

Informe final publicable de proyecto

Diseño racional de compuestos de coordinación luminiscentes basados en iones lantánidos

Código de proyecto ANII: FCE_1_2019_1_155572

03/05/2023

TORRES CARBAJAL, Julia (Responsable Técnico - Científico)

CASTIGLIONI ALONSO, Jorge Raúl (Investigador)

CASTRO BAROFFIO, Franco (Investigador)

GALEAZZI MARTÍNEZ, Lucía (Investigador)

PEINADO LERENA, Guzmán Andrés (Investigador)

SUESCUN PEREYRA, Leopoldo (Investigador)

VEIGA RODRÍGUEZ, Jorge Nicolás (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \ \

FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

El diseño de compuestos luminiscentes conteniendo iones lantánidos y ligandos orgánicos cromóforos es una temática de investigación de gran interés en el diseño de dispositivos ópticos, sensores, etc. En la búsqueda de mejores materiales, la investigación básica se centra en la preparación, caracterización y estudio de nuevos compuestos partiendo de la síntesis orgánica de nuevos ligandos. El conocimiento ya adquirido por la comunidad científica y por el grupo proponente interdisciplinario permitió direccionar esta propuesta hacia ligandos que dieran lugar a una coordinación adecuada y a una alta luminosidad. Todo procedimiento de preparación de nuevos compuestos constituye indudablemente un gran desafío porque requiere obtenerlos con un rendimiento aceptable, pero con una altísima pureza que permita su caracterización. De hecho, en este proyecto, las rutas de preparación previstas inicialmente no dieron lugar a la obtención de los compuestos deseados con los requerimientos mencionados, por lo que debieron buscarse mejores estrategias de trabajo. Este aparente problema resultó en lo que consideramos un gran logro porque se generaron rutas alternativas innovadoras que también son más verdes, es decir que economizan el gasto de solventes y de energía asociados. Los compuestos orgánicos previstos fueron preparados con éxito mediante rutas de síntesis reproducibles y adecuadas, fueron caracterizados por diversas técnicas y estudiados desde el punto de vista óptico, generando así nuevo conocimiento para sustentar las relaciones entre las propiedades ópticas y las características estructurales de los ligandos. La capacidad de coordinación y su efecto en las propiedades ópticas también fue comprobado y comparado con resultados anteriores. Esto permitió profundizar en los aspectos estructurales que mejoran las características ópticas de este tipo de compuestos. Durante el proyecto se realizaron actividades de difusión del proyecto mediante talleres virtuales para profesores de ciencias en Enseñanza Media y para alumnos de formación docente. Los resultados obtenidos dieron lugar a dos presentaciones en congresos, uno nacional y otro internacional y se planifica la publicación de parte de los resultados en una revista internacional.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Química Inorgánica y Nuclear / Química de Coordinación

Palabras clave: luminiscencia / lantánidos / bases de Schiff /

Introducción

Los compuestos de coordinación de los iones lantánidos tienen características únicas de luminiscencia, con bandas de absorción y emisión muy finas, grandes corrimientos de Stokes y fenómenos de luminiscencia con estados excitados de duración relativamente alta (del orden de milisegundos), pudiendo dar lugar a elevadas eficiencias cuánticas, además de permitir estudiar fenómenos de luminiscencia resueltos en el tiempo. Sus aplicaciones incluyen el desarrollo de sensores, biosensores y variados sistemas ópticos. Dentro de la serie lantánida, los iones Eu(III) e Yb(III) resultan ideales para la generación de materiales con emisiones características que pueden ser visibles al ojo desnudo y fenómenos de luminiscencia de alta luminosidad y eficiencia cuántica. [1-4] Nuestro grupo ya había trabajado antes de iniciarse este proyecto, específicamente en el desarrollo de ligandos y compuestos de iones lantánidos luminiscentes, [5-7] por lo que esta propuesta resultó una continuación de investigaciones anteriores, en particular la realizada en el proyecto "Nuevos complejos de iones lantánidos. Propiedades luminiscentes en estado sólido y en solución", FCE_1_2014_1_104121.

Ahora bien, no todos los compuestos de coordinación de Eu(III) o Yb(III) son luminiscentes o presentan intensidades de emisión adecuadas para su aplicación. Los coeficientes de absorción molar de los iones lantánidos son bajos, del orden de $0.1-10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Por lo tanto, la excitación directa del ion metálico da lugar en general a una baja luminosidad (que es el producto de la eficiencia cuántica por el coeficiente de absorción). Esta desventaja puede subsanarse mediante el uso de ligandos orgánicos sensibilizadores. Éstos presentan zonas cromóforas que funcionan como antena con elevados coeficientes de absorción molar ($10.000 - 100.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y energías de absorción y reemisión adecuadas para transferirla a los iones lantánidos. La luz es entonces absorbida por la antena del ligando que presenta enlaces π conjugados. En ese proceso, la molécula pasa desde un estado inicial fundamental singulete S_0 a un estado excitado que puede ser un estado singulete S_1 o, mediante un entrecruzamiento de sistemas, a un estado triplete T_1 . Desde alguno de estos estados, la energía se transfiere a uno o más estados excitados del ion lantánido. Finalmente, el ion lantánido desde su nivel emisor, de relativamente larga vida media, emite su perfil de luminiscencia característico. En este proceso sensibilizado por ligandos cromóforos la emisión resulta mucho más luminosa que la que se puede lograr por la excitación directa del metal, debido al aumento del coeficiente de absorción y a que la eficiencia cuántica es en general mayor para

la transferencia por medio del efecto antena que para la excitación directa del metal. [1,3]

Si bien se han reportado muchos compuestos luminiscentes en los que se verifica el efecto antena, sólo se han hecho avances modestos en el entendimiento de los procesos íntimos de transferencia de energía, [1, 3, 8] y el desarrollo de este tipo de compuestos sigue siendo de gran interés en la actualidad. [15] El estado del arte en esta área permite afirmar que resultan óptimos los ligandos que poseen átomos dadores oxígeno y/o nitrógeno que puedan coordinarse simultáneamente al ion lantánido formando compuestos estables y que estén constituidos a su vez por un residuo cromóforo antena adecuado. En lo que respecta a la antena, la conjugación pi más extendida se correlaciona con una mayor eficiencia de los procesos radiantes frente a los no radiantes. [1,9] Además, la introducción de sustituyentes que participen en la conjugación pi contribuye a aumentar los coeficientes de absorción de los ligandos, lo que no sucede con la incorporación de otros sustituyentes. [10]. Por otra parte, se debe tener en cuenta que, en la mayoría de los compuestos de coordinación luminiscentes de iones lantánidos sensibilizados, el proceso de transferencia de energía hacia el estado emisor del lantánido parte desde el estado T1 del ligando, debido a que presenta una mayor vida media que el estado singulete S1. [3] En consecuencia, para que este proceso sea operativo, los ligandos deben tener un estado T1 de mayor energía que el estado emisor del lantánido, lo que implica un valor aún más alto de energía para el estado excitado S1 del ligando, acotando así la ventana de excitación en la mayoría de los casos a valores menores a 385 y 340 nm para Eu(III) y Tb(III), respectivamente. [11, 12] Debido a que resulta útil poder disponer de compuestos que presenten las mayores longitudes de onda de excitación posibles, evitando posibles descomposiciones o daño a los tejidos y dando lugar a menor fluorescencia de fondo sobre todo para las aplicaciones biológicas, se trata de ampliar ese intervalo. [11] Para ello, a la hora de diseñar adecuadamente los ligandos, se deben considerar los valores de energía de los niveles involucrados. Por ejemplo, las energías del estado T1 de benceno, naftaleno y antraceno son 29470, 21250, and 14920 cm⁻¹ respectivamente, mientras que las energías de los niveles emisivos son 17250 cm⁻¹ y 20500 cm⁻¹ para Eu(III) y Tb(III), respectivamente. De acuerdo a los valores anteriores y considerando que la transferencia eficiente sólo se observa cuando se usan energías algo mayores que las necesarias para alcanzar el nivel T1, el antraceno no sería adecuado para sensibilizar estos iones. En consecuencia, la simple regla de extender la conjugación pi de los ligandos para aumentar los coeficientes de absorción y la eficiencia del proceso de transferencia no siempre funciona. Deben tenerse en cuenta las consideraciones mencionadas y el hecho de que las energías de los niveles T1 se modifican en los compuestos que contienen benceno, naftaleno o antraceno, especialmente por la coordinación y por la incorporación de heteroátomos con electrones conjugados. Por otra parte, se debe evitar la coordinación de moléculas de agua u otros grupos que contengan estados vibracionales de baja energía ya que disminuyen la eficiencia cuántica por dar lugar a decaimiento no radiante competitivo. [1, 3]

Los desarrollos más recientes muestran que la correlación entre el comportamiento óptico de los compuestos de coordinación y la estructura de los ligandos empleados es un tema complejo en el que las reglas generales que se han mencionado no son siempre confiables. Por ello la exploración de nuevos ligandos y su estudio óptico contribuye a generar conocimiento en base a un mayor número de compuestos estudiados profundamente, de forma de apuntar hacia un diseño más racional de compuestos luminiscentes conteniendo iones lantánidos. [3,8]

Este proyecto se focalizó en el diseño de compuestos mediante una estrategia centrada en el diseño de los ligandos orgánicos, el que ofrece en realidad ilimitadas posibilidades de construir nuevas especies con propiedades ópticas ajustables. Los ligandos tipo base de Schiff acoplados a antenas adecuadas constituyen una opción relativamente simple y eficiente para emplear como posibles sensibilizadores de iones lantánidos ya que presentan en general gran versatilidad en cuanto a denticidad y grados de protonación, ofreciendo posibles sitios de coordinación de carácter flexible. [8,13,14] Algunos de estos ligandos combinados con iones lantánidos han dado lugar a la formación de compuestos con muy buenas características ópticas en solución, estado sólido o incluso en suspensión a partir de fenómenos de agregación inducida, las cuales muestran en muchos casos interesantes dependencias con el pH. [8]

La estrategia de este proyecto planteó una combinación de bloques de construcción a partir del conocimiento y la experiencia adquiridos por el grupo para obtener ligandos para Eu(III) o Tb(III). Estos lantánidos emisores en el rango visible se destacan por sus emisiones características de alta luminosidad habiendo mostrado las más altas eficiencias cuánticas. [1,3] Se trabajó en base a la hipótesis de que un aumento en la conjugación pi del anillo y la incorporación de grupos hidroxilo o heteroátomos conjugados en relación a otros ligandos previamente estudiados [7] podría dar lugar a una mejora en las propiedades ópticas de los compuestos a obtener.

Los resultados esperados incluían la obtención de una nueva serie de ligandos cromóforos, su caracterización completa y el estudio óptico detallado para las especies, a ser comparados con los reportados por otros autores y los obtenidos en trabajos anteriores de la línea de investigación. Los estudios en solución en presencia de los metales de interés a su vez contribuirían por una parte a determinar las especies en solución y por otro a definir las mejores condiciones para la síntesis de los compuestos de coordinación. Finalmente, en base a estos resultados se procedería a la preparación y caracterización de compuestos de coordinación con los ligandos obtenidos, determinándose de ser posible las estructuras

de los compuestos y midiendo sus propiedades ópticas en suspensión y en estado sólido.

El aporte principal del proyecto trascendía la serie de ligandos en particular, buscando aportar al conocimiento de los factores estructurales de las antenas que se emplean para sensibilizar iones lantánidos, un área de diseño sintético en la que se continúa avanzando. [1, 3, 8, 15] Asimismo constituía una oportunidad de aporte al desarrollo de recursos humanos jóvenes y al enriquecimiento de relaciones de colaboración existentes con grupos nacionales e internacionales.

Metodología/diseño del estudio

La primera etapa de trabajo implicó la síntesis orgánica de los ligandos. Para ello se contó con el apoyo del grupo de investigación de Qca. Orgánica y en particular de la investigadora Margarita Broveto que codirigió la tesis de la becaria. Se siguió primeramente un procedimiento análogo al realizado por el equipo para obtener los ligandos tipo base de Schiff con grupo antena derivados de benceno [7,16] pero empleando sintones que permitieran cambiar la antena por anillos más extendidos, incluyendo en algunos casos heteroátomos conjugados. Esta ruta de síntesis implicaba partir de los ácidos carboxílicos derivados del naftaleno para obtener los ésteres y posteriormente las hidracidas, las que finalmente se harían reaccionar con butanodionamonoóxima para obtener las bases de Schiff deseadas. Si bien se consiguió un significativo avance en la obtención de los ésteres de los ácidos 1-naftoico, 2-naftoico y 1-hidroxi-2-naftoico con buen rendimiento y pureza, la etapa de obtención de las hidracidas no dio los resultados esperados. A partir de los ésteres se prepararon los compuestos 1-naftohidrazida, 2-naftohidrazida y 1-hidroxi-2-naftohidrazida, confirmándose la presencia de cada una de las hidrazidas mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$) pero los rendimientos obtenidos no fueron adecuados debido a dificultades a nivel de la etapa de purificación. La modificación en la ruta tradicional de síntesis planteada inicialmente implicó la sustitución de los pasos de esterificación del ácido carboxílico correspondiente y posterior reacción con hidrazina para dar la hidracida, por un único paso, realizando el acople directo de la hidrazina sobre el ácido carboxílico, mediante el uso de un agente acoplante. Se estudiaron diferentes agentes acoplantes: N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 2-(1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato (HBTU) y 1,1'-carbonildiimidazol (CDI). Los resultados obtenidos con DCC no fueron satisfactorios si bien se exploraron numerosas condiciones de síntesis. A su vez, los estudios realizados con HBTU como agente acoplante, variando asimismo las condiciones de trabajo, tampoco dieron los resultados esperados. Finalmente se exploró el uso de CDI, obteniéndose en este caso muy buenos resultados. La optimización de la reacción se llevó a cabo partiendo del ácido 2-naftoico, en DMF o THF, y utilizando hidrazina (3 eq.) y CDI (1.5 eq.), en presencia de DIPEA (diisopropiletil amina, 2 eq.) y DMAP (dimetilaminopiridina, como catalizador). Esta opción permitió obtener en forma exitosa todas las hidrazidas precursoras de todos los ligandos propuestos inicialmente, incluyendo las hidracidas derivadas del ácido 1- o 2-naftoico, con o sin sustituyentes -OH en el anillo, así como también la hidrazida proveniente del acople del ácido indol-3-acético con la hidracina. Sin embargo, para las hidracidas conteniendo un grupo hidroxilo adicional obtenidas a partir de los ácidos 1-hidroxi-2-naftoico, 2-hidroxi-1-naftoico y 3-hidroxi-2-naftoico, se debió trabajar adicionalmente en la mejora de los rendimientos. Por un lado se intentó realizar la protección del grupo OH presente en el anillo mediante la silylación del mismo, entendiendo que la presencia del grupo hidroxilo libre en las condiciones básicas de reacción de formación de la hidrazida podía influir, siendo esta una posible causa de los bajos rendimientos obtenidos. La protección del grupo hidroxilo se estudió sobre el ácido 1-hidroxi-2-naftoico, utilizándose en primer lugar cloruro de trimetilsilil (TMSCl) como agente silylante, sin lograr obtener la silylación en las distintas condiciones exploradas. Como segunda estrategia se utilizó cloruro de tert-butildimetilsilil (TBDMSCl). En este caso sí se obtuvo el compuesto silylado deseado y con muy buen rendimiento. Sin embargo, la reacción con la hidracina a partir del compuesto silylado no dio lugar al producto hidracida deseado por lo que nuevamente debió cambiarse la estrategia. Entonces, se volvió a la opción de reacción directa sin silylar empleando CDI como agente acoplante pero se mejoraron los rendimientos de obtención mediante procesos de purificación de los productos en columna, obteniéndose finalmente los ligandos derivados del naftaleno conteniendo grupos -OH en el anillo, también con una adecuada pureza para su caracterización.

Las estructuras de todos los compuestos sintetizados fueron confirmadas en solución por resonancia magnética nuclear de protón y carbono ($^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$) y en estado sólido mediante espectroscopía infrarroja, análisis elemental y espectroscopía de masas.

Para obtener complejos se ensayaron todos los métodos de síntesis directa previstos, empleando solventes de polaridad intermedia que permitieron disolver los ligandos y las sales de iones lantánidos a emplear (por ejemplo DMF, DMSO, alcoholes) y en presencia de diferentes bases (y en distintas relaciones molares) para lograr la deprotonación de los ligandos y favorecer la coordinación. Se realizó la caracterización primaria de los compuestos de coordinación obtenidos mediante espectroscopía IR y análisis elemental de elementos livianos. Además de los iones previstos en esta etapa se emplearon iones Zn y Cd, los cuales también pueden resultar en interesantes propiedades ópticas y los que debido a su carácter diamagnético permiten seguir las reacciones mediante espectroscopía RMN. Si bien los compuestos obtenidos se

caracterizaron primariamente, no fue posible hasta ahora la caracterización estructural completa mediante rayos X por no haberse obtenido cristales adecuados para la realización de estos estudios.

Se exploró además de lo previsto, un método de síntesis alternativo en el que se incluyó una ruta asistida por metal, modificando la secuencia sintética orgánica convencional. En esta nueva ruta se parte de la hidrazida, incorporando a la vez la 2,3-butanodiona monoóxima, una sal del metal y etilendiamina como base (necesaria para deprotonar el ligando y favorecer la coordinación). Esto se probó en uno de los sistemas, obteniéndose exitosamente el complejo deseado en mucho menor tiempo y con buen rendimiento. La caracterización del compuesto obtenido dio idénticos resultados que en el caso de la síntesis convencional.

Se realizaron estudios de luminiscencia en solución y en estado sólido de los ligandos obtenidos. Se exploró también la variación de las propiedades de luminiscencia con el agregado de base, así como la influencia de diferentes solventes.

La interacción de los nuevos ligandos con los iones metálicos para formar complejos se analizó exitosamente en solución mediante espectroscopía UV-vis y de fluorescencia en solventes que permitieran solubilizar tanto a los metales como a los ligandos.

Resultados, análisis y discusión

La síntesis orgánica resultó muy exitosa en cuanto a que pudieron obtenerse los ligandos deseados con adecuados rendimientos y excelente pureza. Si bien el procedimiento de síntesis previsto no resultó adecuado, lo que alargó los tiempos proyectados para esta etapa, se lograron obtener al final excelentes resultados y lo que es más importante se empleó una ruta de síntesis novedosa que por un lado constituye nuevo conocimiento y por otro aporta una opción más verde de trabajo para la obtención de hidracidas aromáticas a partir de los ácidos carboxílicos correspondientes. En línea con esto, los resultados de este trabajo fueron presentados por la becaria en el Brazilian Meeting on Organic Synthesis en 2022. En efecto, se trata de una reacción en un paso en la que se emplea 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) y THF como solvente, además de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y N,N'-diisopropiletilamina (DIPEA) como bases. La reacción se completa en forma exitosa a temperatura ambiente en horas mientras que la preparación clásica en dos pasos implicaba la esterificación y posterior reacción con hidracina, donde cada uno de los pasos requiere condiciones de reflujo de 24 horas y el rendimiento global es menor. Los rendimientos de reacción, una vez ajustadas las condiciones de síntesis y purificación completa de los productos resultaron muy elevados para la síntesis empleando CDI como agente acoplante. Por ejemplo, las hidracidas provenientes de los ácidos 1-naftoico y 2-naftoico se obtienen con rendimientos del orden de 90-95%. También para el caso de las hidracidas que además contienen grupos -OH, las que al inicio dieron rendimientos de reacción realmente muy bajos, pudieron ser optimizados, alcanzando rendimientos de 40-50% y logrando obtener los productos con pureza adecuada para su caracterización orgánica completa. A su vez, a partir de las hidracidas obtenidas por este procedimiento nuevo se prepararon los ligandos finales empleando el procedimiento previsto, que dio lugar a los productos deseados también con rendimiento aceptable y una elevada pureza para su caracterización orgánica completa. En resumen, a partir de los resultados obtenidos en este proyecto se dispone de una ruta de síntesis orgánica adecuada para la obtención de los ligandos propuestos. Y además, al haberse explorado una ruta nueva debido a los problemas encontrados en la ruta convencional, la generación de conocimiento en esta área permite que en este momento se estén finalizando los detalles experimentales para la elaboración de un manuscrito que permita comunicar los resultados obtenidos en una revista internacional referada de la especialidad.

Una vez obtenidos los ligandos, se exploró su comportamiento óptico y se dispone actualmente de información detallada de los perfiles tanto en solución como en estado sólido. Adicionalmente, y aunque no se había previsto inicialmente se realizó el estudio óptico de los potenciales ligandos hidracidas (intermediarios de síntesis de los ligandos finales que se plantearon como objetivo). Los resultados muestran perfiles de emisión de fluorescencia que de acuerdo a lo esperado se modifican dependiendo de la estructura química que presentan. Así por ejemplo los perfiles de los ligandos de un anillo aromático (como las hidracidas derivadas del ácido benzoico) presentan bandas de emisión centradas en 410-420 nm (excitación a 340 nm) mientras que la incorporación de un segundo anillo (como en las hidracidas derivadas del ácido naftoico) la emisión se da en 360-370 nm (excitación a 330 nm), la cual resulta más adecuada para la excitación de los iones lantánidos. De hecho, por ejemplo para la hidracida derivada del ácido 2-naftoico, al agregar en DMF cantidades crecientes de Eu(III) en presencia del ligando y de dos equivalentes de base, se observa además de la emisión asociada al ligando, la aparición de la emisión característica del lantánido en 595 y 616 nm, la que no se observaba en los complejos con ligandos análogos derivados del ácido benzoico. Esta intensidad de emisión es mayor para las relaciones ligando metal en las que se favorece la formación del complejo (hasta una estequiometría de 3 a 1). Asimismo, la incorporación de grupos -OH en los anillos aromáticos también evidencia un corrimiento de las longitudes de onda de excitación y emisión hacia longitudes de onda menores y en general un aumento de la intensidad de fluorescencia. Finalmente, en el caso de los ligandos tipo base de Schiff, los perfiles de fluorescencia en el caso de los derivados del ácido naftoico muestran picos de

emisión en la zona de 450 nm (441 nm para el derivado del ácido 1-naftoico y 458 para el derivado del ácido 2-naftoico), los que también resultan centrados a valores de longitud de onda inferiores a los que se observaron para las correspondientes bases de Schiff con un anillo, de acuerdo a la diferente deslocalización π que presentan. Se realizó asimismo un estudio de la variación de los espectros de excitación y emisión del ligando en solución, haciendo agregados sucesivos de una cantidad conocida de equivalentes de base (etilendiamina). Se observó que a medida que aumenta la cantidad de equivalentes de base presentes en solución, los perfiles de excitación y emisión se modifican, mostrando una evolución diferencial en las bandas de emisión (por ejemplo, en el caso del derivado del ácido 2-naftoico se observa un gran incremento de la fluorescencia y un corrimiento de la banda de emisión), lo que se correlaciona con la deprotonación de los grupos necesarios para la coordinación.

En cuanto a la síntesis de compuestos de coordinación, se trabajó de acuerdo a lo previsto siguiendo una estrategia similar a la reportada [7] y explorando diferentes condiciones de reacción. Se seleccionaron solventes de polaridad intermedia (DMF, DMSO) que permitieron disolver los ligandos y las sales de iones metálicos y se emplearon diferentes bases (y en distintas relaciones molares) así como solventes adicionales que permitieran la cristalización de los productos (alcoholes, acetona). Los resultados muestran la formación de complejos en solución, la que en algunos casos se evidencia por un cambio de color (que coincide con lo observado en los estudios de espectroscopía UV-vis) o de longitud de onda o intensidad de emisión de fluorescencia. La aislación de los complejos sin embargo resultó difícil ya que en general se obtienen compuestos muy solubles que tienden a formar aceites aún ante el agregado de solventes menos polares. Esto impidió hasta el momento la obtención de cristales de calidad adecuada para realizar la caracterización completa mediante difracción de rayos X. A pesar de este inconveniente, se obtuvo resultados muy interesantes en relación a la ruta de síntesis de complejos ya que se comprobó que los mismos pueden ser obtenidos mediante una ruta alternativa asistida por metal. Para ello se modificó la secuencia sintética convencional, a partir de la hidracida incorporando a la vez la 2,3-butanodiona monooxima, con la sal del metal y etilendiamina como base (necesaria para deprotonar el ligando y favorecer la coordinación). Esto dio lugar a la formación exitosa del complejo deseado con alto rendimiento y en un proceso mucho más rápido y que no requiere calentamiento a reflujo de 24h. Nuevamente se trata de una alternativa de síntesis más verde como la desarrollada para la síntesis de las hidracidas. La caracterización primaria realizada mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja y espectroscopía RMN (rediseñado en DMSO), así como toda la caracterización óptica UV-vis y de fluorescencia mostraron idénticos resultados para los complejos obtenidos por ambos métodos. Todos los resultados son asimismo coherentes con la coordinación del ligando al átomo metálico. Esta ruta alternativa, la cual implica la asistencia del metal, resulta novedosa y por ello parte de los resultados fueron presentados en el 7º Encuentro Nacional de Química realizado en 2021. Si bien durante la ejecución del proyecto se dio prioridad a la estrategia originalmente prevista para la síntesis de los complejos de forma de cumplir con lo proyectado, en la actualidad se está explorando con mayor énfasis esta ruta alternativa, la que al aumentar los rendimientos puede ser promisoría para favorecer la cristalización de los compuestos de coordinación que se evidencian en solución pero que han sido hasta el momento difíciles de aislar en forma cristalina.

Conclusiones y recomendaciones

El proyecto se desarrolló en base a lo previsto. Si bien en las primeras etapas, se sufrieron alteraciones del cronograma debido al efecto de la pandemia, sobre todo relacionado con la interrupción de las tareas experimentales en la Universidad de la República, la extensión del plazo solicitada y aprobada por la ANII permitió avanzar hacia completar los objetivos. Por otro lado y como pasa en cualquier investigación, algunas estrategias de trabajo o actividades concretas debieron cambiarse sobre la marcha pero sin que por ello se haya debido cambiar los objetivos específicos.

En cuanto a los logros generales, primero se debe destacar la generación de conocimiento derivada del proceso, en particular la generación de procedimientos novedosos de síntesis, tanto para los compuestos orgánicos como para los compuestos de coordinación, los cuales ya fueron presentados en congresos de la especialidad y serán publicados en revistas internacionales, una vez terminados los detalles que restan. En segundo lugar, se debe mencionar la profundización de la colaboración sinérgica entre los laboratorios de Química Orgánica e Inorgánica, originada en la codirección del trabajo experimental de la becaria. Y en tercer lugar, pero no menos importante, la formación de recursos humanos asociados al proyecto es también destacable. Tanto la contratación de un joven técnico como el apoyo mediante una beca de Maestría, constituyen aportes muy importantes tanto para las personas que lo recibieron, como para el equipo investigador.

Por otro lado, los resultados concretos del proyecto incluyen la síntesis exitosa de 6 nuevos compuestos tipo base de Schiff conteniendo grupos cromóforos así como grupos coordinantes para ser empleados como ligandos de iones lantánidos (u otros). Los nuevos compuestos cuentan con un procedimiento reproducible de síntesis que permite obtenerlos con elevada pureza y fueron caracterizados completamente mediante análisis elemental y espectroscopía RMN, IR y de masas. Los

complejos de iones lantánidos pueden obtenerse en solución mediante reacción directa en presencia de base y su formación se evidencia mediante espectroscopía UV-vis y de fluorescencia. Los compuestos intermedios obtenidos (hidracidas) también forman complejos en solución con los iones metálicos ensayados. Los complejos no pudieron aislarse en forma de monocristales por lo que no se realizó la caracterización por difracción de rayos X. Los resultados de los estudios ópticos muestran que los derivados del ácido naftoico y aquellos ligandos que tienen grupos -OH adicionales presentan perfiles más adecuados para la sensibilización de los iones metálicos.

Referencias bibliográficas

- 1) Y. Kitagawa, R. Ohno, T. Nakanishi, K. Fushimia, Y. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 31012-31016
- 2) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 926-940
- 3) J. C. G. Bunzli, *Coordination Chemistry Reviews* 293–294 (2015) 19–47
- 4) F. Li, H. Yang, H. Hu, *Rare Earth Coord. Chem. Fundamentals and Applications* (2010) Wiley and Sons (Asia)
- 5) R. Puentes, J. Torres, C. Kremer, J. Cano, F. Lloret, D. Capucci, A. Bacchi, *Dalton Transactions*, 45, 5356–5373 (2016)
- 6) F. Igoa, S. Martínez, K. P. S. Zanoni, J. Castiglioni, L. Suescun, J. González-Platas, A. S. S. de Camargo, C. Kremer, J. Torres, *CrystEngComm* 20 (2018) 4942-4953
- 7) S. Martínez, F. Igoa, I. Carrera, G. Seoane, N. Veiga, A. S. S. De Camargo, C. Kremer, J. Torres, *Journal of Coordination Chemistry* 71 (2018) 874-889
- 8) G. Xiao, M. Li, F. Luan, S. Li, G. Li, Y. Kuang, D. Guo, *Dyes and Pigments* 168 (2019) 84–92
- 9) Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya, Z. Yoshida, *J. AM. CHEM. SOC.* 130 (2008) 13867–13869
- 10) V. V. Utochnikova, N. P. Kuzmina, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 42 (2016) 679–694
- 11) Y. Ma, Y. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 972–990
- 12) F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der To, J. W. Verhoevenb, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 13 (1998) 141-144
- 13) M. Andruh, *Dalton Trans.* 44 (2015) 16633–16653
- 14) X. Yang, R. A. Jones, S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* (2014) 273–274
- 15) M. Hasegawa, H. Ohmagari, H. Tanaka, K. Machida, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 50(2022) 100484-100511
- 16) G. Mendoza-Sarmiento, F. Igoa, L. Suescun, J. Torres, C. Kremer, *Inorganic Chemistry Communications* 119 (2020) 108067-108080

Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. (CC BY-NC-ND)