



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

DISEÑO Y SÍNTESIS DE SISTEMAS CURCUMINOIDES PARA APLICACIONES EN
ELECTRÓNICA MOLECULAR

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA

ÁLVARO FRANCISCO ETCHEVERRY BERRÍOS

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MÓNICA SOLER J.
DIRECTORA DE TESIS 2:
DRA. EVGENIA SPODINE S.

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
DR. PAUL JARA V.
DR. CLAUDIO SAITZ B.
MSC. VÍCTOR VARGAS C.
DR. DIEGO VENEGAS Y.

SANTIAGO DE CHILE
JUNIO 2018

UNIVERSIDAD DE CHILE

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la tesis presentada por el candidato:

ALVARO FRANCISCO ETCHEVERRY BERRÍOS

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen público rendido el día ___ de _____ de 2018.

Directores de Tesis:

Dra. Mónica Soler J. _____

Dra. Evgenia Spodine S. _____

Comisión Informante:

Dr. Paul Jara V. (Presidente) _____

Dr. Claudio Saitz B. _____

MSc. Víctor Vargas C. _____

Dr. Diego Venegas Y. _____

RESUMEN

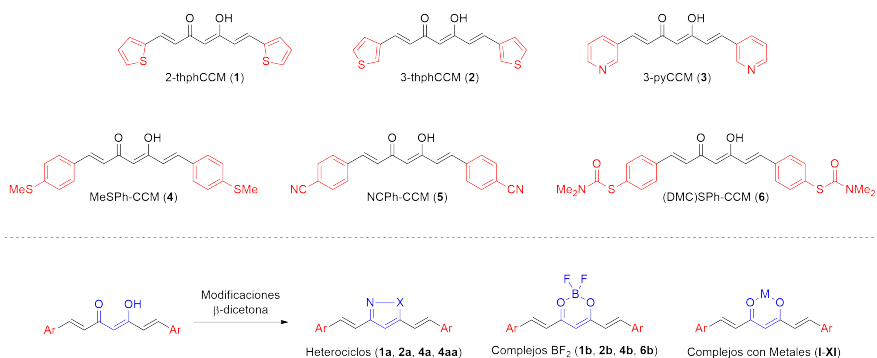
DISEÑO Y SÍNTESIS DE SISTEMAS CURCUMINOIDES PARA APLICACIONES EN ELECTRÓNICA MOLECULAR

La electrónica molecular es una rama de la nanotecnología cuya finalidad es la utilización de moléculas individuales como componentes electrónicos. Si consideramos que una molécula es la estructura estable más pequeña, alcanzar este grado de miniaturización sería el objetivo final en la búsqueda de dispositivos electrónicos más eficientes. Para esto, es necesario entender cómo las propiedades intrínsecas de una molécula afectan el desempeño de estos dispositivos, con el fin de desarrollar sistemas moleculares que posean propiedades interesantes y sean capaces de formar contactos robustos y confiables. El objetivo de esta tesis es el diseño y estudio de sistemas moleculares que puedan ser utilizados en la construcción de dispositivos basados en electrónica molecular.

Considerando esto, los sistemas curcuminoides son posibles candidatos para electrónica molecular debido a que presentan una estructura altamente conjugada y versatilidad sintética que permite modificar químicamente su estructura, modulando así las propiedades observadas. En este sentido, se propusieron dos líneas de trabajo para esta tesis: 1) la modificación de los anillos aromáticos terminales con el fin de utilizarlos como grupos de anclaje; y, 2) la modificación del grupo β -dicetona central con el fin de modular sus propiedades opto-electrónicas.

Durante esta tesis se obtuvieron 11 ligandos orgánicos (ligandos curcuminoides **1-6**; derivados heterocíclicos **1a**, **2a**, **4a** y **4aa**; y un ligando *pseudo*-curcuminoides **7**), y 16 compuestos de coordinación (complejos con BF_2 **1b**, **2b**, **4b**, **6b** y **7b**; y complejos con metales de transición **I-IX**), estudiándose sus propiedades opto-electrónicas mediante espectroscopia UV-Vis y electroquímica, para finalmente realizar estudios de conductancia molecular en un dispositivo MCBJ. A partir de los resultados obtenidos queda manifestada la relevancia de los grupos de anclaje al permitir el acoplamiento molécula-electrodo; por otro lado, las modificaciones al grupo β -dicetona, mediante la formación de heterociclos o compuestos de coordinación, permite modular la conductancia molecular debido a los cambios producidos en la estructura electrónica.

Se espera que los resultados obtenidos en esta tesis contribuyan a expandir el conocimiento sobre la relación existente entre la estructura electrónica de las moléculas y su conductancia molecular, y así en el futuro poder desarrollar dispositivos basados en electrónica molecular.



ABSTRACT

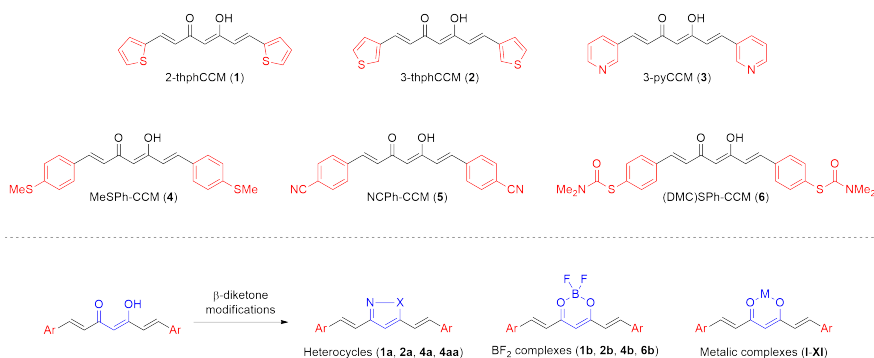
DESIGN AND SYNTHESIS OF CURCUMINOIDS FOR MOLECULAR ELECTRONICS APPLICATIONS

Molecular electronics is a branch of nanotechnology which aims to use single molecules as electronic components. If we consider that a molecule is the smallest stable structure, achieving this degree of miniaturization is the ultimate goal in the search for more efficient electronic devices. To accomplish this is necessary to fully understand how the intrinsic properties of a molecule affect the performance of such devices, aiming to develop molecular systems with interesting properties and with the ability to form strong and reliable contacts. The purpose of this thesis is to design and study molecular systems which could be applied in the development of devices based on molecular electronics.

Considering this, curcuminoid systems are candidates for molecular electronics because they exhibit a highly conjugated system and synthetic versatility allowing to chemically modify its structure, thereby modulating the properties of these systems. In this sense, two research lines were proposed: 1) the modification of the terminal aromatic rings to use them as anchoring groups; and, 2) the modification of the central β -diketone moiety in order to modulate its opto-electronic properties.

For this thesis 11 organic ligands (curcuminoid ligands **1-6**; heterocyclic derivatives **1a**, **2a**, **4a** and **4aa**; and a *pseudo*-curcuminoid ligand **7**), and 16 coordination compounds (BF_2 complexes **1b**, **2b**, **4b**, **6b** and **7b**; and transition metal complexes **I-IX**) were obtained, their opto-electronic properties were studied through UV-Vis spectroscopy and electrochemistry, to finally perform single-molecule conductance measurements in a MCBJ device. From the results obtained, the relevance of the anchoring groups is clear, allowing the molecule-electrode coupling; on the other hand, the modifications to the β -diketone group, through the formation of heterocycles or coordination compounds, allows the modulation of the molecular conductance due to the changes produced in the electronic structure.

It is expected that the results obtained in this thesis will contribute to expand the knowledge related with the dependance between the electronic structure of the molecules and their molecular conductance, and in the future development of devices based on molecular electronics.



*So much style without substance
So much stuff without style
It's hard to recognize the real thing
It comes along once in a while
Like a rare and precious metal
Beneath a ton of rock
It takes some time and trouble
To separate from the stock*

Grand Designs - Rush

Agradecimientos

A Mónica por dirigir este trabajo y por apoyarme en cada momento del doctorado.

A Núria por haberme recibido varias veces en su laboratorio y por todo el apoyo recibido durante mis estadías en Barcelona. A Raúl y Wenjie por su ayuda en discutir los resultados. A Euan, quien me recibió durante tres meses en su laboratorio, en donde aprendí mucho a pesar del poco tiempo que estuve ahí.

A Carolina Sañudo de la Universitat de Barcelona, por la determinación de las estructuras cristalinas presentadas en estas tesis. A Isadora Berlanga y Marcos Flores por las medidas de XPS y STM. A Diana Dulić y Cristian Gutiérrez de la Universidad de Chile y a Herre van der Zant e Ignacio Olavarría de Delft University of Technology, por las medidas de conductancia molecular.

A Conicyt por la Beca de Doctorado Nacional 2014 N° 21140734.

A mis compañeros de laboratorio que me han acompañado todos estos años: Ornella, Joseline, Ítalo, Carolina y Andy. A mis compañeros de la carrera y del doctorado: Nicolás F., Nicolás G., Daniel, Daniela, Mariana, Manuel, Isabel, Jorge, Cristian, José. A mis compañeros de la Segunda Compañía del Cuerpo de Bomberos de Ñuñoa: Cristóbal, Jorge, Diego, Esaú, Javier, Andrés, Christian, Felipe, Gabriel, Jesús, Sebastián. A mis amigos de Bachillerato: Tomás, Eduardo, Rodrigo.

A mi familia. En especial a mi madre Verónica.

Finalmente quiero agradecer a Rosa, mi compañera de vida, mejor amiga y confidente, quien ha estado a mi lado desde hace más de 6 años, siempre apoyándome en todo. Todo lo que escriba se quedará corto para expresar todo el amor que siento por ti.

Contenidos

Resumen	iii
Abstract	v
Agradecimientos	ix
Contenidos	xi
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
Listado de Abreviaturas	xxiii
INTRODUCCIÓN	1
1. Diseño y síntesis de ligandos curcuminoides	9
1.1. Introducción	9
1.1.1. La curcumina y sus derivados	9
1.1.2. Caracterización de curcuminoides	10
1.2. Diseño de nuevos ligandos para electrónica molecular	12
1.3. Discusión y Resultados	16
1.3.1. Método de Pabon para la síntesis de ligandos curcuminoides	16
1.3.2. Método de Knorr para la síntesis de derivados heterocíclicos	18
1.3.3. Condensación de Claisen para la síntesis de ligandos de cadena corta	21
1.3.4. Estructuras cristalinas	22
1.4. Conclusiones	27
1.5. Parte experimental	28
1.5.1. Materiales y Métodos	28
1.5.2. Determinación de estructuras cristalinas	28
1.5.3. Síntesis y Caracterización	29
2. Química de coordinación de sistemas curcuminoides	33
2.1. Introducción	33
2.2. Discusión y Resultados	34
2.2.1. Síntesis de complejos de tipo $L-BF_2$ (1b , 2b , 4b , 6b y 7b)	36
2.2.2. Síntesis de complejos con metales de la 1 ^{ra} serie de transición (I-XI)	38

2.2.3. Estructuras cristalinas	41
2.3. Conclusiones	56
2.4. Parte experimental	58
2.4.1. Materiales y Métodos	58
2.4.2. Determinación de estructuras cristalinas	58
2.4.3. Síntesis y Caracterización	59
3. Propiedades magnéticas de los complejos metálicos	63
3.1. Introducción	63
3.2. Discusión y Resultados	65
3.2.1. Propiedades magnéticas de los complejos ML_2 (III y IV)	65
3.2.2. Propiedades magnéticas de los complejos M_4L_4 (IX y X)	66
3.3. Conclusiones	68
3.4. Parte experimental	68
4. Propiedades opto-electrónicas de los sistemas curcuminoides	69
4.1. Introducción	69
4.2. Espectroscopia UV-Vis en solución	72
4.2.1. Ligandos curcuminoides 1-4	72
4.2.2. Ligandos de tipo pirazol (1a, 2a y 4a)	74
4.2.3. Complejos de tipo $L-BF_2$ (1b, 2b y 4b)	75
4.2.4. Complejos de tipo ML_2 (I-IV)	77
4.2.5. Complejos de tipo MLL' (VII y VIII)	79
4.2.6. Complejos de tipo M_4L_4 (IX y X)	80
4.3. Espectroscopia UV-Vis en estado sólido	82
4.3.1. Sistemas con anillos de tiofeno (1, 2 y 2b)	84
4.3.2. Sistemas con el grupo MeSPh- (4, 4b y VIII)	84
4.3.3. Sistemas con el grupo (DMC)SPh- (6 y 6b)	85
4.3.4. Sistemas de cadena corta (7 y 7b)	85
4.4. Voltametría Cíclica y de Pulso Diferencial	86
4.4.1. Sistemas con anillos de tiofeno (1, 2 y 2b)	86
4.4.2. Sistemas con el grupo MeSPh- (4, 4b y VIII)	87
4.4.3. Sistemas de cadena corta (7 y 7b)	89
4.4.4. Comparación de los diferentes sistemas mediante CV y DPV	90
4.5. Conclusiones	90
4.6. Parte experimental	92
5. Funcionalización de superficies con sistemas curcuminoides	93
5.1. Introducción	93
5.2. Discusión y Resultados	94
5.2.1. Microscopia de Efecto Túnel	94
5.2.2. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X	96
5.3. Conclusiones	98
5.4. Parte experimental	98

6. Conductancia molecular de sistemas curcuminoides	101
6.1. Introducción	101
6.2. Discusión y Resultados	104
6.2.1. Conductancia molecular en sistemas curcuminoides basados en tiofeno	104
6.2.2. Estudio del efecto de formación de compuestos de coordinación	107
6.2.3. Estudio del efecto de formación de anillos heterocíclicos	113
6.3. Conclusiones	116
6.4. Parte experimental	118
6.4.1. Método MCBJ	118
 CONCLUSIONES GENERALES	 118
 Bibliografía	 121
 A. Marco Teórico	 133
A.1. Mecanismos de reacción de las síntesis orgánicas	133
A.1.1. Mecanismo de reacción de la condensación de Knoevenagel para la síntesis de curcuminoides	133
A.1.2. Mecanismo de reacción de la condensación de Claisen para la síntesis de derivados de cadena corta	134
A.1.3. Mecanismo de reacción del método de Knorr para la síntesis de pirazoles	135
A.2. Química de coordinación	136
A.3. Magnetismo	141
A.3.1. Estructura electrónica y magnetismo	144
A.4. Espectroscopia UV-Vis	150
A.5. Electroquímica	156
A.6. Microscopia de Efecto Túnel (STM)	160
A.7. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	162
A.8. Conductancia Molecular	165
A.8.1. Principios de la conducción eléctrica en sistemas BJ	165
A.8.2. Mediciones de conductancia	168
 B. Publicaciones y Congresos	 170

C. Información suplementaria	174
C.1. Espectros RMN de los ligandos orgánicos	174
C.2. Espectros RMN de los complejos	186
C.3. Estudios de estabilidad de complejos de BF_2	196
C.4. Espectros FTIR de los ligandos orgánicos	199
C.5. Espectros FTIR de los complejos	206
C.6. Espectros UV-Vis de los ligandos orgánicos	215
C.7. Espectros UV-Vis de los complejos	220
C.8. Espectros UV-Vis en estado sólido	227
C.9. Voltametría cíclica y Voltametría de pulso diferencial	233
C.10. Estudio de procesos irreversibles mediante Voltametría Cíclica	240
C.11. Tablas de cálculos de <i>Bond Valence Sum</i>	242

Índice de Tablas

1.1. Datos cristalográficos de los ligandos 1, 2, 3 y 4	22
2.1. Fórmula molecular y clasificación de los complejos estudiados	35
2.2. Datos cristalográficos del complejo 1b	41
2.3. Datos cristalográficos de los complejos I y IV	43
2.4. Datos cristalográficos de los complejos V y VI	47
2.5. Datos cristalográficos de los complejos VII y VIII	50
2.6. Datos cristalográficos de los complejos IX, X y XI	53
4.1. Datos de absorción y emisión de los ligandos 1-4	73
4.2. Datos de absorción y emisión de los ligandos 1a, 2a y 4a	75
4.3. Datos de absorción y emisión de los complejos 1b, 2b y 4b	76
4.4. Fórmulas moleculares de los complejos I-IV	77
4.5. Datos de absorción y emisión de los complejos I-IV	78
4.6. Fórmulas moleculares de los complejos VII y VIII	79
4.7. Datos de absorción y emisión de los complejos VII y VIII	80
4.8. Fórmulas moleculares de los complejos IX y X	80
4.9. Datos de absorción y emisión de los complejos IX y X	81
4.10. Brecha energética HOMO-LUMO de los compuestos estudiados mediante reflectancia difusa	83
4.11. Datos electroquímicos de los compuestos 1, 2, 2b, 4, 4b, VIII, 7 y 7b	86
4.12. Comparación de las brechas HOMO-LUMO obtenidas mediante espectroscopia vs. electroquímica	91
5.1. Energías de ligadura de las señales S 2p _{3/2} para los ligandos 1 y 2	97
6.1. Valores de conductancia molecular para las moléculas 1 y 2	104
6.2. Valores de conductancia molecular para las moléculas 4, 4b y VIII	107
6.3. Valores de conductancia molecular para los complejos 2b, 6b y 7b	111
6.4. Comparación de los valores de conductancia molecular para las moléculas estudiadas	115
6.5. Comparación de las brechas HOMO-LUMO obtenidas mediante espectroscopia y electroquímica vs. el primer máximo de conductancia	117
C.1. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo [Fe ^{III} (2-thphCCM) ₂ (py) ₂][ClO ₄] (I)	242
C.2. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo [Mn ^{II} (3-thphCCM) ₂ (py) ₂] (IV)	243
C.3. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo [Co ^{II} (MeSPh-CCM) ₂ (py) ₂] (V)	243

C.4. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (VI)	244
C.5. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-thphCCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VII) .	244
C.6. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VIII)	245
C.7. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(2\text{-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (IX)	245
C.8. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(3\text{-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (X)	246
C.9. <i>Bond Valence Sum</i> para el complejo $[\text{Mn}_4^{(\text{II,III})}(3\text{-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (XI)	247

Índice de Figuras

1.1. Estructura de la curcumina	9
1.2. Método de Pabon para la síntesis de curcuminoides	10
1.3. Derivatización de curcuminoides	11
1.4. Tautomerismo ceto-enólico en sistemas curcuminoides	11
1.5. Estructura cristalina de <i>bis(acetoxo)curcumin</i>	12
1.6. Modificaciones posibles de un curcuminoides	12
1.7. Ejemplos de grupos de anclaje utilizados para electrónica molecular	13
1.8. Grupos de anclaje propuestos en esta tesis	14
1.9. Estructura del derivado de cadena corta 7	14
1.10. Modificaciones del grupo β -dicetona	15
1.11. Sistema Dador-Aceptor-Dador en complejos de BF_2	15
1.12. Ligandos curcuminoides sintetizados 1-6	16
1.13. Comparación de espectros 1H RMN de los ligandos 1-6	17
1.14. Espectro FTIR del ligando 1	18
1.15. Método de Knorr para la síntesis de pirazoles	18
1.16. Derivados curcuminoides de tipo pirazol e isoxazol	19
1.17. Comparación de espectros 1H RMN de los ligandos 1a, 2a y 4a	19
1.18. Espectro FTIR del ligando 1a	20
1.19. Estructura del ligando MeSPh-dbm (7)	21
1.20. Condensación de Claisen para la síntesis de ligandos de cadena corta	21
1.21. Estructura cristalina del ligando 1	23
1.22. Interacciones intermoleculares del ligando 1	23
1.23. Empaquetamiento del ligando 1 en la celda unidad	24
1.24. Estructura cristalina del ligando 2	25
1.25. Estructura cristalina del ligando 3	25
1.26. Estructura cristalina del ligando 4	26
2.1. Ejemplos de complejos metálicos de curcuminoides	34
2.2. Esquema de síntesis de complejos de tipo $L-BF_2$	36
2.3. Comparación de espectros 1H RMN del ligando 4 con el complejo 4b	37
2.4. Espectro de ^{19}F -RMN del complejo 4b	37
2.5. Esquema de la síntesis de los complejos I-VI	38
2.6. Esquema de la síntesis de los complejos VII y VIII	39
2.7. Esquema de la síntesis de los complejos IX-XI	39
2.8. Comparación de los espectros FTIR del ligando 1 con los complejos III y IX	40
2.9. Estructura cristalina e interacciones intermoleculares del complejo 1b	42

2.10. Distancias intermoleculares e interacciones C-H...F en el complejo 1b	43
2.11. Estructura cristalina e interacciones intermoleculares del complejo I	44
2.12. Estructura cristalina e interacciones intermoleculares del complejo IV	46
2.13. Vistas perpendiculares al plano ecuatorial para los complejos I y IV	47
2.14. Estructura cristalina e interacciones intermoleculares del complejo V	48
2.15. Estructura cristalina del complejo VI	49
2.16. Vistas perpendiculares al plano ecuatorial para los complejos V y VI	49
2.17. Estructuras cristalinas de los complejos VII y VIII	51
2.18. Interacciones intermoleculares del complejo VIII	51
2.19. Estructuras cristalinas de los complejos IX-XI	52
2.20. Estructura cristalina del complejo IX	55
3.1. Compuestos de coordinación con ligandos curcuminoides estudiados magnéticamente	64
3.2. Propiedades magnéticas de un complejo curcuminóide con Co ^{II}	65
3.3. Propiedades magnéticas de los complejos III y IV	66
3.4. Propiedades magnéticas de los complejos IX y X	67
3.5. Asignación de espines para el complejo IX	67
4.1. Posibles tautómeros ceto-enol y sus formas <i>cis-trans</i>	70
4.2. Mecanismo ESIPT de desactivación de la fluorescencia en sistemas ceto-enólicos	71
4.3. Estructuras de los ligandos curcuminoides 1-4	73
4.4. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los ligandos 1-4	73
4.5. Estructuras de los derivados curcuminoides de tipo pirazol (1a , 2a y 4a)	74
4.6. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los ligandos 1a , 2a y 4a	75
4.7. Estructuras de los complejos de BF ₂ (1b , 2b y 4b)	76
4.8. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los complejos 1b , 2b y 4b	76
4.9. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los complejos I-IV	77
4.10. <i>Quenching</i> de los complejos de Fe ^{III} y Mn ^{II}	79
4.11. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los complejos VII y VIII	80
4.12. Comparación de los espectros de absorción y emisión de los complejos IX y X	81
4.13. Estructuras de los compuestos analizados mediante UV-Vis en estado sólido	82
4.14. Comparación de los espectros de reflectancia difusa de los compuestos estudiados mediante reflectancia difusa	83
4.15. Estructuras de los sistemas con anillos de tiofeno	84
4.16. Estructuras de los sistemas con el grupo MeSPh-	84
4.17. Estructuras de los sistemas con el grupo (DMC)SPh-	85
4.18. Estructuras de los sistemas de cadena corta	85
4.19. CV y DPV de los compuestos 1 , 2 y 2b	87
4.20. CV y DPV de los compuestos 4 , 4b y VIII	88
4.21. CV y DPV de los compuestos 7 y 7b	89
4.22. Valores de HOMO y LUMO para los sistemas estudiados	90
5.1. Estructura de los ligandos 1 y 2	94

5.2. Imágenes topográficas de STM de superficies funcionalizadas	95
5.3. Vista esquemática de las conformaciones que adquieren las moléculas 1 y 2 sobre superficies de oro	95
5.4. Espectro XPS (barrido general)	96
5.5. Espectro XPS (región S 2p)	97
6.1. Ilustración esquemática de un sistema STM-BJ y uno MCBJ	102
6.2. Trazas de conductancia para un sistema con y sin moléculas ancladas	102
6.3. Esquema del anclaje del ligando 9Accm entre dos electrodos de grafeno	103
6.4. Estructuras de los ligandos curcuminoides 1 y 2	104
6.5. Histogramas 2D G vs. d para los ligandos 1 y 2	105
6.6. Histogramas 1D de conductancia para los ligandos 1 y 2	106
6.7. Representación del anclaje entre los ligandos 1 y 2 con los electrodos	106
6.8. Estructuras del ligando 4 y de los complejos 4b y VIII	107
6.9. Histogramas 2D y 1D para el ligando 4 y los complejos 4b y VIII	108
6.10. Histogramas 1D seleccionados para el complejo 4b	109
6.11. Trazas individuales seleccionadas del complejo 4b	110
6.12. Estructuras de complejos de tipo BF_2 (2b , 6b y 7b)	110
6.13. Histogramas 2D y 1D para los complejos 2b , 6b y 7b	111
6.14. Trazas individuales seleccionadas del complejo 7b	112
6.15. Confórmeros de anclaje del complejo 4b	112
6.16. Estructuras de los ligandos 4 , 4a y 4aa	113
6.17. Histogramas 2D G vs. d para los ligandos 4a y 4aa	114
6.18. Histogramas 1D de conductancia para los ligandos 4 , 4a y 4aa	114
6.19. Disposición de un dispositivo MCBJ	118
A.1. Mecanismo de reacción de la condensación de Knoevenagel	133
A.2. Equilibrio entre el éster borónico y el complejo boro-acac	134
A.3. Mecanismo de reacción de la condensación de Claisen	134
A.4. Mecanismo de reacción del método de Knorr	135
A.5. Enlace de coordinación	136
A.6. Campo cristalino octaédrico	137
A.7. Configuraciones electrónicas de los orbitales d en un campo octaédrico.	138
A.8. Campo cristalino tetraédrico	139
A.9. Desdoblamiento de orbitales d para algunos campos cristalinos no cúbicos	140
A.10. Diagrama de niveles energéticos para un sistema con ZFS	149
A.11. Diagrama de Jablonski	150
A.12. Estados de Franck-Condon	153
A.13. Método gráfico para la obtención de la brecha energética mediante reflectancia difusa	154
A.14. Estructuras resonantes en un sistema π -conjugado.	155
A.15. Factores estructurales que influyen en la brecha HOMO-LUMO	155
A.16. Procesos de reducción y oxidación en una celda electroquímica	157
A.17. Parámetros en voltametría cíclica	158
A.18. Parámetros en voltametría de pulso diferencial	158
A.19. Representación esquemática de un STM	160
A.20. Proceso de fotoemisión de electrones en XPS	163

A.21. Espectro típico de baja resolución	163
A.22. Ilustración esquemática de un sistema STM-BJ y uno MCBJ	165
A.23. Esquema de los niveles energéticos en una unión metal-molécula-metal . . .	166
A.24. Cambios en los orbitales moleculares debido al anclaje a los electrodos . . .	167
A.25. Esquema de los distintos modos de acoplamiento de la molécula y los electrodos	168
A.26. Construcción de un dispositivo MCBJ	169
C.1. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 1	175
C.2. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 2	176
C.3. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 3	177
C.4. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 4	178
C.5. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 5	179
C.6. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 6	180
C.7. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 7	181
C.8. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 1a	182
C.9. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 2a	183
C.10. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 4a	184
C.11. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del ligando 4aa	185
C.12. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del complejo 1b	187
C.13. Espectro RMN ^{19}F del complejo 1b	188
C.14. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del complejo 2b	189
C.15. Espectro RMN ^{19}F del complejo 2b	190
C.16. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del complejo 4b	191
C.17. Espectro RMN ^{19}F del complejo 4b	192
C.18. Espectros RMN ^1H y ^{19}F del complejo 6b	193
C.19. Espectros RMN ^1H y ^{13}C del complejo 7b	194
C.20. Espectro RMN ^{19}F del complejo 7b	195
C.21. Estudio de estabilidad del complejo 2b en CD_2Cl_2	196
C.22. Estudio de estabilidad del complejo 4b en DMSO-d_6	197
C.23. Estudio de estabilidad del complejo 4b en CD_2Cl_2	197
C.24. Estudio de estabilidad del complejo 6b en CD_2Cl_2	198
C.25. Espectro FTIR del ligando 1	200
C.26. Espectro FTIR del ligando 2	200
C.27. Espectro FTIR del ligando 3	201
C.28. Espectro FTIR del ligando 4	201
C.29. Espectro FTIR del ligando 5	202
C.30. Espectro FTIR del ligando 6	202
C.31. Espectro FTIR del ligando 7	203
C.32. Espectro FTIR del ligando 1a	203
C.33. Espectro FTIR del ligando 2a	204
C.34. Espectro FTIR del ligando 4a	204
C.35. Espectro FTIR del ligando 4aa	205
C.36. Espectro FTIR del complejo 1b	207
C.37. Espectro FTIR del complejo 2b	207
C.38. Espectro FTIR del complejo 4b	208
C.39. Espectro FTIR del complejo 6b	208

C.40. Espectro FTIR del complejo 7b	209
C.41. Espectro FTIR del complejo I	209
C.42. Espectro FTIR del complejo II	210
C.43. Espectro FTIR del complejo III	210
C.44. Espectro FTIR del complejo IV	211
C.45. Espectro FTIR del complejo V	211
C.46. Espectro FTIR del complejo VI	212
C.47. Espectro FTIR del complejo VII	212
C.48. Espectro FTIR del complejo VIII	213
C.49. Espectro FTIR del complejo IX	213
C.50. Espectro FTIR del complejo X	214
C.51. Espectro FTIR del complejo XI	214
C.52. Espectro UV-Vis del ligando 1	216
C.53. Espectro UV-Vis del ligando 2	216
C.54. Espectro UV-Vis del ligando 3	217
C.55. Espectro UV-Vis del ligando 4	217
C.56. Espectro UV-Vis del ligando 1a	218
C.57. Espectro UV-Vis del ligando 2a	218
C.58. Espectro UV-Vis del ligando 4a	219
C.59. Espectro UV-Vis del complejo 1b	221
C.60. Espectro UV-Vis del complejo 2b	221
C.61. Espectro UV-Vis del complejo 4b	222
C.62. Espectro UV-Vis del complejo I	222
C.63. Espectro UV-Vis del complejo II	223
C.64. Espectro UV-Vis del complejo III	223
C.65. Espectro UV-Vis del complejo IV	224
C.66. Espectro UV-Vis del complejo VII	224
C.67. Espectro UV-Vis del complejo VIII	225
C.68. Espectro UV-Vis del complejo IX	225
C.69. Espectro UV-Vis del complejo X	226
C.70. Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 1	228
C.71. Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 2	228
C.72. Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 4	229
C.73. Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 6	229
C.74. Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 7	230
C.75. Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo 2b	230
C.76. Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo 4b	231
C.77. Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo 6b	231
C.78. Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo 7b	232
C.79. Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo VIII	232
C.80. Voltametría cíclica del ligando 4	234
C.81. Voltametría de pulso diferencial del ligando 4	234
C.82. Voltametría cíclica del ligando 7	235
C.83. Voltametría de pulso diferencial del ligando 7	235
C.84. Voltametría cíclica del complejo 2b	236
C.85. Voltametría de pulso diferencial del complejo 2b	236
C.86. Voltametría cíclica del complejo 4b	237

C.87. Voltametría de pulso diferencial del complejo 4b	237
C.88. Voltametría cíclica del complejo 7b	238
C.89. Voltametría de pulso diferencial del complejo 7b	238
C.90. Voltametría cíclica del complejo VIII	239
C.91. Voltametría de pulso diferencial del complejo VIII	239
C.92. Estudio cinético del proceso irreversible del complejo 4b	241
C.93. Estudio cinético del proceso irreversible del complejo 7b	241

Listado de Abreviaturas

acac	Acetilacetona
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
APT	<i>Attached Proton Test</i>
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
BJ	<i>Break Junction</i>
BLA	<i>Bond Length Alternation</i>
BVS	<i>Bond Valence Sum</i>
^tBuMeO	<i>tert</i> -Butilmetil éter
CCM	Curcuminoides
CD₂Cl₂	Diclorometano deuterado
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CFT	<i>Crystal Field Theory</i>
CHEF	<i>CHelation Enhancement of Fluorescence</i>
CHQF	<i>CHelating Quenched Fluorescence</i>
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DMC	Dimetilcarbamato
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i>
EDTA	<i>Ethylendiaminetetraacetic acid</i>
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
ESIPT	<i>Excited-State Intramolecular Proton Transfer</i>
Et₂O	Dietil éter
EtOAc	Acetato de etilo
Fc/Fc⁺	Ferroceno/Ferrocenio
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
ICT	<i>Intramolecular Charge Transfer</i>
KEIHB	<i>Keto-Enol Intramolecular H-Bond</i>
LFT	<i>Ligand Field Theory</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MALDI-MS	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry</i>

MALDI-ToF	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight</i>
MCBJ	<i>Mechanically Controllable Break Junction</i>
MeCO₂⁻	Ion acetato
MeCN	Acetonitrilo
MeO⁻	Ion metóxido
MeOH	Metanol
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
O_h	Octaédrico (Geometría)
POV-Ray	<i>Persistance of Vision Raytracer</i>
ppm	Partes por millón
py	<i>Pyridine</i> (Piridina)
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SMM	<i>Single Molecule Magnets</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
STM-BJ	<i>Scanning Tunneling Microscope-Break Junction</i>
T_d	Tetraédrico (Geometría)
TIP	<i>Temperature Independent Paramagnetism</i>
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamina
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ZFS	<i>Zero Field Splitting</i>

Introducción

La miniaturización de circuitos y dispositivos de almacenamiento es un indicador del avance tecnológico de nuestra sociedad. La idea de reducir de tamaño los componentes de dispositivos y sistemas electrónicos permite la reducción de costos y el consumo de materiales y energía. La Ley de Moore¹ establece que la miniaturización es un proceso exponencial y que cada 18 meses se duplican los componentes en un procesador.

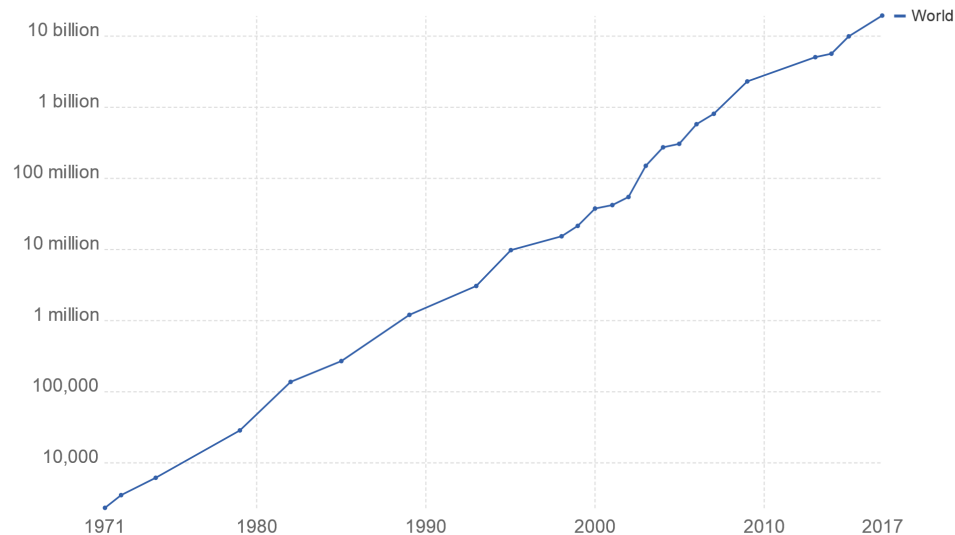


Figura I.1: Ley de Moore: Número de transistores por procesador².

Si bien la capacidad tecnológica ha permitido este progreso, gracias a la reducción de los transistores mediante el uso de nanotecnología y técnicas litográficas cada vez más refinadas, pronto llegaremos al límite fundamental. Aunque fuera tecnológicamente posible seguir reduciendo el tamaño, los principios de funcionamiento de la electrónica actual impedirían hacerlo indefinidamente debido a la aparición de efectos cuánticos indeseados. Debido a esto, los métodos de fabricación *top-down*³ aumentarán su complejidad y costo considerablemente, dificultando el proceso de miniaturización. Por otro lado, la apro-

¹La Ley de Moore es una ley empírica planteada por Gordon Moore en 1965 que establece que el número de componentes en un circuito integrado aumentaría al doble cada año. Luego, en 1975 corrigió su predicción a que el número se duplicaría cada dos años. Hoy en día, se considera que este período es de 18 meses, ya que considera una combinación del efecto de añadir cada vez más transistores, a la vez de que estos son cada vez más rápidos.

²Imagen obtenida de <http://www.ourworldindata.org>.

³La aproximación *top-down* consiste en la construcción de nanoestructuras mediante la disgregación del material que se encuentra a macroescala.

ximación *bottom-up*⁴ es prometedora debido a que la miniaturización implicaría que los componentes pudieran ser moléculas individuales.

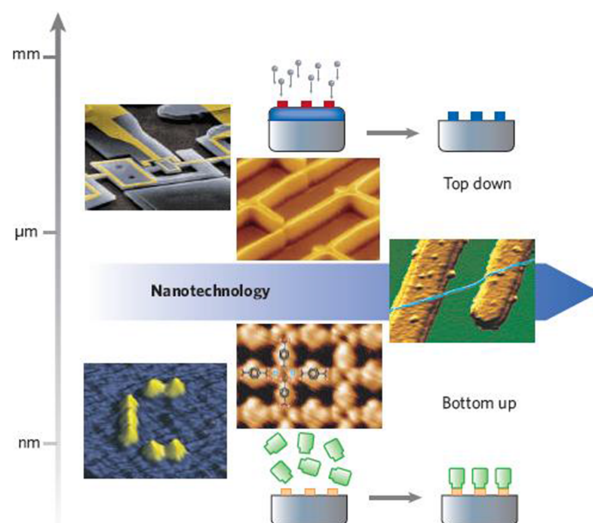


Figura I.2: Aproximación *Top-down* vs. *Bottom-up*⁵.

En electrónica molecular los componentes de un circuito son moléculas individuales en donde la composición y la estructura pueden ser controladas fácilmente mediante síntesis química. La idea es que las moléculas simulen componentes electrónicos típicos, tales como un cable, un transistor o un rectificador. Hoy en día el enfoque apunta a encontrar moléculas con propiedades interesantes y en hallar formas de obtener contactos robustos y reproducibles, entre las moléculas y el material de los electrodos.

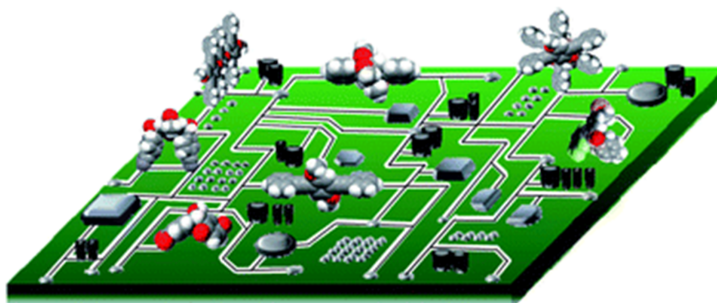


Figura I.3: Utilizar moléculas como unidades funcionales en un circuito eléctrico⁶.

El concepto teórico de electrónica molecular fue planteado por Aviram y Ratner en 1974⁷, sin embargo, en aquel entonces estos conceptos pertenecían más al campo de la ciencia ficción, debido a que en ese entonces no se contaba con la tecnología adecuada

⁴La aproximación *bottom-up* implica que la formación de las nanoestructuras se realiza mediante la unión de átomos o moléculas, controlando su crecimiento hasta la nanoescala.

⁵Barth, J. V., Constantini, G. & Kern, K. *Nature*, **2005**, 437, 671-679.

⁶Fuentes, N., et al. *Nanoscale*, **2011**, 3, 4003-4014.

⁷Aviram, A. & Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277-283.

para manipular moléculas individuales. Con la aparición del STM (*Scanning Tunneling Microscope*) en 1981⁸, se volvió claro que con esta herramienta si era posible medir la conductancia⁹ a través de moléculas individuales. Con este fin, varios métodos se han desarrollado en los últimos años para medir esta propiedad, destacando entre ellos el método MCBJ (*Mechanically Controllable Break Junction*)¹⁰.

Este dispositivo consiste en una superficie flexible sobre la que se ha depositado mediante nanolitografía un hilo muy delgado de un material conductor (en la mayoría de los casos oro), el cual se rompe luego de aplicar presión sobre el sustrato formando así dos electrodos o terminales. Al retirar la presión aplicada sobre el sustrato, éste vuelve a su posición inicial y ambos terminales se fusionan para regenerar la configuración previa. Este proceso puede repetirse miles de veces y la distancia entre ambos terminales puede ser controlada con bastante precisión, permitiendo realizar miles de medidas con el fin de tratarlas estadísticamente. Sobre este dispositivo, se añade una solución diluida de la molécula a estudiar, repitiendo el proceso de unión y ruptura de los terminales. En el momento en que los terminales se han separado, una molécula ocupa el espacio entre ambos, cerrando así el circuito.

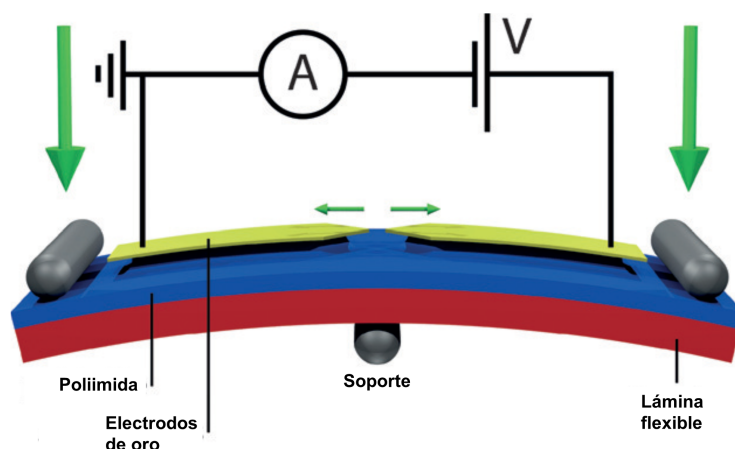


Figura I.4: Construcción de un dispositivo MCBJ¹¹.

A pesar de que en los últimos años se han logrado grandes avances en la electrónica molecular, aún sigue siendo necesario estudiar la relación existente entre las propiedades intrínsecas de las moléculas y el desempeño de los dispositivos, con el fin de desarrollar sistemas basados en electrónica molecular que sean robustos y confiables. En esta área, varios estudios se han llevado a cabo con el fin de encontrar relaciones entre la estructura molecular y los valores de conductancia observados, variando el tamaño de la molécula, el grado de conjugación, la planaridad y los grupos de anclaje a los electrodos¹². Por lo general, estos estudios emplean moléculas que poseen una estructura conjugada y/o aro-

⁸Binning, G. & Rohrer, H. *Surf. Sci.*, **1983**, 126, 236-244.

⁹Podemos definir la conductancia molecular como la facilidad con la que una corriente eléctrica puede atravesar una molécula individual.

¹⁰Reed, M. A., *et al.*, *Science*, **1997**, 278, 252-254.

¹¹Etcheverry-Berriós, A., *et al.* *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 12808-12818.

¹²La explicación de esto y el posterior diseño de nuevos sistemas moleculares se describe en profundidad en el Capítulo 1.

mática, y cuyos extremos posean, en la gran mayoría de los casos¹³, un heteroátomo que permita la formación de un enlace covalente dativo con los átomos de oro del electrodo.

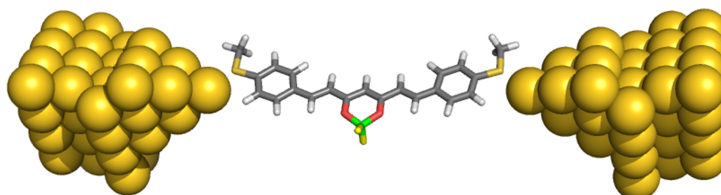


Figura I.5: Esquema de un sistema curcuminoide anclado en un dispositivo MCBJ.

Esta tesis consiste en el diseño de materiales moleculares basados en ligandos curcuminoideos con el fin de estudiar cómo la estructura tanto de los ligandos como de sus respectivos compuestos de coordinación afecta sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, para finalmente explorar sus posibles aplicaciones en electrónica molecular. El objetivo principal es sintetizar nuevos ligandos curcuminoideos mediante la modificación de sus grupos aromáticos terminales, aprovechando también la reactividad del grupo β -dicetona, con el fin de modular sus propiedades. Posteriormente, se explorará la química de coordinación de los ligandos con distintos ácidos de Lewis (iones metálicos y metaloides), y se evaluarán las propiedades ópticas y magnéticas que éstos posean. Mediante la combinación de diferentes enfoques sintéticos y distintas técnicas espectroscópicas de caracterización, se espera aportar en la comprensión del efecto que tienen los cambios en la estructura electrónica sobre las propiedades de transporte de carga, impulsando así su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos para electrónica molecular. Para esto, los compuestos sintetizados se estudiarán mediante distintas técnicas (espectroscopia UV-Vis y electroquímica) con el fin de dilucidar sus propiedades opto-electrónicas, para posteriormente medir su conductancia mediante el método de *break junction*, con el objetivo de evaluar su aplicación en electrónica molecular.

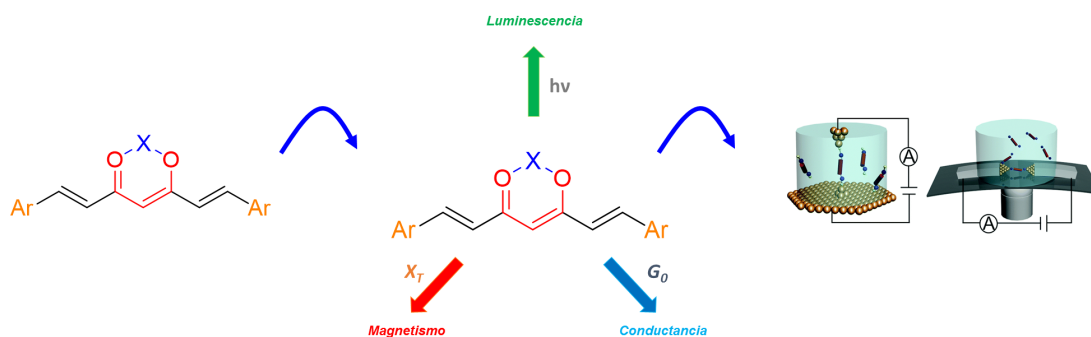


Figura I.6: Diagrama del desarrollo del trabajo de esta tesis.

¹³Existen algunas publicaciones en donde se utiliza un enlace covalente entre un grupo alquino y los electrodos de oro.

La primera parte de esta tesis (Capítulo 1 y 2) describe la síntesis de los sistemas moleculares estudiados. En el Capítulo 1 se describe el diseño y síntesis de 11 ligandos de tipo curcuminoide para aplicaciones en electrónica molecular, su posterior caracterización estructural mediante espectroscopia RMN y FTIR, para finalizar con la descripción de las estructuras cristalinas obtenidas. El Capítulo 2, describe la síntesis y caracterización de 16 compuestos de coordinación a partir de los ligandos sintetizados previamente, poniendo énfasis en la descripción de las estructuras cristalinas obtenidas.

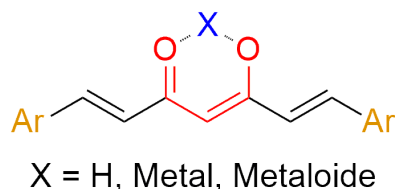


Figura I.7: Esquema de sistemas curcuminoideos y sus compuestos de coordinación.

La segunda parte aborda el estudio de las propiedades que presentan los sistemas curcuminoideos sintetizados. En el Capítulo 3 se explican las propiedades magnéticas de algunos complejos seleccionados. En el Capítulo 4 se analizan las propiedades opto-electrónicas de los sistemas curcuminoideos obtenidos, mediante el uso espectroscopia UV-Vis (tanto en solución como en estado sólido), y técnicas electroquímicas (voltametría cíclica y de pulso diferencial), con las que se determinaron experimentalmente las energías de los orbitales frontera. Los resultados obtenidos en esta parte se utilizarán para entender en profundidad cómo la estructura electrónica de estos sistemas afecta su conductancia molecular.

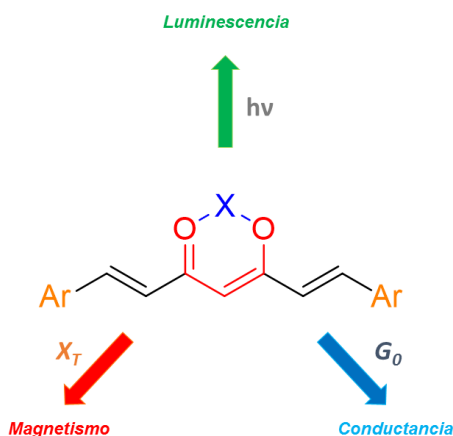


Figura I.8: Estudio de las propiedades de los sistemas curcuminoideos.

Para finalizar, la tercera parte de esta tesis abarca la formación de dispositivos en la nanoescala de algunas de las moléculas y complejos sintetizados, con el fin de estudiar su comportamiento en electrónica molecular. En el Capítulo 5 se describe la funcionalización de superficies con ligandos curcuminoides y su caracterización mediante STM y XPS. En este proyecto, se abordó en primer lugar el uso de STM para estudiar las aplicaciones de los sistemas desarrollados. Sin embargo, las condiciones operativas de esta técnica impidieron continuar realizando los estudios¹⁴, por lo que se decidió cambiar a la técnica MCBJ. Finalmente, en el Capítulo 6 se describe el estudio de la conductancia molecular de moléculas seleccionadas mediante un dispositivo MCBJ.

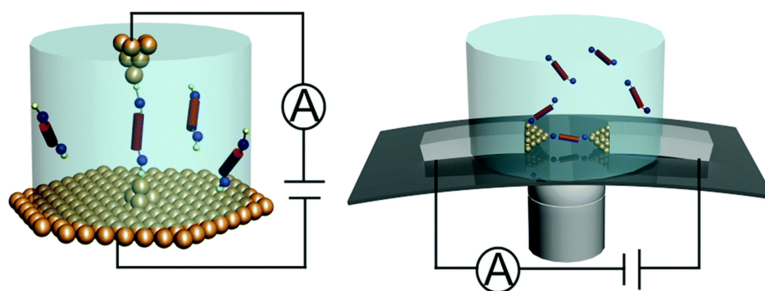


Figura I.9: Funcionalización de sistemas nanoestructurados.

¹⁴Esto se debe principalmente a dos motivos, las condiciones de ultra alto vacío inducían la descomposición de los compuestos de coordinación, a la vez que la superficie metálica reducía los centros metálicos.

Hipótesis

Ligandos curcuminoides modificados y sus respectivos compuestos de coordinación combinarán propiedades ópticas, eléctricas y/o magnéticas, desarrollando así materiales moleculares multifuncionales. Gracias a las modificaciones planteadas podrán ser anclados a superficies y nanoelectrodos, convirtiéndolos en posibles candidatos para la construcción de dispositivos nanoestructurados.

Objetivos

Objetivo General

Contribuir a expandir la utilización de curcuminoides y sus compuestos de coordinación en dispositivos nanotecnológicos, mediante el diseño y síntesis de ligandos adecuados, la formación de complejos con metales o boro que le otorguen propiedades deseadas, y la caracterización de sus propiedades ópticas y magnéticas, así como su conductancia molecular y su deposición en superficies.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar curcuminoides modificados en sus posiciones aromáticas terminales con grupos funcionales que permitan su anclaje a nanoelectrodos y así estudiar su conductancia molecular.
2. Sintetizar y caracterizar derivados curcuminoides de tipo pirazol y estudiar su conductancia molecular.
3. Explorar la química de coordinación de los nuevos ligandos curcuminoides mediante la coordinación con distintos metales de la primera serie de transición y boro.
4. Estudiar las propiedades magnéticas y opto-electrónicas de los sistemas sintetizados.
5. Estudiar la conductancia molecular de los sistemas obtenidos en un dispositivo MCBJ.

Capítulo 1

Diseño y síntesis de ligandos curcuminoides

1.1. Introducción

1.1.1. La curcumina y sus derivados

La curcumina (Figura 1.1) es un polifenol proveniente del extracto de los rizomas de la cúrcuma (*Curcuma longa* L.) y durante años se ha utilizado ampliamente en la gastronomía típica hindú siendo uno de los ingredientes principales del *curry*, además de su uso milenario dentro de la medicina ayurvédica. [1] Su estructura fue identificada por primera vez por Lampe et al. en 1910 [2] y la síntesis fue descrita por los mismos autores en 1913. [3] Teniendo en cuenta la estructura de la curcumina (Figura 1.1) es posible definir una familia de compuestos, denominados *curcuminoides*, que poseen una estructura similar: una cadena de siete carbonos conjugados, un grupo β -dicetona central y anillos aromáticos en sus extremos. Varios curcuminoides (CCM) han sido reportados previamente, tanto de origen natural como sus análogos sintéticos, los cuales poseen actividad biológica destacándose sus propiedades antiinflamatorias, [4, 5] antitumorales, [6-12] antibacterianas, [13, 14] y antioxidantes, [15, 16] entre otras.

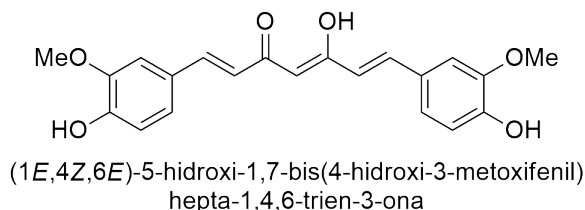


Figura 1.1: Estructura de la curcumina.

Uno de los protocolos más utilizados para la síntesis de curcumina y algunos de sus derivados fue desarrollado por Pabon en 1964, [17] debido principalmente al amplio rango de sustratos a los que es aplicable. Esta ruta sintética (Figura 1.2) consiste en una primera

etapa en la formación de un complejo entre la 2,4-pentanodiona y B_2O_3 con el fin de evitar la condensación de Knoevenagel en el carbono central. A continuación, se añade un éster borónico el cual desplaza el equilibrio hacia la formación del mencionado complejo con boro, además de ayudar a remover el agua que se forma de la condensación. [18] Posteriormente se adiciona un aldehído aromático y se utiliza *n*-butilamina como catalizador de la condensación de Knoevenagel sobre los grupos metilo de la 2,4-pentanodiona (mecanismo detallado en el Apéndice A, Figura A.1). El producto de esta reacción corresponde a un complejo 2:1 del curcuminoide respectivo con boro, el cual se hidroliza con ácido diluido con el fin de obtener el curcuminoide libre.

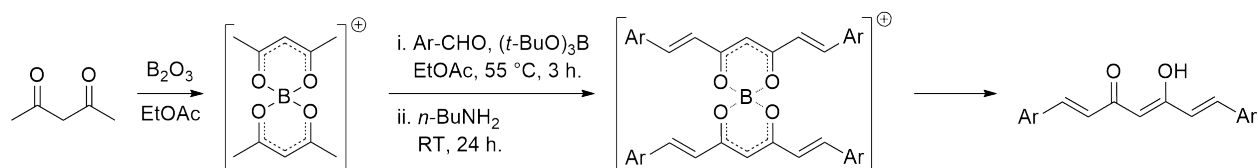


Figura 1.2: Método de Pabon para la síntesis de curcuminoides.

En general, esta reacción posee buenos rendimientos, pudiéndose obtener curcuminoide con distintos grupos aromáticos terminales a partir de los correspondientes aldehídos. Además, utilizando el mismo protocolo, es posible obtener análogos de la curcumina con distintos largos de la cadena principal, [19-21] con presencia de sustituciones en el carbono central, [19, 22] o derivados asimétricos cuyos grupos aromáticos terminales son diferentes entre sí. [21, 23]

Tal como se muestra en la Figura 1.3, es posible derivatizar los curcuminoide ya sintetizados en distintas posiciones. [24, 25] En este sentido y siempre apuntando a la actividad farmacológica, se han obtenido derivados de curcuminoide en donde se aprovecha la reactividad de la unidad central β -dicetona frente a hidroxilamina o hidracina y sus derivados sustituidos, formando derivados heterociclados de tipo isoxazol o pirazol. [20, 22, 26-31] Dentro de esta misma línea también se han obtenido derivados a partir de la reacción de un curcuminoide con semicarbazida y compuestos similares, obteniéndose la correspondiente semicarbazona, [32] o tiosemicarbazona [33] Un tercer tipo de derivatización consiste en incorporar sustituciones en el carbono central mediante una adición de Michael sobre el carbono central, [22, 23, 34] una condensación de Knoevenagel, [21, 31] o un acoplamiento azo en la misma posición. [35]

1.1.2. Caracterización de curcuminoide

La caracterización de los productos obtenidos se ha realizado mediante distintas técnicas espectroscópicas. Mediante Resonancia Magnética Nuclear se ha comprobado que el tautómero predominante en solución es el enol en un amplio rango de solventes de baja polaridad y polares apróticos deuterados [36, 37], debido a la ausencia de señales negativas en experimentos DEPT-135; y, que los dobles enlaces se encuentran en configuración *E*, debido a su constante de acoplamiento cercana a 16 Hz. [36] Además, debido a que los curcuminoide corresponden a sistemas π altamente conjugados presentan propiedades ópticas intrínsecas. En general, los curcuminoide muestran un máximo de absorción

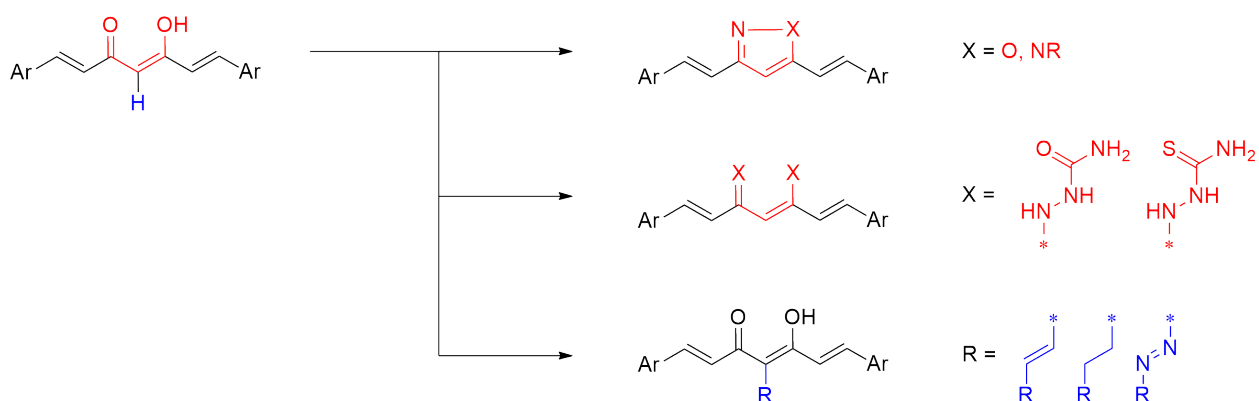


Figura 1.3: Rutas de derivatización de curcuminoides.

entre los 408 y 434 nm con coeficientes de extinción molar entre 20000 y 50000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dependiendo del solvente utilizado. [38] Esta banda está asociada a una transición de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. [38-41] Las diferencias en las posiciones de los máximos y sus respectivas intensidades se explican considerando el efecto que tiene el solvente sobre el tautomerismo ceto-enólico en el grupo β -dicetona y sus diferentes conformeros. Para la curcumina y otros curcuminoides similares (con anillos fenólicos) se observa solvatocromismo, debido a las interacciones intermoleculares entre los grupos OH y las moléculas de solvente. [38, 42-44]

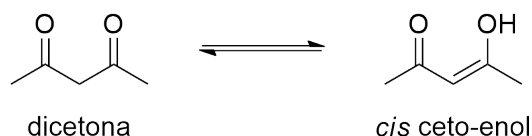


Figura 1.4: Tautomerismo ceto-enólico en sistemas curcuminoides.

Varios estudios sistemáticos de la emisión fluorescente de la curcumina han sido reportados, [43-52] en los que se informa que las propiedades fluorescentes son dependientes de la naturaleza del solvente. Por ejemplo, en ciclohexano se encuentra favorecida la forma *cis*-enol otorgándole un mayor grado de rigidez a la estructura y por ende un desplazamiento de Stokes mínimo. [52] En cuanto al cálculo de rendimiento cuántico, este se ha realizado en varios solventes, obteniéndose valores más pequeños en solventes próticos (metanol y etanol) [51, 52] mientras que para solventes de baja polaridad y polares apróticos (cloroformo y acetonitrilo) se observan los mayores rendimientos cuánticos. [51-53] También se ha observado que la curcumina es fosforescente en solventes apróticos a 77 K. [51]

En cuanto a la caracterización mediante técnicas no espectroscópicas, en particular mediante Difracción de Rayos X (Figura 1.5), se han determinado pocas estructuras cristalinas de sistemas curcuminoides [39, 54-56] las que, sin embargo, apuntan a que en este tipo de compuestos el tautómero predominante en fase cristalina, es el conformero *cis*-enol debido principalmente a la interacción intramolecular de tipo puente de hidrógeno, y donde además éste último se encuentra estadísticamente distribuido en ambas posiciones enólicas. [57]

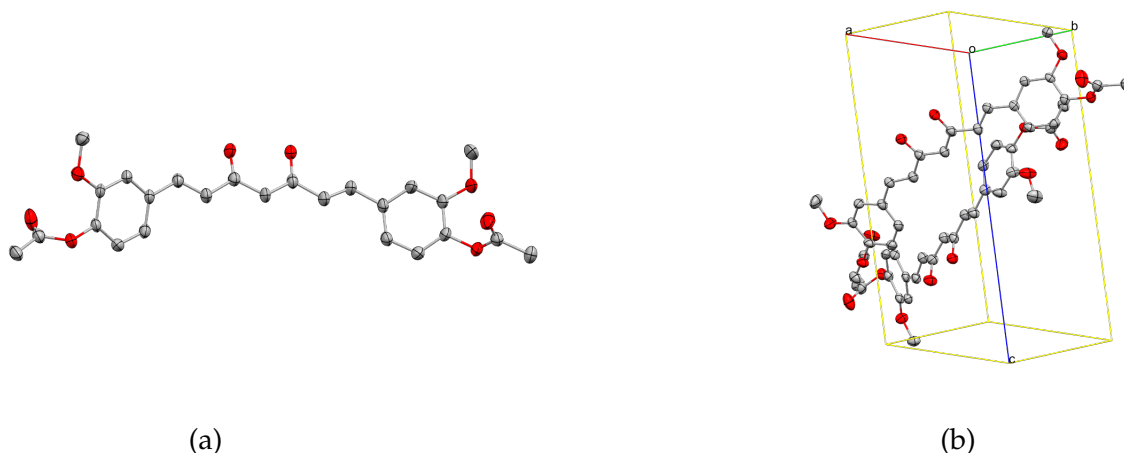


Figura 1.5: (A) Unidad asimétrica y (B) celda unidad de *bis(acetoxy)curcumin*. [54]

1.2. Diseño de nuevos ligandos para electrónica molecular

Considerando las características ya mencionadas de la curcumina y sus derivados, el diseño de nuevos curcuminoides y la síntesis de sus respectivos compuestos de coordinación abre nuevas posibilidades en el desarrollo de materiales moleculares multifuncionales con el fin de explorar su utilización en dispositivos nanotecnológicos. Es posible obtener nuevos ligandos curcuminoides mediante modificaciones en los grupos aromáticos terminales, sustituciones en el carbono central o aprovechando la reactividad del grupo β -dicetona (Figura 1.6).

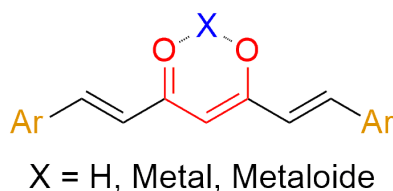


Figura 1.6: Representación de un curcuminoide enfatizando las posiciones que pueden ser modificadas.

Varios son los factores que afectan las propiedades electrónicas y de transporte de carga de una molécula. [58-60] Entre estos factores, se encuentran la longitud de la molécula, [61-63] el grado de conjugación, [64] la conformación, [65] o incluso, la planaridad de la molécula [65-67] y los grupos de anclaje. [68] Los sistemas curcuminoides ya presentan una longitud adecuada, son sistemas π altamente conjugados y poseen un alto grado de planaridad. Con el fin de diseñar nuevos ligandos curcuminoides con aplicaciones en electrónica molecular, en esta tesis se desarrollaron dos líneas diferentes: la primera consiste en modificar los grupos de anclaje a los electrodos, usando sistemas que son afines al oro; y, la segunda línea, consiste en la modificación del grupo β -dicetona con el fin de estudiar cómo los cambios en la estructura electrónica afectan la conductancia molecular.

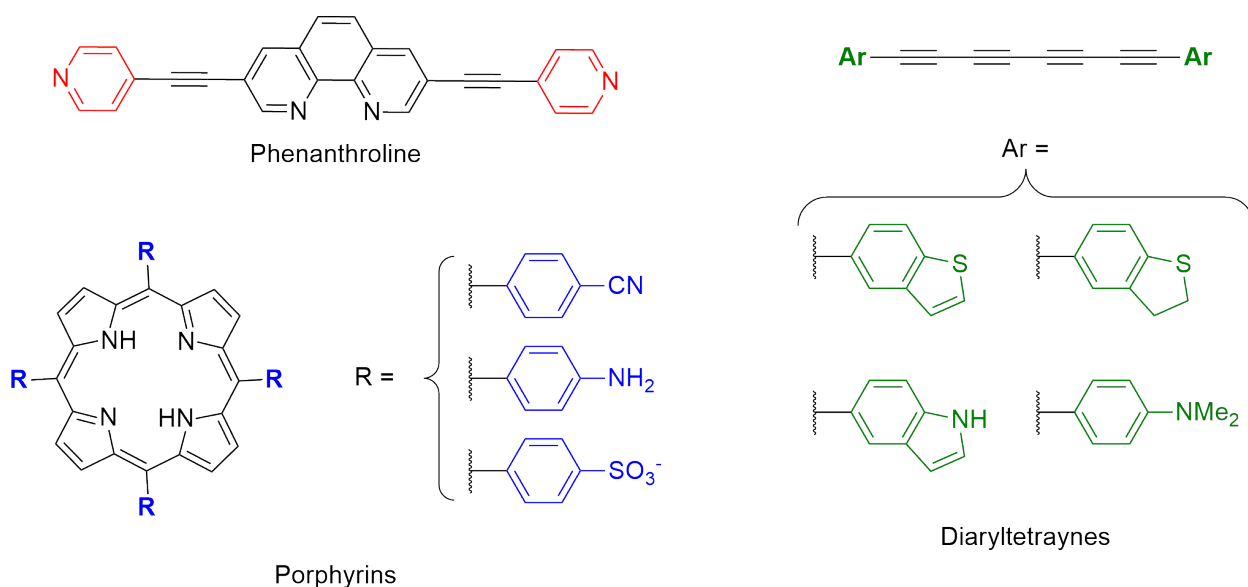


Figura 1.7: Algunos ejemplos de grupos de anclaje utilizados para electrónica molecular. [69-71]

En cuanto a los grupos para el anclaje a electrodos de oro, en la literatura se encuentran varios ejemplos (Figura 1.7), entre los que destacan aquellos grupos con heteroátomos (S y N, principalmente). [61, 63, 69-80] Para esta tesis se proponen los grupos de anclaje indicados en la Figura 1.8. La elección de estos grupos de anclaje se basó en los siguientes aspectos: 1) la presencia de un heteroátomo (S o N) por anillo aromático; 2) que existan sistemas similares reportados en la literatura; y, 3) precio y disponibilidad comercial. En el caso de los ligandos 1, 2, 4 y 6, la presencia de un átomo de S facilita el anclaje a los electrodos hechos de oro, y permiten hacer la comparación entre el S incorporado al anillo aromático (ligandos 1 y 2) y el S como sustituyente en el anillo (grupo MeS- en el ligando 4), mientras que para el ligando 6 el átomo de azufre se encuentra protegido, con el fin de desprotegerlo *in-situ* una vez depositada la molécula en el dispositivo MCBJ, [69] con lo que se espera que en anclaje sea más robusto a la vez que aumenta la conductancia molecular (ver Apéndice A). Por otro lado, los ligandos 3 y 5 poseen átomos de N que permitirán anclar los sistemas a los electrodos, a la vez que permitirán contrastar la relación entre la estructura electrónica y la conductancia. [69, 81, 82]

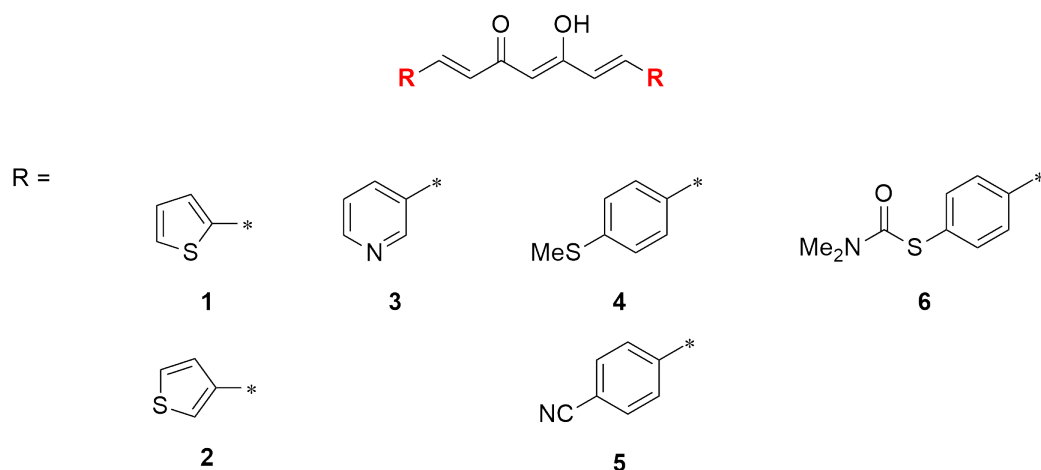


Figura 1.8: Modificaciones de grupos de anclaje propuestos en esta tesis.

Tal como se ha reportado previamente, [61-63] la longitud de la molécula influye en la conductancia observada. Para estudiar este fenómeno se sintetizó un nuevo sistema *pseudo*-curcuminoide (Figura 1.9)), el cual posee el grupo β -dicetona enlazado directamente a los anillos aromáticos, reduciendo así el largo de la molécula.

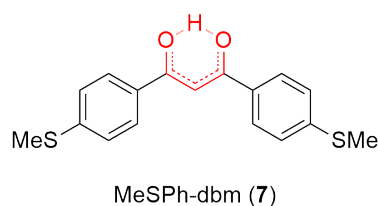


Figura 1.9: Estructura de la versión de cadena corta. En rojo se destaca el grupo β -dicetona enlazado directamente a los anillos aromáticos.

En esta tesis, las modificaciones del grupo β -dicetona se enfocan en dos direcciones: por un lado, la formación de anillos aromáticos heterocíclicos (pirazol e isoxazol), y la formación de compuestos de coordinación (Figura 1.10), los cuales se discuten en mayor profundidad en el Capítulo 2. Debido a la reactividad del grupo β -dicetona, éste se convierte en un grupo ideal para estudiar los cambios que ocurren en la conductancia molecular al alterar la estructura electrónica (deslocalización de los electrones, energía de resonancia, etc.) mediante la modificación química de este grupo.

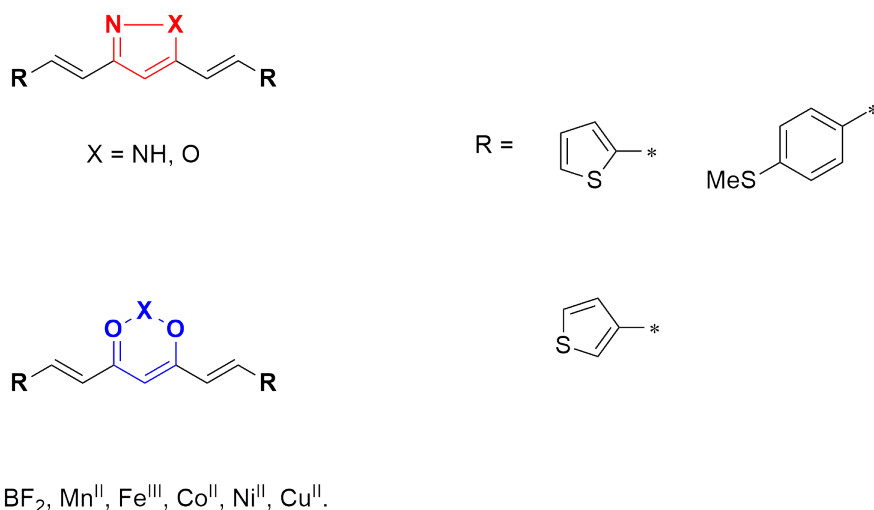


Figura 1.10: Modificaciones del grupo β -dicetona, propuestos en esta tesis. Arriba, formación de anillos aromáticos heterocíclicos. Abajo, formación de compuestos de coordinación.

Finalmente, podemos aprovechar la capacidad quelante del grupo β -dicetona para la formación de compuestos de coordinación. En el caso de los complejos con BF_2 se espera la formación de un sistema Dador-Aceptor-Dador (Figura 1.11), lo cual producirá una disminución en la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, y por consiguiente se alterará la conductancia molecular de dichos sistemas. [83, 84] Por otro lado, mediante la reacción de estos ligandos con sales de metales de transición se espera la formación de compuestos monoméricos y poder estudiar el efecto del espín electrónico del centro metálico sobre las mediciones de conductancia molecular.

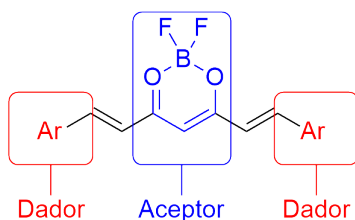


Figura 1.11: Sistema Dador-Aceptor-Dador en complejos de BF_2 .

1.3. Discusión y Resultados

1.3.1. Método de Pabon para la síntesis de ligandos curcuminoides

La primera serie de reacciones consisten en la síntesis de los ligandos curcuminoides que se presentan en la Figura 1.12, usando para ello el método de Pabon (Figura 1.2). [17]

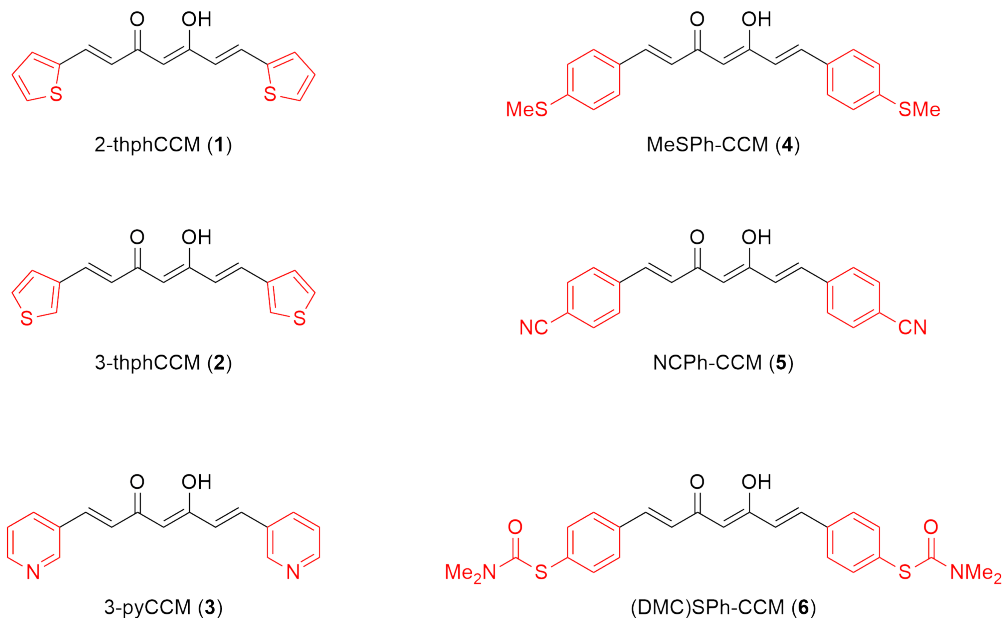


Figura 1.12: Ligandos curcuminoides sintetizados 1-6. En rojo se destaca la modificación en los anillos aromáticos.

Los ligandos 1-6 presentados en la Figura 1.12 fueron sintetizados mediante una versión modificada del método de Pabon reportado en la literatura, en el que la hidrólisis del complejo con boro se realiza sólo con agua (en vez de utilizar ácido diluido). [17, 85] Los ligandos 1-4 han sido previamente reportados en la literatura debido a su actividad farmacológica. [4, 86-95] Los seis ligandos presentan gran solubilidad en un amplio rango de solventes orgánicos, pero son insolubles en agua. Mediante espectroscopia RMN es posible determinar su estructura, en donde se observan señales características en todos los miembros de la familia (Figura 1.13). A campo alto se observa un singlete alrededor de 6 ppm asignado al protón del grupo metileno central (**H1**, Fig. 1.13), los protones de los dobles enlaces aparecen como dobletes a ≈ 6.5 y ≈ 7.5 ppm con constantes de acoplamiento (J_{H-H}) que oscilan entre los 15 y 16 Hz, indicando claramente una disposición *trans* de ambos protones (**H2** y **H3**, Fig. 1.13). Los protones del grupo aromático se encuentran entre los 7 y 8 ppm (a excepción de algunas señales del anillo de piridina en el ligando 3, que se desplazan hacia campos más bajos). Finalmente, cabe destacar la presencia de una señal singlete a ≈ 16 ppm asignada al protón enólico altamente desapantallado. Tanto esta señal, como el protón del grupo metileno central, dan cuenta de que en solución el tautómero más estable para esta clase de compuestos es la forma ceto-enólica.

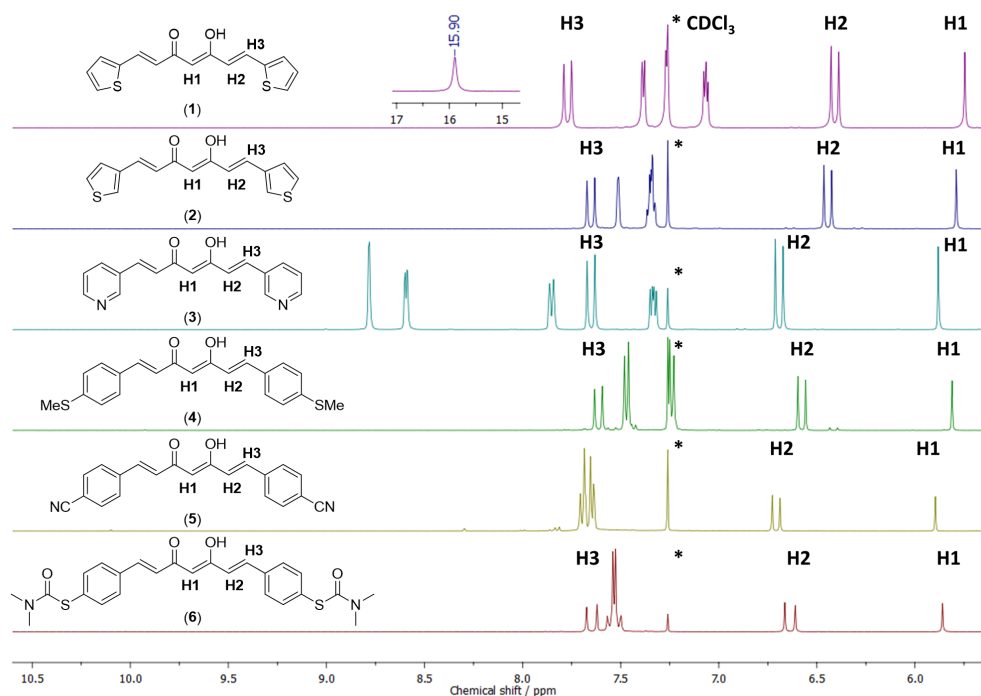


Figura 1.13: Comparación de espectros ^1H RMN de los ligandos 1-6. Para el ligando 1 se presenta aumento en la región donde se observa la señal correspondiente al protón enólico (los demás se muestran en el Apéndice C). Se omite la señal correspondiente a H3 del ligando 5, debido a su solapamiento con los protones aromáticos. Todos los espectros fueron adquiridos usando CDCl_3 como solvente.

Mediante espectroscopia FTIR se observan distintas bandas asociadas a la estructura de los curcuminoides corroborándose las estructuras propuestas. En la Figura 1.14 se presenta el espectro FTIR del ligando 2-thphCCM (1), en donde las flechas indican las bandas más características presentes en todos los ligandos analizados. En primer lugar, se observa una banda intensa y ancha alrededor de los 3400 cm^{-1} , asignada al *stretching* del grupo OH, cuyo H se encuentra interactuando intramolecularmente con el átomo de O del grupo carbonilo. A continuación, se observa una intensa señal alrededor de los 1620 cm^{-1} (por lo general, la señal más intensa en los espectros FTIR), la se encuentra asociada la *stretching* del grupo carbonilo. Algunas de las bandas ubicadas en la región entre los 1500 cm^{-1} y los 1000 cm^{-1} se encuentran asignadas a las vibraciones *stretching* de los enlaces C=C aromáticos (aprox. 1550 cm^{-1}); mientras que, alrededor de los 1500 cm^{-1} se encuentra el *stretching* correspondiente al grupo enólico y, alrededor de los 1400 cm^{-1} se encuentran las bandas asociadas a las vibraciones de tipo *bending* en el plano molecular de los enlaces C=C. Finalmente, encontramos bandas alrededor de los 980 cm^{-1} asignadas a la vibración de los grupos $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$.

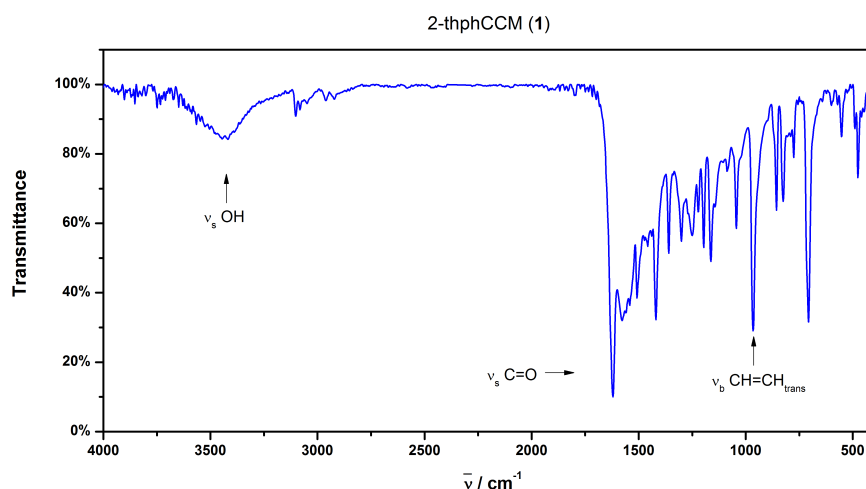


Figura 1.14: Espectro FTIR del ligando 2-thphCCM (1). Las flechas indican las bandas más características de los ligandos.

1.3.2. Método de Knorr para la síntesis de derivados heterocíclicos

Con el fin de evaluar la reactividad del grupo β -dicetona y cómo las modificaciones en esta región afectan las propiedades opto-electrónicas, en esta tesis se propuso la derivatización con hidracina o hidroxilamina para obtener un anillo de pirazol o isoxazol central, respectivamente, lo que modificaría la deslocalización de los orbitales moleculares y por consiguiente sus propiedades optoelectrónicas. Debido a las condiciones de reacción utilizadas para ambas modificaciones no se ha podido obtener los respectivos derivados a partir de los ligandos 3-pyCCM (3) y NPh-CCM (5), a causa de la protonación del anillo de piridina para el primero, y la hidrólisis del grupo ciano en el segundo.

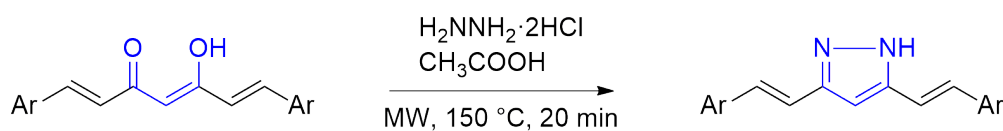


Figura 1.15: Método de Knorr para la síntesis de pirazoles.

Los derivados de tipo pirazol **1a**, **2a** y **4a** (Figura 1.16) se sintetizaron mediante un método modificado de Knorr [20, 31, 96, 97] empleando un reactor microondas con el fin de disminuir los tiempos de reacción, la cantidad de solvente utilizado, y aumentar el rendimiento (Figura 1.15). [98] Esta reacción comienza con el ataque nucleofílico de uno de los NH_2 sobre uno de los grupos carbonilos para formar el intermediario correspondiente, luego el segundo NH_2 reacciona con el segundo grupo carbonilo, cerrando el heterociclo y removiendo una molécula de agua (mecanismo detallado en Apéndice A, Figura A.4). Los tres nuevos ligandos poseen diferencias en la solubilidad, en comparación a los curcuminoides sin derivatizar, siendo más solubles en solventes polares próticos y apróticos, mientras que su solubilidad en solventes apolares disminuye. A pesar de esto, los ligandos continúan siendo bastante insolubles en agua. En cuanto a la caracterización median-

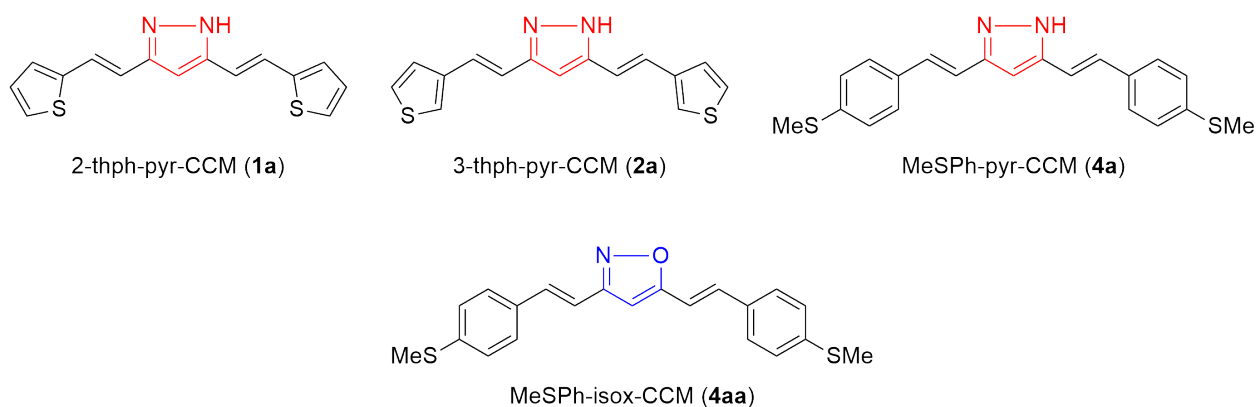


Figura 1.16: Derivados curcuminoides obtenidos de tipo pirazol e isoxazol.

te espectroscopia RMN (Figura 1.17) sólo se observan diferencias en los desplazamientos químicos (**H1'**, **H2'** y **H3'**), mientras que la característica más importante es la desaparición de la señal a ≈ 16 ppm, asignada al protón enólico (ver Figuras en el Apéndice C). Sin embargo, no se observa una señal atribuible al protón del anillo pirazólico debido al intercambio rápido intramolecular asociado al tautomerismo.

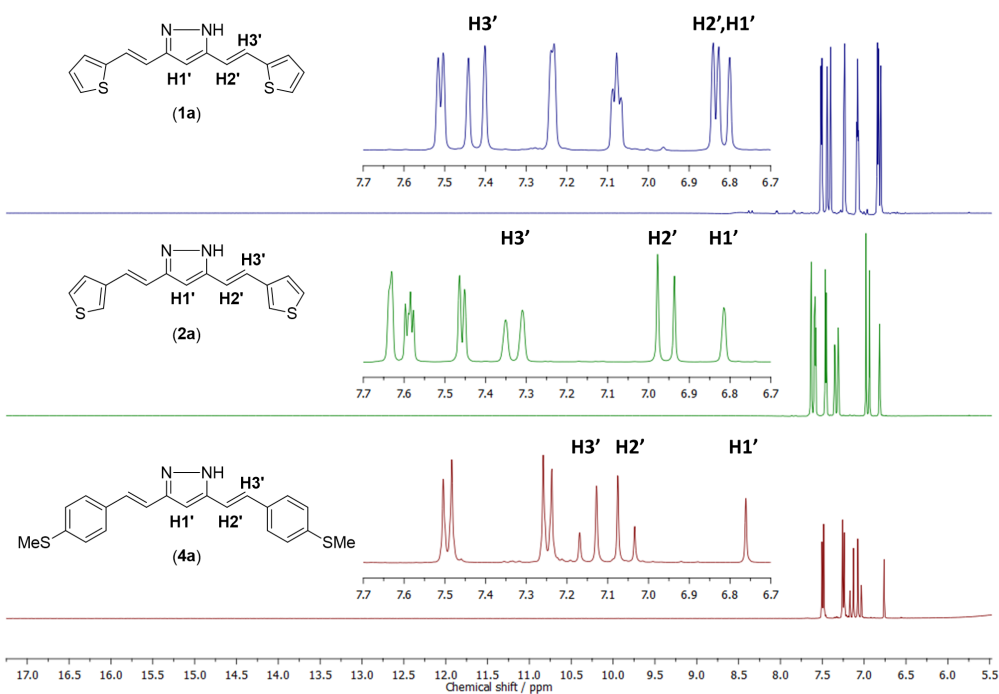


Figura 1.17: Comparación de espectros ^1H RMN de los ligandos **1a**, **2a** y **4a**. Todos los espectros fueron adquiridos usando DMSO-d_6 como solvente.

En la Figura 1.18 se presenta el espectro FTIR del compuesto 2thph-pyr-CCM (**1a**). Al igual que para los ligandos curcuminoides, volvemos a tener características generales en las bandas principales asociadas a grupos funcionales característicos (C=O o C=N, en el caso de los pirazoles), sistemas aromáticos (grupos de anclaje) y cadenas conjugadas.

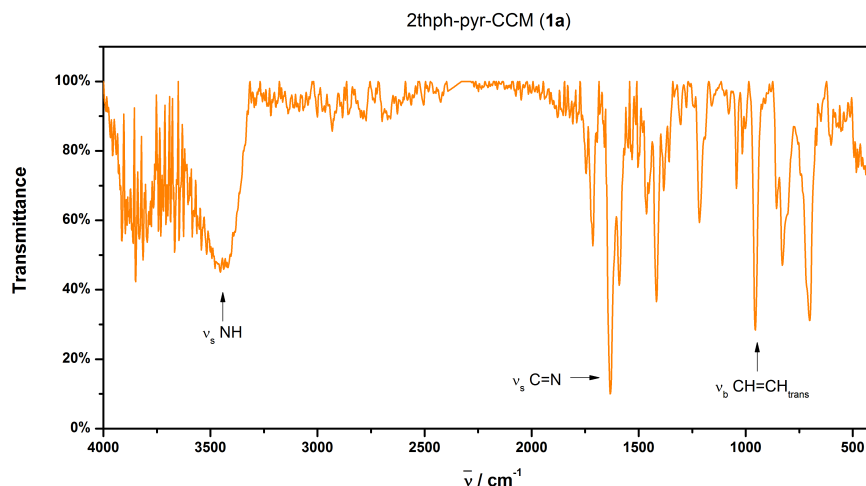


Figura 1.18: Espectro FTIR del ligando **1a**. Las flechas indican las bandas más características de los ligandos.

Por otro lado, el compuesto MeSPh-isox-CCM (**4aa**) se sintetizó mediante la misma metodología, utilizando clorhidrato de hidroxilamina en vez del clorhidrato de hidracina. Se observa la misma tendencia en cuanto a solubilidades, mientras que por RMN (Figura en el Apéndice C, Figura C.11) se observa el desplazamiento y la duplicación de algunas señales, y la correspondiente desaparición del protón enólico. La duplicación de señales se explica porque la molécula ha dejado de ser simétrica, y por consiguiente aumenta el número de protones no equivalentes. Aun así, hay algunos protones, como los del grupo MeS-, que no se duplican y que no presentan cambios en su desplazamiento químico, debido a que se encuentran lo suficientemente alejados del heterociclo como para verse afectados al modificar esta zona de la molécula.

1.3.3. Condensación de Claisen para la síntesis de ligandos de cadena corta

En la Figura 1.19 se presenta la estructura del ligando de cadena corta MeSPh-dbm (7). Este ligando se caracteriza por poseer un grupo β -dicetona central unido directamente a dos anillos aromáticos, y se diferencia de los ligandos curcuminoides previamente sintetizados en que este no posee el sistema olefínico a los lados del grupo β -dicetona. El ligando 7 se sintetizó con el fin de estudiar el efecto del largo de la molécula en la conductancia molecular, usando el mismo grupo de anclaje del ligando MeSPh-CCM (4), para lo cual su estructura simétrica presenta dos grupos MeS- que le permiten anclarse a los electrodos de oro del dispositivo MCBJ.

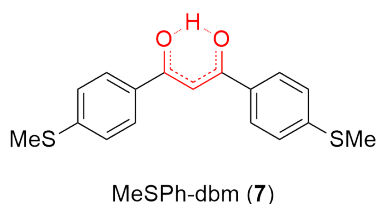


Figura 1.19: Estructura del ligando de cadena corta MeSPh-dbm (7). En rojo se destaca el grupo β -dicetona enlazado directamente a los anillos aromáticos.

Para la síntesis de este ligando, se utilizó una Condensación de Claisen, según se muestra en la Figura 1.20. Esta reacción comienza con la desprotonación de un carbono α al grupo carbonilo de la cetona, formándose el enolato correspondiente y atacando nucleofílicamente al grupo carbonilo del éster. El grupo alcóxido es removido y en la última etapa se añade ácido acuoso con el fin de neutralizar el cetoenolato formado. El ligando se caracterizó mediante $^1\text{H-RMN}$ observándose las señales de los protones aromáticos y de los grupos metilos.

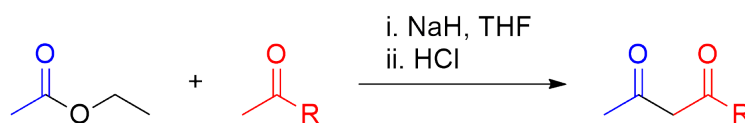


Figura 1.20: Condensación de Claisen para la síntesis de ligandos de cadena corta.

1.3.4. Estructuras cristalinas

Los datos cristalográficos para los ligandos 1-4 se resumen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Datos cristalográficos de los ligandos 2-thphCCM (1), 3-thphCCM (2), 3-pyCCM (3) y MeSPh-CCM (4).

	2-thphCCM (1)	3-thphCCM (2)	3-pyCCM (3)	MeSPh-CCM (4)
Fórmula	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ S ₂	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ S ₂	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ S ₂
PM / g·mol⁻¹	288.38	288.38	278.31	368.51
Grupo espacial	R $\bar{3}c$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	14.4249(6)	20.048(2)	17.531(8)	13.7982(5)
<i>b</i> / Å	14.4249(6)	5.4249(4)	10.383(5)	5.5253(2)
<i>c</i> / Å	66.115(4)	24.844(2)	7.561(4)	24.9052(8)
α / °	90.00	90.00	90.00	90.00
β / °	90.00	99.944(4)	102.080(6)	103.390(2)
γ / °	120.00	90.00	90.00	90.00
V / Å³	11914.0(16)	2661.4(4)	1345.8(1)	1847.14 (2)
Z	36	8	4	4
R	0.0847	0.1229	–	0.0432

El ligando 2-thphCCM (1) cristaliza en el grupo espacial trigonal $R\bar{3}c$ con 36 moléculas en la celda unidad. Una representación POV-Ray del ligando se presenta en la Figura 1.21. Este compuesto está formado por una cadena 1,4,6-heptatrieno conteniendo un grupo β -dicetona quelante al centro de la cadena (C2, C1 y C9), y los carbonos terminales (C4 y C11) están enlazados a dos anillos de tiofeno mediante el carbono en la posición 2 (C5 y C12). Por lo general, un grupo β -dicetona presenta un equilibrio entre las dos formas tautoméricas con una rápida interconversión. Analizando las distancias de enlace del ligando 1, la estructura cristalina se presenta como el tautómero enólico exhibiendo dos distancias C–O distinguibles (C2–O1 de 1.256 Å y C9–O2 de 1.326 Å) y dos enlaces C–C diferentes (C1–C2 de 1.403 Å y C1–C9 de 1.335 Å).

Por otro lado, se observa que la estructura cristalina no es completamente simétrica respecto al C1, como se puede apreciar en la secuencia C1–C2–C3–C4, a diferencia del otro lado de la molécula (C1–C9–C10–C11), manteniéndose la conformación *trans* de los enlaces C3–C4 y C10–C11. Las distancias de enlace C–C/C=C, se encuentran dentro de las esperadas para otros curcuminoides con valores entre los 1.416 – 1.490 Å y los 1.335 – 1.396 Å, respectivamente. [39, 54]

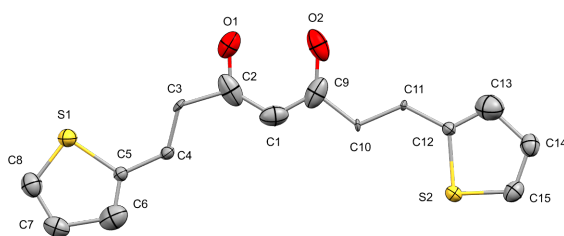


Figura 1.21: Representación POV-Ray de la estructura cristalina del ligando 2-thphCCM (1). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y S en amarillo.

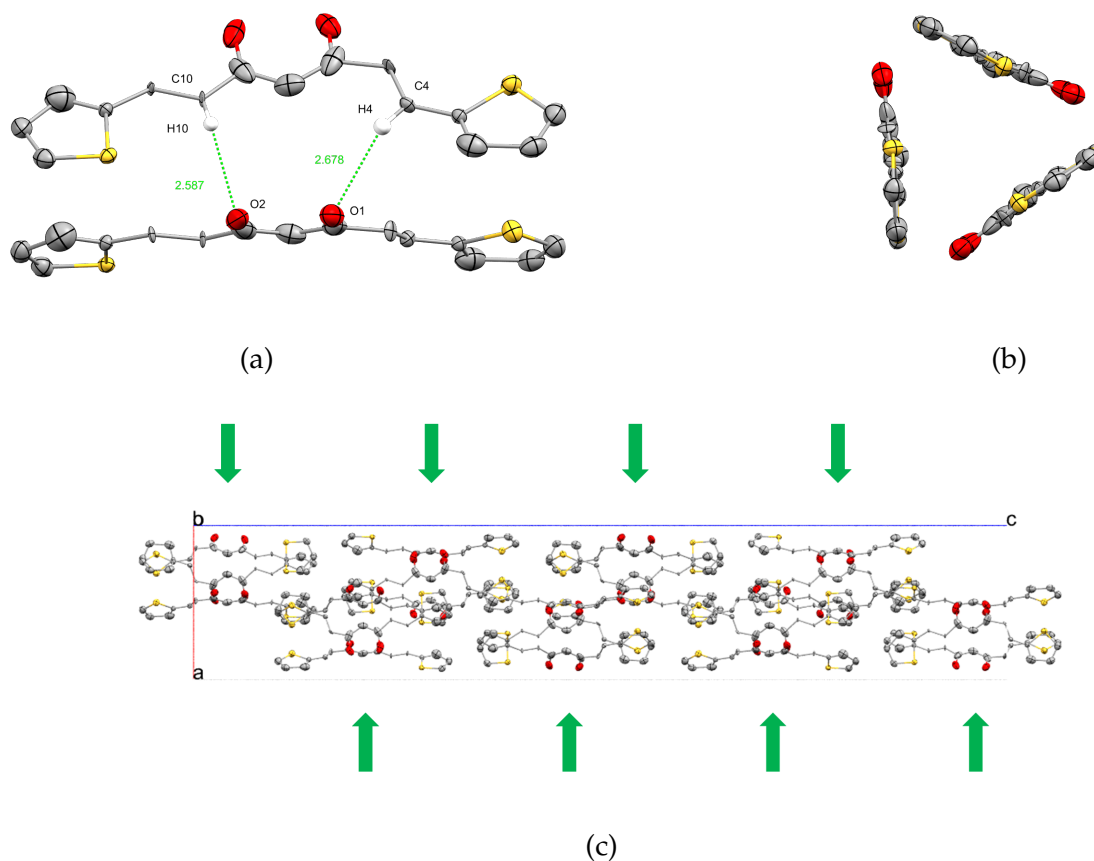


Figura 1.22: (A) Interacciones intermoleculares entre dos moléculas del ligando 1. (B) Tres moléculas del ligando 1 interactuando entre sí. (C) Celda unidad del ligando 1, las flechas verdes indican las triadas de moléculas que forman los poros del cristal. Vista perpendicular al eje *c*. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y S en amarillo.

Una característica interesante de la estructura cristalina del ligando 1 es su empaquetamiento. Dentro de la celda unidad existen 36 moléculas del compuesto, y la celda posee un volumen de 11914 \AA^3 (Tabla 1.1). Esta celda tan grande se origina en las interacciones intermoleculares que ocurren entre las moléculas del ligando. En la Figura 1.22a es posible observar que dos moléculas del ligando interactúan entre sí mediante los átomos de O y los hidrógenos enlazados a los carbonos C4 y C10, con distancias de 2.678 \AA y 2.587 \AA

para las distancias $O1 \cdots H4$ y $O2 \cdots H10$, respectivamente. Luego, tres moléculas de ligando se ordenan de tal forma que sus planos moleculares forman una estructura triangular (Figura 1.22b). Finalmente, estos grupos de 3 moléculas se ordenan formando canales a lo largo de la celda unidad (Figura 1.22c).

En la Figura 1.23 es posible observar que cada celda unidad está formada por dos de estos canales completos, constituidos por las triadas de moléculas del ligando (Figura 1.22b). Estos canales presentan un diámetro bastante pequeño, de aproximadamente 0.9 Å. Se llevaron a cabo estudios preliminares de absorción de gases en cristales del ligando 1, sin embargo, los resultados obtenidos fueron negativos debido a que los poros son demasiado pequeños como para interactuar con moléculas de gases.

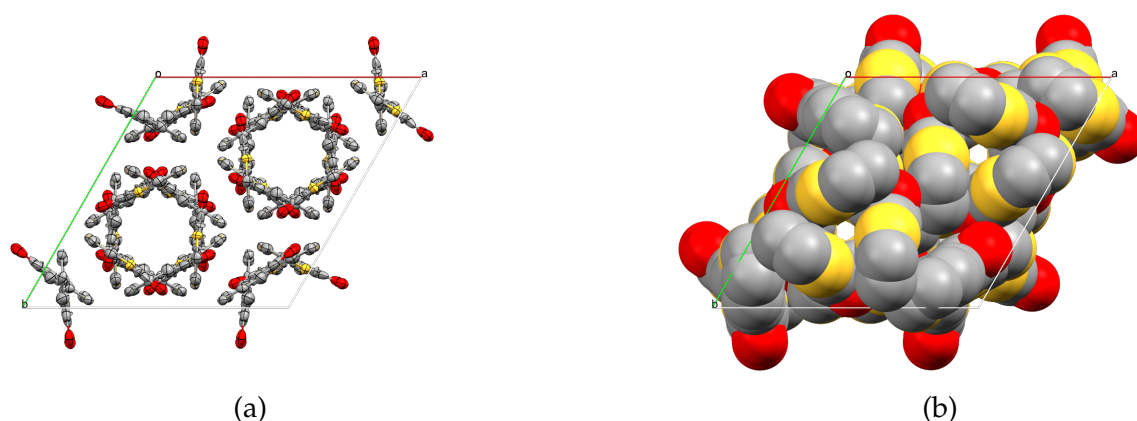


Figura 1.23: Empaquetamiento del ligando 1 en la celda unidad, donde es posible notar los poros formados. (A) Elipsoides con probabilidad al 50 %. (B) Radios de Van der Waals. Vistas perpendiculares al eje b . Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y S en amarillo.

El ligando 3-thphCCM (2) cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2_1/n$ con 8 moléculas en la celda unidad. La unidad asimétrica contiene dos moléculas del ligando en diferentes posiciones de simetría, tal como se muestran en la Figura 1.24. Nuevamente el ligando está formado por una cadena 1,4,6-heptatrieno, con un grupo β -dicetona (C7-C8-C9 y C22-C23-C24), en donde los carbonos terminales (C5, C11, C20 y C26) se encuentran unidos a anillos de tiofeno mediante el carbono en la posición 3 (C3, C12, C18 y C27). Las distancias interatómicas en el grupo β -dicetona vuelven a presentar diferencias entre ambos enlaces (1.275 – 1.285 Å para el enlace C=O y 1.301 – 1.313 Å para el enlace C–O), dando cuenta de la presencia del tautómero ceto-enólico. Al contrario de lo que ocurre con el ligando 2-thphCCM (1) sí existe cierta simetría en la secuencia de enlaces alrededor del carbono central (C8 y C23) mientras que las distancias C–C/C=C, se encuentran dentro de las reportadas, con valores en los 1.417 – 1.483 Å y 1.326 – 1.395 Å, respectivamente.

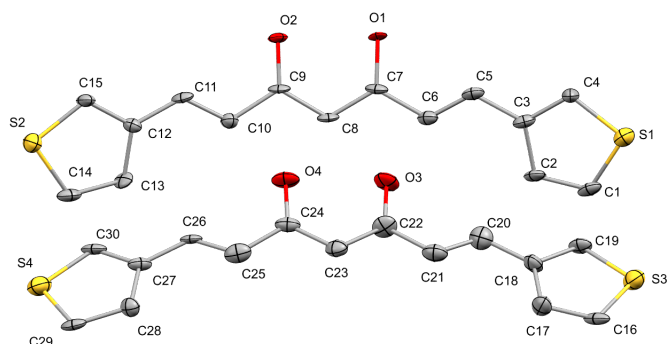


Figura 1.24: Representación POV-Ray de la estructura cristalina del ligando 3-thphCCM (2). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y S en amarillo.

El ligando 3-pyCCM (3) cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ con 4 moléculas en la celda unidad. En la Figura 1.25 se muestra la unidad asimétrica. La estructura básica del ligando 3 es bastante similar a la del ligando 1, nuevamente estamos en presencia de una cadena 1,4,6-heptatriénica con un grupo β -dicetona al centro (C2, C1 y C9), pero se han sustituido los anillos de tiofeno por anillos de piridina enlazados por la posición 3 (C5 y C13) y que los átomos de N apuntan en direcciones opuestas. En este caso, volvemos a observar la estabilización del tautómero ceto-enólico con dos distancias C-O distintas (C2-O1 con 1.256 Å y C9-O2 con 1.327 Å) y dos enlaces C-C diferentes (C1-C2 con 1.403 Å y C1-C10 con 1.335 Å).

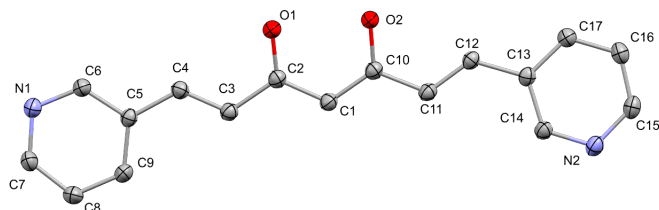


Figura 1.25: Representación POV-Ray de la estructura cristalina del ligando 3-pyCCM (3). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y N en azul.

Finalmente, el ligando MeSPH-CCM (**4**) cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2_1/n$ con 4 moléculas en la celda unidad. La unidad asimétrica contiene sólo una molécula del ligando. Una representación POV-Ray se presenta en la Figura 1.26a. El ligando posee una cadena conjugada de 1,4,6-heptatrieno la que posee un grupo β -dicetona en el centro (C2, C1 y C12), el cual se encuentra en la forma enólica, mientras que los carbonos terminales (C4 y C14) se encuentran enlazados a un grupo *p*-metiltiofenil, enlazados por el carbono de la posición 4 (C5 y C15). La estructura cristalina presenta una conformación no planar, en donde la molécula se curva hacia el interior (Figura 1.26b).

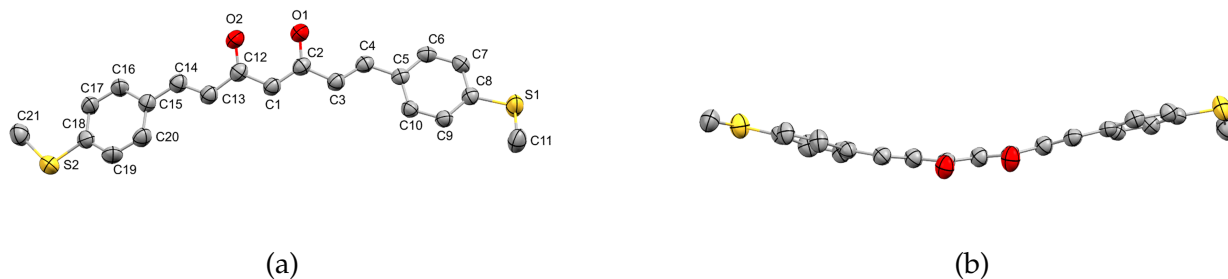


Figura 1.26: (A) Representación POV-Ray de la estructura cristalina del ligando MeSPH-CCM (**4**). (B) Vista perpendicular al plano molecular, donde es posible apreciar la conformación no planar de la molécula. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo y S en amarillo.

1.4. Conclusiones

En una primera etapa, se ha llevado a cabo la síntesis de distintos ligandos curcuminoides (ligandos 1-6) usando un método sintético modificado, empleando para esto distintos aldehídos disponibles comercialmente. Los ligandos se diferencian entre sí por los grupos aromáticos de los extremos de la cadena conjugada, los cuales fueron seleccionados para que funcionen como anclaje a los electrodos de oro utilizados en las medidas de conductancia molecular. Estos ligandos curcuminoides han sido estudiados mediante distintas técnicas espectroscópicas, observándose la presencia de un sistema conjugado y que el tautómero predominante es la forma ceto-enólica (Figura 1.4). Se ha obtenido la estructura cristalina de cuatro de los ligandos sintetizados, los cuales corroboran las estructuras propuestas y dan cuenta de que en estado sólido el tautómero predominante también es la forma ceto-enólica.

Por otro lado, se ha explorado la reactividad del grupo β -dicetona mediante la síntesis de derivados de tipo pirazol e isoxazol (**1a**, **2a**, **4a** y **4aa**, Figura 1.16) a partir de algunos de los curcuminoides (**1**, **2** y **4**), usando un reactor microondas, disminuyendo los tiempos de reacción en comparación a las síntesis reportadas de compuestos similares.

Finalmente, durante el desarrollo de esta tesis y tomando en cuenta los resultados obtenidos, se diseñó un ligando adicional *pseudo*-curcuminoides, MeSPh-dbm (**7**). Este se sintetizó exitosamente mediante una condensación de Claisen con rendimientos cercanos al 50%. Este ligando se caracterizó estructuralmente mediante RMN y FTIR, mostrando características similares a los ligandos curcuminoides (con excepción de los protones olefínicos).

1.5. Parte experimental

1.5.1. Materiales y Métodos

Los reactivos y solventes utilizados fueron adquiridos en Merck® o Sigma-Aldrich® y fueron utilizados sin purificaciones adicionales.

Los análisis de C, H, N y S se llevaron a cabo en un equipo Perkin-Elmer II Series CHN-S/O Analyser 2400 en el Servei de Microanàlisi del Consell Superior d'Investigació Científiques (CSIC), Barcelona; o, en un equipo Carlo Erba Flash 2000 Elemental Analyser en Elemental Analysis Service de London Metropolitan University. Los espectros de masas por ionización por electrospray (ESI-MS) se obtuvieron en un espectrómetro LC/MSD-TOF (Agilent Technologies) con una fuente de doble nebulización. Los espectros de masas por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-MS) se obtuvieron de un espectrómetro ULTRAFLEXTRME (Bruker) en el Servei de Proteòmica i Biologia Estructural (SePBioEs) de la Universitat Autònoma de Barcelona. Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance-400 en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile, y referenciados a la señal residual del respectivo solvente deuterado (Figuras C.1 - C.11 en Apéndice C). Los espectros FTIR se adquirieron de un espectrofotómetro Bruker Vector 22 utilizando pastillas de KBr, o en un espectrofotómetro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 acoplado a un accesorio ATR Smart™ iTX con un diamante de cristal monolítico (Figuras C.25 - C.35 en Apéndice C).

1.5.2. Determinación de estructuras cristalinas

La determinación de las estructuras cristalinas fue realizada por la Dra. E. Carolina Sañudo del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona y se llevó a cabo en un difractor Bruker Kappa-Mach3/APEXII-CCD equipado con un ánodo rotatorio de Mo y un monocromador Incoatec-Helios-Mirror. Los parámetros de celda se obtuvieron mediante un ajuste de cuadrados mínimos. La estructura fue resuelta mediante el método de Patterson y subsecuentes técnicas diferenciales de Fourier. El refinamiento de F^2 se realizó utilizando el programa SHELXT. [99] Todos los átomos, excepto los hidrógenos, se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones calculadas y refinados isotrópicamente.

1.5.3. Síntesis y Caracterización

Método de Pabon (Ligandos 1-6)

2,4-pentanodiona (7 mmol) y B_2O_3 (5 mmol) se disuelven en 6 mL de EtOAc y la mezcla de reacción se lleva a 50 °C durante 1 h. Posteriormente se añade una solución del aldehído correspondiente (14 mmol) y tri-*tert*-butil borato (14 mmol) disueltos en 4 mL de EtOAc. Cuando la adición del aldehído es finalizada, la mezcla de reacción nuevamente es calentada a 50 °C durante 3 h. Posteriormente, se enfría a temperatura ambiente durante 1 h. y se añade una solución de *n*-butilamina (4 mmol) disueltos en 2 mL de EtOAc, gota a gota durante un período de 1 h. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación durante 24-48 h. a temperatura ambiente, luego de lo cual se filtra obteniéndose un complejo con boro como intermediario. Este último, se deja secando, se pulveriza, se suspende en agua y se deja bajo agitación durante 6-12 h. para hidrolizar el complejo con boro y obtener el ligando libre. Finalmente se filtra, se lava con abundante agua, se seca al vacío, obteniéndose el curcuminoide puro. Muestras analíticamente puras se obtuvieron mediante la recristalización desde acetonitrilo caliente.

(1E,4Z,6E)-5-hidroxi-1,7-di(tiofen-2-il)hepta-1,4,6-trien-3-ona (2-thphCCM, **1**): Utilizando 2-tiofencarbaldehído. Rendimiento 79 %. Cristales fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución de MeCN. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3102, 1619, 1508, 1419, 1162, 966, 856, 705. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 15.90 (s, 1H), 7.77 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 4.7, 4.3$ Hz, 2H), 6.41 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 5.75 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, DMSO-d_6) δ 182.59, 139.91, 133.29, 132.13, 130.12, 128.84, 122.79, 101.62. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (%): C 60.8, H 4.01, S 21.6; obtenido C 60.8, H 4.18, S 21.6. ESI-MS: m/z 287[M-H]⁻.

(1E,4Z,6E)-5-hidroxi-1,7-di(tiofen-3-il)hepta-1,4,6-trien-3-ona (3-thphCCM, **2**): Utilizando 3-tiofencarbaldehído. Rendimiento 69 %. Cristales fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución de MeCN. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3419, 3091, 1623, 1575, 1506, 1417, 1137, 968, 867, 794, 723, 611, 474. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 15.92 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 7.39 - 7.31 (m, 4H), 6.44 (d, $J = 15.7$ Hz, 2H), 5.79 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, DMSO-d_6) δ 183.44, 138.14, 134.33, 129.67, 127.94, 125.70, 123.86, 101.42. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ (%): C 58.3, H 4.37, S 20.8; obtenido C 58.1, H 4.17, S 20.9. ESI-MS: m/z 287[M-H]⁻, 575 [2M-H]⁻.

(1E,4Z,6E)-5-hidroxi-1,7-di(piridil-3-il)hepta-1,4,6-trien-3-ona (3-pyCCM, **3**): Utilizando 3-piridincarbaldehído. Rendimiento 43 %. Cristales fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una solución de MeCN. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3426, 3029, 1627, 1513, 1413, 1147, 961, 727, 696. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 15.70 (s, 1H), 8.78 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 8.59 (dd, $J = 4.7, 1.2$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz, 2H), 6.69 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 5.88 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 182.89, 150.94, 149.85, 137.31, 134.41, 130.81, 125.98, 123.90, 102.34. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.2\text{CO}_2$ (%): C 71.95, H 4.91, N 9.76; obtenido C 72.18, H 4.43, N 10.07.

(1E,4Z,6E)-5-hidroxi-1,7-bis(4-(metiltio)fenil)hepta-1,4,6-trien-3-ona (MeSPh-CCM, 4): Utilizando 4-(Metiltio)benzaldehído. Rendimiento 82 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3450, 3046, 1619, 1554, 1492, 1406, 1186, 1142, 1092, 973, 821, 502. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 15.95 (s, 1H), 7.61 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 6.58 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 5.81 (s, 1H), 2.51 (s, 6H). ^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 183.36, 141.91, 140.13, 131.73, 128.61, 126.21, 123.25, 101.91, 15.35. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (%): C 68.44, H 5.47; obtenido C 68.28, H 5.41. MALDI-MS: m/z 368[M-H] $^-$.

4,4'-((1E,3Z,6E)-3-hidroxi-5-oxohepta-1,3,6-trien-1,7-diil)dibenzonitrilo (NCPH-CCM, 5): Utilizando 4-(Formil)benzonitrilo. Rendimiento 26 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3023, 2962, 2224, 1626, 1522, 1491, 1409, 1259, 1133, 1086, 974, 965, 823, 797, 730, 547. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 15.60 (s, 1H), 7.74 – 7.60 (m, 10H), 6.71 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 5.89 (s, 1H). ^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3) δ 182.74, 139.27, 138.78, 132.84, 128.58, 127.22, 118.55, 113.38, 103.08. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (%): C 75.62, H 4.47, N 8.40; obtenido C 75.08, H 4.51, N 8.32.

S,S'-(((1E,3Z,6E)-3-hidroxi-5-oxohepta-1,3,6-trien-1,7-diil)bis(4,1-fenilen)) bis(dimetil carbamotioato) ((DMC)SPh-CCM, 6): Utilizando S-(4-formilfenil) dimetilcarbamotioato, cuya síntesis se realizó siguiendo una metodología modificada a la reportada previamente. [100] Rendimiento 20 %. ATR-FTIR ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 2922, 1650, 1630, 1486, 1402, 1358, 1254, 1085, 1014, 968, 906, 822, 684. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 15.80 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 6.64 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 5.86 (s, 1H), 3.06 (s, 12H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 183.24, 166.37, 139.90, 135.98, 135.11, 131.18, 128.47, 125.22, 102.25, 37.07. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2 \cdot 1.2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%): C 55.07, H 5.29, N 4.90; obtenido C 54.87, H 5.50, N 4.87. MALDI-MS: m/z 481[M-H] $^-$.

Método de Knorr para la síntesis de pirazoles (Ligandos 1a, 2a y 4a)

El curcuminoide respectivo (0.52 mmol) es suspendido en 3 mL de ácido acético glacial en un vial para microondas de 10 mL. A esta suspensión se le añade $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (0.62 mmol) y se aplica un programa dinámico en el reactor microondas (150 °C, 150 W, 200 psi) por 20 min. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra, se lava con Et_2O y finalmente se seca al vacío.

3,5-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)-1H-pirazol (2-thph-pyr-CCM, 1a): A partir de 2-thphCCM (1). Rendimiento 66 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3381, 2617, 1641, 1591, 1308, 1246, 1018, 962, 773. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7.51 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 16.3$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 7.08 (dd, $J = 5.0, 2.9$ Hz, 2H), 6.83 (s, 1H) 6.82 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H). ^{13}C -RMN (101 MHz, DMSO-d_6) δ 145.48, 141.41, 128.17, 127.36, 126.04, 124.24, 116.40, 100.55. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 1.1\text{CO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (%): C 55.69, H 3.95, N 8.07; obtenido C 55.12, H 3.38, N 8.63. MALDI-MS: m/z 283[M-H] $^-$.

3,5-bis((E)-2-(tiofen-3-il)vinil-1H-pirazol (3-thph-pyr-CCM, **2a**): A partir de 3-thphCCM (**2**). Rendimiento 61 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3381, 3097, 2617, 1641, 1591, 1458, 1412, 1308, 1246, 1151, 1018, 962, 868, 773, 688, 609. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.63 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 4.9, 3.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 16.5$ Hz, 2H) 6.96 (d, $J = 16.5$ Hz, 2H), 6.82 (s, 1H). ^{13}C -RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ 145.86, 139.07, 127.37, 126.41, 125.08, 124.57, 116.31, 100.45. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 1.1\text{CO}_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (%): C 55.98, H 3.91, N 8.11; obtenido C 56.05, H 3.87, N 8.19. MALDI-MS: m/z 283[M-H] $^-$, 567[2M-H] $^-$.

3,5-bis((E)-4-(metiltio)stiril-1H-pirazol (MeSPh-pyr-CCM, **4a**): A partir de MeSPh-CCM (**4**). Rendimiento 46 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3417, 2617, 1639, 1587, 1495, 1095, 1014, 968, 812, 503. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J = 16.6$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 16.6$ Hz, 2H), 6.79 (s, 1H), 2.48 (s, 6H). ^{13}C -RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ 146.10, 138.16, 133.13, 129.87, 126.99, 126.08, 116.96, 100.47, 14.57. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 1.3\text{CO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (%): C 62.97, H 4.83, N 6.59; obtenido C 62.43, H 4.82, N 7.17. MALDI-MS: m/z 363[M-H] $^-$.

Método de Knorr para la síntesis de isoxazoles (Ligando 4aa)

3,5-bis((E)-4-(metiltio)stiril)isoxazol (MeSPh-isox-CCM, **4aa**): Siguiendo el mismo protocolo descrito para la síntesis de pirazoles, pero utilizando $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en vez de $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}$ y usando el ligando MeSPh-CCM (**4**). Rendimiento 51 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3116, 3029, 2916, 1901, 1621, 1589, 1568, 1532, 1491, 1427, 1404, 1314, 1296, 1185, 1089, 1010, 957, 928, 812, 805, 717, 679, 509, 500, 441. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.65 – 7.60 (m, 4H), 7.42 – 7.13 (m, 8H), 6.97 (s, 1H), 2.51 (s, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, DMSO- d_6) δ 168.05, 161.98, 139.80, 139.39, 135.64, 133.84, 132.21, 131.86, 127.54, 125.85, 114.77, 112.39, 98.90, 14.35. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOS}_2$ (%): C 69.01, H 5.24, N 3.83; obtenido C 68.87, H 5.16, N 3.94. MALDI-MS: m/z 366 [M+H] $^+$.

Condensación de Claisen para la síntesis de derivados de cadena corta (Ligando 7)

(Z)-3-hidroxi-1,3-bis(4-(metiltio)fenil)prop-2-en-1-ona (MeSPh-dbm, **7**): En un balón de fondo redondo de 250 mL se suspenden 10 mmol del 4-(metiltio)benzoato de metilo y 22 mmol de NaH en 30 mL de THF anhidro, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente. Por separado en un vial, se disuelven 10 mmol de 4-(metiltio)acetofenona en 20 mL de THF anhidro. Esta solución se añade lentamente, gota a gota, sobre la suspensión de NaH/éster, bajo agitación constante y calentando suavemente hasta alcanzar los 70 °C. Luego de transcurridos algunos minutos, la solución se torna de un color rojo oscuro. La reacción se mantiene a reflujo, bajo agitación durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se enfría a temperatura ambiente, se añaden 30 mL de H_2O y se ajusta el pH a 7 usando $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ concentrado, volviendo la solución de color rojo en un sistema de dos fases de color anaranjado. Se sigue añadiendo agua hasta la formación de abundante precipitado (aproximadamente 150 mL adicionales). La mezcla de reacción se deja en un baño agua-hielo por 30 minutos, luego de lo cual se filtra el precipitado, se lava con EtOH

frío y se deja secando al vacío. Rendimiento 55 %. ATR-FTIR ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1574, 1508, 1419, 1295, 1188, 1010, 956, 830, 768. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 16.98 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.77 (s, 1H), 2.53 (s, 6H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 184.91, 145.12, 131.97, 127.61, 125.51, 92.33, 77.16, 15.07. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ (%): C 61.38, H 5.39; obtenido C 61.41, H 5.40. MALDI-MS: m/z 317 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 339 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Capítulo 2

Química de coordinación de sistemas curcuminoides

2.1. Introducción

El diseño de nuevos ligandos curcuminoides no es una novedad, pero los estudios realizados están dedicados casi exclusivamente a explorar las propiedades farmacológicas de dichos ligandos. [25, 101] La presencia del grupo β -dicetona en la curcumina y sus derivados de origen natural les permite coordinar directamente distintos metales, tanto de transición, [39, 40, 102-108] como lantánidos. [109-112] Por ejemplo, Balaji et al. [113] han reportado que complejos de curcumina con oxovanadio(IV) poseen potencial en terapia fotodinámica antitumoral, mientras que Mawani y Orvig [112] han reportado la síntesis y caracterización de complejos de curcumina con algunos lantánidos (Eu^{III} , Gd^{III} y Lu^{III}) explorando su potencialidad como agentes anti-osteoporosis. También se ha reportado que el grupo β -dicetona no sólo puede coordinar metales de transición y lantánidos, sino que también metaloides, como por ejemplo con BF_2 . [114-121] Esta clase de compuestos han sido estudiados principalmente por sus propiedades fotofísicas y sus posibles aplicaciones en diagnóstico médico [117, 118] y como sensores. [114]

La síntesis de nuevos ligandos curcuminoides y sus respectivos complejos con aplicaciones distintas a las biológicas son escasos. Dentro de esta línea, publicaciones recientes han reportado la coordinación del curcuminóide 9Accm (Figura 3.1a) con distintos metales de transición (Figura 2.1b y 2.1c) [39, 122, 123] y con algunos lantánidos (Figura 3.1d). [111] En estos casos se han estudiado las propiedades ópticas y magnéticas. Por ejemplo, es bien sabido que la coordinación con distintos iones metálicos puede afectar las propiedades luminiscentes de un determinado fluoróforo dando como resultado dispositivos moleculares con posibles aplicaciones en sensores. [124-127] Frente a la coordinación con metales es posible observar dos efectos que se encuentran ampliamente descritos en la literatura: *Chelation Enhancement of Fluorescence* (CHEF) producido generalmente por la coordinación con iones diamagnéticos (Cd^{II} o Zn^{II}), [128-132] y *Chelating Quenched Fluorescence* (CHQF) que se produce al coordinar iones metálicos paramagnéticos (N^{II} o Cu^{II}).

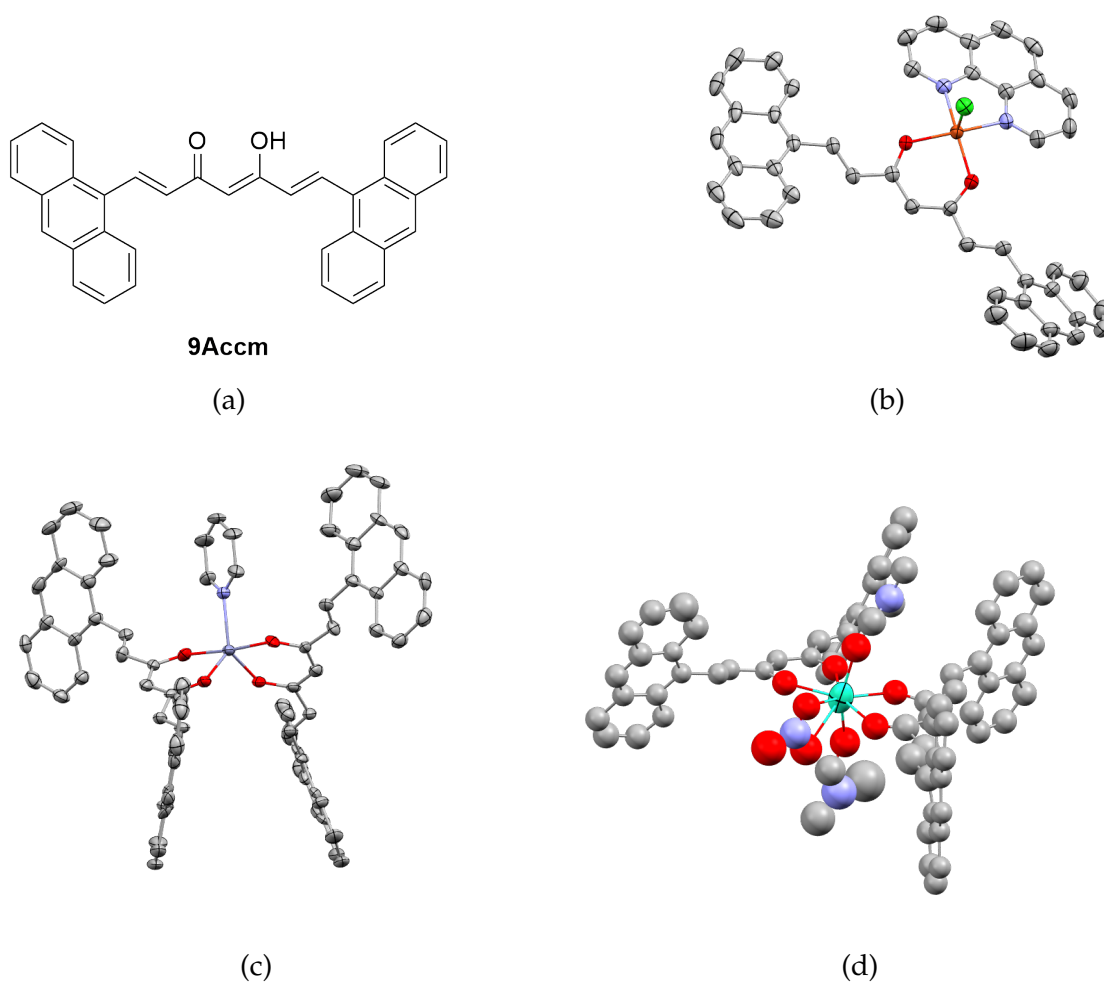


Figura 2.1: Ejemplos de complejos metálicos de curcuminoides. (A) Esquema de la estructura del ligando 9Accm. (B) Complejo [(phen)CuCl(9Accm)]. (C) Complejo [Zn(9Accm)₂(py)]. (D) Complejo [Dy(9Accm)₂(NO₃)₂(DMF)₂]. [39, 111, 122]

[133-135] En cuanto a compuestos de coordinación utilizando curcuminoides, ambos efectos han sido observados. [39, 108, 122] Adicionalmente, los complejos con Co, Dy e Yb han demostrado poseer propiedades magnéticas comportándose como imanes moleculares (*Single Molecule Magnets* = SMM). [40, 111]

2.2. Discusión y Resultados

Para facilitar la discusión de los complejos obtenidos, éstos se subdividieron en cuatro grupos: 1) complejos de tipo $L-BF_2$; 2) complejos de tipo ML_2 ; 3) complejos de tipo MLL' ; y, 4) complejos de tipo M_4L_4 . En la Tabla 2.1 se presentan las fórmulas de los complejos estudiados en esta tesis, cuyas estructuras se han confirmado mediante difracción de rayos X, o por homologación estructural basada en estructuras conocidas, mediante espectroscopia FTIR o análisis elemental. Se llevaron a cabo reacciones utilizando diferentes ligandos y sales metálicas bajo diferentes condiciones y estequiometrías, y sólo se estudiaron en

profundidad aquellos complejos cuyas fórmulas estructurales pudieron ser corroboradas. Como se puede ver, todos los complejos se obtuvieron al hacer reaccionar un ácido de Lewis (BF₃ o un metal) con un ligando curcuminoide (**1**, **2**, **4** y **6**) o el ligando de cadena corta (**7**).

Tabla 2.1: Fórmula molecular y clasificación de los complejos estudiados.

Complejos de tipo L-BF₂
2-thph-BF ₂ -CCM (1b)
3-thph-BF ₂ -CCM (2b)
MeSPh-BF ₂ -CCM (4b)
(DMC)SPh-BF ₂ -CCM (6b)
MeSPh-BF ₂ -dbm (7b)
Complejos de tipo ML₂ (L = CCM)
[Fe ^{III} (2-thphCCM) ₂ (py) ₂]ClO ₄ (I)
[Fe ^{III} (3-thphCCM) ₂ (py) ₂]ClO ₄ (II)
[Mn ^{II} (2-thphCCM) ₂ (py) ₂] (III)
[Mn ^{II} (3-thphCCM) ₂ (py) ₂] (IV)
[Co ^{II} (MeSPh-CCM) ₂ (py) ₂] (V)
[Ni ^{II} (MeSPh-CCM) ₂ (py) ₂] (VI)
Complejos de tipo MLL' (L = MeSPh-CCM; L' = TMEDA)
[Cu ^{II} (2-thphCCM)(TMEDA)]ClO ₄ (VII)
[Cu ^{II} (MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO ₄ (VIII)
Complejos de tipo M₄L₄
[Co ₄ ^(II,III) (2-thphCCM) ₄ (MeO) ₄ (MeCO ₂) ₂] (IX)
[Co ₄ ^(II,III) (3-thphCCM) ₄ (MeO) ₄ (MeCO ₂) ₂] (X)
[Mn ₄ ^(II,III) (3-thphCCM) ₄ (MeO) ₄ (MeCO ₂) ₂] (XI)

2.2.1. Síntesis de complejos de tipo $L-BF_2$ (1b, 2b, 4b, 6b y 7b)

Los complejos de difluoroboro **1b**, **2b**, **4b**, **6b** y **7b** (Figura 2.2) se sintetizaron mediante un método modificado del reportado en la literatura [114-119, 121] empleando un reactor microondas en vez de reflujo, disminuyendo considerablemente los tiempos de reacción de 16 h. a 5 min, y aumentando los rendimientos (por encima del 75 %). Para estos compuestos, las solubilidades cambian notoriamente en comparación a los respectivos ligandos libres, siendo más solubles en solventes polares (próticos y apróticos).

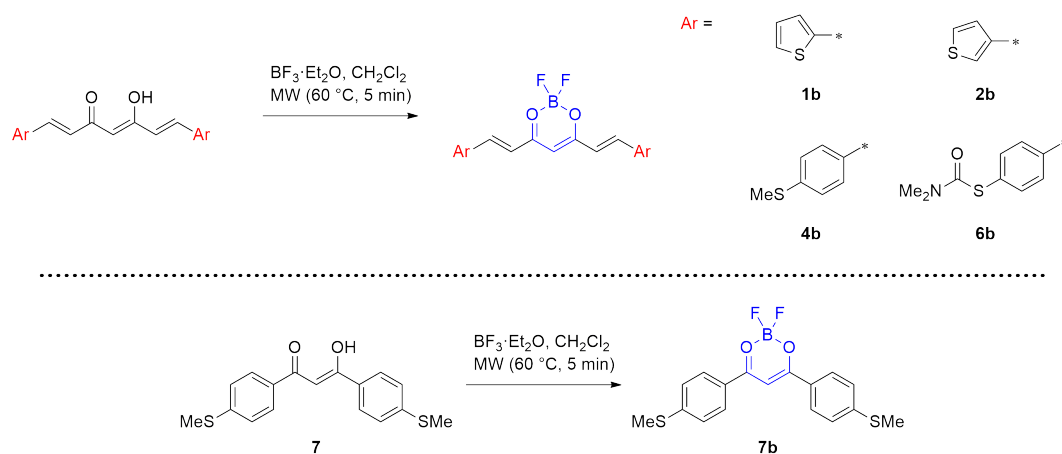


Figura 2.2: Esquema de la síntesis de complejos de tipo $L-BF_2$.

En el RMN de 1H se observan desplazamientos de las señales debido a la coordinación del grupo β -dicetona con BF_2 y el consiguiente cambio en la densidad electrónica de los hidrógenos más cercanos a este grupo ($H1''$, $H2''$ y $H3''$). También se observa la desaparición de la señal a ≈ 16 ppm, dando cuenta de la sustitución del H en dicha posición (Figura 2.3). En el RMN de ^{19}F (Figura 2.4) es posible observar dos señales a ≈ -140 ppm, ambas señales se asignan al acoplamiento de ^{19}F con ^{10}B y ^{11}B , y cuyas intensidades se correlacionan con las abundancias relativas de ambos isótopos (20 % y 80 %, respectivamente; ver Figura 2.4). Cabe destacar, que durante la caracterización de estos compuestos se observó que tanto en DMSO- d_6 como en $CDCl_3$, ocurre la solvólisis de los complejos de BF_2 evidenciado por la aparición de señales atribuibles al ligando libre, fenómeno reportado en algunos estudios.[136] Con el fin de estudiar este fenómeno y asegurar la estabilidad de los compuestos en distintos solventes, es que se realizaron pruebas de solubilidad encontrándose que en CD_2Cl_2 los complejos son estables por al menos 5 días (ver Apéndice C, Figuras C.21-C.24).

Tal como se esperaba, la formación del complejo con boro aumenta la deslocalización de los orbitales π lo que se observa en el desplazamiento hacia campo alto en los protones del ligando (con un efecto mayor en los protones más cercanos a la β -dicetona), afectando también las propiedades ópticas, las cuales se analizarán en profundidad en el Capítulo 4.

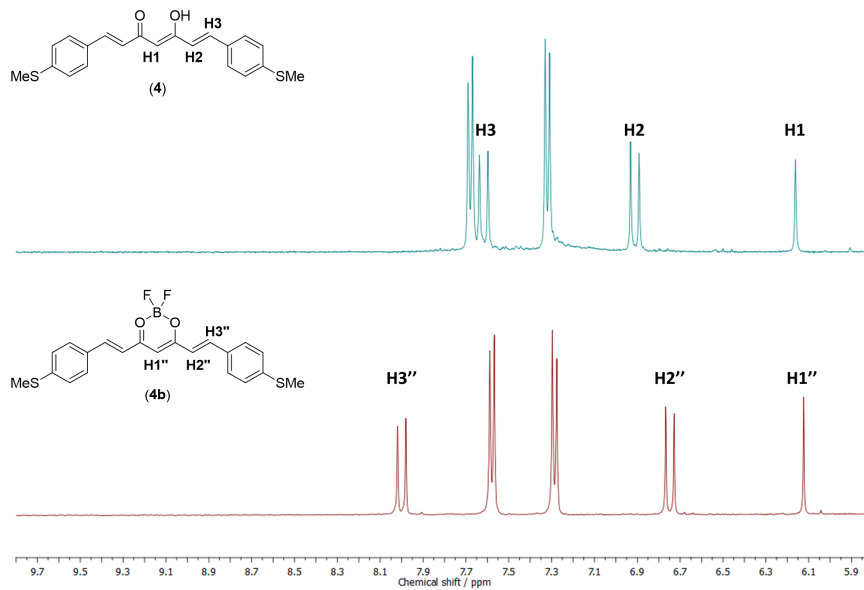


Figura 2.3: Comparación de espectros ^1H RMN del ligando **4** con el complejo **4b**. Todos los espectros fueron adquiridos usando DMSO-d_6 como solvente.

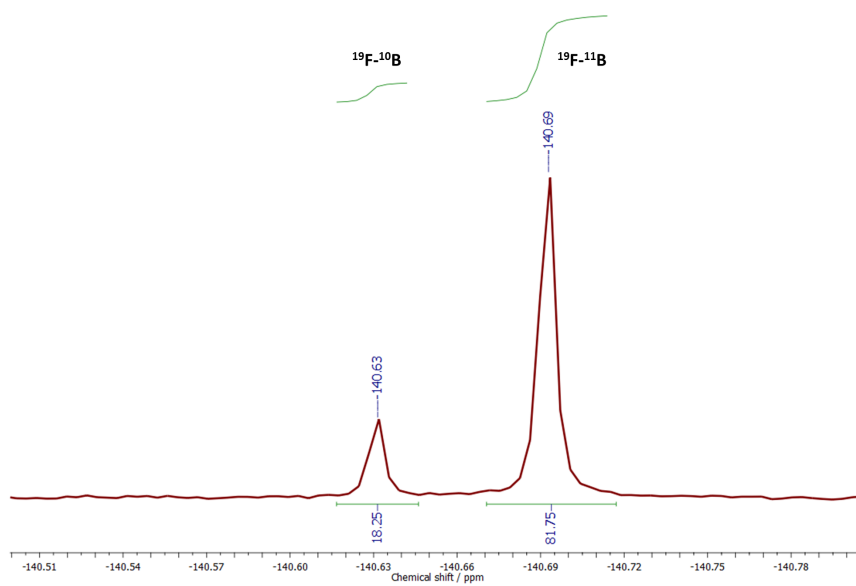


Figura 2.4: Espectro de ^{19}F -RMN del complejo **4b**.

2.2.2. Síntesis de complejos con metales de la 1^{ra} serie de transición (I-XI)

La química de coordinación aplicada a ligandos curcuminoides permite obtener sistemas que posean simultáneamente propiedades optoelectrónicas (provenientes de los ligandos curcuminoides) y propiedades magnéticas (provenientes del metal utilizado en cada caso). En esta tesis, para las reacciones de coordinación se utilizaron metales de la primera serie de transición cuyas configuraciones electrónicas permiten obtener valores mayores de espín, con el fin de potenciar las propiedades magnéticas, para posteriormente estudiar sus efectos en la conductancia molecular. Las configuraciones electrónicas de los metales utilizados son: Mn^{II} y Fe^{III} con una configuración d^5 ; y, Co^{II} , Ni^{II} y Cu^{II} , con configuraciones d^7 , d^8 y d^9 , respectivamente. Esta tesis presenta la química de coordinación de los ligandos 2-thphCCM (1), 3-thphCCM (2) y MeSPh-CCM (4) con distintas sales de metales de la primera serie de transición, específicamente con Mn, Fe, Co, Ni y Cu, para los cuales se tienen ejemplos de las estructuras cristalinas para cada metal.

En primer lugar, tenemos los complejos de tipo ML_2 (I-VI), de fórmula general $[\text{M}^{\text{II} \text{ ó } \text{III}}(\text{CCM})_2(\text{py})_2]^n$ (donde $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, Fe^{III} , Co^{II} y Ni^{II} , y donde $n = 0, +1$, según corresponda). Estos complejos se obtuvieron al disolver el correspondiente acetato de Mn^{II} , Co^{II} o Ni^{II} , o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ en piridina en una estequiometría 1:2 con respecto a los ligandos curcuminoides libres (2-thphCCM (1), 3-thphCCM (2) o MeSPh-CCM (4), ver Figura 2.5). La elección de la piridina como solvente se debe a que cumple distintas funciones: (a) como solvente de reacción; (b) como base para desprotonar los ligandos; y, (c) para completar la esfera de coordinación del ion central, favoreciendo así la obtención de complejos monoméricos piridínicos *trans*. De estos 6 complejos, los de Fe^{III} (complejos I y II) son catiónicos y cada uno posee un perclorato como contraión, mientras que los complejos III-VI son todos neutros. Los centros metálicos de los seis sistemas se encuentran rodeados de dos moléculas de los ligandos CCM en una disposición *trans*, conformando el plano ecuatorial y dos moléculas de piridina ocupando lados opuestos en las posiciones apicales.

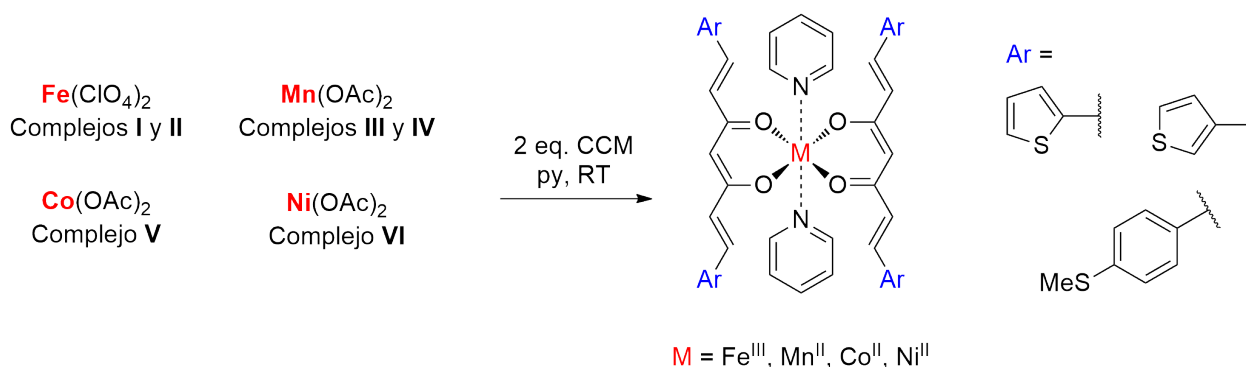


Figura 2.5: Esquema de la síntesis de los complejos I-VI.

Por otro lado, los complejos de tipo MLL' , (VII y VIII) se obtuvieron al hacer reaccionar en CH_2Cl_2 un equivalente del ligando 2-thphCCM (1) o MeSPh-CCM (4) con un equivalente de la sal $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}(\text{TMEDA})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (Figura 2.6), sintetizada previamente siguiendo un método reportado en la literatura. [137] La utilización de este precursor metálico se

basa en que posee un ligando bidentado incorporado, lo que fuerza la obtención de complejos con una sola molécula del ligando curcuminoide, esto con el fin de obtener dos puntos de anclaje a los electrodos en el sistema MCBJ. Estos complejos, al igual que los complejos **I** y **II**, también son catiónicos, con un perclorato como contraión.

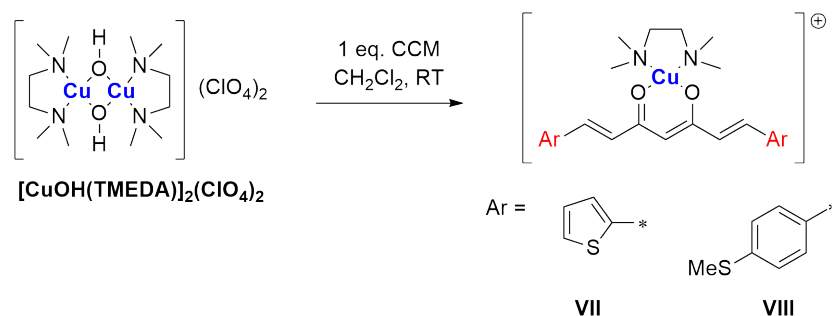


Figura 2.6: Esquema de la síntesis de los complejos **VII** y **VIII**.

Los complejos de tipo M_4L_4 (**IX-XI**) se obtuvieron cambiando la estequiometría a 1:1 (metal:ligando) y utilizando MeOH como solvente, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2.7. Dependiendo del volumen de solvente utilizado es posible obtener un precipitado el cual corresponde al respectivo monómero, sin embargo, no ha sido posible obtener la estructura cristalina de dicho producto. Al redissolver este precipitado, o al utilizar la mezcla de reacción obtenida con mayor volumen de solvente, evitando la precipitación, y formando capas con Et_2O se obtienen cristales correspondientes a los complejos tetraméricos. La estructura cristalina de tres de estos complejos ha sido obtenida a partir de monocristales, y su discusión se presenta en la sección 2.2.3.

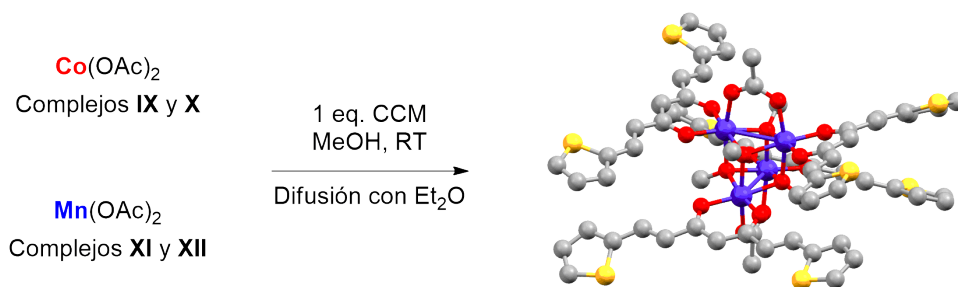


Figura 2.7: Esquema de la síntesis de los complejos **IX-XI**. Por simplicidad sólo se muestra la estructura del complejo **IX**.

Para la síntesis de estos complejos, la utilización de espectroscopia infrarroja (FTIR) ha sido de gran ayuda para monitorear el progreso de las reacciones de coordinación. Como se menciona en el Capítulo 1, los ligandos libres poseen bandas características que permiten identificar los grupos funcionales presentes; sin embargo, en el caso de los compuestos de coordinación estudiados la espectroscopia infrarroja nos permite observar cambios en la estructura de las bandas, así como también la presencia de los iones perclorato (en el caso de los complejos **I**, **II**, **VII** y **VIII**), cuya presencia se observa con una banda intensa cerca de los 1080 cm^{-1} . En particular, para los complejos obtenidos, se observa la aparición

de una o dos bandas alrededor de los 1500 cm^{-1} asignadas al *stretching* del grupo carbonilo enlazado a un metal (encerrado en rojo en la Figura 2.8).

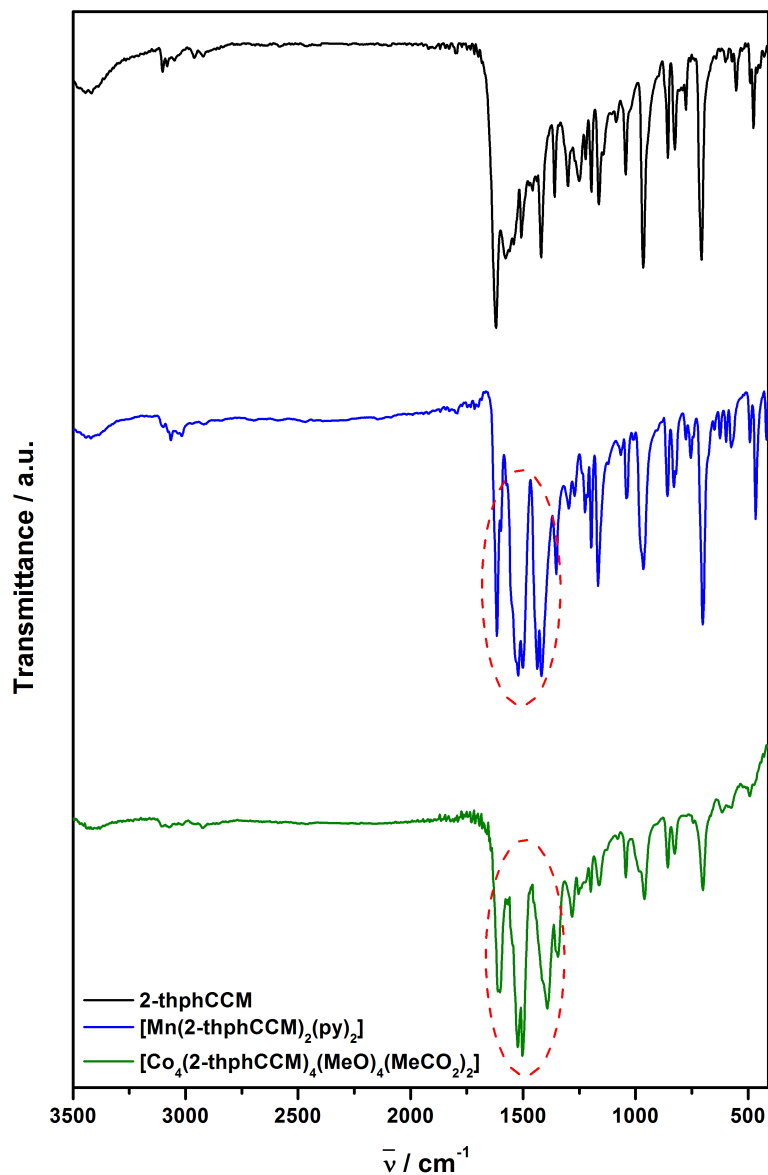


Figura 2.8: Comparación de los espectros FTIR del ligando **1** con los complejos **III** y **IX**. En rojo se encuentran señaladas las bandas observadas al formar compuestos de coordinación.

2.2.3. Estructuras cristalinas

Complejo de *L*-BF₂ (1b)

Los datos cristalográficos del compuesto 2-thph-BF₂-CCM (1b) se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Datos cristalográficos del complejo 2-thph-BF₂-CCM (1b).

2-thph-BF ₂ -CCM	
Fórmula	C ₁₅ H ₁₁ BF ₂ O ₂ S ₂
PM / g·mol ⁻¹	336.18
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	16.860(3)
<i>b</i> / Å	11.2713(16)
<i>c</i> / Å	7.7459(11)
α / °	90.00
β / °	101.246(3)
γ / °	90.00
<i>V</i> / Å ³	1443.7(3)
<i>Z</i>	4
<i>R</i>	–

El complejo 2-thph-BF₂-CCM (1b) (Figura 2.9a) cristaliza en el grupo espacial monoclinico *P*2₁/*c* con 4 moléculas en la celda unidad. La unidad asimétrica contiene una molécula del complejo. El complejo presenta un átomo de boro tetraédrico, enlazado a los átomos de oxígeno de la β -dicetona proveniente del ligando, y enlazado también a dos átomos de flúor, completando así el entorno T_d. Las distancias de enlace B1-O1 y B1-O2 son 1.485 Å y 1.488 Å, respectivamente, mientras que las distancias para los enlaces B-F son de 1.383 Å para el enlace B1-F1 y de 1.373 Å para el enlace B1-F2, valores que coinciden con los reportados en la literatura para sistemas similares. [115, 117, 138, 139] Los ángulos de enlace entorno al átomo de B se encuentran dentro de los valores esperados para un entorno tetraédrico; por ejemplo, el ángulo de enlace O-B-O es de 111.54°, mientras que el ángulo del enlace F-B-F es de 111.42°. El ligando curcuminoide presenta los valores característicos para un sistema con enlaces alternados C-C/C=C, con valores en el rango 1.421 – 1.443 Å para los enlaces C-C y en el rango 1.347 – 1.359 Å para los enlaces C=C. Es interesante notar que los enlaces C7-C8 y C8-C9, correspondientes a la β -dicetona poseen valores intermedios de 1.392 Å y 1.391 Å, dando cuenta del carácter resonante entre C-C/C=C de estos enlaces. La conformación de zigzag del ligando predomina en las cadenas conjugadas, mientras que los átomos de S se encuentran apuntando hacia el centro de la molécula. A nivel intermolecular, es posible observar diversas interacciones. En primer lugar, los átomos de S interactúan entre sí mediante interacciones de tipo Van der Waals, como se puede apreciar en la Figura 2.9b, observándose distancias de 3.730 Å para la interacción S1···S1' y de 3.562 Å para la interacción S2···S2'.

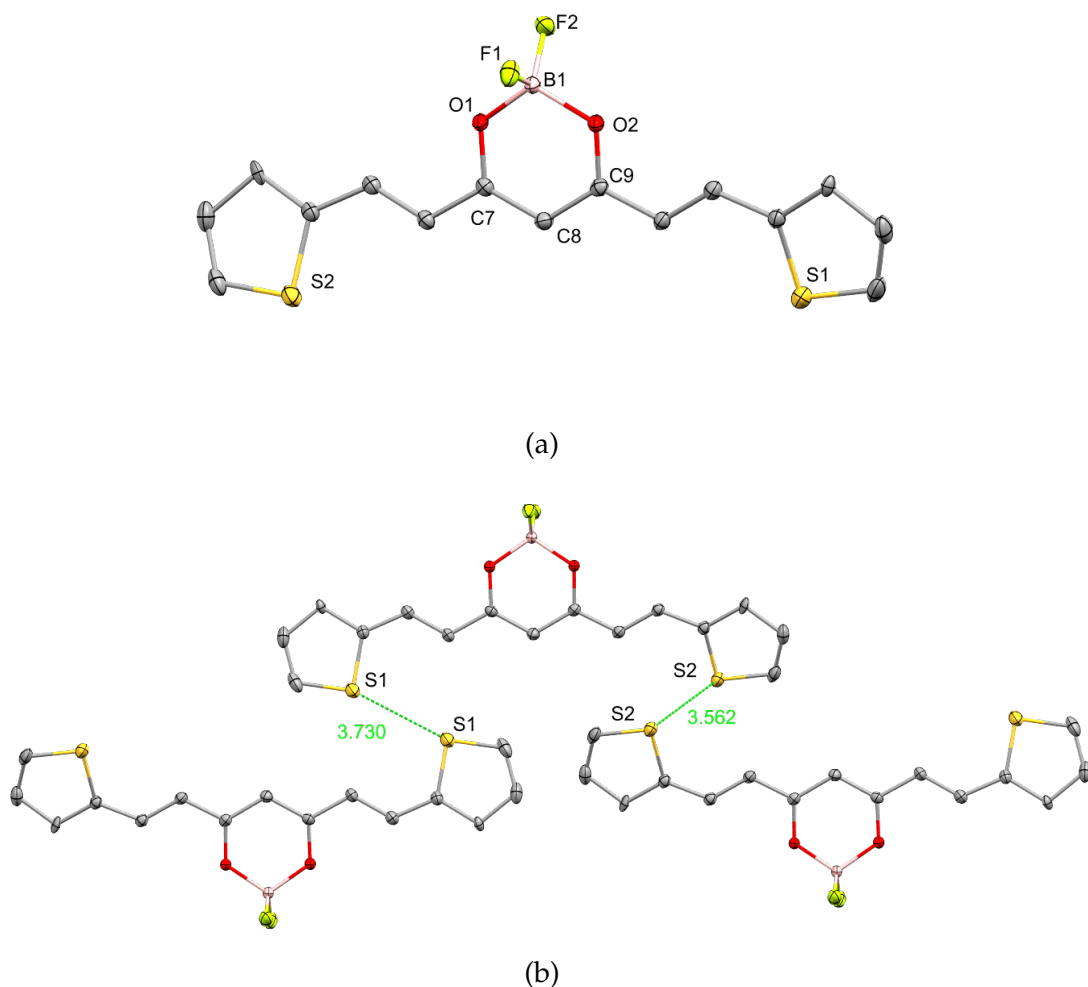


Figura 2.9: Estructura cristalina del complejo **1b**. (A) Representación POV-Ray de la celda unidad del complejo **1b**. (B) Interacciones de Van der Waals en el complejo **1b**. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, B en rosa, F en amarillo limón y S en amarillo ocre.

Por otro lado, al igual que en otros complejos donde se encuentra un complejo entre una β -dicetona y un grupo BF_2 , [115, 140, 141] es posible observar que las moléculas se organizan mediante la superposición de los sistemas π -conjugados formando dímeros con distancias interplanares cortas que oscilan entre los 3.5 – 3.7 Å (Figura 2.10a), esta disposición también permite alinear los momentos dipolares formados por la presencia del grupo BF_2 . Finalmente, existen varias interacciones C-H...F (F1-H13, F1-H14 y F2-H6) con distancias que oscilan entre 2.596 Å y 2.720 Å (Figura 2.10b). Este tipo de interacciones también se encuentran reportadas para una gran variedad de sistemas BF_2O_2 . [140, 142, 143]

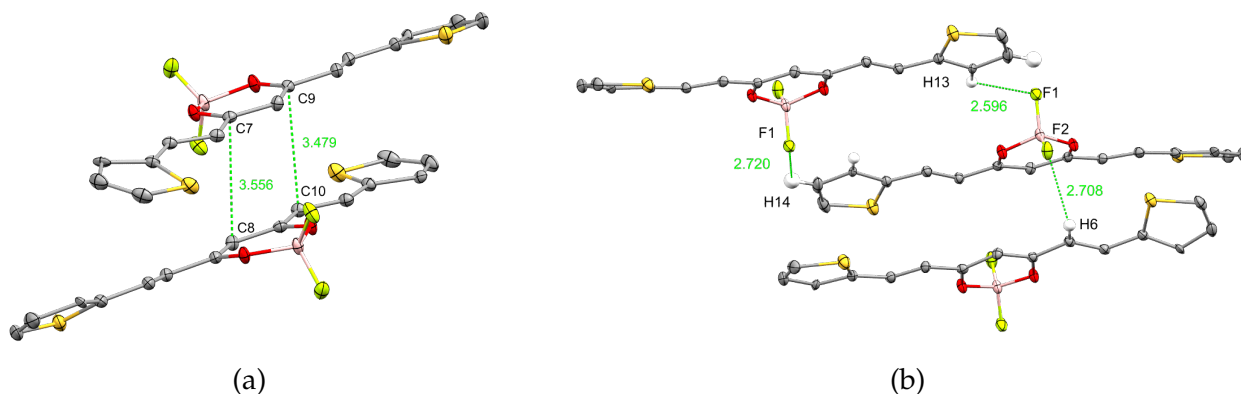


Figura 2.10: (A) Distancias intermoleculares y (B) interacciones C-H...F en el complejo **1b**. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, B en rosa, F en amarillo limón y S en amarillo ocre.

Complejos de tipo ML_2 (I, IV-VI)

Los datos cristalográficos para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(2\text{-thphCCM})_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (**I**) y $[\text{Mn}^{\text{II}}(3\text{-thphCCM})_2(\text{py})_2]$ (**IV**) se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Datos cristalográficos de los complejos **I** y **IV**.

	I	IV
Fórmula	$\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{FeN}_5\text{O}_{12}\text{S}_4$	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{S}_2$
PM / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1126.97	787.86
Grupo espacial	$P2_1/m$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	21.0083(13)	9.5686(10)
$b / \text{Å}$	9.7362(7)	13.3983(14)
$c / \text{Å}$	27.3839(17)	14.4591(15)
$\alpha / ^\circ$	90.00	78.897(5)
$\beta / ^\circ$	91.837(3)	88.386(5)
$\gamma / ^\circ$	90.00	88.350(5)
$V / \text{Å}^3$	5601.3(6)	1817.8(3)
Z	4	2
R	0.0685	0.0451

El complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(2\text{-thphCCM})_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (**I**) (Figura 2.11a) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/m$. La unidad asimétrica contiene dos medias moléculas del complejo con diferentes posiciones de simetría y un ion perclorato como contraión. Además, dentro de la unidad asimétrica cristalizan un ion perclorato adicional con un ion piridinio que balancea la carga y dos moléculas adicionales de piridina (Figura 2.11b). Por lo tanto, el complejo contiene dos sitios de Fe^{III} hexacoordinados distintos, con una geometría pseudo-octaédrica, cada uno de ellos enlazado a dos ligandos de 2-thphCCM (**1**) mediante los átomos de oxígeno del grupo β -dicetona formando un plano ecuatorial, y a dos anillos

de piridina, mediante los átomos de nitrógeno, en las posiciones apicales (Figura 2.11a). Las distancias de enlace Fe1-O1 y Fe1-O2 están en el rango de 1.959 – 1.969 Å, con una única distancia de enlace Fe1-N1 de 2.143 Å. Por otro lado, las distancias Fe2-O3 y Fe2-O4 son bastante similares a las anteriores, con valores entre los 1.968 Å y 1.972 Å, respectivamente; y, nuevamente con una única distancia Fe2-N2 de 2.152 Å. Todos los valores están en el rango esperado para las distancias de enlace Fe^{III}-O/Fe^{III}-N. [144, 145] Los ángulos de enlace alrededor del ion Fe^{III} también se encuentran dentro los valores previamente observados para sistemas de Fe^{III} O_h/pseudo-O_h siendo el ángulo de enlace O-Fe-O cercano a los 90° en todos los casos (O-Fe1-O = 89.65° y 90.35°, O-Fe1-N entre 89.19 – 90.81°, O-Fe2-O = 89.89° y 90.11°, O-Fe2-N entre 88.06 – 91.94°). Por otro lado, los ligandos 2-thphCCM coordinados al metal central presentan valores característicos de los enlaces alternados C-C/C=C (los primeros en el rango 1.431 – 1.464 Å, y los segundos en el rango 1.337 – 1.398 Å). [39, 54, 55]

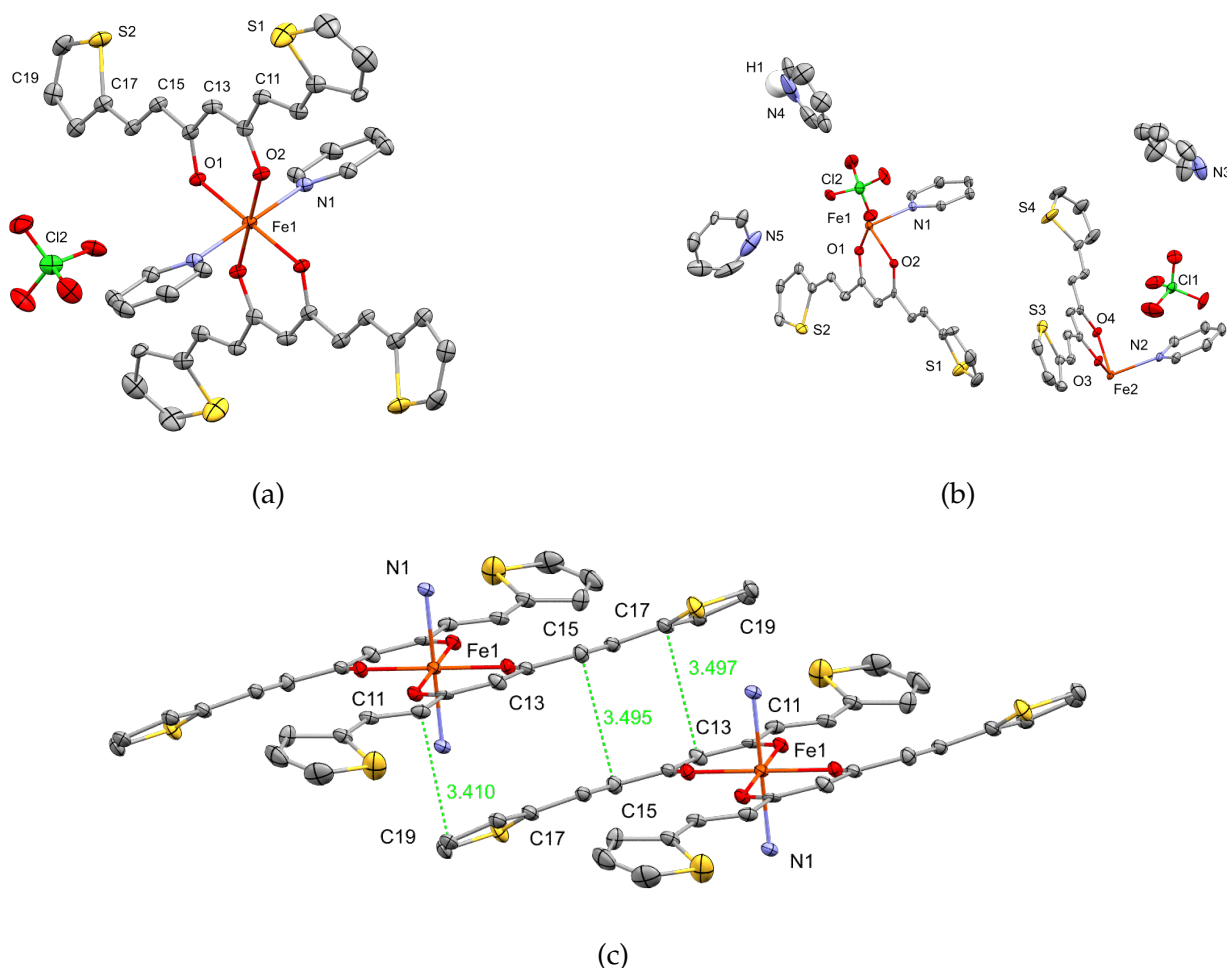
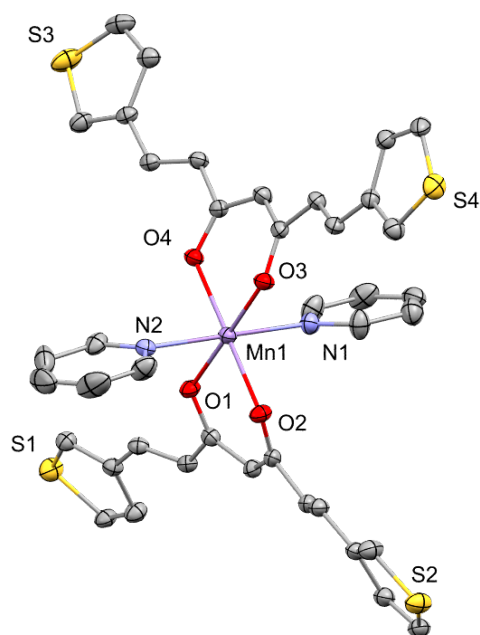


Figura 2.11: (A) Representación POV-Ray de la estructura cristalina del complejo I. (B) Unidad asimétrica del complejo I. Notar el H enlazado a N4 (ion piridinio). (C) Interacciones de π -stacking entre dos ligandos 2-thphCCM de diferentes moléculas del complejo I. Por claridad se han omitido los anillos de piridina de las posiciones axiales. Leyenda de colores: C en gris, H en blanco, O en rojo, N en azul, S en amarillo, Fe en naranja y Cl en verde.

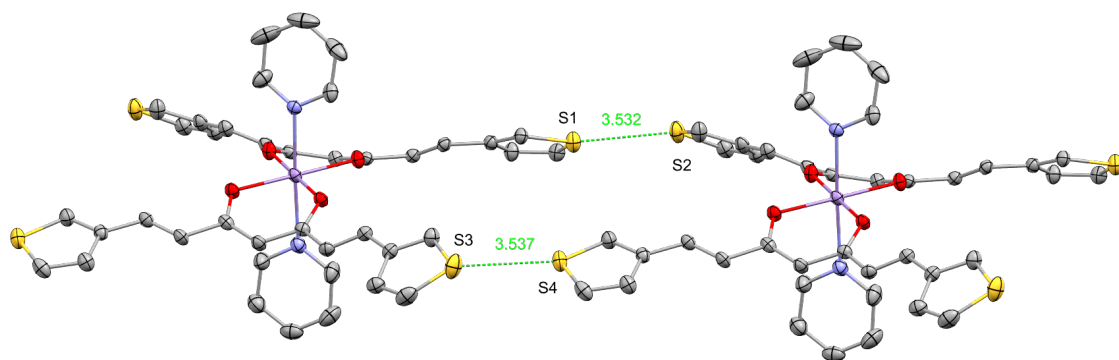
La conformación en zigzag predomina en las cadenas conjugadas donde los átomos de azufre se encuentran apuntando a las moléculas vecinas y, por tanto, lo más alejados de sus análogos al interior de cada molécula. Además, en cada molécula, los dos ligandos curcuminoides se curvan del plano basal formados por los cuatro átomos de oxígeno y el centro de Fe^{III} (Figura 2.13). Aunque no hay efectos apreciables de enlaces de hidrógeno, distancias entre los 3.410 y 3.497 Å se observan entre las cadenas conjugadas de moléculas vecinas para sólo un tipo de moléculas del complejo (aquellas que contienen centros Fe1, C11···C19, C17···C13, C15···C15 y C13···C17, Figura 2.11c), las distancias para el segundo tipo de molécula son mayores a 4 Å en todos los casos.

El complejo [Mn^{II}(3-thphCCM)₂(py)₂] (IV) cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con la unidad asimétrica descrita como Mn(3-thphCCM)₂(py)₂ como se muestra en la Figura 2.12a. Cada molécula presenta un centro de Mn^{II} hexacoordinado con una geometría pseudo-O_h donde cada ion metálico se coordina con cuatro átomos de oxígeno de los grupos β-dicetona de los dos ligandos 3-thphCCM (2) formando un plano ecuatorial, y dos átomos de nitrógeno provenientes de dos piridinas en las posiciones apicales. Las distancias de enlace alrededor del ion Mn^{II} con los oxígenos están entre 2.136 y 2.149 Å, respectivamente, mientras que las distancias Mn-N son de 2.309 Å y 2.244 Å, todas de acuerdo con distancias de enlaces similares reportadas en la literatura para un ion Mn^{II} coordinado a los átomos de oxígeno de un grupo β-dicetona y piridinas. [123, 146-150] Los ángulos de enlace alrededor del ion Mn^{II} también están de acuerdo con los valores previamente observados, siendo de 85.86° y 85.51° para O2-Mn1-O1 y O4-Mn1-O3, respectivamente. La coordinación del ion Mn^{II} con el grupo β-dicetona produce un anillo de 6 miembros entre el ion Mn^{II} y el grupo -OCCCO- de cada ligando (al igual que en el caso del complejo I) con ángulos de enlace de 94.47° y 94.15°, para O2-Mn1-O3 y O1-Mn1-O4, en ese orden. [123, 146-150] Los valores de los enlaces alternados C-C/C=C del ligando 3-thphCCM están en el rango de 1.432 – 1.481 Å y 1.322 – 1.390 Å, respectivamente, bastante similares a los valores obtenidos para el complejo I y similares a los descritos en la literatura para un complejo Mn^{II}-CCM. [123] Los cuatro átomos de oxígeno del grupo β-dicetona forman un plano que incluye al centro Mn^{II}, sin embargo, el esqueleto y los anillos aromáticos del ligando curcuminóide se encuentran curvados en la misma dirección (Figura 2.13), de una forma opuesta a la del complejo I, dando relevancia a la flexibilidad del ligando curcuminóide y la relevancia de las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento final del cristal. Por otra parte, los átomos de azufre en los anillos de tiofeno se encuentran más expuestos (en comparación al complejo con Fe^{III}) y apuntando hacia moléculas vecinas, encontrándose que la distancia intermolecular S···S más cercana es de aproximadamente 3.53 Å (Figura 2.12b).

Comparando ambos complejos, los entornos de los iones Fe^{III}/Mn^{II} son idénticos, aunque las distancias y los ángulos dependen del metal y del estado de oxidación, la disposición de los átomos de azufre en los anillos de tiofeno afecta la organización supramolecular final de ambos compuestos (a parte de los iones ClO₄⁻ y las moléculas extra de piridina en el complejo I). Los átomos de azufre en el ligando 3-thphCCM están más expuestos que los del ligando 2-thphCCM, abriendo la posibilidad de encontrar interacciones efectivas en el entorno. Al observar el ordenamiento geométrico de los ligandos que rodean a los átomos centrales (Figura 2.13), los grupos tiofeno de ambos ligandos están localizados en el mismo plano que el esqueleto conjugado del ligando, en el plano ecuatorial de



(a)



(b)

Figura 2.12: (A) Representación POV-Ray de la estructura cristalina del complejo IV. (B) Interacciones de Van der Waals entre dos moléculas adyacentes. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo y Mn en violeta.

ambas moléculas, dando como resultado una conjugación completa en ambos sistemas. En ambos casos, los ligandos curcuminoides presentan una conformación *trans*, pero los efectos supramoleculares son claros debido a la curvatura que presentan los ligandos en el espacio, desviándose de la completa planaridad.

Se han realizado cálculos de *Bond Valence Sum* (BVS) para corroborar los estados de oxidación de los iones metálicos (ver Tablas en Apéndice C, Tablas C.1-C.9), comprobándose que los estados de oxidación son Fe^{III} y Mn^{II} para los complejos I y IV, respectivamente.

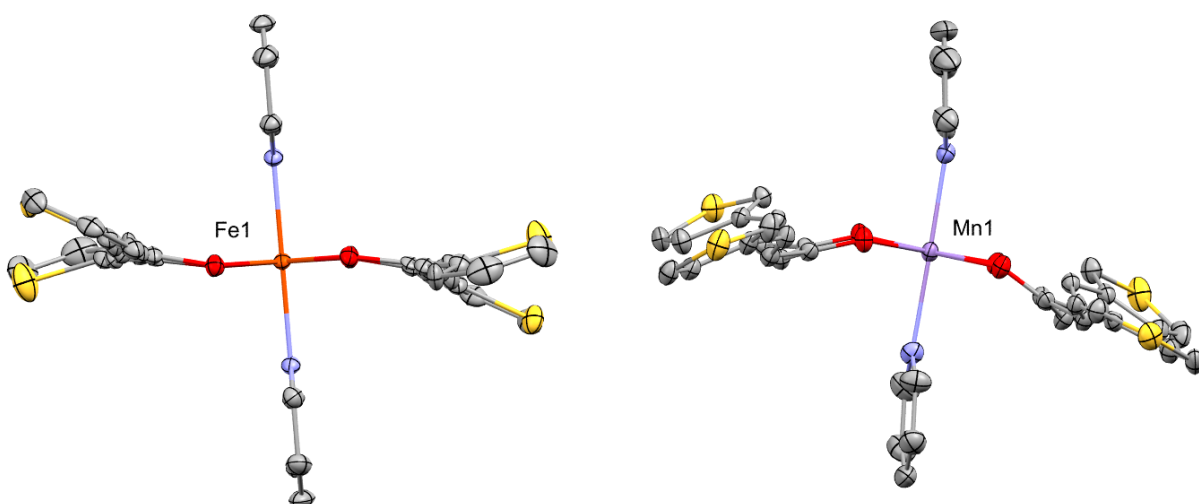


Figura 2.13: Vistas perpendiculares al plano ecuatorial para los complejos I (izquierda) y IV (derecha). Leyenda de colores: C en gris, H en blanco, O en rojo, N en azul, S en amarillo, Fe en naranja y Mn en violeta.

Los datos cristalográficos para los complejos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (V) y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (VI) se resumen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Datos cristalográficos de los complejos V y VI.

	V	VI
Fórmula	$2(\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{CoN}_2\text{O}_4\text{S}_4) \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{S}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
PM / g·mol⁻¹	2141.58	1026.02
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / Å	14.2448(12)	14.0238(6)
<i>b</i> / Å	14.2481(12)	14.4988(6)
<i>c</i> / Å	15.2268(12)	14.7229(6)
α / °	106.427(4)	112.054(2)
β / °	113.540(4)	109.529(2)
γ / °	97.076(4)	95.276(2)
<i>V</i> / Å³	2617.81(2)	2532.59(6)
Z	1	2
R	0.0515	0.0418

El complejo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (V) (Figura 2.14a) cristaliza en el grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ con la unidad asimétrica descrita como dos medias moléculas del complejo en diferentes posiciones de simetría, de forma similar a lo que ocurre en el complejo I. Además, la unidad asimétrica también contiene una molécula y media de piridina como solvente de cristalización (Figura 2.14b). Por lo tanto, el complejo posee dos centros de Co^{II} hexacoordinados con una geometría pseudo- O_h , cada uno de ellos enlazados a un ligando MeSPh-CCM (4) mediante los átomos de oxígeno de los ligandos formando el plano ecuatorial, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de piridina

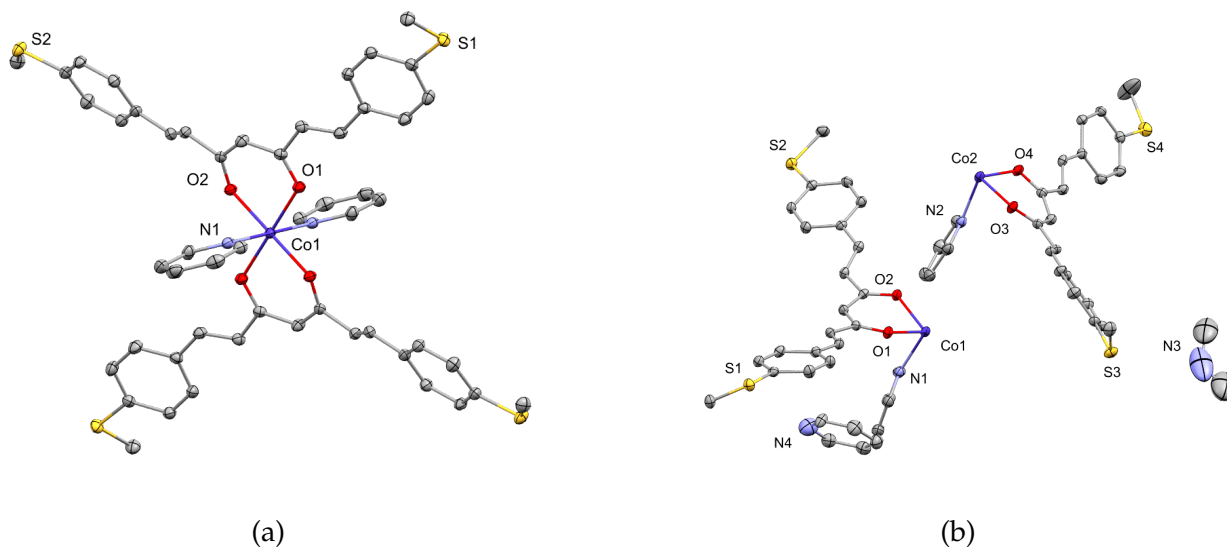


Figura 2.14: (A) Representación POV-Ray de la estructura cristalina del complejo V. (B) Unidad asimétrica del complejo V. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo y Co en violeta.

(Figura 2.14a). Las distancias Co1-O1 y Co1-O2 son de 2.045 Å y 2.067 Å, respectivamente, mientras que la distancia Co1-N1 es de 2.150 Å; por otro lado, las distancias Co2-O3 y Co2-O4 son bastante similares con valores de 2.047 Å y 2.039 Å, respectivamente mientras que la distancia Co2-N2 es de 2.171 Å. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura. [40, 151, 152] Los ángulos de enlace alrededor del ion Co^{II} se encuentran de los valores esperados para un sistema pseudo- O_h , con valores cercanos a los 90° ($\text{O-Co1-O} = 89.25^\circ$ y 90.75° , $\text{O-Co2-O} = 89.02^\circ$ y 90.98° ; mientras los ángulos para los enlaces O-Co-N oscilan entre 89.66° y 90.94° . Al igual que en los otros complejos, las distancias y los ángulos de los enlaces en las moléculas del ligando coinciden con sistemas de enlaces alternados C-C/C=C.

El complejo VI cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con la unidad asimétrica descrita como $[\text{Ni}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2] \cdot \text{Et}_2\text{O}$, es decir, una molécula de complejo y una molécula de éter como solvente de cristalización, tal como se puede apreciar en la Figura 2.15. El complejo posee un ion central de Ni^{II} hexacoordinado con una geometría pseudo- O_h , enlazado a dos ligandos MeSPh-CCM (4) mediante los átomos de oxígeno de la β -dicetona formando el plano ecuatorial, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de piridina (Figura 2.15). Los ángulos de enlace alrededor del ion Ni^{II} se encuentran dentro de los valores esperados para un sistema pseudo- O_h , con valores cercanos a los 90° ($\text{O1-Ni1-O2} = 90.21^\circ$ y $\text{O3-Ni1-O4} = 89.67^\circ$), mientras que el ángulo N1-Ni1-N2 es de 177.10° . Las distancias Ni-O oscilan entre los 2.033 Å y los 2.043 Å, mientras que las distancias para los enlaces Ni-N son de 2.117 Å y 2.086 Å para los enlaces Ni-N1 y Ni-N2, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura. [152-154].

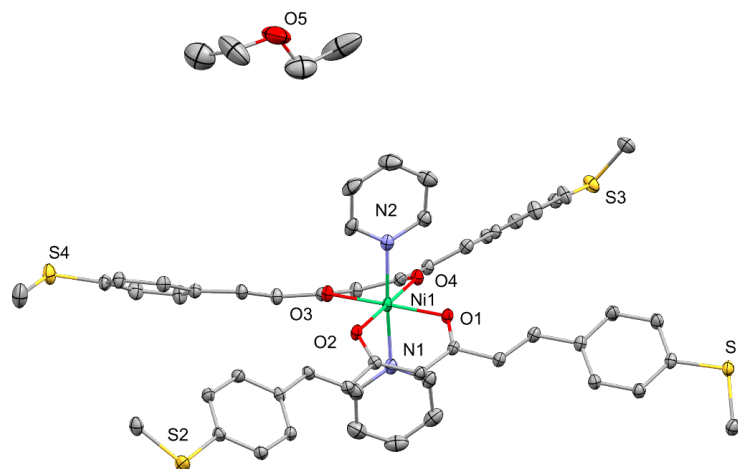


Figura 2.15: Unidad asimétrica del complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeSPH-CCM})_2(\text{py})_2]$ (VI). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo y Ni en verde.

Comparando los complejos V y VI podemos observar diferencias en el ordenamiento de los ligandos en plano ecuatorial (Figura 2.16). Al igual que en el caso de los complejos I y IV (Figura 2.13) los ligandos de las posiciones ecuatoriales se desvían de la planaridad, probablemente debido a efectos supramoleculares. Finalmente, mediante cálculos de BVS (ver Apéndice C, Tablas C.3 y C.4) se puede concluir que los complejos V y VI presentan sus centros metálicos con carga +2.

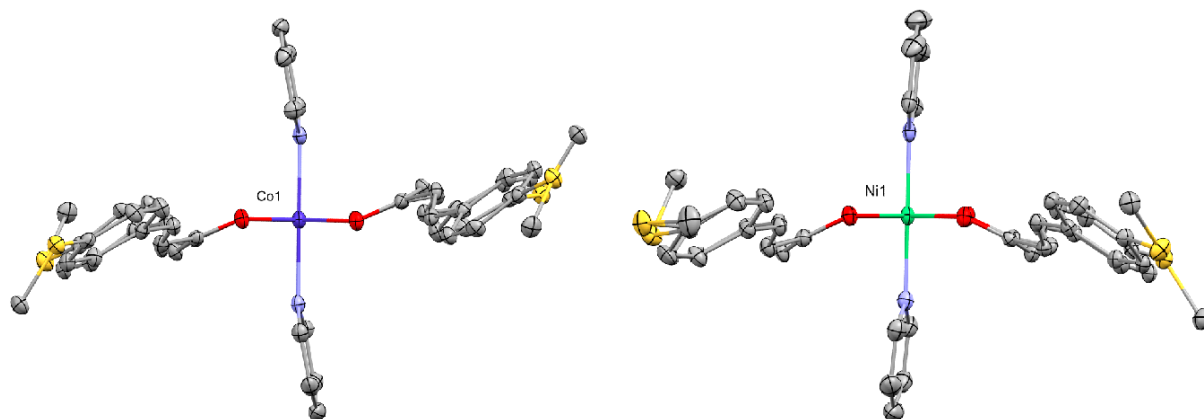


Figura 2.16: Vistas perpendiculares al plano ecuatorial para los complejos V (izquierda) y VI (derecha). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo, Co en violeta y Ni en verde.

Complejos de tipo *MLL'* (VII y VIII)

Los datos cristalográficos de los complejos $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-thphCCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VII) y $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VIII) se resumen en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Datos cristalográficos de los complejos VII y VIII.

	VII	VIII
Fórmula	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClCuN}_2\text{O}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{ClCuN}_2\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
PM / g·mol⁻¹	566.58	816.57
Grupo espacial	$P3_2$	$P2_1/c$
<i>a</i> / Å	9.4538(6)	8.4746(7)
<i>b</i> / Å	9.4538(6)	9.5148(7)
<i>c</i> / Å	23.5116(17)	45.506(3)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.00	91.765(4)
γ / °	120.00	90.00
<i>V</i> / Å³	1819.81(3)	3667.6(6)
Z	3	4
R	0.0584	0.0688

El complejo VII cristaliza en el grupo espacial trigonal $P3_2$ con la unidad asimétrica descrita como $[\text{Cu}(2\text{-thphCCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$, tal como se puede apreciar en la Figura 2.17a. El complejo posee un ion central de Cu^{II} tetracoordinado con una geometría plano cuadrada, enlazado a un ligando 2-thphCCM (1) mediante los átomos de oxígeno de la β -dicetona, y, completando la esfera de coordinación, un ligando TMEDA enlazado al ion central mediante los átomos de nitrógeno (Figura 2.17a). Los ángulos de enlace alrededor del ion Cu^{II} se ajustan a los valores esperados para un complejo con geometría plano cuadrada, cercanos a 90° . Por ejemplo, el ángulo O1-Cu1-O2 es de 93.32° y el ángulo N1-Cu-N2 es de 87.49° , por otro lado, los ángulos N1-Cu1-O2 y N2-Cu1-O1 son de 171.15° y 174.42° , respectivamente, cercanos a los 180° de una geometría plano cuadrada ideal. Por otro lado, las distancias son similares a las encontradas en la literatura para sistemas similares. [155, 156] Las distancias para los enlaces Cu-O son de 1.891 \AA y 1.952 \AA para Cu1-O1 y Cu1-O2, respectivamente. Para los enlaces Cu-N, ocurre lo mismo, con longitudes de enlace de 2.034 \AA para el enlace Cu1-N1 y de 2.004 \AA para el enlace Cu1-N2. En cuanto al ligando, es posible observar las mismas distancias en los enlaces C-C que en los casos anteriores, sin embargo, cabe notar que los átomos de azufre de los anillos de tiofeno del ligando apuntan en direcciones opuestas, lo que no ocurre en los otros complejos con el ligando 2-thphCCM, como los complejos 1b, I y VIII, en donde ambos anillos de tiofeno poseen la misma disposición, con sus átomos de azufre apuntando hacia el exterior del complejo.

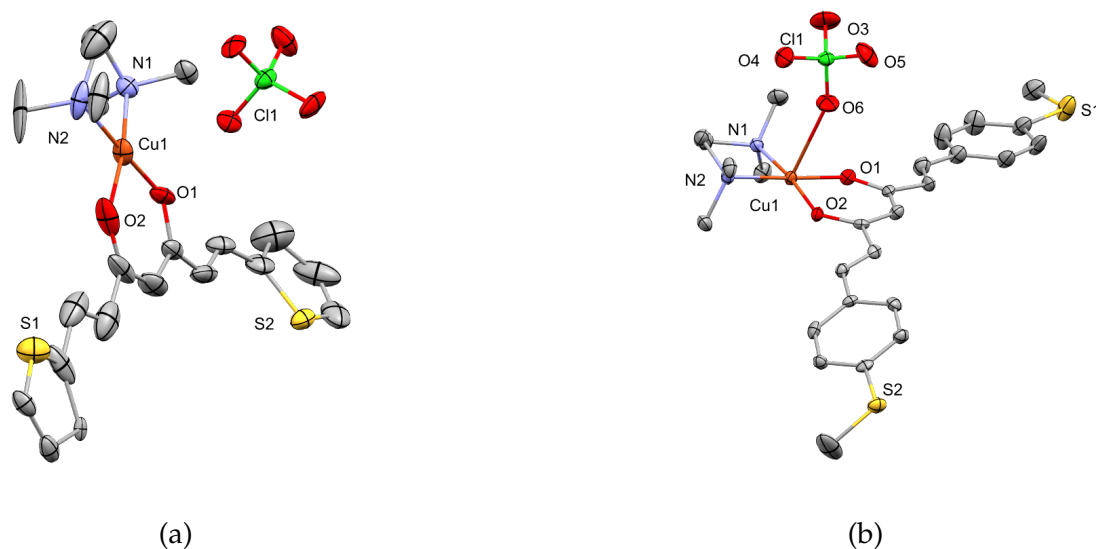


Figura 2.17: Representación POV-Ray de la estructura cristalina de (A) [Cu(2-thphCCM)(TMEDA)]ClO₄ (VII), y (B) [Cu(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (VIII). Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo, Cu en marrón y Cl en verde.

Por otro lado, el complejo **VIII** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con la unidad asimétrica descrita como [Cu(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄·2(CH₂Cl₂), tal como se muestra en la Figura 2.17b. Cada molécula del complejo contiene un ion central de Cu^{II} pentacoordinado con una geometría de pirámide de base cuadrada, donde cada ion se encuentra enlazado a una molécula del ligando MeSPh-CCM a través del grupo β -dicetona y a una molécula del ligando TMEDA, finalizando con un ion perclorato enlazado a través de un oxígeno en la posición apical. Las distancias de enlace Cu1-O1 y Cu1-O2 son de 1.901 Å y 1.911 Å, respectivamente, mientras que las distancias Cu-N son ligeramente más largas, siendo de 2.060 Å y 2.014 Å para Cu1-N1 y Cu1-N2, respectivamente. Por otro lado, la distancia entre el centro metálico y el ion perclorato (Cu1-O6) es de 2.625 Å. Los ángulos de enlace se encuentran entre los esperados para la geometría observada, siendo el ángulo O1-Cu1-O2 de 93.99°, mientras que el ángulo N1-Cu1-N2 es de 86.20°.

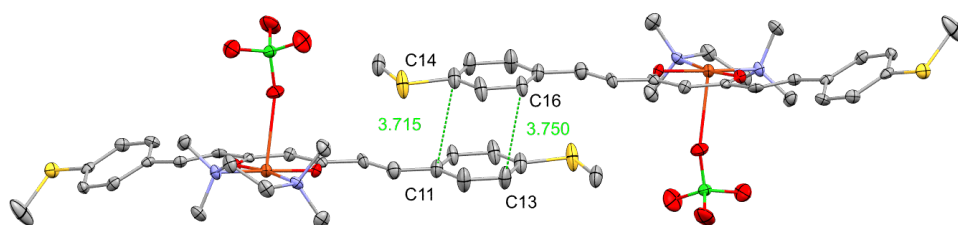


Figura 2.18: Interacciones intermoleculares de tipo π -stacking en el complejo VIII. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, N en azul, S en amarillo, Cu en marrón y Cl en verde.

En el cristal, los anillos aromáticos del ligando curcuminoide se solapan mediante una interacción de tipo π -stacking, con distancias interplanares que oscilan entre los 3.715 y los 3.750 Å (Figura 2.18).

Complejos de tipo M_4L_4 (IX-XI)

Las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{2-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$, $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ y $[\text{Mn}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (complejos IX, X y XI, respectivamente) se presentan en la Figura 2.19, mientras que los datos cristalográficos de cada complejo se resumen en la Tabla 2.6.

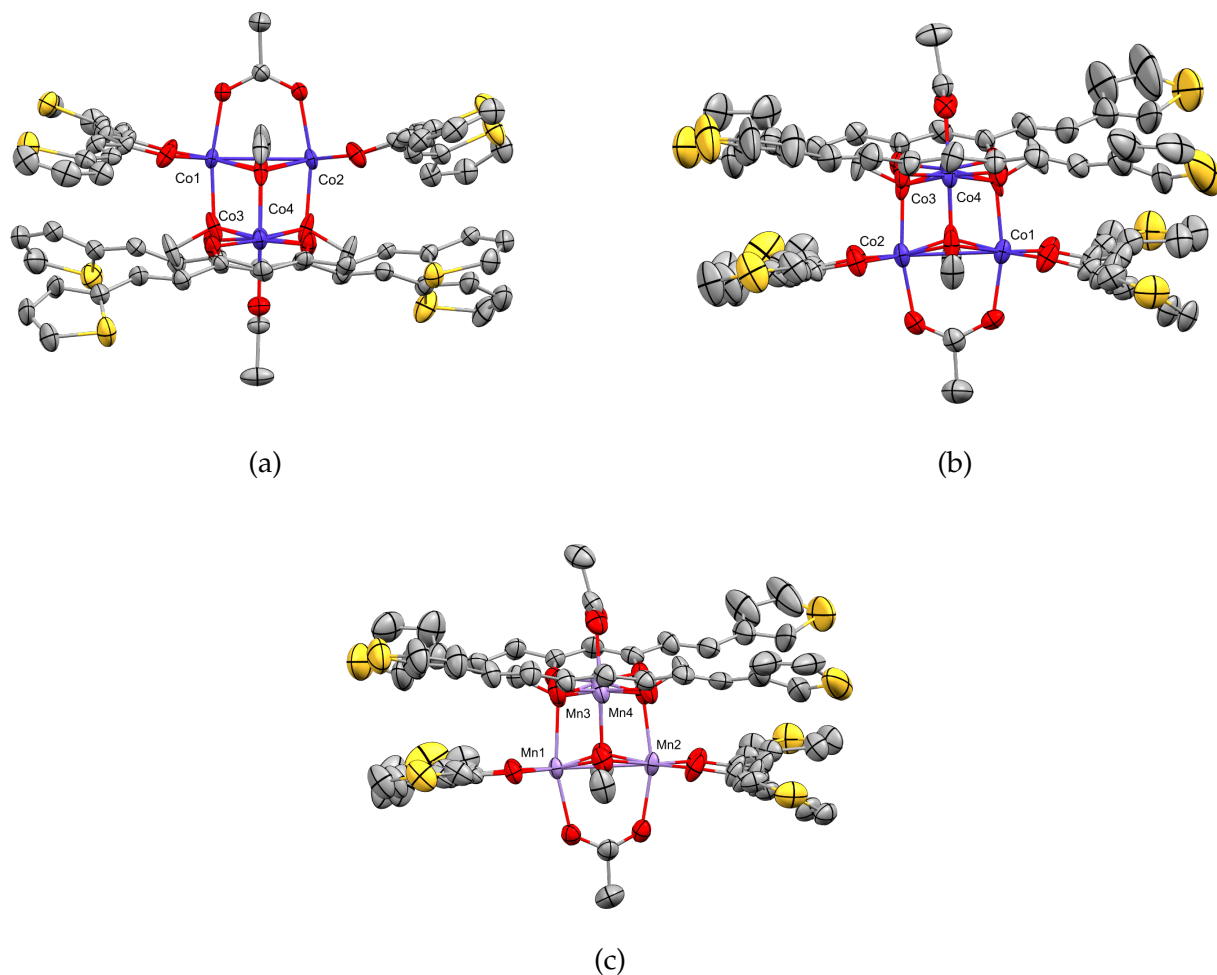


Figura 2.19: Representación POV-Ray de la estructura cristalina de (A) complejo IX, (B) complejo X, y (C) complejo XI. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, S en amarillo, Co en violeta y Mn en rosa.

Tabla 2.6: Datos cristalográficos de los complejos IX, X y XI.

	IX	X	XI
Fórmula	$C_{68}H_{62}Co_4O_{16}S_8 \cdot 2(C_4H_{10}O)$	$C_{68}H_{62}Co_4O_{16}S_8 \cdot 2(C_4H_{10}O)$	$C_{68}H_{62}Mn_4O_{16}S_8 \cdot 2(C_4H_{10}O)$
PM / g·mol⁻¹	1775.71	1775.71	1759.73
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	17.0977(6)	17.6132(6)	17.8518(10)
<i>b</i> / Å	28.1697(11)	27.5919(9)	27.2853(16)
<i>c</i> / Å	16.7464(6)	16.8845(5)	16.9980(10)
<i>α</i> / °	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> / °	96.388(2)	100.913(3)	101.115(3)
<i>γ</i> / °	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> / Å³	8015.6(5)	8057.2(4)	8124.3(8)
Z	4	4	4
R	0.0514	0.0895	0.1181

Los complejos de estructura $[M_4^{(II,III)}(CCM)_4(MeO)_4(MeCO_2)_2] \cdot 2Et_2O$ (IX-XI) (donde M = Mn o Co) cristalizan en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. Las unidades asimétricas consisten en una molécula del complejo y dos moléculas de Et_2O como solvente de cristalización (Figura 2.20a). Para las tres estructuras, la celda unidad contiene cuatro moléculas del complejo, según se observa en la Figura 2.20b. Una representación POV-Ray de cada complejo se presenta en la Figura 2.19. El núcleo de los complejos posee la estructura de un cubo distorsionado, donde cuatro de los vértices del cubo están ocupados por iones del respectivo metal, en un entorno pseudo- O_h , y los otros cuatro vértices por iones μ_3 -metóxido. La esfera de coordinación de los iones metálicos está terminada por dos átomos de oxígeno del ligando curcuminoide y uno de los átomos de oxígeno provenientes del ion acetato.

En la literatura revisada hasta el momento no se han encontrado otros ejemplos de especies de $Co_4^{(II,III)}$ de valencia mixta (Figuras 2.19a y 2.19b), sin embargo las distancias y los ángulos de enlace presentan similitudes con aquellos tetrámeros de Co pero que no son de valencia mixta (Co_4^{II} o Co_4^{III}) o que existan enlaces distintos a Co-O. [157-159] Las distancias del enlace Co-O con los grupos μ_3 -metóxido oscilan entre 2.004 – 2.035 Å para el complejo IX, y entre 2.012 – 2.056 Å para el complejo X, mientras que las distancias de los enlaces con los grupos μ_2 -acetato se encuentran entre los 1.987 Å y 2.015 Å para ambos complejos. Finalmente, el enlace de coordinación entre los grupos quelantes β -dicetona se encuentra en el rango 1.906 – 1.957 Å. Los ángulos de enlace se O-Co-O que se encuentran hacia el interior del cubo se encuentran entre 77.44° y 78.95° para IX y 77.60° y 79.50° para X, mientras que los demás ángulos son cercanos o superiores a 90°. Mediante el método de *Bond Valence Sum* (BVS) [160-162] no fue posible definir los estados de oxidación de forma individual de los átomos de Co (ver Apéndice C, Tablas C.7 y C.8).

En la Figura 2.19c se presenta una representación POV-Ray del complejo XI. Para este complejo si fue posible definir los estados de oxidación para cada átomo de Mn usando el método BVS, obteniéndose que Mn1 y Mn3 son Mn^{III} y que Mn2 y Mn4 son Mn^{II} (ver Apéndice C, Tabla C.9). Las distancias de enlace de los Mn con los oxígenos de los grupos μ_3 -MeO⁻ oscilan entre 1.943 – 2.277 Å, las distancias con los oxígenos del grupo MeCO₂⁻ entre 2.143 – 2.157 Å, y finalmente, las distancias a los grupos β -dicetona entre 1.896 – 2.080 Å. Por otro lado, los ángulos de enlace O-Mn-O con los grupos metóxido van entre 75.94° y 79.30°, mientras que los demás ángulos son todos cercanos o superiores a 90°, de forma similar a los complejos anteriores (VIII y IX). Las distancias se encuentran dentro de la esperadas para sistemas similares. [163]

Los tres complejos cristalizan de la misma forma, con cuatro moléculas del complejo y ocho moléculas de solvente en cada celda unidad. Al igual que en el caso del complejo $[Fe^{III}(2-thphCCM)_2(py)_2]ClO_4$ (I), las moléculas de ligando interactúan entre sí ayudando al empaquetamiento del cristal, encontrándose distancias que van de los 3.291 Å a los 3.613 Å entre las cadenas conjugadas de moléculas vecinas (Figura 2.20c).

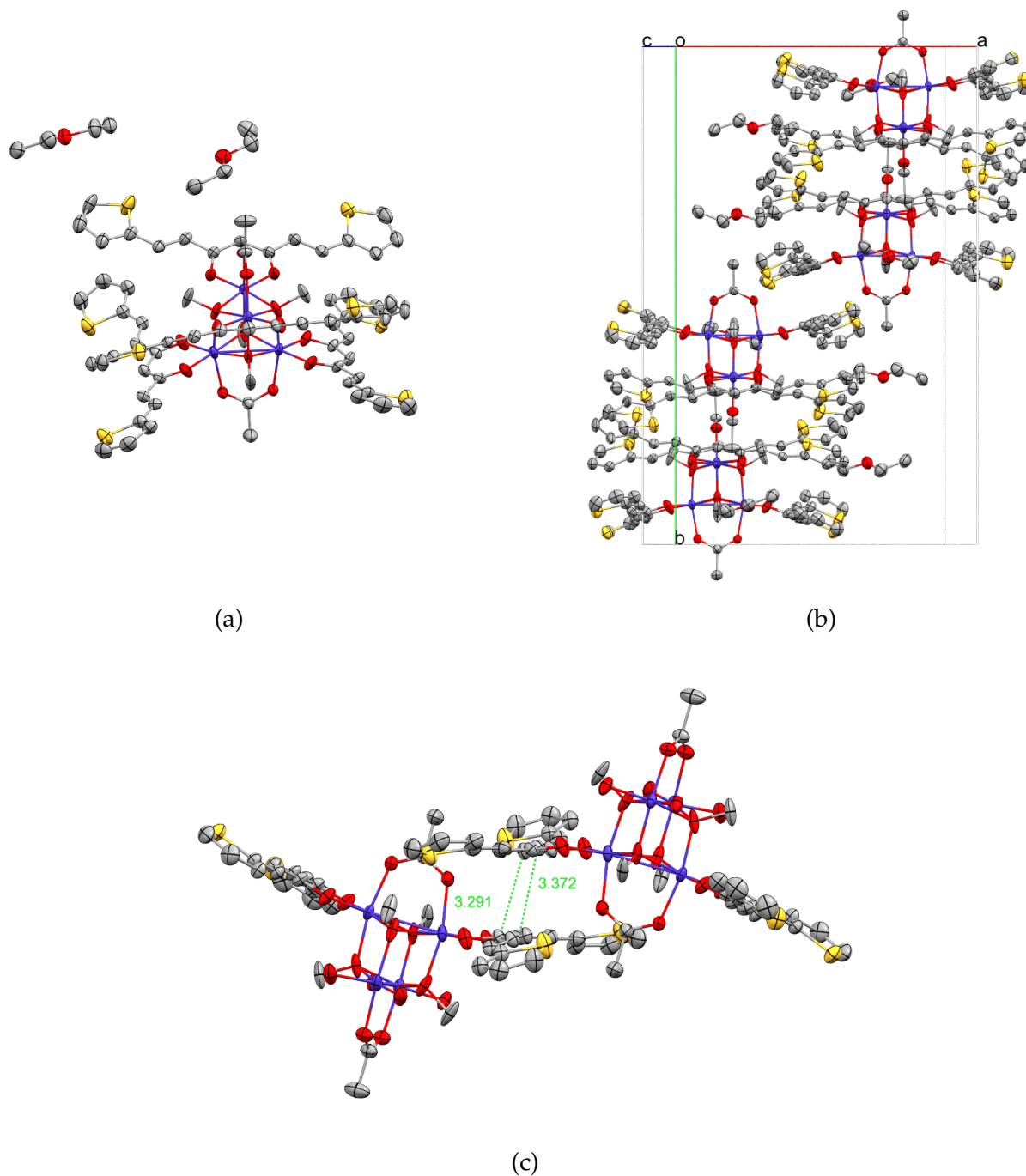


Figura 2.20: (A) Unidad asimétrica del complejo IX. (B) Empaquetamiento cristalino del complejo IX. (C) Distancias intermoleculares en el complejo IX. Por simplicidad se han omitido algunos ligandos 2-thphCCM. Los complejos X y XI son isoestructurales. Leyenda de colores: C en gris, O en rojo, S en amarillo y Co en violeta.

2.3. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la química de coordinación de los ligandos curcuminoides mediante su reacción con diferentes metales y BF_2 . En primer lugar, se obtuvieron complejos de tipo $L\text{-BF}_2$ mediante la reacción de los ligandos **1**, **2**, **4**, **6** y **7** con BF_3 . Estos se caracterizan por poseer propiedades opto-electrónicas, debido a que forman un sistema Dador-Aceptor-Dador. Para la síntesis de estos complejos se utilizó una metodología modificada incorporando el uso de un reactor microondas (no reportado previamente), obteniéndose rendimientos por sobre el 75%. Los complejos poseen un entorno simétrico, tal como se puede deducir de los espectros de RMN y de las estructuras cristalinas analizadas.

Por otro lado, se reaccionaron los ligandos **1**, **2** y **4** con sales de metales de la 1^{ra} serie de transición, en particular, con sales de Mn, Fe, Co y Ni, obteniéndose compuestos de coordinación con cada metal. Se sintetizaron 6 monómeros de fórmula general $[\text{M}^{\text{II/III}}(\text{CCM})_2(\text{py})_2]^n$ (donde $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} ; $y, n = +1$ para los complejos con Fe^{III} y 0 para los demás complejos). Estos complejos se sintetizaron mediante metodologías convencionales usando piridina como solvente, aprovechando sus propiedades como solvente, base y como agente coordinante. De estos seis complejos, se han podido resolver cuatro estructuras cristalinas, correspondientes a los complejos **I** y **IV-VI** siendo los primeros ejemplos de sistemas cristalinos con los ligandos descritos. Además, el complejo **I** es la primera estructura de un ion Fe^{III} coordinado a dos grupos β -dicetona y no tres. La caracterización de los complejos **II** y **III** concuerda con que éstos complejos son análogos a los descritos mediante difracción de Rayos X. En el caso de los complejos **V** y **VI**, estos se sintetizaron usando la misma metodología que para los complejos anteriores, pero utilizando el ligando MeSPh-CCM (**4**) en vez de los ligandos con anillos de tiofeno (ligandos **1** y **2**). En estos complejos, el ion central es Co^{II} para el complejo **V** y Ni^{II} para el complejo **VI**.

También se sintetizaron dos complejos monoméricos de tipo MLL' con Cu^{II} con el fin de obtener sistemas con sólo un ligando curcuminoide, a partir de un complejo preformado ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}(\text{TMEDA})_2(\text{ClO}_4)_2]$). El complejo **VII** posee un ligando 2-thphCCM (**1**), mientras que el complejo **VIII** posee un ligando MeSPh-CCM (**4**), y, en ambos casos la esfera de coordinación del ion central se completa con un ligando TMEDA. La incorporación de este segundo ligando facilita las medidas de conductancia molecular ya que sólo existen dos puntos de anclaje a los electrodos (por ejemplo, dos grupos MeS-, en comparación a los complejos **V** y **VI**, que poseen cuatro grupos MeS-). Estos complejos, al igual que los complejos **I** y **II**, son catiónicos y poseen un ion perclorato como contraión.

Por otro lado, los complejos de valencia mixta de fórmula general $[M_4^{(II,III)}(2/3\text{-thph CCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (donde $M = \text{Co}$ o Mn), también se sintetizaron mediante una metodología convencional usando esta vez metanol como solvente. En el caso de los complejos de Co (**IX** y **X**) no fue posible determinar la carga de los respectivos iones mediante el método *BVS*, sin embargo, para el complejo **XI** de Mn , si fue posible identificar el estado de oxidación de cada centro metálico. Para el complejo **IX** se realizaron cálculos teóricos para determinar los estados de oxidación de los iones de Co , los cuales se discuten en el Capítulo 3. Para estos complejos se obtuvieron las estructuras de tres de ellos (**IX**, **X** y **XI**), las que son isoestructurales entre sí.

2.4. Parte experimental

2.4.1. Materiales y Métodos

Los reactivos y solventes utilizados fueron adquiridos en Merck® o Sigma-Aldrich® y fueron utilizados sin purificaciones adicionales.

Los análisis de C, H, N y S se llevaron a cabo en un equipo Perkin-Elmer II Series CHN-S/O Analyser 2400 en el Servei de Microanàlisi del Consell Superior d'Investigació Científiques (CSIC), Barcelona o en un equipo Carlo Erba Flash 2000 Elemental Analyser en Elemental Analysis Service de London Metropolitan University. Los espectros de masas por ionización por electrospray (ESI-MS) se obtuvieron en un espectrómetro LC/MSD-TOF (Agilent Technologies) con una fuente de doble nebulización. Los espectros de masas por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-MS) se obtuvieron de un espectrómetro ULTRAFLEXTRIME (Bruker) en el Servei de Proteòmica i Biologia Estructural (SePBioEs) de la Universitat Autònoma de Barcelona. Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance-400 en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile, y referenciados a la señal residual del respectivo solvente deuterado, mientras que los espectros de ^{19}F RMN fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance-200 de la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile (Figuras C.12 - C.20 en Apéndice C). Los espectros FTIR se adquirieron de un espectrofotómetro Bruker Vector 22 utilizando pastillas de KBr, o en un espectrofotómetro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 acoplado a un accesorio ATR Smart™ iTX con un diamante de cristal monolítico (Figuras C.36 - C.51 en Apéndice C).

2.4.2. Determinación de estructuras cristalinas

La determinación de las estructuras cristalinas fue realizada por la Dra. E. Carolina Sañudo del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona y se llevó a cabo en un difractor Bruker Kappa-Mach3/APEXII-CCD equipado con un ánodo rotatorio de Mo y un monocromador Incoatec-Helios-Mirror. Los parámetros de celda se obtuvieron mediante un ajuste de cuadrados mínimos. La estructura fue resuelta mediante el método de Patterson y subsecuentes técnicas diferenciales de Fourier. El refinamiento de F^2 se realizó utilizando el programa SHELXT. [99] Todos los átomos, excepto los hidrógenos, se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones calculadas y refinados isotrópicamente.

2.4.3. Síntesis y Caracterización

Síntesis de complejos *L*-BF₂ (1b, 2b, 4b, 6b y 7b)

El curcuminoide respectivo (0.52 mmol) es suspendido en 5 mL de CH₂Cl₂ en un vial para microondas de 10 mL. A esta suspensión se le añade BF₃·Et₂O (solución al 46 % en Et₂O, 0.73 mmol) y se aplica un programa dinámico en el reactor microondas (60 °C, 50 W, 250 psi) por 5 min. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y finalmente se lava con Et₂O.

2,2-difluoro-bis((*E*)-2-(tiofen-2-il)vinil)-1,3,2-dioxaborinano (2-thph-BF₂-CCM, **1b**): A partir de 2-thphCCM (**1**). Rendimiento 86 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3479, 1595, 1539, 1495, 1412, 1390, 1151, 964, 723, 565. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8.17 (d, *J* = 15.2 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.14 (dd, *J* = 5.0, 3.6 Hz, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.2 Hz, 2H), 5.99 (s, 1H). ¹³C-RMN (50 MHz, DMSO-d₆) δ 178.85, 139.56, 139.29, 135.33, 133.56, 129.40, 119.41, 101.94. ¹⁹F-RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -140.86 (¹⁰B-F, 20 %), -140.92 (¹¹B-F, 80 %). Análisis elemental calculado para C₁₅H₁₁BF₂O₂S₂ (%): C 53.59, H 3.30; obtenido C 53.56, H 3.19.

2,2-difluoro-bis((*E*)-2-(tiofen-3-il)vinil)-1,3,2-dioxaborinano (3-thph-BF₂-CCM, **2b**): A partir de 3-thphCCM (**2**). Rendimiento 78 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3442, 1603, 1547, 1495, 1412, 1390, 1149, 974, 744. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8.05 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.43-7.34 (m, 4H), 6.53 (d, *J* = 15.5 Hz, 2H), 6.04 (s, 1H). ¹³C-RMN (50 MHz, DMSO-d₆) δ 179.91, 140.38, 137.91, 133.68, 128.50, 125.89, 120.73, 101.69. ¹⁹F-RMN (376 MHz, CDCl₃) -140.63 (¹⁰B-F, 20 %), -140.69 (¹¹B-F, 80 %). Análisis elemental calculado para C₁₅H₁₁BF₂O₂S₂ (%): C 53.59, H 3.30; obtenido C 53.67, H 3.17. MALDI-MS: m/z 334[M-H]⁻, 316[M-F]⁺.

2,2-difluoro-bis((*E*)-4-(metiltio)stiril)-1,3,2-dioxaborinano (MeSPh-BF₂-CCM, **4b**): A partir de MeSPh-CCM (**4**). Rendimiento 80 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3024, 2928, 1603, 1589, 1505, 1491, 1408, 1293, 1164, 1058, 973, 958, 871, 818, 742, 596, 503, 419. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.00 (d, *J* = 15.6 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.75 (d, *J* = 15.6 Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 2.54 (s, 6H). ¹³C-RMN (101 MHz, DMSO-d₆) δ 179.43, 146.24, 144.45, 130.40, 130.00, 125.55, 120.12, 102.14, 14.00. ¹⁹F-RMN (188 MHz, DMSO-d₆) δ -137.58 (¹⁰B-F, 0.2), -137.65 (¹¹B-F, 0.8). Análisis elemental calculado para C₂₁H₁₉BF₂O₂S₂ (%): C 60.59, H 4.60; obtenido 60.48, H 4.60. MALDI-MS: m/z 415[M-H]⁻, 417[M+H]⁺.

2,2-difluoro-bis(S-((*E*)-4-dimetil-carbamotioato)stiril)-1,3,2-dioxaborinano ((DMC)SPh-BF₂-CCM, **6b**): A partir de (DMC)SPh-CCM (**6**). Rendimiento 84 %. ATR-FTIR ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1664, 1614, 1516, 1402, 1360, 1301, 1164, 1086, 1056, 1003, 974, 828. ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ 8.06 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.57 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.85 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H), 6.22 (s, 1H), 3.07 (s, 6H), 3.02 (s, 6H). ¹⁹F-RMN (376 MHz, CD₂Cl₂-d₂) δ -140.19 (¹⁰B-F, 20 %), -140.25 (¹¹B-F, 80 %). Análisis elemental calculado para C₂₅H₂₅BF₂N₂O₄S₂·1.1CO₂·2H₂O (%): C 50.99, H 4.75, N 4.56; obtenido C 50.66, H 4.37, N 4.93. MALDI-MS: m/z 529[M-H]⁻, 553[M+Na]⁺.

2,2-difluoro-bis(4-(metiltio)fenil)-1,3,2-dioxaborinano (MeSPh-BF₂-dbm, 7b): A partir de MeSPh-dbm (7). Rendimiento 85 %. ATR-FTIR ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1588, 1537, 1478, 1412, 1364, 1249, 1106, 1027, 816, 794. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.07 (s, 1H), 2.57 (s, 6H). ¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 181.47, 149.75, 129.20, 128.05, 125.31, 92.38, 14.78. ¹⁹F-RMN (235 MHz, CDCl₃) δ -140.86 (¹⁰B-F, 20 %), -140.92 (¹¹B-F, 80 %). Análisis elemental calculado para C₁₇H₁₅BF₂O₂S₂: C 56.06, H 4.15; obtenido C 55.93, H 4.01. MALDI-MS: *m/z* 345 [M-F]⁺, 387 [M+Na]⁺.

Síntesis de complejos ML₂ (I-VI)

El curcuminoide respectivo (2 eq.) es disuelto en piridina y la solución resultante se mantiene bajo agitación. A esta mezcla se le añade una solución en piridina de la respectiva sal metálica (1 eq.) gota a gota. La solución es mantenida bajo agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se añade un exceso de Et₂O para formar un precipitado, el cual es redissuelto en CH₂Cl₂ y filtrado, para eliminar la sal sobrante. A esta última solución se le añade nuevamente un exceso de Et₂O formando el compuesto final. Cristales de esta clase de compuestos se obtienen mediante difusión por capas de la solución en piridina, utilizando Et₂O como antisolvente.

[Fe^{III}(2-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (I): Utilizando el ligando 2-thphCCM (1) y Fe(ClO₄)₂·H₂O. Rendimiento 59 %. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1606, 1527, 1481, 1385, 1352, 1294, 1201, 1167, 1097, 989, 748, 696, 622. Análisis elemental calculado para C₄₅H₄₈Cl₂FeN₃O₁₂S₄ · 1.15C₅H₅N · 3.7H₂O (%): C 49.7, H 4.20, N 4.74; obtenido C 49.3, H 3.73, N 5.23.

[Fe^{III}(3-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (II): Utilizando el ligando 3-thphCCM (2) y Fe(ClO₄)₂·H₂O. Rendimiento 55 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1610, 1531, 1487, 1376, 1354, 1284, 1163, 1097, 991, 748, 700, 679, 623.

[Mn^{II}(2-thphCCM)₂(py)₂] (III): Utilizando el ligando 2-thphCCM (1) y Mn(MeCO₂)₂·4H₂O. Rendimiento 57 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1616, 1521, 1500, 1437, 1419, 1351, 1296, 1167, 1041, 966, 858, 829, 754, 702, 507. Análisis elemental calculado para C₄₀H₃₂MnN₂O₄S₄ · 0.15H₂O (%): C 60.8, H 4.11, N 3.54; obtenido C 60.7, H 4.14, N 3.61.

[Mn^{II}(3-thphCCM)₂(py)₂] (IV): Utilizando el ligando 3-thphCCM (2) y Mn(MeCO₂)₂·4H₂O. Rendimiento 58 %. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 1626, 1522, 1500, 1433, 1412, 1351, 1296, 1198, 1167, 1041, 966, 858, 829, 702, 467. Análisis elemental calculado para C₄₀H₃₂MnN₂O₄S₄ · 0.3C₅H₅N · 1.55H₂O (%): C 59.4, H 4.39, N 3.83; obtenido C 59.2, H 4.42, N 4.00.

[Co^{II}(MeSPh-CCM)₂(py)₂] (V): Utilizando el ligando MeSPh-CCM (4) y Co(MeCO₂)₂·4H₂O. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3034, 1623, 1506, 1436, 1164, 1093, 974, 811, 742.

[Ni^{II}(MeSPh-CCM)₂(py)₂] (VI): Utilizando el ligando MeSPh-CCM (4) y Ni(MeCO₂)₂·4H₂O. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹) 3045, 1622, 1506, 1431, 1163, 1092, 978, 806, 744, 708.

Síntesis de complejos MLL' (VII y VIII)

Los ligandos 2-thphCCM o MeSPh-CCM (0.20 mmol) se suspenden en 10 mL de CH₂Cl₂, mientras que separadamente se disuelve el complejo [CuOH(TMEDA)]₂(ClO₄)₂ (0.10 mmol) con pequeñas porciones de CH₂Cl₂ las que se van añadiendo gota a gota sobre la suspensión del ligando. Se siguen añadiendo pequeñas porciones de CH₂Cl₂, hasta completar los 13 mL. A medida que se añade la solución con el complejo, se observa un cambio de coloración, de naranja a café oscuro. La solución se deja bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h., luego de lo cual se hace precipitar el complejo añadiendo un exceso de Et₂O. Cristales adecuados para difracción por rayos X fueron obtenidos a partir de la redisolución del precipitado obtenido en CH₂Cl₂ y la posterior difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O como antisolvente.

[Cu^{II}(2-thphCCM)(TMEDA)]ClO₄ (VII): Utilizando el ligando 2-thphCCM (1). FTIR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹) 3105, 2897, 1611, 1523, 1500, 1398, 1355, 1296, 1278, 1169, 1063, 956, 840, 808, 722, 620, 495, 470.

[Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (VIII): Utilizando el ligando MeSPh-CCM (4). Rendimiento 74 %. FTIR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹) 2986, 2919, 1616, 1590, 1507, 1387, 1294, 1159, 1063, 973, 809, 620, 502, 445. Análisis elemental calculado para C₂₇H₃₅ClCuN₂O₆S₂ (%): C 50.14, H 5.46, N 4.33; obtenido C 50.07, H 5.48, N 4.36. MALDI-MS: m/z 546[M]⁺.

Síntesis de complejos M₄L₄ (IX-XI)

El curcuminoide respectivo (1 eq.) es suspendido en MeOH y la solución resultante se mantiene bajo agitación. A esta mezcla se le añade una solución en metanol de la respectiva sal metálica (1 eq.) gota a gota. Finalmente, cristales de esta clase de compuestos se obtienen mediante difusión por capas de la solución en MeOH, utilizando Et₂O como antisolvente.

[Co₄^(II,III)(2-thphCCM)₄(MeO)₄(MeCO₂)₂]·2Et₂O (IX): Utilizando el ligando 2-thphCCM (1) y Co(MeCO₂)₂·4H₂O. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹) 3438, 3106, 1602, 1523, 1504, 1392, 1344, 1282, 1199, 1162, 1043, 960, 856, 825, 700, 493.

[Co₄^(II,III)(3-thphCCM)₄(MeO)₄(MeCO₂)₂]·2Et₂O (X): Utilizando el ligando 3-thphCCM (2) y Co(MeCO₂)₂·4H₂O. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et₂O. FTIR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹) 2920, 1622, 1525, 1502, 1390, 1294, 1153, 966, 783, 609, 472.

$[\text{Mn}_4^{\text{II,III}}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (XI): Utilizando el ligando 3-thphCCM (**2**) y $\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cristales fueron obtenidos a partir de la difusión por capas de la solución obtenida con Et_2O . FTIR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3438, 1616, 1531, 1500, 1405, 1296, 1153, 970, 787, 611, 480.

Capítulo 3

Propiedades magnéticas de los complejos metálicos

3.1. Introducción

Como ya se mencionó en el Capítulo 2 se han reportado varios compuestos de coordinación que poseen ligandos curcuminoides, tanto con metales de transición como lantánidos. Sin embargo, la gran mayoría de estos estudios apuntan a estudiar las propiedades bioactivas de dichos compuestos. [164] Los pocos ejemplos encontrados en la literatura donde se estudian las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación curcuminoides se basan en el ligando 9Accm (Figura 3.1a). Históricamente, los primeros complejos con propiedades magnéticas fueron descritos por Aliaga-Alcalde et al. [111] quienes sintetizaron dos complejos con lantánidos: $[\text{Dy}(\text{9Accm})_2(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]$ y $[\text{Yb}(\text{9Accm})_3(\text{py})]$. Ambos complejos presentan valores para $\chi_M T$ de 14.23 y 2.95 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 300 K para los complejos de Dy^{III} ($S = 15/2$) e Yb^{III} ($S = 1/2$), respectivamente. Además, para el complejo de Dy (Figura 3.1d) se observó que la susceptibilidad fuera de fase (χ_M'') tiene una fuerte dependencia con la frecuencia, característica de los SMM.

Posteriormente, Aliaga-Alcalde et al. publicaron las propiedades magnéticas de otros complejos con el ligando 9Accm. [123] En este trabajo se estudiaron las propiedades de un monómero de Mn^{II} (Figura 3.1b) y de una cadena 1D en las que los iones Mn^{II} se encuentran unidos a los ligandos 9Accm, y estas unidades se enlazan entre sí mediante un puente formado por 4,4'-bipiridina ($[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{9Accm})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$). En ambos casos, los valores de $\chi_M T$ son de 4.68 y 4.65 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 300 K, respectivamente, lo esperado para sistemas con $S = 5/2$ ($\chi_M T = 4.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, asumiendo $g = 2.00$). Además, en el caso de la cadena, se observa que al disminuir la temperatura hasta 3 K el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta 3.58 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, lo que da cuenta de una interacción antiferromagnética débil.

Finalmente, en un tercer artículo, Aliaga-Alcalde et al. [40] reportan dos complejos de Co^{II} con el ligando 9Accm, que se diferencian entre sí por que poseen dos ordenamientos distintos de los ligandos con respecto al ion central. En el primer complejo (Figura 3.1c), los ligandos curcuminoides se encuentran en una disposición *trans*, mientras que en el se-

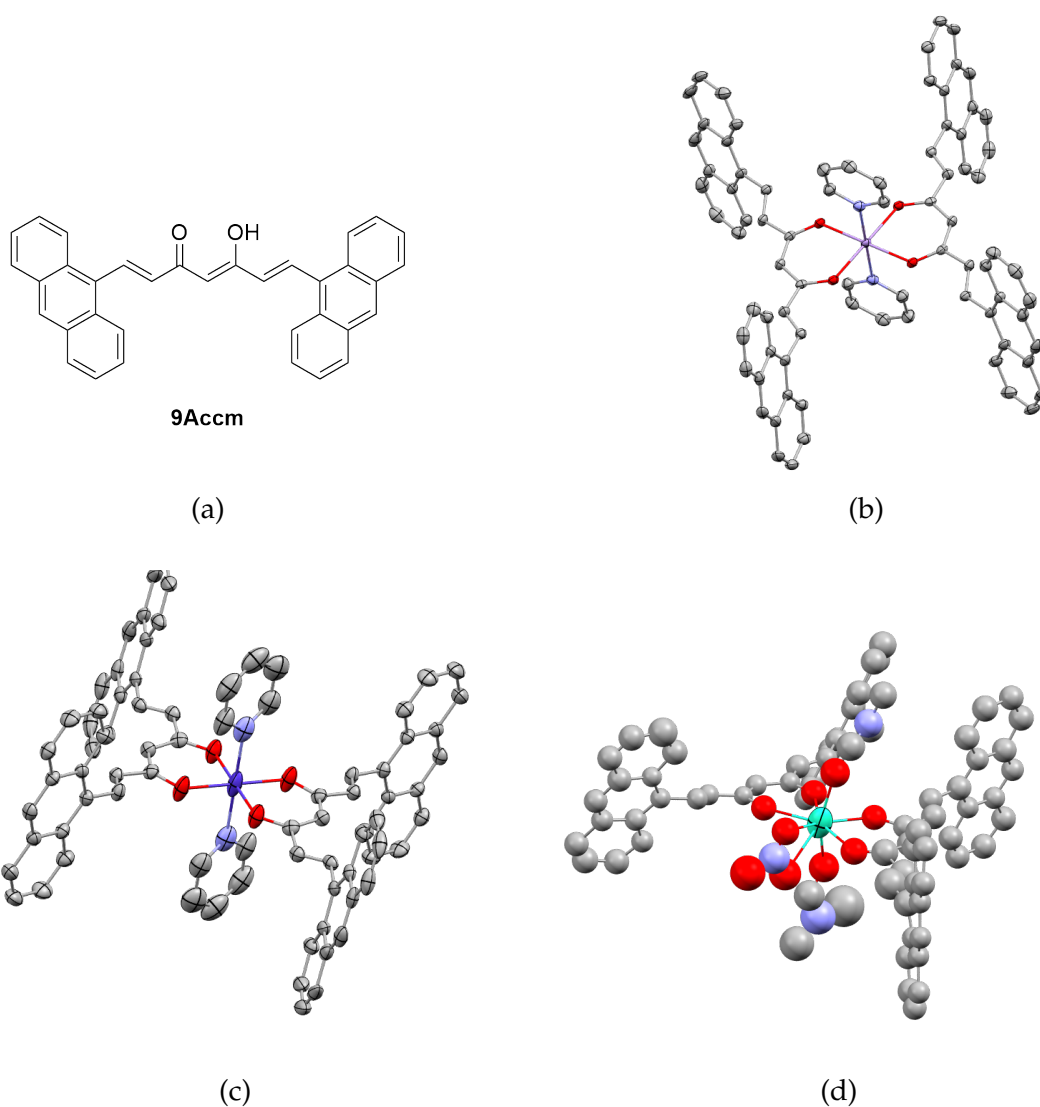


Figura 3.1: (A) Esquema de la estructura del ligando 9Accm. (B) Complejo $[\text{Mn}^{\text{II}}(9\text{Accm})_2(\text{py})_2]$. (C) Complejo $[\text{Co}(9\text{Accm})_2(\text{py})_2]$. (D) Complejo $[\text{Dy}(9\text{Accm})_2(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]$. [40, 111, 123]

gundo (Figura 3.2a) los ligandos 9Accm se encuentran en una disposición *cis*. Este cambio en la geometría de los complejos afecta las propiedades magnéticas. Si bien, los valores de $\chi_M T$ a 300 K son similares (2.77 y $2.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, para el complejo *trans* y *cis*, respectivamente), ambos son más altos que lo esperado para un sistema $S = 3/2$ debido a la contribución espín-órbita.

Como se puede apreciar en la Figura 3.2b el complejo $[\text{Co}(9\text{Accm})_2(2,2'\text{-bipy})]$ presenta un χ_M'' dependiente de la frecuencia al aplicarse un campo magnético externo de 0.07 T . Un fenómeno similar se observa para el complejo $[\text{Co}(9\text{Accm})_2(\text{py})_2]$, comprobándose que ambos son SMM. Finalmente, es interesante notar que los valores del parámetro D son de $+74 \text{ cm}^{-1}$ para el complejo *trans* y de $+24 \text{ cm}^{-1}$ para el complejo *cis*, lo que enfatiza los cambios que se producen en las propiedades magnéticas, al variar la esfera de coordinación.

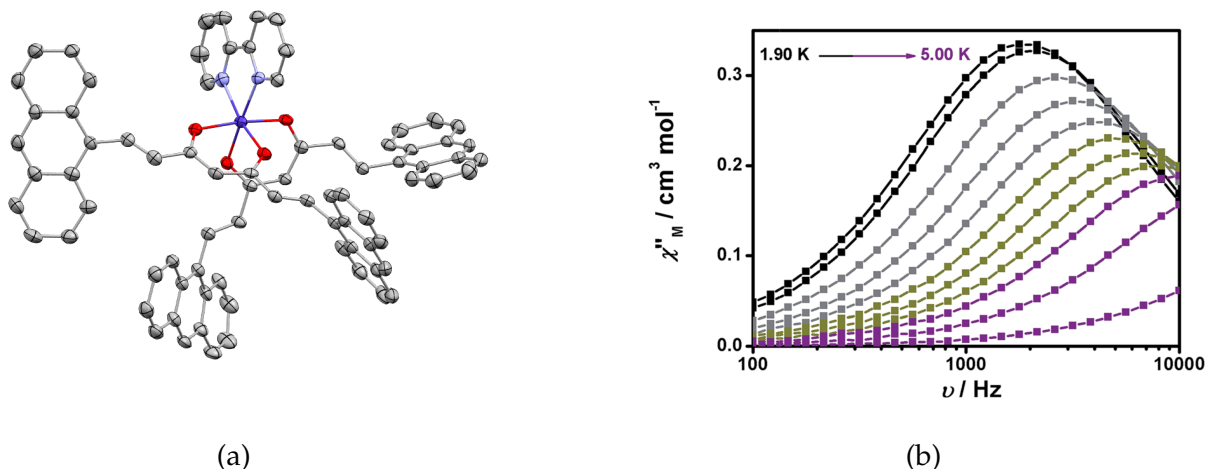


Figura 3.2: (A) Estructura cristalina del complejo [Co^{II}(9Accm)₂(2,2'-bipy)]. (B) Gráfico de χ''_M vs. ν donde se observa la dependencia con la frecuencia. [40]

3.2. Discusión y Resultados

3.2.1. Propiedades magnéticas de los complejos ML_2 (III y IV)

Los datos de la susceptibilidad magnética en estado sólido, a temperatura variable, usando un campo de 0.3 T, fueron obtenidos de muestras policristalinas de los compuestos **III** y **IV**. Los resultados se encuentran graficados en la Figura 3.3. Los ajustes de las curvas se llevaron a cabo usando el programa PHI. [165] Las mediciones de susceptibilidad magnética dependientes de la temperatura de los complejos **III** y **IV** presentan un comportamiento característico de una especie de Mn^{II} mononuclear. El valor de $\chi_M T$ a 300 K es 4.58 cm³mol⁻¹K para el complejo **III** y 4.80 cm³mol⁻¹K para el compuesto **IV**, bastante similares a lo esperado para un sistema con $S = 5/2$ magnéticamente aislado. Al enfriarse decrece suavemente hasta los 13 K (4.35 y 4.70 cm³mol⁻¹K, respectivamente), a partir de este punto se observa un aumento en la susceptibilidad magnética de ambos complejos alcanzando un máximo a 7 K (4.43 y 4.80 cm³mol⁻¹K para **III** y **IV**, respectivamente). Finalmente, la susceptibilidad decae hasta los 4.17 cm³mol⁻¹K y 4.55 cm³mol⁻¹K a 2 K, respectivamente. Este aumento en la susceptibilidad se podría explicar considerando un acoplamiento ferromagnético intermolecular, tal como se observa en el valor de zJ obtenido del ajuste. Los parámetros que mejor ajustaron para los complejos **III** y **IV** fueron para $|D| = 0.00 \pm 0.01$ cm⁻¹, $g = 2.010 \pm 0.001$, $zJ = 0.0006$ cm⁻¹, y $TIP = 641 \cdot 10^{-6}$ cm³mol⁻¹; y, $|D| = 4.40 \pm 0.01$ cm⁻¹, $g = 2.060 \pm 0.001$, $zJ = 0.065$ cm⁻¹, y $TIP = 674 \cdot 10^{-6}$ cm³mol⁻¹, respectivamente.

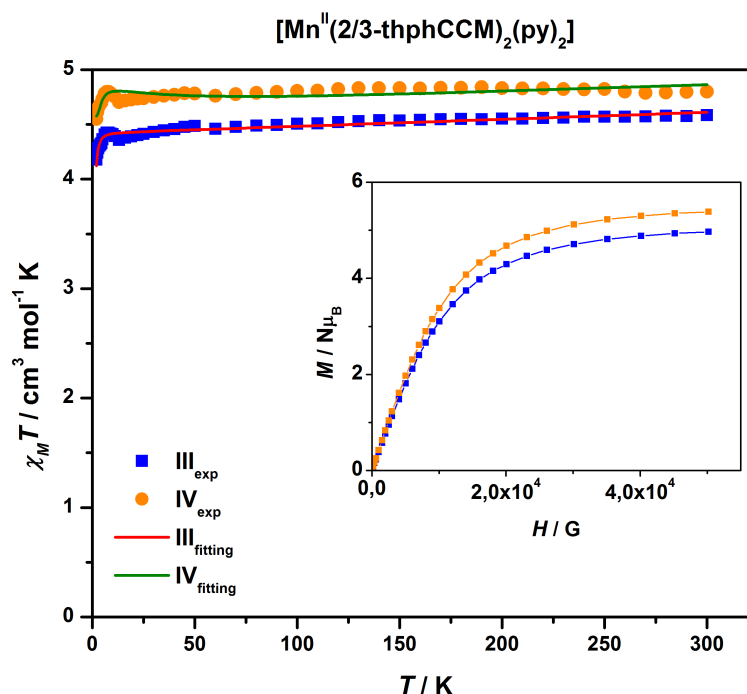


Figura 3.3: $\chi_M T$ vs. T para los complejos III y IV. Inserto se muestran las curvas de $M/N\mu_B$ vs. H .

En todos los casos, los valores de D vienen dados en valor absoluto, debido a que la susceptibilidad magnética no es muy sensitiva a su signo; valores negativos de D también pueden dar buenos ajustes (sin variar los demás parámetros) y otras técnicas deben ser utilizadas para analizar su signo. Para el complejo III el valor de $|D|$ coincide con lo esperado, considerando que el ion Mn^{II} es isotrópico, sin embargo, el valor de $|D|$ para el complejo IV, y los valores del TIP en ambos complejos se desvían de los valores esperados.

3.2.2. Propiedades magnéticas de los complejos M_4L_4 (IX y X)

En la Figura 3.4 se presentan los gráficos de $\chi_M T$ vs. T para los complejos de $[Co_4^{(II,III)}(2\text{-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (IX) y $[Co_4^{(II,III)}(3\text{-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (X). Como se puede observar, a 300 K se observa un valor de $\chi_M T$ de $9.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $10.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para los complejos IX y X, respectivamente. Para interpretar ambos resultados se propuso en un principio, que en ambos complejos tanto los átomos de Co^{II} como los de Co^{III} son de alto espín, por lo que la $\chi_M T$ esperada debería ser de $9.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, similar al resultado experimental. Para comprobar esta teoría, el Prof. Daniel Aravena de la Universidad de Santiago realizó cálculos teóricos, con el fin de comprender mejor el sistema. Tal como se muestra en la Figura 3.5, la configuración más estable que se encontró es aquella que posee dos Co^{II} de alto espín ($S = 3/2$), mientras que los otros dos Co^{III} se encuentran en una configuración de bajo espín ($S = 0$), contrario a lo propuesto inicialmente. A partir de este estudio se concluyó que la $\chi_M T$ observada a temperatura ambiente en ambos complejos se puede explicar considerando la anisotropía magnética local de los iones de Co^{II} . [166]

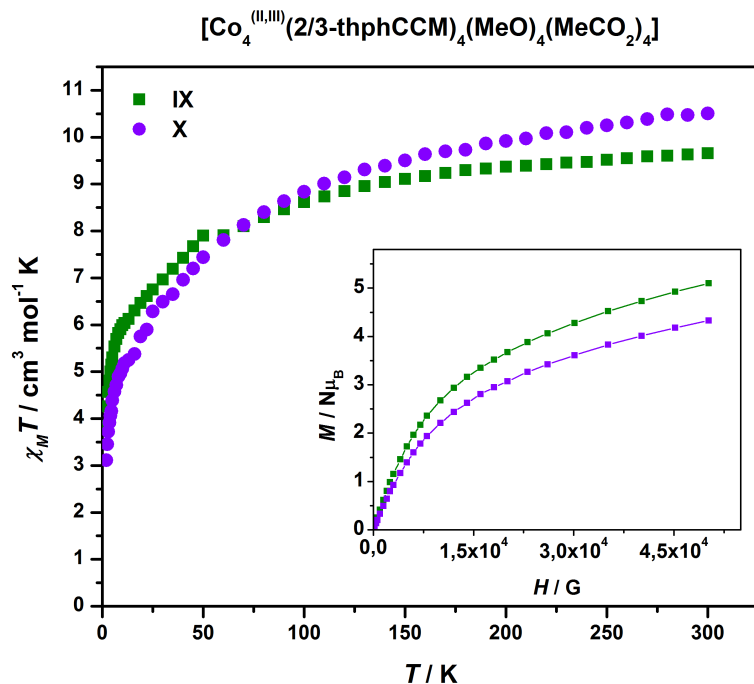


Figura 3.4: $\chi_M T$ vs T para los complejos IX y X. Inserto se muestran las curvas de $M/N\mu_B$ vs H .

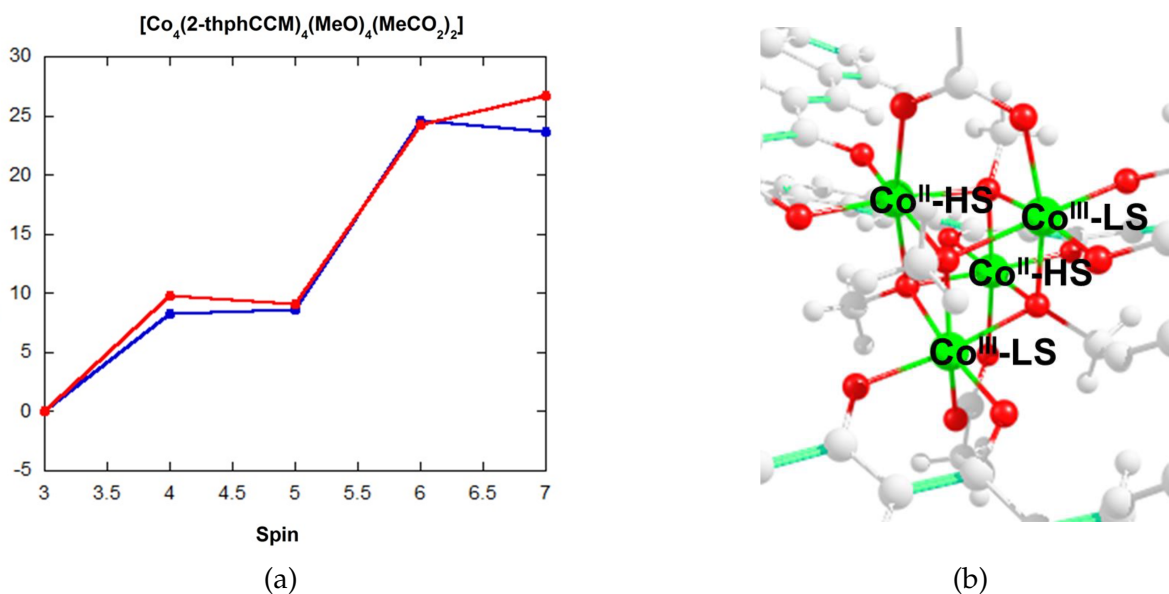


Figura 3.5: (A) Energía relativa del sistema representativo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{2-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ para cada uno de los valores posibles de espín (la configuración $S = 3$ se asignó con una energía de $0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). (B) Representación esquemática del centro Co_4O_4 , con los respectivos estados de oxidación y de espín para cada átomo de Co (en verde).

3.3. Conclusiones

La caracterización magnética de los dos complejos de Mn indica que poseen un estado basal de espín $S = 5/2$, con diferencias en los parámetros anisotrópicos, debido a las diferencias en los ligandos que componen al complejo.

En el caso de los complejos tetraméricos de Co se observa una $\chi_M T$ mayor a la esperada para un sistema $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$. En un principio se propuso que los centros de Co^{III} poseían una configuración de alto espín; sin embargo, cálculos teóricos apuntan a que el alto valor de $\chi_M T$ se explica considerando la anisotropía magnética local de los iones de Co^{II} .

3.4. Parte experimental

Las medidas magnéticas se tomaron de muestras policristalinas en un magnetómetro SQUID-MPMS-XL Quantum Design en un rango de trabajo de 2 – 300 K en la Unitat de Mesures Magnètiques de la Universitat de Barcelona. El campo magnético externo utilizado en las medidas fue de 0.5 T para los complejos **IX** y **X** y de 0.3 T para los complejos **III** y **IV**. La corrección diamagnética se evaluó a partir de las constantes de Pascal.

Capítulo 4

Propiedades opto-electrónicas de los sistemas curcuminoides

4.1. Introducción

Con el fin de estudiar las propiedades de transporte de carga de los sistemas obtenidos nos interesa encontrar los valores de las energías para el HOMO y el LUMO. Esto debido a que, por lo general, es posible comparar cualitativamente los valores de conductancia de los sistemas estudiados con las propiedades opto-electrónicas de dichos sistemas. [79] Para el estudio y poder estimar estas propiedades se utilizaron dos técnicas: espectroscopia UV-Vis y electroquímica. Ambas técnicas nos entregan datos sobre la estructura electrónica de los sistemas estudiados. Por un lado, la espectroscopia UV-Vis nos entrega información sobre las transiciones entre los niveles electrónicos de un compuesto, permitiendo así conocer, entre otras cosas, la diferencia energética entre los orbitales frontera. Mientras que las técnicas electroquímicas, al explorar el efecto ocasionado por el paso de una corriente eléctrica, nos permite conocer las energías del HOMO y del LUMO.

En la literatura existen estudios previos sobre las propiedades opto-electrónicas de la curcumina principalmente, y en menor medida, de otros sistemas curcuminoides. [38, 44, 167, 168] En el caso de la curcumina, estos estudios apuntan principalmente a dilucidar los mecanismos mediante los cuales la curcumina actúa como antioxidante y/o antibacteriano. Los curcuminoides en general presentan dos anillos aromáticos unidos simétricamente mediante una cadena conjugada, con un grupo β -dicetona central, que en su conjunto le confieren propiedades opto-electrónicas a estos sistemas. El grupo β -dicetona es el responsable de la transferencia intramolecular del átomo de hidrógeno llevando a distintas conformaciones dentro del tautomerismo ceto-enólico, las cuales pueden existir en diferentes conformaciones *cis* y *trans* (Figura 4.1).

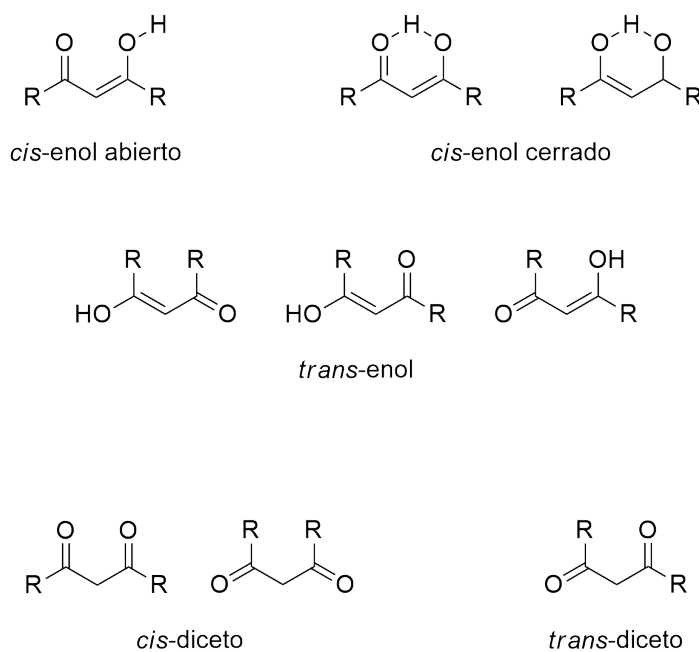


Figura 4.1: Posibles tautómeros ceto-enol y sus formas *cis-trans*

Sin embargo, estudios de difracción de rayos-X en estado sólido, [39, 54-57] estudios de RMN en solución, [36, 37] y cálculos DFT, [169-171] indican que la forma *cis-enol* le da al sistema mayor estabilización y permite la deslocalización de los electrones en el sistema π provenientes de los anillos aromáticos.

Los sistemas curcuminoides son prácticamente insolubles en agua, pero son bastante solubles en solventes como metanol, etanol, DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , MeCN, entre otros. En estos solventes, la curcumina presenta máximos de absorción entre 408 y 434 nm, con absorptividades molares entre 20000-50000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. En solvente polares, el espectro es ancho y carece de estructura, pero en solventes apolares, es posible observar la estructura vibracional. [38] Se consideró inicialmente que la banda de absorción a ≈ 410 -434 nm correspondía a una transición $n \rightarrow \pi^*$, pero estudios posteriores han confirmado la naturaleza $\pi \rightarrow \pi^*$ de esta transición. [41] Los estudios de espectroscopia de absorción UV-Vis en otros sistemas curcuminoides confirman que estas características se extienden al resto de la familia, incluyendo los respectivos complejos metálicos. [39, 40, 108, 122, 123] En el caso de los complejos con BF_2 , se ha reportado que poseen absorptividades molares (ϵ) bastante altas junto a un corriente batocrómico notable, lo que es característico de transiciones mediante transferencia de carga intramolecular (ICT) en sistemas Dador-Aceptor-Dador. [136] Cabe destacar que hasta la fecha no se han reportado estudios en sistemas curcuminoides de tipo pirazol/isoxazol.

En cuanto a la fluorescencia de estos sistemas en solución, históricamente se ha estudiado la curcumina con fines analíticos en la industria alimentaria y para la detección de boro en suelos. [172] También se ha estudiado la fluorescencia en una serie de solventes orgánicos, encontrándose que tanto la forma del espectro, el máximo de emisión y el rendimiento cuántico son muy sensibles a la naturaleza del solvente utilizado. En particular, el corrimiento de Stokes varía significativamente entre 2000 y 6000 cm^{-1} en función del

solvente empleado. [47, 48, 51, 52] Las características de la fluorescencia en los sistemas curcuminoides puede entenderse al considerar el tautomerismo ceto-enólico. En solventes apróticos, tales como hexano o CH_2Cl_2 , el estado excitado se encuentra en la forma *cis*-enólica con una estructura rígida que impide vibraciones fuera del plano, y, por lo tanto, el corrimiento de Stokes es mínimo. [52] En solventes dadores o aceptores de protones, tales como MeOH o DMSO, el corrimiento de Stokes es mucho mayor. Debido a la capacidad para formar puentes de hidrógeno intermoleculares, estos solventes pueden inducir cambios en la conformación del estado excitado aumentando las vibraciones fuera del plano.

Estudios de decaimiento fluorescente dan cuenta de un fenómeno complejo, proponiéndose que una isomerización *cis/trans* o una transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (*ESIPT = Excited state intramolecular proton transfer*), serían responsables del rápido decaimiento fluorescente de la curcumina (Figura 4.2). [47, 52] Los complejos con BF_2 presentan rendimientos cuánticos mayores (efecto *CHEF*). Este comportamiento se explicaría debido a que al remover el protón del sistema β -dicetona y reemplazarlo por el grupo BF_2 se elimina el mecanismo ESIPT. Además, en el caso de los complejos con BF_2 se ha observado que algunos emiten en el infrarrojo cercano (*NIR = Near Infrared*). [118, 119, 173] Este corrimiento batocrómico está asociado, al menos en estado sólido, al empaquetamiento resultante de las moléculas. [119]

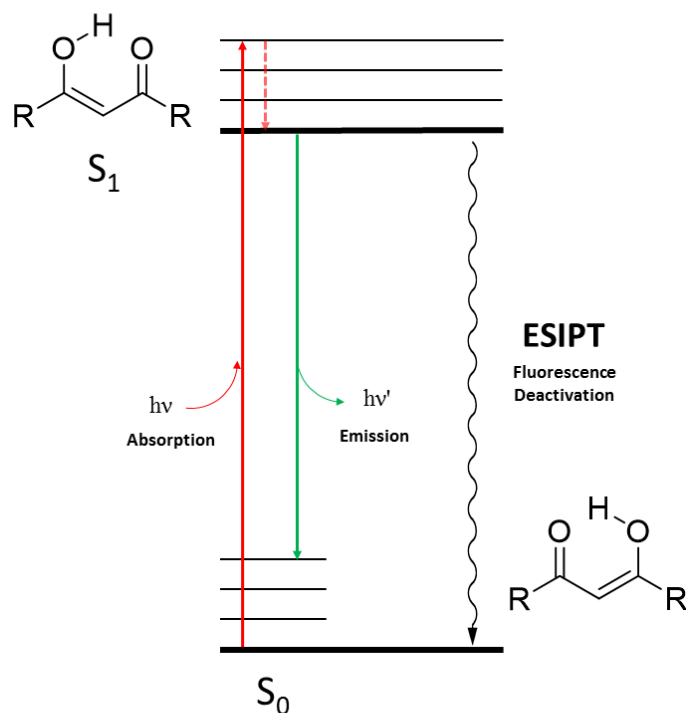


Figura 4.2: Mecanismo ESIPT de desactivación de la fluorescencia en sistemas ceto-enólicos.

Por otro lado, en el caso de los complejos con metales paramagnéticos se observa un

efecto de *quenching* (CHQF), debido a la interacción existente con los electrones desapareados del centro metálico. [133-135]

En cuanto a técnicas electroquímicas, a los estudios sobre usos analíticos [174] se suman trabajos que utilizan estas técnicas para estudiar las propiedades antioxidantes de la curcumina y algunos derivados. [175, 176] Para el caso de la curcumina se observan dos procesos de oxidación irreversibles, uno a 0.842 V y otro a ≈ 1 V, mientras que para la dimetoxicurcumina (el grupo fenol del anillo aromático ha sido reemplazado por un grupo metoxi), sólo se observa un proceso a 1.0 V. Esto indicaría que el pico a 1.0 V corresponde a la oxidación del grupo $-\text{CH}_2-$ en la β -dicetona. [176]

Para otros ligandos curcuminoides, suelen observarse procesos de oxidación irreversibles a potenciales menores a 1.0 V, asociados a la sustitución aromática del sistema. [119, 177] En estos casos, es interesante notar que la inclusión de grupos electrodoadores en el sistema aromático desplaza el primer potencial de oxidación hacia menores voltajes. En el caso de compuestos de coordinación, se observa que los picos observados están controlados por la naturaleza del ligando utilizado. [108, 178] Finalmente, para el caso de los complejos de BF_2 se ha observado que el primer proceso de reducción está asociado al anillo dioxaborinano, desplazándolo a potenciales menos negativos, en comparación al respectivo ligando. [136, 177] A partir de esto, es posible concluir que el uso de sustituciones aromáticas con grupos electrodoadores, sumado a la coordinación con el grupo BF_2 dará como resultado una disminución en la brecha energética entre el HOMO y el LUMO.

4.2. Espectroscopia UV-Vis en solución

Como se menciona en la introducción de este capítulo, la espectroscopia UV-Vis en solución nos entrega información importante sobre la estructura y la distribución electrónica de los sistemas estudiados.

4.2.1. Ligandos curcuminoides 1-4

Los ligandos 1-4 (Figura 4.3) poseen diferentes anillos aromáticos en los extremos de un sistema π conjugado. En la Figura 4.4a, se presentan los espectros normalizados de los 4 ligandos, mientras que en la Tabla 4.1 se resumen los datos obtenidos. Es posible observar que los máximos de absorción se encuentran entre los 350 – 470 nm con absortividades molares en el orden de los $30000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, además se puede observar un segundo máximo de menor intensidad cercano a los 250 nm, con absortividades molares del orden de los $12000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. En base a estos resultados, es posible atribuir ambas bandas a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, de forma similar a lo que se ha reportado previamente para compuestos similares. [38-41] Las diferencias de energía en los máximos de absorción de los ligandos se atribuyen a diferencias en el grado de deslocalización de los orbitales moleculares. En el caso del ligando 2, existe un doble enlace en cada anillo de tiofeno que no participa de la conjugación, lo que explica el corrimiento de la banda de absorción hacia mayores

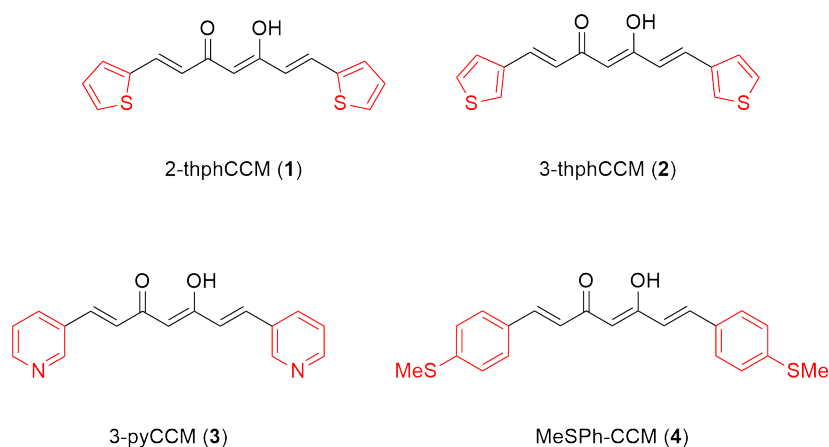


Figura 4.3: Estructuras de los ligandos curcuminoides 1-4. En rojo se destaca la modificación en los anillos aromáticos.

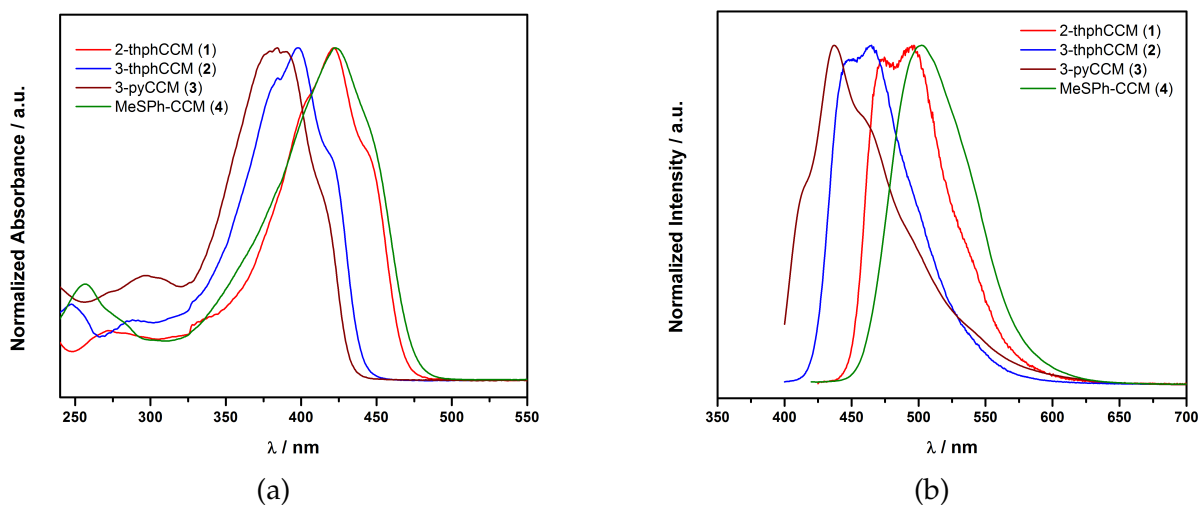


Figura 4.4: (A) Espectros de absorción normalizados de los ligandos 1-4. (B) Espectros de emisión normalizados de los ligandos 1-4. Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

energías, en comparación al ligando 1. En el caso del ligando 3 existe también un desplazamiento hipsocrómico con respecto al ligando 1, debido a que el anillo piridínico al ser π -deficiente también produce una disminución de la conjugación. Finalmente, en el caso del ligando 4, se observa un comportamiento similar al ligando 1, con un máximo de absorción a 423 nm.

Tabla 4.1: Datos de absorción y emisión de los ligandos 1-4.

	1	2	3	4
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	399	384	423
$\text{Log } \epsilon$	4.51	4.49	4.52	4.71
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	463	455	503
Corrimiento de Stokes / cm^{-1}	3551	3511	4064	3816

En cuanto a la emisión fluorescente de los ligandos **1-4** (Figura 4.4b), es posible observar tendencias similares a las observadas en los espectros de absorción, con los máximos de emisión desplazándose hacia energías superiores a medida que disminuye la conjugación de los sistemas. En general, los ligandos presentan espectros similares con desplazamientos de Stokes entre 3500 y 4000 cm^{-1} , similar a los observados en estudios previos. [47, 51, 52] Los ligandos **1** y **2** presentan bandas con estructuras similares, con máximos a 495 y 463 nm, respectivamente, mientras que los ligandos **3** y **4** presentan bandas de distinta estructura. Midiendo bajo las mismas condiciones cada ligando, se observa que la mayor intensidad de emisión fluorescente corresponde a los ligandos **1** y **4**, seguidos por el ligando **2**, y finalmente, con la menor emisión se encuentra el ligando **3**. Estas diferencias se explican considerando el efecto del anillo aromático en la conjugación de la molécula, y particularmente, en la estabilidad del tautómero preferencial. En estos compuestos predomina la forma *cis* cerrada del tautómero enólico, la cual se caracteriza por un enlace de hidrógeno entre los grupos ceto y enol (KEIHB = *Keto-Enol Intramolecular H-Bond*). Estudios mediante espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo de sistemas similares indican que el principal mecanismo de desactivación fluorescente en curcuminoides es mediante una transferencia intramolecular del átomo de hidrógeno (en el grupo β -dicetona) en el estado excitado (ESIPT, *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*). [38, 43, 44] La fuerza del KEIHB se encuentra fuertemente correlacionada con la deslocalización del sistema π ; a mayor fuerza del KEIHB, mayor es la velocidad del ESIPT y el rendimiento de la fluorescencia disminuye. [44, 52]

4.2.2. Ligandos de tipo pirazol (1a, 2a y 4a)

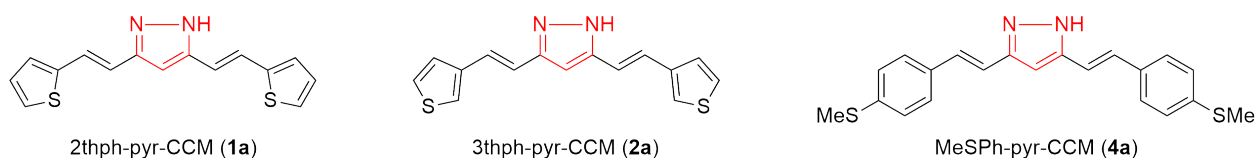


Figura 4.5: Estructuras de los derivados curcuminoides de tipo pirazol (**1a**, **2a** y **4a**).

En la Figura 4.6a se presentan los espectros de absorción de los ligandos **1a**, **2a** y **4a** (Figura 4.5), comparados con los respectivos curcuminoides de partida, mientras que en la Tabla 4.2 se presentan los datos obtenidos. Los tres ligandos de tipo pirazol presentan bandas de estructura similar, con máximos a 329, 305 y 344 nm para **1a**, **2a** y **4a**, respectivamente. Esta banda se ha asignado a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ considerando la naturaleza del ligando y las respectivas absorptividades molares. El corrimiento de la banda de absorción principal hacia el azul, en comparación a la de los ligandos curcuminoides previos, se puede explicar considerando el grado de conjugación de los ligandos. El mayor carácter aromático que se observa en el anillo de pirazol, conlleva una disminución en la deslocalización de los orbitales moleculares a lo largo de la molécula y, por tanto, un aumento en la energía requerida para producir la transición.

Los espectros de emisión de los ligandos **1a**, **2a** y **4a** se presentan en la Figura 4.6b. Al igual que para el caso de los espectros de absorción, se observa que los máximos de emisión se han desplazado hacia el azul (aproximadamente 100–120 nm). Además, al realizar

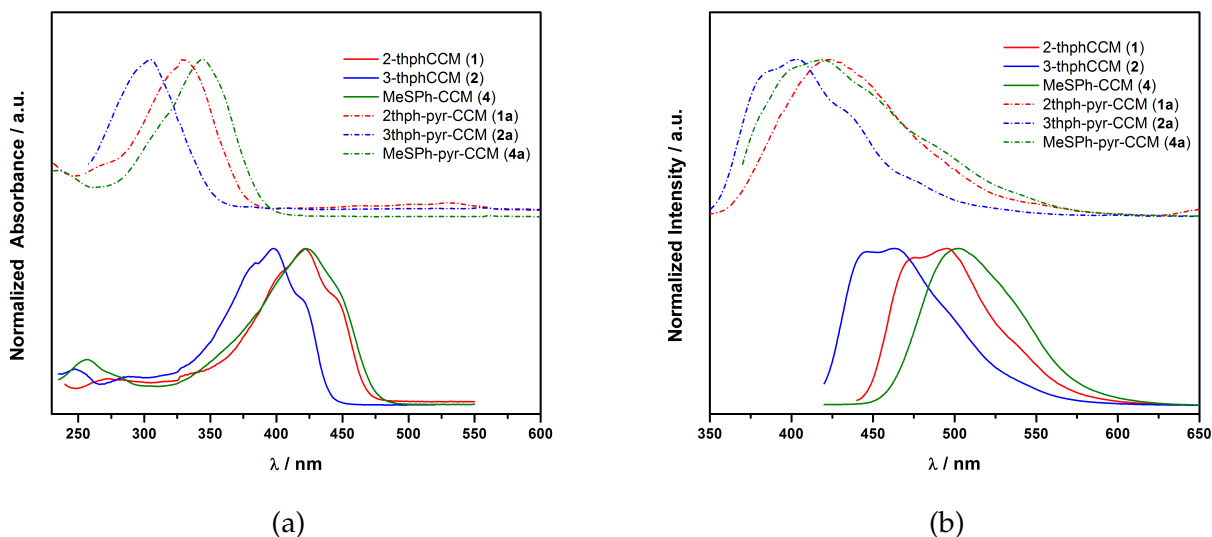


Figura 4.6: (A) Espectros de absorción normalizados de los ligandos **1a** (rojo), **2a** (azul) y **4a** (verde). (B) Espectros de emisión normalizados de los ligandos **1a** (rojo), **2a** (azul) y **4a** (verde). Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

Tabla 4.2: Datos de absorción y emisión de los ligandos **1a**, **2a** y **4a**.

	1	2	4	1a	2a	4a
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	399	423	329	305	344
$\text{Log } \varepsilon$	4.51	4.49	4.71	4.82	4.60	4.67
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	463	503	425	403	419
Corrimiento de Stokes / cm^{-1}	3551	3511	3816	6866	8027	5288

las medidas de emisión bajo las mismas condiciones (misma concentración y absorptividades molares similares), se observa que los ligandos **1a**, **2a** y **4a** presentan una menor intensidad de fluorescencia, con respecto a los ligandos curcuminoides iniciales, debido al aumento de la energía de resonancia al formarse el anillo central (ver Apéndice A, apartado A.4). Para este fenómeno se propone un mecanismo de desactivación similar al ESIPT de los ligandos curcuminoides iniciales, con la diferencia de que, en este caso, la transferencia es entre los tautómeros del pirazol.

4.2.3. Complejos de tipo $L\text{-BF}_2$ (**1b**, **2b** y **4b**)

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de absorción de los complejos **1b**, **2b** y **4b** (Figura 4.7), mientras que la Tabla 4.3 resume los datos obtenidos. Es posible apreciar, que a diferencia de los ligandos **1a**, **2a** y **4a** donde la derivatización del curcuminóide original produjo un corrimiento hipsocrómico, al formar los complejos con BF_2 la transición principal se corre hacia el rojo (corrimiento batocrómico). Los tres complejos estudiados poseen grupos donantes en ambos extremos del sistema π -conjugado, con un grupo aceptor de

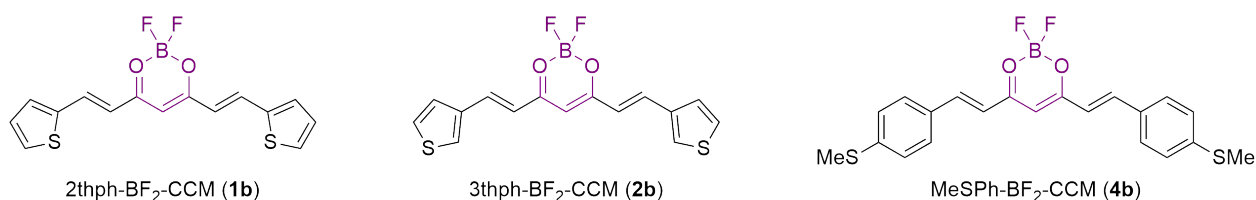


Figura 4.7: Estructuras de los complejos de BF₂ (**1b**, **2b** y **4b**).

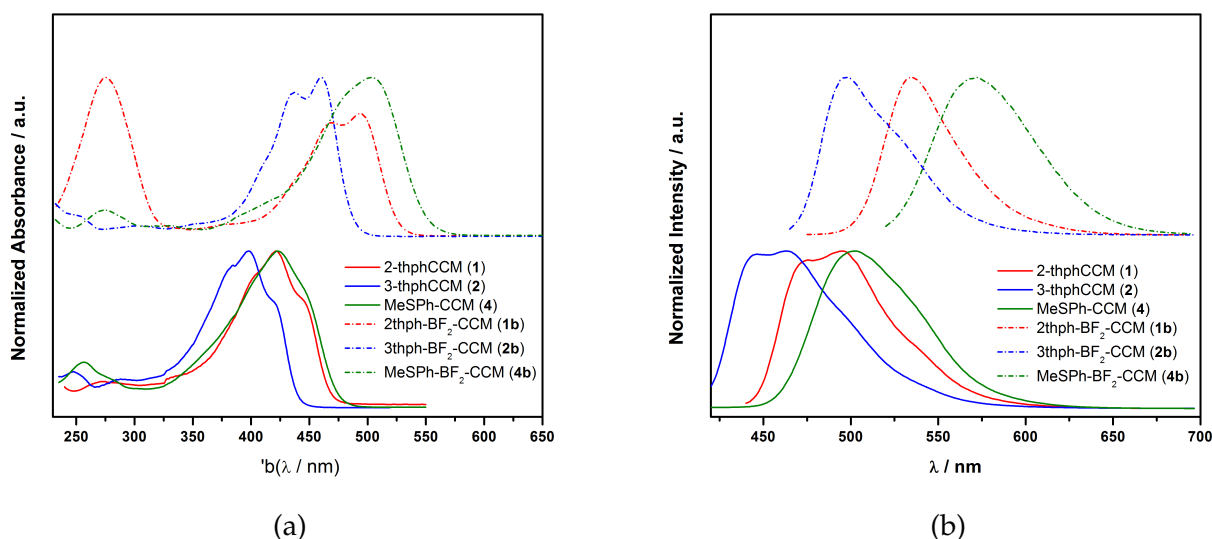


Figura 4.8: (A) Espectros de absorción normalizados de los complejos **1b** (rojo), **2b** (azul) y **4b** (verde). (B) Espectros de emisión normalizados de los complejos **1b** (rojo), **2b** (azul) y **4b** (verde). Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10⁻⁵ M en CH₂Cl₂.

electrones en el centro, formando un sistema Dador-Aceptor-Dador. [117] Los complejos **1b**, **2b** y **4b**, poseen máximos de absorción a 494, 461 y 503 nm, respectivamente, con un corrimiento aproximado de 70 nm, dando cuenta de que los tres corresponden a sistemas altamente conjugados. Además, los complejos **1b** y **4b** presentan una segunda banda de absorción en la región de los 250 nm, asignada a una segunda transición $\pi \rightarrow \pi^*$, al igual que para los ligandos **1-4**.

Tabla 4.3: Datos de absorción y emisión de los complejos **1b**, **2b** y **4b**.

	1	2	4	1b	2b	4b
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	399	423	494	461	503
$\text{Log } \epsilon$	4.51	4.49	4.71	4.82	4.84	4.78
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	463	503	534	497	572
Corrimiento de Stokes / cm⁻¹	3551	3511	3816	1516	1595	2398

En cuanto a los espectros de emisión de los complejos **1b**, **2b** y **4b** (Figura 4.8a) es posible apreciar la misma tendencia observada en sus respectivos espectros de absorción, presentando un corrimiento hacia el rojo en comparación a los ligandos **1**, **2** y **4**. Además, los espectros tomados bajo las mismas condiciones muestran que los complejos con BF₂

presentan una mayor intensidad de fluorescencia, similar a lo observado en sistemas similares (efecto *CHEF*). [117, 120] Este efecto se puede comprender al considerar que, en el caso de los ligandos originales, la presencia de un KEIHB produce una desactivación de la fluorescencia debido a un mecanismo ES IPT. En el caso de los complejos con BF_2 , la ausencia del protón en el grupo β -dicetona inhibe este mecanismo y en consecuencia aumenta la intensidad de fluorescencia relativa a los ligandos originales.

4.2.4. Complejos de tipo ML_2 (I-IV)

Tabla 4.4: Fórmulas moleculares de los complejos I-IV.

Complejo	Fórmula molecular
I	$[Fe^{III}(2\text{-thphCCM})_2(py)_2]ClO_4$
II	$[Fe^{III}(3\text{-thphCCM})_2(py)_2]ClO_4$
III	$[Mn^{II}(2\text{-thphCCM})_2(py)_2]$
IV	$[Mn^{II}(3\text{-thphCCM})_2(py)_2]$

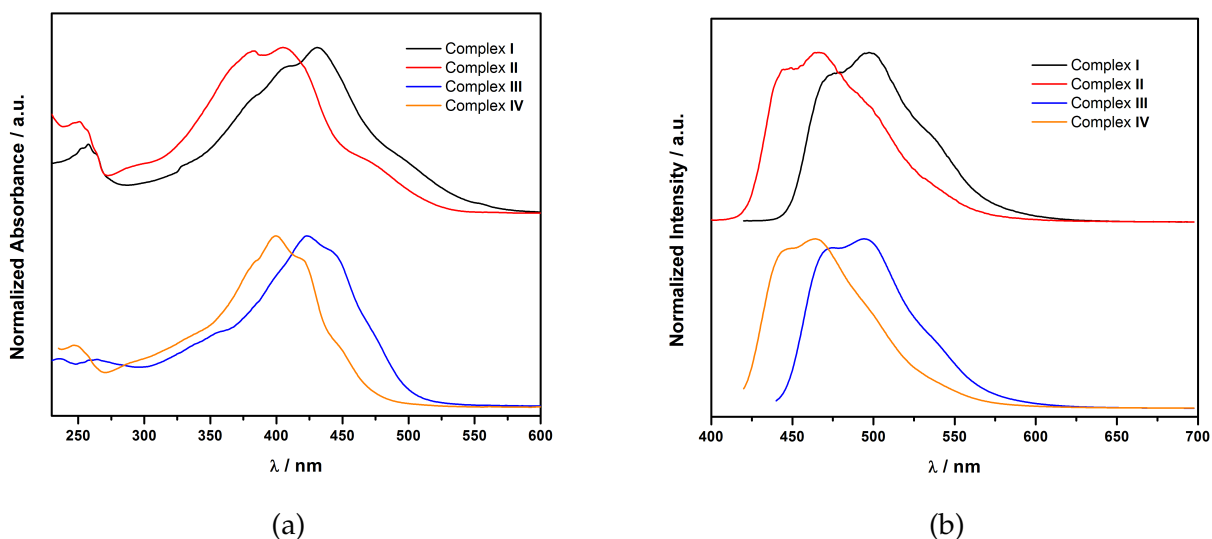


Figura 4.9: (A) Espectros de absorción normalizados de los complejos I-IV. (B) Espectros de emisión normalizados de los complejos I-IV. Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

Los espectros de absorción UV-Vis de los cuatro complejos I-IV (Tabla 4.4) se midieron en CH_2Cl_2 (concentraciones finales de 10^{-5} M) y se compararon con los ligandos libres 2-thphCCM (1) y 3-thphCCM (2), bajo las mismas condiciones. Los espectros de absorción de las cuatro muestras se presentan en la Figura 4.9a y la Tabla 4.5 resume los datos obtenidos. Los cuatro complejos presentan características similares a las observadas en los ligandos libres y en otros compuestos de coordinación que contienen curcuminoides [38-40, 111, 123, 179] con una banda intensa ($\epsilon \approx 30000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en la región de 350 – 450

nm asociada a la misma transición $\pi \rightarrow \pi^*$ observada en los respectivos ligandos curcuminoides. [38] La estructura de esta banda es observada en todos los complejos, y se traduce en la presencia de “hombros” a ambos lados del máximo de absorción. Adicionalmente, se observa una banda menos intensa en la región de 200 – 250 nm. Las bandas observadas a 431 y 423 nm para los complejos de Fe^{III} presentan un desplazamiento batocrómico con respecto a los ligandos libres, mientras que los complejos de Mn^{II} apenas si presentan desplazamientos en los máximos de absorción. Un comportamiento similar ha sido observado en sistemas 3d-CCM previamente reportados. [40, 122, 179, 180]

Tabla 4.5: Datos de absorción y emisión de los complejos I-IV.

	1	2	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	399	431	405	423	399
$\text{Log } \varepsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	4.51	4.49	4.66	4.82	4.62	4.80
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	463	498	464	498	464
Corrimiento de Stokes / cm⁻¹	3551	3511	3101	3140	3560	3480

Los espectros de emisión fueron medidos usando las soluciones descritas anteriormente, bajo excitaciones a 420 y 400 nm, para los complejos de 2-thphCCM y 3-thphCCM, respectivamente. Los complejos **I** y **III**, presentan una banda de emisión con un máximo a 498 nm (Figura 4.9b); características similares se observan para los complejos **II** y **IV**, con un máximo a 464 nm. En general, los espectros son muy similares a los de los ligandos libres (Figura 4.4b), cuyos máximos de emisión bajo idénticas condiciones son 495 y 463 nm para 2-thphCCM y 3-thphCCM respectivamente, haciendo notar el escaso efecto del centro metálico en el fenómeno de emisión con una mayor repercusión en los procesos de absorción. Sin embargo, los cuatro sistemas presentan un fenómeno de *quenching* parcial en comparación a los ligandos libres. Este hecho está relacionado a la coordinación con centros paramagnéticos (efecto *CHFQ*) y que ha sido reportado previamente en la literatura en compuestos similares. [39, 123, 180] Notablemente, los complejos de Fe^{III} presentan un efecto de *quenching* acentuado en comparación a los complejos de Mn^{II}, como se muestra en la Figura 4.10.

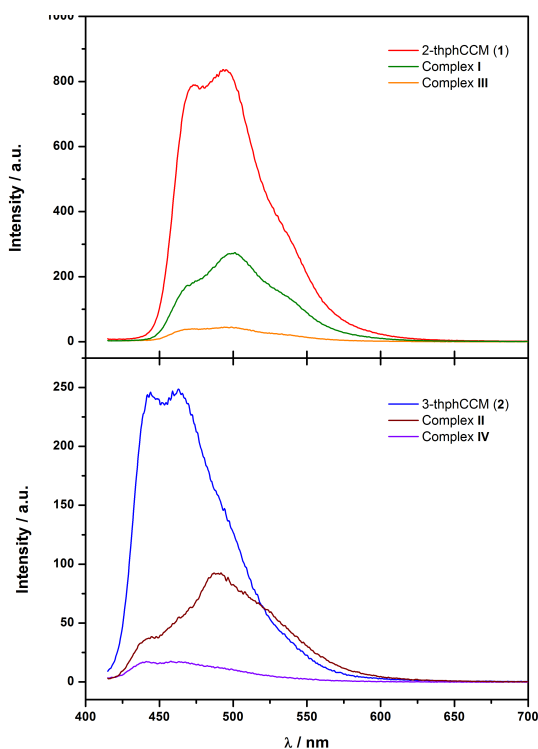


Figura 4.10: Espectros de emisión de los complejos de Fe^{III} (I y II) y de Mn^{II} (III y IV) comparados con los respectivos ligandos libres (1 y 2).

4.2.5. Complejos de tipo *MLL'* (VII y VIII)

Tabla 4.6: Fórmulas moleculares de los complejos VII y VIII.

Complejo	Fórmula molecular
VII	[Cu ^{II} (2-thphCCM)(TMEDA)]ClO ₄
VIII	[Cu ^{II} (MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO ₄

Los espectros de absorción UV-Vis de los complejos VII y VIII se midieron en CH₂Cl₂ (concentración final de 10⁻⁵ M) y se comparó con los respectivos ligandos libres 2-thphCCM (1) y MeSPh-CCM (4), bajo las mismas condiciones que los complejos anteriores. Los espectros de absorción se presentan en la Figura 4.11a y la Tabla 4.7 resume los datos obtenidos. En este caso, los complejos presentan bandas de absorción con una estructura similar a la del ligando libre, pero con un corrimiento batocrómico de 13 y 21 nm, respectivamente, dando cuenta en ambos casos de una disminución en la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO.

En el caso de la emisión fluorescente (Figura 4.11b), es posible observar que ambos complejos presentan bandas de emisión prácticamente idénticas a la de los ligandos, aun cuando se observa una disminución en la intensidad con respecto al ligando libre. Este efecto es atribuido a la presencia de un electrón desapareado, lo que provoca el efecto CHFQ.

Tabla 4.7: Datos de absorción y emisión de los complejos VII y VIII.

	1	4	VII	VIII
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	423	434	444
$\text{Log } \varepsilon$	4.51	4.71	4.60	4.64
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	503	497	507
Corrimiento de Stokes / cm⁻¹	3551	3816	2921	2799

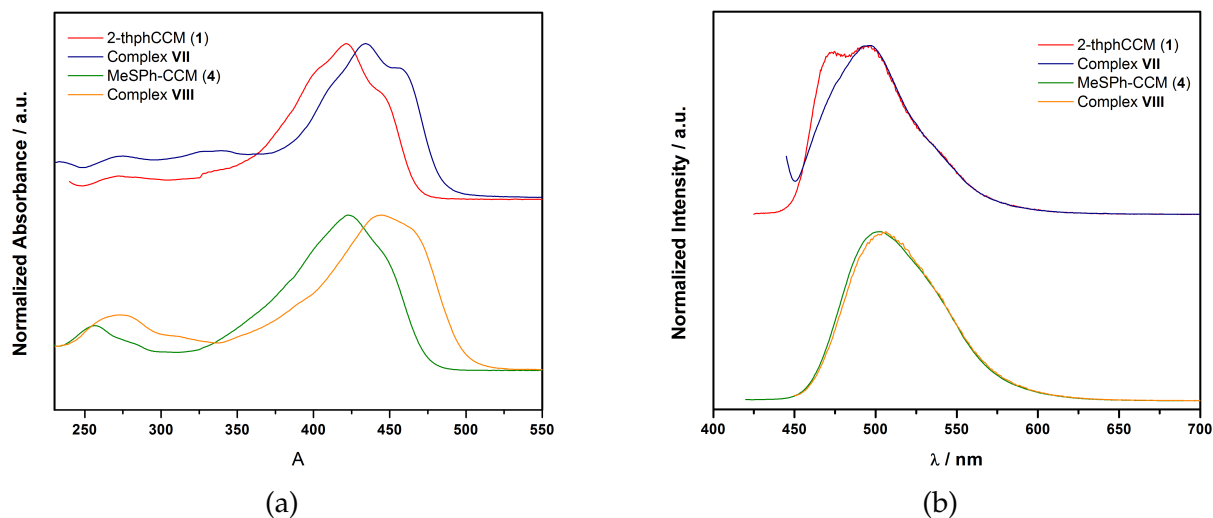


Figura 4.11: (A) Espectros de absorción normalizados de los complejos VII y VIII. (B) Espectros de emisión normalizados de los complejos VII y VIII. Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

4.2.6. Complejos de tipo M_4L_4 (IX y X)

Tabla 4.8: Fórmulas moleculares de los complejos IX y X.

Complejo	Fórmula molecular
IX	$[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{2-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$
X	$[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

En la Figura 4.12a se presentan los espectros de absorción de los complejos IX y X (Tabla 4.8), comparados con los respectivos ligandos curcuminoides de partida, mientras que en la Tabla 4.9 se presentan los datos obtenidos. Al igual que en el caso de los espectros de absorción de los complejos I-IV, es posible observar que la absorción por parte del ligando es la que predomina, con un ensanchamiento de la banda de absorción en el complejo X. Las absorptividades molares continúan estando en el mismo orden de magnitud. Se observa además un pequeño corrimiento hipsocrómico (1–2 nm).

En la Figura 4.12b se presenta el espectro de emisión de los complejos IX y X, y el de los respectivos ligandos libres (1 y 4). En este caso, al igual que para los complejos I-IV, se observa que la coordinación a metales no distorsiona la forma de la banda de

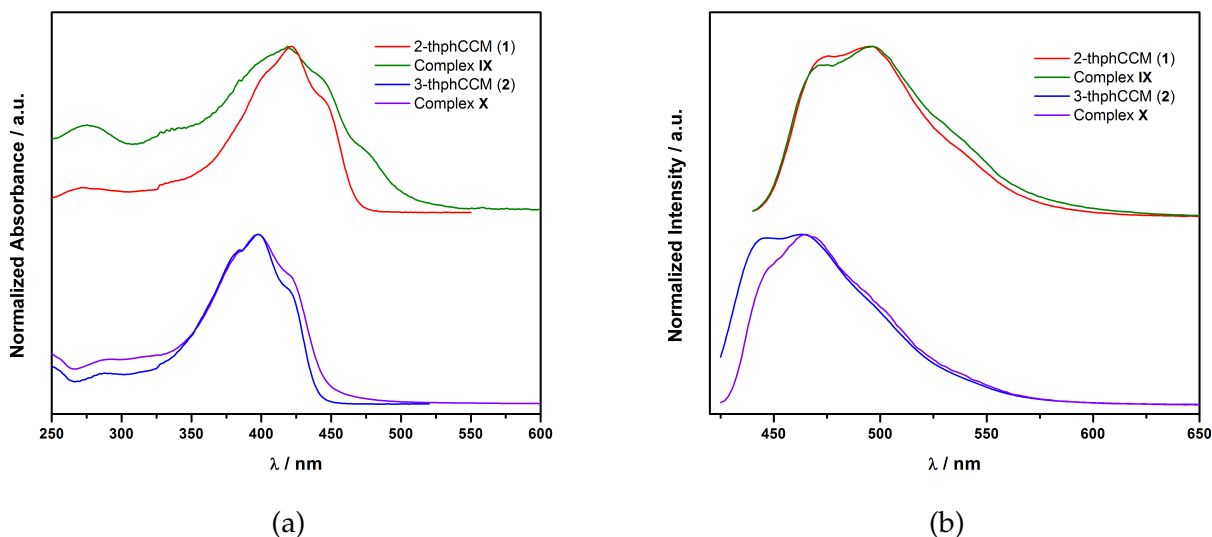


Figura 4.12: (A) Espectros de absorción normalizados de los complejos IX y X. (B) Espectros de emisión normalizados de los complejos IX y X. Todas las mediciones se realizaron en soluciones 10^{-5} M en CH_2Cl_2 .

Tabla 4.9: Datos de absorción y emisión de los complejos IX y X.

	1	2	IX	X
$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	421	399	419	398
$\text{Log } \varepsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	4.51	4.49	4.16	4.12
$\lambda_{\text{em,máx}} / \text{nm}$	495	463	496	465
Corrimiento de Stokes / cm^{-1}	3551	3511	3705	3652

emisión. Los máximos de emisión se registran a 496 y 465 nm para los complejos IX y X, respectivamente. Finalmente, los desplazamientos de Stokes se encuentran dentro del mismo rango, dando cuenta de la geometría del estado excitado no es muy diferente a la del estado basal.

4.3. Espectroscopia UV-Vis en estado sólido

En el estado sólido es posible obtener espectros de reflectancia difusa a partir de los cuales es posible obtener la separación energética entre el HOMO y el LUMO. En la Figura 4.14 se observan los espectros de reflectancia difusa de los compuestos estudiados, cuyas estructuras se presentan en la Figura 4.13.

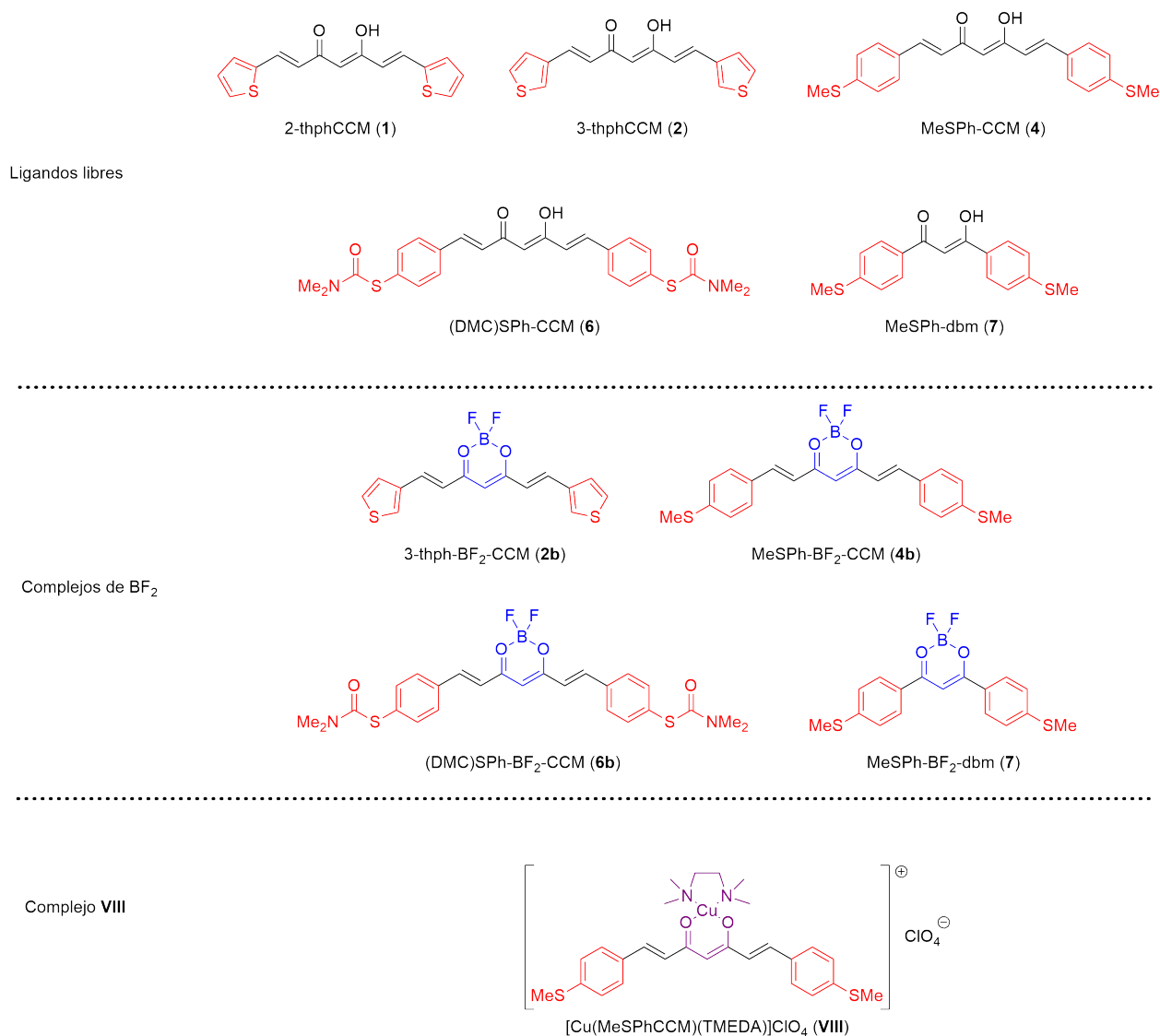


Figura 4.13: Estructuras de los compuestos analizados mediante UV-Vis en estado sólido.

Como se explica en el Apéndice A, dentro de los factores que afectan la brecha energética entre los orbitales frontera de un compuesto dado se encuentran las interacciones intermoleculares, las que pueden o no ser relevantes. Por eso, para facilitar la discusión de los resultados obtenidos es que se dividieron las moléculas estudiadas en cuatro grupos: (A) curcuminoides con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**, Figura 4.14a); (B) curcuminoides con el grupo MeSPh- (**4**, **4b** y **VIII**, Figura 4.14b); (C) curcuminoides con el grupo (DMC)SPh- (**6** y **6b**, Figura 4.14c); y, (D) derivados curcuminoides de cadena corta (**7** y **7b**, Figura 4.14d).

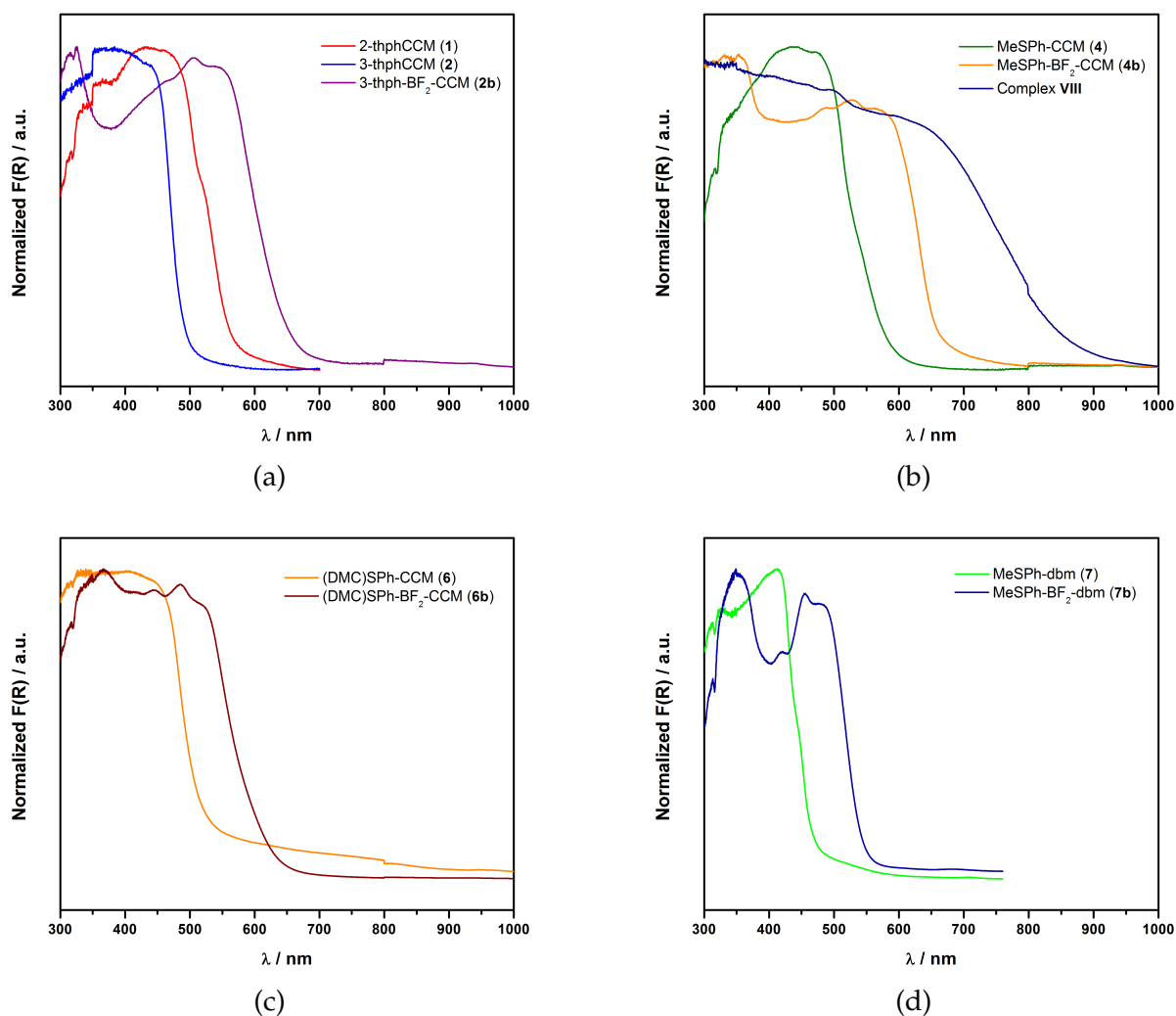


Figura 4.14: (A) Espectros de reflectancia difusa de los compuestos **1**, **2** y **2b**. (B) Espectros de reflectancia difusa de los compuestos **4**, **4b** y **VIII**. (C) Espectros de reflectancia difusa de los compuestos **6** y **6b**. (D) Espectros de reflectancia difusa de los compuestos **7** y **7b**.

Usando el método gráfico descrito en el Apéndice A, fue posible determinar la diferencia energética entre los orbitales frontera para los diez compuestos estudiados. Estos resultados se resumen en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Brecha energética HOMO-LUMO de los compuestos estudiados mediante reflectancia difusa.

	Grupo A			Grupo B			Grupo C		Grupo D	
	1	2	2b	4	4b	VIII	6	6b	7	7b
λ / nm	468	441	641	577	661	859	521	610	467	545
E_g^{op} / eV	2.65	2.81	1.93	2.15	1.88	1.44	2.38	2.03	2.66	2.27

4.3.1. Sistemas con anillos de tiofeno (1, 2 y 2b)

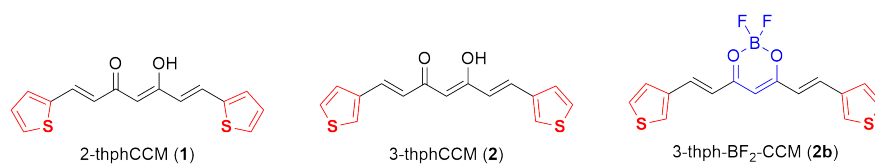


Figura 4.15: Estructuras de los sistemas con anillos de tiofeno (1, 2 y 2b).

En el primer grupo, es posible observar que el complejo **2b** posee la menor diferencia de energía entre los orbitales frontera, lo cual coincide con los resultados obtenidos a partir de los espectros de absorción UV-Vis en solución y con lo que se espera para este complejo, ya que la incorporación del grupo BF_2 a la molécula se traduce en aumento de la deslocalización electrónica y la consiguiente disminución en la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO. En cuanto a la diferencia entre el ligando **1** y **2**, esta se explica de la misma forma que en el caso de los espectros en solución: el ligando 3-thphCCM (**2**) posee un grado de deslocalización electrónica menor que el ligando 2-thphCCM (**1**).

4.3.2. Sistemas con el grupo MeSPh- (4, 4b y VIII)

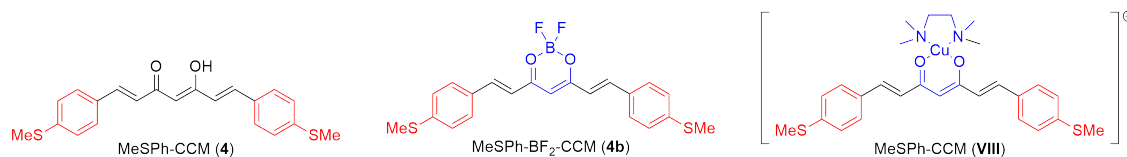


Figura 4.16: Estructuras de sistemas con el grupo MeSPh- (4, 4b y VIII).

Por otro lado, para el segundo grupo de compuestos (aquellos que poseen un grupo MeSPh- en las posiciones aromáticas), se observa una tendencia similar al caso anterior, donde el complejo **4b** posee una brecha energética HOMO-LUMO menor que el ligando libre (**4**). En ambos casos, se observa un corrimiento batocrómico pronunciado (entre 100 y 200 nm de diferencia para los pares **2/2b** y **4/4b**). Sin embargo, para el caso del complejo **VIII** se observa una diferencia de energía mucho menor, lo que no coincide con los resultados obtenidos a partir de los espectros de absorción. Se postula que, para este complejo, las interacciones intermoleculares cobran mayor relevancia en las propiedades opto-electrónicas.

4.3.3. Sistemas con el grupo (DMC)SPh- (6 y 6b)

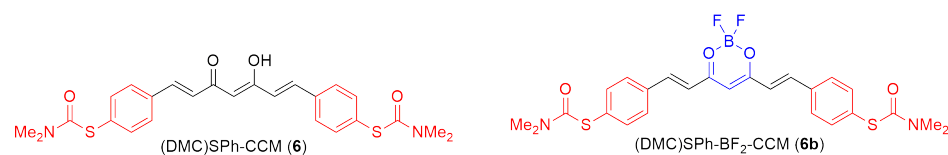


Figura 4.17: Estructuras de sistemas con el grupo (DMC)SPh- (6 y 6b).

Para los compuestos **6** y **6b** se observan valores similares a los sistemas curcuminoides previamente estudiados, mientras que la coordinación al grupo BF₂ vuelve a producir un desplazamiento batocrómico cercano a los 90 nm. La presencia del grupo dimetilcarbamato influye en las propiedades opto-electrónicas, observándose que ambos compuestos presentan brechas energéticas HOMO-LUMO mayores en comparación a los sistemas con el grupo MeSPh- (**4** y **4b**), lo que coincide con el hecho de que el grupo DMC posee un mayor carácter electro-atractor versus el grupo metilo de los sistemas **4** y **4b**.

4.3.4. Sistemas de cadena corta (7 y 7b)

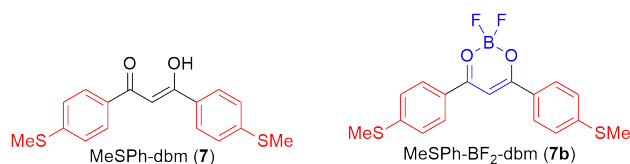


Figura 4.18: Estructuras de sistemas de cadena corta (7 y 7b).

Finalmente, para los compuestos **7** y **7b** se observa que ambos poseen transiciones a mayores energías en comparación a los compuestos **4** y **4b**, considerando que ambos poseen los mismos grupos funcionales excepto por la ausencia de enlaces dobles. El hecho de que para estos compuestos aumente la diferencia de energía HOMO-LUMO observada se puede explicar considerando que el sistema conjugado, posee una extensión menor debido a la ausencia del sistema olefínico, causando un aumento en la separación de los orbitales frontera. Por otro lado, los anillos aromáticos de ambos sistemas (**7** y **7b**) no se encuentran en el mismo plano que el resto de la molécula (esto se deduce de las estructuras cristalinas de compuestos similares), [181-185] al aumentar el ángulo diedro disminuye la deslocalización del sistema π (ver Ecuación A.40 en el Apéndice A).

4.4. Voltametría Cíclica y de Pulso Diferencial

Tal como se menciona en la introducción de este capítulo, tanto la voltametría cíclica (CV) como la voltametría de pulso diferencial (DPV) nos permite analizar las propiedades *redox* de los sistemas estudiados, y así estimar las energías del HOMO y del LUMO. Las Figuras 4.19-4.21 muestran las curvas de CV y DPV de: 1) sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**); 2) sistemas basados en el ligando MeSPh-CCM (**4**, **4b** y **VIII**); y 3) sistemas de cadena corta (**7** y **7b**), mientras que en la Tabla 4.11 se resumen los datos obtenidos.

Tabla 4.11: Datos electroquímicos de los compuestos **1**, **2**, **2b**, **4**, **4b**, **VIII**, **7** y **7b**, referenciados a Fc/Fc⁺.

	1	2	2b	4	4b	VIII	7	7b
1 ^{ra} oxidación, DPV	+0.87	+0.95	+0.84	+0.30	+0.43	+ 0.23	+0.52	+0.74
1 ^{ra} reducción, DPV	-1.66	-1.80	-1.31	-1.86	-1.41	-1.12	-2.10	-1.58
E_{HOMO} / eV	-5.67	-5.75	-5.64	-5.10	-5.23	-5.03	-5.32	-5.54
E_{LUMO} / eV	-3.14	-3.00	-3.49	-2.94	-3.39	-3.68	-2.70	-3.22
E_g^{ec} / eV	2.53	2.75	2.15	2.16	1.84	1.35	2.62	2.32

Es posible observar que los ligandos y complejos analizados poseen un comportamiento electroquímico similar en sus procesos de reducción y oxidación, en concordancia con lo reportado previamente. [108, 119, 136, 175-178] En general, tanto los ligandos como los complejos presentan procesos irreversibles, salvo algunas excepciones (complejos **4b** y **7b**); una tendencia similar en complejos de tipo BF_2 . [136] Con el fin de facilitar la discusión de los voltamogramas obtenidos, estos se dividieron en tres apartados: (A) Sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**, Figura 4.19); (B) sistemas con el ligando MeSPh-CCM (**4**, **4b** y **VIII**, Figura 4.20); y, (C) sistemas con derivados de cadena corta (**7** y **7b**, Figura 4.21).

4.4.1. Sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**)

En la Figura 4.19 se observan los voltamogramas cíclicos (CV) y de pulso diferencial (DPV) de los ligandos 2-thphCCM (**1**) y 3-thphCCM (**2**), además del complejo 3-thph- BF_2 -CCM (**2b**). En los tres compuestos se observa un primer pico de oxidación entre +0.84 y +0.95 V asociado a los anillos aromáticos. Sin embargo, al analizar el primer pico de reducción (asociado al grupo β -dicetona), podemos observar un cambio importante entre el ligando 3-thphCCM (**2**) y su compuesto de coordinación con BF_2 (**2b**). El efecto de la coordinación es notable, desplazando el pico de reducción de -1.80 V en **2** a -1.31 V en **2b**, debido a la disminución de la energía del LUMO, tal como se ha reportado anteriormente. [136, 177]

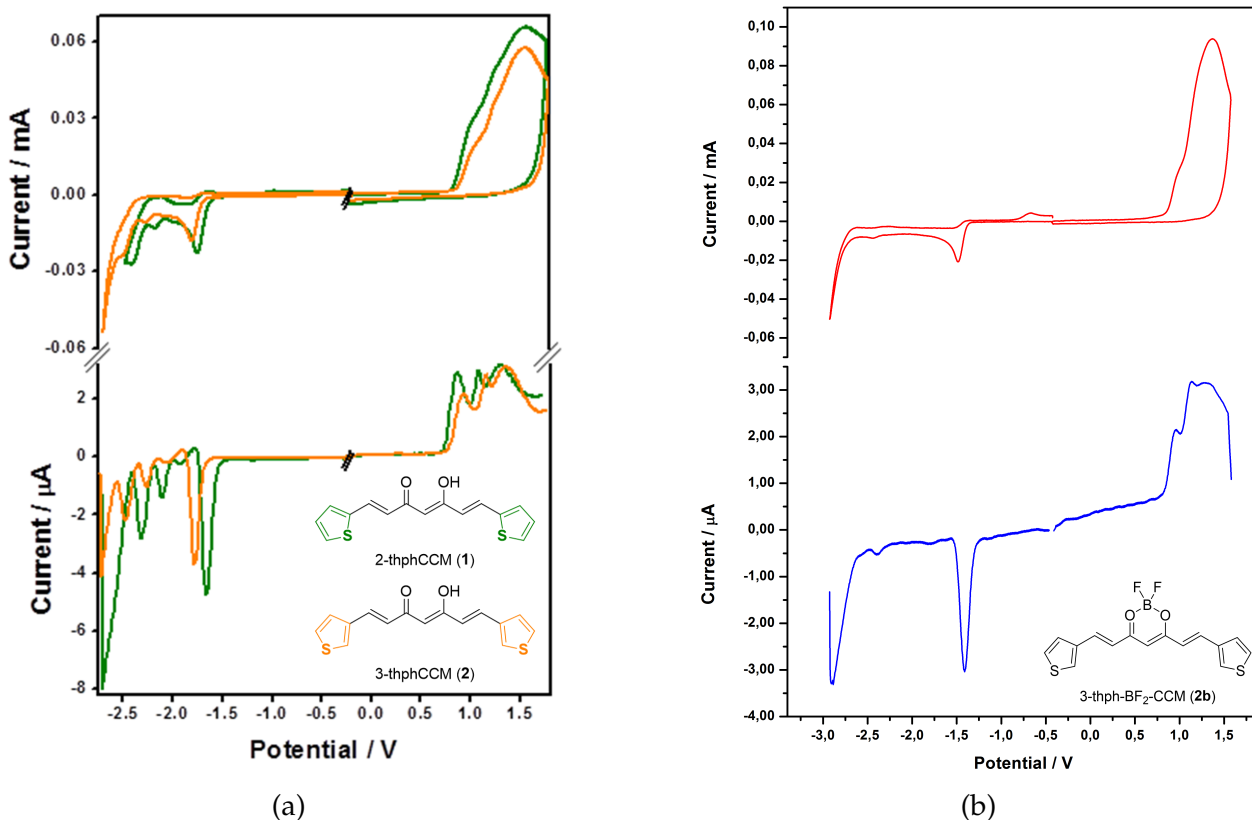


Figura 4.19: Voltamograma cíclico (arriba) y voltamograma de pulso diferencial (abajo) de (A) los ligandos 2-thphCCM (1) y 3-thphCCM (2) [79]; y, (B) del complejo 3-thph-BF₂-CCM (2b), referenciados a Fc/Fc⁺.

4.4.2. Sistemas con el grupo MeSPh- (4, 4b y VIII)

En la Figura 4.20 se presentan los voltamogramas cíclicos y de pulso diferencial de los sistemas con el grupo MeSPh-: MeSPh-CCM (4), MeSPh-BF₂-CCM (4b) y el complejo [Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (VIII). Para estos compuestos se observa un primer pico de oxidación entre +0.23 y +0.43 V, dando cuenta de un mayor carácter electrodador del anillo aromático de estos compuestos, en comparación a los sistemas con anillos de tiofeno; fenómeno también observado mediante espectroscopia UV/Vis. Al igual que en el caso de los compuestos 2/2b, es posible notar un desplazamiento del primer pico de reducción hacia potenciales menos negativos, al comparar el ligando 4 con sus respectivos complejos 4b y VIII. Esto se explica por el incremento de la capacidad aceptora en el anillo de oxaborinano del complejo 4b, disminuyendo la energía del LUMO; de manera similar para el complejo VIII, en donde la incorporación de un centro metálico positivo induce el mismo efecto. Es interesante notar, que para el complejo 4b se observa un proceso electroquímico irreversible con un ΔE_p de -1.30 V a 100 mV·s⁻¹. Para este proceso en particular se determinó que la transferencia electrónica es un proceso de cinética lenta, debido a que tanto E_{pc} como E_{pa} se desplazan al ir variando la velocidad de barrido (ver Apéndice C, apartado C.10). [186]

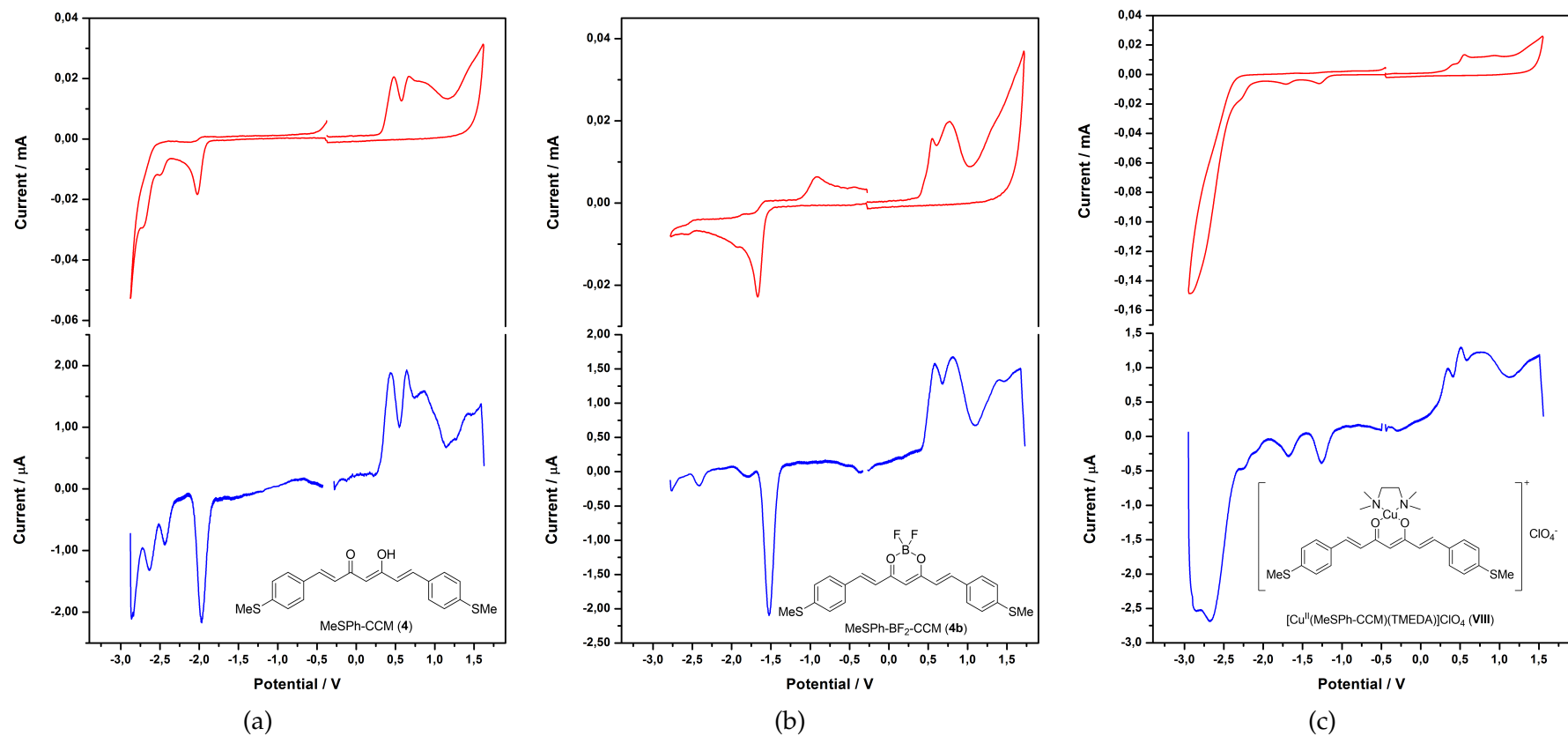


Figura 4.20: Voltamograma cíclico (arriba) y voltamograma de pulso diferencial (abajo) de los compuestos (A) MeSPh-CCM (4); (B) MeSPh-BF₂-CCM (4b); y, (C) [Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (VIII), referenciados a Fc/Fc⁺.

4.4.3. Sistemas de cadena corta (7 y 7b)

Finalmente, en la Figura 4.21 se observan las voltametrías cíclicas y de pulso diferencial de los compuestos de cadena corta MeSPh-dbm (7) y MeSPh-BF₂-dbm (7b). Para ambos compuestos se observa un pico de oxidación +0.52 V y +0.74 V, para 7 y 7b, respectivamente. Nuevamente, se observa un desplazamiento importante de ≈ 0.5 V en el proceso de reducción del complejo 7b, con un 1^{er} pico de oxidación a -1.58 V, asociado a la disminución de la energía del LUMO. En este caso, al igual que para el complejo 4b, se observa un proceso electroquímico irreversible de cinética lenta con un ΔE_p de -1.67 V a 100 mV·s⁻¹ (ver Apéndice C, apartado C.10).

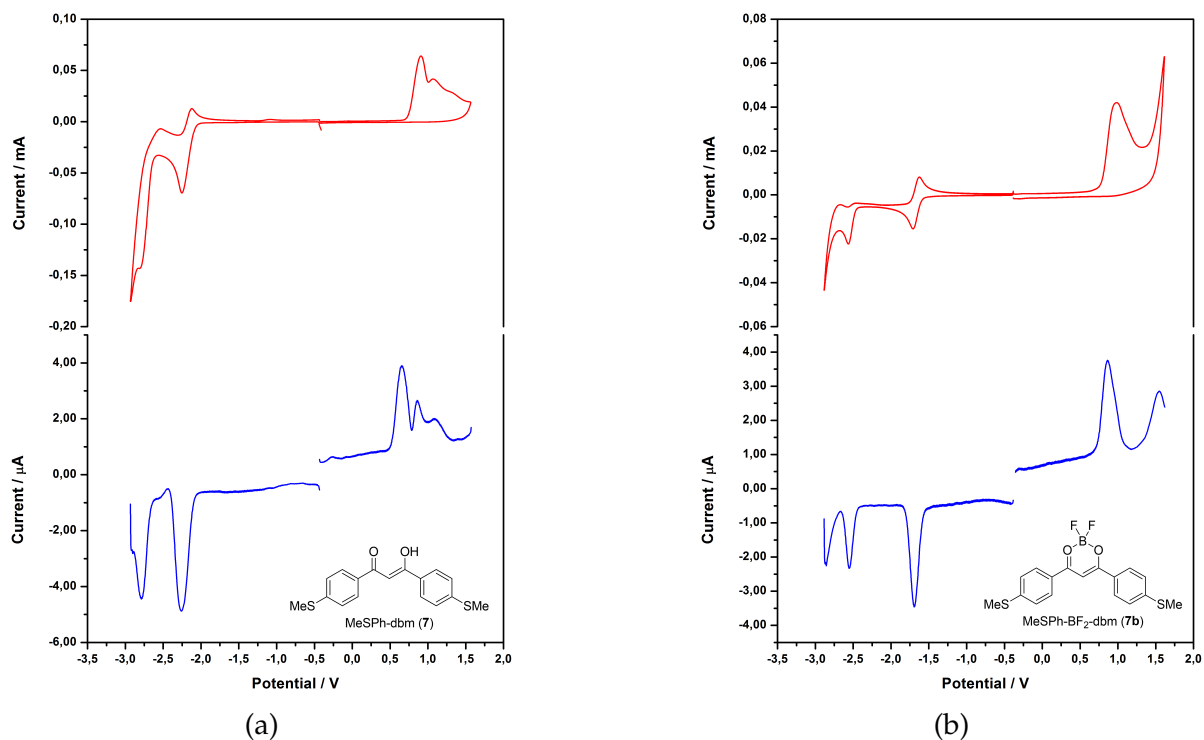


Figura 4.21: Voltamograma cíclico (arriba) y voltamograma de pulso diferencial (abajo) de los compuestos (A) MeSPh-dbm (7) y (B) MeSPh-BF₂-dbm (7b), referenciados a Fc/Fc⁺.

4.4.4. Comparación de los diferentes sistemas mediante CV y DPV

Para resumir los estudios electroquímicos, en la Figura 4.22 se presenta un esquema con los valores de los orbitales frontera de los sistemas estudiados mediante electroquímica, y su comparación con el nivel de Fermi del oro ($E_F = -5,1$ eV). [187]

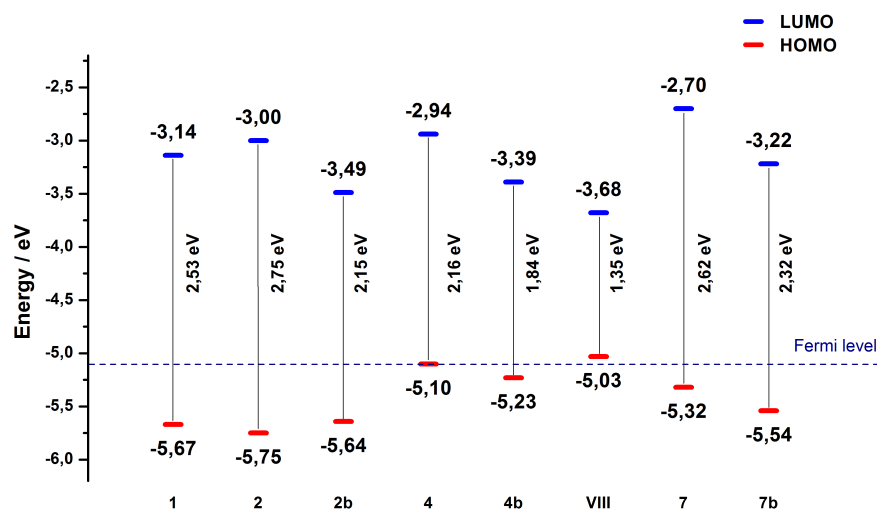


Figura 4.22: Valores de los orbitales frontera para los sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**); sistemas con el grupo MeSPh- (**4**, **4b** y **VIII**); y, derivados de cadena corta (**7** y **7b**).

4.5. Conclusiones

La caracterización de las propiedades ópticas de los sistemas curcuminoides se realizó mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y mediante espectroscopia de emisión fluorescente. El análisis de los resultados de ambas técnicas confirma la naturaleza altamente conjugada de los ligandos sintetizados, presentando señales intensas en la región del UV-Visible asignadas a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otro lado, todos los ligandos presentan emisión fluorescente, la cual se ve notoriamente afectada por los grupos aromáticos de los extremos y por las distintas modificaciones al grupo β -dicetona (pirazoles y complejos con BF_2), tanto en la energía de los fotones emitidos como en la intensidad relativa bajo idénticas condiciones. Estudios en solución de los monómeros de Fe^{III} (**I** y **II**) y de los monómeros de Mn^{II} (**III** y **IV**) muestran una banda intensa de absorción centrada alrededor de los 400 nm. Dicha banda proviene del ligando y fácilmente puede observarse los cambios al cambiar de ligando (por ejemplo, entre **I** y **II**, y entre **III** y **IV**). Estudios de luminiscencia indican que los cuatro complejos poseen cierto grado de fluorescencia debido a los ligandos, aunque esta emisión es considerablemente menos intensa debido a un fenómeno de *quenching* parcial debido a la naturaleza paramagnética de los iones centrales.

En cuanto a los tetrámeros de Co (**IX** y **X**), al igual que en el caso anterior, presentan bandas de absorción centrada en 400 nm adscrita a los respectivos ligandos utilizados (2-thphCCM para **IX** y 3-thphCCM para **X**). En cuanto a la emisión fluorescente, también se observa una banda de emisión correspondiente al respectivo ligando y un efecto de *quenching*, debido a la presencia de centros paramagnéticos.

En el caso de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se estudiaron 10 sistemas curcuminoides, observándose que los espectros en estado sólido siguen la misma tendencia que en solución. A medida que se van incorporando grupos aromáticos con mayor capacidad dadora se observa un desplazamiento batocrómico, mientras que la incorporación del grupo BF_2 aumenta dicho desplazamiento. Por otro lado, con los datos obtenidos mediante esta técnica fue posible calcular las diferencias de energía entre los orbitales frontera para los 10 sistemas curcuminoides estudiados.

Por otro lado, se utilizaron experimentos electroquímicos (CV y DPV) para estudiar 8 sistemas curcuminoides. Las voltametrías muestran procesos de oxidación y reducción similares a los reportados en la literatura para estos sistemas. Al igual que en los experimentos anteriores, se observa la influencia de los grupos aromáticos, mientras que se observa una relación directa entre la coordinación con el grupo BF_2 y la disminución de energía del LUMO. En este sentido, para lograr disminuir la brecha HOMO-LUMO es necesario introducir grupos electrodadores en los anillos aromáticos, mientras que para acentuar este efecto es clave la coordinación al grupo BF_2 , para así formar sistemas de tipo Dador-Aceptor-Dador. [188] Gracias a estas técnicas fue posible obtener las brechas energéticas de los orbitales frontera de los sistemas estudiados, los que fueron comparados con los resultados obtenidos mediante espectroscopia de reflectancia difusa.

En general, se obtienen valores similares para las diferencias energéticas entre los orbitales frontera mediante espectroscopia y electroquímica (ver Tabla 4.12). Se observa que se mantiene la tendencia a disminuir la brecha HOMO-LUMO al formar compuestos de coordinación considerando moléculas que tengan el mismo grupo de anclaje. Sin embargo, es necesario destacar que la comparación de los resultados mediante ambas técnicas sólo debe hacerse de forma cualitativa, y que debido a que los procesos físicos detrás de cada una son distintos, los resultados pueden no ser concluyentes. [189]

Tabla 4.12: Comparación de las brechas HOMO-LUMO obtenidas mediante espectroscopia (E_g^{op}) vs. electroquímica (E_g^{ec}) para los sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**); con el grupo MeSPh- (**4**, **4b** y **VIII**); y, derivados de cadena corta (**7** y **7b**).

	1	2	2b	4	4b	VIII	6	6b	7	7b
E_g^{op} / eV	2.65	2.81	1.93	2.15	1.88	1.44	2.38	2.03	2.66	2.27
E_g^{ec} / eV	2.53	2.75	2.15	2.16	1.84	1.35	–	–	2.62	2.32

4.6. Parte experimental

Los espectros de absorción UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11 o en un espectrofotómetro Avantes AvaSpec ULS2048, ambos con una resolución de 0.5 nm, empleando solventes de grado espectrofotométrico (Merck Millipore Uvasol[®]) y la concentración para todas las soluciones fue de 10^{-5} M. Los gráficos individuales de cada compuesto se presentan en las Figuras C.52 - C.69 en el Apéndice C. Los espectros de emisión fluorescente fueron obtenidos en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS55, con una resolución de 0.5 nm, con *slits* de emisión y excitación en 3 nm. Se emplearon las mismas soluciones que para la adquisición de los espectros de absorción UV-Vis.

Los espectros de reflectancia difusa en el UV-Vis se midieron con un espectrofotómetro UV/VIS/NIR Varian Cary 5000 con una esfera de reflectancia difusa DRA-2500, en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). En el Apéndice C se presentan los espectros individuales sin normalizar en las Figuras C.70 - C.79.

La Voltametría Cíclica (CV) y la Voltametría de Pulso Diferencial (DPV) se realizaron en un potenciostato Biologic, modelo SP-50 modulado con el programa EC-Lab V10.02, en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). Se utilizó una disposición estándar de tres electrodos (carbono vítreo como electrodo de trabajo, junto con dos electrodos de platino como referencia y auxiliar) con 0.1 M de $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ como electrolito de soporte. Los potenciales se presentan versus la cupla Fc/Fc^+ , la cual se utilizó como estándar interno. Las velocidades de barrido para la voltametría cíclica (CV) y la voltametría de pulso diferencial (DPV) fueron de 50 - 800 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y 50 - 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Los solventes utilizados se destilaron previamente, se purgaron con Ar por 10 minutos, se mantuvieron en atmósfera de Ar durante las medidas, y las concentraciones de los compuestos fueron de aproximadamente 10^{-3} M. En el Apéndice C se presentan los voltamogramas individuales en las Figuras C.80 - C.91.

Capítulo 5

Funcionalización de superficies con sistemas curcuminoides

5.1. Introducción

Este Capítulo se basa en el artículo publicado en 2016, en donde se estudió la formación de monocapas autoensambladas sobre superficies de oro utilizando los ligandos 2-thphCCM 1 y 3-thphCCM 2 (Figura 5.1), usando Microscopia de Efecto Túnel (STM) y Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS). [190]

La capacidad de depositar unidades moleculares en superficies formando monocapas autoensambladas (*SAM = Self-Assembled Monolayer*), es un método sencillo y controlable para la fabricación de dispositivos nanoestructurados mediante una metodología *bottom-up*. Varios estudios apuntan a que la adsorción de moléculas organosulfuradas sobre superficies metálicas sólidas desde soluciones dan lugar a SAMs. [191-193] Es posible llevar a cabo la formación de SAMs mediante la inmersión de la superficie en una solución que contiene a la molécula en cuestión, o mediante la deposición en fase vapor bajo condiciones de ultra alto vacío (*UHV = Ultra High Vacuum*). [194]

También se han reportado estudios en los que se han depositado sistemas π -conjugados, tales como derivados de tiofeno, para formar monocapas autoensambladas, estudiando las propiedades opto-electrónicas. [195] Si bien, hay muchos artículos en donde se estudian las interacciones molécula-superficie entre alcanotioles y superficies de oro, son pocos los artículos en donde se estudia la interacción entre derivados de tiofeno y superficies de oro. [196-202] Al considerar las diferencias en las estructuras electrónicas entre los alcanotioles y los derivados de tiofeno, cabe esperar que el enlace con la superficie de oro también posea diferencias. En ambos casos, el átomo de azufre posee pares electrónicos no enlazantes, los cuales son capaces de enlazarse al oro. Sin embargo, en el caso de los tiofenos, el átomo de azufre es parte de un anillo aromático, lo que permite además el enlace a la superficie a través del sistema π .

En este trabajo las moléculas **1** y **2** (Figura 5.1) se depositaron en superficies mediante la inmersión de los sustratos en soluciones diluidas de cada compuesto. Posteriormente, mediante STM se confirma que los curcuminoides depositados forman una SAM estable; mientras que mediante el uso de XPS se analizó el entorno químico de los átomos de azufre y los diferentes ordenamientos que estas moléculas pueden presentar dentro de la SAM formada.

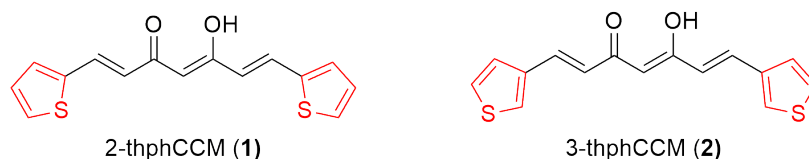


Figura 5.1: Estructura de los ligandos 2-thphCCM (**1**) y 3-thphCCM (**2**) depositados en superficies de oro.

5.2. Discusión y Resultados

5.2.1. Microscopia de Efecto Túnel

Posterior a la funcionalización de las superficies de oro con los ligandos 2-thphCCM (**1**) y 3-thphCCM (**2**) se estudió mediante STM y XPS la morfología y composición de las SAMs. Debido a la diferencia en las posiciones de los átomos de S entre ambos ligandos, se espera que existan dos tipos de interacciones con la superficie de oro después de la deposición de los respectivos ligandos. Estas interacciones dependerán de la disponibilidad de los átomos de S para anclarse a la superficie.

En la Figura 5.2 se muestran imágenes topográficas de las superficies de oro luego de la inmersión en soluciones de los ligandos **1** (arriba) y **2** (abajo), obtenidas mediante STM. La diferencia de altura en los perfiles topográficos se denomina corrugación y en este caso permite cuantificar el nivel de organización de las moléculas en la superficie. Un mayor nivel de corrugación puede relacionarse a la presencia de moléculas en distintas configuraciones, por lo tanto, presentan diferentes alturas sobre la superficie. De la misma forma, valores de corrugación bajos implican configuraciones más homogéneas. [203] Para la superficie funcionalizada con el ligando **1** (Figura A.19b), luego de 24 h. de inmersión se observa una altura nominal de 1 – 2 Å y una baja rugosidad, mientras que bajo las mismas condiciones para el ligando **2**, la altura nominal es de 6 – 7 Å con un mayor índice de rugosidad. La mayor rugosidad es consistente con el hecho de que su estructura permite la adsorción a un mayor ángulo normal debido a un menor impedimento estérico (Figura 5.3).

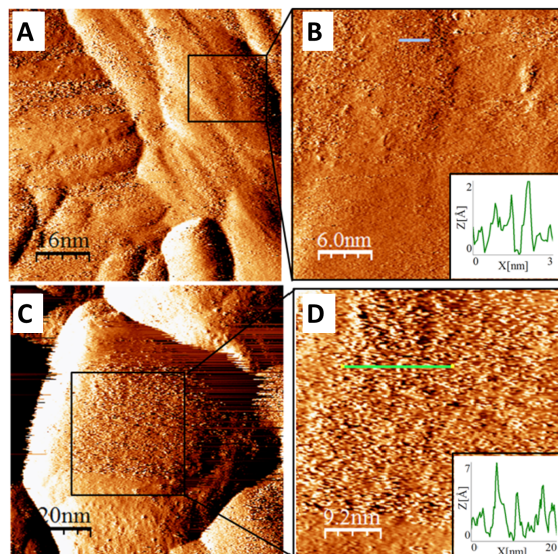


Figura 5.2: Imágenes topográficas obtenidas mediante STM de superficies de oro funcionalizadas con los ligandos **1** (A y B) y **2** (C y D), después de 24 h. Las imágenes de la derecha (B y D) corresponden a magnificaciones de las regiones encuadradas a la izquierda. Los gráficos insertos corresponden a los perfiles de altura.

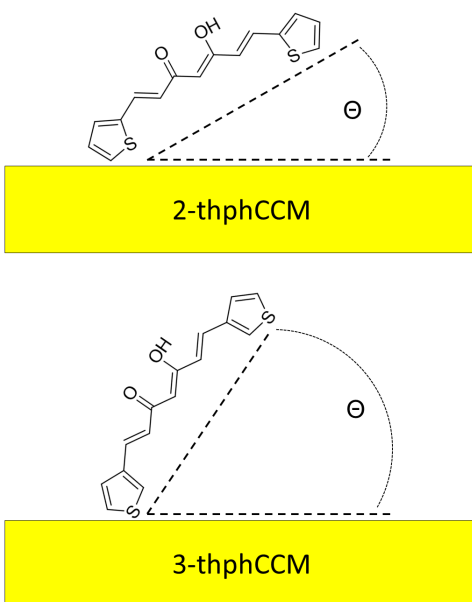


Figura 5.3: Vista esquemática de las conformaciones que adquieren las moléculas **1** y **2** sobre superficies de oro. Θ es el ángulo entre el eje mayor de la molécula y la superficie. Se puede apreciar que Θ es mayor para la molécula **2** que para la molécula **1**.

5.2.2. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X

Con el fin de estudiar en mayor profundidad la interacción y la conformación de los ligandos **1** y **2** sobre las superficies de oro, se analizaron los espectros de XPS. En primer lugar, se realizó un barrido general en el rango de 0–600 eV sobre el sustrato con el fin de identificar los elementos presentes (Figura A.20). El espectro está dominado por la señal de los fotoelectrones correspondientes a Au 4f y presenta señales adicionales correspondientes a los fotoelectrones O 1s y C 1s. En ambos casos, las energías de ligadura y las formas de las señales observadas son consistentes con la estructura y la estequiometría esperada para las moléculas.

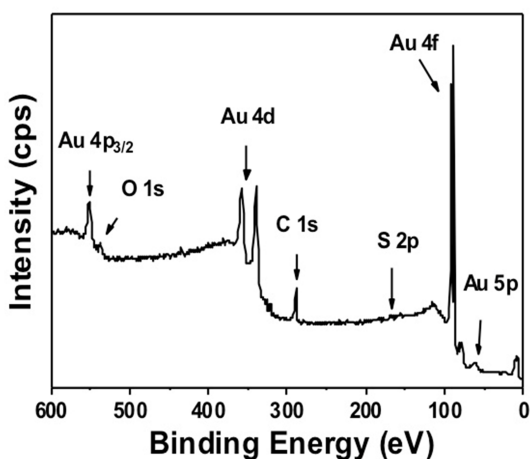


Figura 5.4: Espectro representativo de un barrido general de uno de los ligandos (2-thphCCM) depositado sobre una superficie de oro, después de 24 h. de inmersión.

La señal S 2p está compuesta por los picos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con una razón de intensidades de 2:1 y una separación de doblete de 1.2 eV. [204] Con el fin de facilitar la discusión se toma en cuenta sólo la señal S $2p_{3/2}$ debido a que es la más intensa. En la Figura A.21 se muestra un espectro de alta resolución de la señal S $2p_{3/2}$ de los ligandos **1** y **2**. Ambos espectros consisten principalmente en 5 componentes, etiquetados S1, S2, S3, S4 y S5 y cuyas diferencias en las energías de ligadura entre ambos ligandos no supera los 0.1 eV. El ancho máximo a media altura (FWHM) se encuentra entre 0.9 y 1.2 eV. En la Tabla 5.1 se presentan las energías de ligadura obtenidas junto a su respectiva interpretación basados en diferentes trabajos reportados previamente. [196, 198, 205-207] La señal designada como S5 corresponde a un producto de oxidación. [204]

Tabla 5.1: Energías de ligadura de las señales S 2p_{3/2} para los ligandos **1** y **2**, y sus respectivas asignaciones.

<i>Peak</i>	Ligandos 1 y 2	Asignación: enlazado o no enlazado a la superficie
S1	161.2	Enlazado (paralelo a la superficie)
S2	162.0	Enlazado (perpendicular a la superficie)
S3	163.8	No enlazado
S4	164.5	No enlazado
S5	167.0	S oxidado

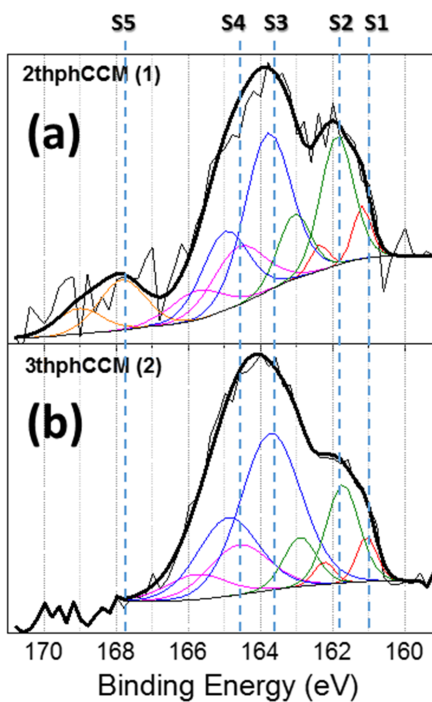


Figura 5.5: Espectros de XPS de la región S 2p para las superficies funcionalizadas con el ligando 2-thphCCM (**1**, ARRIBA) y el ligando 3-thphCCM (**2**, ABAJO), después de 24 h. de inmersión de los sustratos.

5.3. Conclusiones

Los estudios en superficies de los ligandos 2-thphCCM (1) y 3-thphCCM (2) se llevaron a cabo depositando los ligandos sobre sustratos de Au policristalino y posteriormente estudiados mediante STM y XPS. Estos estudios preliminares apuntan a comprender de qué forma estos ligandos interactúan con las superficies de oro, de manera de poder definir posteriormente las metodologías a utilizar para el estudio de los demás sistemas obtenidos. En el caso de la funcionalización de superficies, es posible apreciar que en el proceso escogido para la formación de las SAMs, los ligandos no se descomponen y que son capaces de formar monocapas ordenadas. Comparando las señales provenientes de la región S 2p en los espectros obtenidos mediante XPS con reportes previos es posible asignar diferentes configuraciones moleculares. A pesar de que ambos ligandos poseen una estructura similar, estos exhiben diferentes comportamientos frente a una superficie de oro. Mientras que para el ligando 2-thphCCM (1) se concluye que forma SAMs con el plano molecular paralelo a la superficie, en el caso del ligando 3-thphCCM (2) la SAM se forma con el plano molecular quedando perpendicular a la superficie, fenómeno confirmado mediante STM y XPS. Este trabajo ha sido publicado en *Applied Surface Science*, y se adjunta al final del escrito.

Posterior al trabajo con los ligandos 1 y 2 se intentó llevar a cabo estudios similares con los monómeros descritos en el Capítulo 2, específicamente con los complejos I-IV, sin embargo, al hacer las correspondientes medidas, se observa la desaparición de la señal asociada al nitrógeno, por lo que se concluyó que las condiciones de UHV eran suficientes para destruir las moléculas, imposibilitando así el uso de estas técnicas en superficie para el estudio de estos sistemas en electrónica molecular.

5.4. Parte experimental

Los experimentos de STM y XPS se llevaron a cabo en el Laboratorio de Superficies del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Las muestras fueron preparadas y analizadas en conjunto con la Dra. Isadora Berlanga y el profesor Dr. Marcos Flores.

Las imágenes topográficas de STM fueron adquiridas de un microscopio Omicron UHV AFM/STM operando a temperatura ambiente en condiciones de alto vacío. Las mediciones en STM se llevaron a cabo usando un modo de corriente constante con puntas de Pt-Ir formadas mecánicamente. Las imágenes fueron procesadas usando el programa WSxM. [208]

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se llevó a cabo a temperatura ambiente en un dispositivo Physical Instruments 1257 equipado con un analizador hemi-esférico y radiación no-monocromática (Al-K α , 1486.6 eV) operando a 200 W con una presión de trabajo en el rango 10^{-6} – 10^{-7} Pa y usando barridos de alta resolución (energía de paso 44.75 eV y resolución de 200 meV). Los espectros se calibraron a la señal

Au 4f_{7/2} con energía de ligadura de 84.0 eV. Con el fin de detectar todos los elementos sobre la superficie, un barrido completo fue adquirido antes de la adquisición de datos a alta resolución. Los espectros de XPS se ajustaron usando el programa CASA XPS® con una combinación de una función Gaussiana-Lorentziana y usando un método de Shirley para sustraer la línea base.

Las superficies de oro se sumergieron en soluciones en metanol de una concentración 10⁻³ M durante 24 h. Posteriormente, las muestras se lavaron con metanol y secadas bajo corriente de N₂. Todos los experimentos se realizaron inmediatamente para evitar la contaminación de las muestras.

Capítulo 6

Conductancia molecular de sistemas curcuminoides

6.1. Introducción

La idea de utilizar moléculas para la construcción de dispositivos electrónicos fue propuesta inicialmente por Aviram y Ratner en 1974. [209] A partir de entonces, varios grupos han dedicado sus esfuerzos en desarrollar metodologías para poder caracterizar y entender las propiedades de transporte de carga a través de uniones moleculares (*molecular junctions*). Técnicas tales como *Mechanically Controlled Break Junctions* (MCBJ) [210] y *Scanning Tunneling Microscopy Break Junction* (STM-BJ) [211] son utilizadas ampliamente para medir el transporte de carga en moléculas cortas a temperatura ambiente. Este tipo de estudios permiten discernir las propiedades intrínsecas de la molécula de las interacciones intermoleculares, de tal manera que es posible relacionar directamente la estructura electrónica molecular y las propiedades de transporte de carga.

El uso del STM (Figura 6.1a) es la base de los métodos que permiten la medición de sistemas unimoleculares; debido a que la punta puede posicionarse con gran precisión, ésta puede ubicarse sobre la molécula deseada, la cual ya se encuentra sobre un sustrato conductor. La ventaja de este método es que la geometría del sistema puede conocerse con exactitud, y hasta cierto punto puede modificarse, por ejemplo, al ir variando la altura de la punta con respecto al sustrato. Éste y los métodos derivados del STM son muy eficientes a la hora de hacer demostraciones, pero se basan en sistemas y equipos muy complejos, inadecuados para la fabricación en masa y estudios rutinarios. Por otro lado, en el método MCBJ (Figura 6.5), uno comienza con un cable metálico extremadamente delgado situado sobre una superficie aislante, la cual se curva progresivamente hasta que, eventualmente, el cable se rompe dejando un espacio que puede ser controlado fácilmente. [212]

Cuando no hay moléculas depositadas, a medida que se va incrementando la fuerza y formando los terminales, la conductancia disminuye de forma escalonada, con cada escalón correspondiendo a un múltiplo del cuanto de conductancia ($G_0 = 2e^2/h$, ver Apéndice A, apartado A.8). Cuando al fin se rompe la cadena atómica formada, si no hay moléculas



Figura 6.1: Ilustración esquemática de un sistema (A) STM-BJ; y, (B) MCBJ. [73]

en el espacio entre los electrodos la conductancia rápidamente decae a valores cercanos a $10^{-9} G_0$, mientras que con la presencia de moléculas se forma una "meseta", que se asocia a la formación de una unión electrodo-molécula-electrodo (Figura 6.2). [213] Este proceso se repite varios miles de veces, obteniéndose así una medida estadística que nos permite obtener el valor más probable de conductancia. [214]

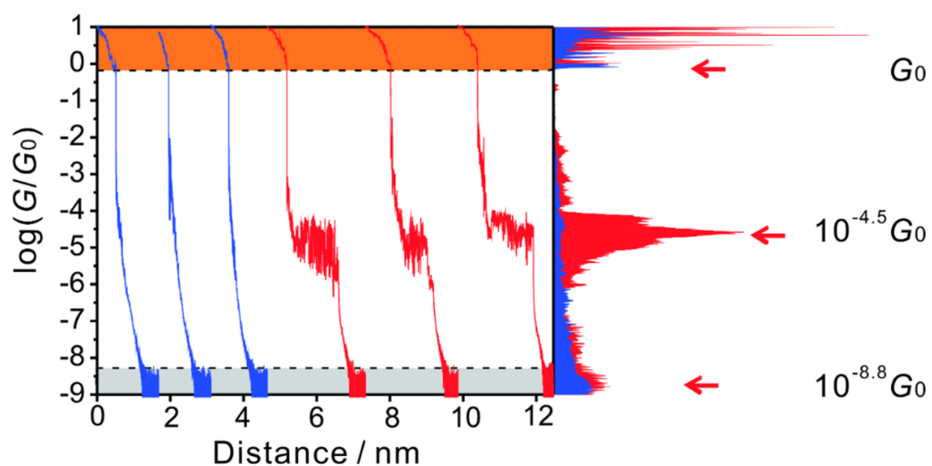


Figura 6.2: Trazas de conductancia para un sistema con (rojo) y sin (azul) moléculas ancladas. A la derecha se observa la conductancia más probable para una molécula anclada a los electrodos. [213]

Conceptualmente, el sistema más simple a medir sería un *cable molecular*, es decir, una molécula cuya única función sea la de facilitar la transferencia electrónica de un lado a otro. Desde un principio, las investigaciones han explorado el uso de sistemas π -conjugados, usando los estudios sobre polímeros conductores como base. [212] Durante la última década, un gran número de especies orgánicas han sido estudiadas en dispositivos moleculares. [58-60] A partir de estos estudios se ha encontrado que varios son los factores que afectan las propiedades electrónicas y de transporte de carga de una molécula. [58-60] Entre estos factores, se encuentran la longitud de la molécula, [61-63] el grado de conjugación, [64] la conformación, [65] o incluso, la planaridad de la molécula [65-67] y los grupos de anclaje. [68]

Un tema de interés es la incorporación de modificaciones en estos sistemas π -conjugados con el fin de estudiar su efecto sobre la conductancia molecular. Por ejemplo, se ha observado que la incorporación de iones metálicos produce cambios en la conductancia debido a la presencia de un centro deficiente de carga y efectos de espín; por ejemplo, Liu et al. [215] informan que la coordinación de Co^{II} , Ni^{II} o Cu^{II} con una porfirina produce una disminución en la conductancia en comparación al ligando libre; mientras que Ponce et al. [69] reportan que la coordinación de una molécula de tipo rotaxano con Cu^{II} produce un aumento (aunque menor) de la conductancia. La incorporación de iones metálicos puede aprovecharse para crear propiedades magnéticas interesantes que pueden ser utilizadas en electrónica molecular, tales como *spin crossover* [216] o comportamiento SMM. [217, 218]

En cuanto a trabajos realizados con curcuminoides, el ligando 9Accm ha sido anclado a nanoelectrodos fabricados de grafeno aprovechando las interacciones π - π *stacking* entre ambos (Figura 6.3). [219] La diferencia en este caso es que la interfaz de los electrodos se obtuvo mediante electromigración. [220-222]

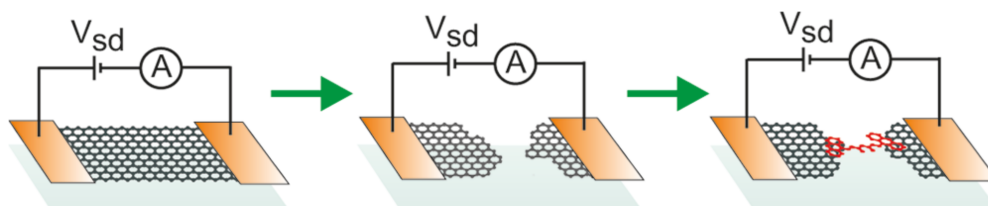


Figura 6.3: Esquema del anclaje del ligando 9Accm entre dos electrodos de grafeno. [219]

6.2. Discusión y Resultados

Para facilitar la discusión de los resultados éstos se dividirán en tres partes, relacionadas a un artículo publicado (y otros dos por publicar).

6.2.1. Conductancia molecular en sistemas curcuminoides basados en tiofeno

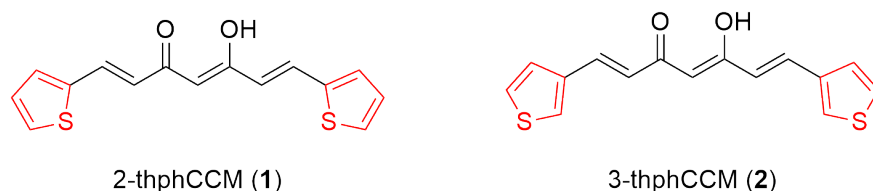


Figura 6.4: Estructuras de los ligandos curcuminoides 2-thphCCM (1) y 3-thphCCM (2).

En primer lugar, se realizaron experimentos de conductancia (según se explica en la sección 6.4.1) sobre los ligandos curcuminoides 1 y 2 (Figura 6.4). En la Figura 6.5 se presentan dos histogramas bidimensionales de conductancia vs desplazamiento del electrodo (G vs. el desplazamiento d en escala logarítmica) de un dispositivo MCBJ con el ligando 2-thphCCM (1, arriba) y 3-thphCCM (2, abajo). En estos histogramas las áreas con más cuentas representan los modos más probables en que se anclan las moléculas. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de conductancia para los compuestos 1 y 2.

Tabla 6.1: Valores de conductancia molecular para los ligandos 1 y 2.

Moléculas	1 ^{er} peak (G / G_0)	2 ^{do} peak (G / G_0)
2-thphCCM (1)	$3.2 \cdot 10^{-5}$	–
3-thphCCM (2)	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$

De la comparación de ambos histogramas se deduce que 1 presenta sólo una configuración estable con máximo de conductancia cercano a $3.2 \cdot 10^{-5} G_0$, con cuentas concentradas en una región para un desplazamiento del electrodo entre 0 y 0.7 nm, careciendo de puntos de contacto a desplazamientos mayores. Para el ligando 2, los histogramas presentan un primer máximo cercano a $2.6 \cdot 10^{-4} G_0$ y un segundo máximo más ancho cercano a $7.8 \cdot 10^{-5} G_0$, con las cuentas extendidas en una región de desplazamiento mayor observándose cuentas de conductancia hasta 1.2 nm de desplazamiento del electrodo (Figura 6.5). En el caso del ligando 1, la baja conductancia observada esta asociada a un anclaje de tipo Van der Waals entre el ligando y los electrodos. Por otro lado, la presencia de dos máximos de conductancia para el ligando 2 da cuenta de dos configuraciones de anclaje en el electrodo, la primera con un máximo a $2.6 \cdot 10^{-4} G_0$, se asigna a un anclaje directo entre los átomos de azufre y los electrodos de oro (mediante los pares electrónicos no enlazantes), mientras que la segunda configuración, con un máximo a $7.8 \cdot 10^{-5} G_0$, se asigna a una conformación en la que existe una interacción de Van der Waals entre los anillos de tiofeno y los electrodos, similar a lo que ocurre con el ligando 1.

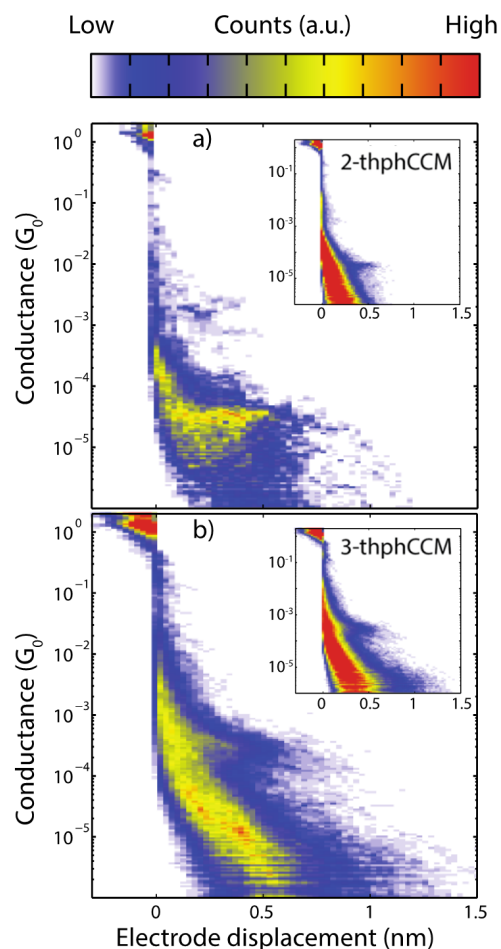


Figura 6.5: Histogramas bidimensionales de conductancia (G) vs. desplazamiento (d) del electrodo para los ligandos 2-thphCCM (1, ARRIBA) y 3-thphCCM (2, ABAJO).

Con el fin de cuantificar el valor más probable de conductancia para cada molécula usando trazas seleccionadas (la selección se basa en determinar la tasa de decaimiento de la conductancia en función del desplazamiento del electrodo, con el fin de distinguir las trazas vacías de aquellas en las que una molécula está uniéndose a ambos terminales), se construyen histogramas unidimensionales. En la Figura 6.6 se observan los histogramas 1D desde donde es posible obtener los valores de la conductancia de la configuración molecular más probable. En los tres casos se observa, antes de la ruptura del contacto de oro, la presencia de un máximo en el valor de G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77 \mu S$) correspondiente a un cuanto de conductancia. Los histogramas de las dos moléculas (1 y 2) presentan un valor máximo $3.2 \cdot 10^{-5} G_0$ para 1 y dos máximos a $2.6 \cdot 10^{-4} G_0$ y $7.8 \cdot 10^{-5} G_0$ para 2 (en la Tabla 6.4 se resumen los valores encontrados para todos los sistemas estudiados).

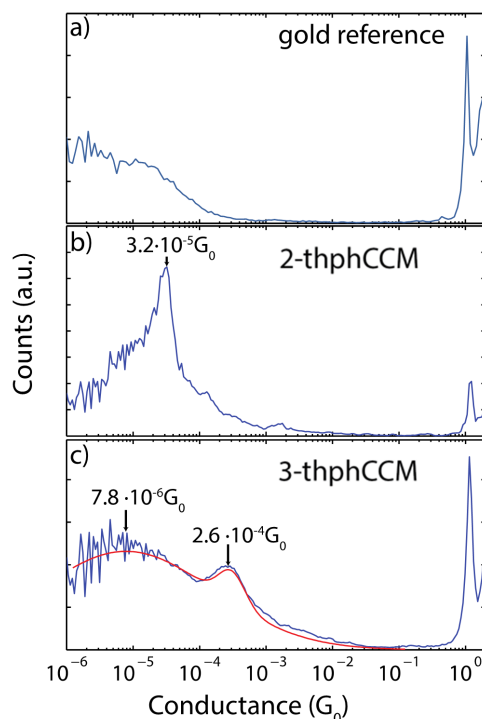


Figura 6.6: Histogramas unidimensionales de (A) una referencia de oro, (B) trazas seleccionadas del ligando 2-thphCCM (1), y (C) trazas seleccionadas del ligando 3-thphCCM (2).

La diferencia de conductancia entre ambas moléculas se explica por el hecho de que en el ligando **2** los átomos de S se encuentran en una posición más favorable para anclarse al oro de los electrodos, permitiendo así un mayor acoplamiento de los orbitales moleculares con los niveles energéticos de los electrodos de oro, mientras que en el caso del ligando **1** los átomos de azufre se encuentran orientados hacia el interior de la molécula, evitando que sus pares electrónicos puedan interactuar con el electrodo (Figura 6.7). Debido a esto, es que se observa que el ligando **2** posee una mayor conductancia molecular.

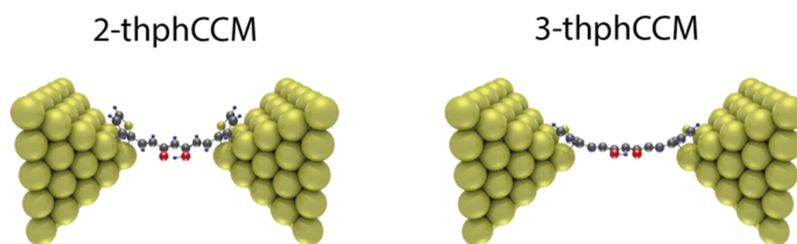


Figura 6.7: Representación del anclaje de los ligandos 2-thphCCM (1) y 3-thphCCM (2) a los electrodos de oro, donde se aprecia la diferencia entre las distancias de anclaje en ambos casos.

6.2.2. Estudio del efecto de formación de compuestos de coordinación

Considerando el uso de electrodos de oro, se continuó la exploración con grupos de anclaje que poseen átomos de azufre. Los primeros experimentos con el grupo MeSPh- indicaron la formación de anclajes más robustos que para los sistemas con tiofeno, por lo que se decidió utilizar este grupo de anclaje para evaluar el efecto de las modificaciones al grupo β -dicetona. En primer lugar, se estudió el efecto de la coordinación al grupo β -dicetona (coordinación con BF_2 y Cu^{II}). En la Figura 6.8 se muestran las estructuras del ligando MeSPh-CCM (**4**) y los complejos basados en este ligando (**4b** y **VIII**).

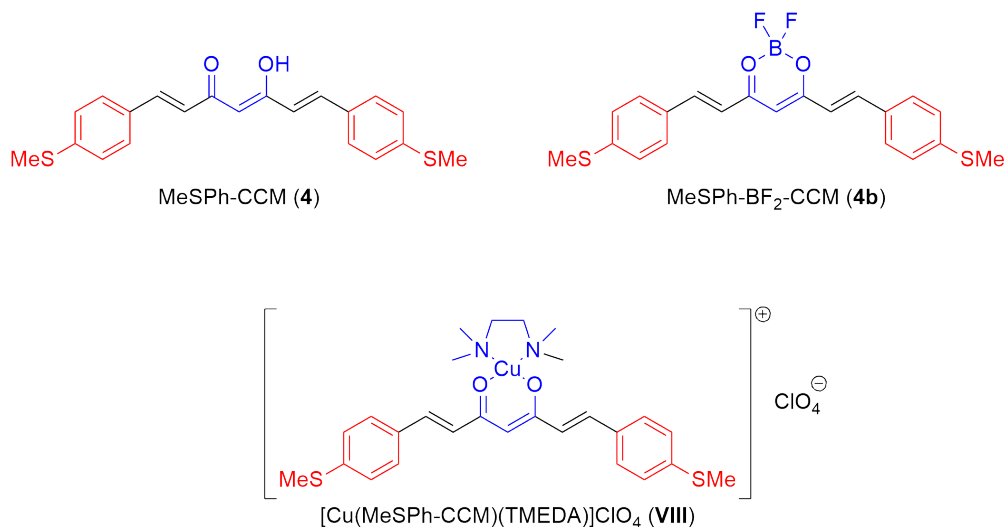


Figura 6.8: Estructuras del ligando MeSPh-CCM (**4**) y de los complejos MeSPh-BF₂-CCM (**4b**) y [Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (**VIII**).

Tabla 6.2: Valores de conductancia molecular para el ligando **4**, y para los complejos **4b** y **VIII**.

Moléculas	1 ^{er} peak (G / G_0)	2 ^{do} peak (G / G_0)
MeSPh-CCM (4)	$3.9 \cdot 10^{-5}$	–
MeSPh-BF ₂ -CCM (4b)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
[Cu ^{II} (MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO ₄ (VIII)	$6.2 \cdot 10^{-5}$	–

En la Figura 6.9 se presentan los histogramas 1D y 2D para el ligando **4** y los complejos **4b** y **VIII**. En esta Figura se observa una diferencia en el largo de la meseta de conductancia, la cual es dependiente de la naturaleza del grupo de anclaje. Para este grupo de moléculas, se observa que el largo de la meseta es menor para el anillo de tiofeno en comparación al grupo MeSPh-, lo que da cuenta de que éste último grupo de anclaje es mecánicamente más estable que el otro. Siguiendo el método descrito anteriormente, se obtienen histogramas 1D para cada una de las moléculas (Figura 6.9). Se hace un ajuste para una distribución logarítmica con el fin de obtener el valor del máximo de conductancia, y este valor es promediado para diferentes muestras. A partir de los datos obtenidos de los histogramas 1D, es posible observar que los complejos con BF_2 presentan una mayor conductancia que los respectivos ligandos libres, al comparar el complejo **4b** con **4** (ver

Tabla 6.2). Los valores de conductancia se incrementan en un factor de 3.6 en el caso del complejo **4b**. Estos resultados son consistentes con el hecho de que la incorporación del grupo BF_2 induce una disminución de la separación energética entre los orbitales frontera de la molécula (ver Capítulo 4). En el caso del complejo **VIII**, al incorporar un centro metálico se produce un efecto similar. Esto es consistente con la inclusión de un centro cargado positivamente que atrae densidad electrónica desde el esqueleto de la molécula, lo que ya había sido observado anteriormente. [69, 223] Por otro lado, el análisis del histograma 1D del complejo **4b** revela la presencia de dos curvas al realizar el ajuste, implicando que el complejo **4b** presenta un fenómeno de bi-estabilidad, con dos máximos de conductancia a $3.9 \cdot 10^{-4}$ y $5.4 \cdot 10^{-5} G_0$, pero que presentan el mismo desplazamiento del electrodo.

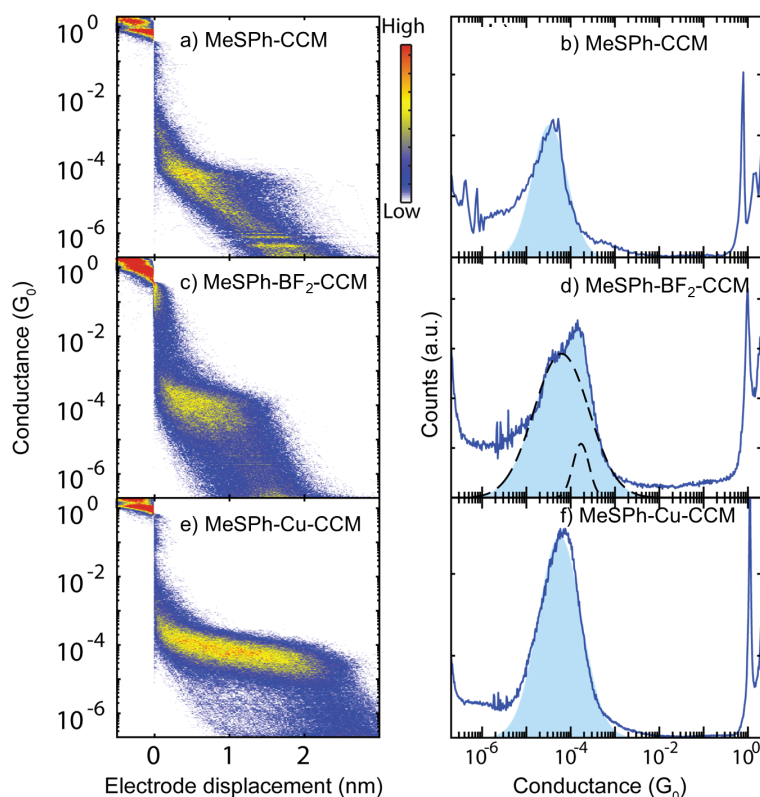


Figura 6.9: (A), (C) y (E) Histogramas bidimensionales de conductancia G vs. desplazamiento d del electrodo para el ligando MeSPh-CCM (**4**, A), y los complejos MeSPh-BF₂-CCM (**4b**, C) y [Cu(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (**VIII**, E). (B), (D) y (F) Histogramas unidimensionales seleccionados de conductancia G vs. cuentas para el ligando MeSPh-CCM (**4**, B), y los complejos MeSPh-BF₂-CCM (**4b**, D) y [Cu(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (**VIII**, F).

Para investigar en mayor profundidad el fenómeno de bi-estabilidad observado en el complejo **4b** se realizaron estudios sobre cinco muestras distintas aplicando un ΔV de 0.2 V, un voltaje en el que la estructura con dos máximos es visible claramente (Figura 6.10). Además, en la Figura 6.10 se presenta como evoluciona la estructura de los máximos a medida que ΔV varía de 0.05 V a 0.3 V, en donde se observa que el peso estadístico del máximo de mayor conductancia aumenta conforme se incrementa el voltaje aplicado.

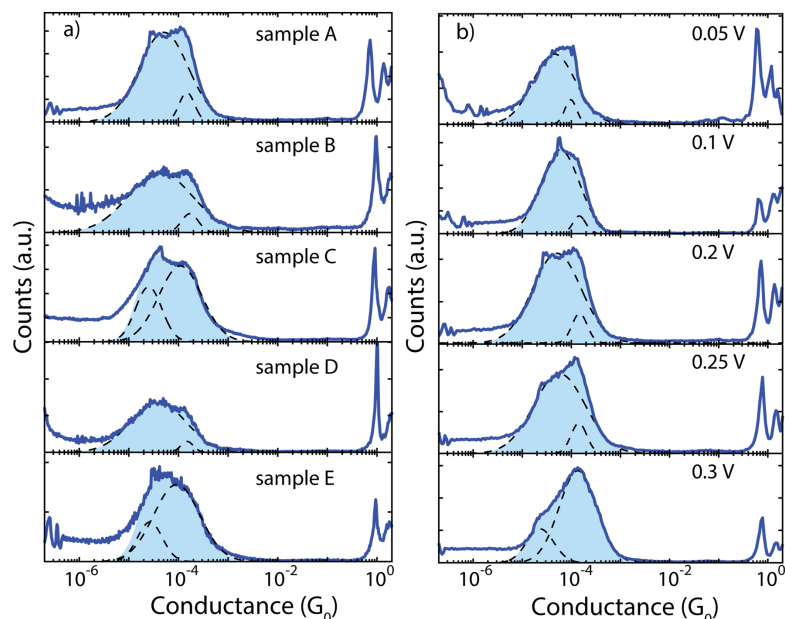


Figura 6.10: Histogramas 1D seleccionados para el complejo **4b**. (A) Histogramas 1D seleccionados de cinco muestras distintas del complejo **4b**. (B) Histogramas 1D seleccionados del complejo **4b** a diferentes voltajes (de 0.05 V a 0.3 V).

Este fenómeno apunta a una relación entre la naturaleza dipolar de la molécula y sus propiedades electrónicas. Esto debido a que la relación entre los máximos observados varía entre muestras y a que no es exactamente dos, como podría esperarse en el caso de que hubiesen dos moléculas ancladas al mismo tiempo.[224-226] Además, reportes previos de bi-estabilidad implican la presencia de diferentes grupos de anclaje o fenómenos de rectificación, lo que puede descartarse debido a la ausencia de mesetas de conductancia asociadas a diferentes longitudes (diferentes grupos de anclaje), y a que la molécula no presenta una estructura asimétrica (rectificación).[227-231]

Una examinación más profunda de las trazas individuales de conductancia del complejo **4b** (Figura 6.11) revelan que dentro de una traza individual la conductancia oscila entre dos valores que son consistentes con los valores obtenidos mediante el ajuste de los histogramas 1D.

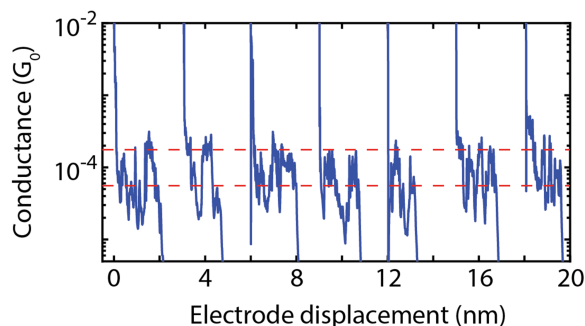


Figura 6.11: Trazas individuales seleccionadas del complejo **4b** medidas con un ΔV de 0.1 V y una velocidad de electrodo de 4 nm/s. Los valores de conductancia obtenidos de los histogramas 1D se presentan como líneas rojas punteadas. Las trazas han sido desplazadas en el eje x por claridad.

Con el fin de obtener más información sobre el fenómeno de bi-estabilidad del complejo MeSPh-BF₂-CCM (**4b**) es que se hicieron estudios de conductancia de los complejos **2b**, **6b** y **7b** (Figura 6.12).

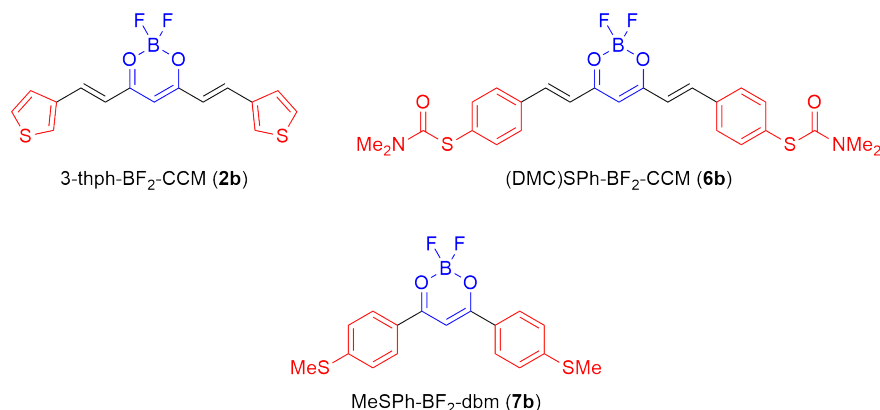


Figura 6.12: Estructuras de los complejos de tipo BF₂ (**2b**, **6b** y **7b**) utilizados para comparar el fenómeno de bi-estabilidad en otros sistemas curcuminoides.

En la Figura 6.13 se presentan los histogramas 2D y 1D de los complejos **2b**, **6b** y **7b**, mientras que en la Tabla 6.3 se presentan los valores obtenidos para los valores más probables de conductancia de estos complejos. De estos 3 compuestos estudiados, sólo el compuesto **7b** presenta un fenómeno de bi-estabilidad similar al del complejo MeSPh-BF₂-CCM (Figura 6.14). El complejo **7b** presenta el grupo BF₂ en el centro y grupos MeSPh- en los anillos aromáticos, pero posee un esqueleto más corto que el del complejo **4b**; mientras que los complejos **2b** y **6b** si bien presentan átomos de azufre que les permiten anclarse a los electrodos de oro, estos complejos sólo presentan máximos de conductancia individuales (Figura 6.13).

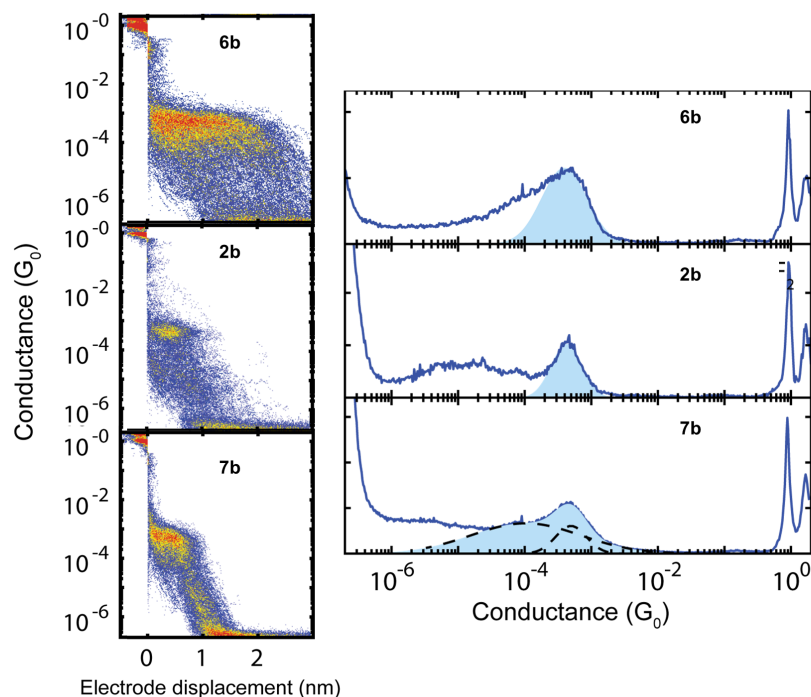


Figura 6.13: Histogramas bidimensionales y unidimensionales para los complejos 3-thph-BF₂-CCM (**2b**), (DMC)SPh-BF₂-CCM (**6b**), y MeSPh-BF₂-dbm (**7b**).

Estudios teóricos apuntan a que el fenómeno de bi-estabilidad observado para los complejos **4b** y **7b** se debe a la existencia de dos conformeros de anclaje, de energías muy similares, pero que se diferencian entre sí por la orientación del momento dipolar y por la orientación de los grupos metilo del grupo de anclaje (Figura 6.15).

Tabla 6.3: Valores de conductancia molecular para los complejos **2b**, **6b** y **7b**.

Moléculas	1 ^{er} <i>peak</i> (G / G_0)	2 ^{do} <i>peak</i> (G / G_0)
3-thph-BF ₂ -CCM (2b)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	–
(DMC)SPh-BF ₂ -CCM (6b)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	–
MeSPh-BF ₂ -dbm (7b)	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$

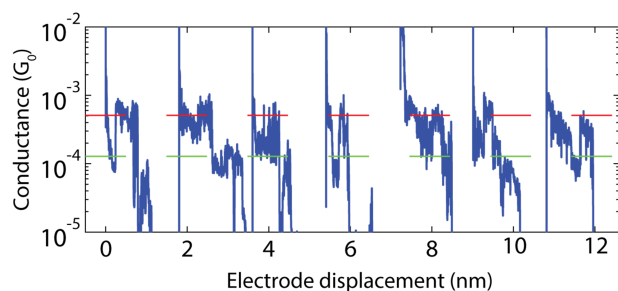


Figura 6.14: Trazas individuales seleccionadas del complejo **7b** medidas con un ΔV de 0.2 V y una velocidad de electrodo de 0.3 nm/s. Los valores de conductancia obtenidos de los histogramas 1D se presentan como líneas rojas y verdes. Las trazas han sido desplazadas en el eje x por claridad.

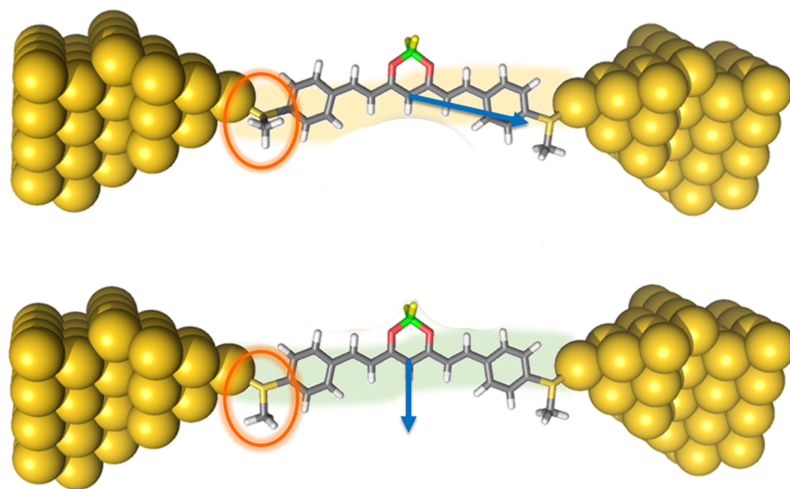


Figura 6.15: Esquema de los diferentes conformeros de anclaje del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**). En rojo se destaca la rotación del grupo metilo que diferencia a ambos conformeros. Las flechas azules esquematizan la diferencia en el momento dipolar de los conformeros.

6.2.3. Estudio del efecto de formación de anillos heterocíclicos

A continuación, se realizaron experimentos de conductancia en ligandos donde se modificó el grupo β -dicetona, formando ciclos de pirazol e isoxazol. En la Figura 6.16 se muestran las estructuras de los ligandos **4a** y **4aa**. Ambos ligandos corresponden a modificaciones del grupo β -dicetona del ligando MeSPh-CCM (**4**).

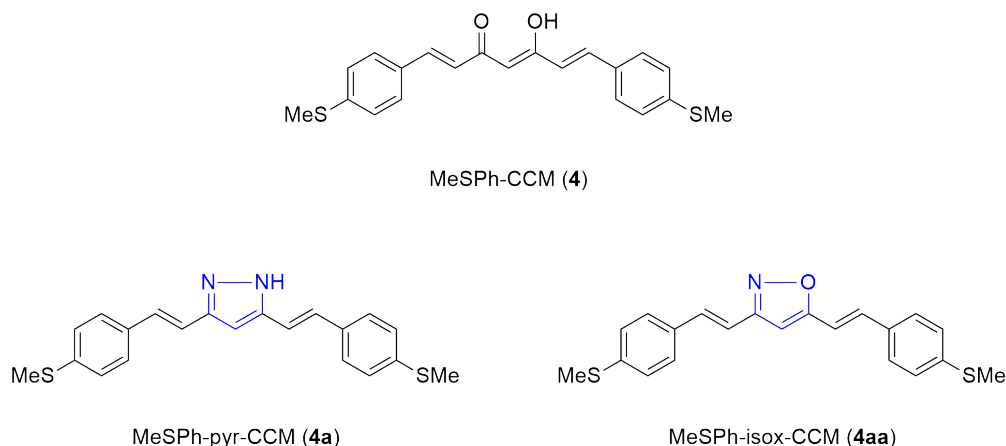


Figura 6.16: Estructuras de los ligandos MeSPh-CCM (**4**), MeSPh-pyr-CCM (**4a**) y MeSPh-isox-CCM (**4aa**).

En principio, se postuló que la formación de un anillo heterocíclico en el centro del ligando favorecería el transporte de carga aumentando así la conductancia. Sin embargo, del histograma 2D (Figura 6.17) se observan dos características principales: en primer lugar, aparecen dos conductancias relacionadas a dos distancias distintas; y, en segundo lugar, que el máximo de conductancia que coincide con el largo del eje mayor de las moléculas presenta una conductancia menor en comparación al ligando libre.

La presencia de dos máximos de conductancia se atribuye a que ambas moléculas poseen dos conformaciones de anclaje a los electrodos: 1) a través de los dos grupos MeSPh- (menor conductancia); y 2) a través de uno de los grupos MeSPh- y el otro anclaje con uno de los átomos de N del anillo central (mayor conductancia). La mayor conductancia cuando se ancla vía el anillo central se explica porque la distancia entre las terminales es menor. [61-63] Por otro lado, el hecho de que ambos ligandos poseen un segundo *peak* con una conductancia menor, atribuido al anclaje mediante los dos grupos MeSPh-, y que ambas conductancias sean menores en comparación al ligando inicial (MeSPh-CCM, **4**), se explica al considerar que la formación del anillo aumenta la energía de resonancia (ver Apéndice A, apartado A.4), y por consiguiente aumenta la separación energética entre los orbitales frontera, E_g . Esto coincide con lo observado experimentalmente mediante espectroscopia de absorción UV-Vis (ver Capítulo 4). En la Figura 6.18 se presentan los histogramas 1D para los ligandos **4**, **4a** y **4aa**, desde donde se puede apreciar los dos *peaks* de conductancia. En la Tabla 6.4 se resumen los valores de conductancia obtenidos para estos sistemas.

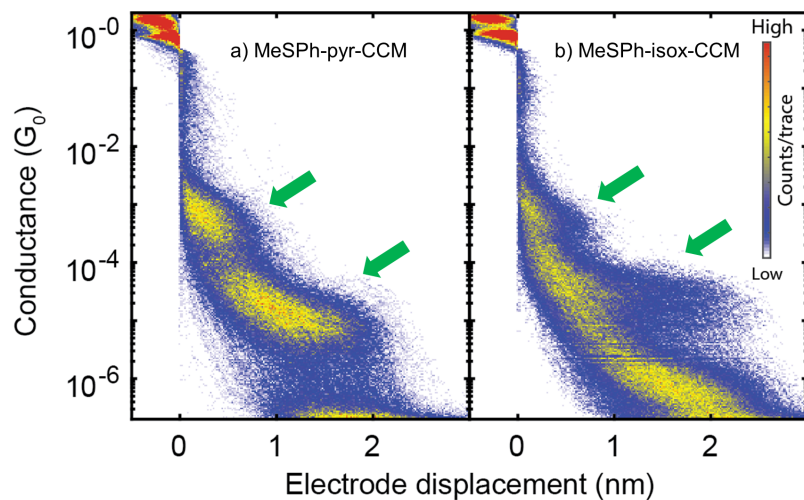


Figura 6.17: Histogramas bidimensionales de conductancia (G) vs. desplazamiento (d) del electrodo para los ligandos MeSPH-pyr-CCM (**4a**, A) y MeSPH-isox-CCM (**4aa**, B). Las flechas en verde indican los dos *peaks* de conductancia observados.

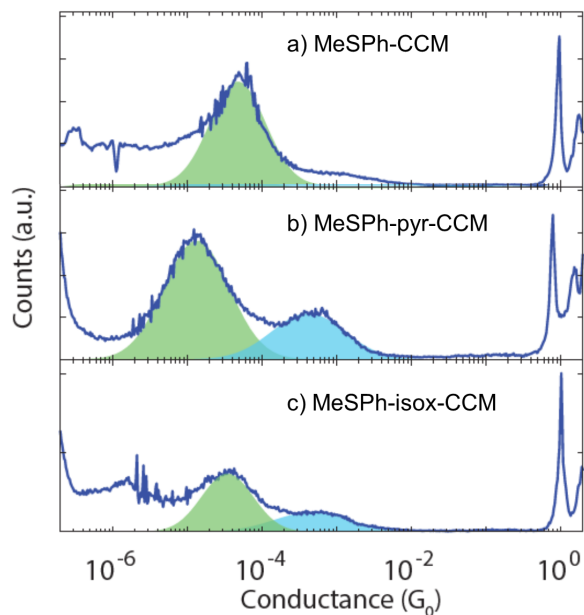


Figura 6.18: Histogramas unidimensionales de los ligandos (A) MeSPH-CCM (**4**); (B) MeSPH-pyr-CCM (**4a**); y, (C) MeSPH-isox-CCM (**4aa**).

Tabla 6.4: Comparación de los valores de conductancia molecular para los compuestos estudiados.

Moléculas	1^{er} peak (G / G_0)	2^{do} peak (G / G_0)
2-thphCCM (1)	$3.2 \cdot 10^{-5}$	–
3-thphCCM (2)	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$
3-thph-BF ₂ -CCM (2b)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	–
MeSPh-CCM (4)	$3.9 \cdot 10^{-5}$	–
MeSPh-BF ₂ -CCM (4b)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
[Cu ^{II} (MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO ₄ (VIII)	$6.2 \cdot 10^{-5}$	–
(DMC)SPh-CCM (6)	$1.2 \cdot 10^{-4}$	–
(DMC)SPh-BF ₂ -CCM (6b)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	–
MeSPh-dbm (7)	$1.8 \cdot 10^{-4}$	–
MeSPh-BF ₂ -dbm (7b)	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$
MeSPh-CCM (4)	$3.9 \cdot 10^{-5}$	–
MeSPh-pyr-CCM (4a)	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
MeSPh-isox-CCM (4aa)	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$

6.3. Conclusiones

De los estudios de conductancia molecular realizados se concluye que los curcuminoides son buenos candidatos para ser utilizados en electrónica molecular. Si bien existen moléculas que pueden presentar mayores valores de conductancia, por lo general se trata de moléculas más cortas y que poseen un menor grado de funcionalización, dificultando así un diseño ajustado a requerimientos específicos. Por ejemplo, es posible introducir grupos electrodoadores que disminuyan levemente la diferencia de energía entre los orbitales frontera, aumentando así los valores de conductancia. La utilización de grupos funcionales con átomos de azufre (anillos de tiofeno y el grupo MeSPh-) permite la formación de anclajes estables con electrodos de oro que permiten realizar varias medidas con una relativamente alta sensibilidad.

Las medidas de conductancia molecular confirman el hecho de que los ligandos **1** y **2** presentan distintos modos de anclaje al oro. En el caso del ligando **2** esto se observa debido a la presencia de dos conformaciones que permiten la conducción molecular en el dispositivo MCBJ, mientras que para el ligando **1** sólo observa un máximo de conductancia. Además, se observa una diferencia de conductancia entre ambos sistemas de un orden de magnitud ($\approx 10^{-4} G_0$ y $\approx 10^{-5} G_0$, para **2** y **1**, respectivamente). Cabe destacar que este trabajo ha sido publicado en *Chemistry – A European Journal* (se adjunta una copia al final del escrito).

Se realizaron estudios de conductancia en moléculas a las que se les modificó el grupo β -dicetona (mediante la formación de anillos heterocíclicos o mediante coordinación a metales y metaloides). En todos estos casos, se observó que el uso del grupo MeSPh- como grupo de anclaje permite obtener mejores valores de conductancia, debido a un mayor solapamiento entre los orbitales moleculares y los niveles provenientes del metal de los electrodos. A partir de estos experimentos es posible observar la influencia que estas modificaciones pueden tener sobre el transporte de carga. En general, se observa que la incorporación de centros deficientes de electrones (BF_2 y Cu^{II}) causa un aumento en la conductancia molecular, mientras que, al formar anillos heterocíclicos al centro de la molécula, aumenta la energía de resonancia, separando los orbitales frontera, y disminuyendo la conductancia. Por otro lado, para los derivados con anillos heterocíclicos (pirazol e isoxazol), se observa que la presencia de un heteroátomo en el centro de la molécula genera un segundo punto de anclaje a los electrodos.

Un fenómeno de bi-estabilidad se observó en algunos complejos de BF_2 , en particular, aquellos que presentaban el grupo MeSPh- como grupo de anclaje (complejos **4b** y **7b**). Estudios detallados de la conductancia molecular de estos sistemas, junto al uso de cálculos teóricos lograron identificar el origen de este fenómeno, atribuyéndolo a cambios conformacionales entre estructuras moleculares planas y no planas. Se encontraron dos conformeros de energías muy similares, pero con diferencias en su momento dipolar, lo que daría origen a un fenómeno de *switching* entre ambos conformeros explicando la presencia de dos valores de conductancia en las trazas individuales.

Finalmente, es posible observar que los valores obtenidos para las brechas HOMO-LUMO de los sistemas estudiados correlacionan en cierta medida con el valor de conductancia de cada compuesto. Siempre considerando sistemas con el mismo grupo de anclaje, es posible observar que a medida que disminuye la brecha energética, aumenta la conductancia del sistema.

Tabla 6.5: Comparación de las brechas HOMO-LUMO obtenidas mediante espectroscopia (E_g^{op}) y electroquímica (E_g^{ec}) vs. el primer máximo de conductancia para los sistemas con anillos de tiofeno (**1**, **2** y **2b**); con el grupo MeSPh- (**4**, **4b** y **VIII**); con el grupo (DMC)SPh- (**6** y **6b**); y, derivados de cadena corta (**7** y **7b**).

	1	2	2b	4	4b	VIII
E_g^{op} / eV	2.65	2.81	1.93	2.15	1.88	1.44
E_g^{ec} / eV	2.53	2.75	2.15	2.16	1.84	1.35
1^{er} peak (G / G_0)	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
	6	6b		7	7b	
E_g^{op} / eV	2.38	2.03		2.66	2.27	
E_g^{ec} / eV	–	–		2.62	2.32	
1^{er} peak (G / G_0)	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$		$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	

6.4. Parte experimental

6.4.1. Método MCBJ

Las propiedades de transporte en las uniones moleculares se llevaron a cabo en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, y en el Kavli Institute of Nanoscience de Delft University of Technology en los Países Bajos, las muestras fueron preparadas y analizadas en conjunto con el Dr. Cristian Gutiérrez (Investigador Postdoctoral) y la profesora Dra. Diana Dulić (en Chile), y por Ignacio Olavarría (estudiante de doctorado en Delft) y el profesor Herre van der Zant (en los Países Bajos). Las muestras se estudiaron usando un dispositivo MCBJ al aire a temperatura ambiente. La disposición de un dispositivo MCBJ se muestra en la Figura 6.19. La muestra se dobla mediante la aplicación de una fuerza vertical controlada por un motor. La velocidad de movimiento de los electrodos es entre 0.6 y $6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

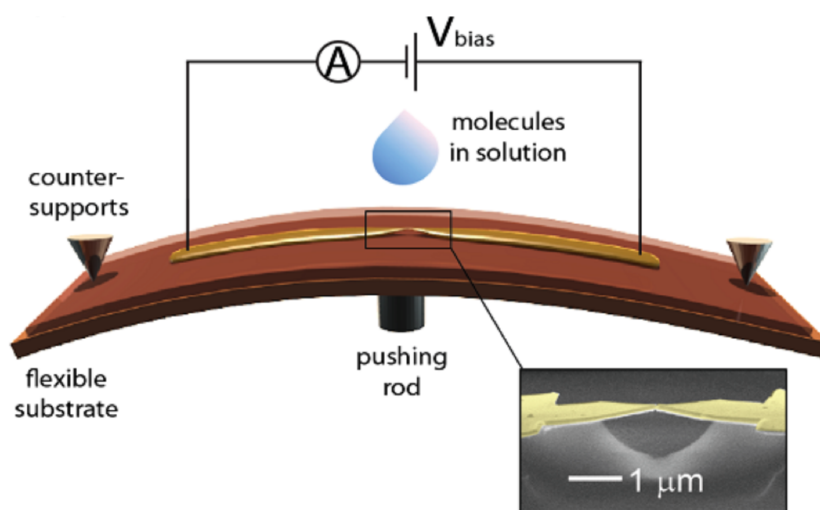


Figura 6.19: Disposición de un dispositivo MCBJ. En la imagen inserta se presenta una imagen SEM del dispositivo MCBJ. [69]

Previo a la deposición de las moléculas, se caracterizaron los electrodos a temperatura ambiente midiendo la corriente que pasa a través del sistema con un voltaje fijo de 0.1 V , mientras se aplica una fuerza vertical con el fin de romper y formar el contacto. Con el fin de obtener datos estadísticamente significativos el proceso de ruptura-formación de uniones individuales se repitió 5000 veces. Después de la caracterización inicial del blanco, las moléculas fueron depositadas *in situ* agregando aproximadamente $2 \mu\text{L}$ de una solución de la respectiva molécula. Las soluciones se prepararon justo antes de realizar los experimentos, usando CH_2Cl_2 como solvente y alcanzando concentraciones de alrededor de $50 \mu\text{M}$.

Conclusiones generales

Se investigó el uso de sistemas curcuminoides en electrónica molecular mediante el diseño de ligandos con grupos de anclaje adecuados y modulando sus propiedades mediante la modificación del grupo β -dicetona. En particular, se estudiaron las propiedades opto-electrónicas de los sistemas obtenidos y cómo la modulación de estas propiedades afecta la conductancia molecular.

En general, los sistemas curcuminoides presentan gran versatilidad sintética, permitiendo la obtención de seis ligandos curcuminoides con distintos grupos de anclaje. Durante el desarrollo de los experimentos de conductancia molecular se observó que el grupo de anclaje MeSPh- forma uniones molécula-electrodos que son robustas y mecánicamente estables. Del mismo modo, es posible realizar distintas modificaciones al grupo β -dicetona con el fin de modular sus propiedades. En este sentido, se obtuvieron derivados heterocíclicos de tipo pirazol e isoxazol, y, por otro lado, compuestos de coordinación con boro y metales de la primera serie de transición.

Mediante espectroscopia UV-Vis se observa que todos los compuestos presentan bandas de absorción UV-Vis asociadas a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Mientras que mediante técnicas electroquímicas se observa que todos los sistemas poseen procesos *redox* similares. En particular, las modificaciones al grupo β -dicetona permiten modular las propiedades opto-electrónicas de los sistemas estudiados. En este sentido, se observa que la formación de heterociclos induce un aumento en la brecha energética entre los orbitales frontera, mientras que la formación de compuestos de coordinación produce una disminución en la energía del LUMO, reduciendo la brecha energética.

Mediante el uso de un dispositivo MCBJ se estudió la conductancia molecular para diez sistemas curcuminoides, estudiándose el efecto de diferentes grupos de anclaje y de las modificaciones al grupo β -dicetona. En base a estos estudios se determinó que el principal factor que afecta a la conductancia molecular es la elección del grupo de anclaje, en la medida de que éste es el responsable de asegurar un correcto acoplamiento entre los orbitales moleculares del compuesto y los niveles de energía de los electrodos. Por otro lado, la formación de compuestos de coordinación induce un aumento en la conductancia molecular asociado a una disminución de la separación energética entre el HOMO y el LUMO.

Finalmente, la formación de heterociclos produce dos efectos: por un lado, la presencia de un átomo de nitrógeno permite formar una conformación de anclaje desde el centro de

la molécula; mientras que, al comparar las mismas configuraciones de anclaje, se observa una disminución en la conductancia observada, en comparación al ligando libre, debido al aumento de la brecha entre los orbitales frontera.

Bibliografía

- (1) Kapoor, L. D., *Handbook of Ayurvedic Medicinal Plants*, 1st Ed.; CRC Press: 2000, pág. 424.
- (2) Miłobedzka, J.; v. Kostanecki, S. y Lampe, V. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, *43*, 2163-2170.
- (3) Lampe, V. y Miłobedzka, J. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1913**, *46*, 2235-2240.
- (4) Khan, M. A.; El-Khatib, R.; Rainsford, K. D. y Whitehouse, M. W. *Bioorganic Chemistry* **2012**, *40*, 30-38.
- (5) Ghosh, S.; Gehr, T. y Ghosh, S. *Molecules* **2014**, *19*, 20139-20156.
- (6) Sharma, R. A.; Gescher, A. J. y Steward, W. P. *European Journal of Cancer* **2005**, *41*, 1955-1968.
- (7) Anand, P.; Kunnumakkara, A. B.; Newman, R. A. y Aggarwal, B. B. **2007**, *4*, 807-818.
- (8) Agrawal, D. K. y Mishra, P. K. *Medicinal Research Reviews* **2009**, *30*, 818-860.
- (9) Wichitnithad, W.; Nimmannit, U.; Callery, P. S. y Rojsitthisak, P. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2011**, *100*, 5206-5218.
- (10) Ilieva, Y.; Kaloyanov, K.; Yosifov, D.; Robev, B.; Zhelezova, I.; Genova, M.; Mihova, A.; Balatzenko, G.; Zaharieva, M. M.; Berger, M. R. y Konstantinov, S. M. *Phytochemistry Reviews* **2014**, *13*, 459-469.
- (11) Pal, A.; Sung, B.; Bhanu Prasad, B. A.; Schuber, P. T.; Prasad, S.; Aggarwal, B. B. y Bornmann, W. G. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2014**, *22*, 435-9.
- (12) Aggarwal, B. B.; Deb, L. y Prasad, S. *Molecules* **2014**, *20*, 185-205.
- (13) Hegge, A. B.; Bruzell, E.; Kristensen, S. y Tønnesen, H. H. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2012**, *47*, 65-74.
- (14) Hegge, A. B.; Nielsen, T. T.; Larsen, K. L.; Bruzell, E. y Tønnesen, H. H. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2012**, *101*, 1524-1537.
- (15) Dai, F.; Chen, W.-F.; Zhou, B.; Yang, L. y Liu, Z.-L. *Phytotherapy Research* **2009**, *23*, 1220-1228.
- (16) Ciochina, R.; Savella, C.; Cote, B.; Chang, D. y Rao, D. *Drug Development Research* **2014**, *75*, 88-96.
- (17) Pabon, H. J. J. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1964**, *83*, 379-386.
- (18) Steinberg, H. y Hunter, D. L. *Industrial & Engineering Chemistry* **1957**, *49*, 174-181.
- (19) Weber, W. M.; Hunsaker, L. A.; Abcouwer, S. F.; Deck, L. M. y Vander Jagt, D. L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2005**, *13*, 3811-3820.
- (20) Fuchs, J. R.; Pandit, B.; Bhasin, D.; Etter, J. P.; Regan, N.; Abdelhamid, D.; Li, C.; Lin, J. y Li, P.-K. K. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2009**, *19*, 2065-2069.

- (21) Qiu, X.; Du, Y.; Lou, B.; Zuo, Y.; Shao, W.; Huo, Y.; Huang, J.; Yu, Y.; Zhou, B.; Du, J.; Fu, H. y Bu, X. *Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *53*, 8260-8273.
- (22) Amolins, M. W.; Peterson, L. B. y Blagg, B. S. J. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2009**, *17*, 360-367.
- (23) Arezki, A.; Brule, E. y Jaouen, G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1606-1609.
- (24) Mayadevi, M.; Sherin, D. R.; Keerthi, V. S.; Rajasekharan, K. N. y Omkumar, R. V. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2012**, *20*, 6040-6047.
- (25) Bairwa, K.; Grover, J.; Kania, M. y Jachak, S. M. *RSC Advances* **2014**, *4*, 13946-13978.
- (26) Ishida, J.; Ohtsu, H.; Tachibana, Y.; Nakanishi, Y.; Bastow, K. F.; Nagai, M.; Wang, H.-K.; Itokawa, H. y Lee, K.-H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2002**, *10*, 3481-3487.
- (27) Ohtsu, H.; Xiao, Z.; Ishida, J.; Nagai, M.; Wang, H.-K.; Itokawa, H.; Su, C.-Y.; Shih, C.; Chiang, T.; Chang, E.; Lee; Tsai, M.-Y.; Chang, C. y Lee, K.-H. *Journal of Medicinal Chemistry* **2002**, *45*, 5037-5042.
- (28) Shim, J. S.; Lee, J.; Park, H.-J.; Park, S.-J. y Kwon, H. J. *Chemistry & Biology* **2004**, *11*, 1455-1463.
- (29) Selvam, C.; Jachak, S. M.; Thilagavathi, R. y Chakraborti, A. K. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 1793-1797.
- (30) Mishra, S.; Karmodiya, K.; Surolia, N. y Surolia, A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2008**, *16*, 2894-2902.
- (31) Jha, N. S.; Mishra, S.; Jha, S. K. y Surolia, A. *Electrochimica Acta* **2015**, *151*, 574-583.
- (32) Dutta, S.; Padhye, S.; Priyadarsini, K. I. y Newton, C. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 2738-2744.
- (33) Zambre, A. P.; Kulkarni, V.; Padhye, S.; Sandur, S. K. y Aggarwal, B. B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2006**, *14*, 7196-7204.
- (34) Arezki, A.; Chabot, G. G.; Quentin, L.; Scherman, D.; Jaouen, G. y Brulé, E. *Med-ChemComm* **2011**, *2*, 190-195.
- (35) Fadda, A. A.; Badria, F. A. y El-Attar, K. M. *Medicinal Chemistry Research* **2010**, *19*, 413-430.
- (36) Arrieta, A.; Beyer, L.; Kleinpeter, E.; Lehmann, J. y Dargatz, M. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1992**, *334*, 696-700.
- (37) Payton, F.; Sandusky, P. y Alworth, W. L. *Journal of Natural Products* **2007**, *70*, 143-146.
- (38) Priyadarsini, K. I. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2009**, *10*, 81-95.
- (39) Aliaga-Alcalde, N.; Marques-Gallego, P.; Kraaijkamp, M.; Herranz-Lancho, C.; Den Dulk, H.; Gorner, H.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Weyhermuller, T. y Reedijk, J. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9655-9663.
- (40) Díaz-Torres, R.; Menelaou, M.; Roubeau, O.; Sorrenti, A.; Brandariz-de Pedro, G.; Sañudo, E. C.; Teat, S. J.; Fraxedas, J.; Ruiz, E. y Aliaga-Alcalde, N. *Chemical Science* **2016**, *7*, 2793-2803.
- (41) Zsila, F.; Bikádi, Z. y Simonyi, M. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2003**, *301*, 776-782.
- (42) Párkányi, C.; Stem-Beren, M. R.; Martínez, O. R.; Aaron, J. J.; Bulaceanu-MacNair, M. y Arrieta, A. F. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, *60*, 1805-1810.
- (43) Adhikary, R.; Mukherjee, P.; Kee, T. W. y Petrich, J. W. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 5255-5261.

- (44) Nardo, L.; Andreoni, A.; Bondani, M.; Masson, M.; Haukvik, T. y Tonnesen, H. H. *Journal of Fluorescence* **2012**, *22*, 597-608.
- (45) Jasim, F. y Ali, F. *Microchemical Journal* **1992**, *46*, 209-214.
- (46) Began, G.; Sudharshan, E.; Udaya Sankar, K. y Appu Rao, A. G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1999**, *47*, 4992-4997.
- (47) Khopde, S. M.; Priyadarsini, K. I.; Palit, D. K. y Mukherjee, T. *Photochemistry and Photobiology* **2000**, *72*, 625-631.
- (48) Bong, P.-H. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2000**, *21*, 81-86.
- (49) Zsila, F.; Bikadi, Z. y Simonyi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2433-2444.
- (50) Mandeville, J.-S. S.; Froehlich, E. y Tajmir-Riahi, H. A. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2009**, *49*, 468-474.
- (51) Chignell, C. F.; Bilski, P.; Reszka, K. J.; Motten, A. G.; Sik, R. H. y Dahl, T. A. *Photochemistry and Photobiology* **1994**, *59*, 295-302.
- (52) Nardo, L.; Paderno, R.; Andreoni, A.; Marsson, M.; Haukvik, T. y Tonnesen, H. H. *Spectroscopy* **2008**, *22*, 187-198.
- (53) Mohan, H.; Priyadarsini, K. I.; Goel, N. K. y Barik, A. *Journal of Photoscience* **2004**, *11*, 95-99.
- (54) Mague, J. T.; Alworth, W. L. y Payton, F. L. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2004**, *60*, o608-o610.
- (55) Tonnesen, H. H.; Karlsen, J.; Mostad, A.; Samuelsson, B.; Enzell, C. R. y Berg, J.-E. *Acta Chemica Scandinavica* **1982**, *36b*, 475-479.
- (56) Sanphui, P.; Goud, N. R.; Khandavilli, U. B. R.; Bhanoth, S. y Nangia, A. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 5013-5015.
- (57) Parimita, S. P.; Ramshankar, Y. V.; Suresh, S. y Guru Row, T. N. *Acta Crystallographica Section E Struct. Reports Online* **2007**, *63*, o860-o862.
- (58) Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S. y Moth-Poulsen, K. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7378-7411.
- (59) Bhat, M. P.; Jung, H. H.-y.; Losic, D. y Kurkuri, M. D. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 6148-6178.
- (60) Aradhya, S. V. y Venkataraman, L. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, 399-410.
- (61) Moreno-García, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C. y Wandlowski, T. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 12228-12240.
- (62) Tao, N. J. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 173-181.
- (63) Kamenetska, M.; Koentopp, M.; Whalley, A. C.; Park, Y. S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S. y Venkataraman, L. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 2-5.
- (64) Perrin, M. L.; Frisenda, R.; Koole, M.; Seldenthuis, J. S.; Celis Gil, J. A.; Valkenier, H.; Hummelen, J. C.; Renaud, N.; Grozema, F. C.; Thijssen, J. M.; Dulic, D. y van der Zant, H. S. J. *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 830-834.
- (65) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S. y Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904-907.
- (66) Capozzi, B.; Dell, E. J.; Berkelbach, T. C.; Reichman, D. R.; Venkataraman, L. y Campos, L. M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 10486-10492.
- (67) Aragones, A. C.; Darwish, N.; Im, J.; Lim, B.; Choi, J.; Koo, S. y Díez-Pérez, I. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 7716-7720.
- (68) Leary, E.; La Rosa, A.; González, M. T.; Rubio-Bollinger, G.; Agraıt, N. y Martín, N. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 920-42.

- (69) Ponce, J.; Arroyo, C. R.; Tatay, S.; Frisenda, R.; Gaviña, P.; Aravena, D.; Ruiz, E.; van der Zant, H. S. J. y Coronado, E. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8314-8322.
- (70) Li, Z.; Smeu, M.; Ratner, M. A. y Borguet, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 14890-14898.
- (71) Gulcur, M.; Moreno-garcía, P.; Zhao, X.; Baghernejad, M.; Batsanov, A. S.; Hong, W.; Bryce, M. R. y Wandlowski, T. *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 4653-4660.
- (72) Tsutsui, M.; Taniguchi, M. y Kawai, T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10552-10556.
- (73) Kaliginedi, V.; Rudnev, A. V.; Moreno-García, P.; Baghernejad, M.; Huang, C.; Hong, W. y Wandlowski, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 23529-39.
- (74) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C. y Venkataraman, L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15768-15769.
- (75) Zhao, Y.; Lindsay, S.; Jeon, S.; Kim, H.-J.; Su, L.; Lim, B. y Koo, S. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 10832-10835.
- (76) Rattalino, I.; Cauda, V.; Motto, P.; Limongi, T.; Das, G.; Razzari, L.; Parenti, F.; Fabrizio, D.; Mucci, A.; Schenetti, L. y Demarchi, D. *RSC Advances* **2012**, *2*, 10985-10993.
- (77) Park, Y. S.; Widawsky, J. R.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C. y Venkataraman, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10820-10821.
- (78) Ie, Y.; Tanaka, K.; Tashiro, A.; Lee, S. K.; Testai, H. R.; Yamada, R.; Tada, H. y Aso, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3754-3759.
- (79) Etcheverry-Berríos, A.; Olavarría, I.; Perrin, M. L.; Díaz-Torres, R.; Jullian, D.; Ponce, I.; Zagal, J. H.; Vásquez, S. O.; van der Zant, H. S. J.; Dulic, D.; Aliaga-Alcalde, N. y Soler, M. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 12808-12818.
- (80) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z. y Tao, N. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15874-15881.
- (81) Borges, A. y Solomon, G. C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 8272-8279.
- (82) Chen, W.; Li, H.; Widawsky, J. R.; Appayee, C.; Venkataraman, L. y Breslow, R. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 918-920.
- (83) Sreejith, S.; Divya, K. P.; Jayamurthy, P.; Mathew, J.; Anupama, V. N.; Philips, D. S.; Anees, P. y Ajayaghosh, A. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2012**, *11*, 1715-1723.
- (84) Jędrzejewska, B.; Zakrzewska, A.; Młostoń, G.; Budzák, Š.; Mroczyńska, K.; Grabarz, A. M.; Kaczorowska, M. A.; Jacquemin, D. y Ośmiatowski, B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 4116-4123.
- (85) Pedersen, U.; Rasmussen, P. B. y Lawesson, S.-O. *Liebigs Annalen der Chemie* **1985**, *1985*, 1557-1569.
- (86) Ahmed, M.; Khan, M. y Rainsford, K. *Molecules* **2013**, *18*, 1483-1501.
- (87) Lei, X.; Su, W.; Li, P.; Xiao, Q.; Huang, S.; Qian, Q.; Huang, C.; Qin, D. y Lan, H. *Polyhedron* **2014**, *81*, 614-618.
- (88) Zhang, Y.; Gu, Y.; Lee, H.-M.; Hambardjieva, E.; Vrankova, K.; M. Golub, L. y Johnson, F. *Current Medicinal Chemistry* **2012**, *19*, 4348-4358.
- (89) Anto, R. J.; Kuttan, G.; Babu, K.; Rajasekharan, K. y Kuttan, R. *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, *131*, 1-7.
- (90) Anto, R. J. R.; Kuttan, G.; Babu, K. V. D.; Rajasekharan, K. N. y Kuttan, R. *Pharmacy and Pharmacology Communications* **1998**, *4*, 103-106.

- (91) Jha, N. N.; Ghosh, D.; Das, S.; Anoop, A.; Jacob, R. S.; Singh, P. K.; Ayyagari, N.; Namboothiri, I. N. N. y Maji, S. K. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 28511.
- (92) Groundwater, P. W.; Narlawar, R.; Liao, V. W. Y.; Bhattacharya, A.; Srivastava, S.; Kunal, K.; Doddareddy, M.; Oza, P. M.; Mamidi, R.; Marrs, E. C. L.; Perry, J. D.; Hibbs, D. E. y Panda, D. *Biochemistry* **2017**, *56*, 514-524.
- (93) Handler, N.; Jaeger, W.; Puschacher, H.; Leisser, K. y Erker, T. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **2007**, *55*, 64-71.
- (94) Venkatesan, P. y Rao, M. N. A. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **2000**, *52*, 1123-1128.
- (95) Goldhahn, K.; Hintersteininger, M.; Steiner, G.; Erker, T. y Kloesch, B. *Anticancer research* **2015**, *35*, 2675-80.
- (96) Das, J.; Pany, S.; Panchal, S.; Majhi, A. y Rahman, G. M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2011**, *19*, 6196-6202.
- (97) Changtam, C.; Hongmanee, P. y Suksamrarn, A. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *45*, 4446-4457.
- (98) Minetto, G.; Raveglia, L. F. y Taddei, M. *Organic Letters* **2004**, *6*, 389-392.
- (99) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **2008**, *64*, 112-122.
- (100) Ge, C.; Wang, H.; Zhang, B.; Yao, J.; Li, X.; Feng, W.; Zhou, P.; Wang, Y. y Fang, J. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 14913-14916.
- (101) Lin, L.; Shi, Q.; Nyarko, A. K.; Bastow, K. F.; Wu, C.-C.; Su, C.-Y.; Shih, C. C.-Y. y Lee, K.-H. *Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, *49*, 3963-3972.
- (102) Sharma, K.; Chandra, S. y Basu, D. *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *135*, 47-48.
- (103) Kühlwein, F.; Polborn, K. y Beck, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1211-1219.
- (104) Krishnankutty, K. y John, V. D. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2003**, *33*, 343-358.
- (105) Thompson, K. H.; Böhmerle, K.; Polishchuk, E.; Martins, C.; Toleikis, P.; Tse, J.; Yuen, V.; McNeill, J. H. y Orvig, C. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, *98*, 2063-2070.
- (106) Davis John, V. y Krishnankutty, K. *Transition Metal Chemistry* **2005**, *30*, 229-233.
- (107) Syed, H. K.; Iqbal, M. A.; Haque, R. A. y Peh, K.-K. *Journal of Coordination Chemistry* **2015**, *68*, 1088-1100.
- (108) Aliaga-Alcalde, N.; Rodríguez, L.; Ferbinteanu, M.; Höfer, P. y Weyhermüller, T. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 864-873.
- (109) Seltzer, M. D.; Fallis, S.; Hollins, R. A.; Prokopuk, N. y Bui, R. N. *Journal of Fluorescence* **2005**, *15*, 597-603.
- (110) Song, Y.-M.; Xu, J.-P.; Ding, L.; Hou, Q.; Liu, J.-W. y Zhu, Z.-L. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2009**, *103*, 396-400.
- (111) Menelaou, M.; Ouharrou, F.; Rodríguez, L.; Roubeau, O.; Teat, S. J. y Aliaga-Alcalde, N. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18*, 11545-11549.
- (112) Mawani, Y. y Orvig, C. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2014**, *132*, 52-58.
- (113) Balaji, B.; Balakrishnan, B.; Perumalla, S.; Karande, A. A. y Chakravarty, A. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *85*, 458-467.
- (114) Chaicham, A.; Kulchat, S.; Tumcharern, G.; Tuntulani, T. y Tomapatnanget, B. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6217-6223.
- (115) Felouat, A.; D'Aléo, A. y Fages, F. *Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 4446-4455.
- (116) Liu, K.; Chen, J.; Chojnacki, J. y Zhang, S. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 2070-2073.

- (117) Bai, G.; Yu, C.; Cheng, C.; Hao, E.; Wei, Y.; Mu, X. y Jiao, L. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12*, 1618-26.
- (118) Kamada, K. y col. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 5219-5232.
- (119) Rivoal, M.; Zaborova, E.; Canard, G.; D'Aléo, A. y Fages, F. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 1297-1305.
- (120) D Aléo, A.; Felouat, A. y Fages, F. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, *6*, 015009.
- (121) Bellinger, S.; Hatamimoslehabadi, M.; Bag, S.; Mithila, F.; La, J.; Frennete, M.; Laoui, S.; Szalda, D.; Yelleswarapu, C. y Rochford, J. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *24*, 906-917.
- (122) Aliaga-Alcalde, N. y Rodríguez, L. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *380*, 187-193.
- (123) Menelaou, M.; Weyhermüller, T.; Soler, M. y Aliaga-Alcalde, N. *Polyhedron* **2013**, *52*, 398-405.
- (124) Palacios, M. A.; Wang, Z.; Montes, V. A.; Zyryanov, G. V. y Anzenbacher, P. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10307-10314.
- (125) Rodríguez, L.; Lima, J. C.; Parola, A. J.; Pina, F.; Meitz, R.; Aucejo, R.; Garcia-Espana, E.; Llinares, J. M.; Soriano, C. y Alarcon, J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6173-6183.
- (126) Cano, M.; Rodríguez, L.; Lima, J. C.; Pina, F.; Dalla Cort, A.; Pasquini, C. y Schiaffino, L. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6229-6235.
- (127) Pedras, B.; Oliveira, E.; Santos, H.; Rodríguez, L.; Crehuet, R.; Aviles, T.; Capelo, J. L. y Lodeiro, C. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 2627-2635.
- (128) Lim, N. C.; Schuster, J. V.; Porto, M. C.; Tanudra, M. A.; Yao, L.; Freake, H. C. y Brückner, C. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2018-2030.
- (129) Cockrell, G. M.; Zhang, G.; VanDerveer, D. G.; Thummel, R. P. y Hancock, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1420-1430.
- (130) Marnett, M.; Aragoni, M. C. C.; Arca, M.; Caltagirone, C.; Demartin, F.; Farruggia, G.; De Filippo, G.; Devillanova, F. A. a.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Murgia, S.; Prodi, L.; Pintus, A. y Zaccheroni, N. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 919-930.
- (131) Goswami, S.; Das, S.; Aich, K.; Sarkar, D.; Mondal, T. K.; Quah, C. K. y Fun, H.-K.H.-K. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 15113-9.
- (132) El-Shekheby, H. a.; Mangood, A. H.; Hamza, S. M.; Al-Kady, A. S. y Ebeid, E.-Z. M. *Luminescence* **2014**, *29*, 158-67.
- (133) Alves, S. S.; Pina, F.; Albelda, M. T.; García-España, E.; Soriano, C.; Luis, S. V.; Garcia-Espana, E.; Soriano, C. y Luis, S. V. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *4*, 405-412.
- (134) Jiménez-Sánchez, A.; Farfán, N. y Santillan, R. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 5279-5283.
- (135) Lee, S.-G.; Kang, E.-J. y Lee, S. S. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2013**, *34*, 1429-1434.
- (136) Kim, E. y col. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2016**, *14*, 1311-1324.
- (137) Meek, D. W. y Ehrhardt, S. A. *Inorganic Chemistry* **1965**, *4*, 584-587.
- (138) Lozada, M. C.; Lobato, C. E.; Enríquez, R. G.; Ortíz, B.; Gnecco, D.; Reynolds, W. F. y Soriano-García, M. *Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online* **2004**, *20*, x167-x168.
- (139) D'Aléo, A.; Felouat, A.; Heresanu, V.; Ranguis, A.; Chaudanson, D.; Karapetyan, A.; Giorgi, M. y Fages, F. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 5208-5215.

- (140) Krishna, G. R.; Devarapalli, R.; Prusty, R.; Liu, T.; Fraser, C. L.; Ramamurty, U. y Reddy, C. M. *IUCrJ* **2015**, *2*, 611-619.
- (141) Guieu, S.; Pinto, J.; Silva, V. L. M.; Rocha, J. y Silva, A. M. S. *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, *2015*, 3423-3426.
- (142) Alemany, P.; Ale, A. D.; Giorgi, M. y Canadell, E. *Crystal Growth and Design* **2014**, *14*, 3700-3703.
- (143) Zhang, G.; Lu, J.; Sabat, M. y Fraser, C. L. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2160-2162.
- (144) Calogero, S.; Stievano, L.; Diamandescu, L.; Mihaila-Tarabasanu, D. y Valle, G. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3953-3966.
- (145) Zarembowitch, J.; Kahn, O.; Jaud, J. y Galy, J. *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *65*, L35-L36.
- (146) Kitano, M.; Ishimaru, Y.; Inoue, K.; Koga, N. e Iwamura, H. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 6012-6019.
- (147) Noveron, J. C.; Chatterjee, B.; Arif, A. M. y Stang, P. J. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2003**, *16*, 420-425.
- (148) Miura, Y.; Kato, I. y Teki, Y. *Dalton Transactions* **2006**, *109*, 961-966.
- (149) Souza, D. A.; Florencio, A. S.; Carneiro, J. W.d. M.; Soriano, S. S.; Pinheiro, C. B.; Novak, M. A. y Vaz, M. G. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 4024-4030.
- (150) Cvrtila, I.; Stilinović, V. y Kaitner, B. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6585-6593.
- (151) Escuer, A.; Vicente, R.; Comas, T.; Ribas, J.; Gomez, M.; Solans, X.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *181*, 51-60.
- (152) Li, D.; Tian, X.; Hu, G.; Zhang, Q.; Wang, P.; Sun, P.; Zhou, H.; Meng, X.; Yang, J.; Wu, J.; Jin, B.; Zhang, S.; Tao, X. y Tian, Y. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 7997-8006.
- (153) Aromí, G.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Carrero-Berzal, P.; Kooijman, H.; Spek, A.; Driessen, W. y Reedijk, J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 1046-1048.
- (154) Xiong, R. G.; You, X. Z.; Dong, J. X. y Huang, X. Y. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1995**, *51*, 835-837.
- (155) Golchoubian, H.; Rezaee, E.; Bruno, G. y Rudbari, H. A. *Journal of Coordination Chemistry* **2013**, *66*, 2250-2263.
- (156) Su, C.-C.; Wu, S.-P.; Wu, C.-Y. y Chang, T.-Y. *Polyhedron* **1995**, *14*, 267-275.
- (157) Dimitrou, K.; Folting, K.; Streib, W. E. y Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6432-6433.
- (158) Symes, M. D.; Lutterman, D. A.; Teets, T. S.; Anderson, B. L.; Breen, J. J. y Nocera, D. G. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 65-69.
- (159) Galloway, K. W.; Whyte, A. M.; Wernsdorfer, W.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Parkin, A.; Peacock, R. D. y Murrie, M. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7438-7442.
- (160) Brown, I. D., *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*, 1st Ed.; Oxford University Press: 2006, pág. 278.
- (161) Brown, I. D. y Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1985**, *41*, 244-247.
- (162) Liu, W. y Thorp, H. H. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 4102-4105.
- (163) Marino, N.; Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; Julve, M.; De Munno, G. y Martínez-Lillo, J. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 11934-11943.
- (164) Wanninger, S.; Lorenz, V.; Subhan, A. y Edelmann, F. T. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 4986-5002.

- (165) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A. y Murray, K. S. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1164-1175.
- (166) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N. y Ruiz, E. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 7010-7018.
- (167) Singh, R.; Tønnesen, H. H.; Vogensen, S. B.; Loftsson, T. y Másson, M. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2010**, *66*, 335-348.
- (168) Ferrari, E.; Benassi, R.; Sacchi, S.; Pignedoli, F.; Asti, M. y Saladini, M. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2014**, *139*, 38-48.
- (169) Wright, J. S. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, *591*, 207-217.
- (170) Cornago, P.; Claramunt, R. M.; Bouissane, L.; Alkorta, I. y Elguero, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8089-8094.
- (171) Kolev, T. M.; Velcheva, E. A.; Stamboliyska, B. A. y Spiteller, M. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *102*, 1069-1079.
- (172) Grotheer, E. W. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 2402-2403.
- (173) Ran, C.; Xu, X.; Raymond, S. B.; Ferrara, B. J.; Neal, K.; Bacskai, B. J.; Medarova, Z. y Moore, A. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15257-15261.
- (174) Ziyatdinova, G.; Nizamova, A. y Budnikov, H. *Journal of Analytical Chemistry* **2012**, *67*, 591-594.
- (175) Arrue, L.; Barra, T.; Camarada, M. B.; Zarate, X. y Schott, E. *Chemical Physics Letters* **2017**, *677*, 35-40.
- (176) Priyadarsini, K.; Maity, D. K.; Naik, G.; Kumar, M.; Unnikrishnan, M.; Satav, J. y Mohan, H. *Free Radical Biology and Medicine* **2003**, *35*, 475-484.
- (177) Canard, G.; Ponce-Vargas, M.; Jacquemin, D.; Le Guennic, B.; Felouat, A.; Rivoal, M.; Zaborova, E.; D'Aléo, A. y Fages, F. *RSC Advances* **2017**, *7*, 10132-10142.
- (178) Borsari, M.; Ferrari, E.; Grandi, R. y Saladini, M. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *328*, 61-68.
- (179) Ricciardi, L.; Pucci, D.; Pirillo, S. y La Deda, M. *Journal of Luminescence* **2014**, *151*, 138-142.
- (180) Goswami, T. K.; Gadadhar, S.; Gole, B.; Karande, A. A. y Chakravarty, A. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, *63*, 800-810.
- (181) Dege, N.; Yıldırım, s.; Güldeste, A.; İnaç, H.; Koca, r.; Kahveci, N.; Özyetiş, A. y Büyükgüngör, O. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2005**, *61*, o60-o62.
- (182) Williams, D. E. *Acta Crystallographica* **1966**, *21*, 340-349.
- (183) Casellato, U.; Graziani, R.; Maccarone, G.; Purello, R. R. y Vidali, M. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1987**, *17*, 323-329.
- (184) Zhang, G.; Lu, J.; Sabat, M. y Fraser, C. L. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2160-2162.
- (185) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V. y Gilli, G. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4917-4925.
- (186) Brownson, D. A. C. y Banks, C. E., *The Handbook of Graphene Electrochemistry*; Springer London: London, 2014, pág. 201.
- (187) George, C. B.; Ratner, M. A. y Lambert, J. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 3876-3880.
- (188) Liu, X.; Xu, Z. y Cole, J. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 16584-16595.
- (189) Bredas, J.-L. *Materials Horizons* **2014**, *1*, 17-19.

- (190) Berlanga, I.; Etcheverry-Berríos, A.; Mella, A.; Jullian, D.; Gómez, V. A.; Aliaga-Alcalde, N.; Fuenzalida, V.; Flores, M. y Soler, M. *Applied Surface Science* **2017**, *392*, 834-840.
- (191) Nuzzo, R. G. y Allara, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4481-4483.
- (192) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G. y Whitesides, G. M. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1170.
- (193) Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A. y Porter, M. D. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2370-2378.
- (194) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P. y Salvarezza, R. C. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1805.
- (195) Natarajan, S. y Kim, S. H. *Langmuir* **2005**, *21*, 7052-7056.
- (196) Ishida, T.; Choi, N.; Mizutani, W.; Tokumoto, H.; Kojima, I.; Azehara, H.; Hokari, H.; Akiba, U. y Fujihira, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 6799-6806.
- (197) Dishner, M. H.; Taborek, P.; Hemminger, J. C. y Feher, F. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6676-6680.
- (198) Noh, J.; Ito, E.; Nakajima, K.; Kim, J.; Lee, H. y Hara, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7139-7141.
- (199) Nambu, A; Kondoh, H; Nakai, I; Amemiya, K y Ohta, T *Surface Science* **2003**, *530*, 101-110.
- (200) Ito, E.; Noh, J. y Hara, M. *Surface Science* **2008**, *602*, 3291-3296.
- (201) Ito, E.; Noh, J. y Hara, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, *42*, L852-L855.
- (202) Noh, J.; Ito, E.; Araki, T. y Hara, M. *Surface Science* **2003**, *532-535*, 1116-1120.
- (203) Malytskyi, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L. y Raimundo, J.-M. *RSC Advances* **2015**, *5*, 26308-26315.
- (204) Moulder, J. F.; Chastain, J. y King, R. C., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, 1st Ed.; Physical Electronics: 1995, pág. 261.
- (205) Nambu, A; Kondoh, H; Nakai, I; Amemiya, K y Ohta, T *Surface Science* **2003**, *530*, 101-110.
- (206) Noh, J.; Ito, E.; Araki, T. y Hara, M. *Surface Science* **2003**, *532*, 1116-1120.
- (207) Ito, E.; Noh, J. y Hara, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, *42*, L852-L855.
- (208) Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J. y Baro, A. M. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705.
- (209) Aviram, A. y Ratner, M. A. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29*, 277-283.
- (210) Frisenda, R.; Tarkuç, S.; Galán, E.; Perrin, M. L.; Eelkema, R.; Grozema, F. C. y van der Zant, H. S. J. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, *6*, 1558-1567.
- (211) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z. y Tao, N. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15874-15881.
- (212) Launay, J. P. y Verdager, M, *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, 1st Editio; OUP Oxford: 2013, pág. 491.
- (213) Hong, W.; Valkenier, H.; Mészáros, G.; Manrique, D. Z.; Mishchenko, A.; Putz, A.; García, P. M.; Lambert, C. J.; Hummelen, J. C. y Wandlowski, T. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 699-713.
- (214) González, M. T.; Wu, S.; Huber, R.; van der Molen, S. J.; Schönenberger, C. y Calame, M. *Nano Letters* **2006**, *6*, 2238-2242.

- (215) Liu, Z.-F.; Wei, S.; Yoon, H.; Adak, O.; Ponce, I.; Jiang, Y.; Jang, W.-D.; Campos, L. M.; Venkataraman, L. y Neaton, J. B. *Nano Letters* **2014**, *14*, 5365-5370.
- (216) Lefter, C.; Davesne, V.; Salmon, L.; Molnár, G.; Demont, P.; Rotaru, A. y Bousseksou, A. *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 18.
- (217) Bogani, L. y Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2008**, *7*, 179-186.
- (218) Heersche, H. B.; De Groot, Z.; Folk, J. A.; Van Der Zant, H. S. J.; Romeike, C.; Wege-wijs, M. R.; Zobbi, L.; Barreca, D.; Tondello, E. y Cornia, A. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 1-4.
- (219) Prins, F.; Barreiro, A.; Ruitenber, J. W.; Seldenthuis, J. S.; Aliaga-Alcalde, N.; Van-dersypen, L. M. K. y van der Zant, H. S. J. *Nano Letters* **2011**, *11*, 4607-4611.
- (220) Qi, P.; Javey, A.; Rolandi, M.; Wang, Q.; Yenilmez, E. y Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11774-11775.
- (221) Wei, D.; Liu, Y.; Cao, L.; Wang, Y.; Zhang, H. y Yu, G. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1625-1630.
- (222) Marquardt, C. W.; Grunder, S.; Błaszczuk, A.; Dehm, S.; Hennrich, F.; Löhneysen, H. v.; Mayor, M. y Krupke, R. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 863-867.
- (223) Manas, E. S. y Chen, L. X. *Chemical Physics Letters* **2000**, *331*, 299-307.
- (224) Xu, B. y Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221-1223.
- (225) Martin, C. A.; van Ruitenbeek, J. M. y van der Zant, H. S. J. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 265201.
- (226) Zang, Y.; Pinkard, A.; Liu, Z.-F.; Neaton, J. B.; Steigerwald, M. L.; Roy, X. y Venka-taraman, L. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 14845-14848.
- (227) Capozzi, B.; Low, J. Z.; Xia, J.; Liu, Z.-F.; Neaton, J. B.; Campos, L. M. y Venkatara-man, L. *Nano Letters* **2016**, *16*, 3949-3954.
- (228) Díez-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, I. I. y Tao, N. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 635-641.
- (229) Su, T. A.; Li, H.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L. y Nuckolls, C. *Nature Che-mistry* **2015**, *7*, 215-220.
- (230) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B. y Venkataraman, L. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 230-234.
- (231) Lörtscher, E.; Gotsmann, B.; Lee, Y.; Yu, L.; Rettner, C. y Riel, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4931-4939.
- (232) Nic, M.; Jirat, J. y Kosata, B. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Ed.; McNaught, A. D. y Wilkinson, A., eds.; IUPAC: 2014, pág. 1622.
- (233) Basolo, F. y Johnson, R. C., *Coordination chemistry*, 2nd Ed.; Science Reviews: 1986, pág. 143.
- (234) Kahn, O. *Molecular magnetism*, 1st Ed.; VCH: 1993, pág. 380.
- (235) Van Vleck, J. H., *The theory of electric and magnetic susceptibilities*; International series of monographs on physics; Oxford University Press: 1952, pág. 384.
- (236) Ribas Gispert, J., *Coordination chemistry*, 2nd Ed.; Wiley-VCH: 2008, pág. 600.
- (237) Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Ed.; Springer US: 2006, pág. 954.
- (238) Kaufmann, E. N., *Characterization of materials*; Characterization of Materials; Wiley-Interscience: 2003, pág. 1392.
- (239) Loyalka, S. K. y Riggs, C. A. *Applied Spectroscopy* **1995**, *49*, 1107-1110.
- (240) Frei, R. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* **1976**, *80A*, 551.
- (241) Roncali, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1761-1775.

- (242) Waltman, R. J.; Bargon, J. y Diaz, A. F. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 1459-1463.
- (243) Bard, A. J. y Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed.; Wiley: 2000, pág. 864.
- (244) Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R. y Thompson, M. E. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 515-520.
- (245) Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bäessler, H.; Porsch, M. y Daub, J. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 551-554.
- (246) Binnig, G. y Rohrer, H. *Surface Science* **1983**, *126*, 236-244.
- (247) Bai, C., *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, 2nd Ed.; Springer: 1999, pág. 373.
- (248) Chen, C. J., *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2nd Ed.; Oxford University Press: London, 1993, pág. 469.
- (249) Binnig, G. y Rohrer, H. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, S324-S330.
- (250) Van der Heide, P., *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*, 1st Ed.; Wiley-Blackwell: New Jersey, 2012, pág. 262.
- (251) Brown, I. D. (IUCr) Bond valence parameters., 2016.

Apéndice A

Marco Teórico

A.1. Mecanismos de reacción de las síntesis orgánicas

A.1.1. Mecanismo de reacción de la condensación de Knoevenagel para la síntesis de curcuminoides

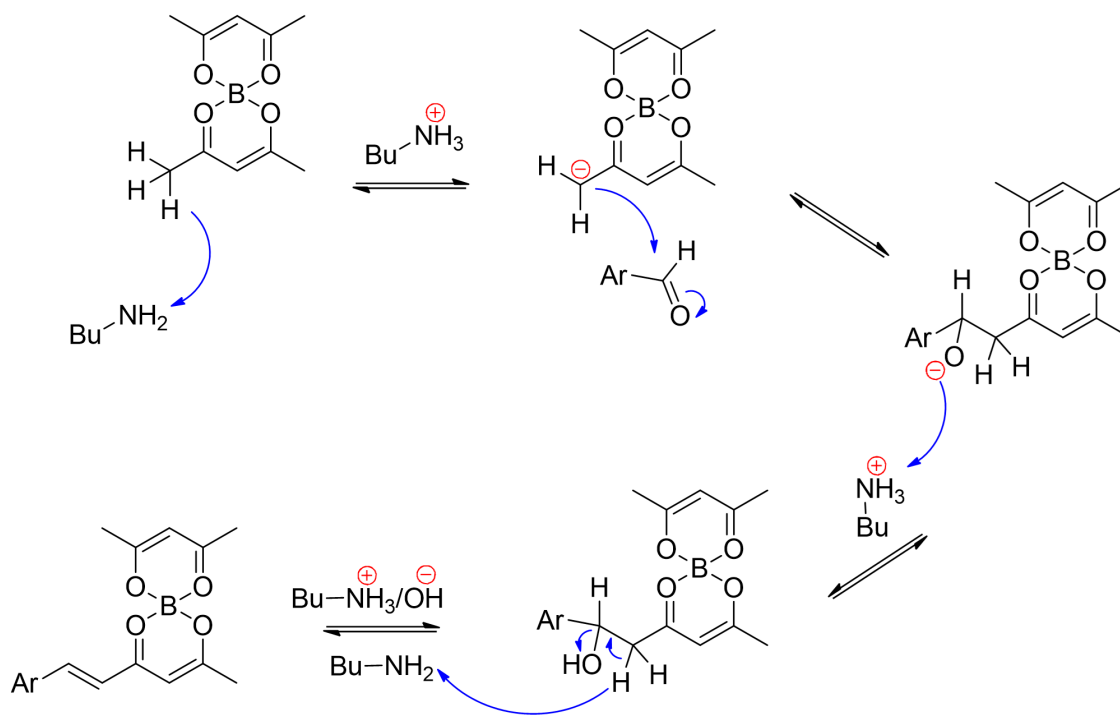


Figura A.1: Mecanismo de reacción de la condensación de Knoevenagel.

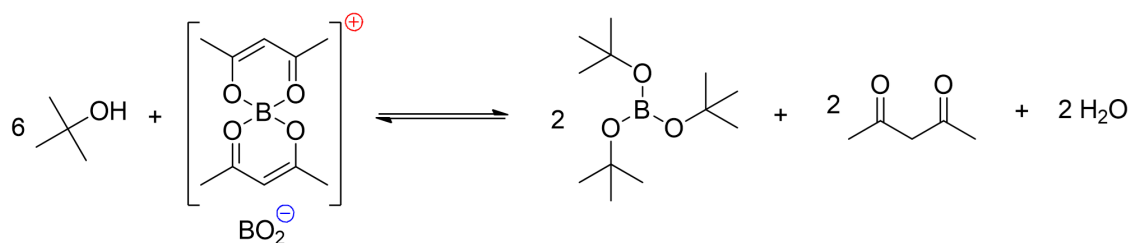


Figura A.2: Equilibrio entre el éster borónico y el complejo boro-acac.

A.1.2. Mecanismo de reacción de la condensación de Claisen para la síntesis de derivados de cadena corta

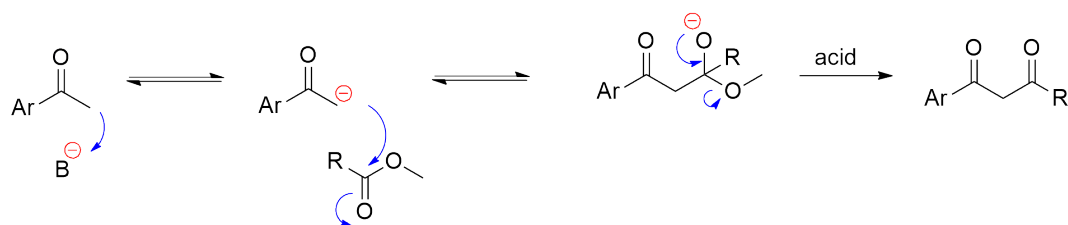


Figura A.3: Mecanismo de reacción de la condensación de Claisen.

A.1.3. Mecanismo de reacción del método de Knorr para la síntesis de pirazoles

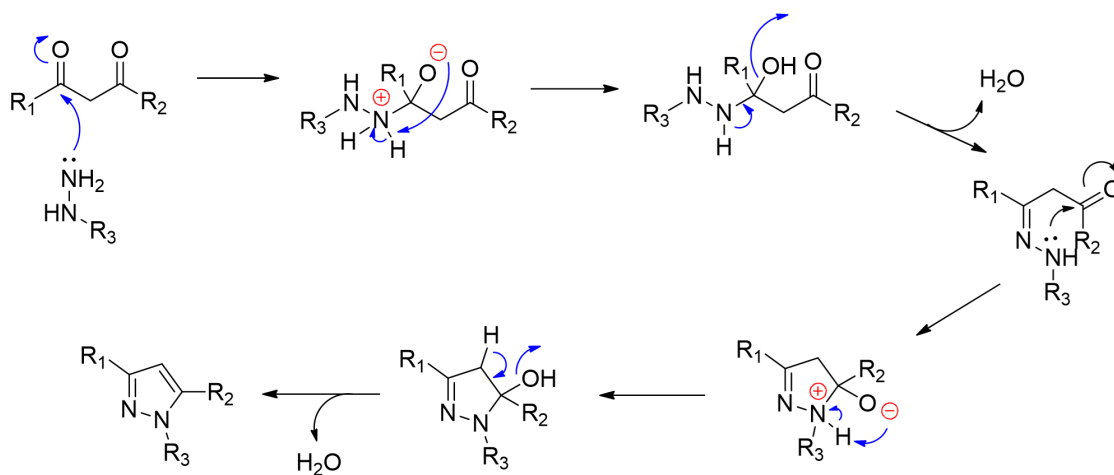
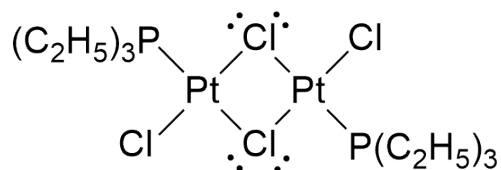
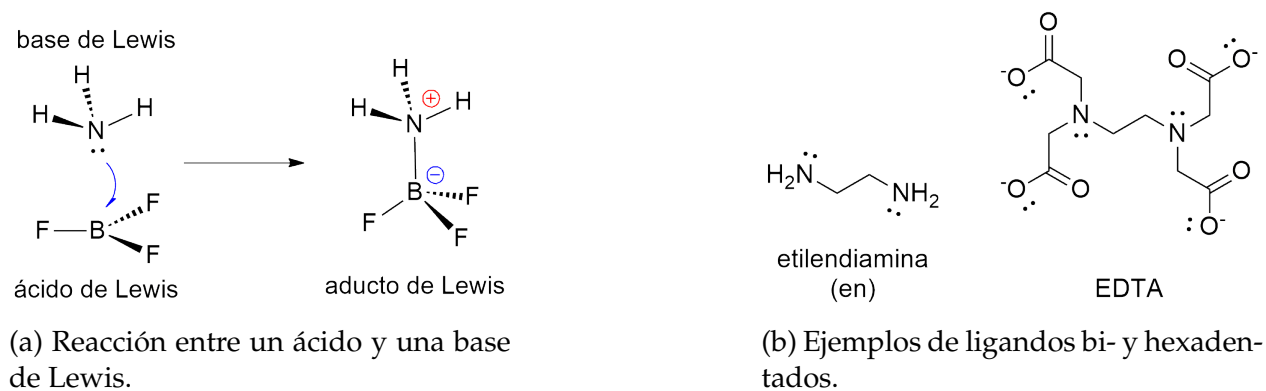


Figura A.4: Mecanismo de reacción del método de Knorr para la síntesis de pirazoles.

A.2. Química de coordinación

Los compuestos de coordinación son entidades moleculares que poseen uno o más centros metálicos, que se encuentran enlazados a ligandos (átomos o moléculas que donan electrones al metal). Este enlace se caracteriza por que los dos electrones compartidos provienen de una de las partes de esta entidad molecular, específicamente del ligando, como en el caso de una reacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis para formar un aducto de Lewis (Figura A.5a). [232]



(c) Complejo de Pt con átomos de Cl actuando como puente.

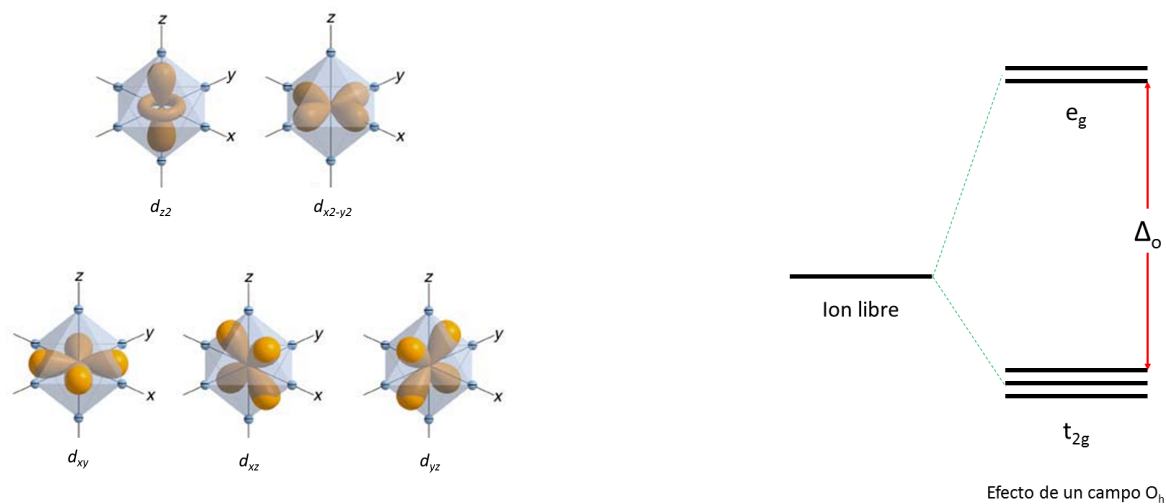
Figura A.5: Enlace de coordinación: Reacciones ácido-base de Lewis, ligandos multidentados y ligandos puente.

La teoría de ácidos y bases de Lewis define un *ácido* como una sustancia capaz de aceptar un par electrónico, mientras que la *base* es aquella capaz de donar un par de electrones. Este concepto clasifica los iones metálicos como ácidos, e incluso, algunos compuestos como BF_3 , AlCl_3 , SO_3 , y SiF_4 también son considerados ácidos debido a su capacidad de aceptar pares electrónicos. Los ligandos, por otra parte, son capaces de donar su par electrónico a metales, y son considerados bases. Algunos ejemplos de moléculas son H_2O , NH_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, pero también pueden ser iones, tales como Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, entre otros. Algunos ligandos, como etilendiamina o el EDTA (Figura A.5b), pueden funcionar como ligandos bidentados o hexadentados, respectivamente; debido a que poseen más de un grupo que puede donar un par electrónico. De manera similar, algunos átomos dentro de un ligando pueden tener más de un par electrónico disponible para donar, y pueden actuar como puente (Figura A.5c). [233]

Para poder entender las distintas propiedades observadas en los complejos de coordinación han sido desarrolladas varias teorías que se diferencian en su nivel de complejidad. En primer lugar, la Teoría del Campo Cristalino (CFT) considera una aproximación

completamente electrostática, en donde el ion metálico puede ser representado como una esfera de carga positiva al centro del compuesto de coordinación, mientras que los ligandos se representan por cargas puntuales negativas distribuidas alrededor del metal con la geometría apropiada. Los pares electrónicos provenientes del ligando producen un efecto repulsivo sobre los electrones de los orbitales d del ion metálico. Esta teoría es bastante simple, el enlace es esencialmente electrostático donde un catión(+) y un ligando(-) se atraen, a la vez que existe repulsión entre los ligandos y los electrones del catión central. En 1930, Bethe y Van Vleck demostraron que dependiendo de la simetría del campo cristalino producido por los ligandos se rompe la degenerancia de los niveles energéticos del ion central.

Por ejemplo, en un complejo de simetría octaédrica (O_h) los seis ligandos se encuentran situados a lo largo de los ejes cartesianos y en cuyo origen se encuentra el ion metálico (Figura A.6a). Por lo tanto, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (simetría e_g) son los que se encuentran más próximos a los ligandos, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (simetría t_{2g}) se encuentran más alejados. Al considerar las repulsiones entre los orbitales d y los electrones de los ligandos, se observa que la repulsión es mayor entre los ligandos y los orbitales e_g , que entre los ligandos y los orbitales t_{2g} . A partir de esto, es posible deducir que la energía potencial de los orbitales t_{2g} es menor que la de los orbitales e_g (Figura A.6b).



(a) Representación de los orbitales d en un campo O_h .

(b) Desdoblamiento de los orbitales d en un campo O_h

Figura A.6: Teoría del Campo Cristalino: (A) Simetría octaédrica y (B) desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g , Δ_o se denomina parámetro de desdoblamiento del campo cristalino, y varía de acuerdo a la identidad de los ligandos y del ion central. Esta separación energética entre los orbitales t_{2g} y e_g conlleva a que en algunos casos no se cumpla la regla de máxima multiplicidad de Hund. Al ir colocando electrones en los orbitales d de un complejo octaédrico, no hay ambigüedad al ubicar los primeros tres electrones, ya que su ubicación es necesariamente $(t_{2g})^1$, $(t_{2g})^2$ y $(t_{2g})^3$. Sin embargo, al querer colocar un cuarto electrón nos encontramos con que éste puede ser ubicado en

dos sitios distintos: puede permanecer en los orbitales t_{2g} y emparejarse con uno de los electrones ya presentes, lo que implica una desestabilización debido a la energía de apareamiento entre los dos electrones; o, puede saltar hacia los orbitales e_g y no formar un par electrónico, para lo cual debe superar la energía representada por Δ_o . Si Δ_o es mucho mayor que la energía de apareamiento de los electrones, los electrones tenderán a permanecer en los orbitales t_{2g} ; mientras que en el caso contrario, los electrones comenzarán a ubicarse en los orbitales e_g . El primer caso se denomina de *campo fuerte* o *bajo espín*, mientras que, en el segundo se conoce como *campo débil* o *alto espín*. Esta situación sólo ocurre para las configuraciones electrónicas d^4 , d^5 , d^6 y d^7 , ya que en las demás, sólo existe una posibilidad (Figura A.7).

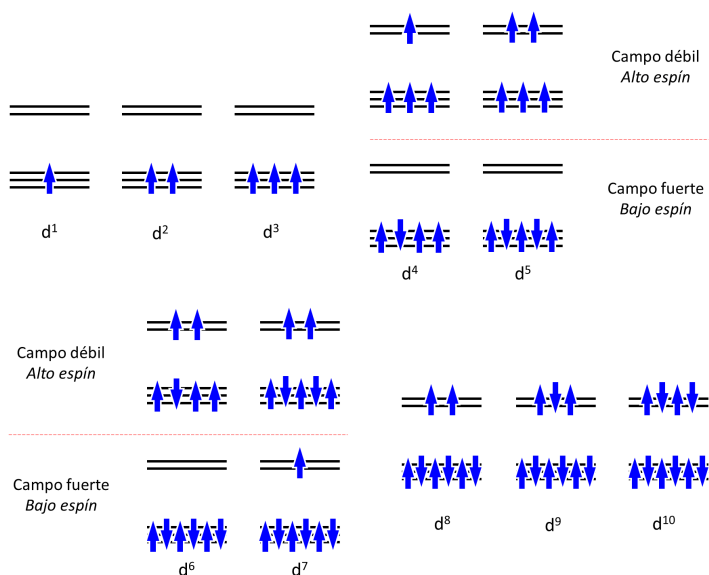
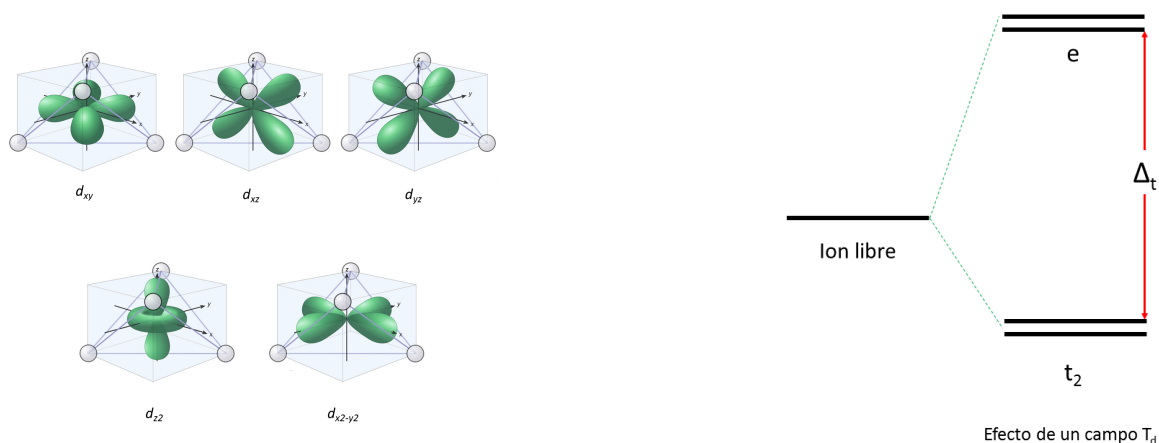


Figura A.7: Configuraciones electrónicas de los orbitales d en un campo octaédrico.

En el caso de un campo cristalino tetraédrico los ligandos se distribuyen alrededor del ion central tal como se muestra en la Figura A.8a. Esto provoca un desdoblamiento diferente de los orbitales d debido a que ahora, son los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} los que se ven desestabilizados por la repulsión electrónica de los ligandos, mientras que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se estabilizan disminuyendo sus energías. De esta forma, el set de orbitales d se desdobla en dos conjuntos orbitales, denominados t_2 y e (Figura A.8b). Al contrario de lo que ocurre en un campo octaédrico, los orbitales t_2 se encuentran más cerca de los ligandos, pero no apuntan en la misma dirección. Esto, sumado al hecho de que hay menos ligandos alrededor del ion central, provoca que el parámetro de desdoblamiento orbital, Δ_t , sea menor que en el caso octaédrico. De hecho, para el mismo metal y ligandos, se cumple que $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$. Esto también implica que los complejos tetraédricos son exclusivamente de campo débil.



(a) Representación de los orbitales d en un campo T_d .

(b) Desdoblamiento de los orbitales d en un campo T_d .

Figura A.8: Teoría del Campo Cristalino: (A) Simetría tetraédrica y (B) desdoblamiento de los orbitales d en un campo tetraédrico.

Finalmente, es posible obtener los desdoblamientos de los orbitales d para otras esteoquímicas, tal como se muestra en la Figura A.9.

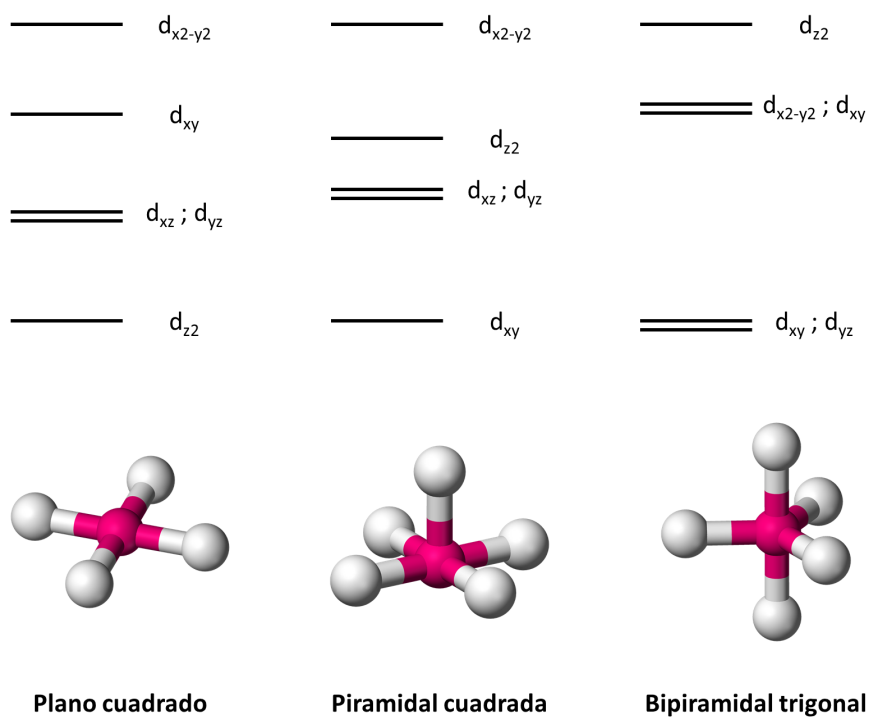


Figura A.9: Desdoblamiento de orbitales d para algunos campos cristalinos no cúbicos.

A.3. Magnetismo

Todas las sustancias se ven afectadas en mayor o menor medida por la aplicación de un campo magnético. Consideremos una muestra que contiene 1 mol de un compuesto molecular que se coloca dentro de un campo magnético homogéneo de campo H . La muestra adquiere una magnetización molar M relacionado con H mediante la siguiente relación:

$$\partial M / \partial H = \chi \quad (\text{A.1})$$

donde χ es la susceptibilidad magnética molar. Cuando el campo es lo suficientemente débil, χ es independiente de H , de tal forma que es posible escribir la siguiente ecuación:

$$M = \chi H \quad (\text{A.2})$$

En principio χ corresponde a la suma de dos contribuciones asociadas a fenómenos diferentes:

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (\text{A.3})$$

donde χ^D y χ^P representan a la susceptibilidad diamagnética y paramagnética, respectivamente. La primera es negativa, mientras que la segunda es positiva. Cuando χ^D predomina se dice que la muestra es *diamagnética*, es decir, que se ve repelida por el campo magnético aplicado. Cuando χ^P es mayor, la muestra se ve atraída por el campo magnético y decimos que es *paramagnética*.

El diamagnetismo es una propiedad inherente de la materia, siempre está presente, incluso cuando está enmascarado por el paramagnetismo. El diamagnetismo surge de la interacción entre el campo magnético y el movimiento de los electrones en sus órbitas. De forma general, es posible decir que χ^D es independiente de la temperatura y del campo aplicado, y que existen fórmulas empíricas para estimar su valor. Para compuestos paramagnéticos de bajo peso molecular estas estimaciones pueden ser suficientes para determinar la contribución diamagnética. [234]

La susceptibilidad paramagnética molar (de ahora en adelante, simplemente susceptibilidad magnética molar) da cuenta de la forma en que un campo magnético H interactúa con el momento angular asociado a los estados térmicamente poblados de una molécula. En mecánica clásica, cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, su magnetización se relaciona con la variación en la energía mediante la siguiente expresión:

$$M = -\partial E / \partial H \quad (\text{A.4})$$

es relativamente fácil transformar esta ecuación a su equivalente en mecánica cuántica. En primer lugar, consideremos una molécula con una distribución energética E_n ($n = 1, 2, \dots$) en presencia de un campo magnético H . Para cada nivel energético podemos definir una magnetización microscópica μ_n como:

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H \quad (\text{A.5})$$

La magnetización macroscópica molar M se obtiene al ir sumando las contribuciones microscópicas ponderadas de acuerdo a la ley de distribución de Boltzmann, lo que nos lleva a la siguiente expresión:

$$M = \frac{N \sum_n (\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (\text{A.6})$$

donde T es la temperatura y k es la constante de Boltzmann. Sin embargo, esta ecuación es difícil de aplicar, por lo que en 1932 Van Vleck propuso una simplificación basada en unas pocas aproximaciones. En primer lugar, es posible expandir las energías E_n en una serie de potencias de H :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots \quad (\text{A.7})$$

donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel n a campo cero. $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ se denominan coeficientes de Zeemann de primer y segundo orden, respectivamente. A partir de la ecuación A.7, μ_n queda expresado como:

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H + \dots \quad (\text{A.8})$$

La segunda aproximación es que H/kT es pequeño comparado a la unidad. Es decir, se asume que H no es muy grande y que T no es muy pequeño. Así, la exponencial en la ecuación A.6 puede escribirse como:

$$\exp(-E_n / kT) = \exp(-E_n^{(0)} / kT) (1 - E_n^{(1)} H / kT) \quad (\text{A.9})$$

A partir de estas dos aproximaciones se obtiene que:

$$M = \frac{N \sum_n (-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H) (1 - E_n^{(1)} H / kT) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n (1 - E_n^{(1)} H / kT) \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (\text{A.10})$$

A campo zero, la magnetización desaparece, de tal forma que:

$$\sum_n E_n^{(1)} \exp(-E_n^{(0)}/kT) = 0 \quad (\text{A.11})$$

sustituyendo la ecuación A.11 en la ecuación A.10, y reteniendo los términos lineales en H , obtenemos lo siguiente:

$$M = \frac{NH \sum_n (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (\text{A.12})$$

para finalmente obtener:

$$\chi = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (\text{A.13})$$

La ecuación A.13 es la denominada *fórmula de Van Vleck*. [235] Para aplicar esta fórmula sólo necesitamos conocer los valores de $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$, y ya no es necesario calcular las derivadas $\partial E_n / \partial H$.

Es importante destacar que siempre es necesario comprobar que las aproximaciones utilizadas sigan siendo válidas para poder aplicar la ecuación de Van Vleck. En particular, la fórmula de Van Vleck nos da la susceptibilidad magnética sólo en el rango del campo magnético en el que el gráfico de M versus H es lineal. Cuando todas las energías E_n son lineales en H , el coeficiente Zeemann de segundo orden $E_n^{(2)}$ desaparece y la ecuación A.13 queda de la siguiente forma:

$$\chi = \frac{N \sum_n E_n^{(1)2} \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{kT \sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (\text{A.14})$$

La situación más simple en magnetismo molecular es en la que el estado basal $^{2S+1}\Gamma$ de las moléculas no posee una contribución de primer orden del momento angular y existe una gran separación en energía con el primer estado excitado, de tal forma que se puede despreciar cualquier acoplamiento entre ambos estados. Cuando se aplica un campo magnético H las energías de las componentes Zeemann vienen dadas por:

$$E_n = M_S g \beta H \quad (\text{A.15})$$

donde M_S varía de $-S$ a $+S$. Asumiendo que el primer estado excitado posee una energía demasiado alta para acoplarse con el estado basal, g es, en principio, isotrópica e igual a $g_e = 2,0023$; y, por tanto, las propiedades magnéticas también serán isotrópicas. Como las energías E_n son lineales en H , es posible utilizar la fórmula de Van Vleck simplificada

(ecuación A.14), siempre y cuando H/kT es lo suficientemente pequeña y con $E_n^{(0)} = 0$, obteniéndose:

$$E_n^{(1)} = M_S g \beta, \quad M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \quad (\text{A.16})$$

lo que nos lleva a:

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{kT} \sum_{M_S=-S}^{+S} M_S^2 / (2S + 1) \quad (\text{A.17})$$

y finalmente:

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} S(S + 1) \quad (\text{A.18})$$

Si en una molécula el único estado térmicamente poblado es un singlete sin momento angular de primer orden, se espera que la susceptibilidad magnética sea cero. Sin embargo, en algunos casos se observa un comportamiento distinto. Supongamos que empezamos a medir la energía del sistema comenzando por la energía $E_0^{(0)}$ del estado basal. Ya que este estado no posee momento angular (es, por tanto, diamagnético), $E_0^{(1)}$ será cero, y la ecuación A.13 tendrá la siguiente forma:

$$\chi = 2N E_0^{(2)} \quad (\text{A.19})$$

El estado basal diamagnético puede acoplarse con estados excitados superiores, gracias a la perturbación Zeeman, siempre y cuando las diferencias de energía no sean muy altas. En este caso, χ será positivo e independiente de la temperatura. Esta contribución se denomina *Paramagnetismo independiente de la temperatura* (TIP = *Temperature-Independent Paramagnetism*). El TIP no está restringido a estados basales diamagnéticos. El acoplamiento entre un estado basal magnético y estados excitados también puede dar lugar a una contribución independiente de la temperatura.

A.3.1. Estructura electrónica y magnetismo

Para poder discutir adecuadamente las propiedades magnéticas desde un punto de vista mecano-cuántico, es necesario introducir el concepto de *momento angular total*. El momento angular total de un electrón puede dividirse en dos componentes: el *momento angular orbital* y el *momento angular de espín*. [212] Para el momento angular orbital tenemos las siguientes componentes:

$$\begin{aligned}
\mathbf{l}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
\mathbf{l}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\mathbf{l}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)
\end{aligned} \tag{A.20}$$

El momento angular se escribe como la suma de sus componentes:

$$\vec{l} = l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k} \tag{A.21}$$

donde \vec{i} , \vec{j} y \vec{k} son los vectores unitarios en x, y, z. De particular interés es el cuadrado de \mathbf{l} :

$$\mathbf{l}^2 = \mathbf{l}_x^2 + \mathbf{l}_y^2 + \mathbf{l}_z^2 \tag{A.22}$$

para estos operadores de momento angular, tenemos las siguientes relaciones de conmutatividad:

$$\begin{aligned}
[\mathbf{l}_x, \mathbf{l}_y] &= i\hbar \mathbf{l}_z & [\mathbf{l}_y, \mathbf{l}_z] &= i\hbar \mathbf{l}_x & [\mathbf{l}_z, \mathbf{l}_x] &= i\hbar \mathbf{l}_y \\
[\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_x] &= 0 & [\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_y] &= 0 & [\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_z] &= 0
\end{aligned} \tag{A.23}$$

A partir de estas relaciones podemos concluir que incluso si las tres componentes del momento angular no conmutan entre sí, \mathbf{l}^2 conmuta con cada una de ellas, por lo que es posible conocer simultáneamente \mathbf{l}^2 y una de las componentes, y que ambas poseen un conjunto de funciones propias (ϕ) en común con valores propios l y m_l :

$$\begin{aligned}
\mathbf{l}^2 \phi &= [\hbar^2 l(l+1)] \phi & \text{con: } l &= 0, 1, 2, \dots \\
\mathbf{l}_z \phi &= [\hbar m_l] \phi & \text{con: } m_l &= l, l-1, \dots, -l
\end{aligned} \tag{A.24}$$

Así, la multiplicidad del momento angular orbital es $(2l+1)$.

El momento angular de espín obedece a las mismas reglas que el momento angular orbital, de forma que podemos escribir ecuaciones similares a las anteriores:

$$\begin{aligned}
\mathbf{s}^2 \phi_s &= [\hbar^2 s(s+1)] \phi_s & \text{con: } s &= 1/2 \\
\mathbf{s}_z \phi_s &= [\hbar m_s] \phi_s & \text{con: } m_s &= s, -s; \text{ es decir, } \pm 1/2
\end{aligned} \tag{A.25}$$

como en el caso anterior, la multiplicidad es $(2s + 1)$.

Para un sistema de un solo electrón, es posible definir los operadores de momento magnético a partir de los operadores del momento angular mediante las siguientes relaciones:

$$\mu_l = -g_l \mu_B \mathbf{l} \quad \mu_s = -g_s \mu_B \mathbf{s} \quad \mu = \mu_l + \mu_s \quad (\text{A.26})$$

cuyos valores propios vienen dados por:

$$\mu_l = -g_l \mu_B m_l \quad \mu_s = -g_s \mu_B m_s \quad (\text{A.27})$$

Cuando nos encontramos con sistemas de más electrones es necesario encontrar los momentos angulares para todos los electrones, para lo cual es necesario considerar las diferentes interacciones que pudieran ocurrir entre los electrones en un átomo. Los vectores del momento angular orbital y de espín pueden acoplarse en diferentes formas las que corresponden a las distintas interacciones posibles. Estos acoplamientos pueden representarse como:

$$s_i s_k \quad l_i l_k \quad s_i l_i \quad \text{y} \quad s_i l_k$$

donde i y k representan electrones diferentes.

El acoplamiento $s_i l_k$ es muy pequeño como para tomar en cuenta su efecto. Sin embargo, los otros tres tipos de acoplamiento sí que son importantes, y el momento angular total para un átomo dependerá de las magnitudes relativas de las interacciones descritas anteriormente. Si los acoplamientos son comparables en magnitud la descripción del sistema se complica bastante, sin embargo, es posible analizar dos casos extremos:

1. $s_i s_k > l_i l_k > s_i l_i$
2. $s_i l_i > s_i s_k, l_i l_k$

En el primer caso, cuando el acoplamiento $s_i l_i$ es pequeño en comparación a los otros, es posible obtener el momento angular del sistema mediante la suma vectorial de los momentos angulares de los n electrones. Este acoplamiento se denomina *acoplamiento LS* o *acoplamiento de Russell-Saunders* y viene descrito por las siguientes relaciones:

- Las componentes x, y, z del momento angular orbital \mathbf{L} vienen dadas por:

$$\mathbf{L}_x = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_x(i) \quad \mathbf{L}_y = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_y(i) \quad \mathbf{L}_z = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_z(i)$$

- El momento angular total \mathbf{L} viene dado por:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}(i)$$

- Y el cuadrado \mathbf{L}^2 viene dado por:

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 + \mathbf{L}_z^2)$$

Los valores propios de L^2 y L_z pueden describirse de forma idéntica a la del caso de un electrón (ecuación A.24):

$$\begin{aligned} L^2|L, M_L\rangle &= \hbar^2 L(L+1)|L, M_L\rangle \\ L_z|L, M_L\rangle &= \hbar M_L|L, M_L\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

L puede tomar los valores $0, 1, 2, \dots$, y M_L va desde L a $-L$. A cada número cuántico L se le asocia un símbolo, el cual se utiliza para clasificar el *término* de un átomo:

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ \text{Símbolo:} & S & P & D & F & G & H & \dots \end{array}$$

El mismo procedimiento puede ser aplicado al tratamiento del momento angular de espín, obteniéndose las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{s}(i) \\ S^2 &= (\mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2) \end{aligned}$$

Mientras que los valores propios de S^2 y S_z pueden describirse mediante:

$$\begin{aligned} S^2|S, M_S\rangle &= \hbar^2 S(S+1)|S, M_S\rangle \\ S_z|S, M_S\rangle &= \hbar M_S|S, M_S\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

en este caso, S puede tomar los valores $0, 1, 2, \dots$, y M_S va desde S a $-S$. Por lo tanto, la degenerancia es $(2S+1)$, lo que nos permite completar la expresión del término L : ^{2S+1}L . Esto constituye un *término espectroscópico*.

Finalmente, introducimos el operador del momento angular total \mathbf{J} , definido como:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{A.30})$$

con los correspondientes operadores \mathbf{J} asociado al número cuántico J , y \mathbf{J}_z asociado al número cuántico M_J . J va desde $L+S$ a $|L-S|$, mientras que M_J va desde J a $-J$. La degenerancia será $2J+1$. Como J implica acoplamiento espín-órbita se completa la formulación ^{2S+1}L usando J como subíndice: $^{2S+1}L_J$, el cual define un *estado*.

El segundo caso extremo, en el que $s_i l_i$ es mayor a $s_i s_k$ y $l_i l_k$, implica que el acoplamiento espín-órbita es fuerte (lo que ocurre en átomos pesados con gran Z). En este caso, l y s se acoplan para obtener j . Ahora l y s ya no son buenos números cuánticos, por lo que el

sistema debe ser descrito por j . El acoplamiento de los $\mathbf{j}(i)$ produce un momento angular total \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^n \mathbf{j}(i) \quad (\text{A.31})$$

Este esquema se denomina *acoplamiento j-j*. La elección del esquema a seguir (acoplamiento LS o j-j) dependerá de la importancia relativa de la repulsión electrónica versus el acoplamiento espín-órbita. Para átomos livianos se debe seguir un esquema LS, mientras que para átomos pesados se debe utilizar el acoplamiento j-j. Éste último acoplamiento nunca ocurre sólo, pero como la contribución espín-órbita se vuelve cada vez más importante a medida que aumenta el número atómico, sólo será relevante para la segunda y tercera serie de transición. [212]

Hasta ahora hemos considerado qué ocurre en presencia de un átomo o ion libre, para un tratamiento más realista de las propiedades magnéticas de un compuesto de coordinación se hace obvia la necesidad de incorporar el efecto del ligando sobre la energía de los electrones. Para esto podemos escribir un Hamiltoniano con diferentes términos, ordenándolos de forma decreciente de acuerdo a sus energías relativas:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EL} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{ZE} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{ZN} + \hat{H}_{II} + \hat{H}_Q \quad (\text{A.32})$$

El término \hat{H}_{EL} es el Hamiltoniano electrónico, que comprende la suma de las energías cinéticas y potenciales de cada electrón, además de la repulsión entre electrones; su energía es del orden de 10^4 a 10^5 cm^{-1} . El término \hat{H}_{CF} es el Hamiltoniano del campo cristalino, el cual perturba y desdobra la energía descrita por el Hamiltoniano anterior; su energía es del mismo orden del término anterior. A continuación, tenemos el término \hat{H}_{LS} , el cual describe la interacción entre el espín del electrón y su momento angular orbital, es decir, el acoplamiento espín-órbita; su energía es del orden de 10^2 cm^{-1} para elementos de la primera serie de transición.

El término \hat{H}_{SS} corresponde a la interacción espín-espín. Dentro del formalismo del Hamiltoniano de espín (en donde las funciones de onda sólo dependen de $|S, M_S\rangle$), toma la forma $\hat{H}_{SS} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$, donde D y E son los parámetros de *desdoblamiento a campo cero* (ZFS = *Zero Field Splitting*). Esta energía tiene un orden de magnitud entre 0 y 20 cm^{-1} . Luego, el término \hat{H}_{ZE} corresponde al Hamiltoniano del efecto Zeeman electrónico, el cual surge al aplicar un campo magnético externo, y se expresa como $\hat{H}_{ZE} = \mu_B g H \cdot \hat{S}$. El término \hat{H}_{HF} representa a la interacción hiperfina entre los electrones desapareados y los núcleos. Si no hay electrones desapareados, los términos \hat{H}_{LS} , \hat{H}_{SS} , \hat{H}_{ZE} y \hat{H}_{HF} son iguales a cero debido a que $S = 0$. Los tres Hamiltonianos restantes (\hat{H}_{ZN} = Zeeman nuclear; \hat{H}_{II} = interacción internuclear; y \hat{H}_Q = efecto cuadrupolar nuclear) son menos importantes en química de coordinación y sus energías son las menores de todas. [236]

Consideremos ahora la expresión para \hat{H}_{SS} :

$$\hat{H}_{SS} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{A.33})$$

la ventaja de esta ecuación es que, por ejemplo, en una simetría cúbica (x, y, z son equivalentes), $D = 0$, mientras que en una simetría axial (x, y son equivalentes) $E = 0$. Así la ecuación A.33 queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SS} &= D\hat{S}_z^2 \\ E_{SS} &= DM_S^2 \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Dado un espín S , los niveles de energía están descritos por D . Los $(2S + 1)$ niveles del multiplete S están desdoblados, incluso si no se aplica un campo magnético externo, que es de donde proviene el término ZFS. Esto causa que cuando $D < 0$, las componentes con mayor $|M_S|$ tienen menor energía (Figura A.10), y el espín tiende a alinearse a lo largo del eje z . Cuando $D > 0$, las componentes con menor $|M_S|$ tendrán menor energía, y el espín tenderá a alinearse en el plano xy . Es importante destacar, que cuando $D < 0$ aparece una barrera energética para la inversión del espín desde $-M_{Smax}$ a $+M_{Smax}$. La presencia de esta barrera está directamente relacionada con el signo de D y es de vital importancia para la comprensión del comportamiento magnético de los imanes moleculares (SMM = *Single Molecule Magnets*). [212]

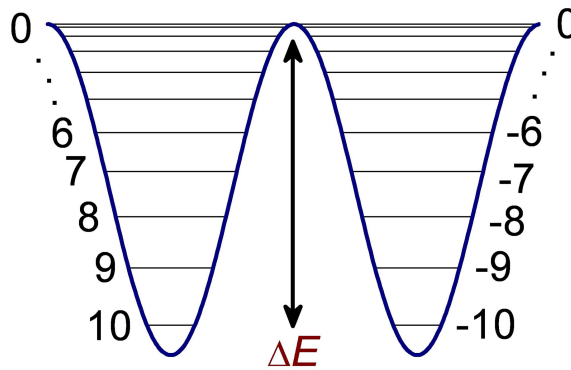


Figura A.10: Diagrama de niveles energéticos para un sistema con ZFS.

A.4. Espectroscopia UV-Vis

Las propiedades opto-electrónicas se originan en los procesos de excitación electrónica y sus consecuencias. En la gran mayoría de los casos, el proceso de excitación electrónica se inicia con la absorción de un fotón con la energía adecuada, resultando en un estado cuya configuración electrónica no obedece el principio de construcción (principio de *Aufbau*). Consideremos una molécula de capa cerrada (es decir, que todos sus orbitales moleculares se encuentran totalmente ocupados), cuya configuración electrónica sigue el principio de *Aufbau*, posee dos electrones apareados en el HOMO y por encima en cuanto a energía, se encuentra el LUMO. Tal como se aprecia en el diagrama de Jablonski de la Figura A.11, el estado basal corresponde a un singlete ($S = 0$).

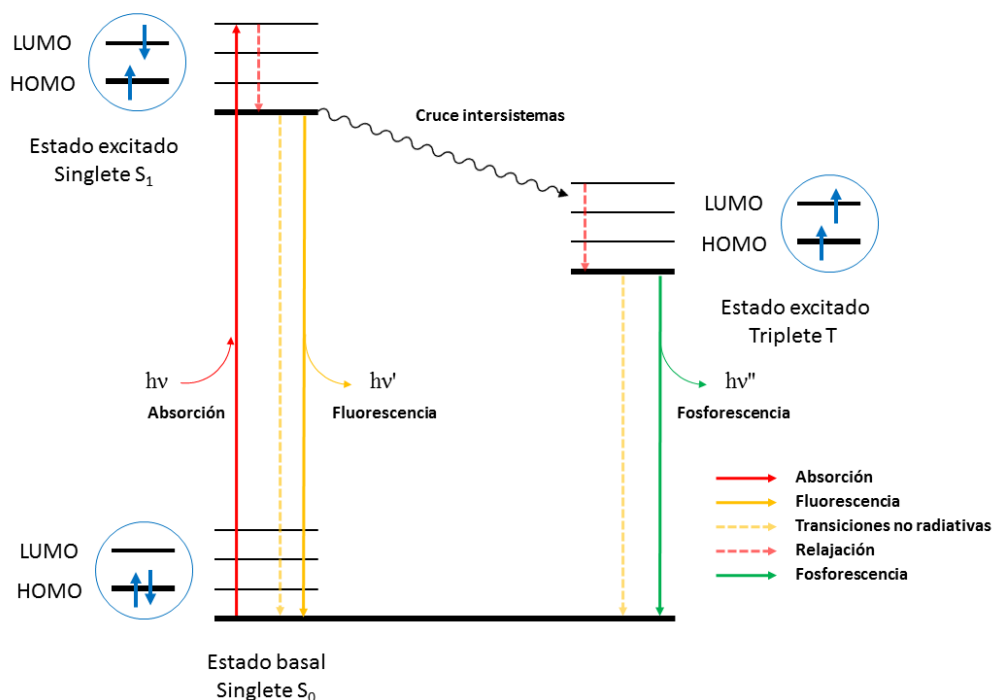


Figura A.11: Diagrama de Jablonski para sistemas de capa cerrada.

Mediante la absorción de un fotón ($h\nu$), el sistema alcanza un estado excitado de alta energía. Esto es el resultado (en la mayoría de los casos) de la promoción de un electrón a un orbital de mayor energía, en este caso, desde el HOMO al LUMO. El estado excitado S_1 puede evolucionar a distintas posibilidades. En primer lugar, puede relajarse mediante movimientos moleculares o al interactuar con las moléculas de solventes que lo rodean, llegando al estado vibracional más bajo. Luego, el sistema puede retornar al estado basal mediante la emisión de un fotón de distinta energía. Si tanto el estado excitado como el estado basal poseen la misma multiplicidad, entonces el fenómeno de emisión se denomina *fluorescencia*; el fotón emitido $h\nu'$ posee una energía mayor que el fotón absorbido, debido al proceso de relajación que ocurre en el estado excitado (alcanzando el estado vibracional de menor energía). Otra alternativa es una *transición no radiativa*, en la que el sistema alcanza el estado basal sin emitir un fotón, disipando el exceso de energía en forma de calor, mediante modos vibracionales intramoleculares, o la interacción con las moléculas

que rodean al sistema (solvente). Finalmente, el sistema puede alcanzar un estado excitado de distinta multiplicidad, en un proceso denominado *cruce intersistemas*. El más simple y típico de estos procesos es la conversión a un estado triplete, el cual puede retornar al estado basal mediante un proceso no radiativo o mediante la emisión de un fotón en un proceso denominado *fosforescencia* (Figura A.11).

La ley de Lambert-Beer nos permite relacionar la absorbancia de una muestra a cierta longitud de onda con la cantidad de cromóforo. La absorbancia A_λ de una sustancia a la longitud de onda λ , viene dada por:

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (\text{A.35})$$

donde I y I_0 son las intensidades del haz de luz antes y después del proceso de absorción; ε_λ es la absorptividad molar en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; c es la concentración de la molécula en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (M); y, l , es el paso óptico, cuyas unidades están en cm.

Tanto los procesos de absorción como de emisión obedecen ciertas reglas de selección. La intensidad de cierta transición es proporcional al cuadrado del momento dipolar de transición M , el que vienen dado por:

$$M = \langle \Psi_{gr} | \mu_{dip} | \Psi_{ex} \rangle \quad (\text{A.36})$$

donde las funciones de onda Ψ_{gr} y Ψ_{ex} para el estado basal y el estado excitado, respectivamente, son el producto entre una función espacial y una función de espín, $\Psi = \Phi \Sigma$; y μ_{dip} es el operador del momento dipolar electrónico. Desarrollando la ecuación A.36, se obtiene que:

$$M = \langle \Phi_{gr} \Sigma_{gr} | \mu_{dip} | \Phi_{ex} \Sigma_{ex} \rangle = \langle \Phi_{gr} | \mu_{dip} | \Phi_{ex} \rangle \langle \Sigma_{gr} | \Sigma_{ex} \rangle \quad (\text{A.37})$$

debido a que el operador del momento dipolar electrónico, μ_{dip} , no actúa sobre las funciones de onda de espín.

Una consecuencia inmediata de esto es que el momento de transición será distinto de cero sólo si las funciones de onda de espín Σ_{gr} y Σ_{ex} son iguales en el estado basal y en el estado excitado. Utilizando la convención α para espín *up* (\uparrow) y β para espín *down* (\downarrow), obtenemos las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \langle \uparrow | \uparrow \rangle &= \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \text{ y } \langle \beta | \beta \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \\ \langle \uparrow | \downarrow \rangle &= \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \text{ y } \langle \downarrow | \uparrow \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned}$$

Debido a esta regla, es que las transiciones singlete \rightarrow singlete están permitidas, mientras que las transiciones singlete \rightarrow triplete están prohibidas. Experimentalmente se observa

que una transición singlete \rightarrow triplete tiene una intensidad muy baja y por lo general no logran observarse. Ahora, al remover el término que contiene a las funciones de onda de espín tenemos:

$$M = \langle \Phi_{gr} | \mu_{dip} | \Phi_{ex} \rangle \quad (\text{A.38})$$

lo que nos permite entender los requisitos adicionales para que se produzca la transición. La integral descrita anteriormente tiene que ser distinta de cero para que esta ocurra, y el uso de teoría de grupos facilita este análisis. El operador del momento dipolar eléctrico está definido por cierta simetría correspondiente a las coordenadas x, y, z ; por ejemplo, t_{1u} en una simetría octaédrica. Para que la ecuación anterior sea distinta de cero se debe cumplir que el producto directo de las representaciones irreducibles Γ , asociadas con las funciones de onda Φ_{gr} y Φ_{ex} , y con el operador μ_{dip} , contiene la representación totalmente simétrica A_1 . Esto requiere que el producto directo $\Gamma(\Phi_{gr}) \otimes \Gamma(\Phi_{ex})$ es igual o contiene la misma simetría que el operador del momento dipolar electrónico.

Tomando como ejemplo un complejo octaédrico (grupo puntual O_h), una transición de un orbital s (a_{1g}) a un orbital p (t_{1u}) está permitida. Por el contrario, la transición entre dos orbitales d está prohibida. En la simetría O_h los orbitales d son centrosimétricos (*gerade*, g), por lo que su producto directo $g \otimes g$ también lo es, mientras que el operador del momento dipolar electrónico posee simetría u (*ungerade*). Este resultado es de suma importancia, y se le conoce como regla de Laporte. Como la transición entre los orbitales d está prohibida, experimentalmente se observa que los complejos octaédricos poseen bandas de absorción con intensidades muy bajas o simplemente inexistentes. [212]

Como se mencionó anteriormente, posterior al proceso de absorción varios fenómenos pueden ocurrir. Por lo general, el sistema es excitado hacia un nivel vibracional elevado tanto de S_1 o S_2 , para luego relajarse rápidamente hacia el nivel vibracional de menor energía del estado S_1 . El retorno al estado basal, por lo general, es hacia el nivel vibracional de mayor energía del estado S_0 . Observando el diagrama de Jablonksi (Figura A.11) es posible observar que la energía del fotón emitido en la fluorescencia posee una energía menor que la del fotón absorbido. La pérdida de energía entre los fenómenos de excitación y de emisión se observan de forma universal en moléculas fluorescentes en solución, y esta diferencia de energía se denomina *desplazamiento de Stokes*. Una de las causas del desplazamiento de Stokes es la rápida relajación hacia el nivel vibracional más bajo del estado S_1 y la posterior emisión hacia niveles vibracionales superiores del estado S_0 . Además, las moléculas fluorescentes pueden presentar un desplazamiento de Stokes mayor debido a efectos del solvente, formación de complejos y/o transferencias de energía (Figura A.12). [237]

El desplazamiento de Stokes se encuentra relacionado, entre otras cosas, al principio de Franck-Condon. De acuerdo a este principio, la absorción de radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible procede mediante una excitación vertical adiabática, es decir, que la absorción de la energía del fotón no es convertida en calor, y sólo los electrones se mueven, mientras que los núcleos permanecen estacionarios. Sin embargo, una vez el sistema se encuentra en un estado excitado es altamente dinámico, y mientras se produce

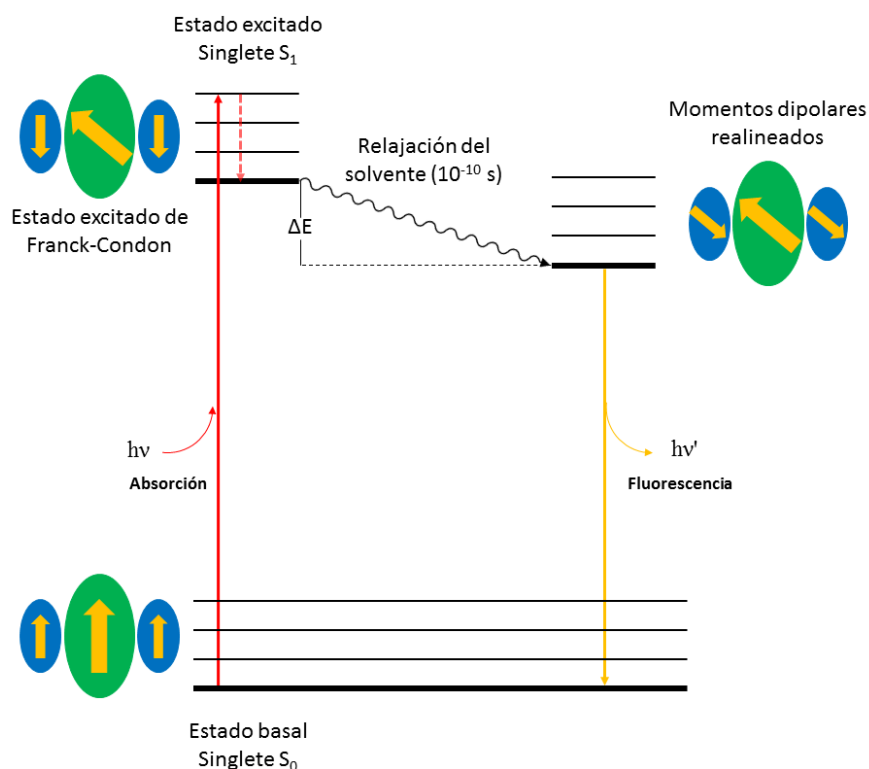


Figura A.12: Interacciones fluoróforo-solvente en el estado excitado.

la relajación hacia el estado basal hay movimiento de los núcleos, y parte de la energía absorbida es emitida como calor durante este proceso, antes de la re-emisión de un fotón a una longitud de onda mayor (menor energía) o la energía restante es completamente emitida como calor en un proceso no radiativo. Por lo tanto, se desprende que un cambio en los grados de libertad del fluoróforo durante el proceso de relajación de la geometría en el estado excitado, afectará el desplazamiento de Stokes. [81]

Debido a la íntima relación que existe entre las propiedades ópticas y la estructura electrónica de una molécula, el uso de la espectroscopia de absorción UV-Vis permite obtener información detallada de nuestros sistemas. Por ejemplo, para sistemas orgánicos el espectro de absorción UV-Vis nos puede entregar información sobre la extensión de la deslocalización electrónica, mientras que en compuestos de coordinación nos puede entregar información sobre los estados de oxidación, la estructura electrónica y las interacciones metal-ligando.

En el estado sólido, la espectroscopia UV-Vis permite medir la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, es decir, el gap óptico (E_g^{op}). [238] Para esto, la espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa es una de las técnicas utilizadas debido a que describe el comportamiento electrónico presente en la estructura de un sólido. Esta técnica está relacionada con la espectroscopia de absorción UV-Vis debido a que ambas utilizan radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible para excitar electrones de valencia hacia orbitales desocupados. La diferencia entre ambas técnicas es que en la espectroscopia de absorción se mide el cambio relativo en la transmitancia de la luz a medida que pasa a

través de una solución, mientras que en la reflectancia difusa se mide el cambio relativo en la cantidad de luz reflejada por una superficie.

Supongamos una solución que es completamente transparente e incolora, y por lo tanto posee un 100 % de transmitancia para todas las longitudes de onda. Siguiendo el mismo razonamiento, un polvo completamente blanco reflejará el 100 % de la luz para todas las longitudes de onda. Sin embargo, si el material posee niveles electrónicos separados por cierta cantidad de energía correspondiente a cierta longitud de onda, el material será capaz de absorber un fotón para mover un electrón desde un orbital ocupado (o banda de valencia) hacia un orbital desocupado (o banda de conducción). Esto causa una disminución relativa en la cantidad de luz de una energía en particular que es reflejada, en relación a una referencia. Es decir, la *reflectancia* de la muestra disminuye. Existen varios métodos para calcular la reflectancia de una muestra, dependiendo de si estamos ante un monocristal, una película delgada o un sólido pulverizado. Para este último caso, la teoría propuesta por Kubelka y Munk en 1931 nos permite obtener un espectro de absorción aparente a partir de las mediciones de reflectancia difusa. [239, 240] Ya teniendo la absorbancia de nuestra muestra, es posible obtener la separación energética de entre el nivel ocupado y el desocupado. Para esto se analiza la cola en la curva de absorción, extrapolando la porción lineal de la curva de absorción y tomando el punto donde se intercepta con la línea base, tal como se muestra en la Figura A.13.

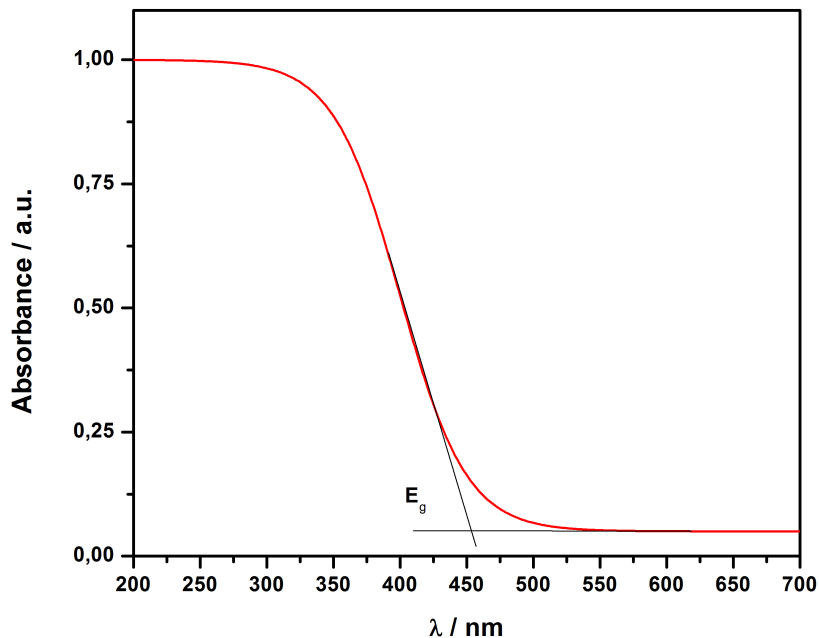


Figura A.13: Método gráfico para la obtención de la brecha energética mediante reflectancia difusa

Luego, utilizando la relación de Planck-Einstein, es posible obtener el valor de E_g^{op} :

$$\begin{aligned}
 E_g^{op} &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\
 &= \frac{1240}{\lambda_{onset}} \text{ (en eV)}
 \end{aligned}
 \tag{A.39}$$

El *gap* de un material basado en un sistema π -conjugado puede expresarse como la suma de cinco contribuciones: [188, 241]

$$E_g = E_{BLA} + E_{Res} + E_{Sub} + E_{\theta} + E_{Int} \quad (\text{A.40})$$

el primer factor, E_{BLA} (BLA), corresponde al cálculo de la diferencia entre la distancia promedio de un enlace simple y la distancia promedio en un enlace doble, en la cadena conjugada de una molécula. Un valor de E_{BLA} pequeño corresponde a un mayor grado de deslocalización electrónica y por tanto una separación energética menor. El segundo factor, E_{Res} , corresponde a la energía de resonancia en sistemas cíclicos conjugados. Esta energía tiende a confinar a los electrones π dentro de un anillo aromático y actúa disminuyendo la transferencia de carga intramolecular (ICT). El tercer factor, E_{Sub} , involucra la capacidad dadora/aceptora de un sustituyente dado sobre un sistema π -conjugado, y puede ser cuantificado mediante constantes de Hammett. Por ejemplo, la introducción de grupos electro-aceptores (nitro, carboxi, ciano) aumenta el potencial de oxidación en películas de politiofenos conductores. [242] Este factor juega un rol importante en el desplazamiento espectral hacia longitudes de onda mayores en los sistemas dador – puente π -conjugado – aceptor (Figura A.14).

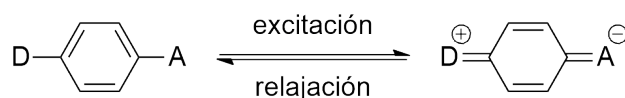


Figura A.14: Estructuras resonantes en un sistema π -conjugado.

El cuarto factor tiene relación con el ángulo diedro θ . Un menor ángulo diedro aumenta la deslocalización de los electrones, y es de particular importancia cuando los sustituyentes pueden participar y extender el sistema π , contribuyendo así a disminuir E_g . El último factor toma en cuenta las interacciones intermoleculares, las cuales pueden llegar a ser bastante importantes. [241] En la Figura A.15 se esquematizan los factores estructurales que influyen en el valor de E_g .

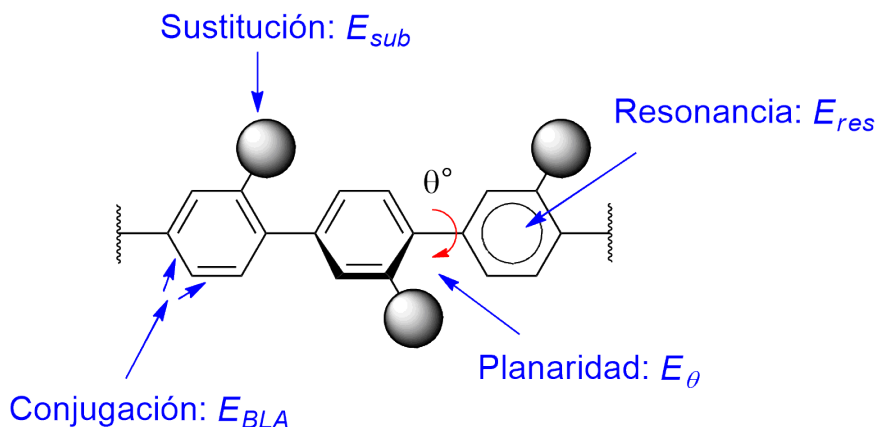


Figura A.15: Factores estructurales que influyen en la brecha HOMO-LUMO.

A.5. Electroquímica

Un segundo método experimental para hallar las energías del HOMO y LUMO es la utilización de técnicas electroquímicas. Todas estas técnicas se caracterizan por analizar los cambios ocasionados por el paso de una corriente eléctrica y la generación de energía eléctrica por una reacción química. En general, es posible medir la diferencia de potencial entre los electrodos de celda electroquímica. Este *potencial de celda* es una medida de la energía disponible para dirigir externamente la carga entre los electrodos. [243]

Consideremos la siguiente celda electroquímica:



la reacción química global que ocurre al interior de la celda electroquímica está conformada por dos *medias reacciones*, que describen los cambios reales que ocurren en cada electrodo. Por lo general, nos interesa medir el potencial generado sólo por una de estas reacciones, y el electrodo donde esto ocurre se denomina *electrodo de trabajo*. Para facilitar esto, se estandariza la otra mitad de la celda usando un electrodo (denominado *electrodo de referencia*) compuesto de fases que poseen una composición constante. La referencia primaria aceptada internacionalmente es el *electrodo estándar de hidrógeno*, sin embargo, a menudo los potenciales son medidos y referenciados a otros electrodos de referencia. Por ejemplo, para la mayoría de los estudios en soluciones no acuosas, se utiliza el par Fc/Fc^+ como referencia. Debido a que consideramos que el electrodo de referencia tiene un potencial constante, cualquier cambio en la celda electroquímica será causado por lo que ocurra en electrodo de trabajo.

Si llevamos nuestro electrodo de trabajo hacia potenciales negativos, la energía de los electrones aumenta y podrán acceder a un nivel lo suficientemente alto como para transferirse a los estados electrónicos vacantes de las especies presentes en la celda. En este caso, ocurre un flujo de electrones desde el electrodo a la solución, en una corriente *reductora* (Figura A.16a). De manera similar, es posible disminuir la energía de los electrones al imponer un potencial más positivo, hasta el punto en el que los electrones de las especies presentes en la celda se fluirán hacia el electrodo en una corriente *oxidativa* (Figura A.16b).

Las distintas técnicas voltamétricas se distinguen entre sí, principalmente por la función de potencial aplicada al electrodo de trabajo, y por el material utilizado como electrodo de trabajo. En la Voltametría Cíclica ($\text{CV} = \text{Cyclic Voltammetry}$) se aplica un barrido de potencial lineal al electrodo de trabajo. A medida que el potencial del electrodo alcanza el potencial formal (E^0) de la especie analizada, una corriente fluye a través del electrodo oxidando o reduciendo al analito. El montaje experimental en un experimento de CV consiste en un potencióstato conectado a tres electrodos (de trabajo, referencia y auxiliar) inmersos en una solución. El potencióstato aplica y mantiene un potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, mientras que la carga fluye entre el electrodo de trabajo y el auxiliar.

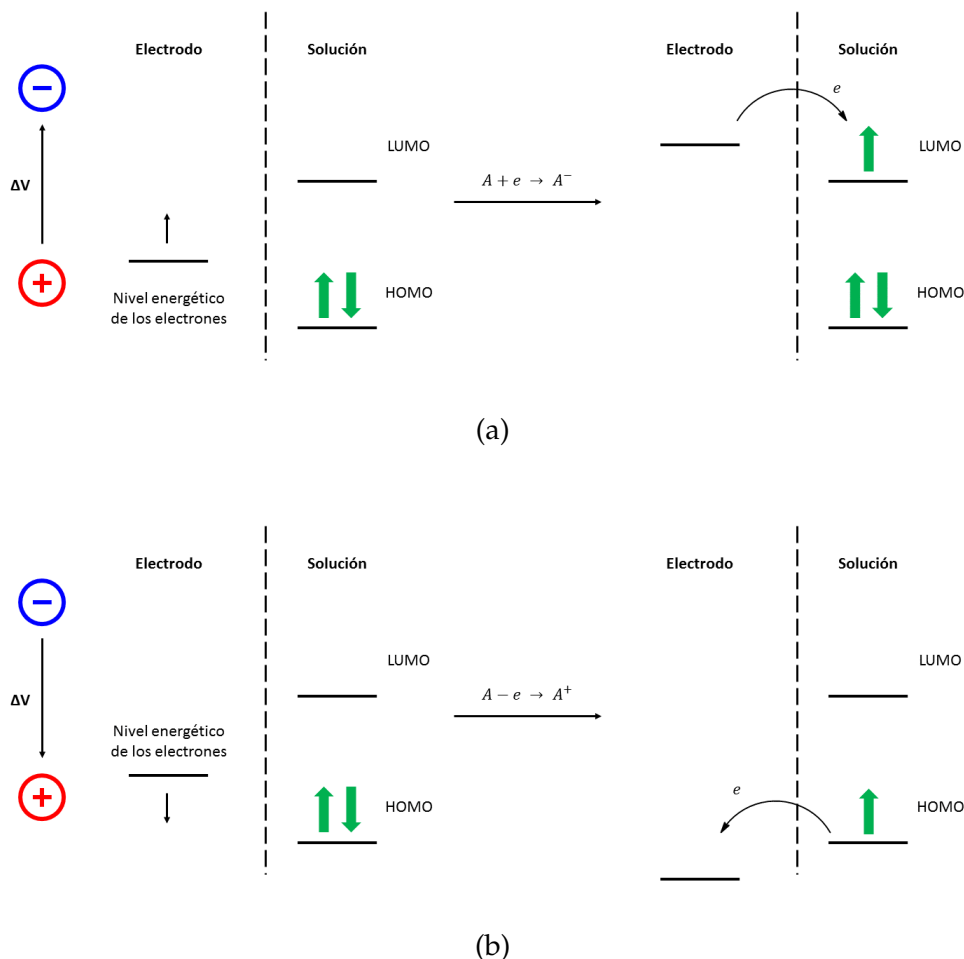


Figura A.16: Procesos de (A) reducción y (B) oxidación en una celda electroquímica.

La CV involucra un barrido de potencial entre los límites E_1 y E_2 a una velocidad de barrido conocida (Figura A.17a). Al llegar al límite E_2 el barrido es revertido hasta E_1 con el fin de obtener un ciclo. Luego, se grafica la corriente medida versus el potencial aplicado, obteniéndose el potencial al que ocurre el proceso redox. Al aplicar un potencial positivo la especie electroactiva pierde un electrón en el electrodo dando lugar a un pico de corriente anódica (i_{pa}) el que usualmente presenta un pico de oxidación a un potencial determinado (E_{pa}). Por otro lado, se observa un pico en la corriente catódica (i_{pc}) cuando un potencial es aplicado en la dirección negativa dando lugar a un proceso de reducción, con un pico de reducción a cierto potencial (E_{pc}) (Figura A.17b).

La Voltametría de Pulso Diferencial ($DPV = \text{Differential Pulse Voltammetry}$) puede proveer de una mayor sensibilidad y una mayor eficiencia en la diferenciación y resolución de distintas especies. En esta técnica se intenta minimizar la contribución de la corriente capacitiva eliminando la rampa de potencial, y reemplazándola con una serie de pulsos de corta duración donde se aplica un potencial determinado. Cada pulso de potencial tiene una magnitud fija (P_H) y de amplitud pequeña (P_W) (Figura A.18a). La corriente se mide en dos puntos (τ y τ'), justo antes de la aplicación del pulso y al final de este; luego, se determina la diferencia en la corriente medida en estos puntos para cada pulso

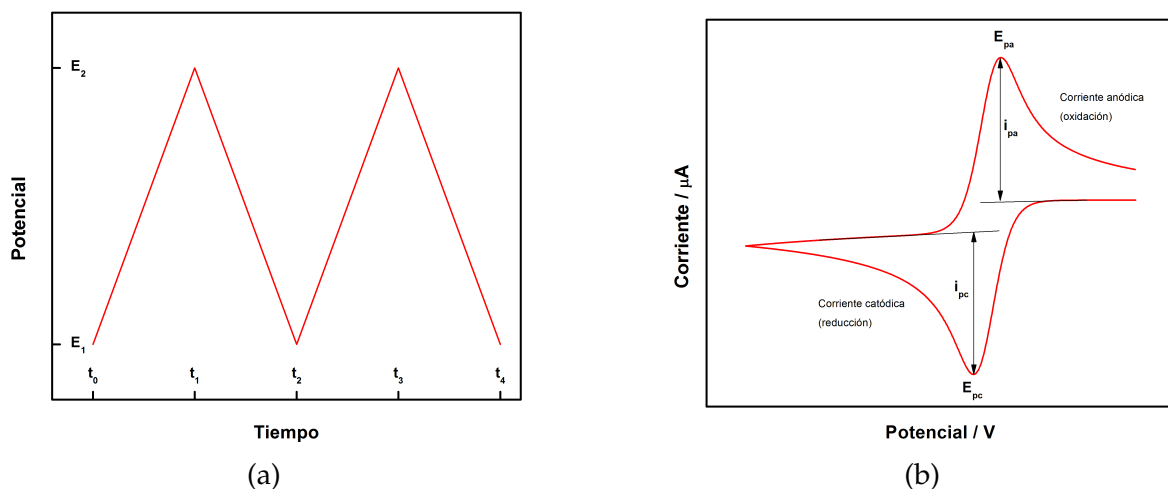


Figura A.17: (A) Variación del potencial aplicado en función del tiempo en un experimento CV. (B) Curva típica de corriente vs. potencial de un experimento CV.

($\delta i = i(\tau) - i(\tau')$), y se grafica versus el potencial base. En los potenciales alrededor de E^0 , la diferencia en la corriente alcanza un máximo (δi_{max}) y disminuye a cero a medida que la corriente comienza a estar controlada por difusión (Figura A.18b).

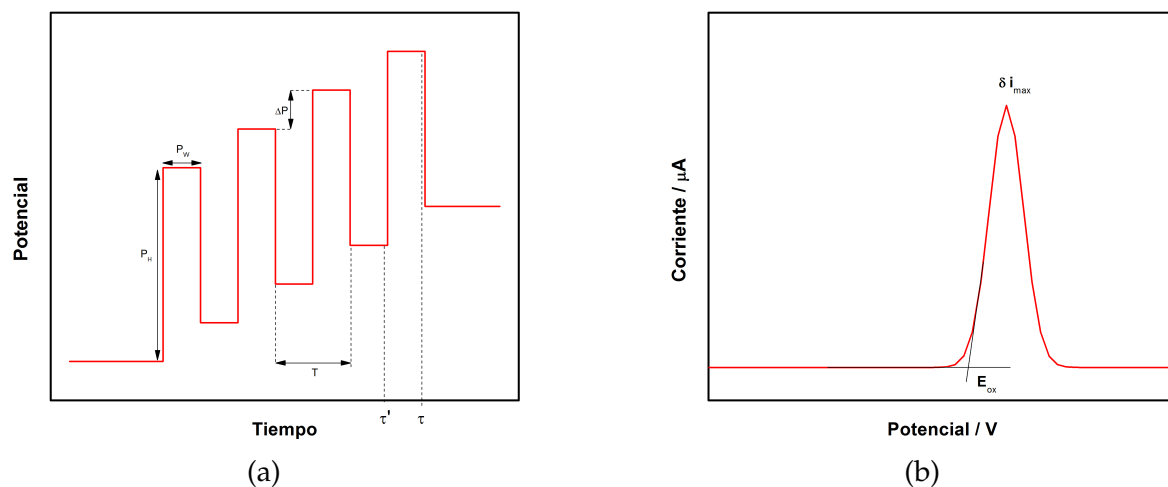


Figura A.18: (A) Variación del potencial aplicado en función del tiempo en un experimento DPV. (B) Curva típica de corriente vs. potencial de un experimento DPV.

De la Figura A.16 se desprende que la energía del HOMO y del LUMO están íntimamente relacionadas con los potenciales de oxidación y reducción, respectivamente. Para establecer estos valores es necesario corregirlos de acuerdo a la referencia utilizada. En nuestro caso, debido a la utilización del par Fc/Fc^+ como referencia, se obtienen las siguientes relaciones empíricas: [244, 245]

$$\begin{aligned} E_{HOMO} &= -(E_{onset}^{ox} + 4,80) & eV \\ E_{LUMO} &= -(E_{onset}^{red} + 4,80) & eV \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

finalmente, es posible calcular el *gap* mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad eV \quad (A.43)$$

A.6. Microscopia de Efecto Túnel (STM)

En 1981, Binnig y Rohrer desarrollaron el Microscopio de Efecto Túnel (STM). [246] La aparición del STM permitió observar por primera vez el ordenamiento de átomos individuales sobre la superficie de los materiales. Debido a esto, Binnig y Rohrer recibieron el Premio Nobel de Física en 1986¹.

El principio de operación de un STM se basa en el control de la corriente túnel I a través de la barrera de potencial existente entre la superficie de la muestra y la punta de prueba metálica. Si un voltaje pequeño es aplicado entre la superficie y la punta, una corriente túnel fluirá entre la punta y la superficie cuando la distancia entre ambos sea de unos pocos diámetros atómicos. La corriente túnel sigue un comportamiento bien conocido (aplicando un pequeño potencial V_T y baja temperatura), descrito por:

$$I = 18 \frac{V_T}{10^4 \Omega d} \frac{k}{d} A_{eff} e^{-2kd} \quad (\text{A.44})$$

donde $2k = 1,025\Phi^{1/2}$ eV, Φ es la función de trabajo promedio, $A_{eff} = \pi \cdot (1/2 L_{eff})^2$ es el área efectiva que determina la resolución lateral $L_{eff} = 2 \cdot [(R_1 + d)/k]^{1/2}$ que se aplica cuando la separación d se hace más pequeña que el radio R_1 de la punta. Para la mayoría de los metales ($\Phi = 5$ eV) la corriente I cambia en un orden de magnitud para una variación $\Delta d \approx 1 \text{ \AA}$. [247] De esta forma, se desprende que la corriente túnel depende de la posición de la punta, del voltaje aplicado y de la densidad local de estados de la muestra. [248]

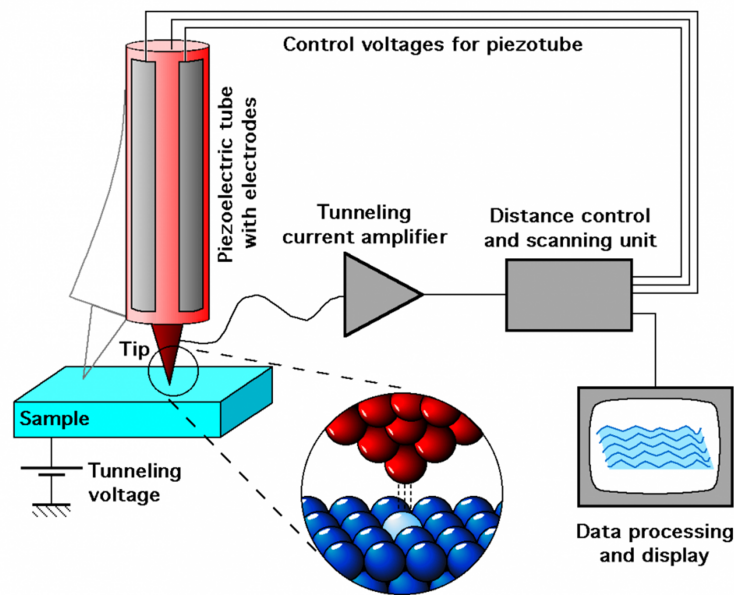


Figura A.19: Representación esquemática de un STM².

¹http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/

En la Figura A.19 se presenta un diagrama de un Microscopio de Efecto Túnel. El modo más común para la obtención de imágenes es el de mantener la corriente constante. Para conseguir esto, se dispone de un bucle de retroalimentación que ajusta la posición en el eje z de la punta con respecto a la muestra con el fin de obtener una corriente constante, mientras que se escanea en el plano $x-y$ de la superficie. [249]

²Imagen obtenida de http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic.

A.7. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

El análisis de superficies mediante Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) involucra irradiar un sólido en vacío con rayos X, para posteriormente analizar la cantidad de fotoelectrones emitidos versus su energía cinética. Gracias a que cada elemento posee un espectro característico y a que el espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los espectros asociados a los componentes individuales, esta técnica permite obtener datos cuantitativos sobre la composición química y los respectivos estados químicos de cada elemento. [204]

El análisis de superficies mediante XPS se realiza al irradiar la muestra con rayos X, usualmente radiación Mg-K α (1253.6 eV) o Al-K α (1486.6 eV). Estos fotones tienen un bajo nivel de penetración, del orden de los 1-10 micrómetros, permitiendo obtener información de las capas superficiales de la muestra. Estos fotones interactúan con los átomos de la superficie mediante el efecto fotoeléctrico, lo que provoca que los electrones sean emitidos. Los electrones emitidos presentan una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (\text{A.45})$$

donde KE es la energía cinética del electrón, $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de ligadura (*binding energy*) del orbital atómico desde se origina el electrón, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. Debido a que los fotones no poseen masa ni carga, éstos son aniquilados durante la interacción fotón-electrón con una transferencia completa de energía. Si esta energía es suficiente, resultará en la emisión de un electrón desde el átomo/ion (Figura A.20). La energía cinética que es retenida por electrón es la cantidad medida. Esto resulta extremadamente útil, debido a su naturaleza discreta y a que es función de la energía de ligadura, la cual es específica del elemento y su entorno. [250]

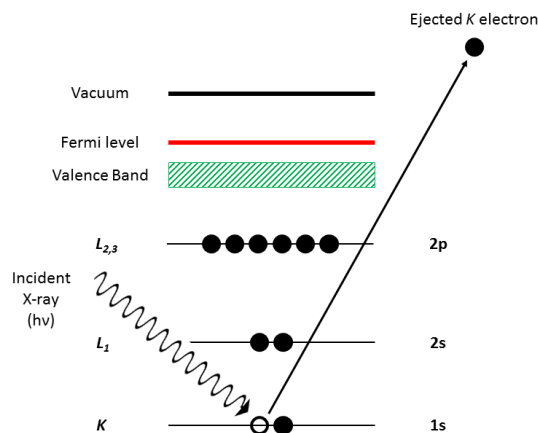


Figura A.20: Proceso de fotoemisión de electrones en XPS.

En la Figura A.21 se presenta un espectro típico de baja resolución de una muestra de óxido de bario. Para este espectro es posible observar los fotoelectrones provenientes de los niveles electrónicos accesibles a la fuente de rayos X utilizada, es decir, los niveles O 1s, Ba 3d, Ba 4s, Ba 4p y Ba 4d, así como también los electrones Auger O KLL y Ba MNN.

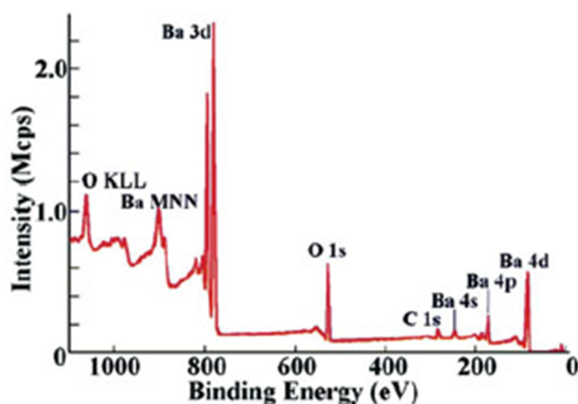


Figura A.21: Espectro típico de baja resolución para una muestra de óxido de bario³.

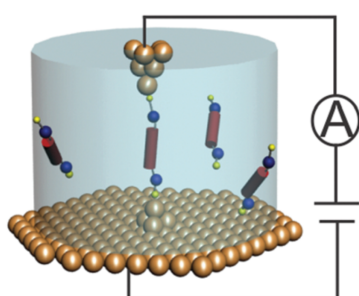
Un espectro típico de XPS presenta características generales que permiten identificar los elementos presentes y su estado químico. En primer lugar, se observan dos tipos principales de *peaks*. Por un lado, *peaks* asociados a fotoelectrones que usualmente son las señales más intensas y en la mayoría de los casos son simétricas; mientras que, por otro lado, es posible observar señales asociadas a los procesos Auger, las cuales se caracterizan

³Imagen obtenida de <http://xpssimplified.com/whatisxps.php>.

por aparecer en diferentes posiciones al usar radiación procedente de fuentes de rayos X distintas. Otras señales que pueden ayudar a la caracterización de las superficies son los *satélites de rayos X*, asociados a la no-monocromaticidad de la radiación utilizada; las señales *shake-up*, que aparecen debido a la probabilidad finita de que el proceso de ionización deje al ion en un estado excitado de unos pocos eV por sobre el estado basal; y, el desdoblamiento de los multipletes, que ocurre debido a que el electrón fotoemitido posee un espín intrínseco, el cual puede crear una vacancia en más de una forma. El acoplamiento del nuevo electrón desapareado con otros electrones desapareados que puedan existir dentro del ion genera dos configuraciones con dos energías diferentes. A partir de la posición de las líneas, su naturaleza y sus desplazamientos, no sólo es posible determinar qué elementos están presentes, sino que también permite determinar en qué estado de oxidación estos elementos se encuentran. [204]

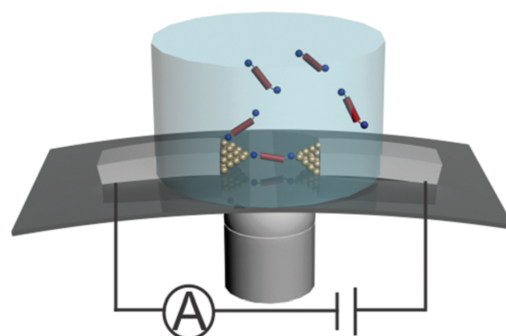
A.8. Conductancia Molecular

El uso del STM (Figura A.22a) es la base de los métodos que permiten la medición de sistemas unimoleculares; ya que la punta puede posicionarse con gran precisión, ésta puede ubicarse sobre la molécula deseada, la cual ya se encuentra sobre un sustrato conductor. La ventaja de este método es que la geometría del sistema puede conocerse con exactitud, y hasta cierto punto puede modificarse, por ejemplo, al ir variando la altura de la punta con respecto al sustrato. Éste y los métodos derivados del STM son muy eficientes a la hora de hacer demostraciones, pero se basan en sistemas y equipos muy complejos, inadecuados para la fabricación en masa y estudios rutinarios. Por otro lado, en el método MCBJ (Figura A.22b), uno comienza con un cable metálico extremadamente delgado situado sobre una superficie aislante, la cual se curva progresivamente hasta que, eventualmente, el cable se rompe dejando un espacio que puede ser controlado fácilmente. Posteriormente, las moléculas son depositadas desde una solución. El largo de las moléculas debe coincidir con el largo del espacio entre los terminales, lo cual puede ser controlado por el operador. [212]



STM-BJ

(a)



MCBJ

(b)

Figura A.22: Ilustración esquemática de un sistema (A) STM-BJ; y, (B) MCBJ. [73]

A.8.1. Principios de la conducción eléctrica en sistemas BJ

Supongamos una molécula que se encuentra entre dos electrodos y que se encuentra interactuando con ambos. Por lo general, esta interacción será débil, por lo que aún es posible reconocer las propiedades individuales de la molécula. Es posible aplicar una diferencia de potencial V entre los electrodos ($V = E_{>0} - E_{<0} > 0$). Por lo tanto, la unión se encontrará polarizada. [212] En la Figura A.23 se presenta un esquema que describe esta situación.

La molécula se encuentra caracterizada por una serie de niveles electrónicos (orbitales), con energías ε_i , algunos de los cuales se encuentran ocupados y otros no. Con el fin

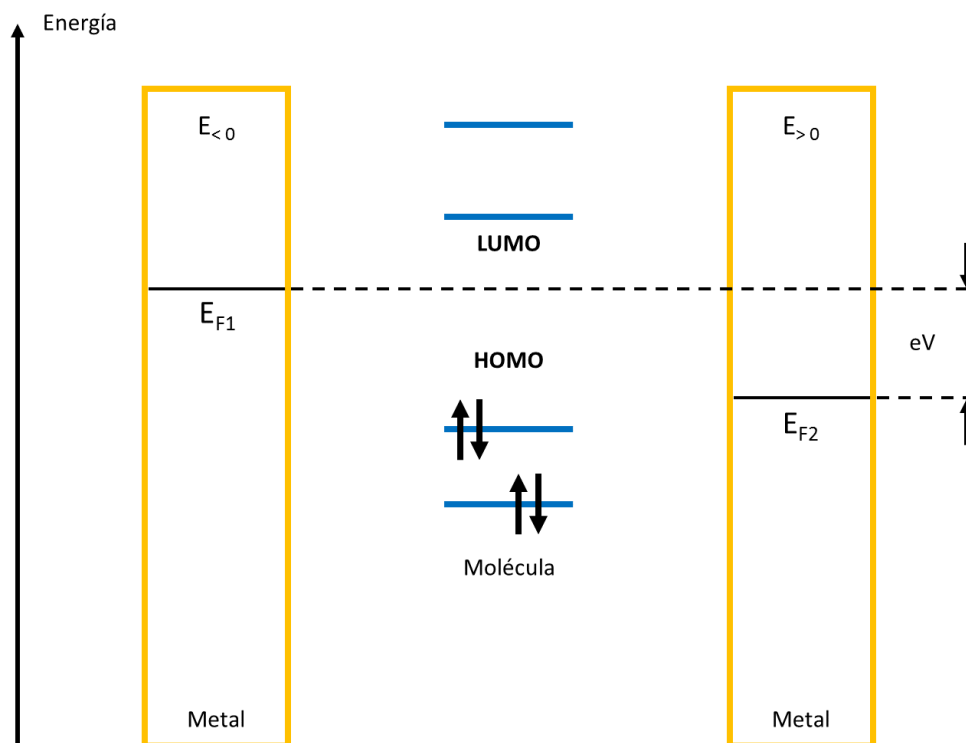


Figura A.23: Esquema de los niveles de energía de los electrodos (nivel de Fermi, E_{F1} y E_{F2}) y los orbitales frontera de la molécula (HOMO y LUMO).

de simplificar este modelo, consideraremos moléculas de capa cerrada. Siguiendo la convención de que la energía del electrón se encuentra referenciada al vacío y alejado de la molécula, las energías de los orbitales ocupados serán negativas (la molécula es estable). Con respecto a los electrodos, estos se encuentran descritos por el modelo de bandas. El parámetro a tener en cuenta es la energía de Fermi, E_F . Las energías de Fermi de ambos electrodos, hechos del mismo metal, son iguales siempre y cuando la unión no está polarizada. Siguiendo la misma convención que para los niveles energéticos moleculares, la energía de Fermi también es negativa. [212] Para el oro, $E_F = -5.1$ eV. [187]

Una situación bastante frecuente es en la que los niveles de Fermi de los electrodos se encuentran entre el HOMO y el LUMO de la molécula, tal como se muestra en la Figura A.23. Sin embargo, este esquema está simplificado, debido a que en la realidad los niveles moleculares se ven modificados por su interacción con los electrodos. Cada orbital molecular interactúa con varios niveles provenientes de los electrodos. Esto produce dos efectos: los orbitales moleculares se desplazan y se ensanchan.

El desplazamiento en las energías se debe a la interacción entre los orbitales y la superficie del electrodo, además de que ocurre una pequeña transferencia de carga, lo que desplaza las energías de los orbitales mediante un efecto electrostático. El ensanchamiento se debe a la gran cantidad de niveles provenientes de los electrodos que coinciden ener-

géticamente con un nivel molecular dado. El ensanchamiento viene descrito por el ancho a la altura media Γ , tal como se muestra en la Figura A.24.

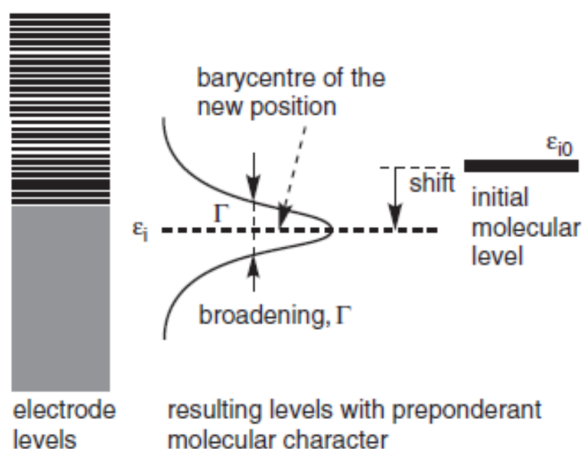


Figura A.24: Cambios en los orbitales moleculares debido al anclaje a los electrodos. [212]

Las moléculas pueden estar acopladas al electrodo mediante una interacción fuerte o débil, dependiendo de si la perturbación de los orbitales moleculares por la presencia de los electrodos es alta o baja (Figura A.25a-c). Esto se puede representar como una barrera energética entre los electrodos y la molécula, cuya altura determina el grado de acoplamiento entre las funciones de onda de la molécula y de los electrodos. Cuando el ensanchamiento Γ es menor que la energía de carga de la molécula U ($\Gamma < U$) la molécula se encuentra acoplada débilmente, mientras que si $\Gamma > U$ se obtiene un acoplamiento fuerte. [217]

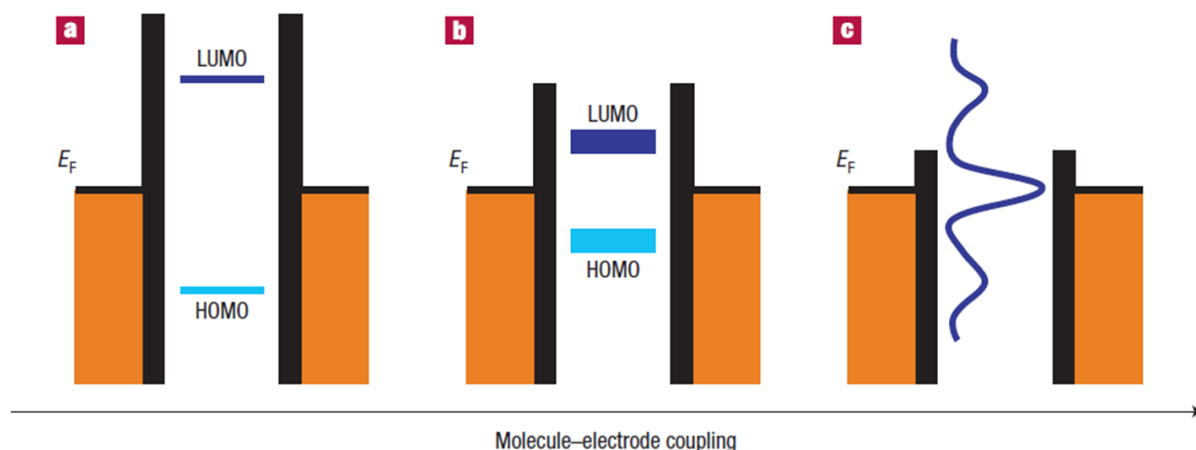


Figura A.25: Esquema de los distintos modos de acoplamiento de la molécula y los electrodos. [217]

A.8.2. Mediciones de conductancia

El dispositivo MCBJ consiste en un sustrato flexible de bronce fosforado cubierto con una capa aislante de poliimida sobre la cual se deposita un alambre delgado de oro mediante litografía (Figura A.26). El sustrato es sujetado en sus extremos y mediante la acción de un piezoeléctrico al medio del sustrato, el alambre de oro se rompe dejando dos electrodos separados nanométricamente (Figura A.26b. [225]

Los electrodos se someten a ciclos de separación y unión a velocidades entre 3 y 8 nm/s. Durante este proceso se registra la conductancia ($G = I/V$) usando un amplificador logarítmico. Los datos obtenidos se grafican en histogramas bidimensionales de conductancia vs. desplazamiento, en donde un código de color representa la frecuencia relativa con la que una conductancia en particular es medida al correspondiente desplazamiento. Las trazas son alineadas de tal manera que el desplazamiento cero se define como el punto donde se pierde el contacto metálico y la conductancia cae rápidamente por debajo del cuanto de conductancia ($G_0 = 2e^2/h$, donde e es la carga del electrón y h es la constante de Planck).

Antes de depositar la molécula a estudiar se realiza un experimento de control; se realiza el proceso de separación/unión de los electrodos, al menos 1000 veces. Sólo si se observa la formación de los contactos metálicos, seguido de un comportamiento de tipo *tunneling* a medida que se siguen separando los electrodos, se deposita una gota (aproximadamente 2 μL) de una solución en CH_2Cl_2 (aprox. 50 μM) de la molécula en cuestión.

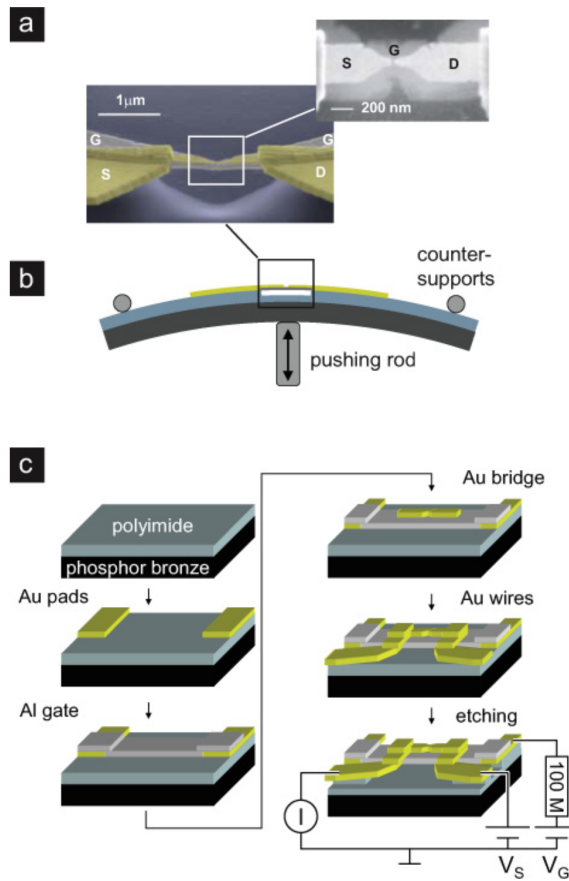


Figura A.26: (A) Micrografía SEM de un dispositivo MCBJ. (B) Esquema de un dispositivo MCBJ en una configuración flectada. (C) Proceso de microfabricación de un dispositivo MCBJ. [225].

Apéndice B

Publicaciones y Congresos

Publicaciones

Autores y Título	Revista, Año, Volumen, Páginas
<p>A. Etcheverry-Berríos, M. L. Perrin, I. Olavarría, R. Díaz-Torres, D. Jullian, I. Ponce, J. H. Zagal, J. Pavez, S. O. Vásquez, H. S. J. van der Zant, D. Dulic, N. Aliaga-Alcalde, M. Soler.</p> <p><i>Multiscale Approach to the Study of the Electronic Properties of two Thiophene Curcuminoid Molecules</i></p>	<p><i>Chem. Eur. J.</i>, 2016, 22, 12808-12818. DOI: 10.1002/chem.201601187</p>
<p>I. Berlanga, A. Etcheverry-Berríos, A. Mella, D. Jullian, V. A. Gómez, N. Aliaga-Alcalde, V. Fuenzalida, M. Flores, M. Soler.</p> <p><i>Self-Assembled Monolayer Formation of Curcuminoid Molecules on Gold Surfaces</i></p>	<p><i>Appl. Surf. Sci.</i>, 2017, 392, 834-840. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.077</p>

Molecular Electronics

Multiscale Approach to the Study of the Electronic Properties of Two Thiophene Curcuminoid Molecules

Alvaro Etcheverry-Berrios,^[a] Ignacio Olavarría,^[b] Mickael L. Perrin,^[b] Raúl Díaz-Torres,^[c] Domingo Jullian,^[a] Ingrid Ponce,^[d] José H. Zagal,^[d] Jorge Pavez,^[d] Sergio O. Vásquez,^[a] Herre S. J. van der Zant,^[b] Diana Dulić,^{*,[e]} Núria Aliaga-Alcalde,^{*,[f]} and Monica Soler^{*,[a]}

Abstract: We studied the electronic and conductance properties of two thiophene–curcuminoid molecules, 2-thphCCM (1) and 3-thphCCM (2), in which the only structural difference is the position of the sulfur atoms in the thiophene terminal groups. We used electrochemical techniques as well as UV/Vis absorption studies to obtain the values of the HOMO–LUMO band gap energies, showing that molecule 1 has lower values than 2. Theoretical calculations show the same trend. Self-assembled monolayers (SAMs) of these molecules were studied by using electrochemistry, showing that the interaction with gold reduces drastically the HOMO–

LUMO gap in both molecules to almost the same value. Single-molecule conductance measurements show that molecule 2 has two different conductance values, whereas molecule 1 exhibits only one. Based on theoretical calculations, we conclude that the lowest conductance value, similar in both molecules, corresponds to a van der Waals interaction between the thiophene ring and the electrodes. The one order of magnitude higher conductance value for molecule 2 corresponds to a coordinate (dative covalent) interaction between the sulfur atoms and the gold electrodes.

Introduction

Molecular electronics is a field of nanoscience and nanotechnology that consists of studying single molecules, or nanoscale collections of single molecules, as electronic components at

the molecular level. It focuses on the ability to tune the intrinsic properties of molecules^[1] for better device performance. During the last decade, a number of organic species and coordination compounds have been proposed and their electronic and charge transport properties have been studied in the context of single-molecule-based devices.^[2] Factors such as the length,^[3] conjugation,^[4] conformation,^[5a] or even changes in the planarity of the molecule,^[5] and anchoring groups^[6] of the molecule under study, are crucial for achieving reliable electronic devices with desirable performance.^[7] In particular, several studies have been centered on understanding the effect that different anchoring groups can have on the conductance in a single-molecule device, anchoring groups such as HS,^[3b,8a–d] COOH,^[8a,e] NH₂,^[3b,c,8] MeS,^[8f,g] Me₂P,^[3c,8f] MeSe,^[8h] thiophene,^[8h,9a] selenophene,^[8h] tripodal anchors with pyridine rings,^[9b] pyridine,^[3b,8d,e] CN,^[3b,8d,e] benzo-hydrothiophene,^[3b,8d,i] SO₃[−],^[8e] OH,^[8e] alkyne,^[8c,d] NO₂,^[8d,i] and benzothiophene.^[8d,j] Thus, establishing a relationship between the intrinsic molecular properties and device performance is a central task for developing reliable molecular electronic devices.

In this work, we investigate the electrochemical and single-molecule charge-transport properties of two thiophene-terminated curcuminoid (CCMoid) molecules, 2-thphCCM (1) and 3-thphCCM (2) (Figure 1). In particular, we have investigated the influence of the sulfur atom positions on the electronic and charge-transport properties of molecules 1 and 2. These two molecules have the same atomic composition, the same anchoring groups with sulfur atoms (S) as linkers, but differ in the position of the terminal anchoring groups, providing molecule 2 with the S atoms more available (outer posi-

[a] A. Etcheverry-Berrios, D. Jullian, Dr. S. O. Vásquez, Dr. M. Soler
Departamento de Ciencia de los Materiales
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile, Beaucheff 851, Santiago (Chile)
E-mail: msoler@ing.uchile.cl

[b] I. Olavarría, Dr. M. L. Perrin, Dr. H. S. J. van der Zant
Kavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology
Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft (The Netherlands)

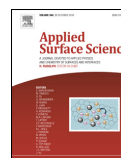
[c] R. Díaz-Torres
Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona-ICMAB
(Institute of Materials Science of Barcelona)-CSIC
Diagonal 645, 08028 Barcelona (Spain)

[d] Dr. I. Ponce, Dr. J. H. Zagal, Dr. J. Pavez
Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile
Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago (Chile)

[e] Dr. D. Dulić
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile, Av. Blanco 2008, Santiago (Chile)
E-mail: ddulic@ing.uchile.cl

[f] Dr. N. Aliaga-Alcalde
ICREA Researcher (Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats)
at the ICMAB-CSIC
Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona
08193, Bellaterra (Spain)
E-mail: nuria.aliaga@icrea.cat

Supporting information and ORCID number from the author for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201601187>.



Full length article

Formation of self-assembled monolayer of curcuminoid molecules on gold surfaces



Isadora Berlanga^{a,1}, Álvaro Etcheverry-Berriós^b, Andy Mella^b, Domingo Jullian^b,
Victoria Alejandra Gómez^a, Núria Aliaga-Alcalde^{c,d}, Victor Fuenzalida^a, Marcos Flores^{a,**},
Monica Soler^{b,*}

^a Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Blanco Encalada 2008, Santiago, Chile

^b Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beaucheff 851, Santiago, Chile

^c ICREA (Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats), Passeig Lluís Companys, 23, 08018, Barcelona, Spain

^d CSIC-ICMAB (Institut de Ciència dels Materials de Barcelona), Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2016

Received in revised form 8 September 2016

Accepted 17 September 2016

Available online 18 September 2016

Keywords:

Curcumin derivatives

Curcuminoid

XPS

STM

Polycrystalline gold surface

Self-assembled monolayers (SAMs)

ABSTRACT

We investigated the formation of self-assembled monolayers of two thiophene curcuminoid molecules, 2-thphCCM (**1**) and 3-thphCCM (**2**), on polycrystalline gold substrates prepared by immersion of the surfaces in a solution of the molecules during 24 h. The functionalized surfaces were studied by scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Despite the fact that both molecules have the same composition and almost the same structure, these molecules exhibit different behavior on the gold surface, which can be explained by the different positions of the sulfur atoms in the terminal aromatic rings. In the case of molecule **1**, the complete formation of a SAM can be observed after 24 h of immersion. In the case of molecule **2**, the transition from flat-lying to upright configuration on the surface is still in process after 24 h of immersion. This is attributed to the fact that molecule **2** have the sulfur atoms more exposed than molecule **1**.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ability to deposit single molecules as building blocks on surfaces and understanding their morphology represents one of the main challenges for the design of molecular devices for future technological applications [1]. The formation of self-assembled monolayers of molecular systems with coordinating atoms to bind the surfaces is a simple, controllable and effective bottom-up approach for the preparation of molecular arrays on surfaces at the nanometer scale. They can be prepared by immersion of the surface in the molecular solution or via vapor phase deposition of the molecules under UHV conditions [2]. The adsorption of

organosulfur molecules on solid metal surfaces from organic solvents, for example thiols on gold surfaces, gives rise to ordered self-assembled monolayers (SAMs) [3–10]. In particular, there are several studies of SAMs of alkanethiols [11,12] used as organic surfaces in a broad variety of applications, such as lubrication, corrosion inhibition, electrochemistry and biotechnology [3].

The formation of self-assembled monolayers of π -conjugated aromatic compounds, such as thiophene derivatives, have also been studied due to their optical and electrical properties, which make them appealing for optoelectronic devices [13]. Nevertheless, there are still many unsolved questions concerning the chemical state and interaction of thiophene groups and gold surfaces [14,15]. There are many papers discussing the molecule-surface interaction of alkanethiol molecules on gold surfaces, but only few papers discuss the binding of thiophene and thiophene derivatives on gold surfaces [15–21]. If one considers the different electronic structures of alkanethiol and thiophene molecules, the binding with a gold surface should be different. The sulfur atom in alkanethiols as well as in thiophenes has unpaired electrons, which can bind to the gold surface. However, in thiophenes the sulfur atom is part of a conjugated aromatic ring, allowing bonding to the surface through the π -system. Therefore, unlike the flexible interaction of the thiolate

* Corresponding author at: Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beaucheff 851, Santiago, Chile.

** Corresponding author at: Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Blanco Encalada 2008, Santiago, Chile.

E-mail addresses: mflorescarra@ing.uchile.cl (M. Flores), msoler@ing.uchile.cl (M. Soler).

¹ Present address: Department of Earth & Planetary Sciences, Harvard University, 100 Edwin H. Land Blvd., Cambridge, MA, 02142-1204, USA.

Congresos

Título	Congreso	Lugar/Fecha	Autores
Estudio de la Conductancia Molecular de Sistemas Curcuminoides (Poster)	IV Congreso Nacional de Nanotecnología	Olmué, Chile / 5-7 Septiembre, 2016	A. <i>Etcheverry</i> , C. Gutiérrez, I. Olavarría, P. Cabello, M. Doelman, D. Dulic, N. Aliaga-Alcalde, M. Soler.
Multifunctional molecular materials with curcuminoid ligands (Poster)	42nd International Conference in Coordination Chemistry	Brest, Francia / 3-8 Julio, 2016	A. <i>Etcheverry</i> , D. Alarcón, E. C. Sañudo, N. Aliaga-Alcalde, M. Soler.
Experimental and theoretical studies of two thiophene curcuminoid boron complexes (Poster)	3rd International Conference on Materials Science	Valdivia, Chile / 21-24 Octubre, 2015	A. <i>Etcheverry</i> , S. O. Vásquez, N. Aliaga-Alcalde, M. Soler

Apéndice C

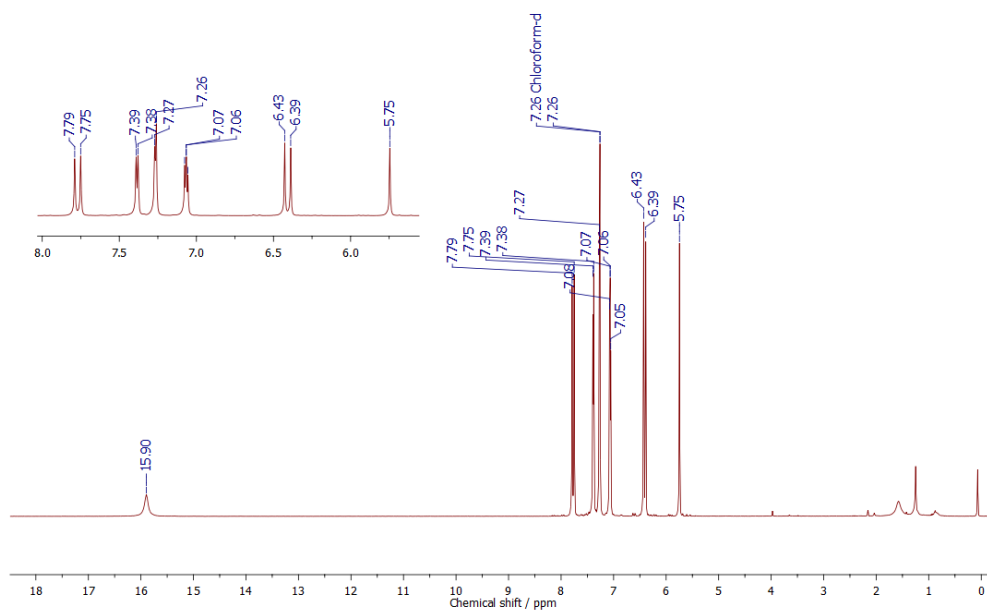
Información suplementaria

C.1. Espectros RMN de los ligandos orgánicos

Los espectros ^1H y ^{13}C RMN se adquirieron en los siguientes equipos:

- Espectrómetro Bruker Avance-400 en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile (^1H y ^{13}C).
- Espectrómetro Bruker Avance II 300 en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) (^1H y ^{13}C).
- Espectrómetro Bruker Avance III HD-400 de la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile (^1H y ^{13}C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 15.90 (s, 1H), 7.77 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 4.7, 4.3$ Hz, 2H), 6.41 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 5.75 (s, 1H).



^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 182.59, 139.91, 133.29, 132.13, 130.12, 128.84, 122.79, 101.62.

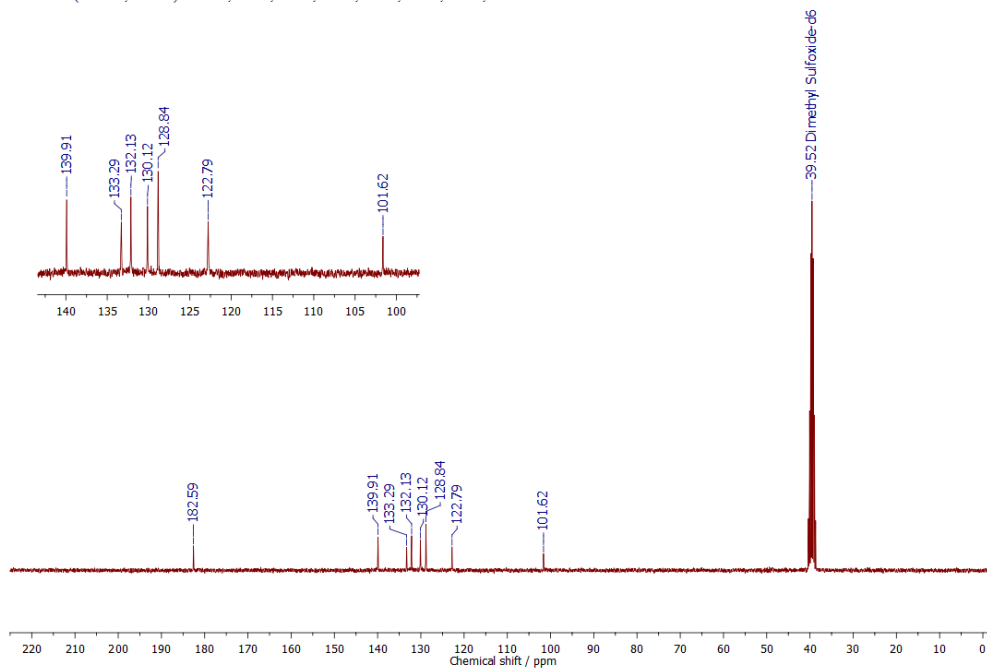
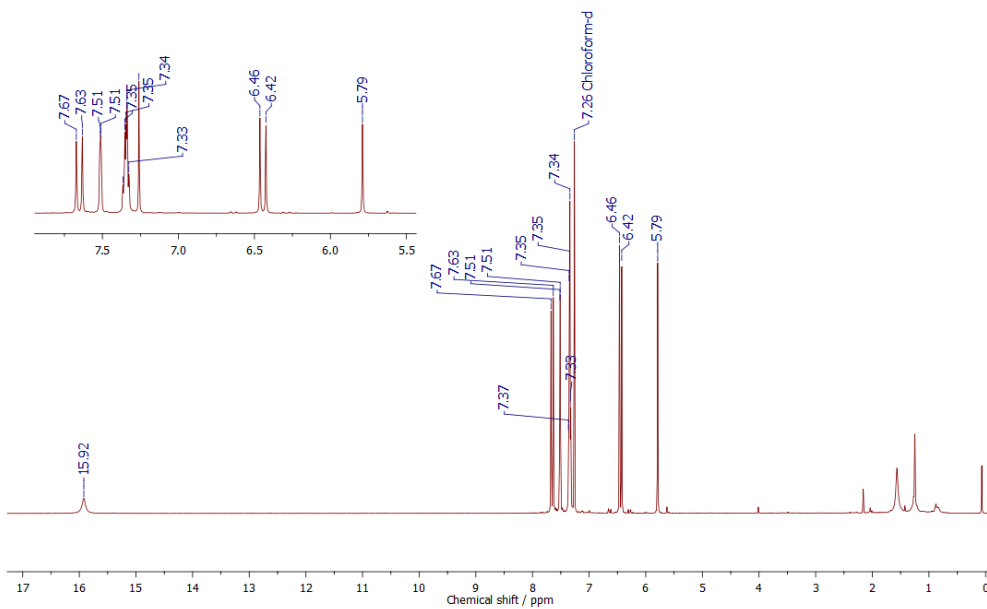


Figura C.1: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando 2-thphCCM (1).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 15.92 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 4H), 6.44 (d, $J = 15.7$ Hz, 2H), 5.79 (s, 1H).



^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 183.44, 138.14, 134.33, 129.67, 127.94, 125.70, 123.86, 101.42.

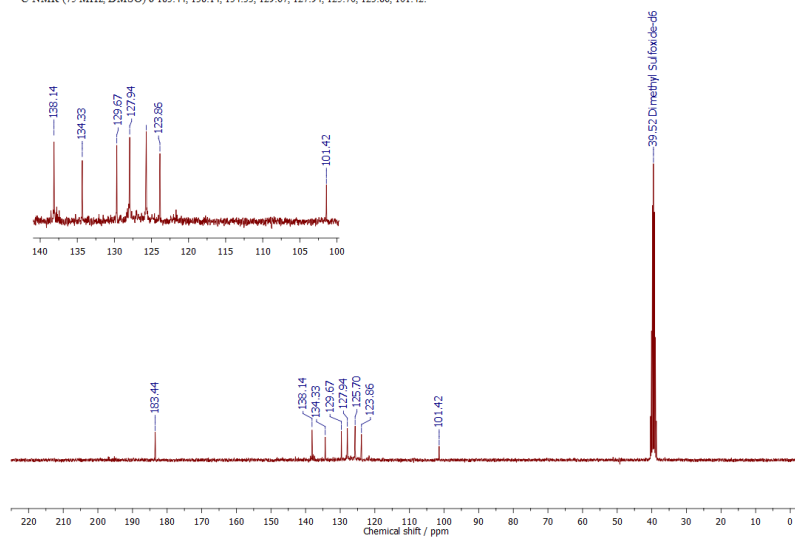
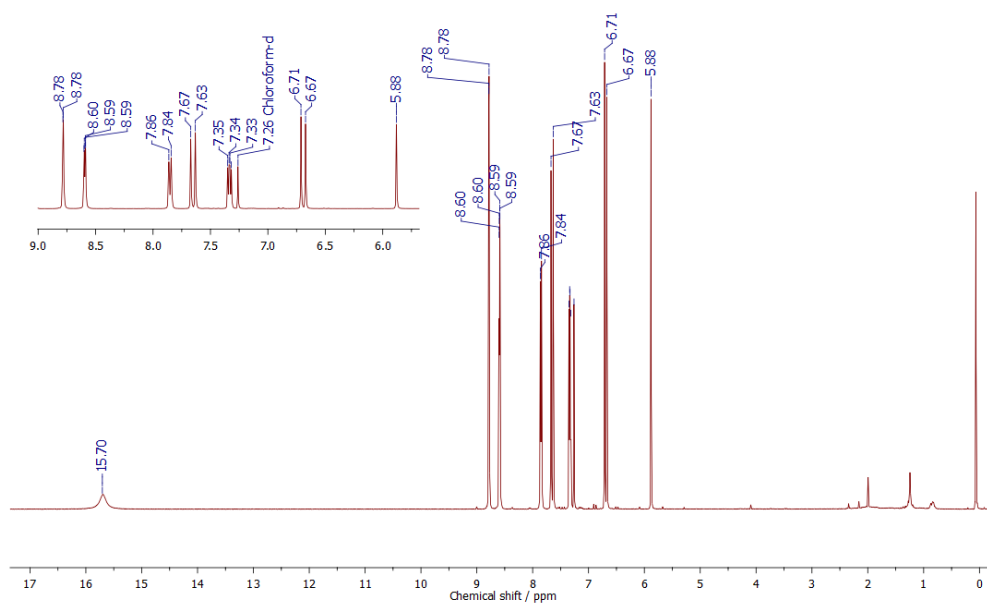


Figura C.2: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando 3-thpCCM (2).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 15.70 (s, 1H), 8.78 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.59 (dd, $J = 4.6, 1.0$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz, 2H), 6.69 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 5.88 (s, 1H).



^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 182.89, 150.94, 149.85, 137.31, 134.41, 130.81, 125.98, 123.90, 102.34.

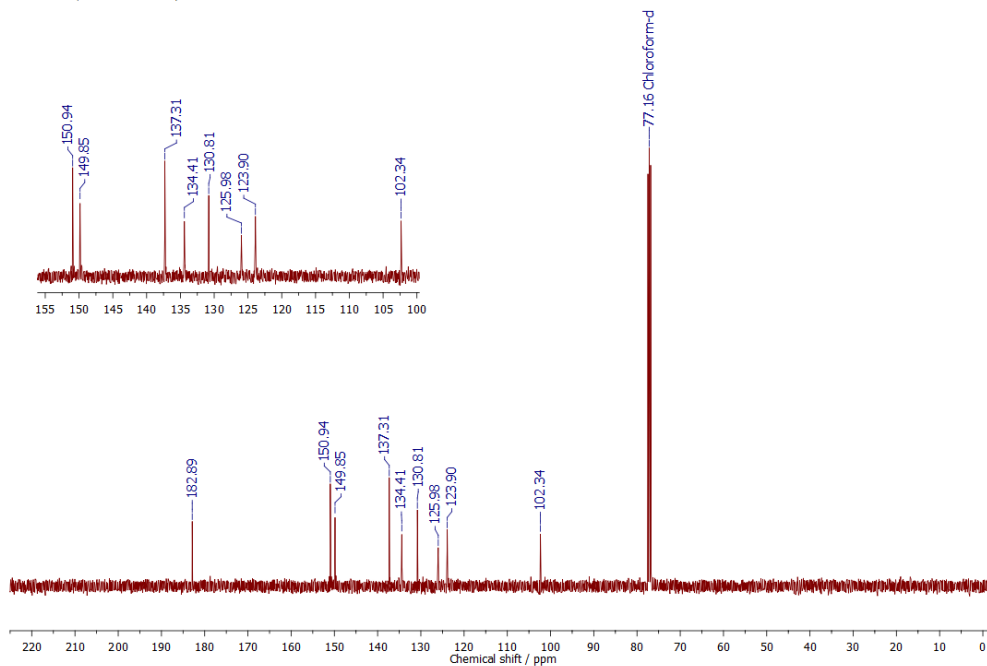


Figura C.3: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando 3-pyCCM (3).

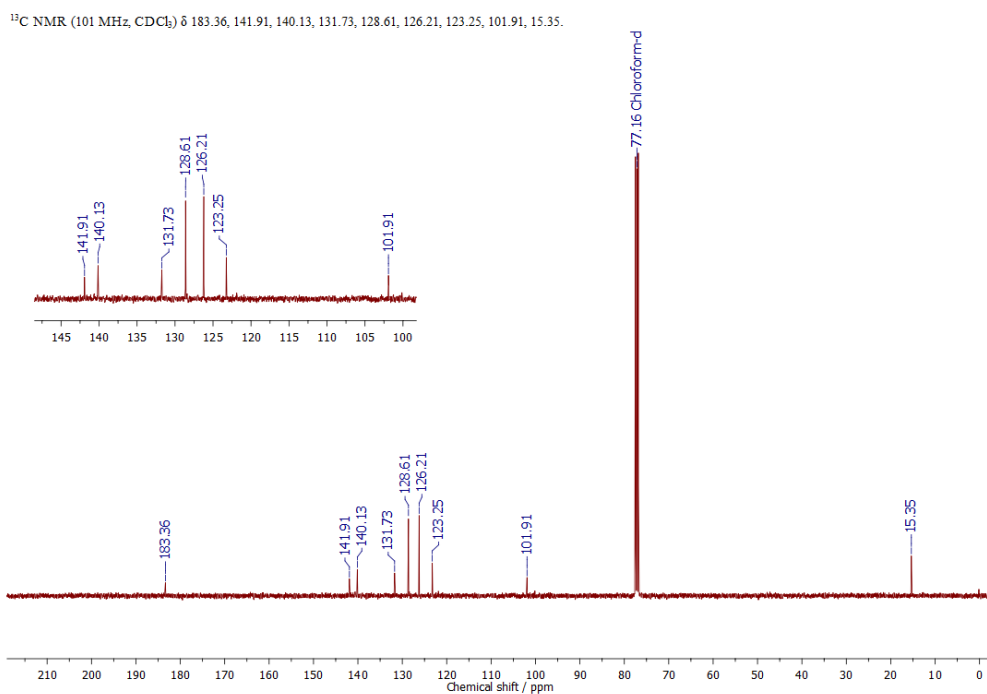
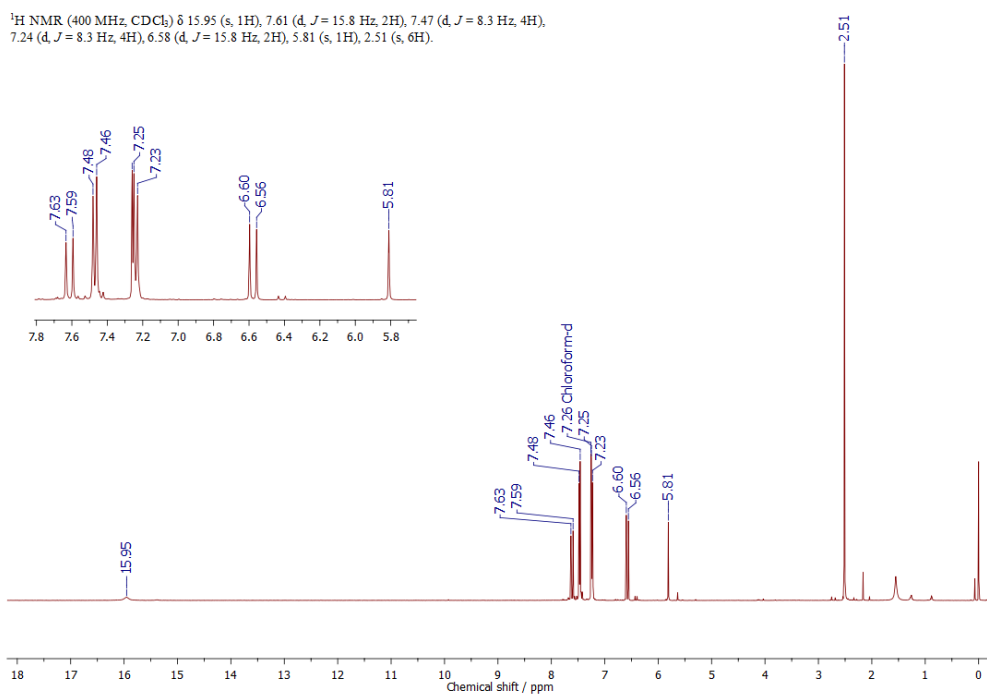
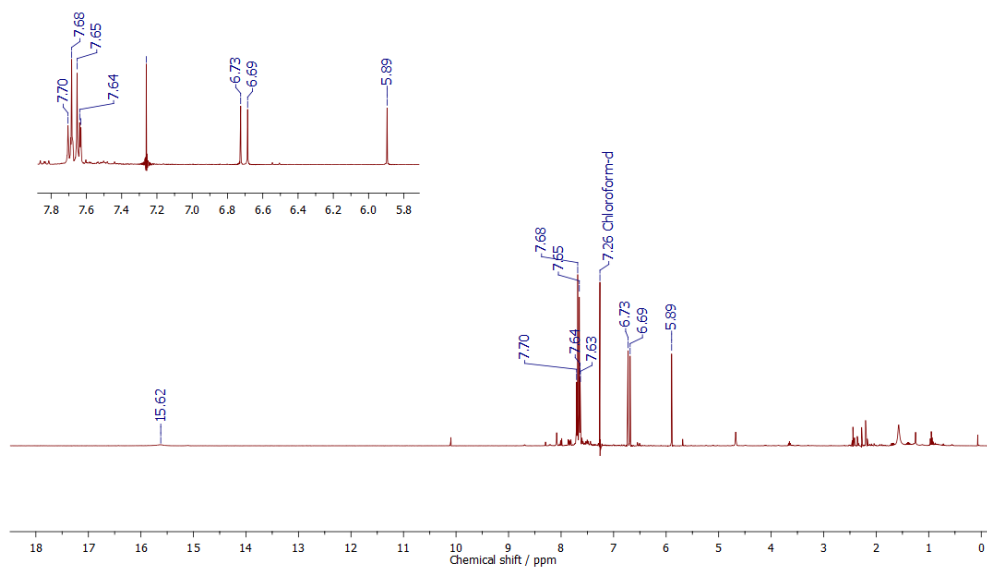


Figura C.4: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando MeSPh-CCM (4).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 15.62 (s, 1H), 7.71 – 7.62 (m, 10H), 6.71 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H), 5.89 (s, 1H).



^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 182.74, 139.27, 138.78, 132.84, 128.58, 127.22, 118.55, 113.38, 103.08.

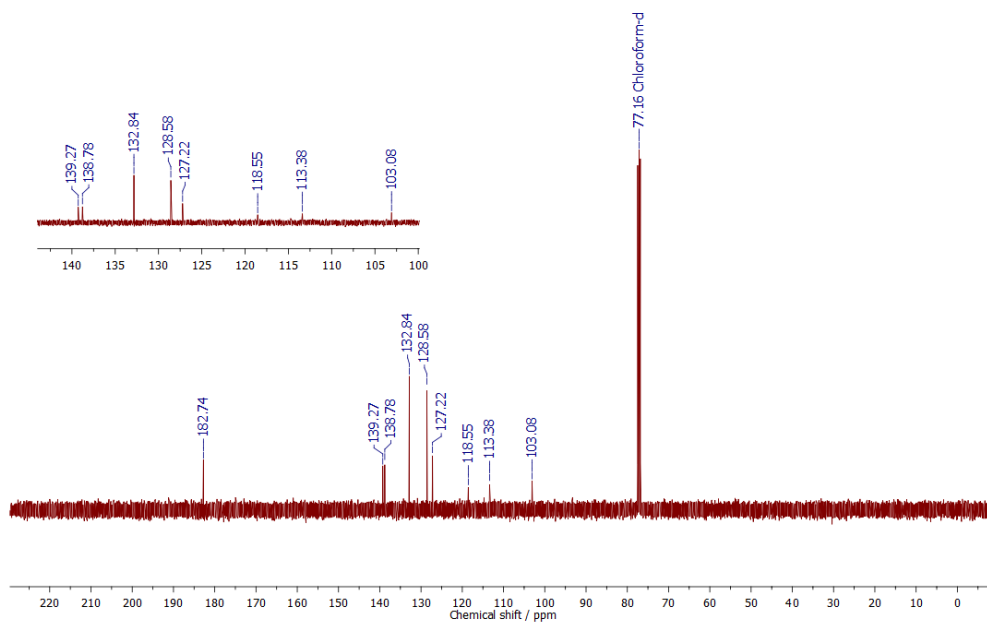


Figura C.5: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando NCPH-CCM (5).

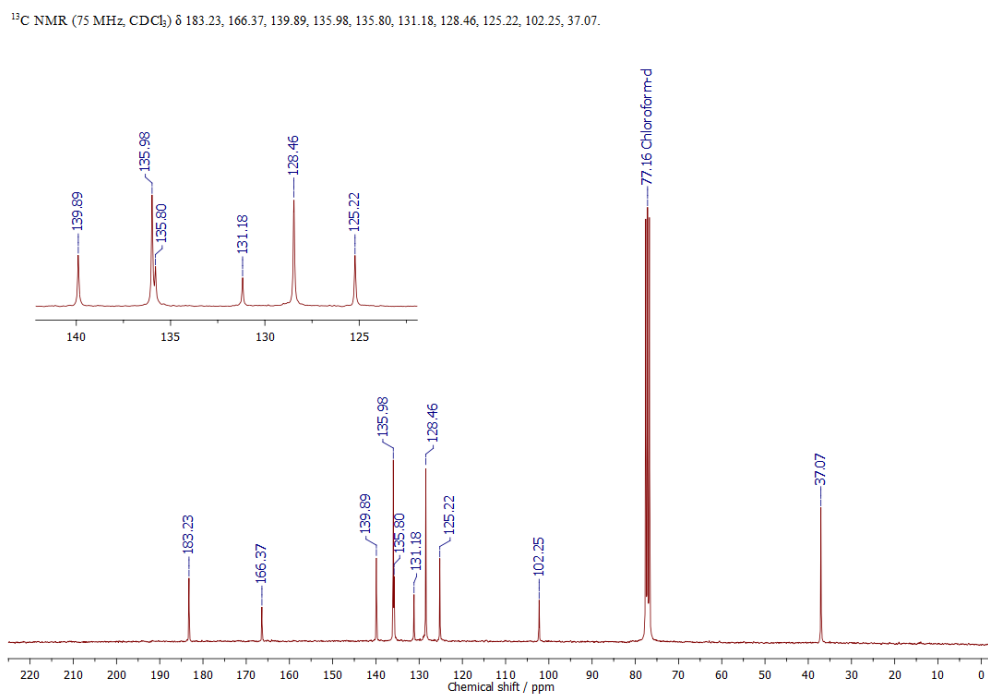
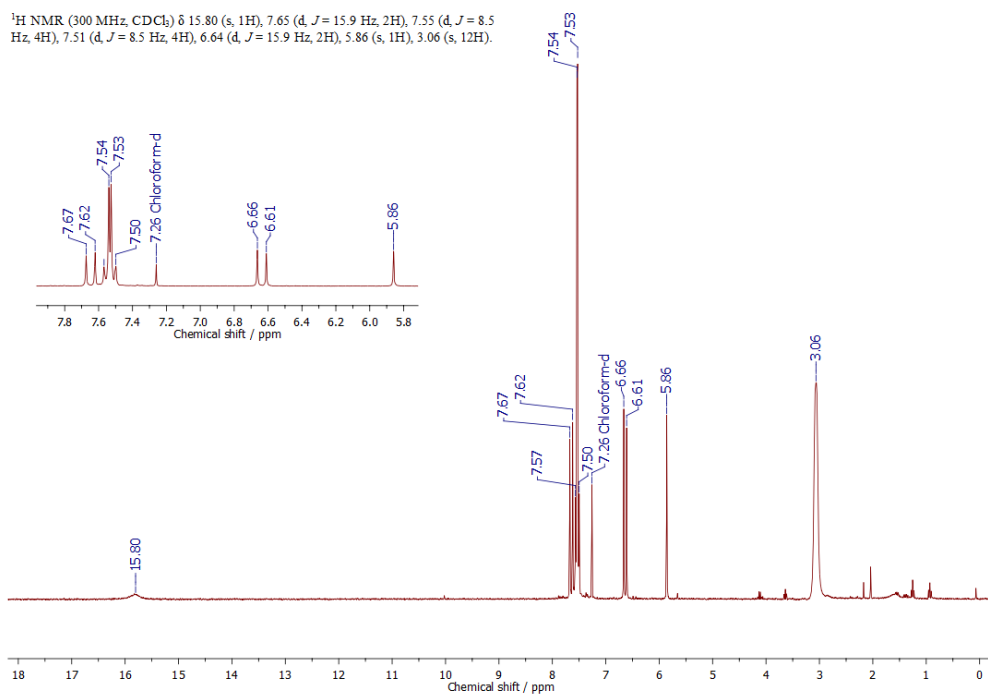
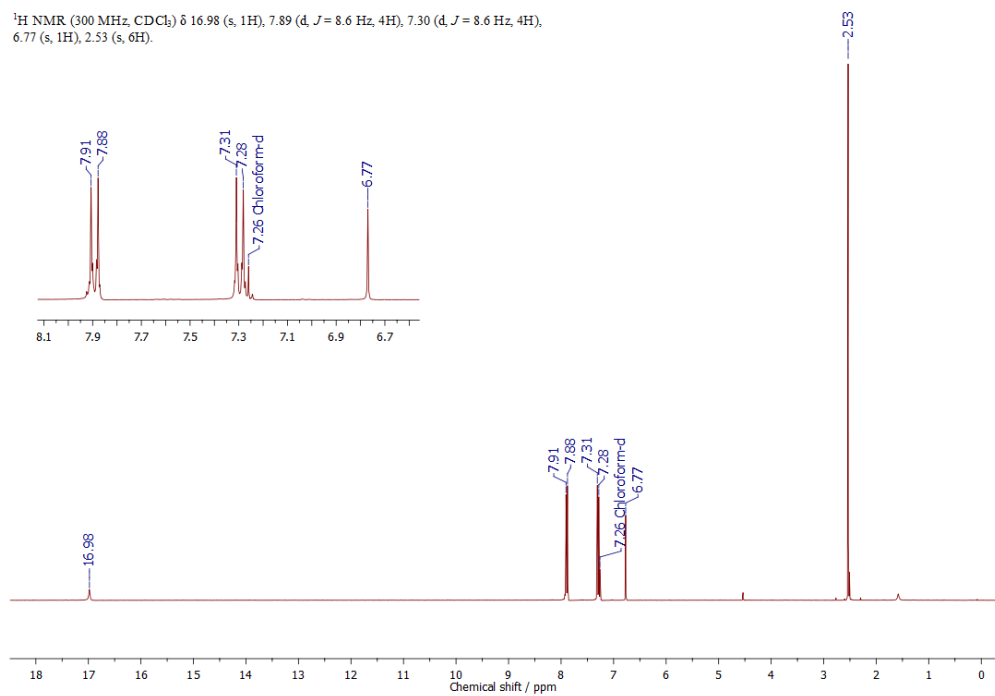


Figura C.6: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando (DMC)SPh-CCM (6).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 16.98 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.77 (s, 1H), 2.53 (s, 6H).



^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 184.91, 145.12, 131.97, 127.61, 125.50, 92.33, 15.07.

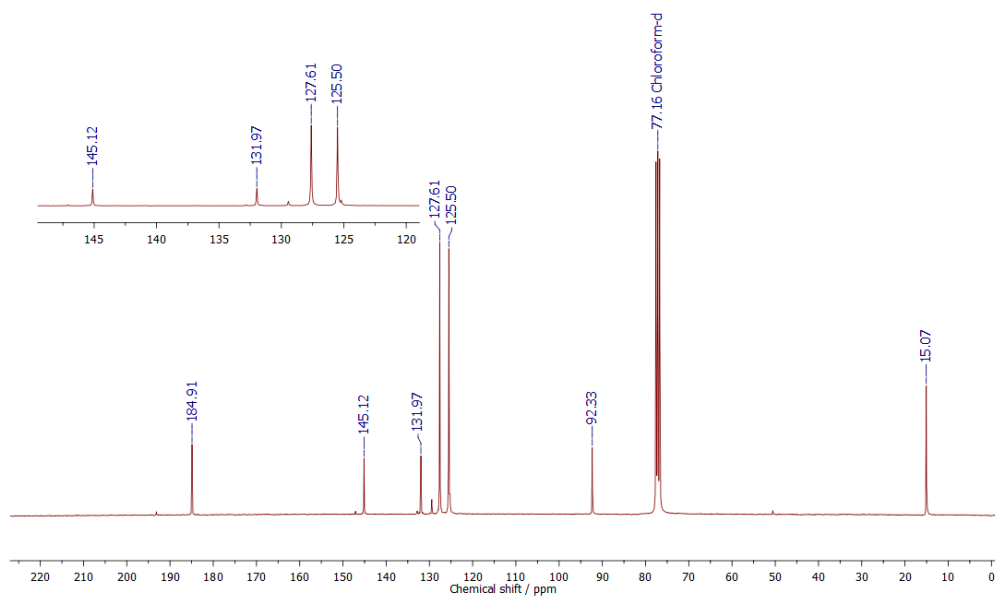
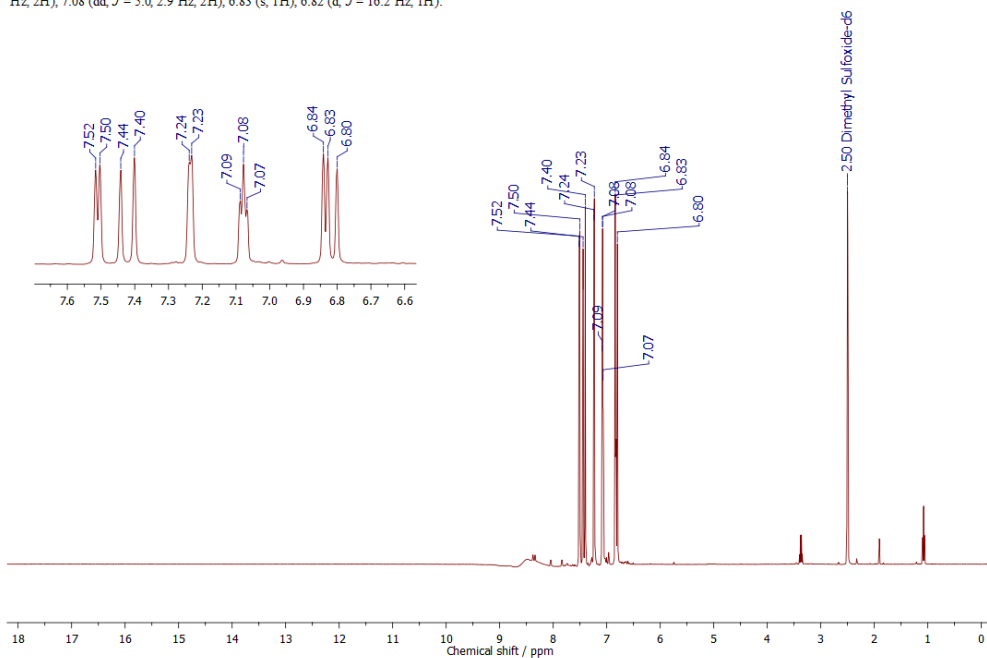


Figura C.7: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando MeSPH-dbm (7).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.51 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 16.3$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 7.08 (dd, $J = 5.0, 2.9$ Hz, 2H), 6.83 (s, 1H), 6.82 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H).



^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 145.48, 141.41, 128.17, 127.36, 126.04, 124.24, 116.40, 100.55.

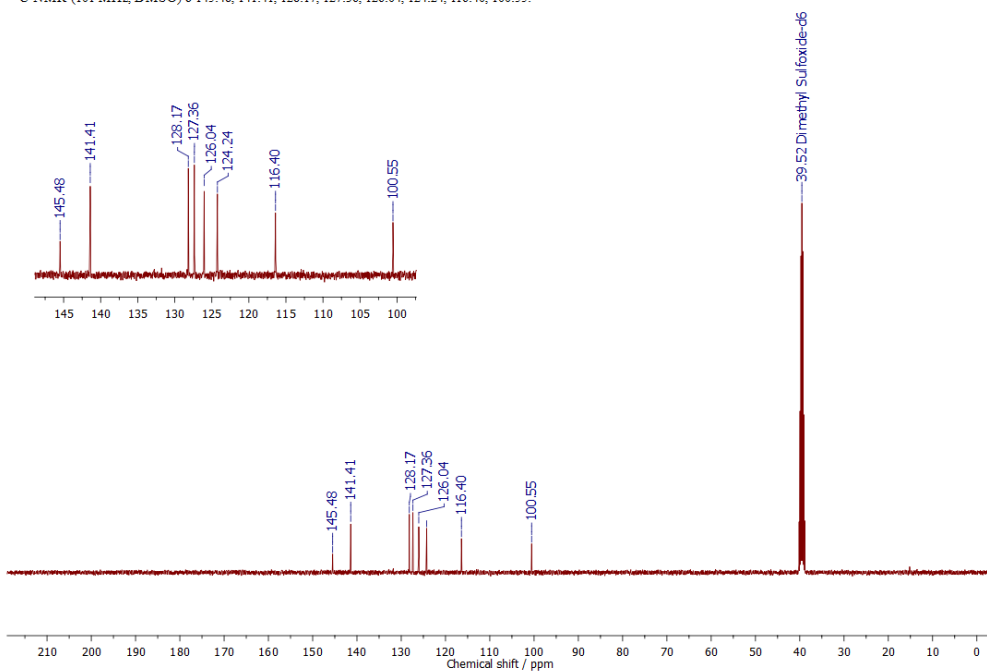
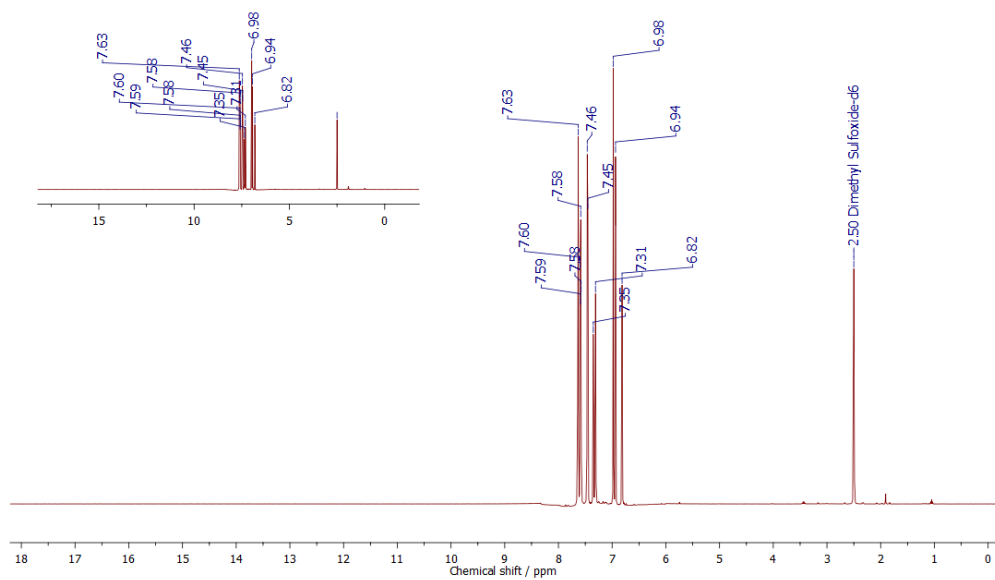


Figura C.8: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando 2-thph-pyr-CCM (**1a**).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.63 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 4.9, 3.0 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 6.82 (s, 1H).



^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 145.86, 139.07, 127.37, 126.41, 125.08, 124.57, 100.45.

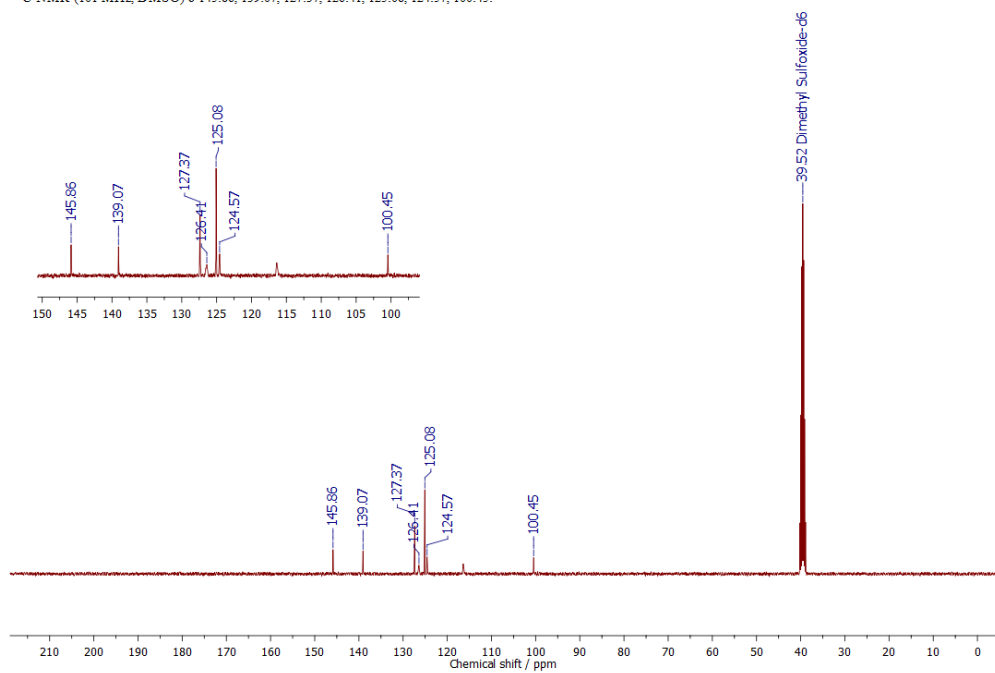
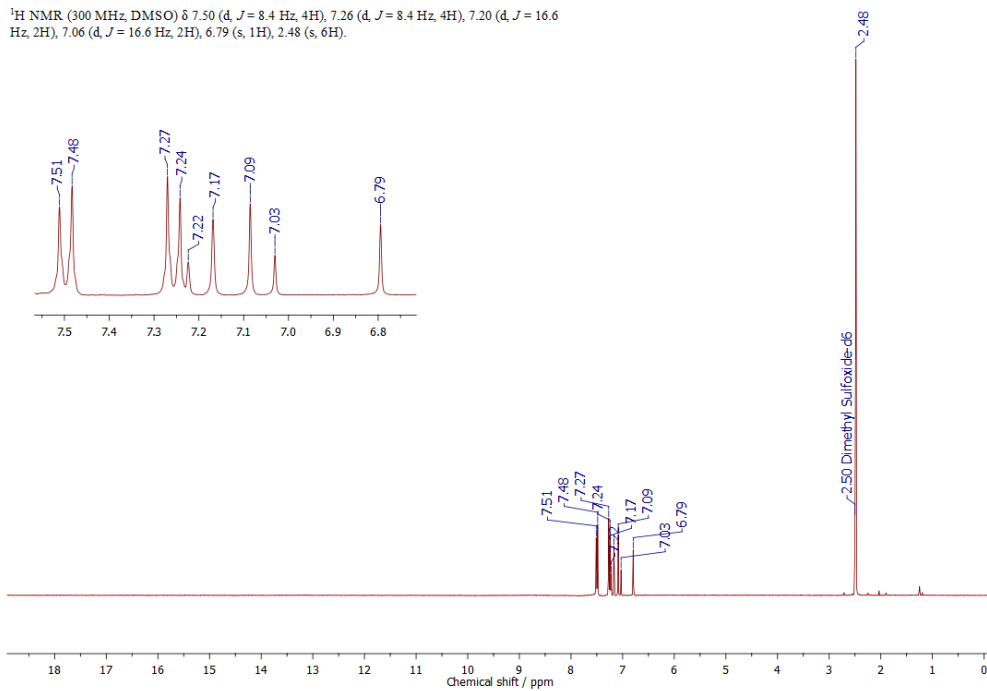


Figura C.9: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando 3-thph-pyr-CCM (2a).

^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J = 16.6$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 16.6$ Hz, 2H), 6.79 (s, 1H), 2.48 (s, 6H).



^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 146.10, 138.16, 133.13, 129.87, 126.99, 126.08, 116.96, 100.47, 14.57.

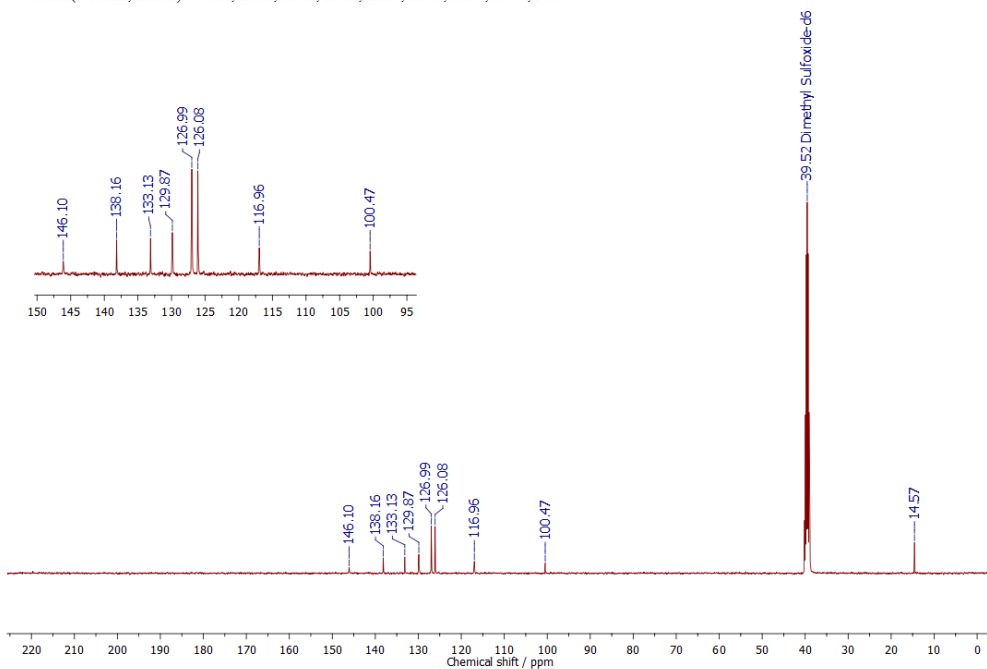
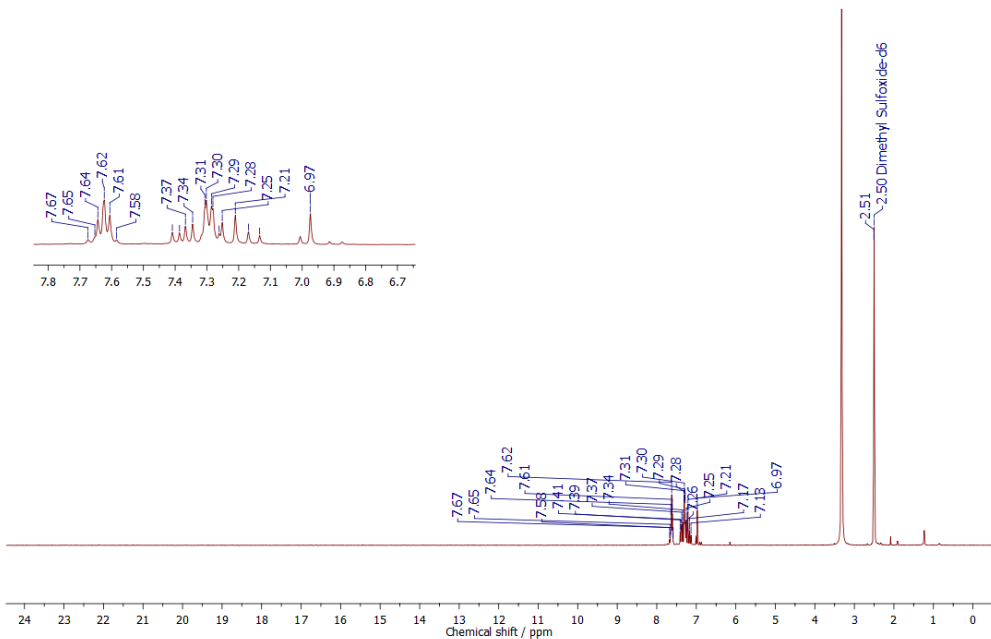


Figura C.10: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando MeSPh-pyr-CCM (**4a**).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.65 – 7.60 (m, 4H), 7.42 – 7.13 (m, 8H), 6.97 (s, 1H), 2.51 (s, 6H).



^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 168.05, 161.98, 139.80, 139.39, 135.64, 133.84, 132.21, 131.86, 127.54, 125.85, 114.77, 112.39, 98.90, 14.35.

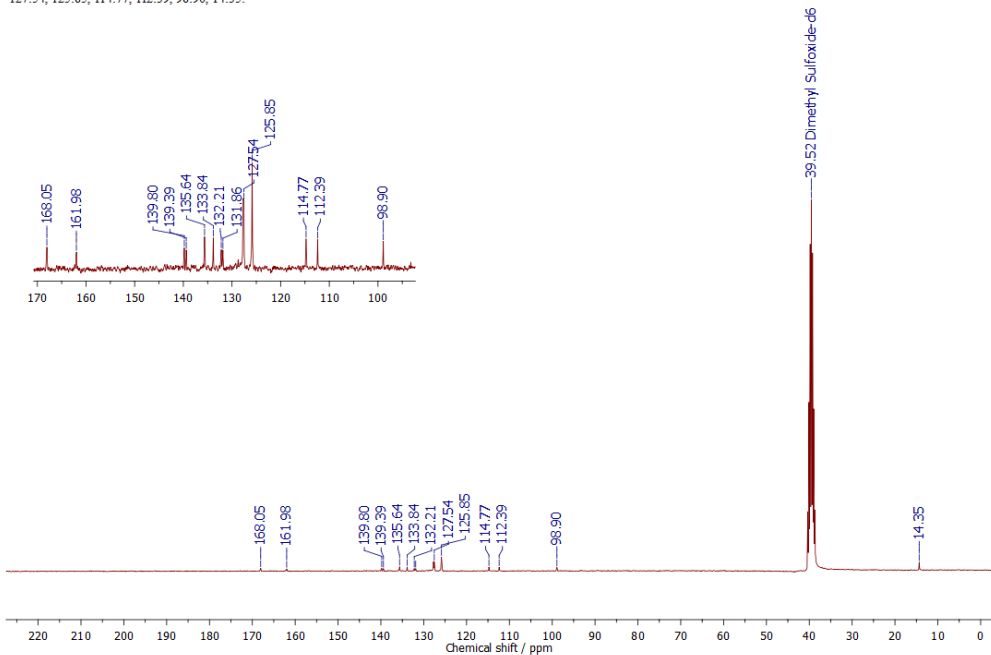


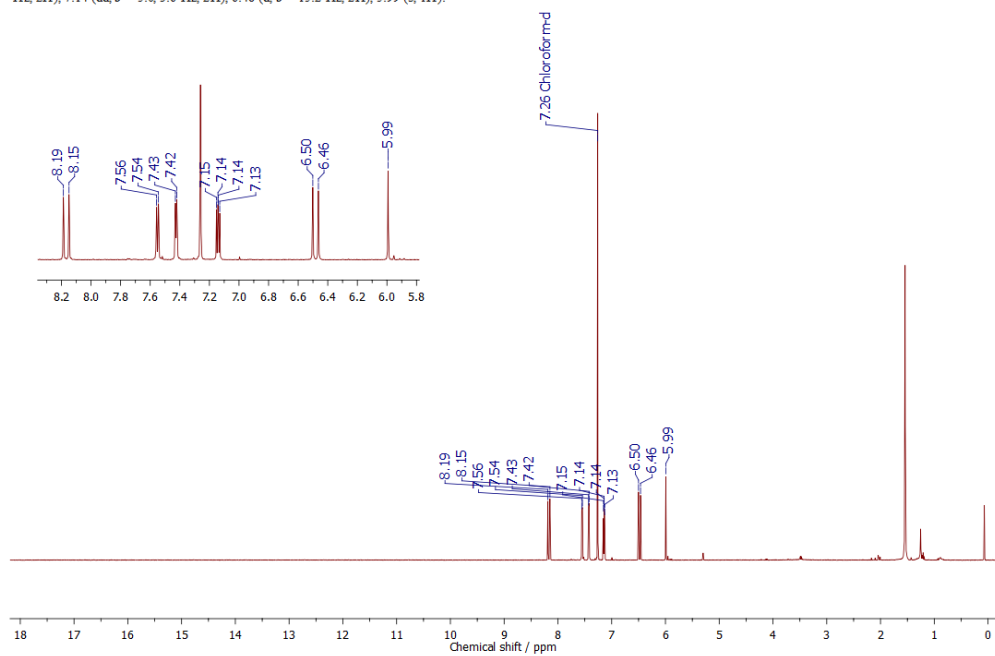
Figura C.11: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del ligando MeSPh-isox-CCM (4aa).

C.2. Espectros RMN de los complejos

Los espectros ^1H , ^{13}C y ^{19}F RMN se adquirieron en los siguientes equipos:

- Espectrómetro Bruker Avance-400 en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile (^1H y ^{13}C).
- Espectrómetro Bruker Avance II 300 en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) (^1H y ^{13}C).
- Espectrómetro Bruker Avance III HD-400 de la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile (^1H , ^{13}C y ^{19}F).
- Espectrómetro Bruker Avance-200 de la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile (^{19}F).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.14 (dd, $J = 5.0, 3.6$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H), 5.99 (s, 1H).



^{13}C NMR (50 MHz, DMSO) δ 178.85, 139.56, 139.29, 135.33, 133.56, 129.40, 119.41, 101.94.

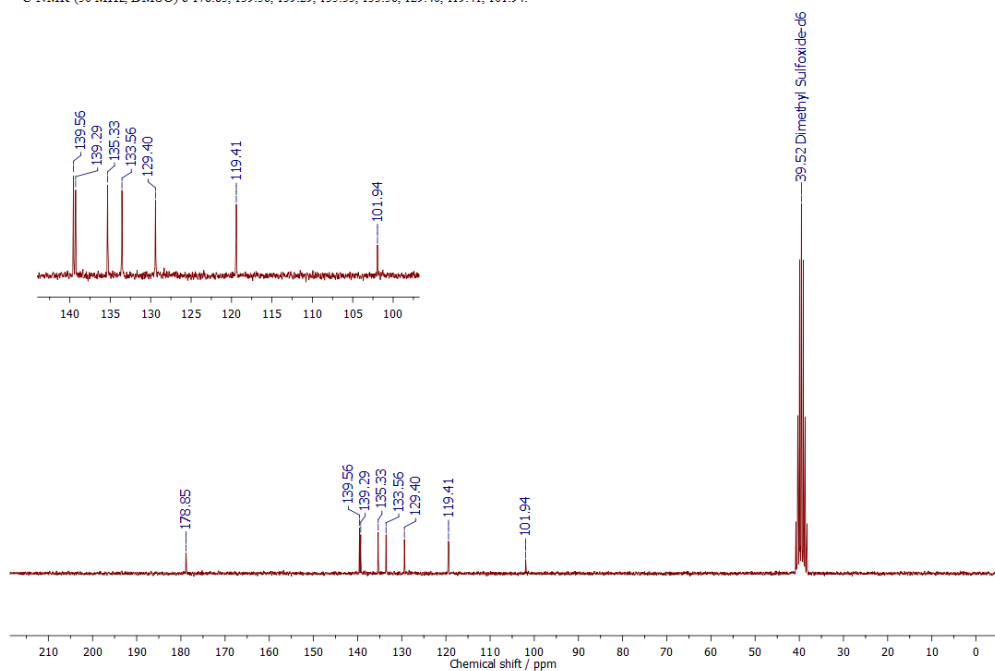


Figura C.12: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del complejo 2-thph- BF_2 -CCM (**1b**).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -140.86 ($^{10}\text{B-F}$, 20%), -140.92 ($^{11}\text{B-F}$, 80%).

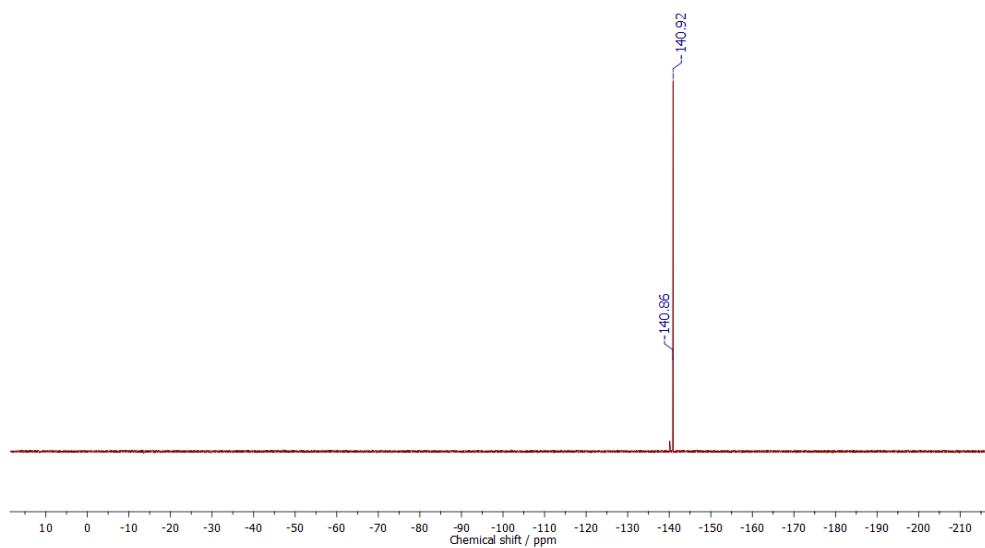
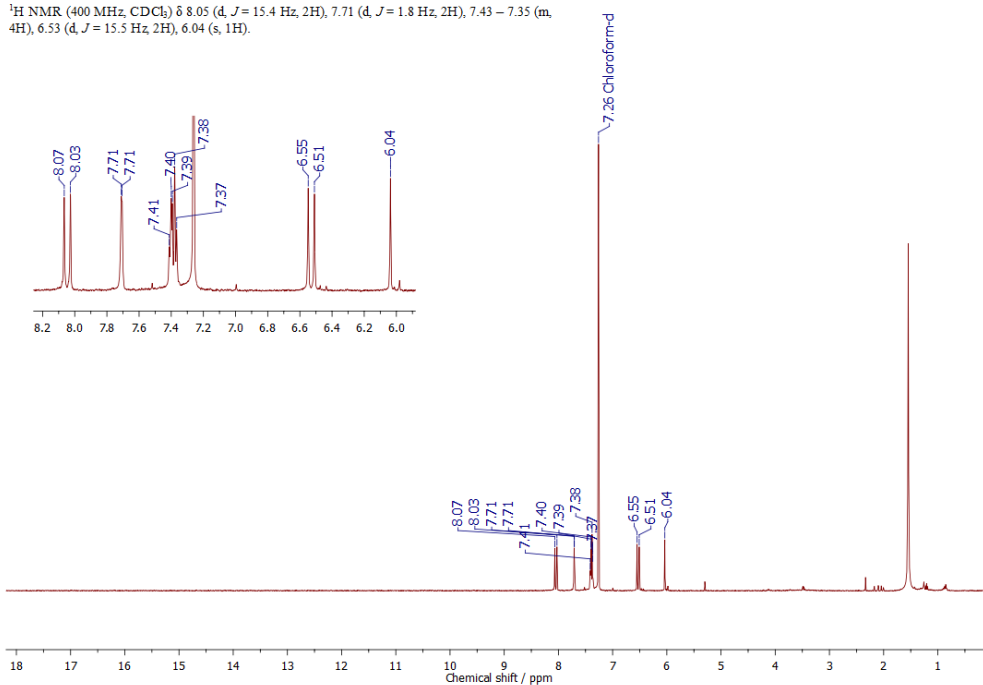


Figura C.13: Espectro RMN de ^{19}F del complejo 2-thph- BF_2 -CCM (**1b**).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (d, $J = 15.4$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.43 – 7.35 (m, 4H), 6.53 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 6.04 (s, 1H).



^{13}C NMR (50 MHz, DMSO) δ 179.91, 140.38, 137.91, 133.68, 128.50, 125.89, 120.73, 101.69.

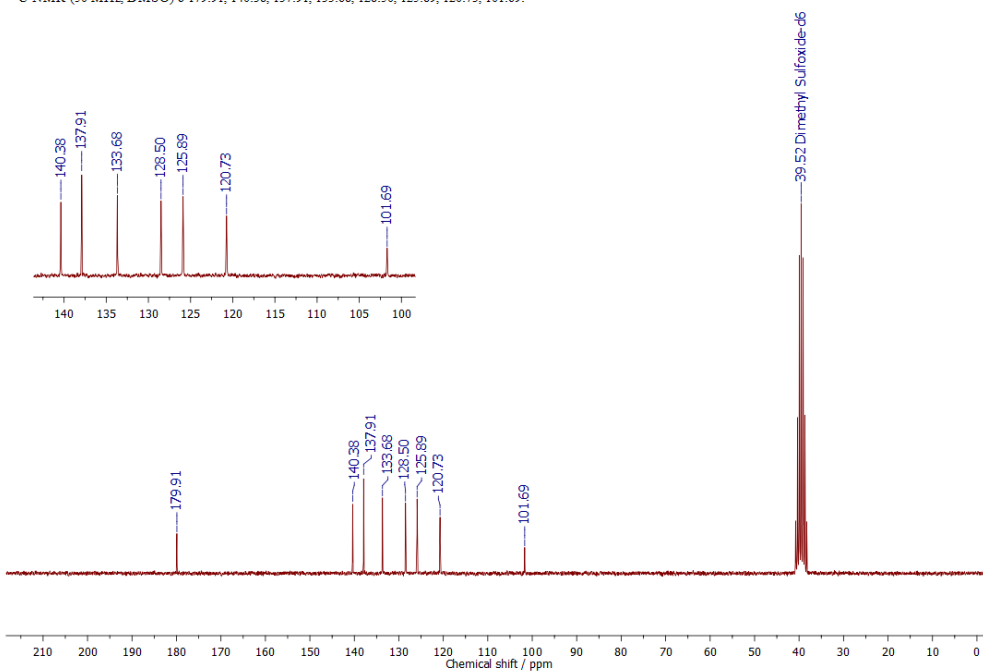


Figura C.14: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del complejo 3-thph- BF_2 -CCM (2b).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -140.63 ($^{10}\text{B-F}$, 20%), -140.69 ($^{11}\text{B-F}$, 80%).

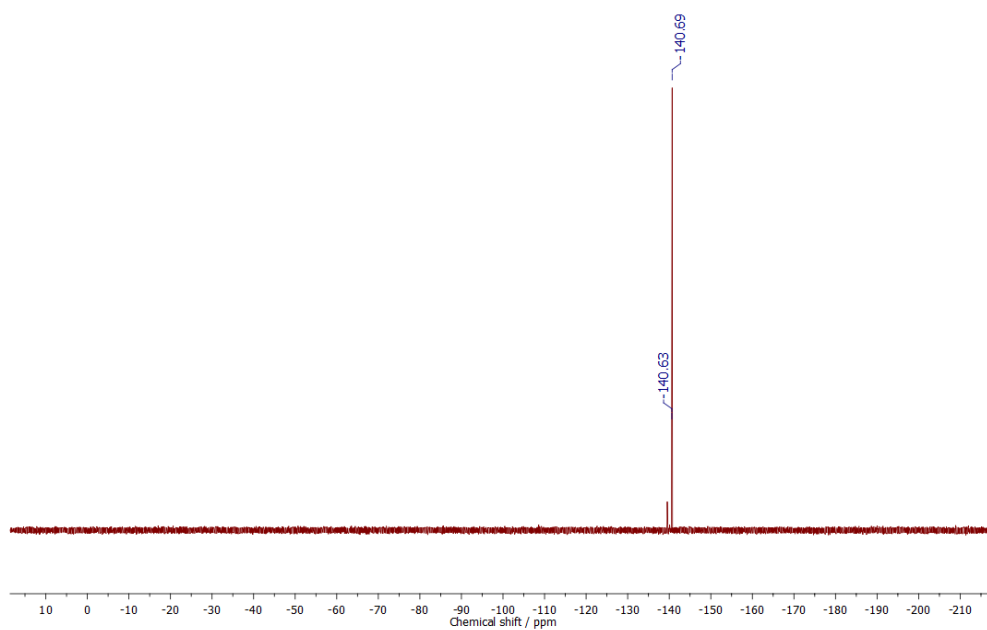
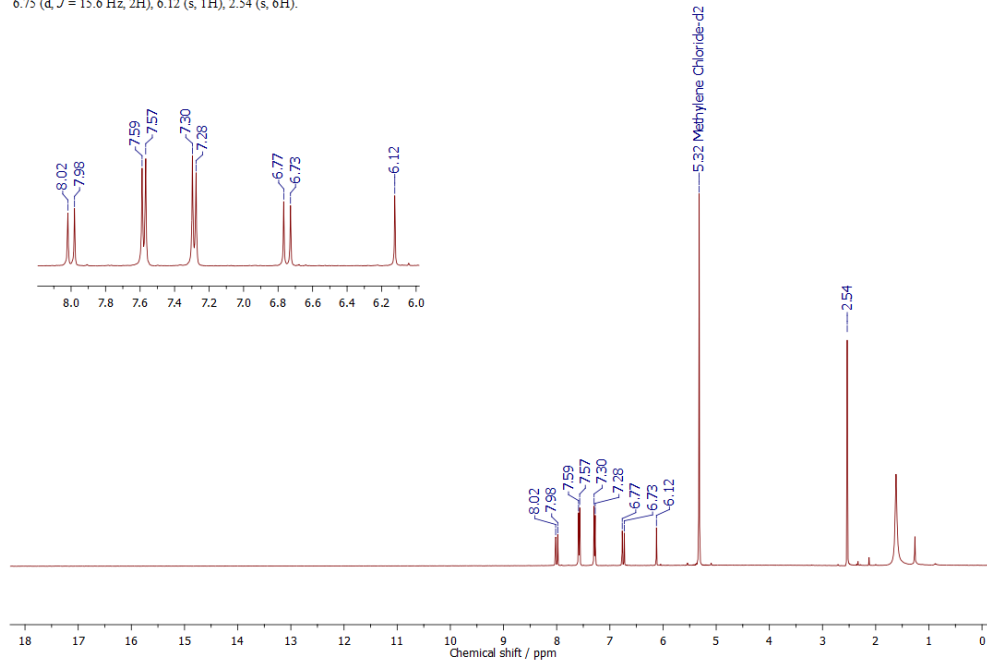


Figura C.15: Espectro RMN de ^{19}F del complejo 3-thph- BF_2 -CCM (**2b**).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.00 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 6.75 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 2.54 (s, 6H).



^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 179.43, 146.24, 144.45, 130.40, 130.00, 125.55, 120.12, 102.14, 14.00.

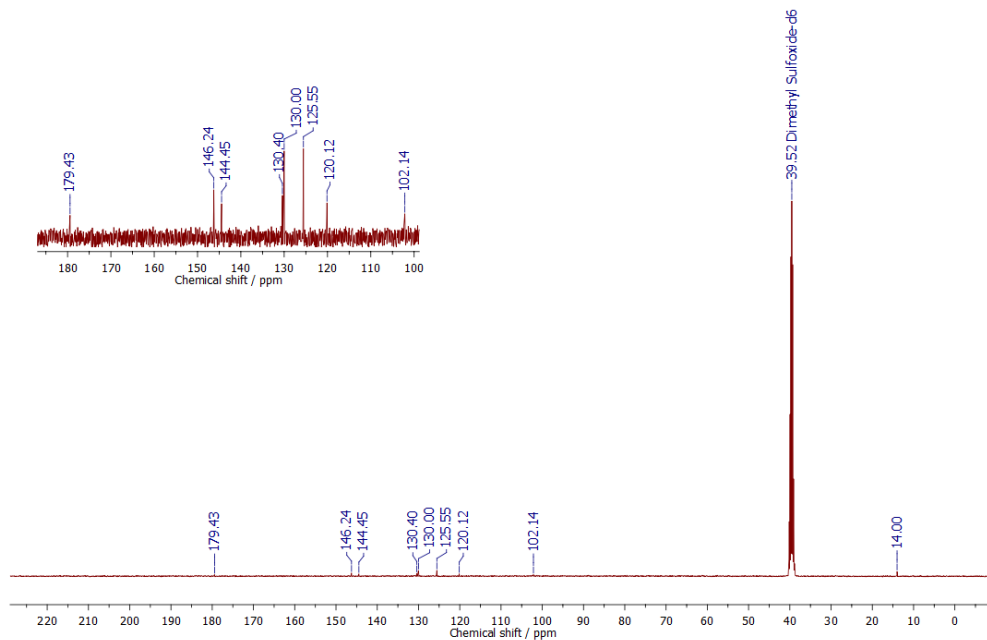


Figura C.16: Espectros RMN de ^1H (ARRIBA) y ^{13}C (ABAJO) del complejo MeSPH- BF_2 -CCM (**4b**).

^{19}F NMR (188 MHz, DMSO) δ -137.58 ($^{10}\text{B-F}$, 20%), -137.65 ($^{11}\text{B-F}$, 80%).

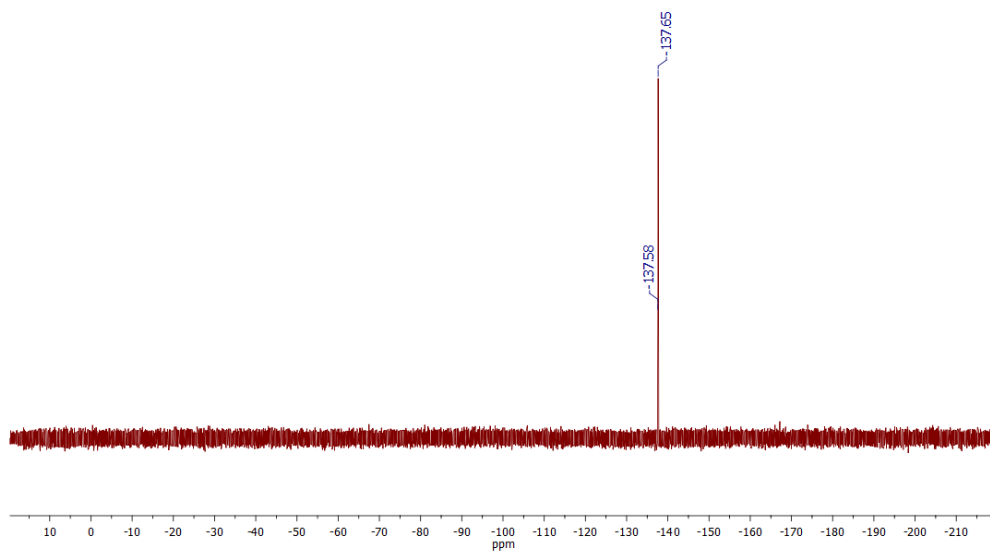


Figura C.17: Espectro RMN de ^{19}F del complejo MeSPH- BF_2 -CCM (**4b**).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.00 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 6.75 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 2.54 (s, 6H).

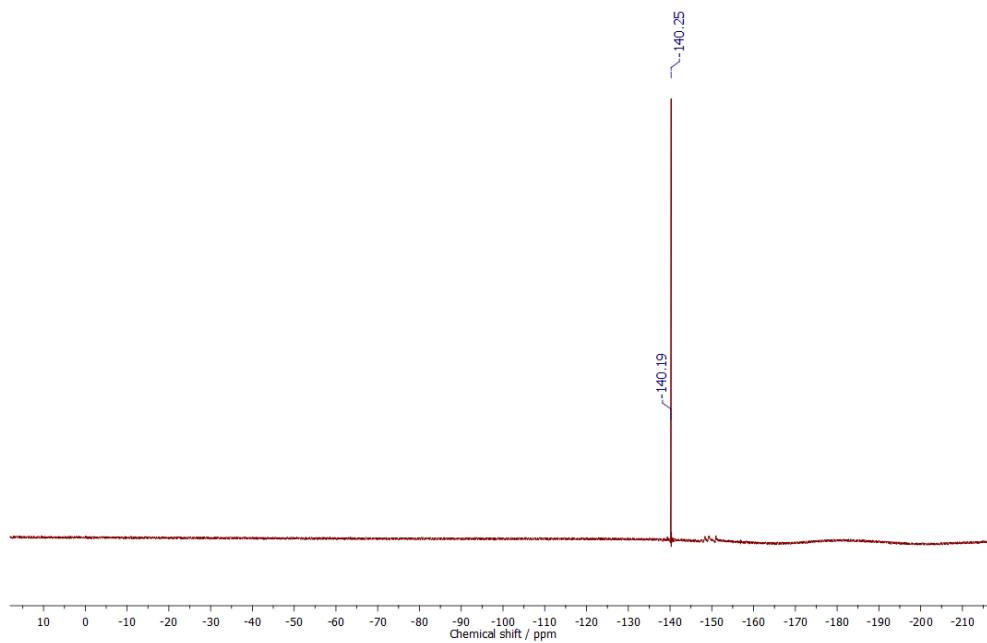
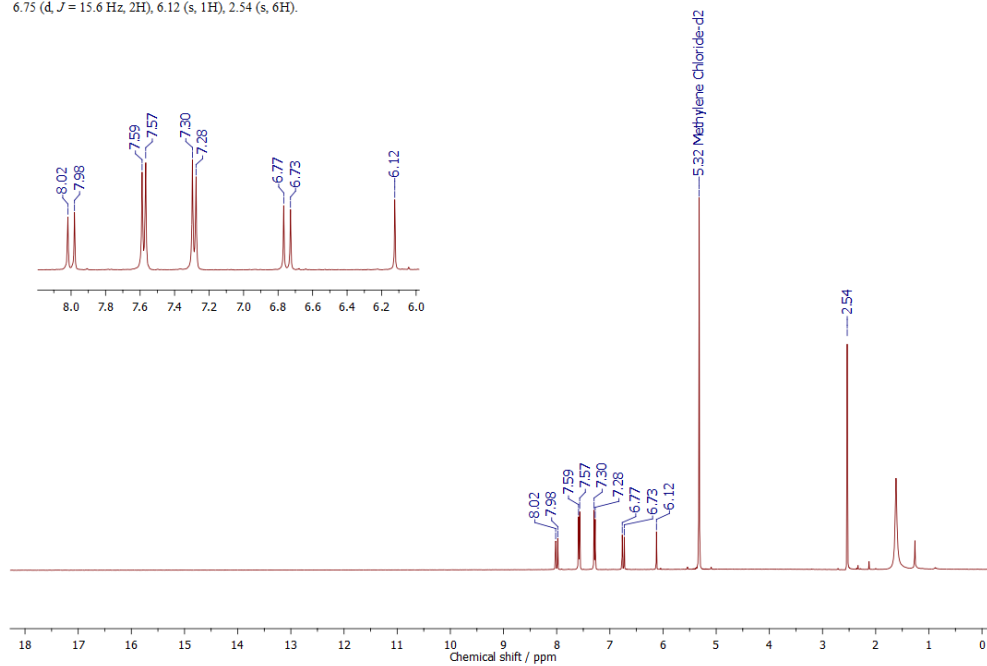


Figura C.18: Espectros RMN de ^1H y ^{19}F del complejo $(\text{DMC})\text{SPh-BF}_2\text{-CCM}$ (**6b**).

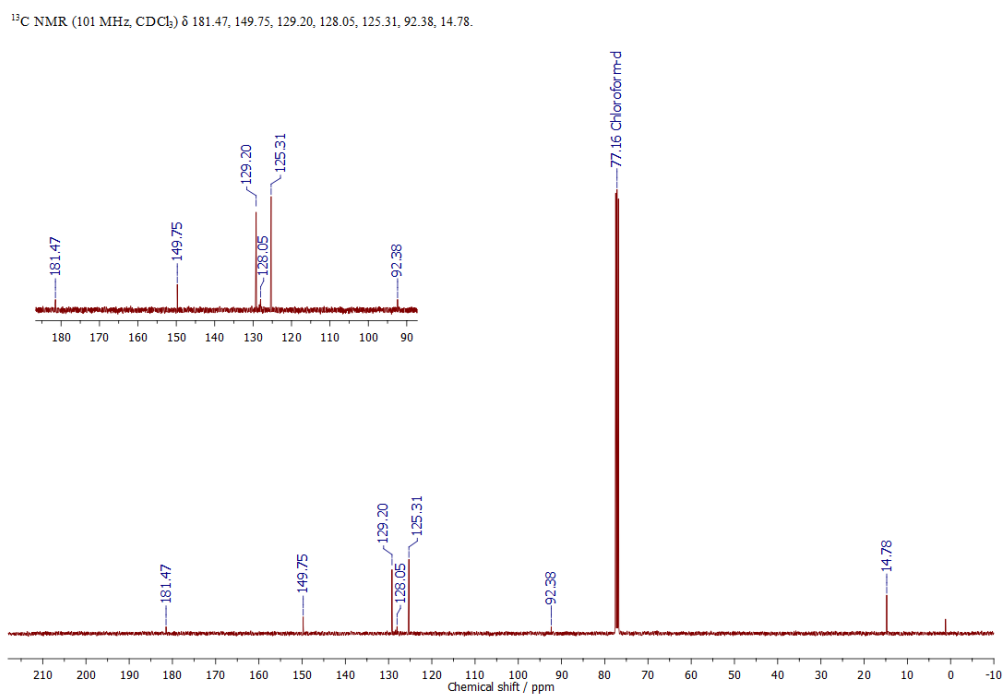
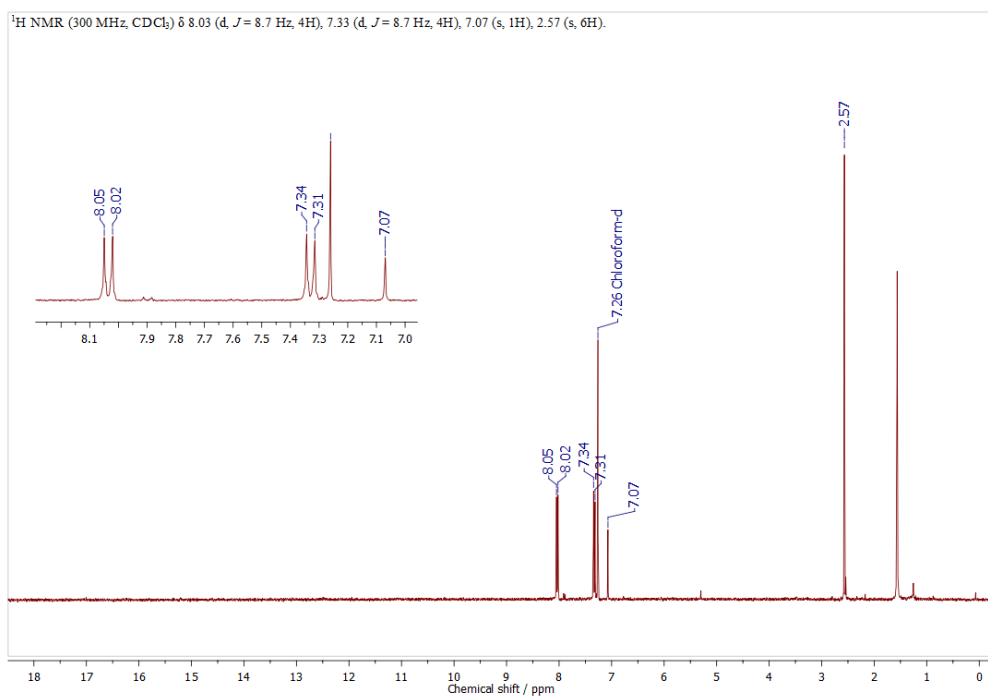


Figura C.19: Espectros RMN de ^1H y ^{13}C del complejo $\text{MeSPH-BF}_2\text{-dbm}$ (**7b**).

^{19}F NMR (235 MHz, DMSO) δ -140.86 ($^{10}\text{B-F}$, 20%), -140.92 ($^{11}\text{B-F}$, 80%).

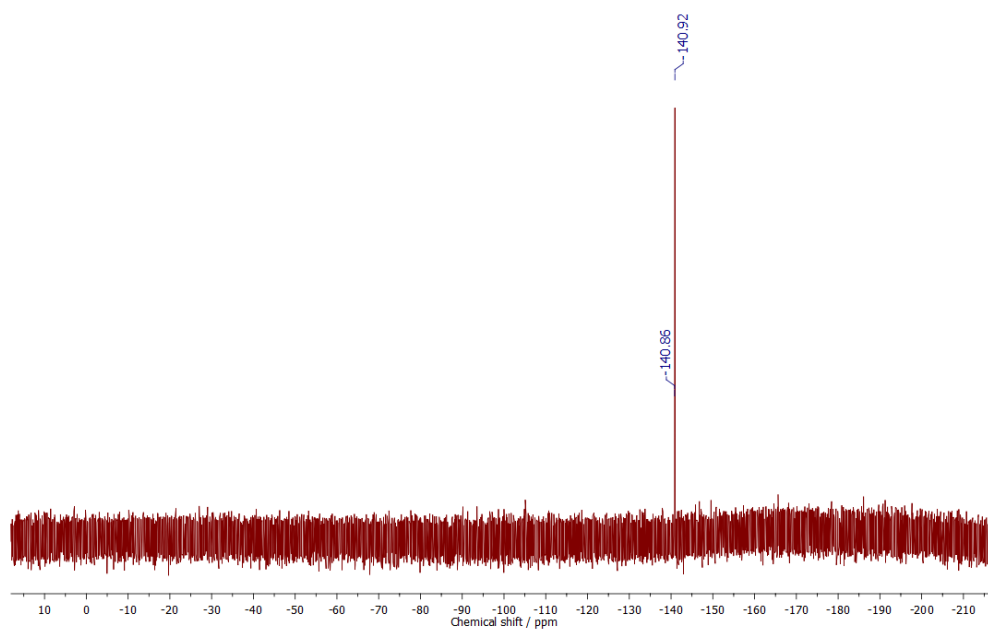


Figura C.20: Espectro RMN de ^{19}F del complejo MeSPH- BF_2 -dbm (**7b**).

C.3. Estudios de estabilidad de complejos de BF_2

Para los estudios de estabilidad de los complejos de BF_2 se adquirieron espectros de 1H durante 5 días consecutivos en un Espectrómetro Bruker Avance 250 del Servei de Resonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona

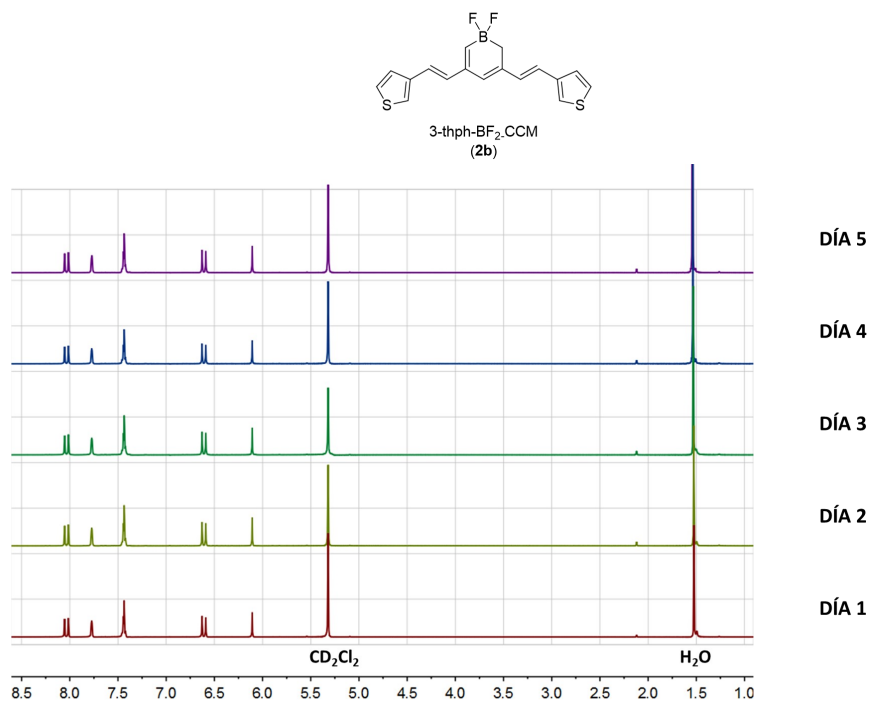


Figura C.21: Estudio de estabilidad del complejo 3-thph- BF_2 -CCM (**2b**) adquirido en CD_2Cl_2 .

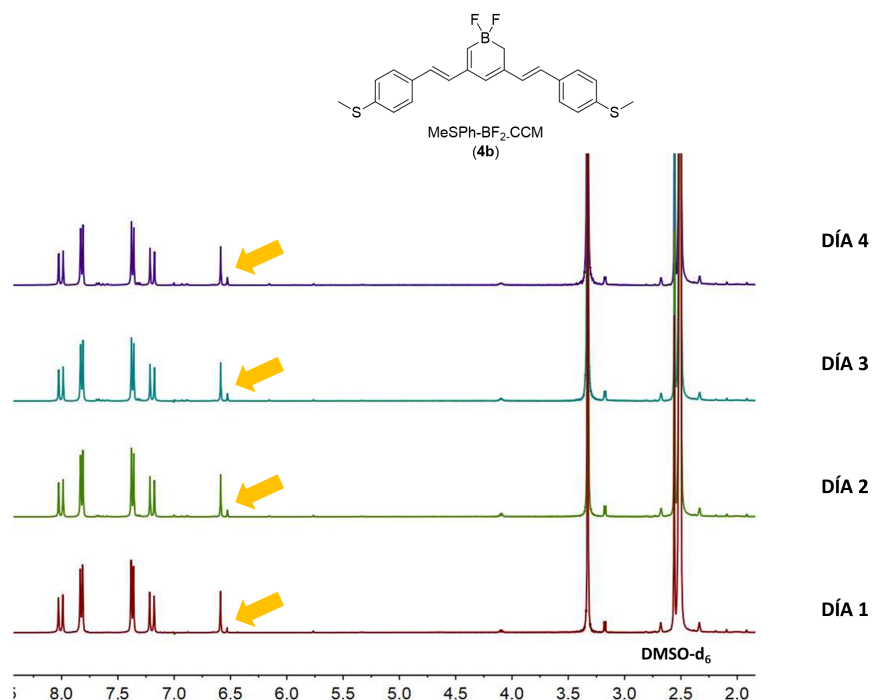


Figura C.22: Estudio de estabilidad del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**) adquirido en DMSO-d₆. Las flechas indican las señales asignadas a la presencia del ligando libre MeSPH-CCM (**4**).

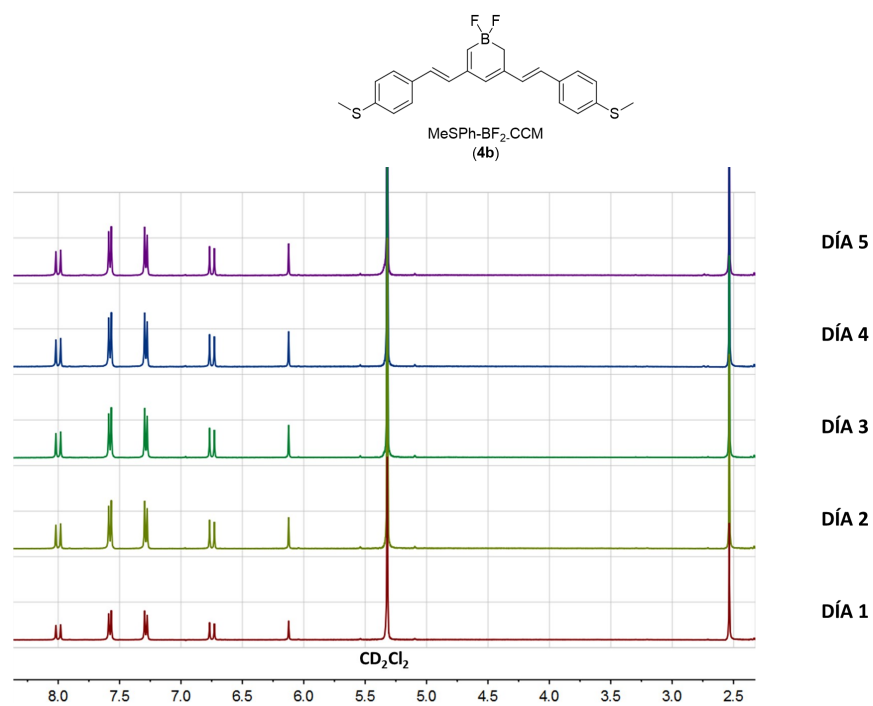


Figura C.23: Estudio de estabilidad del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**) adquirido en CD₂Cl₂.

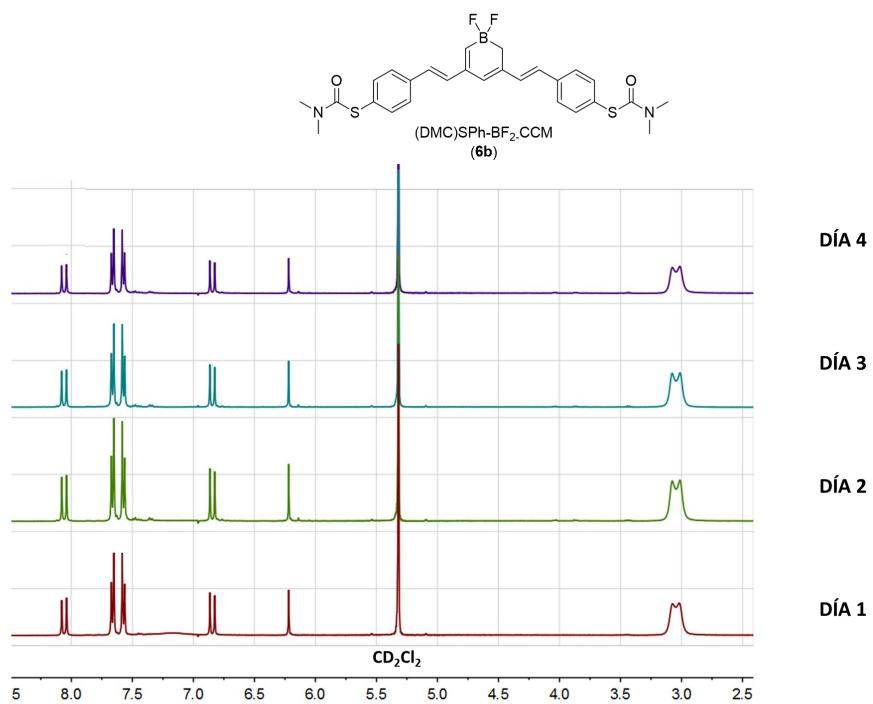


Figura C.24: Estudio de estabilidad del complejo (DMC)SPh-BF₂-CCM (**6b**) adquirido en CD₂Cl₂.

C.4. Espectros FTIR de los ligandos orgánicos

Los espectros FTIR se adquirieron desde los siguientes equipos, en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile:

- Espectrofotómetro Bruker Vector 22, utilizando pastillas de KBr (Merck® calidad espectroscópica)
- Espectrofotómetro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 acoplado a un accesorio ATR Smart™ iTX con un diamante de cristal monolítico.

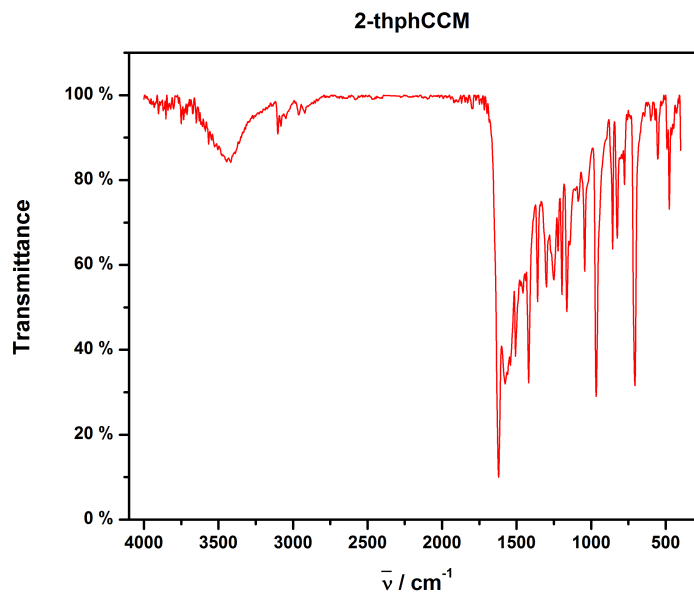


Figura C.25: Espectro FTIR del ligando 2-thphCCM (1).

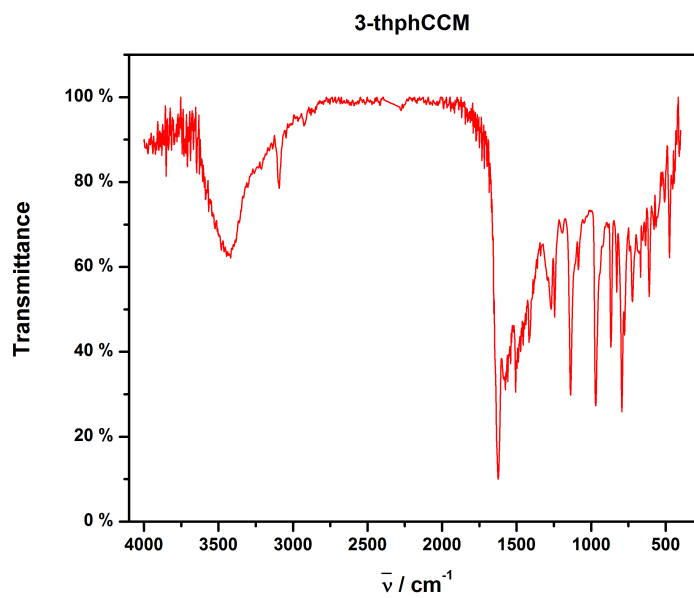


Figura C.26: Espectro FTIR del ligando 3-thphCCM (2).

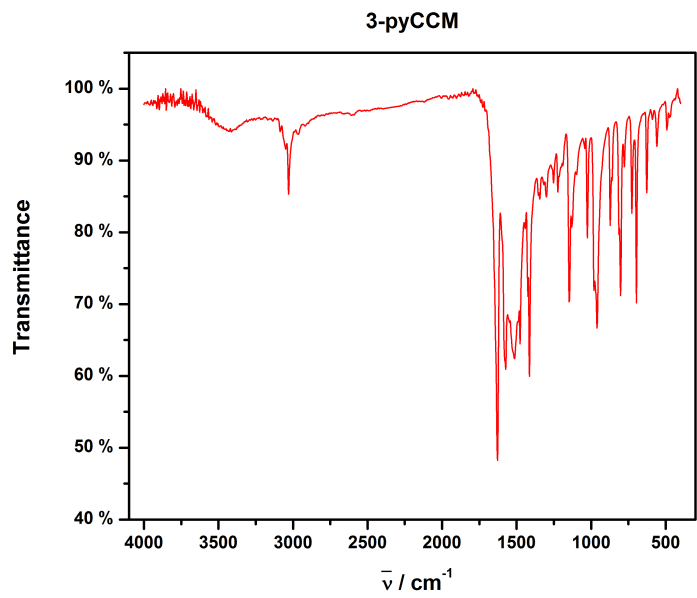


Figura C.27: Espectro FTIR del ligando 3-pyCCM (3).

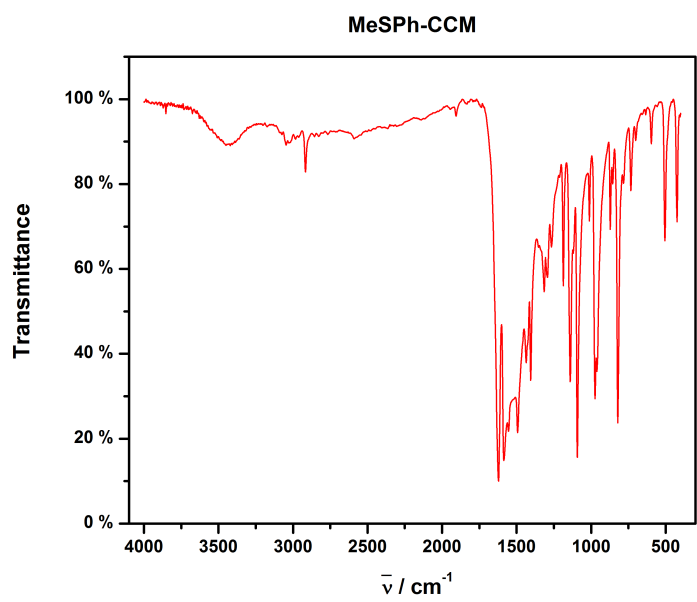


Figura C.28: Espectro FTIR del ligando MeSPH-CCM (4).

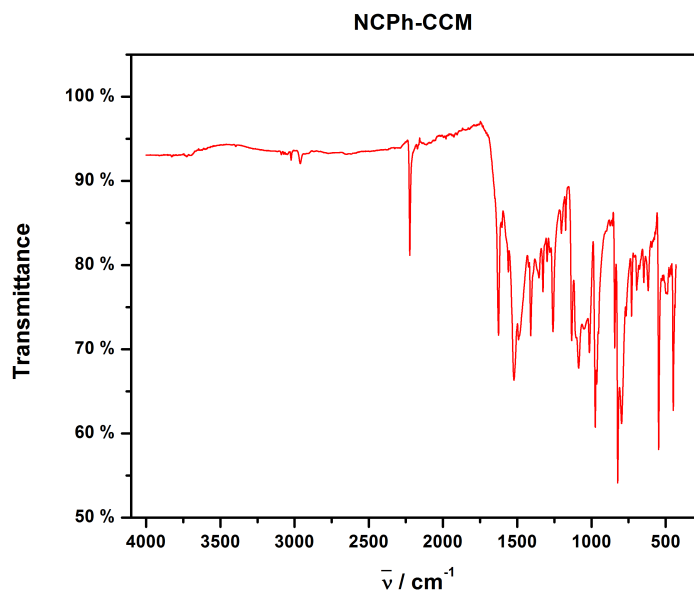


Figura C.29: Espectro FTIR del ligando NPh-CCM (5).

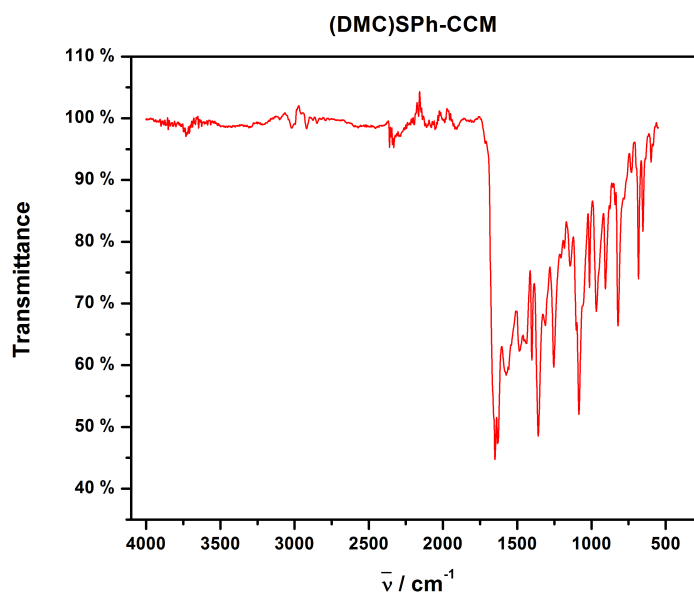


Figura C.30: Espectro FTIR del ligando (DMC)SPh-CCM (6).

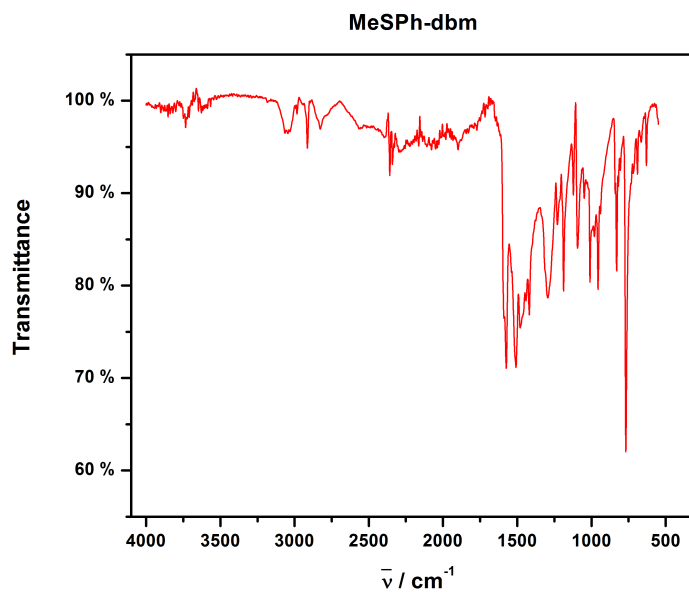


Figura C.31: Espectro FTIR del ligando MeSPh-dbm (7).

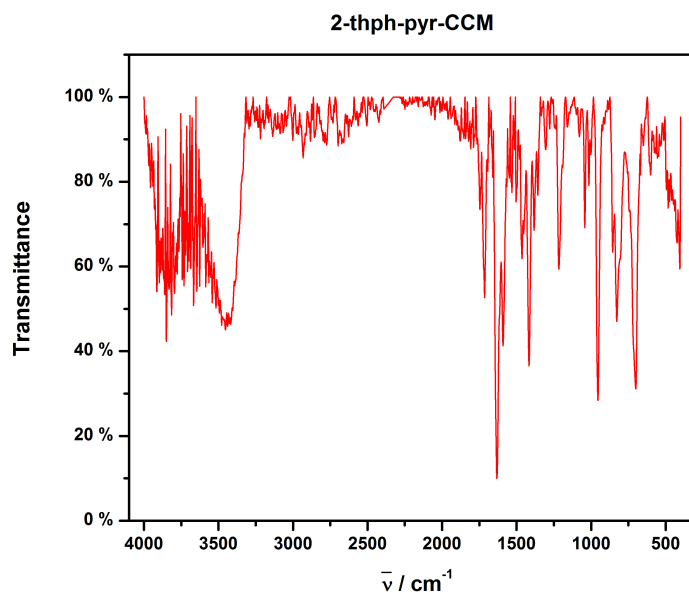


Figura C.32: Espectro FTIR del ligando 2-thph-pyr-CCM (1a).

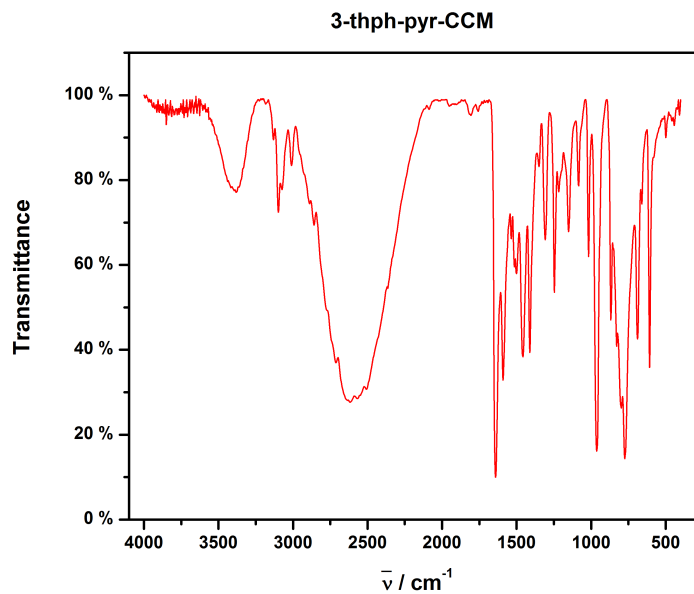


Figura C.33: Espectro FTIR del ligando 3-thph-pyr-CCM (2a).

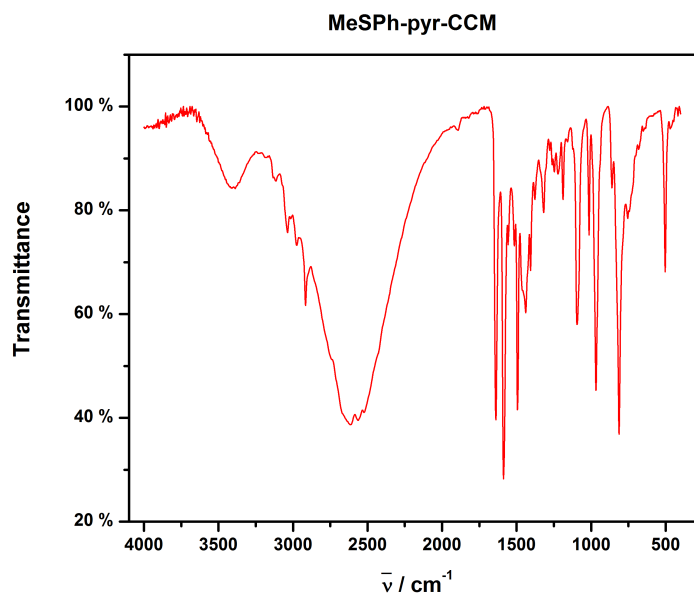


Figura C.34: Espectro FTIR del ligando MeSPh-pyr-CCM (4a).

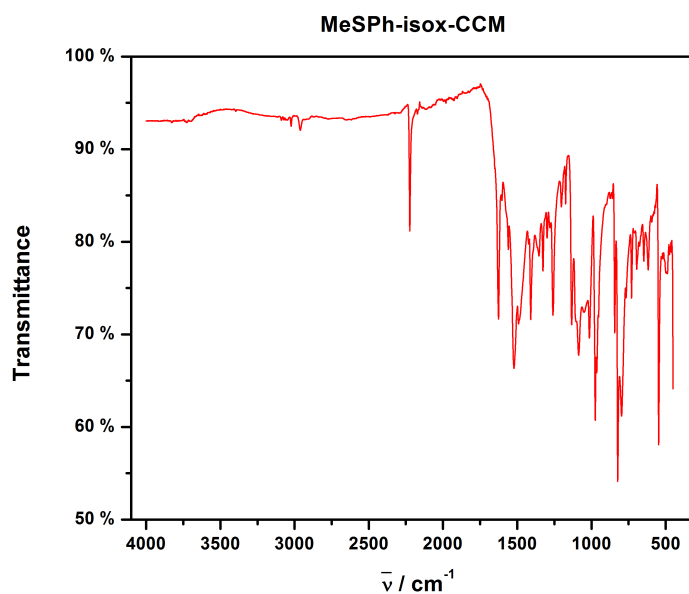


Figura C.35: Espectro FTIR del ligando MeSPH-isox-CCM (**4aa**).

C.5. Espectros FTIR de los complejos

Los espectros FTIR se adquirieron desde los siguientes equipos, en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile:

- Espectrofotómetro Bruker Vector 22, utilizando pastillas de KBr (Merck® calidad espectroscópica)
- Espectrofotómetro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 acoplado a un accesorio ATR Smart™ iTX con un diamante de cristal monolítico.

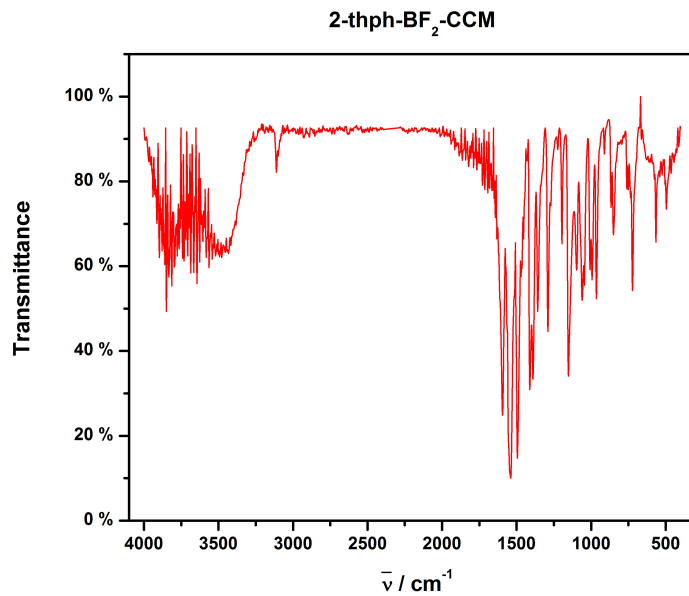


Figura C.36: Espectro FTIR del complejo 2-thph-BF₂-CCM (1b).

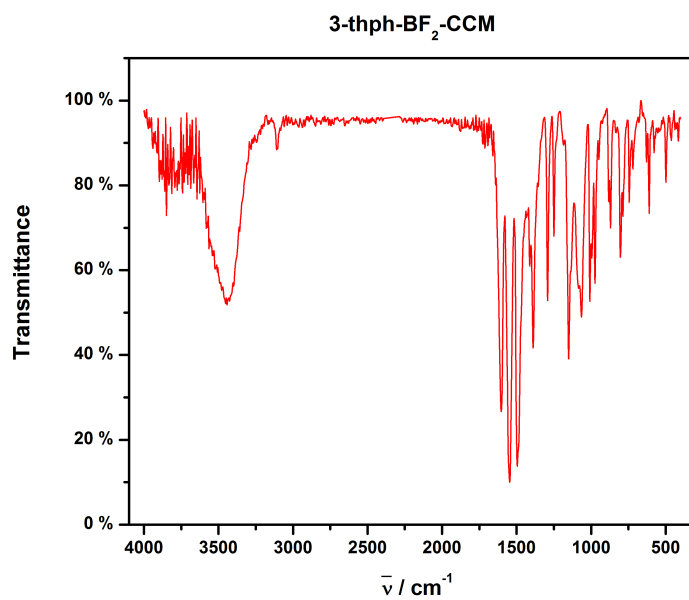


Figura C.37: Espectro FTIR del complejo 3-thph-BF₂-CCM (2b).

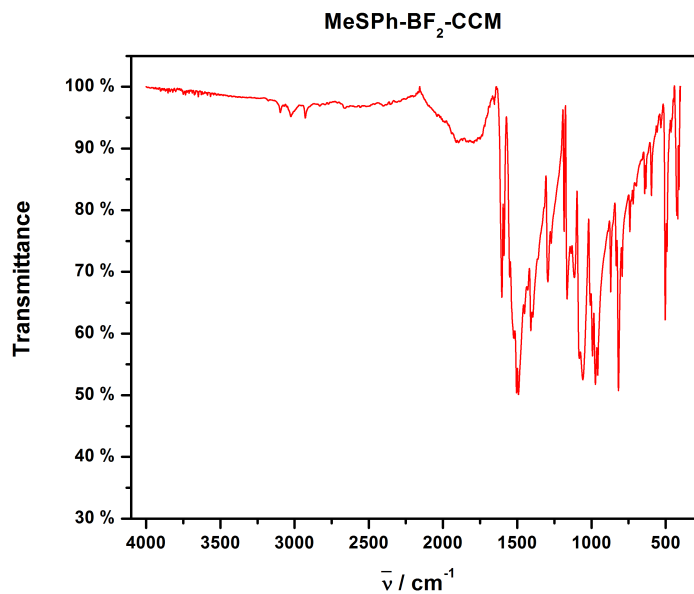


Figura C.38: Espectro FTIR del complejo MeSPh-BF₂-CCM (4b).

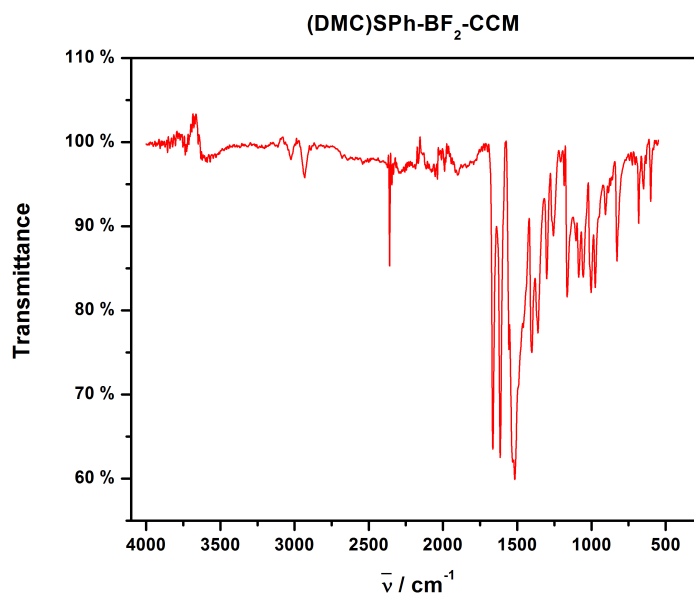


Figura C.39: Espectro FTIR del complejo (DMC)SPh-BF₂-CCM (6b).

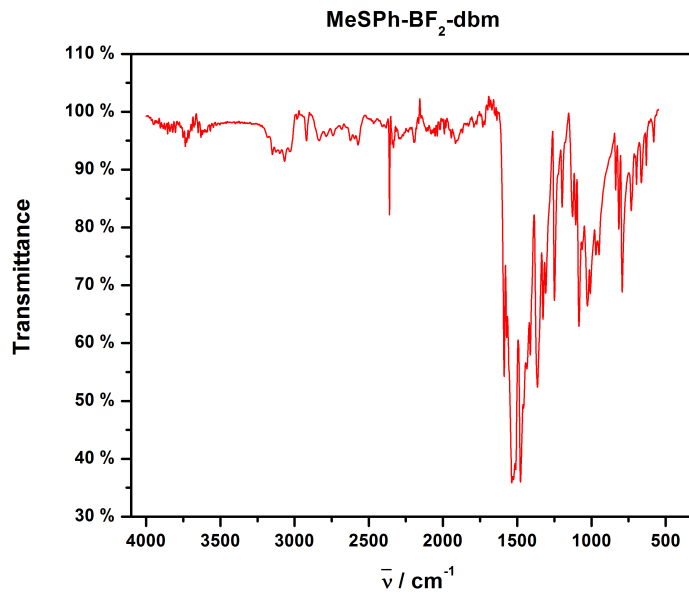


Figura C.40: Espectro FTIR del complejo MeSPh-BF₂-dbm (**7b**).

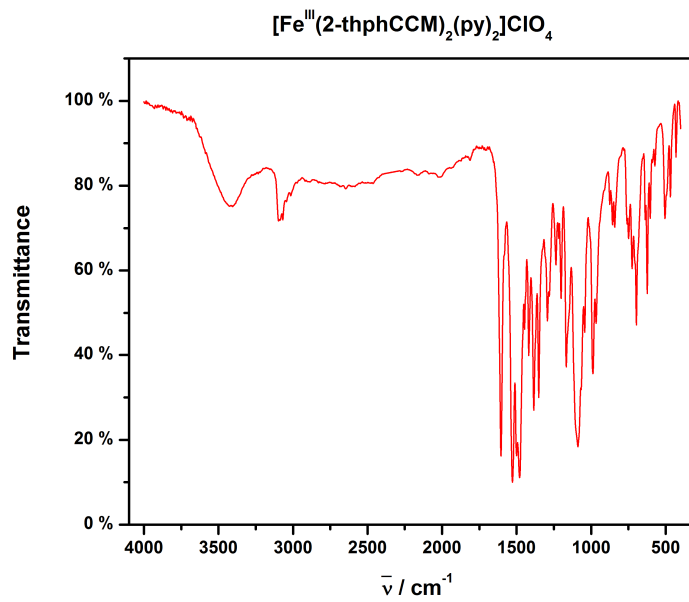


Figura C.41: Espectro FTIR del complejo [Fe^{III}(2-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (**I**).

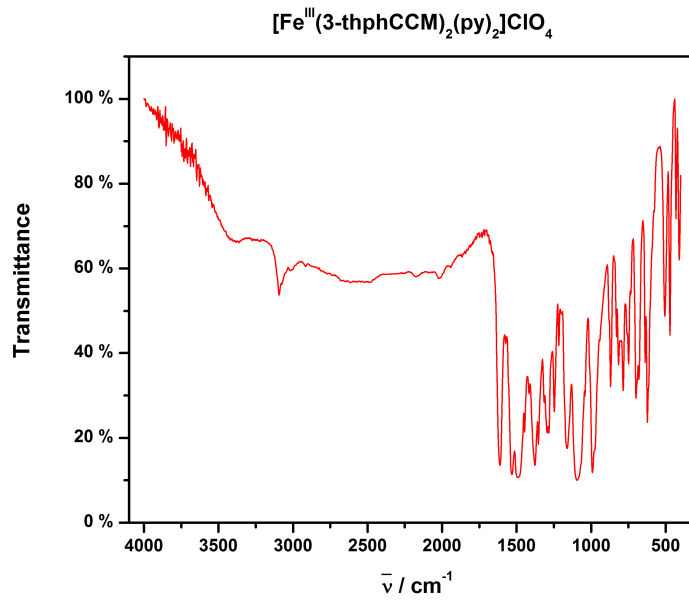


Figura C.42: Espectro FTIR del complejo [Fe^{III}(3-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (II).

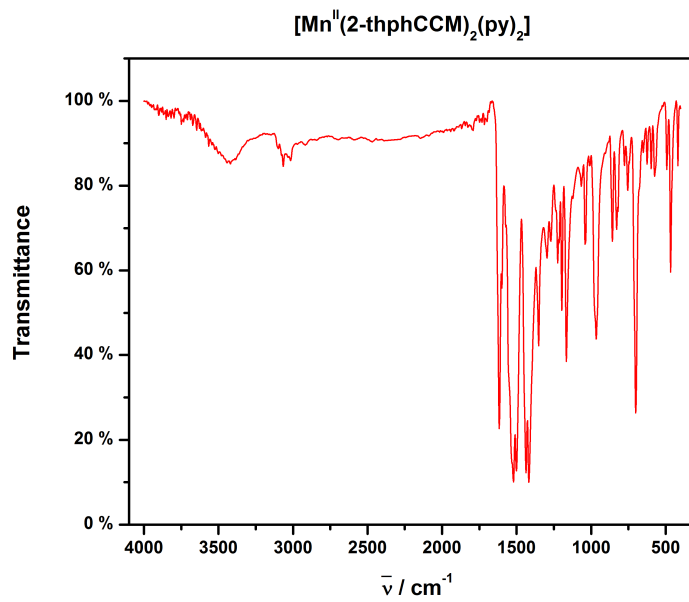


Figura C.43: Espectro FTIR del complejo [Mn^{II}(2-thphCCM)₂(py)₂] (III).

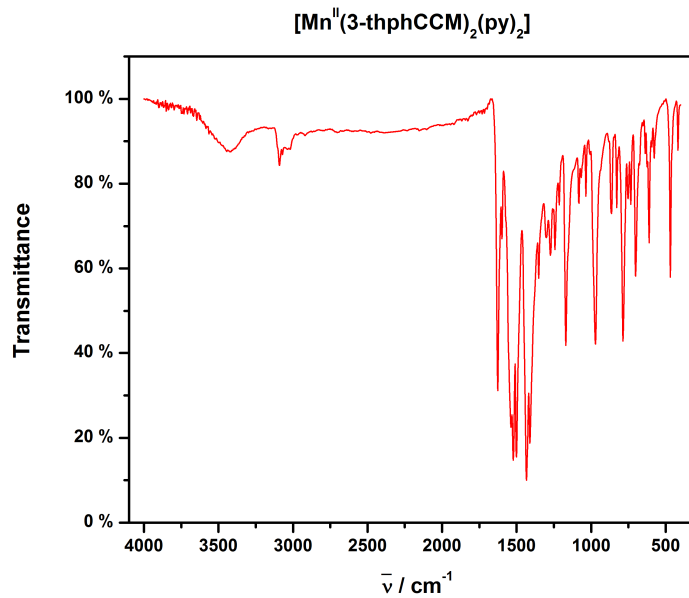


Figura C.44: Espectro FTIR del complejo $[\text{Mn}^{\text{II}}(3\text{-thphCCM})_2(\text{py})_2]$ (IV).

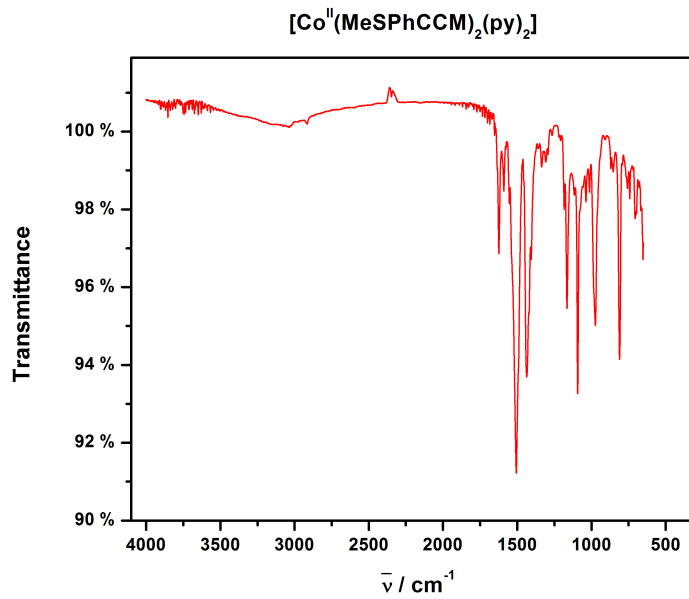


Figura C.45: Espectro FTIR del complejo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (V).

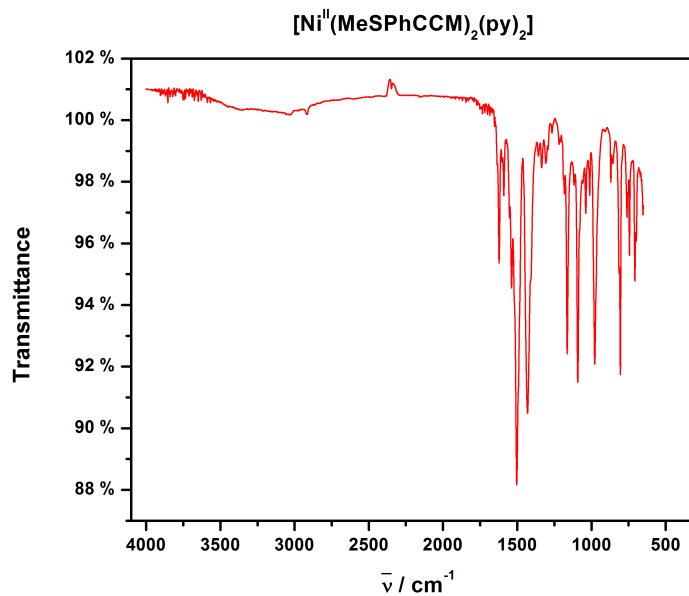


Figura C.46: Espectro FTIR del complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (VI).

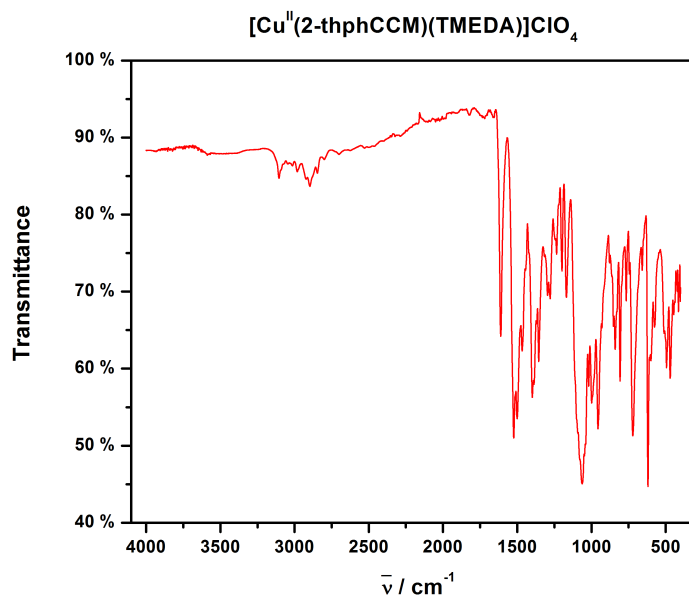


Figura C.47: Espectro FTIR del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-thphCCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VII).

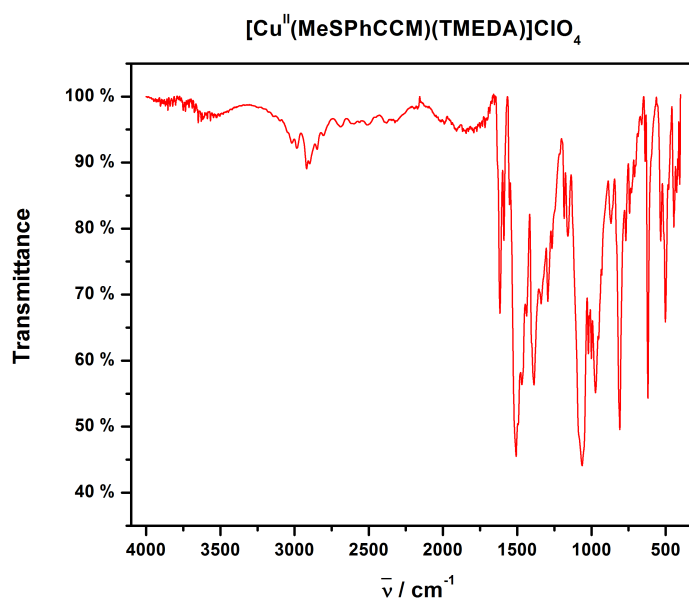


Figura C.48: Espectro FTIR del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (VIII).

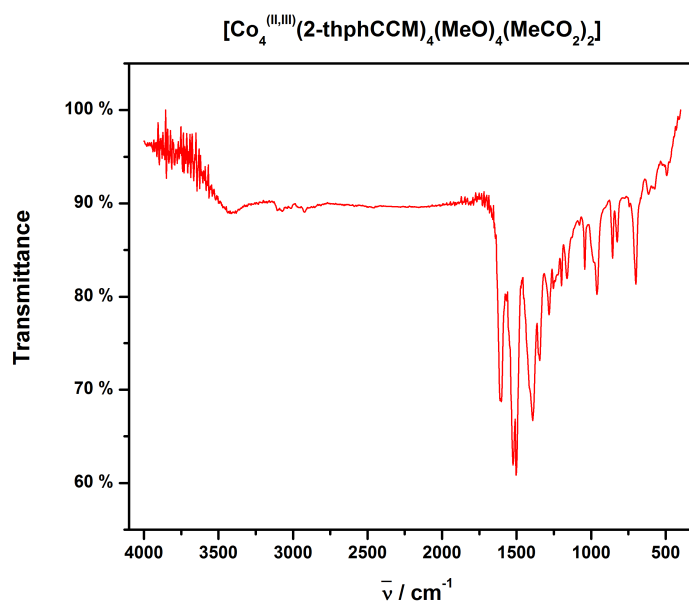


Figura C.49: Espectro FTIR del complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{2-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (IX).

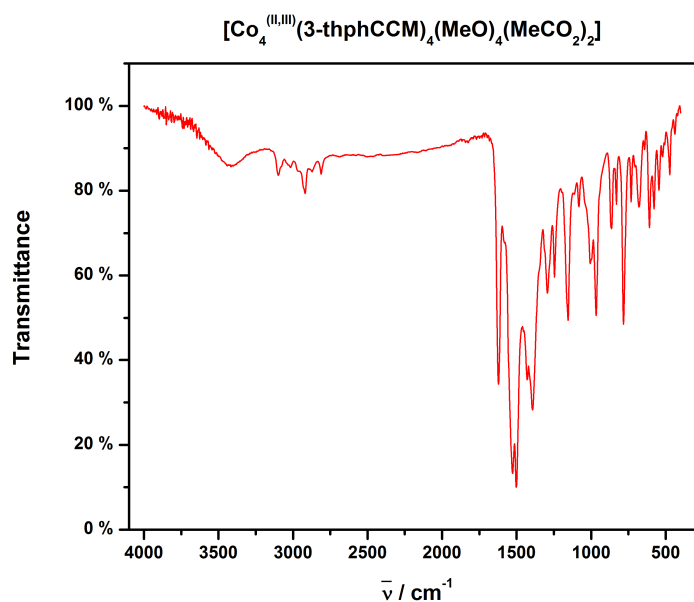


Figura C.50: Espectro FTIR del complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (X).

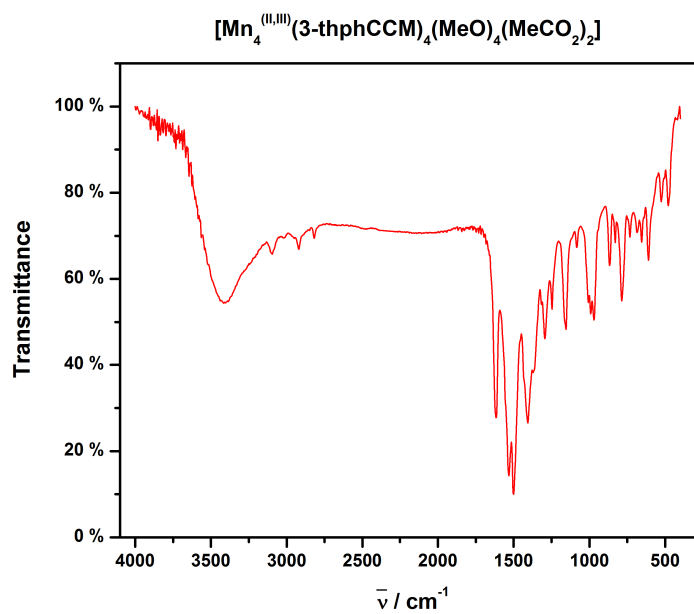


Figura C.51: Espectro FTIR del complejo $[\text{Mn}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (XII).

C.6. Espectros UV-Vis de los ligandos orgánicos

Los espectros UV-Vis se adquirieron desde los siguientes equipos, en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile:

- Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11
- Espectrofotómetro Avantes AvaSpec ULS2048

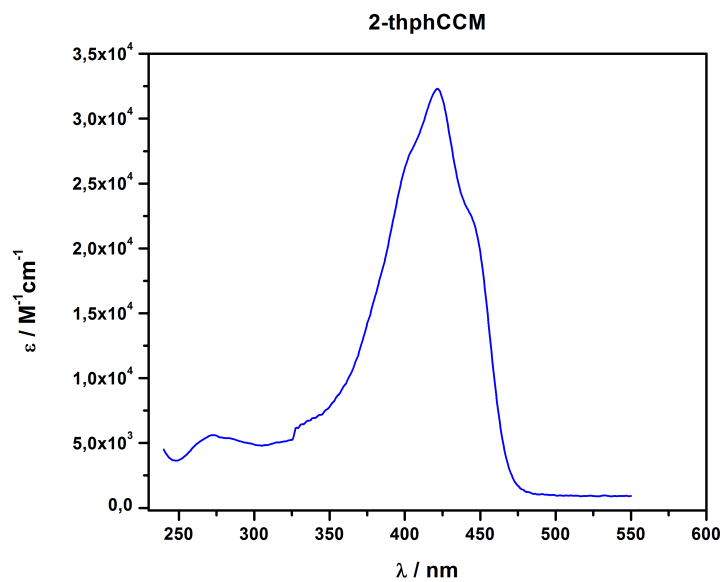


Figura C.52: Espectro UV-Vis del ligando 2-thphCCM (1).

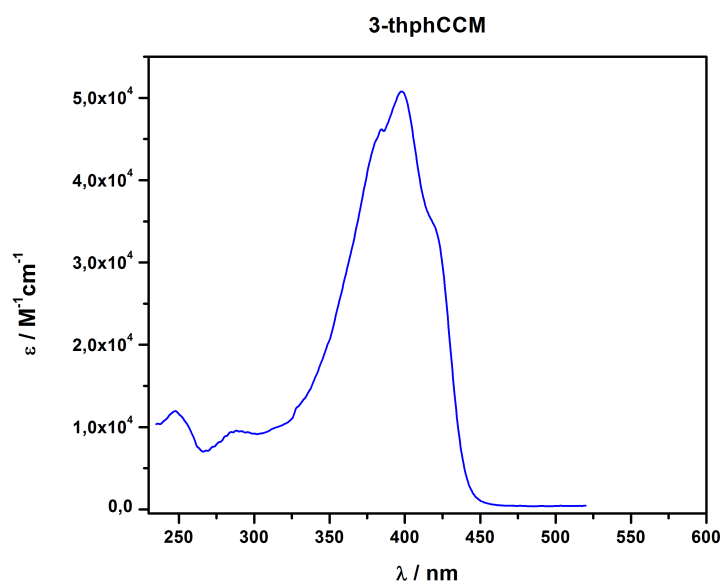


Figura C.53: Espectro UV-Vis del ligando 3-thphCCM (2).

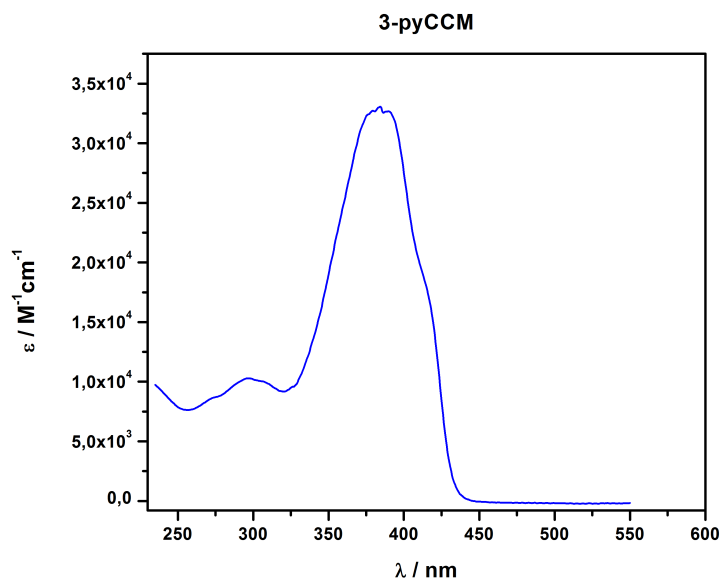


Figura C.54: Espectro UV-Vis del ligando 3-pyCCM (3).

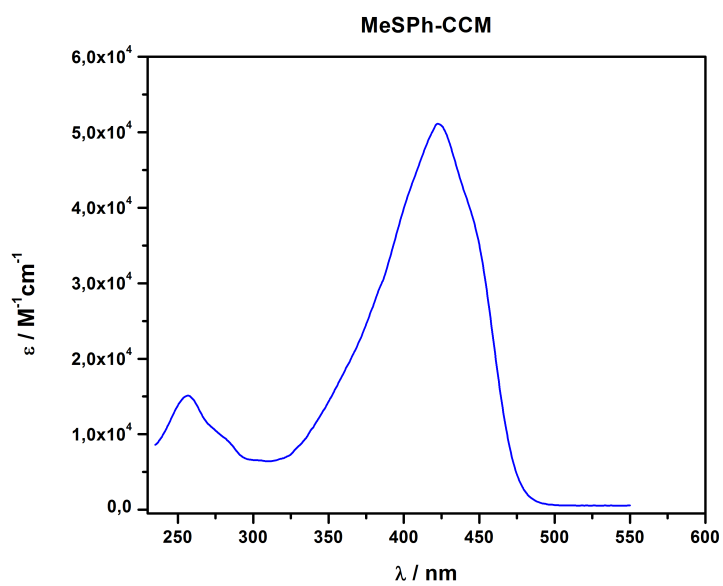


Figura C.55: Espectro UV-Vis del ligando MeSPH-CCM (4).

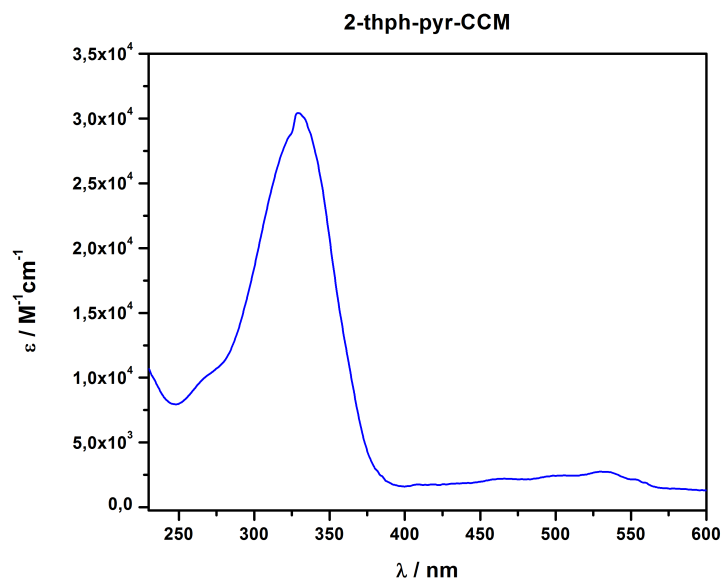


Figura C.56: Espectro UV-Vis del ligando 2-thph-pyr-CCM (**1a**).

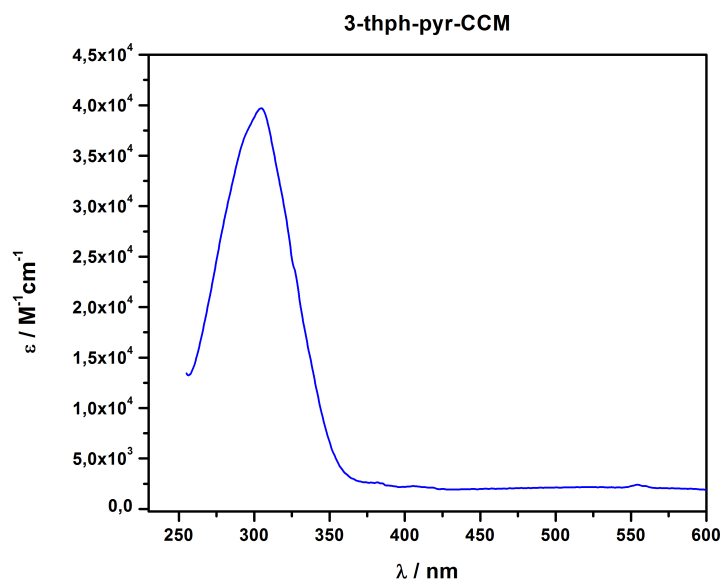


Figura C.57: Espectro UV-Vis del ligando 3-thph-pyr-CCM (**2a**).

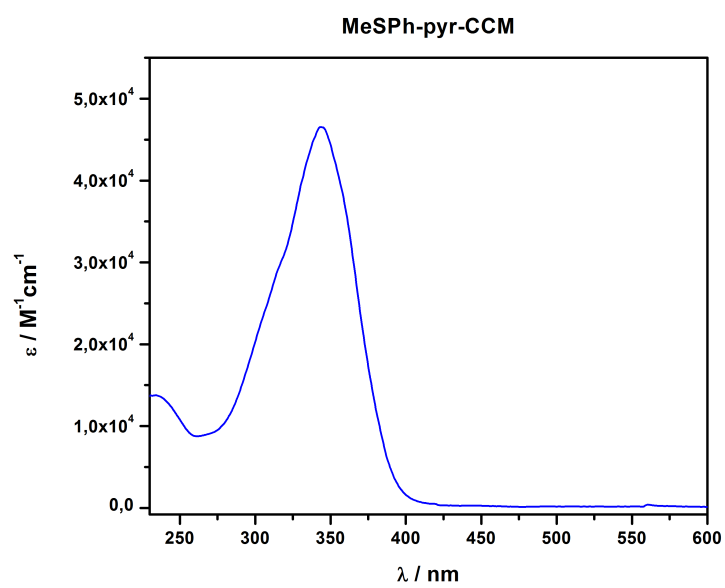


Figura C.58: Espectro UV-Vis del ligando MeSPh-pyr-CCM (**4a**).

C.7. Espectros UV-Vis de los complejos

Los espectros UV-Vis se adquirieron desde los siguientes equipos, en el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile:

- Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11
- Espectrofotómetro Avantes AvaSpec ULS2048

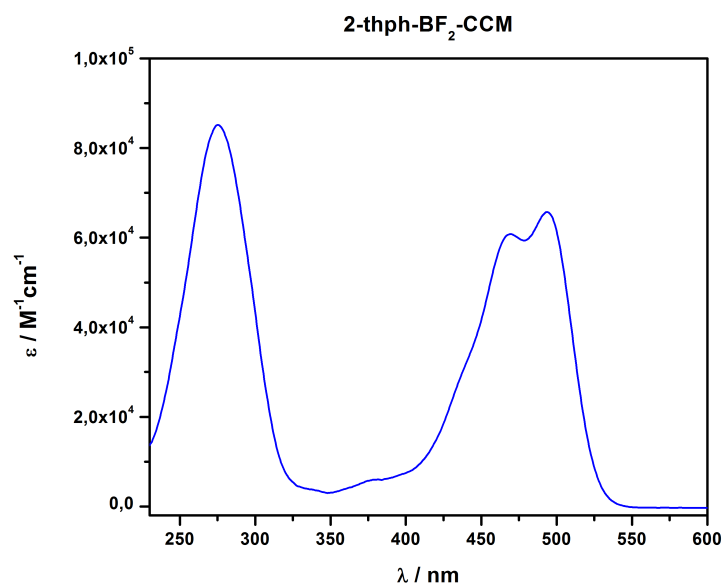


Figura C.59: Espectro UV-Vis del complejo 2-thph-BF₂-CCM (**1b**).

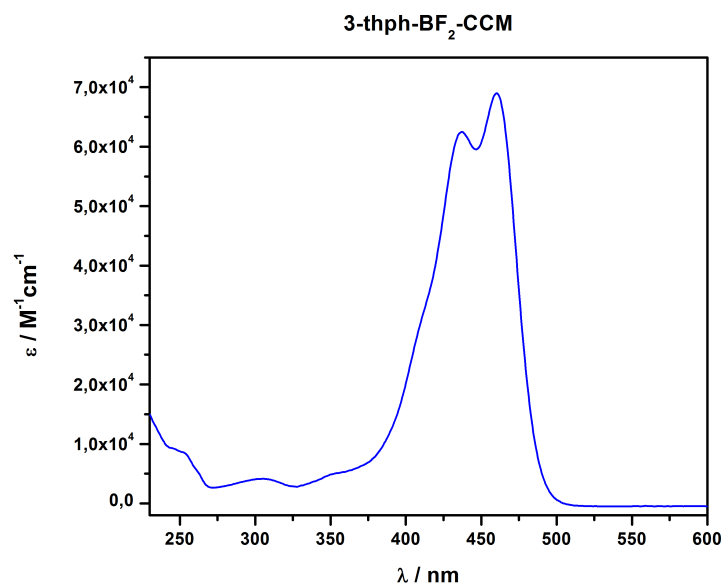


Figura C.60: Espectro UV-Vis del complejo 3-thph-BF₂-CCM (**2b**).

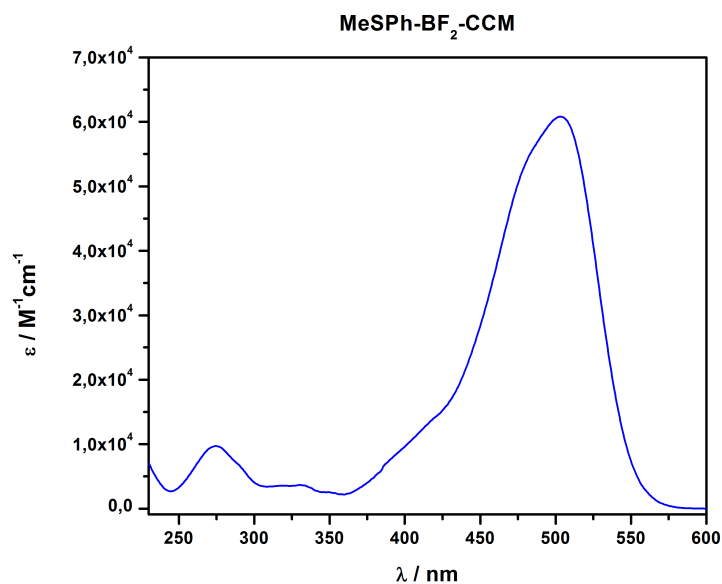


Figura C.61: Espectro UV-Vis del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**).

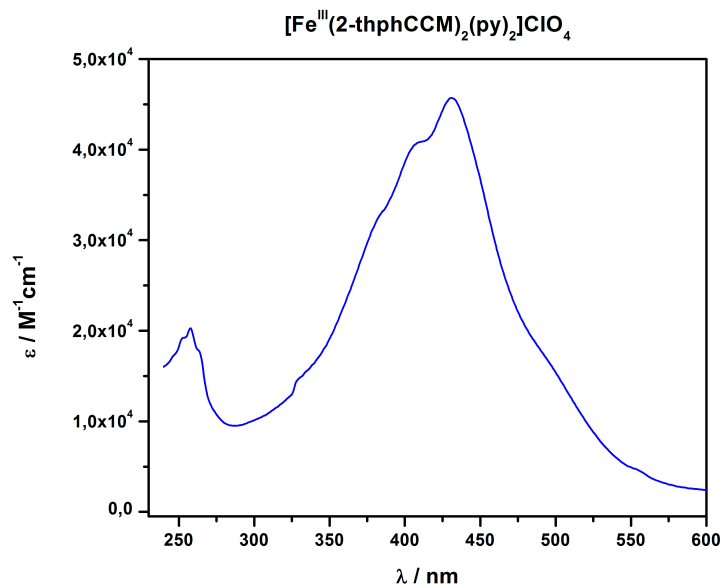


Figura C.62: Espectro UV-Vis del complejo [Fe^{III}(2-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (**I**).

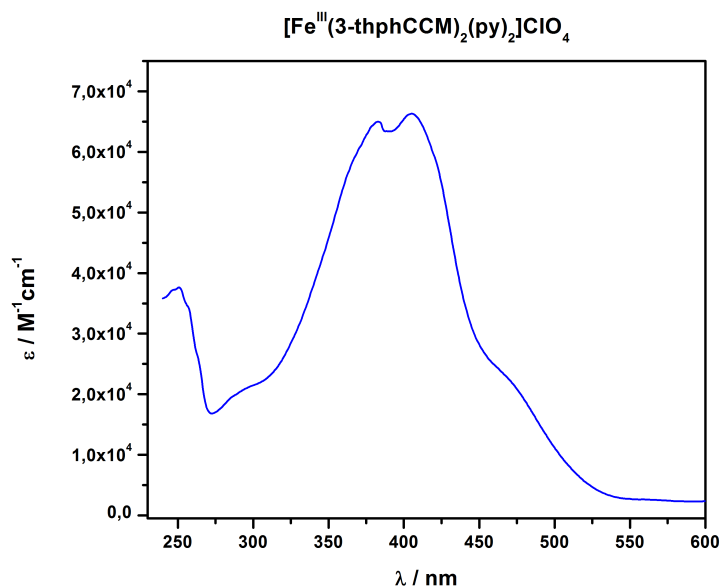


Figura C.63: Espectro UV-Vis del complejo [Fe^{III}(3-thphCCM)₂(py)₂]ClO₄ (II).

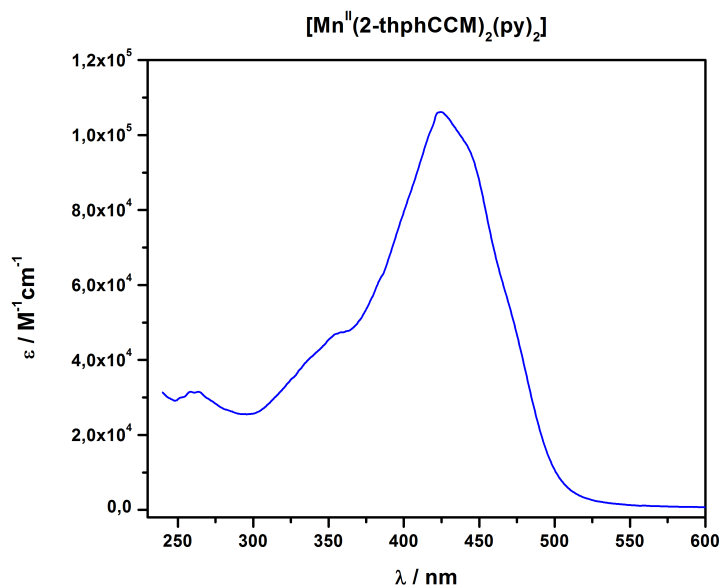


Figura C.64: Espectro UV-Vis del complejo [Mn^{II}(2-thphCCM)₂(py)₂] (III).

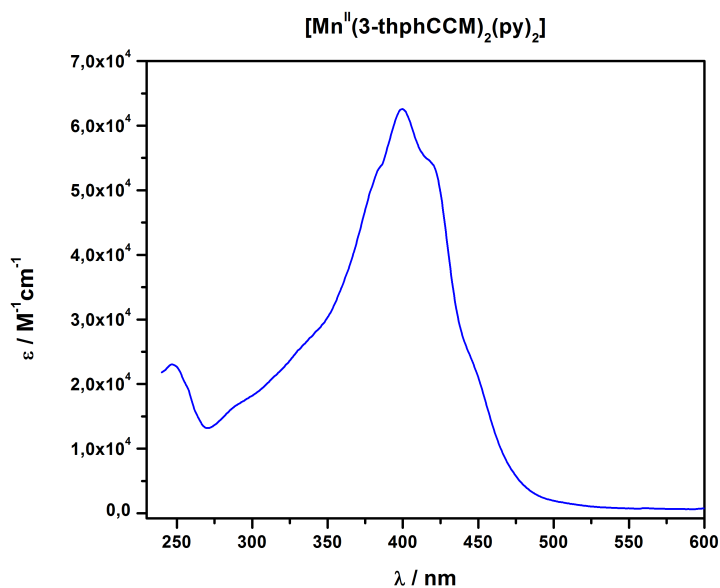


Figura C.65: Espectro UV-Vis del complejo [Mn^{II}(3-thphCCM)₂(py)₂] (**IV**).

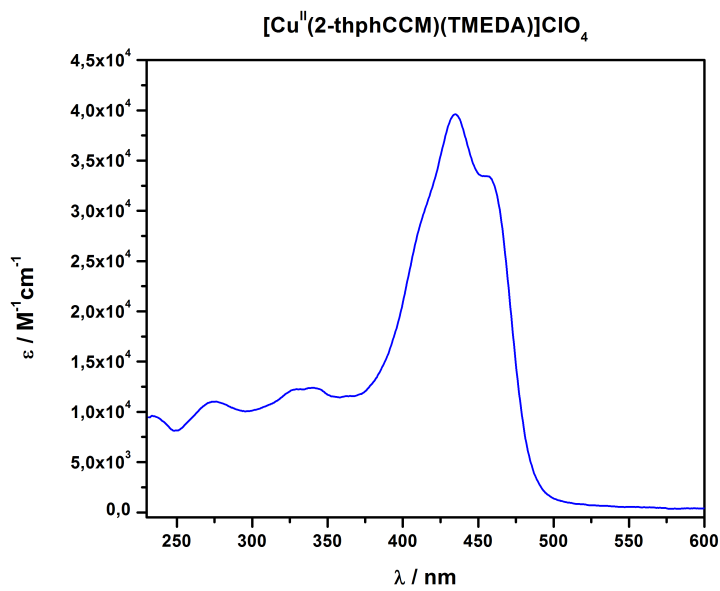


Figura C.66: Espectro UV-Vis del complejo [Cu^{II}(2-thphCCM)(TMEDA)]ClO₄ (**VII**).

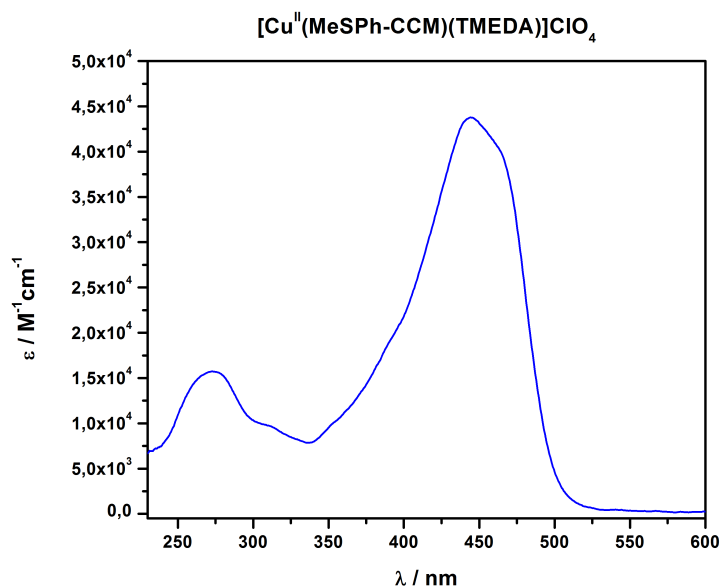


Figura C.67: Espectro UV-Vis del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPH-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VIII).

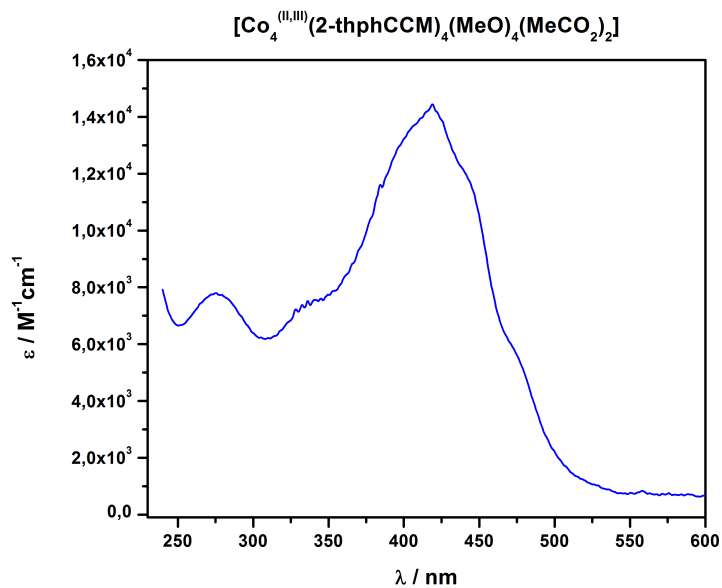


Figura C.68: Espectro UV-Vis del complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{2-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (IX).

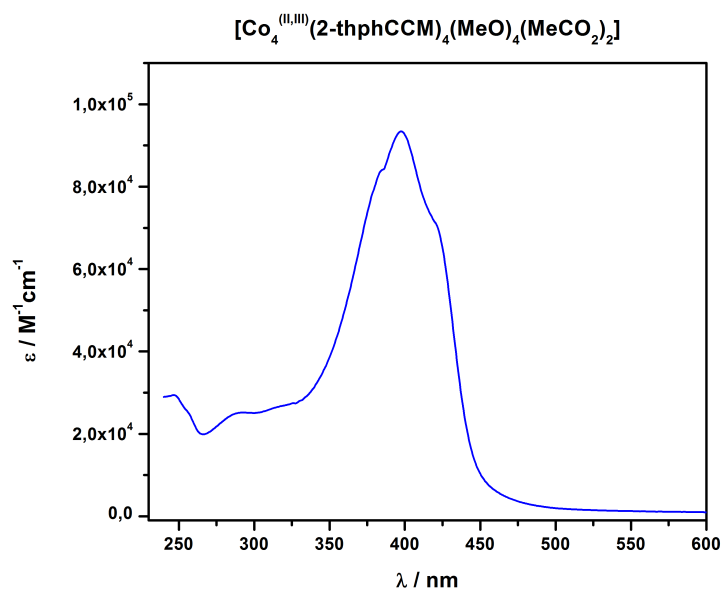


Figura C.69: Espectro UV-Vis del complejo $[\text{Co}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (X).

C.8. Espectros UV-Vis en estado sólido

Los espectros de reflectancia difusa en el UV-Vis se adquirieron desde un espectrofotómetro UV/VIS/NIR Varian Cary 5000 con una esfera de reflectancia difusa DRA-2500, en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

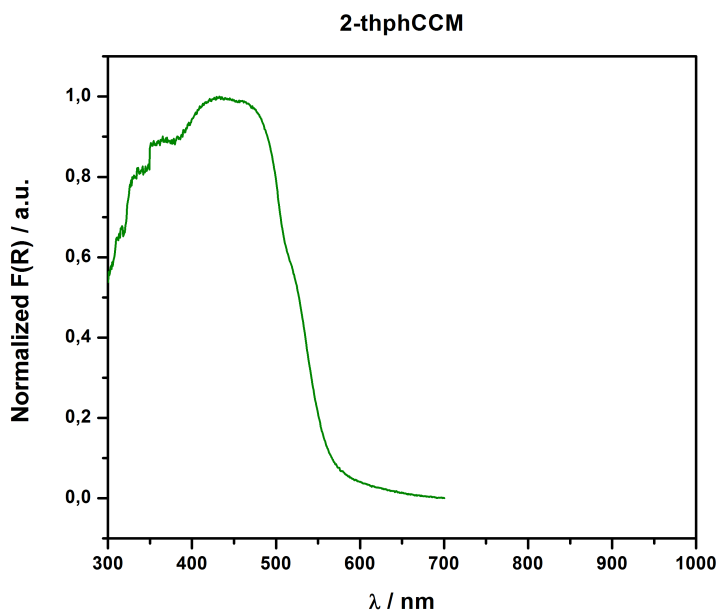


Figura C.70: Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 2-thphCCM (1).

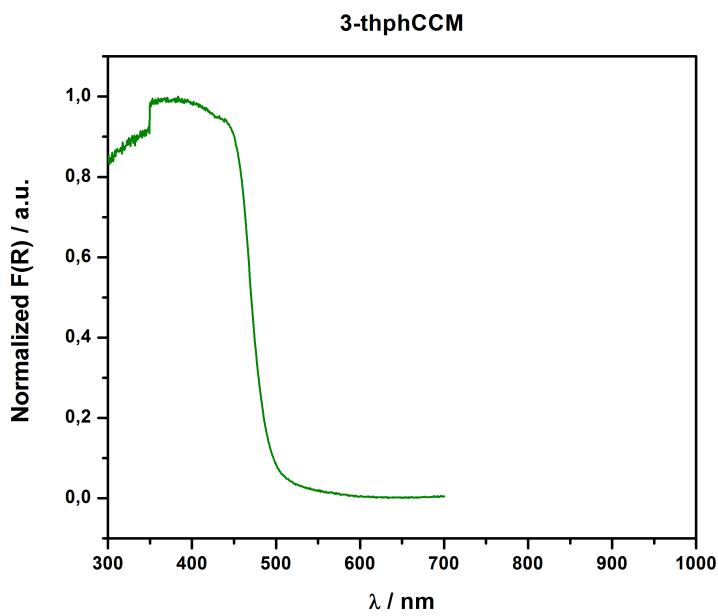


Figura C.71: Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando 3-thphCCM (2).

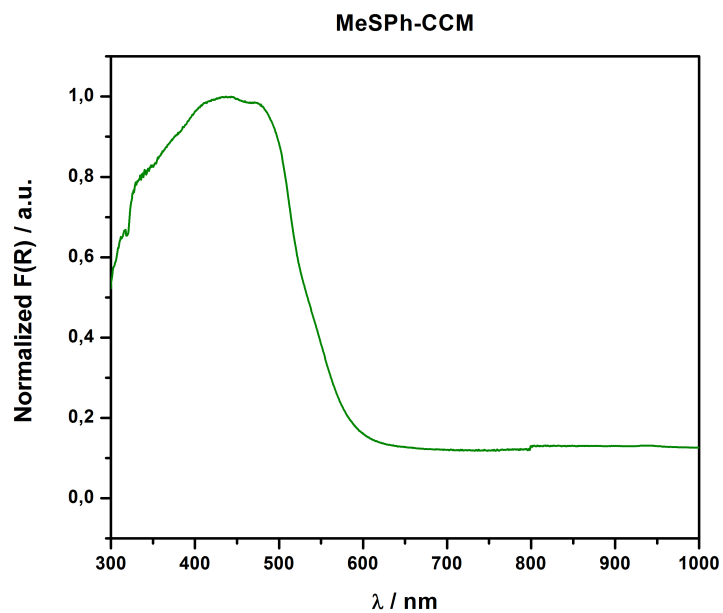


Figura C.72: Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando MeSPh-CCM (4).

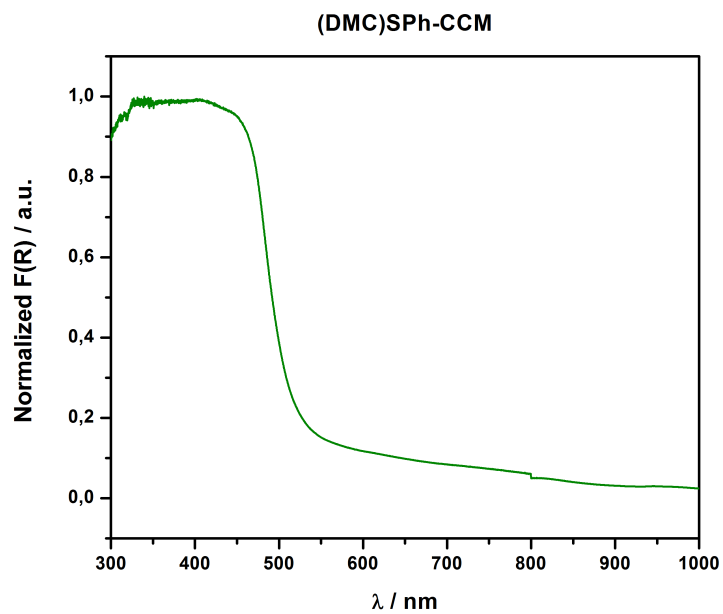


Figura C.73: Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando (DMC)SPh-CCM (6).

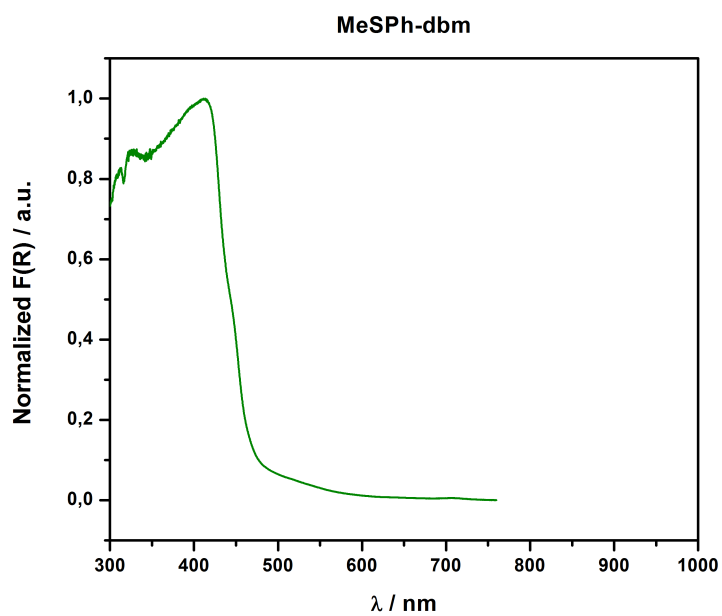


Figura C.74: Espectro UV-Vis en estado sólido del ligando MeSPH-dbm (7).

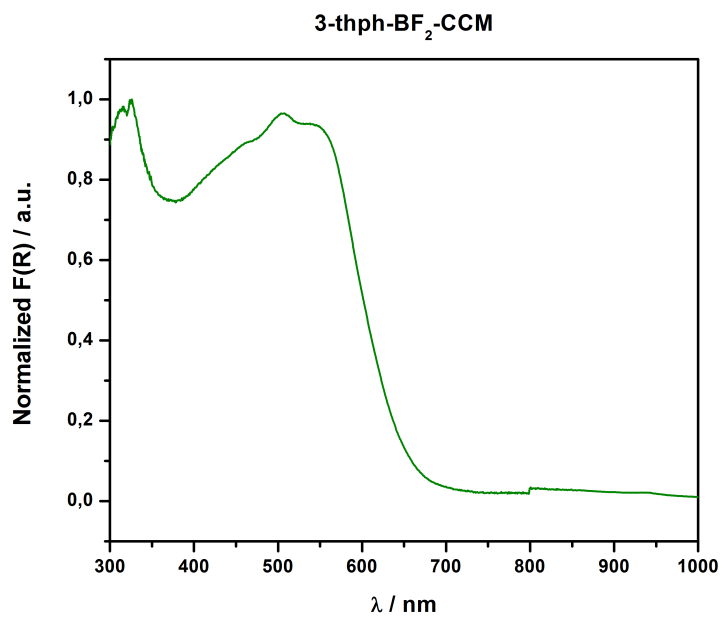


Figura C.75: Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo 3-thph-BF₂-CCM (2b).

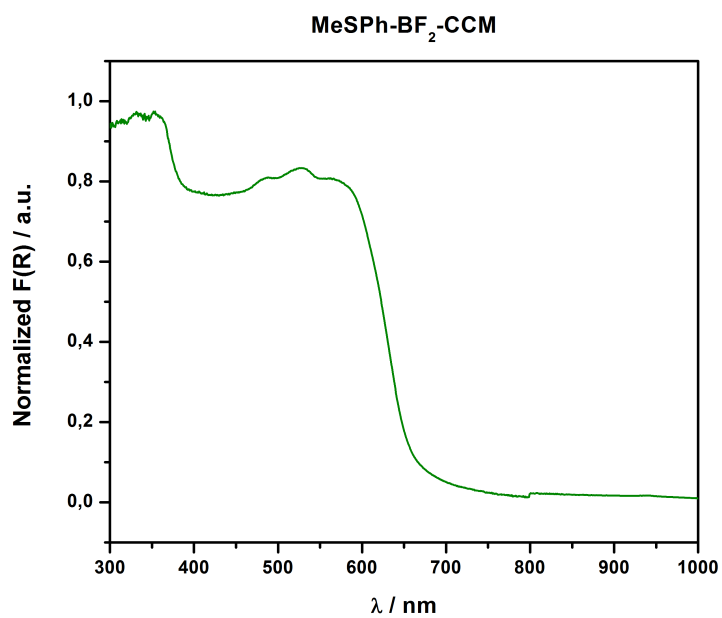


Figura C.76: Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo MeSPh-BF₂-CCM (**4b**).

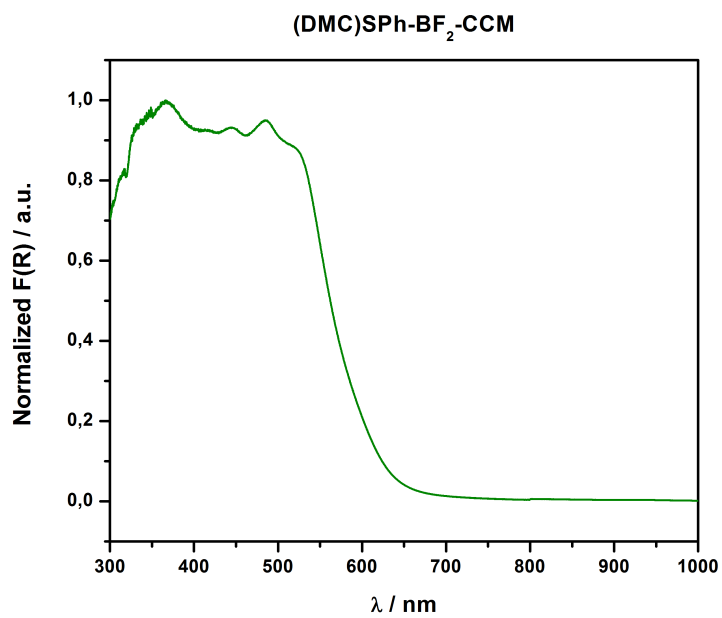


Figura C.77: Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo (DMC)SPh-BF₂-CCM (**6b**).

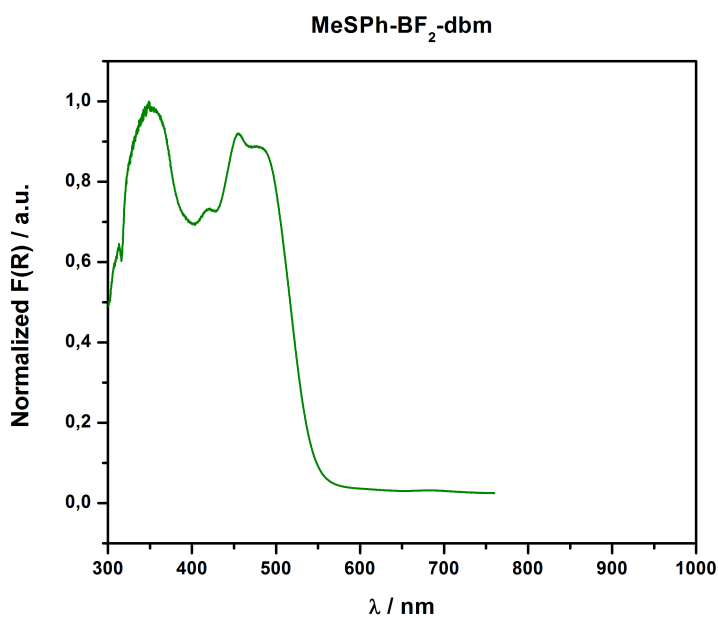


Figura C.78: Espectro UV-Vis en estado sólido del complejo MeSPh-BF₂-dbm (**7b**).

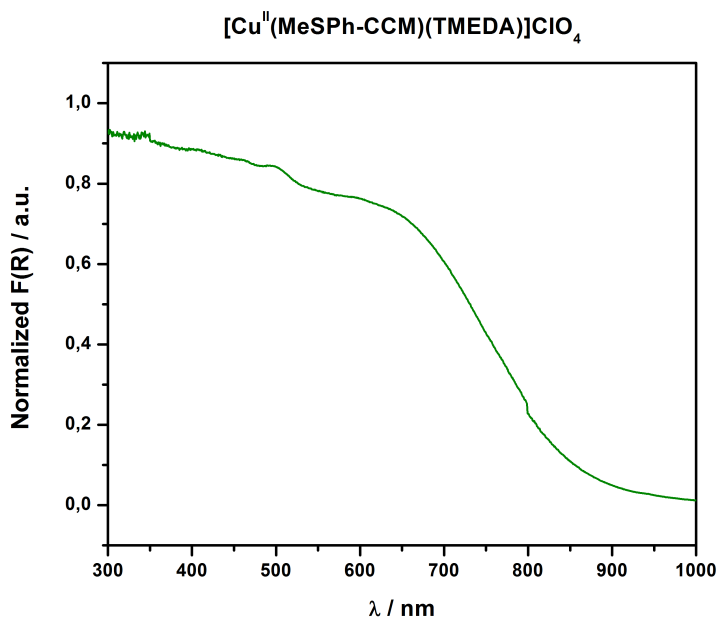


Figura C.79: Espectro UV-Vis del complejo [Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (**VIII**).

C.9. Voltametría cíclica y Voltametría de pulso diferencial

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato Biologic, modelo SP-50, modulado con el programa EC-Lab V10.02, en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

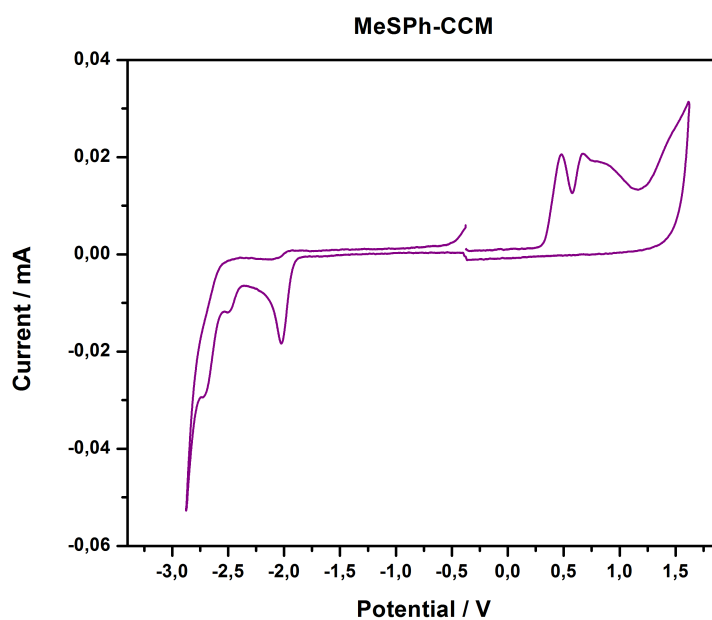


Figura C.80: Voltametría cíclica del ligando MeSPH-CCM (4).

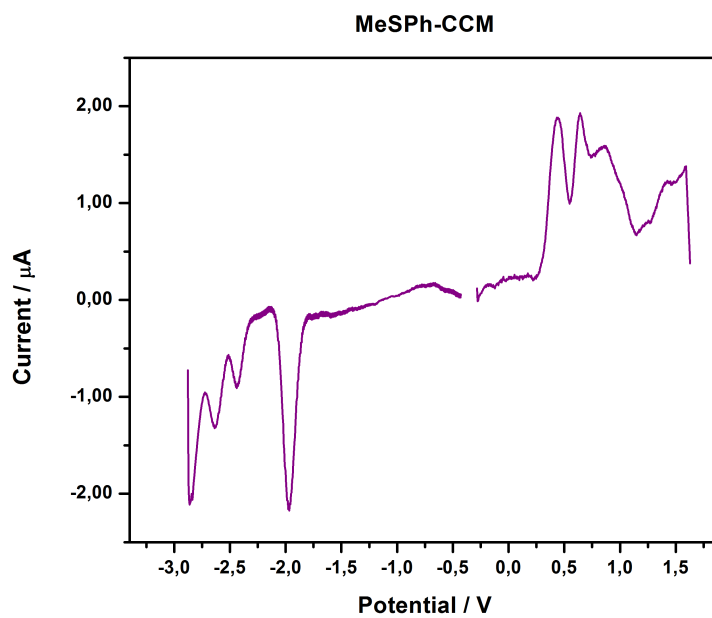


Figura C.81: Voltametría de pulso diferencial del ligando MeSPH-CCM (4).

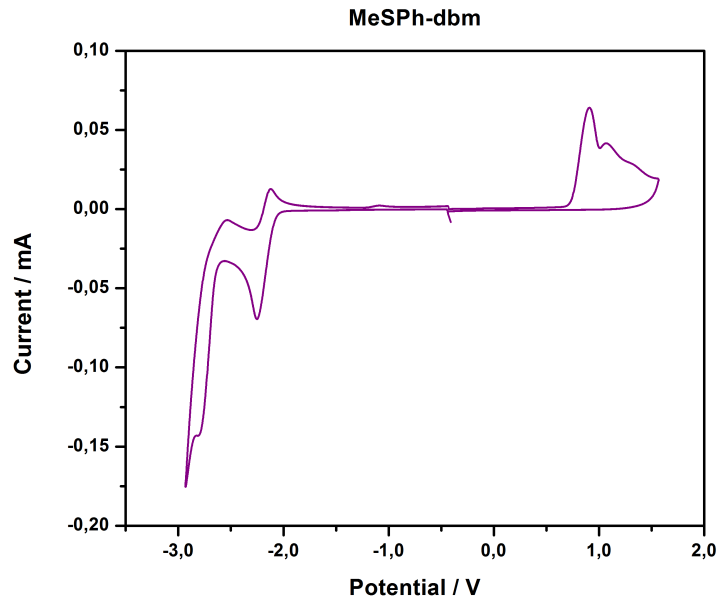


Figura C.82: Voltametría cíclica del ligando MeSPh-dbm (7).

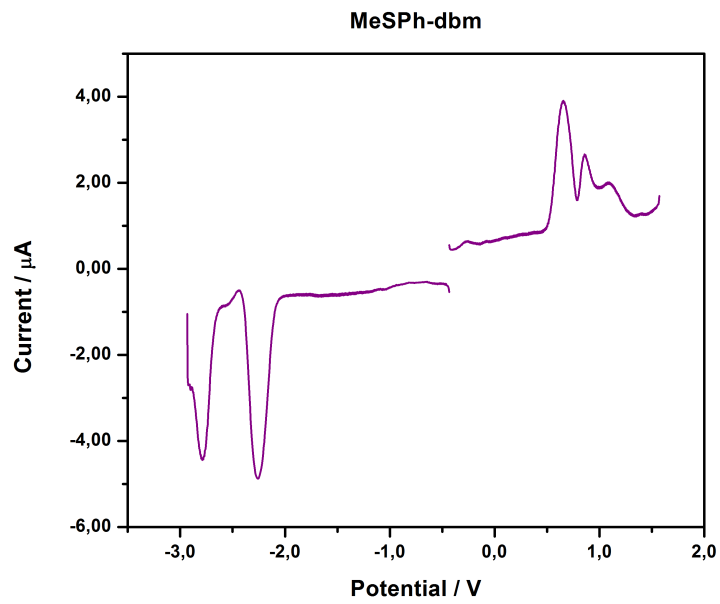


Figura C.83: Voltametría de pulso diferencial del ligando MeSPh-dbm (7).

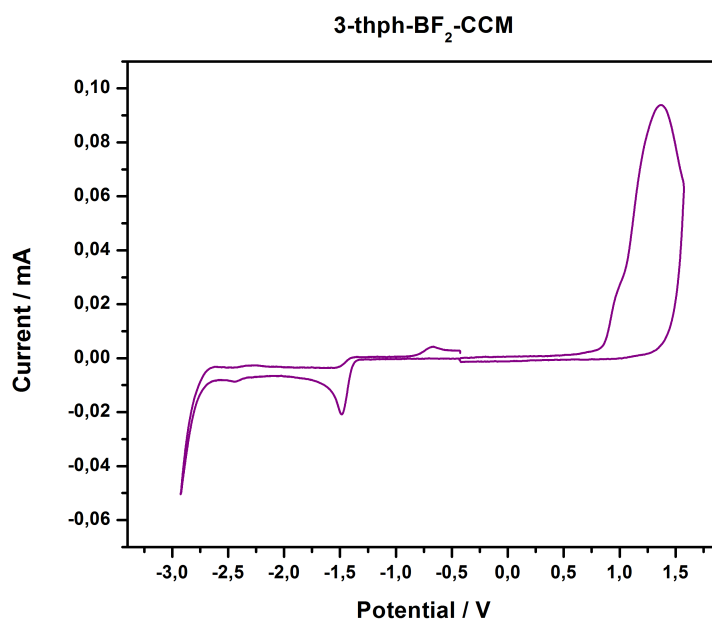


Figura C.84: Voltametría cíclica del complejo 3-thph-BF₂-CCM (**2b**).

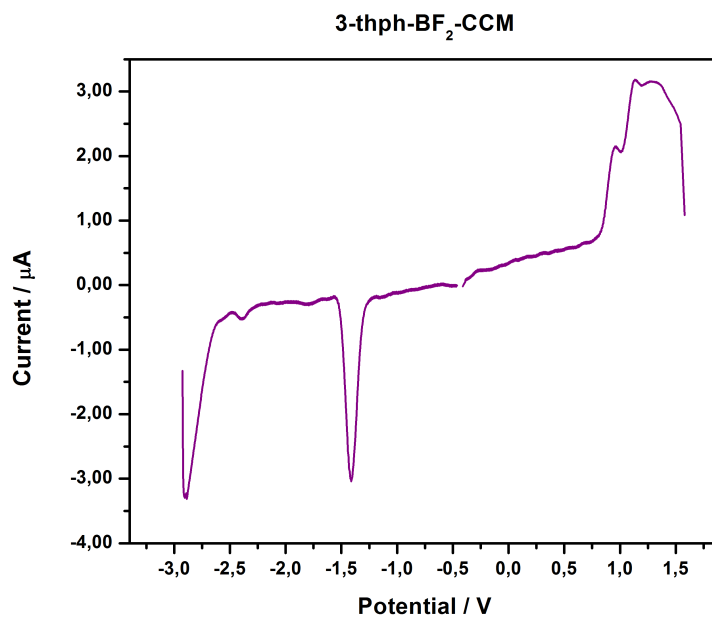


Figura C.85: Voltametría de pulso diferencial del complejo 3-thph-BF₂-CCM (**2b**).

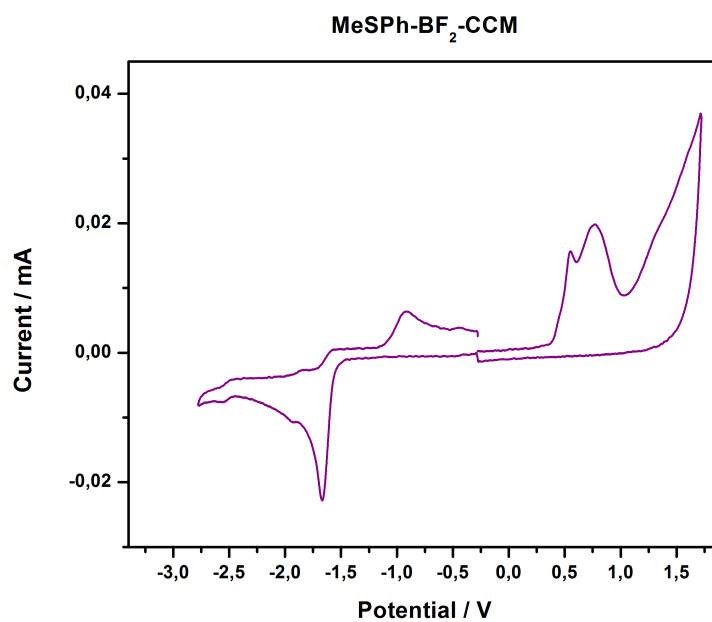


Figura C.86: Voltametría cíclica del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**).

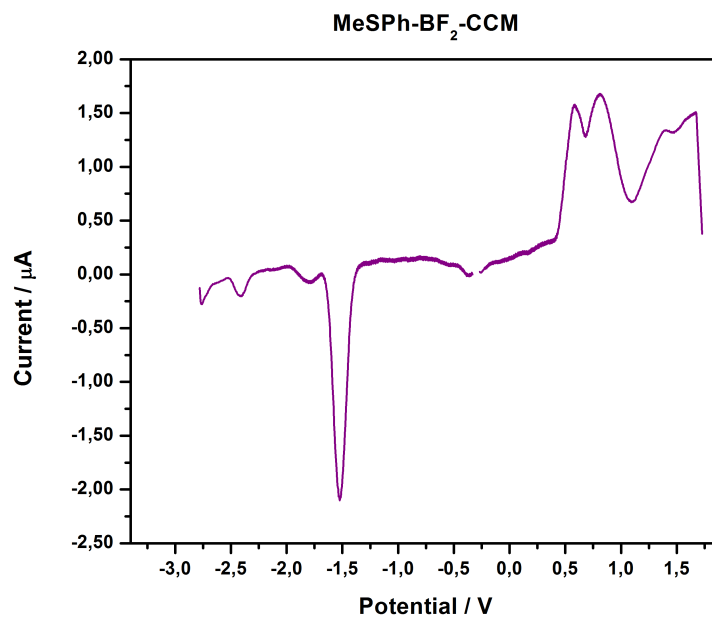


Figura C.87: Voltametría de pulso diferencial del complejo MeSPH-BF₂-CCM (**4b**).

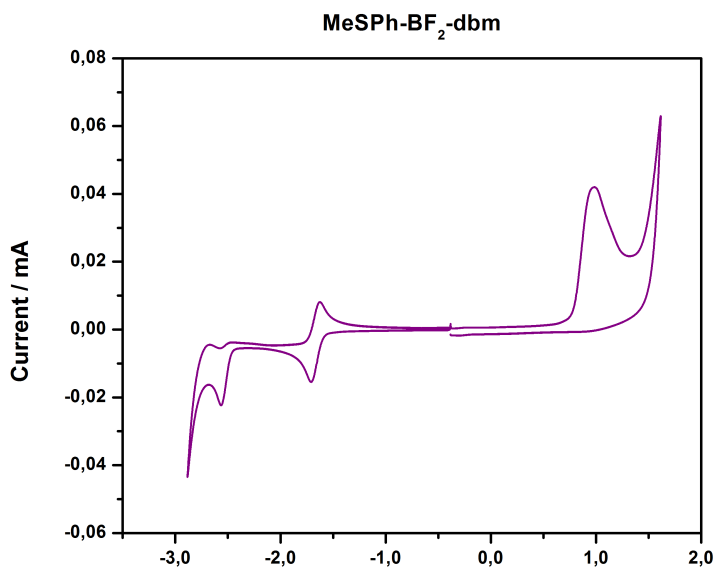


Figura C.88: Voltametría cíclica del complejo MeSPH-BF₂-dbm (**7b**).

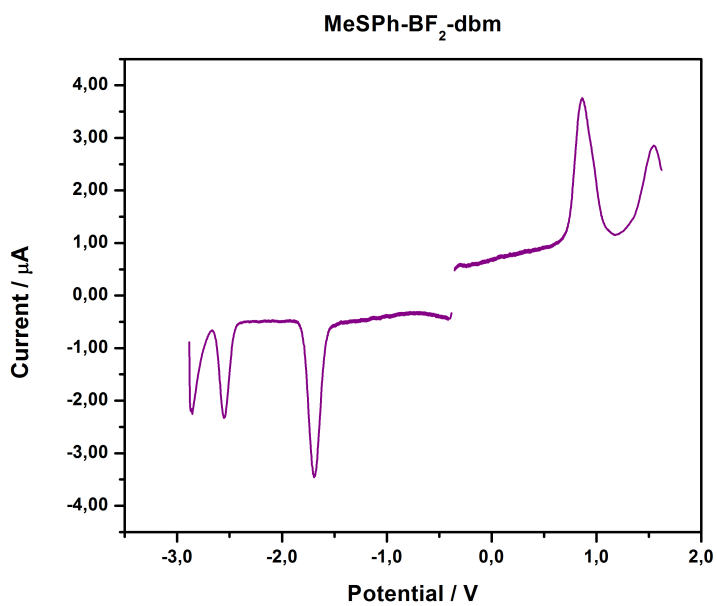


Figura C.89: Voltametría de pulso diferencial del complejo MeSPH-BF₂-dbm (**7b**).

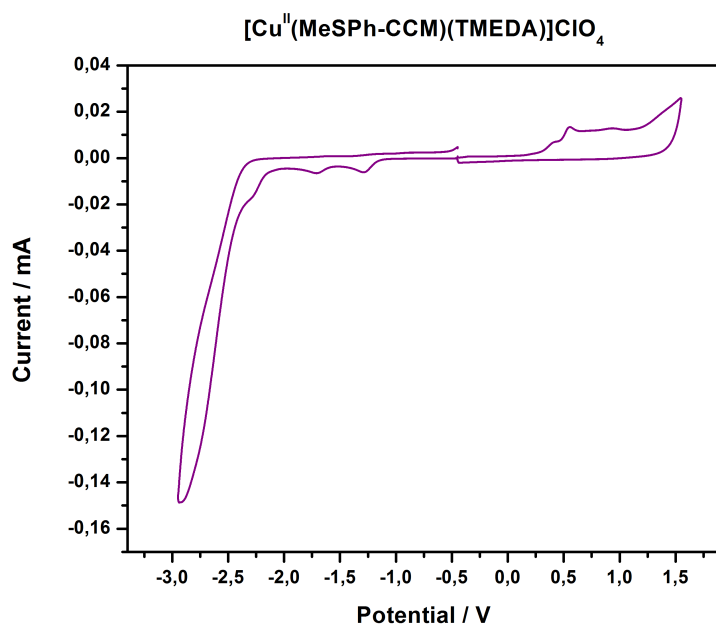


Figura C.90: Voltametría cíclica del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VIII).

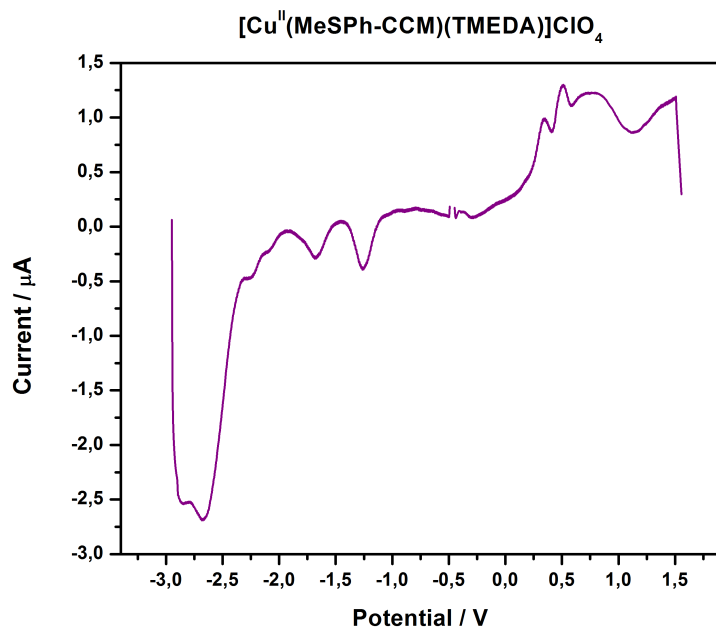


Figura C.91: Voltametría de pulso diferencial del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VIII).

C.10. Estudio de procesos irreversibles mediante Voltametría Cíclica

En particular, se observó que los complejos MeSPh-BF₂-CCM (**4b**) y MeSPh-BF₂-dbm (**7b**) presentan procesos irreversibles, y con el fin de estudiar si este proceso era de cinética rápida o lenta se observa si tanto E_{pc} como E_{pa} se desplazan al ir variando la velocidad de barrido. [186]

Estos experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato Biologic, modelo SP-50, modulado con el programa EC-Lab V10.02, en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). Las velocidades de adquisición varían entre 20 - 800 mV·s⁻¹.

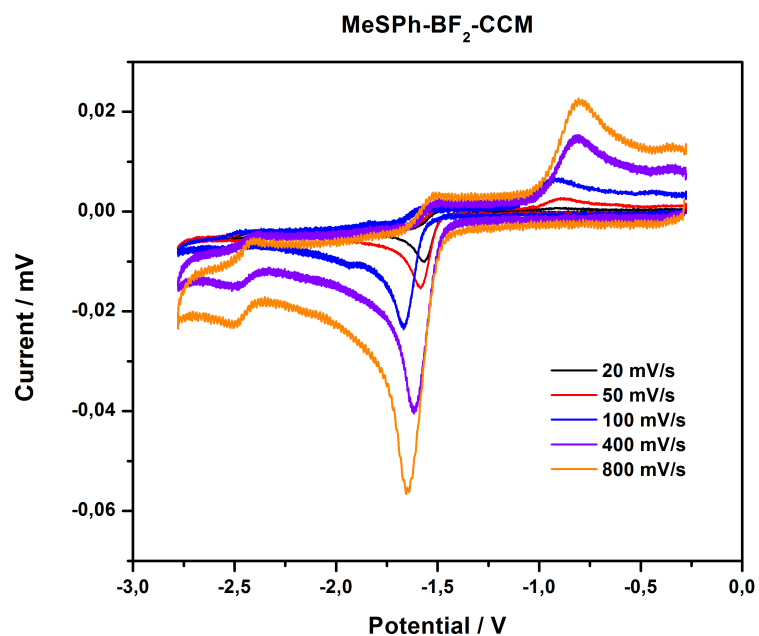


Figura C.92: Estudio cinético del proceso irreversible del complejo **4b**.

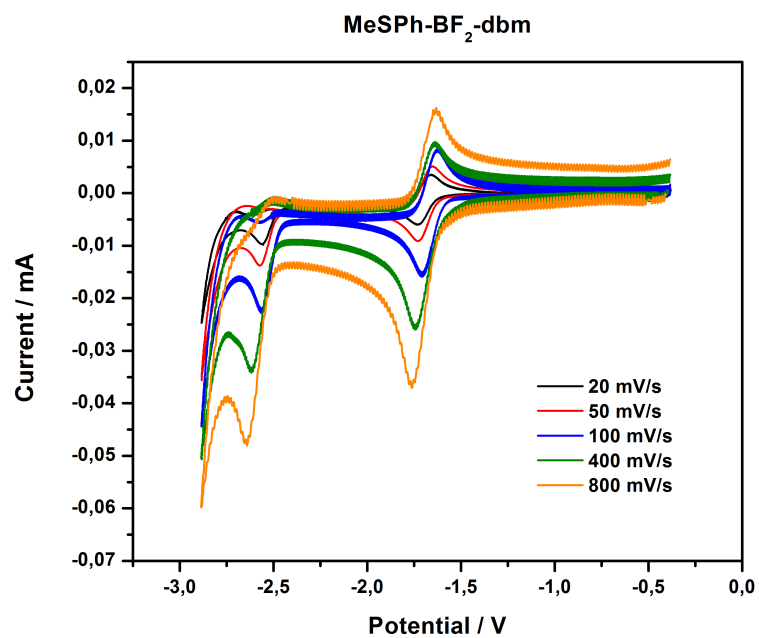


Figura C.93: Estudio cinético del proceso irreversible del complejo **7b**.

C.11. Tablas de cálculos de *Bond Valence Sum*

El método BVS sirve para estimar los estados de oxidación de los átomos. Básicamente, la valencia V de un átomo es la suma de las valencias individuales v_i de los enlaces que rodean al átomo:

$$V = \sum(v_i) \quad (\text{C.1})$$

Por otro lado, las valencias individuales se calculan a partir de las distancias de enlace observadas:

$$v_i = \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{b}\right) \quad (\text{C.2})$$

donde R_i es la distancia de enlace observada, R_0 es un parámetro tabulado [251] que expresa la distancia de enlace ideal cuando el elemento i tiene una valencia exactamente igual a 1, y b es una constante empírica cuyo valor típico es 0.37 Å.

A continuación, se presentan los cálculos realizados para los complejos I, IV-VII y IX-XI.

Tabla C.1: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(2\text{-thphCCM})_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (I).

Átomos	Distancias (Å)	Fe^{II}	Fe^{III}	
Fe1	O1	1.959	0.51434303	0.56997535
	O2	1.969	0.50062804	0.55477692
	N1	2.143	0.36392379	0.41210113
	BVS	2.75778971	3.07370682	
Fe2	O3	1.972	0.49658530	0.55029692
	O4	1.968	0.50198292	0.55627835
	N2	2.152	0.35517838	0.40219799
	BVS	2.70749320	3.01754656	

Tabla C.2: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{3-thphCCM})_2(\text{py})_2]$ (IV).

	Átomos	Distancias (Å)	Mn ^{II}	Mn ^{III}
Mn1	O1	2.136	0.36688651	0.33558101
	O2	2.149	0.35421974	0.32399505
	O3	2.148	0.35517838	0.32487190
	O4	2.147	0.35613962	0.32575112
	N1	2.309	0.28844719	0.27924223
	N2	2.244	0.34384388	0.33287108
		BVS	2.06471532	1.92231240

Tabla C.3: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeSPH-CCM})_2(\text{py})_2]$ (V).

	Átomos	Distancias (Å)	Co ^{II}	Co ^{III}
Co1	O1	2.045	0.38517633	0.33197265
	O2	2.067	0.36294154	0.31280911
	N1	2.150	0.25889017	0.33922859
		BVS	2.01401608	1.96802069
Co2	O3	2.047	0.38309991	0.33018304
	O4	2.039	0.39147335	0.33739987
	N2	2.171	0.24460561	0.32051127
		BVS	2.03835775	1.97618837

Tabla C.4: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeSPh-CCM})_2(\text{py})_2]$ (VI).

Átomos	Distancias (Å)	Ni ^{II}	Ni ^{III}	
Ni1	O1	2.042	0.350410958	0.45421292
	O2	2.043	0.34946518	0.45298698
	O3	2.033	0.35903897	0.46539681
	O4	2.037	0.35517838	0.46039260
	N1	2.117	0.28075573	0.35231019
	N2	2.086	0.30529203	0.383099911
	BVS	2.00014125	2.56839943	

Tabla C.5: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-thphCCM})(\text{TMEDA})]\text{ClO}_4$ (VII).

Átomos	Distancias (Å)	Cu ^I	Cu ^{II}	
Cu1	O1	1.891	0.46791929	0.56384664
	O2	1.952	0.39679944	0.47814663
	N1	2.034	0.24297734	0.46539682
	N2	2.001	0.27253179	0.50881251
	BVS	1.38652786	2.0162026	

Tabla C.6: *Bond Valence Sum* para el complejo [Cu^{II}(MeSPh-CCM)(TMEDA)]ClO₄ (VIII).

Átomos		Distancias (Å)	Cu ^I	Cu ^{II}
Cu1	O1	1.901	0,45544219	0.54881164
	O2	1.911	0-443297794	0.534177538
	O6	2.625	0.064361269	0.077555866
	N1	2.060	0.232361842	0.433815854
	N2	2.014	0.263122616	0.491245729
	BVS			1.45858571

Tabla C.7: *Bond Valence Sum* para el complejo [Co₄^(II,III)(2-thphCCM)₄(MeO)₄(MeCO₂)₂] (IX).

Átomos		Distancias (Å)	Co ^{II}	Co ^{III}
Co1	O2	2.004	0.42224813	0.43971802
	O4	2.010	0.41545608	0.43264496
	O10	1.919	0.53129788	0.55327955
	O9	1.917	0.53417754	0.55627835
	O8	1.979	0.45176435	0.47045543
	O3	2.016	0.40877328	0.42568568
	BVS			2.76371725
Co2	O3	2.035	0.38831207	0.40437791
	O1	2.033	0.39041674	0.40656966
	O4	2.032	0.39147335	0.40766998
	O7	2.015	0.40987957	0.42683773
	O13	1.943	0.49792924	0.51853033
	O14	1.944	0.49658530	0.51713079
	BVS			2.57459628
Co3	O3	2.011	0.41433474	0.43147723
	O1	2.025	0.39895011	0.41545608
	O15	1.931	0.51434303	0.53562321
	O6	1.990	0.43853120	0.45667478
	O16	1.948	0.49124573	0.51157030
	O2	2.029	0.39466036	0.41098885
	BVS			2.65206516
Co4	O2	2.024	0.40002981	0.41658045
	O4	2.033	0.39041674	0.40656966
	O1	2.021	0.40328648	0.41997186
	O12	1.934	0.51018954	0.53129788
	O5	2.003	0.42339088	0.44090805
	O11	1.941	0.50062804	0.52134079
	BVS			2.62794149

Tabla C.8: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Co}_4^{\text{II,III}}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2] (\mathbf{X})$.

Átomos	Distancias (Å)	Co ^{II}	Co ^{III}	
Co1	O6	2.056	0.36688651	0.38206590
	O5	2.032	0.39147335	0.40766998
	O4	2.039	0.38413672	0.40002981
	O13	1.940	0.50198292	0.52275172
	O12	1.931	0.51434303	0.53562321
	O3	2.000	0.42683773	0.44449752
	BVS	2.58566026	2.69263815	
Co2	O4	2.017	0.40766998	0.42453673
	O5	2.029	0.39466036	0.41098885
	O9	2.001	0.42568568	0.44329779
	O14	1.937	0.50606959	0.52700748
	O15	1.919	0.53129788	0.55327955
	O7	2.049	0.37389369	0.38936299
	BVS	2.63927718	2.74847339	
Co3	O4	2.013	0.41210113	0.42915121
	O6	2.005	0.42110846	0.43853120
	O7	2.021	0.40328648	0.41997186
	O16	1.923	0.52558506	0.54733036
	O17	1.905	0.55178622	0.57461556
	O10	1.988	0.44090805	0.45914998
	BVS	2.75477540	2.86875017	
Co4	O5	2.041	0.3820659	0.39787332
	O6	2.020	0.40437791	0.42110846
	O7	2.019	0.40547231	0.42224813
	O18	1.923	0.52558506	0.54733036
	O19	1.957	0.47944067	0.49927682
	O11	1.987	0.44210131	0.46039260
	BVS	2.63904316	2.74822968	

Tabla C.9: *Bond Valence Sum* para el complejo $[\text{Mn}_4^{(\text{II,III})}(\text{3-thphCCM})_4(\text{MeO})_4(\text{MeCO}_2)_2]$ (XI).

Átomos	Distancias (Å)	Mn ^{II}	Mn ^{III}	
Mn1	O13	1.935	0.63162497	0.57773000
	O14	1.946	0.61312332	0.56080705
	O4	2.012	0.51295479	0.46918565
	O3	2.028	0.49124573	0.44932896
	O7	2.160	0.34384388	0.31450454
	O2	2.277	0.25062843	0.22924294
	BVS		2.84342112	2.60079914
Mn2	O16	1.978	0.56232479	0.51434303
	O15	1.979	0.56080705	0.51295479
	O4	2.079	0.42799291	0.39147335
	O3	2.092	0.41321643	0.37795771
	O8	2.157	0.34664313	0.31706495
	O1	2.263	0.26029337	0.23808319
	BVS		2.57127768	2.35187701
Mn3	O12	1.896	0.70183703	0.64195104
	O11	1.905	0.68497127	0.62652439
	O1	1.943	0.61811480	0.56537261
	O2	1.960	0.59035748	0.53998376
	O5	2.143	0.36001067	0.32929186
	O3	2.277	0.25062843	0.22924294
	BVS		3.20591968	2.93236660
Mn4	O9	2.030	0.48859751	0.44690671
	O10	2.080	0.42683773	0.39041674
	O2	2.156	0.34758127	0.31792304
	O6	2.179	0.32663272	0.29876197
	O1	2.198	0.31028307	0.28380739
	O4	2.260	0.26241243	0.24002144
	BVS		2.16234474	1.97783730