



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Programa de Doctorado en Ciencias con mención en Química

**MONOPORFIRINATOS DIPOLARES BASADOS EN IONES DE
TIERRAS RARAS COMO PROTOTIPOS DE ROTOR
MOLECULAR CON RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL DE
SEGUNDO ORDEN.**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con
mención en Química

Preparado por: PABLO REINALDO CASTRO TAMAY

Profesor Guía: Dr. Néstor Alonso Novoa Serrano
Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias
Químicas
Universidad de Concepción

Enero 2025
CONCEPCIÓN-CHILE

A mis amados padres, quienes con su amor, sacrificio y paciencia me han permitido llegar hasta aquí. Gracias por su constante apoyo y por siempre creer en mí. Y a mi amada esposa, Angela, quien ha sido mi mayor fortaleza y motivación. Su paciencia, comprensión y amor incondicional me han permitido superar los momentos más difíciles de este proceso. Este logro es tan tuyo como mío.

AGRADECIMIENTOS

El más sincero agradecimiento a todas las personas que han sido parte de este proceso, y me han acompañado durante este sinuoso camino.

A mis padres, por su apoyo constante, paciencia y sacrificio. A mis hermanos por su cariño y apoyo incondicional. A mis sobrinos por ser mi mayor motivación. A mi esposa, mi compañera y mi amiga, gracias por tu amor y abnegación, por ser mi fortaleza y refugio en los momentos más difíciles, sin ti nada de esto habría sido posible.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. Néstor Novoa, por abrirme las puertas de su laboratorio y compartir su entusiasmo por la química. Además, por su apoyo y ayuda desinteresada desde mi llegada a Chile, y principalmente por sus enseñanzas, paciencia y consejos durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mis profesores y mentores de la Universidad de Cuenca, la Dra. María Eulalia Vanegas y el Dr. Christian Cruzat, por inculcarme su entusiasmo por la investigación, y su permanente apoyo y estímulo para iniciar mis estudios de postgrado.

También agradezco, al Dr. Diego Venegas (Universidad de Santiago de Chile) en su calidad de revisor externo, y a los profesores Dr. Maximiliano Martínez y Dr. Rodrigo Arancibia en su calidad de examinadores, por sus correcciones, sugerencia y apertura para la exitosa culminación de esta tesis doctoral. Asimismo, agradezco a los profesores que formaron parte de mi formación científica.

Quiero agradecer a los miembros del Laboratorio de Química Inorgánica y Organometálica por su colaboración y simpatía en el trabajo diario, al igual que, a las personas que de alguna forma han contribuido a mi desarrollo y formación con su paso por el grupo de investigación.

De igual manera, agradezco al Dr. Miguel Gallardo, por su generosidad, apoyo y enseñanzas en las etapas iniciales del desarrollo experimental de la presente tesis doctoral. Al Dr. David Villaman, por la resolución de las estructuras cristalinas, sus enseñanzas y contribución para la discusión de los resultados. Al Dr. Walter Rabanal, por la realización de cálculos computacionales DFT y TD-DFT, y su paciencia y apertura para discutir los resultados obtenidos. Al Dr. Gerard Alonso, por la realización y discusión de los cálculos teóricos en superficie. A la Dra. Paulina Hidalgo por su buena disposición y ayuda en la síntesis de precursores orgánicos.

Agradezco al Dr. Jean-Rene Hamon por recibirme en su laboratorio y proporcionar las condiciones necesarias para el desarrollo del trabajo experimental durante mi estadía en el *Institut des Sciences Chimiques* de la *Universite de Rennes* (Francia). También agradezco, a la Dra Isabelle Ledoux-Rak por su gran aporte en la medición de las propiedades ONL-2 (técnica HLS) llevadas a cabo en el *Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire* en la *Ecole Normale Supérieure* de Grand-Yves-Sur (Francia). Asimismo, agradezco al Dr. Gwenaél Rapenne (Univ. Toulouse) y a la Dra. Francesca Moresco (TU Dresden) por su apertura y colaboración para llevar a cabo mediciones STM en el *Center for Advanced Electronics Dresden* (Alemania).

Un agradecimiento para la Universidad de Concepción, en especial para la Dirección de Postgrado por la ayuda financiera brindada durante los primeros meses de mi llegada a este país. Esta investigación se llevó a cabo gracias al

apoyo económico a través del proyecto FONDECYT Regular N° 1201680 (IR: N.N.), además, agradezco al proyecto FONDEQUIP Mediano EQM200138 por el Equipamiento de Difracción de Rayos X de Monocristal, clave para el desarrollo de la presente investigación. Finalmente, agradezco a ANID por el financiamiento otorgado a través de la Beca Doctorado Nacional 2020-21202204, sí como, los beneficios complementarios para Pasantía en el Extranjero y Gastos Operacionales de la Tesis Doctoral.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	i
Índice de abreviaturas	v
Índice de Esquemas	vi
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	xv
RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xx
Capítulo 1. Introducción	1
HIPÓTESIS	18
OBJETIVOS	19
Capítulo 2. Parte experimental	21
2.1 Aspectos generales.	22
2.2 Síntesis de ligandos 1,3-dicetonas.	23
2.2.1 Síntesis de ligandos β -dicetonas monosustituidas	25
2.2.2 Síntesis de ligandos β -dicetonas dipolares (B2-B5).	27
2.3 Síntesis de ligandos bases de Schiff ONN	31
2.4 Síntesis de monoporfirinato de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método A.	35
2.4.1 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III) P'-M.	35
2.5 Síntesis de monoporfirinato de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método B.	37
2.5.1 Síntesis de precursores tris-dicetonato de TR(III).	37
2.5.2 Síntesis de monoporfirinato de TR(III)	39
2.6 Síntesis de monoporfirinato de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método C.	39
2.6.1 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III)	39

2.6.2 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B2.....	43
2.6.4 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B3.....	45
2.6.5 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B4.....	48
2.7 Estudio cristalográfico.....	50
2.8 Evaluación de las propiedades solvatocrómicas.....	51
2.9 Medición de propiedades ópticas no lineales.....	51
2.10 Cálculos Teóricos	54
2.10.1 Estimación de los valores de la primera hiperpolarizabilidad (β)	55
Capítulo 3. Síntesis y caracterización de ligandos 1,3-dicetonas mono y disustituidas	56
3.1 Síntesis y caracterización de ligandos 1,3-dicetonas.....	59
3.2 Espectroscopía FT-IR, y RMN de ^1H y ^{13}C	61
3.4 Difracción de rayos-X de monocristal.....	68
Capítulo 4. Síntesis y caracterización de ligandos tridentados Bases de Schiff ONN.	75
4.1 Síntesis de ligandos bases de Schiff NNO.....	77
4.2 Espectroscopía FT-IR y RMN de ^1H de compuestos SB1-SB5.....	82
4.3 Caracterización RMN de ^1H de mezcla de regioisómeros SB/SB'	85
4.4 Difracción de rayos X de monocristal.	87
Capítulo 5. Síntesis de precursores metaloporfirínicos de Tierras Raras (III).	99
5.1 Caracterización de metaloporfirinatos por espectroscopía UV-visible.	101
5.2 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III).	103
5.2.1 Síntesis de compuestos P'-M. Método A.	103
5.2.2 Síntesis de compuestos P-M.	106
5.3 Caracterización FT-IR de monoporfirinatos de TR(III).....	109

5.4 Estudio de los espectros de absorción de las monoporfiratos de TR(III).	110
Capítulo 6. Monoporfiratos dipolares de TR(III): Moléculas objetivo.	114
6.1 Síntesis de monoporfiratos de TR(III) tipo C'-M. Método B.	115
6.2 Síntesis de monoporfiratos dipolares de TR(III) tipo C-M.	119
6.2.1 Síntesis de compuestos C1-Ln.	120
6.2.2 Síntesis de compuestos C2-Ln.	122
6.2.3 Síntesis de compuestos C3-Ln.	123
6.3 Espectroscopía FT-IR de monoporfiratos dipolares de TR(III).	123
6.4 Estudio de los espectros de absorción de los monoporfiratos dipolares de TR(III).	126
Capítulo 7. Estudio cristalográfico de los compuestos de coordinación.	129
7.1 Descripción de las estructuras cristalinas	131
7.1.1 Monoporfiratos dipolares C1-M.	136
7.1.2 Monoporfiratos dipolares C2-M.	142
7.2 Empaquetamiento molecular.	144
7.2.1 Estructuras cristalinas C1-M. Grupo espacial $P2_1/c$.	144
7.2.2 Estructuras cristalinas C2-M. Grupo espacial $P2_1/c$.	148
7.2.3 Estructuras cristalinas C1-M. Grupo espacial $P-1$.	152
Capítulo 8. Prototipo de rotor molecular tipo hélice.	155
8.1 Estabilidad térmica.	157
8.2 Monoporfiratos de iones TR(III) conteniendo dicetonatos, como prototipo de rotor molecular.	158
8.3 Ordenamiento supramolecular en superficie.	163
Capítulo 9. Estudio de respuestas ópticas de ligandos dipolares.	169
9.1 Estudio solvatocrómico.	173
9.1.1 Espectros de absorción electrónica de B1-B5	173
9.1.2 Espectros de absorción electrónica de compuestos bases de Schiff ONN.	178
9.2 Respuesta ONL-2 de ligandos orgánicos.	180
9.2.1 Estudio ONL-2 de ligandos B1-B5	181

9.2.2 Estudio ONL-2 de ligandos SB1-SB5	184
Capítulo 10. Estudio de respuestas ópticas de monoporfirينات de	
TR(III).	187
10.1 Estudio solvatocrómico de compuestos C1-M y C2-M	190
10.2 Respuesta ONL-2 de compuestos metaloporfirínicos.....	194
CONCLUSIONES	201
PROYECCIONES.....	204
PRODUCTIVIDAD	205
REFERENCIAS	208
ANEXOS	235

Índice de abreviaturas

A	Electro-aceptor
D	Electro-donador
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCM	Diclorometano
DD	<i>Double-decker</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX-MC	Difracción por rayos X de monocristal
EFISH	Electric field induced second harmonic
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GSA	Generación del segundo armónico
HLS	<i>Harmonic light scattering</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MeOH	Metanol
MOs-EDM	<i>Molecular Orbitals-Electronic Density Maps</i>
MS-ESI	Espectrometría de masas de alta resolución por inyección de electrospraying
ONL-2	Óptica no lineal de segundo orden
RMN	Resonancia magnética nuclear
SD	<i>Single-decker</i>
SOMO	<i>Single occupied molecular orbital</i>
STM	<i>Scanning tunneling microscopy</i> o Microscopía de efecto túnel
SUMO	<i>Single unoccupied molecular orbital</i>
TBPP	meso-A4-p-bromo-tetrafenilporfirina
TD	<i>Triple-decker</i>
TD-DFT	<i>Time dependent-density functional theory</i>
THF	Tetrahidrofurano
TLC	<i>Thin layer chromatography</i>
TPP	meso-A4-tetrafenilporfirina
TR	Tierras raras

Índice de Esquemas

Esquema 1.1 Molécula objetivo propuesta. Elaboración propia.	17
Esquema 3.1 Ruta sintética para obtener molécula de tipo 1,3-dicetonas monosustituidas B1 y B6.	59
Esquema 3.2 Ruta sintética para la obtención de compuestos 1,3-dicetonas dipolares B2-B5.	60
Esquema 4.1 Ruta sintética para obtener moléculas de tipo Schiff ONN SB1-SB5. En los casos de SB2-SB5, se detectaron ambos posibles regioisómeros I y II.	79
Esquema 5.1 Ruta de síntesis para la obtención del complejo precursor triacuo monoporfirínico P'-M. Imagen adaptada de Ref. ¹⁶⁵	104
Esquema 5.2 Ruta de síntesis para la obtención del complejo precursores monoporfirínicos tipo P-M.....	106
Esquema 6.1 Ruta de síntesis para la obtención de complejos monoporfirínicos tipo rotor C'-M.....	117
Esquema 6.2 Esquema de síntesis para la obtención de monoporfirinatos dipolares de TR(III) tipo C-M. Elaboración propia.....	119

Índice de Figuras

Figura 1.1 Radio iónico (Å) para lantánidos trivalentes en un ambiente de coordinación de nueve. Extraído de Ref. ¹⁷	3
Figura 1.2 Estructura típica de una porfirina que muestra las cuatro posiciones meso y las ocho posiciones β que pueden ser funcionalizadas (izquierda), y estructura de una <i>meso</i> -porfirina tipo A_4 involucrada en este proyecto de tesis (derecha). Extraídas de Ref. ²⁶ y Ref. ²¹ , respectivamente.....	4
Figura 1.3 Esquema representativo de arquitecturas de coordinación SD, DD y TD basadas en macrociclos tetrapirrólicos, donde  = macrociclo, L= ligando auxiliar, y TR= catión Ln(III) o Y(III). Elaboración propia.....	5
Figura 1.4 Complejos monoporfirinato de iterbio(III) reportados por He et al. utilizando diversos ligandos bidentados, adaptado de la referencia. Extraído de Ref. ³⁹	6
Figura 1.5 ATP sintetasa colocada sobre una membrana (izquierda), y representación de la rotación molecular inducida por STM (derecha). Extraídos de Ref. ⁵³ y Ref. ⁶⁰ , respectivamente.....	9
Figura 1.6 Estructura molecular del rotor que contiene un ligando dipolar de porfirina como <i>rotator</i> (<i>izquierda</i>), modelo de disposición molecular dipolar en una red (<i>centro</i>), e imagen STM que muestra una red coordinada de moléculas dipolares que giran sincrónicamente (<i>derecha</i>). Extraído de Ref. ⁶¹	10
Figura 1.7 Esquema representativo de GSA, fenómeno típico de la ONL-2, adaptado de Ref. ⁷¹	12
Figura 1.8 Prototipo dipolar D- π -A de una molécula <i>p</i> -nitroanilina (<i>izquierda</i>), ⁷⁰ y representación esquemática de simetrías octupolares (<i>derecha</i>). ⁷⁷	13

Figura 1.9 Representación de las formas tautoméricas ceto-ceto y ceto-enol de las β -dicetonas. Elaboración propia.	15
Figura 1.10 Formas tautoméricas de derivados bases de Schiff ONN, obtenidos por condensación de β -dicetonas con aminas primarias, 1R = sustituyentes electro-aceptores and 2R = sustituyentes electro-donantes. Elaboración propia.	16
Figura 2.1 Diagrama de configuración óptica HLS o HRS, para medir generación del segundo armónico (SHG) en disolución. ¹¹³	51
Figura 3.1 Equilibrio tautomérico ceto-enol de las β -dicetonas.....	57
Figura 3.2 Espectro RMN de 1H del ligando B1 (superior) y B6 (inferior) tomados en $CDCl_3$ a 298K (400 MHz). Numeración prima asignada al tautómero β -dicetónico.	64
Figura 3.3 Comparación entre espectros RMN de 1H del ligando B1-B3, Espectros tomados en $CDCl_3$ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.....	66
Figura 3.4 Comparación entre espectros RMN de 1H del ligando B4-B6, Espectros tomados en $CDCl_3$ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.....	67
Figura 3.5 Diagrama ORTEP de B1 con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados al 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular $O1-H1\cdots O2$ está dibujado con línea segmentada.....	70
Figura 3.6 Diagrama ORTEP de B3 con su respective numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular $O1-H1\cdots O2$ está dibujado con línea segmentada.....	70

Figura 3.7 Enlaces de hidrógeno intermolecular C8-H8B $\cdots$ O3 ⁱ , C8A-H8AC $\cdots$ O3A ⁱⁱ , C8A-H8AB $\cdots$ O3 ⁱ and C11-H11A $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ observados en el empaquetamiento cristalino de B1.....	73
Figura 3.8 Interacciones π - π por desplazamiento antiparalelo entre (--C4-C5-C6-C7-C9-C10--) y (--C11-C12-C13-C14-C16-C17)— ^{iv} , e interacciones de tipo enlace de hidrógeno intermolecular C8-H8C $\cdots$ F1 ^v y C8-H8B $\cdots$ F2A ^{vi} en B3.....	74
Figura 4.1 Formas tautoméricas de derivados bases de Schiff ONN, obtenidos por condensación de β -dicetonas con aminas primarias, ¹ R = sustituyentes electro-aceptores and ² R = sustituyentes electro-donantes.	76
Figura 4.2 Comparativa entre los espectros RMN de ¹ H de SB2 (superior) y la mezcla de regioisómeros SB2/SB2' (inferior). Espectros tomados en CDCl ₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.....	81
Figura 4.3 Comparativa entre los espectros RMN de ¹ H de los regioisómeros aislados SB1-SB5. Espectros tomados en CDCl ₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.	83
Figura 4.4 Comparativa entre los espectros RMN- ¹ H de SB3 (superior) y la mezcla de regioisómeros SB3/SB3' (inferior). Espectros tomados en CDCl ₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.....	86
Figura 4.5 Diagrama ORTEP de SB1 con su respective numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea punteada.	90
Figura 4.6 Diagrama ORTEP de SB2 con su respective numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea punteada.	90

Figura 4.7 Diagrama ORTEP de SB3 con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1···O2 está dibujado con línea segmentada.....	91
Figura 4.8 Diagrama ORTEP de SB4 con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1···O2 está dibujado con línea segmentada.....	91
Figura 4.9 Interacciones intermoleculares $\pi-\pi$ de desplazamiento antiparalelo entre q ₁ y q ₂ con q ₁ ⁱ en el empaquetamiento cristalino SB1.	94
Figura 4.10 Enlaces de hidrógeno intermolecular C18-H18···O3 ^v y C19-H19···O3 ^{vi} en empaquetamiento cristalino de SB2.....	95
Figura 4.11 Enlace de hidrógeno intermolecular C6-H6···F3 ^{viii} y C5-H5···F3A ^{viii} en empaquetamiento cristalino de SB3.....	96
Figura 4.12 Enlaces de hidrógeno intermolecular C25-H25···O2 ^{ix} y C25-H25···N2 ^{ix} en empaquetamiento cristalino de SB3.	97
Figura 4.13 Interacción intermolecular $\pi-\pi$ de desplazamiento antiparalelo entre q ₂ con q ₂ ^{xi} , y enlace de hidrógeno intermolecular C22-H22···O2 ⁱⁱ en empaquetamiento cristalino de SB4.....	98
Figura 5.1 Espectro UV-vis de TPP (izquierda) y Zn(II)-TPP (derecha). Imagen tomada de Ref. ¹⁵⁹	102
Figura 5.2 Espectros de absorción UV-vis de los de los productos aislados de las reacciones de P'-Y (izquierda) y P'-Er (derecha).	105
Figura 5.3 Espectros MS-ESI de los monoporfirinatos de P'-Y (izquierda) y P'-Er (derecha).	106
Figura 5.4 Espectros de absorción UV-visible de TBPP (izquierda) y P-Er (derecha). Espectros medidos en disoluciones de concentración 2.0 × 10 ⁻⁶ mol · L ⁻¹ en DCM.	111

Figura 6.1 Espectro UV-visible comparativo entre el filtrado (línea púrpura segmentada) y el residuo recuperado (línea roja sólida) de la reacción para obtener C'-Y. Espectros tomados en DCM.	118
Figura 6.2 Comparación entre espectros RMN- ¹ H de C1-Y y TBPP.....	121
Figura 6.3 Espectros de absorción UV-visible de C1-Er (izquierda) y C2-Er (derecha). Espectros medidos en disoluciones de concentración $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en DCM.	126
Figura 7.1 Diagrama ORTEP C2-Yb con su respectiva numeración, vista lateral (superior) y vista superior con algunos átomos omitidos para mayor claridad (inferior). Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	133
Figura 7.2 Representación ORTEP del compuesto C1-Dy de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	137
Figura 7.3 Distancia entre el centro metálico y los planos N ₄ y O ₃ , Ln-N ₄ (azul) y Ln-O ₃ (rojo), v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras C1-M, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).	139
Figura 7.4 Distancia de enlace promedio entre el lantánido y nitrógeno (Ln-N _p , en azul), y entre lantánido y oxígeno (Ln-O _p , en rojo); v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras C1-M, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).....	139
Figura 7.5 Distancia de enlace promedio entre el lantánido y los átomos de oxígeno del ligando (Ln-O _b , círculo), y distancia de enlace del lantánido y el átomo de oxígeno del metanol (Ln-O ₄ , cuadrado); v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras C1-M.	140
Figura 7.6 Distancia entre los centroides de los planos N ₄ y O ₃ (N ₄ -O ₃) v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras C1-M, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).....	141

Figura 7.7 Representación ORTEP del compuesto C2-Yb de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior. Elipsoides térmicos graficados Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.	143
Figura 7.8 Enlace de hidrógeno intermolecular C25-H25...N5 ^I en empaquetamiento cristalino de C1-Dy. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	144
Figura 7.9 Interacciones halógeno-halógeno intermolecular Br1-Br2 ^{II} y Br4-Br3 ^{III} en empaquetamiento cristalino de C1-Dy. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	145
Figura 7.10 Enlaces de hidrógeno intermolecular C57-H57...N2 ^{IV} y C58-H58...N1 ^{IV} (izquierda), y C19-H19...O3 ^{VI} (derecha) en empaquetamiento cristalino de C1-Dy. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	146
Figura 7.11 Enlace de hidrógeno intermolecular C34-H34...F2 ^{VII} en empaquetamiento cristalino de C2-Yb. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	149
Figura 7.12 Interacciones halógeno-halógeno intermolecular Br1-Br2 ^{III} y Br4-Br3 ^{II} en empaquetamiento cristalino de C2-Yb. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.....	150
Figura 7.13 Enlaces de hidrógeno intermolecular C42-H42...N1 ^V , C42-H42...N4 ^V y C43-H43...N4 ^V (izquierda), y C49-H49...F1 ^X , C49-H49...F3 ^{VIII} y C12-H12...F1 ^{VIII} en empaquetamiento cristalino de C2-Yb.....	151
Figura 7.14 Enlace de hidrógeno intermolecular C62-H62...O2 ^{IX} y C19-H19...O3 ^X en empaquetamiento cristalino de C2-Yb. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.	151
Figura 7.15 Enlace de hidrógeno intermolecular O4-H4...N5 ^{XI} (izquierda) y C49-H49...N3 ^X y C49-H49...N4 ^X en empaquetamiento cristalino de C1-Er. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.	153

Figura 7.16 Interacciones halógeno-halógeno intermoleculares $\text{Br1}\cdots\text{Br2}^{\text{XII}}$ y $\text{Br2}\cdots\text{Br2}^{\text{XIII}}$ en empaquetamiento cristalino de C1-Er. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.	154
Figura 8.1 Termograma de C2-Yb medido entre 25.0 – 700.0 °C (5.0°C/min), registrado bajo atmósfera de N_2	158
Figura 8.2 Estructura molecular de C2-Yb, representando en barras y graficando las distancias entre átomos de Br y el plano N_4	159
Figura 8.3 Representación del rotor molecular C2-Yb depositado sobre una superficie de Au(111). Conformación inicial (inferior izquierda) y conformación optimizada (inferior derecha).	161
Figura 8.4 Grafica de energía v/s pasos de optimización de geometría molecular, considerando los últimos 200 pasos de optimización.	163
Figura 8.5 Arreglo molecular bidimensional orientado por el fragmento dipolar, extraído del empaquetamiento cristalino de C2-Yb.	164
Figura 8.6 Interacciones no covalentes entre sistemas moleculares adyacentes.	165
Figura 8.7 Grafica de ocupación de OM en transiciones $\text{SOMO-3} > \text{SUMO} +4$ (superior) y $\text{SOMO} > \text{SUMO}$ (inferior), en un dímero molecular de C2-Yb.	166
Figura 8.8 Momento dipolar molecular calculado para una molécula aislada (monómero), un dímero molecular y trímero molecular de C2-Yb. .	168
Figura 9.1 Comparación de los espectros de absorción electrónica experimentales y calculados para los ligandos B1 (izquierda) y B3 (derecha) en sus dos formas ceto-enol y su forma ceto-ceto.	174
Figura 9.2 Espectros UV-visible de los ligandos B1-B5 en solventes de diferente polaridad. DCM (línea roja) y DMSO (línea azul).	176
Figura 9.3 Espectros UV-visible superpuestos de ligandos B1-B5, y sus derivados base de Schiff NNO SB1-SB2.	179

Figura 9.4 Momento dipolar molecular calculado para la conformación enol1, enol2 y keto para B1(superior) y B3 (inferior).	183
Figura 10.1 Esquema de compuestos de coordinación derivados de Ln(III), estudiados como cromóforos con GSA. Tomados de Ref: a ¹¹⁷ , b ⁹⁹ , c ³⁴ y d. ²¹⁴	189
Figura 10.2 Espectros UV-visible de los compuestos C1-Er y C2-Er en solventes de diferente polaridad. DCM (línea roja) y DMSO (línea azul).	193
Figura 10.3 Vista superior de dirección de vector, momento dipolar molecular calculado para la familia de compuestos C1-M, donde M= Y, Dy, Er, Yb. El ligando stator se encuentra difuminado para marcar la perspectiva.....	196
Figura 10.4 Correlación de valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ vs el número de electrones f (superior) y el radio iónico para cada centro metálico (inferior), para las familias de cromóforos C1-M (izquierda) y C2-M (derecha).	198

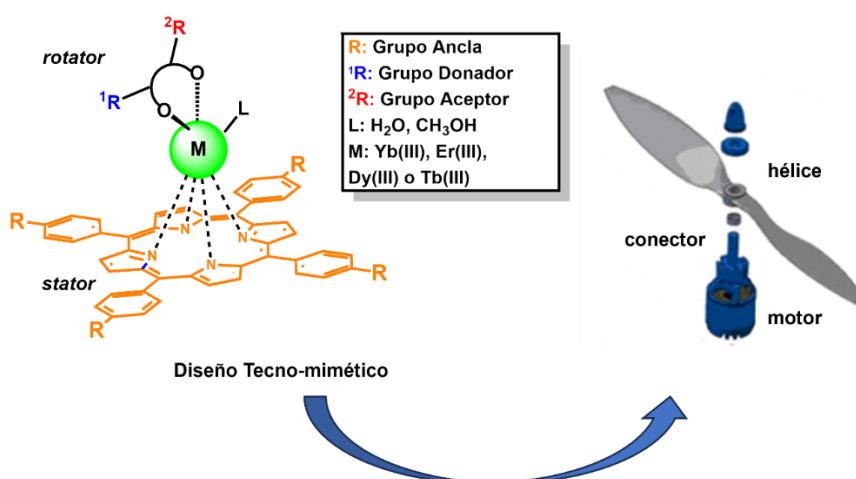
Índice de Tablas

Tabla 3.1 Tabla resumen de bandas FT-IR asociadas a los ligandos B1-B6.	62
Tabla 3.2 Distancias de enlace seleccionados de las estructuras B1 y B3. .	68
Tabla 3.3 Distancias de enlace de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, y coordenadas de simetría para B1 y B3.....	71
Tabla 4.1 Rendimientos experimentales de SB2-SB4 correlacionados con RMN- ¹ H.	80
Tabla 4.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de SB1-SB4.	88
Tabla 4.3 Distancias de enlace de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, y coordenadas de simetría para SB1-SB4.	93
Tabla 5.1 Bandas experimentales (cm ⁻¹) y frecuencias vibracionales calculadas (cm ⁻¹) para P-M basadas en FT-IR de estado sólido (discos KBr).....	110
Tabla 5.2 Bandas de absorción de espectros UV-vis de compuestos P-M.	112
Tabla 6.1 Bandas experimentales (cm ⁻¹) y frecuencias vibracionales calculadas (cm ⁻¹) para C-M basadas en FT-IR de estado sólido (KBr).	125
Tabla 6.2 Bandas de absorción de espectros UV-vis de compuestos C1-M, C2-M y C3-M.....	127
Tabla 7.1 Ángulos diedros (°) de las estructuras cristalinas de C1-M.....	134
Tabla 7.2 Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de C1-M.	135
Tabla 7.3 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en las estructuras cristalinas C1-M con grupo espacial P2 ₁ /c.	147

Tabla 7.4 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en la estructura cristalina C2-Yb (P2 ₁ /c).	148
Tabla 7.5 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en las estructuras cristalinas C1-M con grupo espacial P-1.	152
Tabla 9.1 Máximos de absorción experimentales (λ^{Exp}) y principales transiciones electrónicas calculadas (λ^{Calc}), fuerza del oscilador (f), composición de las señales en términos de transiciones electrónicas y sus correspondientes mapeos de densidad electrónica calculadas para las formas enol1, enol2 y keto de los compuestos B1 y B3.	175
Tabla 9.2 Información de los espectros de absorción UV-vis para los compuestos β -dicetónicos B1-B5.	177
Tabla 9.3 Información de los espectros de absorción UV-vis para los compuestos base de Schiff SB1-SB5.	178
Tabla 9.4 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y β_0 calculados para los compuestos 1,3-dicetónicos B1-B5.	181
Tabla 9.5 Valores de energía de transición DG, momento dipolar (μ_D , en Debye), primera hiperpolarizabilidad calculada ($\ \beta\ ^2$) y experimental ($\beta_{1.06}$) para B1 y B3.	182
Tabla 9.6 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y β_0 calculados para los compuestos base de Schiff ONN SB1-SB5.	185
Tabla 10.1 Información de los espectros de absorción UV-vis para los metaloporfirinos C1-M y C2-M.	191
Tabla 10.2 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y ϵ calculados para los compuestos C1-M y C2-M.	195

RESUMEN

La presente investigación se centra en la síntesis, caracterización, y estudio de una nueva clase de entidades de coordinación tecno-miméticas respecto a un rotor tipo hélice. Estos complejos monoporfirínicos se derivan de la combinación de iones de tierras raras, TR(III) donde TR= Yb, Er, Dy y Tb, y ligandos: “ancla” y auxiliares dipolares. Las propiedades estructurales y funcionales de estas arquitecturas moleculares han sido investigadas de manera sistemática para dilucidar sus posibles aplicaciones como rotores moleculares en superficie y cromóforos con respuesta óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)



Esquema 1. Esquema representativo de las moléculas objetivo, obtenidas en el desarrollo de esta investigación.

Para construir estas entidades de coordinación se sintetizaron ligandos bidentados basados en 1,3-dicetonas **B1-B6**, que sirvieron como bloques de

construcción. Estos ligandos fueron funcionalizados con grupos electro-donadores (D), $-\text{OCH}_3$ y $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, y electro-aceptores (A), $-\text{CN}$ y $-\text{CF}_3$, terminales; para generar sistemas del tipo D- π -A o “*push-pull*”. A partir de estos compuestos, se sintetizaron ligandos tridentados bases de Schiff ONN **SB1-SB5**, mediante la condensación del grupo carbonilo de **B1-B5** con 8-aminoquinolina.

Adicionalmente, se sintetizaron una nueva clase de compuestos de coordinación monoporfirínicos dipolares de TR(III), **C1-M**, **C2-M** y **C3-M**, empleando como ligandos auxiliares **B2**, **B3** y **B4**, respectivamente. En este contexto, el análisis cristalográfico reveló que los compuestos **C1-Yb**, **C1-Er**, **C1-Dy** y **C2-Yb**, son isoestructurales caracterizado por un ambiente heptacoordinado. Estos complejos presentan una arquitectura molecular tecno-mimética con respecto a un rotor tipo hélice coincidiendo con la inspiración de diseño propuesto inicialmente. En esta configuración, el ligando β -dicetónico o *rotator*, emula las aspas de la hélice del rotor, mientras que el catión lantánido trivalente TR(III), se asemeja a una bola de rodamiento o eje de rotación, conectando el ligando rotador con el macrociclo porfirínico o *stator*. Este arreglo estructural único presenta un comportamiento favorable para ser depositadas sobre superficies metálicas, como Au (111), inmovilizadas a través del ligando *stator*, y ser estudiado a escala molecular por la técnica *Scanning Tunneling Microscopy* (STM). Por otra parte, estas arquitecturas pueden formar redes moleculares, en estado sólido, organizadas por el momento dipolar del ligando auxiliar, permitiendo una comunicación intermolecular.

Finalmente, los complejos de coordinación **C1-M** y **C2-M**, donde M= Yb(III), Er(III), y Dy(III), se estudiaron mediante la técnica *Hyper-Rayleigh Scattering* o *Harmonic Light Scattering* (HLS) para determinar su respuesta ONL-2. Estos compuestos presentaron respuesta de hiperpolarizabilidad cuadrática (β) entre $100\text{-}200 \times 10^{-30}$ esu. La magnitud de esta respuesta está significativamente influenciada por la naturaleza electrónica de los ligandos orgánicos y, predominantemente, por la configuración electrónica del centro metálico, que aporta contribución octupolar al valor de hiperpolarizabilidad obtenido. Cabe destacar que la actividad óptica varía directamente proporcional al número de electrones en la capa $4f$ del ion central, siendo los compuestos **C1-Yb** y **C2-Yb** (f^{13}), los que presentan una mayor respuesta de Generación del Segundo Armónico (GSA).

El diseño innovador de estas arquitecturas moleculares abre el camino para la síntesis de sistemas de coordinación funcionales basados en monoporfiratos de TR(III). La adaptabilidad de estos sistemas permite la modulación y mejora de la respuesta ONL-2, mediante la modificación de las propiedades electrónica de los sustituyentes en los ligandos 1,3-diaril-dicetona y *meso*-A₄-porfirina, así como, la selección del ion lantánido (III). Además, al variar la denticidad del ligando auxiliar y la geometría de coordinación, es posible acceder a novedosas arquitecturas moleculares con potenciales aplicaciones ópticas, luminiscentes y magnéticas. Adicionalmente, la capacidad de estos compuestos de depositarse y ordenarse sobre superficies subraya su significativo potencial como componentes activos en dispositivos optoelectrónicos.

ABSTRACT

The current research focuses on the synthesis, characterization, and comprehensive study of a novel class of techno-mimetic coordination complexes that exhibit a propeller rotor-like architecture. These monophyrinate complexes are derived from rare earth ion TR(III), where TR = Yb, Er, Dy, and Tb, in conjunction with auxiliary dipolar ligands. The structural and functional properties of these entities have been systematically investigated to elucidate their potential applications as molecular rotor on surface and as active second-order nonlinear optic chromophore.

The construction of these coordination complexes was achieved by synthesizing bidentate 1,3-diketone-based ligands **B1-B6**, which served as building blocks. These ligands were strategically functionalized with electron-donating (-DoO and -MeO) and electron-accepting groups (-CN and -CF₃), to create D- π -A or "push-pull" systems. From these compounds, the synthesis of tridentate-ONN Schiff base ligands, **SB1-SB5**, was accomplished through the condensation of the carbonyl group of compounds **B1-B5** with 8-aminoquinoline.

Additionally, a new class of dipolar monophyrinic coordination compounds of TR(III), **C1-M**, **C2-M** y **C3-M**, was synthesized using **B2**, **B3** and **B4**, as ancillary ligands, respectively. Crystallographic analysis revealed that compounds **C1-Yb**, **C1-Er**, **C1-Dy**, and **C2-Yb** share an isostructural geometry characterized by an heptacoordinated environment. These compounds exhibit a techno-mimetic molecular architecture that closely

resembles a propeller rotor. In this configuration, the β -diketone or *rotator* ligand functions analogously to the blades of the rotor, while the trivalent lanthanide cation TR(III) serves as a ball bearing or rotational axis, linking the *rotator* ligand to the porphyrinic macrocycle or *stator*. This unique structural arrangement facilitates the deposition of these complexes onto metallic surfaces, such as Au (111), where they can be immobilized through the stator ligand. Such deposition allows for molecular-scale investigations using Scanning Tunneling Microscopy (STM). Furthermore, these complexes can form molecular networks, in the solid state, organized by the dipolar moment of the auxiliary ligand, enabling inter-molecular communication.

Molecular architectures **C1-M** and **C2-M**, where M = Yb(III), Er(III), and Dy(III), were subjected to Hyper-Rayleigh Scattering (HLS) analysis to evaluate their second-order nonlinear optical (ONL-2) response. These complexes demonstrated quadratic hyperpolarizability (β) values ranging from 100 to 200 $\times 10^{-30}$ esu. The magnitude of this response is significantly influenced by the electronic characteristics of the organic ligands and, predominantly, by the electronic configuration of the metal center, which imparts an octupolar contribution to the hyperpolarizability value. Notably, the optical activity is directly proportional to the electron count within the 4f orbital of the central ion, with **C1-Yb** and **C2-Yb** (f^{13}) displaying the most pronounced response.

The innovative design of these molecular architectures paves the way for the synthesis of functional monoporphyrinic coordination systems of TR(III).

The adaptability of these architectures permits the modulation and enhancement of the ONL-2 response through strategic alterations in the electronic properties of the substituents within the 1,3-diaryl-diketone and *meso*-A₄-porphyrin ligands, as well as the selection of the lanthanide (III) ion. Furthermore, by varying the denticity of the ancillary ligand and coordination geometry, it is possible to access novel molecular architectures with potential optical, luminescent, and magnetic properties. In addition, the capacity of these compounds to be deposited and systematically arranged on surfaces underscores their significant potential as active components in advanced optoelectronic devices.

Capítulo 1. Introducción.

El término tierra rara (TR) se aplicada a los elementos lantánidos (desde La a Lu) al igual que el itrio (Y) y el escandio (Sc). Los iones Ln(III) en su estado de oxidación más estable, presentan propiedades intrínsecas que se originan en su configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^n$ ($n=0-14$).^{1,2} En este sentido, las propiedades luminiscentes y magnéticas características de los compuestos de Ln(III) surgen del llenado gradual de la capa de electrones $4f$.³⁻⁵ Desde el punto de vista químico los iones Ln(III) presentan grandes similitudes, debido al apantallamiento de los electrones de valencia en la capa $4f$.^{6,7} En este contexto, los orbitales $4f$ parcialmente llenos están bien apantallados del ambiente que rodea al ion, por los orbitales $5s$ y $5p$ llenos.^{8,9} En consecuencia, estos orbitales están menos involucrados en la formación de enlaces, resultando en una Química de Coordinación muy similar para toda la serie de iones Ln(III), con pequeñas variaciones debidas a la reducción del radio iónico a lo largo del período debido a la denominada contracción lantánida (ver Figura 1.1).^{10,11} Además, tenemos al Y(III) que pertenece a la familia de los metales de transición, no posee electrones $4f$ al igual que el La, pero puede formar complejos isoestructurales con otros Ln(III) al poseer un radio iónico intermedio entre el Dy(III) y Ho(III) (ver Figura 1.1).¹² En estos compuestos de coordinación, las interacciones metal-ligando, son casi completamente electrostáticas (debido al apantallamiento de electrones f), y la estabilidad de los complejos es gobernada por efectos estéricos y electrónicos.^{11,13} Debido el gran tamaño que presentan los iones de TR(III), requiere de altos números de coordinación, generalmente entre 6 y 12 en estado sólido, resultando en una Química de Coordinación muy rica y versátil basada en ligandos polidentados y/o macrociclos.¹⁴⁻¹⁶

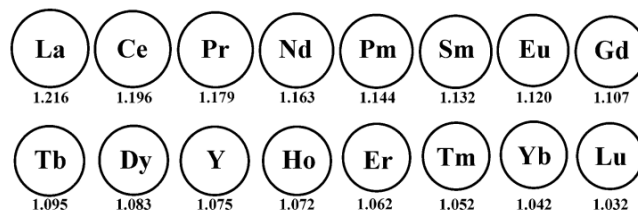


Figura 1.1 Radio iónico (Å) para lantánidos trivalentes en un ambiente de coordinación de nueve. Extraído de Ref.¹⁷

En este contexto, los derivados porfirínicos son perfectos candidatos para diseñar y sintetizar arquitecturas moleculares conteniendo iones TR(III). La porfirina es un macrociclo tetrapirrólico que se caracteriza por su estructura molecular plano cuadrada conformada por 18 electrones π , la cual consta de cuatro anillos pirrol unidos entre sí por cuatro grupos metenos (ver Figura 1.2).^{18,19} Las porfirinas y sus derivados han sido exitosamente utilizadas en diversas disciplinas, debido a su robustez estructural, atractivas propiedades de absorción y emisión de radiación electromagnética, fuerte aromaticidad y una amplia química de coordinación con metales.^{19–21} En este sentido, su núcleo tetraaza macrociclo, compuesto por cuatro átomos de nitrógeno (ver Figura 1.2), actúa como ligando tetradentado N4 y se puede enlazar con casi cualquier catión de TR(III) en un ambiente alcalino.²² Debido a su gran radio iónico y altos números de coordinación, los iones TR(III) se ubican fuera del plano N4Por.²³ Como resultado, estos elementos pueden formar arquitecturas de coordinación tipo sándwich (SD, DD y TD) derivadas de porfirinatos u otros macrociclos pirrólicos como ftalocianinas (ver Figura 1.3).^{24,25}

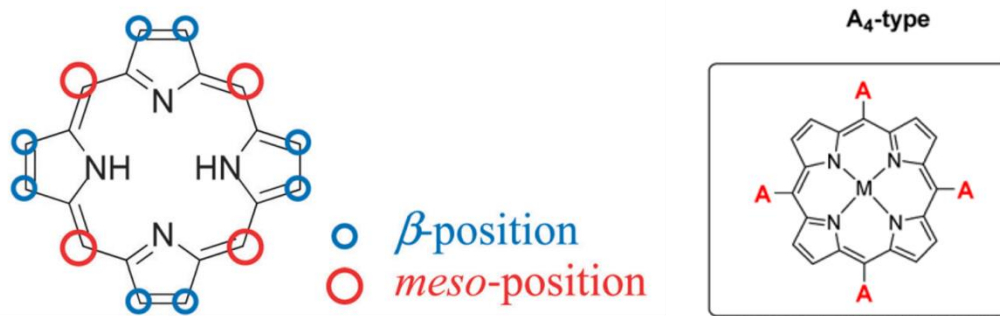


Figura 1.2 Estructura típica de una porfirina que muestra las cuatro posiciones meso y las ocho posiciones β que pueden ser funcionalizadas (izquierda), y estructura de una *meso*-porfirina tipo A₄ involucrada en este proyecto de tesis (derecha). Extraídas de Ref.²⁶ y Ref.²¹, respectivamente.

Dentro de los sistemas tipo sándwich más ampliamente reportados, se encuentra los que contienen dos y tres ligandos porfirínicos, denominados *double* (DD) y *triple-decker* (TD), respectivamente.^{27,28} Así como, los sistemas moleculares heterolímpicos basados en combinaciones de ligandos porfirinatos y ftalocianatos.^{29–31} En este contexto, el estudio de estos compuestos de coordinación se ha centrado en la exploración de sus propiedades luminiscentes y magnéticas, inherentes a los centros metálicos Ln(III),^{32,33} y en menor medida, al diseño de cromóforos octupolares con respuesta óptica no lineal ONL.^{31,34}

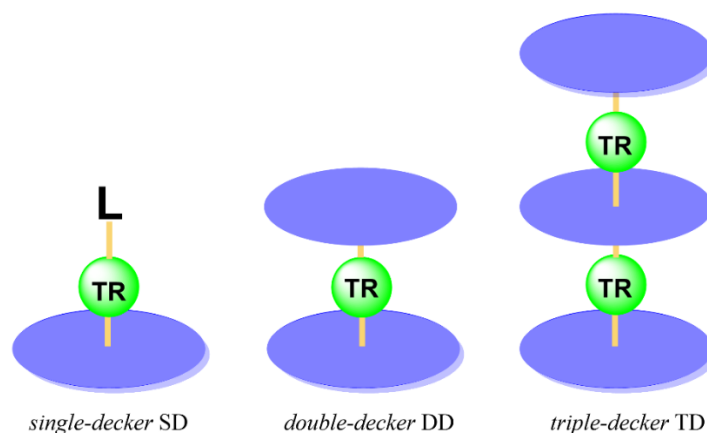


Figura 1.3 Esquema representativo de arquitecturas de coordinación SD, DD y TD basadas en macrociclos tetrapirrólicos, donde ● = macrociclo, **L**= ligando auxiliar, y **TR**= catión Ln(III) o Y(III). Elaboración propia.

En los últimos años, la síntesis y estudio de sistemas monoporfirínicos, también denominados *half-sándwich* o *single-decker (SD)*, ha emergido como una alternativa llamativa para acceder a sistemas metaloporfirínicos de TR(III). La versatilidad estructural que presentan estos sistemas permite combinar macrociclos rígidos porfirínicos π conjugados con ligandos auxiliares de variable denticidad y naturaleza electrónica, resultando una química de coordinación muy variada (ver Figura 1.4). El primer reporte de síntesis de monoporfirinatos de TR(III), publicado por Horrocks y colaboradores en 1974, detalla la obtención de un monoporfirinato acetilacetonato de Ln(III).³⁵ En este procedimiento sintético se emplea *tris* acetilacetonato de Eu(III) [Ln(acac)₃·nH₂O] y TPP en condiciones de reflujo en 1,2,4-triclorobenceno por 3-4 h. Sin embargo, estos monoporfirinatos de Ln(III) presentan un limitado uso como precursores para el desarrollo de otras arquitecturas SD, ya que, en condiciones moderadas de reacción resulta

muy difícil desplazar el ligando auxiliar acac con otros ligandos. Por otro lado, los prolongados tiempos de reacción a altas temperaturas puede resultar en la formación de sistemas tipo DD y TD.^{28,36} Además, el anión acac se puede descomponer por pirolisis térmica, resultando monoporfiratos de TR(III) coordinados con acetato como ligando auxiliar,³⁷ o dímeros unidos mediante un puente acetato.³⁸

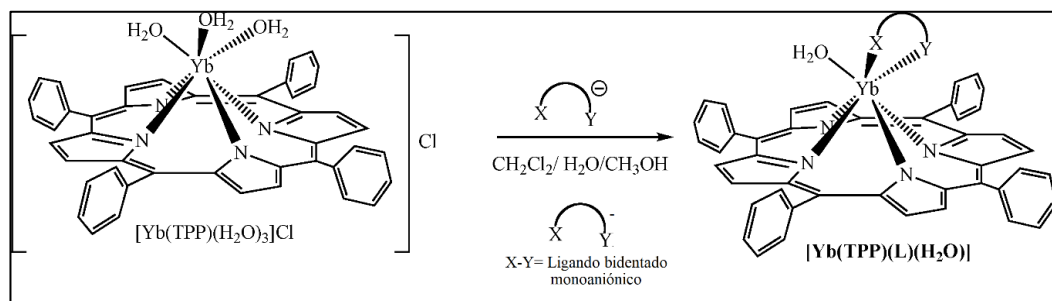


Figura 1.4 Complejos monoporfirato de iterbio(III) reportados por He et al. utilizando diversos ligandos bidentados, adaptado de la referencia. Extraído de Ref.³⁹

En la literatura, se ha informado acerca de algunas alternativas para preparar metaloporfirinas de Ln(III) tipo SD conteniendo ligandos auxiliares, de las cuales podemos destacar:

(1) En 2001, Boncella reportó la síntesis de metaloporfirinas SD, utilizando como materiales de partida dilitio tetrafenilporfirina y $\text{LnX}_3(\text{THF})$ donde $\text{X} = \text{Cl}$ o I , lo que permitió acceder a monoporfiratos de Ln(III) conteniendo dimetoxietano y una molécula de X como ligandos auxiliares.⁴⁰ Posteriormente el ligando bidentado y el haluro fueron desplazados por ligandos tridentados.⁴¹

(2) Por otro lado, en 2004 el grupo de investigación de Honshang He^{38,42,43}, describió una ruta sintética que resulta ser más llamativa debido a los altos rendimientos reportados y a su gran versatilidad, al permitir incorporar casi cualquier molécula como ligando auxiliar. Esta metodología establece la formación de complejos precursores monoporfirínicos de iones Ln(III) conteniendo moléculas de agua como ligandos auxiliares.⁴² Las moléculas de agua son lábiles, y pueden ser remplazadas por ligandos auxiliares bidentados y/o tridentados, tanto neutros como aniónicos.^{38,42,43}

(3) Finalmente, Ishikawa y colaboradores, reportaron en 2017 una ruta sintética para la síntesis de complejos monoporfiratos de TR(III), conteniendo meso-A4-tetrafenilporfirina (TPP), 1,4,7,10-tetraaza ciclododecano (cyclen) como ligando auxiliar y un cloruro como contraión.⁴⁴ A diferencia de las metodologías descritas anteriormente, este procedimiento no requiere de condiciones tan rigurosas de reacción, como el caso de H. He. En este caso, utilizaron DMF como solvente, DBU como base y sales hidratadas de Ln(III) e Y(III) como fuente de ion metálico (donde Ln=Tb-Yb). Esta síntesis implica la formación de un precursor monoporfirínico de TR(III), el cual finalmente reacciona con el ligando tetradentado cyclen en medio metanólico a temperatura ambiente.

Sin duda, estas alternativas sintéticas representan una excelente oportunidad para la preparación de monoporfiratos de Ln(III) con geometrías de coordinación muy variadas al incorporar ligandos auxiliares polidentados.

Estos sistemas metaloporfirínicos SD derivados de TR(III), se han estudiado como reactivos de cambio en RMN.³⁵ También, se ha explorado su aplicación

en fotoluminiscencia^{45,46} y magnetismo,^{47,48} propiedades inherentes a la configuración electrónica de los centros metálicos. En este contexto, resulta llamativo diseñar y sintetizar nuevas arquitecturas moleculares basadas en monoporfirinato de TR(III) con novedosas aplicaciones, respecto a las comúnmente exploradas en la literatura, como el diseño de prototipos para maquinaria molecular y su uso como cromóforos en óptica no lineal de segundo orden ONL-2.

En general, las máquinas moleculares son dispositivos a nano-escala que convierten estímulos externos de energía (térmica, química, eléctrica u óptica) en movimientos mecánicos a nivel molecular.^{49–51} Esto ha estimulado el diseño y síntesis de moléculas denominadas: Tecno-Miméticas (TMs), que consisten en sistemas basados en un diseño funcional inspirado en objetos macroscópicos (*e.g.*, motor rotatorio, hélices, engranajes, automóviles, carretillas, etc.).^{52,53} Las máquinas moleculares que contienen partes giratorias pueden clasificarse en rotores o motores moleculares, siendo el principal objetivo de estudio, el control del movimiento rotatorio unidireccional.^{54,55} En naturaleza es posible encontrar rotores moleculares trabajando en interfaces como fibras o membranas,⁵⁵ como el caso de la ATP sintetasa, que esencialmente es un rotor molecular responsable de muchos procesos biológicos [ver Figura 2.2 (*izquierda*)].^{51,56} Por ello, los rotores inmovilizados en superficies presentan un mayor potencial para aplicaciones nanotecnológicas. Estos dispositivos moleculares al ser inmovilizados sobre superficies conductoras resultan fácilmente accesibles por campos externos y ser estudiados por métodos de análisis superficiales como microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM).^{57,58} Esta técnica

permite la visualización y manipulación de moléculas depositadas sobre una superficie a un nivel de manipulación: *single molecule*.⁵⁹

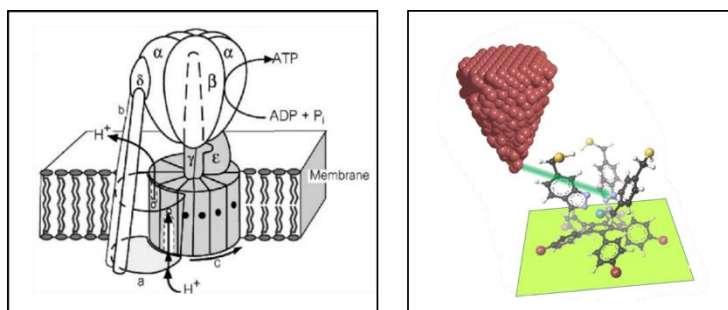


Figura 1.5 ATP sintetasa colocada sobre una membrana (izquierda), y representación de la rotación molecular inducida por STM (derecha). Extraídos de Ref. ⁵³ y Ref. ⁶⁰ , respectivamente.

En los últimos años, el desarrollo de rotores moleculares se ha basado en sistemas DD y TD derivados de porfirinas y ftalocianinas conteniendo iones Ln(III), dada la relativa facilidad con que se puede inducir rotación del ligando superior alrededor del centro metálico.⁵⁴ En este contexto, el grupo de G. Rapenne ha informado sobre ejemplos de rotores moleculares basados en compuestos de coordinación, y el rol crucial que juega el momento dipolar molecular de estas entidades en su rotación unidireccional estudiada en estado sólido. Su capacidad de rotación se estudió mediante técnicas de *Scanning Tunneling Microscope* (STM) en sistemas aislados y supramoleculares. En este contexto, el grupo de Rapenne en 2016,⁶¹ reportó un rotor molecular dipolar de tipo *doble-deker*, utilizando un complejo de porfirina/ftalocianina y Eu(III) sobre superficies de Au(111) y Cu(111) (Figura 1.6). Estos rotores moleculares pueden someterse a una rotación

simultanea cuando se aplica un campo eléctrico desde la punta del STM, y orientados por el momento dipolar en el ligando rotatorio de la porfirina dipolar. En general, se ha demostrado que los rotores moleculares con momentos dipolares permanente pueden exhibir orientación colectiva y espontanea a través de las interacciones dipolo-dipolo a distancia.^{61–63}

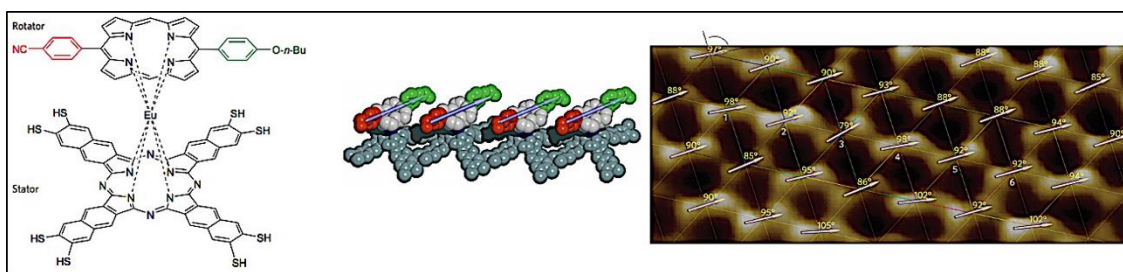


Figura 1.6 Estructura molecular del rotor que contiene un ligando dipolar de porfirina como *rotator* (izquierda), modelo de disposición molecular dipolar en una red (*centro*), e imagen STM que muestra una red coordinada de moléculas dipolares que giran sincrónicamente (*derecha*). Extraído de Ref.⁶¹

En este sentido, el versátil comportamiento de coordinación que presentan los monoporfirinatos de TR(III), nos brinda una gran oportunidad para generar y estudiar novedosos sistemas moleculares al incorporar ligandos auxiliares fuertemente dipolares, resultando en arquitecturas de coordinación con potencial aplicación como rotores moleculares anclados en superficie controlados por un campo eléctrico mediante STM.

Los rotores moleculares de tipo hélice implican un diseño molecular que consiste en dos partes fundamentales interconectadas, una parte, llamada *stator*, inmovilizada sobre una superficie y la otra parte, llamada *rotator*, que corresponde a la parte giratoria (ver Figura 1.).^{57,58,64} Los ligandos

porfirínicos pueden actuar como *stator*. En particular, las porfirinas meso-sustituidas tipo A₄ son relativamente fáciles de sintetizar (ver Figura 1.2),^{21,65} lo que permite incorporar fragmentos bromuro⁶⁰ que han demostrado generar fuerte interacción con las superficies conductoras (*e.g.* Au(111)). Por otro lado, al utilizar ligandos auxiliares dipolares bi- o tridentados como ligando *rotator*, permitirá efectuar rotación controlada alrededor del centro metálico TR(III). Adicionalmente, los experimentos de manipulación a nivel *single-molecule* requieren el control de la forma y la distancia entre las moléculas depositadas sobre superficie. En este contexto, las cadenas alifáticas largas pueden actuar como espaciadores.^{66,67} Además, una etiqueta química o estérica es beneficiosa para seguir la rotación a través de las diferencias de densidad electrónica,⁶⁸ por lo que incrementar la voluminosidad del ligando rotador con una cadena alifática o mediante la condensación de un sustituyente en uno de sus carbonilos, permitirá detectar su rotación mediante la técnica STM.

Ahora bien, al incorporar ligandos dipolares o “*push-pull*”, es posible explorar estos sistemas moleculares como cromóforos con respuesta ONL-2. Estas respuestas no lineales se generan al aplicar un campo eléctrico oscilante externo intenso, esto provoca una perturbación de la nube electrónica y por tanto de la polaridad del material, induciendo a una respuesta no lineal de la polarización (respecto al pulso electromagnético).^{69,70}

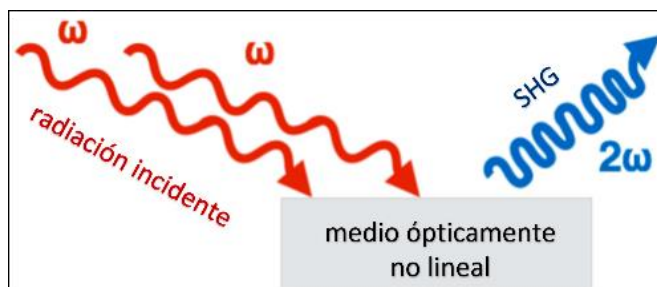


Figura 1.7 Esquema representativo de GSA, fenómeno típico de la ONL-2, adaptado de Ref.⁷¹

El momento dipolar inducido en una molécula por un campo eléctrico E de alta intensidad puede expresarse en términos de segundo, tercer hasta n órdenes, según sea el caso (Ecuación 1).

$$\Delta\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad \text{Ec. 1}$$

Donde α representa la polarizabilidad lineal y β y γ son la primera y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente. En este sentido, el efecto no-lineal de segundo orden está directamente correlacionado con la hiperpolarizabilidad cuadrática β .^{70,72,73} Entre las propiedades ópticas no lineales de segundo orden (ONL-2) más importantes tenemos la generación del segundo armónico (GSA), es decir la generación de una radiación electromagnética con el doble de frecuencia de la radiación incidente.^{11,74}

En la literatura, es posible encontrar dos enfoques para diseñar moléculas con respuesta ONL-2: (a) El clásico enfoque dipolar basado en una disposición molecular del tipo “D- π -A”, donde un grupo electrón-donador “D” está

unido a un grupo electrón-aceptor “A”, mediante un espaciador polarizable π conjugado (ver Figura 1.8, izquierda), y (b) el segundo enfoque, consiste en un modelo multipolar teóricamente desarrollado y experimentalmente probado en los 90s, basado en sistemas que poseen simetría octupolar, como D_{3h} , D_3 , T_d o D_{2d} , derivadas de una estructura cúbica donde los sistemas “D” y “A” se encuentran en los límites de dicha estructura (ver Figura 1.8, derecha).^{75,76}

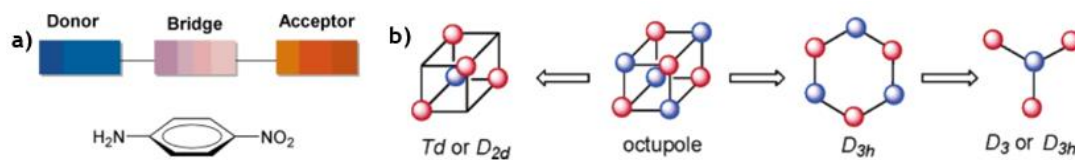


Figura 1.8 Prototipo dipolar D- π -A de una molécula *p*-nitroanilina (izquierda),⁷⁰ y representación esquemática de simetrías octupolares (derecha).⁷⁷

La interpretación teórica del modelo dipolar conocido como “modelo de dos niveles”,^{78,79} extrapola los requerimientos de dipolo electrónico que una molécula debe cumplir para mostrar una respuesta ONL-2 significativa (valor de hiperpolarizabilidad cuadrática, β , alto, Ecuación 2). La molécula debe ser: (i) no centrosimétrica, (ii) exhibir transiciones de transferencia de carga (CT) a energía relativamente baja con variación del momento dipolar ($\Delta\mu_{eg}$) grande y transición de momento dipolar (r_{eg}).^{70,80,81}

$$\beta \propto \Delta\mu_{eg} \times \frac{(r_{eg})^2}{(E_{max})^2} \quad \text{Ec. 2}$$

En este contexto, el uso de un fuerte electro-donador y aceptor pueden mejorar y modular la respuesta ONL-2 en materiales moleculares. En este sentido, la transferencia de carga intramolecular también es responsable de la polarización del sistema “*push pull*” y la generación de un dipolo molecular.⁸² Debido a la naturaleza deslocalizada de los orbitales aceptores y donadores, los niveles de energía de una transición electrónica de transferencia de carga depende de los niveles de energía de cada componente y puede ser modulada por alteración de uno o ambos sustituyentes.⁸³

El campo de la ONL molecular se ha extendió al diseño y desarrollo de arquitecturas basadas en complejos organometálicos y de coordinación.^{69,72,80,81} Estos compuestos ofrecen mayor robustez estructural, y mejores propiedades ópticas y electrónicas. Además, al variar el centro metálico, su estado de oxidación, el entorno del ligando y su geometría es posible acceder a una gran diversidad de arreglos supramoleculares.^{72,81} En este contexto, los ligandos β -dicetónicos son atractivos candidatos para la obtención de ligando dipolares D- π -A. Las 1,3-dicetonas asimétricas dipolares pueden ser sintetizadas en una forma mono-⁸⁴ o bi-funcionalizado,⁸⁵ usando una reacción de condensación de Claisen⁸⁶ u otros métodos bien documentados,⁸⁷ lo que permite incorporar una amplia variedad de fragmentos orgánicos u organometálicos, como grupos D y A terminales, permitiendo modular las propiedades electrónicas y fotofísicas al modificar estos sustituyentes.⁸⁸ Una de las características fundamentales de esta familia de compuestos es el tautomerismo ceto-enol (ver Figura 2), esto implica la existencia de un tautómero ceto-ceto y dos tautómeros ceto-enol. Este

equilibrio se presenta en disolución y es afectado por factores como la polaridad del solvente, temperatura y la presencia de sustituyentes.⁸⁹ En los derivados 1,3-diaril- β -dicetonas, el tautomero enol se estabiliza mediante un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular, que cierra un anillo de seis miembros que le puede conferir una planaridad π -conjugada al esqueleto β -dicetónico.⁹⁰ Adicionalmente, los ligandos 1,3-dicetonas (o β -dicetona) han sido comprobados como excelentes agentes quelantes, y su capacidad para ofrecer una química de coordinación rica e interesante ha sido ampliamente reportada. En este sentido, los ligandos dicetónicos actúan bajo las condiciones adecuadas quelantes de κ -O₂-mononegativos capaces de estabilizar entidades de coordinación mononucleares o polinucleares.⁹¹

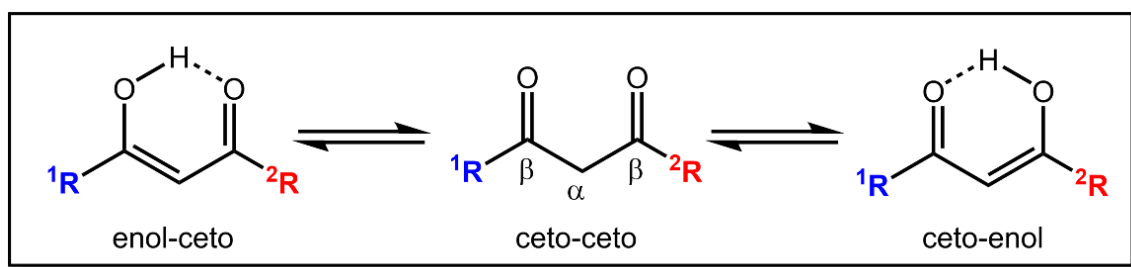


Figura 1.9 Representación de las formas tautoméricas ceto-ceto y ceto-enol de las β -dicetonas. Elaboración propia.

Por otra parte, la condensación entre una función carbonilo de una β -dicetonas con aminas primarias que contienen sustratos funcionales, permite obtener una nueva familia de ligandos bases de Schiff (BS) tridentados, denominados ONN.^{92,93} Estos compuestos pueden exhibir tautomerismo entre las formas ceto-amina y enol-imina dependiendo de la ubicación del

enlace de hidrógeno intramolecular (ver Figura 1.10).⁹⁴ En su forma monoaniónica estos ligandos bases de Schiff tridentados ha demostrado ser buenos agentes quelantes de iones metálicos.^{95,96} En este sentido, los compuestos β-dicetonas y sus derivados bases de Schiff NNO “*push-pull*” son prometedores ligandos auxiliares para acceder a sistemas de coordinación basadas en complejos metálicos monoporfirinato-TR(III) con potenciales aplicaciones como moléculas activas en ONL y maquinaria molecular.

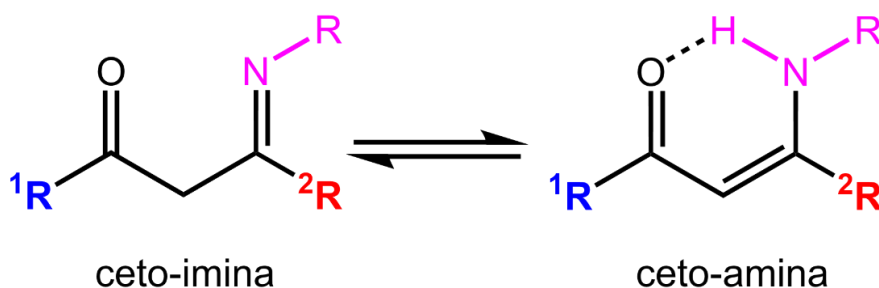
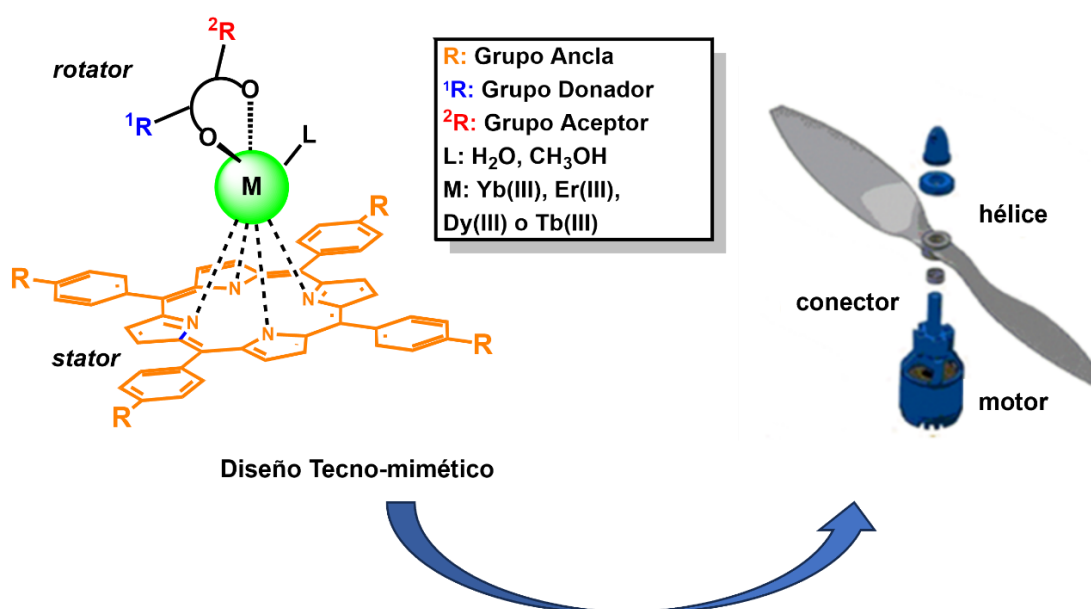


Figura 1.10 Formas tautoméricas de derivados bases de Schiff ONN, obtenidos por condensación de β-dicetonas con aminas primarias, 1R = sustituyentes electro-aceptores and 2R = sustituyentes electro-donantes. Elaboración propia.

Es importante mencionar que los estudios sobre cromóforos orgánicos conteniendo metales, han sido llevados a cabo con metales de transición mayoritariamente, y poco se ha estudiado acerca del potencial de los complejos derivados de la coordinación de lantánidos en ONL-2.^{9,12,97–100} En este sentido, los escasos reportes de estudio ONL-2 en sistemas dipolares de complejos de lantánidos, informados por el grupo de Maury, han determinado una correlación entre la presencia de electrones f en estos cationes y una mejora en los valores de hiperpolarizabilidad cuadrática.^{12,98,99} A diferencia,

de las observaciones realizadas por Wong, donde la variación es progresiva alcanzando un máximo alrededor del centro de la serie y finalmente decayendo para los elementos más pesados Yb(III) y Lu(III) (f^{13} y f^{14} , respectivamente).¹⁰⁰ Sin embargo, el rol de los electrones f en su actividad óptica no lineal aún es objeto de estudio, y no se ha establecido una correlación absoluta entre su configuración electrónica y la respuesta óptica observada.^{101,102} Además, no existen reportes del uso de ligandos dipolares en sistemas moleculares basados en TR(III) como cromóforos con respuesta ONL. En este contexto, las nuevas arquitecturas moleculares “*push-pull*” de compuestos de coordinación de TR(III), son excelentes candidatas para obtener novedosas entidades de coordinación tecno-miméticas respecto a un rotor tipo hélice con potencial aplicación como maquinaria molecular estudiadas por STM, y con respuesta ONL-2 mejoradas en disolución y/o estado sólido.



Esquema 1.1 Molécula objetivo propuesta. Elaboración propia.

HIPÓTESIS

Hipótesis 1

La utilización de porfirinas *meso-A₄* y ligandos auxiliares dipolares como bloques de construcción, nos permitirá acceder a una familia de nuevas entidades de coordinación basadas en iones de tierras raras, tecno-miméticos respecto a un rotor tipo hélice.

Hipótesis 2

Los sistemas tecno-miméticos propuestos se orientarán, en el estado sólido, en función de los momentos dipolares generados por los sustituyentes contenidos en los ligandos auxiliares, demostrando su potencial capacidad de generar redes sobre superficies de Au (111).

Hipótesis 3

Los sistemas tecno-miméticos propuestos tendrán la capacidad de interactuar con una superficie de Au(111) a través del ligando *stator*, proporcionando la potencial posibilidad de manipularlos a través de STM en el futuro.

Hipótesis 4

Los rotores moleculares tecno-miméticos presentarán respuesta óptica no lineal de segundo orden correlacionable con la naturaleza dipolar del ligando auxiliar y la configuración electrónica de los iones de tierras raras utilizados en cada caso.

OBJETIVOS

Objetivo General

Diseñar, sintetizar, caracterizar, y estudiar complejos *meso*-porfirínicos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares bidentados y/o tridentados, de fórmula general: $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)-(^1\text{R})_4-\kappa^4-\text{N}\}\{(^2\text{R})-\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})-(^3\text{R})-\kappa^2-\text{O}\}\{\text{LM}-\kappa^1-\text{O}\}\text{M}]$ y/o $[\{\text{Porfirinato}(\text{meso-A}_4)-(^1\text{R})_4-\kappa^4-\text{N}\}\{(^2\text{R})-\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{N})-(^3\text{R})-(8-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})-\kappa^1-\text{O}-\kappa^2-\text{N}\}\text{M}]$, focalizándose en el estudio de sus propiedades ópticas y su potencial aplicación como rotor molecular tecno-mimético.

Objetivos Específicos

- Diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos bloques de construcción: (i) ligandos β -dicetonas dipolares, y (ii) ligandos base de Schiff ONN dipolares, mediante la adaptación de métodos previamente reportados y técnicas estándar.
- Diseñar, sintetizar y caracterizar complejos dipolares del tipo, monoporfirinatos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares, tecno-miméticos respecto a una estructura de rotor tipo hélice, a través de la adaptación/adecuación de métodos previamente reportados y técnicas estándar.

- Correlacionar las propiedades ópticas no lineales de segundo orden (NLO-2) exhibidas por las arquitecturas dipolares propuestas, con las propiedades espectroscópicas en disolución.
- Explorar el potencial comportamiento como rotor molecular tecnomimético de las arquitecturas moleculares propuestas en superficie, a través del estudio de sus estructuras cristalinas correlacionadas con cálculos computacionales en colaboración.

Capítulo 2. Parte experimental

2.1 Aspectos generales.

Todos los reactivos fueron adquiridos desde fuentes comerciales y utilizados directamente sin purificación previa, a menos que se mencione lo contrario. Los solventes estándar utilizados en esta investigación fueron previamente secados según metodologías reportadas en la literatura.¹⁰³ Todas las reacciones químicas fueron realizadas en atmósfera inerte, utilizando dinitrógeno mediante técnica Schlenk. La cromatografía por columna se realizó en fase estacionaria de sílica gel 60 (70-230 mesh ASTM) Merck, empleando los eluyentes descritos en cada síntesis. Además, las reacciones químicas fueron monitoreadas a través de cromatografía en capa fina (Thin layer chromatography, TLC) sobre sílica gel 60 F254 apropiadamente activada.

La caracterización estructural de los compuestos se realizó empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), los espectros fueron registrados en un espectrómetro Nicolet Magna IR-550 FT-IR dispersando muestras solidas en discos de KBr(s) (IR medio). Todas las medidas de absorción se expresan en cm^{-1} y se utilizan las abreviaciones vs=*very strong* (muy fuerte), s=*strong* (fuerte), m=*medium* (medio), w=*weak* (débil) y vw=*very weak*, (muy débil) para escribir la intensidad de las bandas. También, mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , realizados en un equipo Bruker Ascend-400 a temperatura ambiente, utilizando solventes deuterados obtenidos de fuentes comerciales. Las muestras fueron preparadas utilizando entre 10.0-20.0 mg de compuesto en 0.8 mL de solvente deuterado y filtradas con celite. Los desplazamientos

químicos (δ) están informados en ppm relativas al tetrametilsilano (Me_4Si), mientras que las constantes de acoplamiento (J) se indican en Hz; la multiplicidad se denomina según la siguiente abreviatura, s=singlete, d=doblete; t= triplete; q= cuadruplete; p= quintete; y m= multiplete. La espectrometría de masas de alta resolución con ionización de electro-spray (ESI-MS) fue realizada en un espectrómetro Bruker compact QTOF (5 kV), empleando acetonitrilo como solvente, para los compuestos **P-M**. Por otro lado, la ESI-MS de los compuestos **C1-M** y **C2-M**, se llevó a cabo en la *Université de Rennes*, en un espectrómetro Thermo Scientific Orbitrap Exploris 480.

Los espectros de absorción UV-Vis fueron registrados en un espectrofotómetro Spectroquant Prove 600 Merck sobre disoluciones de los compuestos obtenidos utilizando cubetas de cuarzo de 1.0 cm de paso óptico. Los análisis se realizaron de forma cuantitativa usando disoluciones de diclorometano (DCM) y dimetilsulfóxido (DMSO) de concentración $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para los compuestos **B1-B5** y **SB1-SB5**, y concentraciones $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para los compuestos de coordinación **P1-M**, **C1-M** y **C2-M**.

2.2 Síntesis de ligandos 1,3-dicetonas.

Estos compuestos se sintetizaron mediante una reacción de condensación de Claisen empleando como precursores cetonas y ésteres, funcionalizados en algunos casos con fragmentos electro-donadores y electro-aceptores, respectivamente.

4-dodeciloxiacetofenona (P1): [C₁₂H₂₅-O-C₄H₄-C(O)-CH₃]

Para la síntesis de **B4**, **B5** y **B6**, se utilizó un precursor cetónico (**P1**) sintetizado en el laboratorio. El precursor se obtuvo mediante la adaptación de una reacción de eterificación de Williamson previamente reportada,¹⁰⁴ empleando reactivos comerciales. En un matraz de fondo redondo se agregó 50 mL de DMF, 6.38 g el K₂CO₃ (46.2 mmol), 3.14g (24.1 mmol) de 4-dihidroxiacetofenona y 6.25 mL (6.84 g, 27.4 mmol) de bromododecano. La reacción se mantuvo en agitación a 80°C durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla fue vaciada sobre agua-hielo, el precipitado formado se recuperó por filtración y se extrajo con éter etílico. Finalmente, el solvente se evaporó bajo presión reducida, obteniéndose un sólido blanco. **R**: 6.76 g, 92%. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3057 (vw) ν(=C-H arilo), 2919 (w), 2853 (w) ν(C-H), 1673 (s) ν(C=O), 1601 (s), 1470 (s) ν(C=C arilo), 1258 (m), 1174 (m) ν(-C-O arilo), 825 (m), γ (C-H), 7250(m) τ (CH₂). **RMN-¹H**: (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.01 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.55 (s, 3H), 1.79 (dt, 1H), 1.44 (m, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.39 – 1.26 (m, 14H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H). **RMN-¹³C**, (400 MHz, CDCl₃) δ: 196.79 (C=O), 163.14 (C-OCH₃), 130.58 (C₆H₄), 130.09 (C_{ipso} C₆H₄), 114.13 (C₆H₄), 68.26 (O-CH₂-), 31.93, 29.66, 29.64, 29.56, 29.36, 29.11 (-C₁₁H₂₃), 26.32 (-CH₃), 29.13, 25.98, 22.70, 14.13 (-C₁₁H₂₃).

2.2.1 Síntesis de ligandos β -dicetonas monosustituidas

Los ligandos **B1** y **B6** fueron sintetizados utilizando una reacción de condensación de Claisen previamente reportada,¹⁰⁵ empleando precursores comerciales.

B1: [$\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$].

Un tubo Schlenk fue cargado con 5.0 g (33.20 mmol) de 4-metoxiacetofenona, 5.6 g (49.90 mmol) de terc-butoxido de potasio y 40 mL de THF seco. La mezcla se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente hasta formar un precipitado amarillo pálido. Posteriormente se adicionó 5 mL de acetato de etilo anhidro y 20 mL de THF, y se dejó agitar vigorosamente a temperatura ambiente durante 16 horas. El crudo de la reacción se filtró y lavó con 3x50 mL de dietiléter, el residuo recuperado se disolvió en 100 mL de H_2O y se adicionó lentamente 30 mL de HCl 10% v/v. El precipitado formado fue extraído con 3x50 mL de DCM, las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio anhidro. La fase orgánica se filtró y la solución resultante fue pasada por sílica. El solvente presente fue evaporado bajo presión reducida para obtener un sólido microcristalino de un color rosa-amarillo pálido. Cristales aptos para DRX de monocristal se obtuvieron por evaporación lenta de una solución de hexano. **R:** 4.59 g, 72%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3430 (w) $\nu(\text{O-H})$, 3067, 3008 (vw) $\nu(=\text{C-H arilo})$, 2971 (w), 2832 (w) $\nu(\text{C-H})$, 1595 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1499 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$, 1261 (m) $\nu^{\text{as}}(\text{-C-O-arilo})$, 1184 (m) $\nu(\text{-C-O arilo})$, 830 (m), 783 (m) $\nu(\text{C-H})$. **RMN- ^1H** , (400

MHz, CDCl₃) δ , tautómero enol: 16.31 (s, 1H), 7.86 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.11 (s, 1H) 3.86 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), tautómero di-ceto: 7.92 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 4.05 (s, 2H) 3.86 (s, 3H), 2.17 (s, 3H). **RMN-¹³C**, (400 MHz, CDCl₃) δ , tautómero ceto-enol: 191.62 (C=O), 184.13 (C-OH), 163.09 (C-OCH₃), 129.13 (C₆H₄-OMe), 127.55 (C_{ipso}-C₆H₄), 113.93 (C₆H₄-OMe), 95.80 (-CH=), 55.46 (O-CH₃), 25.32 (-CH₃), tautómero di-ceto: 202.73 (C=O), 192.24 (C=O), 164.10 (C-OCH₃), 132.31 (C_{ipso} C₆H₄), 131.11 (C₆H₄-OMe), 114.01 (C₆H₄-OMe), 55.56 (O-CH₃), 54.78 (C α -CH₂-), 25.32 (-CH₃).

B6: [**C₁₂H₂₅-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-CH₃**]

El procedimiento para la preparación de **B6** fue el mismo procedimiento descrito para el ligando **B1**. En este caso se utilizó, 500.0 mg (1.64 mmol) de 4-dodeciloxiacetofenona (P1), 472.9 mg (4.21 mmol) de terc-butóxido de potasio, 10 mL de THF seco y 1 mL de acetato de etilo anhidro. El método de purificación fue el mismo empleado para **B1**. Una vez evaporado el solvente se obtuvo un sólido amarillo-pálido. **R**: 121.6 mg, 21 %. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3428 (w) ν (O-H), 3061 (vw) ν (=C-H arilo), 2919 (w), 2854 (w) ν (C-H), 1604 (s) ν (C=O), 1499 (m), 1463 (m) ν (C=C arilo), 1262 (m) ν^{as} (-C-O-arilo), 1181 (m) ν (-C-O arilo), 844 (m), 788 (m) γ (=C-H), 718 (w) τ (-CH₂-). **RMN-¹H**, (400 MHz, CDCl₃) δ , tautómero ceto-enol: 16.34 (s, 1H), 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.13 (s, 1H), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.19 (s, 3H), 1.82 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 1.47 (m, 2H) 1.40-1.28 (m, 16H), 0.90 (t, J = 6.6 Hz, 3H). tautómero di-ceto: 7.93 (d, J = 8.9

Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.07 (s, 2H), 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.82 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.47 (m, 2H) 1.40-1.28 (m, 16H), 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). **RMN- ^{13}C** , (400 MHz, CDCl_3) δ , tautómero ceto-enol: 191.48 (C=O), 184.22 (C-OH), 162.22 (C-OCH₃), 129.11 (C₆H₄-OMe), 127.26 (C_{ipso}-C₆H₄), 114.39 (C₆H₄-OMe), 95.73 (-CH=), 68.26 (O-CH₂-), 31.93, 29.67, 29.64, 29.60, 29.57, 29.37, 29.13, 25.99 (-C₁₁H₂₃), 25.30 (-CH₃), 22.71, 14.14 (-C₁₁H₂₃), tautómero di-ceto: 202.76 (C=O), 192.20 (C=O), 163.76 (C-OCH₃), 131.91 (C_{ipso}-C₆H₄), 131.09 (C₆H₄-OMe), 114.43 (C₆H₄-OMe), 68.38 (O-CH₂-), 54.79 (C $_{\alpha}$ -CH₂-), 31.93 (-C₁₁H₂₃), 30.46 (-CH₃), 29.67, 29.64, 29.60, 29.57, 29.37, 29.06, 25.99 (-C₁₁H₂₃), 22.71, 14.14. (-C₁₁H₂₃).

2.2.2 Síntesis de ligandos β -dicetonas dipolares (B2-B5).

El procedimiento utilizado para la síntesis de ligandos 1,3-dicetonas dipolares fue adaptado de un procedimiento reportado por Duncan *et al.* en 2008.¹⁰⁶ (Esquema 5.2)

B2: [CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CN]

En un balón de fondo redondo de dos bocas se colocó 1.00 g (6.66 mmol) de 4-metoxi acetofenona, 1.39 g (8.66 mmol) de metil-4-cianobenzoato, 394.0 mg (9.99 mmol) de NaH 60% soportado en parafina y 15 mL de THF seco. Posteriormente, se agitó en condiciones de reflujo en atmósfera inerte (N₂) durante 16 horas. Se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, y

se adicionaron 10 mL de H₂O y 10 mL de una solución acuosa de HCl 10%. El producto se extrajo con 3x50 mL de DCM y las fracciones orgánicas acumuladas se secaron empleando sulfato de sodio anhidro. La fase orgánica se filtró y el solvente presente fue evaporado a presión reducida, obteniéndose un sólido anaranjado-rojizo. Finalmente, el ligando objetivo se purificó mediante recristalización de etanol caliente, resultando un sólido amarillo (1.39 g, 75%). **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3411 (w) ν (O-H), 3071 (vw), 3024 (vw) ν (=C-H aril), 2928 (w), 2827 (vw) ν (C-H), 2231 (m) ν (C $\equiv$ N), 1595 (s) ν (C=O), 1504 (s) ν (C=C), 1265 (m) ν^{as} (-C-O-arilo), 1174(m) ν^{s} (-C-O-arilo), 835 (m), 788 (m) γ (=C-H). **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃), δ : 16.84 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.82 (s, 1H), 3.93 (s, 3H). **RMN-¹³C**, (400 MHz, CDCl₃) δ : 187.64 (C=O), 180.47 (C-OH), 163.76 (C-OCH₃), 139.45 (C_{ipso}-C₆H₄CN), 132.43 (C₆H₄-CN), 129.65 (C₆H₄-OMe), 127.81 (C_{ipso}-C₆H₄OMe), 127.40 (C₆H₄-CN), 118.21 (-C $\equiv$ N), 115.18 (C-CN) 114.15 (C₆H₄-OMe), 95.80 (-CH=), 55.46 (O-CH₃).

B3: [CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CF₃]

El procedimiento para la preparación de **B3** fue el mismo procedimiento descrito para el ligando **B2**. En este caso se utilizó, 1.00 g (6.66 mmol) de 4-metoxi acetofenona, 2.07 g (1.39 mL, 8.66 mmol) de metil-4-(trifluorometil) benzoato y 394.0 mg (9.99 mmol) de NaH 60%. El ligando se aisló mediante recristalización de etanol caliente, resultando un sólido amarillo pálido (1.58 g, 74%). Cristales aptos para DRX de monocristal se obtuvieron por

evaporación lenta de una solución en THF:hexano. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3428(w) $\nu(\text{O-H})$, 3091 (vw), 3010 (vw) $\nu(=\text{C-H arilo})$, 2919 (w), 2844 (w) $\nu(\text{C-H})$, 1604 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1499 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$, 1327 (s) $\nu(\text{C-F})$, 1251 (m) $\nu^{\text{as}}(-\text{C-O-arilo})$, 1166 (s) $\nu^{\text{s}}(-\text{C-O-arilo})$, 848 (m), 798 (m) $\gamma(=\text{C-H})$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3), δ : 16.90 (s, 0H), 8.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.83 (s, 1H), 3.92 (s, 1H). **RMN- ^{13}C** (400 MHz, CDCl_3), δ : 187.24 (C=O), 181.58 (C-OH), 163.60 (C-OCH₃), 138.74 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 133.42 (C-CF₃, q, $J=32.7$ Hz), 129.56 (C₆H₄-OMe), 127.88 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 127.28 (C₆H₄-CF₃), 125.63 (C₆H₄-CF₃, q, $J = 3.6$ Hz), 123.75 (C-F₃, q, $J = 272.5$ Hz), 114.09 (C₆H₄-OMe), 92.29 (-CH=), 55.54 (O-CH₃).

B4: [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CN}$]

El procedimiento para la preparación de **B4** fue el mismo procedimiento descrito para el ligando **B2**. En este caso se utilizó, 1.00 g (3.62 mmol) de 4-dodeciloxi acetofenona, 0.76 g (4.71 mmol) de metil-4-cianobenzoato y 230.0 mg (5.43 mmol) de NaH 60%. El ligando se aisló mediante recristalización de etanol caliente, resultando un sólido amarillo pálido (1.22 g, 78 **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3406 (w) $\nu(\text{O-H})$, 3125 (vw), 3065 (vw) $\nu(=\text{C-H arilo})$, 2919 (s), 2844 $\nu(\text{C-H})$, 2224 (m) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1589 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1468 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$, 1262 (s) $\nu^{\text{as}}(-\text{C-O-arilo})$, 1166 (m) $\nu^{\text{s}}(-\text{C-O-arilo})$, 844 (m), 784(m) $\gamma(=\text{C-H})$, 728 (w) $\tau(-\text{CH}_2-)$. %). **NMR- ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 16.85 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.82 (s, 1H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H),

1.84 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.43 – 1.29 (m, 16H), 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). **RMN- ^{13}C** , (400 MHz, CDCl_3) δ : 187.67 (C=O), 180.34 (C-OH), 163.43 (C-OCH₃), 139.47 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 132.41 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$), 129.64 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 127.49 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 127.38 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$), 118.21 ($\text{-C}\equiv\text{N}$), 115.13 (C-CN) 114.59 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 93.24(-CH=), 68.40 ($\text{O-CH}_2\text{-}$), 31.93, 29.68, 29.65, 29.61, 29.58, 29.37, 29.11, 25.99, 22.71, 14.15. ($\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$).

B5: [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CF}_3$]

El procedimiento para la preparación de **B5** fue el mismo descrito para el ligando **B2**. En este caso se utilizó, 1.00 g (3.62 mmol) de 4-dodeciloxi acetofenona, 0.96 g (4.71 mmol) de metil-4-cianobenzoato y 230 mg (5.43 mmol) de NaH 60%. El ligando se aisló mediante recristalización de etanol caliente, resultando un sólido incoloro (1.36 g, 79%). **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3428 (w) $\nu(\text{O-H})$, 3070 (w) $\nu(\text{=C-H arilo})$, 2920.13 (s), 2854 (s) $\nu(\text{C-H})$, 1604 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1503 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$, 1338 (vs) $\nu(\text{C-F})$, 1242 (s) $\nu^{\text{as}}(\text{-C-O-arilo})$, 1176 (m) $\nu^{\text{s}}(\text{-C-O-arilo})$, 848 (m), 793 (m) $\gamma(\text{=C-H})$, 728 (w) $\tau(\text{-CH}_2\text{-})$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 16.91 (s, 1H), 8.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.83 (s, 1H), 4.07 (s, 1H), 1.84 (p, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.43 – 1.18 (m, 16H), 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). **RMN- ^{13}C** , (400 MHz, CDCl_3) δ : 187.28 (C=O), 181.49 (C-OH), 163.28 (C-OCH₃), 138.82 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 133.40 (q, $J = 32.7$ Hz, -C-CF_3), 132.43 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$), 129.54 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$), 127.61 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 125.61 (q, $J = 3.6$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$), 123.75 (d, $J =$

272.5 Hz, C-F₃), 114.55 (C₆H₄-OMe), 92.95 (-CH=), 68.36 (O-CH₂), 31.94, 29.68, 29.65, 29.61, 29.58, 29.38, 29.12, 26.00, 22.71, 14.13. (-C₁₁H₂₃).

2.3 Síntesis de ligandos bases de Schiff ONN

La síntesis de los ligandos tridentados ONN derivados de **B1-B5** se llevó a cabo según protocolos reportados en la literatura con algunas modificaciones.^{92,95}

SB1: [CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH-C(CH₃)=NH-(8-C₉H₇N)]

Un matraz de fondo redondo de dos bocas fue cargado con 10 mL de tolueno, 600.0 mg (3.12mmol) de **B1** y ácido *p*-toluensulfónico en cantidad catalítica, la mezcla se agitó por 20 min en atmósfera de N₂. Luego se adicionó 359.0 mg (2.40 mmol) 8-aminoquinolina, y la reacción se llevó a cabo en reflujo por 16 h, empleando un sistema de reflujo equipado con una trampa Dean Stark. El avance de la reacción fue monitoreada mediante TLC usando una mezcla hexano-acetato de etilo (2:1, v:v), sobre un soporte de aluminio cubierto con sílica gel neutra (60 F₂₅₄, Merck). Posteriormente la mezcla se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente y el solvente fue removido en presión reducida. Finalmente, el ligando objetivo se purificó por columna cromatográfica en sílica gel utilizando como fase móvil una mezcla hexano-acetato de etilo (4:1). Se aisló la franja amarilla intensa y el solvente se evaporó bajo presión reducida resultando un sólido amarillo brillante. El residuo sólido se purificó evaporación lenta de una solución hexano-acetato de etilo (4:1) se obtuvieron monocristales aptos para difracción de rayos X.

R: 434.5 mg, 56%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3437 (w) $\nu(\text{N-H})$, 3066 (vw) $\nu(\text{=C-H arilo})$, 2934 (w) $\nu^{\text{as}}(\text{C-H})$, 2846 (vw) $\nu^{\text{s}}(\text{-C-H})$, 1590.20 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1555 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$ y/o $\nu(\text{C=N})$, 1225 (M) $\delta(\text{C-O})$, 1164 (m) $\nu(\text{C-O-C})$, 1280 (m) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1106 (m), 827 $\gamma(\text{=C-H})$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3), δ : 14.01 (s, 1H), 9.08 (dd, $J = 4.1, 1.7$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.8$, 2H), 7.65 – 7.45 (m, 4H), 6.96 (s, 2H), 6.04 (s, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

SB2: [$\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})=\text{NH-(8-C}_9\text{H}_7\text{N)}$]

Este compuesto se sintetizó siguiendo un procedimiento similar al descrito para **SB1**. En este caso se utilizó, 630.0 mg (1.79 mmol) de **B2**, 284.0 mg (1.97 mmol) de 8-aminoquinolina y 24 h de reacción. El residuo sólido se purificó mediante columna cromatográfica en sílica gel empleando una mezcla hexano-acetato de etilo (6:1). Una banda intensa amarilla se colectó en varias fracciones de 20 mL. Las diferentes soluciones se dejaron a evaporación lenta a temperatura ambiente por 3-4 días para obtener cristales amarillos en forma de agujas. Los cristales se combinaron y lavaron con pequeñas cantidades de éter dietílico seguido de hexano. De los cristales obtenidos se seleccionó uno con buenas condiciones para difracción de rayos X de monocristal. **R:** 188.7 mg, 26%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3440 (w) $\nu(\text{N-H})$, 3057 (vw) $\nu(\text{=C-H arilo})$, 2927 (w) $\nu^{\text{as}}(\text{C-H})$, 2848 (w) $\nu^{\text{s}}(\text{C-H})$, 2227 (m) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1603 (s) $\nu(\text{C=O})$, (w), 1545 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$ y/o $\nu(\text{C=N})$, 1177 $\nu^{\text{as}}(\text{-C-O-arilo})$, 1105 $\nu^{\text{s}}(\text{-C-O-arilo})$, 800 $\gamma(\text{=C-H})$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.53 (s, 1H), 9.09 (dd, $J = 4.2, 1.7$ Hz, 1H), 8.16 (dd, $J =$

8.3, 1.7 Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.52 (dd, $J = 8.3, 4.2$ Hz, 1H), 7.42 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.41 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.20 (s, 1H), 3.88 (s, 3H).

SB3: [$\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH-C(C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{)=NH-(8-C}_9\text{H}_7\text{N)}$]

Este compuesto se sintetizó siguiendo un procedimiento similar al descrito para **SB1**. En este caso se utilizó 340.0 mg (1.05 mmol) de **B3**, 166.5 mg (1.15 mmol) de 8-aminoquinolina y 24h de reacción. El residuo sólido se purificó mediante columna cromatográfica usando una mezcla hexano-tetrahidrofurano (4:1). Una banda intensa amarilla se colectó en varias fracciones de 20 mL. Las distintas soluciones se dejaron a evaporación lenta a temperatura ambiente por 3-4 días y se obtuvieron cristales amarillos en forma de láminas cuadradas. De los cristales obtenidos se seleccionó uno adecuado para estudiarlo a través de difracción de rayos X de monocristal. **R:** 103.3 mg, 22%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3431 (w) $\nu(\text{N-H})$, 3077 (vw) $\nu(\text{=C-H arilo})$, 2948 (m) $\nu^{\text{as}}(\text{-C-H})$, 2834 (w) $\nu^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1563 (s) $\nu(\text{C=O})$, (w), 1545 (s) $\nu(\text{C=C arilo})$ y/o $\nu(\text{C=N})$, 1322 (s) $\nu(\text{C-F})$, 1225 $\nu^{\text{as}}(\text{-C-O-arilo})$, 1173 $\nu^{\text{s}}(\text{-C-O-arilo})$, 847 $\gamma(\text{=C-H})$, 726 (w). **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.58 (s, 1H), 9.11 (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.13 (dd $J = 8.3$ Hz, 1.7 1H), 8.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.51 (dd, $J = 8.4, 4.1$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.44 (dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 1H), 6.21 (s, 1H), 3.87 (s, 3H).

SB4: [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})=\text{NH-(8-C}_9\text{H}_7\text{N)}$]

Este compuesto se sintetizó siguiendo un procedimiento similar al descrito para **SB1**. 1.00 g (2.31 mmol) de **B4**, 365.7 mg (2.53 mmol) de 8-aminoquinolina y 36 h de reacción. El residuo sólido se purificó mediante columna cromatográfica en sílica gel empleando una mezcla hexano-tetrahidrofurano (6:1). Una banda intensa amarilla se colectó en varias fracciones de 20 mL. Las distintas soluciones se dejaron a evaporación lenta a temperatura ambiente por 3-4 días y se obtuvieron cristales amarillos en forma de agujas. De los cristales obtenidos se seleccionó uno adecuado para estudiarlo a través de difracción de rayos X de monocristal.

R: 374.9 mg, 29% **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3417 (w) $\nu(\text{N-H})$, 3063 (vw) $\nu(\text{=C-H aril})$, 2927 (s) $\nu^{\text{as}}(\text{C-H})$, 2853 (m) $\nu^{\text{s}}(\text{C-H})$, 2223 (m) $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1570 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1511 (s) $\nu(\text{C=C aril})$ y/o $\nu(\text{C=N})$, 1463 (s) $\delta(\text{H-C-H})$, 1225 (s) $\nu^{\text{as}}(\text{-C-O-aril})$, 1168 (m) $\nu^{\text{s}}(\text{-C-O-aril})$, 719 (w) $\tau(\text{-CH}_2\text{-})$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3), δ : 13.53 (s, 1H), 9.08 (dd, $J = 4.1, 1.6$ Hz, 1H), 8.15 (dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J = 8.3, 4.1$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.40 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.80 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.46 (td, $J = 10.8, 9.1, 4.6$ Hz, 2H), 1.27 (d, $J = 6.0$ Hz, 16H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

SB5: [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)=\text{NH-(8-C}_9\text{H}_7\text{N)}$]

Este compuesto se sintetizó siguiendo un procedimiento similar al descrito para **SB1**. En este caso se utilizó 1.00 g (2.10 mmol) de **B5**, 146.4 mg (2.21 mmol) de 8-aminoquinolina y 48 h de reacción. El residuo sólido se purificó

mediante columna cromatográfica en sílica gel empleando una mezcla hexano-tetrahidrofurano (6:1), las fracciones de la columna se dejaron a evaporación lenta por 3-4 días y se obtuvieron cristales amarillos. **R**: 408.9 mg, 27%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3428 (w) $\nu(\text{N-H})$, 2920 (s) $\nu^{\text{as}}(\text{C-H})$, 2853.36 (s) $\nu^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1568 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1527(s) $\nu(\text{C=C arilo})$ y/o $\nu(\text{C=N})$, 1471 (s) $\delta(\text{H-C-H})$, 1322.15 (vs) $\nu(\text{C-F})$, 1225 (s) $\nu^{\text{as}}(-\text{C-O-arilo})$, 1166 (m) $\nu^{\text{s}}(-\text{C-O-arilo})$, 726 (w) $\tau(-\text{CH}_2-)$. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 13.59 (s, 1H), 9.10 (dd, $J = 4.2, 1.7$ Hz, 1H), 8.15 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.65 (s, 4H), 7.50 (dd, $J = 8.3, 4.2$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.42 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H), 6.19 (s, 1H), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.80 (q, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.45 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.30 (s, 16H), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H).

2.4 Síntesis de monoporfirinatos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método A.

2.4.1 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III) P'-M.

Los complejos precursores tri-acuo coordinados (**P'-M**), se sintetizaron de acuerdo con protocolos previamente reportados para moléculas similares.^{42,43}



Un tubo Schlenk fue cargado con 1.3 mL (968.0 mg, 6.00 mmol) de bis(trimetilsilil)amina [(Mes₃Si)₂NH] y 4.0 mL de THF destilado. La mezcla se enfrió en baño de hielo y se añadió gota a gota 3.0 mL de butil-litio en

ciclohexano ($2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) por un periodo de 15 minutos. Posteriormente, el baño de hielo fue removido, y la solución resultante se agitó suavemente hasta alcanzar la temperatura ambiente y se agitó suavemente durante 24 h, obteniendo una solución amarillo pálido. Esta solución fue vertida sobre una suspensión de 390.5 mg (2.00 mmol) de YCl_3 anhidro en 4.0 mL de THF, y la mezcla se agito durante 24h más a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue centrifugada y filtrada, obteniéndose una solución de $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot[\text{LiCl}(\text{THF})]$ la cual fue diluida con THF hasta completar un volumen de 25.0 mL, resultando una disolución de una concentración aproximada de $0.083 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Posteriormente, 5 mL de esta solución se transfirieron gota a gota a un Schlenk cargado con 50.0 mg (0.08 mmol) de *meso*- A_4 -tetrafenilporfirina (**TPP**) y 4.0 mL de *bis*(2-metoxietil)éter bajo atmósfera de N_2 . La solución resultante se refluyó por 24h, una vez completada la reacción, el disolvente se eliminó y el residuo obtenido se extrajo con CHCl_3 , se filtró y la molécula objetivo se obtuvo mediante cromatografía en columna de sílica gel. Se usó cloroformo como eluyente para para remover la TPP sin reaccionar. La parte superior que no pudo ser eluída, se colecto y extrajo con una mezcla acetona-agua (100:10 v/v). Finalmente, el solvente se removió utilizando presión reducida, recuperando un compuesto oleoso de color café oscuro.



Para la síntesis de este compuesto se empleó un procedimiento similar descrito para **P'-Y**. En este caso se utilizó 547.74 mg (2.00 mmol) de ErCl_3

anhidro en 4.0 mL de THF, y se obtuvo una solución de $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot [\text{LiCl}(\text{THF})]$ $0.083 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aproximadamente. Finalmente, se recuperó un producto oleoso de color café.

2.5 Síntesis de monoporfiratos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método B.

Esta síntesis emplea como fuente de lantánido un complejo *tris*- β -dicetonato, para lo cual fue necesario preparar estos precursores.

2.5.1 Síntesis de precursores tris-dicetonato de TR(III)

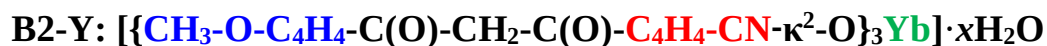
Para la síntesis de estos complejos se utilizó la metodología descrita en reportes previos,^{107,108} con algunas modificaciones.

B1-Y: [$\{\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}_3\text{Yb}\}$ ·xH₂O

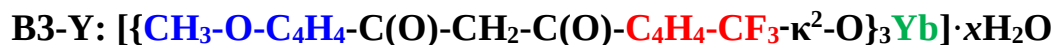
En un balón de fondo redondo fue cargado con 576,8 mg (3.0 mmol) de **B1** y 20 mL de EtOH, en agitación continua se añadió 3.0 mL de una solución acuosa de NaOH $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución acuosa de 303.3 mg (1 mmol) de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se adicionó agua en exceso y se agitó en reflujo por 6 h. Un precipitado blanco correspondiente al complejo se formó. Este fue filtrado y lavado con H₂O y EtOH frío. El compuesto se secó en vacío obteniendo un sólido blanco (556 mg, 84%). **ESI-MS⁺** m/z: 685.08 [$\text{Y}(\text{B1})_3 + \text{Na}$]⁺.



Se empleó el procedimiento anteriormente descrito para **B1-Y**. En este caso se utilizó 57.9 mg (0.30 mmol) de **B1**, 10 mL de EtOH, 0.3 mL de NaOH 1.00 mol·L⁻¹ y 38.13 mg (0.10 mmol) de ErCl₃·6H₂O. Sólido blanco-amarillo (41 mg, 55%). **ESI-MS**⁺ m/z: 742.59 [Er(**B1**)₃+2H]⁺.



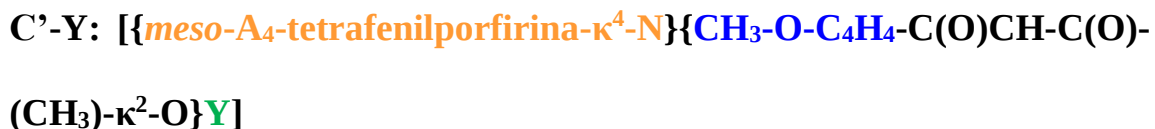
Se empleó el procedimiento anteriormente descrito para **B1-Y**. En este caso se utilizó 83.79 mg (0.3 mmol) de **B1**, 15 mL de EtOH, 0.3 mL de NaOH 1.00 mol·L⁻¹ y 30.33 mg (0.1 mmol) de YCl₃·6H₂O. Sólido amarillo (80.3 mg, 86%). **ESI-MS**⁺ m/z: 924.16 [Yb(**B2**)₃]⁺.



Se empleó el procedimiento anteriormente descrito para **B1-Y**. En este caso se utilizó 96 mg (0.3 mmol) de **B1**, 5.0 mL de EtOH, 0.3 mL de NaOH 1.00 mol·L⁻¹ y 30.33 mg (0.1 mmol) de YCl₃·6H₂O. Sólido blanco-amarillo (37 mg, 35%). **ESI-MS**⁺ m/z: 1053.13 [Y(**B3**)₃]⁺.

2.5.2 Síntesis de monoporfirinato de TR(III)

Se empleó procedimientos previamente reportados en la literatura con algunas modificaciones,³⁵ (Esquema 5.8).



Un tubo Schlenk se cargó con 20.0 mg (0.032 mmol) de H₂TPP y 107.0 mg (0.15 mmol) de complejo **B1-Y** y 5.0 ml de 1,2-diclorobenceno, y se dejó en reflujo por 3h. La reacción se monitorio por espectrofotometría UV-visible hasta mayor conversión de la base libre. Una vez terminada la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adiciono hexano, el precipitado resultante se filtró y lavo con hexano. Obteniéndose un producto café oscuro.

2.6 Síntesis de monoporfiratos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares dipolares. Método C.

Los complejos moporfirínicos se sintetizaron a partir de una modificación del procedimiento descrito por Ishikawa en 2017.⁴⁴

2.6.1 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III)



Un balón de fondo redondo fue cargado con 150.0 mg (0.16 mmol) de *meso*-A₄-*p*-bromo-tetrafenilporfirina (**TBPP**) y 16.0 mL de DMF, la solución se

agitó por 10 min bajo atmósfera inerte de dinitrógeno. Posteriormente se adicionó 291.22 mg (0.96 mmol) de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguido de la adición de 119 μL (128.5 mg, 0.84 mmol) de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). La mezcla se mantuvo en agitación en condiciones de reflujo a 190 °C durante 36 h, y el progreso de la reacción fue monitoreado por espectroscopia de absorción UV-vis hasta que la mayor parte de la base se haya consumido. Una vez finalizada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adiciono agua destilada en exceso. El precipitado formado fue filtrado y lavado con agua y secado en vacío. El sólido resultante fue redissuelto en MeOH, la disolución resultante se filtró y el residuo obtenido se lavó con MeOH frío. Finalmente, el filtrado metanólico se evaporó a presión reducida, recuperando un sólido púrpura-violeta. **R**: 72 mg, 49 %. **ESI-MS** m/z : 1096.74 [**Y(TBPP)(Cl)**+FA⁻], 1089.83 [**Y(TBPP)(Cl)**+K⁺]. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3438 $\nu(\text{O-H})$, 2923 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2859 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 1653 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1473 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1386 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1269 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1070 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 996 $\nu(\text{C-Br})$, 799 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), (log (ϵ), $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 420(5.47), 552(4.14), 591(3.54).

P-Yb: [{*meso-A4-tetrafenilporfirina- κ^4 -N*}] $\{\kappa^1\text{-Cl}\}$ Yb]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **P-Y**. En este caso se utilizó 150.0 mg (0.16 mmol) de **TBPP**, 16.0 mL de DMF, 119 μL (128.5 mg, 0.84 mmol) y 372.0 mg (0.96 mmol) de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **R**: 73.0 mg, 46 %. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3444 $\nu(\text{O-H})$, 2952 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2855 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 1650 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1475 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1388 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1271 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$,

1071 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 999 $\nu(\text{C-Br})$, 801 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), (log ϵ), $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 421(5.54), 551(4.21), 590(3.47).

P-Er: [{*meso-A₄-tetrafenilporfirina- κ^4 -N*}] $\{\kappa^1\text{-Cl}\}$ Er]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **P-Y**. En este caso se utilizó 150.0 mg (0.16 mmol) de **H₂TBPP**, 16.0 mL de DMF, 119 μL (128.5 mg, 0.84 mmol) y 366.44 mg (0.96 mmol) de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 80.0 mg, 44 %. **UV**: 419, 551, 590. **ESI-MS** m/z :-: 1243.75 [**Er(TBPP)(Cl)**+TFA⁻]. **ESI-MS⁺** m/z : 1168.85 [**Er(TBPP)(Cl)**+K⁺]. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3440 $\nu(\text{O-H})$, 2926 $\nu^{\text{as}}(=\text{C-H arilo})$, 2861 $\nu^{\text{s}}(=\text{C-H arilo})$, 1654 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1476 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1385 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1262 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1070 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 995 $\nu(\text{C-Br})$, 800 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), (log ϵ), $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 420(5.57), 552(4.32), 590(3,90).

P-Dy: [{*meso-A₄-tetrafenilporfirina- κ^4 -N*}] $\{\kappa^1\text{-Cl}\}$ Dy]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **P-Y**. En este caso se utilizó 150.0 mg (0.16 mmol) de **TBPP**, 16.0 mL de DMF, 119 μL (128.5 mg, 0.84 mmol) y 361.9 mg (0.96 mmol) de $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 76 mg, 47 %. **ESI-MS** m/z : 1161.73 [**Dy(TBPP)(Cl)**+Cl⁻], 1164.84 [**Dy(TBPP)(Cl)**+K⁺]. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3432 $\nu(\text{O-H})$, 2934 $\nu^{\text{as}}(=\text{C-H arilo})$, 2857 $\nu^{\text{s}}(=\text{C-H arilo})$, 1649 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1474 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1394 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1277 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1069 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 1006 $\nu(\text{C-Br})$, 798 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), (log ϵ), $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 421(5.54), 552(4.26), 591(3.67).

P-Tb: [{*meso*-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N}{κ¹-Cl}Tb]

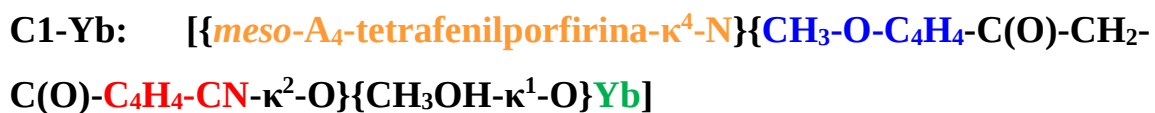
Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **P-Y**. En este caso se utilizó 150.0 mg (0.16 mmol) de **TBPP**, 16.0 mL de DMF, 119 μL (128.5 mg, 0.84 mmol) y 358.4 mg (0.96 mmol) de ErCl₃·6H₂O. 7 mg, 48%. **ESI-MS** m/z: 1156.73 [Nd(**TBPP**)(Cl)+Cl⁻], 1159.86 [Nd(**TBPP**)(Cl)+K⁺]. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3439ν(O-H), 2925 ν^{as}(=C-H arilo), 2859 ν^s(=C-H arilo), 1650 ν(C=C arilo), 1471 ν(C=N)_{pirr}, 1396 ν(C-N)_{pirr}, 1267 δ^s(C-H), 1072 δ^{as}(C-H), 1002 ν(C-Br), 802 γ(C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (log (ε), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 420(5.53), 552(4.17), 592(3.46).

P-Nd: [{*meso*-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N}{κ¹-Cl}Nd]

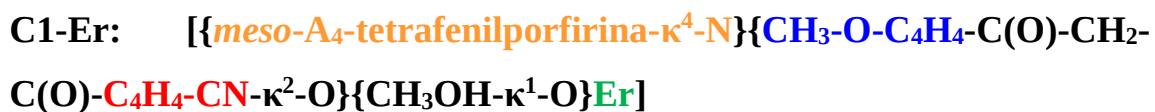
Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **P'-Y**. En este caso se utilizó 50.0 mg (0.054 mmol) de H₂TBPP, 6.0 mL de DMF, 35 mL (35.7 mg, 0.23 mmol) y 120.1 mg (0.32 mmol) de NdCl₃·6H₂O. 23.6 mg, 39 %. **ESI-MS⁻** m/z: 1219.73 [TBPP-Y-Cl]+FA-H. **ESI-MS⁺** m/z: 1144.86 [TBPP-Y-Cl]+2NH₄⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3436 ν(O-H), 2924 ν^{as}(=C-H arilo), 2857 ν^s(=C-H arilo), 1649 ν(C=C arilo), 1470 ν(C=N)_{pirr}, 1383 ν(C-N)_{pirr}, 1256 δ^s(C-H), 1067 δ^{as}(C-H), 987 ν(C-Br), 796 γ(C-H).

2.6.2 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B2.

Los sistemas moleculares objetivo **C1-M**, se sintetizaron a partir de los precursores **P-M** descritos en la sección anterior y sales de Na/K de los ligandos dipolares **B2**, **B3** y **B4** (Esquema 5.6).



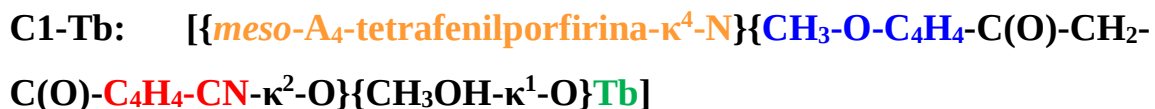
En balón de fondo redondo se adicionó 40.0 mg de **P-Yb** (0.038 mmol) y 20 mL de MeOH, la mezcla se agitó durante 10.0 minutos y posteriormente se adicionó 28.6 mg de **B2Na⁺** (0.095 mmol). La reacción se dejó en agitación en condiciones de reflujo durante 16h. El precipitado obtenido se lavó con MeOH frío, y se secó en vacío obteniendo un sólido purpura. Cristales aptos para DRX-MC se obtuvieron mediante difusión lenta de MeOH en DCM. **R:** 36.9 mg, 75%. **ESI-MS** m/z^+ : 1375.89 [Yb(TBPP)(B2)]⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3440 ν (O-H), 2923 ν^{as} (=C-H arilo), 2855 ν^{s} (=C-H arilo), 2233 ν (C $\equiv$ N), 1590 ν (C=C arilo), 1554 ν (C=O), 1390 ν (C=N)_{pirr}, 1264 ν (C-N)_{pirr}, 1175 δ^{s} (C-H), 1071 δ^{as} (C-H), 999 ν (C-Br), 799 γ (C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, 20 °C, λ_{max} (nm), (log (e), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 365(4.63), 385(4.78), 425(5.60), 555(4.32) y 595 (3.48).



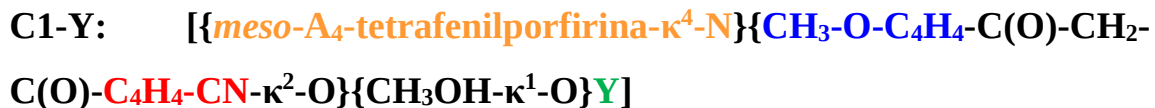
Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C1-Yb**. En este caso se utilizó 40.0 mg de **P-Er** (0.035 mmol), 20.0 mL de MeOH y 26.4 mg de **B2·Na⁺** (0.087 mmol). Se aisló un sólido color púrpura. Cristales aptos para DRX de monocristal se obtuvieron mediante difusión de MeOH en DCM. **R**: 33.0 mg, 77%. **ESI-MS** m/z+: 1367.88 [Er(TBPP)(B2)]⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3440 ν(O-H), 2923 ν^{as}(=C-H arilo), 2861 ν^s(=C-H arilo), 2235 ν(C≡N), 1593 ν(C=C arilo), 1550 ν(C=O), 1383 ν(C=N)_{pirr}, 1257 ν(C-N)_{pirr}, 1175 δ^s(C-H), 1071 δ^{as}(C-H), 996 ν(C-Br), 798 γ(C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, 20 °C, λ_{max} (nm), (log (ε), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 364(4.63), 387(4.80), 424 (5.59), 552 (4.36) y 593 (3.65).

C1-Dy: [{*meso-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N*}{CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CN-κ²-O}{CH₃OH-κ¹-O}Dy]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C1-Y**. En este caso se utilizó 30 mg de **P-Dy** (0.027 mmol), 15.0 mL de MeOH, y 20.33 mg de **B2·Na⁺** (0.067 mmol). Se aisló un sólido color púrpura. Cristales aptos para DRX de monocristal se obtuvieron mediante difusión de MeOH en DCM. **R**: 29.6 mg, 79%. **ESI-MS** m/z+: 1365.88 [Dy(TBPP)(B2)]⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3442 ν(O-H), 2924 ν^{as}(=C-H arilo), 2863 ν^s(=C-H arilo), 2247 ν(C≡N), 1592 ν(C=C arilo), 1540 ν(C=O), 1382 ν(C=N)_{pirr}, 1257 ν(C-N)_{pirr}, 1174 δ^s(C-H), 1070 δ^{as}(C-H), 996 ν(C-Br), 797 γ(C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (log (ε), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 365(4.73), 385(4.82), 425(5.65), 554(4.37), 596(3.65).

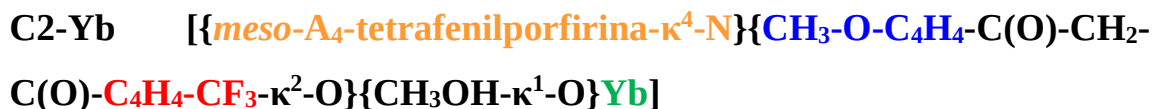


Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C1-Yb**. En este caso se utilizó 50.0 mg de compuesto **P-Tb** (0.044 mmol), 25.0 mL de MeOH, y 33.14 mg de **B2⁻Na⁺** (0.11 mmol). **R:** 29 mg, 47%. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3430 ν (O-H), 2920 ν^{as} (=C-H arilo), 2861 ν^s (=C-H arilo), 2233 ν (C $\equiv$ N), 1589 ν (C=C arilo), 1531 ν (C=O), 1380 ν (C=N)_{pirr}, 1255 ν (C-N)_{pirr}, 1172 δ^s (C-H), 1068 δ^{as} (C-H), 996 ν (C-Br), 798 γ (C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (log (ϵ), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 365(4.60), 388(4.72), 423(5.60), 552(4.31), 593(3.60).



Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C1-Yb**. En este caso se utilizó 40.0 mg de compuesto **P-Y** (0.038 mmol), 20.0 mL de MeOH, y 28.6 mg de **B2⁻Na⁺** (0,09 mmol). La purificación del compuesto está en curso.

2.6.4 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B3.



En un balón de fondo redondo se adicionó 35 mg de compuesto **P-Yb** (0.035 mmol) y 20 mL de MeOH, la mezcla se agitó durante 10 minutos y posteriormente se adicionó 30 mg de **B3⁻Na⁺** (0.087 mmol). La reacción se dejó en agitación en condiciones de reflujo durante 16h. Al medio de reacción se le adicionó un exceso de MeOH, posteriormente la disolución metanólica se dejó a evaporación lenta. Al cabo de 15 días se observó la presencia de pequeños cristales violeta-púrpura en forma de barras. Estos cristales presentaron una calidad adecuada para ser analizados mediante DRX-MC. **R**: 32.5 mg, 64%. **ESI-MS** m/z+: 1418.88 [Yb(TBPP)(B3)]⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3438 ν(O-H), 2970 ν^{as}(=C-H arilo), 2928 ν^s(=C-H arilo), 1598 ν(C=C arilo), 1549 ν(C=O), 1386 ν(C=N)_{pirr}, 1321 ν(C-F), 1256 ν(C-N)_{pirr}, 1172 δ^s(C-H), 1070 δ^{as}(C-H), 996 ν(C-Br), 798 γ(C-H). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (log (ε), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 360 (4.63), 381 (4.70), 424 (5.60), 553 (4.36), 592 (3.74).

C2-Er: [{*meso*-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N}{CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CF₃-κ²-O}{CH₃OH-κ¹-O}Er]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C2-Yb**. En este caso se utilizó 80.0 mg de compuesto **P-Er** (0.070 mmol), 40.0 mL de MeOH, y 61.0 mg de **B3⁻Na⁺** (0.18 mmol). Se obtuvieron pequeños cristales violeta-púrpura en forma de agujas. **R**: 53.8 mg, 52%. **ESI-MS** m/z+: 1410.87 [Er(TBPP)(B3)]⁺. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3430 ν(O-H), 2924 ν^{as}(=C-H arilo), 2855 ν^s(=C-H arilo), 1605 ν(C=C arilo), 1549 ν(C=O), 1382 ν(C=N)_{pirr}, 1322 ν(C-F), 1256 ν(C-N)_{pirr}, 1173 δ^s(C-H), 1070 δ^{as}(C-H), 996

$\nu(\text{C-Br})$, 799 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), ($\log(\epsilon)$, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 362 (4.66), 382 (4.74), 425(5.59), 554 (4.42), 593 (3.90).

C2-Dy: $[\{\text{meso-A}_4\text{-tetrafenilporfirina-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa^1\text{-O}\}\text{Dy}]$

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C2-Yb**. En este caso se utilizó 40.0 mg de compuesto **P-Dy** (0.035 mmol), 20.0 mL de MeOH, y 28.5 mg de **B3⁻Na⁺** (0,09 mmol). Se obtuvieron pequeños cristales violeta-púrpura en forma de agujas. **R:** 53.8 mg, 52%. **ESI-MS** m/z^+ : 1408.87 $[\text{Dy}(\text{TBPP})(\text{B3})]^+$. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3448 $\nu(\text{O-H})$, 2923 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2857 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 1591 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1549 $\nu(\text{C=O})$, 1389 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1322 $\nu(\text{C-F})$, 1256 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1173 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1074 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 1003 $\nu(\text{C-Br})$, 798 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), ($\log(\epsilon)$, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 362(4.65), 383(4.72), 426(5.62), 555 (4.38), 593 (3.74).

C2-Tb: $[\{\text{meso-A}_4\text{-tetrafenilporfirina-}\kappa^4\text{-N}\}\{\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}\}\{\text{CH}_3\text{OH-}\kappa^1\text{-O}\}\text{Tb}]$

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C2-Yb**. En este caso se utilizó 35 mg de compuesto **P-Tb** (0.032 mmol), 15 mL de MeOH, y 27 mg de **B3⁻Na⁺** (0,078 mmol). Se obtuvieron pequeños cristales violeta-púrpura en forma de astillas. **R:** 20.9 mg, 45%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3434 $\nu(\text{O-H})$, 2924 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2857 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 1595 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1549 $\nu(\text{C=O})$, 1387 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1320 $\nu(\text{C-F})$, 1257 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1170 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1068 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 998 $\nu(\text{C-Br})$, 797 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , 20 °C, λ_{max} (nm),

(log (ε), dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 362(4.65), 382(4.72), 425(5.62), 554(4.43), 595(3.90).

C2-Y: [{*meso*-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N}{CH₃-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CF₃-κ²-O}{CH₃OH-κ¹-O}Y]

Se empleó el procedimiento descrito anteriormente para **C2-Yb**. En este caso se utilizó 35.0 mg de compuesto **P-Y** (0.033 mmol), 15.0 mL de MeOH, y 28.61 mg de **B3-Na⁺** (0.083 mmol). La purificación del compuesto está en curso.

2.6.5 Síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III) derivados de B4

C3-Yb: [{*meso*-A₄-tetrafenilporfirina-κ⁴-N}{C₁₂H₂₅-O-C₄H₄-C(O)-CH₂-C(O)-C₄H₄-CF₃-κ²-O}{CH₃OH-κ¹-O}Yb]

En un balón de fondo redondo se adicionó 42.0 mg de compuesto **P-Yb** (0.037 mmol), 10.0 mL de EtOH y 20.0 mL de MeOH, la mezcla se agitó durante 10 minutos y posteriormente se adicionó 44.0 mg de **B4-K⁺** (0.0925 mmol). La reacción se llevó a cabo en reflujo a 80°C durante 16h. El precipitado formado se lavó con MeOH frío y se secó en vacío, obteniéndose un sólido purpura. **R:** 28 mg, 49%. **FT-IR medio** (KBr, cm⁻¹): 3406 ν(O-H), 2924 ν^{as}(=C-H arilo), 2859 ν^s(=C-H arilo), 2200 ν(C≡N), 1595 ν(C=C arilo), 1525 ν(C=O), 1382 ν(C=N)_{pirr}, 1255 ν(C-N)_{pirr}, 1174 δ^s(C-H), 1070 δ^{as}(C-

H), 998 $\nu(\text{C-Br})$, 800 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), ($\log(\epsilon)$, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 370(4.58), 389(4.69), 423(5.60), 553(4.31), 591(3.60).

C3-Er: [***meso-A₄-tetrafenilporfirina- κ^4 -N***]{ **$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}$** }{ **$\text{CH}_3\text{OH-}\kappa^1\text{-O}$**]**Er**]

Se utilizó el procedimiento descrito para **C3-Yb**. En este caso se utilizó 44.0 mg de compuesto **P-Er** (0.039 mmol), 10.0 mL de EtOH, 20 mL de MeOH y 46.0 mg de **B4 $\cdot$ K $^+$** (0.097 mmol). Se obtuvo un sólido purpura. **R:** 17 mg, 28%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3429 $\nu(\text{O-H})$, 2923 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2854 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 2200 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1595 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1536 $\nu(\text{C=O})$, 1380 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1255 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1175 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1070 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 996 $\nu(\text{C-Br})$, 799 $\gamma(\text{C-H})$. **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , 20 °C, λ_{max} (nm), ($\log(\epsilon)$, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 368(4.58), 390(4.69), 424(5.57), 554(4.33), 594(3.69).

C3-Tb: [***meso-A₄-tetrafenilporfirina- κ^4 -N***]{ **$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-C}_4\text{H}_4\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C}_4\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}\kappa^2\text{-O}$** }{ **$\text{CH}_3\text{OH-}\kappa^1\text{-O}$**]**Tb**]

Se utilizó el procedimiento descrito para **C3-Yb**. En este caso se utilizó 50.0 mg de compuesto **P-Tb** (0.044 mmol), 10.0 mL de EtOH , 20.0 mL de MeOH, y 52.0 mg de **B4 $\cdot$ K $^+$** (0,097 mmol). Se obtuvo un sólido purpura. **R:** 32.5 mg, 48%. **FT-IR medio** (KBr, cm^{-1}): 3483 $\nu(\text{O-H})$, 2923 $\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$, 2854 $\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$, 2200 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1593 $\nu(\text{C=C arilo})$, 1536 $\nu(\text{C=O})$, 1380 $\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$, 1260 $\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$, 1181 $\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$, 1070 $\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$, 995 $\nu(\text{C-Br})$,

799 γ (C-H). **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), ($\log(\epsilon)$, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 370(4.58), 389(4.69), 423(5.60), 553(4.31), 591(3.60).

2.7 Estudio cristalográfico

Las estructuras moleculares fueron determinadas mediante la técnica Difracción de Rayos X de Monocristal. Los datos de intensidad fueron colectados en un BRUKER D8 VENTURE equipado con una fuente dual de Cu/Mo (Proyecto FONDEQUIP EQM200138, FCQ-UdeC), en este caso se empleó la fuente de molibdeno ($\lambda=0.71 \text{ \AA}$) a una temperatura de 296 K para los compuestos orgánicos y 100 K para los compuestos de coordinación. Los datos de intensidad se procesaron con un conjunto de programas de procesamiento de datos Apex4 y fueron corregidas por absorción con SADABS.¹⁰⁹ Las estructuras cristalinas se resolvieron y refinaron con OLEX2 1.5¹¹⁰ por mínimos cuadrados usando ShelXL¹¹¹, y ShelXT¹¹² utilizando el método *intrinsic phasing*. Todos los átomos con excepción de los hidrógenos se refinaron con parámetros termales anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se posicionaron y refinaron con coordenadas rígidas, a excepción de los grupos metilo terminales los cuales fueron tratados como un grupo rotador. El desorden del grupo $-\text{CF}_3$ en los compuestos **B3** y **SB3** fue fijado con *rigid body restraints* (RIGU) con desviación estándar (sigma) de 0.004 para las distancias 1-2 y 1-3. Adicionalmente, para restringir las distancias equivalentemente, se aplicó *same distance* (SADI) con un valor de sigma de 0.02 para las distancias C-F. La información cristalográfica

experimental de las estructuras obtenidas está incluida en la sección de Anexos.

2.8 Evaluación de las propiedades solvatocrómicas.

Los estudios se llevarán a cabo mediante espectroscopía de absorción UV-vis, usando solventes de distintas polaridades, CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8.90$) y DMSO ($\epsilon = 47.6$), con la finalidad de determinar los cambios de las principales bandas de adsorción. Los espectros de los ligandos fueron registrados según las condiciones experimentales previamente descritas y se registraron en un rango entre 200 y 800 nm. Los datos experimentales y calculados para **B1-B5**, **SB1-SB5** y **C-M** se resumen en las Tablas 8.1, 8.2 y 9.1, respectivamente.

2.9 Medición de propiedades ópticas no lineales.

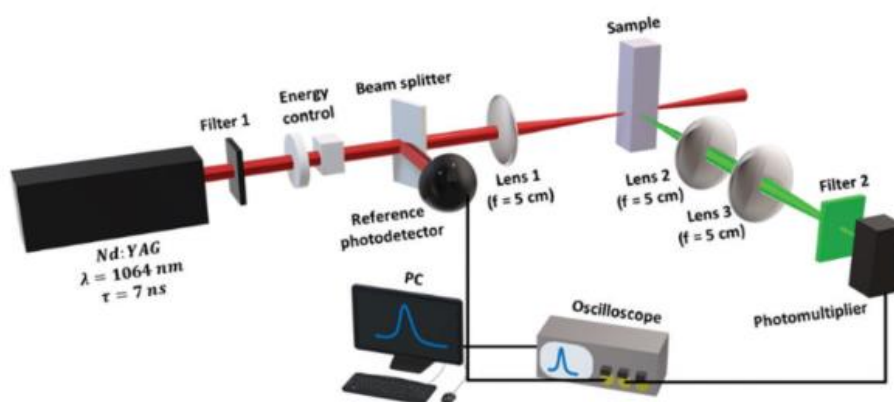


Figura 2.1 Diagrama de configuración óptica HLS o HRS, para medir generación del segundo armónico (SHG) en disolución.¹¹³

Todas las mediciones se llevaron a cabo en la *Ecole Normale Supérieure* de Grand-Yves-Sur, en el “*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire*” bajo la supervisión de la Dra. Isabelle Ledoux-Rak.

Para la medición de las propiedades ópticas no lineales de los ligandos y complejos, se utilizó la técnica Harmonic Light Scattering (HLS).^{114–116} Estas mediciones se llevaron a cabo empleando un láser Q-switched de Nd³⁺:YAG que opera 10 Hz, que produce una longitud de onda fundamental de 1064 nm. El haz de luz fue enfocado sobre la muestra (2 cm² de solución de una celda espectrofluorométrica) por medio de un lente convexo de 20 cm de distancia focal. Los fotones de segundo armónico emitidos ($I^{2\omega}$) fueron colectados en una geometría de 90° usando un tubo fotomultiplicador después de filtrar la longitud de onda fundamental, y la señal fue procesada en un osciloscopio de almacenamiento.

Las hiperpolarizabilidades de primer orden β son obtenidas de una serie de graficas de la señal de segundo armónico HLS emitida por la solución de la molécula bajo investigación, con respecto a una emisión por GSA de referencia producida por un polvo cristalino altamente no lineal. El valor β (en realidad la raíz cuadrada del valor espacial promedio del producto del tensor $\beta \times \beta$) de una molécula disuelta en un solvente fue relacionada con la intensidad de luz dispersada del segundo armónico ($I^{2\omega}$) por:

$$I^{2\omega} = G (N_{\text{solvente}} \beta_{\text{solvente}}^2 + N_{\text{soluto}} \beta_{\text{soluto}}^2) (I^{\omega})^2$$

Donde N_{solvente} y N_{soluto} respectivamente, son el número de moléculas por unidad de volumen de solvente y moléculas de soluto, G es un factor instrumental, e I^ω la intensidad del haz incidente.

En la práctica $(I^\omega)^2$ fue remplazado por la intensidad del segundo armónico $I_{\text{ref}}^{2\omega}$ (el cual es proporcional a $(I^\omega)^2$ medida de una señal de segundo armónico de “referencia”). La variación de la intensidad de dispersión del segundo armónico de la disolución fue recordada en un computador como una función de la señal del segundo armónico de la referencia provista por el polvo no lineal, el cual se escaló como el cuadrado de la intensidad fundamental incidente. La intensidad de la radiación de segundo armónico se graficó contra $I_{\text{Ref}}^{2\omega}$, resultando en una línea recta. Los valores de beta se calcularon de las pendientes de las líneas resultantes.^{117,118}

De las pendientes P_{soluto} (resp. P_{solvente}) de la solución muestra (resp. solvent), se infirió el valor β_{HLS} de las moléculas por medio de la siguiente fórmula.¹¹⁸

$$\beta_{\text{molécula}} = \sqrt{\frac{P_{\text{soluto}} N_{\text{soluto}}}{P_{\text{solvente}} N_{\text{solvente}}}} \cdot \beta_{\text{solvente}} - 1 \quad \text{Ec. 3}$$

Para obtener los valores de β , es necesario trabajar en dos pasos: Primero, la intensidad del segundo armónico del solvente puro fue medida. El mismo experimento fue posteriormente llevado a cabo con disoluciones de moléculas. En estos dos casos $I^{2\omega}$ vs I^ω se graficó. Conociendo el valor de β_{solvente} es posible determinar β_{soluto} .¹² Para una mejor precisión, se tomaron de 3-5 pendientes para cada compuesto.

Dado que las disoluciones de los compuestos de coordinación absorben ligeramente en la longitud de onda del segundo armónico (532 nm), las intensidades de *scattering* de estas soluciones tienen que ser corregidas por absorción antes de realizar los cálculos. En este sentido, la radiación dispersada del segundo armónico puede ser parcialmente absorbida por la banda a λ_{max} 555 nm característica de los compuestos objetivo. Por lo tanto, los valores fueron corregidos por un factor de $10^{A_{532}/2}$, A_{532} es la absorción de la solución de compuesto a la longitud de onda del segundo armónico 532 nm. Para minimizar el factor total de corrección aplicado antes de determinar β ($10^{A_{532}/2} < 2$).^{119,120}

Las mediciones a esta longitud de onda fundamental también se llevaron a cabo con soluciones de 10^{-2} mol·L⁻¹ de **B1-B5** y **SB1-SB5**, y disoluciones de 10^{-4} mol·L⁻¹ de **C1-M** y **C2-M**.

2.10 Cálculos Teóricos

Para los ligandos **B1** y **B3**, la optimización de geometrías, y cálculos de momento dipolar molecular y espectros UV-Vis, y mapeos de densidad de electrónica se llevaron a cabo mediante cálculos DFT y TD-DFT, con un nivel de teoría PBE0/Def2-TZVP. Para los compuestos de coordinación **C-M**, donde M = Y, Dy, Er, Yb, al igual que para la especie dimérica de **C2-Yb**, la optimización de geometrías, cálculo del momento dipolar y energías de excitación se llevaron a cabo mediante cálculos DFT y TD-DFT empleando ZORA (Relativistic Approach), CAM-B3LYP XC (Hybrid Functional) y

Def2-TZVPP (ECPs para Ln^{+3}). Los cálculos de nivel DFT Y TD-DFT se realizaron en colaboración con el Dr. Walter Rabanal, Facultad de Ciencias Químicas Udec, y en colaboración con el Dr. Gerard Alonso, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química Udec.

2.10.1 Estimación de los valores de la primera hiperpolarizabilidad (β)

Las hiperpolarizabilidades se estimaron analíticamente. Para $\|\beta\|^2$, las propiedades ONL fueron calculadas en términos de las contribuciones dipolar y octupolares del cuadrado de la primera hiperpolarizabilidad (β), para generar un sistema modelo análogo al del experimento HLS:

$$\|\beta\|^2 = \|\beta_{J=1}\|^2 + \|\beta_{J=3}\|^2 \quad \textbf{Ec. 4}$$

La contribución dipolar ($J = 1$) y octupolar ($J = 3$) así como el cuadrado del módulo de la hiperpolarizabilidad ($\|\beta\|^2$) han sido calculados a partir de las siguientes expresiones:

$$\|\beta_{J=1}\|^2 = \frac{3}{5} [(\beta_{XXX} + \beta_{YYY})^2 (\beta_{YXX} + \beta_{YYX})^2] \quad \textbf{Ec. 5}$$

$$\|\beta_{J=3}\|^2 = \frac{2}{5} (\beta_{XXX}^2 + \beta_{YYY}^2 + 6\beta_{YXX}^2 + 6\beta_{XYX}^2 - 3\beta_{YXX}\beta_{YYY} - 3\beta_{XXX}\beta_{XYX}) \quad \textbf{Ec. 6}$$

Estas expresiones $\langle \beta^{\text{HLS}} \rangle$ han sido estimadas por Zyss et al. para un sistema 3D sin considerar reducciones por simetría.⁷⁵

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de ligandos 1,3-dicetonas mono y disustituidas

Las β -dicetonas son compuestos orgánicos dicetónicos en los cuales los dos grupos carbonilo ceto (C_β) están separados por un solo átomo de carbono (C_α).¹²¹ El acetilacetato (también conocido como Hacac o 2,4-pentadienona) es la β -dicetona alifática más simple. Su preparación, descrita inicialmente por Claisen más de 100 años atrás, implica una reacción de condensación catalizada por una base (*Condensación de Claisen*) entre una acetona y acetato de etilo.⁸⁶

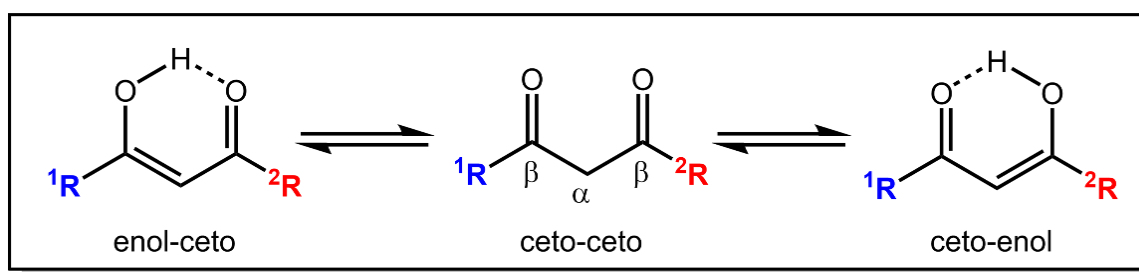


Figura 3.1 Equilibrio tautomérico ceto-enol de las β -dicetonas.

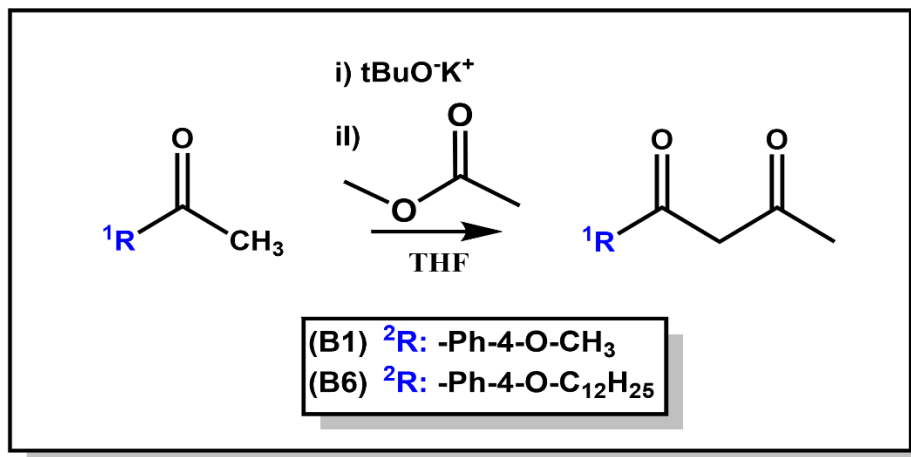
Una de las características fundamentales de esta familia de compuestos es el tautomerismo ceto-enol. En disolución, los esqueletos de β -dicetonas pueden existir como una mezcla de sus tautómeros, mientras que en el estado sólido el isómero enol es la forma predominante.⁸⁵ Esta característica ha sido explicada mediante la resonancia asistida por enlace de hidrógeno (*Resonance-Assited Hydrogen Bond*, RAHB), este modelo propuesto por Gilli y colaboradores, correlaciona la información espectroscópica y cristalográfica para explicar el fuerte enlace de hidrógeno intermolecular en el fragmento enólico.¹²² Lo que se traduce en la formación de un anillo de

seis miembros, cerrado por el enlace de hidrógeno intramolecular, el cual le confiere una planaridad molecular π conjugada al esqueleto β -dicetónico.^{90,123} Estas propiedades estructurales han sido objeto de intenso estudio a través de diferentes métodos espectroscópicos incluyendo, UV-Vis, FT-IR, y RMN, así como, difracción de rayos X de monocristal.^{124–126}

El uso de ligandos 1,3-dicetónicos se ha generalizado en la química de coordinación, por la estabilidad que presentan sus complejos, originada en sus propiedades químicas determinadas por el tautomerismo ceto-enol.¹²⁷ En este sentido, estos compuestos pueden ser fácilmente desprotonados, resultando en ligandos aniónicos bidentados que actúan como especies mononegativas κ -O₂ donadoras, capaces de estabilizar complejos mononucleares o polinucleares, en distintos modos de coordinación.⁹¹ Estos ligandos han sido comprobados como excelentes agentes quelantes de boro,¹²⁸ aluminio, metales de transición y lantánidos.^{88,91}

Con base a los antecedentes expuestos, en el presente capítulo se describe la síntesis de ligandos 1,3-dicetónicos **B1-B6** funcionalizados con grupos donadores (D) y/o aceptores (A). De igual manera, se reporta su caracterización estructural mediante espectroscopía FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, y DRX-MC.

3.1 Síntesis y caracterización de ligandos 1,3-dicetonas.



Esquema 3.1 Ruta sintética para obtener molécula de tipo 1,3-dicetonas monosustituidas **B1** y **B6**.

Los compuestos **B1-B6** fueron sintetizados mediante una clásica condensación de Claisen catalizada por base⁸⁶ bajo atmósfera de dinitrógeno utilizando técnicas de línea Schlenk, siguiendo la ruta sintética representada en el Esquema 3.1 Para **B1** y **B6**, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en THF seco utilizando terc-butóxido de potasio como iniciador básico.⁸⁵ La sal generada “*in situ*” por desprotonación de los precursores cetónicos, funcionalizados con grupos electro-donadores ($\text{O}-\text{CH}_3$ y $\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, respectivamente), se agitó a temperatura ambiente en presencia de un exceso de acetato de etilo durante 16 horas. Por otro lado, las β -dicetonas dipolares **B2-B5** fueron sintetizados utilizando NaH como base en una reacción “*one pot*” como se describe en el Esquema 3.2. La reacción se mantuvo en agitación durante 16 horas a temperatura de reflujo con un leve exceso de un éster funcionalizado con sustituyentes electro-aceptores (CN o

β -dicetona "push-pull"

(B2) ^2R : -Ph-4-O-CH ₃ ₁	^3R : -Ph-4-CN
(B3) ^2R : -Ph-4-O-CH ₃	^3R : -Ph-4-CF ₃
(B4) ^2R : -Ph-4-O-C ₁₂ H ₂₅	^3R : -Ph-4-CN
(B5) ^2R : -Ph-4-O-C ₁₂ H ₂₅	^3R : -Ph-4-CF ₃

60

3.2 Espectroscopía FT-IR, y RMN de ^1H y ^{13}C

Los espectros FT-IR registrados en estado sólido de **B1-B6** presentan bandas de absorción características de compuestos β -dicetónicos, reportados previamente en la literatura (ver Tabla 3.1).^{84,85,93} En este sentido, los espectros presentan bandas de mediana y fuerte intensidad entre 1592-1603 cm^{-1} asociadas a vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O. Además, los espectros IR de los ligandos muestran bandas de absorción débiles entre 3224-3492 cm^{-1} atribuidas a los modos vibracionales de O-H asociados a la conformación tautomérica enólica.

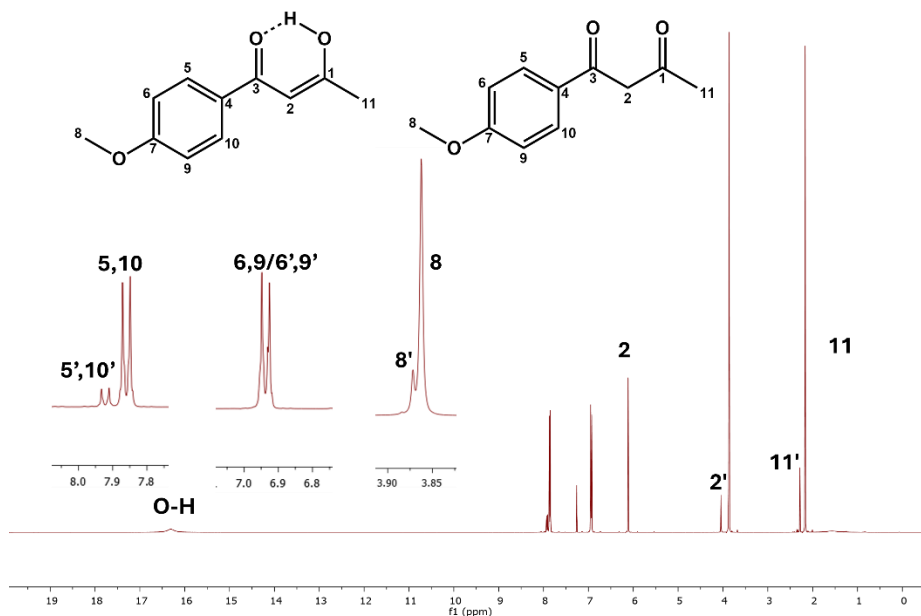
Adicionalmente, en los espectros IR se puede observar la presencia de bandas características atribuidas a los grupos funcionales electro-atrayentes (ver Tabla 3.1 y Figuras A.2–A.7). Para los ligandos **B2** y **B4**, los espectros presentan bandas de absorción débiles en 2229 y 2224 cm^{-1} , respectivamente, señales características de la vibración debido al estiramiento del enlace C $\equiv$ N. Por otro lado, en los espectros de los ligandos **B3** y **B5**, es evidente la aparición absorciones intensas en 1322 y 1330 cm^{-1} , respectivamente, asociadas al enlace C-F.¹²⁹

Tabla 3.1 Tabla resumen de bandas FT-IR asociadas a los ligandos **B1-B6**.

Atribución	B1 (cm⁻¹)	B2 (cm⁻¹)	B3 (cm⁻¹)	B4 (cm⁻¹)	B5 (cm⁻¹)	B6 (cm⁻¹)
v(O-H)	3430 (w)	3411 (w)	3428 (w)	3406 (vw)	3428 (w)	3428 (w)
v(=C-H arilo)	3067 (vw)	3071 (vw)	3010 (vw)	3125 (vw)	3070 (vw)	3061 (w)
	3008 (vw)	3024 (w)		3065 (w)		
v(C-H)	2971 (w)	2928 (w)	2919 (w)	2919 (s)	2019 (s)	2919 (s)
	2832 (w)	2827 (vw)	2844 (w)	2844 (m)	2854 (m)	2849 (m)
v(C≡N)		2231 (w)		2224 (w)		
v(C=O)	1595 (vs)	1595 (vs)	1604 (m)	1589 (vs)	1604 (s)	1604 (S)
v(C=C arilo)	1499 (m)	1504 (m)	1499 (m)	1468 (s)	1503 (s)	1499 (m)
v(C-F)			1327 (vs)		1338 (vs)	
v^{as}(-C-O-arilo)	1261 (s)	1265 (s)	1251 (m)	1262 (s)	1242 (s)	1262 (s)
v^s(-C-O-arilo)	1184 (m)	1174 (m)	1166 (s)	1166 (vs)	1176 (vs)	1181 (m)
δ (C-H)	1021 (m)	1017 (m)	1015 (m)	1000 (m)	1005 (m)	1015 (s)
γ (C-H)	830 (m)	835 (m)	848 (m)	844 (m)	848 (m)	844 (m)
	783 (m)	788 (m)	798 (m)	784 (m)	793 (m)	788 (m)
τ (CH₂)				728 (w)	728 (w)	718 (w)

Los espectros RMN de ^1H de los ligandos **B1** y **B6** (Figura 3.2) revelan la presencia de una mezcla tautomérica ceto-enol/ β -dicetona (E/K) con una mayor presencia de la conformación enol. La proporción E/K entre los tautómeros de 87:13 y 86:14, respectivamente, de acuerdo con la relación de la integración de las resonancias asociadas a cada tautómero (ver Figura 3.2).^{85,96,130,131} El singlete vinílico =CH- a 6.11 y 6.13 ppm (1H) para la forma ceto-enol, mientras que una resonancia singlete a 4.05 y 4.07 (2H) para el isómero β -dicetona son observados, respectivamente. La señal del enol O-H a campo bajo aparece a 16.31 y 16.34 ppm (1H), y dos señales a manera de dobletes atribuidas a los protones de amillo aromático a 7.86/6.94 y 7.87/6.69 ppm (2H/2H, $J = 8.9$ Hz), para **B1** y **B6**, respectivamente. De igual manera, el espectro RMN de ^{13}C confirma la presencia de la mezcla tautomérica (ver Figuras A.34 y A.39). La resonancia asociada al carbono α aparece a 90 ppm para la forma ceto-enol, mientras que el derivado β -dicetónico exhibe una señal en 54.78 y 54.79 ppm. Asimismo, el carbono enólico experimenta un desplazamiento a campo bajo de 184.13 a 200.73 ppm y 184.22 a 202.76 ppm, para **B1** y **B6**, respectivamente.

B1



B6

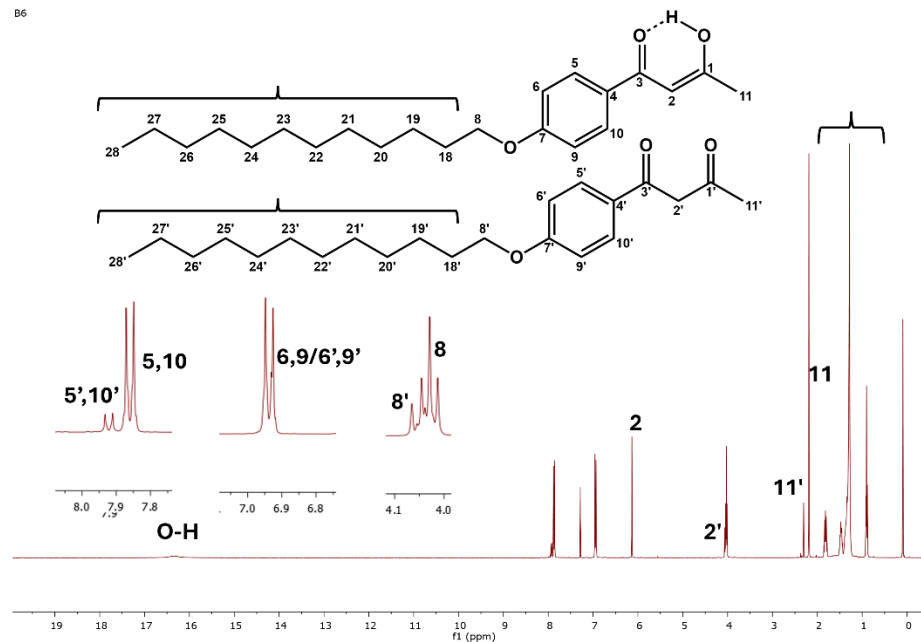


Figura 3.2 Espectro RMN de ^1H del ligando **B1** (superior) y **B6** (inferior) tomados en CDCl_3 a 298K (400 MHz). Numeración prima asignada al tautómero β -dicetónico.

Por otro lado, los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **B2-B5**, registrados en CDCl_3 a 298 K, exhibieron dos conjuntos de singletes en 6.82

- 6.83 ppm para el protón metino -CH= y en 16.84 - 16.91 ppm para el protón O-H de la conformación ceto-enol (ver Figuras 3.3 y 3.4). Este comportamiento en solución, donde se observan solamente las resonancias asociadas con el tautómero enol para las 1,3-dicetonas disustituidas ha sido previamente reportado.⁹⁶ La presencia de una sola forma tautomérica pudiera estar condicionada por la presencia de sustituyentes aromáticos terminales unidos a los grupos D y A (OCH₃/OC₁₂H₂₅ y CN/CF₃, respectivamente). En este sentido, al incorporar un segundo anillo aromático la estabilidad del enlace de hidrógeno intramolecular aumenta por efectos de resonancia, estabilizando la conformación ceto-enol debido a una mayor deslocalización de la carga.^{123,132} Adicionalmente, se observaron dos pares de señales a manera de dobletes en 8.07-8.09/7.00-7.02 (2H/2H, J=8.4 Hz) y 8.00-8.02/7.76-7.80 ppm (2H/2H, J=8.9 Hz) para los protones en los dos anillos aromáticos unidos a sustituyentes terminales.

Los compuestos dipolares **B2-B5**, que presentan un segundo anillo aromático unido a grupos electro-atrayentes (CN y CF₃), mostraron la resonancia del protón O-H más desapantallada en 0.53-0.60 y 0.50-0.57 ppm, respectivamente, en comparación con los 1,3-diones mono-sustituídos **B1** y **B6**, respectivamente (ver Figura 3.3 y 3.4). Asimismo, el singlete asociado al protón vinílico =CH- aparece a 0.71-0.72 y 0.69-0.70 ppm, desplazado hacia campo más bajo. Efectos que pueden relacionarse con una mayor estabilidad del enlace de hidrógeno intramolecular atribuido a una mayor deslocalización de la carga por efecto de resonancia, por consecuencia una mayor estabilidad de la forma tautomérica ceto-enol para los compuestos dipolares. Adicionalmente, el espectro RMN de ¹³C en CDCl₃ a 298 K confirma la

presencia de los grupos electro-atrayentes CN y CF₃ (ver Figuras A.35 - A.38). Para **B2** y **B4**, la resonancia asociada al carbono C≡N aparece a 132.4 ppm, mientras que para **B3** y **B5**, el carbono -CF₃ se observa como un cuartete a 123.7 ppm ($J=272.5$ Hz) debido al acoplamiento C-F.¹³³

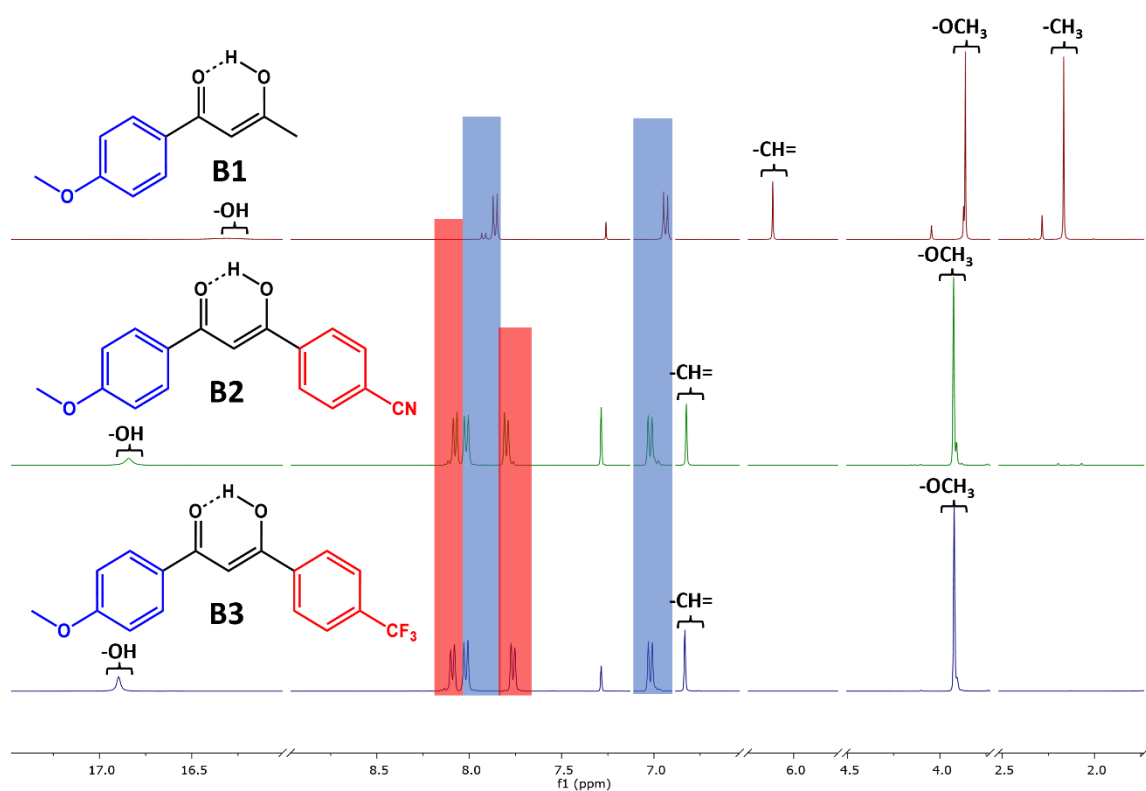


Figura 3.3 Comparación entre espectros RMN de ¹H del ligando **B1-B3**, Espectros tomados en CDCl₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.

Por otro lado, en los espectros RMN de ¹H de **B4-B6**, que contienen una cadena alifática de doce carbonos -OC₁₂H₂₅, se pudo observar resonancias a campo alto asociadas a los protones de este fragmento (ver Figura 3.4). En

este sentido, se observa un triplete en 0.90-0.91 (3H, t, $J = 6.6$ Hz), un multiplete entre 1.18-1.43 (16H), un multiplete en 1.47-1.50 (2H), un quintete a 1.82-1.84 (2H, t, $J = 6.8$ Hz) y un triplete en 4.03-4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), asociados a las resonancias de los protones de $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ y $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, respectivamente.¹³⁴

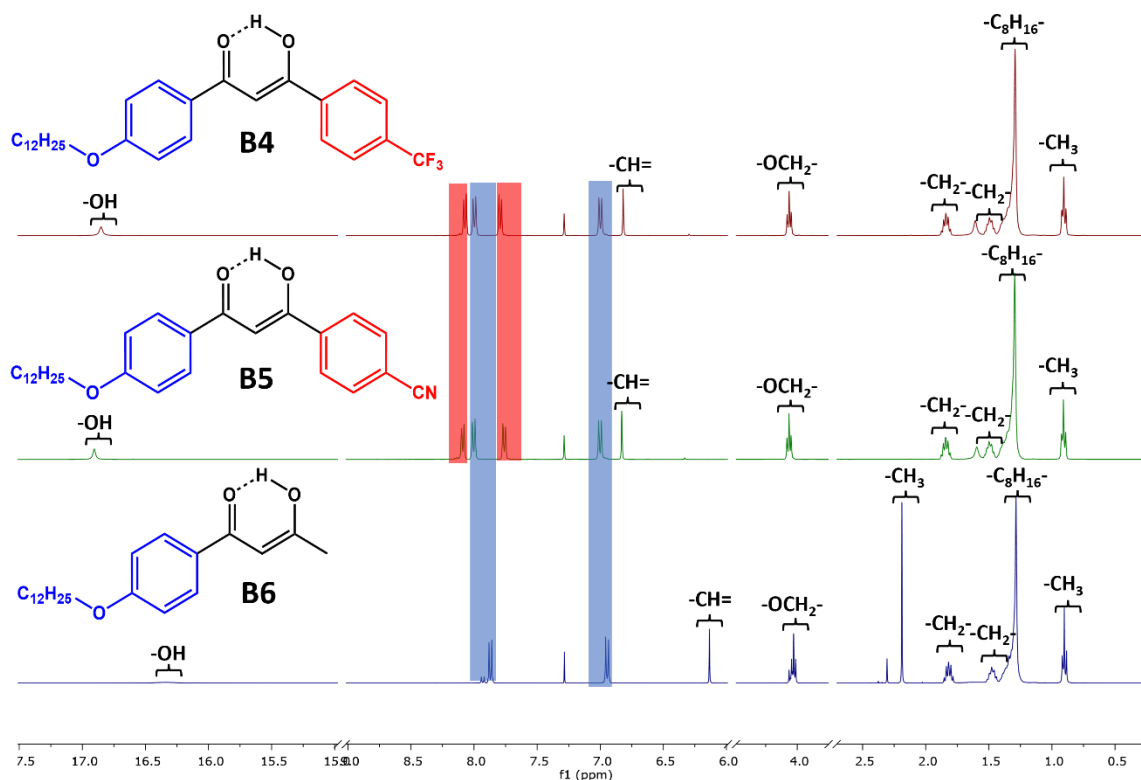


Figura 3.4 Comparación entre espectros RMN de ¹H del ligando **B4-B6**, Espectros tomados en CDCl₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.

3.4 Difracción de rayos-X de monocristal

Los cristales obtenidos para los ligandos **B1** y **B3** presentaron una calidad adecuada, y sus estructuras moleculares fueron resueltas mediante difracción de rayos-X de monocristal. Las estructuras moleculares con su respectiva numeración están representadas en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente, con las distancias y ángulos de enlace listados en la Tabla 3.2. Los datos cristalográficos experimentales correspondientes a cada estructura están indexados en la sección Anexos (ver Tablas A.1 y A.2, respectivamente).

Tabla 3.2 Distancias de enlace seleccionados de las estructuras **B1** y **B3**.

Distancia de enlace (Å)	B1	B1A [*]	B3
C1-C11	1.487(4)	1.503(4)	1.480(3)
O1-C1	1.323(3)	1.329(3)	1.293(2)
C1-C2	1.386(3)	1.373(4)	1.382(3)
C2-C3	1.400(3)	1.416(4)	1.401(3)
O2-C3	1.263(3)	1.253(3)	1.288(2)
C3-C4	1.495(3)	1.491(4)	1.466(4)
O3-C7	1.362(3)	1.366(3)	1.366(2)
O3-C8	1.432(3)	1.412(4)	1.418(2)
Ángulo de enlace (°)	B1	B1A [*]	B3
O2-C3-C2	122.20(2)	122.20(2)	120.04(19)
C1-C2-C3	124.00(2)	124.00(2)	121.27(18)
O1-C1-C2	122.80(2)	122.80(2)	120.54(18)

^{*}Segunda molécula en la unidad asimétrica.

La molécula **B1** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, cuya unidad asimétrica está compuesta por dos entidades cristalográficamente

independientes, la molécula **B3** cristalizó en un grupo espacial ortorrómbico *Pbca*, cuya unidad asimétrica está compuesta por una molécula. El estudio cristalográfico confirma la presencia de la conformación ceto-enol con el carbonilo más cercano al fragmento anisilo.¹²⁶ El análisis de las estructuras moleculares **B1** y **B3** muestra la presencia de un fragmento planar central (-O2-C3-C2-C1-O1H1-), los ángulos de enlace en C1, C2 y C3 en este fragmento son de 122.80°, 124.00° y 124.00° para **B1**, y, 123.43°, 120.54° y 121.27° para **B3** (ver Tabla 3.2). Estos valores son muy cercanos al valor idealizado de 120° esperado para sistemas de átomos con hibridación sp^2 . Adicionalmente, el análisis de las distancias de enlace de O1-C1, C1-C2, C2-C3 y C3-O2, observadas en el esqueleto central sugieren la presencia de un sistema π conjugado para **B1**, mientras que **B3** se asemeja más a un sistema π deslocalizado.^{135,136} De igual manera, la distancia entre O1 y O2 es 2.665(4) y 2.470(2) Å, respectivamente, sugiriendo una mayor deslocalización en el plano central es esperado para **B3**.^{122,137} Estos parámetros están en concordancia con la información estructural reportada previamente para la forma tautomérica ceto-enol, donde el enlace de hidrógeno intramolecular O1H1 $\cdots$ O2 cierra un anillo pseudo aromático de seis miembros.^{85,96,131}

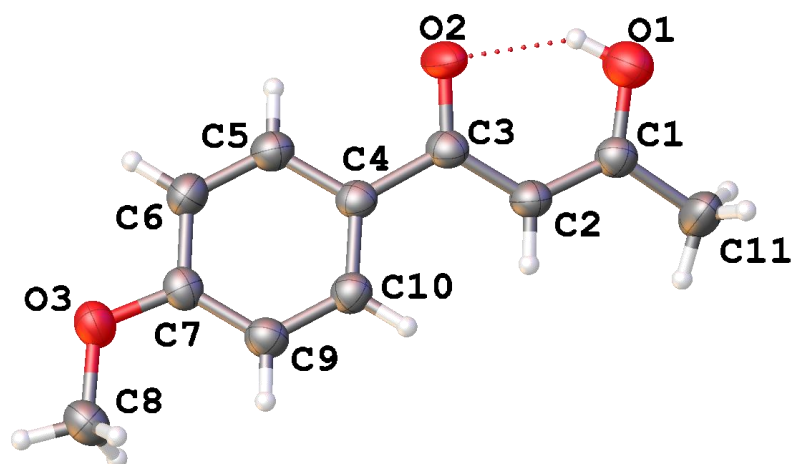


Figura 3.5 Diagrama ORTEP de **B1** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados al 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular O1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea segmentada.

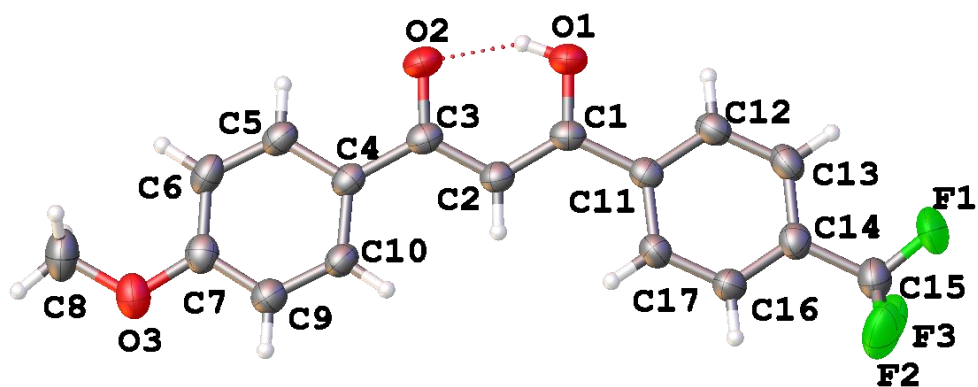


Figura 3.6 Diagrama ORTEP de **B3** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular O1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea segmentada.

En **B1** el plano principal (-O2-C3-C2-C1-O1H1-) forma un ángulo diedro con el anillo aromático del grupo anisilo (-C4-C5-C6-C7-C9-C10-) entre 3.84 y 18.34°, considerando las dos moléculas en la unidad asimétrica; mientras que en **B3** los planos son casi coplanares, formando un ángulo diedro de 9.37°. Por otro lado, el segundo anillo aromático unido al grupo -CF₃ en **B3** (-C11-C12-C13-C14-C16-C7-) está orientado 14.56° fuera del plano central. En este sentido, los sustituyentes aromáticos en el compuesto dipolar podrían conjugar con el núcleo β-dicetónico permitiendo la comunicación entre los sustituyentes D y A.¹³⁸

Tabla 3.3 Distancias de enlace de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, y coordenadas de simetría para **B1** y **B3**.

Compuesto	D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
B1	O1-H1...O2	0.82	1.97	2.665(3)	142.2
	O1A-H1A...O2A	0.82	2.00	2.694(3)	142.2
	C8-H8B...O3 ⁱ	0.96	2.74	3.384(4)	124.8
	C8A-H8AC...O3A ⁱⁱ	0.96	2.66	3.436(4)	137.9
	C8A-H8AB...O3 ⁱ	0.96	2.53	3.335(4)	141.2
	C11-H11A...O2 ⁱⁱⁱ	0.96	2.87	3.456(4)	120.7
B3	O1-H1...O2	0.82	1.73	2.473(2)	150.3
	C8-H8C...F3A ^v	0.96	2.99	3.617(15)	124.2
	C8-H8C...F1 ^v	0.96	2.78	3.510(5)	133.5
	C8-H8B...F2A ^{vi}	0.96	2.82	3.434(11)	123.0
	C6-H6...F2A ^{vi}	0.93	2.70	3.608(10)	164.7
	C17-H17...O1 ^{vii}	0.93	2.67	3.359(3)	131.7
	C10-H10...O2 ^{vii}	0.93	2.91	3.696(2)	143.6
Coordenadas de simetría					
ⁱ 1-x,1-y,1-z	ⁱⁱ 2-x,1-y,2-z	ⁱⁱⁱ +x,3/2-y,-1/2+z		^{iv} 1/2+x,+y,1/2-z	
^v 1/2-x,1-y,-1/2+z	^{vi} 1-x,1/2+y,1/2-z		^{vii} 1/2-x,-1/2+y,+z		

La estabilidad del empaquetamiento cristalino de **B1** y **B3** se debe principalmente a interacciones intermoleculares tipo enlace de hidrógeno, además, para **B3** que presenta un segundo anillo aromático en su estructura se observan interacciones tipo $\pi-\pi$. Las distancias de enlace de hidrógeno y coordenadas de simetría para las interacciones intermoleculares están detalladas en la Tabla 3.3.

En la estructura cristalina de **B1** se observa para cada molécula que conforma la unidad asimétrica enlaces de hidrógeno intermoleculares débiles C8-H8B $\cdots$ O3ⁱ y C8A-H8AC $\cdots$ O3Aⁱⁱ de 3.384 y 3.436 Å, respectivamente; entre un átomo de H y un átomo de O del fragmento metoxilo de moléculas adyacente. Una de estas moléculas, además, interactúa mediante el enlace C8A-H8AB $\cdots$ O3ⁱ de 3.335 Å con otra molécula adyacente. Adicionalmente, se observa la interacción C11-H11A $\cdots$ O2ⁱⁱⁱ de 3.456 Å, entre un átomo de hidrógeno del fragmento CH₃ del esqueleto β -dicetónico y un átomo de O del carbonilo de una molécula contigua (ver Figura 3.7).

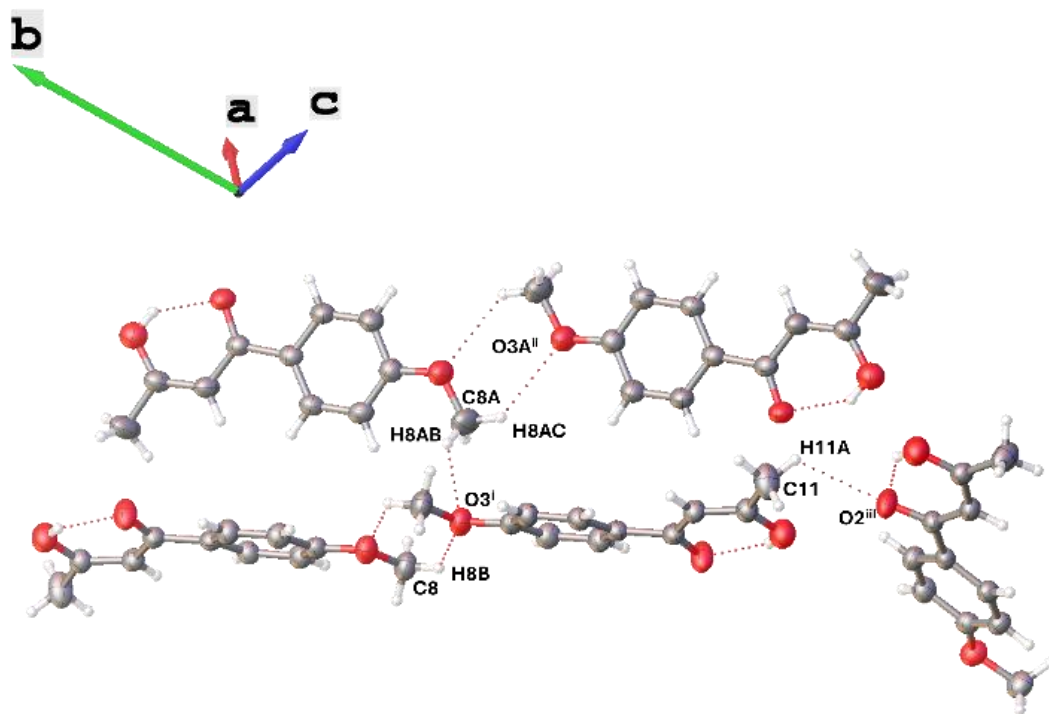


Figura 3.7 Enlaces de hidrógeno intermolecular C8-H8B $\cdots$ O3ⁱ, C8A-H8AC $\cdots$ O3Aⁱⁱ, C8A-H8AB $\cdots$ O3ⁱ and C11-H11A $\cdots$ O2ⁱⁱⁱ observados en el empaquetamiento cristalino de **B1**.

Por otro lado, el empaquetamiento cristalino de la molécula **B3**, presenta un grupo espacial ortorrómbico (*Pbca*). A lo largo del eje-a, el empaquetamiento cristalino crece mediante interacciones π - π por desplazamiento antiparalelo entre los planos (-C4-C5-C6-C7-C9-C10-) y (-C11-C12-C13-C14-C16-C17-)^{iv} asociados a los anillos aromático unidos a -OCH₃ y -CF₃, respectivamente, con una distancia entre los centroides de los planos de 3.959 Å y distancia de desplazamiento de 1.683 Å. Estas interacciones permiten que las especies moleculares se ordenen en hileras de moléculas apiladas de forma

antiparalela, respecto de la molécula adyacente, con los sustituyentes terminales D y A dispuestos de forma alternada (ver Figura 3.8). Este arreglo molecular se estabiliza en dirección del eje-c por las interacciones C8-H8C $\cdots$ F3A^v, C8-H8C $\cdots$ F1^v y C8-H8B $\cdots$ F2A^{vi}, de 3.617, 3.510 y 3.434 Å, respectivamente; entre átomos de H del fragmento metoxilo y átomos de F presentes grupo -CF₃. Adicionalmente, se observa el enlace C6-H6 $\cdots$ F2A^{vi} de 3.608 Å entre un H aromático del fragmento anisilo (D) y un átomo de F del fragmento A. Finalmente, el empaquetamiento tridimensional se completa con interacciones intermoleculares C17-H17 $\cdots$ O1^{vii} y C10-H10 $\cdots$ O2^{vii}, de 3.359 y 3.696 Å, entre átomos de H aromáticos en p-C₄H₄-OCH₃ y p-C₄H₄-CF₃, con los átomos de O de los fragmentos: enol y carbonilo, respectivamente, de una molécula vecina.

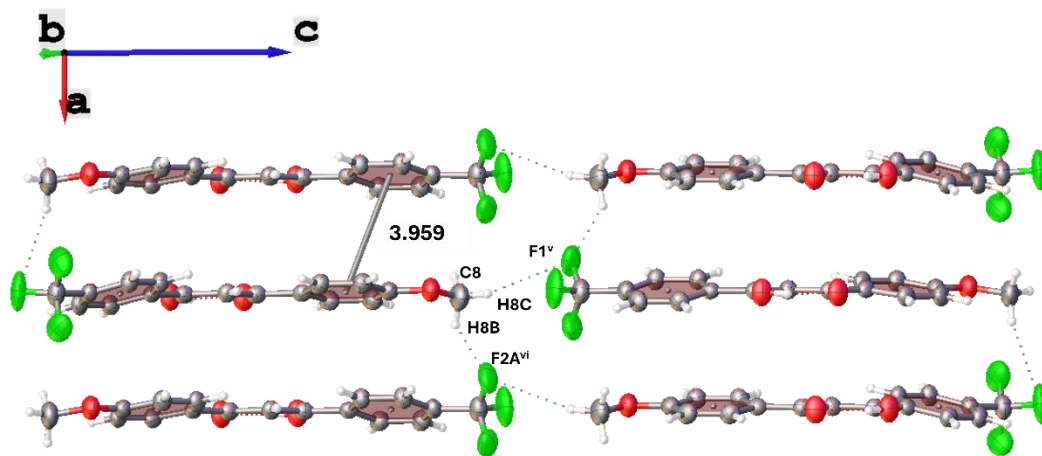


Figura 3.8 Interacciones π - π por desplazamiento antiparalelo entre (--C4-C5-C6-C7-C9-C10--) y (--C11-C12-C13-C14-C16-C17)---^{iv}, e interacciones de tipo enlace de hidrógeno intermolecular C8-H8C $\cdots$ F1^v y C8-H8B $\cdots$ F2A^{vi} en **B3**.

Capítulo 4. Síntesis y caracterización de ligandos tridentados

Bases de Schiff ONN.

Los compuestos Bases de Schiff se caracterizan por la presencia de un grupo imina ($>C=N-$),^{139,140} son una clase destacada de proligandos que desempeñan un papel clave en la química de coordinación, debido a su facilidad sintética, flexibilidad estructural, propiedades electrónicas modulables y capacidad de formar compuestos estables bajo diversas geometrías de coordinación y estados de oxidación.^{141,142} Los ligandos tridentados base de Schiff del tipo ONX donde (X = O, N, S), resulta de la monocondensación de 1,3-dicetonas con aminas primarias^{131,143,144}. En disolución, estos compuestos pueden existir como una mezcla tautomérica de las formas ceto-amina (enaminona, $-(O=)C(R^1)-CH=C(R^2)-NH-$) y ceto-imina (iminona, $-(O=)C(R^1)-CH_2-C(R^2)=N-$) (ver Figura 4.1).⁹⁴

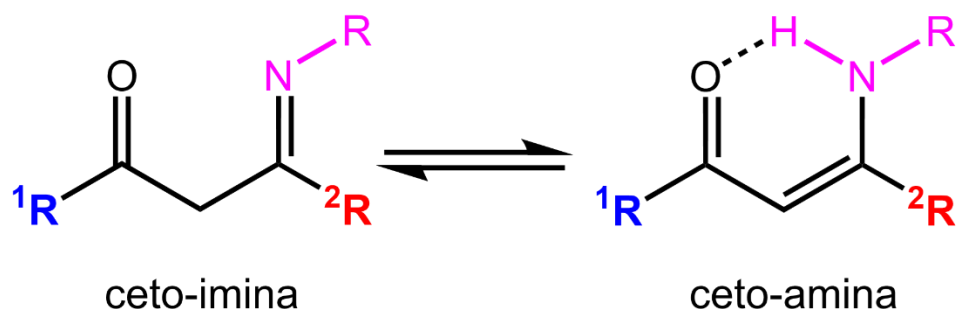


Figura 4.1 Formas tautoméricas de derivados bases de Schiff ONN, obtenidos por condensación de β -dicetonas con aminas primarias, 1R = sustituyentes electro-aceptores and 2R = sustituyentes electro-donantes.

Cuando una 1,3-dicetona asimétrica ($^1R \neq ^2R$) reacciona con una amina primaria, la formación de dos regioisómeros es posible como resultado de la adición de la amina al carbonilo más cercano a 1R o 2R . La regioselectividad de la reacción depende de una combinación de factores estéricos y electrónicos. En general, se favorece una reacción en el grupo carbonilo

adyacente al sustituyente menos estéricamente impedido o más electro-sustractor.^{95,106,145–147}

En este contexto, se han reportado ligandos β -aminocetónicos tridentados ONO^{148–150}, derivados de 2-aminofenol, y ligandos ONN^{96,131}, derivados de 1,2-fenildiamina, obtenidos a partir de la condensación de estas aminas con β -dicetonas monofuncionalizadas con sustituyentes orgánicos y organometálicos. Adicionalmente, se ha informado sobre ligandos ONN derivados de la monocondensación de 1,3-dicetonas disustituidas con 8-aminoquinolina^{92,95} y 2-picolilamina.^{93,151} Estos sistemas moleculares que contienen nitrógenos donadores pendulares pueden comportarse como ligandos mononegativos ofreciendo interesantes propiedades de quelación con metales de transición y lantánidos.

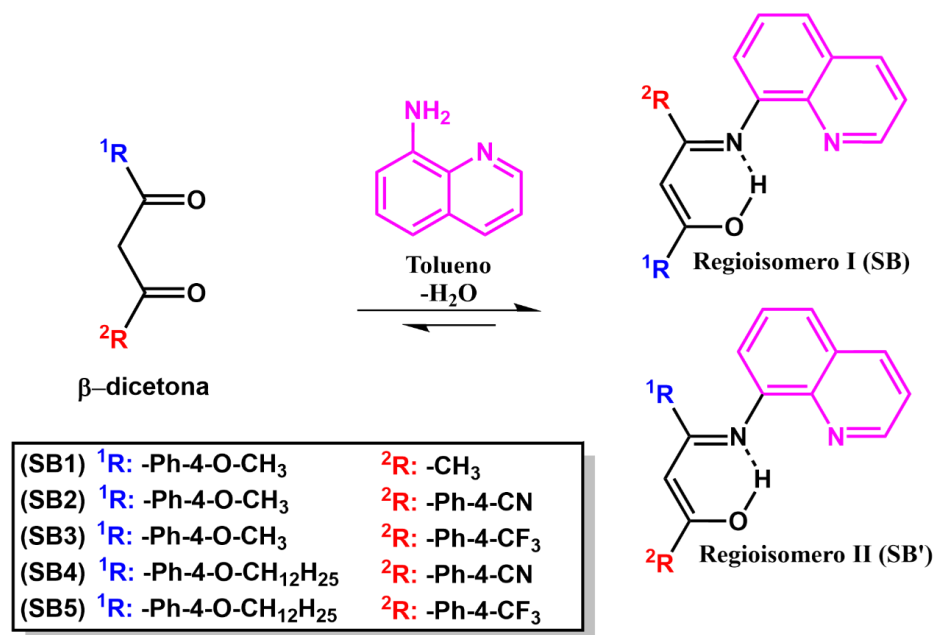
Es importante mencionar que los ligandos tridentados de tipo Schiff ONN, derivados de dicetonas dipolares 1,3-diaril-1,3-diketonas funcionalizadas con grupos terminales donadores de electrones (D) y aceptores de electrones (A), no han sido reportados. En este contexto, en el presente capítulo se reporta la síntesis y caracterización estructural de los compuestos tridentados bases de Schiff ONN **SB1-SB5** derivados de 8-aminoquinolina.

4.1 Síntesis de ligandos bases de Schiff NNO.

Los compuestos **SB1-SB5** fueron sintetizados mediante una reacción de condensación de Schiff de los precursores 1,3-dicetónicos (**B1-B5**) funcionalizados con grupos D y A, con 8-aminoquinolina (ver Esquema 4.1).

Los compuestos fueron aislados mediante columna cromatográfica en sílica gel, seguido de cristalización fraccionada, con rendimientos de 22-56% (ver Sección 2.3). Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno seco bajo condiciones de reflujo, el agua formada se removió por destilación azeotrópica y el avance de las reacciones fue monitoreado por TLC. La condensación avanzó más rápidamente en el compuesto **SB1**, mientras que, para los derivados dipolares **SB2/SB3** y **SB4/SB5** fue necesario extender el tiempo de reacción a 24 y 36h, respectivamente. Los compuestos **SB1-SB5**, son estables en presencia de oxígeno y humedad. Además, son térmicamente estables y son solubles en solventes orgánicos comunes, como éter dietílico, DCM, cloroformo, THF y acetona, pero son poco solubles en n-hexano, metanol y etanol.

El derivado base de Schiff **SB1** se obtuvo como un solo regioisómero, debido a la condensación de la amina primaria en el carbonilo menos impedido, el más cercano al grupo metilo del esqueleto β -dicetónico de **B1**. Esto sigue los patrones de adición previamente reportados para condensaciones tipo base de Schiff de 1,3-dicetonas monosustituídas con fragmentos orgánicos u organometálicos.^{92,152,153}



Esquema 4.1 Ruta sintética para obtener moléculas de tipo Schiff **ONN** SB1-SB5. En los casos de **SB2-SB5**, se detectaron ambos posibles regioisómeros I y II.

Por otro lado, la síntesis de los compuestos **SB2-SB5**, obtenidos de la condensación de Schiff a partir de los compuestos dicetónicos dipolares **B2** (MeO/CN), **B3** (MeO/CF₃), **B4** (DoO/CN) y **B5** (DoO/CF₃), y 8-aminoquinolina; resultaron en la obtención de mezclas de regioisómeros **SB2/SB2'**, **SB3/SB3'**, **SB4/SB4'** y **SB5/SB5'**, respectivamente, debido a la adición de 8-aminoquinolina a uno u otro grupo carbonilo. En este sentido, el análisis de los espectros de RMN-¹H de cada mezcla isomérica obtenida por columna cromatográfica, permitió identificar dos conjuntos de señales, y de esta manera, determinar el rendimiento experimental de las reacciones de condensación y la proporción relativa de formación de los regioisómeros (ver Tabla 4.1, y Figuras 4.2 y 4.4). En este contexto, al comparar el valor de integración de las señales asociadas con cada compuesto, resulta en una

relación de formación de 2.94:1, 2.27:1, 2.16:1, 2.86:1 para **SB2:SB2'**, **SB3:SB3'**, **SB4:SB4'** y **SB5:SB5'**, respectivamente. Por otro lado, los rendimientos de reacción experimentales del producto principal son de 49%, 44%, 46% y 41% para **SB2**, **SB3**, **SB4** y **SB5**, respectivamente.

Tabla 4.1 Rendimientos experimentales de **SB2-SB4** correlacionados con RMN-¹H.

Compuesto	SB/SB'	η_{SB}	$\eta_{\text{SB}'}$	$\eta_{\text{SB}_{\text{total}}}$
SB2	74.6/25.4	49.2%	16.8 %	66.0 %
SB3	69.4/30.6	43.8 %	19.2 %	63.0 %
SB4	69.1/31.9	45.6 %	20.4 %	66.0 %
SB5	74.1/25.9	41.5 %	14.5 %	56.0 %

La regioselectividad de la formación de enaminonas se correlaciona con la naturaleza electrónica del sustituyente en la posición *para*. De hecho, de acuerdo con los índices de Hammet (σ), el grupo CN (0.66), contenido en **B2** y **B4**, tiene una mayor habilidad electro aceptora que el sustituyente -CF₃ (0.54) presente en **B3** y **B5**.¹⁵⁴ En este contexto, resulta en la formación de una mezcla de dos regioisómeros, con la mayor cantidad de producto formado debido a la condensación en el carbonilo más cercano al anillo aromático unido al sustituyente electro-aceptor. Resultados similares han sido reportados para otras reacciones de condensación utilizando 1,3-diaril-1,3-dicetonas sustituidas con grupos D y A terminales.^{106,155} La proporción relativa de formación incrementa cuando incrementa la fuerza D/A de los sustituyentes terminales.

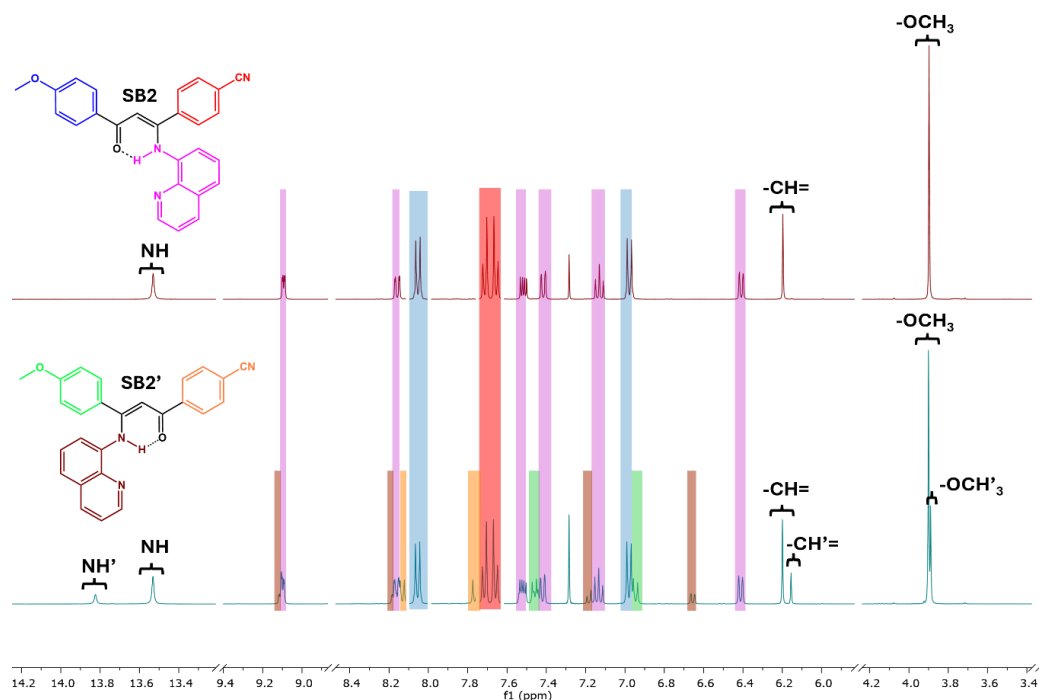


Figura 4.2 Comparativa entre los espectros RMN de ^1H de **SB2** (superior) y la mezcla de regioisómeros **SB2/SB2'** (inferior). Espectros tomados en CDCl_3 a 400 MHz y 20°C . Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.

Estos regioisómeros no son fáciles de separar por TLC o columna cromatográfica. Alternativamente, se utilizó cristalización fraccionada de las fracciones obtenidas de la columna cromatográfica, obteniendo monocristales aptos para análisis por difracción de rayos X de monocristal de uno de los isómeros. Esto permitió identificar la presencia de los dos regioisómeros en el sólido separado inicialmente por columna cromatográfica. En este sentido, fue posible aislar solamente uno de los dos isómeros, el cual cristaliza preferentemente sobre el otro, permitiendo aislar el regioisómero más abundante en rendimientos de 22, 26, 29 y 27 % para **SB2**, **SB3**, **SB4** y **SB5**, respectivamente.

La obtención de un solo isómero de los compuestos **SB1-SB5**, fue confirmada por FT-IR y RMN- ^1H . Adicionalmente, mediante análisis por difracción de rayos X de monocristal de **SB1-SB4**, fue posible elucidar la estructura molecular de los compuestos base de Schiff.

4.2 Espectroscopía FT-IR y RMN de ^1H de compuestos **SB1-SB5**

Los espectros FT-IR de los regio isómeros aislados **SB1-SB5**, registrados en estado sólido, exhiben bandas de absorción características de compuestos bases de Schiff ONN derivados de 1,3-dicetonas reportados previamente en la literatura (ver Figuras A.8–A.12).^{93,152,153} En este sentido, los espectros presentan bandas vibracionales de mediana y fuerte intensidad entre 1545 y 1603 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O, C=N, y/o C=C arilo. Adicionalmente, en los espectros IR de **SB2** y **SB4** se observa la presencia de bandas débiles características del estiramiento de enlace $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en $\sim 2220\text{ cm}^{-1}$, mientras que, los espectros de **SB3** y **SB5** presentan bandas de alta intensidad asociadas a la vibración del enlace C-F en 1322 cm^{-1} .¹²⁹

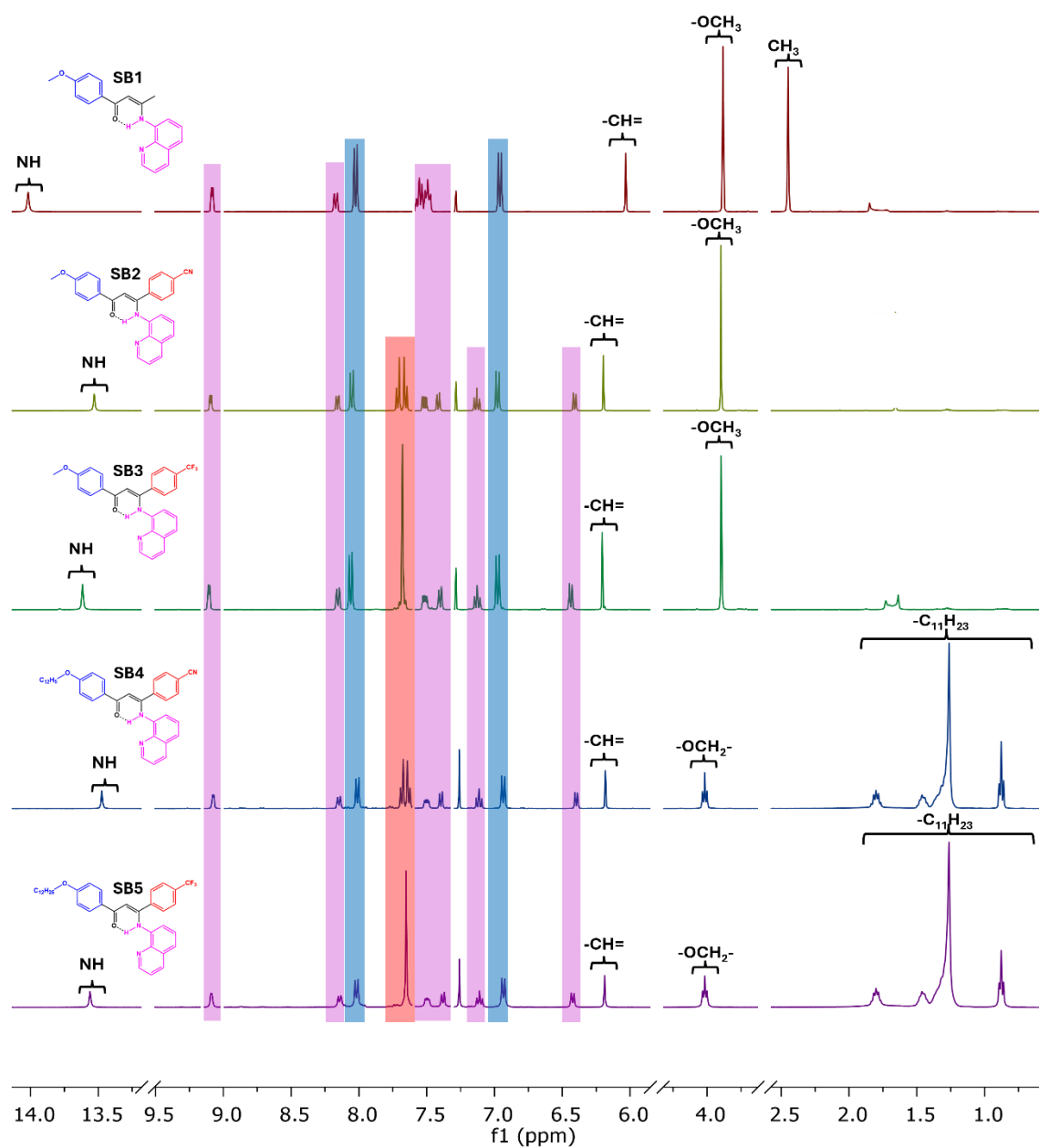


Figura 4.3 Comparativa entre los espectros RMN de ^1H de los regioisómeros aislados SB1-SB5. Espectros tomados en CDCl_3 a 400 MHz y 20°C . Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.

La exploración de los espectros RMN- ^1H de los compuestos aislados **SB1-SB5** (Figura 4.3), revela la presencia de señales asociadas con el tautómero ceto-amina. En este sentido, se observa dos señales singlete entre 6.03-6.21 (1H) y 13.47-14.01 (1H) ppm, atribuidos a los protones metino =CH-, y amino NH, en concordancia con observaciones reportadas para la estructura tautomérica enamina^{144,152}. Para **SB1**, **SB2** y **SB3**, se observan un singlete entre 3.87-3.88 ppm, asociado a las resonancias del metóxido -OCH₃ (MeO). Por otro lado, los espectros **SB4** y **SB5** presentan un triplete a 0.88, un multiplete entre 1.27-1.29, un triplete de doblete a 1.45-1.46, un quintuplete a 1.80 y un triplete a 4.02 ppm (3H:16H:2H:2H:2H), atribuidas a las resonancias de los protones CH₂CH₃, -OC₃H₆C₈H₁₆CH₃, -OC₂H₄CH₂C₉H₁₉, -OCH₂CH₂C₁₀H₂₁ y -OCH₂C₁₁H₂₃, respectivamente, contenidos en la cadena alifática de -OC₁₂H₂₅ (DoO). Adicionalmente, los espectros de **SB1-SB5**, exhiben dos señales doblete entre 6.96-6.98 y 8.04-8.06 ppm (2H:2H), atribuidas a los protones en el anillo aromático del fragmento electro donador (MeO/DoO). Por otro lado, los protones del sustituyente benzonitrilo aparecen como dos dobletes a 7.66/7.71 y 7.65/7.71 (2H:2H) para **SB2** y **SB4**, respectivamente; mientras que, los protones de *p*-C₆H₄CF₃ se muestran como un singlete, que integra por 4H, a 7.65 y 7.67 ppm, respectivamente.

Las resonancias asociadas con el fragmento quinolínico en **SB1** se observan como dos dobletes de doblete a 8.18 y 9.08 ppm, que integran por 1H, y un multiplete entre 7.74-7.57 ppm que integra por 4H. Estas observaciones concuerdan la información espectroscópica reportada previamente para compuestos bases de Schiff derivados de 1,3-dicetonas y 8-aminoquinolina.⁹² Por otro lado, los espectros **SB2-SB4**, exhiben resonancias asociadas con el

heterociclo a manera de un doblete entre 6.40-6.44 ppm, un triplete entre 7.11-7.13 ppm, cuatro dobletes de doblete entre 7.38-7.42 ppm, 7.49-7.52 ppm, 8.13-8.16 ppm y 9.08-9.11 ppm, cada uno integra por 1H. Aunque estos desplazamientos químicos difieren de los observados para **SB1**, también han sido reportados para bases de Schiff derivados de quinolina. La presencia de un anillo aromático muy cerca al sustituyente quinolínico en **SB2-SB4** podría generar este cambio en los desplazamientos químicos, respecto de **SB1**, debido a la anisotropía magnética de los fragmentos aromáticos.

4.3 Caracterización RMN de ^1H de mezcla de regioisómeros SB/SB'

Al comparar los espectros RMN de ^1H de la mezcla de regioisómeros aislados por columna cromatográfica con el del regioisómero puro **SB2**, **SB3**, **SB4** y **SB5**, la presencia de señales de baja intensidad que podrían estar asociadas en todos los casos con el regioisómero formado en menor proporción. La resonancia singlete para N-H aparece desplazada hacia campo bajo de 13.53 a 13.82 ppm, de 13.58 a 13.79, de 13.53 a 13.82 ppm, y de 13.59 a 13.76 ppm; las resonancias del protón metino aparecen más apantalladas de 6.20 a 6.16 ppm, de 6.21 a 6.19 ppm, de 6.19 a 6.15 ppm, y de 6.20 a 6.18 ppm; respectivamente. Las resonancias asociadas a MeO y DoO, permanecen casi inalteradas.

Los espectros, también revelan cambios en los desplazamientos químicos de los dobletes de los anillos aromáticos. En este sentido, las parejas de señales doblete en **SB2** y **SB4**, a 8.05/6.98 ppm ($J=8.9/8.9$ Hz) y 7.71/7.66 ppm ($J=8.4/8.4$ Hz), y, a 8.04/6.96 ppm ($J=8.8/8.8$ Hz) y 7.71/7.65 ppm ($J=8.3/8.3$

Hz); cada par de dobletes asociados a un anillo aromático, ahora se observan a 7.46/6.95 ppm ($J=8.7/8.7$ Hz) y 7.44/6.93 ppm ($J=8.7/8.7$ Hz), y, a 8.13/7.76 ppm ($J=8.4/8.4$ Hz) y 8.13/7.76 ppm ($J=8.5/8.3$ Hz), respectivamente (ver Figura 4.2, A.41 y A.43).

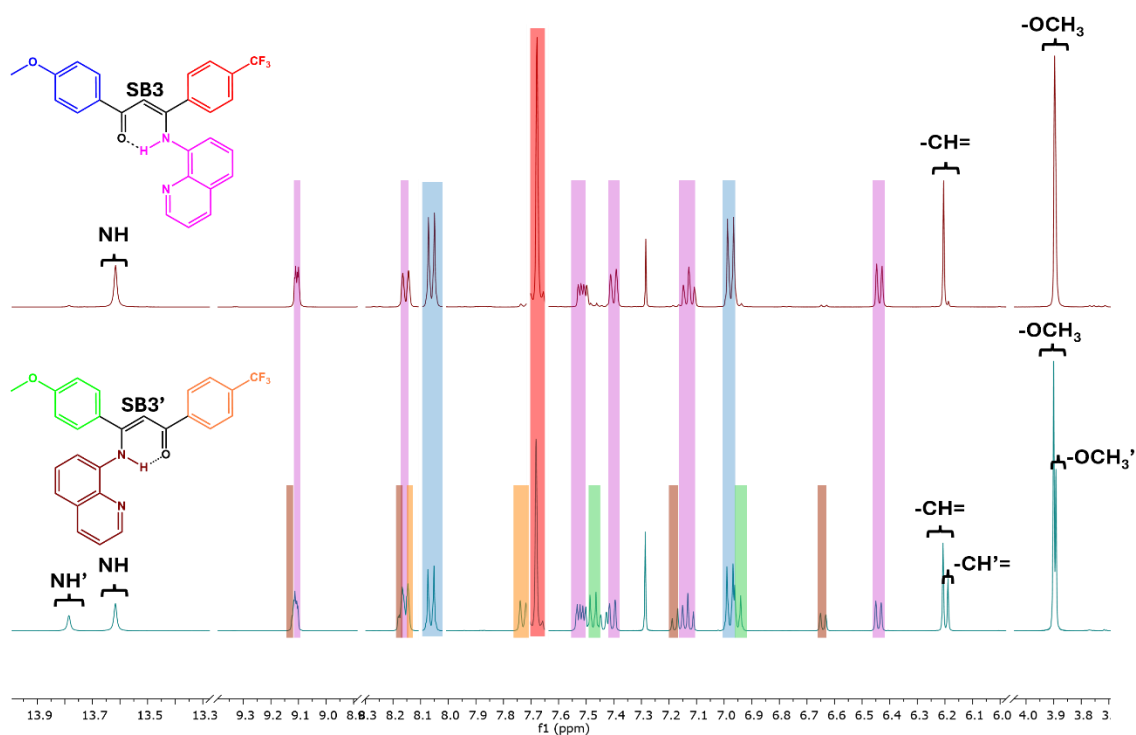


Figura 4.4 Comparativa entre los espectros RMN-¹H de **SB3** (superior) y la mezcla de regioisómeros **SB3/SB3'** (inferior). Espectros tomados en CDCl₃ a 400 MHz y 20°C. Las resonancias asociadas están resaltadas con el color del respectivo fragmento en cada caso.

De igual manera, para **SB3** y **SB5**, la pareja de dobletes atribuidos a los protones de un anillo aromático observados a 8.06/6.98 ppm ($J=8.8/$ Hz) y 8.06/6.96 ppm ($J=8.7/8.8$ Hz), están desplazados a 7.48/6.95 ppm ($J=8.7/8.8$ Hz) y 7.45/6.93 ppm ($J=8.8/8.$ Hz), respectivamente. Por otro lado, el singlete

que aparece a 7.68/7.65 ppm, para el anillo aromático unido a CF₃ aparecen ahora como dos dobletes a 8.16/7.73 ppm ($J=8.3/8.4$ Hz) y 8.15/7.72 ppm ($J= 8.2/8.3$ Hz), para **SB3** y **SB5**, respectivamente (ver Figura 4.4, A.42 y A.44).

Las diferencias en los desplazamientos químicos de las resonancias atribuidas a los protones de los anillos aromáticos terminales, se relaciona con el cambio en la posición del fragmento quinolínico, cuando la condensación ocurre en el otro carbonilo, y la perturbación causada por la proximidad de los fragmentos aromáticos, como se mencionó anteriormente.

4.4 Difracción de rayos X de monocristal.

Monocristales con la calidad adecuada para investigar la estructura molecular de los compuestos base de Schiff **SB1**, **SB2**, **SB3** y **SB4**, por difracción de rayos X, fueron obtenidos mediante evaporación de sus respectivas disoluciones orgánicas saturadas. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal confirmaron la estructura molecular propuesta basada en la evidencia espectroscópica, exhibiendo una arquitectura del tipo base de Schiff ONN como resultado de la condensación de 1,3-dicetonas (**B1-B4**) y 8-aminoquinolina. Las estructuras moleculares de **SB1**, **SB2**, **SB3** y **SB4** con su respectiva numeración están representadas en las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, respectivamente, con las distancias y ángulos de enlace listados en la Tabla 4.2. Los datos cristalográficos experimentales correspondientes a cada estructura están indexados en la sección de Anexos (ver Tablas A.3-A.6).

Tabla 4.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de **SB1-SB4**.

Distancia de enlace (Å)	SB1	SB2	SB3	SB4
C1-C10	1.497(14)	1.484(2)	1.491(3)	1.479(3)
N1-C1	1.342(12)	1.356(18)	1.351(3)	1.365(3)
C1-C2	1.384(13)	1.370(2)	1.369(3)	1.371(3)
C2-C3	1.425(14)	1.436(2)	1.438(3)	1.438(3)
O2-C3	1.255(12)	1.248(19)	1.250(3)	1.246(3)
C3-C7	1.499(14)	1.488(2)	1.483(3)	1.491(3)
O3-C4	1.369(15)	1.370(19)	1.393(3)	1.365(3)
N3-C26	-----	1.140(2)	-----	1.142(3)
F1-C26*	-----	-----	1.317(7)	-----
C21-C26		1.438(2)	1.464(3)	1.432(4)
Ángulo de enlace (°)	SB1	SB2	SB3	
O2-C3-C7	117.86(9)	118.29(14)	118.65(19)	117.9(2)
O2-C3-C2	123.04(9)	121.96(14)	121.60(19)	121.1(2)
C1-C2-C3	124.35(9)	123.63(14)	124.12(19)	124.2(2)
N1-C1-C2	120.60(9)	121.79(14)	121.38(19)	121.3(2)
C2-C1-C10	119.36(9)	119.15(13)	118.77(18)	119.7(2)
N1-C1-C10	119.98(9)	118.81(12)	119.62(17)	118.7(2)
C1-N1-C11	128.36(9)	129.12(14)	130.64(18)	128.9(2)

*Distancia promedio.

El compuesto **SB1** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, **SB2** y **SB4** cristalizaron en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, y **SB3** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, en cada caso, una sola molécula conforma la unidad asimétrica. La estructura molecular confirma la naturaleza monomérica de los compuestos, y que adoptan la conformación Z-s-Z, consistente con el isómero tautomérico ceto-amina.⁹⁴ En este contexto, el plano principal (-O2-C3-C2-C1-N1H1-), el esqueleto de la conformación β-

enaminona, forma un *pseudo* anillo aromático de seis miembros. Los ángulos de enlace en C1/C2/C3 para **SB1**, **SB2**, **SB3** and **SB4** son 120.60/124.35/123.04°, 121.79/123.63/121.96°, 121.38/124.12/121.60°, 121.3/124.2/121.1°, respectivamente. Estos valores son bastante cercanos al valor idealizado de 120° para sistemas atómicos con hibridación sp^2 . El análisis de las distancias de enlace O2-C3, C3-C2, C2-C1, C1-N1 (ver Tabla 4.1), con algunas variaciones entre los cuatro compuestos, indican la presencia de un sistema electrónico π -conjugado,^{136,156} a través de un *pseudo* heterociclo formado como consecuencia del enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 con $d_{N\cdots O}$ = 2.666(12) Å, 2.643(17) Å, 2.645(2) Å y 2.639(2) Å respectivamente, cerrando el *pseudo* anillo plano de seis miembros debido a un fragmento resonante $\cdots O2=C3-C2=C1-N1-H1\cdots$.¹⁵⁷ Todos los parámetros cristalográficos concuerdan favorablemente con información estructural previamente reportada para derivados enaminonas sustituidos con fragmentos orgánicos u organometálicos.^{92,96,144}

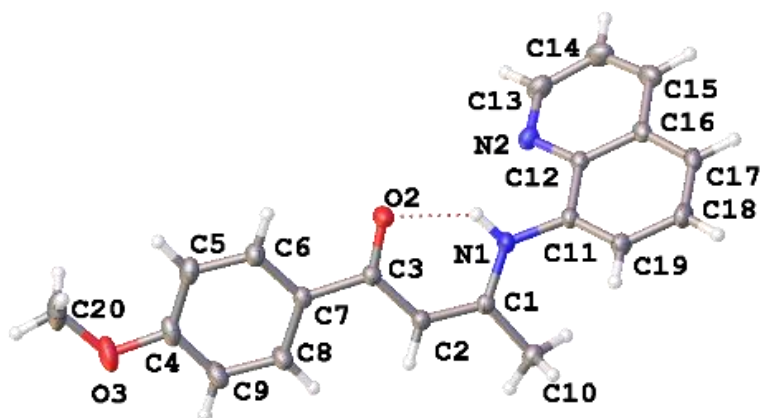


Figura 4.5 Diagrama ORTEP de **SB1** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea punteada.

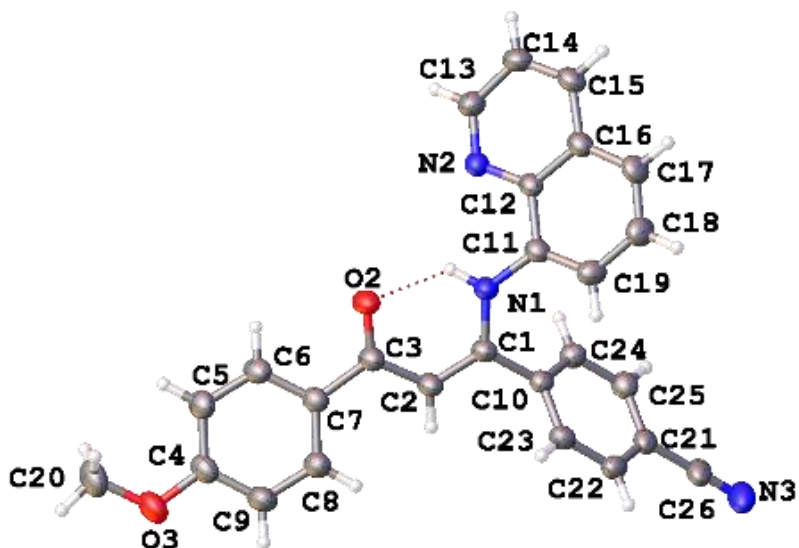


Figura 4.6 Diagrama ORTEP de **SB2** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea punteada.

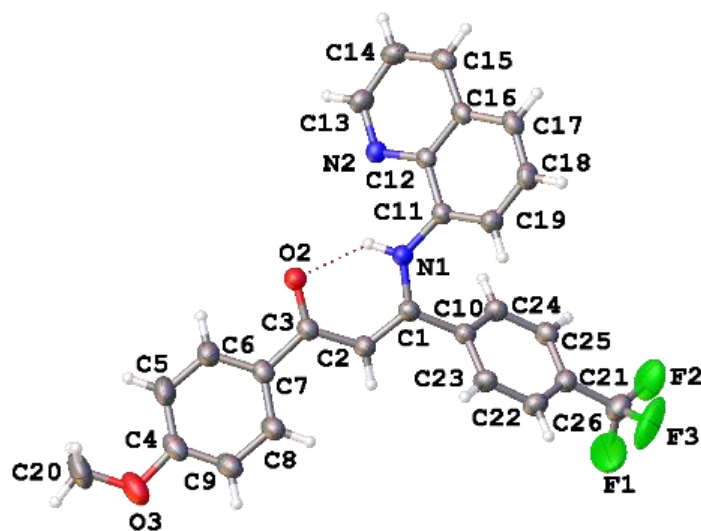


Figura 4.7 Diagrama ORTEP de **SB3** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea segmentada.

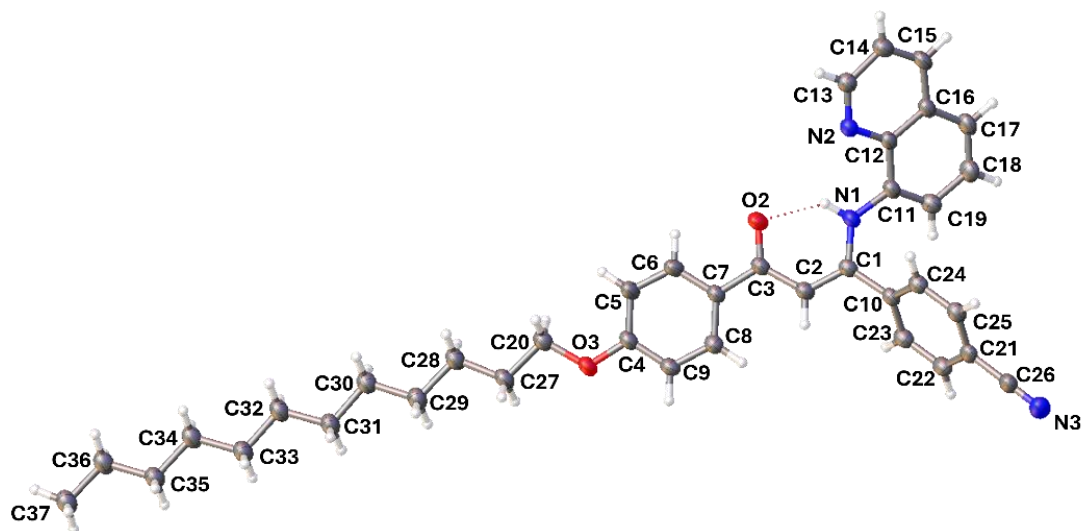


Figura 4.8 Diagrama ORTEP de **SB4** con su respectiva numeración atómica. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad y el enlace de hidrógeno intramolecular N1-H1 $\cdots$ O2 está dibujado con línea segmentada.

En **SB1-SB4**, el anillo aromático (-C4-C5-C6-C7-C8-C9-) unido al fragmento electro-donador forma un ángulo diedro con el plano central de 11.46°, 16.40°, 13.33° y 3.14° respectivamente. Adicionalmente, el Segundo anillo aromático unido al grupo electro-aceptor (-C10-C24-C25-C21-C22-C23-), presente en **SB2**, **SB3** and **SB4**, se desvía 50.96°, 49.18°, and 45.66°, respectivamente, con respecto del plano principal de la enaminona. El *pseudo* heterociclo y los dos planos contenidos en el fragmento quinolínico, **q₁**: (-C11-C12-C16-C17-C18-C19-) y **q₂**: (-C12-N2-C13-C14-C15-C16-), forman ángulos diedros con valores promedio de 55.58°, 42.32°, 36.01° y 43.11° para **SB1**, **SB2**, **SB3** y **SB4**, respectivamente.

La estabilidad de las estructuras cristalinas de los compuestos **SB1-SB3** fue atribuida a interacciones de enlace de hidrógeno intermolecular e interacciones π entre los fragmentos quinolínicos. Las distancias de enlaces de hidrógeno intermolecular y sus respectivas coordenadas de simetría está detallados en la Tabla 4.3.

Para **SB1**, se observaron interacciones intermoleculares π - π por desplazamiento antiparalelo de los anillos aromáticos de los sustituyentes quinolina. Los planos **q₁** y **q₂** en el fragmento quinolínico interactúan con el plano **q₁ⁱ** de una quinolina adyacente, con distancias entre centroides de 3.597 y 3.746 Å, y distancias de desplazamiento de 1.248 y 1.444 Å, respectivamente (Figura 4.9). En esta conformación, la presencia de interacciones tipo enlace de hidrógeno débil C17-H17...O2ⁱ de 3.370 Å (distancia átomo donador-átomo aceptor), y C19-H19...O2ⁱⁱ de 3.480 Å, fueron observadas.

Tabla 4.3 Distancias de enlace de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, y coordenadas de simetría para **SB1-SB4**.

Compuesto	D-H⋯A	d(D-H) Å	d(H-A) Å	d(D-A) Å	D-H-A °
SB1	N1-H1⋯O2	0.86	1.97	2.666(12)	136.8
	C17H17⋯O2 ⁱ	0.93	2.61	3.370(13)	139.3
	C19H19⋯O2 ⁱⁱ	0.93	2.83	3.480(16)	128.4
SB2	N1-H1⋯O2	0.86	2.03	2.643(17)	127.7
	C5H5⋯O2 ^{iv}	0.93	2.73	3.489(2)	139.4
	C22-H22⋯O2 ⁱⁱ	0.93	2.48	3.264(2)	142.7
	C18-H18⋯O3 ^v	0.93	2.92	3.496(3)	121.8
	C19-H19⋯O3 ^{vi}	0.93	2.73	3.353(2)	125.3
SB3	N1-H1⋯O2	0.86	1.98	2.645(2)	133.7
	C15-H15⋯O2 ^{vii}	0.93	2.76	3.350(3)	122.4
	C6-H6⋯F3 ^{viii}	0.93	2.91	3.490(8)	121.4
	C5-H5⋯F3A ^{viii}	0.93	2.61	3.293(9)	130.6
	C25-H25⋯O2 ^{ix}	0.93	2.70	3.354(3)	128.3
	C25-H25⋯N2 ^{ix}	0.93	2.63	3.370(3)	136.8
	C24-H24⋯F1A ^x	0.93	2.85	3.498(7)	127.9
SB4	N1-H1⋯O2	0.86	2.05	2.639(2)	125.2
	C22-H22⋯O2 ⁱⁱ	0.93	2.50	3.268(4)	140.2
Coordenadas de simetría					
ⁱ 1-x,1-y,2-z	ⁱⁱ -1+x,+y,+z	ⁱⁱⁱ 1-x,1-y,-z		^{iv} 2-x,-y,1-z	
^v -1+x,+y,-1+z	^{vi} 1-x,-y,1-z	^{vii} 1-x,1-y,1-z		^{viii} +x,+y,-1+z	
^{ix} +x,1/2-y,1/2+z	^x +x,1/2-y,-1/2+z	^{xi} -x,3-y,-z			

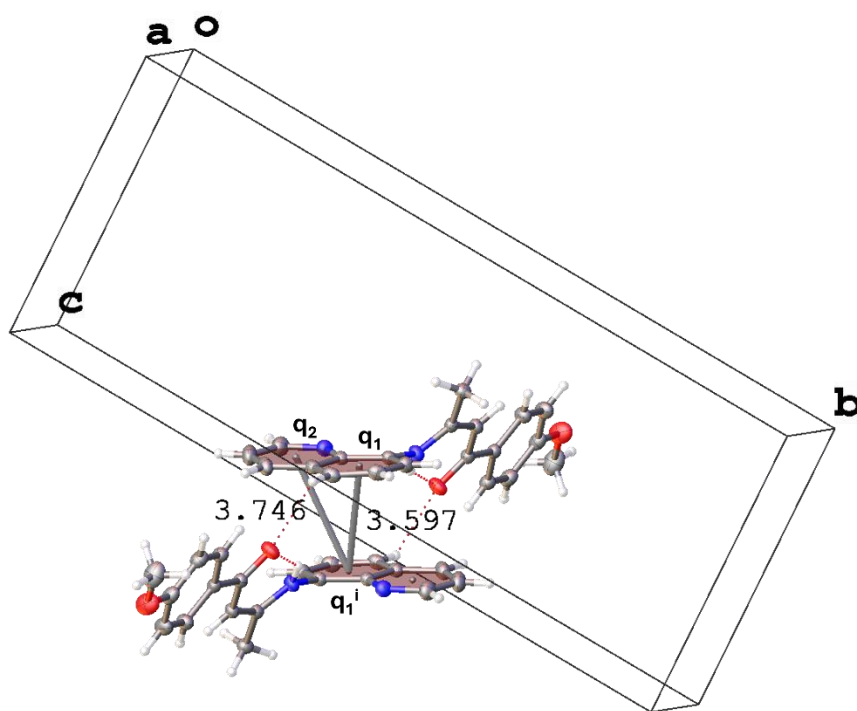


Figura 4.9 Interacciones intermoleculares π - π de desplazamiento antiparalelo entre q_1 y q_2 con q_1^i en el empaquetamiento cristalino **SB1**.

El análisis del empaquetamiento cristalino de **SB2** revela una superposición antiparalela entre los fragmentos quinolínicos. En esta conformación, los planos q_1 y q_2 interactúan con el plano q_1^{iii} de una molécula adyacente, con una distancia entre centroides de 3.964 y 3.842 Å, y un desplazamiento de 1.905 and 1.603 Å, respectivamente, valores mayores a los observados para esta familia de compuestos. La estructura cristalina de **SB2** se estabiliza principalmente por interacciones débiles de enlace de hidrógeno intermolecular C5-H5 $\cdots$ O2 iv y C22-H22 $\cdots$ O2 ii de 3.489 y 3.264 Å, respectivamente, entre un átomo de oxígeno en el esqueleto β -cetoimina e

hidrógenos aromáticos contenidos en los sustituyentes $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$ y $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$, respectivamente. Adicionalmente, interacciones intermoleculares $\text{C18-H18}\cdots\text{O3}^v$ y $\text{C19-H19}\cdots\text{O3}^{vi}$ de 3.496 y 3.353 Å, respectivamente, entre el átomo de oxígeno en el fragmento anisilo e hidrógenos aromáticos de dos fragmentos quinolínicos diferentes. Estas interacciones intermoleculares, generan un arreglo de moléculas apiladas con una disposición alternada de los grupos electro-donadores y electro-aceptores (ver Figura 4.10).

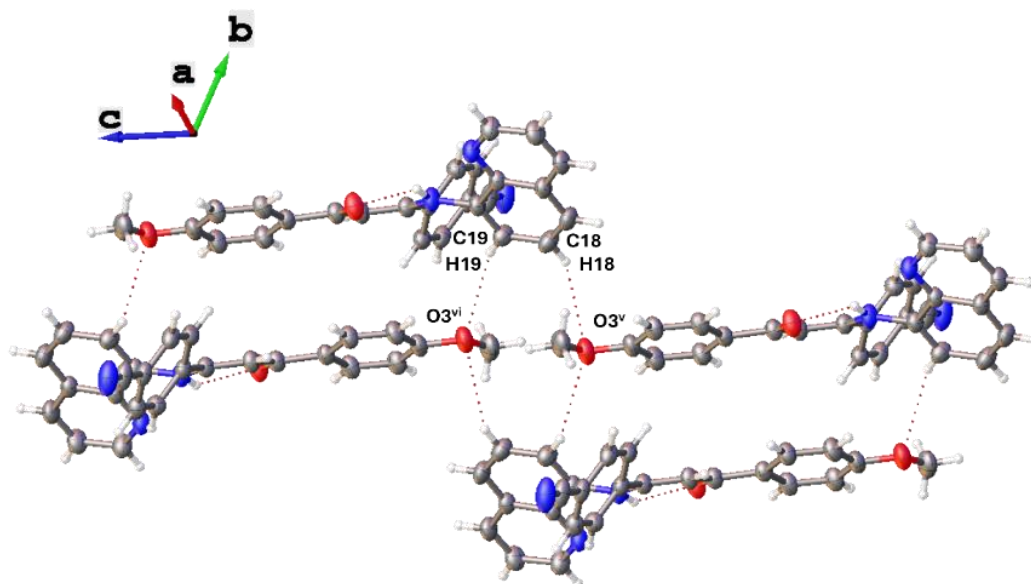


Figura 4.10 Enlaces de hidrógeno intermolecular $\text{C18-H18}\cdots\text{O3}^v$ y $\text{C19-H19}\cdots\text{O3}^{vi}$ en empaquetamiento cristalino de **SB2**.

Para la estructura cristalina de **SB3** se observa interacciones intermoleculares tipo $\pi\text{-}\pi$ entre los planos $\mathbf{q}_2$ y $\mathbf{q}_1^{vii}$ de fragmento quinolinas adyacentes, esta interacción presenta la menor distancia entre centroides y de desplazamiento, de 3.648 Å y 1.076 Å, respectivamente, respecto a sus congéneres. La

superposición de los fragmentos quinolínicos de moléculas vecinas, favorece la interacción C15-H15 $\cdots$ O2^{vii} de 3.350 Å entre las mismas moléculas. Adicionalmente, enlaces de hidrógeno intermoleculares C6-H6 $\cdots$ F3^{viii} y C5-H5 $\cdots$ F3A^{viii} de 3.49 y 3.29 Å, son observados. Estas interacciones crecen a lo largo del eje cristalográfico *c* y resultan en un arreglo molecular con los sustituyentes donador y aceptor dispuesto de forma alterna (Figura 4.11). El empaquetamiento molecular se completa con la interacción C25-H25 $\cdots$ O2^{ix} y C25-H25 $\cdots$ N2^{ix} entre átomos de hidrógeno en el anillo aromático del grupo aceptor, y un oxígeno en el esqueleto molecular principal (3.354 Å) y un átomo de nitrógeno en un anillo aromático de la quinolina (3.370 Å). Finalmente, un enlace de hidrógeno intermolecular C24-H24 $\cdots$ F1A^x de 3.498 Å, es observado (Figura 4.12).

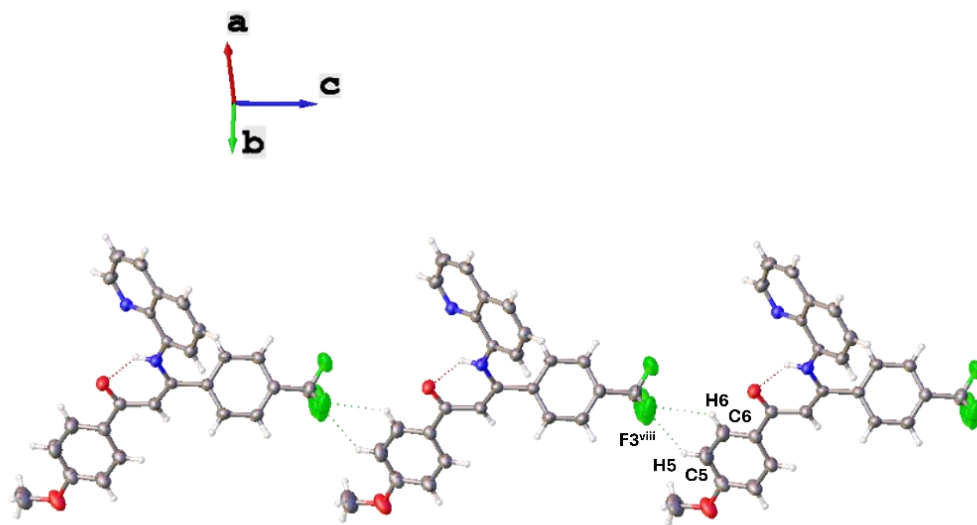


Figura 4.11 Enlace de hidrógeno intermolecular C6-H6 $\cdots$ F3^{viii} y C5-H5 $\cdots$ F3A^{viii} en empaquetamiento cristalino de SB3.

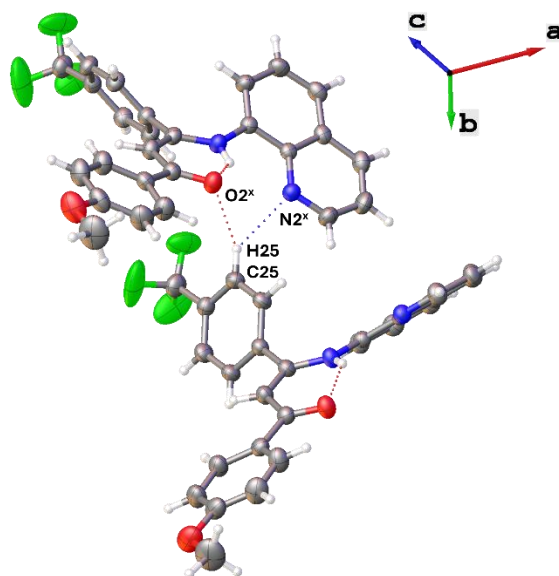


Figura 4.12 Enlaces de hidrógeno intermolecular C25-H25 $\cdots$ O2^{ix} y C25-H25 $\cdots$ N2^{ix} en empaquetamiento cristalino de **SB3**.

Finalmente, en la estructura cristalina de **SB4**, se observa una interacción π - π por desplazamiento antiparalelo entre los planos $\mathbf{q}_2$ y $\mathbf{q}_2^{\text{xi}}$ de quinilonas adyacentes, con una distancia entre centroides de 3.660 Å y un desplazamiento de 1.247 Å. La estabilidad del empaquetamiento tridimensional se complementa con la interacción intermolecular C22-H22 $\cdots$ O2ⁱⁱ de 3.489 Å, descrita anteriormente para **SB2** (ver Figura 4.13).

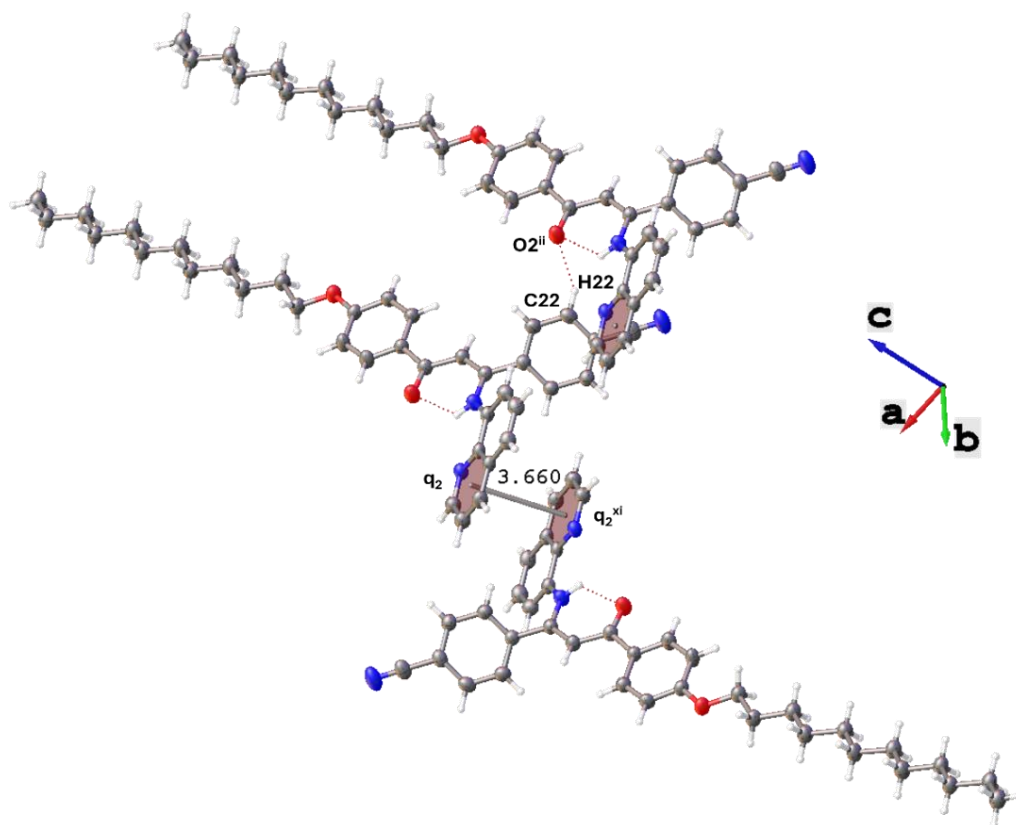


Figura 4.13 Interacción intermolecular π - π de desplazamiento antiparalelo entre q_2 con q_2^{xi} , y enlace de hidrógeno intermolecular C22-H22 $\cdots$ O2 ii en empaquetamiento cristalino de **SB4**.

Es importante mencionar, que parte de los resultados discutidos en el presente capítulo han sido publicados en el artículo: *Isolated Dipolar ONN-Schiff Base Regioisomers: Synthesis, Characterization and Crystallographic Study*. Molecules 2024, 29, 5863.¹⁵⁸

Capítulo 5. Síntesis de precursores metaloporfirínicos de Tierras Raras (III).

Los enfoques que existen en la literatura para preparar metaloporfirinos SD conteniendo ligandos auxiliares, generalmente involucran la obtención de un monoporfirinato basado en iones de tierras raras (TR(III)) como compuesto intermedio. Estos compuestos se forman en etapas iniciales de la reacción que involucran la introducción de los centros metálicos en el macrociclo porfirínico. Debido a los altos números de coordinación y grandes radios iónicos que presentan los cationes TR(III), estos sistemas moleculares suelen incluir otras especies coordinantes como moléculas de solvente o aniones pequeños, que permiten estabilizar la esfera de coordinación. Estas entidades de coordinación se caracterizan por ser lábiles, y pueden ser fácilmente desplazadas por ligandos más estables y de mayor denticidad ($\gg K_f$). En este sentido, *Boncella* reportó en 2002,⁴⁰ la obtención de precursores monoporfirínicos del tipo $\text{Ln}(\text{TPP})(\text{DME})\text{Cl}$, donde DME=dimetoxietano y $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ y Ho . Sin embargo, las rigurosas condiciones que implica la síntesis de los compuestos finales han limitado su uso como precursores monoporfirínicos. Por otro lado, el grupo de *H. He* reportó la síntesis de monoporfirinos triaco coordinados de Ln(III) $[\text{LnTPP}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$, donde $\text{Ln} = \text{Yb}$ y Er .⁴² Las condiciones de formación de estos precursores monoporfirínicos requieren el uso de atmósfera inerte y solventes secos, y la concentración de sales precursoras alcanzadas es difícil de comprobar. Sin embargo, los monoporfirinos han resultado ser bastante estables, esto favorece el uso de condiciones de reacción más favorables en la etapa subsecuente de síntesis que implica incorporar el ligando auxiliar al sistema molecular. Adicionalmente, es importante mencionar el trabajo publicado por *Ishikawa* y colaboradores,⁴⁴ para la obtención de monoporfirinos de TR(III)

del tipo $[\text{Ln}(\text{TPP})]\text{Cl}$, donde TPP = *tetraphenyl porphyrine*. Que a pesar de que la reacción para obtener este compuesto se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, a diferencia de los dos métodos anteriormente descritos, no requiere la utilización de sales anhidras ni solventes secos, y las condiciones de reacción para incorporar el ligando auxiliar son fácilmente implementables en un laboratorio estándar.

5.1 Caracterización de metaloporfirinos por espectroscopía UV-visible.

Este método instrumental, es de gran utilidad en la caracterización de compuestos porfirínicos de coordinación, permitiendo identificar de forma cualitativa el avance de las reacciones de metalación de los macrociclos pirrólicos. En este sentido, el avance de las reacciones y los productos obtenidos, se caracterizaron principalmente por espectroscopía de absorción UV-visible.

Las múltiples bandas de absorción que presentan sus espectros de absorción electrónica se originan en el sistema electrónico π porfirínico altamente deslocalizado, y la posición, forma, e intensidad de estas bandas de absorción es modulada por la estructura porfirínica y su ambiente.¹⁵⁹ En este sentido, las porfirinas libres presentan espectro de absorción UV-visible característico, conformado por una banda B(0,0) o Soret de mayor intensidad entre 390-425 nm, y cuatro bandas Q de un orden de magnitud menos intensas $Q_y(0,1)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(0,1)$ y $Q_x(0,0)$ entre 500-700 nm, asociadas a transiciones $\pi-\pi^*$ intraligando.⁴⁰ En este contexto, las porfirinas *meso-A₄*-

tetrafenil sustituidas y sus derivados, presentan un espectro característico donde la intensidad y energía de las bandas Q sigue el patrón $Q_y(1,0) > Q_y(0,0) > Q_x(1,0) > Q_x(0,0)$ (ver Figura 5.1, izquierda).¹⁶⁰

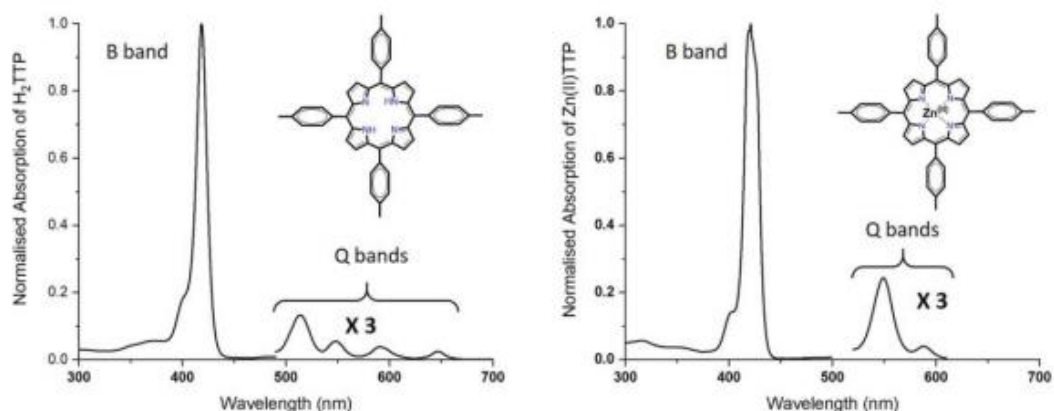


Figura 5.1 Espectro UV-vis de TPP (izquierda) y Zn(II)-TPP (derecha). Imagen tomada de Ref.¹⁵⁹

Este espectro se ve alterado cuando una especie metálica se coordina con el núcleo tetraaza del macrociclo (ver Figura 5.1). Típicamente los complejos de porfirina siguen el modelo de Gouterman de los cuatro orbitales para su estructura electrónica, con dos orbitales HOMO y dos orbitales LUMO.^{18,160–162} La porfirina libre presenta una geometría D_{2h} y tras la metalación aumenta la simetría a un grupo puntual D_{4h} , esto causa degeneración de los dos orbitales frontera LUMO, y reduce el número de transiciones permitidas. En este sentido, después de la formación de complejos de Ln(III) existe un cambio distintivo en el espectro, la banda Soret se mueve ligeramente hacia el rojo, y el número de bandas Q se reduce a dos (ver Figura 5.1, derecha). La banda de menor energía (banda a) se identifica como Q(0,0) del estado

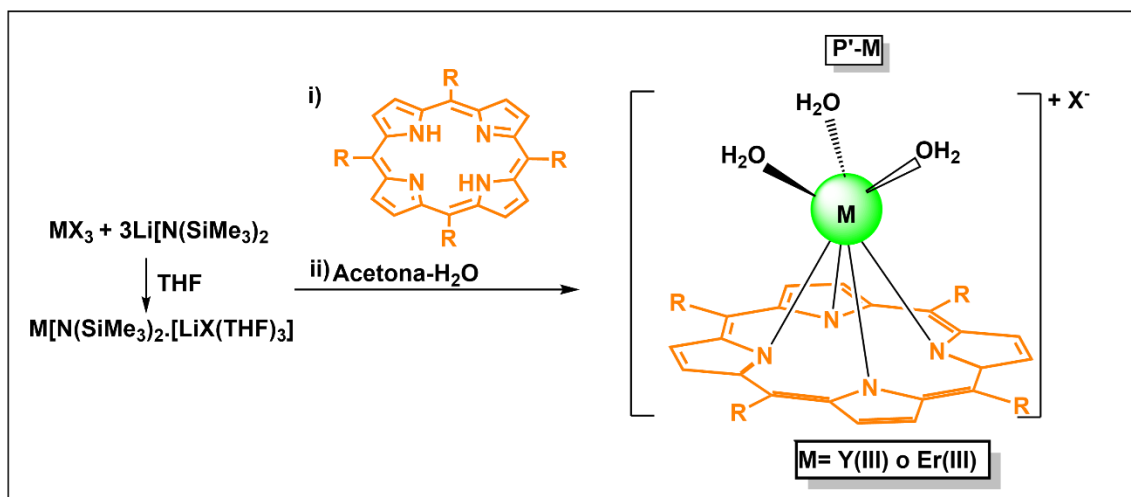
excitado singlete más bajo S_1 , mientras que, la segunda banda (banda b) es su sobretono vibracional y es identificada como $Q(1,0)$.^{18,160–162}

En este contexto, en este capítulo se explora la síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III) empleando los protocolos sintéticos descritos por *H. He* e *Ishikawa*. Adicionalmente, se detalla su caracterización por FT-IR medio, y espectroscopía UV-vis.

5.2 Síntesis de precursores monoporfirínicos de TR(III).

5.2.1 Síntesis de compuestos P'-M. Método A.

Esta metodología implica la formación de complejos monoporfirínicos precursores de iones TR(III) conteniendo moléculas de agua como ligandos auxiliares (ver Esquema 5.1).⁴² Para ello es necesario sintetizar un aducto $M[N(SiMe_3)_2]_3x[LiCl(THF)_3]$,¹⁶³ partiendo de la sal anhidra del metal (MCl_3 , donde M= tierra rara) en condiciones de atmosfera inerte. Posteriormente, en presencia del ligando TPP porfirínico y bis(2-metoxietil)éter (diglima), se forman especies inestables del tipo “[{(Me₃Si)₂N}M(III){porfirinato}]” en disolución de THF. En el tratamiento final con agua se obtiene complejos catiónicos del tipo $[M(porfirina)(H_2O)_3]Cl$ donde M= Ln(III) o Y(III). Este protocolo ha sido descrito en la síntesis de monoporfirinatos de Yb(III), Er(III) y Nd(III); conteniendo ligandos auxiliares bidentados y tridentados, tanto neutros como aniónicos.^{38,43,164}



Esquema 5.1 Ruta de síntesis para la obtención del complejo precursor tri-acuo monoporfirínico $P'-M$. Imagen adaptada de Ref.¹⁶⁵

En este contexto, se utilizó sales anhidras de Y(III) y Er(III) como fuente del catión metálico, y **TPP** como ligando porfirínico. Las condiciones anhidras se controlaron utilizando técnicas de Schlenk estándar, y la secuencia de reacción se realizó siguiendo el protocolo descrito en la literatura, sin caracterización de compuestos intermedios formados en cada etapa de reacción.⁴² Los compuestos finales obtenidos, se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción UV-visible. En este sentido, al comparar los espectros de absorción electrónica de los productos obtenidos de las reacciones de complejamiento para Y(III) y Er(III), con el espectro de la TPP libre (Figura 5.2), se observa que no hay desplazamiento de la banda Soret, y tampoco se aprecia variación en la intensidad o disminución del número de bandas Q entre 500 y 700 nm. Por el contrario, en para los dos metales Y(III) y Er(III), se observa un patrón de absorción bastante similar al espectro de la porfirina libre.

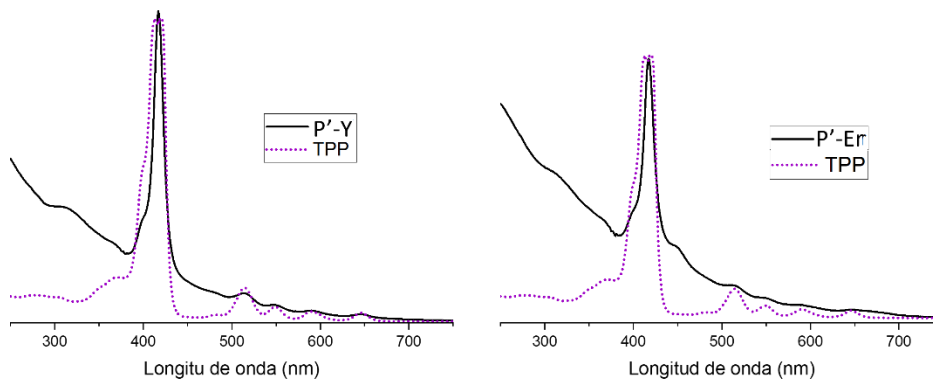


Figura 5.2 Espectros de absorción UV-vis de los de los productos aislados de las reacciones de **P'-Y** (izquierda) y **P'-Er** (derecha).

Adicionalmente, el análisis de los productos obtenidos, mediante espectrometría de masas de alta resolución (MS-ESI) no reveló indicios de una coordinación del centro metálico con el cromóforo (ver Figura 5.3). Los iones m/z^+ calculados fueron 755.17 y 832.19 para los compuestos derivados de Y(III) y Er(III), respectivamente. En ambos casos se observó espectros ruidosos con la misma señal predominante a un m/z^+ de 615.23, esta ionización está asociada al ion molecular $[TPP]^+$ que corresponde a la *meso-A*₄-tetrafenilporfirina libre cuya masa molar es de 614.73 g·mol⁻¹. Estas observaciones experimentales confirmaron que no fue posible obtener los complejos precursores mediante la ruta de síntesis descrita por el grupo de investigación de *H. He*, propuesta inicialmente en el proyecto de tesis.¹⁶⁶

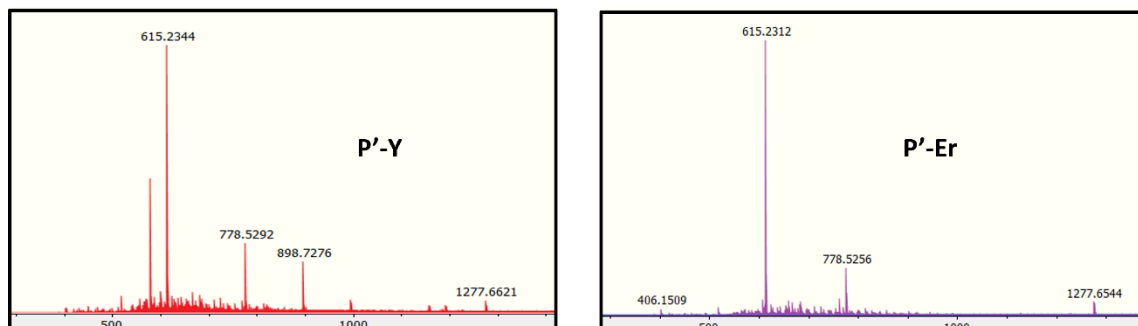
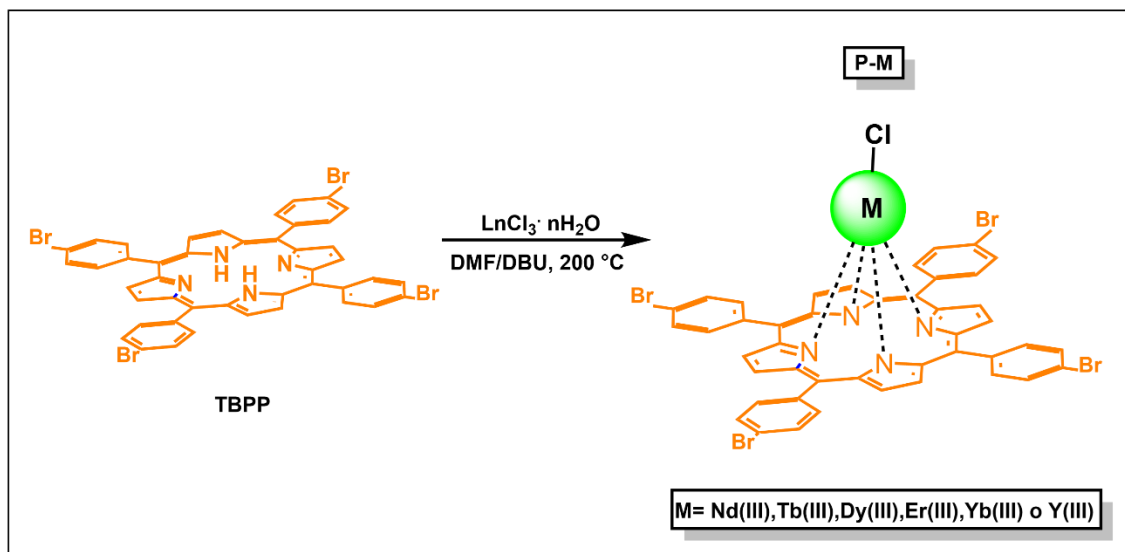


Figura 5.3 Espectros MS-ESI de los monoporfirinatos de **P'-Y** (izquierda) y **P'-Er** (derecha).

5.2.2 Síntesis de compuestos **P-M**.



Esquema 5.2 Ruta de síntesis para la obtención del complejo precursores monoporfirínicos tipo **P-M**.

Esta reacción se lleva a cabo en DMF, en presencia de DBU y sales hidratadas de Ln(III) e Y(III), como fuente del ion metálico. Como resultado se obtiene un precursor metaloporfirínico, que de acuerdo con la estructura propuesta por los autores contiene un cloruro como ligando auxiliar. Posteriormente, para obtener el complejo final $[Ln(TPP)(cyclen)]Cl$, se lleva a cabo una reacción entre el precursor monoporfirínico de TR(III) con el ligando cyclen en medio metanólico.⁴⁴

Los precursores monoporfirínicos **P-M** donde M= Y(III), Yb(III), Er(III), Dy(III), Tb(III) y Nd(III), se sintetizaron en DMF bajo atmósfera de dinitrógeno (ver Esquema 6.2). Para esto se empleó TBPP como ligando porfirínico, y un exceso (6:1) de una sal hidratada de TR(III). También se adicionó un exceso de DBU (5:1, respecto a TBPP) como base, que además ofrece selectividad en la reacción, previniendo la generación de compuestos del tipo DD debido a que temporalmente se coordina al centro metálico generando un impedimento estérico que previene la coordinación de una segunda porfirina.¹⁶⁷ Es importante señalar que en la metodología reportada, se adiciona un 20% de DBU respecto al volumen de DMF, sin embargo, en estas condiciones se forma un sólido café inmediatamente después de adicionar la base y no es posible llegar al compuesto deseado. La reacción se mantuvo en agitación a 190°C y se monitoreo por espectroscopía UV-vis, después de 36 horas de reacción no se observó avance en la misma. Una vez detenida la reacción, se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar temperatura ambiente. La mezcla se trató con agua desionizada, resultando en la formación de un precipitado violeta oscuro. El sólido se separó por filtración y se lavó con agua para desplazar residuos de solvente (DMF). El residuo de la filtración

se secó bajo presión reducida, luego se disolvió en metanol, y se filtró nuevamente. Finalmente, el solvente fue removido de la solución metanólica para obtener los compuestos **P-M**, donde M= Nd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Yb(III) e Y(III), como sólidos purpura-violetas con rendimientos entre 39-48%. La obtención de estos compuestos **P-M** se confirmó por MS-ESI, los espectros completos se encuentran en la sección de anexos (ver Figuras A.55 – A.59). Mediante este análisis fue posible identificar señales (m/z) asociadas a los iones moleculares de **[M(TBPP)Cl]**, observándose un patrón de fragmentación similar para la serie de compuesto.

Los sólidos son térmicamente estables y en presencia de oxígeno. Los compuestos **P-M** son solubles en dietil éter, DCM, cloroformo, acetona, THF, DMSO, MeOH y EtOH, e insolubles en solventes no polares como hexano. En DCM los monoporfirinatos **P-M** son estables en periodos de tiempo moderados, observándose la aparición de porfirina libre en tiempos prolongados. En solventes coordinantes como MeOH y DMSO presentan una mayor estabilidad por lapsos más extensos.

Es importante mencionar que el monoporfirinato **P-Nd**, resultó ser altamente inestable en solución: tan solo unos minutos en DCM y algunas horas en MeOH. La inestabilidad que presentan estos compuestos derivados de Nd(III) ha sido reportando previamente para estructuras similares.^{164,166} La cual estaría condicionada por el tamaño del radio iónico de Nd(III) de 1.163 Å, que es mucho más grande en comparación al menor, Yb(III) de 1.042 Å, y mayor, Tb(III) de 1.095 Å, dentro de la serie estudiada (Tb-Yb).¹⁶⁸ En este sentido, al tener un mayor tamaño, presenta una mayor distancia respecto al

dianión porfirínico, y por tanto una menor atracción en comparación a los otros centros metálico, promoviendo la demetalación del monoporfirinato formado.^{164,166} Este comportamiento, se replica para iones lantánido más voluminosos como La(III) y Ce(III), con radios iónicos de 1.216 y 1.196 Å,¹⁶⁸ respectivamente. En este contexto, los intentos por sintetizar compuestos tipo **P-M** de estos cationes siguiendo esta ruta sintética, fueron infructíferos sin observarse resultados que evidencien la metalación del anillo porfirínico.

5.3 Caracterización FT-IR de monoporfirinatos de TR(III)

Los espectros FT-IR medio registrados en estado sólido para **P-M** presentan espectros bastantes similares entre sí, con la presencia de las mismas bandas características (Ver Tabla 6.1 y Figuras A.13-A.19). En el análisis de los espectros, se puede observar que la vibración asociada a N-H de la porfirina a 3312 cm⁻¹ desaparece tras la metalación. Por otro lado, una banda ancha menos defina y de mediana intensidad se observa a ~3400 cm⁻¹, la cual puede atribuirse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H, probablemente debido a la presencia de moléculas de metanol coordinadas a los centros metálicos.⁴² También es posible observar que la banda de baja intensidad ~1700 cm⁻¹ atribuida al *bending* del enlace N-H del fragmento pirrol de la porfirina libre,¹²⁹ desaparece al formar el compuesto de coordinación. También se puede identificar en los espectros FT-IR, bandas asociadas al estiramiento de los enlaces C=C, C=N y C-N, en ~1650, ~1470 y ~1260, respectivamente. Estas bandas de absorción se asignaron a partir de un espectro FT-IR simulado a partir del análisis de frecuencias realizado para

una estructura similar, reportado previamente por nuestro grupo de investigación.¹⁶⁹ Adicionalmente, se observa la presencia de una banda vibracional $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ asociada al enlace Br-C.¹²⁹

Tabla 5.1 Bandas experimentales (cm^{-1}) y frecuencias vibracionales calculadas (cm^{-1}) para **P-M** basadas en FT-IR de estado sólido (discos KBr).

Atribución	Calc. ^a (cm^{-1})	P-M					
		Yb	Er	Dy	Tb	Nd	Y
		Experimental (cm^{-1})					
$\nu(\text{O-H})$	3474	3444	3440	3432	3439	3436	3438
$\nu^{\text{as}}(\text{=C-H arilo})$	3200	2952	2926	2934	2925	2924	2923
$\nu^{\text{s}}(\text{=C-H arilo})$	3100	2855	2861	2857	2859	2857	2859
$\nu(\text{C=C arilo})$	1565	1650	1654	1649	1650	1649	1653
$\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$	1484	1475	1476	1474	1471	1470	1473
$\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$	1407	1388	1385	1394	1396	1383	1386
$\delta^{\text{s}}(\text{C-H})$	1258	1271	1262	1277	1267	1256	1269
$\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$	1114	1071	1070	1069	1072	1067	1070
$\nu(\text{C-Br})$	---	999	995	1006	1002	987	996
$\gamma(\text{C-H})$	800	801	800	798	802	796	799

^a Parámetros calculados para un compuesto similar, tomados de referencia¹⁶⁹.

5.4 Estudio de los espectros de absorción de las monoporfirinatos de TR(III).

Los espectros de absorción electrónica UV-vis de los metaloporfirinatos de TR(III), se midieron a 298K en DCM en concentraciones de $2 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en un rango de 200 a 800 nm. Las bandas de absorción más importantes están

detalladas en las Tabla 5.2. Los espectros completos de todos los compuestos se encuentran en la sección Anexos (ver Figura A.46).

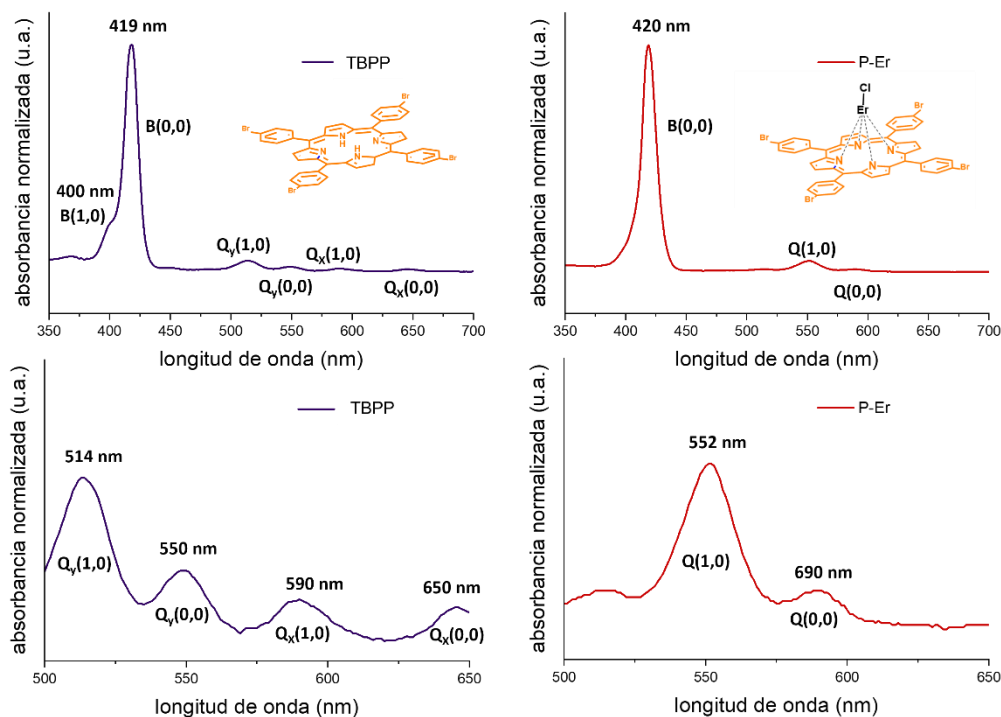


Figura 5.4 Espectros de absorción UV-visible de **TBPP** (izquierda) y **P-Er** (derecha). Espectros medidos en disoluciones de concentración $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en DCM.

Los espectros de absorción electrónica de los compuestos **P-M**, exhiben un patrón característico para complejos monoporfirínicos de TR(III) descritos en la literatura (ver Figura 5.4, derecha).^{41,42,44,162} No se evidencia un cambio significativo en los coeficientes de absortividad molar (ϵ) al pasar de **TPBB** [$\lambda(\log \epsilon)$: 400(4.91), 419(5.63), 515(4.33), 548(4.06), 589(3.92), 647(3.84)] al compuesto de coordinación derivado de TR(III). El análisis de los espectros reveló la presencia la banda Soret de alta intensidad a una longitud

de onda de 420-421 nm, con un desplazamiento batocrómico de ~2 nm con respecto al ligando **TBPP**. Adicionalmente, se observan dos bandas Q, una más energética e intensa a 551-552 nm y otra de menor intensidad a 590-592 nm, atribuidas a Q(0,1) y Q(0,0), respectivamente (ver Tabla 5.2). Los espectros de absorción electrónica son casi idénticos para la familia de compuestos, con pequeñas variaciones. En este sentido, se observa una tendencia en las bandas Q(1,0) y Q(0,0), las cuales varían de 552 a 551 nm y de 592 a 590 nm, respectivamente, a medida que decrece el radio iónico del centro metálico (Tb>Dy>Y>Er>Y).^{44,170,171}

Tabla 5.2 Bandas de absorción de espectros UV-vis de compuestos **P-M**.

Compuesto	Bandas de absorción nm[log(ε)]		
	B(0,0)	Q(1,0)	Q(0,0)
P-Tb	420(5.53)	552(4.17)	592(3.46)
P-Dy	421(5.57)	552(4.26)	591(3.67)
P-Er	420(5.57)	552(4.32)	590(3.90)
P-Yb	421(5.54)	551(4.21)	590(3.47)
P-Y	420(5.47)	552(4.14)	591(3.54)

El método propuesto por Ishikawa resultó ser el más idóneo para la obtención de precursores monoporfirínicos de TR(III). Sin embargo, fue necesario implementar ajustes a las condiciones de reacción, debido a la falta de detalle en la descripción del protocolo sintético en el mencionado reporte. La identidad de los compuestos obtenidos se confirmó por MS-ESI, y espectroscopia FT-IR y UV-vis en estado sólido. En este sentido, la etapa de

reacción subsiguiente que involucra la obtención de monoporfirinatos de TR(III) dipolares será discutida en el siguiente capítulo (ver Capítulo 6).

**Capítulo 6. Monoporfirinos dipolares de TR(III): Moléculas
objetivo.**

En la literatura, se ha descrito dos caminos para preparar monoporfiratos SD de TR(III) empleando ligandos auxiliares β -dicetónicos. Uno implica una síntesis directa, reportada por Horrocks en 1974³⁵ (ver Capítulo 1), y el otro, la obtención de un precursor metaloporfirínico para finalmente incorporar el ligando bidentado (ver Capítulo 5). En este contexto, en este capítulo se explora la obtención de monoporfiratos dipolares derivados de *tris* β -dicetonatos de TR(III) empleando el protocolo descrito por Horrocks en 1974.³⁵ Además, como continuación al capítulo anterior, donde se describió la síntesis y los resultados obtenidos para la obtención de precursores monoporfirínicos derivados de TR(III), publicada por Ishikawa en 2017.⁴⁴ En este capítulo se detalla la siguiente etapa sintética, que implica la adición del ligando auxiliar dipolar al sistema molecular **P-M** para acceder a los sistemas moleculares objetivo **C-Ln**. Adicionalmente, se detalla la caracterización de estos compuestos de coordinación mediante espectroscopía FT-IR y UV-vis.

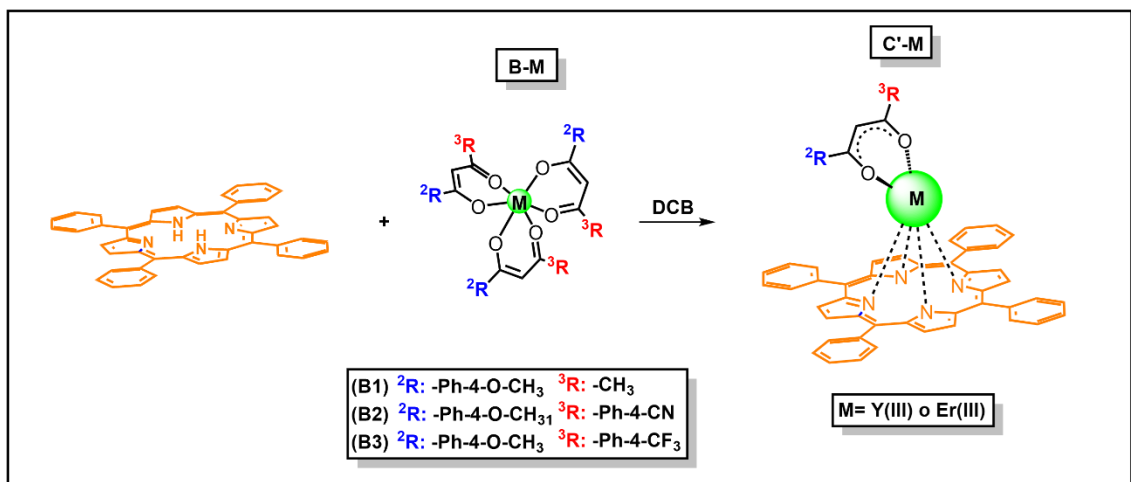
6.1 Síntesis de monoporfiratos de TR(III) tipo C'-M. Método B.

Este procedimiento altamente atractivo, permite acceder a monoporfiratos de TR(III) con ligandos auxiliares β -dicetónicos (**B1-B6**), sin tener que pasar por un compuesto precursor metaloporfirínico. Esta síntesis ha sido probada satisfactoriamente con distintos derivados porfirínicos (*meso*- y *beta*-sustituidos) y otros complejos *tris* β -dicetonatos de Ln(III).^{35,172}

La síntesis de este tipo de compuestos de coordinación, *tris* β -dicetonatos de TR(III), ha sido ampliamente documentada.⁸⁸ Sin embargo, no se encontró

en la literatura reportes de estos complejos derivados ligandos 1,3-diaril-dicetonas dipolares. En este contexto, se sintetizaron nuevos compuestos de coordinación derivados de Y(III) [**B1-Y**, **B2-Y** y **B3-Y**] y Er(III) [**B1-Er**], conteniendo los ligandos dicetónicos **B1**, **B2** y **B3**; como potenciales precursores para la síntesis de complejos monoporfirínicos de TR(III). La obtención de estos sistemas moleculares, además, genera un gran oportunidad para desarrollar y estudiar novedosos compuestos basados en Ln(III) con potenciales aplicaciones en magnetismo y luminiscencia.^{88,173}

Estos compuestos son bastante sencillos de sintetizar, a una solución etanólica del ligando se adicionó una disolución acuosa de NaOH con la finalidad de desprotonar la dicetona, y generar *in situ* una especie quelante aniónica. A esta solución se agregó, gota a gota, una solución acuosa de $MCl_3 \cdot 6H_2O$, y se dejó en reflujo por 6 horas. El sólido formado durante la reacción fue aislado, y lavado con agua desionizada y abundante EtOH para remover la β -dicetona sin reaccionar. Finalmente, los remanentes de solvente se evaporaron obteniéndose sólidos de color blanco a amarillo pálido con rendimientos de 35-85%. La obtención de estos compuestos se confirmó por MS-ESI, debido a la presencia de los iones moleculares en modo positivo (m/z^+): 685.08 [**Y(B1)**₃+Na]⁺, 740.59 [**Er(B1)**₃]⁺⁺, 924.16 [**Y(B2)**₃]⁺ y 1053.13 [**Y(B3)**₃]⁺ (ver Figuras A.51 - A.54, respectivamente).



Esquema 6.1 Ruta de síntesis para la obtención de complejos monoporfirínicos tipo rotor C'-M.

En un intento por obtener el compuesto **C'-Y**, se hizo reaccionar **B1-Y** y **TPP** en 1,2-diclorobenceno (DCB) en condiciones de reflujo durante tres horas bajo atmosfera inerte de N₂ (ver Esquema 6.1). El avance de la reacción se monitoreó por espectroscopía UV-vis, evidenciando la metalación de la porfirina. (ver Figura 6.1). Una vez terminada la reacción, se adicionó hexano para formar un precipitado, el cual se separó por filtración obteniéndose un sólido café oscuro. El análisis de los espectros UV-visible evidencia una mayor presencia de complejo en el residuo sólido recuperado, el cual exhibe un espectro característico para compuestos metaloporfirínicos de TR(III) descritos en la literatura (ver Capítulo 5).^{41,42,44,162} En el espectro de absorción electrónica, se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda Soret (~4 nm), y un cambio en el patrón de las bandas Q. Adicionalmente, el espectro reveló la presencia de una nueva banda de alta intensidad a 325 nm, que podría atribuirse a **B1** ($\lambda_{\max} = 322$ nm) (ver Figura 6.1).

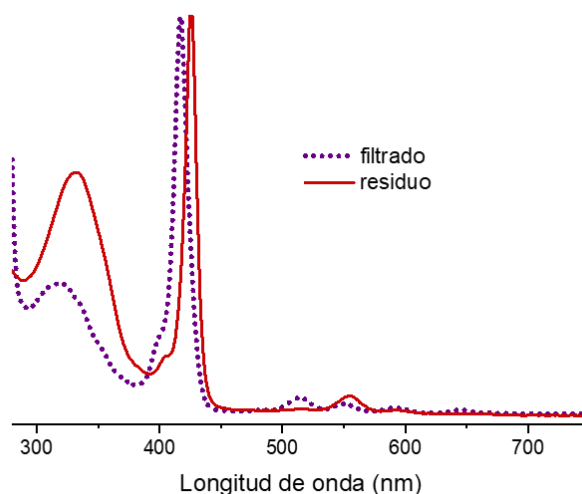


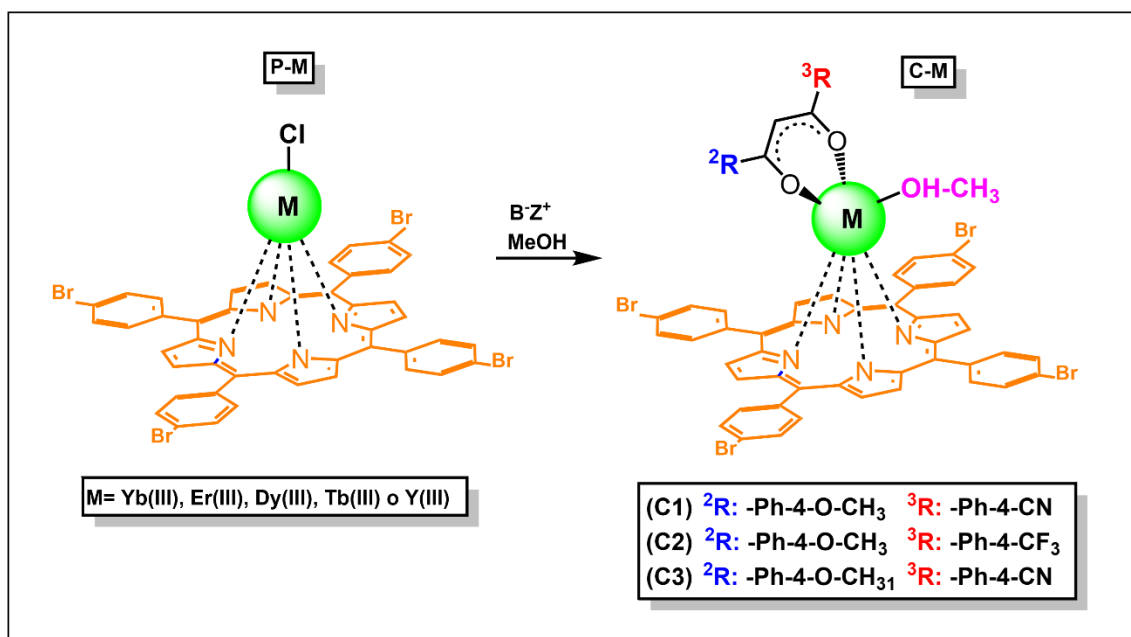
Figura 6.1 Espectro UV-visible comparativo entre el filtrado (línea púrpura segmentada) y el residuo recuperado (línea roja sólida) de la reacción para obtener **C'-Y**. Espectros tomados en DCM.

Un posterior paso de purificación implicó el uso de una columna cromatográfica de sílica gel. Se utilizó DCM como eluyente para recuperar la TPP sin reaccionar, y posteriormente una mezcla DCM:MeOH (95:5) para recuperar el potencial compuesto de coordinación. Sin embargo, la caracterización por MS-ESI y espectrofotometría UV-vis, del producto obtenido, reveló la presencia mayoritaria de *meso*-porfirina libre, posiblemente debido a una descomposición por hidrólisis ácida al atravesar el lecho de sílica gel durante la columna cromatográfica.^{41,42}

Aunque, los resultados obtenidos mediante estas experiencias preliminares muestran indicios claros de la formación de un metaloporfirinato de Y(III), no ha sido posible confirmar la presencia del compuesto objetivo. Tampoco hay que descartar la posible formación de otros compuestos al seguir esta ruta

sintética (*e.g.* DD y TD), o la descomposición pirolítica del ligando dicetónico.^{36,171}

6.2 Síntesis de monoporfirinato dipolares de TR(III) tipo C-M.



Esquema 6.2 Esquema de síntesis para la obtención de monoporfirinato dipolares de TR(III) tipo C-M. Elaboración propia.

La exitosa obtención de los monoporfirinato precusores **P-M**, permitió acceder los compuestos metaloporfirínicos objetivo conteniendo ligandos dipolares **B2**, **B3** y **B4**. Para la preparación de estos sistemas moleculares se descartó la utilización de ligandos tridentados dipolares, bases de Schiff ONN (**SB2-SB5**), debido a los bajos rendimientos obtenidos y a las dificultades para aislar estos ligandos (Ver Capítulo 4).¹⁵⁸ Los sistemas

moleculares **C-Ln** se obtuvieron de la reacción entre una sal de un ligando β -dicetónico **B-Z⁺** donde Z= Na o K, obtenida por desprotonación de los ligandos bidentados empleando como base NaH o tBuO⁻K⁺, con un precursor porfirínico **P-M** (ver Esquema 6.2).

6.2.1 Síntesis de compuestos **C1-Ln**.

Los sistemas moleculares tipo **C1-M** donde M= Yb(III), Er(III), Dy(III) y Tb(III), conteniendo el ligando **B2**, se sintetizaron por agitación en medio metanólico en condiciones de reflujo durante 16 horas. Una vez concluida la reacción, el precipitado formado fue separado y lavado con pequeñas cantidades de MeOH frío. Esto permitió obtener sólidos color violeta-purpura con rendimientos buenos entre 60-79%. Los compuestos **C1-M** son estables térmicamente y en presencia de dioxígeno.

Estos compuestos son solubles en DCM, cloroformo, acetona y DMSO; muy poco solubles en MeOH y EtOH, e insolubles en solventes orgánicos no polares como hexano. Adicionalmente, fue posible obtener monocristales para los compuestos **C1-Dy**, **C1-Er** y **C1-Yb**, que confirmaron la obtención de los monoporfirinatos de TR(III) (ver Capítulo 7). Estos compuestos, además, se caracterizaron por ESI-MS donde se confirmó la presencia de señales asociadas al ión molecular (m/z⁺): 1365.88 [**Dy(TBPP)(B2)**]⁺, 1367.88 [**Er(TBPP)(B2)**]⁺ y 1375.89 [**Yb(TBPP)(B2)**]⁺, correspondientes a **C1-Dy**, **C1-Er** y **C1-Yb**, respectivamente (ver Figuras A.60-A.62, respectivamente).

Para **C1-Tb**, fue posible obtener cristales, sin embargo, no fue posible elucidar satisfactoriamente la estructura molecular debido a la calidad del cristal. Por otro lado, para compuesto de **C1-Y**, al finalizar la reacción se observó la formación de un precipitado que se trató igual que a los compuestos derivados de Ln(III). La caracterización por FT-IR y UV-vis evidencian la presencia de este compuesto (Ver Sección 6.3 y 6.4, respectivamente). Sin embargo, no fue posible obtener monocristales del sólido aislado y confirmar su estructura molecular, obteniéndose la mayoría de las veces monocristales de porfirina. La presencia del ligando porfirínico, se confirmó al analizar el espectro RMN- ^1H tomado en CDCl_3 , donde se observa presencia de resonancias asociadas a **TBPP** (ver Figura 6.2).⁶⁵ En este sentido, se descartó la utilización de este compuesto debido a las dudas respecto a su pureza.

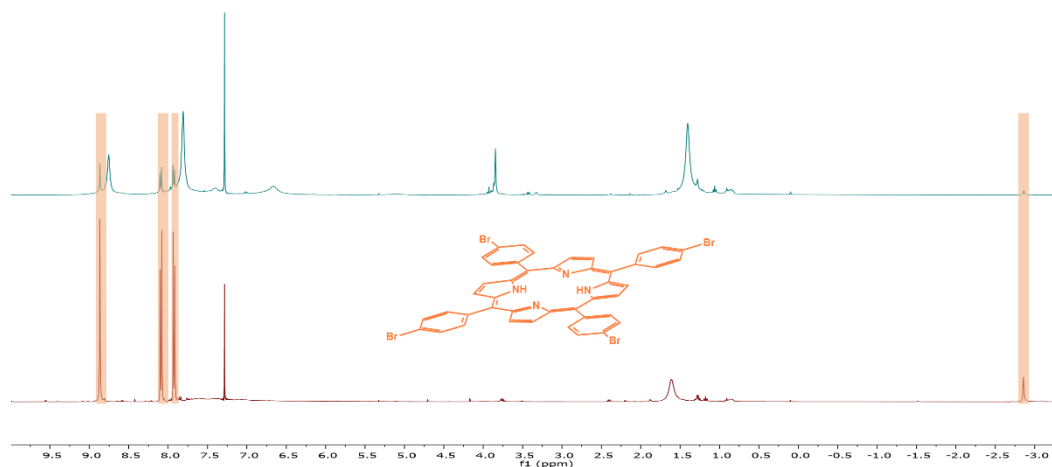


Figura 6.2 Comparación entre espectros RMN- ^1H de **C1-Y** y TBPP.

6.2.2 Síntesis de compuestos C2-Ln.

Los sistemas monoporfirínicos **C2-M** donde M=Yb(III), Er(III), Dy(III) y Tb(III) conteniendo el ligando **B3**, se sintetizaron por agitación en metanol en condiciones de reflujo durante 16 horas. Esta familia de compuestos presenta una solubilidad similar a la de sus congéneres **C1-M**, sin embargo, presentan mayor solubilidad en MeOH y EtOH. Por esta razón, la mezcla de reacción se solubilizó completamente en MeOH, y se filtró a través de Celite®. La solución resultante se dejó a evaporación lenta durante varios días para recuperar el compuesto de interés, el cual posteriormente se lavó con pequeñas cantidades de MeOH frío para evitar solubilizar el producto. En algunos casos, cuando el tiempo de evaporación resulta ser muy prolongado y no se han obtenido cristales, es necesario, redissolver el sólido recuperado en MeOH para separar la porfirina que pudiese formarse producto de la demetalación de los precursores de **P-M**. Posteriormente, la solución resultante se filtra nuevamente y se deja a evaporación. Para el caso de **C2-Yb** fue posible obtener monocristales de calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal, confirmando la obtención de la molécula objetivo. En el caso de **C2-Dy**, **C2-Er** y **C2-Tb** fue posible aislar cristales, sin embargo, la calidad de estos limitó su análisis mediante DRX-MC. Por otro lado, para **C2-Y**, al evaporar el solvente se obtiene un sólido, pero no ha sido posible separar el compuesto de interés del precursor **P-Y**.

Los compuestos **C2-Dy**, **C2-Er** y **C2-Yb**, se caracterizaron por ESI-MS, observándose señales de ion molecular (m/z^+) de 1408.87 [**Dy(TBPP)(B3)**]⁺, 1410.87 [**Er(TBPP)(B3)**]⁺ y 1418.88 [**Yb(TBPP)(B3)**]⁺, respectivamente

(ver Figura A.63-A.65, respectivamente). Los productos aislados presentan estabilidad térmica y en presencia de oxígeno. Los rendimientos obtenidos para las síntesis de estos compuestos **C2-M** son moderadamente buenos, varían entre 51-67 %, y ligeramente menores a los obtenidos para **C1-M**, probablemente debido a la solubilidad que presentan y la mayor dificultad para separarlo de los metaloporfirinato precusores.

6.2.3 Síntesis de compuestos **C3-Ln**.

Los compuestos metaloporfirinato individualizados como **C3-M** donde $M = \text{Yb(III)}, \text{Er(III)} \text{ y } \text{Tb(III)}$, se sintetizaron en condiciones de reflujo en una mezcla MeOH: EtOH (3:1) durante 16 horas. La reacción se llevó a cabo en estas condiciones debido a la baja solubilidad de **B3·K⁺**. El sólido purpura-rojizo formado durante la reacción se separó del medio de reacción y posteriormente fue lavado con MeOH frío. Estos compuestos presentan una solubilidad muy similar a los compuestos **C1-M**. Los productos de esta reacción se aislaron exitosamente, obteniendo rendimientos moderados entre 28-48 %.

6.3 Espectroscopía FT-IR de monoporfirinato dipolares de TR(III).

Los sistemas moleculares monoporfirínicos **C-M** derivados de TR(III) conteniendo ligandos β -dicetónicos dipolares (**B2**, **B3** y **B4**), presentan espectros FT-IR muy similares para cada familia de compuestos. Es posible observar las bandas vibracionales asociadas a los compuestos precusores **P-**

M (Ver Sección 6.3.1). Además, el análisis de los espectros revela la presencia de una nueva banda intensa a 1554 cm^{-1} asociada al enlace $\text{C}=\text{O}$,¹⁶⁹ que presenta un desplazamiento batocrómico respecto a la banda $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos 1,3-dicetonas **B2-B4**. Al igual que para las β -dicetonas, es posible observar la presencia de bandas características para cada familia de compuestos atribuidas a los grupos $-\text{CN}$ y $-\text{CF}_3$ de los ligandos dipolares. En este sentido, los compuestos **C1-M** y **C3-M** exhiben una banda de baja intensidad $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Por otro lado, se observa para la familia **C2-M** una banda vibracional intensa asociada al enlace C-F a $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ del grupo $-\text{CF}_3$.¹²⁹

Tabla 6.1 Bandas experimentales (cm^{-1}) y frecuencias vibracionales calculadas (cm^{-1}) para **C-M** basadas en FT-IR de estado sólido (KBr).

Atribución	Cal. ^a (cm^{-1})	C1-M					C2-M				C3-M		
		Yb	Er	Dy	Tb	Y	Yb	Er	Dy	Tb	Yb	Tb	Er
		Exp. (cm^{-1})					Exp. (cm^{-1})				Exp. (cm^{-1})		
$\nu(\text{O-H})$		3440	3440	3442	3430	3442	3438	3430	3448	3434	3406	3483	3429
$\nu(\text{C-H arilo})$	3150	2923	2923	2924	2920	2930	2970	2924	2923	2924	2924	2923	2923
	3080	2855	2861	2863	2861	2857	2928	2855	2857	2857	2859	2854	2854
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	----	2233	2235	2247	2233	2239	----	----	----	----	2200	2200	2200
$\nu(\text{C=C})_{\text{arilo}}$	1560	1590	1593	1592	1589	1594	1598	1605	1591	1595	1595	1593	1595
$\nu(\text{C=O})$	1545	1554	1550	1540	1531	1536	1549	1549	1549	1549	1525	1536	
$\nu(\text{C=N})_{\text{pirr}}$	1400	1390	1383	1382	1380	1385	1386	1382	1389	1387	1382	1380	1380
$\nu(\text{C-F})$	----	----	----	----	----	----	1321	1322	1322	1320	----	----	----
$\nu(\text{C-N})_{\text{pirr}}$	1250	1264	1257	1257	1255	1257	1256	1256	1256	1257	1255	1260	1255
$\delta^s(\text{C-H})$	1200	1175	1175	1174	1172	1175	1172	1173	1173	1170	1174	1181	1175
$\delta^{\text{as}}(\text{C-H})$	1111	1071	1071	1070	1068	1070	1070	1070	1074	1068	1070	1070	1070
$\nu(\text{C-Br})$	----	999	996	996	992	996	996	996	1003	998	998	995	996
$\gamma(\text{C-H})$	800	799	798	797	795	798	798	799	798	797	800	799	799

^a Parámetros calculados para un compuesto similar, tomados de referencia¹⁶⁹

6.4 Estudio de los espectros de absorción de los monoporfirinatos dipolares de TR(III).

Los espectros de absorción electrónica UV-vis de los metaloporfirinatos de TR(III), se midieron a 298K en DCM en concentraciones de $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en un rango de 200 a 800 nm. Las bandas de absorción más importantes están detalladas en la Tablas 6.3. Los espectros de todos los compuestos se encuentran en la sección Anexos (ver Figuras A.47-A.49).

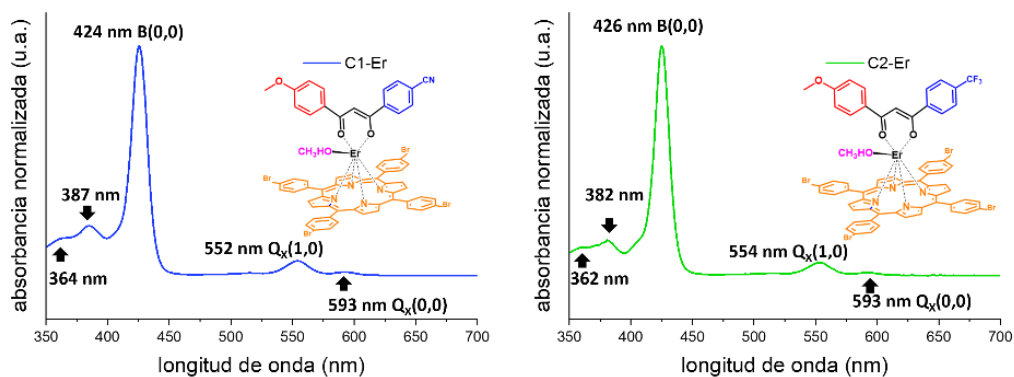


Figura 6.3 Espectros de absorción UV-visible de **C1-Er** (izquierda) y **C2-Er** (derecha). Espectros medidos en disoluciones de concentración $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en DCM.

Los sistemas monoporfirínicos derivados de TR(III) (**C1-M**, **C2-M** y **C3-M**) conteniendo ligandos auxiliares β -dicetonas, descritos anteriormente, se caracterizaron por espectroscopía de absorción UV-Vis. Al igual que **P-M**, los espectros de absorción electrónica exhiben bandas de absorción características de los complejos porfirínicos (ver Capítulo 5). Los espectros de absorción UV-vis revelan la presencia de una banda de alta intensidad

B(0,0) en el rango de 424 - 427 con un desplazamiento hacia el rojo entre 4-7 nm respecto a **P-M**, y dos bandas de baja intensidad, Q(1,0) y Q(0,0) entre 555 y 596 nm, respectivamente.

Tabla 6.2 Bandas de absorción de espectros UV-vis de compuestos **C1-M**, **C2-M** y **C3-M**.

Compuesto	Bandas de absorción				
	nm[log(ϵ)]				
			B(0,0)	Q(1,0)	Q(0,0)
C1-Tb	365(4.60)	388(4.72)	423(5.60)	552(4.31)	593(3.60)
C1-Dy	365(4.73)	385(4.82)	424(5.65)	553(4.37)	593(3.65)
C1-Er	364(4.63)	387(4.80)	424(5.59)	552(4.36)	593(3.65)
C1-Yb	365(4.63)	387(4.78)	423(5.60)	553(4.32)	592(3.48)
C1-Y	367(4.55)	388(4.67)	423(5.56)	554(4.30)	593(3.60)
C2-Tb	362(4.65)	382(4.72)	425(5.62)	554(4.43)	593(3.90)
C2-Dy	362(4.65)	383(4.72)	426(5.62)	555(4.38)	593(3.74)
C2-Er	362(4.66)	382(4.74)	425(5.59)	554(4.42)	593(3.90)
C2-Yb	360(4.63)	381(4.70)	424(5.60)	553(4.36)	592(3.74)
C1-Tb	370(4.58)	389(4.69)	423(5.60)	553(4.31)	591(3.60)
C1-Er	368(4.58)	390(4.69)	424(5.57)	554(4.33)	594(3.69)
C1-Yb	370(4.56)	391(4.67)	425(5.56)	555(4.28)	592(3.65)

Además, de las bandas características asociadas a los compuestos metaloporfirínicos descritas anteriormente se observa la aparición de nuevas bandas de absorción. Los espectros UV-vis de **C1-M**, **C2-M** y **C3-M** exhiben bandas de absorción de mediana intensidad entre 385-388 nm, 381-383 nm y 390-398 nm, estas presentan un hombro entre 364-367 nm, 361-364 nm y 365-369 nm, respectivamente (Tabla 8.1). Estos nuevos picos de absorción podrían estar asociados a los fragmentos dipolares **B2**, **B3** y **B4**, para los

cuales se observaron bandas de absorción a 361, 355 y 364 nm, respectivamente, [$\log(\epsilon)$, 4.87, 4.86 y 4.84, respectivamente] (ver Capítulo 8). Este desplazamiento batocrómico podría estar relacionado con una mayor deslocalización al coordinar con el centro metálico.¹⁷⁴ Adicionalmente, el hombro que se forma en cada banda podría atribuirse a la transición permitida de espín más baja (π - π^*) del fragmento β -dicetónico.¹⁷⁵

Los espectros de absorción electrónica en solución de los complejos objetivos (**C1-C3**) descritos anteriormente es casi idéntica para cada familia de compuestos. Debido a la naturaleza prohibida de las transiciones f de iones lantánido (III), los ligandos absorben la mayor parte de la energía.^{162,176} En este sentido, no es posible observar una tendencia en las bandas de absorción electrónica que pudieran correlacionarse con el centro metálico contenido en cada caso.

Capítulo 7. Estudio cristalográfico de los compuestos de coordinación.

Existen pocos reportes en la literatura que detallen de síntesis y caracterización estructural por Difracción de Rayos X de monocristal de monoporfirínicos (SD) de TR(III). El primer reporte, en este sentido, fue realizado por Schavarien en 1991, acerca de la estructura cristalina de un octaetilporfirinato (OEP), [Lu(OEP)(CHSiMe₃)].¹⁷⁷ En 1997, Coutsolelos y colaboradores, publicaron la primera estructura de un sistema metaloporfirínico SD derivado de una porfirina no plana [Tb(β -Cl₈TPP)(O₂CMe)(Me₂SO)₂], donde β -Cl₈TPP= TPP β -funcionalizada con Cl.¹⁷⁸ Por su parte, el grupo de investigación de Boncella, publicó en 2002 la estructura cristalina de precursores monoporfirínicos [Yb(TPP)Cl(DME)] y [Yb(TPP)Cl(DME)] donde DME=dimetoxido etano,⁴⁰ y año más tarde, la estructura de monoporfirinatos derivados de estos compuestos, conteniendo el ligando tridentado hidridotris(1-pirazolil)borato (Tp), [Yb(TPP)(Tp)].⁴¹

A pesar de que los metaloporfirinatos de TR(III) conteniendo *acac* como ligando auxiliar [Ln(porfirina)(*acac*)], desde su primer reporte realizado por Horrocks en 1974, han sido los compuestos monoporfirínicos más estudiados, por mucho tiempo no hubo evidencia de su estructura cristalina. En este contexto, en 2008, H. He reportó la primera estructura cristalina de este sistema molecular, basado en *meso*-A₄-(4-tetrafluorofenil)porfirina (TFPP) e Yb(III), [Yb(TFPP)(*acac*)H₂O]. Revelando un ambiente heptacoordinado alrededor del ion metálico, el cual está conformado por cuatro átomos de N del macrociclo, dos átomos de O del acetilacetato y un átomo de oxígeno de una molécula de agua coordina al metal. Este grupo, también reportó estructuras moleculares de sistemas monoporfirínicos

basados en ligandos NN bidentados neutros [Yb(TPP)(O₂CMe)(EPO-Phen)] y [Yb(TPP)(O₂CMe)(4,7-Me-Phen)], conteniendo 5,6-epoxi-5,6-dihidroxi-1,10-fenantrolina y 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, en donde los iones Yb(III) presentaron un número de coordinación de ocho.³⁹ Adicionalmente, es posible encontrar en la literatura estructuras cristalinas de monoporfiratos de TR(III) conteniendo ligandos auxiliares tridentados, mencionados anteriormente, que presentan un ambiente heptacoordinado.^{39,41,166} Así como, estructuras cristalinas de monoporfiratos con geometría octacoordinada, derivados de TPP y TR(III) conteniendo ligandos tetradentados neutros, [TR(TPP)(L)]Cl.^{44,47}

En este contexto, en el presente capítulo se presenta en estudio cristalográfico de las estructuras moleculares mopolirínicas conteniendo ligandos β-dicetónicos dipolares, **C1-M** donde M = Dy(III), Er(III) e Yb(III), y **C2-Yb**.

7.1 Descripción de las estructuras cristalinas

Monocristales aptos para ser analizados por DRX-MC, se obtuvieron por difusión lenta líquido-líquido de MeOH en una disolución concentrada de **C1-Dy** y **C1-Yb**, en DCM. Estos compuestos de coordinación cristalizaron en un grupo espacial monoclinico *P2₁/c*. Para **C1-Tb** y **C1-Er**, fue posible obtener cristales utilizando esta técnica de cristalización, sin embargo, los cristales obtenidos no presentaron una calidad adecuada (bajo número de difracciones) para resolver la estructura molecular de forma satisfactoria. En todos los casos, el medio de cristalización (sobrenadante) fue recuperado, filtrado y dejado a evaporación lenta por varios días. Esto permitió obtener monocristales para **C1-Er** y un polimorfo de **C1-Yb** (en adelante **C1-Yb***),

que cristalizaron en un grupo espacial triclinico P_{-1} . Por otro lado, los cristales obtenidos del compuesto **C2-Yb** por evaporación lenta a partir de una disolución metanólica, también cristalizaron en el grupo espacial $P2_1/c$, al igual que algunas estructuras cristalinas de la familia **C1-M**. En el caso de **C2-Er**, **C2-Dy** y **C2-Tb**, los cristales obtenidos no presentaron la calidad o la estabilidad adecuada para ser analizados por esta técnica instrumental.

Las estructuras cristalinas revelan una arquitectura tecno-mimética respecto a un rotor tipo hélice, el macrociclo porfirínico actúa como base, y se conecta con las aspas (β -dicetona), mediante el cetro metálico que actuará como bola de rodamiento sobre el cual rotará el ligando auxiliar (Ver Figura 7.1). Los compuestos son isoestructurales, con los iones lantánido en un entorno hepta-coordinado. La esfera de coordinación está conformada por cuatro átomos de N, de los fragmentos pirrol en el anillo porfirínico, dos átomos de O del ligando dipolar dicetónico y un átomo de O de una molécula de solvente, metanol.

A continuación, se describe a detalle las estructuras cristalinas obtenidas para **C1-M** y **C2-Yb**. Un esquema molecular con la numeración atómica está representado en la Figura 7.1, los ángulos diedros y las distancias de enlace seleccionadas están detalladas en las tablas 7.2 y 7.3, respectivamente. La información cristalográfica completa y los diagramas ORTEP de todos los compuestos se puede encontrar la sección de Anexos (ver Tablas A.7-A.11 y Figuras A.66-A.68).

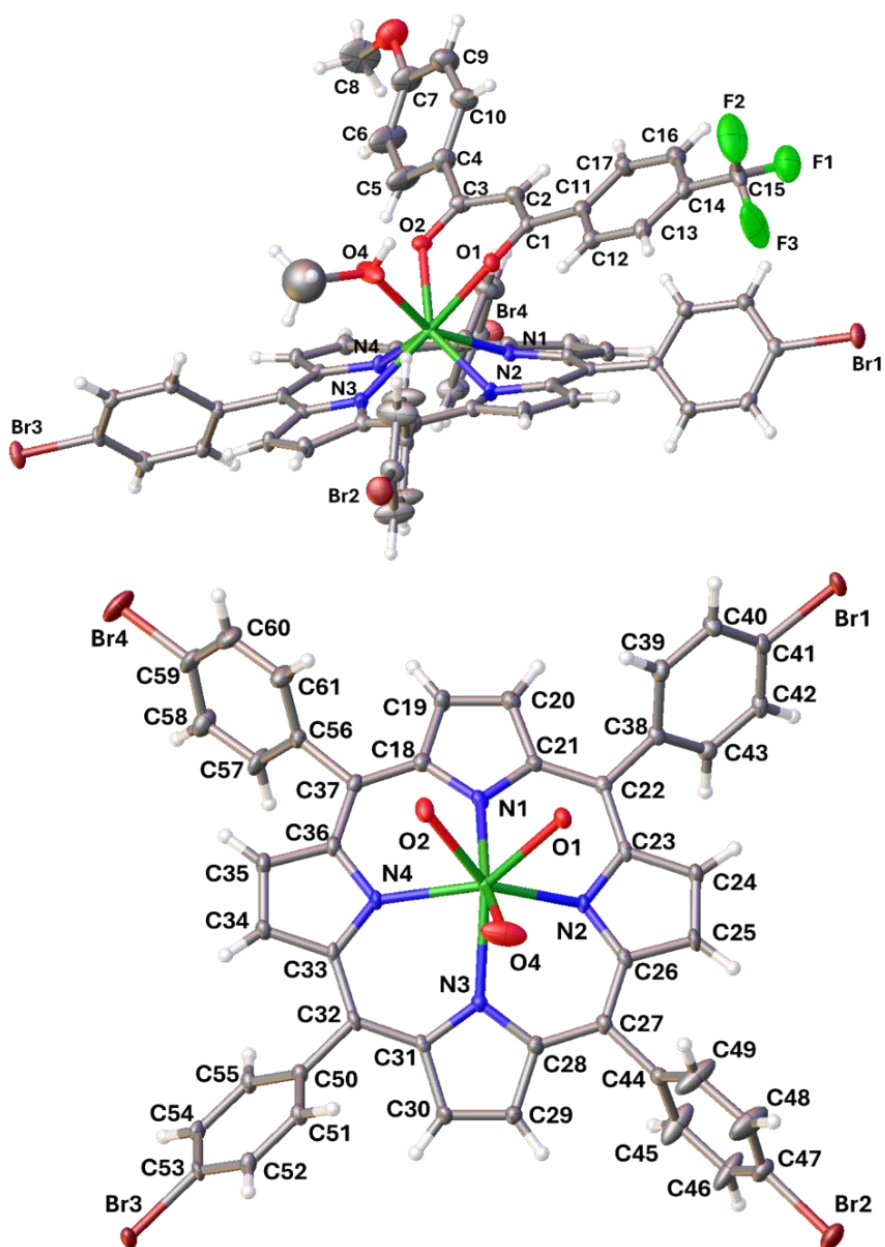


Figura 7.1 Diagrama ORTEP **C2-Yb** con su respectiva numeración, vista lateral (superior) y vista superior con algunos átomos omitidos para mayor claridad (inferior). Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

Tabla 7.1Ángulos diedros (°) de las estructuras cristalinas de **C1-M**.

	C1-Dy	C1-Er	C1-Yb	C1-Yb*	C2-Yb
θ_{p1}	13.46 (18)	9.80(3)	13.24 (16)	11.80(5)	12.70 (2)
θ_{p2}	1.62 (17)	6.80(3)	2.82(15)	6.40(4)	1.60(2)
θ_{p3}	10.72 (18)	11.30(3)	9.94(16)	12.50(4)	11.60(2)
θ_{p4}	2.42(17)	4.30(3)	1.73 (15)	4.20(4)	1.90(2)
C22	+25.79 (19)	+26.30(3)	+39.08(12)	+25.20(7)	+39.04 (19)
C27	-35.86(14)	+21.90(2)	+14.18 (15)	+18.60(4)	+7.90(4)
C32	-12.30(2)	+34.10(3)	+34.55(12)	+31.90(4)	+35.78(19)
C37	-39.69(15)	-24.20(3)	-22.68 (14)	-24.40(5)	-24.30(3)
θ_D	31.40(2)	21.90(3)	27.95(17)	17.20(6)	32.10(4)
θ_A	2.47(19)	5.40(3)	3.10(15)	8.30(5)	0.70(3)
$\theta_{\beta-N4}$	29.05(17)	31.50(3)	28.67(14)	34.60(4)	27.80(2)
$\theta_{\beta-O3}$	35.60(2)	37.20(3)	35.43(17)	40.00(5)	33.50(3)
θ_{N4-O3}	6.640(3)	6.00(2)	6.80 (3)	6.00(3)	5.70(2)

Tabla 7.2 Distancias de enlace (Å) seleccionadas de las estructuras cristalinas de **C1-M**.

	C1-Dy	C1-Er	C1-Yb	C1-Yb*	C2-Yb
Ln-N1	2.378 (4)	2.356(7)	2.337(3)	2.339(10)	2.330(6)
Ln-N2	2.362 (4)	2.330(6)	2.302(3)	2.311(9)	2.315(5)
Ln-N3	2.386 (4)	2.335(6)	2.346(3)	2.312(9)	2.343(6)
Ln-N4	2.333 (4)	2.361(6)	2.323(3)	2.346(8)	2.315(5)
Ln-O1	2.291(4)	2.283(5)	2.255(3)	2.251(8)	2.262(5)
Ln-O2	2.314(4)	2.269(5)	2.266(3)	2.242(9)	2.288(5)
Ln-O4	2.416(4)	2.398(5)	2.373(3)	2.376(8)	2.354(6)
Ln-N_p	2.364(4)	2.345	2.327(3)	2.327	2.325
Ln-O_p	2.340(4)	2.318(5)	2.298(3)	2.289	2.301
Ln-O_β	2.302(4)	2.276(5)	2.260(3)	2.246	2.275(5)
Ln-N₄	1.164(2)	1.131	1.095(18)	1.106(5)	1.090(2)
Ln-O₃	1.614(2)	1.612	1.609(19)	1.606(5)	1.629(3)
N₄-O₃	2.771(3)	2.741 (5)	2.699(3)	2.702(7)	2.717(4)
N-N₄	0.010	0.011	0.008	0.001	0.013
O-O₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

7.1.1 Monoporfirinos dipolares C1-M.

Las arquitecturas moleculares presentan un plano triangular **O₃**:($\cdots$ O1 $\cdots$ O2 $\cdots$ O4 $\cdots$) formado por los tres átomos de O de la esfera de coordinación, ubicado sobre el centro metálico, y un plano **N₄**: (-N1-N2-N3-N4-) formado por los cuatro átomos de N del núcleo tetraaza de la porfirina, situado por debajo del catión Ln(III) (ver Figura 7.2). Al acomodar estos metales relativamente grandes, el plano N₄, se distorsiona ligeramente de la planaridad y es algo convexo.⁴⁴ Además, no es coplanar con los planos formados por los fragmentos pirrólicos **p₁**: (-N1-C18-C19-C20-C21-), **p₂**: (-N2-C23-C24-C25-C26-), **p₃**: (-N3-C28-C29-C30-C31-), **p₄**: (-N4-C33-C34-C35-C36-)], y adopta una forma de “silla de montar”.⁴⁰ Los ángulos diedros θ_{p1-4} , formados entre N₄ y los planos del pirrol están en el rango de 1.62-13.46 ° (ver Tabla 7.1). Los grupos fenilo en las posiciones *meso* (C22, C27, C32, C37) del macrociclo presentan distintas orientaciones respecto a un plano perpendicular al plano N₄, en sentido de las manecillas del reloj (+) con ángulos diedros de 2.40-39.08 °, y con orientación contraria (-) con ángulos de 12.30-39.69 ° (ver Tabla 7.1).

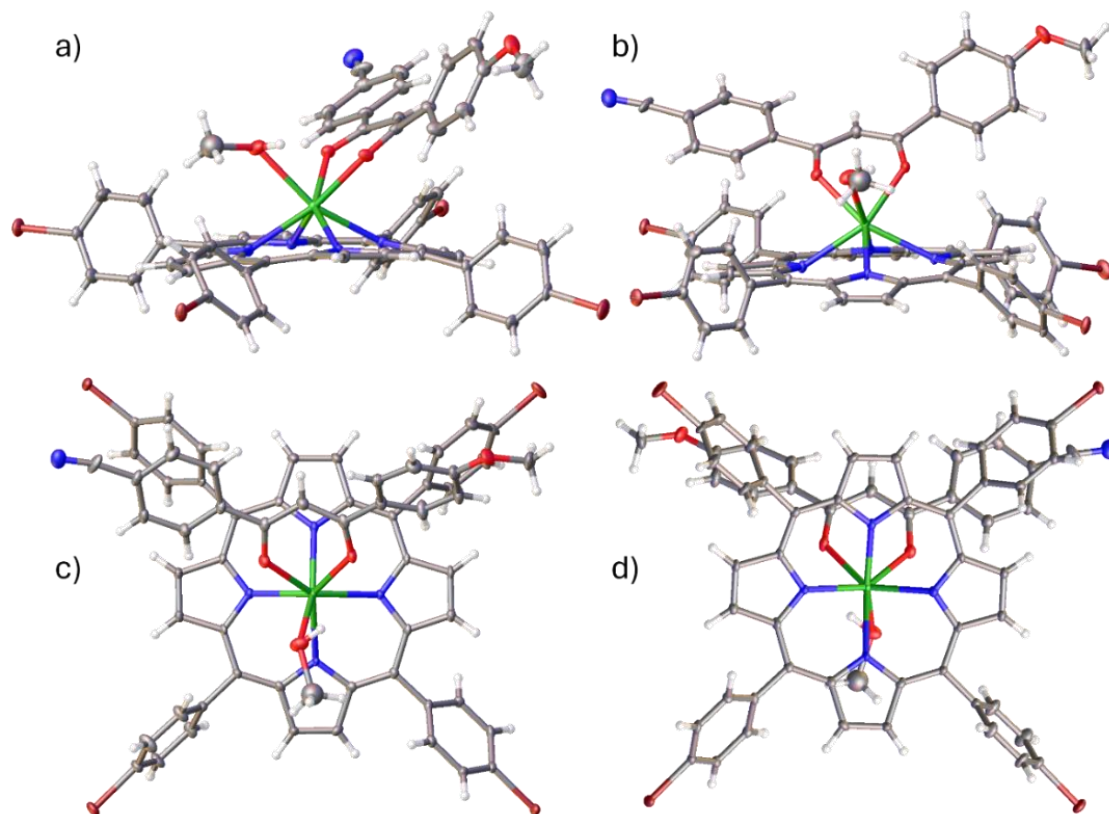


Figura 7.2 Representación ORTEP del compuesto **C1-Dy** de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad

Los centros metálicos se sitúan por encima del centroide en dirección perpendicular al plano N_4 a una distancia $Ln-N_4$ de 1.164 Å para **C1-Dy**, 1.131 Å para **C1-Er**, 1.095 Å para **C1-Yb** y 1.106 Å **C1-Yb***. Las distancias de enlace $Ln-N$ promedio ($Ln-N_p$) son de 2.365 Å para **C1-Dy**, 2.346 Å para **C1-Er**, y 2.327 Å para **C1-Yb** y **C1-Yb*** (ver Tabla 7.2). Relativamente más pequeños para la serie de complejos monoporfirínicos reportados anteriormente.⁴⁴ Al graficar los valores $Ln-N_4$ y $Ln-N_p$ vs el recíproco del radio iónico ($1/r_{\text{iónico}}$),¹⁶⁸ respectivamente (ver figuras 7.3 y 7.4, azul); es posible observar una tendencia. Las distancias cristalográficas $Ln-N_4$ y $Ln-$

N_p disminuyen a medida que disminuye el radio iónico del lantánido desde Dy(III) a Yb(III), observaciones que están en concordancia con parámetros cristalográficos anteriormente reportados, asociados a la contracción lantánida.^{44,179}

Por otro lado, el plano **O₃** se ubican sobre el centro metálico a una distancia Ln-O₃ de 1.608 Å para **C1-Dy**, 1.612 Å para **C1-Er**, 1.609 Å para **C1-Yb** y 1.606 Å **C1-Yb*** (ver Tabla 7.2). Se observa una relación directa entre Ln-O₃ y $1/r_{\text{iónico}}$, sin embargo, la variación es mucho más sutil a la observada para Ln-N4 (ver Figura 7.3). Las distancias de enlace Ln-O promedio respecto al ligando dicetónico, Ln-O_β, son de 2.3025 Å para **C1-Dy**, 2.276 Å para **C1-Er**, 2.260 Å para **C1-Yb** y 2.246 Å **C1-Yb*** (ver Tabla 7.2). Observándose una tendencia a aumentar la distancia de enlace a medida que aumenta el radio iónico desde Yb(III) hasta Dy(III) (ver Figura 7.5). Por otro lado, las distancias Ln-O₄, entre el Ln y el átomo O4 de la molécula de solvente están en el rango de 2.373 a 2.416 Å, mayor a las distancias Ln-O_β (ver Tabla 7.2). Esta diferencia en las distancias de enlace Ln-O se relaciona con una mayor afinidad del ion Ln(III) hacia el ligando bidentado aniónico. Además, se observa un aumento de la distancia Ln-O4 (molécula de metanol) al aumentar el radio iónico desde Yb(III) hasta Dy(III) (ver Figura 7.5).

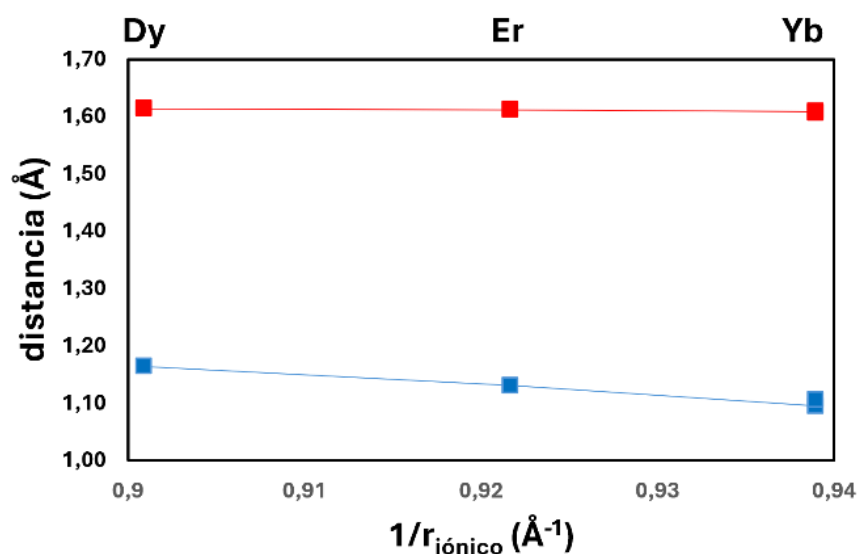


Figura 7.3 Distancia entre el centro metálico y los planos N₄ y O₃, Ln-N₄ (azul) y Ln-O₃ (rojo), v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras **C1-M**, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).

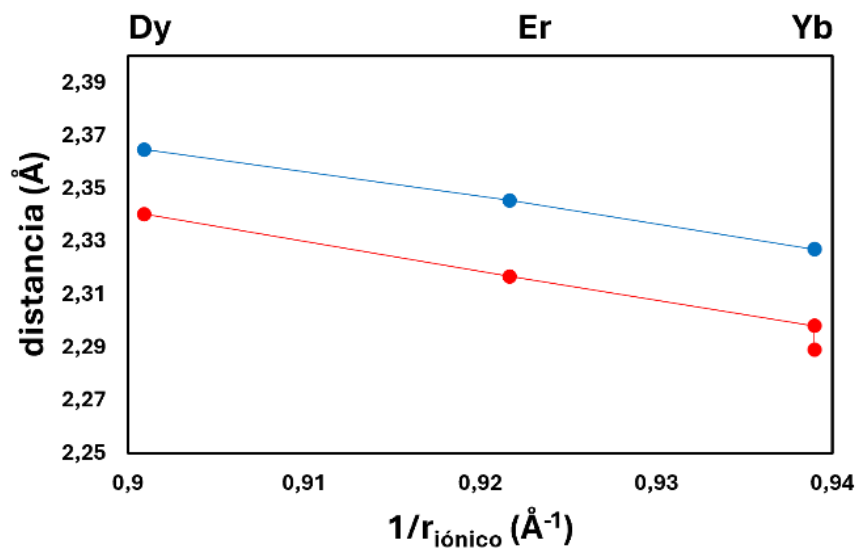


Figura 7.4 Distancia de enlace promedio entre el lantánido y nitrógeno (Ln-N_p, en azul), y entre lantánido y oxígeno (Ln-O_p, en rojo); v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras **C1-M**, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).

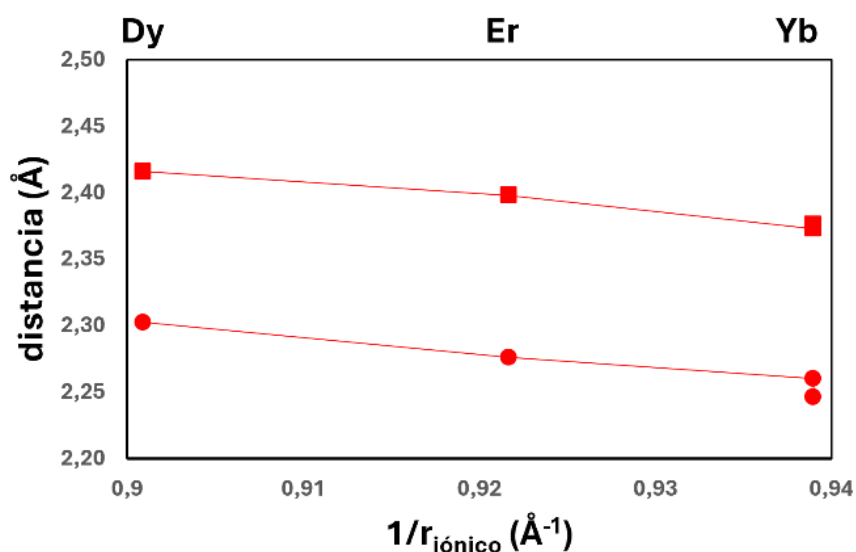


Figura 7.5 Distancia de enlace promedio entre del lantánido y los átomos de oxígeno del ligando (Ln-O_b , círculo), y distancia de enlace del lantánido y el átomo de oxígeno del metanol (Ln-O_4 , cuadrado); v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras **C1-M**.

Las distancias Ln-N_4 y Ln-O_3 , tienen una variación desde Yb(III) al Dy(III) de 0.069 y 0.005 Å, respectivamente. Aunque siguen la misma tendencia la variación es más pronunciada para Ln-N_4 . Además, la distancia Ln-O_3 podría no ser un parámetro adecuado para correlacionar la variación estructural de esta familia de compuestos, ya que, el centroide del plano no se sitúa en dirección perpendicular al centro metálico. Por otro lado, la distancia entre los centroides de N_4 y O_3 , $\text{N}_4\text{-O}_3$, son de 2.771 Å para **C1-Dy**, 2.741 Å para **C1-Er** y 2.699 Å para **C1-Yb** y 2.702 Å **C1-Yb***, observándose la misma tendencia (ver Figura 7.6), concordante con la anteriormente mencionada contracción lantánida.^{10,11}

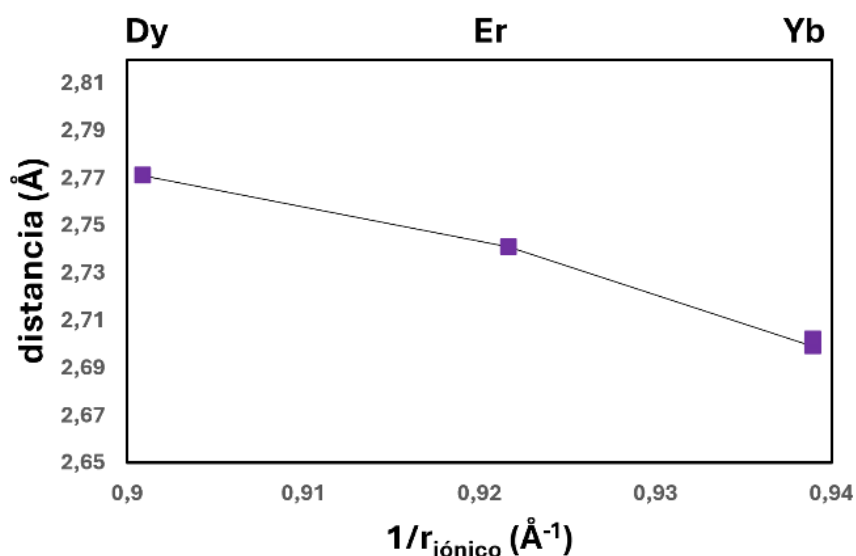


Figura 7.6 Distancia entre los centroides de los planos N_4 y O_3 (N_4-O_3) v/s el recíproco del radio iónico del átomo de lantánido ($1/r_{\text{iónico}}$) para las estructuras **C1-M**, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).

El ligando β -dicetónico presenta un ángulo de mordedura $\theta_{\beta-N_4}$ respecto al plano N_4 de 29.5 ° para **C1-Dy**, 31.5 ° para **C1-Er**, 28.67 ° para **C1-Yb** y 34.60 ° para **C1-Yb***. El plano del fragmento aromático unido al grupo OCH_3 (-C4-C5-C6-C7-C9-10-) está orientado fuera del plano medio del esqueleto β -dicetónico (-O1-C1-C2-C3-O2-), formando un ángulo diedro θ_D entre 17.20-31.40 °. Por otro lado, el plano formado por el anillo del sustituyente benzonitrilo (-C11-C12-C13-C14-C16-C17-) es casi coplanar en todas las estructuras, con ángulos diedros θ_A de 2.1-5.4 ° (ver Tabla 7.1).

La geometría de coordinación se podría describir como heptacoordinada del tipo 4:3,¹⁸⁰⁻¹⁸² sin embargo, los planos N_4 y O_3 no son paralelos entre sí, y forman un ángulo diedro $\theta_{N_4-O_3}$ entre 6.00- 6.80 °. Además, el centro metálico

no se encuentra en dirección perpendicular a $\mathbf{O}_3$, alejando estos parámetros de una geometría ideal. La geometría local podría describirse como un prisma trigonal capado. No obstante, el análisis de las estructuras cristalinas con el software SHAPE¹⁸³ no presentó una buena correlación con esta u otras geometrías ideales para un número de coordinación de siete (ver Figura A.69). Es importante mencionar que esta geometría de coordinación es poco usual para complejos heptacoordinados basados en iones TR(III),¹⁶ por lo que resulta ser una característica “particular” estructural de estos compuestos metaloporfirínicos y otros reportados anteriormente.^{39,40,43,184}

7.1.2 Monoporfirinato dipolares C2-M.

El compuesto **C2-Yb** cristalizó en el grupo espacial $P2_{1/c}$, al igual que la mayoría de los complejos de coordinación **C1-M** (ver Figura 7.7). El macrociclo presenta una distorsión respecto a la planaridad, con ángulos diedros θ_p entre $\mathbf{N}_4$ y los planos $\mathbf{p}_{1-4}$, entre $90-14.00^\circ$ y $1.6-12.7^\circ$, respectivamente. Los grupos fenilo en las posiciones meso C22, C27, C32 y 37 del macrociclo presentan ángulos diedros respecto a un plano perpendicular a $\mathbf{N}_4$, de $+39.04^\circ$, $+7.90^\circ$, $+35.78^\circ$ y -24.30° (ver Tabla 7.1). El metal central se sitúa en dirección perpendicular por encima del al plano $\mathbf{N}_4$ a una distancia Ln- $\mathbf{N}_4$ de 1.090 Å, a distancias de enlace Ln-N promedio, Ln- $\mathbf{N}_p$, de 2.3257 Å. El plano $\mathbf{O}_3$ se ubica por encima del catión de Yb(III) a una distancia Ln- $\mathbf{O}_3$ de 1.629 Å, a distancias de enlace Ln-O promedio, Ln- $\mathbf{O}_\beta$ y Ln- $\mathbf{O}_4$, de 2.275 Å y 2.354 Å, respectivamente (ver Tabla 7.2).

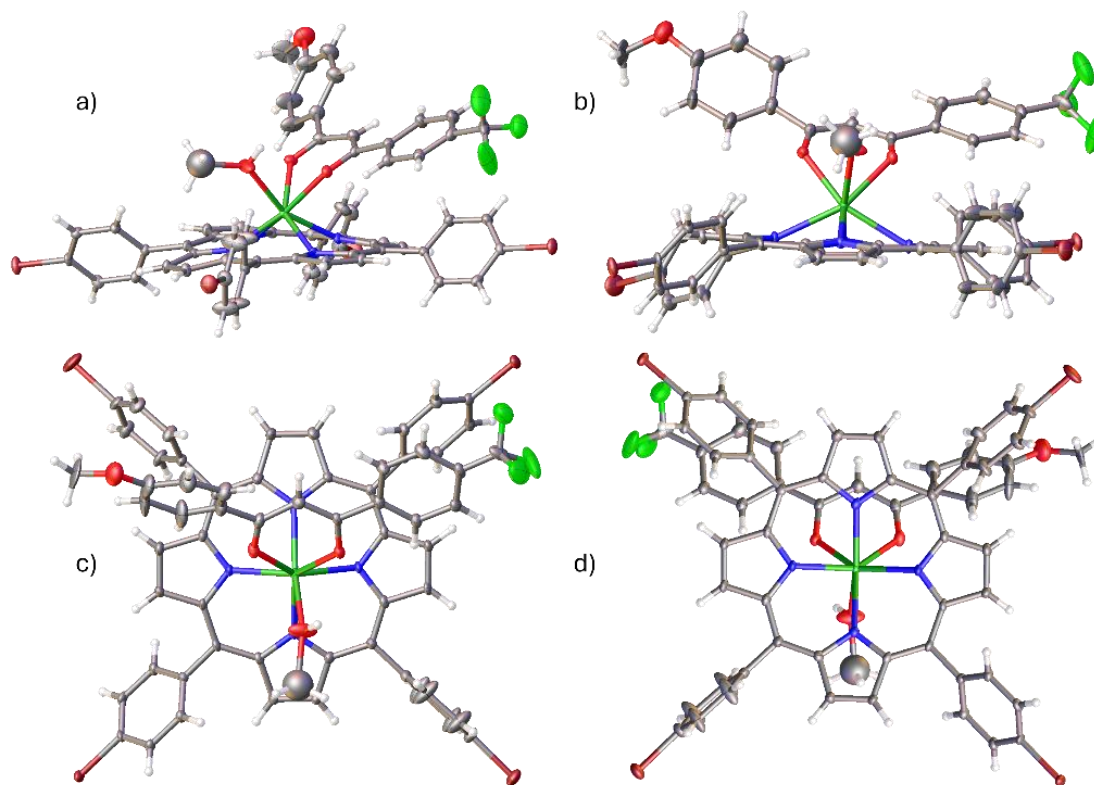


Figura 7.7 Representación ORTEP del compuesto **C2-Yb** de las vistas **a)** lateral, **b)** frontal, **c)** superior y **d)** inferior. Elipsoides térmicos graficados Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

El plano O_3 forma un ángulo diedro $\theta_{N_4-O_3}$ de 5.7° respecto a N_4 . El ligando bidentado presenta un ángulo de mordida, $\theta_{\beta-N_4}$ de 27.8° (ver Tabla 7.1). El esqueleto β -dicetónico, $O_1-C_1-C_2-C_3-O_2$, no presenta mayor variación en las distancias y ángulos de enlace si se compara con la estructura cristalina de **B3** (ver Capítulo 3). El fragmento aromático cercano al grupo MeO se orienta fuera del plano medio del esqueleto dicetónico, en un ángulo θ_{MeO} 32.1° , y el plano formado por grupo fenilo unido a CN es casi coplanar en todas las estructuras, con θ_{MeO} de 0.7 (ver Tabla 7.2).

7.2 Empaquetamiento molecular.

Las principales interacciones intermoleculares y las coordenadas de simetría están listadas en la Tabla 7.3, 7.4 y 7.5.

7.2.1 Estructuras cristalinas C1-M. Grupo espacial $P2_1/c$.

El análisis de las estructuras moleculares identificadas mediante DRX-MC revela un empaquetamiento molecular bastante similar para el grupo espacial $P2_1/c$ (C1-Dy, C1-Yb y C2-Yb).

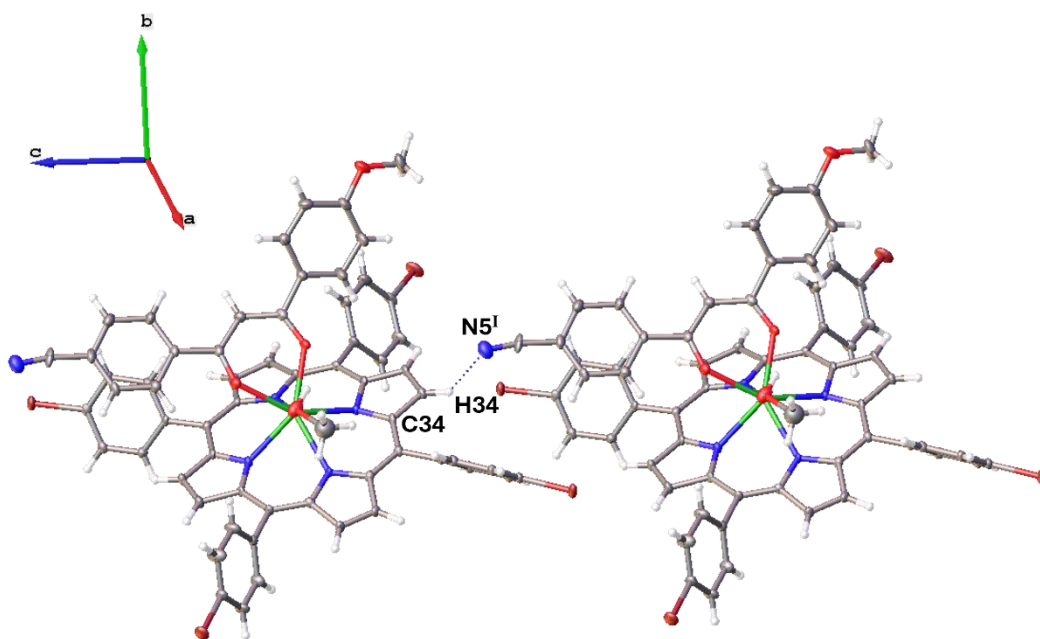


Figura 7.8 Enlace de hidrógeno intermolecular C25-H25 $\cdots$ N5^I en empaquetamiento cristalino de **C1-Dy**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

La estructura cristalina de los compuestos **C1-M** crece en dirección del eje-c mediante las interacciones C25-H25 $\cdots$ N5^I (2.90 Å) para **C1-Dy**, y C34-H34 $\cdots$ N5^I para **C1-Yb** (2.96 Å), entre un átomo de H de un fragmento pirrol con el átomo de N presente en el grupo CN de otra molécula. Estas interacciones permiten obtener un arreglo molecular a manera de filas dispuestas a lo largo del eje-c, con los grupos donador y aceptor del fragmento dipolar dispuestos de manera alternada (ver Figura 7.8).

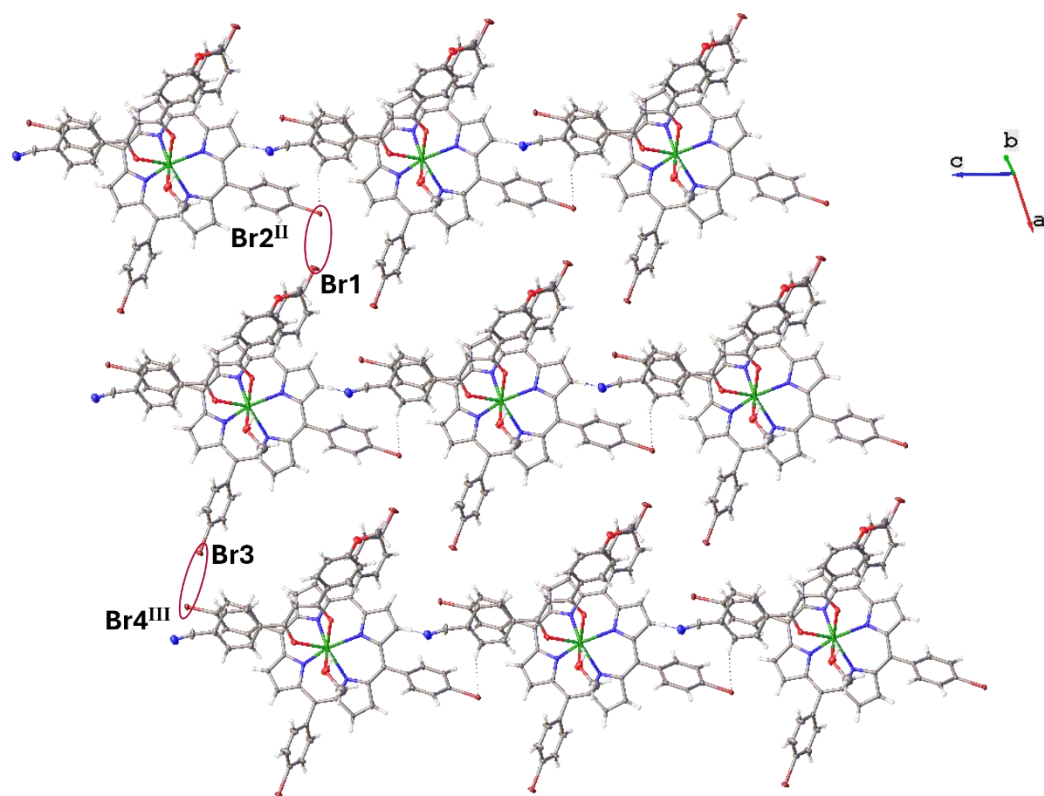


Figura 7.9 Interacciones halógeno-halógeno intermolecular Br1-Br2^{II} y Br4-Br3^{III} en empaquetamiento cristalino de **C1-Dy**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

Estos arreglos moleculares a manera de filas se proyectan en dirección del eje-*a*, mediante interacciones intermoleculares halógeno-halógeno,¹⁸⁵ Br1 $\cdots$ Br2^{II} y Br4 $\cdots$ Br3^{III}, para **C1-Dy** (3.51 y 3.62 Å) y **C1-Yb** (3.63 y 3.49 Å), entre dos entidades adyacentes, respectivamente. Estas interacciones permiten expandir el empaquetamiento molecular en una segunda dimensión, observándose un arreglo de filas paralelas de moléculas ordenadas por el momento dipolar (ver Figura 7.9).

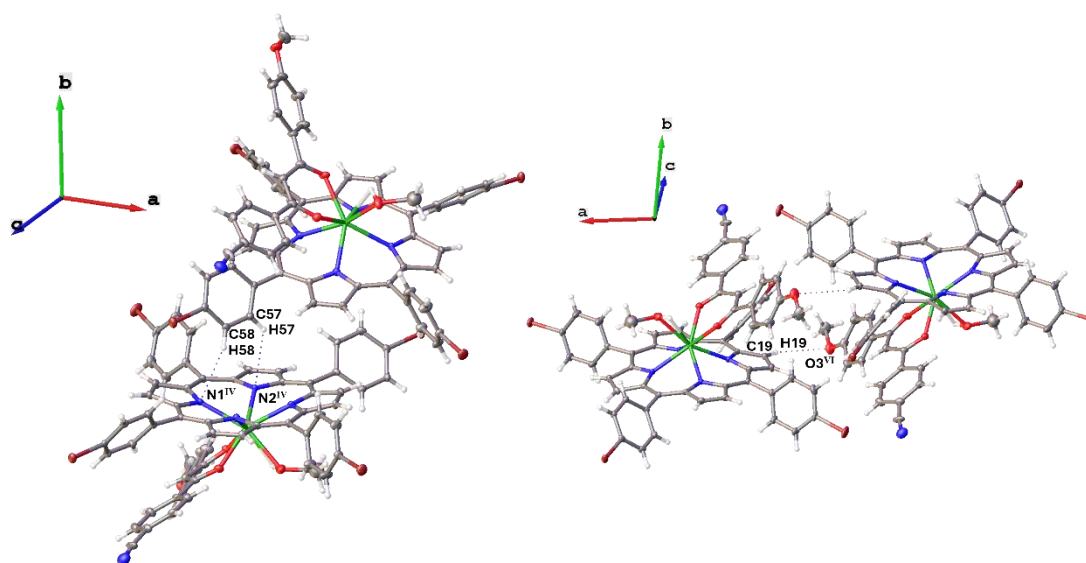


Figura 7.10 Enlaces de hidrógeno intermolecular C57-H57 $\cdots$ N2^{IV} y C58-H58 $\cdots$ N1^{IV} (izquierda), y C19-H19 $\cdots$ O3^{VI} (derecha) en empaquetamiento cristalino de **C1-Dy**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

En dirección del eje cristalográfico *b*, el empaquetamiento se estabiliza por las interacciones C57-H57 $\cdots$ N2^{IV} de 2.71 Å y C58-H58 $\cdots$ N1^{IV} de 2.68 Å para **C1-Dy**, y C42-H42 $\cdots$ N4^V de 2.89 Å y C43-H43 $\cdots$ N4^V de 2.76 Å para **C1-Yb**. Entre dos H aromáticos de un fragmento fenilo en la posición *meso*

y dos átomos de N en el núcleo tetraaza de otra molécula (ver Figura 7.10, izquierda). Finalmente, la estructura cristalina de estos compuestos se estabiliza mediante las interacciones C19-H19 $\cdots$ O3^{VI} de 2.87 Å para **C1-Dy** y C20-H20 $\cdots$ O3^{VI} de 2.93 Å para **C1-Yb**, entre el átomo de H de un fragmento pirrólico con el átomo de O del grupo MeO de una molécula adyacente (ver Figura 7.10, derecha).

Tabla 7.3 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en las estructuras cristalinas **C1-M** con grupo espacial $P2_1/c$.

Compuesto	D-H $\cdots$ A	d(D-H)/ Å	d(H-A)/ Å	d(D-A)/ Å	D-H-A/ °
C1-Dy	C25-H25 $\cdots$ N5 ^I	0.93	2.92	3.59(8)	129.7
	C57-H57 $\cdots$ N2 ^{IV}	0.93	2.71	3.35(7)	127.3
	C58-H58 $\cdots$ N1 ^{IV}	0.93	2.68	3.55(7)	157.4
	C19-H19 $\cdots$ O3 ^{VI}	0.93	2.87	3.49(7)	125.2
	C17-H17 $\cdots$ Br1 ^{VI}	0.93	3.07	3.70(6)	126.2
	Br1 $\cdots$ Br2 ^{II}	-----	-----	3.51(19)	-----
	Br3 $\cdots$ Br4 ^{III}	-----	-----	3.62(8)	-----
C1-Yb	C34-H34 $\cdots$ N5 ^I	0.93	2.96	3.61(7)	128.3
	C42-H42 $\cdots$ N4 ^V	0.93	2.89	3.45(6)	120.0
	C43-H43 $\cdots$ N4 ^V	0.93	2.72	3.38(6)	127.8
	C20-H20 $\cdots$ O3 ^{VI}	0.93	2.93	3.53(7)	123.3
	C17-H17 $\cdots$ Br1 ^{VI}	0.93	3.02	3.66(5)	127.5
	Br1 $\cdots$ Br2 ^{II}	-----	-----	3.63(7)	-----
	Br3 $\cdots$ Br4 ^{III}	-----	-----	3.49(7)	-----
Coordenadas de simetría					
^I +x,+y,-1+z		^{II} -1+x,+y,+z		^{III} 1+x,+y,+z	
^{IV} +x,1/2-y,1/2+z		^V +x,3/2-y,-1/2+z		^{VI} -x,1-y,1-z	

7.2.2 Estructuras cristalinas C2-M. Grupo espacial P2₁/c.

La estructura cristalina **C2-Yb** presenta un empaquetamiento similar al descrito para las estructuras monoclinicas de la familia **C1-M**.

Tabla 7.4 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en la estructura cristalina **C2-Yb** (P2₁/c).

Compuesto	D-H...A	d(D-H)/ Å	d(H-A)/ Å	d(D-A)/ Å	D-H-A/ °
C2-Yb	C34-H34...F2 ^{VII}	0.93	2.64	3.500(11)	153.7
	C42-H42...N1 ^V	0.93	2.69	3.575(9)	158.3
	C42-H42...N4 ^V	0.93	2.84	3.399(10)	120.1
	C43-H43...N4 ^V	0.93	2.74	3.356(9)	125.0
	C49-H49...F1 ^{VIII}	0.93	2.46	3.329(16)	155.6
	C49-H49...F3 ^{VIII}	0.93	2.74	3.555(14)	147.2
	C62-H62...O2 ^{IX}	0.96	2.59	3.32(2)	132.6
	C20-H20...O3 ^X	0.93	2.90	3.540(13)	127.2
	C12-H12...F1 ^{VIII}	0.93	2.86	3.599(13)	137.7
	Br1...Br2 ^{III}	---	---	3.69(12)	---
	Br3...Br4 ^{II}	---	---	3.57(12)	---
Coordenadas de simetría					
^{II} -1+x,+y,+z	^{III} 1+x,+y,+z	^V +x,3/2-y,-1/2+z	^{VII} +x,+y,1+z		
^{VIII} 1-x,1-y,-z	^{IX} 1-x,1-y,1-z	^X 2-x,1-y,1-z			

En dirección del eje cristalográfico-c, los sistemas moleculares se ordenan en filas de moléculas con los grupos D y A dispuestos de forma alternada, a través de la interacción C34-H34...F2^{VII} de 2.64 Å, entre un átomo de H de un pirrol y un átomo de F del grupo -CF₃ de otra molécula (ver Figura 7.11).

Estas filas se proyectan en dirección del eje-**a**, mediante interacciones $\text{Br1}\cdots\text{Br2}^{\text{III}}$ de 3.69 Å, y $\text{Br3}\cdots\text{Br4}^{\text{II}}$ de 3.57 Å. Originando una disposición bidimensional de filas paralelas, similar a lo observado para **C1-M** (ver Figura 7.12).

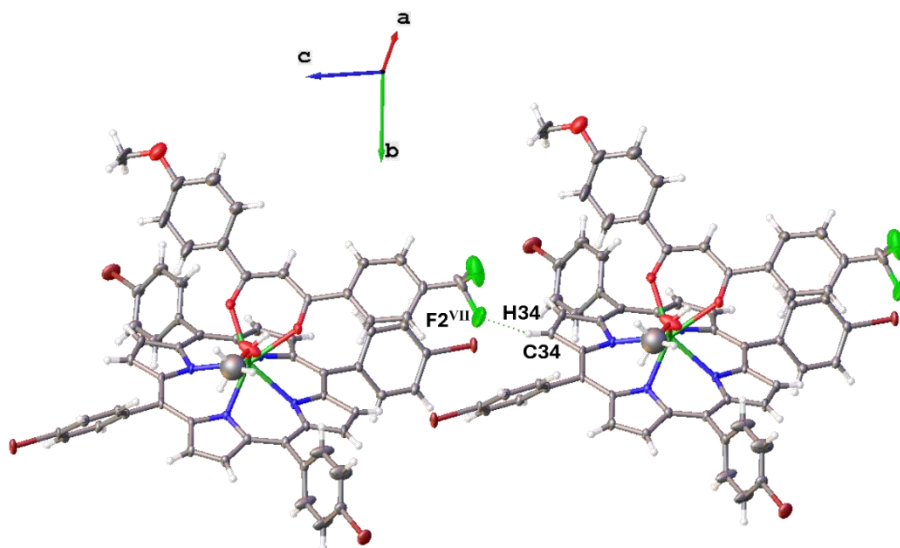


Figura 7.11 Enlace de hidrógeno intermolecular $\text{C34-H34}\cdots\text{F2}^{\text{VII}}$ en empaquetamiento cristalino de **C2-Yb**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

La estructura cristalina crece en dirección del eje-**b**, con las interacciones $\text{C42-H42}\cdots\text{N1}^{\text{V}}$, $\text{C42-H42}\cdots\text{N4}^{\text{V}}$ y $\text{C43-H43}\cdots\text{N4}^{\text{V}}$, de 2.69, 2.84 y 2.74 Å, respectivamente, entre dos átomos N del núcleo porfirínico y dos átomos de H presentes en un sustituyente aromático de la porfirina de otra molécula (ver Figura 7.13, izquierda); y la interacción $\text{C49-H49}\cdots\text{F1}^{\text{VIII}}$ de 2.46 Å y $\text{C49-H49}\cdots\text{F3}^{\text{VIII}}$ de 2.74 Å, entre dos átomos H de un fenilo de la porfirina y un átomo de F del grupo $-\text{CF}_3$ (ver Figura 7.13, derecha).

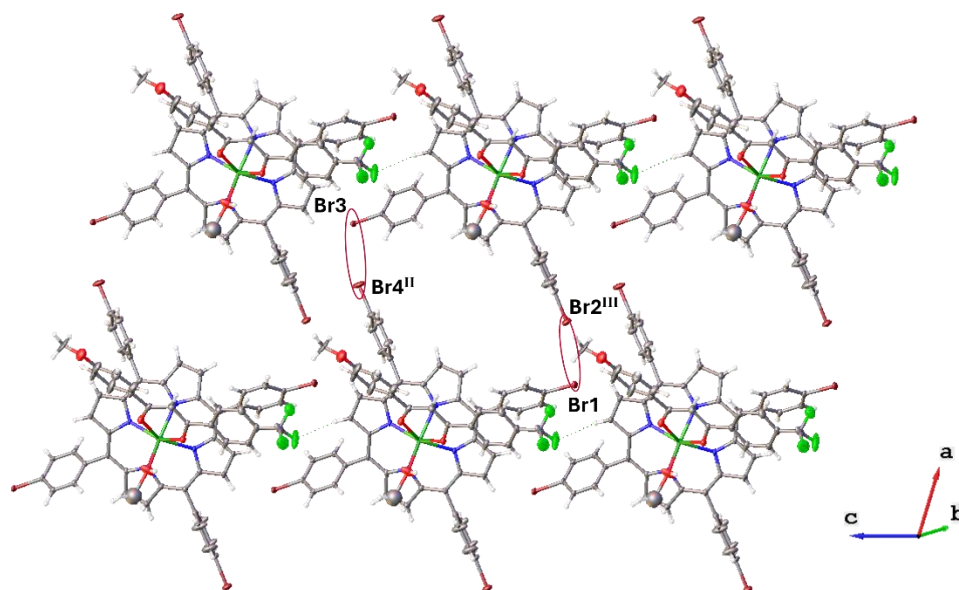


Figura 7.12 Interacciones halógeno-halógeno intermolecular Br1-Br2^{III} y Br4-Br3^{II} en empaquetamiento cristalino de **C2-Yb**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

Adicionalmente, observan las interacciones C62-H62 $\cdots$ O2^{IX} de 2.59 Å, entre un átomo de H de la molécula de metanol con un O del esqueleto dicetónico (ver Figura 7.14, izquierda); la interacción C20-H20 $\cdots$ O3^X de 2.90 Å, entre un átomo de H de un pirrol con el átomo de O del MeO (ver Figura 7.14, derecha); y la interacción C12-H12 $\cdots$ F1^{VIII} de 2.86 Å, entre un H del fenilo unido al grupo OCH₃ con un átomo de F de otra molécula (ver Figura 7.13, derecha).

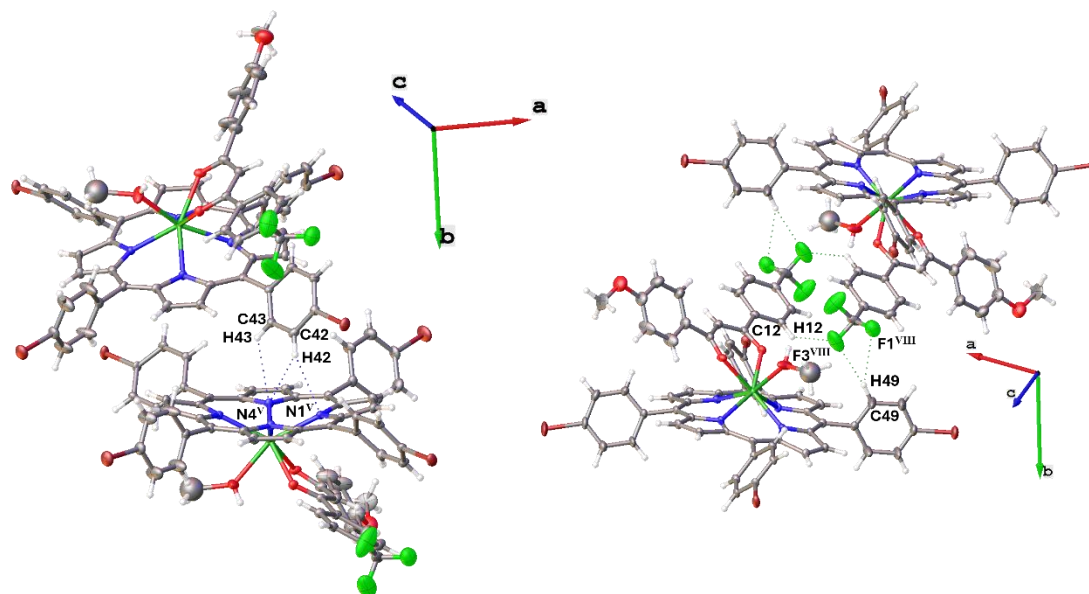


Figura 7.13 Enlaces de hidrógeno intermolecular $C42-H42 \cdots N1^V$, $C42-H42 \cdots N4^V$ y $C43-H43 \cdots N4^V$ (izquierda), y $C49-H49 \cdots F1^X$, $C49-H49 \cdots F3^{VIII}$ y $C12-H12 \cdots F1^{VIII}$ en empaquetamiento cristalino de **C2-Yb**.

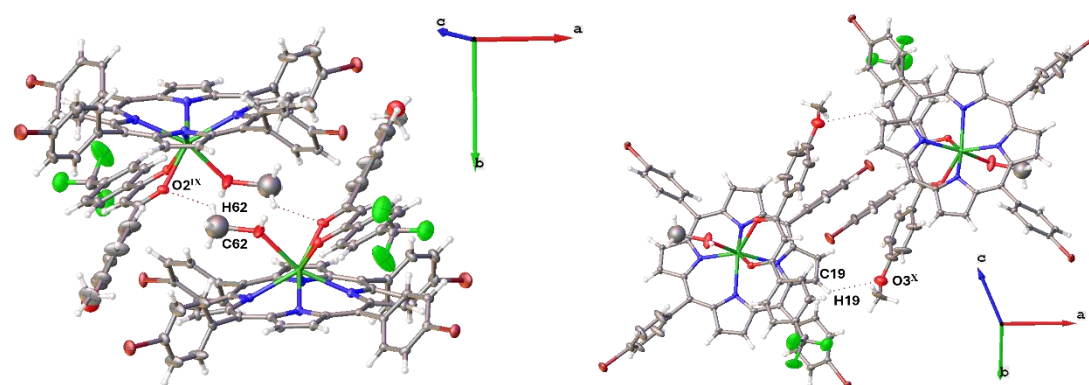


Figura 7.14 Enlace de hidrógeno intermolecular $C62-H62 \cdots O2^{IX}$ y $C19-H19 \cdots O3^X$ en empaquetamiento cristalino de **C2-Yb**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

7.2.3 Estructuras cristalinas C1-M. Grupo espacial *P*-1.

El análisis del empaquetamiento molecular de **C1-Er** y **C1-Yb*** revela la presencia de interacciones intermoleculares entre moléculas adyacentes muy similares que las observadas para sus congéneres **C1-M**. Sin embargo, no se observa el ordenamiento molecular a manera de filas y columnas, observado para este grupo espacial.

Tabla 7.5 Distancias de interacciones intermoleculares y coordenadas de simetría en las estructuras cristalinas **C1-M** con grupo espacial *P*-1.

Compuesto	D-H...A	d(D-H)/ Å	d(H-A)/ Å	d(D-A)/ Å	D-H-A/ °
C1-Er	O4-H4...N5 ^{XI}	0.85	2.08	2.91(10)	161(7)
	C49-H49...N3 ^X	0.93	2.76	3.62(10)	154.0
	C49-H49...N4 ^X	0.93	2.71	3.29(10)	120.9
	Br1...Br2 ^{XII}	---	---	3.47(18)	---
	Br2...Br2 ^{XIII}	---	---	3.59(16)	---
C1-Yb	O4-H4...N5 ^{XI}	0.854	2.16	2.93(16)	150(11)
	C48-H48...N4 ^X	0.93	2.76	3.34(16)	121.3
	Br1...Br2 ^{XII}	---	---	3.57(5)	---
	Br2...Br2 ^{XIII}	---	---	3.64(3)	---
Coordenadas de simetría					
^X 2-x,1-y,1-z	^{XI} 1-X,2-Y,1-Z	^{XII} 2-x,2-y,1-z	^{XIII} 2-x,2-y,2-z		

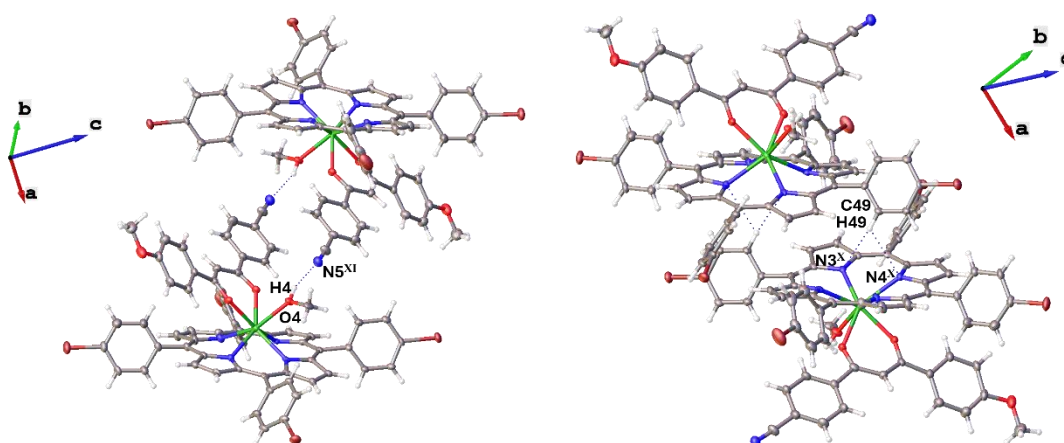


Figura 7.15 Enlace de hidrógeno intermolecular O4-H4 $\cdots$ N5^{XI} (izquierda) y C49-H49 $\cdots$ N3^X y C49-H49 $\cdots$ N4^X en empaquetamiento cristalino de **C1-Er**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

Las principales interacciones que estabilizan el empaquetamiento tridimensional son del tipo enlace de hidrógeno intermolecular, se observa la interacción O4-H4 $\cdots$ N5^{XI} (2.08 Å) para **C1-Er** y (2.16 Å) para **C1-Yb***, entre un átomo de H de la molécula de metanol con el átomo de N del grupo -CN de otra molécula (ver Figura 7.15, izquierda), y las interacciones C49-H49 $\cdots$ N3^X y C49-H49 $\cdots$ N4^X (2.76 y 2.71 Å) para **C1-Er** y C48-H48 $\cdots$ N4^X (2.76 Å) para **C1-Yb***, entre dos átomos de N del macrociclo con un átomo de H de un fragmento fenilo del anillo porfirínico de otra molécula (ver Figura 7.15, derecha). Además, las interacciones de Br1 $\cdots$ Br2^{XII} y Br2 $\cdots$ Br2^{XIII} de 3.47 y 3.59 Å para **C1-Er**, y 3.57 y 3.64 Å para **C1-Yb*** se presentan entre moléculas adyacentes con distinta orientación (ver Figura 7.16).

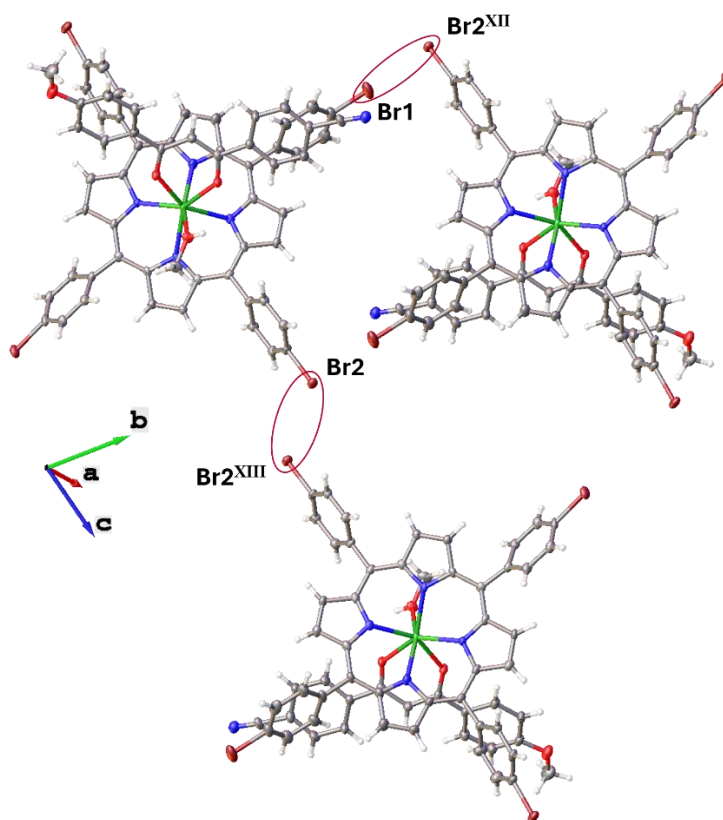


Figura 7.16 Interacciones halógeno-halógeno intermoleculares $\text{Br1}\cdots\text{Br2}^{\text{XII}}$ y $\text{Br2}\cdots\text{Br2}^{\text{XIII}}$ en empaquetamiento cristalino de **C1-Er**. Elipsoides térmicos dibujados con 30% de probabilidad.

Capítulo 8. Prototipo de rotor molecular tipo hélice.

Para estudiar la rotación de arquitecturas moleculares mediante la técnica *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), es necesario que generen una fuerte interacción con las superficies conductoras reduciendo al mínimo el número de grados de libertad.⁵⁴ Además, esto permite que el eje de rotación de la molécula sea lo suficientemente estable para evitar desplazamientos laterales en la superficie.¹⁸⁶ En este sentido, como estrategia, se deben utilizar grupos “ancla”, que consisten en átomos o grupos de átomos que permiten inmovilizar los rotores sobre superficies conductoras (e.g. Au(111)) a través de interacciones fuertes entre ambas partes.¹⁸⁷ En la literatura se ha informado el uso de carbenos,¹⁸⁸ átomos de N,¹⁸⁹ grupos de O (alcóxidos),¹⁹⁰ y átomos de S (tioles⁶¹ y tioéter¹⁹¹). Aunque los grupos conformados por átomos de azufre se han mostrado como grupos “ancla” más eficientes, el grupo de G. Rappene (Univ Toulouse III) reportó en 2019, un rotor tipo hélice basado en un compuesto de coordinación derivado de Ru(II), el cual se absorbió preferente a la superficie de Au(111) mediante átomos de bromo presentes en el fragmento ciclopentadienilo sustituido, y no mediante los grupos tioéter contenidos en el fragmento hidrotrisindazolil borato, evidenciando una mayor afinidad de la superficie del Au(111) por los átomos de Br contenidos en la entidad de coordinación.⁶⁰

Aunque estos estudios, en general, se enfocan en moléculas aisladas, el ordenamiento de los compuestos de coordinación en redes supramoleculares proporciona oportunidades desafiantes para futuras aplicaciones como sistemas de engranajes moleculares.^{189,192} En este sentido, se ha informado de la rotación simultánea de rotores moleculares mecánicamente entrelazados, sin embargo, el movimiento coordinado se limita a un número reducido de

moléculas vecinas.^{68,193} En este contexto, los rotores moleculares con momentos dipolares permanentes han emergido como una alternativa. Estos sistemas pueden exhibir una orientación colectiva y espontánea de sus momentos dipolares a través de la interacción dipolo-dipolo a distancia y pueden ser dirigidos mediante estímulos externos como campos eléctricos o manipulación mediante una punta de STM.⁶¹⁻⁶³

Considerando estos aspectos, el presente capítulo se centra en un estudio de la evidencia cristalográfica y cálculos teórico-computacionales del monoporfirinato dipolar de **C2-Yb**, modelo representativo de esta familia de compuestos, como potencial prototipo de rotor molecular para ser medidos en superficie mediante técnicas STM.

8.1 Estabilidad térmica

El principal procedimiento para inmovilizar los sistemas moleculares en las superficies conductoras consiste en sublimar los compuestos en ultra alto vacío (UAV, siglas inglés) en presiones de alrededor de 4.0×10^{-11} torr y temperaturas $>400\text{K}$ (127°C).¹⁹¹ Por ello, una característica importante que deben cumplir los sistemas moleculares propuestos en este trabajo es la estabilidad térmica de estos compuestos. En este contexto, se realizó un análisis termogravimétrico del compuesto **C2-Yb**, donde se observa una pérdida inicial de 1.54% de masa a 73°C atribuida a la pérdida de solvente residual, entre $73\text{-}188^\circ\text{C}$ se observa una pérdida de 2.24% del peso de la muestra consistente con la pérdida de una molécula de metanol (cal. 2.07%). Adicionalmente, la pérdida de un 18.86% de masa desde 188°C hasta 416°C

°C, atribuida a la descomposición del ligando dicetónico **B3** (cal. 20.70%) (ver Figura 8.1), y finalmente, entre 416 y 582 °C se pierde un 57.41% de masa, asociado fragmento **TBPP** (cal. 60.04%). Además, este comportamiento térmico se confirmó para la familia **C1-M**, mediante microscopía de luz polarizada, donde se observó un cambio de color y brillo entre 135-147 °C, y finalmente pérdida de anisotropía a temperaturas mayores a 174 °C relacionada con la descomposición de los compuestos.

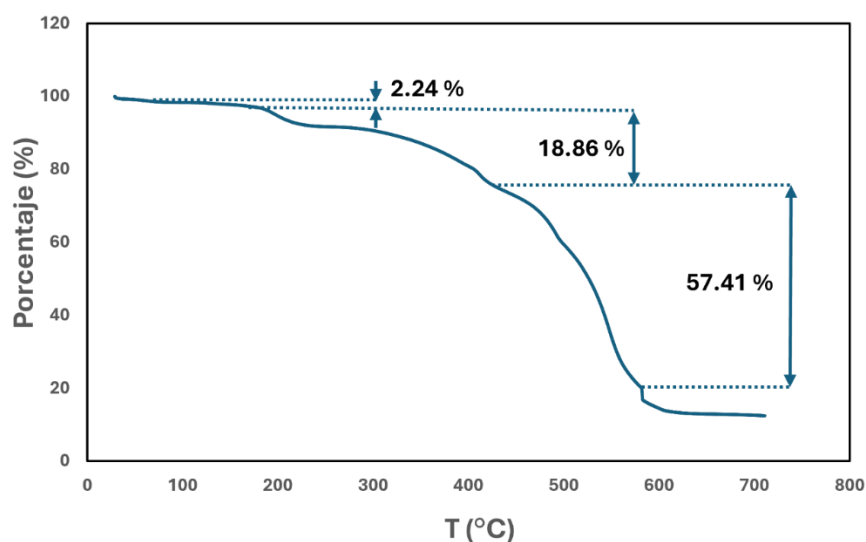


Figura 8.1 Termograma de **C2-Yb** medido entre 25.0 – 700.0 °C (5.0°C/min), registrado bajo atmósfera de N₂.

8.2 Monoporfiratos de iones TR(III) conteniendo dicetonatos, como prototipo de rotor molecular.

La microscopía STM permite visualizar las estructuras a nivel atómico y molecular, en función de la densidad de electrones en la superficie, resultando en una medición muy sensible que se podría ver afectada por la presencia de

otras especies químicas. Adicionalmente, para estudiar su ordenamiento supramolecular, se requiere que la muestra esté organizada y libre de contaminantes. En este sentido, la pureza de los compuestos es un requerimiento indispensable para poder estudiar estos sistemas moleculares mediante microscopía STM. Por ello, la obtención de monocristales para los monoporfirinatos **C2-Yb** y **C1-M**, donde M = Dy(III), Er(III) e Yb(III), nos permitió acceder a compuestos con alto grado de pureza, escapando del tradicional método de purificación de metaloporfiratos mediante columna cromatográfica, mediante el cual se produce descomposición por hidrólisis ácida de los compuestos de coordinación.^{41,42} Además, la obtención de estructuras cristalinas permite tomar como base la conformación molecular en estado sólido y extrapolar su comportamiento como rotor inmovilizado en superficie o formando arreglos supramoleculares a través de cálculos teórico-computacionales de nivel DFT.

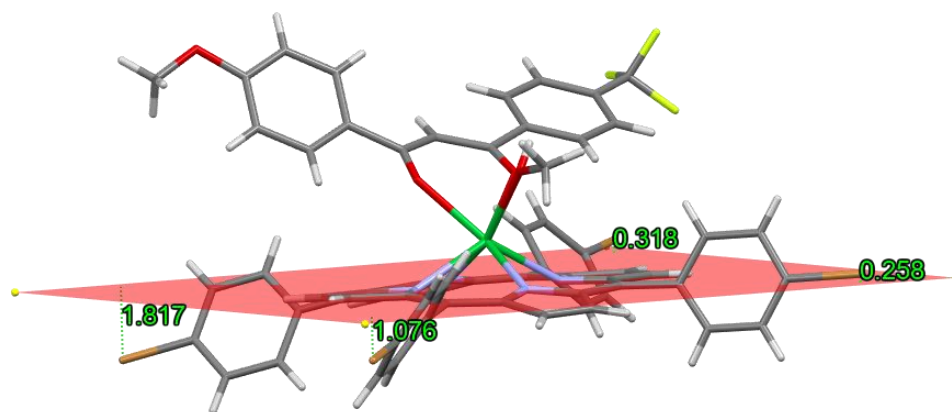


Figura 8.2 Estructura molecular de **C2-Yb**, representando en barras y graficando las distancias entre átomos de Br y el plano N₄.

En este contexto, se estudió las estructuras cristalinas de los compuestos monoporfirínicos de Ln(III), **C2-Yb** y **C1-M**, donde M=Dy(III), Er(III) e Yb(III), mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal (ver Capítulos 6 y 7). Este análisis confirmó la obtención de arquitecturas tecnomiméticas respecto a un rotor molecular tipo hélice. El ligando β -dicetónico auxiliar o *rotator*, emula las aspas de la hélice del rotor, donde cada sustituyente aromático terminal representa un aspa, unidas entre sí mediante el núcleo dicetónico que se enlaza al centro metálico. El catión lantánido trivalente Yb(III) situado sobre el plano-N₄ del macrociclo, puede actuar como bola de rodamiento o eje de rotación.⁵⁴ En este contexto, el centro metálico es lo suficientemente voluminoso para situar el ligando bidentado por encima del ligando **TBPP**, considerando que el catión Yb(III) es el de menor radio iónico dentro de la serie estudiada. Adicionalmente, la distorsión respecto a planaridad que presenta el porfirinato *stator*, y la tendencia que presentan los macrociclos porfirínicos a reorientar sus sustituyentes para adaptar su conformación de acuerdo con el ambiente en el que se encuentran,¹⁹⁴ permitirá que los grupos “ancla”: Ph₄-Br se orienten hacia la superficie de Au(111).

En el estado sólido en la estructura cristalina de **C2-Yb** los sustituyentes bencénicos en la posición *meso* de la porfirina presentan ángulos diedros respecto al plano N₄ de 50.96°, 82.10°, 54.22° y 65.70°, para los anillos aromáticos unidos a Br1, Br2, Br3 y Br4, respectivamente. En esta conformación los átomos de Br1 y Br2 se sitúan a 0.318 y 0.258 Å, respectivamente, por encima del plano N₄. Mientras que, Br3 y Br4 se sitúan

a 1.076 y 1.817 Å, respectivamente, por debajo de este plano (ver Figura 8.2). Teniendo en cuenta que esta conformación molecular es extraída del empaquetamiento cristalino, donde la conformación es condicionada por efectos estéricos debido a la cercanía de otras moléculas, es posible que al depositarse sobre una superficie metálica se minimicen estos efectos y los cuatro átomos Br se sitúen por debajo del plano-N₄, favoreciendo su interacción con la superficie.

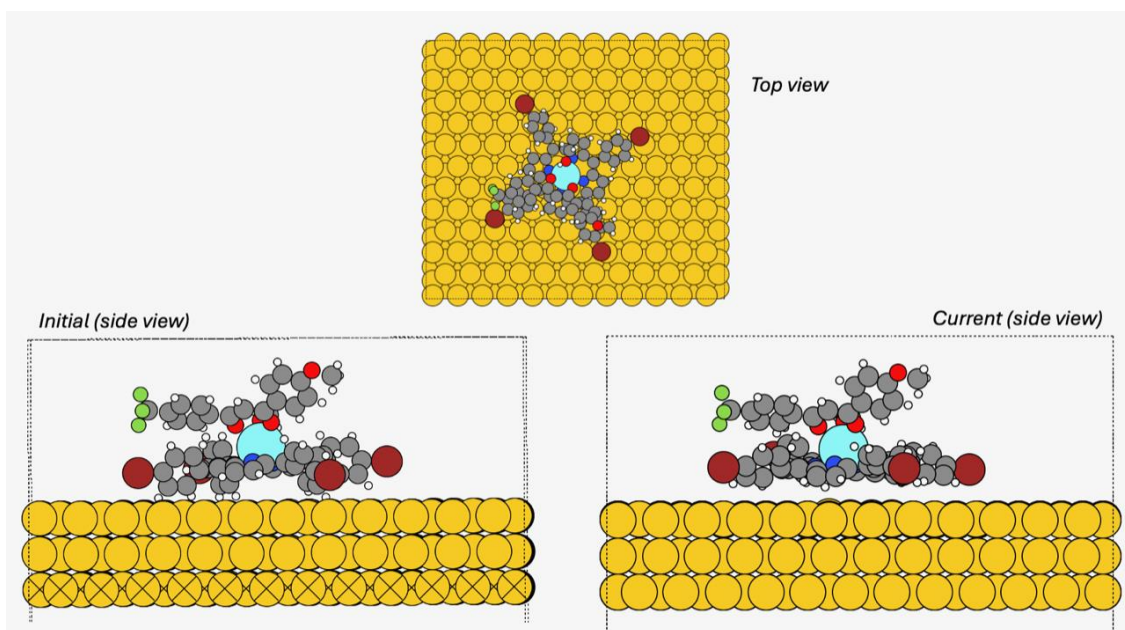


Figura 8.3 Representación del rotor molecular **C2-Yb** depositado sobre una superficie de Au(111). Conformación inicial (inferior izquierda) y conformación optimizada (inferior derecha).

Con base en este análisis, se estudió mediante cálculos de nivel *density functional theory* DFT el comportamiento de una de estas arquitecturas moleculares sobre una superficie metálica de Au(111). En este sentido, se tomó como punto de partida la conformación molecular resultante de la

optimización de geometría del compuesto **C2-Yb** (ver Figura 8.3). En esta conformación, los anillos aromáticos de los sustituyentes en las posiciones *meso* del macrociclo, no están alineados con la superficie y se debería favorecer la interacción Br-Au. Sin embargo, cuando se optimizó la geometría molecular sobre la superficie metálica, la estructura presenta mayor estabilidad cuando se reducen los ángulos diedros formados por los sustituyentes (-C₆H₄-4-Br) y el plano del macrociclo. En este contexto, los fragmentos aromáticos tratan de alinear el sistema π con la superficie metálica. Esta rotación de los anillos aromáticos estaría asociada a una interacción entre el sistema conjugado π de todo el fragmento porfirínico con la superficie de Au(111). Sin embargo, no se ha descartado algún tipo de interacción entre los sustituyentes bromados Br y la superficie Au(111). Es importante mencionar, que los cálculos realizados hasta la fecha aún no convergen a un equilibrio, sin embargo, como se observa en la Figura 8.4 el gradiente de energía es bastante constante y comienza a alcanzar un mínimo energético, por lo que la conformación observada sería bastante aproximada a la conformación final.

Los resultados computacionales obtenidos a la fecha muestran que los átomos de Br no son los principales estabilizadores del rotor molecular sobre la superficie, se evidencia una adsorción termodinámicamente favorable sobre la superficie metálica a través del ligando *stator* porfirínico. En este sentido, el macrociclo se podría funcionalizar mediante reacciones de acoplamiento C-C entrecruzado asistido por Pd, e.g. Sonogashira o Susuki,¹⁹⁵ y reemplazar

los átomos de Br con grupos “ancla” que generen una mayor interacción con la superficie cristalina Au(111), ejemplo: $-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{S}-(\text{CH})_n-\text{CH}_3$

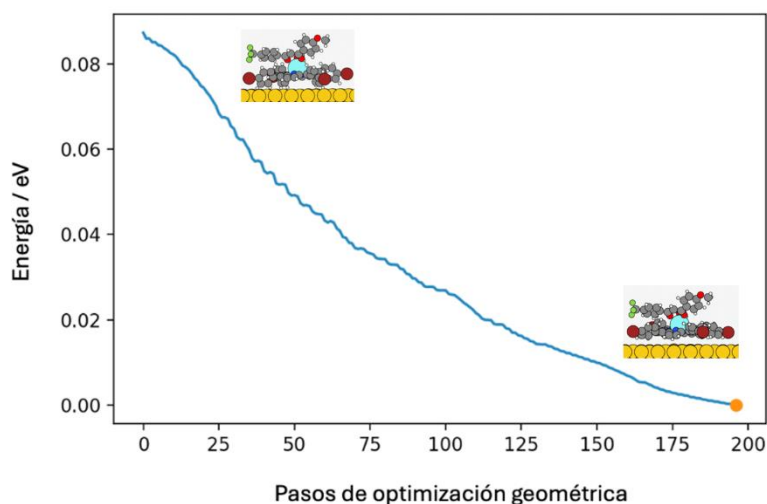


Figura 8.4 Grafica de energía v/s pasos de optimización de geometría molecular, considerando los últimos 200 pasos de optimización.

8.3 Ordenamiento supramolecular en superficie.

En la literatura, se ha descrito la formación de arreglos moleculares orientados por el momento dipolar al depositar rotores moleculares sobre superficies metálicas.^{61,196}

El análisis del empaquetamiento cristalino del compuesto **C2-Yb** y otros compuestos **C-M** con grupo espacial **P2₁/c** (ver Capítulo 7), se observó la formación de un arreglo molecular a manera de filas y columnas orientado por el momento dipolar en el ligando dicetónico. En dirección del eje cristalográfico-c, los complejos se ordenan en filas de moléculas con los grupos D y A dispuestos de forma alternada. Las moléculas adyacentes se

comunican a través de la interacción $C34-H34 \cdots F2^I$ (2.64 Å), un enlace de hidrógeno intermolecular entre en macrociclo porfirínico y el grupo electro-aceptor de otra molécula. (ver Figura 8.5). Adicionalmente, estas filas se proyectan en dirección del eje-**a**, los rotores se comunican mediante los fragmentos porfirínicos a través de interacciones halógeno-halógeno $Br1 \cdots Br2^{III}$ de 3.69 Å, y $Br3 \cdots Br4^{IV}$ de 3.57 Å. En este contexto, se espera que los monoporfirinatos se ordenen en una red supramolecular orientados por el momento dipolar presente en el ligando auxiliar.^{61,188}

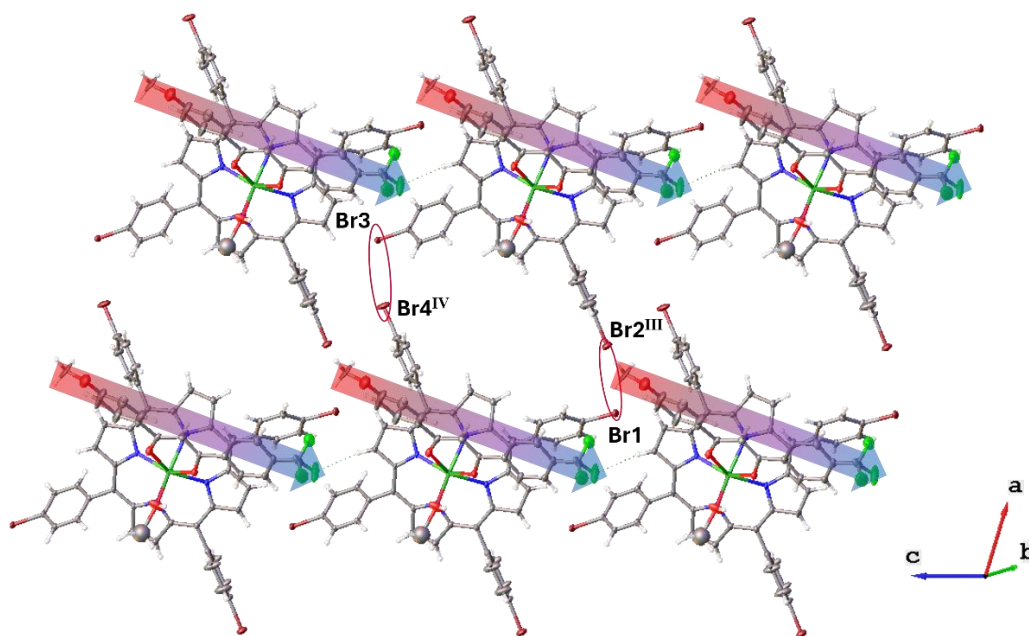


Figura 8.5 Arreglo molecular bidimensional orientado por el fragmento dipolar, extraído del empaquetamiento cristalino de **C2-Yb**.

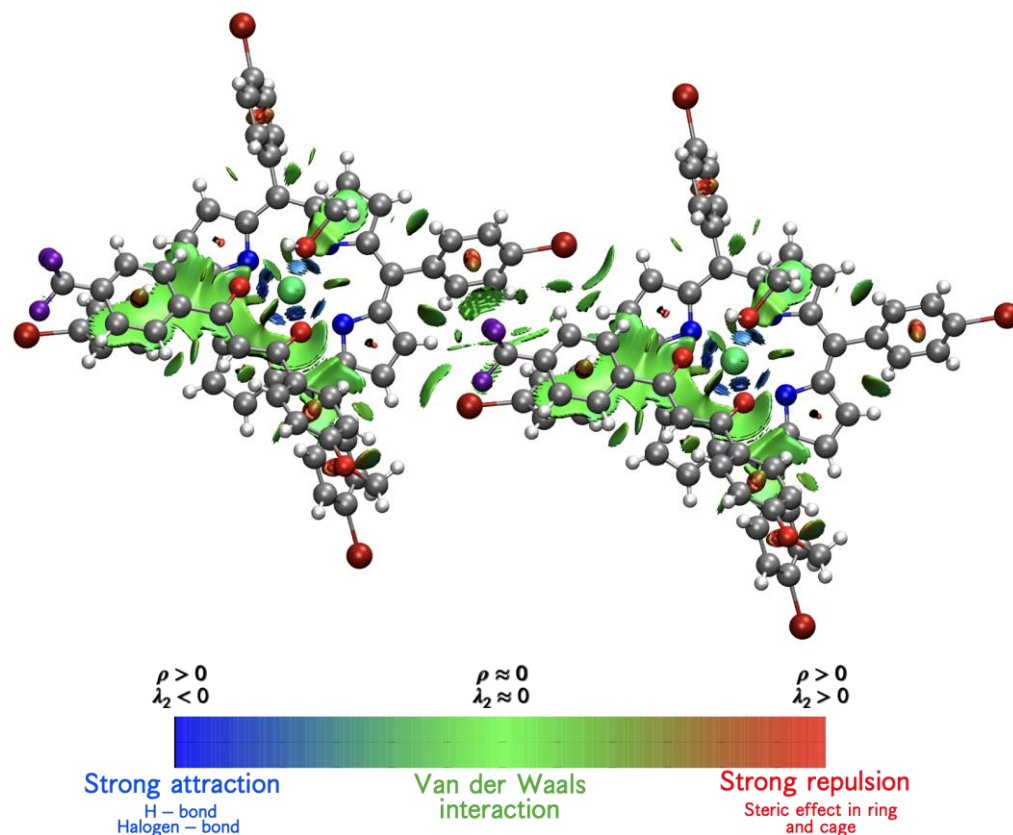


Figura 8.6 Interacciones no covalentes entre sistemas moleculares adyacentes.

Para explorar las interacciones de estas moléculas dentro de un arreglo supramolecular, se tomó como base la disposición de los sistemas moleculares en la estructura cristalina (Ver Figura 8.5). En este sentido, se estudió mediante cálculos DFT y TD-DFT un dímero de estos compuestos de coordinación, conformado por dos moléculas adyacentes tomadas del arreglo molecular descrito anteriormente. Mediante *Non-Covalent Interactions* se determinó que existe comunicación entre dos sistemas moleculares adyacentes. Se observan interacciones intermoleculares de tipo π – π entre fragmentos porfirínicos adyacentes, además, interacciones intermoleculares

débiles de tipo Van der Waals entre los fragmentos dicetónicos a través de los sustituyentes electro donador y electro aceptor, OCH_3 y CF_3 , respectivamente (ver Figura 8.6).

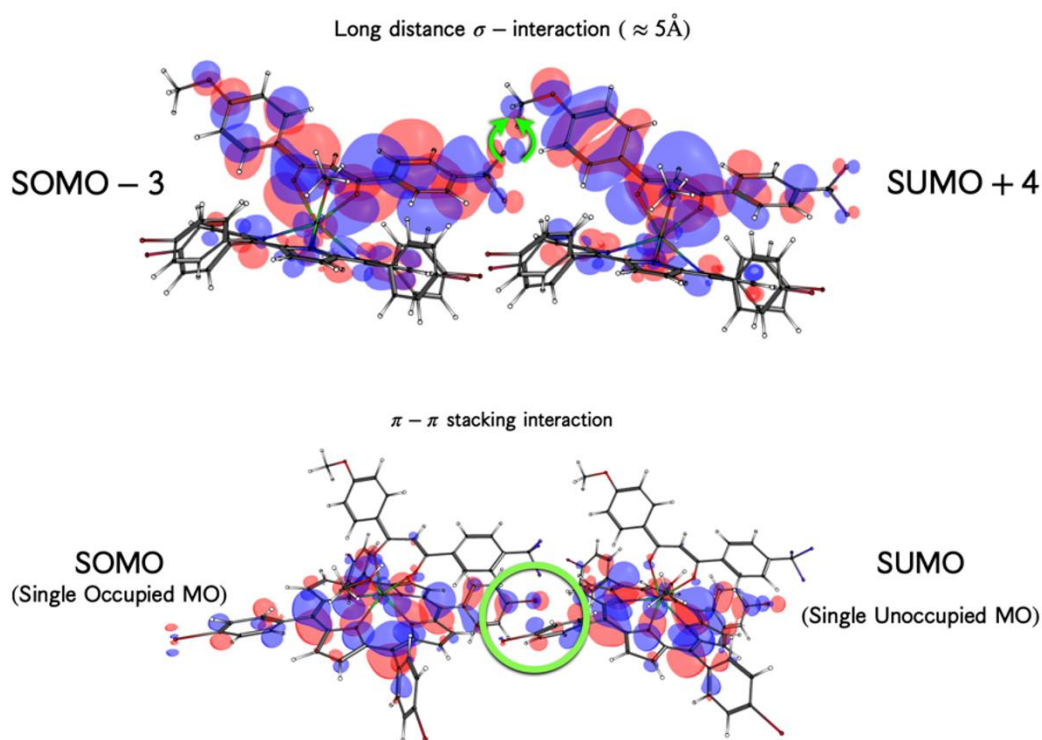


Figura 8.7 Grafica de ocupación de OM en transiciones SOMO-3 $\rightarrow$ SUMO + 4 (superior) y SOMO $\rightarrow$ SUMO (inferior), en un dímero molecular de **C2-Yb**.

Para entender la naturaleza de estas interacciones intermoleculares, se calculó los niveles electrónicos del dímero molecular en función de *single occupied molecular orbitals* (SOMO), esto permitirá inferir si existe algún tipo de comunicación producto de una transición electrónica entre moléculas vecinas (ver Figura 8.7). En este sentido, los orbitales frontera SOMO $\rightarrow$ SUMO, se

localizan en fragmentos porfirínicos adyacentes. Donde es posible identificar un área de transición electrónica mediante interacciones π - π entre los anillos porfirínicos contiguos. Adicionalmente, se observa comunicación entre los fragmentos dicetónicos a través de la transición SOMO -3 $\rightarrow$ SUMO +4, por una interacción débil del tipo σ a una distancia de 5 Å. Esta interacción tendría un mayor carácter electrostático debido a la interacción intermolecular de los grupos -OCH₃ con carga parcial negativa y -CF₃ con carga parcial positiva. Es importante resaltar, que el dímero estudiado corresponde a moléculas adyacentes en estado sólido. En la estructura cristalina, al estar rodeadas por otras moléculas, existen muchos efectos estéricos que causan un distanciamiento de las moléculas con la finalidad de minimizar las repulsiones dentro de la red cristalina. En este sentido, las moléculas que conforman el dímero no se encuentran alineadas, más bien presentan una disposición algo escalonada. Por lo que se espera que cuando las moléculas se depositen sobre una superficie, disminuyan estos efectos estéricos, permitiendo que las moléculas se alineen. En este contexto, la presencia de interacciones π - π , halógeno-halógeno o π -halógeno¹⁹⁷ entre los fragmentos porfirínicos vecinos, sumado a la interacción electrostática entre dipolos adyacentes,⁶² resultará en un acercamiento entre moléculas adyacentes incrementando las interacciones intermoleculares.

Adicionalmente, al calcular el momento dipolar molecular de un dímero y un trímero, y se observó un aumento en la magnitud, de 5.89 a 12.09 D, y a 18.99 D respecto a la molécula aislada de **C2-Yb** (Ver Figura 8.8). Este incremento es mayor a la suma de los momentos individuales de las moléculas,

evidenciando un efecto sinérgico entre los momentos dipolares moleculares. Dado que las moléculas están alineadas de modo que el grupo electro-donador de una molécula coincide con el grupo electro-aceptor de otra, podría haber un efecto de un monómero con respecto a otro a través de interacciones débiles como las observadas entre los grupos D y A de moléculas vecinas (transición SOMO -3 $\rightarrow$ SUMO +4) (Ver Figura 8.7). Por lo tanto, los sistemas moleculares dentro del arreglo molecular podrían interactuar mediante la comunicación de los dipolos moleculares del ligando auxiliar a distancia,⁶³ permitiendo efectuar una rotación sincronizada por efecto del campo eléctrico de una punta STM.^{61,62}

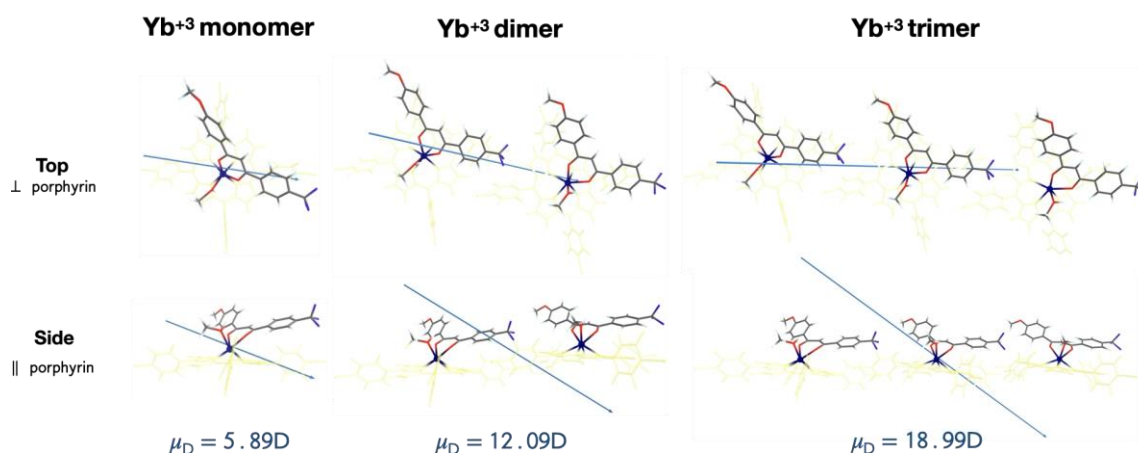


Figura 8.8 Momento dipolar molecular calculado para una molécula aislada (monómero), un dímero molecular y trímero molecular de **C2-Yb**.

Capítulo 9. Estudio de respuestas ópticas de ligandos dipolares.

El diseño de materiales ONL-2 ha llamado la atención debido a sus potenciales aplicaciones en manipulación de señales ópticas en sistemas de telecomunicación y otras aplicaciones en procesamiento de señales ópticas.^{73,74} En este contexto, las moléculas orgánicas con arquitecturas D- π -A tienen propiedades ópticas relevantes debido a la distribución deslocalizada de las cargas eléctricas en el sistema π conjugado, que causan polarización electrónica significativa que influencia la respuesta ONL-2.^{70,198} Estos cromóforos presentan grandes momentos dipolares, lo que se traduce en una transferencia de carga intramolecular desde el donador hasta el aceptor por medio del sistema π conjugado.¹⁹⁹ En este sentido, las propiedades ópticas de las moléculas pueden ser moduladas modificando el puente π conjugado o los sustituyentes D-A terminales.^{82,83} Las bandas de absorción con transferencia de carga exhiben solvatocromismo positivo al incrementar la polaridad del solvente, lo que se relaciona con un estado excitado más polar que el estado fundamental.¹⁹⁹ En este sentido, la información obtenida de a partir de los espectros de absorción electrónica, desde un punto de vista cualitativo permite estimar su respuesta ONL-2 (se discutirá más adelante).

El coeficiente β (descrito en el capítulo 1) gobierna la magnitud de la respuesta ONL-2. La determinación experimental de β para moléculas dipolares se puede realizar mediante la técnica EFISH (*electric field induced second harmonic generation*).^{69,199,200} La aplicación de un campo eléctrico rompe la centrosimetría intrínseca de la solución, permitiendo la emisión del segundo armónico al irradiarlo una disolución del cromóforo con un láser de

determinada longitud de onda. Esta técnica otorga información de las propiedades ONL-2, a través de la ecuación 7:

$$\gamma_{EFISH} = \left(\frac{\mu\beta_{EFISH}}{5kT} \right) + \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde $\mu\beta_{EFISH}/5kT$ es la contribución de la orientación dipolar de la no-linealidad molecular, y $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ es la hiperpolarizabilidad de tercer orden a una frecuencia de ω , que es una contribución puramente electrónica a γ_{EFISH} . Despreciando a la contribución de tercer orden, es posible evaluar β_{EFISH} como la proyección vectorial del primer tensor de la hiperpolarizabilidad a lo largo de la dirección del momento dipolar. Para obtener los valores de β_{EFISH} es necesario conocer el valor del momento dipolar molecular.^{69,200} Otras restricciones deben tenerse en consideración, los ricos patrones de coordinación y las estructuras de los ligandos de compuestos organometálicos puede hacer que la información obtenida por EFISH no se la acertada, especialmente si la molécula carece de un eje de TC claro.¹⁹⁹

Por otro lado, la técnica *Hyper-Rylegh Scattering* (HRS) o también llamada *Harmonic Light Scattering* (HLS),^{114,119} puede ser aplicada a moléculas dipolares u octupolares, así como a compuestos cargados, y no requiere una determinación independiente del momento dipolar, además, permite estimar diferentes elementos del tensor β . La técnica involucra la detección de la radiación del segundo armónico dispersada incoherentemente de una solución isotrópica, originada en la fluctuación de dipolos microscópicos

ópticamente inducidos. La luz dispersada puede tener un componente de segundo armónico que depende solamente de la primera hiperpolarizabilidad de las moléculas del soluto, y varía cuadráticamente con el láser incidente.

El valor β (en realidad la raíz cuadrada del valor promedio del producto del tensor $\beta \times \beta$) de una molécula disuelta en un solvente se correlaciona con la intensidad de luz dispersada del segundo armónico ($I^{2\omega}$) por:

$$I^{2\omega} = G(N_{solvente}\langle\beta^2_{solvente}\rangle + N_{soluto}\langle\beta^2_{soluto}\rangle)(I^\omega)^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde N_{soluto} ($N_{solvente}$) es el número de moléculas por unidad de volumen de soluto (solvente) y $\langle\beta^2_{soluto}\rangle$ ($\langle\beta^2_{solvente}\rangle$) es el promedio orientacional del cuadrado de la primera hiperpolarizabilidad del soluto (solvente), G es un factor instrumental, e I^ω la intensidad del haz incidente.^{75,115}

Los valores de β pueden ser influenciados por las resonancias de los cromóforos, ya sea, si la frecuencia fundamental o la del segundo armónico están cercanas a la banda de absorción de transferencia de carga.^{80,201,202} En este contexto, la dispersión de β para moléculas con transferencia de carga lineal puede describirse por el modelo de los dos estados, permitiendo extraer el valor de la hiperpolarizabilidad independiente de la frecuencia. Los valores de β corregidos β_0 , se pueden calcular por:

$$\beta_0 = \beta \left(1 - \left(\frac{\lambda_{max}}{\lambda}\right)^2\right) \left(1 - \left(\frac{2\lambda_{max}}{\lambda}\right)^2\right) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde λ_{max} es la máxima absorción óptica y λ es la longitud de onda fundamental del láser.

En este contexto, las repuestas ópticas lineales y no-lineales de los cromóforos dipolares **B1-B5** y **SB1-SB5**, fueron estudiadas en el presente capítulo.

9.1 Estudio solvatocrómico

Los espectros de absorción electrónica de los ligandos **B1-B5** y sus compuestos derivados bases de Schiff NNO **SB1-SB5**, se registraron a partir de disoluciones 3×10^{-5} mol L⁻¹ de estos compuestos, en DCM y DMSO, en un rango de longitud de onda entre 200 y 800 nm. Las longitudes de onda de máxima absorción y sus respectivos log (ϵ) están incluidos en las tablas 8.1 y 8.2, para **B1-B5** y **SB1-SB5**, respectivamente.

9.1.1 Espectros de absorción electrónica de B1-B5

Las transiciones UV-vis de **B1** y **B3** fueron calculados por *time dependent-density functional theory* (TD-DFT), como modelos representativos de los compuestos mono y disustituídos, respectivamente. Las principales características de los espectros experimentales son bien reproducidas por los espectros calculados y los correspondientes espectros simulados están graficados con los espectros experimentales (ver Figura 9.1). Esto permitió indexar las transiciones electrónicas y obtener mapeos de densidad

electrónicas de los orbitales moleculares (*molecular orbitals electronic density maps*, MOs-EDM) (ver Tabla 9.1, A.12 y A.13).

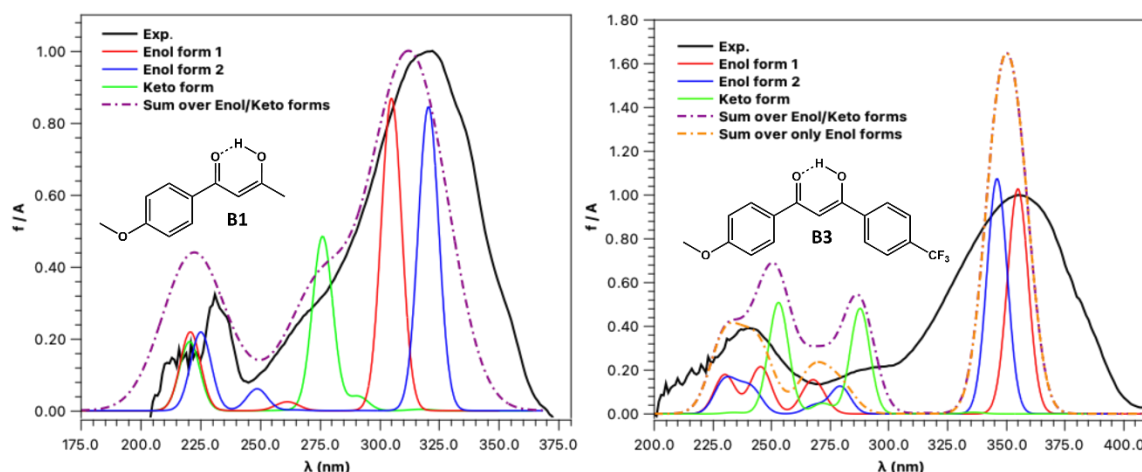


Figura 9.1 Comparación de los espectros de absorción electrónica experimentales y calculados para los ligandos B1 (izquierda) y B3 (derecha) en sus dos formas ceto-enol y su forma ceto-ceto.

Los espectros electrónicos de los ligandos β -dicetónicos medidos en DCM, exhiben dos bandas de absorción anchas (ver Figuras 9.1 y 9.2). La banda de absorción más intensa de los espectros UV-vis de **B2-B5** se observa entre 355-361 nm, menos energéticas que la banda observada a 322 nm para **B1** (ver Tabla 8.2). Estas bandas están asociadas a transiciones HOMO→LUMO (H→L), en este sentido, el desplazamiento batocrómico es consistente con una disminución de la diferencia de energía HOMO-LUMO, influenciado por la presencia de los sustituyentes electro-aceptores y donadores terminales,^{83,203,204} y una mayor deslocalización de la carga π al incorporar un segundo anillo aromático.⁸¹ Estas transiciones son del tipo π - π^* del sistema

conjugado de la estructura enol²⁰⁵, mezclado con transferencias de carga intraligando (TCI) desde el fragmento anisilo a los sustituyentes -CH₃, -C₄H₄-4-CN y -C₄H₄-4-CF₃.²⁰⁶

Tabla 9.1 Máximos de absorción experimentales (λ^{Exp}) y principales transiciones electrónicas calculadas (λ^{Calc}), fuerza del oscilador (f), composición de las señales en términos de transiciones electrónicas y sus correspondientes mapeos de densidad electrónica calculadas para las formas *enol1*, *enol2* y *keto* de los compuestos **B1** y **B3**.

Estado	$\lambda^{\text{Exp.}}$	$\lambda^{\text{Calc.}}$	f	OM activos	%Cont.	MOs-EDM
B1-enol1						
S ₁	322	320.4	0.84	H→L	97.0	
B1-enol2						
S ₁	322	304.9	0.87	H→L	97.1	
B1-keto						
S ₃	275	276.5	0.48	H→L	97.5	
B3-enol1						
S ₁	354	354.9	1.03	H→L	90.5	
B3-enol2						
S ₁	354	346.0	1.07	H→L	85.3	
				H -1→L	12.2	
B3-keto						
S ₃		287.7	0.48	H→L	62.7	
				H→L +1	37.3	

Las dos formas tautoméricas ceto-enol, cuando el grupo OH se encuentra más cerca (*enol1*) o más aleja (*enol2*) del grupo anisilo, pueden coexistir en disolución y contribuyen al máximo de absorción observado experimentalmente (ver Figura 9.1). Para **B1** se observa, además, una contribución del tautómero ceto-ceto (*keto*) a manera de hombro a 275 nm. Por el contrario, para **B3** no se observa una contribución de esta forma tautomérica para el espectro de absorción medido experimentalmente. Estos resultados concuerdan con las observaciones espectroscópicas realizadas mediante RMN- ^1H , donde se observa una mezcla tautomérica ($E/K = 87/13$) para los compuestos monosustituidos **B1** y **B6**, y solamente la conformación ceto-enol para los compuestos dipolares **B2-B5** (ver Capítulo 3).

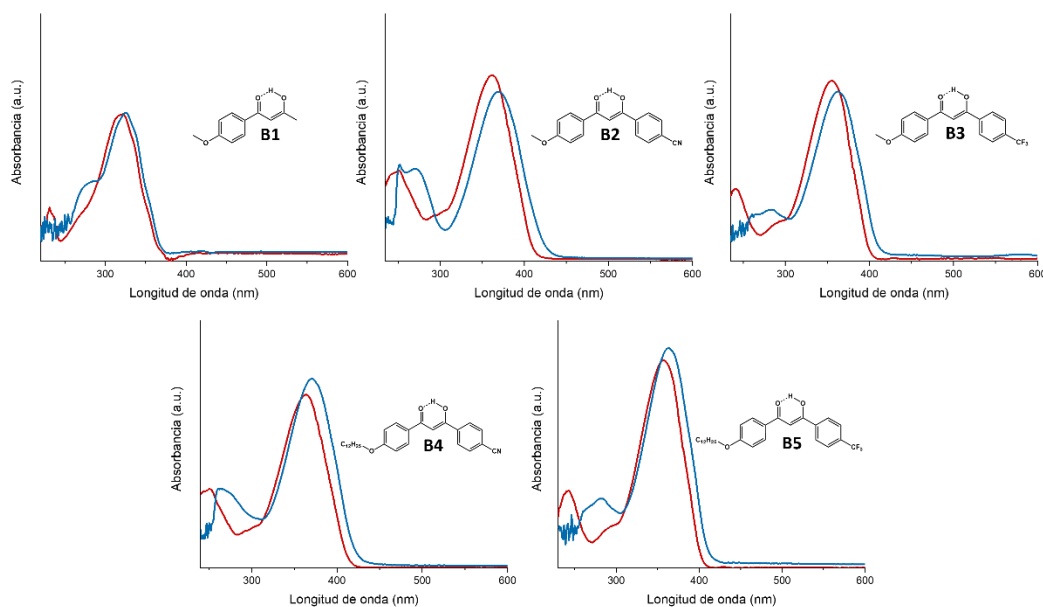


Figura 9.2 Espectros UV-visible de los ligandos **B1-B5** en solventes de diferente polaridad. DCM (línea roja) y DMSO (línea azul).

Por otro lado, cuando los espectros de absorción de **B1-B5** fueron medidos en el solvente de mayor polaridad (DMSO), las bandas menos energéticas experimentaron un desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) de 3-9 nm, observándose un mayor cambio para los cromóforos dipolares (ver Figura 9.2 y Tabla 9.2). Este comportamiento se relaciona con un cambio positivo en el momento dipolar entre el estado fundamental y el estado excitado de los cromóforos, característico de las arquitecturas moleculares *push-pull* (D- π -A), el cual se asocia con respuestas ONL-2 de acuerdo con el modelo de los dos estados.^{150,199}

Tabla 9.2 Información de los espectros de absorción UV-vis para los compuestos β -dicetónicos **B1-B5**.

Compuesto	Banda	CH ₂ Cl ₂ $\lambda/\text{nm} (\log \epsilon)$	DMSO $\lambda/\text{nm} (\log \epsilon)$	$\Delta\lambda$ (nm)
B1	A	231(4,27)	287(4,47)	56
	B	322(4,76)	325(4,76)	3
B2	A	250(4,55)	271(4,56)	21
	B	361(4,87)	370(4,83)	9
B3	A	240(4,44)	284(4,28)	44
	B	355(4,86)	362(4,83)	7
B4	A	250(4,49)	266(4,49)	16
	B	364(4,84)	371(4,88)	7
B5	A	243(4,48)	283(4,43)	40
	B	357(4,92)	363(4,94)	6

9.1.2 Espectros de absorción electrónica de compuestos bases de Schiff ONN.

Tabla 9.3 Información de los espectros de absorción UV-vis para los compuestos base de Schiff **SB1-SB5**.

Compuesto	Banda	CH ₂ Cl ₂ λ/nm (log ϵ)	DMSO λ/nm (log ϵ)	$\Delta\lambda$ (nm)
SB1	A	257(4.67)	260(4.73)	3
	B	287(4.26)	289(4.35)	2
	C	391(4.82)	393(4.91)	2
SB2	A	253(5.01)	260(4.86)	7
	B	301(4.67)	303(4.64)	2
	C	408(4.90)	411(4.87)	3
SB3	A	251(4.84)	260(4.70)	9
	B	294(4.45)	293(4.46)	-1
	C	405(4.84)	407(4.84)	2
SB4	A	250(4.93)	260(4.78)	10
	B	304(4.62)	305(4.65)	1
	C	409(4.84)	410(4.87)	1
SB5	A	251(4.80)	260(4.52)	9
	B	300(4.45)	300(4.37)	0
	C	405(4.81)	407(4.72)	2

Los espectros de absorción electrónica de los compuestos bases de Schiff **SB1-SB5** medidos en DCM, exhiben dos bandas de absorción anchas entre 294-304 nm y 391-405 nm en DCM. Estas bandas están asociadas a transiciones tipo $\pi-\pi^*$ (ver Tabla 9.3),^{92,207,208} observándose una tendencia similar a la observada para los precursores dicetónicos, los compuestos dipolares **SB2-SB5** presentan una banda de absorción de menor energía,

respecto a **SB1**. De igual manera, esto podría estar asociado al acortamiento de los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO (energy gap), influenciado por la naturaleza electrónica de los sustituyentes terminales.^{83,204}

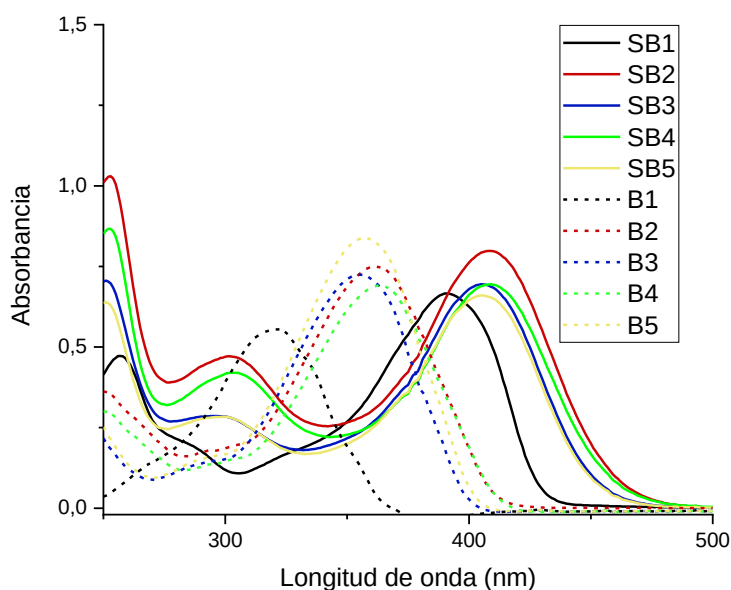


Figura 9.3 Espectros UV-visible superpuestos de ligandos **B1-B5**, y sus derivados base de Schiff NNO **SB1-SB2**.

Al pasar al solvente de mayor polaridad (DMSO), se observa un desplazamiento bastante sutil hacia el rojo de 1-3 nm, para la banda de más baja energía en los espectros de **SB1-SB5** (ver Tabla 9.3 y Figura A.45). Por lo tanto, algún comportamiento solvatocrómico puede ser atribuido. Por otro lado, esta banda de absorción electrónica presenta un cambio batocrómico

significativo de 45-60 nm con relación a los correspondientes precursores 1,3-dicetónicos **B1-B5**, este comportamiento se relaciona con el incremento de insaturaciones π ,²⁰⁹ debido a la presencia del fragmento quinolínico (Figura 9.3). En este sentido, la presencia de una banda asociada a una transferencia de carga a menor energía, se espera que también favorezca la respuesta óptica no lineal de segundo orden (ONL-2).⁸²

9.2 Respuesta ONL-2 de ligandos orgánicos.

Las respuestas ONL-2 de los ligandos **B1-B5** y **SB1-SB5** se determinaron mediante la técnica HLS en disolución, empleando un láser de Nd³⁺:YAG con una longitud de onda fundamental de 1.06 μm (1064 nm). Las medidas se realizaron sobre disoluciones de los compuestos en diclorometano a una concentración 10^{-2} M. Los valores de $\beta_{1.06}$ obtenidos para la primera polarizabilidad multipolar, así como, sus respectivos valores de hiperpolarizabilidad a frecuencia cero β_0 están tabulados en las Tablas 9.1 y 9.2, para los compuestos **B1-B5** y **SB1-SB5**, respectivamente.

9.2.1 Estudio ONL-2 de ligandos B1-B5

Tabla 9.4 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y β_0 calculados para los compuestos 1,3-dicetónicos **B1-B5**.

Compuesto	$\beta_{1.06}$ (10^{-30} esu)	β_0 (10^{-30} esu)
B1	119.0	68.2
B2	22.0	10.5
B3	17.5	8.6
B4	21.8	10.2
B5	18.8	9.2

Los cromóforos dicetónicos dipolares **B2-B5** presentaron valores de hiperpolarizabilidad $\beta_{1.06}$ moderados bastante similares entre sí, de 17.5-22.0 $\times 10^{-30}$ esu. Sin embargo, el compuesto monosustituido **B1** presentó una respuesta $\beta_{1.06}$ de 119.0 $\times 10^{-30}$ esu, mucho mayor a la de sus congéneres dipolares **B2-B5** (Tabla 9.4). Cabe mencionar, que los compuestos dipolares **B2-B5**, presentan una banda de transferencia de carga menos energética (>30 nm hacia el rojo) y un mayor desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda > 6$ nm), respecto a **B1** ($\Delta\lambda = 3$ nm), al estudiarse en un solvente con mayor polaridad. Consecuentemente, el correspondiente estado excitado de **B1** no contribuiría al valor de hiperpolarizabilidad cuadrática, por lo que no podría explicarse el contexto de los dos estados.²¹⁰ Teniendo en cuenta, que el valor de β_{HLS} obtenido experimentalmente, presenta una componente dipolar y octupolar.

^{75,115} La respuesta presentada por **B1**, estaría asociada a una mayor contribución octupolar al valor de hiperpolarizabilidad cuadrática.⁷⁸

Tabla 9.5 Valores de energía de transición DG, momento dipolar (μ_D , en Debye), primera hiperpolarizabilidad calculada ($\|\beta\|^2$) y experimental ($\beta_{1.06}$) para **B1** y **B3**.

Forma	ΔG (Kcal/mol)	μ_D	$\ \beta\ ^2$	$\beta_{1.06}$
B1- <i>enol1</i>	0.71	5.29	76.5	119.0
B1- <i>enol2</i>	0.00	3.26	1.3	
B1- <i>keto</i>	6.56	2.53	8.1	
B3- <i>enol1</i>	0.00	6.09	14.9	17.5
B3- <i>enol2</i>	0.03	5.44	28.2	
B3- <i>keto</i>	5.68	4.86	5.1	

Estas respuestas ópticas obtenidas experimentalmente, se correlacionan con los valores de $\|\beta\|^2$ calculados para **B1** y **B3** (ver Tabla 9.5) a partir de las componentes dipolar $\|\beta^{J=1}\|^2$ y octupolar $\|\beta^{J=3}\|^2$, considerando un sistema 3D (ver Capítulo 2). Si analizamos los momentos dipolares moleculares calculados para las formas *enol1*, *enol2* y *keto* de los compuestos mono y disustituido, **B1** y **B3**, respectivamente. La dirección del momento dipolar en **B1** se origina en el fragmento electro-donador (-OCH₃) y se proyecta en dirección de los átomos de oxígeno del esqueleto dicetónico que actúan como fragmento electro-aceptores. Por otro lado, el momento dipolar de **B3** se origina en el grupo D y se prolonga en dirección del sustituyente electro-aceptor (-CN y -CF₃), sin embargo, es desviado ligeramente en dirección de los átomos de oxígeno del esqueleto dicetónico (ver Figura 9.4). En este

sentido, el pseudo heterociclo podría tener algún efecto electro-sustractor y no sería un eficiente puente π conjugado, disminuyendo la eficiencia de la polarización de densidad electrónica desde el fragmento D hacia el fragmento A.¹⁵⁵ La posición del grupo enol (-OH), también podría influir en la respuesta ONL de los cromóforos dicetónicos disustituídos.^{121,138} En este caso, no se observa un cambio significativo en la dirección y la magnitud ($<1D$) del momento dipolar para las dos formas *enol* de **B3**, pero se observa diferencia entre los valores de β calculados. En este contexto, las dos formas ceto-enol podrían coexistir y contribuir al valor de β .

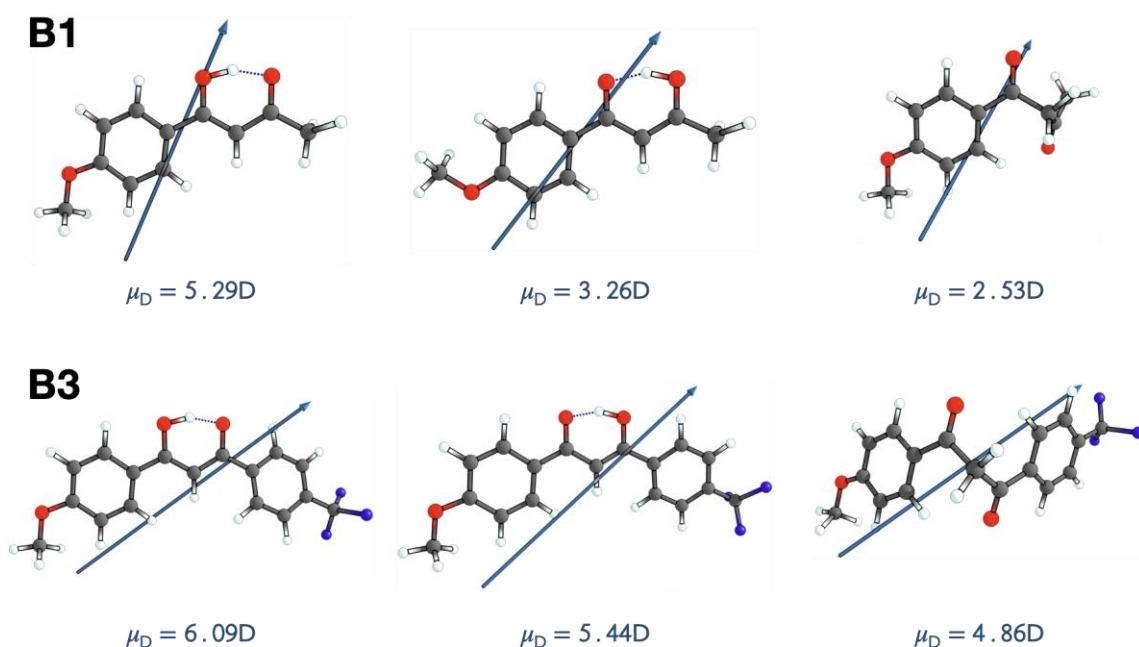


Figura 9.4 Momento dipolar molecular calculado para la conformación enol1, enol2 y keto para **B1**(superior) y **B3** (inferior).

Las parejas de compuestos **B2/B4** y **B3/B5**, que presentan el mismo sustituyente aceptor CN y CF₃, respectivamente, pero distinto grupo electro-

donador, se calcularon valores similares de $\beta_{1.06}$ y β_0 . Este comportamiento confirma una similar capacidad electro-donadora para los sustituyentes OCH_3 y $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$. Además, se observa mayores valores de hiperpolarizabilidad para **B2** y **B4**, funcionalizados con CN ($\sigma=0.66$) de mayor capacidad sustractora que CF_3 ($\sigma=0.54$),²¹¹ sin embargo, esta diferencia se vuelve insignificante al considerar el error experimental de 10%.

El único reporte encontrado en la literatura es acerca del estudio experimental de la respuesta ONL de una β -dicetona dipolar funcionalizada con sustituyentes – fenil- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ y -fenil-CN, como grupos D y A. Este cromóforo presentó un valor de β_0 de 7.9×10^{-30} esu al ser medido por la técnica EFISH empleando una longitud de onda fundamental de 1907 nm, bastante cercano al obtenido para las moléculas dipolares **B2-B5** de $8.6\text{-}10.5 \times 10^{-30}$ esu.¹⁵⁵ Teniendo en cuenta que el valor β_{EFISH} está directamente asociado con la componente dipolar de $\langle\beta\rangle$, podemos inferir que los valores de β obtenidos corresponden mayoritariamente a la configuración dipolar de los cromóforos **B2-B5**. Sin embargo, la comparación es meramente cualitativa porque los valores de β se determinaron en condiciones experimentales distintas.

9.2.2 Estudio ONL-2 de ligandos SB1-SB5

Las respuestas $\beta_{1.06}$ y β_0 determinadas para los compuestos base Schiff **SB1-SB5** son menores que los valores de $\beta_{1.06}$ y β_0 comparados con sus precursores dicetónicos **B1-B5**, y siguen una tendencia más o menos similar.

Los valores de hiperpolarizabilidad obtenidos para los cromóforos bifuncionalizados **SB2-SB5** son mayores que **SB1**. Lo cual se relaciona directamente con transiciones de transferencia de carga menos más energéticas exhibidas por los cromóforos dipolares (ver Tabla 9.6). Considerando la incertidumbre de la medición de 10%, se observa que el valor de $\beta_{1.06}$ para las parejas de cromóforos **B2/B4** y **B3/B5**, conteniendo los grupos aceptores -CN y -CF₃, respectivamente, es bastante similar. Confirmando que la similitud de la capacidad electro-donadora de los sustituyentes MeO y DoO. Por otro lado, los compuestos derivados de CF₃ con menor poder sustractor, presentan respuesta óptica ligeramente mayor.

Tabla 9.6 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y β_0 calculados para los compuestos base de Schiff ONN SB1-SB5.

Compuesto	$\beta_{1.06}$ (10^{-30} esu)	β_0 (10^{-30} esu)
SB1	10.2	4.1
SB2	15.6	5.5
SB3	20.0	7.2
SB4	14.8	5.2
SB5	16.9	6.1

La disminución de los valores de β , respecto a los cromóforos dicetónicos, se puede atribuir a la presencia del fragmento quinolínico. En este sentido, la presencia de este sustituyente puede ocasionar un mayor impedimento estérico, generando una torsión sustancial de los anillos aromáticos enlazados a los grupos electro-aceptores influyendo en la eficiencia de la polarización de la densidad electrónica y de la transferencia de carga intramolecular.^{150,155}

Esto se sustenta con la evidencia cristalográfica donde para **B3** y **SB3**, donde los anillos aromáticos enlazados a CF₃, forman ángulos diedros con el plano central de 14.56° y 49.18 °, respectivamente. En este contexto, comparado con valores de β_0 reportados para eneaminas (β -cetoiminas) derivadas de la condensación de *orto*-fenilamina (menos voluminosa que la 8-aminoquinolina) y una β -dicetona monosustituida conteniendo grupos donadores de densidad electrónica (anisilo y ferrocenilo), son de 15 a 30 veces menores.¹⁵⁰

**Capítulo 10. Estudio de respuestas ópticas de
monoporfirinos de TR(III).**

Los materiales puramente orgánicos, han atraído gran interés debido a que presentan respuestas ONL-2 grandes y una gran versatilidad estructural que permite modular su capacidad óptica.¹⁹⁸ El diseño de cromóforos con actividad en GSA se extendió al desarrollo de arquitecturas moleculares basadas en complejos organometálicos y de coordinación.^{70,117,212} En este sentido, los compuestos análogos basados en metales presentan una mayor robustez estructural, propiedades ópticas y electrónicas mejoradas, respecto a sus precursores o estructuras análogas orgánicas. Además, presentan una mayor versatilidad estructural, que se puede lograr al variar el centro metálico, su número de oxidación, el entorno del ligando (quiral o no quiral) y su geometría molecular.^{56,59,61}

La mayoría de los estudios sobre cromóforos orgánicos conteniendo metales, han sido llevados a cabo con metales de transición, y muy poco se ha estudiado acerca del potencial de los complejos derivados de cationes lantánidos(III) en ONL-2.^{60,84-90} En 2004, Le Bozec y Maury, reportaron la primera serie de complejos dipolares $[\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)_3]$, donde L= 2,6-bis(2-piridil)piridina funcionalizada con dibutiloaminofenilo, y Ln = La, Ga, Dy, Yb (ver Figura 10.1a), estos sistemas moleculares presentaron respuesta ONL-2 ($\beta_{1,91} = 186 - 288 \times 10^{-30}$ esu) al ser medidos mediante la técnica HLS en disolución.¹¹⁷ Más tarde el grupo de investigación de Roberto, reportó la síntesis de complejos dipolares $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{diglyme})]$ para varios Ln(III), derivados del ligando dicetónico hexafluoroetilacetato (hfac) y diglima= bis(2-metoxietil) éter (ver Figura 10.1b).⁹⁹ Estos cromóforos se estudiaron por las técnicas EFISH ($\beta_{1,91} = 2.5 - 33.3 \times 10^{-30}$ esu) y HLS ($\beta_{1,91} = 189-265$

$\times 10^{-30}$ esu), para determinar el valor de hiperpolarizabilidad β en GSA. La combinación de estas técnicas, ayudo a establecer la influencia de las contribuciones dipolares y octupolares en la hiperpolarizabilidad cuadrática. En este contexto, el estudio de compuesto derivados de ligandos dicetónicos como cromóforos activos en la GSA es bastante escasa, solamente encontrándose un par de artículos en la literatura.^{99,175,213}

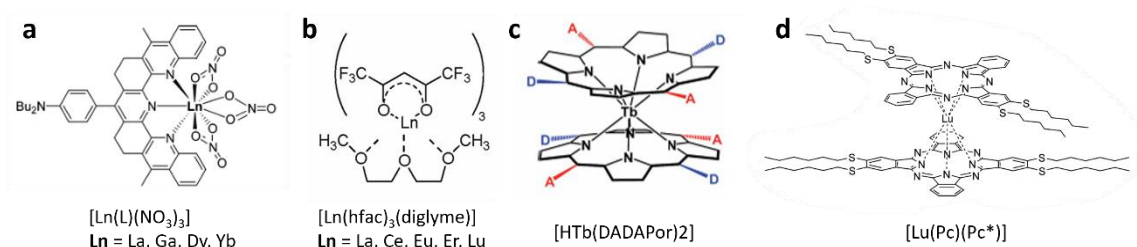


Figura 10.1 Esquema de compuestos de coordinación derivados de Ln(III), estudiados como cromóforos con GSA. Tomados de Ref: **a**¹¹⁷, **b**⁹⁹, **c**³⁴ y **d**.²¹⁴

Por otro lado, las propiedades ONL-2 de metaloporfiratos de metales de transición han sido ampliamente estudiadas y reportadas.^{19,215} Sin embargo, el estudio de sistemas basados en porfiratos y Ln(III), sistemas SD, DD y TD, es más reducido. Estos macrociclos se han empleado principalmente como bloques de construcción en el diseño de arquitecturas octupolares del tipo DD. En este contexto, un bis porfirinato tipo ADAD *meso*-sustituido derivado de Tb(III) (ver Figura 10.1c), ha presentado una respuesta de hiperpolarizabilidad cuadrática no resonante más alta reportada hasta la fecha para cromóforos basados en TR(III) ($\beta_{1.91} = 1700 \times 10^{-30}$ esu).³⁴ Es importante indicar que la Dra. Isabelle Ledoux-Rak, nuestra colaboradora en las medidas

ONL-2, es co-autora de una publicación donde se informa un valor de HLS mayor ($\beta_{1.91} = 5760 \times 10^{-30}$ esu) para un sistema bis-ftalocianato de Lu(III) ²¹⁴ (ver Figura 10.1d).

En la literatura, no se ha encontrado reportes de arquitecturas de coordinación dipolares conteniendo iones TR(III) que combinen ligandos porfirínicos con otro ligando auxiliar. En este contexto, en el presente capítulo, se explora el estudio óptico de las familias de cromóforos dipolares basados en ligandos: monoporfirinato y dicetonatos conectados a través de iones de TR(III), **C1-M** y **C2-M**, donde M= Dy(III), Er(III) e Yb(III).

10.1 Estudio solvatocrómico de compuestos **C1-M** y **C2-M**

El estudio solvatocrómico de los compuestos monoporfirínicos dipolares derivados de iones Lantánidos (III): **C1-M** y **C2-M**, donde M=Dy(III), Er(III) e Yb(III), se llevaron a cabo mediante espectroscopía UV-vis, en solventes con distinta polaridad, DCM ($\epsilon = 8.90$) y DMSO ($\epsilon = 47.6$), en un rango de longitud de onda entre 300 a 700 nm, registrando espectros a una temperatura promedio de 298 K, utilizando celdas de cuarzo de 1.0 cm de paso óptico, en concentraciones de 2.0×10^{-6} mol·L⁻¹. Las principales bandas de absorción y desplazamientos solvatocrómicos calculados para los compuestos **C1-M** y **C2-M**, están resumidos en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1 Información de los espectros de absorción UV-vis para los metaloporfiratos **C1-M** y **C2-M**.

Bandas		DCM $\lambda[\log(\epsilon)]$ $\text{nm}[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\cdot\text{cm}^{-1}]$	DMSO $\lambda[\log(\epsilon)]$ $\text{nm}[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\cdot\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\lambda$ nm			DCM $\lambda[\log(\epsilon)]$ $\text{nm}[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\cdot\text{cm}^{-1}]$	DMSO $\lambda[\log(\epsilon)]$ $\text{nm}[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\cdot\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\lambda$ nm
X	C1-Dy	365(4.73)	378(4.43)	13	C2-Dy		362(4.65)	366(4.72)	4
Y		385(4.82)	395(4.64)	10			383(4.72)	387(4.80)	4
B(0,0)		424(5.65)	431(5.59)	7			426(5.62)	432(5.60)	6
Q(1,0)		553(4.37)	560(4.34)	7			555(4.38)	559(4.41)	4
Q(0,0)		593(3.65)	598(3.90)	5			593(3.74)	600(4.02)	7
X	C1-Er	364(4.63)	374(4.46)	10	C2-Er		362(4.66)	365(4.60)	3
Y		387(4.80)	394(4.75)	7			382(4.74)	385(4.72)	3
B(0,0)		424(5.59)	429(5.59)	5			425(5.59)	429(5.62)	4
Q(1,0)		552(4.36)	557(4.33)	5			554(4.42)	557(4.36)	3
Q(0,0)		593(3.65)	598(3.84)	5			593(3.90)	597(3.87)	4
X	C1-Yb	365(4.63)	373(4.39)	8	C2-Yb		360(4.63)	366(4.57)	6
Y		387(4.78)	396(4.73)	9			381(4.70)	385(4.66)	4
B(0,0)		423(5.60)	428(5.57)	5			424(5.60)	428(5.61)	4
Q(1,0)		553(4.32)	557(4.30)	4			553(4.36)	556(4.40)	3
Q(0,0)		592(3.48)	596(3.74)	4			362(3.74)	366(3.98)	4

Los espectros de absorción electrónica de la familia **C1-M** medidos en DCM, presentan cinco bandas de absorción a ~365, ~385, ~324, ~553 y ~593 nm, asociadas a transiciones de carga originadas en los ligandos **B2** y **TBPP** (Ver Capitulo 6). De igual manera, los espectros UV-vis de **C2-M** tomados en DCM, presentan cinco bandas de absorción a ~362, ~383, ~426, ~555 y ~593 nm, asociadas a transiciones de carga originadas en los ligandos **B3** y **TBPP**. Al pasar al solvente de mayor polaridad (DMSO), se observa un desplazamiento batocrómico de todas las bandas de absorción. Las bandas individualizadas como X e Y, asociadas a las transiciones originadas en los ligandos dicetónicos, presentan un $\Delta\lambda$ de 7-13 nm y 3-6 nm, para **C1-M** y **C2-M**, respectivamente. (ver Tabla 9.1 y Figuras 9.2, A.50). La banda B o Soret, y las bandas Q exhibe un desplazamiento solvatocrómico positivo de 4-7 nm. Este comportamiento es característico de las de las bandas a asociadas a transferencia de carga, y en general, de acuerdo con el modelo de los dos estados, se relaciona con un estado excitado más polar que el estado fundamental, esencial para presentar una respuesta ONL-2.¹⁹⁹

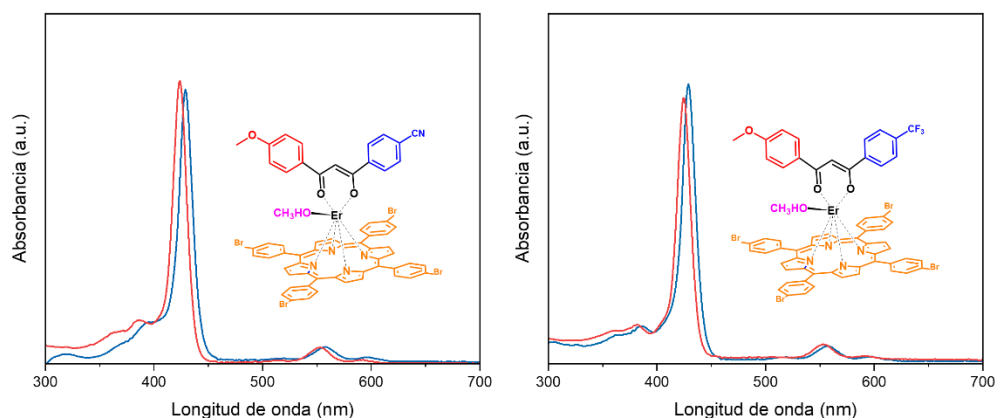


Figura 10.2 Espectros UV-visible de los compuestos **C1-Er** y **C2-Er** en solventes de diferente polaridad. DCM (línea roja) y DMSO (línea azul).

Para **C1-M** y **C2-M**, se observa una tendencia en el desplazamiento batocrómico de las bandas asociadas al ligando porfirínico, $\Delta\lambda$ disminuye de 1-2 nm al disminuir el radio iónico del centro metálico de Dy(III) a Yb(III). Este comportamiento, podría tener una relación con el momento dipolar molecular. En este sentido, se determinó mediante cálculos computacionales el momento dipolar de los cromóforos **C1-M** a partir de la optimización de las geometrías moleculares de esta familia de compuestos. Sin embargo, al comparar el módulo y dirección de este parámetro, no se observa una variación significativa y tampoco una tendencia respecto del radio iónico o la configuración electrónica del centro metálico.

10.2 Respuesta ONL-2 de compuestos metaloporfirínicos.

Las respuestas ONL-2 de los compuestos **C1-M** y **C2-M** (donde M= Dy, Er, e Yb) han sido determinados utilizando la técnica HLS, utilizando un láser de Nd³⁺:YAG con una longitud de onda fundamental de 1.06 μm (1064 nm). Los espectros de absorción electrónica de los metaloporfirinos presentan absorción a la longitud de onda del segundo armónico (532 nm). Por lo tanto, los valores fueron corregidos por un factor de $10^{A_{532}/2}$, donde A_{532} es la absorbancia de la solución de compuesto a la longitud de onda del segundo armónico. Por ello, las medidas se realizaron sobre disoluciones de los compuestos en diclorometano en concentraciones de $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para minimizar la contribución de efectos resonantes en el valor de hiperpolarizabilidad $\beta_{1.06}$, y se aplicó el factor de corrección por absorción. Los valores de ϵ determinados para la longitud de onda del segundo armónico y los valores de $\beta_{1.06}$ obtenidos para la primera polarizabilidad multipolar para **C1-M** y **C2-M**, están dados en la Tabla 10.2.

Los compuestos monoporfirínicos tipo SD: **C1-M** y **C2-M**, presentaron valores $\beta_{1.06}$ de 109 a 203×10^{-30} esu, esto se traduce en una respuesta óptica de 5 a 10 veces mayor a las respuestas obtenidas para los ligandos dicetónicos libres **B2** (22.0×10^{-30} esu) y **B3** (17.5×10^{-30} esu). Al igual que para los ligandos dipolares **B2** y **B3**, se observa un ligero aumento de $\beta_{1.06}$ para los compuestos funcionalizados con el grupo con mayor capacidad electro-sustractora ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CN}$). Sin embargo, teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición del $\pm 10 \%$ inherente a la técnica disponible para realizar la determinación, comparando los valores de hiperpolarizabilidad entre dos

compuestos **C1-M** y **C2-M**, derivados del mismo catión Ln(III), no existe una diferencia significativa entre los grupos electro-aceptores utilizados.

Tabla 10.2 Valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y ϵ calculados para los compuestos **C1-M** y **C2-M**.

Compuesto	ϵ $\lambda_{532\text{nm}}$	$\beta_{1.06}$ 10^{-30} esu	Compuesto	ϵ $\lambda_{532\text{nm}}$	$\beta_{1.06}$ 10^{-30} esu
C1-Yb	4900	203	C2-Yb	4200	200
C1-Er	5900	145	C2-Er	4700	132
C1-Dy	5000	112	C2Dy	5800	109

Se observa un aumento en la actividad ONL-2, cuando los ligandos bidentados se coordinan a los centros metálicos de Ln(III). En este sentido, el β -dicetonato forma un anillo quelato con el centro metálico, haciendo que la estructura se vuelva más rígida y genere una mayor deslocalización de la carga respecto al *pseudo* anillo aromático que presenta el tautómero ceto-enol del ligando libre.^{174,176} Estas observaciones se pueden contrastar con los momentos dipolares moleculares calculados para las geometrías optimizadas de **C1-Dy**, **C1-Er**, **C1-Yb** (Figura 10.3), y **C2-Yb**. El vector del momento dipolar se origina en el fragmento electro donador metoxilo del ligando bidentado, y se direcciona hacia el ligando porfirínico siguiendo la orientación del fragmento electro-aceptor ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CN/(-C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3\text{)}$). En este sentido, la respuesta óptica podría ser favorecida, por la polarización de la densidad electrónica del sistema π conjugado altamente polarizable del ligando porfirínico **TBPP**,^{34,215,216} inducida por el ligando dicetónico

disustituido y complementada con la presencia de sustituyentes $-\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Br}$, medianamente electro-aceptores en la posición *meso* del anillo contribuye a la mejora de la respuesta de generación del segundo armónico.²¹⁵

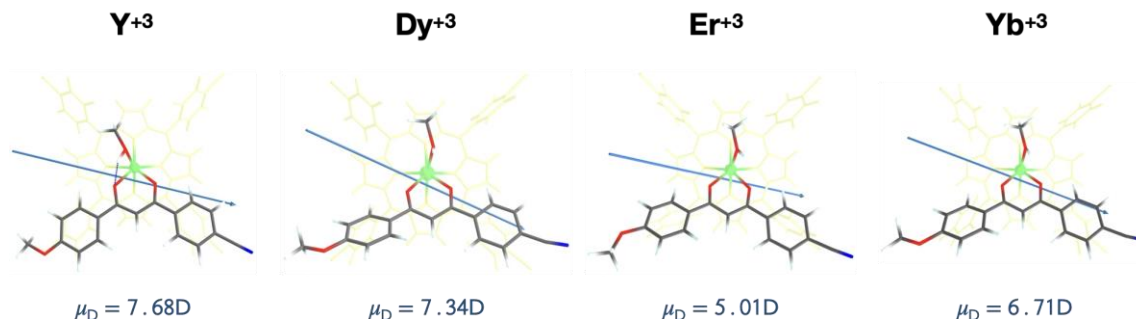


Figura 10.3 Vista superior de dirección de vector, momento dipolar molecular calculado para la familia de compuestos **C1-M**, donde M= Y, Dy, Er, Yb. El ligando *stator* se encuentra difuminado para marcar la perspectiva.

Adicionalmente, las respuestas ópticas $\beta_{1.06}$ medidas experimentalmente para **C1-M** y **C2-M**, presentan una relación directa con la configuración electrónica del centro metálico Ln(III). En este sentido, se observa un aumento de la respuesta ONL desde: Dy(III) hacia Yb(III). Es decir, el valor de hiperpolarizabilidad aumenta a medida que aumenta el número de electrones en la capa $4f$.^{12,98,120} A diferencia, de las observaciones realizadas por Wong y Park, donde la variación es progresiva desde el La(III) (f^0) alcanzando un máximo alrededor del centro de la serie en el Dy(III) (f^9), y finalmente decayendo para los elementos más pesados el Yb(III) y Lu(III) (f^{13} y f^{14} , respectivamente).

Tabla 10.2 Análisis de la magnitud del momento dipolar (μ_D , en Debye) para la familia de compuestos **C1-M**.

Compuesto	μ_D (μ_D^{DRX})
C1-Y	7.68 (7.68)
C1-Dy	7.34 (7.56)
C1-Er	5.01 (6.83)
C1-Yb	6.71 (6.66)

μ_D : corresponde a la magnitud del momento dipolar para un modelo estructuralmente relajado en solvente de DCM. μ_D^{DRX} : corresponde a la magnitud del momento dipolar para las estructuras cristalinas en fase gaseosa.

En este contexto, al comparar el momento dipolar molecular de los monoporfirinatos **C1-M**, estos no varían significativamente en dirección ni magnitud ($\Delta\mu < 1$ Dybie), y tampoco se observa una tendencia respecto al tamaño o configuración electrónica del centro metálico, pudiendo extrapolarse este comportamiento a la familia **C2-M** (Ver Tabla 10.2 y Figura 10.3). Adicionalmente, los espectros de absorción electrónica y el solvatocromismo que exhiben los cromóforos, son bastante similares para cada familia de compuestos (discutido en la sección anterior). En consecuencia, las propiedades electrónicas en estado fundamental y excitado deberían ser similares para la serie de compuestos isoestructurales de Ln(III).¹⁰¹ Por lo tanto, la tendencia observada en la respuesta ONL no podrían ser explicados sobre los fundamentos de modelo de los dos estados (modelo dipolar),⁹⁸ abriendo nuevas oportunidades de exploración basada en química teórica en colaboración con otros miembros de nuestro grupo de investigación.

En la literatura, se ha atribuido esta tendencia de los valores de la primera hiperpolarizabilidad, a una contribución octupolar de la nube electrónica f de los cationes Ln(III). En este sentido, la densidad electrónica del orbital $4f$ influye en la respuesta óptica debido la polarización de la nube electrónica f , originada por la interacción con la esfera de coordinación interna.¹³ Relacionándose este aumento en los valores de β más con el llenado de electrones en el orbital $4f$ que con el momento dipolar del ion lantánido (III).^{217,218}

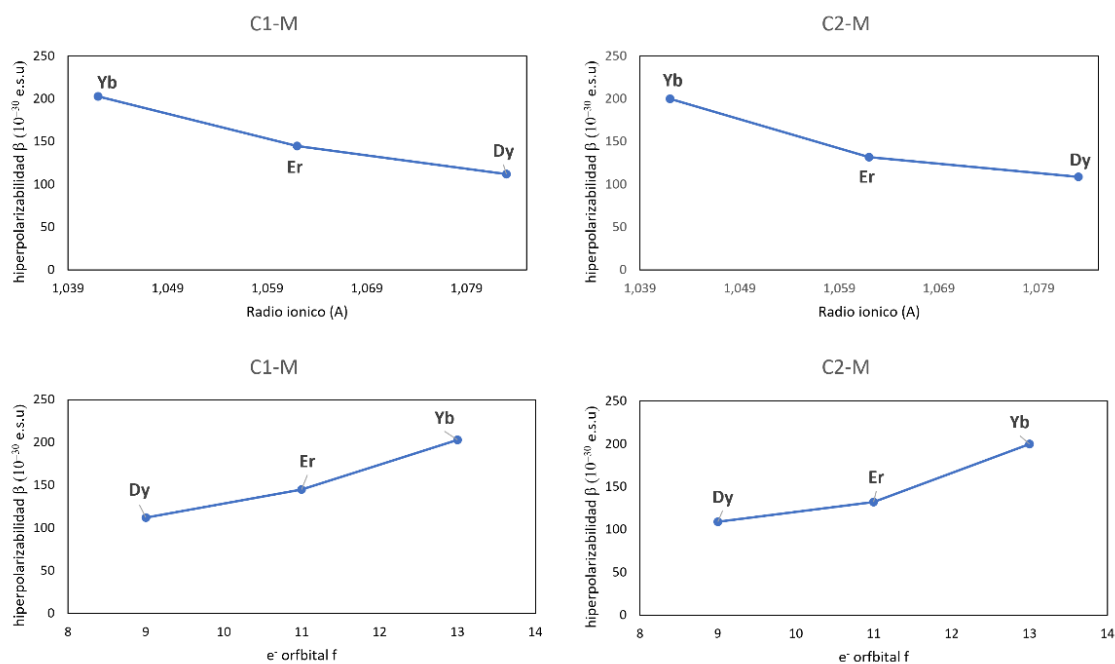


Figura 10.4 Correlación de valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ vs el número de electrones f (superior) y el radio iónico para cada centro metálico (inferior), para las familias de cromóforos **C1-M** (izquierda) y **C2-M** (derecha).

En este contexto, la primera hiperpolarizabilidad calculada para los cromóforos **C1-M** y **C2-M**, tendría una componente octupolar y dipolar. Si comparamos los valores de $\beta_{1.06}$ de **B2** y **C1-M**: 22.0×10^{-30} esu y $100\text{-}203 \times 10^{-30}$ esu, respectivamente, el componente dipolar considerando solamente el aporte del ligando auxiliar, sería de 20-11% de la hiperpolarizabilidad cuadrática total. En este sentido, el componente octupolar proveniente de la polarización de los electrones f y las insaturaciones π presentes en la esfera de coordinación, sería el aporte mayoritario a la respuesta ONL-2.⁹ Esto concuerda con resultados reportados anteriormente, donde la contribución dipolar ha resultado ser más significativa en sistemas con esfera de coordinación menos rica en ligandos π deslocalizados.⁹⁹

La hiperpolarizabilidad cuadrática crece lentamente a lo largo de la serie desde Dy(III) hasta Yb(III) para cada familia de complejos, a medida que se incrementa el número de electrones f . El valor de $\beta_{1.06}$ para los compuestos de Yb(III) (13 electrones f) es ~ 1.5 veces mayor que el valor de $\beta_{1.06}$ para los compuestos de Er(III) (11 electrones f), y este a su vez es ~ 1.2 veces mayor que $\beta_{1.06}$ del complejo de Dy (9 electrones f) (Ver Tabla 9.2 y Figura 9.2). Una tendencia similar pero con una variación β_{HLS} menos pronunciada, ha sido reportada previamente por Roberto y colaboradores, para complejos de Ln(III) caracterizados por HLS ($\beta_{1.91}$) y EFISH, donde se observa una mejora del valor de β desde La(III) con respecto al del Lu(III) de ~ 1.3 veces.^{9,99} Los compuestos estudiados **C1-M** y **C2-M** presentan buenos valores de hiperpolarizabilidad cuadrática $\beta_{1.06}$ y son comparables con otros compuestos derivados de Ln(III), sin embargo, las diferencias experimentales limitan su

comparación. Es importante mencionar que los resultados obtenidos son mucho menores comparados con cromóforos más eficientes, de geometrías octupolares, basados en Ln(III) reportados hasta la fecha.^{34,120,214} Sin embargo, la versatilidad estructural que presentan estos monoporfiratos abre la puerta para modular y mejorar la respuesta ONL-2, al modificar la naturaleza electrónica de los sustituyentes contenidos en los ligandos 1,3-diaril-dicetona y *meso*-A4-porfirina, y el ion lantánido. Además, al variar la denticidad del ligando auxiliar y su geometría de coordinación es posible acceder a novedosas arquitecturas moleculares con potenciales aplicaciones ópticas.

CONCLUSIONES

- Mediante la reacción de condensación de Claisen fue posible obtener derivados 1,3 dicetónicos asimétricos **B1-B6** conteniendo grupos electro-donadores y electro-sustractores terminales, $\text{OCH}_3/\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ y CN/CF_3 . Además, estos compuestos se utilizaron para la obtención de ligandos tridentados bases de Schiff ONN **SB1-SB5**, a través de la monocondensación con 8-aminoquinolina. Para los sistemas dipolares, se obtuvo una mezcla de dos regioisómeros debido a una selectividad condicionada por la naturaleza electrónica de los sustituyentes, siendo el compuesto mayoritario el formado cuando la condensación se llevó a cabo en el carbonilo más cercano al sustituyente con deficiencia electrónica. Estos nuevos compuestos se caracterizaron y estudiaron por técnicas espectroscópicas y DRX-MC.
- La obtención de los sistemas monoporfirínicos dipolares derivados de TR(III) se llevó a cabo mediante un proceso sintético de multietapas. En primer lugar, se incorpora el centro metálico al macrociclo porfirínico para dar lugar a los metaloporfiratos precursores **P-M** [$\text{M} = \text{Nd(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}$ e Y(III)]. Seguido de la adición del ligando auxiliar **B2**, **B3** y **B4**, para obtener las moléculas objetivo **C1-M**, **C2-M** y **C3-M** [$\text{M} = \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Er(III)}$ e Yb(III)], respectivamente. Estos sistemas moleculares se estudiaron por difracción de rayos X de monocristal de **C1-Dy**, **C1-Er**, **C1-Yb** y **C2-Yb**, confirmando una arquitectura molecular tecno-mimética respecto

a un rotor tipo hélice. Los compuestos resultaron ser isoestructurales e isomórficos, con un ambiente de coordinación de siete alrededor del catión lantánido. Además, las distancias cristalográficas presentaron relación directa con el radio iónico del centro metálico, concordante con la contracción lantánida.

- Mediante cálculos DFT y TD-DFT se determinó un comportamiento termodinámicamente favorable del rotor **C2-Yb** para demostrar su potencialidad al ser depositado sobre una superficie de Au(111), y eventualmente ser estudiado por técnicas STM. La estabilidad sobre la superficie metálica es mayormente influenciada por la interacción entre el sistema π del macrociclo y los sustituyentes aromáticos *meso*-porfirínicos, con la superficie de Au (111), sin embargo, no se ha descartado la interacción interatómica: Br $\cdots$ Au. Adicionalmente, en estado sólido las moléculas se ordenan en arreglos moleculares orientados por el momento dipolar del ligando auxiliar. Observándose comunicación entre dos moléculas vecinas de un modelo dimérico, y un aumento en el momento dipolar respecto a la molécula aislada. En este sentido, se sugiere que las moléculas podrían formar un arreglo supramolecular ordenado por el momento dipolar al ser depositados sobre una superficie metálica conductora, como Au(111) lo que permitiría la comunicación intermolecular manipulable a través de puntas STM.
- Los cromóforos dipolares **B2-B5**, presentaron valores de $\beta_{1.06}$ de 17.5-22.0 $\times 10^{-30}$ esu, la variación de estos valores se relaciona directamente

con la capacidad electro aceptora de los sustituyentes y su comportamiento solvatocrómico, con excepción de **B1** cuyo comportamiento no se pudo explicar desde el modelo de los dos estados. Por otro lado, al incorporar el fragmento quinolínico, la respuesta óptica disminuye para los cromóforos **SB1-SB5**, respecto de sus precursores dicetónicos, posiblemente relacionado con una pérdida de la planaridad que disminuye la eficiencia de la polarización de la densidad electrónica.

- Los nuevos cromóforos dipolares **C1-M** y **C2-M**, presentaron respuestas ONL mejoradas de 5 a 10 veces mayores, respecto a los bloques de construcción dicetónicos **B2** y **B3**. Por lo que se observa una relación directa entre el aumento del número de electrones en la capa 4f y el aumento de la respuesta óptica (GSA). Nuestra investigación, sugiere que el valor de β tiene una componente dipolar y octupolar, como consecuencia de la polarización del sistema porfirínico π altamente conjugado, influenciado por el momento dipolar del fragmento 1,3-dicetónico apropiadamente funcionalizado. Sumado a una contribución mayoritaria puramente octupolar de la polarización de la densidad electrónica $4f^n$. En este sentido, es posible acceder a nuevos sistemas ópticos y modular su respuesta sobre la GSA, al modificar los sustituyentes del ligando dicetónico y el centro metálico (III).

PROYECCIONES

- Investigar la capacidad de coordinación de los ligandos base de Schiff-ONN: **SB1-SB5**, para obtener arquitecturas moleculares basadas en sistemas monoporfirínicos u otras arquitecturas derivadas de iones de TR(III).
- Estudiar de forma experimental la capacidad de “anclaje” de los prototipos de rotor molecular **C-M** en superficies conductoras, *e.g.* Au(111), y explorar su rotación y dinámica molecular mediante técnicas STM, a nivel *single-molecule manipulation* o en una red supramolecular sobre superficie.
- Modificar la estructura molecular de los cromóforos **C-M** con la finalidad de modular la GSA. En este sentido, sería interesante estudiar la respuesta óptica al utilizar β -dicetonas simétricas conteniendo grupos electro-aceptores terminales, y fragmentos porfirínicos funcionalizados con sustituyentes fuertemente electro-sustractores en las posiciones *meso*, favoreciendo la polarización de la densidad electrónica en dirección del momento dipolar molecular generado.

PRODUCTIVIDAD

Artículos y Manuscritos producidos en el periodo de tesis doctoral.

- Isolated Dipolar ONN-Schiff Base Regioisomers: Synthesis, Characterization and Crystallographic Study.¹⁵⁸ *Molecules* 2024, 29, 5863. (Estado: Publicado 13/12/24).

Pablo Castro-Tamay, David Villaman, Jean-René Hamon,* and Néstor Novoa.*

- Pentacoordinate Chloro-Iron(III) Complexes Based on New Asymmetric Salophen-N₂O₂ Ligands: Structural, Magnetic, and Theoretical Studies. *Inorganic Chemistry Communications*. (Estado: Enviado 26/11/24, en revisión).

David Villaman,* Carlos Cruz, Verónica Paredes-García, Patricia M. Toro, **Pablo Castro-Tamay**, Miguel Gallardo, Walter Rabanal, Néstor Novoa.*

- Synthesis and Characterization of Dipolar 1,3-diketone Architectures. Electronic Influence on Aggregation Induced Emission (AIE) Performance (Estado: Manuscrito preparado para journal WoS).

Pablo Castro-Tamay, Mathivanan Moorthy, Walter Rabanal, David Villaman, Paulina I. Hidalgo, Rodrigo Arancibia, Jean-René Hamon, and Néstor Novoa.*

Participaciones en eventos científicos en el periodo de tesis doctoral.

Nuevas 1,3-dicetonas e iminas-NNO dipolares conteniendo iones Ni(II), Cu(II) e Y(III). Usos en maquinaria molecular y acción antibacteriana.

Pablo Castro-Tamay, David Villaman, Paulina Hidalgo, Néstor Novoa.

XVIII Encuentro de
Química Inorgánica (XVIII
EQI)

Olmué, Chile
16-19 octubre de 2022
Presentación oral

Síntesis y caracterización de complejos de Ni(II) y Cu(II) conteniendo bis_(1,3-dicetonatos) híbridos dipolares. Evaluación de su acción microbiológica contra patógenos de nivel crítico y elevado para la OMS.

XVIII Encuentro de
Química Inorgánica (XVIII
EQI)

Olmué, Chile
16-19 octubre de 2022
Póster

Paula Campos-Urenda, **Pablo Castro-Tamay**, Romina Carvajal, Apolinaria García, Néstor Novoa, Ramón Arrué.

Síntesis de nuevos complejos asimétricos tipo Jager [FeIII(N₂O₂)Cl]. Estudio espectroscópico, magnético y teórico-estructural.

XVIII Encuentro de
Química Inorgánica (XVIII
EQI)

Olmué, Chile
16-19 octubre de 2022
Póster

David Villaman, **Pablo Castro-Tamay**, Walter Rabanal, Néstor Novoa.

Acción Biológica y usos en Máquinas Molecular de Sistemas Conteniendo iones de Ni(II), Cu(II) e Y(III) Basados en β -Dicetonas e Iminas-NNO Push-Pull.

LatinXChem
Congreso Online en Twitter
28 de noviembre de 2022

Póster

Pablo Castro-Tamay, David Villaman, Néstor Novoa.

Functional materials based on lanthanide(III) monoporphyrimates complexes with potential applications in optoelectronic and nanoscale rotors

Pablo Castro-Tamay, David Villaman, Walter Rabanal, Paulina I. Hidalgo, Néstor Novoa.

Nuevos monoporfirinatos de Ln(III) e Y(III) conteniendo β -dicetonatos dipolares. exploración de sus aplicaciones en maquinaria molecular y óptica no lineal.

Pablo Castro-Tamay, Gwenaél Rapenne, Francesca Moresco, Jean-René Hamon, Isabelle Ledoux-Rak, David Villaman, Paulina I. Hidalgo, Néstor Novoa.

Dicetonatos dipolares conteniendo difluoroboro. estudio de sus respuestas ópticas no lineales y de emisión inducida por agregación.

P. Castro-Tamay, M. Moorthy, D. Villaman, P. Luo-Cai, P. I. Hidalgo, N. Novoa.

IV International Conference on Material Science and Nanotechnology. Future Materials.

Valencia, España
23-27 de octubre de 2023
Presentación oral.

XXXIV Jornadas Chilenas de Química.

Puerto Varas, Chile
9-12 de enero de 2024
Presentación oral

XXXIV Jornadas Chilenas de Química.

Puerto Varas, Chile
9-12 de enero de 2024
Presentación oral

REFERENCIAS

- (1) Bünzli, J. C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem Rev* 2010, 110 (5), 2729–2755.
- (2) Cable, M. L.; Levine, D. J.; Kirby, J. P.; Gray, H. B.; Ponce, A. *Luminescent Lanthanide Sensors*; Academic Press, 2011; Vol. 63.
- (3) Bünzli, J. C. G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier June 5, 2015,
- (4) Long, J.; Guari, Y.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Larionova, J. Recent Advances in Luminescent Lanthanide Based Single-Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. May 15, 2018, pp 57–70.
- (5) Pointillart, F.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Ouahab, L. Uncommon Lanthanide Ions in Purely 4f Single Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. September 1, 2017, pp 150–175.
- (6) Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem Rev* 2009, 109 (9), 4283–4374.
- (7) D'Aléo, A.; Pointillart, F.; Ouahab, L.; Andraud, C.; Maury, O. Charge Transfer Excited States Sensitization of Lanthanide Emitting from the Visible to the Near-Infra-Red. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier August 1, 2012, pp 1604–1620.
- (8) Parker, D.; Suturina, E. A.; Kuprov, I.; Chilton, N. F. How the Ligand Field in Lanthanide Coordination Complexes Determines Magnetic Susceptibility Anisotropy, Paramagnetic NMR Shift, and Relaxation Behavior. *Acc Chem Res* 2020, 53 (8), 1520–1534.
- (9) Gulino, A.; Fragalà, I. L.; Lupo, F.; Malandrino, G.; Motta, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Demartin, F.; Ledoux-Rak, I.; Singh, A. Fascinating Role of the Number of f Electrons in Dipolar and Octupolar Contributions to

Quadratic Hyperpolarizability of Trinuclear Lanthanides-Biscopper Schiff Base Complexes. *Inorg Chem* 2013, 52 (13), 7550–7556.

- (10) Bao, G. Lanthanide Complexes for Drug Delivery and Therapeutics. *Journal of Luminescence*. Elsevier B.V. December 1, 2020, p 117622.
- (11) Andraud, C.; Maury, O. Lanthanide Complexes for Nonlinear Optics: From Fundamental Aspects to Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd October 1, 2009, pp 4357–4371.
- (12) Tancrez, N.; Feuvrie, C.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Toupet, L.; Le Bozec, H.; Maury, O. Lanthanide Complexes for Second Order Nonlinear Optics: Evidence for the Direct Contribution of f Electrons to the Quadratic Hyperpolarizability. *J Am Chem Soc* 2005, 127 (39), 13474–13475.
- (13) Furet, E.; Costuas, K.; Rabiller, P.; Maury, O. On the Sensitivity of f Electrons to Their Chemical Environment. *J Am Chem Soc* 2008, 130 (7), 2180–2183.
- (14) Cruz-Navarro, A.; Hernández-Romero, D.; Flores-Parra, A.; Rivera, J. M.; Castillo-Blum, S. E.; Colorado-Peralta, R. Structural Diversity and Luminescent Properties of Coordination Complexes Obtained from Trivalent Lanthanide Ions with the Ligands: Tris((1H-Benzo[d]Imidazol-2-Yl)methyl)Amine and 2,6-Bis(1H-Benzo[d]Imidazol-2-Yl)Pyridine. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. January 15, 2021, p 213587.
- (15) Chow, C. Y.; Eliseeva, S. V.; Trivedi, E. R.; Nguyen, T. N.; Kampf, J. W.; Petoud, S.; Pecoraro, V. L. Ga³⁺/Ln³⁺ Metallacrowns: A Promising Family of Highly Luminescent Lanthanide Complexes That Covers Visible and Near-Infrared Domains. *J Am Chem Soc* 2016, 138 (15), 5100–5109.
- (16) Ferreira da Rosa, P. P.; Kitagawa, Y.; Hasegawa, Y. Luminescent Lanthanide Complex with Seven-Coordination Geometry. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. March 1, 2020, p 213153.

- (17) Evans, W. J. The Importance of Questioning Scientific Assumptions: Some Lessons from f Element Chemistry. *Inorg Chem* 2007, 46 (9), 3435–3449.
- (18) Arnaut, L. G. *Design of Porphyrin-Based Photosensitizers for Photodynamic Therapy*; Academic Press, 2011; Vol. 63.
- (19) Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Mhuircheartaigh, E. M. N. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Advanced Materials* 2007, 19 (19), 2737–2774.
- (20) Tanaka, T.; Osuka, A. Conjugated Porphyrin Arrays: Synthesis, Properties and Applications for Functional Materials. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry February 21, 2015, pp 943–969.
- (21) Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*. American Chemical Society December 24, 2014, pp 12330–12396.
- (22) He, H. Near-Infrared Emitting Lanthanide Complexes of Porphyrin and BODIPY Dyes. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier August 15, 2014, pp 87–99.
- (23) Brothers, P. J.; Ghosh, A. Coordination Chemistry. *Fundamentals of Porphyrin Chemistry* 2022, 141–240.
- (24) Pushkarev, V. E.; Tomilova, L. G.; Nemykin, V. N. Historic Overview and New Developments in Synthetic Methods for Preparation of the Rare-Earth Tetrapyrrolic Complexes. *Coord Chem Rev* 2016, 319, 110–179.
- (25) Martynov, A. G.; Horii, Y.; Katoh, K.; Bian, Y.; Jiang, J.; Yamashita, M.; Gorbunova, Y. G. Rare-Earth Based Tetrapyrrolic Sandwiches: Chemistry, Materials and Applications. *Chem Soc Rev* 2022, 51 (22), 9262–9339.
- (26) Li, L. L.; Diau, E. W. G. Porphyrin-Sensitized Solar Cells. *Chem Soc Rev* 2013, 42 (1), 291–304.

- (27) Wang, H.; Wang, B. W.; Bian, Y.; Gao, S.; Jiang, J. Single-Molecule Magnetism of Tetrapyrrole Lanthanide Compounds with Sandwich Multiple-Decker Structures. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier January 1, 2016, pp 195–216.
- (28) Gross, T.; Chevalier, F.; Lindsey, J. S. Investigation of Rational Syntheses of Heteroleptic Porphyrinic Lanthanide (Europium, Cerium) Triple-Decker Sandwich Complexes. *Inorg Chem* 2001, 40 (18), 4762–4774.
- (29) González-Lucas, D.; Soobrattee, S. C.; Hughes, D. L.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Cammidge, A. N. Straightforward and Controlled Synthesis of Porphyrin–Phthalocyanine–Porphyrin Heteroleptic Triple-Decker Assemblies. *Chemistry – A European Journal* 2020, 26 (47), 10724–10728.
- (30) Zhu, P.; Zhang, X.; Wang, H.; Zhang, Y.; Bian, Y.; Jiang, J. Ferrocene-Decorated (Phthalocyaninato)(Porphyrinato) Double- and Triple-Decker Rare Earth Complexes: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties. *Inorg Chem* 2012, 51 (10), 5651–5659.
- (31) Sheng, N.; Yuan, Z.; Wang, J.; Chen, W.; Sun, J.; Bian, Y. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Sandwich-Type Mixed (Phthalocyaninato)(Porphyrinato) Europium Double- and Triple-Decker Complexes. *Dyes and Pigments* 2012, 95 (3), 627–631.
- (32) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J Am Chem Soc* 2003, 125 (29), 8694–8695.
- (33) Tanaka, D.; Inose, T.; Tanaka, H.; Lee, S.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. Proton-Induced Switching of the Single Molecule Magnetic Properties of a Porphyrin Based TbIII Double-Decker Complex. *Chemical Communications* 2012, 48 (63), 7796–7798.
- (34) Sun, J.; Han, Y. An Octupolar Bis(Porphyrinato) Terbium(III) Complex with the Highest off-Resonant Hyperpolarizability. *RSC Adv* 2017, 7 (37), 22855–22859.

- (35) Wong, C. ping; Venteicher, R. F.; Horrocks, W. W. Lanthanide Porphyrin Complexes. Potential New Class of Nuclear Magnetic Resonance Dipolar Probe. *J Am Chem Soc* 1974, 96 (22), 7149–7150.
- (36) Buchler, J. W.; Kihn-Botulinski, M.; de Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R.; Paulus, H. Cerium(IV) Bis(Octaethylporphyrinate) and Dicerium(III) Tris(Octaethylporphyrinate): Parents of a New Family of Lanthanoid Double-Decker and Triple-Decker Molecules¹. *J Am Chem Soc* 1986, 108 (13), 3652–3659.
- (37) Spyroulias, G. A.; Coutsolelos, A. G.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. Synthesis, Characterization, and X-Ray Study of a Heteroleptic Samarium(III) Porphyrin Double Decker Complex. *Inorg Chem* 1995, 34 (9), 2476–2479.
- (38) He, H.; Sykes, A. G. Facile Preparation of Neutral Monoporphyrinate Lanthanide Complexes with Strong Near-Infrared Emission. *Inorg Chem Commun* 2008, 11 (10), 1304–1307.
- (39) He, H.; Sykes, A. G.; May, P. S.; He, G. Structure and Photophysics of Near-Infrared Emissive Ytterbium(III) Monoporphyrinate Acetate Complexes Having Neutral Bidentate Ligands. *Dalton Transactions* 2009, No. 36, 7454–7461.
- (40) Foley, T. J.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. Synthesis of Ln(III) Chloride Tetraphenylporphyrin Complexes. *Inorg Chem* 2002, 41 (7), 1704–1706.
- (41) Foley, T. J.; Harrison, B. S.; Knefely, A. S.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S.; Boncella, J. M. Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide(III) Monoporphyrinate Complexes. *Inorg Chem* 2003, 42 (16), 5023–5032.
- (42) He, H. S.; Wong, W. K.; Li, K. F.; Cheah, K. W. Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Monoporphyrinate Lanthanide Complexes. *Synth Met* 2004, 143 (1), 81–87.

- (43) He, H.; May, P. S.; Galipeau, D. Monoporphyrinate Ytterbium(III) Complexes with New Ancillary Ligands: Synthesis, Structural Analysis and Photophysical Investigation. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* 2009, No. 24, 4766–4771.
- (44) Santria, A.; Fuyuhiko, A.; Fukuda, T.; Ishikawa, N. Synthesis of a Series of Heavy Lanthanide(III) Monoporphyrinato Complexes with Tetragonal Symmetry. *Inorg Chem* 2017, 56 (17), 10625–10632.
- (45) Hu, J. Y.; Ning, Y.; Meng, Y. S.; Zhang, J.; Wu, Z. Y.; Gao, S.; Zhang, J. L. Highly Near-IR Emissive Ytterbium(III) Complexes with Unprecedented Quantum Yields. *Chem Sci* 2017, 8 (4), 2702–2709.
- (46) Zhang, T.; Zhu, X.; Wong, W. K.; Tam, H. L.; Wong, W. Y. Light-Harvesting Ytterbium(III)-Porphyrinate-BODIPY Conjugates: Synthesis, Excitation-Energy Transfer, and Two-Photon-Induced near-Infrared-Emission Studies. *Chemistry - A European Journal* 2013, 19 (2), 739–748.
- (47) Adi, L. C.; Santria, A.; Ishikawa, N. Tuning of the Antiferromagnetic-Type Interaction in Photo-Excited Single-Decker Porphyrin–Lanthanide Complexes with Different Crown Capping Ligands. *Dalton Transactions* 2024, 53 (2), 628–639.
- (48) Gao, F.; Yao, M. X.; Li, Y. Y.; Li, Y. Z.; Song, Y.; Zuo, J. L. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Seven-Coordinate Lanthanide Porphyrinate or Phthalocyaninate Complexes with Kläui's Tripodal Ligand. *Inorg Chem* 2013, 52 (11), 6407–6416.
- (49) Rapenne, G.; Launay, J. P.; Joachim, C. Design and Synthesis of Mono-Molecular Machines. *Journal of Physics Condensed Matter* 2006, 18 (33), S1797.
- (50) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. Artificial Molecular Machines. *Chemical Reviews*. American Chemical Society September 23, 2015, pp 10081–10206.

- (51) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. Artificial Molecular Machines. *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag October 2, 2000, pp 3348–3391.
- (52) Joachim, C.; Rapenne, G. Molecule Concept Nanocars: Chassis, Wheels, and Motors? *ACS Nano*. American Chemical Society January 22, 2013, pp 11–14.
- (53) Rapenne, G. Synthesis of Technomimetic Molecules: Towards Rotation Control in Single-Molecular Machines and Motors. *Org Biomol Chem* 2005, 3 (7), 1165–1169.
- (54) Stefak, R.; Ratel-Ramond, N.; Rapenne, G. Synthesis and Electrochemical Characteristics of a Donor–Acceptor Porphyrinate Rotor Mounted on a Naphthalocyaninato Europium Complex. *Inorganica Chim Acta* 2012, 380 (1), 181–186.
- (55) Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Sykes, E. C. H. A Quantitative Single-Molecule Study of Thioether Molecular Rotors. *ACS Nano* 2008, 2 (11), 2385–2391.
- (56) Chen, J.; Vachon, J.; Feringa, B. L. Design, Synthesis, and Isomerization Studies of Light-Driven Molecular Motors for Single Molecular Imaging. *J Org Chem* 2018, 83 (11), 6025–6034.
- (57) Ni, C.; Wang, J. Z. STM Studies on Molecular Rotors and Motors. *Surface Review and Letters* 2018, 25.
- (58) Lensen, D.; Elemans, J. A. A. W. Artificial Molecular Rotors and Motors on Surfaces: STM Reveals and Triggers. *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry August 15, 2012, pp 9053–9063.
- (59) Moresco, F. Manipulation of Large Molecules by Low-Temperature STM: Model Systems for Molecular Electronics. *Physics Reports*. North-Holland October 1, 2004, pp 175–225.
- (60) Zhang, Y.; Calupitan, J. P.; Rojas, T.; Tumbleson, R.; Erbland, G.; Kammerer, C.; Ajayi, T. M.; Wang, S.; Curtiss, L. A.; Ngo, A. T.; Ulloa, S. E.; Rapenne, G.; Hla, S. W. A Chiral Molecular Propeller

Designed for Unidirectional Rotations on a Surface. *Nature Communications* 2019 10:1 2019, 10 (1), 1–9.

- (61) Zhang, Y.; Kersell, H.; Stefak, R.; Echeverria, J.; Iancu, V.; Perera, U. G. E.; Li, Y.; Deshpande, A.; Braun, K. F.; Joachim, C.; Rapenne, G.; Hla, S. W. Simultaneous and Coordinated Rotational Switching of All Molecular Rotors in a Network. *Nat Nanotechnol* 2016, 11 (8), 706–712.
- (62) Hamer, S.; von Glasenapp, J. S.; Röhricht, F.; Li, C.; Berndt, R.; Herges, R. Azimuthal Dipolar Rotor Arrays on Surfaces. *Chemistry – A European Journal* 2021, 27 (69), 17452–17458.
- (63) Frauhammer, T.; Gerhard, L.; Edelmann, K.; Lindner, M.; Valášek, M.; Mayor, M.; Wulfhekel, W. Addressing a Lattice of Rotatable Molecular Dipoles with the Electric Field of an STM Tip. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2021, 23 (8), 4874–4881.
- (64) Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. Artificial Molecular Rotors. *Chemical Reviews*. American Chemical Society April 2005, pp 1281–1376.
- (65) Matamala-Cea, E.; Valenzuela-Godoy, F.; González, D.; Arancibia, R.; Dorcet, V.; Hamon, J. R.; Novoa, N. Efficient Preparation of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Bromophenyl)Porphyrin. Microwave Assisted v/s Conventional Synthetic Method, X-Ray and Hirshfeld Surface Structural Analysis. *J Mol Struct* 2020, 1201, 127139.
- (66) Takami, T.; Ye, T.; Arnold, D. P.; Sugiura, K. I.; Wang, R.; Jiang, Z.; Weiss, P. S. Controlled Adsorption Orientation for Double-Decker Complexes. *Journal of Physical Chemistry C* 2006, 111 (5), 2077–2080.
- (67) Ye, T.; Takami, T.; Wang, R.; Jiang, J.; Weiss, P. S. Tuning Interactions between Ligands in Self-Assembled Double-Decker Phthalocyanine Arrays. *J Am Chem Soc* 2006, 128 (34), 10984–10985.
- (68) Au Yeung, K. H.; Kuhne, T.; Eisenhut, F.; Kleinwachter, M.; Gisbert, Y.; Robles, R.; Lorente, N.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Rapenne, G.;

Kammerer, C.; Moresco, F. Transmitting Stepwise Rotation among Three Molecule-Gear on the Au(111) Surface. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2020, 11 (16), 6892–6899.

- (69) Cariati, E.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R. Coordination and Organometallic Compounds and Inorganic-Organic Hybrid Crystalline Materials for Second-Order Non-Linear Optics. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier June 1, 2006, pp 1210–1233.
- (70) Di Bella, S. Second-Order Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Complexes. *Chem Soc Rev* 2001, 30 (6), 355–366.
- (71) Mostaço-Guidolin, L.; Rosin, N. L.; Hackett, T.-L. Imaging Collagen in Scar Tissue: Developments in Second Harmonic Generation Microscopy for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences* 2017, Vol. 18, Page 1772 2017, 18 (8), 1772.
- (72) Maury, O.; Le Bozec, H. Metal-Based Quadratic Nonlinear Optical Materials. In *Molecular Materials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp 1–59.
- (73) Lacroix, P. G. Second-Order Optical Nonlinearities in Coordination Chemistry: The Case of Bis(Salicylaldiminato)Metal Schiff Base Complexes. *Eur J Inorg Chem* 2001, 2001 (2), 339–348.
- (74) de la Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T. Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. *Chem Rev* 2004, 104 (9), 3723–3750.
- (75) Zyss, J.; Ledoux, I. Nonlinear Optics in Multipolar Media: Theory and Experiments. *Chem Rev* 1994, 94 (1), 77–105.
- (76) Dhenaut, C.; Ledoux, I.; Samuel, I. D. W.; Zyss, J.; Bourgault, M.; Bozec, H. Le. Chiral Metal Complexes with Large Octupolar Optical Nonlinearities. *Nature* 1995, 374 (6520), 339–342.

- (77) Maury, O.; Le Bozec, H. Molecular Engineering of Octupolar NLO Molecules and Materials Based on Bipyridyl Metal Complexes. *Acc Chem Res* 2005, 38 (9), 691–704.
- (78) Oudar, J. L. Optical Nonlinearities of Conjugated Molecules. Stilbene Derivatives and Highly Polar Aromatic Compounds. *J Chem Phys* 1977, 67 (2), 446–457.
- (79) Oudar, J. L.; Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the Nitroanilines and Their Relations to the Excited State Dipole Moment. *J Chem Phys* 1976, 66 (6), 2664–2668.
- (80) Nayar, C. R.; Ravikumar, R. Review: Second Order Nonlinearities of Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde and Their Metal Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*. Taylor & Francis January 2, 2014, pp 1–16.
- (81) Di Bella, S.; Dragonetti, C.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R. Coordination and Organometallic Complexes as Second-Order Nonlinear Optical Molecular Materials. *Top Organomet Chem* 2010, 28, 1–55.
- (82) Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push–Pull Molecules. *RSC Adv* 2014, 4 (102), 58826–58851.
- (83) Larsen, C. B.; Van Der Salm, H.; Shillito, G. E.; Lucas, N. T.; Gordon, K. C. Tuning the Rainbow: Systematic Modulation of Donor-Acceptor Systems through Donor Substituents and Solvent. *Inorg Chem* 2016, 55 (17), 8446–8458.
- (84) Fuentealba, M.; Hamon, J. R.; Carrillo, D.; Manzur, C. Trinuclear π -Conjugated Chromophores Formed by a Neutral Ferrocenyl Group and a Cationic Mixed Ruthenium Sandwich Linked through an Unsymmetrical Schiff-Base Complex Spacer. *New Journal of Chemistry* 2007, 31 (10), 1815–1825.
- (85) Novoa, N.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Hamon, J. R.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Guen, F. R. Le; Cabon, N. Anisyl and Ferrocenyl Adducts of Methylenepyrans-Containing β -Diketone: Synthesis, Spectral,

Structural, and Redox Properties. *J Organomet Chem* 2014, 762, 19–28.

- (86) Claisen, L.; Ehrhardt, E. F. Ueber Die Darstellung Des Acetylacetons Und Seiner Homologen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1889, 22 (1), 1009–1019.
- (87) Shokova, E. A.; Kim, J. K.; Kovalev, V. V. evich. 1,3-Diketones. Synthesis and Properties. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2015, 51 (6), 755–830.
- (88) Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Bhagwan, S.; Saini, R. K.; Mari, B.; Kumar, S.; Singh, D. Lanthanides β -Diketonate Complexes as Energy-Efficient Emissive Materials: A Review. *J Mol Struct* 2022, 1249, 131531.
- (89) Belova, N. V.; Sliznev, V. V.; Oberhammer, H.; Girichev, G. V. Tautomeric and Conformational Properties of β -Diketones. *J Mol Struct* 2010, 978 (1–3), 282–293.
- (90) Qian, C.; Liu, M.; Hong, G.; Xue, P.; Gong, P.; Lu, R. Luminescent Organogels Based on Triphenylamine Functionalized β -Diketones and Their Difluoroboron Complexes. *Org Biomol Chem* 2015, 13 (10), 2986–2998.
- (91) Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. The Evolution of β -Diketone or β -Diketophenol Ligands and Related Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier April 1, 2009, pp 1099–1201.
- (92) Roberts, C. C.; Fritsch, J. M. Synthesis and Crystal Structures of Magnesium Complexes with NNO Schiff Base Ligands Bearing Quinolyl Pendant Donors. *Polyhedron* 2010, 29 (4), 1271–1278.
- (93) Artigas, V.; González, D.; Fuentealba, M. Syntheses, Characterisation and Crystal Structures of Ferrocenyl β -diketones and Their Schiff Base NNO Ligand Derivatives with 2-Picolylamine. *J Mol Struct* 2017, 1129, 325–332.
- (94) Greenhill, J. V. Enaminones. *Chem Soc Rev* 1977, 6 (3), 277–294. <https://doi.org/10.1039/CS9770600277>.

- (95) Rezayee, N. M.; Gerling, K. A.; Rheingold, A. L.; Fritsch, J. M. Synthesis and Structures of Tridentate Ketoiminate Zinc Complexes Bearing Trifluoromethyl Substituents That Act as L-Lactide Ring Opening Polymerization Initiators. *Dalton Transactions* 2013, 42 (15), 5573–5586.
- (96) Celedon, S.; Fuentealba, M.; Roisnel, T.; Hamon, J. R.; Carrillo, D.; Manzur, C. Stepwise Construction of a 4-Hydroxyphenyl Functionalized O,N,N-Tridentate Ferrocene-Containing Enaminone: Spectral, Analytical and Structural Studies. *Inorganica Chim Acta* 2012, 390, 184–189.
- (97) Shi, J. min; Xu, W.; Liu, Q. yun; Liu, F. ling; Huang, Z. li; Lei, H.; Yu, W. tao; Fang, Q. Polynitrile-Bridged Two-Dimensional Crystal: Eu(III) Complex with Strong Fluorescence Emission and NLO Property. *Chemical Communications* 2002, 7, 756–757.
- (98) Sénéchal-David, K.; Hemeryck, A.; Tancrez, N.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Boucekkine, A.; Guéan, J. P.; Le Bozec, H.; Maury, O. Synthesis, Structural Studies, Theoretical Calculations, and Linear and Nonlinear Optical Properties of Terpyridyl Lanthanide Complexes: New Evidence for the Contribution of f Electrons to the NLO Activity. *J Am Chem Soc* 2006, 128 (37), 12243–12255.
- (99) Valore, A.; Cariati, E.; Righetto, S.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R.; Fragalà, I. L.; Fragalà, M. E.; Malandrino, G.; De Angelis, F.; Belpassi, L.; Ledoux-Rak, I.; Thi, K. H.; Zyss, J. Fluorinated β -Diketonate Diglyme Lanthanide Complexes as New Second-Order Nonlinear Optical Chromophores: The Role of f Electrons in the Dipolar and Octupolar Contribution to Quadratic Hyperpolarizability. *J Am Chem Soc* 2010, 132 (13), 4966–4970.
- (100) Law, G. L.; Wong, K. L.; Lau, K. K.; Lap, S. T.; Tanner, P. A.; Kuo, F.; Wong, W. T. Nonlinear Optical Activity in Dipolar Organic-Lanthanide Complexes. *J Mater Chem* 2010, 20 (20), 4074–4079.
- (101) Ibersiene, F.; Latouche, C.; Katan, C.; Boucekkine, A. On the Contribution of f Electrons to the Quadratic Hyperpolarizability: The

Case of Lanthanide Terpyridyl Complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018, 20 (11), 7401–7406.

- (102) Hannachi, D.; Haroun, M. F.; Khireddine, A.; Chermette, H. Optical and Nonlinear Optical Properties of $\text{Ln}(\text{Tp})_2$, Where $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$ and $\text{Tp} = \text{Tris}(\text{Pyrazolyl})\text{Borate}$: A DFT+TD-DFT Study. *New Journal of Chemistry* 2019, 43 (36), 14377–14389.
- (103) Armarego, W. L. F.; Cha, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed.; Butterworth-Heinemann Ltd., 2003.
- (104) Pigge, F. C.; Dighe, M. K.; Houtman, J. C. D. Mono-, Bis-, and Tris(Crown Ether)s Assembled around 1,3,5-Triarylbenzene Scaffolds. *Journal of Organic Chemistry* 2008, 73 (7), 2760–2767.
- (105) Popic S M; Nikolaev, V A; Korobitsyna, I K, V. V. K. An Improved Synthesis of 2-Diazo-1,3-Diketones. *Synthesis (Stuttg)* 1991, 1991 (03), 195–198.
- (106) Duncan, N. C.; Garner, C. M.; Nguyen, T.; Hung, F.; Klausmeyer, K. Electronic Effects in the Reaction of 1,3-Diaryl-1,3-Diketones with Hydrazinopyridines. *Tetrahedron Lett* 2008, 49 (40), 5766–5769.
- (107) Hasan, N.; Iftikhar, K. Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Studies of $[\text{Eu}(\text{Dbm})_3(\text{Impy})]$ and Its Polymer-Based Hybrid Film. *New Journal of Chemistry* 2019, 43 (6), 2479–2489.
- (108) Souza, A. S.; Nunes, L. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L. On the Quenching of Trivalent Terbium Luminescence by Ligand Low Lying Triplet State Energy and the Role of the 7F5 Level: The $[\text{Tb}(\text{Tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ Case. *J Lumin* 2015, 167, 167–171.
- (109) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-Ray Sources for Single-Crystal Structure Determination. *J Appl Crystallogr* 2015, 48 (1), 3–10.

- (110) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J Appl Crystallogr* 2009, 42 (2), 339–341.
- (111) Sheldrick, G. M.; IUCr. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C* 2015, 71 (1), 3–8.
- (112) Sheldrick, G. M.; IUCr. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallographica Section A* 2015, 71 (1), 3–8.
- (113) Da Silva-Neto, M. L.; Barbosa-Silva, R.; De Araújo, C. B.; De Matos, C. J. S.; Jawaid, A. M.; Ritter, A. J.; Vaia, R. A.; Gomes, A. S. L. Hyper-Rayleigh Scattering in 2D Redox Exfoliated Semi-Metallic ZrTe₂ Transition Metal Dichalcogenide. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020, 22 (47), 27845–27849.
- (114) Clays, K.; Persoons, A.; Chem Phys, J.; Claysa, K.; Persoons, A. Hyper-Rayleigh Scattering in Solution. *Review of Scientific Instruments* 1992, 63 (6), 3285–3289.
- (115) Zyss, J.; Van, T. C.; Dhenaut, C.; Ledoux, I. Harmonic Rayleigh Scattering from Nonlinear Octupolar Molecular Media: The Case of Crystal Violet. *Chem Phys* 1993, 177 (1), 281–296.
- (116) Terhune, R. W.; Maker, P. D.; Savage, C. M. Measurements of Nonlinear Light Scattering. *Phys Rev Lett* 1965, 14 (17), 681.
- (117) Maury, O.; Viau, L.; Sénéchal, K.; Corre, B.; Guégan, J. P.; Renouard, T.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H. Synthesis, Linear, and Quadratic-Nonlinear Optical Properties of Octupolar D3 and D2d Bipyridyl Metal Complexes. *Chemistry – A European Journal* 2004, 10 (18), 4454–4466.
- (118) Chakrabarty, R.; Dutta, A.; Roy, S.; Das, G.; Ledoux-Rak, I.; Mondal, P.; Prasad, S. K.; Rao, D. S. S.; Bhattacharjee, C. R. Multifunctional Lanthanide Complexes: Mesomorphism, Photoluminescence and Second Order NLO Property. *ChemistrySelect* 2018, 3 (28), 8245–8251.

- (119) Pauley, M. A.; Guan, H. W.; Wang, C. H.; Jen, A. K. Y. Determination of First Hyperpolarizability of Nonlinear Optical Chromophores by Second Harmonic Scattering Using an External Reference. *J Chem Phys* 1996, *104* (20), 7821–7829.
- (120) Ayhan, M. M.; Singh, A.; Jeanneau, E.; Ahsen, V.; Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Gürek, A. G.; Hirel, C.; Bretonnière, Y.; Andraud, C. ABAB Homoleptic Bis(Phthalocyaninato)Lanthanide(III) Complexes: Original Octupolar Design Leading to Giant Quadratic Hyperpolarizability. *Inorg Chem* 2014, *53* (9), 4359–4370.
- (121) Adeniyi, A. A.; Conradie, J. Influence of Substituents on the Reduction Potential and PKa Values of β -Diketones Tautomers: A Theoretical Study. *Electrochim Acta* 2019, *297*, 947–960.
- (122) Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. Evidence for Resonance-Assisted Hydrogen Bonding from Crystal-Structure Correlations on the Enol Form of the β -Diketone Fragment. *J Am Chem Soc* 1989, *111* (3), 1023–1028.
- (123) Emsley, J. The Composition, Structure and Hydrogen Bonding of the β -Diketones. *Complex Chemistry* 1984, 147–191.
- (124) Hansen, P. E.; Sonnet, P.; Maspero, A.; Palmisano, G. Structural Studies of β -Diketones and Their Implications on Biological Effects. *Pharmaceuticals* 2021, Vol. 14, Page 1189 2021, *14* (11), 1189. <https://doi.org/10.3390/PH14111189>.
- (125) Bassetti, M.; Cerichelli, G.; Floris, B. Substituent Effects in Keto-Enol Tautomerism. Part 3.1 Influence of Substitution on the Equilibrium Composition of β -Dicarbonyl Compounds. *Tetrahedron* 1988, *44* (10), 2997–3004.
- (126) Du Plessis, W. C.; Davis, W. L.; Cronje, S. J.; Swarts, J. C. Structural, Thermodynamic and Kinetic Consequences of a Spectroscopic Study of the Equilibrium between Isomeric Forms of Ferrocene-Containing β -Diketones. *Inorganica Chim Acta* 2001, *314* (1–2), 97–104.

- (127) Aromí, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. Poly Beta-Diketones: Prime Ligands to Generate Supramolecular Metalloclusters. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier April 1, 2008, pp 964–989.
- (128) Chen, P. Z.; Niu, L. Y.; Chen, Y. Z.; Yang, Q. Z. Difluoroboron β -Diketonate Dyes: Spectroscopic Properties and Applications. *Coord Chem Rev* 2017, 350, 196–216.
- (129) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data* 2009, 1–433.
- (130) Sato, Y.; Morimoto, M.; Segawa, H.; Shimidzu, T. Twisted Intramolecular Charge-Transfer State of a Donor-Acceptor Molecular System with a β -Diketone Bridge. Tuning of Emission through Structural Restriction by Metal Cation Coordination. *Journal of physical chemistry* 1995, 99 (1), 35–39.
- (131) Fuentealba, M.; Trujillo, A.; Hamon, J. R.; Carrillo, D.; Manzur, C. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the Tridentate Metalloligand Formed from Mono-Condensation of Ferrocenoylacetone and 1,2-Phenylenediamine. *J Mol Struct* 2008, 881 (1–3), 76–82.
- (132) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. Evidence for Resonance-Assisted Hydrogen Bonding. 2.1 Interrelation between Crystal Structure and Spectroscopic Parameters in Eight Intramolecularly Hydrogen Bonded 1,3-Diary 1–1,3-Propanedione Enols. *J Am Chem Soc* 1991, 113 (13), 4917–4925.
- (133) He, Z.; Qi, X.; Li, S.; Zhao, Y.; Gao, G.; Lan, Y.; Wu, Y.; Lan, J.; You, J. Transition-Metal-Free Formal Decarboxylative Coupling of α -Oxocarboxylates with α -Bromoketones under Neutral Conditions: A Simple Access to 1,3-Diketones. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54 (3), 855–859.
- (134) Morris, W. A.; Liu, T.; Fraser, C. L. Mechanochromic Luminescence of Halide-Substituted Difluoroboron β -Diketonate Dyes. *J Mater Chem C Mater* 2014, 3 (2), 352–363.

- (135) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. Supplement. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f-Block Metals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1989, No. 12, S1–S83.
- (136) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1987, No. 12, S1–S19.
- (137) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. Covalent Nature of the Strong Homonuclear Hydrogen Bond. Study of the O–H...O System by Crystal Structure Correlation Methods. *J Am Chem Soc* 1994, 116 (3), 909–915.
- (138) Sergeeva, E. V.; Puntus, L. N.; Kajzar, F.; Rau, I.; Sahraoui, B.; Pekareva, I. S.; Suponitsky, K. Y.; Bushmarinov, I. S.; Lyssenko, K. A. Keto-Enol Tautomerism and Nonlinear Optical Properties in β -Diketones Containing [2.2]Paracyclophane. *Opt Mater (Amst)* 2013, 36 (1), 47–52.
- (139) Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules* 2013, Vol. 18, Pages 12264–12289 2013, 18 (10), 12264–12289.
- (140) Fabbrizzi, L. Beauty in Chemistry: Making Artistic Molecules with Schiff Bases. *Journal of Organic Chemistry* 2020, 85 (19), 12212–12226.
- (141) Liu, X.; Manzur, C.; Novoa, N.; Celedón, S.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Multidentate Unsymmetrically-Substituted Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Functional Materials Properties, and Applications to Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. February 15, 2018, pp 144–172.
- (142) Vigato, P. A.; Tamburini, S. The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. *Coord Chem Rev* 2004, 248 (17–20), 1717–2128.

- (143) Costes, J. P. Synthetic Possibilities of the 2,4-Pentanedione-1,2-Diaminoethane System: An Overall View. *Polyhedron* 1987, 6 (12), 2169–2175.
- (144) Novoa, N.; Roisnel, T.; Hamon, P.; Kahlal, S.; Manzur, C.; Ngo, H. M.; Ledoux-Rak, I.; Saillard, J.-Y.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. Four-Coordinate Nickel(II) and Copper(II) Complex Based ONO Tridentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Molecular Structure, Electrochemical, Linear and Nonlinear Properties, and Computational Study. *Dalton Transactions* 2015, 44 (41), 18019–18037.
- (145) Gerling, K. A.; Rezayee, N. M.; Rheingold, A. L.; Green, D. B.; Fritsch, J. M. Synthesis and Structures of Bis-Ligated Zinc Complexes Supported by Tridentate Ketoimines That Initiate L-Lactide Polymerization. *Dalton Transactions* 2014, 43 (43), 16498–16508.
- (146) Slattery, R. M.; Stahl, A. E.; Brereton, K. R.; Rheingold, A. L.; Green, D. B.; Fritsch, J. M. Ring Opening Polymerization and Copolymerization of L-Lactide and ϵ -Caprolactone by Bis-Ligated Magnesium Complexes. *J Polym Sci A Polym Chem* 2019, 57 (1), 48–59.
- (147) Li, X. F.; Dai, K.; Ye, W. P.; Pan, L.; Li, Y. S. New Titanium Complexes with Two β -Enaminoketonato Chelate Ligands: Syntheses, Structures, and Olefin Polymerization Activities. *Organometallics* 2004, 23 (6), 1223–1230.
- (148) Novoa, N.; Dorcet, V.; Sinbandhit, S.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Synthesis and Crystal Structure of an Unexpected Anionic Trinuclear Cobalt(III) Complex with Ferrocenyl-Containing Tridentate ONO Donor Schiff Base Ligands. *J Coord Chem* 2014, 67 (23–24), 4101–4113.
- (149) Novoa, N.; Justaud, F.; Hamon, P.; Roisnel, T.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Doubly Phenoxide-Bridged Binuclear Copper(II) Complexes with Ono Tridentate Schiff Base Ligand: Synthesis, Structural, Magnetic and Theoretical Studies. *Polyhedron* 2015, 86, 81–88.

- (150) Novoa, N.; Roisnel, T.; Hamon, P.; Kahlal, S.; Manzur, C.; Ngo, H. M.; Ledoux-Rak, I.; Saillard, J. Y.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Four-Coordinate Nickel(II) and Copper(II) Complex Based ONO Tridentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Molecular Structure, Electrochemical, Linear and Nonlinear Properties, and Computational Study. *Dalton Transactions* 2015, 44 (41), 18019–18037.
- (151) Shi, Y. C.; Cheng, H. J.; Zhang, S. H. Syntheses and Crystal Structures of Copper Mixed-Ligand Complexes of Multidentate Enaminones and Acetate Anions. *Polyhedron* 2008, 27 (16), 3331–3336.
- (152) Cisterna, J.; Artigas, V.; Fuentealba, M.; Hamon, P.; Manzur, C.; Dorcet, V.; Hamon, J. R.; Carrillo, D. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of New Unsymmetrically-Substituted Tetradentate Schiff Base Ligands: Spectral, Structural, Electrochemical and Computational Studies. *Inorganica Chim Acta* 2017, 462, 266–280.
- (153) Celedón, S.; Hamon, P.; Artigas, V.; Fuentealba, M.; Kahlal, S.; Carrillo, D.; Saillard, J. Y.; Hamon, J. R.; Manzur, C. Ferrocene Functionalized Enantiomerically Pure Schiff Bases and Their Zn(II) and Pd(II) Complexes: A Spectroscopic, Crystallographic, Electrochemical and Computational Investigation. *New Journal of Chemistry* 2022, 46 (8), 3948–3960.
- (154) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem Rev* 1991, 91 (2), 165–195.
- (155) Barbera, J.; Gimenez, R.; Serrano, J. L.; Alcala, R.; Villacampa, B.; Villalba, J.; Ledoux, I.; Zyss, J. Beta-Diketone, Pyrazole and Isoxazole Derivatives with Polar Groups: Liquid Crystalline and Non-Linear Optical Properties. *Liq Cryst* 1997, 22 (3), 265–273.
- (156) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. Evidence for Intramolecular N-H $\cdots$ O Resonance-Assisted Hydrogen Bonding in β -Enaminones and Related Heterodienes. A Combined Crystal-Structural, IR and NMR Spectroscopic, and Quantum-Mechanical Investigation. *J Am Chem Soc* 2000, 122 (42).

- (157) Taylor, R.; Wood, P. A. A Million Crystal Structures: The Whole Is Greater than the Sum of Its Parts. *Chem Rev* 2019, 119 (16), 9427–9477.
- (158) Castro-Tamay, P.; Villaman, D.; Hamon, J.-R.; Novoa, N. Isolated Dipolar ONN Schiff Base Regioisomers: Synthesis, Characterization and Crystallographic Study. *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 5863 2024, 29 (24), 5863.
- (159) Simpson, M. C.; Novikova, N. I. Porphyrins: Electronic Structure and Ultraviolet/Visible Absorption Spectroscopy. *Fundamentals of Porphyrin Chemistry: A 21st Century Approach: Volume 1 and Volume 2* 2021, 1–2, 505–586.
- (160) Gouterman, M. Spectra of Porphyrins. *J Mol Spectrosc* 1961, 6 (C), 138–163.
- (161) GOUTERMAN, M. 1 - Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings; DOLPHIN, D. B. T.-T. P., Ed.; Academic Press, 1978; pp 1–165.
- (162) Gouterman, M.; Schumaker, C. D.; Srivastava, T. S.; Yonetani, T. Absorption and Luminescence of Yttrium and Lanthanide Octaethylporphin Complexes. *Chem Phys Lett* 1976, 40 (3), 456–461.
- (163) Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. Low Co-Ordination Numbers in Lanthanide and Actinide Compounds. Part I. The Preparation and Characterization of Tris{bis(Trimethylsilyl)-Amido}lanthanides. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1973, No. 10, 1021–1023.
- (164) He, H.; Guo, J.; Zhao, Z.; Wong, W. K.; Wong, W. Y.; Lo, W. K.; Li, K. F.; Luo, L.; Cheah, K. W. Synthesis, Characterization and near-Infrared Photoluminescence of Monoporphyrinate Lanthanide Complexes Containing an Anionic Tripodal Ligand. *Eur J Inorg Chem* 2004, 2004 (4), 837–845.
- (165) He, H. S.; Wong, W. K.; Li, K. F.; Cheah, K. W. Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of

Monoporphyrinate Lanthanide Complexes. *Synth Met* 2004, 143 (1), 81–87.

- (166) He, H.; Wong, W. K.; Guo, J.; Li, K. F.; Wong, W. Y.; Lo, W. K.; Cheah, K. W. Synthesis, Characterization, and near-Infrared Photoluminescence of Novel Neodymium(III) Complexes. *Aust J Chem* 2004, 57 (8), 803–810.
- (167) Kuzmina, E. A.; Dubinina, T. V.; Borisova, N. E.; Tarasevich, B. N.; Krasovskii, V. I.; Feofanov, I. N.; Dzuban, A. V.; Tomilova, L. G. Planar and Sandwich-Type Pr(III) and Nd(III) Chlorinated Phthalocyaninates: Synthesis, Thermal Stability and Optical Properties. *Dyes and Pigments* 2020, 174, 108075.
- (168) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *urn:issn:0567-7394* 1976, 32 (5), 751–767.
- (169) Matamala-Cea, E.; Becerra-Pino, L.; Rabanal-León, W. A.; Arancibia, R.; Hidalgo, P. I.; Jiménez, C. A.; Novoa, N. Preparation of Dipolar Y(III)-Based Monoporphyrinate Complexes: Conventional vs Microwave-Assisted Reaction and Theoretical IR Study. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 2022, 102 (7), 663–668.
- (170) Horrocks, W. D. W.; Wong, C. P. Lanthanide Porphyrin Complexes. Evaluation of Nuclear Magnetic Resonance Dipolar Probe and Shift Reagent Capabilities. *J Am Chem Soc* 1976, 98 (23), 7157–7162.
- (171) Spyroulias, G. A.; Sioubara, M. P.; Coutsolelos, A. G. Cationic Lanthanide Monoporphyrinates with Sm, Eu, Gd and Tb, Synthesis and Spectroscopic Properties in Aqueous and Non-Aqueous Media. *Polyhedron* 1995, 14 (23–24), 3563–3571.
- (172) Horrocks, W. D. W.; Wong, C. P. Lanthanide Porphyrin Complexes. Evaluation of Nuclear Magnetic Resonance Dipolar Probe and Shift Reagent Capabilities. *J Am Chem Soc* 1976, 98 (23), 7157–7162.

- (173) Chu, W.; Sun, Q.; Yao, X.; Yan, P.; An, G.; Li, G. Luminescent Single Molecule Magnets of a Series of β -Diketone Dysprosium Complexes. *RSC Adv* 2015, 5 (115), 94802–94808.
- (174) Ahmed, Z.; Iftikhar, K. Red, Orange-Red and near-Infrared Light Emitting Ternary Lanthanide Tris β -Diketonate Complexes with Distorted: C 4v Geometrical Structures. *Dalton Transactions* 2019, 48 (15), 4973–4986.
- (175) Fagnani, F.; Colombo, A.; Malandrino, G.; Dragonetti, C.; Pellegrino, A. L. Luminescent 1,10-Phenanthroline β -Diketonate Europium Complexes with Large Second-Order Nonlinear Optical Properties. *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 6990 2022, 27 (20), 6990.
- (176) Arrué, L.; Santoyo-Flores, J.; Pizarro, N.; Zarate, X.; Páez-Hernández, D.; Schott, E. The Role Played by Structural and Energy Parameters of β -Diketones Derivatives as Antenna Ligands in Eu(III) Complexes. *Chem Phys Lett* 2021, 773, 138600.
- (177) Schaverien, C. J.; Orpen, A. G. Chemistry of (Octaethylporphyrinato)Lutetium and -Yttrium Complexes: Synthesis and Reactivity of (OEP)MX Derivatives and the Selective Activation of O₂ by (OEP)Y(μ -Me)₂AlMe₂. *Inorg Chem* 1991, 30 (26), 4968–4978.
- (178) Spyroulias, G. A.; Despotopoulos, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Coutsolelos, A. G. First X-Ray Crystal Structure of a Lanthanide(III) Monoporphyrinic complex Using Non-Planar Porphyrin Rings. *Chemical Communications* 1997, No. 8, 783–784.
- (179) Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, K. N. The Lanthanide Contraction Revisited. *J Am Chem Soc* 2007, 129 (36), 11153–11160.
- (180) Gao, F.; Yao, M. X.; Li, Y. Y.; Li, Y. Z.; Song, Y.; Zuo, J. L. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Seven-Coordinate Lanthanide Porphyrinate or Phthalocyaninate Complexes with Kläui's Tripodal Ligand. *Inorg Chem* 2013, 52 (11), 6407–6416.

- (181) Wong, W. K.; Hou, A.; Guo, J.; He, H.; Zhang, L.; Wong, W. Y.; Li, K. F.; Cheah, K. W.; Xue, F.; Mak, T. C. W. Synthesis, Structure and near-Infrared Luminescence of Neutral 3d-4f Bi-Metallic Monoporphyrinate Complexes. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions* 2002, No. 20, 3092–3098.
- (182) He, H.; Wong, W. K.; Guo, J.; Li, K. F.; Wong, W. Y.; Lo, W. K.; Cheah, K. W. Monoporphyrinate Neodymium (III) Complexes Stabilized by Tripodal Ligand: Synthesis, Characterization and Luminescence. *Inorganica Chim Acta* 2004, 357 (15), 4379–4388.
- (183) Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D. Shape Maps and Polyhedral Interconversion Paths in Transition Metal Chemistry. *Coord Chem Rev* 2005, 249 (17–18), 1693–1708.
- (184) He, H.; Sykes, A. G.; Galipeau, D.; Ng, S. W.; Ropp, M. Crystallography and Photoluminescence Properties of β -Diketonate Monoporphyrinate Ytterbium(III) Complexes. *Inorg Chem Commun* 2008, 11 (9), 1051–1053.
- (185) Vologzhanina, A. V.; Buikin, P. A.; Korlyukov, A. A. Peculiarities of Br $\cdots$ Br Bonding in Crystal Structures of Polybromides and Bromine Solvates. *CrystEngComm* 2020, 22 (43), 7361–7370.
- (186) Manzano, C.; Soe, W. H.; Wong, H. S.; Ample, F.; Gourdon, A.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. Step-by-Step Rotation of a Molecule-Gear Mounted on an Atomic-Scale Axis. *Nat Mater* 2009, 8 (7), 576–579.
- (187) Aiboudi, O.; Lissel, F. Chemical Anchoring of Molecular Rotors. 2020, 99–115.
- (188) Ren, J.; Freitag, M.; Schwermann, C.; Bakker, A.; Amirjalayer, S.; Rühling, A.; Gao, H. Y.; Doltsinis, N. L.; Glorius, F.; Fuchs, H. A Unidirectional Surface-Anchored N-Heterocyclic Carbene Rotor. *Nano Lett* 2020, 20 (8), 5922–5928.
- (189) Gao, L.; Liu, Q.; Zhang, Y. Y.; Jiang, N.; Zhang, H. G.; Cheng, Z. H.; Qiu, W. F.; Du, S. X.; Liu, Y. Q.; Hofer, W. A.; Gao, H. J. Constructing

- an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces. *Phys Rev Lett* 2008, 101 (19), 197209.
- (190) Tanaka, H.; Ikeda, T.; Takeuchi, M.; Sada, K.; Shinkai, S.; Kawai, T. Molecular Rotation in Self-Assembled Multidecker Porphyrin Complexes. *ACS Nano* 2011, 5 (12), 9575–9582. <https://doi.org/10.1021/nn203773p>.
- (191) Perera, U. G. E.; Ample, F.; Kersell, H.; Zhang, Y.; Vives, G.; Echeverria, J.; Grisolia, M.; Rapenne, G.; Joachim, C.; Hla, S.-W. Controlled Clockwise and Anticlockwise Rotational Switching of a Molecular Motor. *Nat Nanotechnol* 2013, 8 (1), 46–51.
- (192) Vives, G.; de Rouville, H. P. J.; Carella, A.; Launay, J. P.; Rapenne, G. Prototypes of Molecular Motors Based on Star-Shaped Organometallic Ruthenium Complexes. *Chem Soc Rev* 2009, 38 (6), 1551–1561.
- (193) Soe, W. H.; Srivastava, S.; Joachim, C. Train of Single Molecule-Gears. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2019, 10 (21), 6462–6467.
- (194) Auwärter, W.; Écija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. Porphyrins at Interfaces. *Nat Chem* 2015, 7 (2), 105–120.
- (195) Zhan, H.; Lamare, S.; Ng, A.; Kenny, T.; Guernon, H.; Chan, W.-K.; Djurišić, A. B.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y. Synthesis and Photovoltaic Properties of New Metalloporphyrin-Containing Polyplatinyne Polymers. *Macromolecules* 2011, 44 (13), 5155–5167.
- (196) Simpson, G. J.; García-López, V.; Daniel Boese, A.; Tour, J. M.; Grill, L. How to Control Single-Molecule Rotation. *Nature Communications* 2019 10:1 2019, 10 (1), 1–6.
- (197) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, 12 (28), 7748–7757.
- (198) Kaino, T.; Tomaru, S. Organic Materials for Nonlinear Optics. *Advanced Materials* 1993, 5 (3), 172–178.

- (199) Bruni, S.; Cariati, E.; Cariati, F.; Porta, F. A.; Quici, S.; Roberto, D. Determination of the Quadratic Hyperpolarizability of Trans-4-[4-(Dimethylamino)Styryl]Pyridine and 5-Dimethylamino-1,10-Phenanthroline from Solvatochromism of Absorption and Fluorescence Spectra: A Comparison with the Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation Technique. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2001, 57 (7), 1417–1426.
- (200) Calabrese, J. C.; Cheng, L. T.; Green, J. C.; Marder, S. R.; Tam, W. Molecular Second-Order Optical Nonlinearities of Metallocenes. *J Am Chem Soc* 1991, 113 (19), 7227–7232.
- (201) Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A. Second-Order Nonlinear Optical Materials: Recent Advances in Chromophore Design. *Journal of Materials Chemistry*. Royal Society of Chemistry January 1, 1997, pp 2175–2189.
- (202) Powell, C. E.; Humphrey, M. G. Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Acetylides and Their Derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier April 1, 2004, pp 725–756.
- (203) Yu, C.; Fang, X.; Wu, Q.; Guo, X.; Chen, N.; Cheng, C.; Hao, E.; Jiao, L. Synthesis and Spectral Properties of Aggregation-Induced Emission-Active Push-Pull Chromophores Based on Isoindole Scaffolds. *Org Lett* 2022, 24 (25), 4557–4562.
- (204) Patrizi, B.; Cozza, C.; Pietropaolo, A.; Foggi, P.; de Cumis, M. S. Synergistic Approach of Ultrafast Spectroscopy and Molecular Simulations in the Characterization of Intramolecular Charge Transfer in Push-Pull Molecules. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 430 2020, 25 (2), 430.
- (205) Zhang, X.; Li, Z. C.; Xu, N.; Li, K. B.; Lin, S.; Lu, F. Z.; Du, F. S.; Li, F. M. β -Diketones Bearing Electron-Donating Chromophores and a Novel β -Triketone: Synthesis and Reversible Fluorescence Behavior. *Tetrahedron Lett* 2006, 47 (15), 2623–2626.
- (206) Shi, H.; Liu, R.; Zhu, S.; Gong, Q.; Shi, H.; Zhu, X.; Zhu, H. Synthesis, Aggregation Induced Emission and Mechanochromic Luminescence of

New β -Diketone Derivatives Bearing Tetraphenylene Moieties. *J Fluoresc* 2016, 26 (6), 2005–2013.

- (207) Novoa, N.; Manzur, C.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Cabon, N.; Robin-Le Guen, F.; Ledoux-Rak, I.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Redox-Switching of Ternary Ni(II) and Cu(II) Complexes: Synthesis, Experimental and Theoretical Studies along with Second-Order Nonlinear Optical Properties. *New Journal of Chemistry* 2019, 43 (26), 10468–10481.
- (208) González, D.; Arrué, R.; Matamala-Cea, E.; Arancibia, R.; Hamon, P.; Cador, O.; Roisnel, T.; Hamon, J. R.; Novoa, N. Homoleptic CoII, NiII, CuII, and ZnII Complexes Based on 8-Hydroxylquinoline Schiff Base Derivative: A Combined Synthetic, Spectral, Structural, and Magnetic Study. *Eur J Inorg Chem* 2018, 2018 (43), 4720–4730.
- (209) Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push–Pull Molecules. *RSC Adv* 2014, 4 (102), 58826–58851.
- (210) Novoa, N.; Roisnel, T.; Hamon, P.; Kahlal, S.; Manzur, C.; Ngo, H. M.; Ledoux-Rak, I.; Saillard, J. Y.; Carrillo, D.; Hamon, J. R. Four-Coordinate Nickel(II) and Copper(II) Complex Based ONO Tridentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Molecular Structure, Electrochemical, Linear and Nonlinear Properties, and Computational Study. *Dalton Transactions* 2015, 44 (41), 18019–18037.
- (211) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem Rev* 1991, 91 (2), 165–195.
- (212) Nalwa, H. S. Organometallic Materials for Nonlinear Optics. *Appl Organomet Chem* 1991, 5 (5), 349–377.
- (213) Wostyn, K.; Binnemans, K.; Clays, K.; Persoons, A. Molecular First Hyperpolarizability Data for Lanthanate Complexes Containing the Hemicyanine Chromophore. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105 (22), 5169–5173.

- (214) Ayhan, M. M.; Singh, A.; Hirel, C.; Gürek, A. G.; Ahsen, V.; Jeanneau, E.; Ledoux-Rak, I.; Zyss, J.; Andraud, C.; Bretonnière, Y. ABAB Homoleptic Bis(Phthalocyaninato)Lutetium(III) Complex: Toward the Real Octupolar Cube and Giant Quadratic Hyperpolarizability. *J Am Chem Soc* 2012, *134* (8), 3655–3658.
- (215) Tessore, F.; Biroli, A. O.; Di Carlo, G.; Pizzotti, M. Porphyrins for Second Order Nonlinear Optics (NLO): An Intriguing History. *Inorganics*. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute September 1, 2018, p 81.
- (216) Jiang, N.; Zuber, G.; Keinan, S.; Nayak, A.; Yang, W.; Therien, M. J.; Beratan, D. N. Design of Coupled Porphyrin Chromophores with Unusually Large Hyperpolarizabilities. *Journal of Physical Chemistry C* 2012, *116* (17), 9724–9733.
- (217) Hannachi, D.; Haroun, M. F.; Khireddine, A.; Chermette, H. Optical and Nonlinear Optical Properties of $\text{Ln}(\text{Tp})_2$, Where $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$ and $\text{Tp} = \text{Tris}(\text{Pyrazolyl})\text{Borate}$: A DFT+TD-DFT Study. *New Journal of Chemistry* 2019, *43* (36), 14377–14389.
- (218) Ibersiene, F.; Latouche, C.; Katan, C.; Boucekkine, A. On the Contribution of f Electrons to the Quadratic Hyperpolarizability: The Case of Lanthanide Terpyridyl Complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018, *20* (11), 7401–7406.

ANEXOS

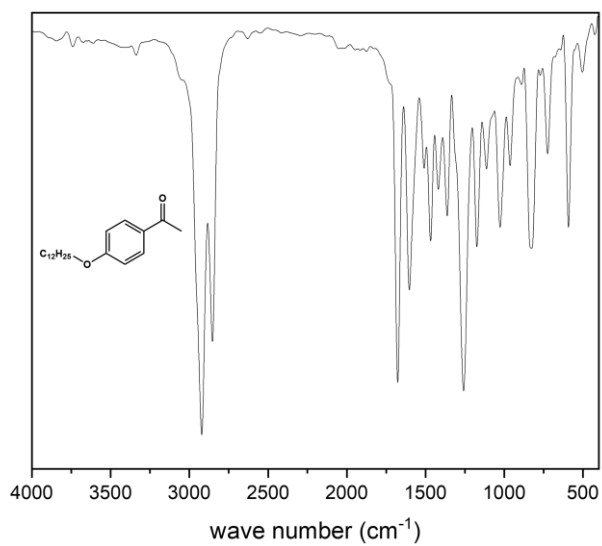


Figura A.1 Espectro FT-IR del precursor **P1**.

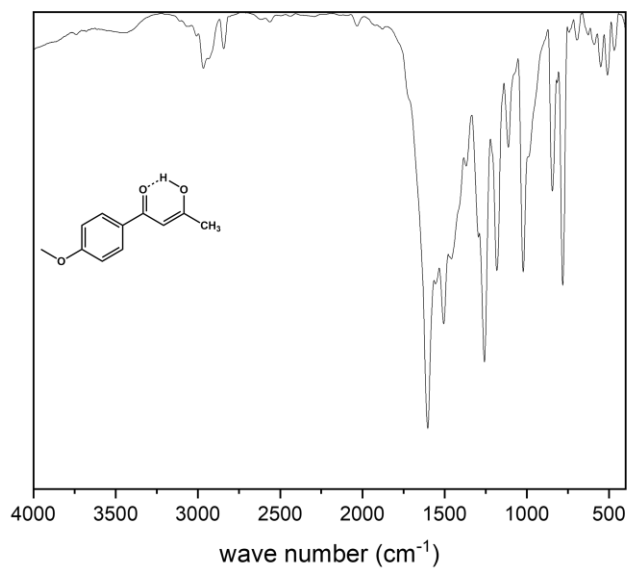


Figura A.2 Espectro FT-IR del compuesto **B1**

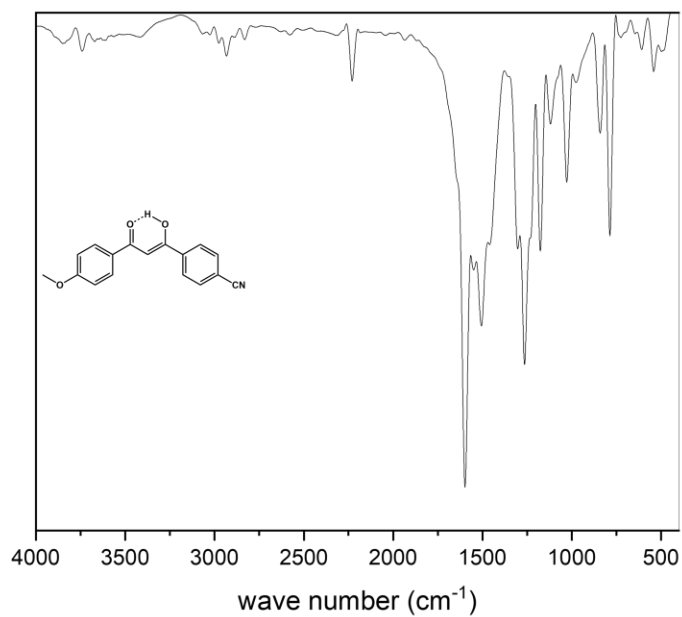


Figura A.3 Espectro FT-IR del compuesto **B1**.

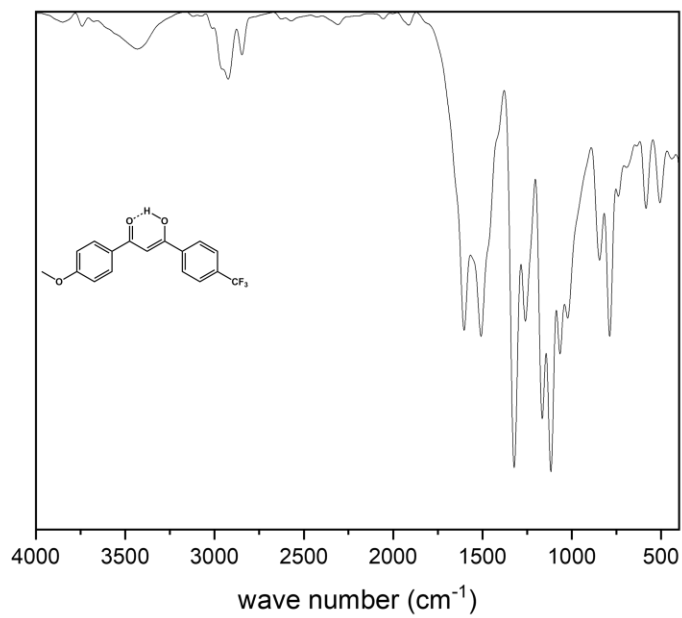


Figura A.4 Espectro FT-IR del compuesto **B3**.

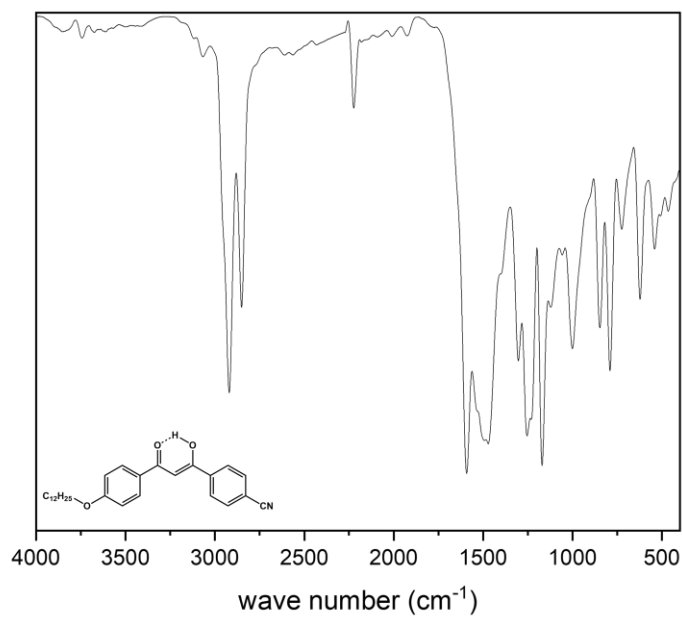


Figura A.5 Espectro FT-IR del compuesto **B4**.

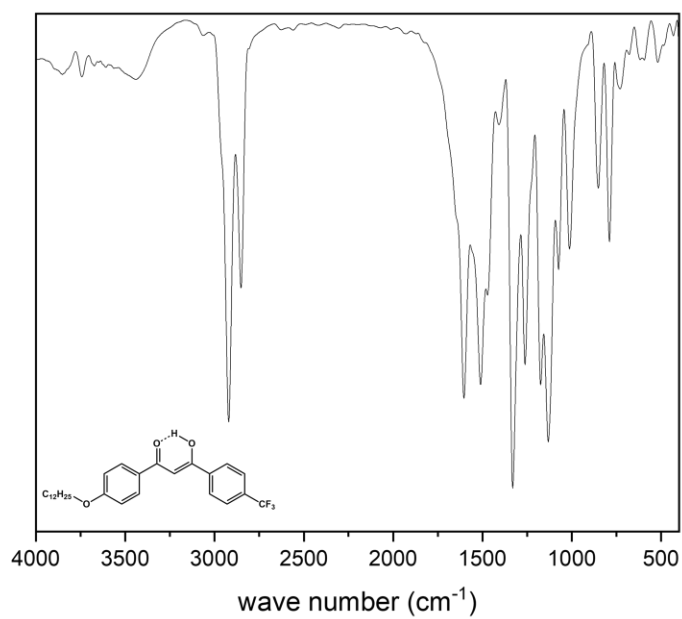


Figura A.6 Espectro FT-IR del compuesto **B5**.

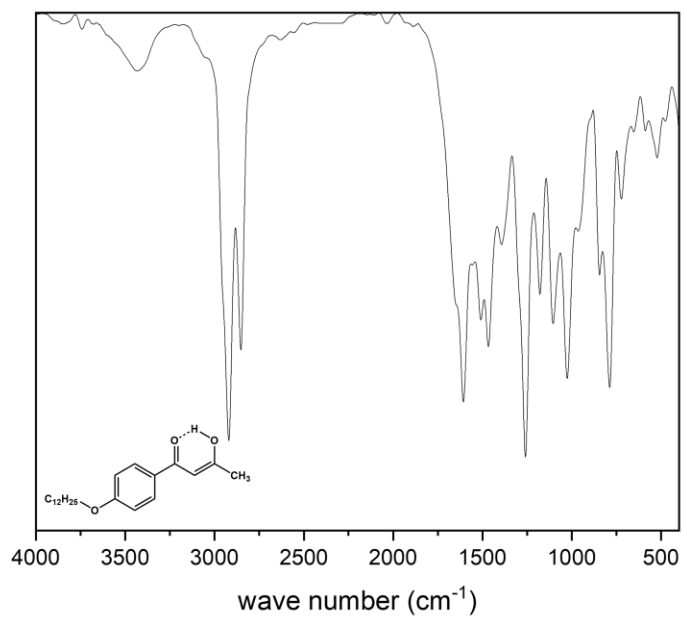


Figura A.7 Espectro FT-IR del compuesto **B6**.

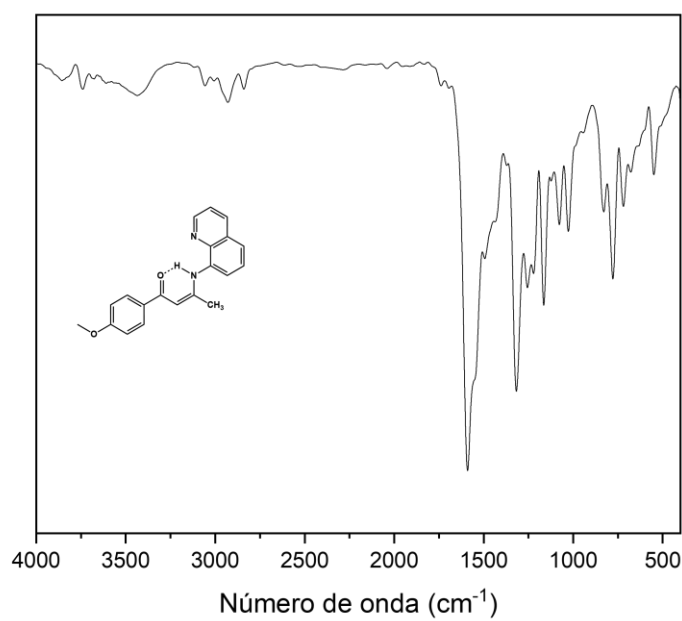


Figura A.8 Espectro FT-IR del compuesto **SB1**

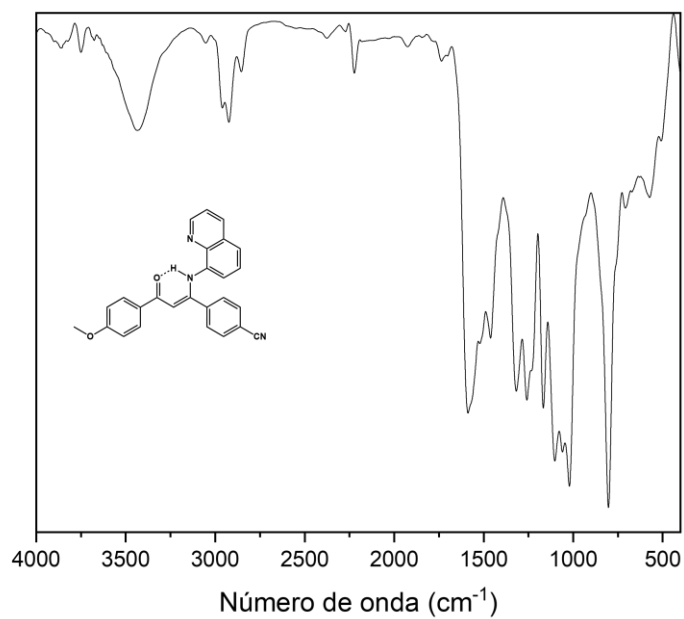


Figura A.9 Espectro FT-IR del compuesto **SB2**

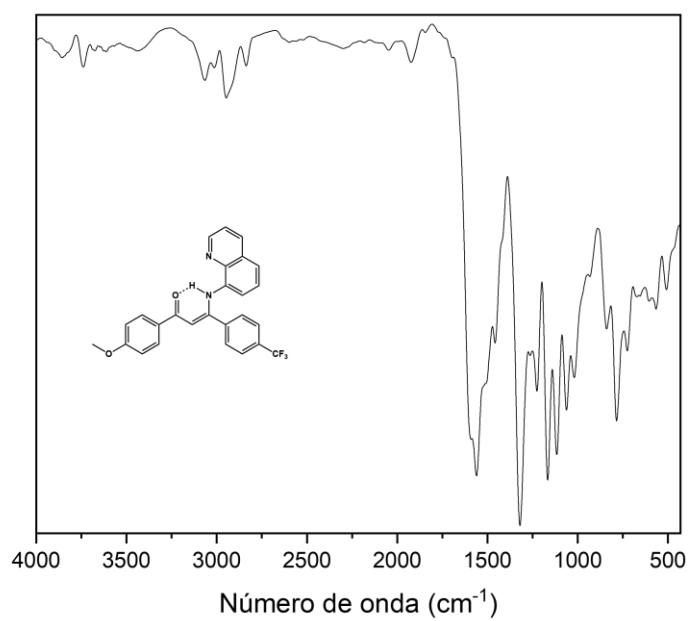


Figura A.10 Espectro FT-IR del compuesto **SB3**

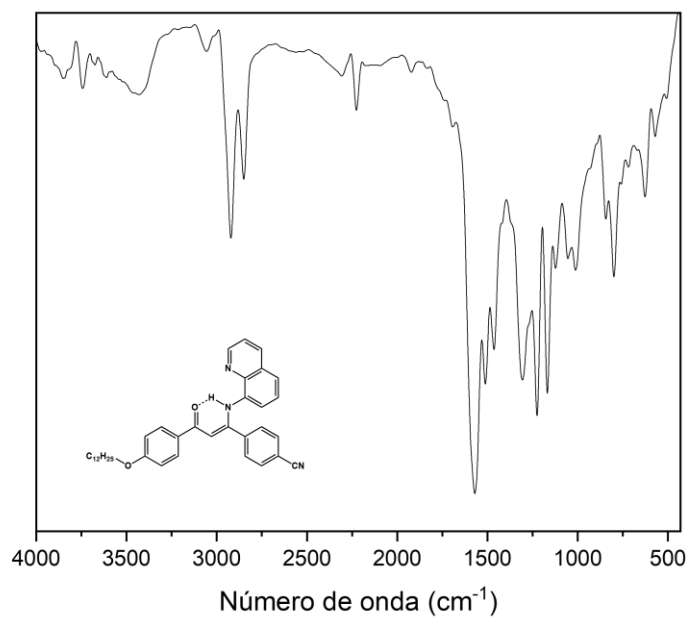


Figura A.11 Espectro FT-IR del compuesto **SB4**

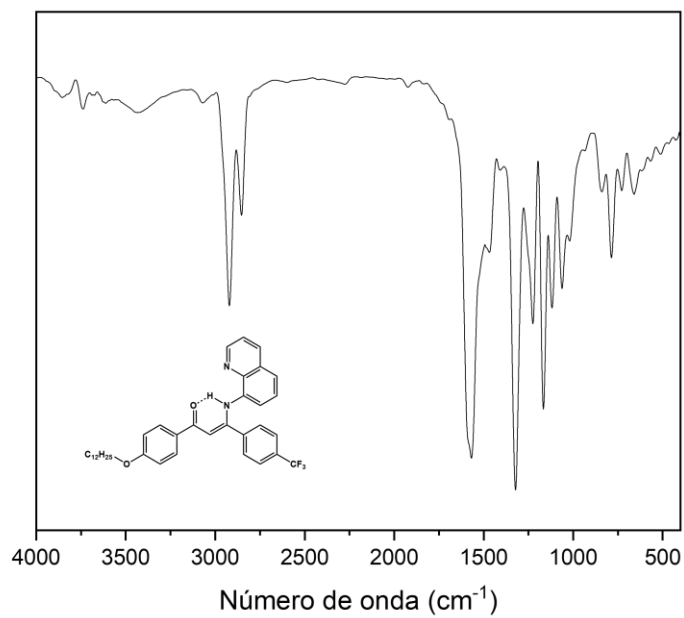


Figura A.12 Espectro FT-IR del compuesto **SB5**

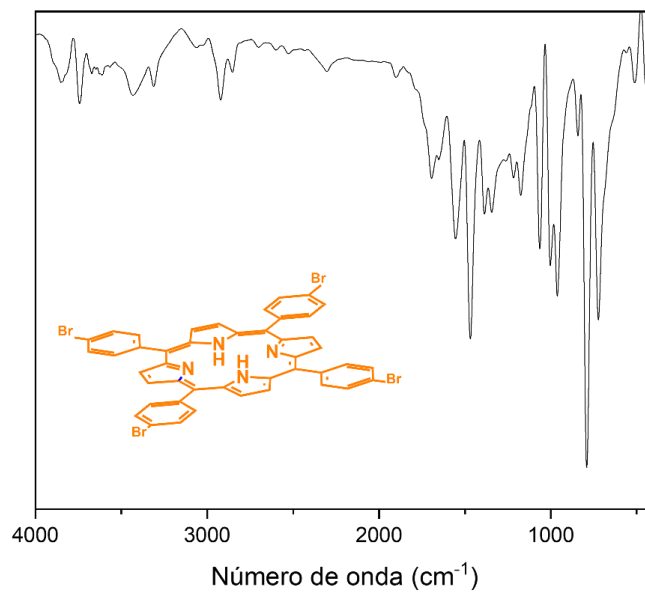


Figura A.13 Espectro FT-IR del compuesto **TBPP**

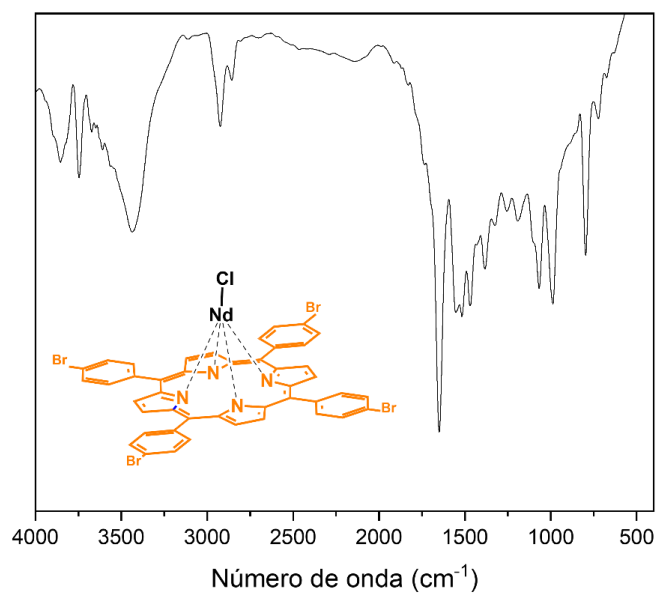


Figura A.14 Espectro FT-IR del compuesto **P-Nd**

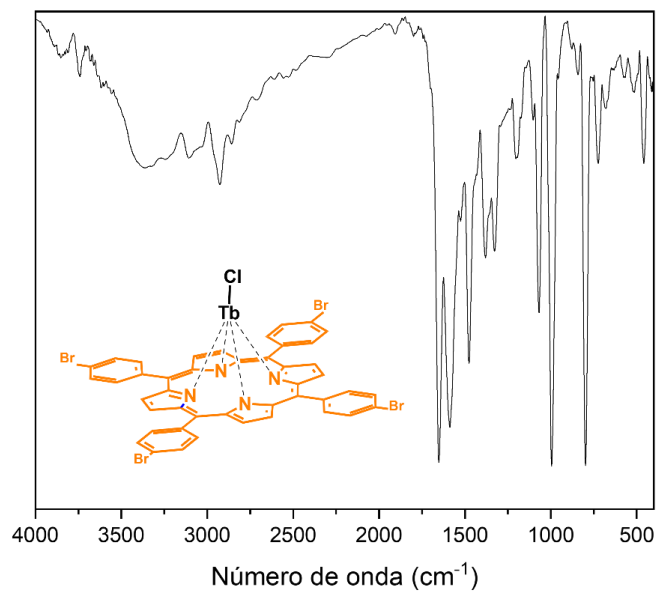


Figura A.15 Espectro FT-IR del compuesto **P-Tb**

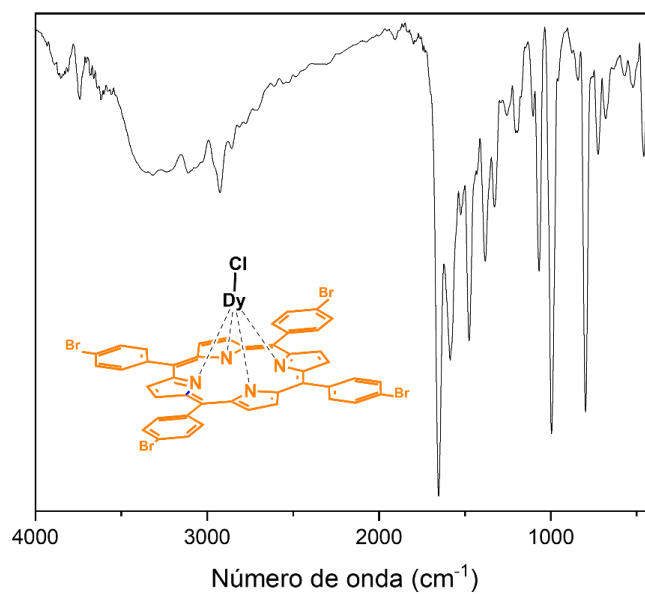


Figura A.16 Espectro FT-IR del compuesto **P-Dy**

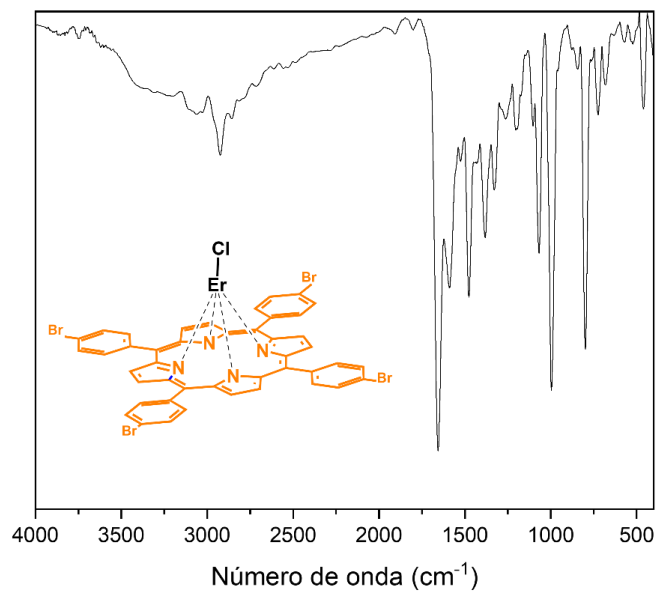


Figura A.17 Espectro FT-IR del compuesto **P-Er**

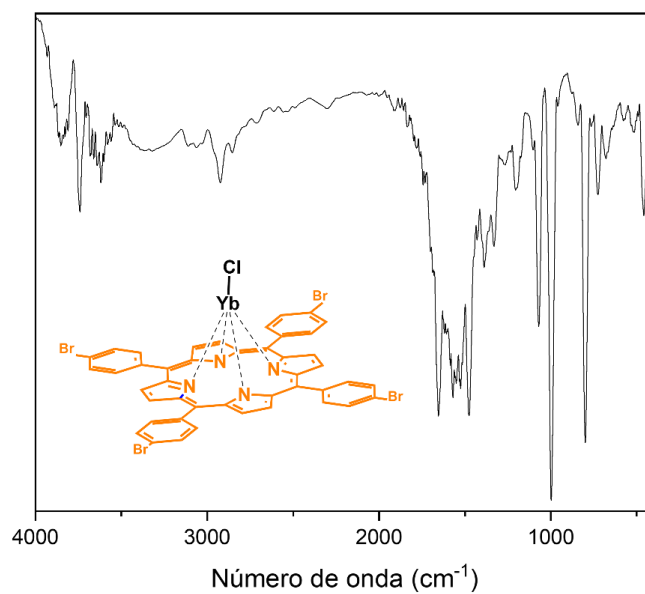


Figura A.18 Espectro FT-IR del compuesto **P-Yb**

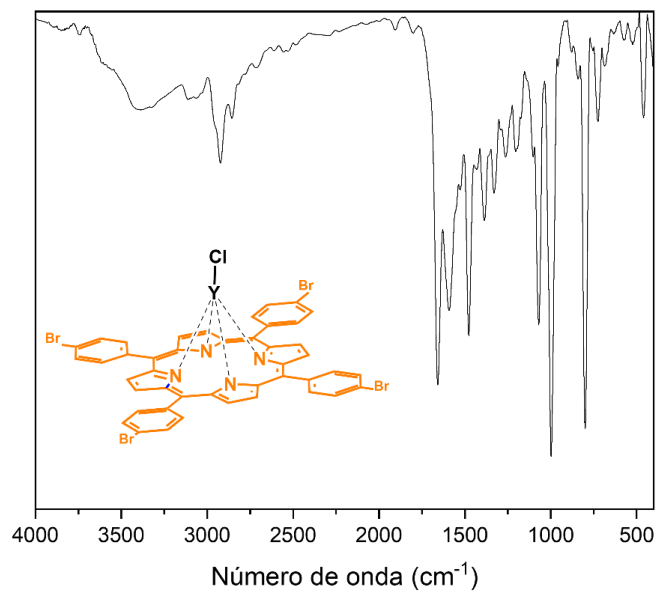


Figura A.19 Espectro FT-IR del compuesto **P-Y**

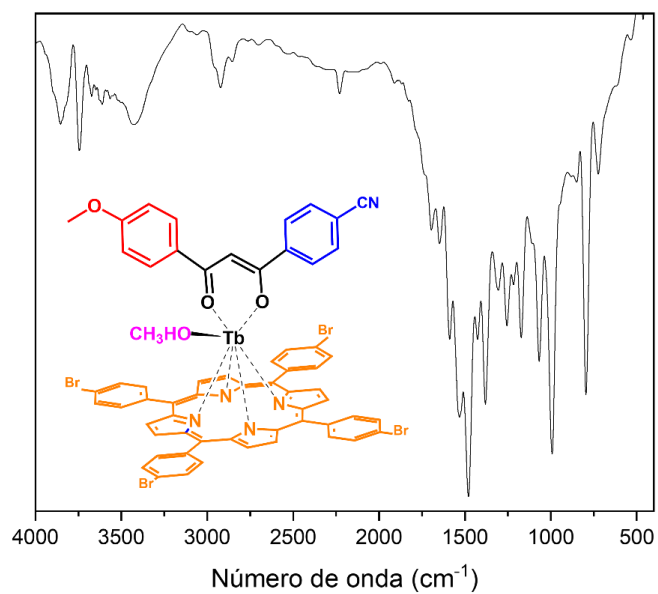


Figura A.20 Espectro FT-IR del compuesto **C1-Tb**

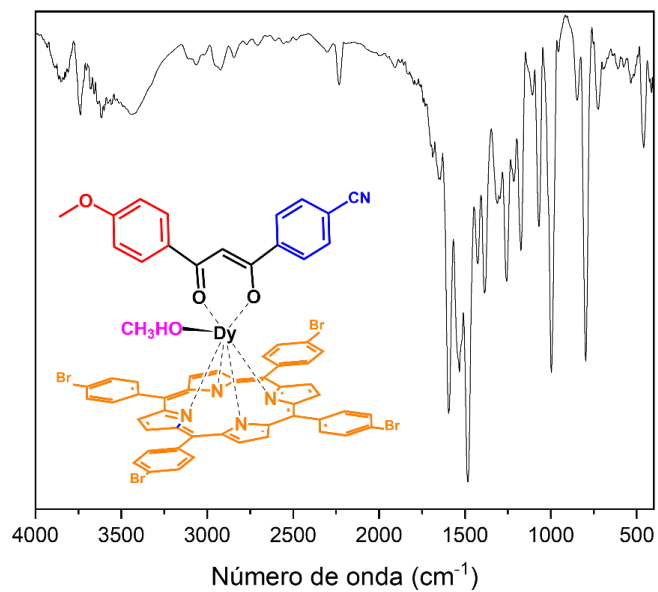


Figura A.21 Espectro FT-IR del compuesto **C1-Dy**

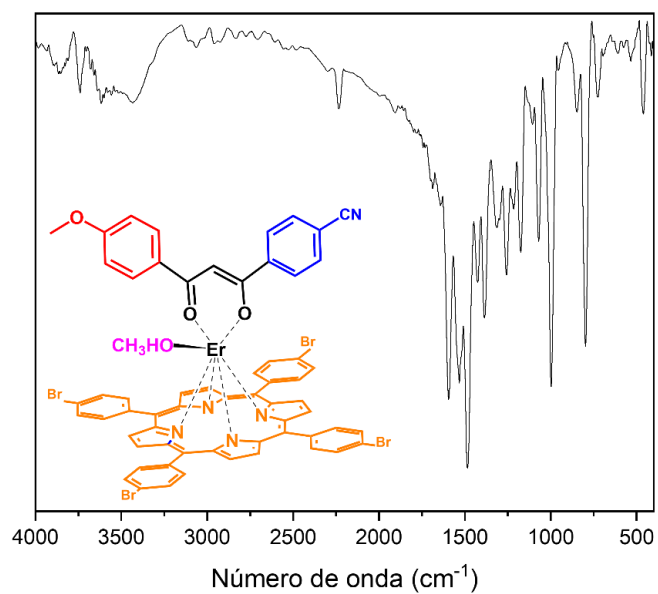


Figura A.22 Espectro FT-IR del compuesto **C1-Er**

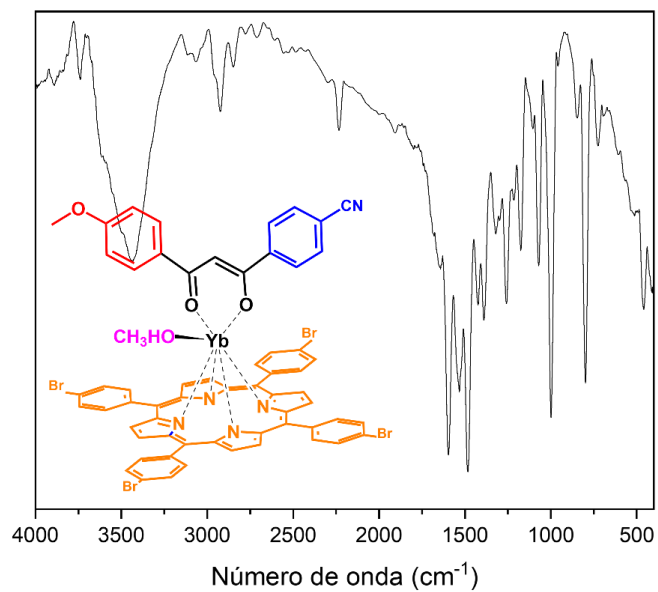


Figura A.23 Espectro FT-IR del compuesto **C1-Yb**

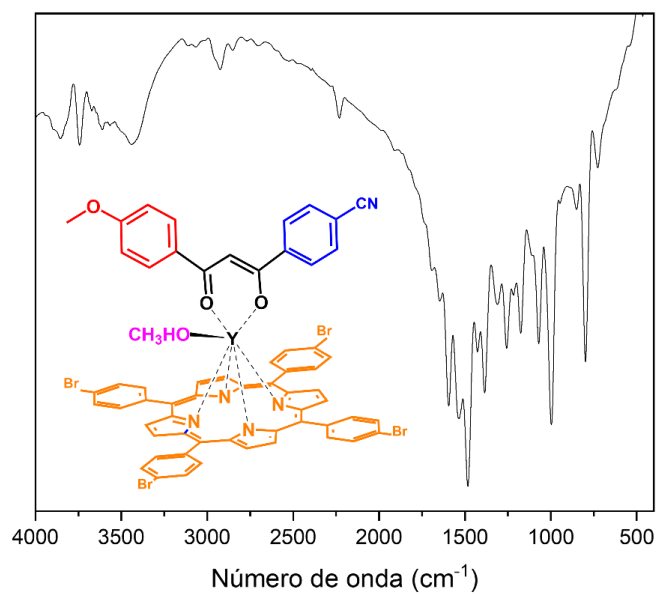


Figura A.24 Espectro FT-IR del compuesto **C1-Y**

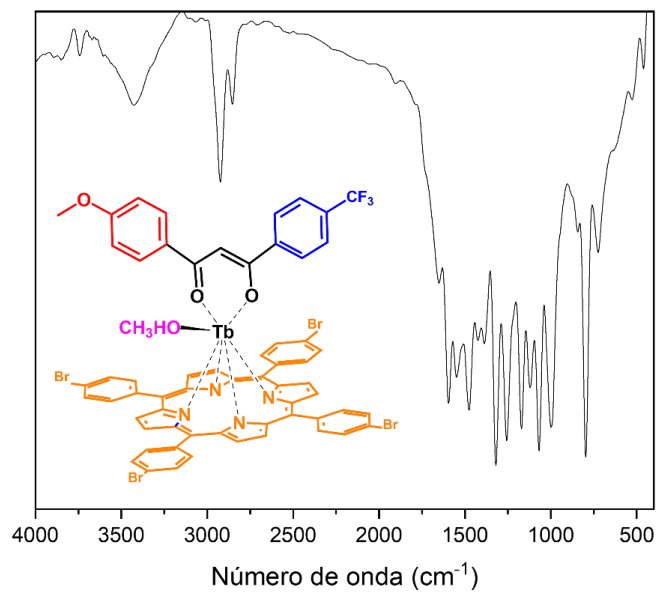


Figura A.25 Espectro FT-IR del compuesto **C2-Tb**

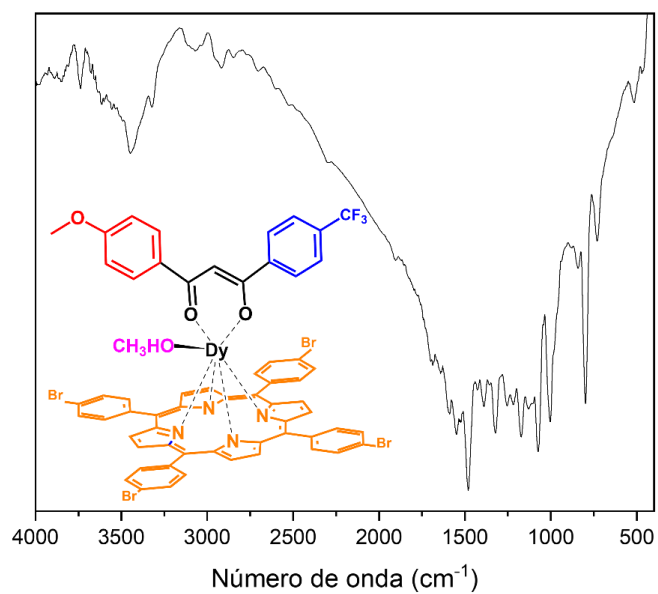


Figura A.26 Espectro FT-IR del compuesto **C2-Dy**

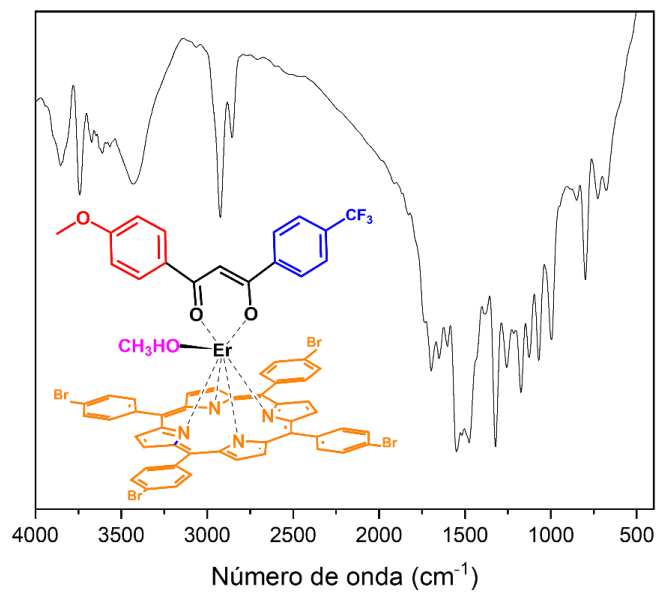


Figura A.27 Espectro FT-IR del compuesto **C2-Er**

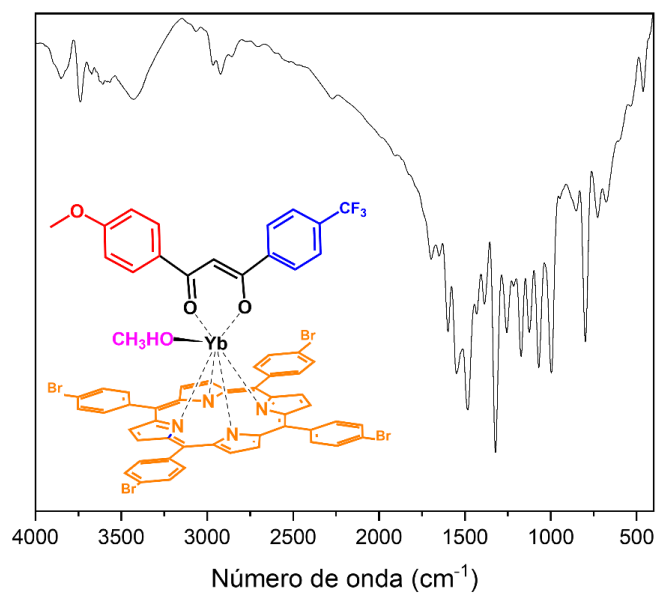


Figura A.28 Espectro FT-IR del compuesto **C2-Yb**

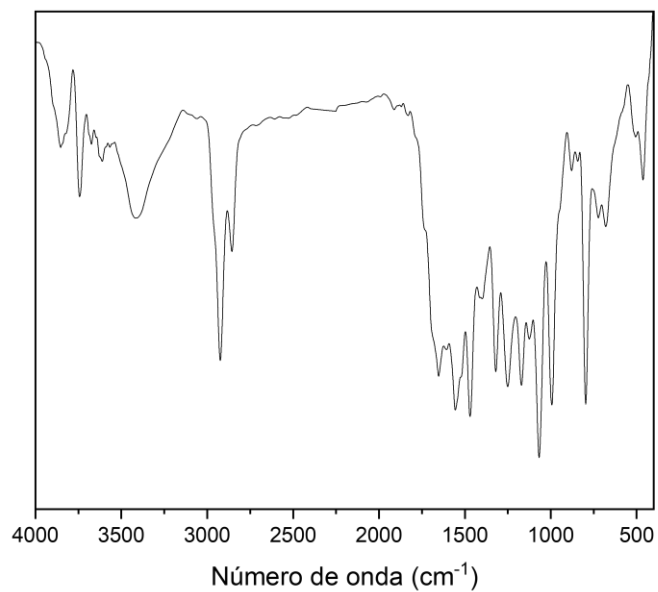


Figura A.29 Espectro FT-IR del compuesto **C2-Y**

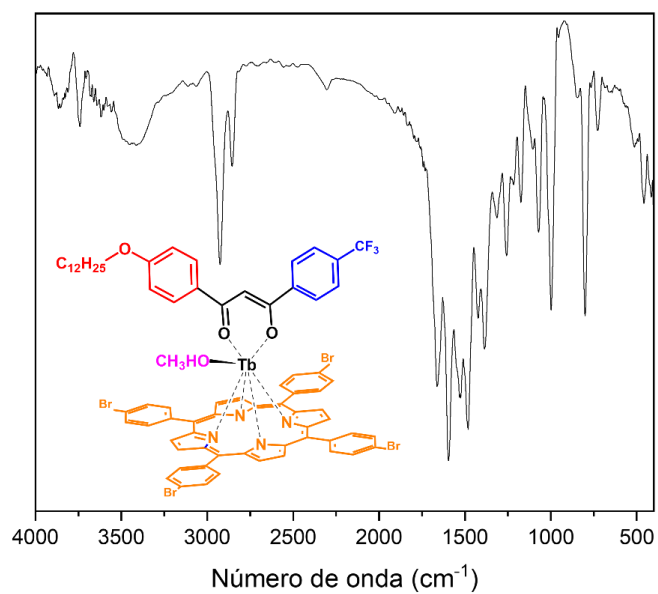


Figura A.30 Espectro FT-IR del compuesto **C3-Tb**

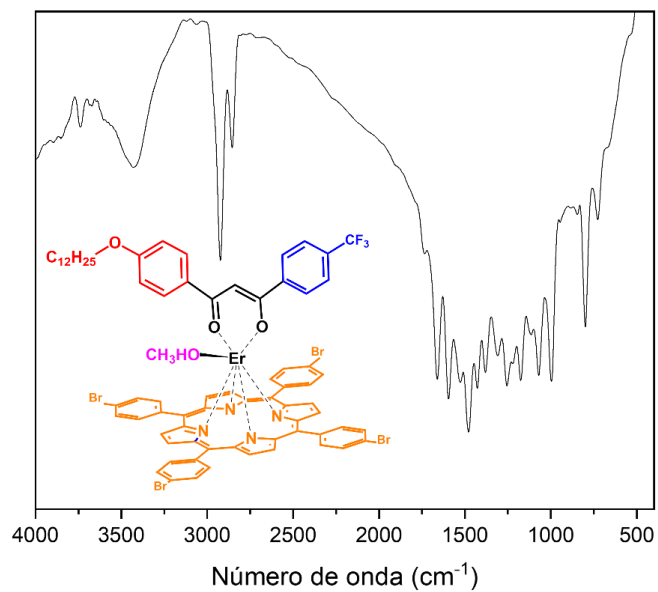


Figura A.31 Espectro FT-IR del compuesto **C3-Er**

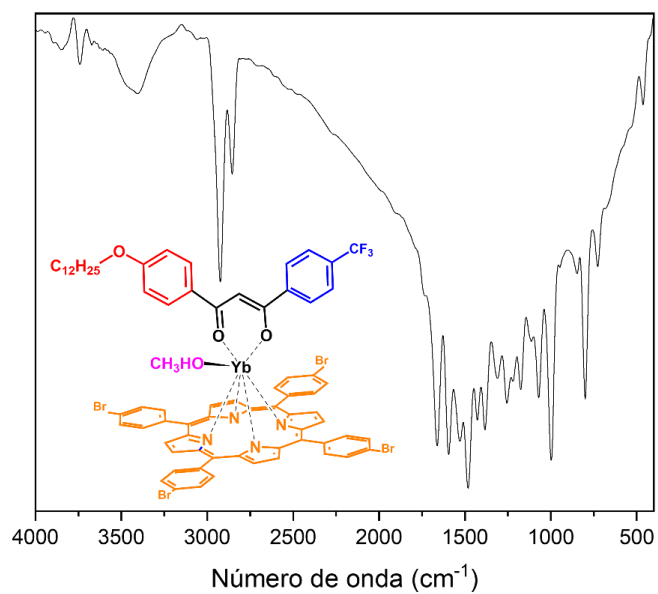


Figura A.32 Espectro FT-IR del compuesto **C3-Tb**

P1

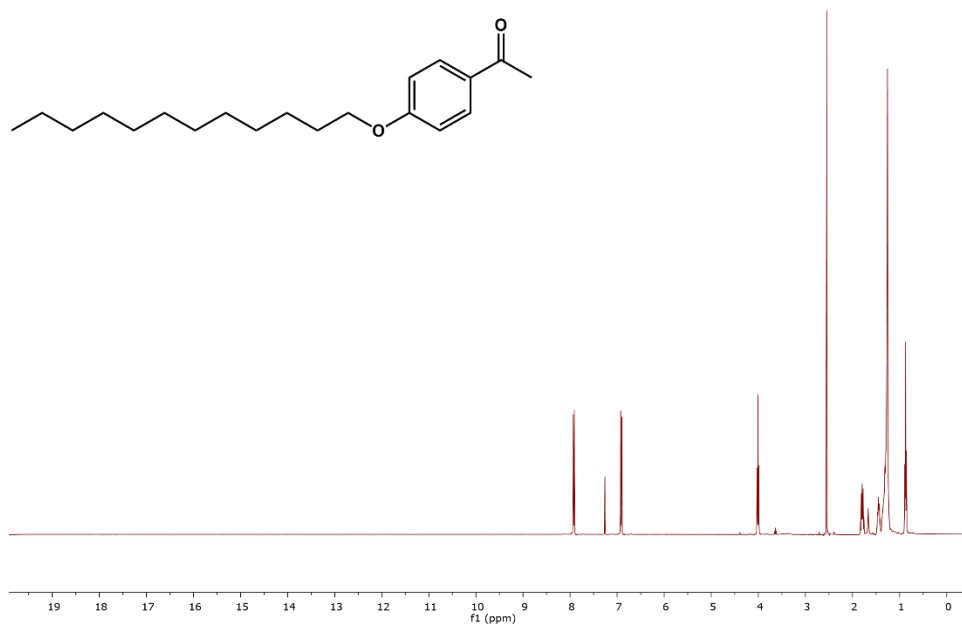


Figura A.33 Espectro RMN ¹H del compuesto **P1**

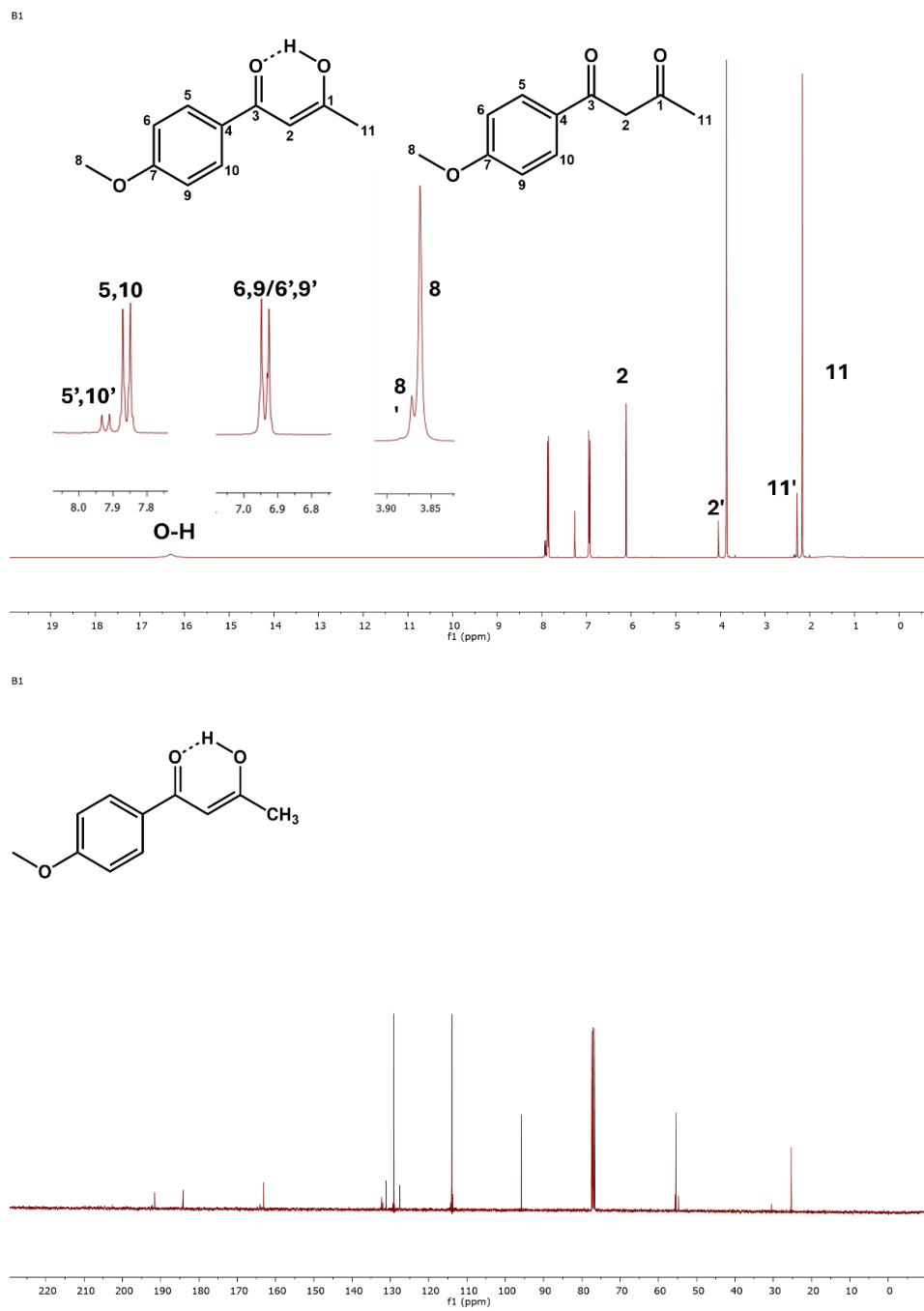
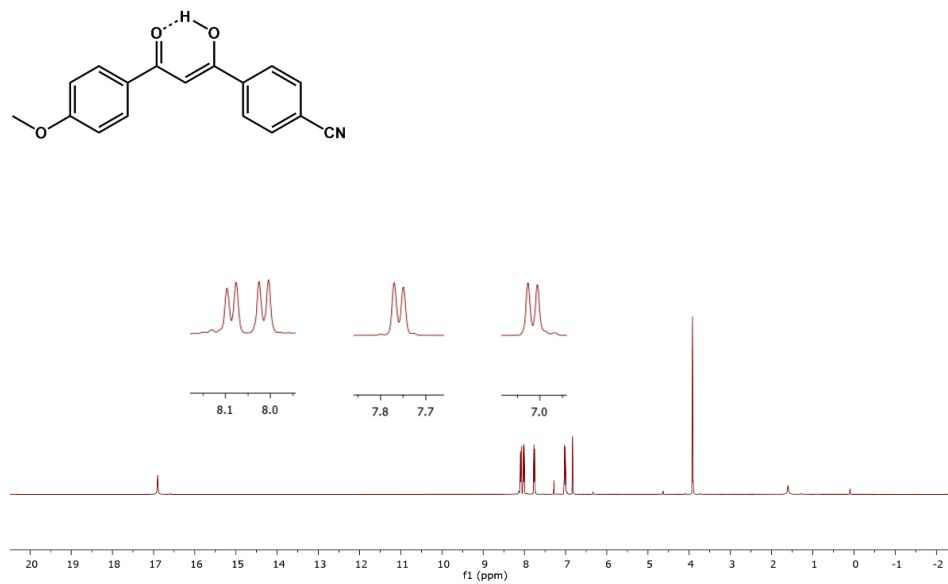


Figura A.34 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B1**

B2



B2

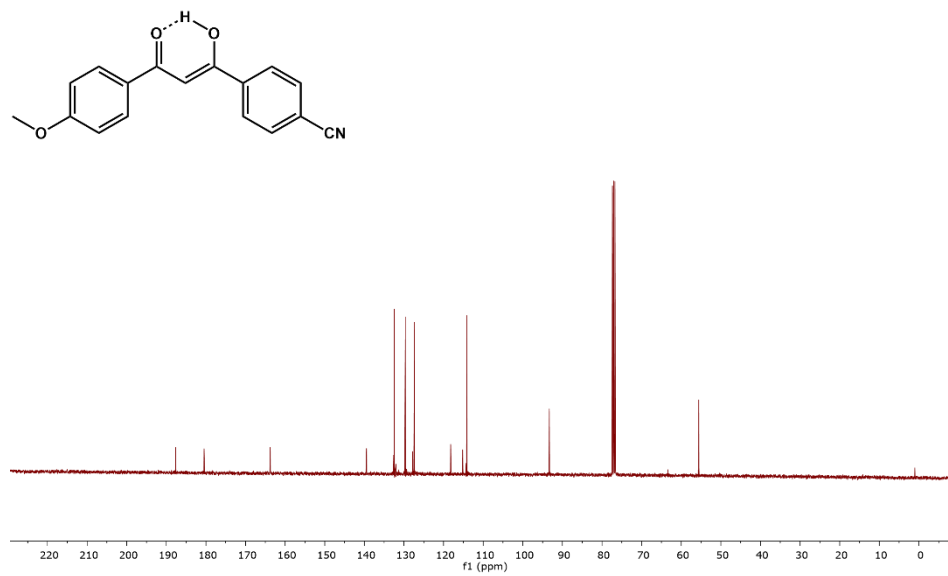


Figura A.35 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B2**

B3

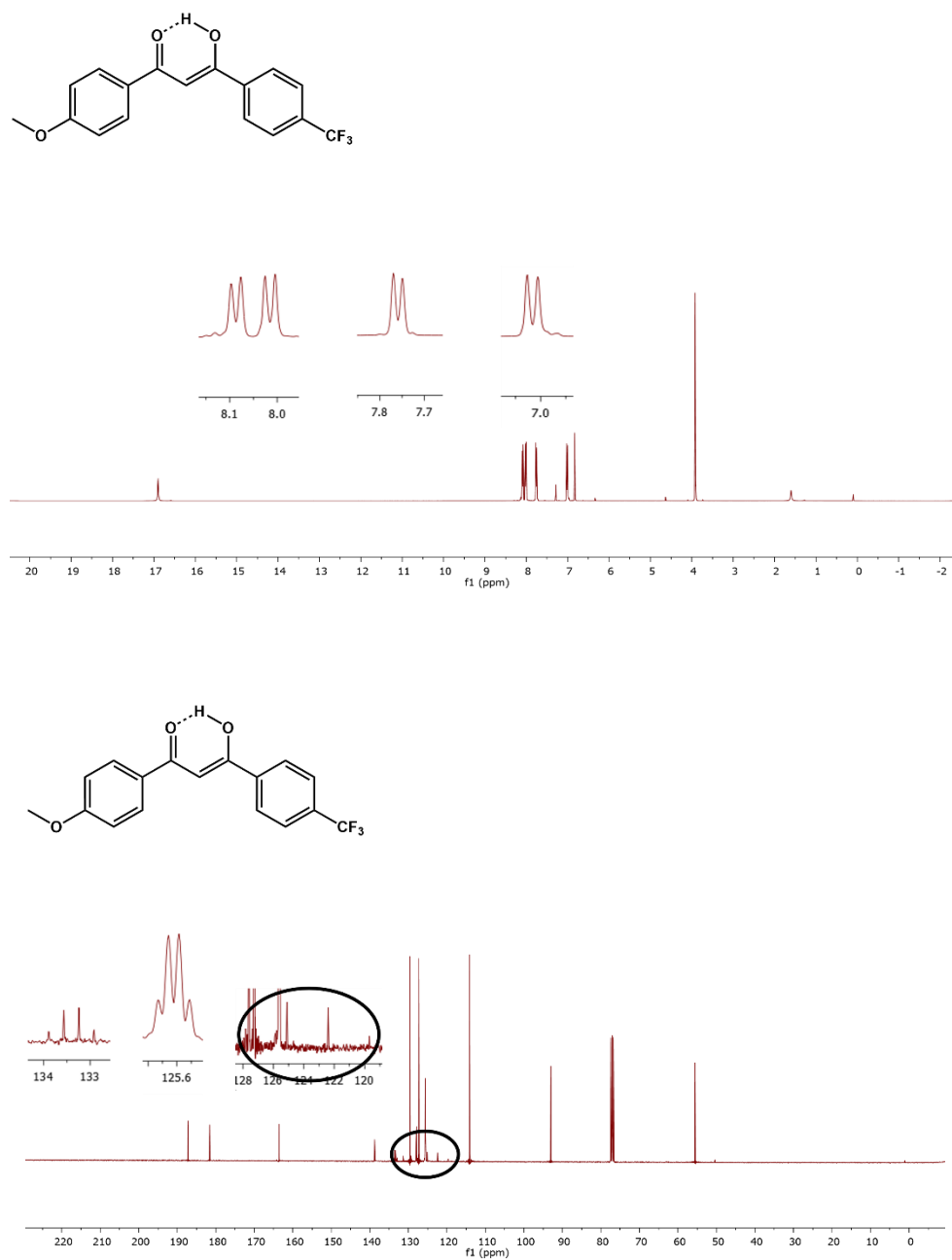
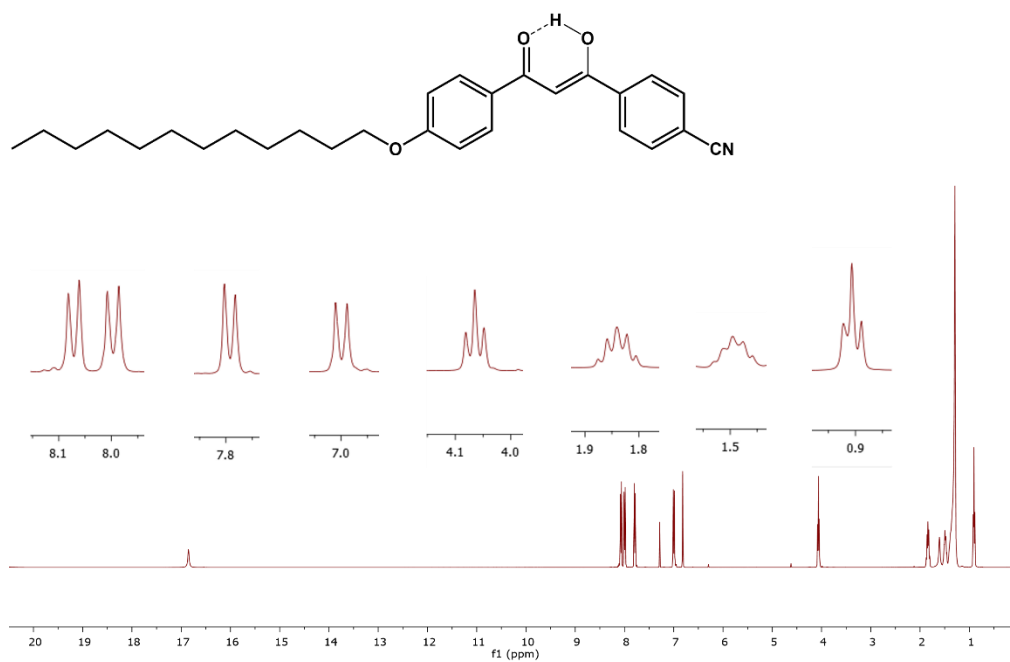


Figura A.36 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B3**

B4



B4

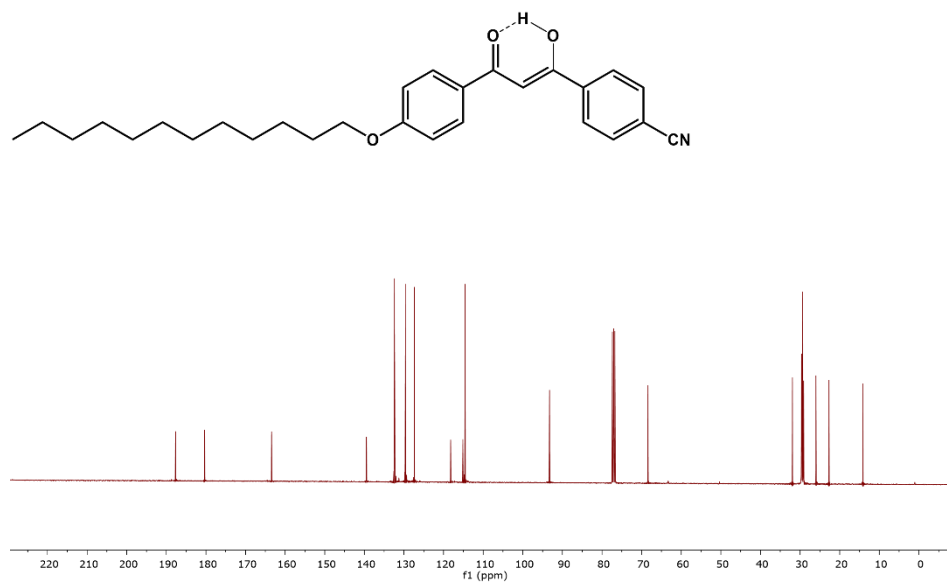
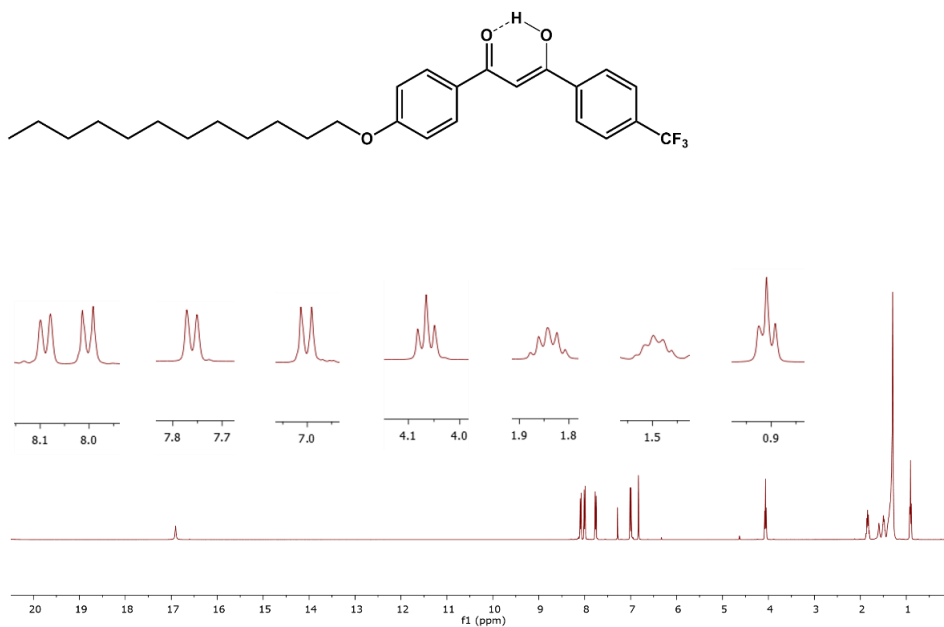


Figura A.37 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B4**

B5



B5

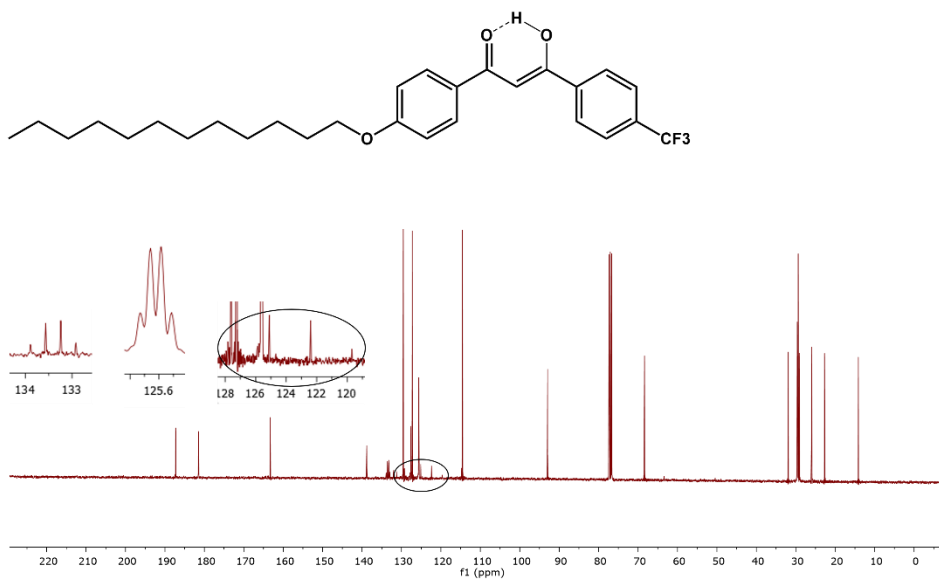


Figura A.38 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B5**

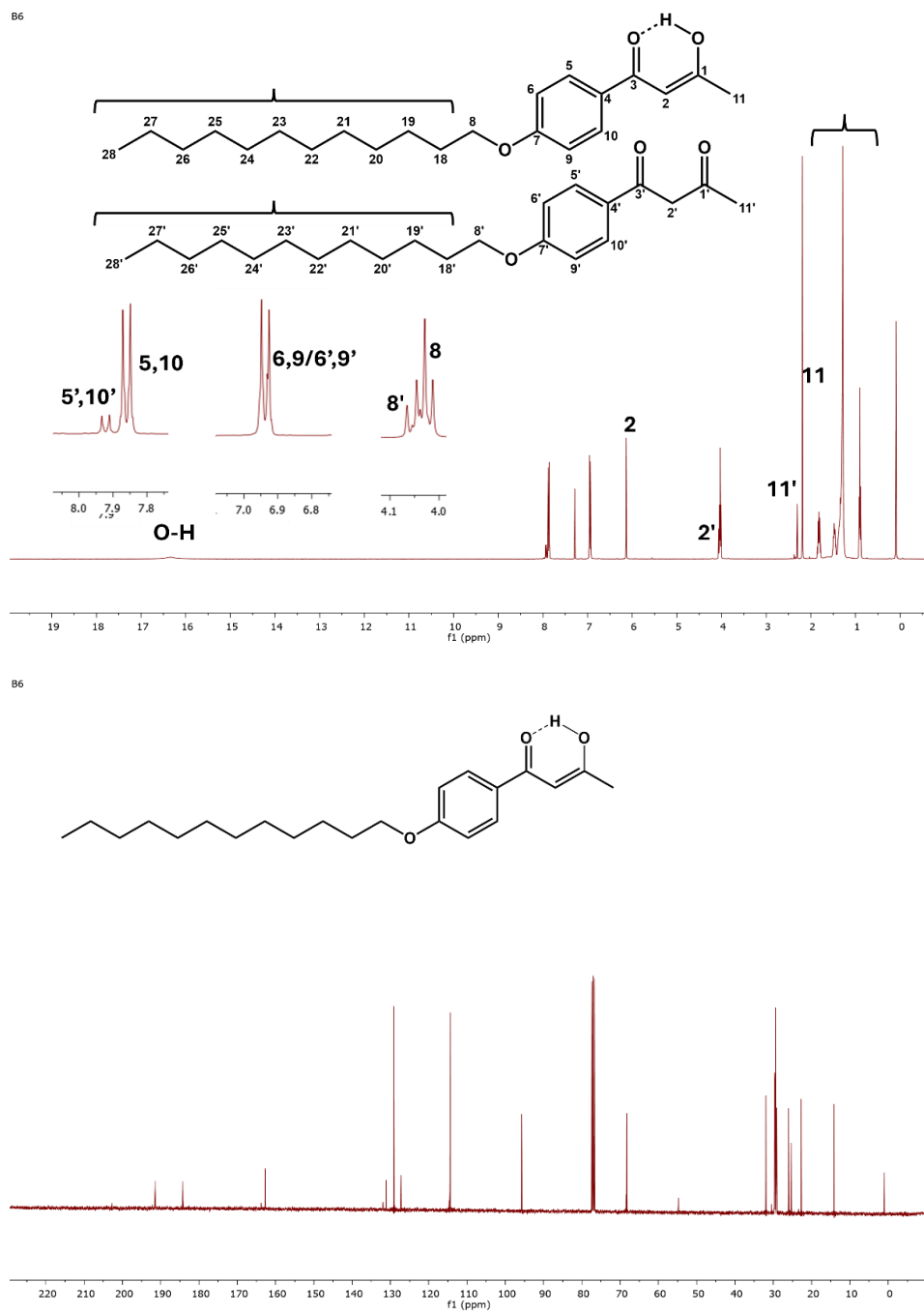


Figura A.39 Espectro RMN ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **B6**

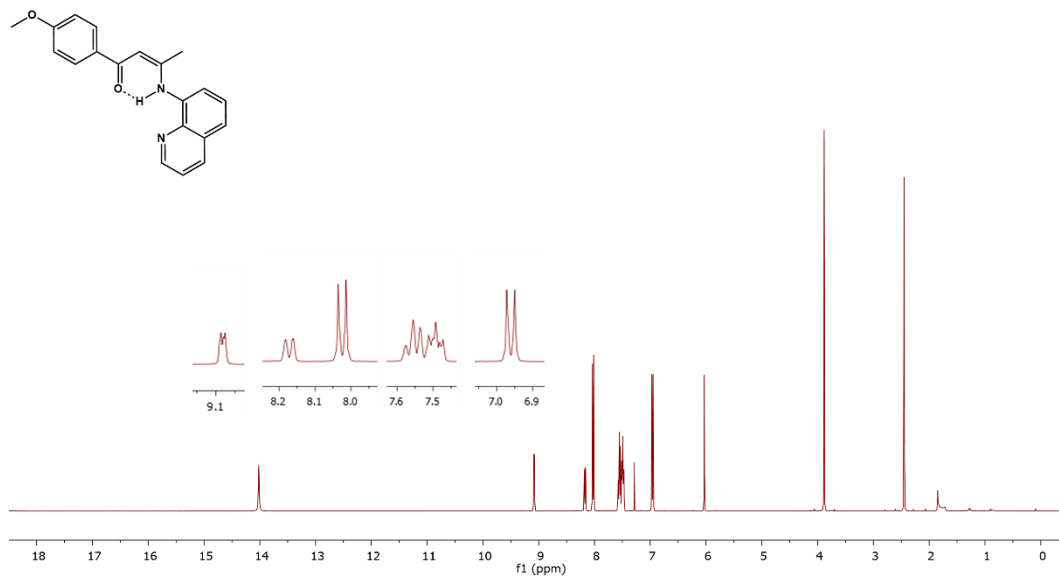


Figura A.40 Espectro RMN ^1H del compuesto **SB1**

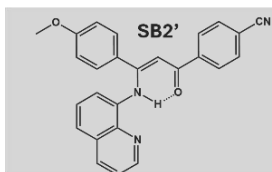
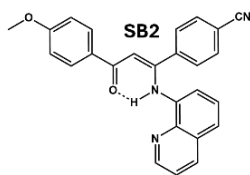


Figura A.41 Espectro RMN ^1H del compuesto **SB2** (superior) y mezcla de regioisómeros **SB2/SB2'** (inferior)

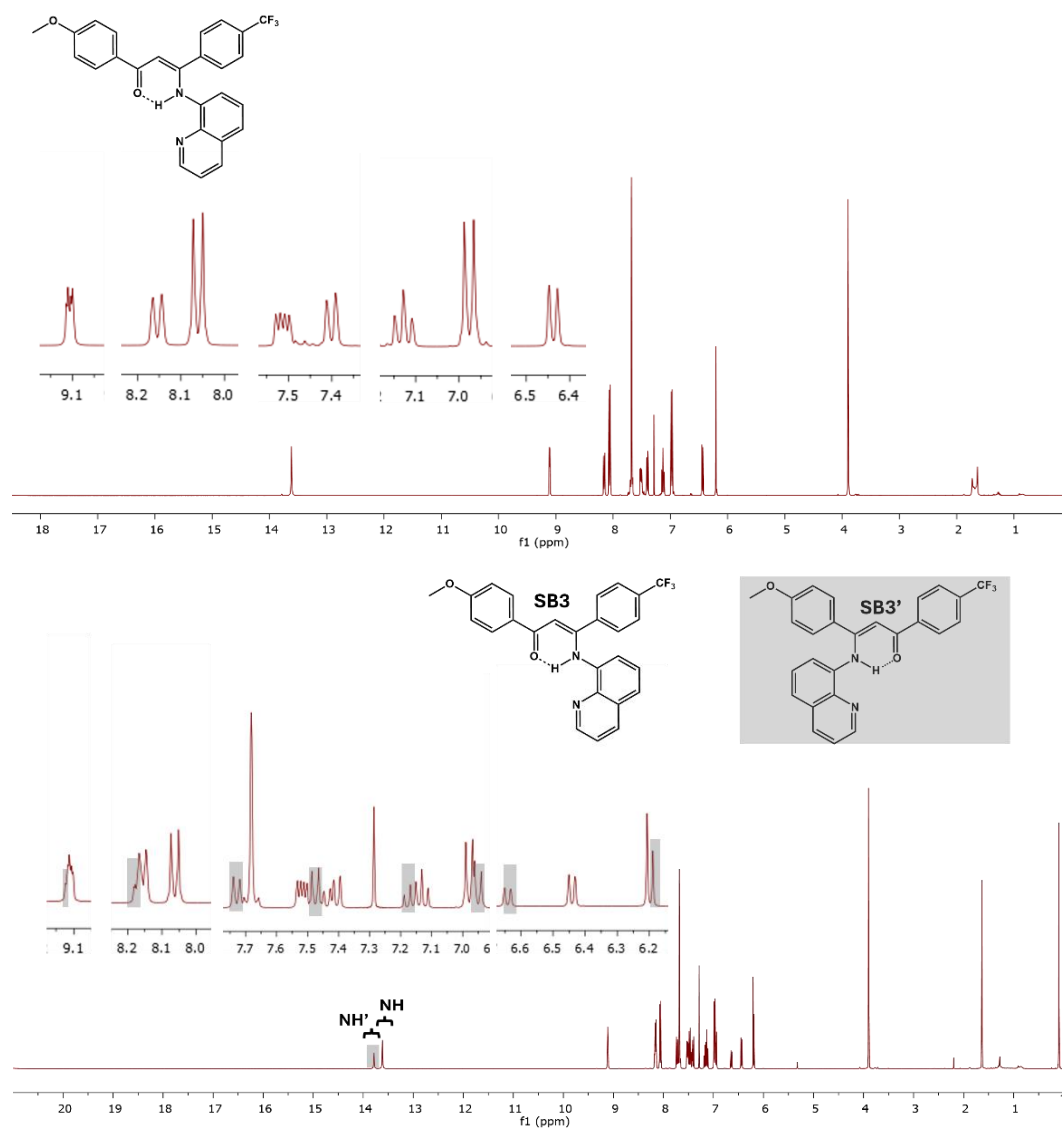


Figura A.42 Espectro RMN ^1H del compuesto **SB3** (superior) y mezcla de regioisómeros **SB3/SB3'** (inferior)

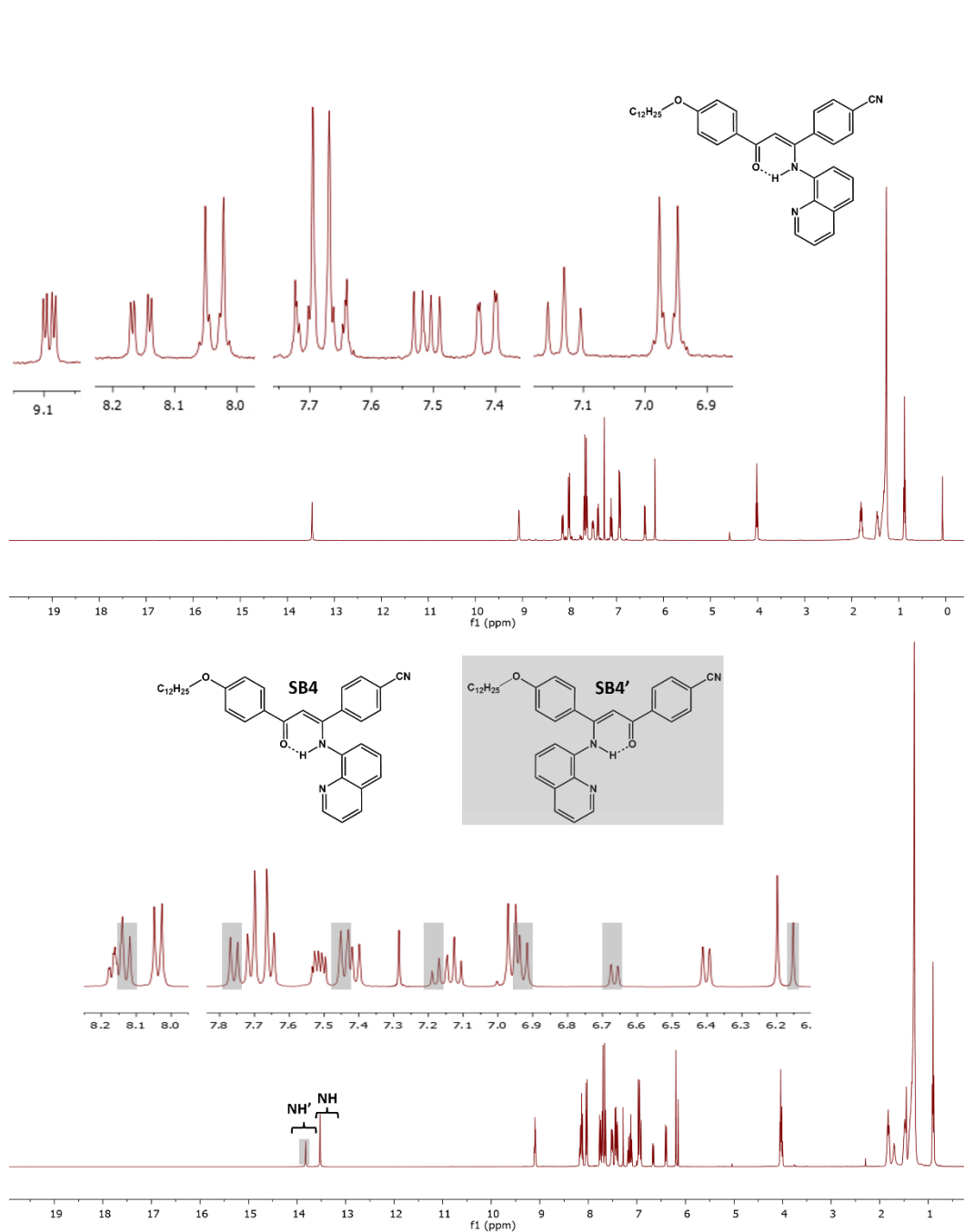


Figura A.43 Espectro RMN ^1H del compuesto **SB4** (superior) y mezcla de regioisómeros **SB4/SB4'** (inferior)

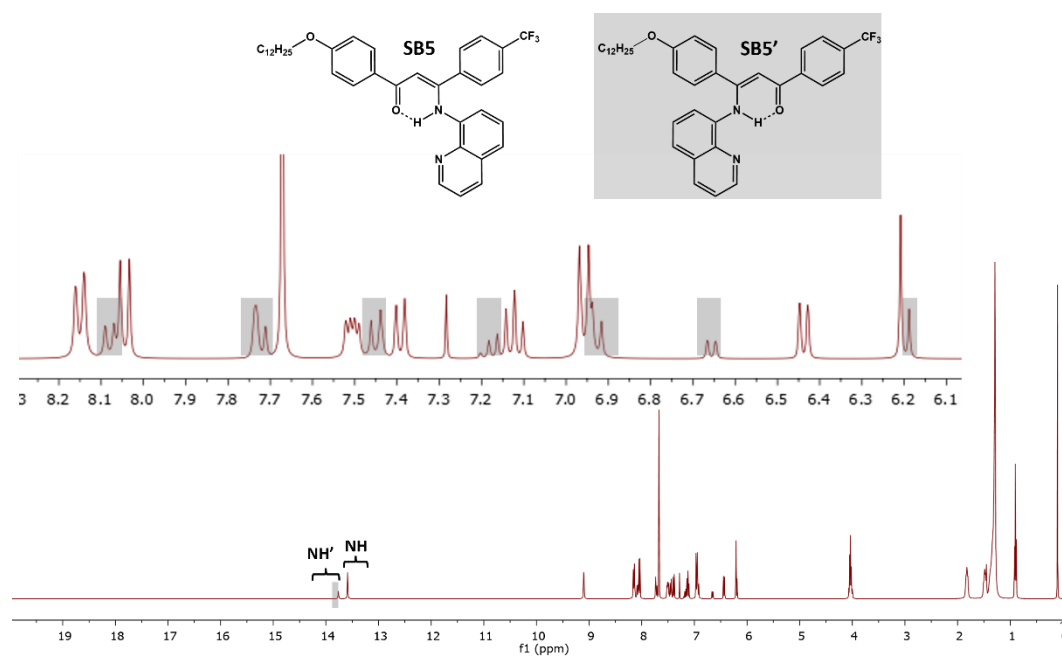
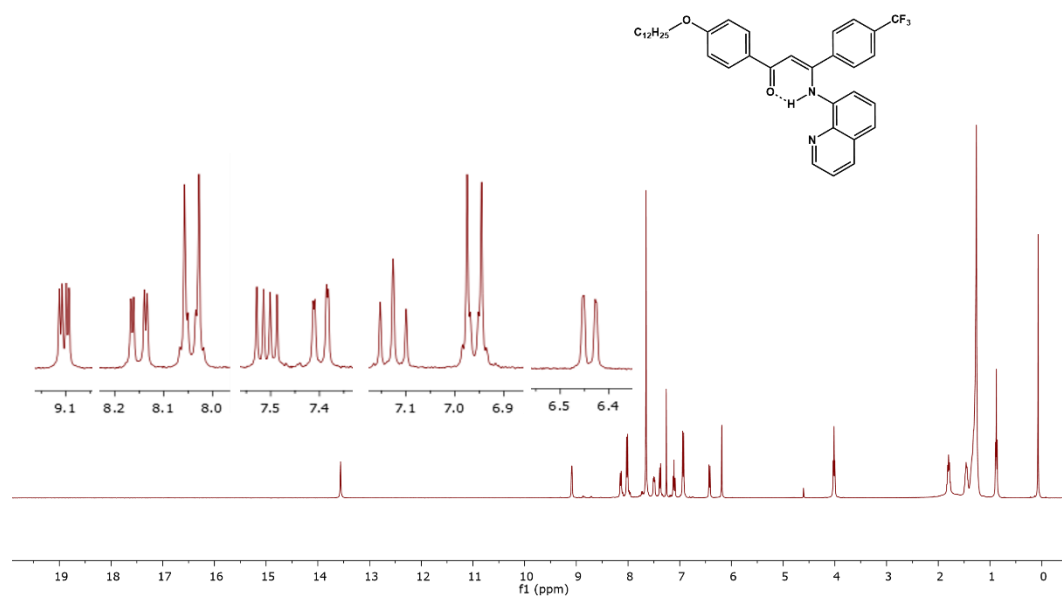


Figura A.44 Espectro RMN ¹H del compuesto **SB5** (superior) y mezcla de regioisómeros **SB5/SB5'** (inferior)

Espectros UV-visible:

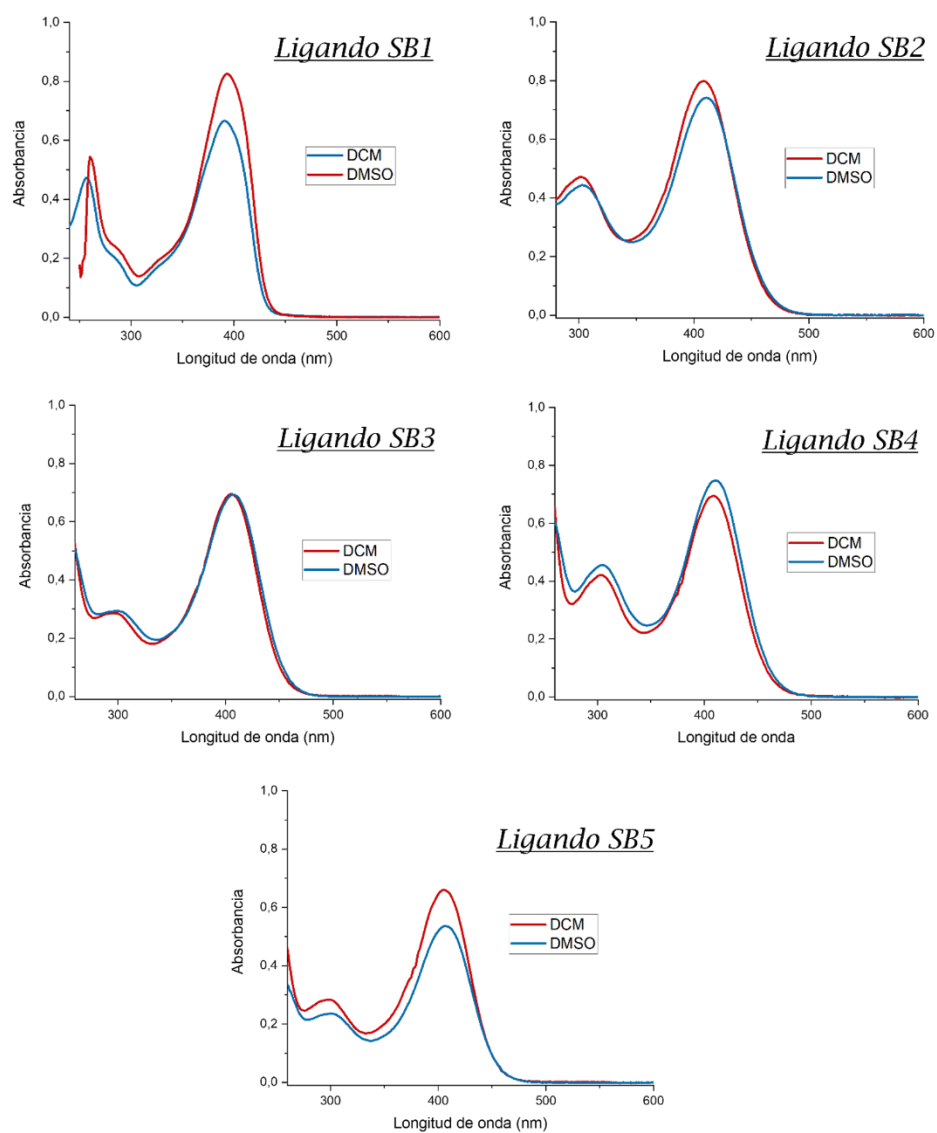


Figura A.45 Espectros de absorción UV-vis de ligandos bases de Schiff ONN SB1-SB5

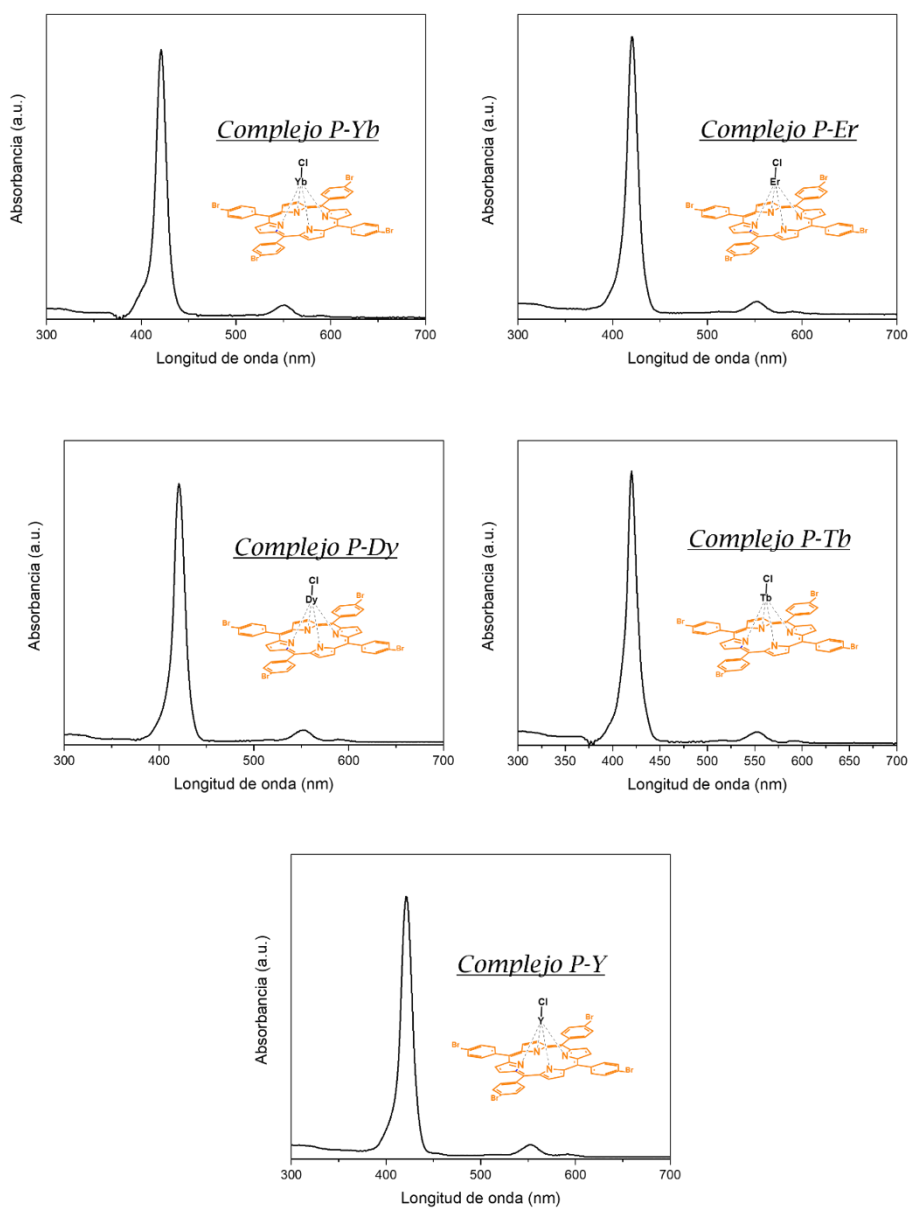


Figura A.46 Espectros de absorción UV-vis de compuestos metaloporfirínicos derivados de TR(III) **P-M**

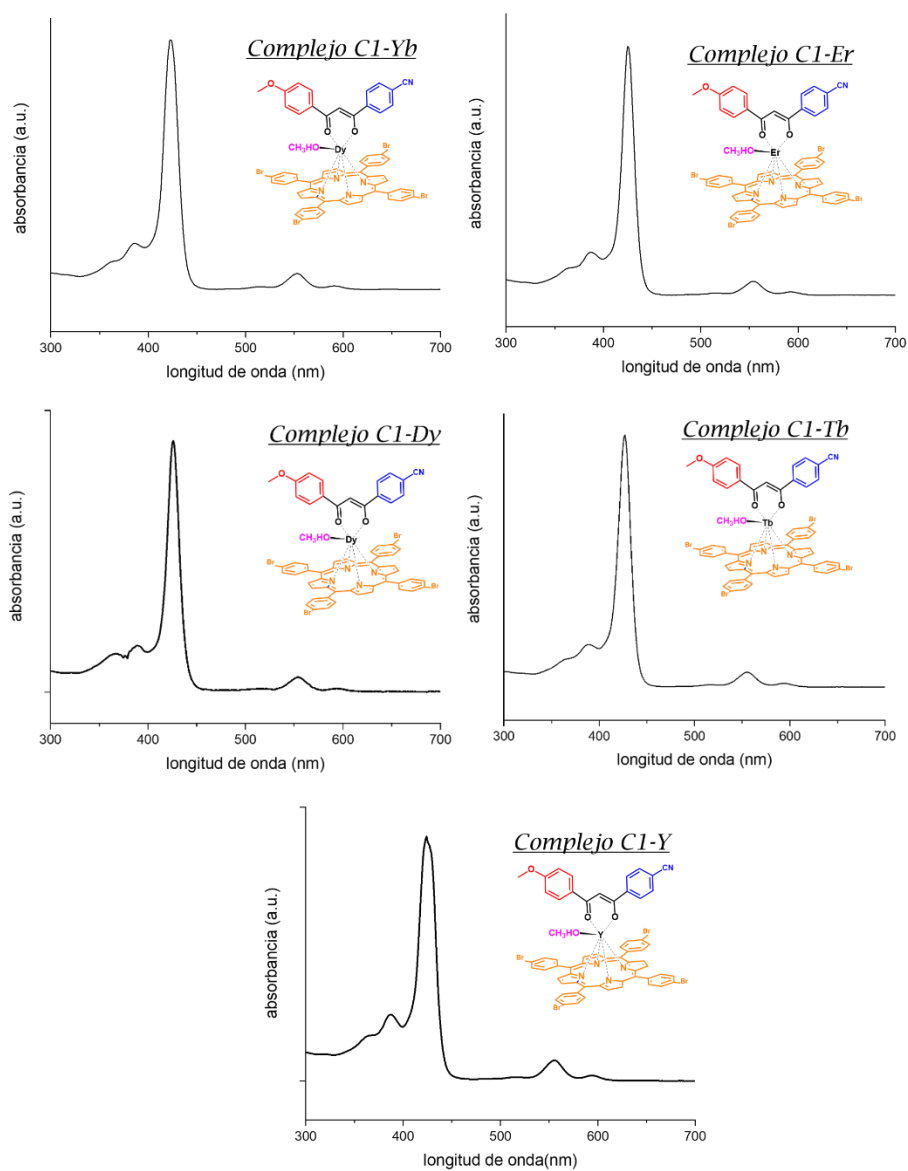


Figura A.47 Espectros de absorción UV-vis de compuestos metaloporfirínicos derivados de TR(III) **C1-M**

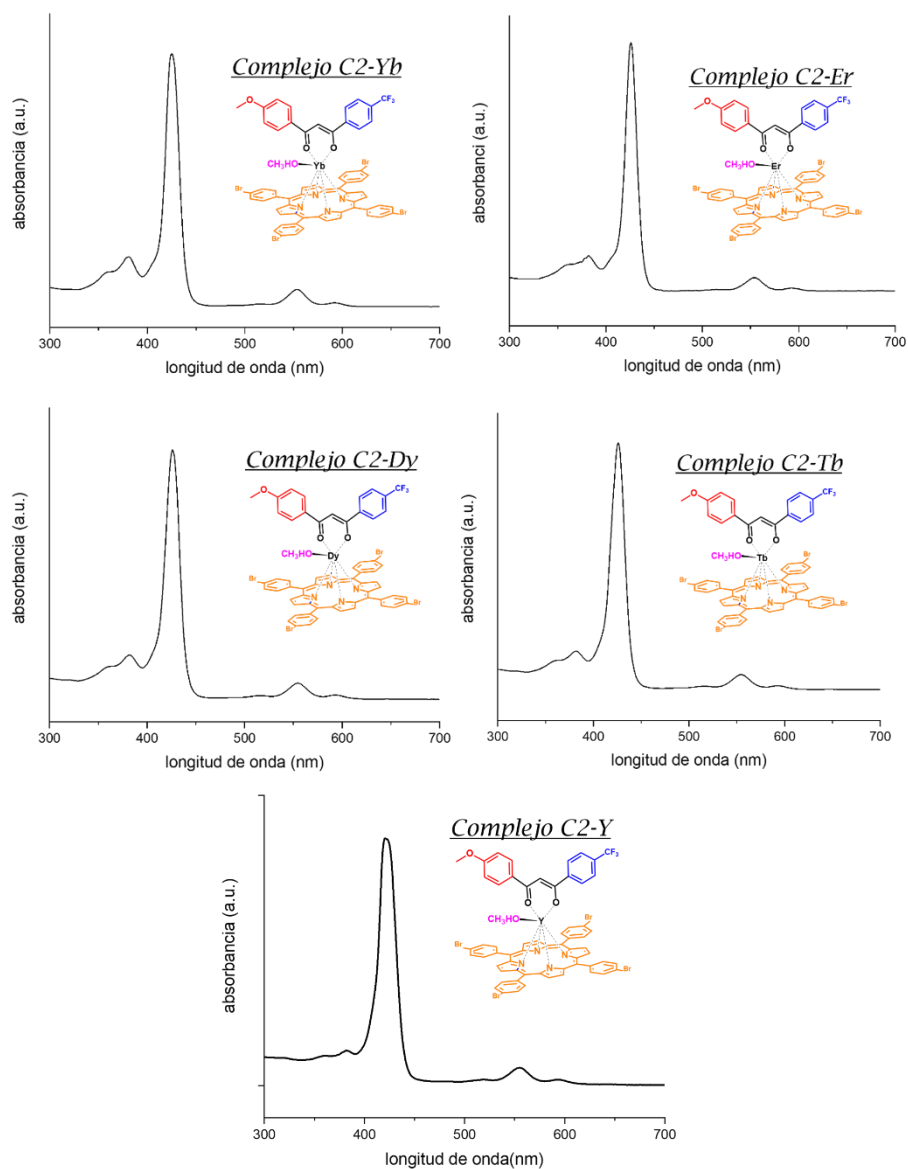


Figura A.48 Espectros de absorción UV-vis de compuestos metaloporfirínicos derivados de TR(III) **C2-M**

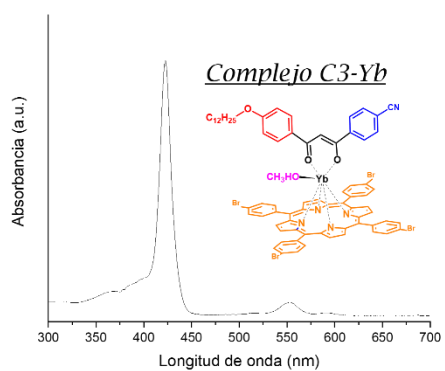
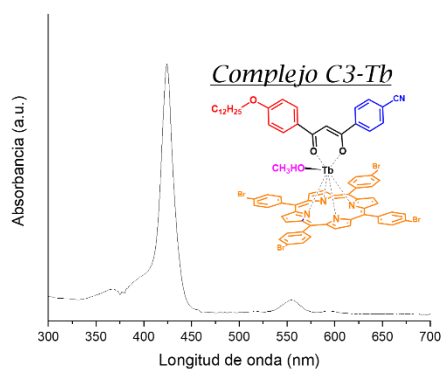
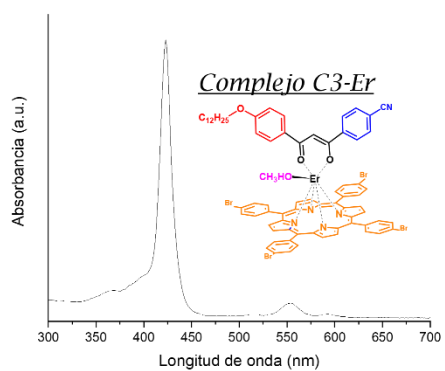


Figura A.49 Espectros de absorción UV-vis de compuestos metaloporfirínicos derivados de TR(III) **C3-M**

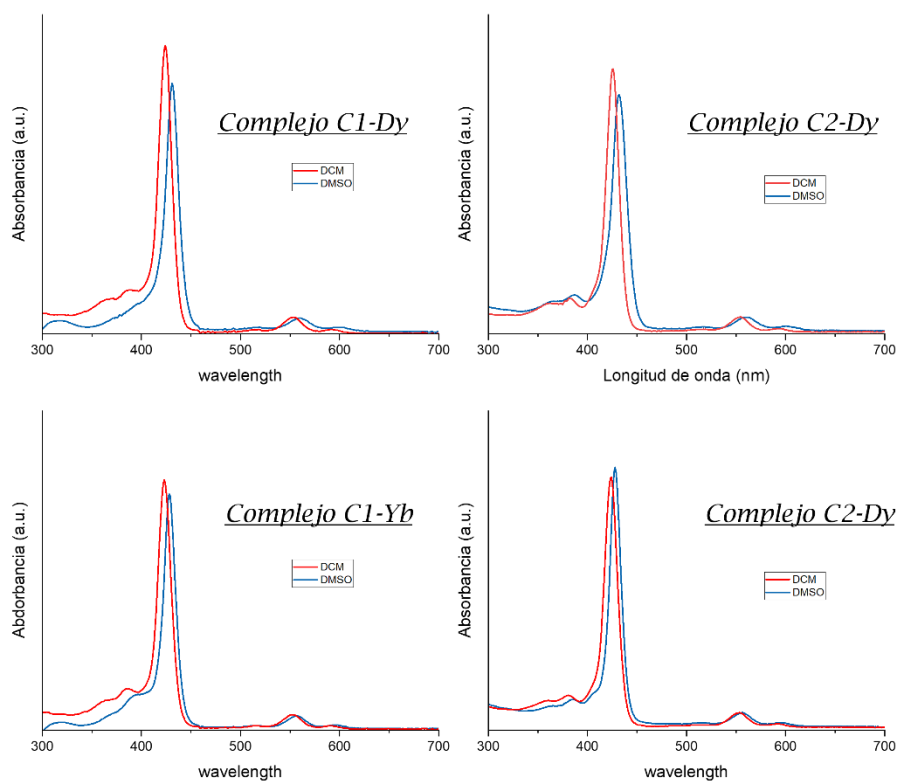


Figura A.50 Estudio solvatocrómico de compuestos de coordinación C1-Dy (superior izquierda), C2-Dy (superior derecha), C1-Er (inferior izquierda) y C2-Yb (inferior derecha), tomados en DCM (línea roja) y DMSO (línea azul).

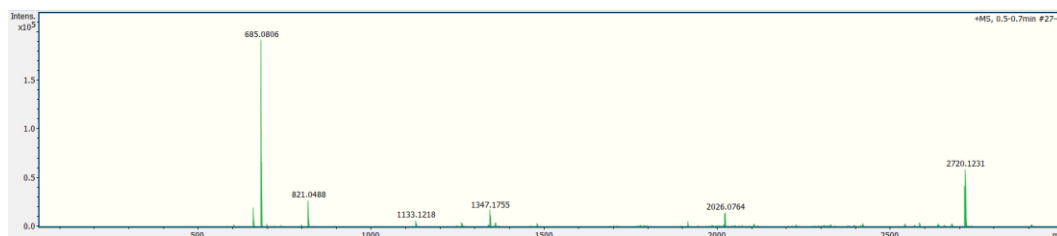


Figura A.51 Espectro de masas de **B1-Y** medido por MS-ESI

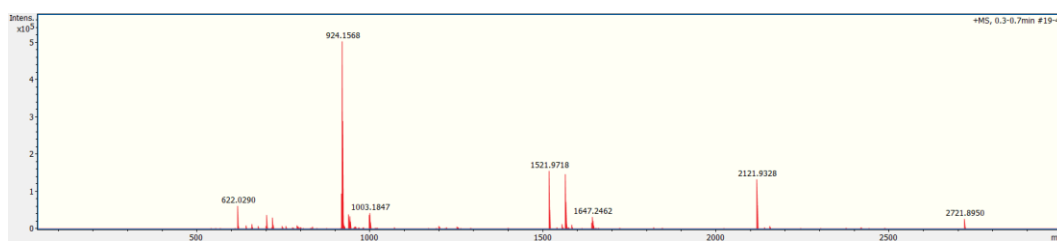


Figura A.52 Espectro de masas de **B2-Y** medido por MS-ESI

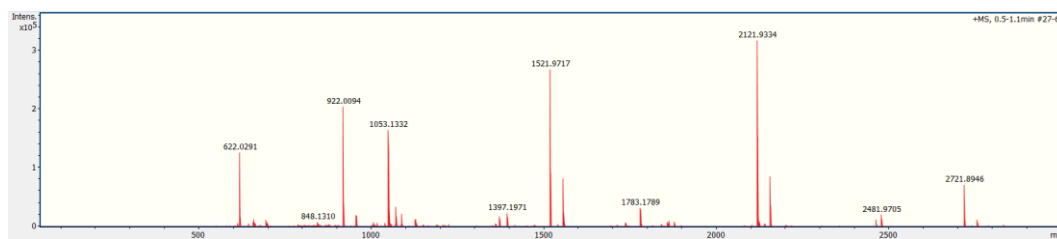


Figura A.53 Espectro de masas de **B3-Y** medido por MS-ESI

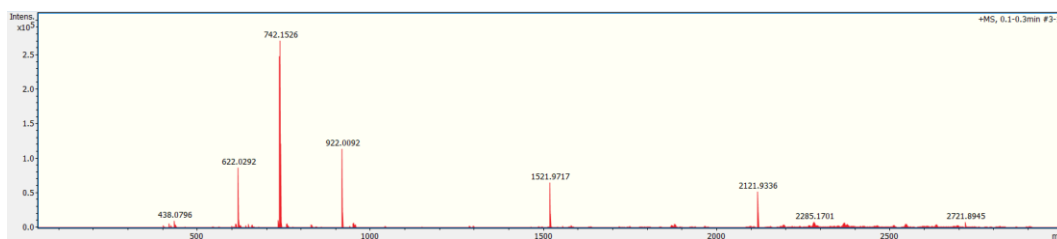


Figura A.54 Espectro de masas de **B1-Er** medido por MS-ESI

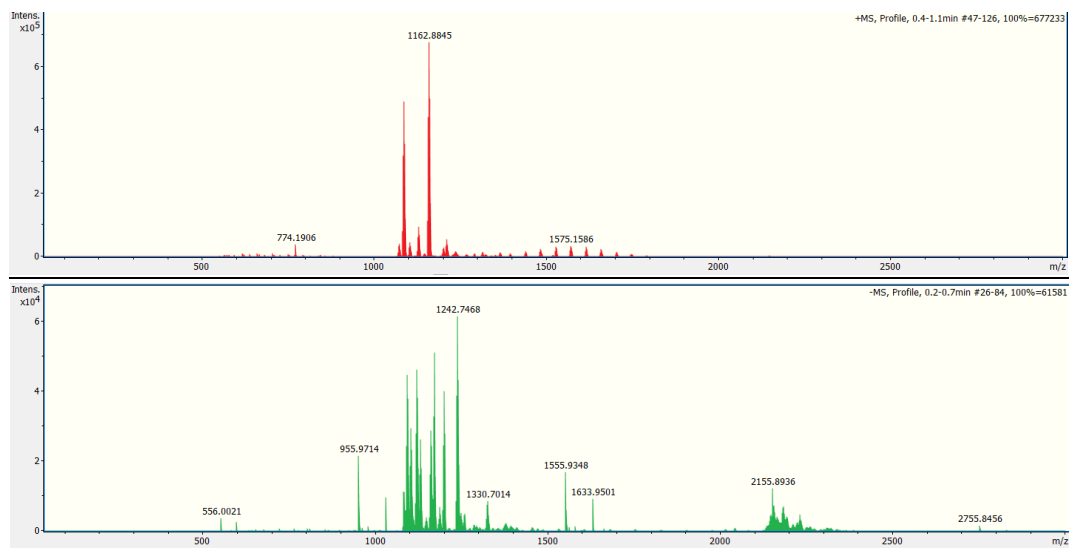


Figura A.55 Espectros de masas de **P-Y** medido por MS-ESI en modo positivo (superior) y modo negativo (inferior)

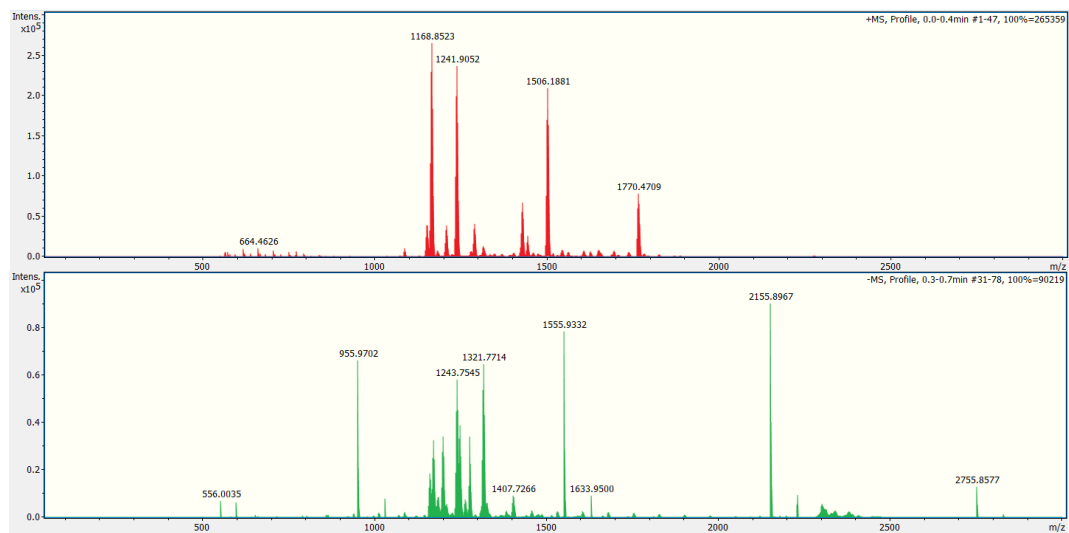


Figura A.56 Espectros de masas de **P-Er** medido por MS-ESI en modo positivo (superior) y modo negativo (inferior)

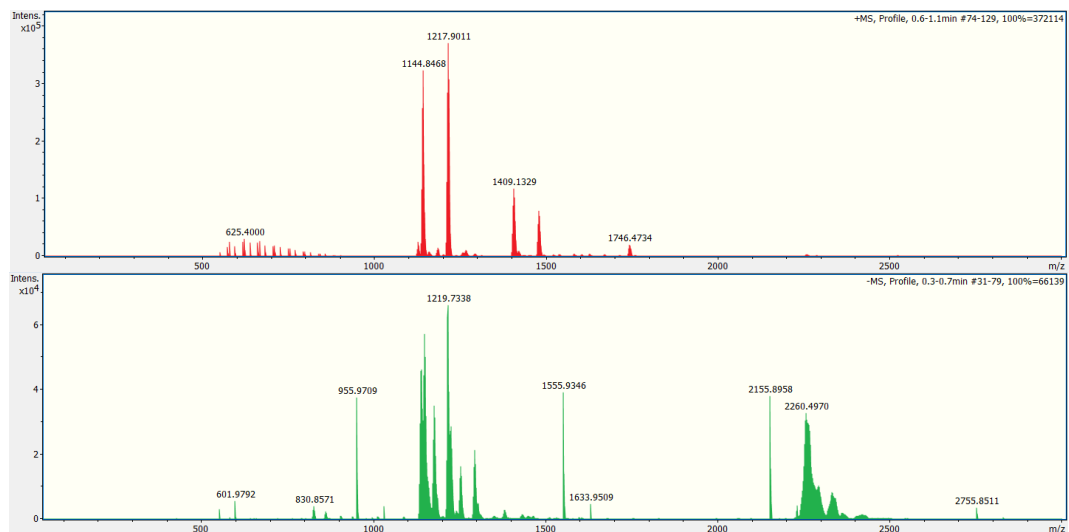


Figura A.57 Espectros de masas de **P-Nd** medido por MS-ESI en modo positivo (superior) y modo negativo (inferior)

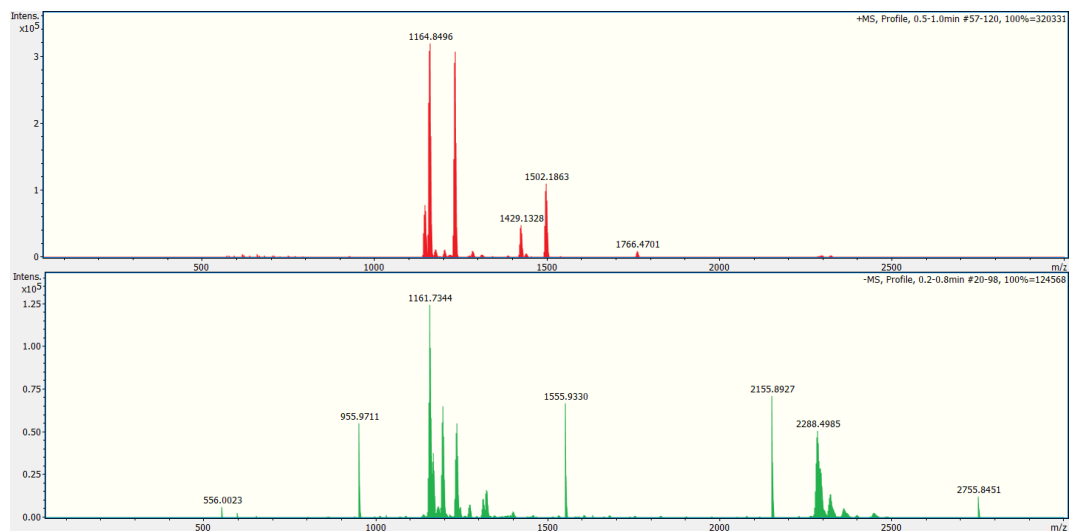


Figura A.58 Espectros de masas de **P-Dy** medido por MS-ESI en modo positivo (superior) y modo negativo (inferior)

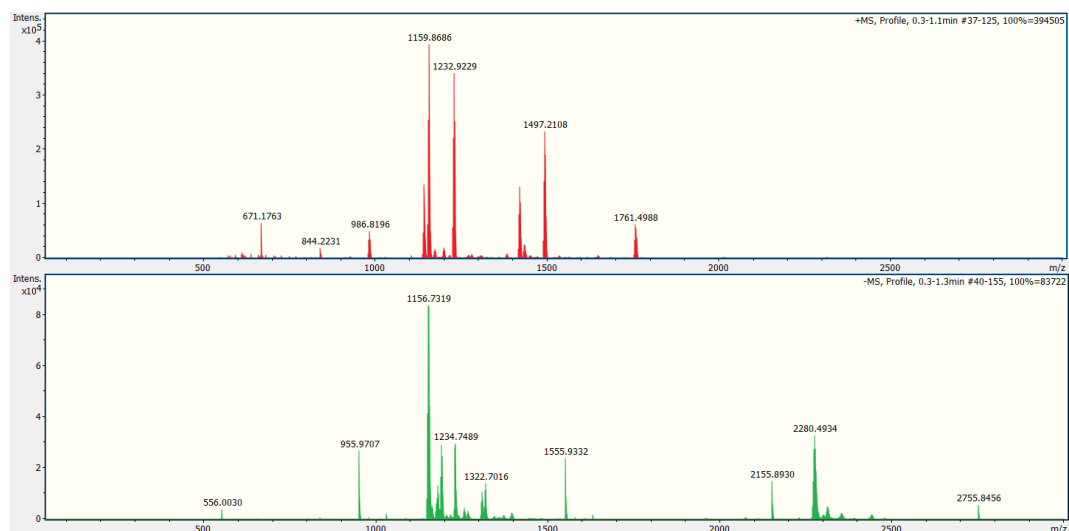


Figura A.59 Espectros de masas de **P-Tb** medido por MS-ESI en modo positivo (superior) y modo negativo (inferior)

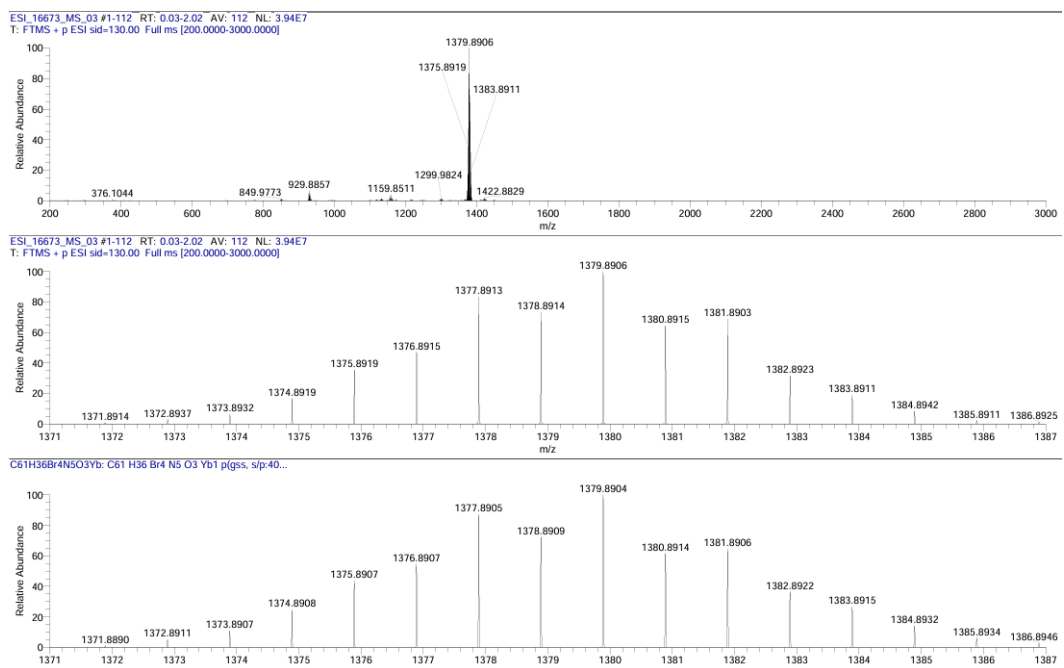


Figura A.60 Espectros de masas de **C1-Yb** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

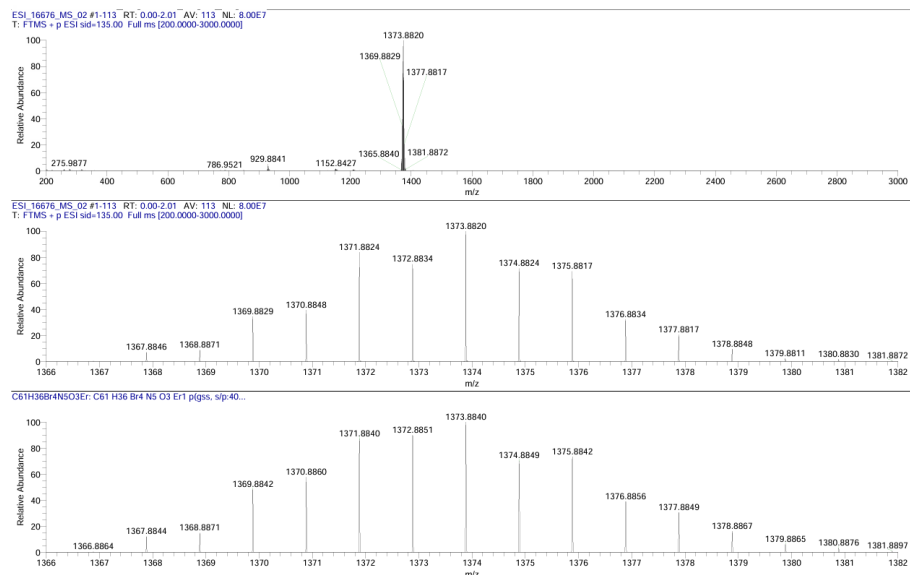


Figura A.61 Espectros de masas de **C1-Er** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

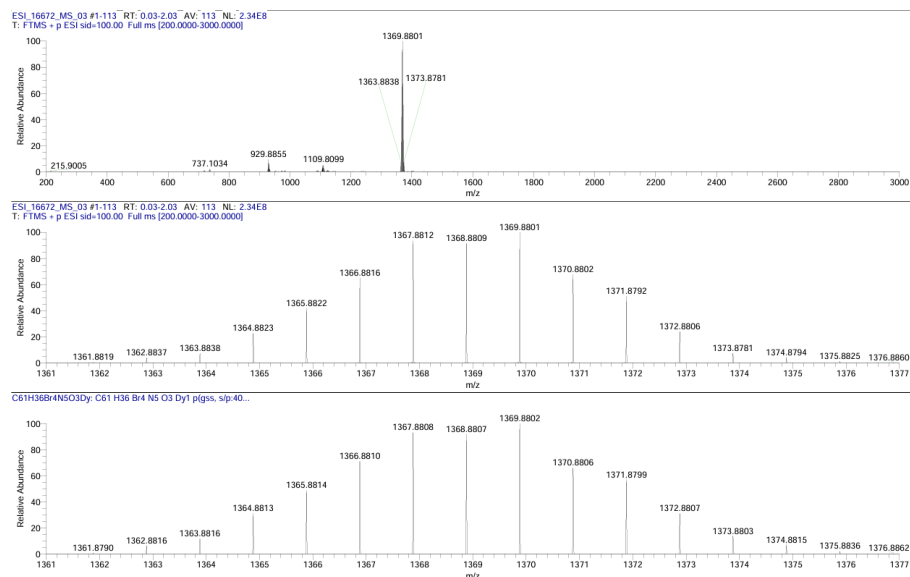


Figura A.62 Espectros de masas de **C1-Dy** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

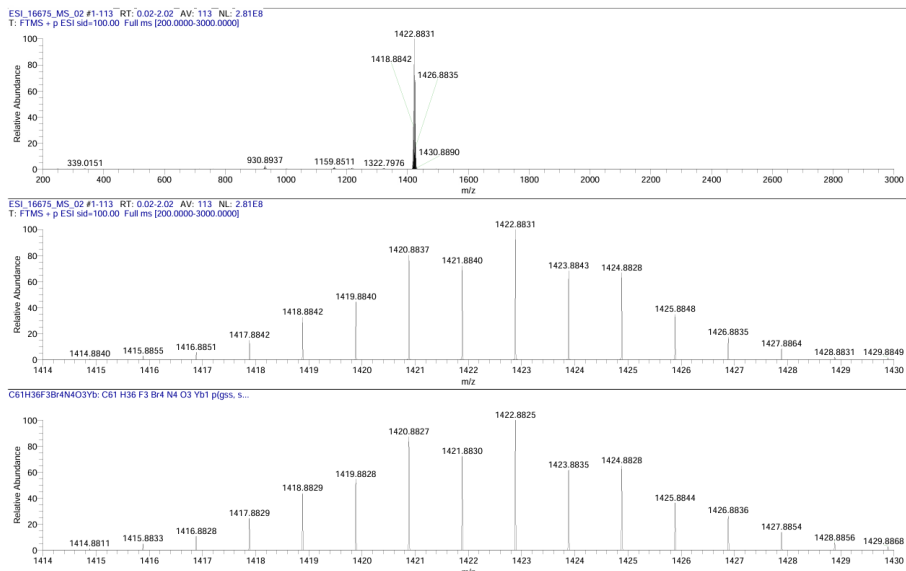


Figura A.63 Espectros de masas de **C2-Yb** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

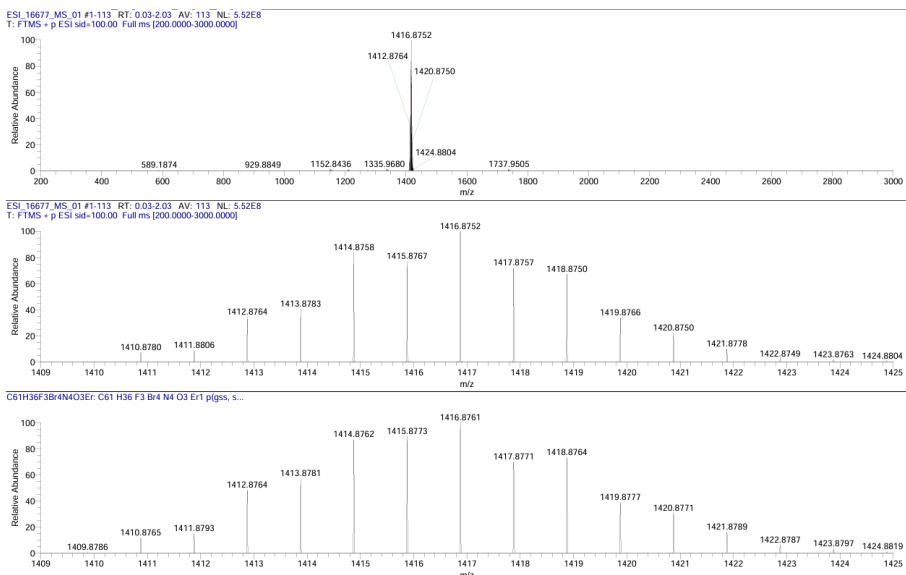


Figura A.64 Espectros de masas de **C2-Er** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

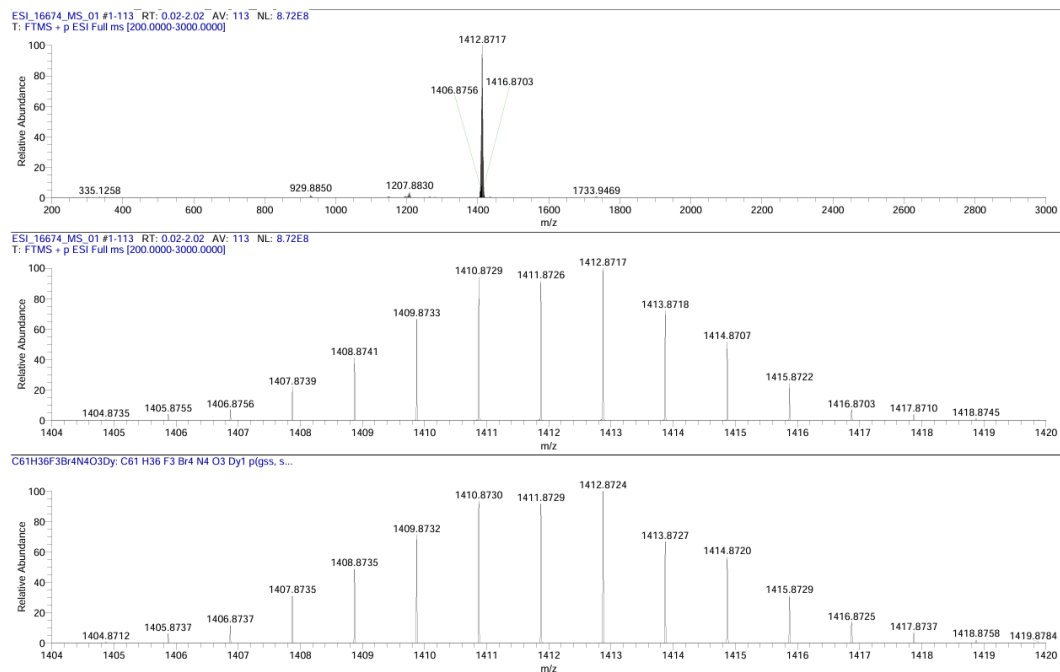


Figura A.65 Espectros de masas de **C2-Dy** medido por MS-ESI. Espectro completo (superior), ion molecular experimental (medio) y ion molecular calculado (inferior)

Tablas: Información Cristalográfica

Tabla A.1 Información cristalográfica de compuesto **B1**

Formula empírica	C ₁₁ H ₁₂ O ₃
Masa molar, g mol ⁻¹	192.21
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	8.5581(2)
b (Å)	27.5223(9)
c (Å)	9.5105(3)
α (°)	90
β (°)	110.0510(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2104.31(11)
Z	8
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.213
μ/mm ⁻¹	0.088
F(000)	816.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.18 × 0.17 × 0.062
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	4.794 to 58.264
rango h, k, l	-11/9, -37/37, -13/13
No. Refl. collectadas	47022
No. Refl. independientes	5648 [R _{int} = 0.0616, R _{sigma} = 0.0352]
Datos/restricciones/parámetros	5648/0/259
Goof (F ²)	1.038
Índices R finales [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0715, wR ₂ = 0.2359
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.1223, wR ₂ = 0.2873
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.46/-0.47

Tabla A.2 Información cristalográfica de compuesto **B3**

Formula empírica	C ₁₇ H ₁₃ F ₃ O ₃
Masa molar, g mol ⁻¹	322.27
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	orthorhombic
Grupo espacial	Pbca
a (Å)	7.4408(4)
b (Å)	11.9210(6)
c (Å)	33.6613(13)
α (Å)	90
β (Å)	90
γ (Å)	90
Volumen (Å ³)	2985.8(2)
Z	8
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.434
μ/mm ⁻¹	0.122
F(000)	1328.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.151 × 0.136 × 0.071
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	4.84 to 54.196
rango h, k, l	-7 / 9, -15 / 15, -43 / 38
No. Refl. collectadas	23304
No. Refl. independientes	3281 [R _{int} = 0.0456, R _{sigma} = 0.0337]
Datos/restricciones/parámetros	3281/39/237
Goof (F ²)	1.040
Índices R finales [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0539, wR ₂ = 0.1520
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0902, wR ₂ = 0.1775
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.17/-0.14

Tabla A.3 Información cristalográfica de compuesto **SB1**

Formula empírica	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂
Masa molar, g mol ⁻¹	318.36
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a (Å)	7.4516(3)
b (Å)	22.3305(10)
c (Å)	10.1970(4)
α (Å)	90
β (Å)	109.8860(10)
γ (Å)	90
Volumen (Å ³)	1595.58(12)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.325
μ/mm ⁻¹	0.087
F(000)	672.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 × 0.22 × 0.16
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	4.622 to 72.64
rango h, k, l	-12/12, -37/37, -16/16
No. Refl. collectadas	47985
No. Refl. independientes	7732 [R _{int} = 0.0740, R _{sigma} = 0.0419]
Datos/restricciones/parámetros	7732/0/219
Goof (F ²)	1.017
Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.1539
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0908, wR ₂ = 0.1804
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.39/-0.20

Tabla A.4 Información cristalográfica de compuesto **SB2**

Formula empírica	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ O ₂
Masa molar, g mol ⁻¹	405.44
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	triclinic
Grupo espacial	P $\bar{1}$
a (Å)	8.1445(3)
b (Å)	10.5294(3)
c (Å)	12.8440(4)
α (Å)	98.0710(10)
β (Å)	103.4230(10)
γ (Å)	90.2180(10)
Volumen (Å ³)	1060.00(6)
Z	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.270
μ/mm^{-1}	0.082
F(000)	424.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.29 × 0.24 × 0.069
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ rango (°)	4.734 to 70.148
rango h, k, l	-13/13, -16/16, -20/20
No. Refl. collectadas	51112
No. Refl. independientes	9346 [R_{int} = 0.0661, R_{sigma} = 0.0526]
Datos/restricciones/parámetros	9346/0/281
Goof (F ²)	1.023
Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0685, wR_2 = 0.1955
Índices R (todos los datos)	R_1 = 0.1392, wR_2 = 0.2434
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.26/-0.16

Tabla A.5 Información cristalográfica de compuesto **SB3**

Formula empírica	C ₂₆ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₂
Masa molar, g mol ⁻¹	448.43
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	17.6152(6)
b (Å)	9.2876(3)
c (Å)	13.5040(4)
α (°)	90
β (°)	92.3570(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2207.42(12)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.349
μ/mm ⁻¹	0.103
F(000)	928.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.26 × 0.26 × 0.11
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	4.628 to 67.604
rango h, k, l	-27 /27, -14 /14, -21 /21
No. Refl. collectadas	59859
No. Refl. independientes	8847 [Rint = 0.0702, Rsigma = 0.0464]
Datos/restricciones/parámetros	8847/93/327
Goof (F ²)	1.022
Índices R finales [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0817, wR2 = 0.2406
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1385, wR2 = 0.2897
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.66/-0.32

Tabla A.6 Información cristalográfica de compuesto **SB4**

Formula empírica	C ₃₇ H ₄₁ N ₃ O ₂
Masa molar, g mol ⁻¹	559.73
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	triclinic
Grupo espacial	P $\bar{1}$
a (Å)	8.1710(6)
b (Å)	13.3217(8)
c (Å)	15.2907(11)
α (Å)	87.109(2)
β (Å)	88.384(3)
γ (Å)	73.866(2)
Volumen (Å ³)	1596.65(19)
Z	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.164
μ/mm^{-1}	0.072
F(000)	600.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.14 × 0.1 × 0.028
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ rango (°)	4.064 to 56.608
rango h, k, l	-10 / 10, -17 / 17, -20 / 20
No. Refl. collectadas	56679
No. Refl. independientes	7913 [R_{int} = 0.1296, R_{sigma} = 0.0899]
Datos/restricciones/parámetros	7913/0/380
Goof (F ²)	0.995
Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0616, wR_2 = 0.1468
Índices R (todos los datos)	R_1 = 0.1656, wR_2 = 0.2005
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	0.16/-0.21

Tabla A.7 Información cristalográfica de compuesto **C1-Yb**

Formula empírica	C ₆₂ H ₄₀ Br ₄ N ₅ O ₄ Yb
Masa molar, g mol ⁻¹	1411.67
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	16.1303(13)
b (Å)	23.3331(19)
c (Å)	15.6908(10)
α (°)	90
β (°)	107.142(3)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5643.2(7)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.662
μ/mm ⁻¹	4.541
F(000)	2756.0
Tamaño del cristal (mm ³)	? × ? × ?
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	3.63 a 55.052
rango h, k, l	-20/20, -30/30, -19/20
No. Refl. collectadas	170254
No. Refl. independientes	12958 [R _{int} = 0.0919, R _{sigma} = 0.0366]
Datos/restricciones/parámetros	12958/0/688
Goof (F ²)	1.055
Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0939
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.0990
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	2.48/-0.78

Tabla A.8 Información cristalográfica de compuesto **C1-Yb***

Empirical formula	C ₆₂ H ₄₁ Br ₄ N ₅ O ₄ Yb
Formula weight	1412.68
Temperature/K	296.15
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	12.114(8)
b/Å	15.912(10)
c/Å	16.975(10)
α /°	73.720(17)
β /°	87.04(2)
γ /°	77.342(18)
Volume/Å ³	3064(3)
Z	2
ρ_{calc} /g/cm ³	1.531
μ /mm ⁻¹	4.181
F(000)	1380.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	4.18 to 54.762
Index ranges	-15 / 15, -19 / 19, -21 / 21
Reflections collected	74745
Independent reflections	12924 [R_{int} = 0.2666, R_{sigma} = 0.2150]
Data/restraints/parameters	12924/3/690
Goodness-of-fit on F ²	0.952
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0817, wR_2 = 0.1868
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.2129, wR_2 = 0.2488
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.62/-0.80

Tabla A.9 Información cristalográfica de compuesto **C1-Er**

Formula empírica	C ₆₂ H ₄₀ Br ₄ ErN ₅ O ₄
Masa molar, g mol ⁻¹	1405.89
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	triclinic
Grupo espacial	P-1
a (Å)	11.9238(16)
b (Å)	15.838(2)
c (Å)	16.902(2)
α (°)	74.036(4)
β (°)	87.562(4)
γ (°)	77.632(4)
Volumen (Å ³)	2997.0(7)
Z	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.558
μ /mm ⁻¹	4.115
F(000)	1374.0
Tamaño del cristal (mm ³)	? × ? × ?
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ rango (°)	3.96 to 52.946
rango h, k, l	-14 / 14, -19 / 19, -21 / 21
No. Refl. collectadas	79311
No. Refl. independientes	12301 [R_{int} = 0.0806, R_{sigma} = 0.0535]
Datos/restricciones/parámetros	12301/3/690
Goof (F ²)	1.057
Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0667, wR_2 = 0.1709
Índices R (todos los datos)	R_1 = 0.0860, wR_2 = 0.1854
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	4.06/-2.14

Tabla A.10 Información cristalográfica de compuesto **C1-Dy**

Formula empírica	C ₆₂ H ₄₀ Br ₄ DyN ₅ O ₄
Masa molar, g mol ⁻¹	1401.13
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	16.2073(6)
b (Å)	23.2072(8)
c (Å)	15.7564(6)
α (°)	90
β (°)	107.7570(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5644.0(4)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.649
μ/mm ⁻¹	4.207
F(000)	2740.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.121 × 0.061 × 0.058
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	3.612 to 52.816
rango h, k, l	-20 / 20, -28 / 29, -19 / 15
No. Refl. collectadas	67408
No. Refl. independientes	11567 [R _{int} = 0.0843, R _{sigma} = 0.0627]
Datos/restricciones/parámetros	11567/0/683
Goof (F ²)	1.051
Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.1047
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0706, wR ₂ = 0.1140
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	1.89/-1.04

Tabla A.11 Información cristalográfica de compuesto **C2-Yb**

Formula empírica	C ₆₂ H ₄₀ Br ₄ F ₃ N ₄ O ₄ Yb
Masa molar, g mol ⁻¹	1454.70
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	16.3738(11)
b (Å)	23.2266(13)
c (Å)	15.8242(9)
α (°)	90
β (°)	108.465(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5708.2(6)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.693
μ/mm ⁻¹	4.499
F(000)	2836.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.12 × 0.07 × 0.042
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ rango (°)	4.38 to 52.794
rango h, k, l	-20 / 20, -29 / 28, -19 / 19
No. Refl. collectadas	78283
No. Refl. independientes	11693 [R _{int} = 0.0857, R _{sigma} = 0.0560]
Datos/restricciones/parámetros	11693/3/704
Goof (F ²)	1.034
Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0577, wR ₂ = 0.1482
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0783, wR ₂ = 0.1610
Mayor dif. pico/hueco (e Å ⁻³)	2.70/-1.61

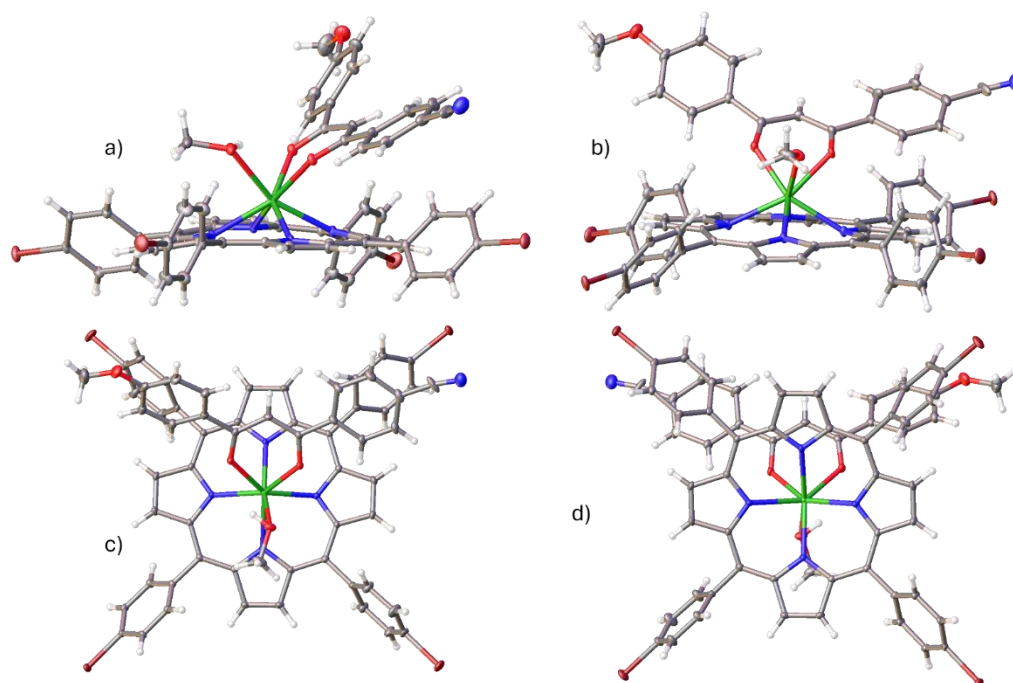


Figura A.66 Representación ORTEP del compuesto **C1-Yb** de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior

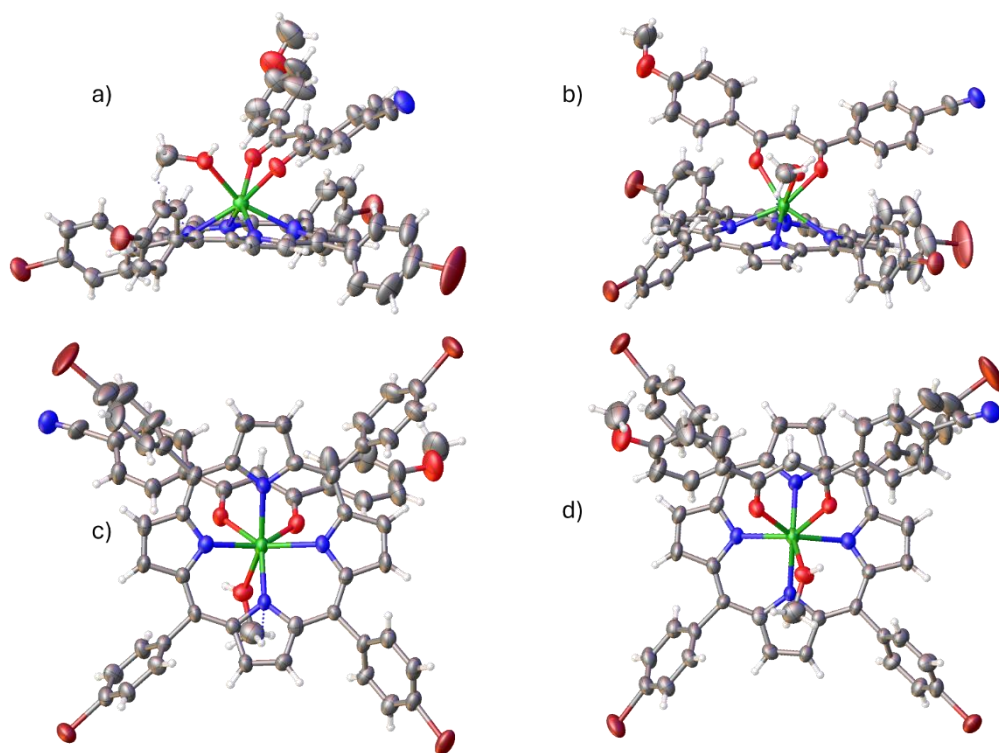


Figura A.67 Representación ORTEP del compuesto **C1-Yb*** de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior

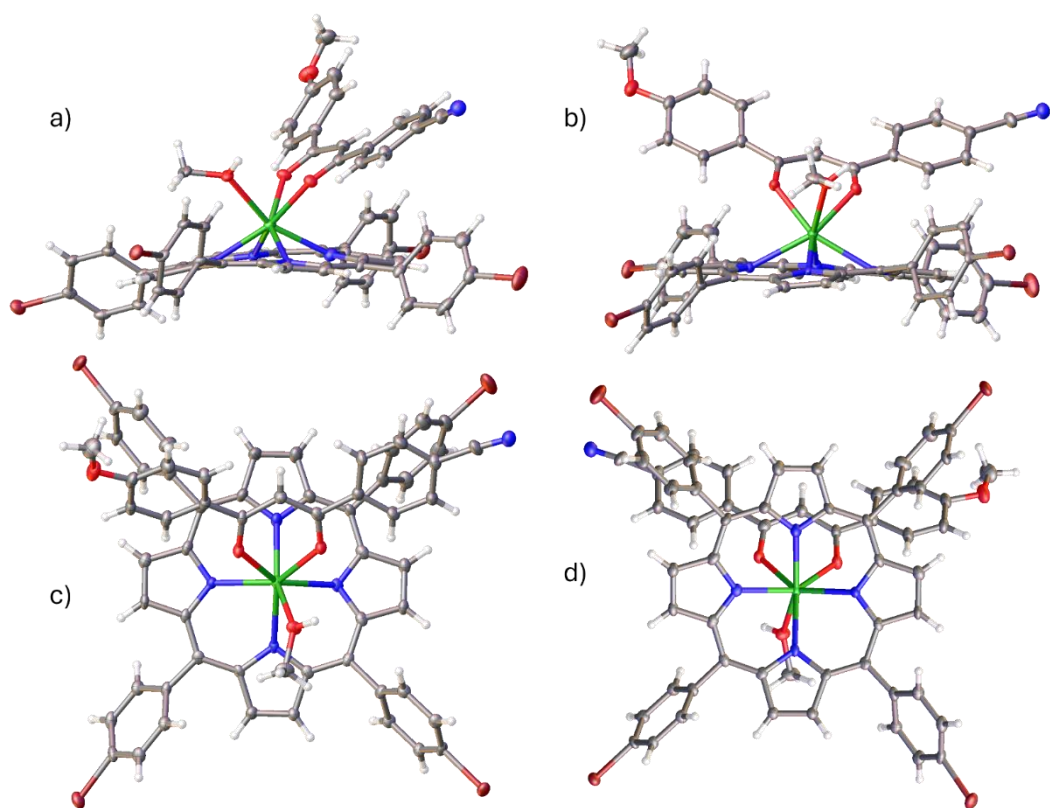


Figura A.68 Representación ORTEP del compuesto **C1-Er*** de las vistas a) lateral, b) frontal, c) superior y d) inferior


```

$ DIHZOK Dy27
%fullout
! Lligands Metall
7 1
! totes les de set vertex
1 2 3 4 5 6 7
Kostakis
Yb 7.829041 14.089256 5.907600
O 8.510963 12.795534 4.183155
O 8.891017 12.277581 6.815826
N 5.840297 15.238972 6.365541
N 8.091447 14.779086 8.102143
N 7.693307 15.561822 4.126119
N 9.950739 15.050837 5.853716
O 12.155188 8.010854 10.206479

-----
S H A P E v2.1 Continuous Shape Measures calculation
(c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
Contact: llunell@ub.edu
-----

DIHZOK Dy27

HP-7 1 D7h Heptagon
HPY-7 2 C6v Hexagonal pyramid
PBPY-7 3 D5h Pentagonal bipyramid
COC-7 4 C3v Capped octahedron
CTPR-7 5 C2v Capped trigonal prism
JPBPY-7 6 D5h Johnson pentagonal bipyramid J13
JETPY-7 7 C3v Johnson elongated triangular pyramid J7

Structure [ML7] HP-7 HPY-7 PBPY-7 COC-7 CTPR-7 JPBPY-7 JETPY-7
Kostakis , 45.206, 34.969, 36.769, 36.494, 36.390, 34.689, 26.311

```

Figura A.69 Análisis de la geometría de coordinación para el compuesto C2-Yb.

Tabla A.12 Bandas de absorción experimentales (λ^{Exp}) y transiciones electrónicas calculadas (λ^{Calc}), fuerza del oscilador (f), composición de las señales en términos de transiciones electrónicas y sus correspondientes mapeos de densidad electrónica calculadas para las formas enol1, enol2 y keto de los compuestos **B1**.

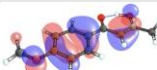
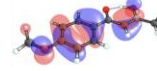
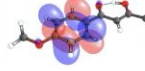
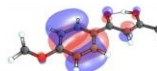
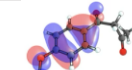
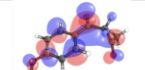
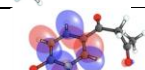
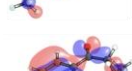
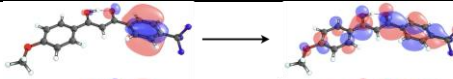
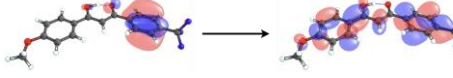
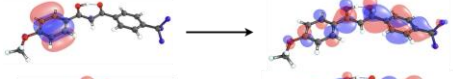
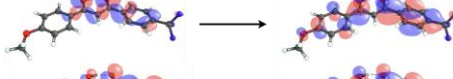
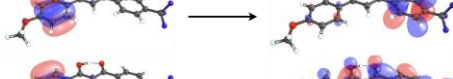
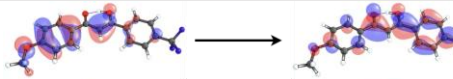
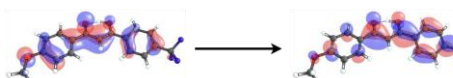
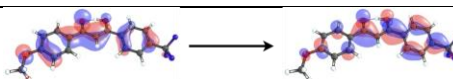
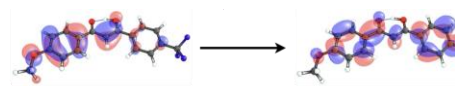
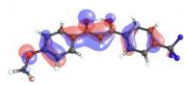
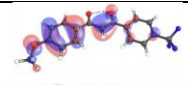
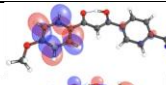
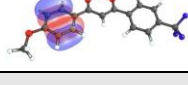
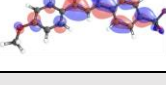
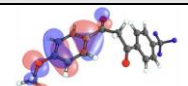
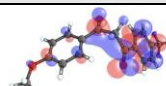
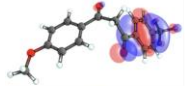
Estado	$\lambda^{\text{Exp.}}$	$\lambda^{\text{Calc.}}$	f	OM activos	%Co nt.	MOs-EDM	
B1-enol1							
S ₁	322	320.4	0.84	H→L	97.0		→ 
S ₅	230	225.1	0.22	H→L	50.1		→ 
				H-1→L	47.3		→ 
B1-enol2							
S ₁	322	304.9	0.87	H→L	97.1		→ 
S ₅	230	220.7	0.22	H→L	50.4		→ 
				H-2→L	49.6		→ 
B1-keto							
S ₃	275	276.5	0.48	H→L	97.5		→ 
S ₅	230	220.4	0.19	H→L+1	58.1		→ 
				H -2→L	22.9		→ 
				H -1→L	19.0		→ 

Tabla A.13 Bandas de absorción experimentales (λ^{Exp}) y transiciones electrónicas calculadas (λ^{Calc}), fuerza del oscilador (f), composición de las señales en términos de transiciones electrónicas y sus correspondientes mapeos de densidad electrónica calculadas para las formas enol1, enol2 y keto de los compuestos **B3**.

Estado	$\lambda^{\text{Exp.}}$	$\lambda^{\text{Calc.}}$	f	OM activos	% Cont	MOs-EDM
<i>B3-enol1</i>						
S ₁	355	354.9	1.03	H→L	90.5	
S ₄	285	268.2	0.07	H -3→L	57.7	
				H -3→L +1	13.7	
S ₅	285	265.7	0.07	H -2→L	57.0	
				H -1→L	13.0	
S ₆	240	245.8	0.18	H -5→L	62.8	
				H -4→L	13.6	
S ₈	240	230.1	0.18	H→L +3	49.1	
				H -2→L	38.0	
<i>B3-enol2</i>						
S ₁	355	346.0	1.07	H→L	85.3	
				H -1→L	12.2	
S ₄	285	279.2	0.13	H -1→L	84.0	
S ₅	240	242.1	0.10	H→L +1	54.9	
				H -5→L	19.8	

				H -1→L +1	11.9		
S ₆	240	235.8	0.07	H -5→L	69.9		
				H→L +1	18.6		
							
S ₈	240	229.5	0.13	H→L +2	44.0		
				H -2→L	35.2		
<i>B3-keto</i>							
S ₃		287.7	0.48	H→L	62.7		
				H→L +1	37.3		
S ₆		253.2	0.49	H -4→L	71.1		
				H→L +1	12.0		
				H→L	10.6	