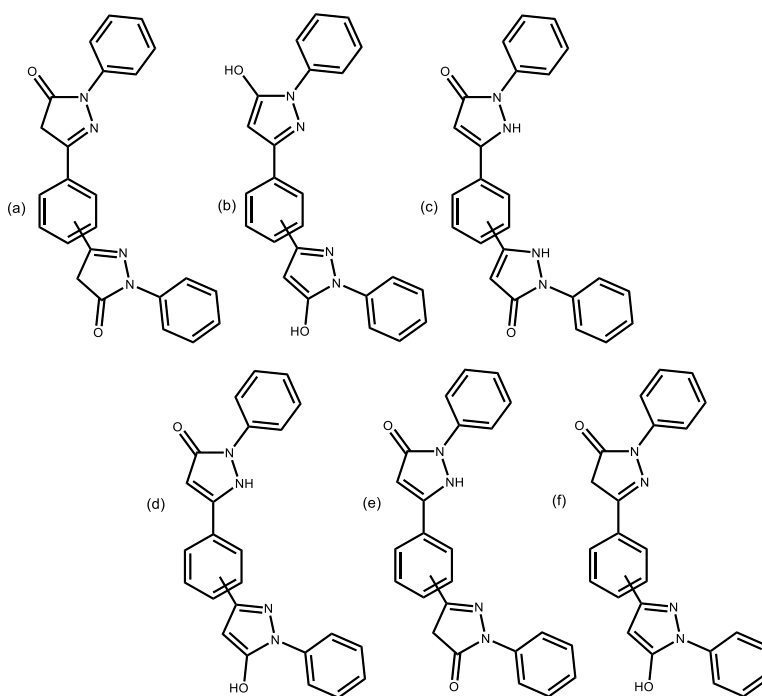


Figura 8.14: Tautómeros posibles para los derivados de bis-pirazolonas:
 (a) CHCH'' , (b) OHOH'' , (c) NHNH'' , (d) NHOH'' , (e) NHCH'' y (f) CHOH'' .

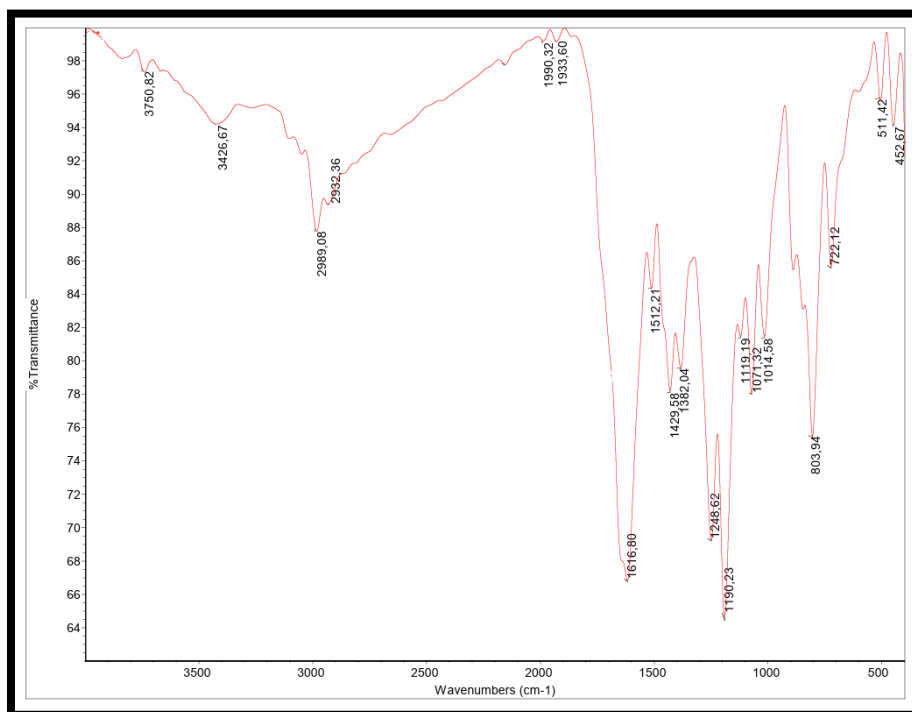


Figura 8.15: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo)

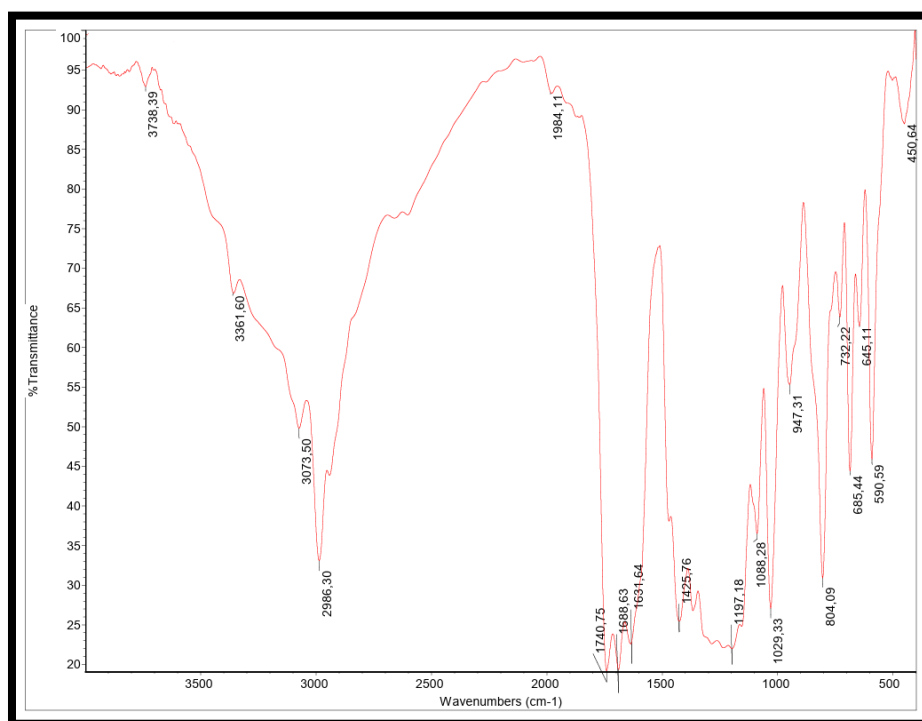


Figura 8.16: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(3-oxopropanoato de dietilo)

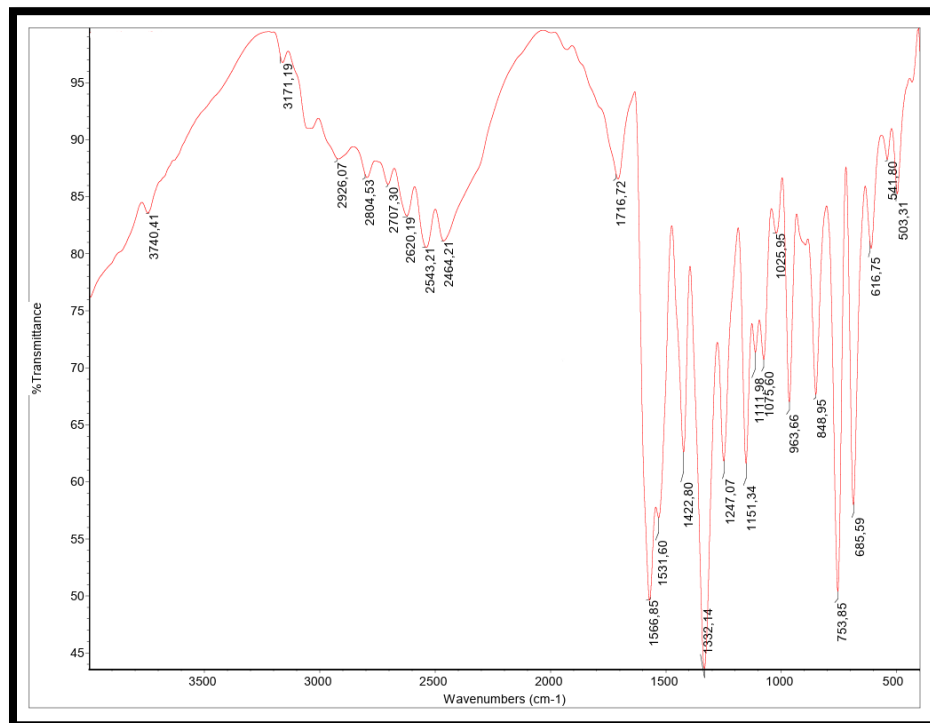


Figura 8.17: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol)

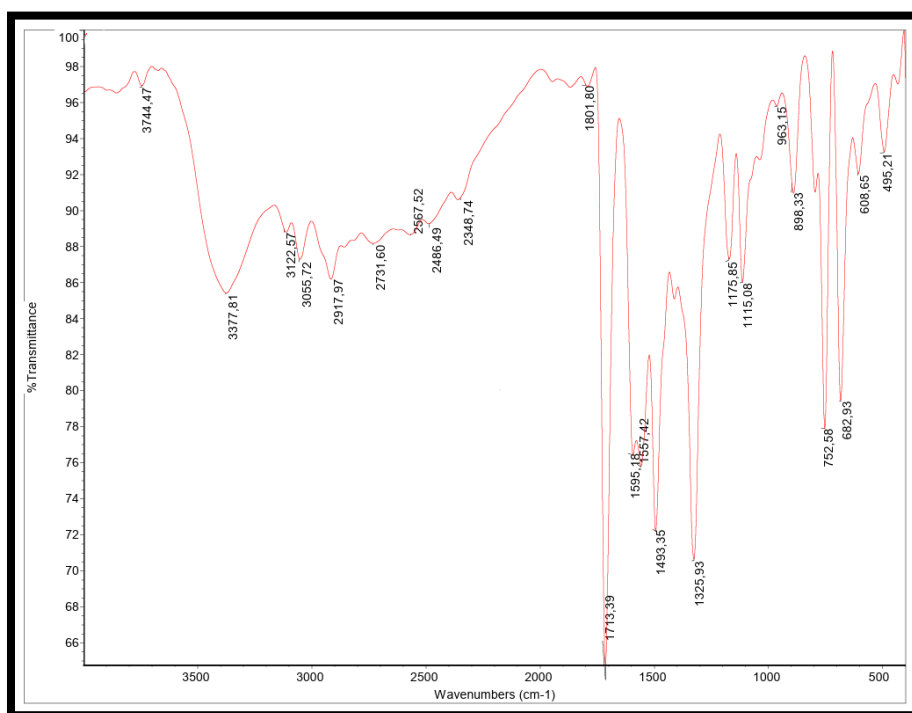


Figura 8.18: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-fenil-1-H-pirazol-5-ol)

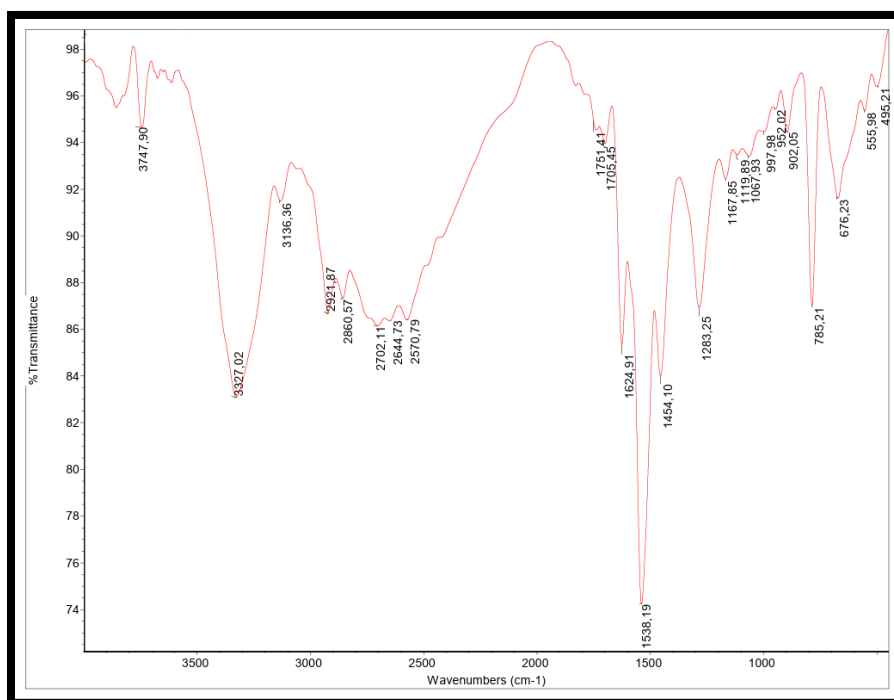


Figura 8.19: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-metil-1-H-pirazol-5-ol)

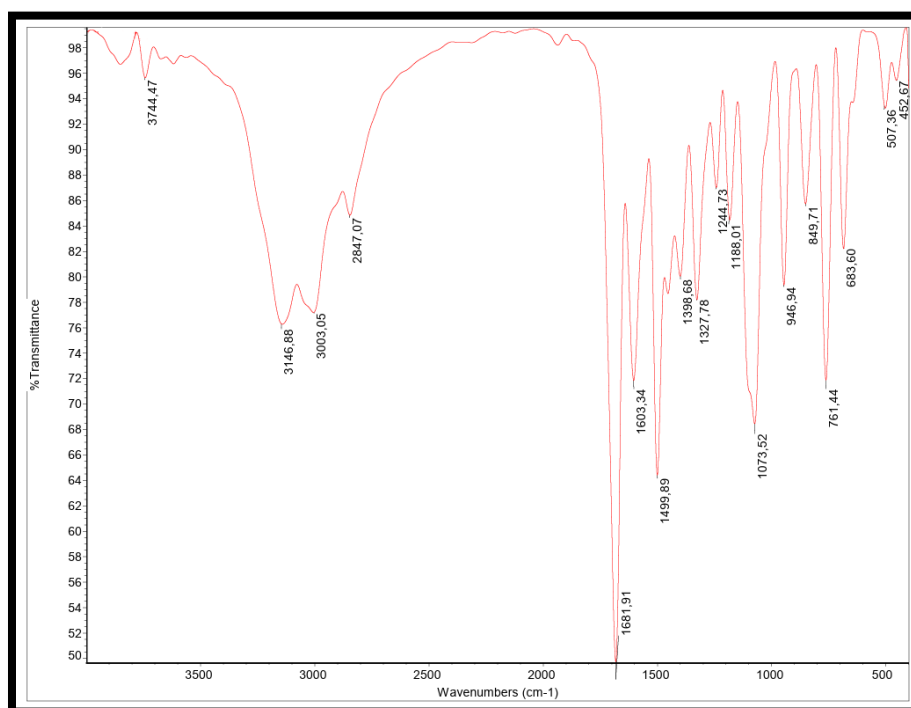


Figura 8.20: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5 ona)

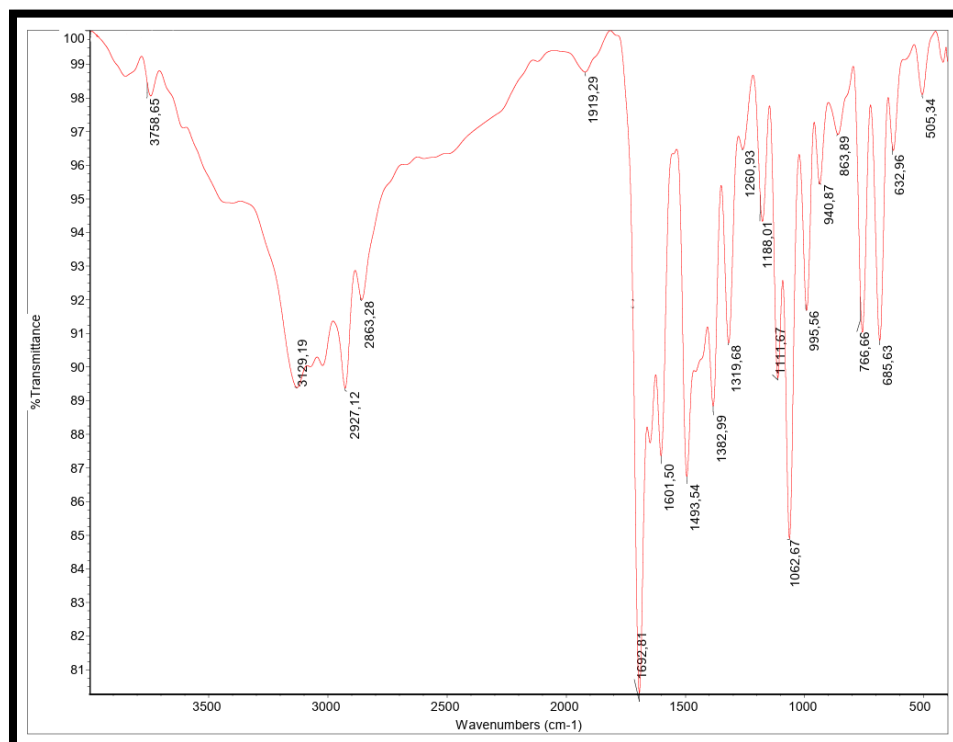


Figura 8.21: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-fenil-1H-pirazol-5 ona)

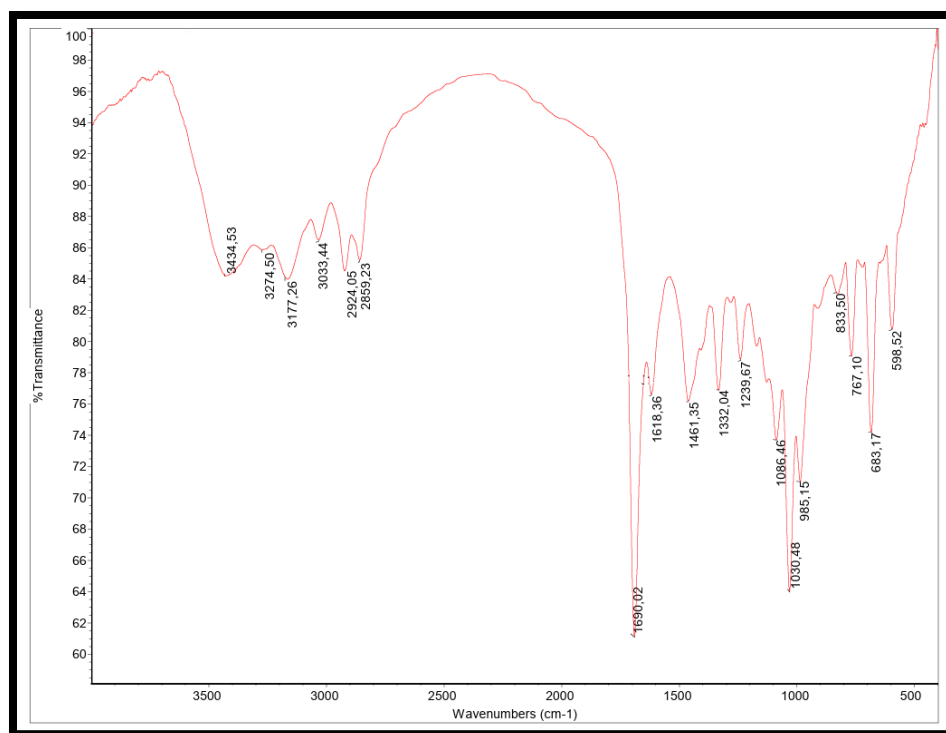


Figura 8.22: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)bis(4-hidroxiimino-1-metil-1H-pirazol-5 ona)

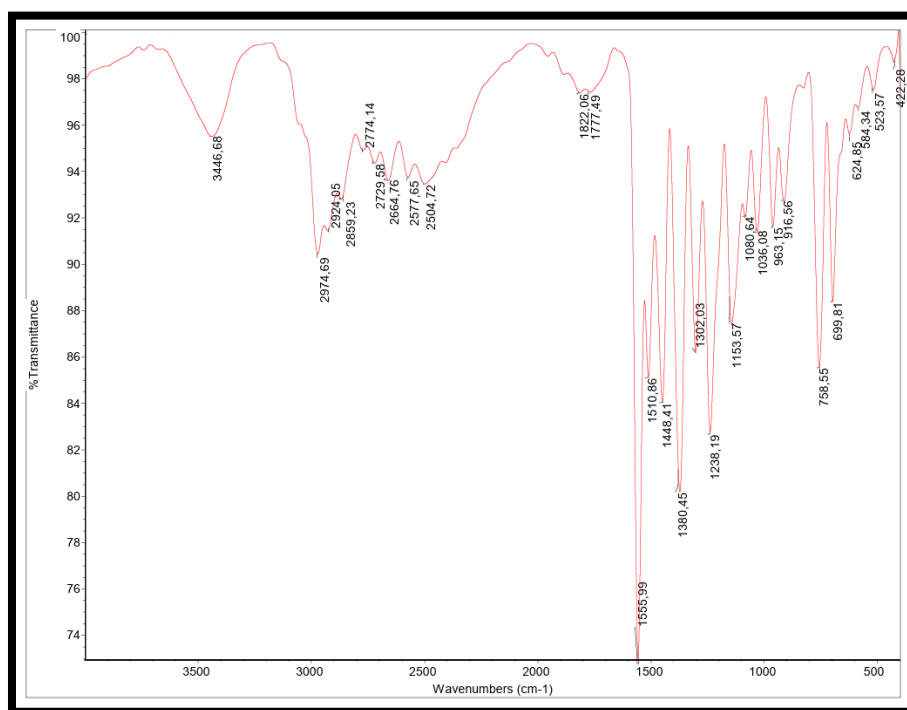


Figura 8.23: Espectro FT-IR de 1-(terbutil)-3-fenil-1H-pirazol-5-ol

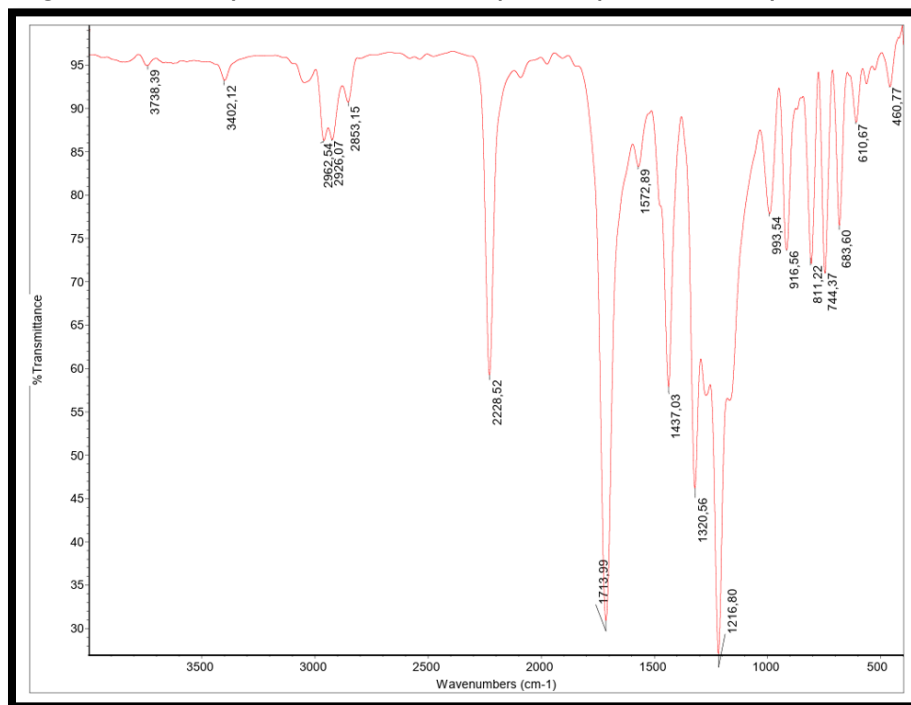


Figura 8.24: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,3-fenileno)dipropiolato de dimetilo

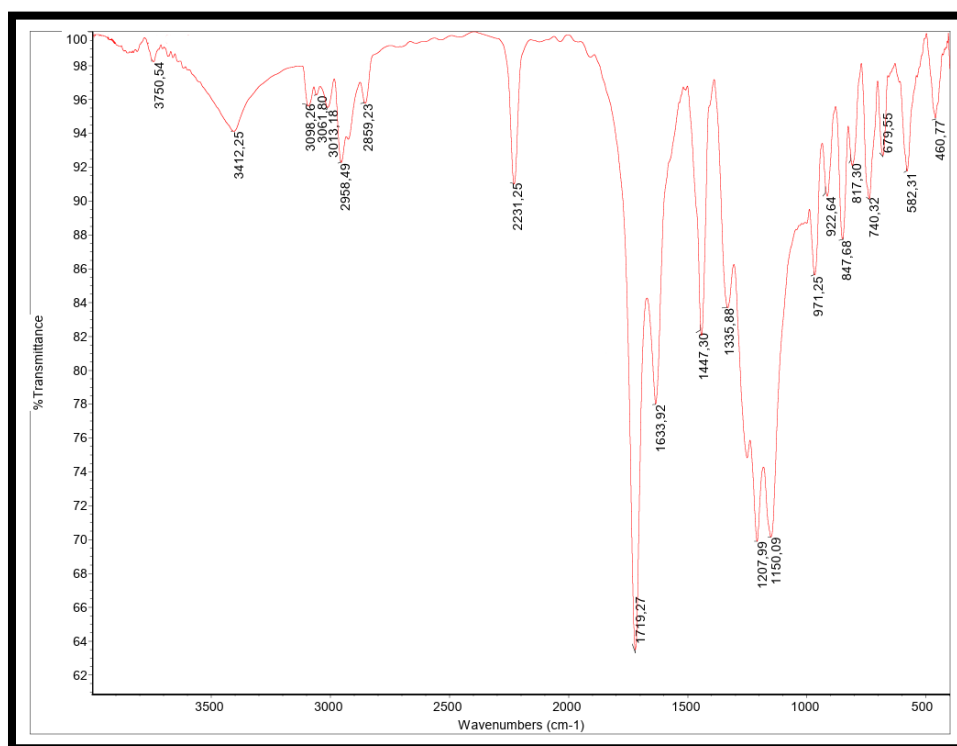


Figura 8.25: Espectro FT-IR de 3,3'-(1,4-fenileno)dipropiolato de dimetilo

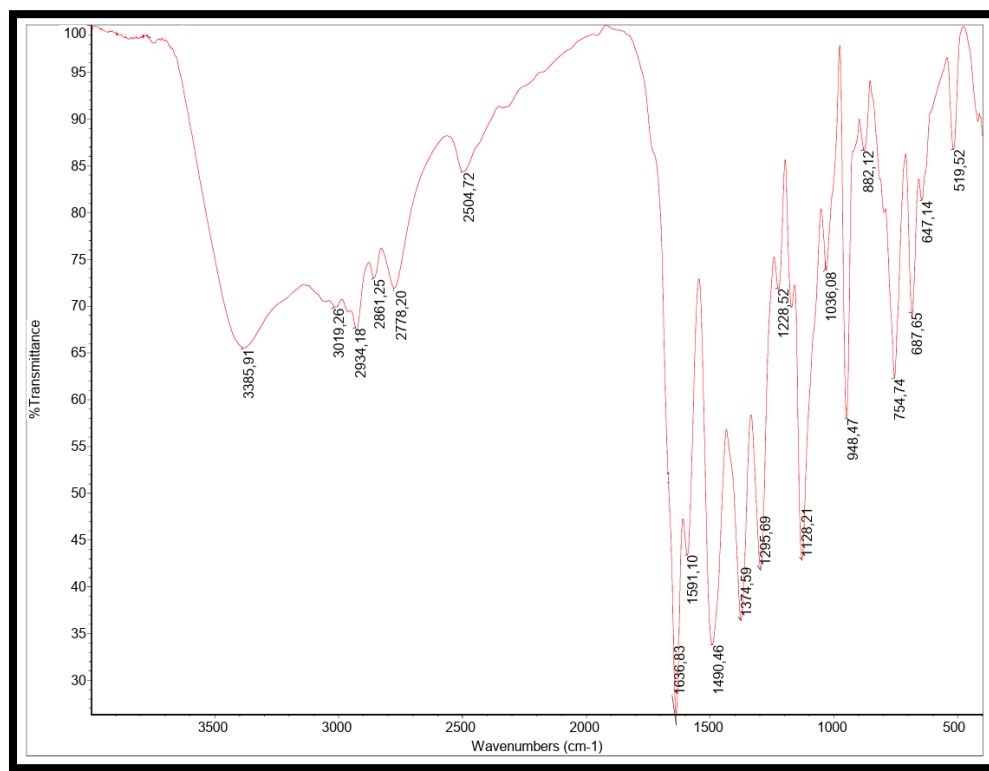


Figura 8.26: Espectro FT-IT de dímero [Ph]

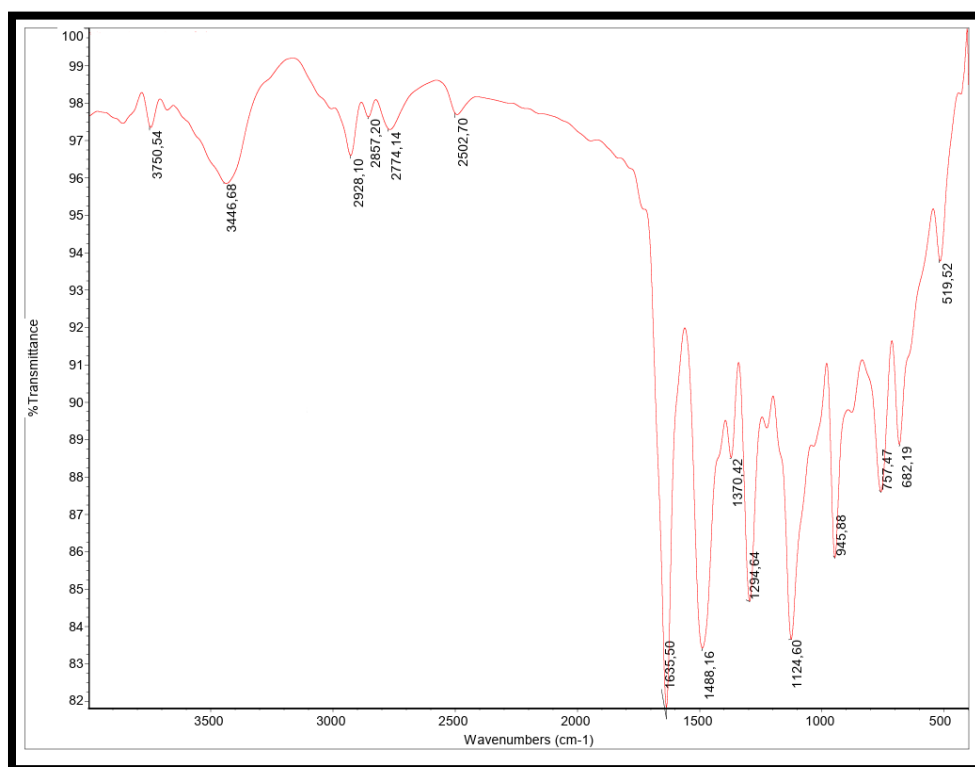


Figura 8.27: Espectro FT-IT de dímero [Me]

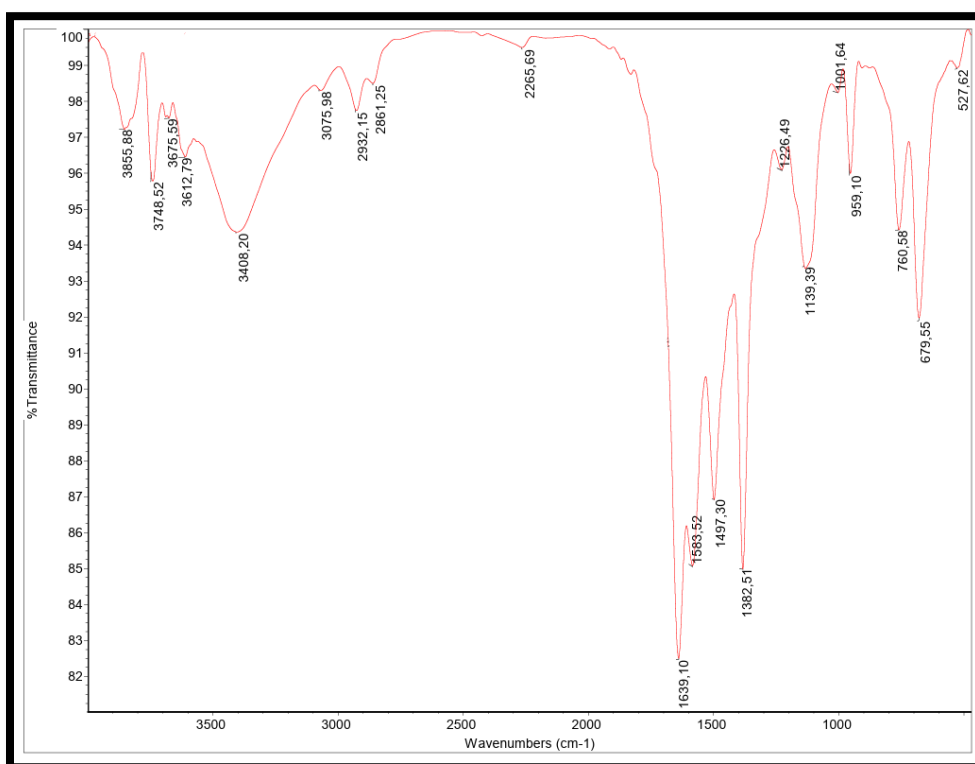


Figura 8.28: Espectro FT-IT de dímero [Tb]

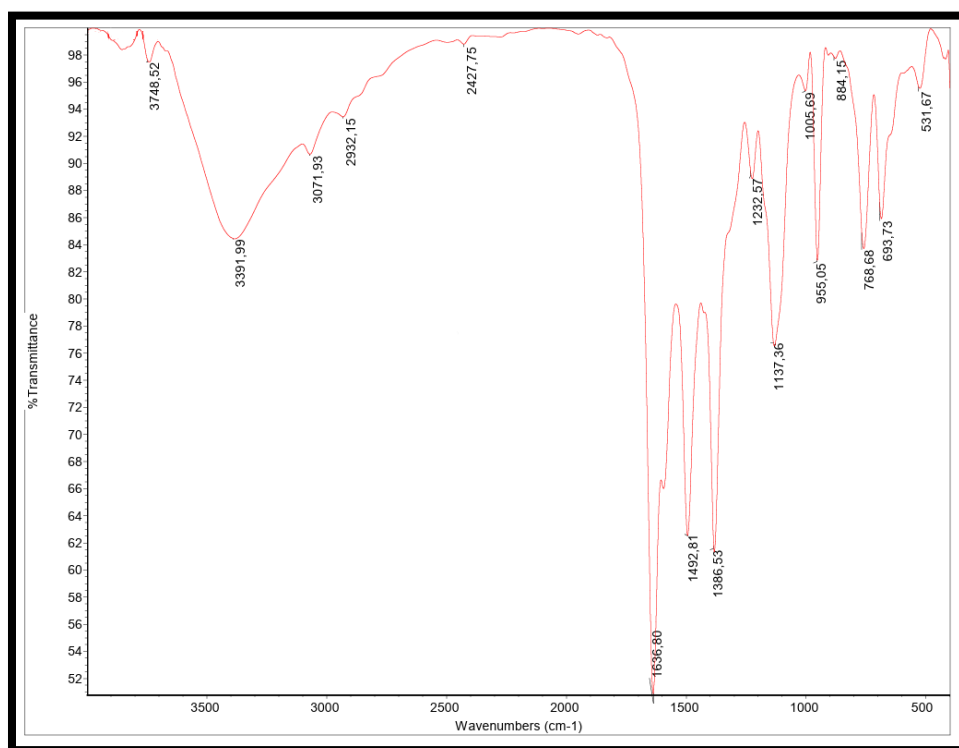


Figura 8.29: Espectro FT-IT de dímero [Dy]

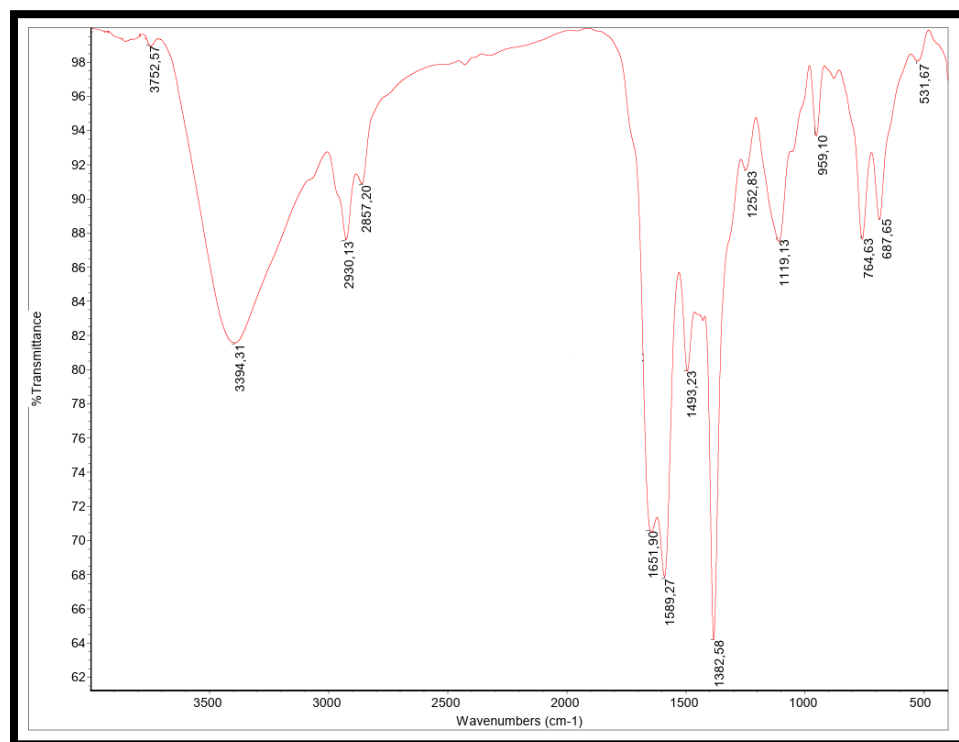


Figura 8.30: Espectro FT-IT de dímero [Ho]

Tabla 8.1: Valores obtenidos del análisis estructural mediante SHAPE code.

Estructura [ML ₉]	Dímero [NP ₂ ·Y]	Dímero [NP ₃ ·Y]	Dímero [NP ₂ ·Tb]	Dímero [NP ₂ ·Dy]	Dímero [NP ₂ ·Ho]
MFF-9	1.651	1.639	1.659	1.736	1.635
HH-9	8.181	9.355	7.967	7.961	8.114
JTDIC-9	11.407	11.692	11.408	11.244	11.469
TCTPR-9	2.514	2.788	2.630	3.203	2.535
JTCTPR-9	4.087	4.150	4.254	4.209	4.119
CSAPR-9	1.862	1.616	1.916	2.007	1.866
JCSAPR-9	2.512	2.283	2.606	2.678	1.736
CCU-9	8.807	9.595	8.666	8.347	8.758
JCCU-9	10.660	10.956	10.556	10.263	10.621
JTC-9	15.229	14.781	15.111	14.688	15.248
HBPY-9	17.199	18.078	17.180	17.464	17.128
OPY-9	20.877	21.920	20.915	20.934	20.954
EP-9	35.467	36.319	35.249	34.416	35.501

Tabla 8.2: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP₂·Y]

Dímero [NP ₂ ·Y]				
Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 3	Angulo (°)
O001	Y001	2.504	O002	51.0
O002	Y001	2.418	O005	95.8
O007	Y001	2.442	O006	52.1
O006	Y001	2.418	O008	76.7
O005	Y001	2.327	O006	75.8
O003	Y001	2.338	O004	73.1
O002	Y001	2.356	O002	82.2
O009	Y001	2.334	O008	76.0
O008	Y001	2.345	O005	77.3
O005	Y001	--	O004	71.6
O005	Y001	--	O001	71.4
O007	Y001	--	O008	76.2
O007	Y001	--	O009	73.8
O009	Y001	--	O003	69.8
O007	Y001	--	O003	71.9
O009	Y001	--	O002	75.0
O003	Y001	--	O002	72.3
O009	Y001	--	O001	74.1
O008	Y001	--	O001	72.1

O006	Y001	--	O004	76.6
------	------	----	------	------

Tabla 8.3: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP₃·Y]

Dímero [NP ₃ ·Y]				
Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 3	Angulo (°)
O002	Y001	2.463	O00C	51.3
O001	Y001	2.456	O004	73.5
O005	Y001	2.498	O002	70.6
O006	Y001	2.435	O007	51.2
O007	Y001	2.310	O003	74.2
O004	Y001	2.324	O00E	72.8
O003	Y001	2.370	O003	76.6
O009	Y001	2.356	O004	74.2
O008	Y001	2.351	O006	70.5
O007	Y001	--	O00E	78.3
O007	Y001	--	O009	76.6
O001	Y001	--	O005	74.0
O009	Y001	--	O002	71.9
O003	Y001	--	O00C	73.1
O004	Y001	--	O009	86.8
O006	Y001	--	O004	80.5
O009	Y001	--	O009	87.1
O009	Y001	--	O007	67.6
O004	Y001	--	O007	76.6
O003	Y001	--	O00E	73.6

Tabla 8.4: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP₂·Tb]

Dímero [NP ₂ ·Tb]				
Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 3	Angulo (°)
O001	Tb001	2.487	O002	51.0
O002	Tb001	2.415	O003	71.7
O003	Tb001	2.323	O009	69.5
O004	Tb001	2.347	O003	73.6
O006	Tb001	2.417	O003	103.4
O005	Tb001	2.440	O006	51.9
O007	Tb001	2.327	O004	71.5
O008	Tb001	2.341	O007	77.2
O009	Tb001	2.340	O008	75.7
O002	Tb001	--	O004	82.8
O001	Tb001	--	O007	71.1

O001	Tb001	--	O008	71.9
O001	Tb001	--	O009	74.5
O005	Tb001	--	O008	76.9
O005	Tb001	--	O003	71.9
O006	Tb001	--	O004	76.1
O006	Tb001	--	O007	75.8
O005	Tb001	--	O009	73.9
O001	Tb001	--	O004	114.7
O006	Tb001	--	O008	77.0

Tabla 8.5: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP₂Dy]

Dímero [NP ₂ Dy]				
Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 3	Angulo (°)
O001	Dy001	2.367	O002	47.7
O002	Dy 001	2.431	O003	75.3
O003	Dy 001	2.298	O004	76.4
O004	Dy 001	2.302	O002	72.1
O005	Dy 001	2.406	O004	78.8
O006	Dy 001	2.411	O005	52.6
O007	Dy 001	2.303	O004	77.0
O008	Dy 001	2.309	O007	71.9
O009	Dy 001	2.285	O008	73.9
O003	Dy 001	--	O009	68.3
O006	Dy 001	--	O004	75.1
O001	Dy 001	--	O008	85.3
O008	Dy 001	--	O006	75.3
O006	Dy 001	--	O007	75.9
O007	Dy 001	--	O002	70.6
O003	Dy 001	--	O005	47.7
O001	Dy 001	--	O009	75.3
O009	Dy 001	--	O005	76.4
O008	Dy 001	--	O005	72.1
O001	Dy 001	--	O003	78.8

Tabla 8.6: Distancias y ángulos pertenecientes a la esfera de coordinación en el dímero [NP₂Ho]

Dímero [NP ₂ Ho]				
Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 3	Angulo (°)
O001	Ho001	2.501	O002	50.9

O002	Ho001	2.422	O003	72.0
O003	Ho001	2.339	O004	73.0
O004	Ho001	2.360	O007	71.6
O006	Ho001	2.425	O002	77.1
O005	Ho001	2.449	O009	74.0
O007	Ho001	2.333	O008	77.7
O008	Ho001	2.347	O009	75.7
O009	Ho001	2.347	O003	69.9
O002	Ho001	--	O004	82.1
O002	Ho001	--	O007	95.8
O001	Ho001	--	O007	71.2
O001	Ho001	--	O008	72.2
O001	Ho001	--	O009	74.0
O002	Ho001	--	O009	74.7
O003	Ho001	--	O005	71.8
O005	Ho001	--	O008	76.4
O006	Ho001	--	O007	75.8
O006	Ho001	--	O004	76.6
O006	Ho001	--	O005	52.4