



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Magíster en Ciencias con Mención en Química

Nuevos complejos dipolares basados en metalo-porfirinas e iminas: diseño, síntesis, caracterización y estudio de sus potenciales propiedades ópticas no lineales

Tesis para optar al grado académico de Magíster en Ciencias con mención en Química

Fabián A. Valenzuela Godoy

Académico Guía
Dr. Néstor A. Novoa Serrano

Concepción, Noviembre 2019



Dedicada a Elizabeth, Ramón, Felipe, Ramona y Francisco

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a Dios, por estar conmigo en todo momento y guiarme a través de esta experiencia, además por brindarme del apoyo y fortaleza en este proceso.

Agradezco a mi director de tesis, Dr. Néstor Novoa (Universidad de Concepción) por su contribución en mi formación científica y académica durante las asignaturas impartidas, su generosidad al compartir su entusiasmo por la química y la investigación, contribuyendo inmensamente en el desarrollo de mi formación científica y por su inmensa dedicación, ayuda, enseñanza y paciencia a lo largo del Magíster.

Doy gracias también a mi familia por el apoyo inconmensurable y amor incondicional, quienes a través de su esfuerzo y entereza me han permitido llegar a cumplir un sueño más, inculcando en mí trabajo arduo y perseverancia.

A todas las personas que han contribuido de una, u otra forma al desarrollo de este trabajo de investigación a través de su estancia en el laboratorio. En primera instancia al Dr. Rodrigo Arancibia (Universidad de Concepción), por su contribución en mi formación académica y científica, además de su apoyo en el enriquecimiento de esta tesis. También a Edison Matamala, Deborah González, María José Corvalán y Patricio Chung, del Laboratorio de Química Orgánica y Organometálica de la Universidad de Concepción, así como también a los estudiantes de intercambio, Christian Sedlmeier (Technische Universität München, Alemania) y Maxime Aragon (Université Toulouse III, Francia) por su colaboración, cooperación y simpatía, cualidades que hacían más agradable la estancia en el trabajo diario.

Agradecer también a mi prima Claudia Vallejos y amigos Cristian Muñoz, Camila Ávila y Victor Vallejos por su hospitalidad, soporte, cariño, cordialidad y generosidad durante mi estancia en Concepción.

Esta investigación se llevo a cabo gracias a los apoyos económicos de FONDECYT a través N° 11160658 (IR=NNS), del mismo modo agradezco a CONICYT por el financiamiento otorgado a través de la Beca de Magíster Nacional N° 22171582, como también a la dirección de postgrado de la Universidad de Concepción por el apoyo económico otorgado en la participación en congresos.

A todos, Muchas gracias.



Resumen	10
Abstract	11
Capítulo 1: Introducción y estado del Arte.....	12
1.1. Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2).....	13
1.2. ¿Por qué porfirinas y metaloporfirinas?	19
Capítulo 2: Propuesta	22
2.1. Propuesta de investigación	23
2.2. Hipótesis	23
2.3.1. Objetivo General	23
2.3.2. Objetivos Específicos.....	24
Capítulo 3: Métodos experimentales.....	27
3.1. Condiciones experimentales.....	28
3.2. Síntesis	30
3.2.1. Síntesis de meso-porfirinas tipo-A ₃ B.....	30
3.2.2. Síntesis de meso-porfirinas tipo-A ₄ (2c) y (2d).....	34
3.3.1. Síntesis de ligandos ONO-imina (3a-c).....	35
3.3.2. Síntesis de complejo precursor [(meso-porfirina-A ₄)Rh(III)Cl] (4)	37
3.4.1. Síntesis de complejo monometálico push-pull tipo 1 (5a).....	38
3.4.2. Síntesis de complejos push-pull bimetálico tipo 1 (5b)	39
3.4.3. Síntesis de complejo monometálico push-pull tipo 2 (6a).....	40
3.4.4. Síntesis de complejos push-pull bimetálico tipo 2 (6b).	41
3.5. Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2).....	42
Capítulo 4: Cristalografía e Interacciones Supramoleculares	43
4. Estructura cristalina e interacciones supramoleculares	44
4.1. Descripción de la estructura cristalina obtenida vía rayos-X de (2d)	44
4.2. Interacciones supramoleculares en estado sólido	48
4.3. Análisis de superficie de Hirshfeld (ASH)	49
4.4. Estructura cristalina de meso-porfirinas tipo A ₄ -electrodonantes	53
4.5. Estructura cristalina del ligando ONO (3c).....	54
Capítulo 5: Resultados y Discusión	55
5.1. Síntesis de ligandos ONO-imina (3a-d).....	56
5.2. Síntesis porfirina tipo meso-A₄	59
5.2.1. Porfirina tipo meso-A ₄ -Br (2d).....	59
5.3. Síntesis porfirina tipo meso-A₃B	60
5.3.1. Reacción vía bilane (dos etapas)	60
5.3.2. Reacción vía one-pot.....	62
5.3.3. Síntesis vía ácido propanoico	63
5.4. Síntesis de complejo precursor de Rh(III) (4)	65
5.5. Síntesis de complejo push-pull tipo 1 (serie 5).....	66
5.6. Síntesis de complejo push-pull tipo 2 (serie 6).....	68

5.7. Espectros UV-vis	69
5.8. Respuestas Ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2)	70
Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas.....	73
Conclusión.....	74
Proyecciones	76
Reseñas bibliográficas	77
Anexos	86



Índice Figuras

Figura 1.1 Ejes cromóforo dipolar <i>push-pull</i>	14
Figura 1.2 Carácter bi-dimensional de la respuesta ONL-2	16
Figura 1.3 Complejos dipolares con respuestas ONL-2 y ONL-3	17
Figura 1.4 Estructura molecular de complejos	18
Figura 1.5 Complejos <i>push-pull</i> bi-metálicos	18
Figura 1.6 Estructura típica de una porfirina.....	19
Figura 1.7 Estructuras generales de porfirinas meso-sustituidas	20
Figura 1.8 Estructura autoensamblada derivada de porfirinatos de Rh ^{III}	20
Figura 2.1 Estructura general ligandos	25
Figura 2.2 Estructuras generales de los complejos <i>push-pull</i> tipo I	26
Figura 2.3 Estructuras generales de los complejos <i>push-pull</i> tipo II	26
Figura 4.1 Estructura molecular de la <i>meso</i> -porfirina (2d)	45
Figura 4.2 Empaquetamiento cristalino (2d)	47
Figura 4.3 Vistas de la superficie d_{norm} Hirshfeld trazada para 2d	49
Figura 4.4 Interacciones del empaquetamiento cristal (2d)	51
Figura 4.5 Gráficos de huellas dactilares del compuesto (2d)	52
Figura 4.6 Estructura molecular de porfirina (A ₄)	53
Figura 4.7 Estructura molecular del ligando ONO (3c)	54
Figura 5.1 Espectro RMN- ¹ H compuesto (3a)	57
Figura 5.2 Espectro RMN- ¹ H tautómeros (3c)	58
Figura 5.3 Espectro de RMN- ¹ H porfirina tipo <i>meso</i> -A ₄ (2d)	60
Figura 5.4 RMN- ¹ H del precursor bilane	61
Figura 5.5 Espectro RMN- ¹³ C del compuesto (1c)	63
Figura 5.6 Espectro RMN- ¹ H porfirina tipo <i>meso</i> -A ₃ B (1a)	64
Figura 5.7 Acercamiento de la figura 4.4.2	65

Figura 5.8: RMN- ¹ H asignado al complejo de Rh(III) (4)	66
Figura 5.9: Espectro de absorción UV-Vis del compuesto (3a)	69
Figura 7.1: Ligando (1a)	87
Figura 7.2: Ligando (1b)	87
Figura 7.3: Ligando (2d)	88
Figura 7.4: Ligando (3a)	88
Figura 7.5: Ligando (3b)	89
Figura 7.6: Ligando (3c)	89
Figura 7.7 RMN- ¹ H del compuesto (1c)	90
Figura 7.8 Espectro RMN- ¹ H compuesto obtenido de la síntesis vía <i>one-pot</i>	90
Figura 7.9 Espectro RMN- ¹³ C compuesto (1c)	91
Figura 7.10 Espectro RMN-1H compuesto (1a) impuro	91
Figura 7.11 Espectro RMN- ¹³ C compuesto (1a)	92



Índice de Tablas

Tabla 4.1 Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace seleccionadas para (2d)	46
Tabla 4.2 Interacciones de contacto directo en red cristalina de (2d)	48
Tabla 5.1. Respuestas ONL-2, determinadas <i>vía</i> HLS hiperpolarizabilidad (β) ^a	70
Tabla 7.1 Parámetros de interacción de enlaces de hidrógeno	92

Índice de Esquemas

Esquema 3.1 Ruta de síntesis general	29
Esquema 3.2 Síntesis de <i>meso</i> -porfirinas vía precursores <i>Bilane</i>	31
Esquema 3.3 Síntesis de <i>meso</i> -porfirinas vía <i>one-pot reaction</i>	33
Esquema 3.4 Síntesis utilizada para obtener las <i>meso</i> -porfirinas tipo-A ₄	35
Esquema 3.5 Síntesis de ligandos imina tipo ONO (3a-d)	36
Esquema 3.6 Síntesis de complejo precursor de Rh(III) (4) (2c)	37
Esquema 3.7 Síntesis de complejo <i>push-pull</i> tipo 1 (5a)	38
Esquema 3.8 Síntesis de complejo <i>push-pull</i> tipo 2 (5b)	39
Esquema 3.9 Síntesis de complejo <i>push-pull</i> tipo 1 (6a)	40
Esquema 3.10 Síntesis de complejo <i>push-pull</i> tipo 2 (6b)	41
Esquema 5.1 Mecanismo de formación de ligando tipo ONO-imina (3a-d)	



Resumen

Debido a las potenciales aplicaciones en las emergentes tecnologías optoelectrónicas y fotónicas basadas en compuestos de coordinación, se ha potenciado el estudio de estructuras asimétricas de coordinación monometálicas y heterobimetálicas del tipo *push-pull* (serie **5** y **6**). En este contexto la presente tesis aborda el diseño, síntesis y caracterización de arquitecturas moleculares que presentan propiedades ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2) mejoradas y modulables.

El primer grupo de complejos investigado, consiste en compuestos de coordinación monometálicos plano-cuadrados de Ni^{II}, derivados de ligandos electro-aceptores base de Schiff tridentados del tipo ONO (serie **3**), coordinados con ligandos electro-donantes porfirínicos del tipo *meso*-A₃B (serie **1**), a través de un fragmento piridínico. Adicionalmente, estos ligandos electro-donantes fueron coordinados en paralelo, con un complejo electro-aceptor (**4**) derivado de ligandos porfirínicos del tipo *meso*-A₄ (**2c**) conteniendo iones Rh^{III}.

Adicionalmente, este trabajo incluye el estudio de complejos bimetálicos de Zn^{II} – Ni^{II} derivados de los complejos dipolares anteriormente descritos. En este contexto, se han generado estructuras moleculares del tipo *push-pull*, con componentes vectoriales en 45° y 90°, respecto a sus planos de coordinación, y estudio del impacto de estos modos de coordinación en sus respuestas ópticas no lineales de segundo orden (ONL-2).

Los bloques de construcción (ligandos y complejos) descritos en este trabajo, han sido caracterizados por FT-IR, RMN multidimensional, espectroscopia UV-vis, análisis elemental, espectroscopia de masas, HRS-ONL y en algunos casos, por difracción de rayos-X de monocristal.

Abstract

The potential applications in emerging optoelectronic and photonic technologies based on coordination compounds, have been generate the study of enhanced asymmetric monometallic and heterobimetallic coordination structures of the push-pull type (series 5 and 6). In this context, this work explores the design, preparation and characterization of new molecular architectures with potential improved modulated second order non-linear optics properties.

The first family of these studied compounds consists on monometallic coordination compounds with square-planar geometry containing Ni^{II} ions, derivate of ONO Schiff base ligands as electron-acceptor fragments (serie **3**), and coordinated with electron-donor porphyrinic ligands type *meso*-A₃B (serie **1**), through a pyridine fragment. In addition, these ligands were coordinated in parallel with an electron-acceptor complex (**4**) based on *meso*-A₄ type porphyrins and containing Rh^{III} ions.

On the other hand, this work involves the study of bimetallic complexes containing Zn^{II}-Ni^{II} derivatives from the previously described push-pull monometallic compounds. In this context, we generate new push-pull architectures with vector components of 45 and 90 degrees, respect to the coordination planes, and the study of the impact of this coordination modes in its second order no-linear responses (NLO-2).

The building blocks (ligands and complexes) described in this work, have been characterized by FT-IR, multidimensional NMR, UV-vis spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry, HRS-NLO, and some compounds, by single crystal X-ray diffraction analysis.



Capítulo 1: Introducción y estado del Arte

1.1. Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)

El efecto no-lineal de segundo-orden está correlacionado con la hiperpolarizabilidad cuadrática, β . El momento dipolar, μ , inducido en una molécula por un campo eléctrico externo de alta intensidad, E , puede expresarse por la ecuación 1:

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

Donde α representa la polarizabilidad lineal, y donde β , y γ son la primera y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente.^{7,14,15} El coeficiente, β , determina la magnitud de la respuesta de segundo orden (*Second Harmonic Generation, SHG*), siendo responsable de la respuesta óptica no-lineal en las moléculas conocidas como cromóforos *push-pull* (orgánicos e inorgánicos), la cual desaparece en un medio centro simétrico. Las propiedades ópticas no lineales de compuestos de coordinación como los que se presentan en las figuras 1.1 y 1.2 dependen del valor de tensor de estos materiales. Estos valores se ven aumentados en estos compuestos al ser sustituidos con grupos fuertemente dadores y aceptores de densidad electrónica situados en el eje x o y, según el diseño molecular implicado lo establezca.

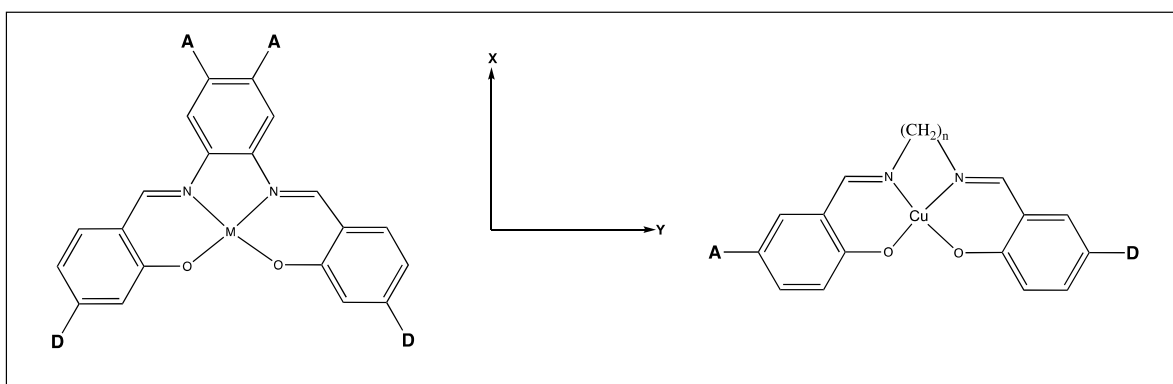


Figura 1.1 Ejes en los que se sitúan los grupos dadores (D) y aceptores (A) en un cromóforo dipolar *push-pull*, basados en complejos base de Schiff (donde M es Ni^{II}, Cu^{II} y Zn^{II}, y n = 2 o 3). Extraído desde referencias ^{15,16}

El diseño, construcción y estudio de novedosas arquitecturas moleculares con dimensionalidad variable y diferentes fragmentos de coordinación que presentan propiedades ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2) han sido foco de investigaciones intensamente desarrolladas por varias décadas. Desde puntos de vista prácticos y fundamentales estos compuestos ofrecen potenciales aplicaciones en el dominio de la emergente química de materiales desarrollados para optoelectrónica y fotónica.^{1-10 11-18}

Materiales ópticos no-lineales (M-ONL) pueden ser usados para manipular señales ópticas, y cuando la luz interactúa con estos materiales, la luz incidente puede cambiar y generar nuevos componentes de campo electromagnético.¹⁸ Las potenciales aplicaciones en señales ópticas procesadas de los M-ONL se enmarcan en la modificación de frecuencias tales como la generación de un segundo y tercer armónico (SHG y THG, de sus siglas en inglés, respectivamente), denominadas respuestas ONL-2 y ópticas no-lineales de tercer orden (ONL-3), respectivamente. Adicionalmente, esta tecnología puede contribuir al almacenamiento de datos ópticos y procesamiento de imágenes.^{12,15,18,19} Desde un punto de vista general, las propiedades ONL-2 pueden ser exhibidas por cristales inorgánicos (*e.g.* LiNbO_3 o *Potassium Dihydrogen Phosphate*, KDP), y también materiales orgánicos. Estos últimos compuestos han atraído gran interés debido a sus largas y rápidas respuestas ONL, su inherente adaptabilidad y modulables propiedades ONL-2, y también, por su fácil anclaje en matrices poliméricas.²⁰⁻²²

En las últimas décadas, el campo de los M-ONL se extendió hasta el diseño de arquitecturas moleculares basadas en compuestos organometálicos e inorgánicos.^{4,23–29} Si comparamos los cromóforos orgánicos con compuestos análogos basados en metales de transición, estas últimas moléculas ofrecen ventajas adicionales debido a su robusta y variada geometría, además, de sus propiedades ópticas y electrónicas modulables.^{15,18,29} Un diseño de gran flexibilidad puede ser logrado por variación del centro metálico, además, de sus estados de oxidación y su geometría molecular.^{15,18,29} En la literatura es posible encontrar dos aproximaciones para el diseño de moléculas con respuesta óptica no-lineal de segundo orden (ONL-2): **(a)** el diseño dipolar clásico basado en una disposición molecular del tipo “D- π -A”, donde “D” es un grupo electro-donante y “A” es un grupo electro-aceptor y **(b)** una segunda aproximación, que considera un modelo multipolar teóricamente desarrollado y experimentalmente probado en los años 90.^{19,30}

En 1977 Oudar y colaboradores dieron una interpretación teórica del factor electrónico que controla la hiperpolarizabilidad cuadrática, β , en una aproximación dipolar clásica para la respuesta ONL-2.^{31,32} Desde esta interpretación, bien conocida como “modelo de los dos niveles” es posible extrapolar los requerimientos electrónicos dipolares que una molécula debe poseer para mostrar una respuesta ONL-2 significativa (alto valor de hiperpolarizabilidad, β).^{4,15} La molécula debe ser: **(i)** no-centrosimétrica y **(ii)** exhibir una transición de transferencia de carga (CT) a energía relativamente baja con un gran valor de $\Delta\mu_{eg}$ y momento de transición dipolar (r_{eg}), donde $\Delta\mu_{eg}$ es la variación entre el estado excitado μ_e y el estado basal μ_g del momento dipolar molecular.^{4,15} En la última década, varios grupos de investigación han usado la aproximación “D- π -A” para diseñar y sintetizar cromóforos con respuestas ONL-2 eficientes y químicamente modulables, a través de arquitecturas moleculares basadas en compuestos de coordinación.^{7,8,10,13,15,17,18,29,33–35}

Un factor clave es la dirección del momento dipolar molecular en cada compuesto. La figura 1.2 (*vide infra*) muestra la influencia de los grupos electro-donantes y electro-aceptores en el momento dipolar molecular resultante. En una disposición bi-dimensional, el momento dipolar final del cromóforo esta determinado por la deslocalización de electrones- π a través del eje-z y el eje-x. En este contexto, el uso de sustituyentes orgánicos y organometálicos fuertemente electro-donantes y electro-atrayentes pueden incrementar y modular la respuesta ONL-2 de cada material molecular. Por otra parte, la respuesta óptica no-lineal de segundo orden de un cromóforo ópticamente activo, puede ser registrada en solución por el método HRS^{17-19,35,36} y EFISH,^{18,19,36} y también, en estado sólido (en un cristal no-centrosimétrico) por el método de Kurtz-Perry.^{35,37}

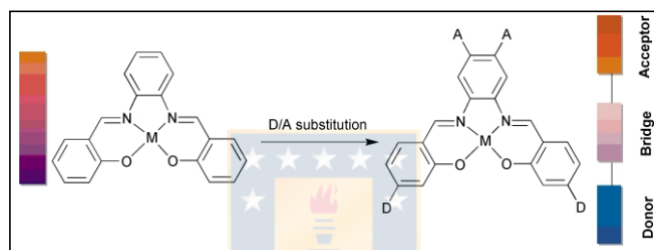


Figura 1.2 Carácter bi-dimensional de la respuesta óptica no-lineal de segundo orden en complejos base de Schiff de níquel^{II} sustituidos. Extraídos desde referencia.⁴

En este campo, la química de coordinación de las metalo-porfirinas y metalo-ftalocianinas han sido extensamente utilizadas en el estudio de moléculas activas en ONL-2 diseñadas usando la aproximación dipolar y multipolar, así como también, sus propiedades optoelectrónicas han sido racionalizadas y estudiadas por métodos computacionales (DFT, TD-DFT y TD-HF).^{3,9,11,15,18,29,33,38-42} Algunos, ejemplos representativos están dados en la figura 1.3 (*vide infra*).

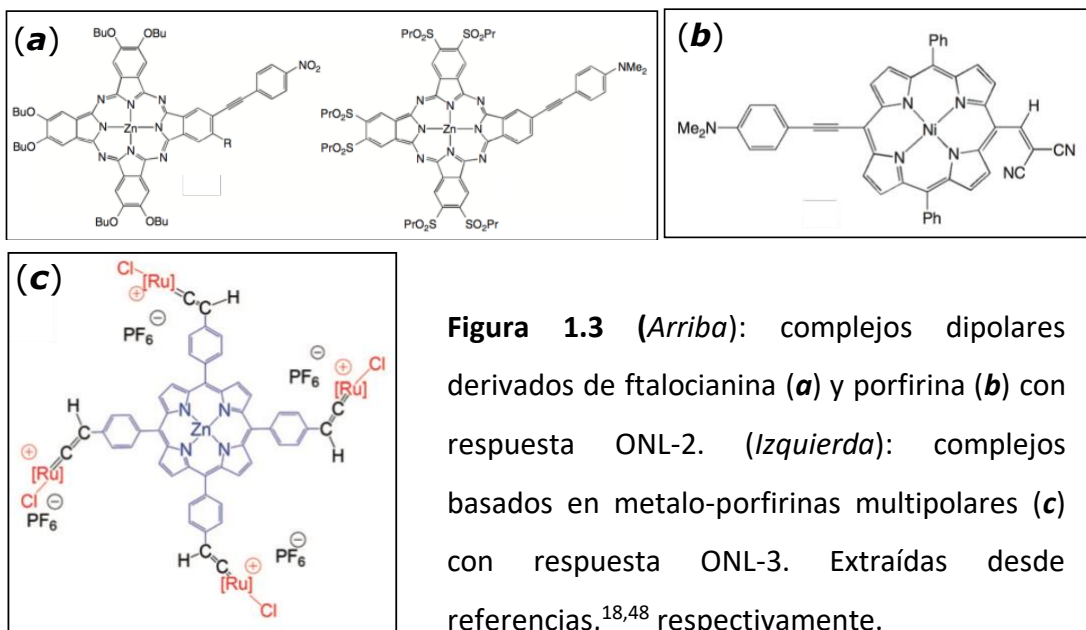


Figura 1.3 (Arriba): complejos dipolares derivados de ftalocianina (a) y porfirina (b) con respuesta ONL-2. (Izquierda): complejos basados en metallo-porfirinas multipolares (c) con respuesta ONL-3. Extraídas desde referencias,^{18,48} respectivamente.

Por otra parte, los métodos sintéticos para obtener metallo-porfirinas y metallo-ftalocianinas han sido extensamente documentados por varios autores,^{9,34,43–52} proporcionando las rutas sintéticas apropiadas para desarrollar nuevos materiales ópticos basados en este tipo de compuestos de coordinación. Adicionalmente, ligandos base de Schiff (imina) han sido ampliamente explotados para obtener compuestos de coordinación activos en ONL-2, utilizando como base el diseño dipolar clásico, *push-pull*.^{4,5,7,15,16,18} Recientemente, el laboratorio de química inorgánica de la PUCV-Chile ha desarrollado y estudiado una nueva familia de ligandos imina asimétricos del tipo ONO con probadas propiedades en magnetismo molecular^{53,54} y óptica no-lineal de segundo orden³⁵, un ejemplo representativo esta dado en la figura 1.4 (*vide infra*). Estos complejos asimétricos *push-pull* exhiben una alta respuesta ONL-2, registrada en este caso, por los métodos HRS (en solución) y polvo de Kurtz-Perry (en estado sólido, cristales no-centrosimétricos).

Finalmente, en los últimos años, complejos bi-metálicos conteniendo metales de transición han atraído el interés de gran número de grupos investigación por su progresivo incremento en las respuestas ONL-2 de estos sistemas. La mayoría de los complejos bi-metálicos asimétricos diseñados para exhibir propiedades ópticas no-lineales de segundo orden, muestran un pronunciado solvatocromismo negativo atribuido a una banda de absorción producida por una transferencia de carga alrededor de 400 nm, esto tiene como consecuencia, una gran hiperpolarizabilidad cuadrática (β). Estas respuestas ONL-2 han sido registradas por el método HRS a $1.06 \mu\text{m}$ (figura 1.5, *vide infra*).¹⁸

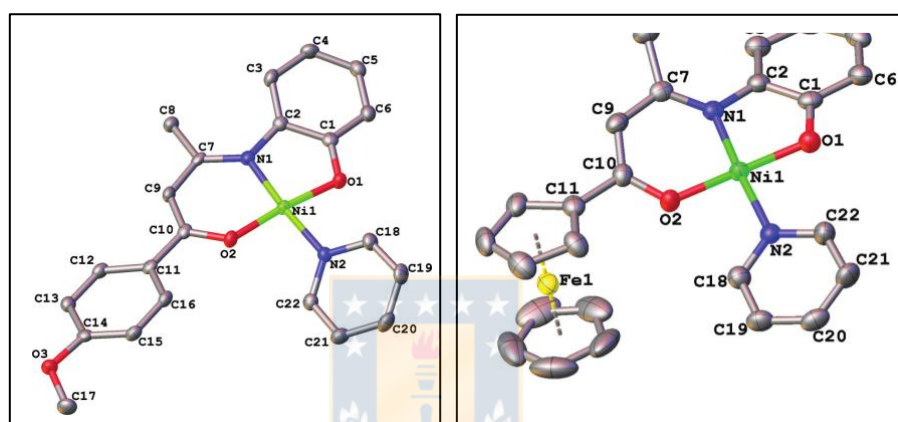


Figura 1.4 Estructura molecular de dos complejos de níquel(II) conteniendo ligandos base de Schiff ONO, funcionalizados con grupos electro-donantes. Grupo 4-MeO-C₆H₄- (*izquierda*) y (μ_5 -Cp)Fe(μ_5 -C₅H₄)- (*derecha*). Extraído desde referencia.³⁵

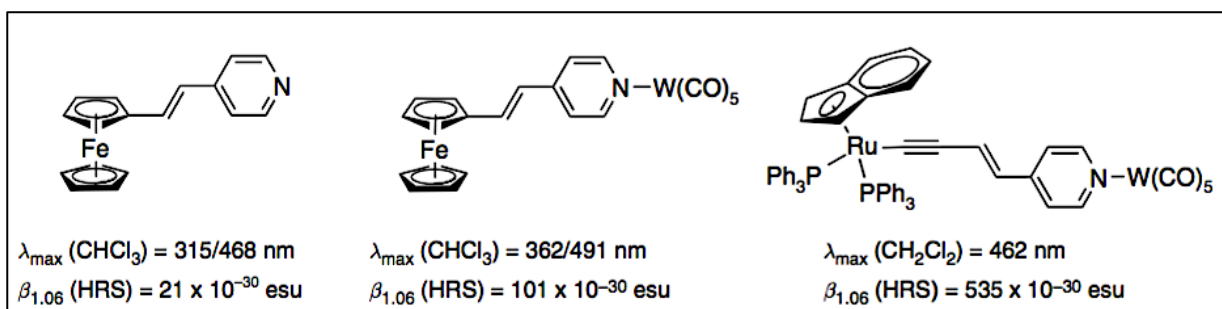


Figura 1.5 Complejos *push-pull* bi-metálicos conteniendo puentes piridínicos. Extraídos desde referencia.¹⁸

1.2. ¿Por qué porfirinas y metaloporfirinas?

Las porfirinas, son macrociclos plano-cuadrados de 18 electrones- π , compuestos por cuatro grupos pirrólicos y cuatro grupos metínicos. Estas moléculas pueden ser consideradas el pigmento natural de mayor importancia.⁴⁵ Debido a sus bien conocidas y aventajadas propiedades, como: robustez estructural, atractivas propiedades de emisión y absorción fotónica, fuerte aromaticidad y rica química de coordinación, las porfirinas han sido ampliamente usadas en un amplio rango de disciplinas científicas.^{33,43-47,55} El reconocimiento de las porfirinas como sistemas moleculares susceptibles a perturbaciones electrónicas, ejercidas en la periferia de su centro de coordinación, permite racionalizar y modular finamente modificaciones electrónicas aplicadas sobre la unidad molecular básica, accediendo a sistemas que muestran drásticas alteraciones electrónicas en función de los sustituyente utilizados.^{33,43-47,55} En este contexto, el extenso número de posiciones disponibles para ser funcionalizadas en el macrociclo, ofrecen una gran cantidad de posibilidades para el diseño molecular basado en ligandos porfirínicos y sus correspondientes complejos de metales de transición.^{45,47} La figura 1.6 (*vide infra*) muestra las 12 posibles sustituciones del ligando porfirina en las posiciones *beta* y *meso* del macrociclo.

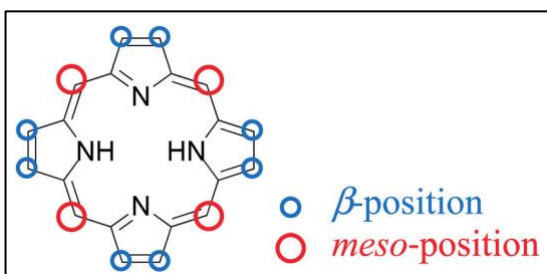


Figura 1.6 Estructura típica de una porfirina, mostrando las cuatro posiciones *meso* y sus ocho posiciones β que pueden ser funcionalizadas en un ligando porfirínico. Extraído desde la referencia.⁴⁶

Particularmente, las porfirinas *meso*-sustituidas pueden ser preparadas bajo condiciones sintéticas estándar y entregan una alta versatilidad, ofreciendo muchas posibilidades de diseño molecular basados en este tipo de ligandos.⁵⁶ La figura 1.7 (*vide infra*) muestra la estructura general de las principales porfirinas *meso*-sustituidas, donde, en nuestro caso, M, es un ion de metal de transición y "A" y "R" son grupos orgánicos u organometálicos electro-activos o grupos puente (*e.g.* anillo piridínico).

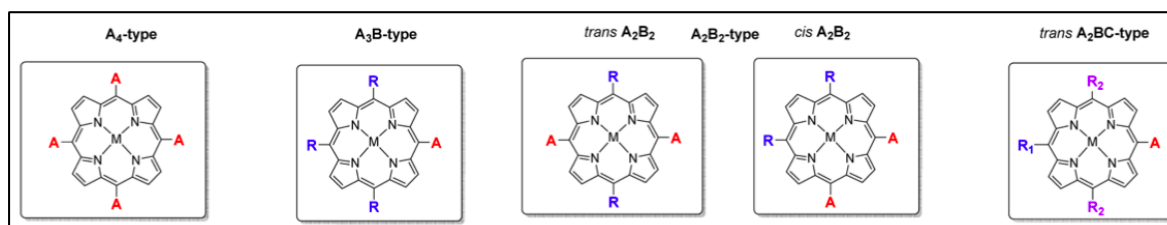


Figura 1.7 Estructura general de porfirinas *meso*-sustituidas del tipo A_4 , A_3B , A_2B_2 , y A_2BC . Extraído desde referencia.⁴⁷

Por otra parte, durante últimos años se han presentado importantes aplicaciones basadas en bases de Schiff combinados con porfirinas del tipo A_3B y A_4 .^{57–60} Es así que el desarrollo de metaloporfirinas ha tenido un amplio desarrollo durante el ultimo tiempo. En la literatura es posible encontrar una gran variedad de complejos de metales de transición derivados de estos ligandos macrocíclicos. Particularmente, destacan estructuras derivadas de metaloporfirinas de Rh^{III} , que presentan centros metálicos hexa-coordinados.^{61–63} (Figura 1.8, *vide infra*). Estas arquitecturas moleculares exhiben diversas propiedades fisicoquímicas, y han sido utilizadas en variadas aplicaciones, *e.g.* Catálisis⁶⁴, *Metal Organic Frameworks* (MOF)⁶⁵, Máquinas Moleculares⁶⁵, ONL-2³³, etc. En este contexto, los reportes actuales sobre metodologías de síntesis, caracterización y estudio de metaloporfirinas, nos permiten sustentar el diseño e implementación de los bloques de construcción molecular propuestos en el presente proyecto de investigación.

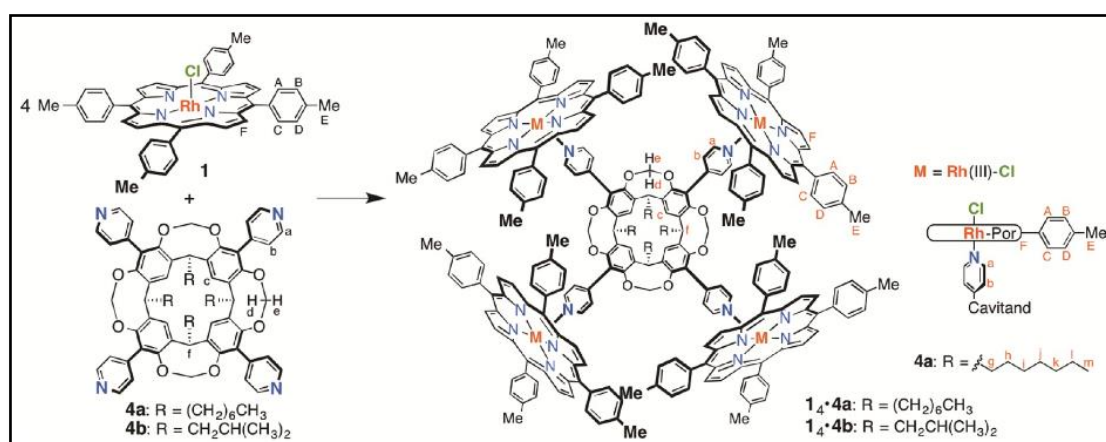


Figura 1.8 Estructura autoensamblada derivada de porfirinatos de Rh^{III} . Extraído desde referencia.⁶¹

Considerando los antecedentes exhibidos en la literatura, nuestra propuesta consiste en el diseño molecular de nuevos complejos disimétricos *push-pull*, conteniendo *meso*-porfirinas electro-donantes y electro-aceptoras o ligandos imina del tipo-ONO electro-aceptores. Estas arquitecturas moleculares que describiremos a continuación, fueron diseñadas para mostrar una fuerte respuesta ONL-2 (*push-pull chromophores*) en disolución y en el estado sólido (cristales no-centrosimétricos).





Capítulo 2: Propuesta

2.1. Propuesta de investigación

El principal reto de esta propuesta es el diseño, construcción y estudio de una nueva clase de arquitecturas moleculares con respuesta ONL-2 incrementables y modulables con potenciales aplicaciones en comunicaciones ópticas, procesamiento de datos ópticos y dispositivos de almacenamiento, en el campo de las emergentes tecnologías optoelectrónicas y fotónicas. En este contexto, nuestra propuesta se centra en la preparación y estudio de los cromóforos disimétricos, donde las estructuras moleculares de esta naturaleza, presentan fragmentos electro-donantes y electro-aceptores los cuales son conectados por un sistema- π fuertemente deslocalizado y disimétrico.

2.2. Hipótesis

El diseño, preparación y caracterización de complejos monometálicos y heterobimetálicos *push-pull* tipo I y II (**5-8**) (figura 2.2 y 2.3, *vide infra*), debido a una potencial generación de un fuerte momento dipolar, transiciones electrónicas a baja energía, y alta deslocalización electrónica del cromóforo resultante, nos permitirá acceder a nuevos compuestos de coordinación con potenciales aplicaciones ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2).

2.3.1. Objetivo General

Diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos complejos monometálicos y heterobimetálicos dipolares del tipo *push-pull* (**5a-b** y **6a-b**, ver capítulo 3), con potenciales aplicaciones en ONL-2. Estos compuestos de coordinación son individualizados en las figuras 2.2 y 2.3 (*vide infra*).

2.3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar ligandos porfirínicos del tipo *meso*-A₃B (serie **1**) y del tipo *meso*-A₄ (serie **2**) (Figura 2.1 a y b; *vide infra*).
- Sintetizar y caracterizar ligandos tipo ONO-imina (serie **3**) (Figura 2.1c, *vide infra*).
- Sintetizar y caracterizar complejos *Push-Pull* monometálicos del tipo I (**5a**) de fórmula: $[{\text{Porfirina}(\text{tipo_meso_A}_3\text{B})-(^1\text{R})_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}}\text{M}\{\text{ONO-imina-}^3\text{R-}^4\text{R}\}]$ (figura 2.2; *vide infra*)
- Sintetizar y caracterizar complejos *Push-Pull* hetero-bimetálicos del tipo I (**5b**) de fórmula: $[{\text{M}}\{\text{Porfirinato}(\text{tipo_meso_A}_3\text{B})-(^1\text{R})_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}}\text{M}\{\text{ONO-imina-}^3\text{R-}^4\text{R}\}]$ (figura 2.2; *vide infra*).
- Sintetizar y caracterizar complejos *Push-Pull* monometálicos del tipo II (**6a**) de fórmula: $[{\text{Porfirina}(\text{tipo_meso_A}_3\text{B})-(^1\text{R})_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}}\text{RhCl}\{\text{Porfirinato}(\text{tipo_meso_A}_4)-(^2\text{R})_4\}]$ (figura 2.3; *vide infra*).
- Sintetizar y caracterizar complejos *Push-Pull* hetero-bimetálicos del tipo II (**6b**) de fórmula: $[{\text{M}}\{\text{Porfirinato}(\text{tipo_meso_A}_3\text{B})-(^1\text{R})_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}}\text{RhCl}\{\text{Porfirinato}(\text{tipo_meso_A}_4)-(^2\text{R})_4\}]$ (figura 2.3; *vide infra*).

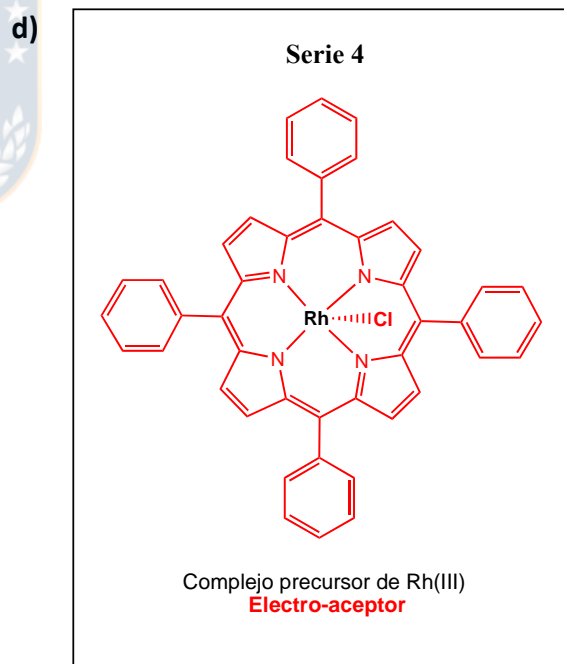
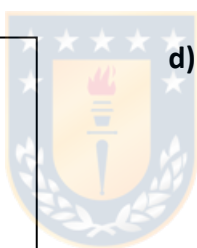
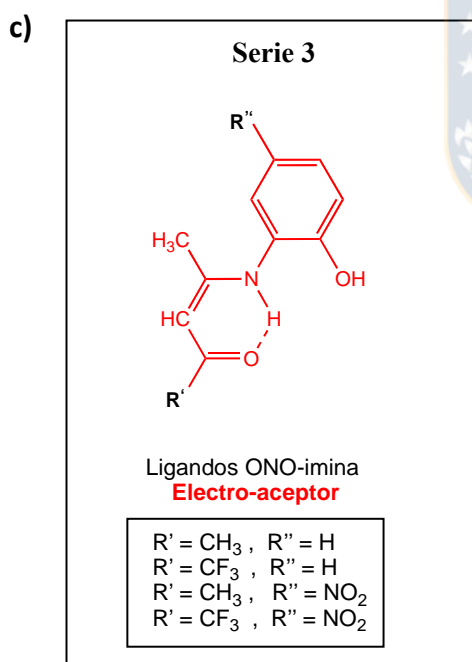
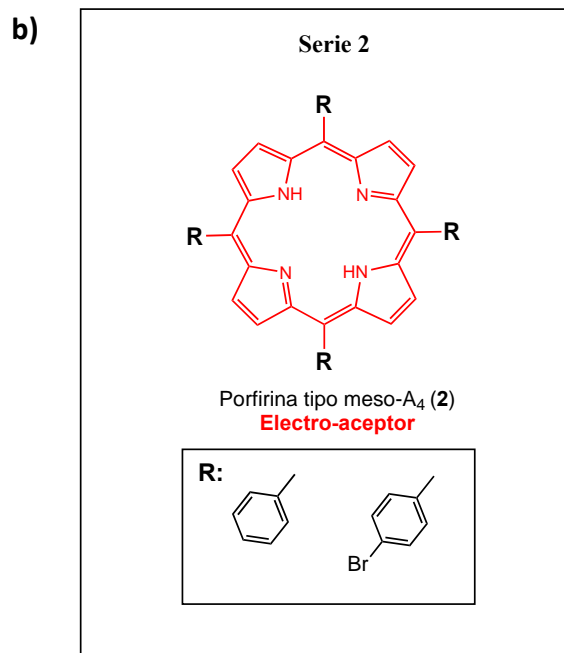
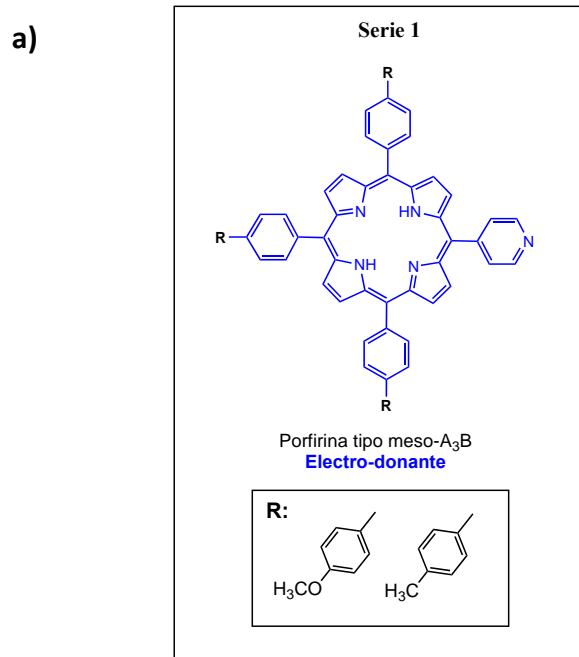


Figura 2.1 Estructuras generales de los ligandos: **(a)** porfirina *meso-A₃B* electro-donantes, donde “R” corresponde a grupos electro-donantes, **(b)** metalo-porfirina *meso-A₄* electro-aceptores, donde R corresponde a grupos electro-aceptores, **(c)** ligandos ONO-imina electro-aceptores, donde “R” corresponden a grupos electro-aceptores, **(d)** Complejo precursor electro-aceptor de Rh^{III}

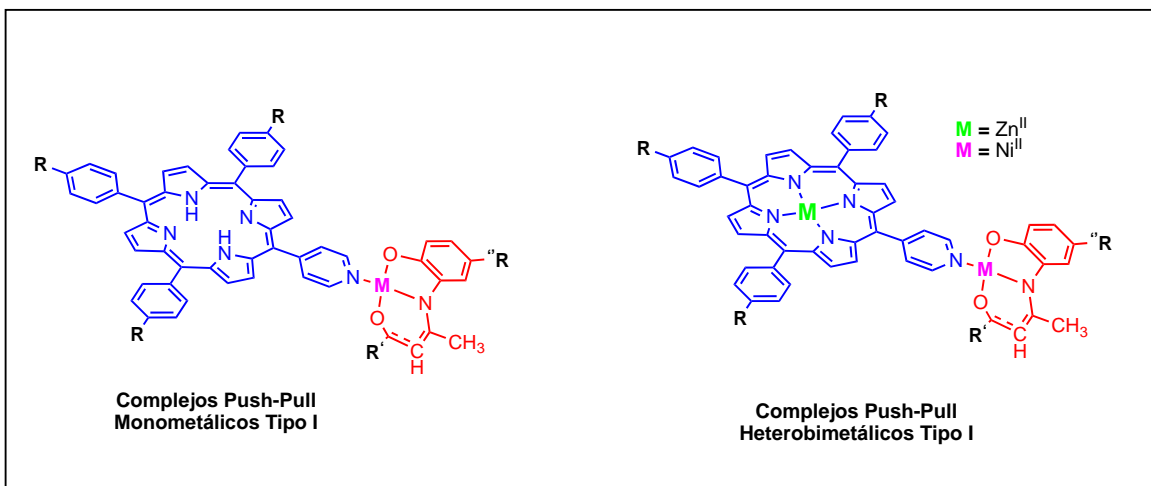


Figura 2.2 Estructuras generales de los complejos *push-pull* monometálicos **5a** y heterobimetálicos **5b** tipo I.

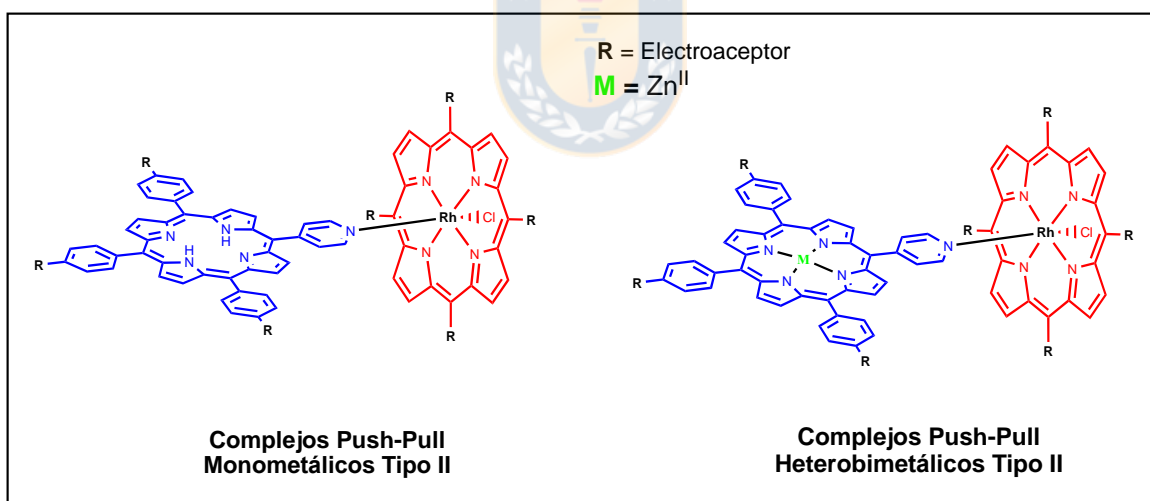


Figura 2.3 Estructuras generales de los complejos *push-pull* monometálicos **6a** y heterobimetálicos **6b** tipo II.



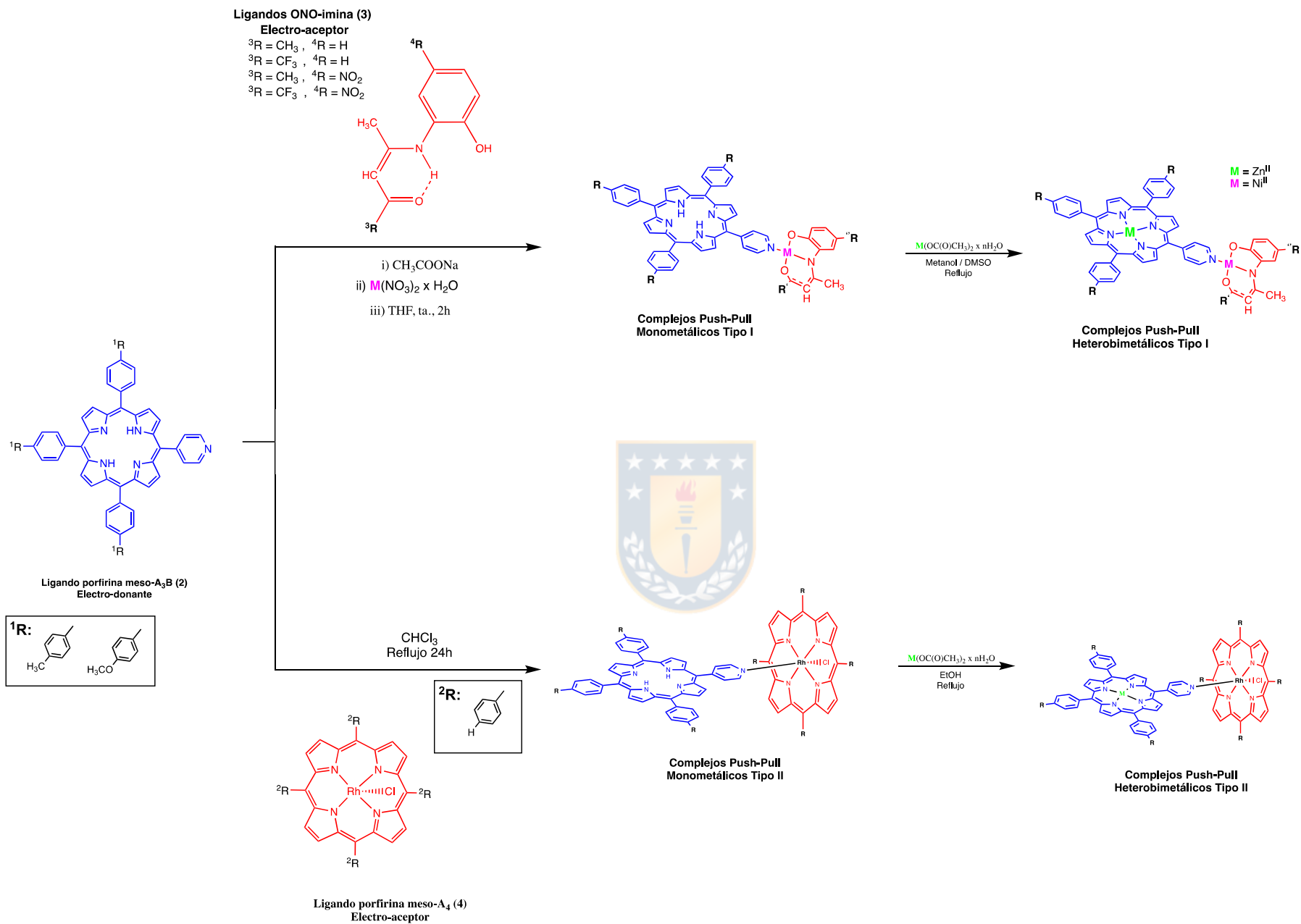
Capítulo 3: Métodos experimentales

3.1. Condiciones experimentales

Todos los reactivos de partida y solventes fueron adquiridos desde fuentes comerciales, y todas las síntesis fueron realizadas en atmósfera de dinitrógeno utilizando técnicas Schlenk estándar. Los solventes utilizados fueron destilados y colectados en ambiente anhidro, a través de técnicas estándar.⁶⁶ Para todas las cromatografías en columna realizadas en la purificación de los compuestos se utilizó como fase sólida, Silica gel 60 (70-230 mesh ASTM), o bien, Óxido de aluminio 90 activo neutro (70-230 mesh ASTM). Los compuestos reportados en este trabajo de investigación se caracterizaron utilizando principalmente espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis).

Los espectros de FT-IR fueron registrados en un espectrómetro NICOLLET FT-IR, Magna 550 en discos de KBr compactados. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron registrados en un equipo Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C), todos a temperatura ambiente, y utilizando solventes deuterados obtenidos de fuente comercial (Merck). Los desplazamientos químicos (δ) se han informado en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. Los espectros de UV-Vis fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Spectroquant Prove 600, a temperatura ambiente, y utilizando los solventes indicados en la sección correspondiente.

En el esquema 3.1 se describe la estrategia de síntesis general planteada para alcanzar el objetivo general de esta investigación. A partir de este esquema se describirá cada una de las síntesis realizadas durante esta investigación.



Esquema 3.1. Ruta de síntesis general utilizada para la obtención de cromóforos dipolares del tipo I y II

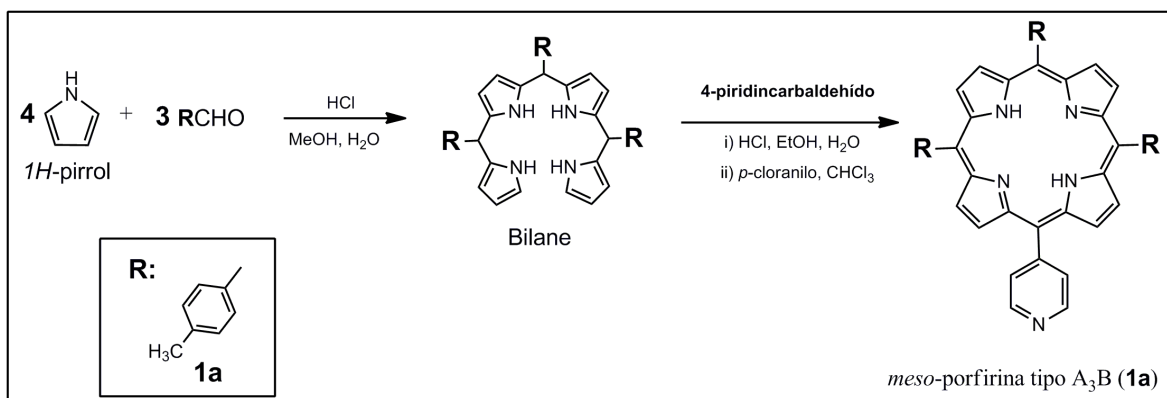
3.2. Síntesis

3.2.1. Síntesis de meso-porfirinas tipo-A₃B

La síntesis de los ligandos disimétricos *meso*-porfirinas tipo A₃B (**1a** y **1b**) fue realizada mediante la exploración de dos diferentes metodologías reportadas previamente en la literatura. A continuación, se presentan los procedimientos desarrollados en cada caso:

Síntesis de (1a) en dos etapas vía formación del precursor Bilane

Las reacciones fueron realizadas siguiendo un procedimiento análogo al reportado por Nowak-Król *et al.*⁶⁷ (esquema 3.2, *vide infra*) Un balón de dos bocas fue cargado con 0,59 mL (5,0 mmol) de 4-metilbenzaldehído (MM=120,15 g·mol⁻¹), y una disolución 0,69 mL (10 mmol) de pirrol previamente destilado (MM=67,09 g·mol⁻¹) en 200 mL de metanol. A la disolución resultante se le agregaron 200 mL de agua destilada, 4,25 mL de HCl 12 mol·L⁻¹. Esta mezcla fue agitada por tres horas a temperatura ambiente en oscuridad, obteniendo un precipitado de color rosado. El sólido fue filtrado y lavado utilizando una mezcla fría de MeOH:H₂O (proporción= 1:1, v:v) 2 × 100mL, y luego, con agua desionizada fría (2 × 100 mL). El sólido obtenido fue separado en sus componentes utilizando cromatografía en columna (Silica gel), y eluyendo con una mezcla de *n*-hexano: acetato de etilo : diclorometano (proporción = 7:1:2, v:v:v). El precursor Bilane fue aislado como un aceite verde: 427,4 mg, 0,744 mmol, rendimiento: 44,7%. RMN-¹H: δ_H 2,31 (s, 9H, CH₃); 5,22(m, 1H, H_{meso} pirrol); 5.31 (m, 2H, H_{meso} pirrol); 5,70 (m, 4H, H_β pirrol); 5,85 (s ancho, 2H, H_β pirrol); 6,11 (m, 2H, H_β pirrol); 6,65 (s ancho, 2H, H_α pirrol); 7,06 (m ancho, 12H, H aromático); 7,68 (s, 2H, NH); 7,88 (s, 2H, NH).



Esquema 3.2 Síntesis de *meso*-porfirinas del tipo A₃B vía precursores *Bilane*.

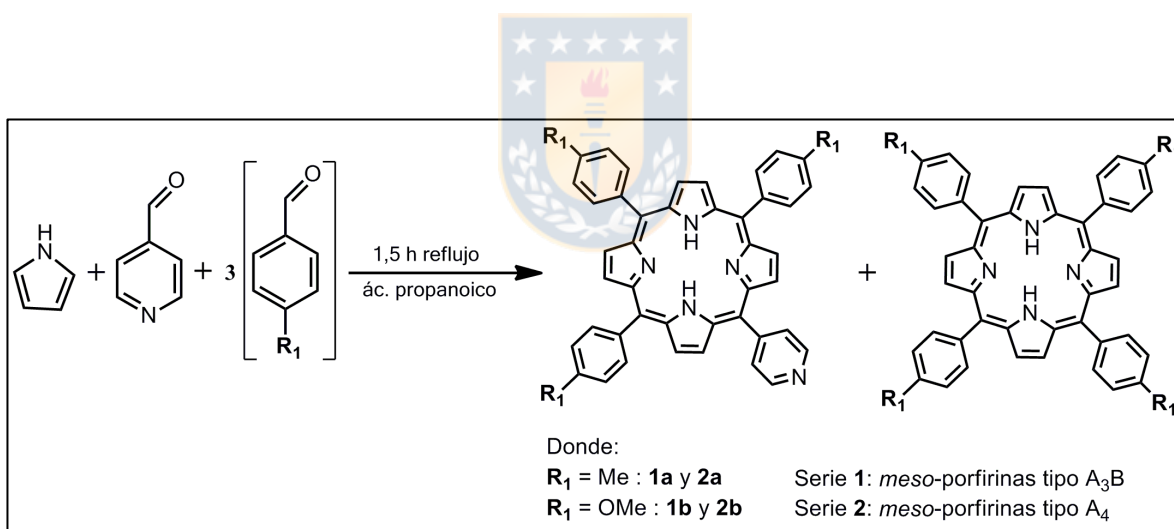
Luego de obtener el precursor *Bilane*, se realizó la síntesis de la *meso*-porfirina tipo A₃B, en presencia del aldehído apropiado. Un balón de dos bocas de 250 mL fue cargado con 1,03 g (1,78 mmol) de *Bilane* (MM=574,77 g·mol⁻¹), 200 mL de EtOH, y 0,17 mL (1,78 mmol) de 4-piridincarbaldéhído (MM=107,11 g·mol⁻¹). Luego se añadieron 50 mL de agua destilada y 1,0 mL de HCl 36% v/v, y la mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente por 16 horas en oscuridad. Después, la mezcla de reacción fue extraída con CHCl₃ (3 × 100 mL), y la fase orgánica fue colectada y lavada con agua desionizada (3 × 100 mL) y una vez con 100 mL de una disolución acuosa de NaHCO₃ al 10% m/v. Posteriormente, la fase orgánica fue colectada sobre Na₂SO₄(s) anhidro, y filtrada a vacío. La disolución obtenida fue oxidada utilizando 369 mg (1,5 mmol) de *p*-cloranilo (MM=245,87 g·mol⁻¹), y refluendo el sistema durante 1 hora. La mezcla de reacción fue enfriada y filtrada a vacío a través de una columna de sílica gel : celite® (1:1 m:m) utilizando CHCl₃ como eluyente. Luego se evaporó el 70% del solvente mediante presión reducida y el aceite negro resultante fue separado en sus componentes a través de cromatografía en columna, usando sílica gel como fase estacionaria y una mezcla de CH₂Cl₂: *n*-hexano (proporción = 4:1, v:v) como eluyente. Sin embargo, en todas las ocasiones que utilizamos esta metodología se obtuvo la *meso*-porfirina simétrica tipo A₄, en donde A = PhMe (50% de rendimiento). La estructura de este compuesto fue confirmada mediante RMN-¹H y difracción de rayos-X de monocristal.

Es importante indicar que la estructura de este compuesto fue reportada en 1985⁶⁸ por lo tanto no se discutirá en este trabajo de investigación. Además, la figura ORTEP del cristal obtenido se indica en el capítulo 4.

Síntesis de (1a), (1b), (2a) y (2b), en una etapa vía ácido propanoico (one-pot reaction)

La reacción fue realizada a través de una modificación de la metodología de síntesis reportada por Krouit⁶⁹ *et.al.* (esquema 3.3, *vide infra*). Un balón de dos bocas de 250 mL fue cargado con 0,47 mL (5,0 mmol) de 4-piridincarbaldehído (MM= 107,11 g·mol⁻¹), 1,8 mL (15 mmol) de 4-metilbenzaldehído (MM=120,15 g·mol⁻¹) o 4-metoxibenzaldehído (MM= 136,15 g·mol⁻¹), según corresponda, 1,4 mL (20 mmol) de pirrol previamente destilado (MM= 67,09 g·mol⁻¹), y 25 mL de ácido propanoico. Esta mezcla de reacción fue agitada vigorosamente y refluida durante 1,5 horas. Tras enfriar la mezcla, los productos fueron extraídos utilizando CHCl₃ como fase orgánica (3 x 100 mL) y agua desionizada (3 x 100 mL). Luego, la fase orgánica fue lavada con una disolución saturada de Na₂CO₃(*ac*) (3x100 mL), y luego con agua desionizada (3 x 100 mL). La fase orgánica resultante fue colectada sobre Na₂SO₄ anhidro, filtrada y el solvente fue removido en condiciones de presión reducida. El sólido purpura resultante fue separado en sus componentes a través de dos cromatografía en columna consecutivas: (i) usando silica gel como fase estacionaria y CHCl₃ como eluyente, y (ii) alumina neutra como fase estacionaria y eluyendo con CH₂Cl₂, obteniendo 337 mg (48% rendimiento) y 344 mg (52% rendimiento), de las *meso*-porfirinas disimétricas objetivo **1a** y **1b**, respectivamente. Las *meso*-porfirinas tipo A₃B descritas en el esquema 3.3, exhibieron un R_f =0.95 en *thin layer chromatography* (TLC) utilizando CHCl₃ como eluyente. *Meso*-porfirina A₃B (**1a**): RMN-¹H: δ_H - 2,80 (s, 2H, NH); 2,70 (s, 9H, CH₃); 7,55 (d, ³J=7,8Hz, 6H, H_{2,6} aromático); 8,09 (d, ³J=7,8Hz, 6H, H_{3,5} aromático); 8,16 (d, ³J=5,9Hz, 2H, H_{3,5} piridina); 8,77 (d, ³J=4,9Hz, 2H, H_β 3,7 pirrol); 8,87 (s, 4H, H_β12,13,17,18 pirrol); 8.90 (d, ³J=4,9 Hz, 2H, H_β 2,8 pirrol); 9.01 (d, ³J=5,4Hz, 2H, H_{2,6} piridina).

Meso-porfirina A₃B (**1b**): RMN-¹H: δ_H - 2,73 (s, 2H, NH); 3,10 (s, 9H, OCH₃); 7,45 (d, ³J=7,5Hz, 6H, H_{2,6} aromático); 8,20 (d, ³J=7,6Hz, 6H, H_{3,5} aromático); 8,22 (d, ³J=5,9Hz, 2H, H_{3,5} piridina); 8,86 (d, ³J=4,9Hz, 2H, H _{β} 3,7 pirrol); 9,00 (s, 4H, H _{β} -12,13,17,18 pirrol); 8.65 (d, ³J=4,9 Hz, 2H, H _{β} 2,8 pirrol); 9.30 (d, ³J=5,4Hz, 2H, H_{2,6} piridina). Adicionalmente, desde las mezclas de productos obtenidas en cada reacción se obtuvieron compuestos secundarios de color violeta-oscuro **2a** y **2b**, que al ser expuesto a la luz UV (200-400 nm), presenta fluorescencia y exhibe R_f del orden de 0,7 (TLC, silica gel, eluyente CH₂Cl₂:EtOH 9:1, v:v), estas moléculas fueron aisladas mediante recristalización utilizando una mezcla de CHCl₃: *n*-hexano (1:1, v:v), obteniendo: 170-175 mg (5,0 % rendimiento). *Meso*-porfirina tipo A₄ (**2a**): RMN-¹H CDCl₃: δ_H -2,78 (s, 2H, NH); 2,70 (s, 12H, CH₃); 7,54 (d, 8H, H_{3,5} aromático); 8,09 (d, 8H, H_{2,6} aromático); 8,84 (s, 8H, H _{β} pirrol). *Meso*-porfirina tipo A₄ (**2b**): un mono cristal reportado en capítulo 4.



Esquema 3.3 Síntesis de *meso*-porfirinas disimétricas tipo-A₃B y simétricas tipo-A₄ preparadas *vía one-pot reaction*.

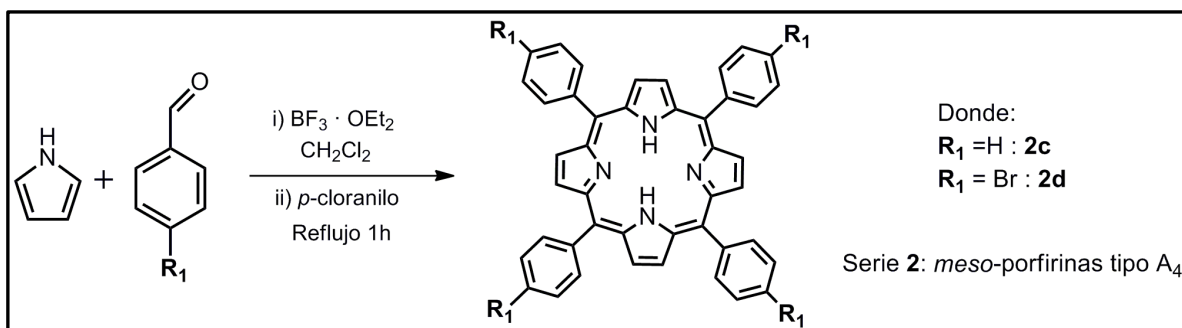
3.2.2. Síntesis de meso-porfirinas tipo-A₄ (2c) y (2d)

La reacción fue realizada a través de una modificación de la metodología de síntesis reportada por Drouet *et al.*⁷⁰ (esquema 3.4, *vide infra*) para porfirinas similares: Un balón de dos bocas, fue cargado con 0,7 mL (1,0 mmol) de pirrol (MM=67,09 g·mol⁻¹) previamente destilado, 1,0 mmol del benzaldehído respectivo, 100 mL de CH₂Cl₂ anhidro, y 0,4 mL (3,0 mmol) BF₃·OEt₂ (MM=141,93 g·mol⁻¹). Luego, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente en oscuridad a temperatura ambiente durante tres horas. Después, se añadieron 1,84 g (7,50 mmol) de *p*-cloranilo (MM=245,87 g·mol⁻¹), y la mezcla resultante fue refluida por una hora. Finalmente, la disolución de color negro obtenida fue enfriada, y filtrada a vacío a través de una columna de silica gel : celite® (1:1 *m:m*) utilizando CH₂Cl₂ como eluyente. La disolución de color violeta oscuro obtenida fue colectada y concentrada mediante presión reducida, obteniendo un sólido de color purpura-oscuro. Finalmente, el producto crudo resultante, fue separado en sus componentes a través de cromatografía en columna, usando silica gel como fase estacionaria y una mezcla de CH₂Cl₂: *n*-hexano (proporción = 7:3, *v:v*) como eluyente. Las fracciones de color purpura fueron colectadas y secadas mediante presión reducida, en cada caso, obteniendo los siguientes compuestos:

- *5,10,15,20-tetrafenil-porfirina* (**2c**): 430 mg del sólido microcristalino de color violeta, 70% de rendimiento. FT-IR: 3395,30 (m) ν (N-H) , 1402,35 (m) ν (C-C arilo), 1330,47 (s) ν (C-N arilo) , 1205,13 (m) ν (C-N alquilo), 888(s) ν (C-H arilo) , 718 (s) ν (C=C). RMN-¹H (CDCl₃): RMN-¹H (CDCl₃): δ_H 7,83 (d, ³J=8,2 Hz, 8H, H_{3,5} aromático); 7,99 (d, ³J=8,2 Hz, 8H, H_{2,6} aromático); 8,7 (s, 8H, H β pirrol).
- *5,10,15,20-tetra(4-bromo-fenil)porfirina* (**2d**): Rendimiento: 512 mg (0,55 mmol, 55%). FT-IR: 3390,32 (m) ν (N-H) , 1408,34 (m) ν (C-C arilo) , 1306,47 (s) ν (C-N arilo) , 1201,13 (m) ν (C-N alquilo) , 880,08(s) ν (C-H arilo) , 713 (s) ν (C=C), 519 (m) ν (C-Br). ¹H-RMN (CDCl₃, 21°C): -2.85 (s, 2H, NH); 7,83 (d, ³J = 8,2 Hz, 8H, H 3,5-fenilo); 7,99 (d, ³J = 8,2 Hz, 8H, H 2,6-fenilo); 8,77 (s, 8H, H de β -pirrol). MS: m/z calc. para C₄₄H₂₆⁷⁹Br₄N₄: 929.89; encontrado: 929,80 [M⁺]. Anal. Calc. para C₄₄H₂₆Br₄N₄: C, 56,81; H 2,82; N 6,02. Encontrado: C, 56,70; H 2,65; N 6,09.

La recrystalización se realizó por difusión de vapor de éter dietílico en solución de CHCl_3 del compuesto durante 7 días a temperatura ambiente (1: 5, v: v), proporcionó microcristales azules de **2d** adecuados para la difracción de rayos X de mono-cristal.

Esquema 3.4 Ruta de síntesis utilizada para obtener las *meso*-porfirinas tipo- A_4 **2c** y **2d**.



3.3.1. Síntesis de ligandos *ONO*-imina (**3a-c**)

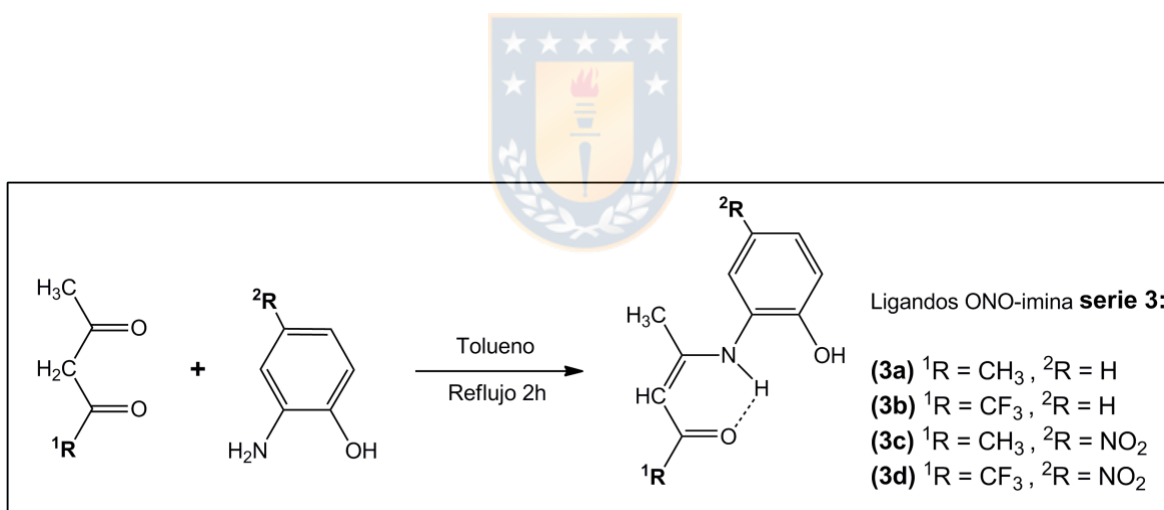
La síntesis de los cuatro ligandos tridentados tipo *ONO* fue realizada utilizando 1,6 mmol de la β -dicetona apropiada (ver esquema 3.5) y 1,6 mmol del correspondiente derivado del 2-aminophenol, disolviendo los precursores en 25 mL de tolueno anhidro, y refluendo la mezcla resultante por dos horas utilizando una trampa de Dean-Stark. Luego, de enfriar el sistema, se agregaron 15 mL de éter etílico, obteniendo precipitados de color blanco-amarillo, que fueron filtrados y lavados con (2 x 5 mL) con éter etílico frío y (3x 10 mL) de hexano frío. Ligando *ONO* (**3a**) = 241 mg (78% de rendimiento); Ligando *ONO*- CF_3 (**3b**) = 113,5 mg (46,3% de rendimiento); Ligando *ONO*- NO_2 (**3c**) = 96 mg (35% de rendimiento) Ligando *ONO*- CF_3 - NO_2 (**3d**) = 94,7 mg (32,6% de rendimiento). Finalmente, monocristales adecuados para difracción de rayos-X del compuesto (**3c**) fueron obtenidos mediante difusión lenta de una disolución saturada del ligando electro-aceptor *ONO* en THF, sobre hexano (proporción 1:1), ver mayores detalles en el capítulo 4.

(3a) FT-IR: 3280,75(s) $\nu(\text{O-H fenol})$, 2990,53(s) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1585,15(s) $\nu(\text{C=O})$, 1454,85(m) $\nu(\text{C-H})$, 1195,57(s) $\nu(\text{N-H wag})$.

(3b) FT-IR: 3283,75(s) $\nu(\text{O-H fenol})$, 3001,53(s) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1580,15 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1450,85(m) $\nu(\text{C-H})$, 1190,57(s) $\nu(\text{N-H wag})$, 1129,14(s) $\nu(\text{C-F})$.

(3c) FT-IR: 3283,75(s) $\nu(\text{O-H fenol})$, 3001,53(s) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1580,15 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1450,85(m) $\nu(\text{C-H})$, 1341,72(s) $\nu(\text{N-O})$, 1293,58(s) $\nu(\text{C-N arilo})$, 1075,35 (m) $\nu(\text{N-H alquilo})$.

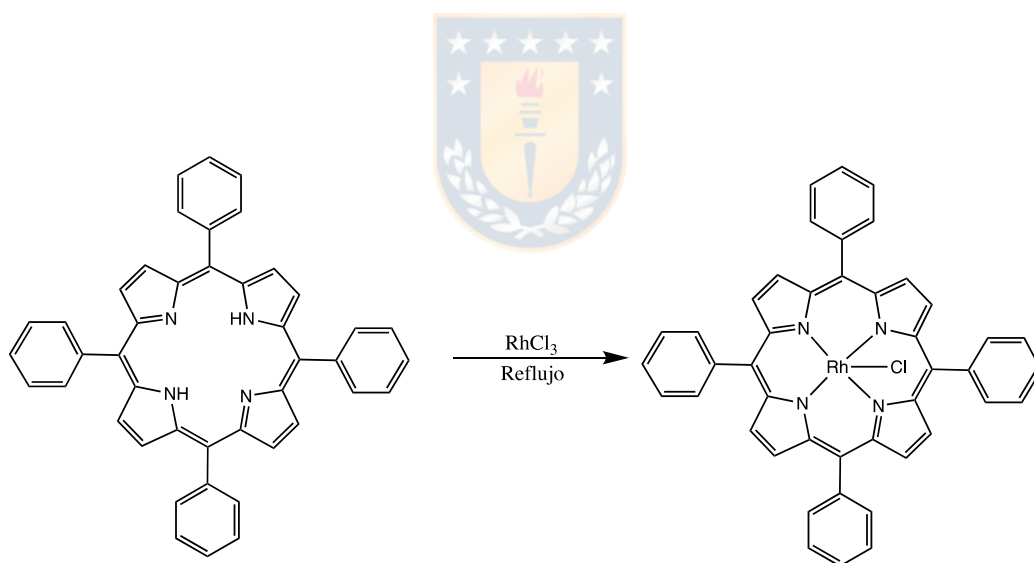
(3d) FT-IR: 3367,54 (s) $\nu(\text{O-H fenol})$, 3300,51(m) $\nu(\text{N-H})$, 2961,78(s) $\nu(\text{C-H arilo})$, 1581,32 (s) $\nu(\text{C=O})$, 1522,93(m) $\nu(\text{C-H})$, 1342,82(s) $\nu(\text{N-O})$, 1289,59(s) $\nu(\text{C-N arilo})$, 1075,35 (m) $\nu(\text{N-H alquilo})$, 878,77(s) $\nu(\text{C-F})$



Esquema 3.5 Síntesis de ligandos imina tipo ONO electro-aceptores (**3a-d**)

3.3.2. Síntesis de complejo precursor [(meso-porfirina-A₄)Rh(III)Cl] (4)

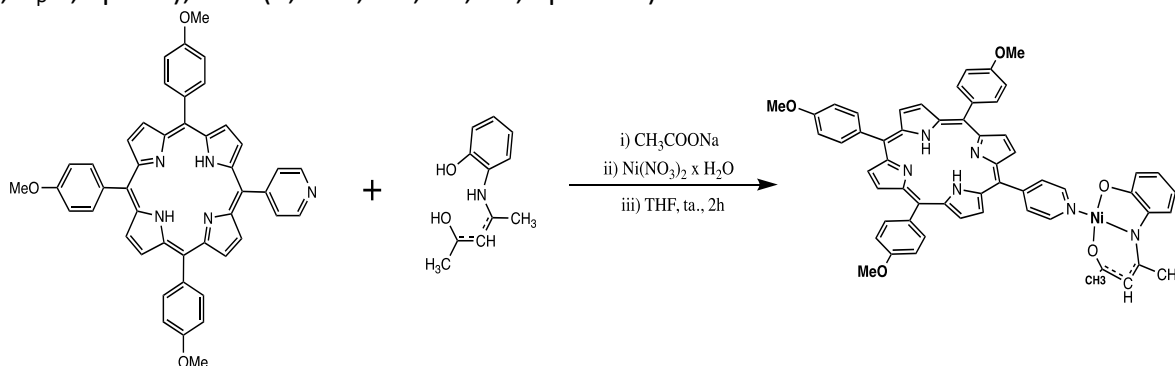
El complejo precursor (4) fue preparado utilizando el ligando 2c como precursor. Luego de calentar una disolución de 1,0 mmol de cloruro de rodio^{III} en 20 mL de benzonitrilo a 40°C, se agregó 1,0 mmol de la meso-porfirina 2c. Luego de observar un cambio de color de violeta a rojo oscuro, se reflujo y agito la mezcla de reacción por 24h (esquema 3.6, *vide infra*). Luego la reacción fue monitoreada utilizando TLC (eluyente: cloroformo), detectando una transformación completa del precursor. Posteriormente, el solvente fue removido completamente y el compuesto fue filtrado a vacío utilizando silica gel como soporte y cloroformo como eluyente, recuperando el complejo (4) en un 98% (738 mg). El compuesto fue caracterizado vía ESI-MS: MS: m/z calc. para C₄₄H₃₀¹⁰³Rh³⁵ClN₄: 753.09; encontrado: 752,90 [M+]. Anal. Calc. para C₄₄H₃₀RhClN₄: C, 70,17; H 4,02; N 7,44. Encontrado: C, 70,90; H 4,65; N 6,99.



Esquema 3.6 Síntesis de complejo precursor de Rh^{III} (4) a partir del ligando (2c)

3.4.1. Síntesis de complejo monometálico push-pull tipo 1 (5a)

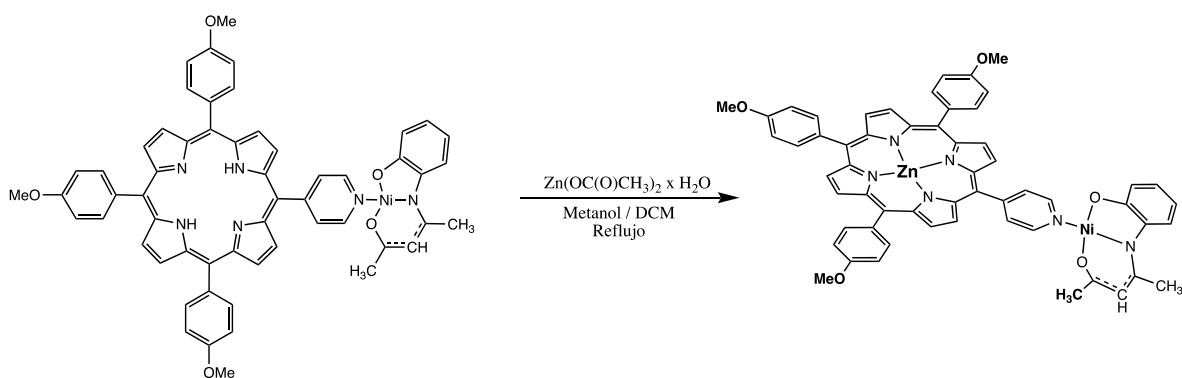
El compuesto **5a** fue obtenido siguiendo el siguiente procedimiento: 1,0 mmol del ligando precursor **3a** fue agregado a un tubo Schlenk previamente cargado con una barra de agitación magnética. Posteriormente se agregó 2,0 mmol de acetato de sodio y 10 mL de metanol, la mezcla de reacción fue agitada y refluída por 15 min. Al mismo tiempo, una disolución preparada con 1,5 mmol de la porfirina A₃B **1b** fue preparada usando 15 mL de THF, y precalentada a 30°C. Luego, ambas disoluciones fueron mezcladas a 30°C y agitadas hasta obtener una disolución violeta homogénea. Finalmente, se agregó 1,0 mmol de nitrato de níquel(II) hexahidratado, y la mezcla fue agitada y refluída durante toda la noche. Finalmente, la formación de un precipitado es evidenciada aplicando luz a la mezcla de reacción. El volumen de la reacción fue disminuido a la mitad, y el sólido fue filtrado con canula vía diferencias de presión (tec. Schlenk). Posteriormente el sólido fue lavado 3 x 10 mL de MeOH frío y 2 x 5 mL de dietil éter, obteniendo: 0,6 mmol del compuesto **5a** (60% de rendimiento). Anal. Calc. para C₅₇H₄₆N₆NiO₅: C, 71.78; H 4.86; N 8.81. Encontrado: C, 70,98; H 4,95; N 7,99; MS: m/z calc. para C₅₇H₄₆N₆⁵⁸NiO₅: 952.29; encontrado: 942,55 [M+]; RMN-¹H (CDCl₃, 21°C): δH - 2,76 (s, 2H, NH); 2.39 (s, 3H, CH₃); 2.49 (s, 3H, CH₃) 3,12 (s, 9H, OCH₃); 5.22 (s, 1H, H-metino); 6.37 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-4), 6.64 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, H-6), 6.75 (br t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-5); 7.24 (br s, 1H, H-3); 7,46 (d, ³J=7,5Hz, 6H, H_{2,6} aromático); 8,21 (d, ³J=7,6Hz, 6H, H_{3,5} aromático); 8,30 (d, ³J=5,9Hz, 2H, H_{3,5} piridina); 8,84 (d, ³J=4,9Hz, 2H, H_β 3,7 pirrol); 9,02 (s, 4H, H_β-12,13,17,18 pirrol); 8.60 (d, ³J=4,9 Hz, 2H, H_β 2,8 pirrol); 9.32 (d, ³J=5,4Hz, 2H, H_{2,6} piridina).



Esquema 3.7 Síntesis de complejo *push-pull* tipo 1 (**5a**) a partir de los ligandos precursores (**1b**) y (**3a**)

3.4.2. Síntesis de complejos push-pull bimetalico tipo 1 (5b)

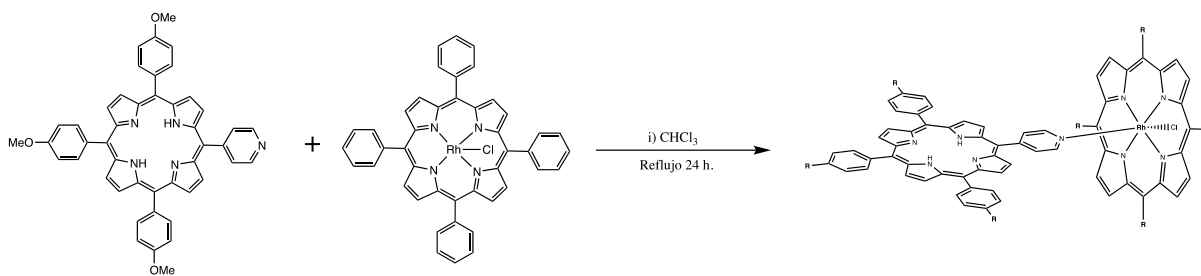
El complejo binuclear fue sintetizado refluendo por 12h: 0,5 mmol del complejo **5a** en presencia de 1,0 mmol de acetato de zinc^{II} utilizando 50 mL de una mezcla de diclorometano/metanol, 1:3 v:v, como solvente, obteniendo una disolución de color rojo. Luego, esta disolución fue filtrada en caliente y se dejo enfriar lentamente, obteniendo un sólido insoluble en la mezcla. El sólido fue separado y lavado con 3 x 10 mL de MeOH frío, secado a vacío por 5h, obteniendo 407 mg (80% rendimiento) del complejo bimetalico **5b**. Anal. Calc. para C₅₇H₄₄N₆NiO₅Zn: C, 67.31; H 4.36; N 8.26. Encontrado: C, 68,01; H 4,98; N 8,99; MS: m/z calc. para C₅₇H₄₄N₆⁵⁸NiO₅⁶⁴Zn: 1014.20; encontrado: 1010,55 [M+]; RMN-¹H (CDCl₃, 21°C): δH 2.41 (s, 3H, CH₃); 2.39 (s, 3H, CH₃) 3,15 (s, 9H, OCH₃); 5.20 (s, 1H, H-metino); 6.27 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-4), 6.61 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, H-6), 6.65 (br t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-5); 7.23 (br s, 1H, H-3); 7,45 (d, ³J=7,5Hz, 6H, H_{2,6} aromático); 8,23 (d, ³J=7,6Hz, 6H, H_{3,5} aromático); 8,32 (d, ³J=5,9Hz, 2H, H_{3,5} piridina); 8,86 (d, ³J=4,9Hz, 2H, H_β 3,7 pirrol); 9,05 (s, 4H, H_β-12,13,17,18 pirrol); 8.63 (d, ³J=4,9 Hz, 2H, H_β 2,8 pirrol); 9.33 (d, ³J=5,4Hz, 2H, H_{2,6} piridina).



Esquema 3.8 Síntesis de complejo *push-pull* tipo 2 (**5b**) a partir del complejo mononuclear (**5a**).

3.4.3. Síntesis de complejo monometálico *push-pull* tipo 2 (**6a**)

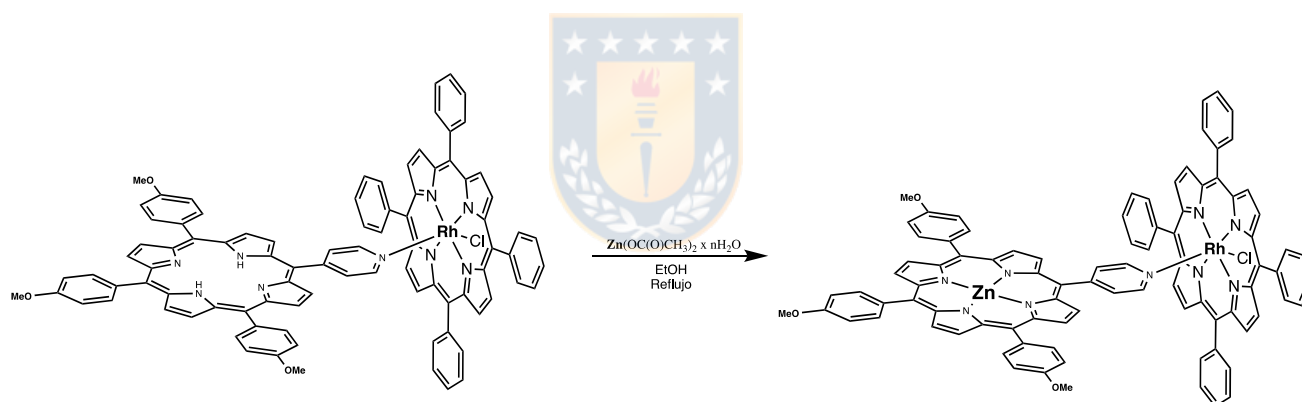
El complejo monometálico *push-pull* tipo 2, fue sintetizado mezclando un 1,2 mmol del ligando A₃B (**1b**), 1,0 mmol del complejo precursor (**4**) y 50 mL de cloroformo. Luego de agitar la mezcla resultante por 10 min a temperatura ambiente, esta fue refluida por 12h, obteniendo una disolución de color rojo oscuro. Posteriormente, la disolución se dejó enfriar, y se evaporó 1/3 del volumen total del solvente, y se agregaron 5 mL de éter etílico frío, provocando la precipitación del complejo **6a**. El sólido fue filtrado vía cánula (tec. Schlenk), lavado con una mezcla de cloroformo: éter etílico (1:3 v:v) 3x 10 mL, y finalmente fue secado a vacío por 5h. El sólido microcristalino obtenido fue disuelto, filtrado y cristalizado por evaporación lenta de cloroformo durante 7 días, obteniendo 930 mg (64% rendimiento). Anal. Calc. para C₉₀H₆₃ClN₉O₃Rh: C, 74.20; H 4.36; N 8.65. Encontrado: C, 73,80; H 4,67; N 8,87; MS: m/z calc. para C₉₀H₆₃ClN₉O₃¹⁰³Rh: 1456.38; encontrado: 1455,50 [M+]; RMN-¹H (CDCl₃, 21°C): δH - 2,76 (s, 2H, NH); 3,12 (s, 9H, OCH₃); 7,46-7,99 (br d, ³J=7,5Hz, 6H, H_{2,6} aromático); 7,83-8,21 (br d, ³J=7,6Hz, 6H, H_{3,5} aromático); 8,30 (d, ³J=5,9Hz, 2H, H_{3,5} piridina); 8,84 (d, ³J=4,9Hz, 2H, H_β 3,7 pirrol); 8,7-9,02 (s-s, 4H, H_β-12,13,17,18 pirrol); 8.60 (d, ³J=4,9 Hz, 2H, H_β 2,8 pirrol); 9.32 (d, ³J=5,4Hz, 2H, H_{2,6} piridina).



Esquema 3.9 Síntesis de complejo *push-pull* tipo 2 (**6a**).

3.4.4. Síntesis de complejos push-pull bimetálico tipo 2 (6b).

El complejo bimetálico **6b** fue sintetizado de manera análoga al complejo **5b**, pero en esta ocasión se utilizó el complejo **6a** como precursor. 950 mg (75% rendimiento). Anal. Calc. para $C_{90}H_{61}ClN_9O_3RhZn$: C, 71.10; H 4.04; N 8.29. Encontrado: C, 71,30; H 4,15; N 8,67; MS: m/z calc. para $C_{90}H_{61}ClN_9O_3^{103}Rh^{64}Zn$: 1517.29; encontrado: 1516,50 [M+]; RMN- 1H ($CDCl_3$, 21°C): δH 3,12 (s, 9H, OCH_3); 7,46-7,99 (br d, $^3J=7,5Hz$, 6H, H2,6 aromático); 7,83-8,21 (br d, $^3J=7,6Hz$, 6H, H3,5 aromático); 8,30 (d, $^3J=5,9Hz$, 2H, H3,5 piridina); 8,84 (d, $^3J=4,9Hz$, 2H, H_β 3,7 pirrol); 8,7-9,02 (s-s, 4H, H_β -12,13,17,18 pirrol); 8.60 (d, $^3J=4,9 Hz$, 2H, H_β 2,8 pirrol); 9.32 (d, $^3J=5,4Hz$, 2H, H2,6 piridina).



Esquema 3.10 Síntesis de complejo *push-pull* tipo 2 (**6b**).

3.5. Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)

Las respuestas ópticas no lineales cuadráticas de una selección de los compuestos sintetizados ha sido determinada utilizando una longitud de onda incidente de 1.91 μm en la técnica *Harmonic Light Scattering* (HLS),⁷¹ realizada usando un laser **Nd³⁺:YAG** de rango de repetición, 10 Hz sobre nanosegundo, para obtener la hiperpolarizabilidad (β) de estas moléculas. Las medidas realizadas a una longitud de onda de 1.91 μm fueron ejecutadas sobre disoluciones de cada compuesto (ver tabla 5.1, capítulo 5) preparadas en diclorometano a una concentración de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, usando una disolución de *ethyl violet* (β octupolar de $170 \times 10^{-30} \text{ esu}$ a 1.91 μm) como referencia externa en las medidas.⁷² Por uso de una longitud de onda de 1.91 μm , el armónico remanente a 955 nm se encuentra lejos de cualquier resonancia de la molécula, previniendo la contribución de posible absorción de dos fotones y emisión de fluorescencia en la emisión de la señal HLS. Hemos verificado la ausencia de bandas anchas de fluorescencia de dos fotones, pero no hemos registrado otras señales a 955 nm. El montaje del experimento y detalles sobre este análisis han sido descritos previamente por la Laboratorio Internacional Asociado Franco-Chileno LIA M3-CNRS N°1207.⁷³



Capítulo 4: Cristalografía e Interacciones Supramoleculares

4. Estructura cristalina e interacciones supramoleculares

4.1. Descripción de la estructura cristalina obtenida vía rayos-X de (2d)

Se obtuvieron monocristales adecuados para la investigación de la estructura de rayos-X de la *meso*-porfirina simétrica (**2d**) mediante técnicas de difusión de vapor (ver sección experimental, capítulo 3).

La estructura molecular de **2d** se muestra en la figura 4.1 con distancias de enlace y ángulos seleccionados dados en la tabla 4.1. La *meso*-porfirina simétrica **2d** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico "C 2/c" con media molécula de porfirina por unidad asimétrica, donde es posible completar la celda unidad vía expansión de operaciones de simetría -x, -y, -z (ver descripción figura 4.1).



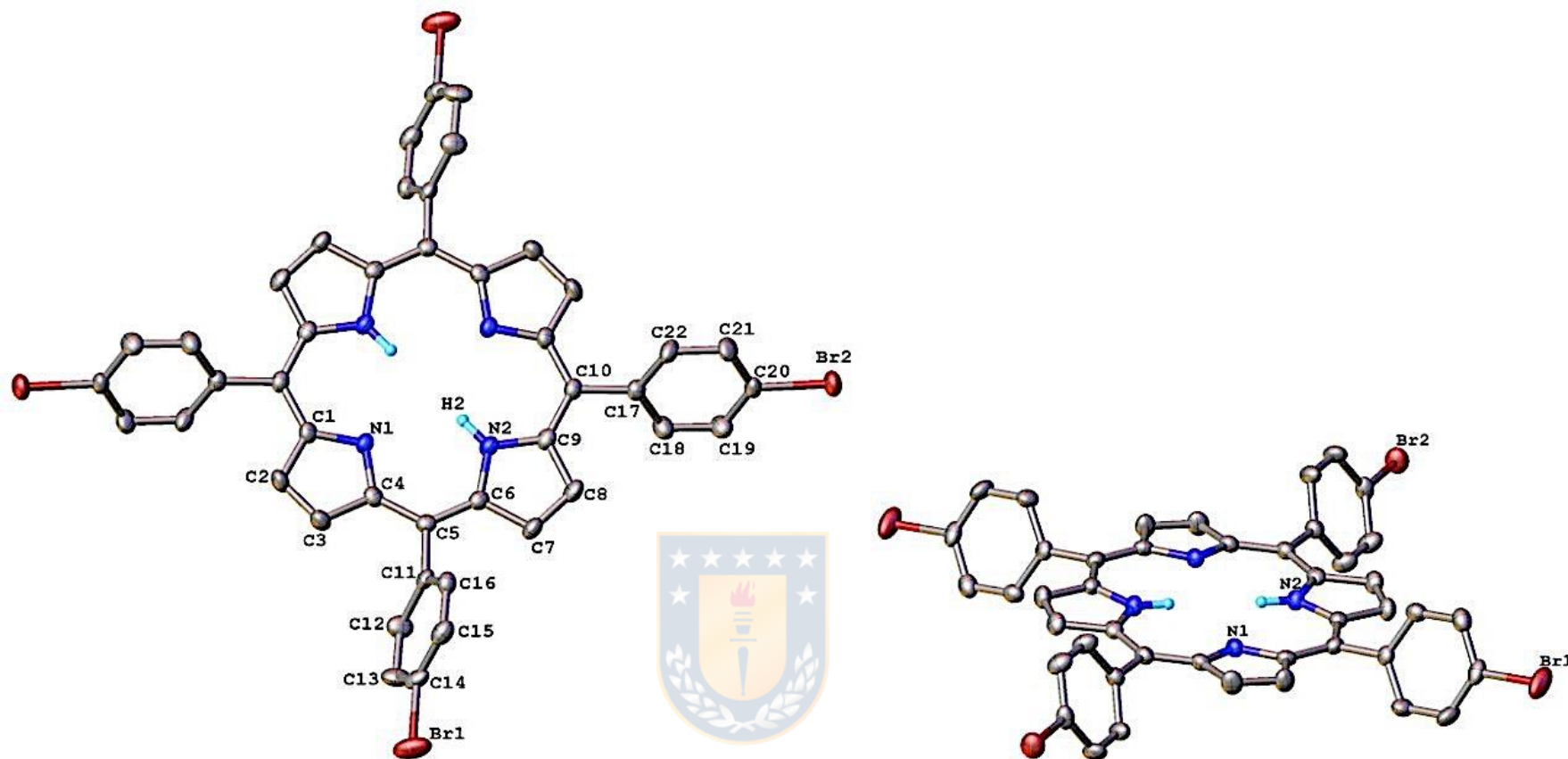


Figura 4.1 Estructura molecular de la *meso*-porfirina (**2d**), vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha), con esquema de etiquetado parcial de átomos. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad con excepción de los fragmentos N-H. Las elipsoides térmicas se dibujan con una probabilidad del 70%, y la mitad de la unidad (**2d**) en la celda unitaria fue generada por las operaciones de simetría $-x$, $-y$, $-z$

El estudio de difracción de rayos-X de mono-cristal confirma la formación de la porfirina tetra-sustituida, a través de la condensación entre el 1*H*-pirrol y el 4-bromobenzaldehído. El promedio interatómico de las distancias C-N y C-Br es 1.372 Å y 1.903 Å, respectivamente. Estos valores son similares a otras moléculas basadas en porfirina y bromo.^{74,75} Además, la distancia de enlace C-C a través del esqueleto molecular revela una fuerte deslocalización- π del macrociclo en una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 . El fragmento de cuatro anillos pirrolicos conectados, completa un núcleo casi plano respecto de los átomos N(1) y N(2), que definen el plano basal N₄. Además, las unidades de pirrol (plano medio) muestran un ángulo de torsión de 10.73 y 4.03°, respectivamente, con relación al núcleo N₄ (plano medio). Por otro lado, los ángulos de torsión exhibidos por los anillos de fenilo con respecto al mismo plano central son 66.42 y 56.54°, respectivamente.

Tabla 4.1 Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace seleccionadas para **(2d)**.

<i>Distancias de enlace</i>			
N(1)-C(1)	1.372(3)	N(2)-C(6)	1.374(4)
N(1)-C(4)	1.372(4)	N(2)-C(9)	1.375(4)
C(1)-C(10) _{#1}	1.407(4)	C(6)-C(5)	1.399(4)
C(1)-C(2)	1.446(4)	C(6)-C(7)	1.434(4)
C(2)-C(3)	1.351(4)	C(7)-C(8)	1.358(4)
C(3)-C(4)	1.444(4)	C(8)-C(9)	1.433(4)
C(4)-C(5)	1.404(4)	C(9)-C(10)	1.401(4)
C(5)-C(11)	1.497(4)	C(10)-C(17)	1.496(4)
C(14)-Br(1)	1.907(3)	C(20)-Br(2)	1.898(3)
<i>Ángulos de enlace</i>			
C(1)-N(1)-C(4)	106.60(2)	C(6)-N(2)-C(9)	108.60(2)
N(1)-C(1)-C(10) _{#1}	109.60(2)	N(2)-C(6)-C(5)	126.10(3)
N(1)-C(4)-C(5)	126.40(3)	N(2)-C(9)-C(10)	125.40(3)
C(4)-C(5)-C(6)	125.80(3)	C(9)-C(10)-C(1) _{#1}	125.40(2)
C(1)-C(2)-C(3)	107.10(3)	C(6)-C(7)-C(8)	107.40(3)
C(2)-C(3)-C(4)	107.40(3)	C(7)-C(8)-C(9)	108.10(3)

Transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes: #1 -x, -y, -z

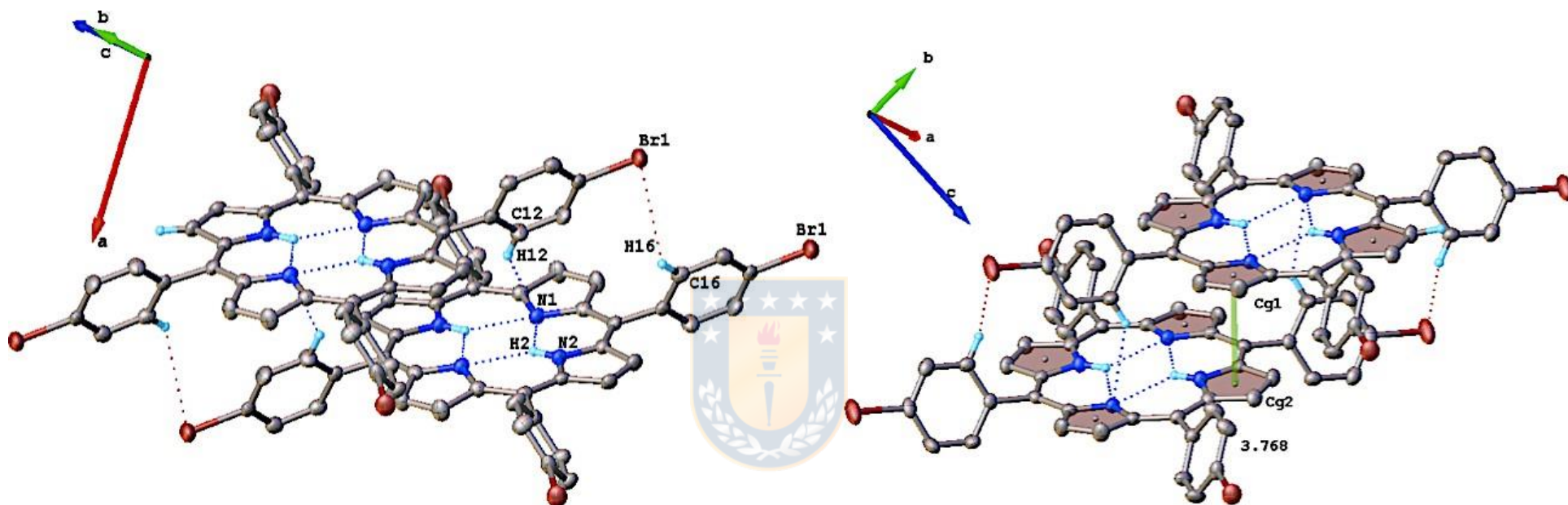


Figura 4.2 (izquierda) Enlaces de hidrógeno inter-moleculares e intra-moleculares, y (derecha) interacciones de contacto cercano π - π determinadas a partir del empaquetamiento cristalino de **2d**, que muestra un esquema de numeración de átomos parcial. Los átomos de hidrógeno no relevantes se omiten por claridad. Los elipsoides termales se dibujan con una probabilidad del 60%.

4.2. Interacciones supramoleculares en estado sólido

Las moléculas de (**2d**) están conectadas a través de una serie de enlaces de hidrógeno intermoleculares (tabla 4.2 y figura 4.2). La proyección del empaquetamiento muestra una disposición extendida de desplazamiento paralelo, posiblemente atribuible a las interacciones de apilamiento- π entre los sistemas aromáticos y los átomos de bromo (tabla 4.2 y figura 4.2 (derecha)), debido a un contacto estrecho intermolecular que involucra a las dos unidades pirrólicas. anillos (Cg1 y Cg2), y entre el anillo de fenilo (Cg3) y un átomo de bromo de cada molécula. Además, esta disposición puede explicarse por los enlaces de hidrógeno formados junto a las cadenas moleculares desplazadas en paralelo (figura 4.2 (izquierda)).

Tabla 4.2 Interacciones de contacto directo en red cristalina de **2d**

Enlace de hidrógeno calculado por difracción de rayos X				
<i>Donante-H --- Aceptor</i>	<i>D-H(Å)</i>	<i>H --- A(Å)</i>	<i>D --- A(Å)</i>	<i>D-H --- A(°)</i>
N(2)-H(2)--- N(1) _a	0.88	2.360	2.910	120.8
C(12)-H(12)--- N(1) _b	0.95	2.599	3.384	140.22
C(16)-H(16)--- Br(1) _b	0.95	3.000	3.439	140.22

Interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ determinadas por difracción de rayos X		
<i>Centroide-Centroide</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Ángulo de giro (°)</i>
Cg1-Cg2 _b	3.768	85.6
Cg3-Br(2) _b	3.336	3.00

^a Enlace H intermolecular; _b molécula vecina; donde: Cg=C6-(N2)-C9; Cg2=C1-(N1)-C4; Cg3=C11-C16.

4.3. Análisis de superficie de Hirshfeld (ASH)

Las interacciones supramoleculares observadas por difracción de rayos X están, con toda certeza, determinadas por aproximaciones indirectas. En este sentido, realizar ASH es una buena forma de complementar la presencia de varios contactos intermoleculares. Este análisis se define como la superficie límite de densidad de electrones entre las moléculas en una red cristalina.⁷⁶ Durante el mapeo, las superficies se mantienen transparentes para la visualización de varias interacciones supramoleculares responsables de la estabilización del empaque. La SH de (**2d**) mapeado en la figura 4.3 (*vide infra*) muestra la interacción supramolecular más importante centrada en los fragmentos -CH y -Br (puntos rojos), que resalta el contacto cercano a través del cual tiene lugar la interacción intermolecular en la red cristalina. La intensidad del color se puede usar para visualizar la intensidad de las interacciones. En este contexto, la interacción más importante es la exhibida por el enlace C-H ... Br entre dos moléculas, sobre las interacciones más débiles C-H ... N descritas previamente en la tabla 4.2 (*vide supra*).

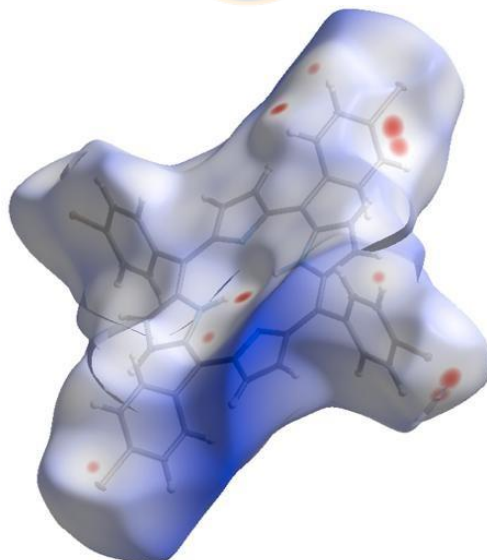


Figura 4.3 Vistas de la superficie d_{norm} Hirshfeld trazada para **2d**. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se describen en la tabla 4.2 y el texto.

En consecuencia, el análisis de las gráficas de SH obtenidas para, **2d**, muestra dos puntos rojos importantes (figura 4.3, *vide supra*), correspondientes a las interacciones CH ... Br, más importantes que las interacciones presentes CH ... N, descritas anteriormente en la tabla 4.2 (manchas de color rojo claro). Por otro lado, el análisis del paquete de expansión considerando las interacciones más importantes (puntos rojos) revela el papel importante de estas interacciones de contacto cercano en **2d** (figura 4.4, *vide infra*). Esta importante interacción supramolecular proporciona una alta estabilidad térmica y a la humedad del empaquetamiento cristalino, y nos permite proyectar este tipo de complejos para diversas aplicaciones en fase sólida. El papel crucial de estas interacciones de contacto cercano puede contrastarse mediante el análisis de los gráficos de huellas digitales (figura 4.5, *vide infra*). Las interacciones C-H ... Br más relevantes, presentes en el empaque del cristal, representan el 32.5% sobre la SH total (figura 4.5, izquierda y centro). En este contexto, los gráficos de huellas digitales 2D son útiles en la cuantificación de diferentes interacciones.⁷⁷



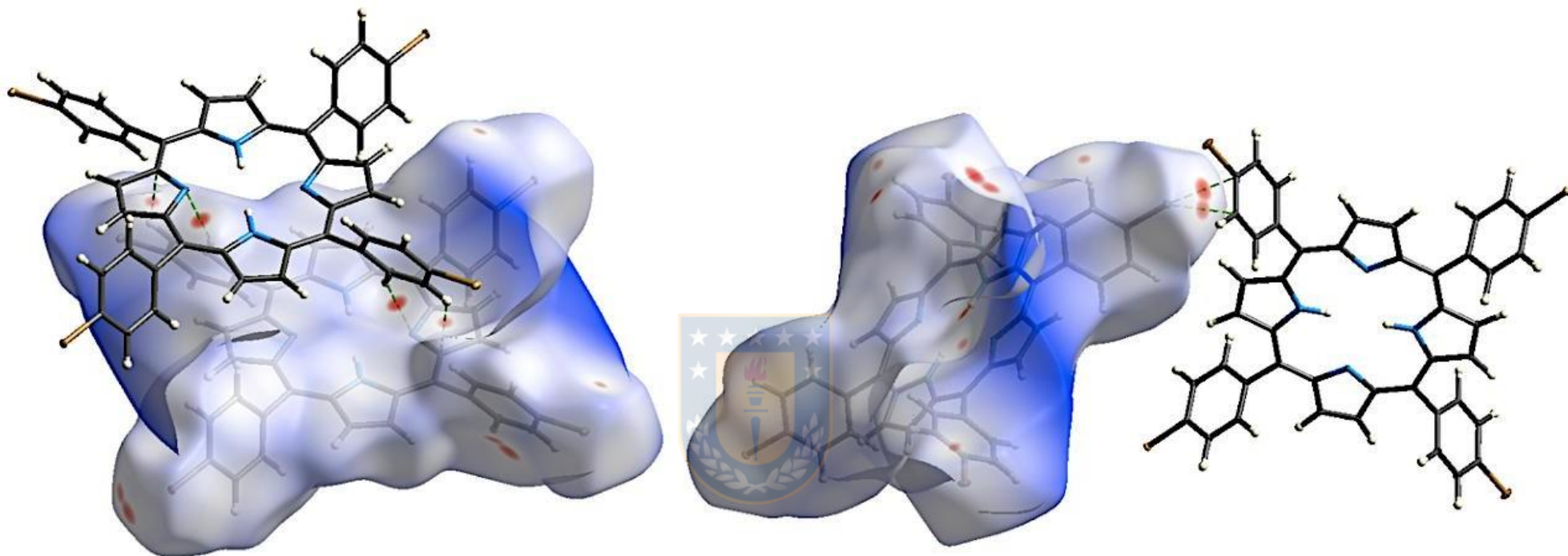


Figura 4.4 Interacciones de enlace de hidrógeno (izquierda) y contacto cercano Br \cdots C (derecha) determinadas por SH trazadas sobre d_{norm} para el empaque de cristal de **2d**. Los elipsoides térmicos se dibujan con una probabilidad del 20%.

Las gráficas de **2d** (figura 4.5) muestran las interacciones H \cdots Br con una distancia más corta de $d_i \sim 3.00\text{\AA}$, y el 23.3% (incluidos los contactos recíprocos) de la SH total. Además, la interacción de contacto cercano más abundante a larga distancia es H \cdots H con un 40,1% del total de SH. Finalmente, la presencia de interacciones de apilamiento $\pi\cdots\pi$ se evidencia por $d_e + d_i \approx 3.50\text{\AA}$ (4.6% C \cdots C + 2.7% C \cdots N) (figura 4.2, *vide supra*). Teniendo en cuenta este análisis, las interacciones supramoleculares más importantes, responsables de la estabilidad de la red cristalina, son los contactos cercanos CH \cdots Br y CH \cdots N.

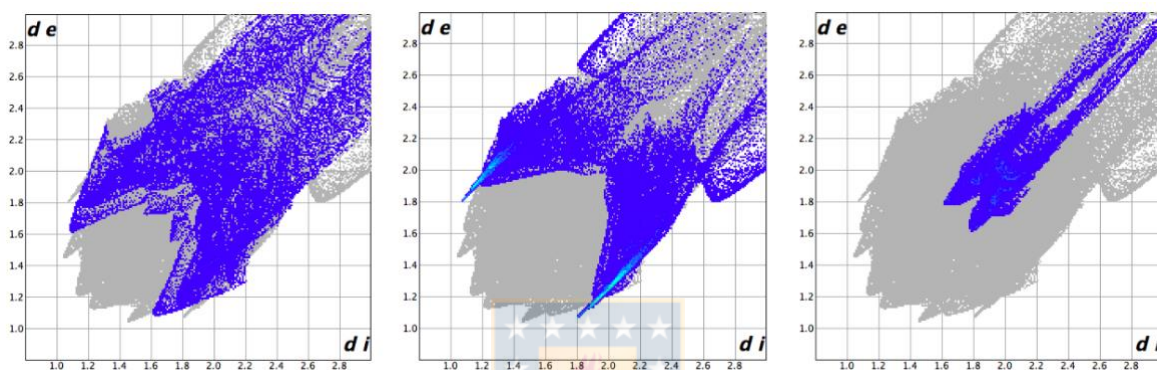


Figura 4.5 Gráficos de huellas dactilares de compuestos relacionados con áreas de SH y contribuciones (incluidos los contactos recíprocos) a la SH total para interacciones de contacto cercano de C \cdots H (izquierda), Br \cdots H (centro) y C \cdots Br (derecha) presente en el empaquetamiento cristalino de **2d**.

4.4. Estructura cristalina de meso-porfirinas tipo A_4 -electrodonantes

Este tipo de compuestos se obtuvieron a través de la aplicación del método de síntesis basado en la formación de fragmentos denominados: *bilane*. Estos compuestos conducen a la formación de porfirinas simétricas tipo A_4 , y no a las moléculas objetivo del tipo A_3B . Estos resultados fueron comprobados a través de espectroscopia RMN de protones, y corroborada a través de difracción de rayos-X de mono cristal. Un ejemplo de estos compuestos se muestra a continuación:

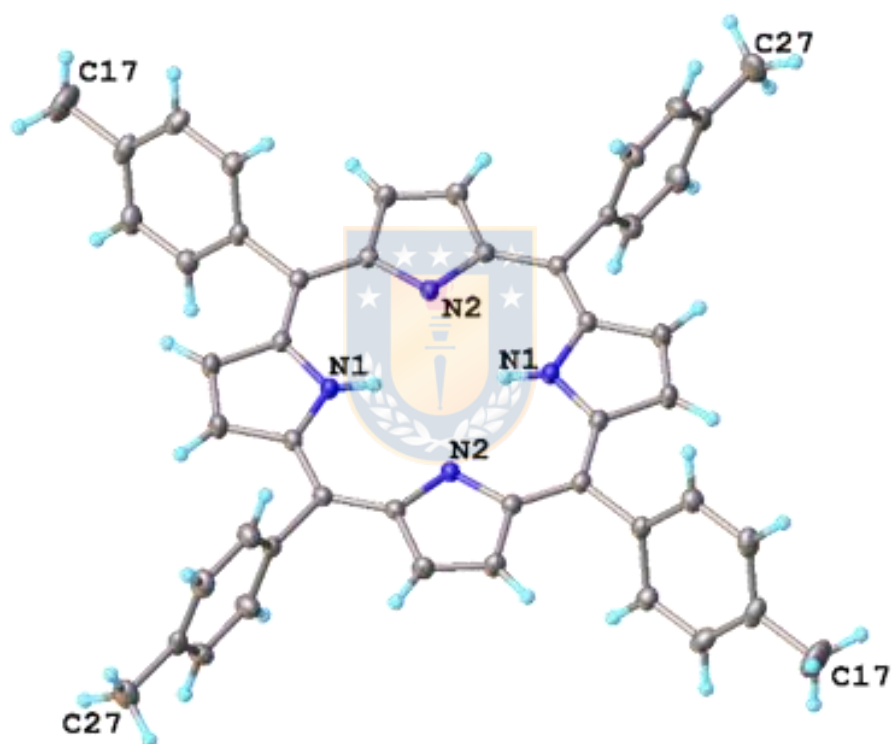


Figura 4.6 Estructura molecular de porfirina simétrica electro-donante (A_4) obtenida a través del método de reacción en dos pasos. Los elipsoides térmicos se dibujan con una probabilidad del 30%.

4.5. Estructura cristalina del ligando ONO (3c)

La estructura cristalina del ligando ONO permite confirmar la estructura propuesta a través de espectroscopia RMN y FT-IR. El análisis de estructura molecular revela un ordenamiento en el estado sólido, donde las moléculas tienen interacciones de hidrógeno de gran importancia para la estabilidad de la red cristalina, y sus distancias de enlace corresponden a sistemas alternados de enlace simple y doble, que pueden contribuir a la comunicación electrónica entre los fragmentos del ligando generando un sistema *push-pull*. Es importante destacar que estos ligandos pueden existir bajo distintas formas tautoméricas. Sin embargo, en estado sólido es posible observar solo una de estas formas (ver figura 4.7).

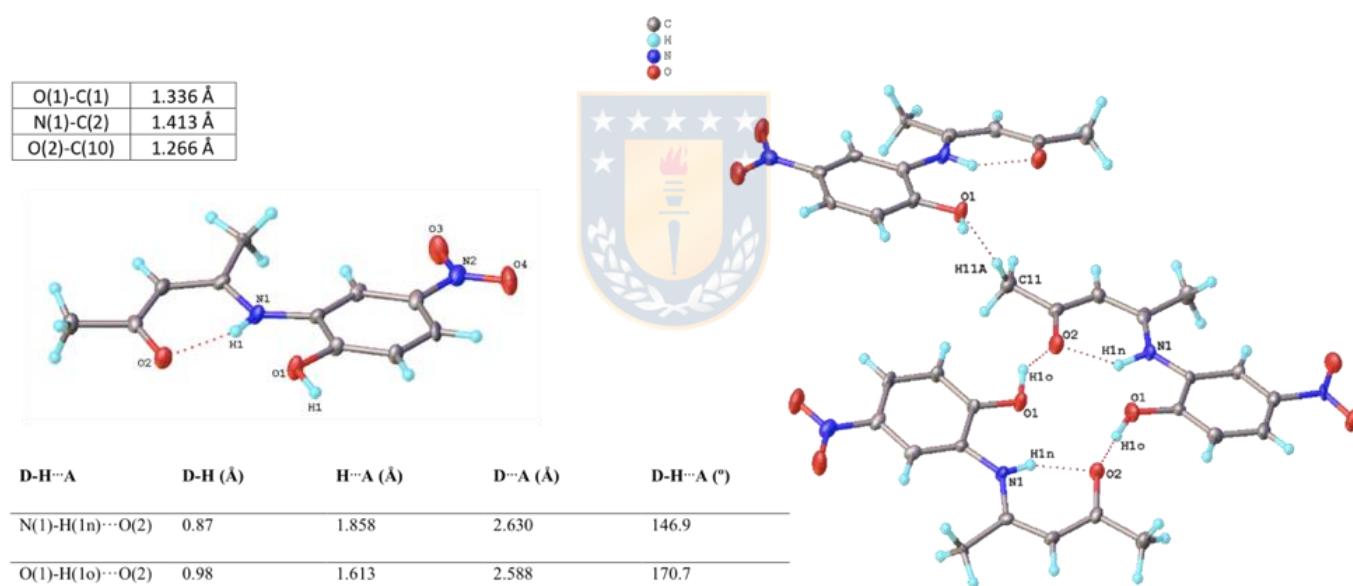


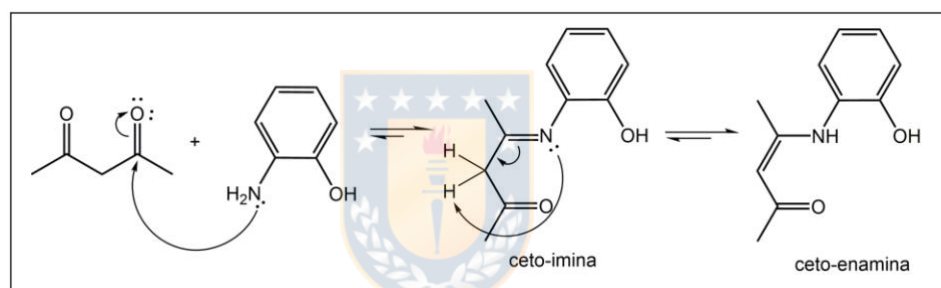
Figura 4.7 Estructura molecular del ligando ONO **3c**, y tabla de distancias de enlaces covalentes y de hidrógeno más relevantes. Los elipsoides térmicos se dibujan con una probabilidad del 40%.



Capítulo 5: Resultados y Discusión

5.1. Síntesis de ligandos *ONO*-imina (**3a-d**)

Se logró sintetizar exitosamente cuatro ligandos del tipo *ONO*-imina tal como se dio cuenta en la parte experimental. Es importante mencionar que en este escrito se denomina a los ligandos (**3a-d**) como imina, sin embargo, este ligando está representado como una ceto-enamina, en función de su forma tautomérica detectada. Este tipo de compuestos pueden presentar equilibrios en disolución, y en este caso solo detectamos el tautómero: ceto-enamina en estado sólido (ver capítulo 4, punto 4.5). En el esquema 5.1 (*vide infra*) se señala el mecanismo de formación aceptado para este tipo de compuestos. La obtención de la forma ceto-enamina correspondiente a cada sistema (**3a-d**), fue determinada a través de la técnica espectroscópica RMN de protones.



Esquema 5.1 Mecanismo de formación de ligando tipo *ONO*-imina (**3a-d**).³⁵

El análisis del espectro RMN-¹H (figura 5.1, *vide infra*) revela las señales características esperadas para este tipo de ligandos *ONO*. En este contexto, es importante destacar la presencia del *peak* atribuido al grupo $\text{NH}\cdots\text{O}$, que es una evidencia de la formación del compuesto bajo la forma ceto-enamina.³⁵ Esta señal característica se observa a bajo campo (~ 12 ppm), lo que se atribuye a una importante contribución de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el H del fragmento amina y el O del fragmento cetónico presente en el esqueleto del ligando. Es posible confirmar las interacciones tipo enlace de hidrógeno a través del espectro FT-IR, debido a una banda de absorción ancha cercana a los 3000 cm^{-1} , esto se cumple para todos los compuestos de la serie **3a-d** (ver Anexo, Figura 7.1)

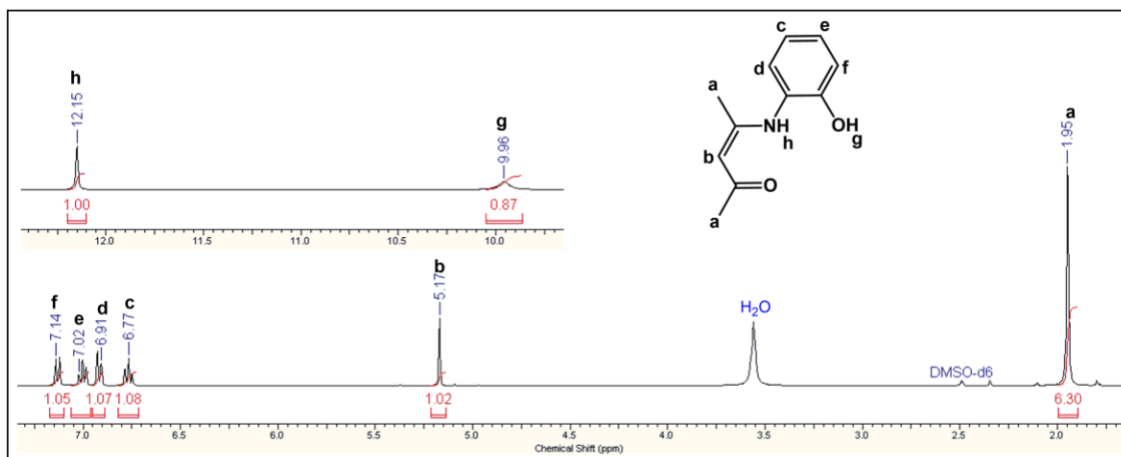


Figura 5.1 Espectro RMN-¹H asignado para el compuesto **3a**, registrado en DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

Las señales observadas a ~5 ppm se atribuyen a la resonancia de protones metínicos presentes en el esqueleto de los ligandos base de Schiff tipo ONO, lo que confirma la presencia del tautómero ceto-enamina en disolución en un 100%, al no observar las señales correspondientes a los protones -CH₂- de la otra forma tautomérica (esquema 5.1, *vide supra*).⁷⁸ Un ejemplo de las señales observadas para esta familia de compuestos, se puede visualizar analizando la figura 5.1, donde la multiplicidad de los protones aromáticos “d” y “f” corresponden a dobletes, mientras que de los protones aromáticos “c y e” se observan como tripletes debido a un solapamiento de las constantes de acoplamiento (*J*) a 3 enlaces que son muy similares. Adicionalmente el compuesto **3a** fue caracterizado a través de espectroscopia RMN de carbono-13, confirmando la identidad del ligando base de Schiff.

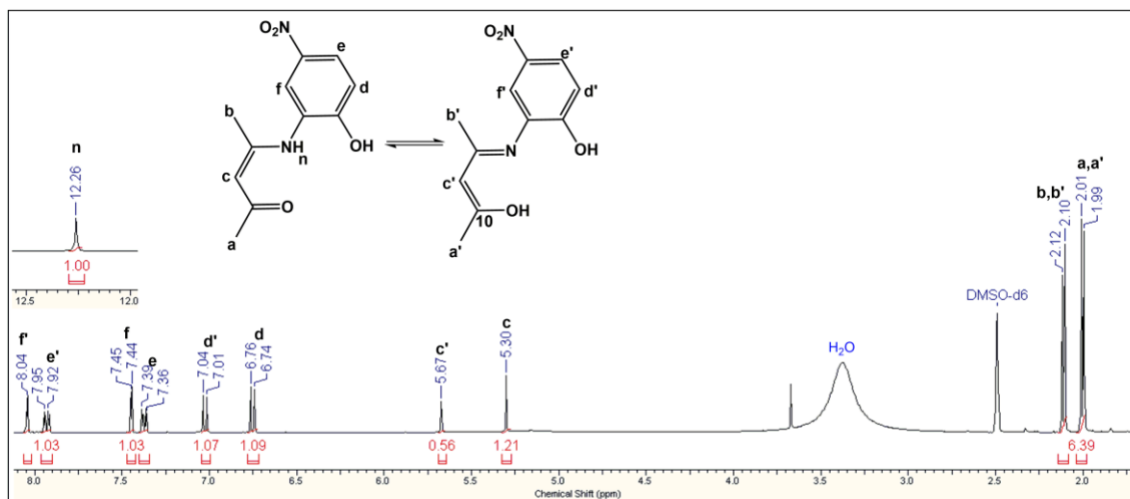


Figura 5.2. Espectro RMN- ^1H asignado para el compuesto **3c** en sus respectivas formas tautomérica. Registrado en DMSO- d_6 a temperatura ambiente.

El compuesto **3c**, de forma similar al compuesto **3a**, fue caracterizado a través de RMN- ^1H . Sin embargo, los resultados obtenidos revelan resultados significativamente distintos, debido que es posible identificar un equilibrio tautomérico en disolución entre las formas ceto-enamina y la enol-imina. En la figura 5.2 (*vide supra*) se muestra la asignación de señales de sus respectivos tautómeros detectados en experimentos realizados en DMSO deuterado. Es importante destacar que la asignación de cada señal, fue realizada siguiendo reportes de moléculas similares.⁷⁹ Sin embargo, esta asignación es una aproximación, debido a que en la referencia no se da cuenta de tautomería identificada por RMN, porque se propone que es necesario recopilar mayor información a través de otras técnicas para soportar la asignación exacta del espectro-estructura (*e.g.* registrar el RMN con otros solventes, RMN 2D, etc.). No obstante, la estructura molecular del compuesto ha sido confirmada *vía* difracción de rayos-X de monocristal, FT-IR y su pureza ha sido determinada mediante análisis elemental (ver capítulo 3).

Es de importancia destacar la ausencia del *peak* asociado al fragmento OH del fenol en el espectro (figura 5.2, *vide supra*), lo cual se justifica por un intercambio de ^1H entre el grupo hidroxilo y un ^2H del solvente, lo que es común entre estos fragmentos y este tipo de solventes deuterados polares.⁸⁰ Por otro lado, es importante destacar que los factores de tiempo de preparación de la muestra en disolución para el experimento de RMN y la presencia de H_2O en el solvente deuterado afectan el intercambio protio/deuterio, interfiriendo con el análisis de ciertos espectros.⁸⁰

5.2. Síntesis porfirina tipo meso- A_4

5.2.1. Porphirina tipo meso- A_4 -Br (2d)

El compuesto **2d** fue preparado y caracterizado mediante RMN- ^1H , espectrofotometría UV-Vis y adicionalmente se logró obtener monocristales adecuados para determinar la estructura cristalina de este compuesto, a través de difracción de rayos-X de monocristal (ver capítulo 4). En la figura 5.3 es posible ver el espectro de RMN- ^1H de este compuesto. Es relevante destacar, que en la gran mayoría de los espectros de RMN- ^1H para *meso*-porfirinas, las señales asociadas a los protones ubicados en el centro del anillo porfirínico se ven altamente apantalladas, mientras que los protones de tipo *meso* y β se desapantallan debido al efecto de la anisotropía diamagnética que presenta el macrociclo aromático.⁸¹ Esta propiedad facilita la identificación de protones asociados a los átomos de nitrógenos centrales que para este compuesto aparecen a -2,85 ppm, y los protones β del sistema aromático aparecen sobre 8,5 ppm. Al ser una *meso*-porfirina simétrica, las señales observadas en el espectro pueden ser analizadas de forma sencilla. Un singlete para los H_β y dos dobletes para los protones no equivalentes en el anillo de los grupos sustituyentes -PhBr.

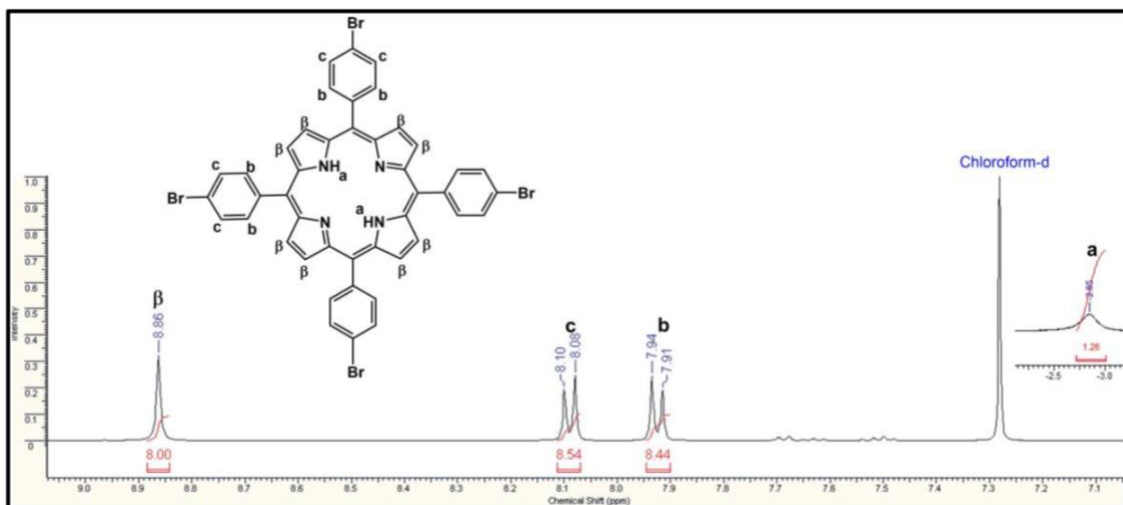


Figura 5.3 Espectro de RMN- ^1H correspondiente a la porfirina tipo *meso-A*₄ **2d** realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3. Síntesis porfirina tipo *meso-A*₃B

De acuerdo con lo previamente mencionado en la parte experimental, para sintetizar y caracterizar esta porfirina se intentaron tres métodos de síntesis distintos y por lo tanto, se discutirá cada método de síntesis por separado.

5.3.1. Reacción vía bilane (dos etapas)

Esta reacción se realizó siguiendo un procedimiento similar al artículo reportado por Nowak-Król et al.⁸² Este fue el procedimiento planteado en la propuesta de investigación para la síntesis del ligando porfirínico. La selección de este método se fundamentó en la potencial selectividad hacia la formación de la porfirina *meso-A*₃B (compuesto**1**), en comparación con el resto de las reacciones reportadas en la literatura, que implican usualmente la generación de mezclas de *meso*-porfirinas multisustituidas. En este contexto, el primer paso involucró la síntesis y caracterización del bilane, a través de RMN- ^1H , el cual se puede observar en la figura 5.4. Las asignaciones se realizaron siguiendo como apoyo el material suplementario proporcionado por Nowak-Król.⁸² Debido a que este compuesto no es la molécula objetivo final, sólo se caracterizó por RMN- ^1H para proseguir con el segundo paso de reacción.

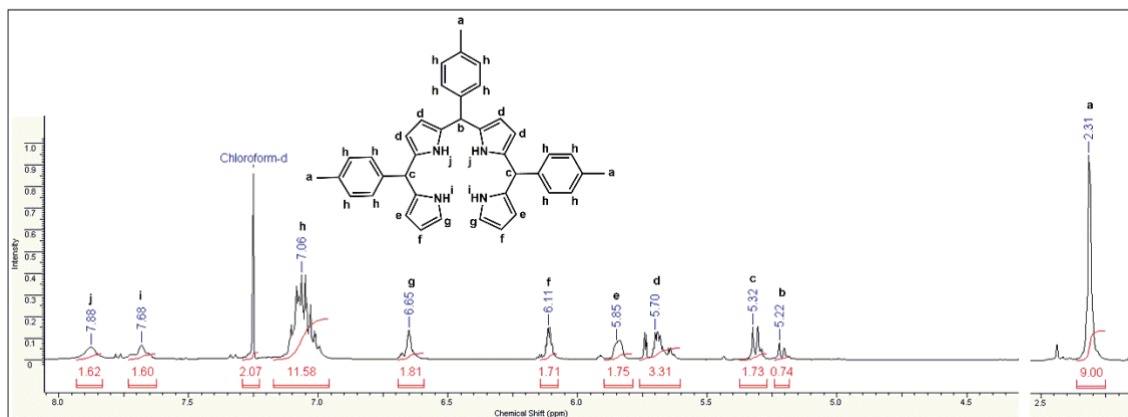


Figura 5.4 RMN- ^1H del precursor bilane realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

El análisis del espectro RMN de protón, revela la presencia de un singlete a 2.31ppm que integra por 9H asociado a los $-\text{CH}_3$ contenidos en el bilane. También es interesante destacar que los protones de los grupos NH del precursor Bilane se observan a bajo campo, muy distinto al desplazamiento químico de los NH de una porfirina, que usualmente aparecen cercano a -3,0 ppm. Otras señales importantes son los H-*meso* y los H- α que sirven como control para confirmar posteriormente la formación de la porfirina en un paso posterior de síntesis.

La reacción siguiente para la formación de la porfirina *meso*- A_3B se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental. Se obtuvo un sólido violeta cristalino (compuesto **1c**) que fue caracterizado por RMN- ^1H (Anexo, figura 7.7). Adicionalmente, se obtuvieron monocristales aptos para difracción de rayos-X (ver sección 4.7 difracción de rayos-X).

El análisis del espectro RMN- ^1H de **1c** (Anexo, figura 7.7), revela una notoria diferencia en las señales observadas en comparación con el espectro del Bilane. Se observan las señales de los protones de los fragmentos $-\text{CH}_3$, así como los protones aromáticos y los H- β correspondientes a anillos pirrólicos. En este contexto, no se observan las señales de los protones H α y *meso*, lo que indica una condensación del fragmento Bilane. Sin embargo, la ausencia de las señales correspondientes al fragmento piridínico que se pretende condensar, confirmó que el producto obtenido no correspondía a una *meso*-porfirina A_3B .

Finalmente, la presencia de una señal a valores negativos confirmó la formación de una porfirina. Adicionalmente, se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos-X del producto de esta reacción. Este análisis confirmó la obtención de una porfirina meso-sustituída del tipo A₄, en que los cuatro sustituyentes corresponden al fragmento – PhMe. Este resultado se registra en la tabla 7.1 del anexo. La obtención de este producto se puede atribuir a que el precursor de reacción, el Bilane, no se logró purificar con el método reportado en la literatura, pudiendo existir impurezas de 4-metilbenzaldehído, lo cual generaría en el segundo paso la formación de la porfirina *meso*-A₄. Además, en la segunda etapa de reacción, es posible que la estabilidad del Bilane se vea afectada evitando que se forme la porfirina *meso*-A₃B en el medio de reacción. En el contexto anterior, se procedió a buscar nuevos métodos de síntesis con el fin de obtener la porfirina disimétrica *meso*-A₃B, los cuales discutiremos a continuación.

Luego de una serie de intentos fallidos para obtener la *meso*-porfirina, mediante el método descrito, se procedió a cambiar la metodología de síntesis.

5.3.2. Reacción vía one-pot

Se cambió el método de síntesis siguiendo un artículo reportado por Yao *et al.*⁸³ Luego de realizada la reacción, se procedió a purificar la mezcla a través de columna cromatográfica (ver sección experimental). Desde esta separación se obtuvo un compuesto con un R_f = 0,29 en hexano: acetato de etilo (4:1, v:v) que fue purificado posteriormente por recristalización en una mezcla de acetato de etilo : hexano (1:9, v:v), obteniéndose cristales de color azul intenso. Estos cristales fueron analizados a través de espectroscopia RMN-¹H en CDCl₃ (Anexo, Figura 7.8) sin embargo, no se puede concluir la identidad del compuesto obtenido, ni tampoco presenta señales características de una *meso*- porfirina. Es posible realizar una difracción de rayos-X, y otros análisis en el futuro, para lograr identificar el compuesto. Sin embargo, debido a que no hay certeza de que el cristal corresponde al ligando objetivo, se decidió no proseguir con la caracterización y buscar un nuevo método para la síntesis de la porfirina *meso*-A₃B.

5.3.3. Síntesis vía ácido propanoico

Este método se realizó siguiendo una metodología reportada por Krouit *et al.*⁶⁹ La reacción se realizó utilizando los mismos pasos que se describen en el artículo mencionado, sin embargo, la purificación por columna en silica gel no permitió obtener el ligando puro en un solo paso. En una primera columna, fue posible obtener la porfirina simétrica tipo *meso-A₄* pura. En la publicación⁶⁹ los autores no reportan la caracterización de esta porfirina, sin embargo, el grupo de investigación logró purificar y caracterizar exitosamente este compuesto, a través de RMN-¹H. El espectro obtenido coincide con la porfirina *meso-A₄* previamente descrita en la síntesis vía *Bilane*. Para complementar la caracterización es posible observar el espectro RMN-¹³C en el Anexo, Figura 7.9. Posterior a la purificación y caracterización de la porfirina **1c** se procedió a separar y purificar el compuesto **1a** en la columna cromatográfica.

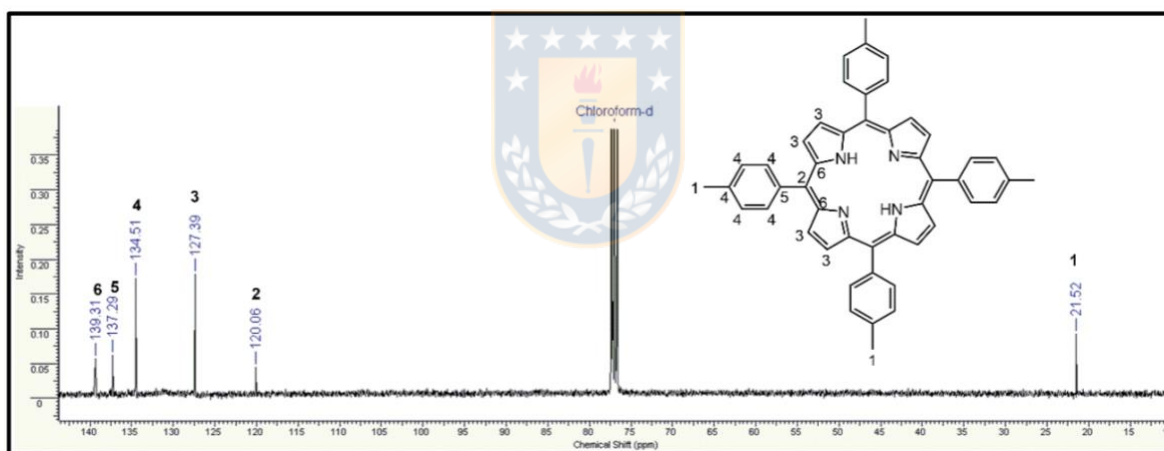


Figura 5.5 Espectro RMN-¹³C realizado en CDCl₃ a temperatura ambiente del compuesto **1c**.

En una primera síntesis, no fue posible aislar esta porfirina. Sin embargo, tras varios intentos de síntesis vía ácido propanoico, se detectó por TLC que un segundo compuesto, potencialmente la porfirina *meso-A₃B*, tenía un R_f muy bajo en la mezcla de solventes utilizada como eluyente y por ello se aumentó la polaridad de este utilizando CHCl₃ puro como eluyente en la cromatografía.

De este modo, se logró separar el compuesto, con un $R_f=0,7$ en TLC de *silica gel* eluyendo con CHCl_3 . Se realizó un RMN- ^1H al sólido obtenido (Anexo, Figura 7.10) y fue posible identificar el compuesto **1a** como una *meso*-porfirina debido al pico cercano a -3 ppm y a las señales asociados a la región aromática, que coinciden con la información reportada en literatura para este tipo de *meso*-porfirinas disimétricas.⁶⁹ La integración del espectro obtenido, contiene las señales esperadas pero la integración no coincide exactamente con la molécula **1a**. Esto se atribuye a que el compuesto se encuentra impuro.

De esta forma, fue necesario purificar el sólido obtenido, para lo cual se realizó en una segunda columna y se obtuvo un sólido violeta-oscuro puro. Se registró el espectro RMN- ^1H respectivo (figura 5.6, *vide infra*). El análisis de este espectro las señales esperadas para la porfirina *meso*-A₃B y la integración concuerda con la porfirina objetivo **1a**. Este espectro de protones se complementó con el RMN- ^{13}C (Anexo, Figura 7.11).

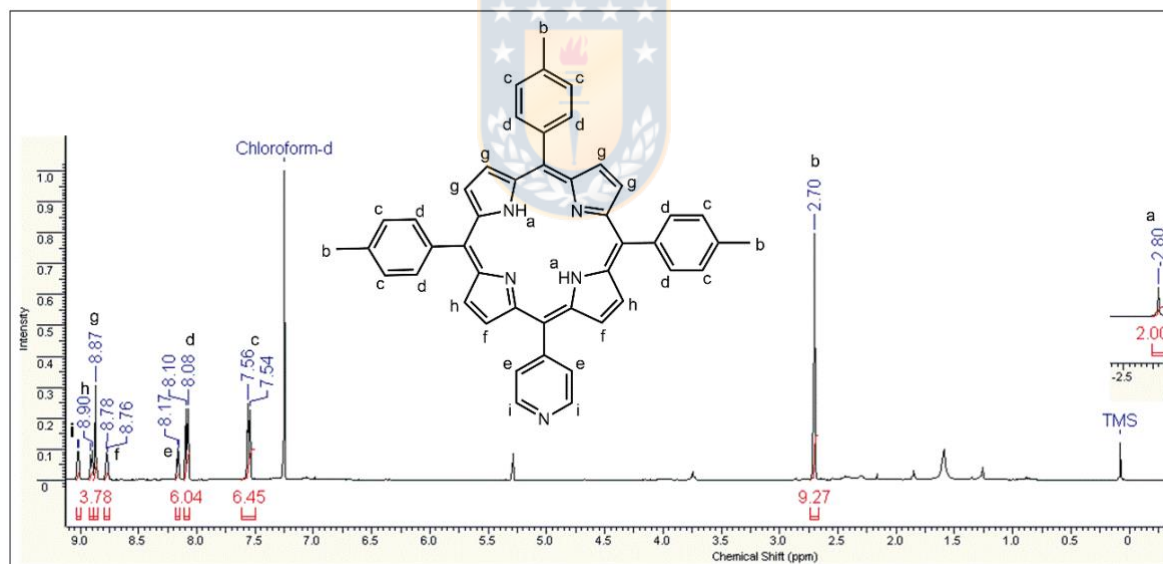


Figura 5.6 RMN- ^1H asignado a la porfirina tipo *meso*-A₃B **1a**, realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Se destaca en el espectro (figura 5.7, *vide infra*) de **1a** la señal a alto campo a $-2,80$ ppm asociado a los NH, la señal a $2,70$ ppm de los protones correspondientes a tres grupos $-CH_3$ y la región aromática. Es posible ver un acercamiento a esta zona espectral en la figura 5.7.

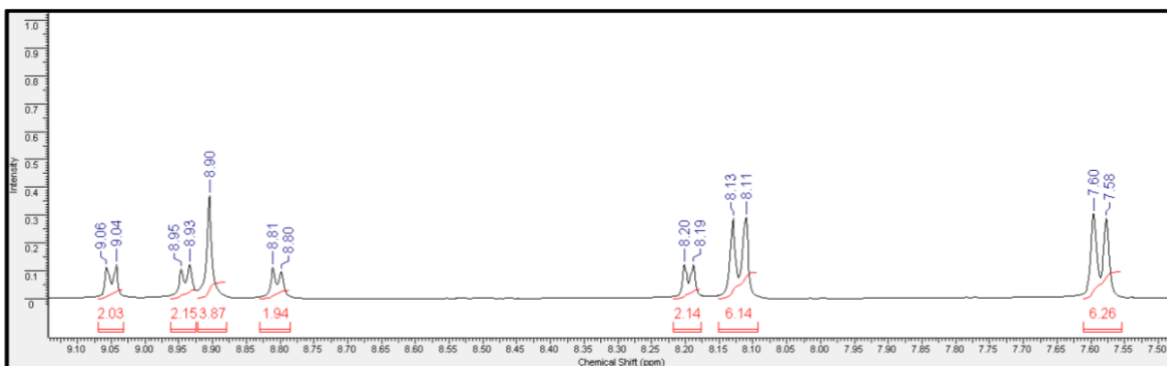


Figura 5.7 Acercamiento de la figura 5.6 desde 7,45 a 9,05 ppm.

Al comparar el espectro RMN- 1H entre la porfirina del tipo *meso*-A₄ y la *meso*-A₃B **1a**, es posible observar siete señales para la porfirina **1a** en la región aromática, dos asociadas a los protones contenidos en los anillos aromáticos fenilos, dos a los protones contenidos en el fragmento piridina y tres asociadas a los H $_{\beta}$ contenidos en los anillos pirrólicos. En cambio, para la porfirina **1c** sólo se presentan 3 señales en esta región del espectro, debido a la mayor simetría del compuesto.

5.4. Síntesis de complejo precursor de Rh(III) (4)

El complejo de Rh(III) (**4**) fue sintetizado a través de la combinación del ligando **2c** con la sal RhCl₃ · nH₂O, utilizando benzonitrilo en condiciones de reflujo (209°C). La reacción fue monitoreada por TLC, y es posible confirmar la formación del complejo a través del análisis de su espectro RMN de protones, donde se observó una serie de señales atribuidas al ligando **2c**. Sin embargo, en el espectro (figura 5.8, *vide infra*) de **4**, se observa la ausencia de la señal observada a -2.55 ppm para el ligando precursor, correspondiente a los fragmentos NH en el interior del macrociclo, permite confirmar la coordinación del ligando al Rh(III), por pérdida de los protones contenidos en el centro del ligando.

Adicionalmente, la pureza del compuesto fue confirmada a través de análisis elemental (ver capítulo 3), y el modo de coordinación [*meso*-porfirina}RhCl] fue confirmado a través de los resultados de espectrometría de masas, donde se observó el ion molecular correspondiente a la estructura propuesta en el esquema 3.6.

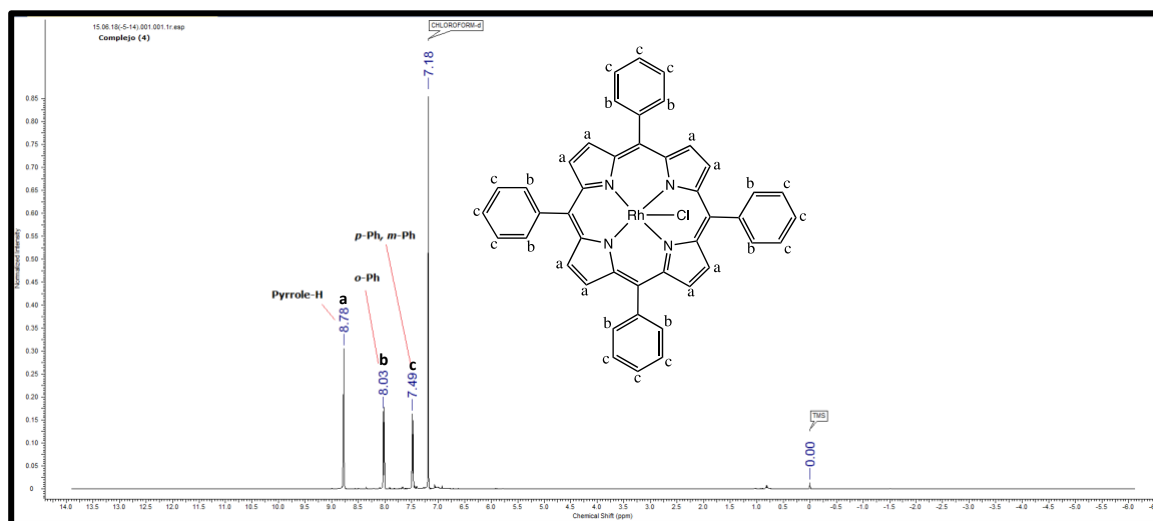


Figura 5.8 RMN- ^1H asignado al complejo de Rh(III) (**4**), realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5. Síntesis de complejo push-pull tipo 1 (serie 5)

Luego de completar la obtención de todos los bloques de construcción necesarios para elaborar los compuestos que permiten abordar la hipótesis de este trabajo, se procedió a sintetizar los compuestos de la serie 5, a través de métodos de síntesis desarrollados en nuestro laboratorio. La síntesis permitió obtener el primer complejo monometálico *push-pull* tipo 1, a través de la coordinación directa del ligando meso-porfirina **1b** y un ligando ONO en presencia de Ni^{II} (ver capítulo 3 para detalles experimentales). La formación de estos compuestos fue confirmada a través de RMN de protones, debido a que los espectros IR no permitieron confirmar la formación del complejo. La información espectroscópica mostro señales atribuidas al ligando precursor **1b**, con ligeras variaciones por la presencia del Ni^{II} en el compuesto.

Adicionalmente, la presencia de nuevas señales aromáticas correspondientes al anillo fenólico del ligando ONO, y la presencia de dos señales correspondientes a los grupos metínicos del ligando tridentado, observando integraciones coherentes en los protones en función de los protones metoxi (9H) como referencia. Adicionalmente, la formación del complejo se confirma observando una señal en 5,22 ppm (1H) correspondiente a la forma doble desprotonada y coordinada del ligando ONO, en presencia de un ligando porfirínico.³⁵ Finalmente, es interesante indicar que a través de esta metodología, el fragmento NH del macrociclo contenido en **1b** no resultó desprotonado, (señal en - 2.76 ppm), por lo tanto, fue posible continuar posteriormente con la síntesis del complejo **5b**.

Luego de aislar el complejo **5a**, este fue expuesto en disolución a la acción de la sal: acetato de zinc^{II}, provocando la remoción de los protones porfirínicos, y la posterior coordinación del ion Zn^{II} al complejo precursor, dando el complejo bimatálico **5b**. Esta reacción fue evidenciada a través de la ausencia de la señal en -2,76 ppm (2H), y la presencia del protón metino (5,22 ppm (1H)) en el producto resultante, que confirma la estabilidad del resto de la molécula en la reacción (ver capítulo 3).

Finalmente, es importante señalar que la pureza de los compuestos obtenidos fue comprobada a través de análisis elemental y las geometrías propuesta vía RMN, fueron confirmadas por la detección de iones moleculares coherentes en los análisis de espectroscopia de masas.

5.6. Síntesis de complejo push-pull tipo 2 (serie 6)

Los complejos de la serie 6, fueron obtenidos empleando una metodología similar a la desarrollada para síntesis de los complejos de la serie 5. Sin embargo, la evidencia que confirma la reacción correspondiente al complejo **6a**, fue obtenida a través del análisis de los espectros RMN de protones, y correlacionando la presencia de señales superpuestas en función de la integración de los protones. Las señales fundamentales en las que nos centramos para el análisis de los espectros corresponden a los protones del macrociclo NH (**1b**) y los protones del fragmento tetrafenilico contenido en el complejo precursor (**4**).

Adicionalmente, se utilizó espectrometría de masas para confirmar la combinación de ambos fragmentos (ver capítulo 3).

Finalmente, el análisis elemental de este producto confirmó la presencia del ligando porfirínico por variación de porcentajes de nitrógeno en relación a los precursores.

Finalmente, la síntesis del complejo **6b** a partir del complejo monometálico **6a**, fue confirmada a través del registro de un espectro RMN similar al precursor, y de forma adicional la nula observación de señales en el rango de 0 y -7 ppm en el espectro, lo que confirmó la coordinación del ion Zn^{II} en el producto final de síntesis. Al igual que los casos anteriores, la pureza y composición de estas entidades moleculares fueron confirmadas por análisis elemental y espectrometría de masas.

5.7. Espectros UV-vis

Adicionalmente registramos el espectro UV-Vis del compuesto **3a** (figura 5.8), el cual se puede observar en la Figura 4.3.4. El máximo de absorción se encuentra a 418 nm, esta banda se denomina banda de Soret y luego entre 500 y 700 nm es posible observar cuatro bandas de absorción denominadas bandas Q. Este tipo de espectro es característico de una *meso*-porfirina libre. Usualmente la absorción de radiación en las porfirinas se asocia a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁸⁴ y el desplazamiento de las bandas de absorción dependerá solamente de los sustituyentes de la porfirina y/o su coordinación⁸⁴

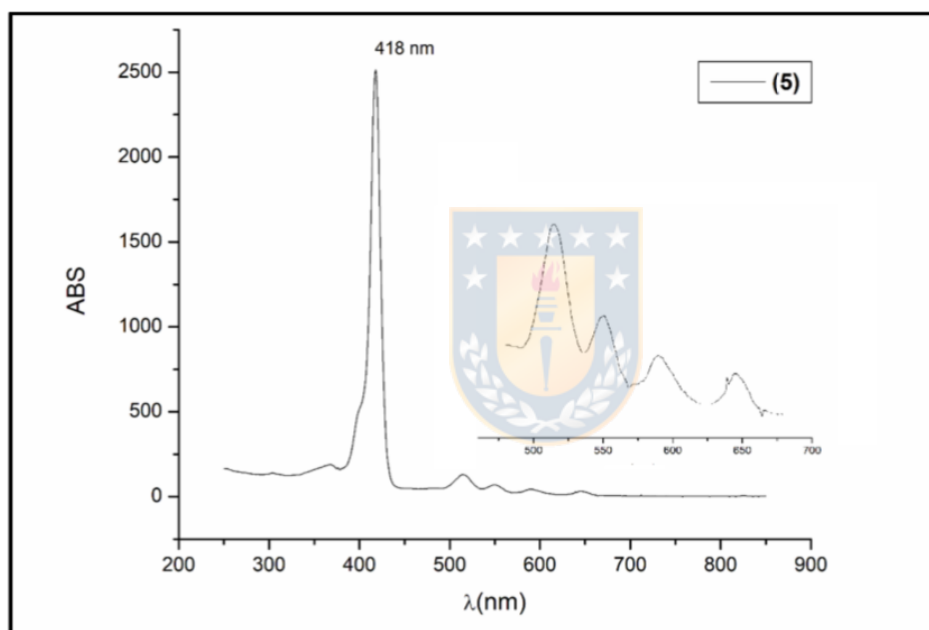


Figura 5.9: Espectro de absorción UV-Vis del compuesto **3a** registrado en CH₂Cl₂ sec, concentración 1×10⁻⁶ M a temperatura ambiente.

5.8. Respuestas Ópticas no-lineales de segundo orden (ONL-2)

Los valores de hiperpolarizabilidad (β) obtenidos para los complejos *push-pull* tipo I y II, y una selección de sus respectivos precursores, muestran una tendencia esperada en función de los sustituyentes de cada sistema (ver tabla 5.1). Un análisis de los ligandos precursores de la serie 1, arrojan valores muy similares al *ethyl violet* usado como referencia externa en las medidas (ver capítulo 3), esto puede ser atribuido a la rotación de los fragmentos Ph-Me y Ph-OMe, generando sistemas donde los componentes dipolares se anulan. Además, la ausencia de iones metálicos en el centro del macrociclo dificulta la comunicación electrónica directa, afectando la respuesta ONL-2.

Tabla 5.1. Respuestas ONL-2, determinadas *vía* HLS hiperpolarizabilidad (β)^a.

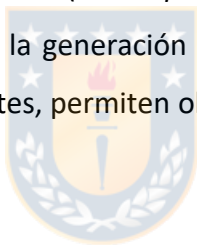
Comp.	$\beta_{1,91} (\times 10^{-30} \text{ esu})^a$
Ethyl violet	136
1a	183
1b	195
3a	134
3b	155
3c	177
3d	198
4	150
5a	255
5b	287
6a	210
6b	245

^a Error experimental relativo en la determinación de los valores de β : $\pm 10\%$

Por otra parte, los ligandos base de Schiff (serie 3) muestran valores cercanos, e incluso inferiores al *ethyl violet*, probablemente a la rotación libre de los anillos aromáticos en disolución, y la baja comunicación electrónica que puede ofrecer el esqueleto molecular, entre los grupos electro- donantes y aceptores involucrados en cada caso.

El complejo **4** presenta una respuesta ONL-2 octupolar discreta, en comparación con otros complejos análogos reportados. Esta respuesta de hiperpolarizabilidad puede ser atribuida a la ausencia de grupos electro-donadores o aceptores en los anillos fenílicos periféricos del ligando.

Es importante considerar que la combinación de estos ligandos por acción de la coordinación de los iones Ni^{II} y Zn^{II} generan los complejos *push-pull* tipo I y II, obteniendo los valores de β reportados en la tabla 5.1 (*vide supra*). En este contexto, el incremento del momento dipolar en ambos casos, y la generación del desplazamiento en las bandas de absorción de los cromóforos resultantes, permiten obtener respuestas ONL-2 mayores a la referencia externa utilizada.



Adicionalmente, es interesante observar el efecto de la coordinación del segundo ion metálico en estos sistemas (Zn^{II}, d¹⁰), que genera un aumento leve en los valores de hiperpolarizabilidad al pasar de sistemas monometálicos a bimetálicos. Sin embargo, es importante señalar que en estudios teóricos sobre ONL de compuestos de coordinación, se señala que iones metálicos de capa abierta (*e.g.* Cu^{II}) pueden generar una respuesta β entre un 30-40% mayor, al presentar sistemas de espín desapareados que puedan mejorar la deslocalización electrónica y mayor número de transiciones asociadas.

Finalmente, es importante notar la diferencia de valores obtenidos para sistemas *push-pull* del tipo I y II, donde los complejos **5a** y **5b** presentan una mayor respuesta *versus* los complejos **6a** y **6b**. Una posible explicación a estas diferencias puede ser en primera medida explicada en función de características estructurales, donde los complejos que contienen los ligandos ONO tienen un mayor carácter planar en disolución, donde existirán mayor número de componentes dipolares que contribuirán a la ONL. Por otra parte, los sistemas del tipo II, se ven menos favorecidos, debido a que a pesar de rotar en disolución, la coordinación del ion Rh^{III} , en todo momento será ortogonal, respecto al fragmento piridínico, y por lo tanto, generará componentes dipolares menos efectivas que las exhibidas por los complejos serie **5**, lo que se refleja en los valores de respuesta ONL-2 obtenidos.





Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas

Conclusión

En la presente investigación se ha sintetizado sistemáticamente una nueva gama de complejos asimétricos del tipo *push-pull* monometálico y heterobimetálico, derivados de ligandos porfirínicos del tipo *meso-A₃B* electro-donantes coordinados a bases de Schiff tridentados y porfirinas tipo *meso-A₄* electro-aceptoras, los que han sido caracterizados mediante técnicas FT-IR, RMN multidimensional, espectroscopia UV-vis, HRS, y en algunos casos, por difracción de rayos-X de monocristal.

En este contexto, se reportan cuatro ligandos ONO-imina (**3a-d**) electro-atrayentes, con rendimientos moderados a buenos (31-78%), caracterizados por métodos experimentales estándar, destacando la identificación de sus tautómeros en disolución y estado sólido. Por otra parte, es interesante destacar la síntesis y caracterización de los ligandos porfirínicos *meso-A₄* (**2c** y **2d**) con buenos rendimientos (70% y 55%), de gran importancia para el proyecto de investigación, en el caso del ligando **2c**, el cual logró ser coordinado con Rh(III) y obtener los complejos **6a** y **6b**. En el caso del ligando **2d**, este no logró ser coordinado debido a su baja acidez de Bronsted. Además, se logró sintetizar y caracterizar el ligando porfirina tipo *meso-A₃B* (**1a**), luego de numerosos intentos a través de la adecuación de distintos métodos de preparación reportados en la literatura. Este bloque de construcción permitirá obtener una familia de nuevos compuestos de coordinación, con potenciales aplicaciones en ONL-2, a través de su comprobada reactividad para dar los compuestos de la serie **5** y **6** reportados en este trabajo.

Estos complejos de metales de transición han sido utilizados en la construcción de nuevos cromóforos dipolares del tipo **5** y **6**, que presentan una respuesta ONL-2. La respuesta ONL-2 de una selección de los compuestos obtenidos en esta investigación, fue determinada mediante la técnica HRS, y presentan valores similares a otros reportados en la literatura. Sin embargo, es posible correlacionar el efecto estructural de estos complejos sobre sus respuestas ONL.

Adicionalmente, la hipótesis planteada en el trabajo ha sido corroborada a través de la construcción y caracterización de nuevos bloques moleculares que pueden ser ensamblados para construir complejos monometálicos y heterobimetálicos con respuesta ONL-2 modulables en relación al número de centros de coordinación y estructura de sus ligandos.

Finalmente, resulta importante agregar que los métodos de síntesis de los complejos desarrollados a lo largo de esta investigación, son originales y permiten obtener mayores rendimientos que las metodologías sintéticas reportadas en la literatura hasta la fecha, es por esto que es importante mencionar los interesantes y novedosos resultados que fueron publicados recientemente en la revista *Journal of Molecular Structure*, titulado “*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*”, Vol 1201, 128139, desarrollada por el grupo de investigación del laboratorio de Química Inorgánica y Organometálica de la Universidad de Concepción.



Proyecciones

El desarrollo de este nuevo tipo de cromóforos (series **5** y **6**), nos ha permitido contar con nuevas posibilidades de construcción de compuestos de coordinación con potenciales respuestas ONL-2. A continuación se nombran algunas de las posibilidades que permitirán contribuir al incremento y modulación de la respuesta ONL-2 de este tipo de entidades moleculares:

1. Conectar vía acoplamiento cruzado Sonogashira los complejos que portan grupos electro-donantes con complejos ONO sustituidos con grupos electro-aceptores orgánicos y organometálicos de mayor carácter aceptor que los utilizados en esta investigación. Además, regular la distancia entre los grupos dadores y aceptores a través de la construcción de diferentes *spacers*, permitirá modular las respuestas ONL-2. Este tipo de acoplamiento sería posible en relación a la capacidad de generar ligandos porfirínicos bromados, desarrollada en este trabajo.
2. Por otra parte, la inserción de los cromóforos obtenidos en redes cristalinas complejas a través de la coordinación de *spacers* en la quinta y sexta posición de los centros Ni^{II} y Zn^{II}, podría incrementar la respuesta ONL-2, a través de formación de polímeros de coordinación con una estructura zig-zag (aumento de la nuclearidad y momentos dipolares constructivos).
3. Finalmente, las propiedades de los cromóforos del tipo *push-pull* obtenidos podrían ser incrementadas al utilizar centros metálicos de capa abierta (*open-shell*), e.g. Cu^I, así como el empleo de sustituyentes electro-donantes de mayor fuerza, e.g. R = Ph-N(Me)₂.

Reseñas bibliográficas

- (1) 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*, 7227–7232.
- (2) Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. Quantum Chemical Aspects. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (1), 195–242.
- (3) Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A. Second-Order Nonlinear Optical Materials: Recent Advances in Chromophore Design. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (11), 2175–2189.
- (4) Di Bella, S. Second-Order Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Complexes. *Chemical Society Reviews.* **2001**, 355–366.
- (5) Lacroix, P. G. ChemInform Abstract: Second-Order Optical Nonlinearities in Coordination Chemistry: The Case of Bis(Salicylaldiminato)Metal Schiff Base Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339–348.
- (6) Borbone, F.; Caruso, U.; Centore, R.; De Maria, A.; Fort, A.; Fusco, M.; Panunzi, B.; Roviello, A.; Tuzi, A. Second Order Optical Nonlinearities of Copper(II) and Palladium(II) Complexes with N-Salicylidene-N'-Aroylhydrazine Tridentate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2467–2476.
- (7) Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ledoux, I.; Zyss, J. Dipolar Donor–Acceptor-Substituted Schiff Base Complexes with Large Off-Diagonal Second-Order Nonlinear Optical Tensor Components. *Chem. – A Eur. J.* **2001**, *7* (17), 3738–3743.
- (8) Krishnan, A.; Pal, S. K.; Nandakumar, P.; Samuelson, A. G.; Das, P. K. Ferrocenyl Donor–Organic Acceptor Complexes for Second Order Nonlinear Optics. *Chem. Phys.* **2001**, *265* (3), 313–322.
- (9) 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.

- (10) Powell, C. E.; Humphrey, M. G. Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Acetylides and Their Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (7), 725–756.
- (11) 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. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (11), 1210–1233.
- (12) 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.
- (13) Pal, S. K.; Krishnan, A.; Das, P. K.; Samuelson, A. G. Schiff Base Linked Ferrocenyl Complexes for Second-Order Nonlinear Optics. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604* (2), 248–259.
- (14) Cammarata, A.; Rondinelli, J. M. Contributions of Correlated Acentric Atomic Displacements to the Nonlinear Second Harmonic Generation and Response. *ACS Photonics* **2014**, *1* (2), 96–100.
- (15) Di Bella, S.; Dragonetti, C.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R. Coordination and Organometallic Complexes as Second-Order Nonlinear Optical Molecular Materials BT - Molecular Organometallic Materials for Optics; Bozec, H., Guerchais, V., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2010**; 1–55.
- (16) Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Real, J. A.; Rodriguez, V. From Magnetic to Nonlinear Optical Switches in Spin-Crossover Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. WILEY-VCH Verlag February **2013**, 615–627.
- (17) Nayar, C. R.; Ravikumar, R. Review: Second Order Nonlinearities of Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde and Their Metal Complexes. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (1), 1–16.
- (18) Maury, O.; Le Bozec, H. Metal-Based Quadratic Nonlinear Optical Materials. In *Molecular Materials*; **2010**; 1–59.
- (19) Zyss, J.; Ledoux, I. Nonlinear Optics in Multipolar Media: Theory and Experiments. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (1), 77–105.

- (20) Kaino, T.; Tomaru, S. Organic Materials for Nonlinear Optics. *Adv. Mater.* **1993**, *5* (3), 172–178.
- (21) Bosshard, C.; Hulliger, J.; Florsheimer, M.; Gunter, P. *Organic Nonlinear Optical Materials*, 1st ed.; Advances in Nonlinear Optics; Taylor & Francis: Amsterdam, The Netherlands, **2001**.
- (22) Bosshard, C.; Lee, K. S.; Canva, M.; Dalton, L.; Gubler, U.; Jin, J. I.; Shim, H. K.; Stegeman, G. I. *Polymers for Photonics Applications I*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: New York, **2002**.
- (23) Nalwa, H. S. Organometallic Materials for Nonlinear Optics. *Applied Organometallic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. **1991**, 349–377.
- (24) Long, N. J. Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The Search for Enlightenment! *Angewandte Chemie International Edition in English*. Hüthig & Wepf Verlag **1995**, 21–38.
- (25) Bruce, D. W.; O'Hare, D. *Inorganic Materials*; Wiley, **1997**.
- (26) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. Organometallic Complexes in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities; Stone, F. G. A., West, R. B. T.-A. in O. C., Eds.; Academic Press, **1998**; Vol. 42, 291–362.
- (27) Heck, J.; Dabek, S.; Meyer-Friedrichsen, T.; Wong, H. Mono- and Dinuclear Sesquifulvalene Complexes, Organometallic Materials with Large Nonlinear Optical Properties. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, Vol. 190–192, 1217–1254.
- (28) Le Bozec, H.; Renouard, T. Dipolar and Non-Dipolar Pyridine and Bipyridine Metal Complexes for Nonlinear Optics. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229–239.
- (29) Coe, B. J. *Nonlinear Optical Properties of Metal Complexes* - McCleverty, Jon A.; Meyer, T., Ed.; Pergamon: Oxford, **2003**; Vol. 9, 621-687.
- (30) 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**, Vol. 374, 339-342.

- (31) Oudar, J. L.; Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the Nitroanilines and Their Relations to the Excited State Dipole Moment. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (6), 2664–2668.
- (32) Oudar, J. L. Optical Nonlinearities of Conjugated Molecules. Stilbene Derivatives and Highly Polar Aromatic Compounds. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67* (2), 446–457.
- (33) Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Ni Mhuircheartaigh, E. M. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 2737–2774.
- (34) Merhi, A.; Zhang, X.; Yao, D.; Drouet, S.; Mongin, O.; Paul, F.; Williams, J. A. G.; Fox, M. A.; Paul-Roth, C. O. New Donor-Acceptor Conjugates Based on a Trifluorenylporphyrin Linked to a Redox-Switchable Ruthenium Unit. *Dalton. Trans.* **2015**, *44* (20), 9470–9485.
- (35) 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. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (41), 18019–18037.
- (36) 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.
- (37) Kurtz, S. K.; Perry, T. T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39* (8), 3798–3813.
- (38) Thomas, S.; Pati, Y. A.; Ramasesha, S. Linear and Nonlinear Optical Properties of Expanded Porphyrins: A DMRG Study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (33), 7804–7809.
- (39) De Torres, M.; Semin, S.; Rzdolski, I.; Xu, J.; Elemans, J. A. A. W.; Rasing, T.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. Extended π -Conjugated Ruthenium Zinc-Porphyrin Complexes with Enhanced Nonlinear-Optical Properties. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (14), 2855–2858.

- (40) Koszelewski, D.; Nowak-Krol, A.; Drobizhev, M.; Wilson, C. J.; Haley, J. E.; Cooper, T. M.; Romiszewski, J.; Gorecka, E.; Anderson, H. L.; Rebane, A.; et al. Synthesis and Linear and Nonlinear Optical Properties of Low-Melting [Small Pi]-Extended Porphyrins. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (10), 2044–2053.
- (41) Ferreira, G. C.; Kadish, K. M.; Smith, K. M. *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*, 1 st.; Handbook of Porphyrin Science; World Scientific Publishing Company: Singapore, **2014**.
- (42) Gu, F. L.; Aoki, Y.; Springborg, M.; Kirtman, B. The Elongation Method; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: New York, 2014; 43–65.
- (43) Lee, S. J.; Hupp, J. T. Porphyrin-Containing Molecular Squares: Design and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, Vol. 250, 1710–1723.
- (44) Jurow, M.; Schuckman, A. E.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices. *Coordination Chemistry Reviews.* **2010**, 2297–2310.
- (45) Tanaka, T.; Osuka, A. Conjugated Porphyrin Arrays: Synthesis, Properties and Applications for Functional Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (4), 943–969.
- (46) Li, L.-L.; Diau, E. W.-G. Porphyrin-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, Vol. 42, 291–304.
- (47) Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews.* **2014**, 12330–12396.
- (48) Merhi, A.; Grelaud, G.; Green, K. A.; Minh, N. H.; Reynolds, M.; Ledoux, I.; Barlow, A.; Wang, G.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; et al. A Hybrid Ruthenium Alkynyl/Zinc Porphyrin “Cross Fourchee” with Large Cubic NLO Properties. *Dalt. Trans.* **2015**, Vol. 44, 7748–7751.

- (49) Huang, W.; Xiang, H.; Gong, Q.; Huang, Y.; Huang, C.; Jiang, J. Large and Ultrafast Third-Order Optical Nonlinearity of Heteroleptic Triple-Decker (Phthalocyaninato)(Porphyrinato)Sm(III) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, Vol. 374, 639–644.
- (50) 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. *Dye. Pigment.* **2012**, 95 (3), 627–631.
- (51) Chen, L.; Hu, R.; Xu, J.; Wang, S.; Li, X.; Li, S.; Yang, G. Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Series of Porphyrin-Appended Europium(III) Bis(Phthalocyaninato) Complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 105, 577–581.
- (52) Hou, Y.; Zhu, Y.; Sun, J.; Zhang, X.; Tian, Y.; Jiang, J. Self-Assembly and Nonlinear Optical Properties of ([Small Mu]-Oxo)Bis[Meso-Tetrakis(p-Bromophenyl-Porphyrinato)Iron(III)]. *CrystEngComm* **2015**, 17 (25), 4699–4704.
- (53) 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.
- (54) Novoa, N.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Cador, O.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J.-R. Efficient Preparation of Multimetallic ONO-Based Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II). *New J. Chem.* **2016**, 40 (7), 5920–5929.
- (55) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. Artificial Molecular Machines. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (18), 10081–10206.
- (56) Lindsey, J. S. Synthetic Routes to Meso-Patterned Porphyrins. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (2), 300–311.
- (57) Tümer, M.; Ali Güngör, S.; Raşit Çiftaslan, A. Solid State and Solution Photoluminescence Properties of a Novel Meso–Meso-Linked Porphyrin Dimer Schiff Base Ligand and Its Metal Complexes. *J. Lumin.* **2016**, 170, 108–120.

- (58) Wu, Y.; Chen, L.; Yu, J.; Tong, S.; Yan, Y. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Meso-Tetra (Schiff-Base Substituted Phenyl) Porphyrins and Their Zinc Complexes. *Dye. Pigment.* **2013**, *97* (3), 423–428.
- (59) Zhang, Q.; Zhang, Q.; Li, Z.; Liu, H.; Liu, J. Copper (II) Complexes Modified with Water-Soluble Porphyrin and Various Small Molecules Ligand for DNA Binding and Potential Selectivity Antitumor Agents. *Dyes and Pigment.* **2020**, Vol. *173*, 107923.
- (60) Çay, S.; Köse, M.; Tümer, F.; Gölcü, A.; Tümer, M. SOD Activity and DNA Binding Properties of a New Symmetric Porphyrin Schiff Base Ligand and Its Metal Complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *151*, 821–838.
- (61) Nakamura, M.; Kishimoto, K.; Kobori, Y.; Abe, T.; Yoza, K.; Kobayashi, K. Self-Assembled Molecular Gear: A 4:1 Complex of Rh(III)Cl Tetraarylporphyrin and Tetra(p-Pyridyl)Cavitand. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12564–12577.
- (62) Kajiyama, K.; Miyamoto, T. K.; Sawano, K. Novel Phosphoranido Complex of Rhodium(III) Tetraphenylporphyrin. Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (2), 502–504.
- (63) Tse, A. K.-S.; Wu, B.-M.; Mak, T. C. W.; Chan, K. S. A Facile Synthesis of Rhodium(III) Porphyrin–Silyls. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568* (1), 257–261.
- (64) Olguín, J.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. Springloaded Porphyrin NHC Hybrid Rhodium(III) Complexes: Carbene Dissociation and Oxidation Catalysis. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (26), 3488–3490.
- (65) Thompson, S. J.; Brennan, M. R.; Lee, S. Y.; Dong, G. Synthesis and Applications of Rhodium Porphyrin Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (3), 929–981.
- (66) Chai, C.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th edition; Butterworth-Heinemann, Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- (67) Nowak-Król, A.; Plamont, R.; Canard, G.; Edzang, J. A.; Gryko, D. T.; Balaban, T. S. An Efficient Synthesis of Porphyrins with Different Meso Substituents That Avoids Scrambling in Aqueous Media. *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1488–1498.

- (68) Butcher, R. J.; Jameson, G. B.; Storm, C. B. Crystal Structure of Meso-Tetratolylporphyrin: Implications for the Solid-State Nitrogen-15 CPMAS NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (10), 2978–2980.
- (69) Krouit, M.; Granet, R.; Krausz, P. Photobactericidal Plastic Films Based on Cellulose Esterified by Chloroacetate and a Cationic Porphyrin. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16* (23), 10091–10097.
- (70) Drouet, S.; Merhi, A.; Yao, D.; Cifuentes, M.; Humphrey, M.; Wielgus, M.; Olesiak-Bańska, J.; Matczyszyn, K.; Samoc, M.; Paul, F.; et al. *Cubic Nonlinear Optical Properties of New Zinc Tetraphenyl Porphyrins Peripherally Functionalized with Electron-Rich Ru(II) Alkynyl Substituents*; **2012**; Vol. 68.
- (71) Terhune, R. W.; Maker, P. D.; Savage, C. M. Measurements of Nonlinear Light Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14* (17), 681–684.
- (72) Le Bozec, H.; Le Boudier, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Ledoux, I.; Deveau, S.; Zyss, J. Supramolecular Octupolar Self-Ordering Towards Nonlinear Optics. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (22), 1677–1681.
- (73) Trujillo, A.; Fuentealba, M.; Carrillo, D.; Manzur, C.; Ledoux-Rak, I.; Hamon, J.-R.; Saillard, J.-Y. Synthesis, Spectral, Structural, Second-Order Nonlinear Optical Properties and Theoretical Studies On New Organometallic Donor–Acceptor Substituted Nickel(II) and Copper(II) Unsymmetrical Schiff-Base Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (6), 2750–2764.
- (74) Nascimento, B. F. O.; Pineiro, M.; Rocha Gonsalves, A. M. d’A.; Ramos Silva, M.; Matos Beja, A.; Paixão, J. A. Microwave-Assisted Synthesis of Porphyrins and Metalloporphyrins: A Rapid and Efficient Synthetic Method. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2007**, *11* (02), 77–84.
- (75) Dar, T. A.; Tomar, R.; Mian, R. M.; Sankar, M.; Maurya, M. R. Vanadyl β -Tetrabromoporphyrin: Synthesis, Crystal Structure and Its Use as an Efficient and Selective Catalyst for Olefin Epoxidation in Aqueous Medium. *RSC Adv.* **2019**, *9* (18), 10405–10413.

- (76) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19–32.
- (77) González, D.; Arrué, R.; Matamala-Cea, E.; Arancibia, R.; Hamon, P.; Cador, O.; Roisnel, T.; Hamon, J.-R.; Novoa, N. Homoleptic Coll, NiII, CuII, and ZnII Complexes Based on 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative: A Combined Synthetic, Spectral, Structural, and Magnetic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (43), 4720–4730.
- (78) 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. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 144–172.
- (79) Lazić, V.; Jurković, M.; Jednačak, T.; Hrenar, T.; Vuković, J. P.; Novak, P. Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding in Acetylacetone and Benzoylacetone Derived Enaminone Derivatives. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1079* (C), 243–249.
- (80) Charisiadis, P.; Kontogianni, V. G.; Tsiafoulis, C. G.; Tzakos, A. G.; Siskos, M.; Gerothanassis, I. P. ¹H-NMR as a Structural and Analytical Tool of Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonds of Phenol-Containing Natural Products and Model Compounds. *Molecules* **2014**, *19* (9), 13643–13682.
- (81) Merhi, A. Synthèse de Nouveaux Assemblages à Base de Porphyrines Organiques et Organométalliques Pour l'optique, **2013**.
- (82) Nowak-Król, A.; Plamont, R.; Canard, G.; Edzang, J. A.; Gryko, D. T.; Balaban, T. An Efficient Synthesis of Porphyrins with Different Meso Substituents That Avoids Scrambling in Aqueous Media. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (4), 1488–1498.
- (83) Yao, D.; Zhang, X.; Abid, S.; Paul-Roth, C. O. New Luminescent Extended Linear Dimer Based on Meso-Tetrafluorenylporphyrins. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *338*, 96–103.
- (84) Uddin, R. G. E.-J. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins; IntechOpen: Rijeka, **2012**.



Anexos

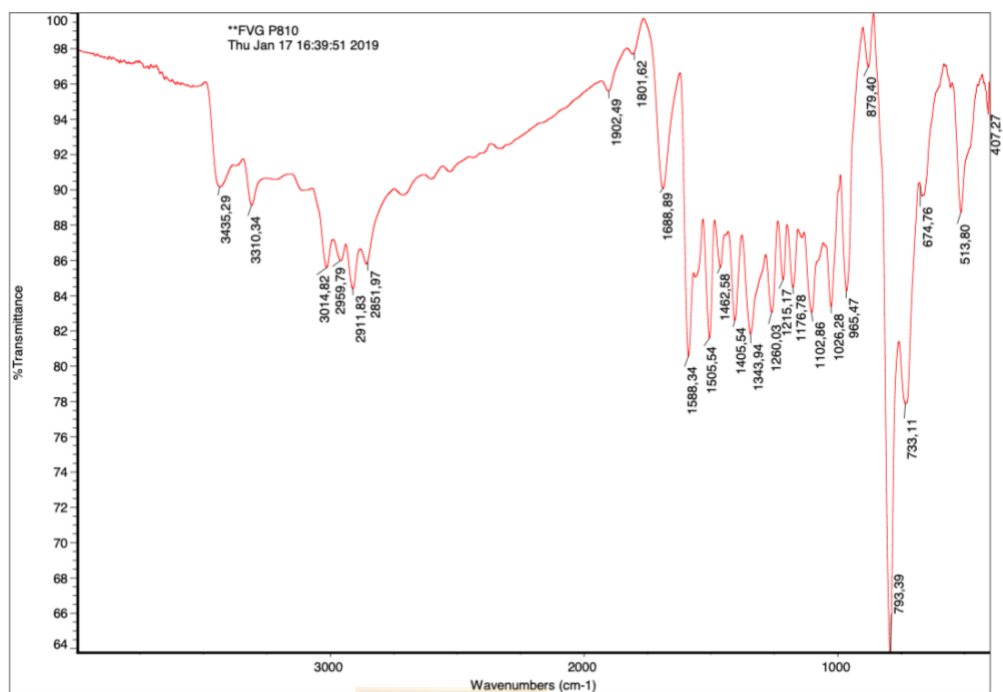


Figura 7.1 Espectro IR de la porfirina meso-A₃B **1a** realizado en KBr.

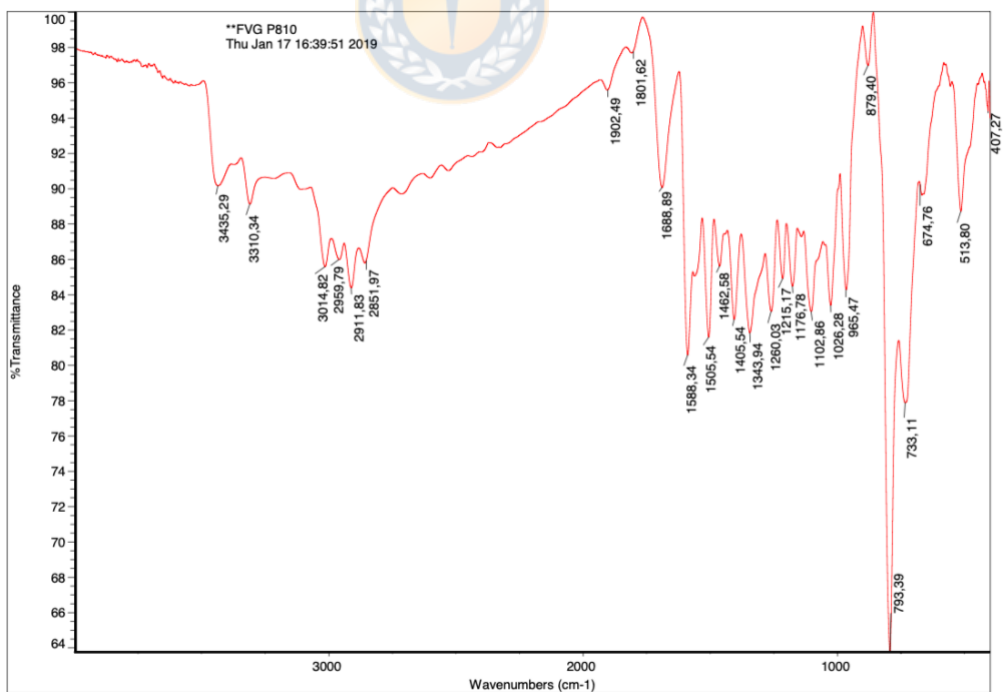


Figura 7.2 Espectro IR de la porfirina meso-A₃B **1b** realizado en KBr.

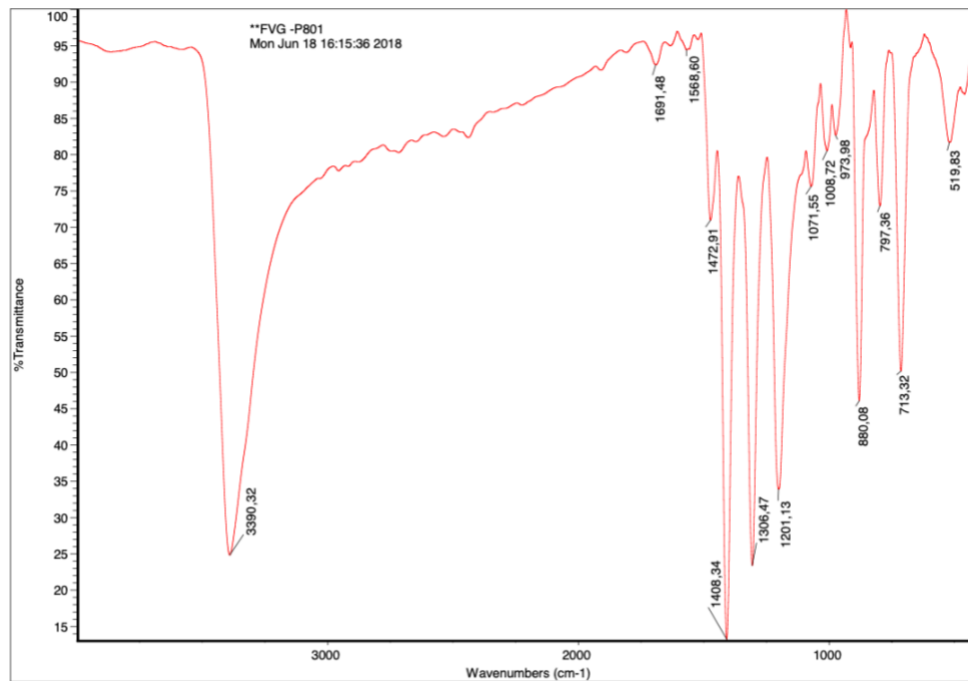


Figura 7.3 Espectro IR de la porfirina meso-A₄ **2d** realizado en KBr.

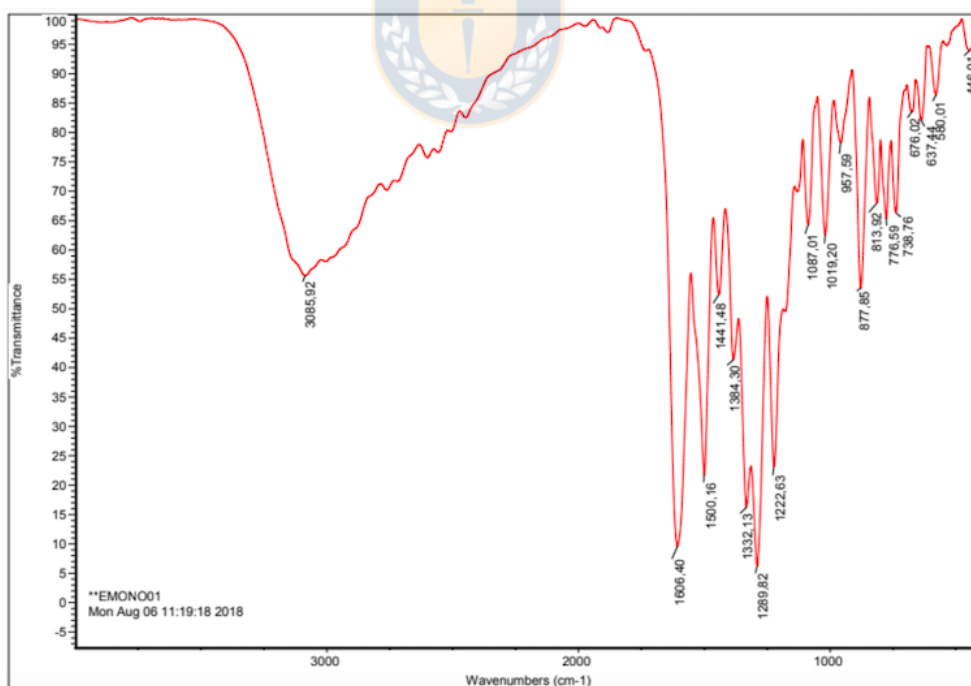


Figura 7.4 Espectro IR del ligando ONO **3a** realizado en KBr.

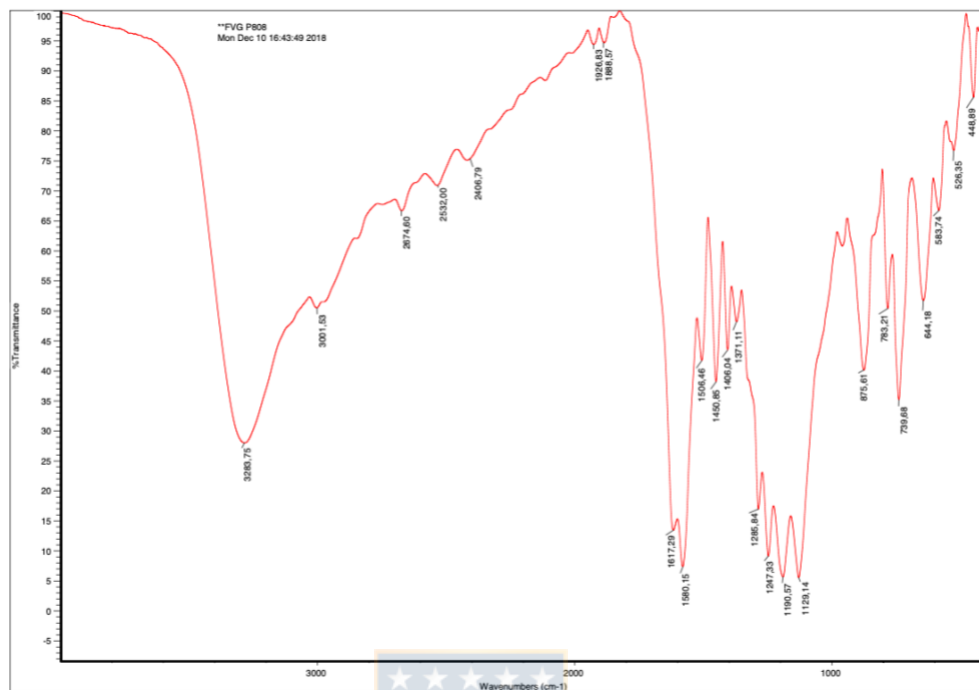


Figura 7.5 Espectro IR del ligando ONO **3b** realizado en KBr.

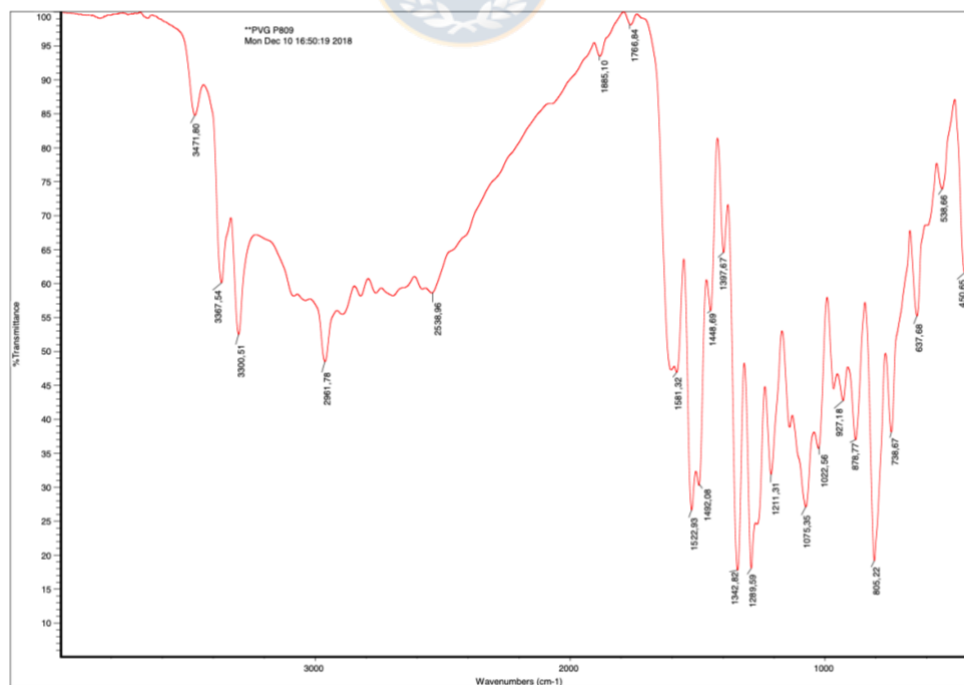


Figura 7.6 Espectro IR del ligando ONO **3c** realizado en KBr.

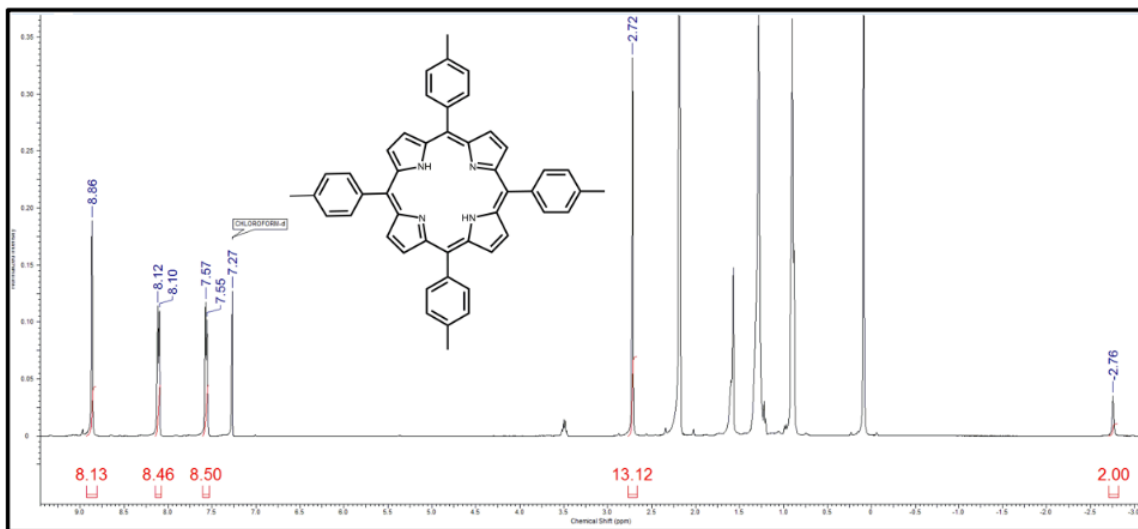


Figura 7.7 RMN- ^1H del compuesto **1c** obtenido por la síntesis vía *Bilane*, realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente

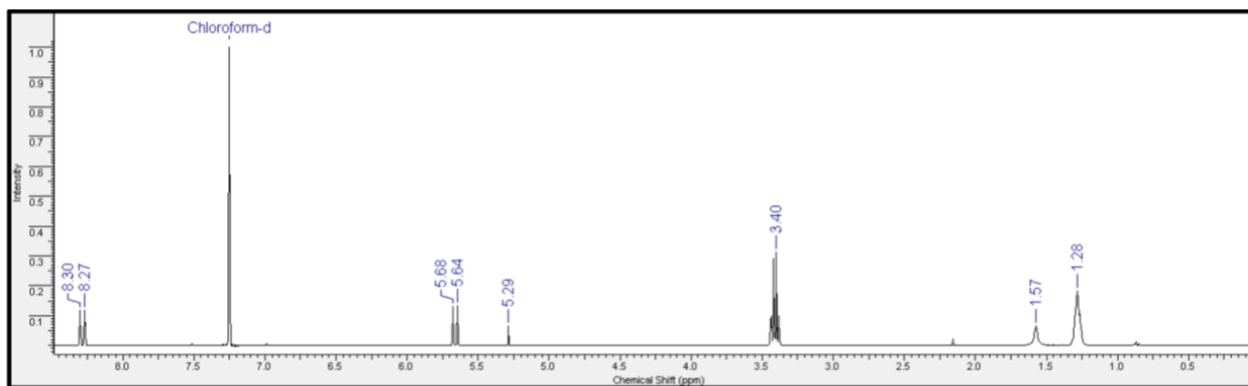


Figura 7.8 Espectro RMN- ^1H realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente de un compuesto obtenido de la síntesis vía *1 pot*.

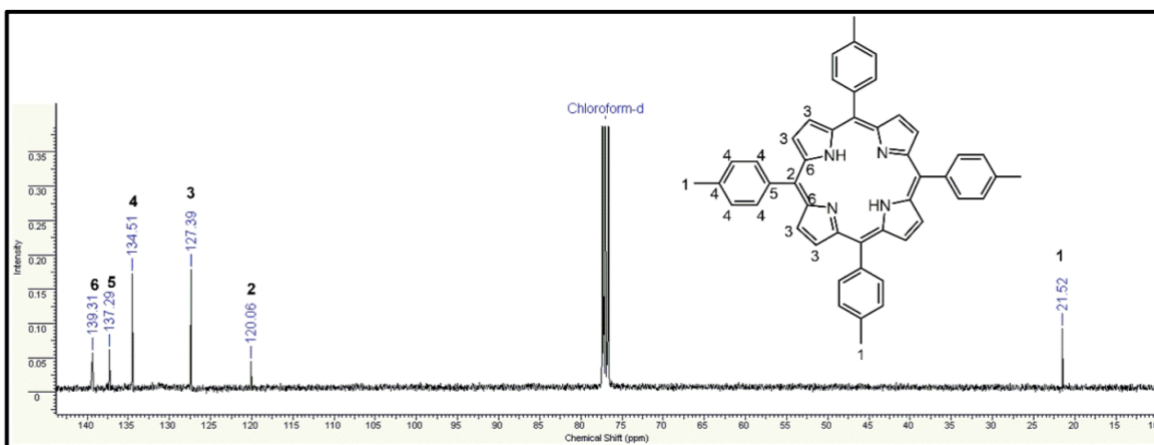


Figura 7.9 Espectro RMN- ^{13}C realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto **1c**.

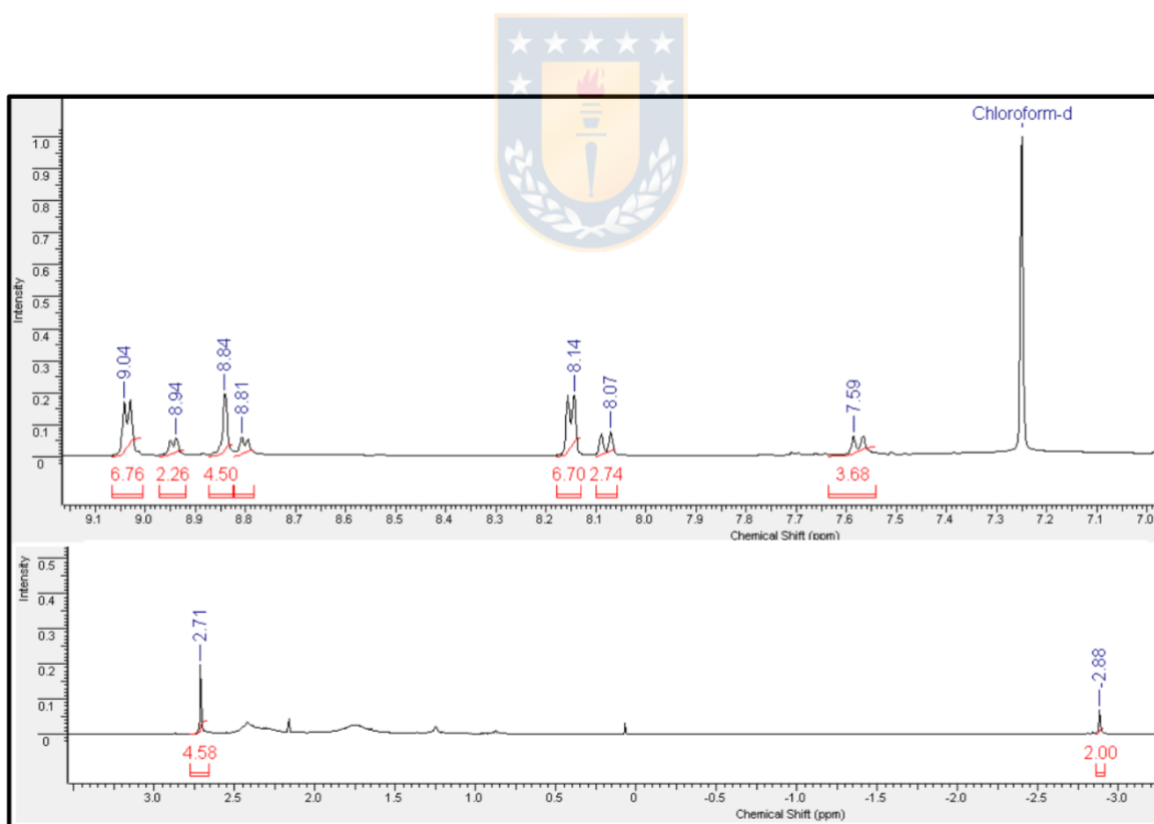


Figura 7.10 Espectro RMN- ^1H realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto **1a** impuro.

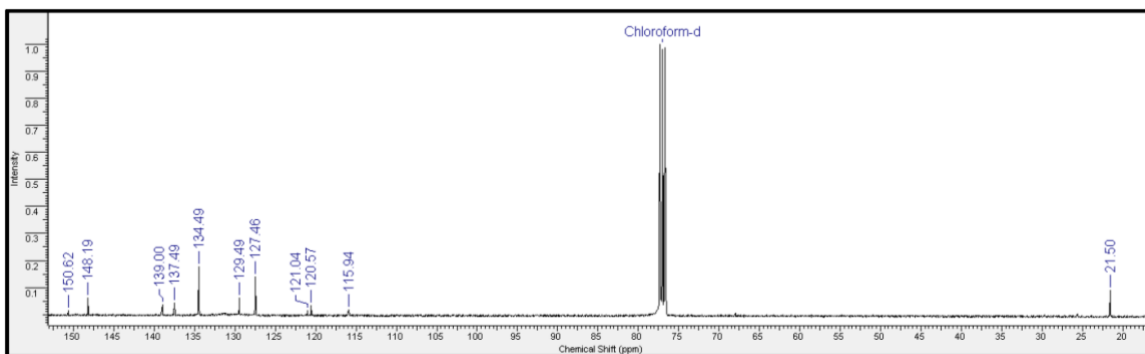


Figura 7.11 Espectro RMN- ^{13}C realizado en CDCl_3 a temperatura ambiente compuesto 1a.



Ligando	Dador-H...Aceptor	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
(3b)	N(1)-H(2)...O(2)	0.93	1.815	2.617	142
	N(3)-H(4)...O(6)	0.87	1.858	2.630	147
	O(2)-H(3)...O(5)	0.98	1.723	2.566	141
	O(1)-H(1)...O(6)	0.98	1.613	2.588	171
(2d)	N(2)-H(2)...N(1)	0.88	2.893	2.935	120.12

Tabla 7.1 Parámetros de interacción de enlaces de hidrógeno calculadas para el ligando **(3b)** y ligando **(2d)**.