



Facultad de Química



Universidad de Murcia

Departamento de Química Inorgánica

**NUEVOS COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) Y COBRE(II) CONTENIENDO  
EL LIGANDO (3,5-DIMETIL)PIRAZOLILBORATO.  
MAGNETISMO, LUMINISCENCIA Y REDES SUPRAMOLECULARES**

TESIS DOCTORAL

CON MENCIÓN DE DOCTORADO EUROPEO

LUISA LÓPEZ BANET

MURCIA, 2012



***NUEVOS COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) Y COBRE(II) CONTENIENDO  
EL LIGANDO (3,5-DIMETIL)PIRAZOLILBORATO.  
MAGNETISMO, LUMINISCENCIA Y REDES SUPRAMOLECULARES***

Memoria presentada en la Facultad de  
Química de la Universidad de Murcia  
para optar al Grado de Doctora en  
Química con Mención de Doctorado  
Europeo por:

**LUISA LÓPEZ BANET**



*Con la finalidad de optar a la mención de Doctorado Europeo, se incluye al final de la Memoria un resumen en inglés, en el que se detallan los objetivos de la Tesis, el desarrollo experimental, los resultados obtenidos y la bibliografía, de la misma forma que se indica en la versión en castellano.*





UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

Dña. María Dolores Santana Lario  
y D. Gabriel García Sánchez,  
Catedráticos de Química Inorgánica  
de la Universidad de Murcia

**AUTORIZAN**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “**Nuevos complejos de níquel(II) y cobre(II) conteniendo el ligando (3,5-dimetil)pirazolilborato. Magnetismo, luminiscencia y redes supramoleculares**”, realizada por Dña. Luisa López Banet, bajo nuestra inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctora por la Universidad de Murcia.

Murcia, a 20 de julio de 2012

*María Dolores Santana Lario*

*Gabriel García Sánchez*

**Facultad de Química**  
**Departamento de Química Inorgánica**  
Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia  
T. 868 887 764 – F. 868 887 455 – Fax 868 884 148  
[www.um.es/qinorg/](http://www.um.es/qinorg/)



Antes de comenzar a describir este trabajo, quiero agradecer a tantas personas su esfuerzo y dedicación, sin los que habría sido imposible obtener estos resultados, además de contribuir considerablemente a mi formación personal e investigadora.

La primera de ellas es mi directora de Tesis, la profesora María Dolores Santana Lario, con quien más horas he dedicado a inventar, resolver dudas e intentar descubrir lo que teníamos entre manos. Sin embargo, el agradecimiento no queda en lo profesional, ya que también me ha comprendido y aconsejado en todo cuanto he necesitado todo este tiempo y me ha ofrecido su apoyo constantemente.

Me gustaría dar las gracias al Profesor Gabriel García Sánchez por su ayuda para poder comenzar con este reto químico, con los infinitos trámites burocráticos y el interés que siempre ha mostrado tanto por mi trabajo como por mis inquietudes.

No sería capaz de agradecer lo suficiente al Profesor Luis Lezama Diago, de la Universidad del País Vasco, las aportaciones realizadas para esta Tesis. A pesar de que nunca en la carrera me llamó especialmente la atención el magnetismo, gracias a Luis he aprendido a manejar el famoso “magnetómetro”, a realizar cientos de medidas, saber ajustar, aprender EPR, preparar compuestos de cobre(II), etc etc. Además, quisiera dar las gracias al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco por su recibimiento y haber hecho de mi estancia en Bilbao un gran recuerdo, tanto profesores (Maite, Teófilo Rojo y Pascual Román) como compañeros (Amaia Iturrospe, Idoia, Javi, Sonia, Eider, Ricardo y Ana de Granada).

Al profesor Jean-Pierre Costes, gran investigador y magnífica persona, así como al grupo de investigación al que pertenece, “Molecular, Supramolecular and Biomimetic Materials”, por el trato recibido durante mi estancia en el Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Toulouse, Francia.

A la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, por haber financiado esta tesis, así como las estancias.

Quiero agradecer a todos los miembros y compañeros del Departamento de Química Inorgánica por todo el tiempo que he compartido con ellos. En especial, a Gregorio Sánchez, por haber contado conmigo para todas las experiencias divulgativas que tanto he disfrutado, desde la Semana de la Ciencia y la Tecnología hasta los experimentos con nitrógeno líquido; a Venancio Rodríguez, por haberme enseñado a utilizar todos los aparatos del laboratorio, programas informáticos y, en definitiva, todas las cuestiones prácticas; a Antonio Donaire, por colaborar en las medidas de RMN y ayudarme en los trámites finales de la tesis; a Gregorio López, a Concha de Haro, a Consuelo Vicente, a José Ruiz, a Joaquín García, a Natalia Cutillas...; al resto de profesores de Química Inorgánica, a Isabel Saura; a mis compis de laboratorio, M<sup>o</sup> José

Piernas (excelente persona y compañera, me ha encantado compartir contigo tantos momentos de luminiscencia, magnetismo y espectroscopias varias), Rocío, M<sup>a</sup> Luisa, Virginia, Laura, Marina, Carmina, M<sup>a</sup> Dolores Villa, ...; a "mis alumnos" internos, José Javier, Lauren, Juan Pablo, Raúl, Mario, José Miguel, Ana (con la que salió el primer hidroxocomplejo)...; y a todos los becarios del departamento, Juan, Roberto, M<sup>a</sup> José Oliva, Verónica, Paco y Fabio Juliá, Antonio Abellán, Antonio Jesús, José Antonio, ...

A mis amigos del Departamento de Química-Física (y casi el mío), con los que he podido contar tantas veces, dentro y fuera de la Facultad... Jose Ginés, Ricardo, Ana, Miguel, José Pedro Cerón (por ofrecerte con los informes), Álvaro...; entre los que se encuentran mis mejores amigos de la carrera, Edu, Encarni y Carmen, además de los no químico-físicos, Rosalía y Jose María; a Yésica y Kike,...

A mis AMIGAS, Natalia (por estar siempre), Noelia (y Edu), Estefa, Verónica, María, Vicky, Mari, Consu, Marta Zapata, Estefanía, Eva Lusina, Marta Saavedra, Lali,...; los de la playa; a Nico, por estar ahí en todos los momentos; a mis compis de VSO, especialmente Mónica, Cristina y Jose Miguel, ...

A toda mi familia, pero muy especialmente a mi padre, porque sin él habría sido todo muy difícil; a mi hermana, que aguanta todos mis líos; a mis tíos, Carmen y Enrique, por todo el esfuerzo que han hecho por mí; a mi tía Dori y mi abuelito, siempre dispuestos a ayudar; a mi primo Kike por estar pendiente de mí; a mi hermano Damián, un campeón, a Gaby;

Y casi de mi familia (pero más yo de la suya) a Marina (mi Ma) y a sus padres, porque no quedan personas como ellos y les tengo mucho que agradecer.

A Álvaro, por sus consejos para esta Tesis y por ser el mejor compañero, tanto en Murcia como en Granada, Polonia o Eslovaquia.

A mi abuela, por todo lo que he aprendido de ella y tanto nos ha ofrecido.

Y por último, a la persona más importante y más luchadora, de la que no podría decir todo lo que se merece... mi madre, que todo lo que ha hecho siempre ha sido pensando en sus hijas y todo se lo debo a ella.

***A mi madre***



# ÍNDICE



## Capítulo I: Introducción

<b>I. 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
I.1.1. LA QUÍMICA DE LOS ESCORPIONATOS.....	3
I.1.2. PROPIEDADES GENERALES DE LOS HIDROXOCOMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN .....	7
<b>I. 2. TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS</b> .....	<b>10</b>
I. 2. 1. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	10
I. 2. 2. LUMINISCENCIA .....	14
<i>Características de la luminiscencia</i> .....	16
I. 2. 3. MAGNETISMO .....	19
<i>Susceptibilidad magnética</i> .....	20
<i>Ecuación de Van-Vleck</i> .....	21
<i>Ley de Curie-Weiss</i> .....	22
<i>Hamiltoniano de espín</i> .....	24
<i>Tratamiento fenomenológico</i> .....	27
I. 2. 3. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR/RPE).....	29
<i>Aspectos experimentales de la resonancia paramagnética electrónica</i> .....	32
<i>Acoplamiento hiperfino</i> .....	32
<i>Anisotropía</i> .....	33
<b>I. 3. OBJETIVOS DE LA TESIS</b> .....	<b>35</b>
<b>I. 4. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>37</b>

## Capítulo II: Complejos dinucleares de Ni(II) y Cu(II) con puentes de aniones de fósforo

<b>II. 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>43</b>
II.1.1. OBJETIVOS .....	43
II.1.2. COMPUESTOS CON ÉSTERES DE FOSFATO Y MODELOS DEL CENTRO ACTIVO DE LA FOSFOTRIESTERASA.....	44
II.1.3. COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL(II) Y COBRE(II) PENTACOORDINADOS.....	47
II.1.4. ASPECTOS CONFORMACIONALES DEL ESTADO SÓLIDO .....	48
<b>II. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>49</b>
II.2.1. LIGANDOS COMERCIALES .....	49
II.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....	50
<b>II. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>51</b>
II.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	51
II.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	54
II.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	59
II.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN .....	61

## ÍNDICE

---

II.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	65
<i>Estructura del complejo 1</i> .....	67
<i>Estructura del complejo 2</i> .....	69
<i>Estructura del complejo 3</i> .....	71
<i>Estructura del complejo 4</i> .....	73
<i>Estructura del complejo 5</i> .....	75
<i>Estructura del complejo 10</i> .....	78
<b>II.4. ASPECTOS CONFORMACIONALES DE LAS ESTRUCTURAS DEL ESTADO SÓLIDO .....</b>	<b>79</b>
II.4.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL .....	80
II.4.2. CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS .....	80
II.4.3. PREFERENCIAS CONFORMACIONALES .....	82
II.4.4. CÁLCULOS DE MECÁNICA MOLECULAR .....	85
<b>II.5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....</b>	<b>90</b>
II.5.1. TRATAMIENTO DE LOS DATOS MEDIANTE EL MÉTODO DE GINSBERG .....	91
II.5.2. MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS .....	99
<b>II.6. MEDIDAS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....</b>	<b>102</b>
<i>Resonancia paramagnética electrónica de los complejos de cobre(II) con ligandos fosfato puente</i> .....	103
<b>II.7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>105</b>

## Capítulo III: Redes supramoleculares con complejos de Ni(II)

<b>III. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>111</b>
III.1.1. OBJETIVOS .....	111
III.1.2. DISEÑO DE SENSORES O RECEPTORES DE ANIONES Y REDES SUPRAMOLECULARES BASADAS EN ENLACES DE HIDRÓGENO .....	111
<b>III. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....</b>	<b>114</b>
III.2.1. COMPLEJOS HALF-SANDWICH QUE FORMAN PUENTES DE HIDRÓGENO .....	114
III.2.1. COMPLEJOS QUE FORMAN PARTE DE REDES SUPRAMOLECULARES .....	115
<b>III. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....</b>	<b>117</b>
III.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	117
III.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	119
III.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	121
III.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN .....	122
III.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	134
<b>III. 4. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>145</b>

## Capítulo IV: Propiedades magnéticas de oxamidato-complejos de Ni(II) y Cu(II)

<b>IV. 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>149</b>
IV.1.1. OBJETIVOS .....	149
IV.1.2. PROPIEDADES DEL DIANIÓN OXAMIDATO .....	149
IV.1.3. DISOCIACIÓN ÁCIDA DE AMIDAS PROMOVIDA POR UNIÓN METÁLICO .....	151
IV.1.4. PROPIEDADES DE LOS OXAMIDATO-COMPLEJOS .....	152
IV.1.4.1. <i>Propiedades ácido-base</i> .....	153
IV.1.4.2. <i>Cambio conformacional cis-trans</i> .....	153
IV.1.4.3. <i>Comportamiento electroquímico de complejos metálicos conteniendo oxamidatos</i> .....	154
IV.1.5. COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL CONTENIENDO PUENTES OXAMIDATO .....	155
IV.1.6. COMPLEJOS DINUCLEARES DE COBRE CON PUENTES OXALATO, OXAMATO Y OXAMIDATO .....	162
<b>IV.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>164</b>
IV.2.1. LIGANDOS OXAMIDA .....	164
IV.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....	165
<b>IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>166</b>
IV.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	167
IV.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	168
IV.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	170
IV.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN .....	172
IV.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	175
<i>Estructura del complejo 37</i> .....	175
<i>Estructuras de los complejos 29, 30 y 32</i> .....	176
<b>IV.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS</b> .....	<b>178</b>
<b>IV.5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>185</b>

## Capítulo V: Complejos luminiscentes de Ni(II) y derivados de la 8-hidroxiquinoleína

<b>V. 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>191</b>
V.1.1. OBJETIVOS .....	191
V.1.2. COMPLEJOS LUMINISCENTES DE NÍQUEL(II) CONTENIENDO DERIVADOS DE LA 8-HIDROXIQUINOLEÍNA .....	191
<b>V. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>192</b>
V.2.1. LIGANDOS COMERCIALES .....	193
V.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....	193

## ÍNDICE

---

<b>V. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>194</b>
V.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	194
V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	195
V.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	197
V.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN .....	200
V.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	203
<b>V.4. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS: LUMINISCENCIA</b> .....	<b>206</b>
<b>V.5. ESTUDIOS TEÓRICOS</b> .....	<b>208</b>
<b>V.6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>216</b>

## Capítulo VI: Detección de cationes de interés biológico

<b>VI. 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>221</b>
VI.1.1. OBJETIVOS .....	221
VI.1.2. PROPIEDADES DE COMPLEJOS CONTENIENDO LIGANDOS BENZAZOLES .....	221
VI.1.3. COMPLEJOS LUMINISCENTES PARA LA DETECCIÓN DE CATIONES DE INTERÉS BIOLÓGICO .....	222
VI.1.4. MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE PROTÓN .....	223
<b>VI. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>224</b>
VI.2.1. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS .....	224
<b>VI. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS</b> .....	<b>226</b>
VI.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	226
VI.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	227
VI.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE .....	230
VI.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN .....	232
VI.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	235
Estructura del complejo 60 .....	235
Estructura del complejo 62 .....	237
Estructura del complejo 65 .....	238
<b>VI.4. LUMINISCENCIA</b> .....	<b>240</b>
VI.4.1. ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN .....	240
VI.4.2. DETECCIÓN DE CATIONES DE INTERÉS BIOLÓGICO .....	245
<b>VI.5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>253</b>

## Capítulo VII: Experimental

<b>VII. 1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>257</b>
--	------------

# ÍNDICE

VII.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL .....	257
VII.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	257
VII.1.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	258
VII.1.4. ESPECTROSCOPIA VISIBLE-ULTRAVIOLETA .....	259
VII.1.5. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	259
VII.1.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL .....	260
VII.1.7. MEDIDAS DE LUMINISCENCIA .....	261
VII.1.8. MEDIDAS DE MAGNETISMO .....	262
VII.1.9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE ESPIN ELECTRÓNICO .....	263
<b>VII.2. CÁLCULOS TEÓRICOS DE MECÁNICA MOLECULAR .....</b>	<b>264</b>
<b>VII.3. CÁLCULOS DE DFT .....</b>	<b>265</b>
<b>VII.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS .....</b>	<b>265</b>
VII.4.1. PREPARACIÓN DE LOS HIDROXOCOMPLEJOS .....	265
VII.4.1.1. PREPARACIÓN DE $K[Tp^*]$ .....	265
VII.4.1.2. PREPARACIÓN DE $[Tp^*MOAc]$ $M = Ni, Cu$ .....	266
VII.4.1.3. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$ , $M = Ni, Cu$ .....	267
VII.4.2. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(M-O_2P(OR)_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO FOSFÓRICO CORRESPONDIENTE .....	267
VII.4.3. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(M-O_2PR_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO DIALQUIL O DIARIL FOSFÍNICO CORRESPONDIENTE .....	268
VII.4.4. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(M-O_2PR_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO DIALQUIL O DIARIL FOSFÓNICO CORRESPONDIENTE .....	269
VII.4.5. COMPLEJOS HALF-SANDWICH .....	270
VII.4.5.1. Síntesis de los complejos $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(H_2O)]\{[(EtO)_2PO_2]\}$ y $\{Tp^*Ni-$ $(Hpz^*)_2[(BuO)_2P(O)OH]\}\{(BuO)_2PO_2\}$ .....	270
VII.4.5.2. Síntesis de los complejos $[Tp^*_2Ni]$ y $\{[Tp^*Ni]_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)\}$ .....	270
VII.4.5.3. Síntesis del complejo $[Tp^*Ni(Hpz^*)(H_2O)_2]\{[(EtO)_2PO_2]\}$ .....	271
VII.4.6. COMPLEJOS QUE FORMAN PARTE DE REDES SUPRAMOLECULARES .....	271
VII.4.7. PREPARACIÓN DE LAS OXAMIDAS Y NUEVOS COMPLEJOS .....	272
VII.4.7.1. Preparación de las oxamidas $N,N'$ -bis(sustituidas), $(CONHR')_2$ .....	272
VII.4.7.2. Preparación de los complejos conteniendo oxamidas .....	273
VII.4.7.3. Preparación de los complejos con ligandos tipo oxina .....	274
VII.4.7.4. Preparación de los complejos con ligandos derivados de benzimidazol .....	274
<b>VII.5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>276</b>

## Capítulo VIII: Conclusiones

<b>VIII. CONCLUSIONES .....</b>	<b>279</b>
---------------------------------	------------

### Abstract

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>283</b>
------------------------------	------------

# ÍNDICE

---

1.1. HYDROXOCOMPLEXES AS VERSATILE STARTING MATERIALS .....	283
1.2. OBJECTIVES .....	285
<b>2. DINUCLEAR NICKEL(II) AND COPPER(II) COMPLEXES CONTAINING PHOSPHORUS ANIONS .....</b>	<b>286</b>
2.1. INTRODUCTION .....	286
2.2. RESULTS AND DISCUSSION .....	288
<i>Synthesis of the complexes</i> .....	288
<i>Infrared data of the complexes</i> .....	289
<i>Nuclear Magnetic Resonance of the complexes</i> .....	291
<i>Solid state structures of the complexes</i> .....	293
<i>Magnetic properties of nickel(II) phosphate complexes</i> .....	296
<i>Electronic Paramagnetic Resonance of copper(II) phosphate complexes</i> .....	297
<b>3. NETWORKS BASED ON HYDROGEN-BONDS CONTAINING PHOSPHORUS ANIONS AND TRIS(3,5-DIMETHYLPYRAZOLYL)BORATE NICKEL(II) MOIETIES .....</b>	<b>299</b>
3.1. INTRODUCTION .....	299
3.2. RESULTS AND DISCUSSION .....	301
<i>Synthesis of the complexes</i> .....	301
<i>Structural description</i> .....	304
<i>Paramagnetic <sup>1</sup>H-NMR spectra</i> .....	310
<b>4. DINUCLEAR NICKEL(II) AND COPPER(II) OXAMIDATE COMPLEXES AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES .....</b>	<b>314</b>
4.1. INTRODUCTION .....	314
4.2. RESULTS AND DISCUSSION .....	316
<i>Synthesis of the complexes</i> .....	316
<i>Infrared data of the complexes</i> .....	317
<i>Solid state structures of the complexes</i> .....	318
<i>Magnetic properties of nickel(II) and copper(II) oxamidate</i> .....	319
<b>5. PENTACOORDINATE NICKEL(II) LUMINESCENT COMPLEXES CONTAINING TRIS(PYRAZOLYL)BORATE AND QUINOLINATE-TYPE LIGANDS: MLCT IDENTIFICATION BY TD-DFT CALCULATIONS .....</b>	<b>322</b>
5.1. INTRODUCTION .....	322
5.2. RESULTS AND DISCUSSION .....	323
<i>Synthesis of quinolate complexes</i> .....	323
<i>Description of the crystal structures</i> .....	324
<i>Photophysical properties</i> .....	325
<i>TD-DFT calculations</i> .....	327
<b>6. DETECTION OF BIOLOGICAL INTEREST CATIONS BY LUMINESCENT PENTACOORDINATE NICKEL(II) AND COPPER (II) COMPLEXES .....</b>	<b>328</b>
6.1. INTRODUCTION .....	328
6.2. RESULTS AND DISCUSSION .....	329
<i>Synthesis of new complexes</i> .....	329
<i>Paramagnetic <sup>1</sup>H-NMR spectra</i> .....	330
<i>Crystal structures</i> .....	332
<i>Photophysical properties</i> .....	333
<i>Detection of biological importance cations</i> .....	336
<b>7. CONCLUSIONS .....</b>	<b>338</b>
<b>8. REFERENCES .....</b>	<b>340</b>

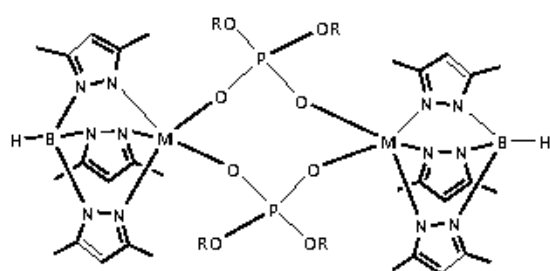
## Anexos

<i>ANEXO A. ESPECTROS DE MASAS</i> .....	<i>349</i>
<i>ANEXO B. ESPECTROS DE INFRARROJO</i> .....	<i>375</i>
<i>ANEXO C. ESPECTROS DE RMN</i> .....	<i>411</i>
<i>ANEXO D. DATOS CRISTALOGRÁFICOS</i> .....	<i>433</i>
<i>ANEXO E. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE</i> .....	<i>447</i>

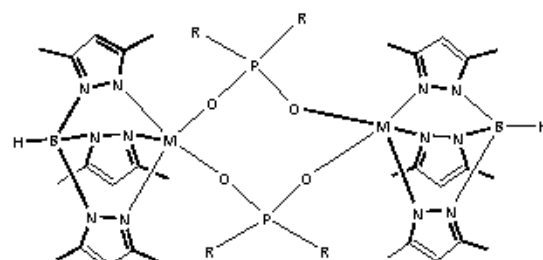


# **ÍNDICE DE COMPUESTOS**

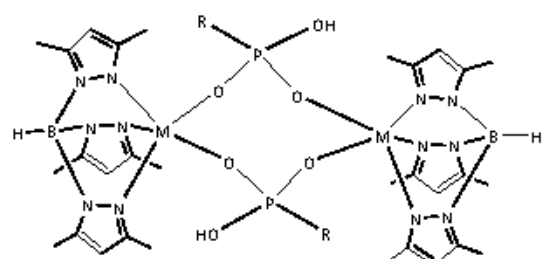




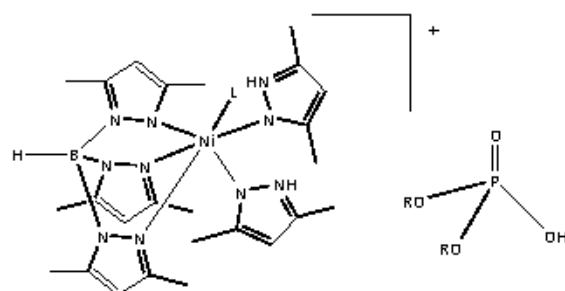
M = Ni(II), R = Me (1), Et (2), Bu (3), Ph (4), 4-NO<sub>2</sub>-Ph (5)  
M = Cu(II), R = Me (6), Et (7), Bu (8), Ph (9), 4-NO<sub>2</sub>-Ph (10)



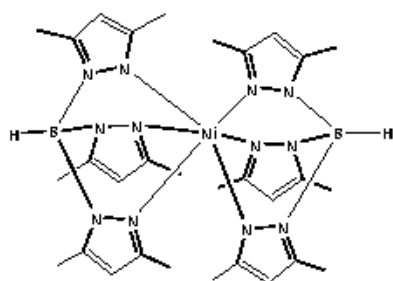
M = Ni(II), R = Me (11), Ph (12); M = Cu(II), R = Me (13), Ph (14)



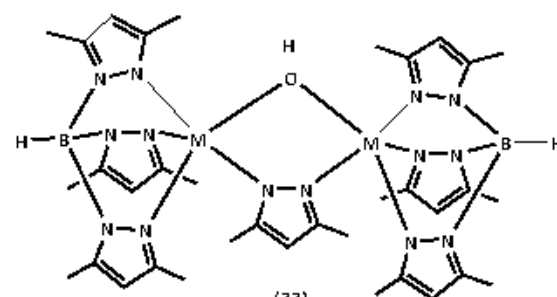
M = Ni(II), R = Me (15), Ph (16); M = Cu(II), R = Me (17), Ph (18)



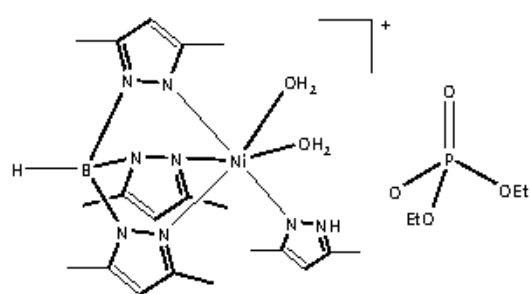
R = Et, L = H<sub>2</sub>O (19); R = Bu, L = (RO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (20)



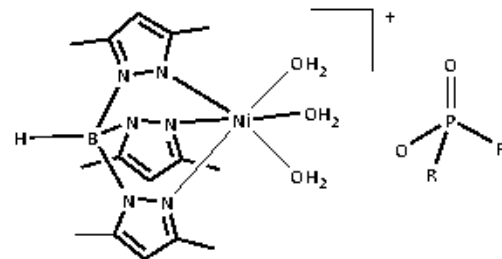
(21)



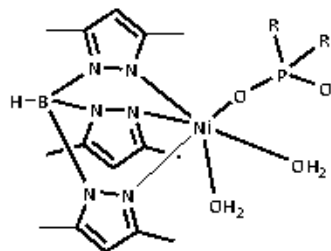
(22)



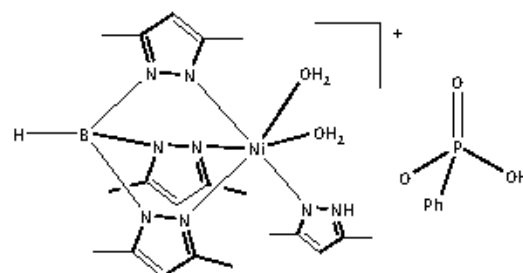
(23)



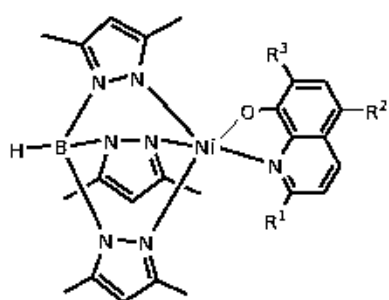
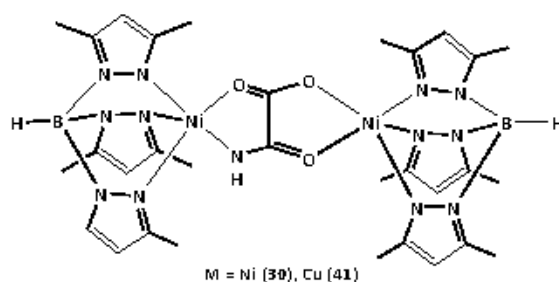
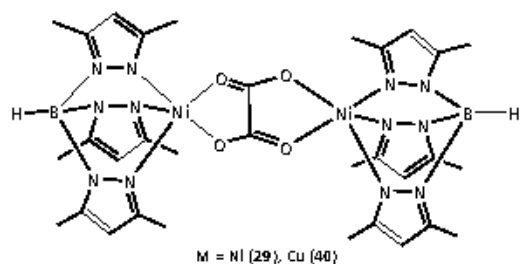
R = nBuO (24), p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (25), Me (26)



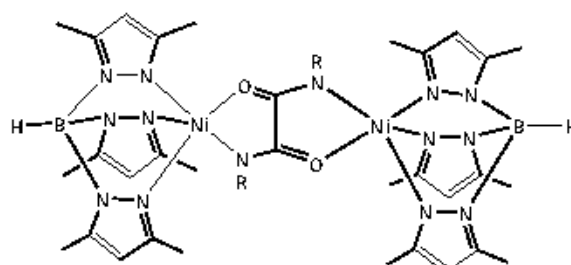
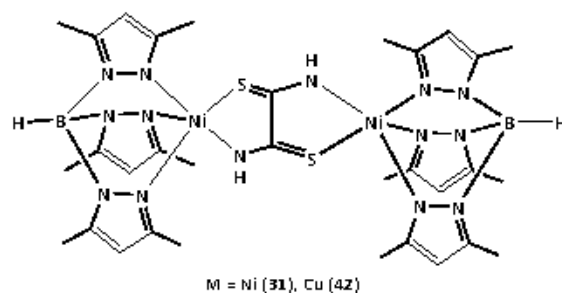
R = Me (27)



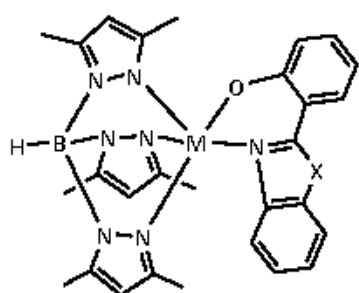
(28)



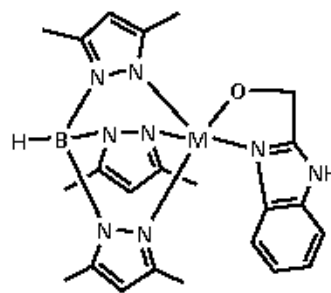
Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
51	H	H	H
52	CN	H	H
53	Me	H	H
54	NH <sub>2</sub>	H	H
55	H	NO <sub>2</sub>	H
56	H	Cl	Cl
57	H	Br	Br
58	H	I	I
59	H	Me	Me



M = Ni, R = H (32), Me(33), iPr (34), Ph (35),  
2-Cl-Ph (36), 4-Cl-Ph (37), 2-OMe-Ph (38), 4-OMe-Ph (39)  
M = Cu, R = H (43), Me(44), iPr (45), Ph (46),  
2-Cl-Ph (47), 4-Cl-Ph (48), 2-OMe-Ph (49), 4-OMe-Ph (50)



M = Ni, X = NH (60), O (61), S (62)  
M = Cu, X = NH (64), O (65), S (66)



M = Ni (63), Cu (67)

# **CAPÍTULO I**

## **Introducción**



## I. 1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo está destinado a contextualizar el presente trabajo de tesis doctoral, comenzando con una breve historia de la química de los ligandos escorpionato, que van a formar parte de todos los nuevos complejos preparados, y posterior descripción de los que van a ser utilizados como reactivos de partida; los hidroxocomplejos de níquel y cobre. Además, se comentarán los aspectos más importantes de las técnicas de caracterización magnética y luminiscente, relacionados con los resultados que serán presentados en posteriores capítulos. Por último, comentaremos los objetivos que nos propusimos en el desarrollo de este trabajo.

### I.1.1. LA QUÍMICA DE LOS ESCORPIONATOS

La química de los polipirazolilboratos/escorpionatos constituye un área muy amplia y continuamente en crecimiento. Se han publicado miles de artículos sobre los polipirazolilboratos, así como complejos de setenta elementos de la tabla periódica.<sup>1</sup>

El profesor Swiatoslaw Trofimenko, trabajando con Du Pont a finales de 1959, decidió ocuparse de la química de boro y pirazol. En aquella época, Fred Hawthorne había publicado una comunicación sobre la reacción de trietilborano con acetilacetona, la cual daba lugar a un compuesto bastante estable, donde el grupo dietilboril había tomado el lugar del puente de hidrógeno quelato.<sup>2</sup> En otras palabras, el catión dietilborilo había adoptado el papel de “metaloide”.

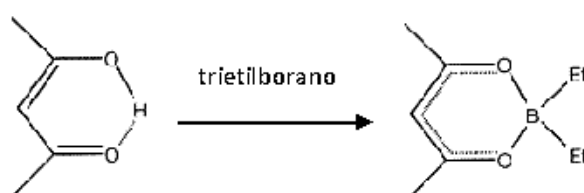


Fig. 1. Síntesis de dietilborilacetilacetona.

Trofimenko pensó que sería bastante interesante explorar tal puente  $BR_2$  en su contexto intermolecular, siendo la molécula elegida aquella que contiene un dímero de pirazol con hidrógeno puente. Considerando las tres posibles unidades puente: el hidrógeno, el metal y un grupo  $BR_2$ , pueden tener lugar seis diferentes posibilidades para los dos puentes. Si se fija un grupo  $BR_2$ , en el otro lado puede haber otro grupo  $BR_2$ , un metal o un hidrógeno. Estas combinaciones pueden ser reconocidas como un "pirazabol", un complejo metálico escorpionato, y un escorpionato ácido libre, respectivamente, como se indica en la siguiente figura.

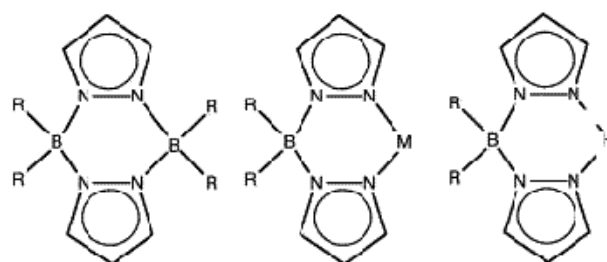


Fig. 2. Imágenes de pirazabol, complejo escorpionato y escorpionato ácido libre.

En primer lugar, Trofimenko se propuso la preparación del tris(pirazolil)borano  $B(pz)_3$ , el cual, como un 1,3-dipolo, era de esperar que dimerizara al 4,4,8,8-tetrakis(pirazolil)pirazabol,  $(pz)_2B(pz)_2B(pz)_2$ , que sería un buen agente quelatante difuncional formador, entre otros, del complejo catiónico  $[(\eta^3\text{-alil})Pd(pz)_2B(pz)_2B(pz)_2Pd((\eta^3\text{-alil})]^2+$ .

La atención se centró, a continuación, en el nuevo sistema de polipirazolilboratos, preparándolos por reacción de pirazol con el ion borohidruro, sintetizando mediante control por temperatura los bis, tris y tetrakis-pirazolilboratos, explorando sus químicas de coordinación con iones de la primera serie de transición, aislándolos mediante ataque de los ácidos libres y usándolos para preparar sales de tetraalquilamonio.<sup>4</sup> En el estudio de la reacción de  $KBH_4$  con distintos pirazoles sustituidos, resultó que la reacción de 3,5-dimetilpirazol y de otros pirazoles 3,5-disustituidos, se detiene en el compuesto tris.<sup>5</sup> Don Eaton y Meter Jesson unieron su esfuerzo estudiando los aspectos físicos de los nuevos compuestos y encontraron ejemplos interesantes de equilibrio de espín en complejos de hierro(II).<sup>6</sup> El estudio

continuó con la exploración de los polipirazolilboratos en complejos conteniendo otros ligandos adicionales como carbonilos, olefinas,  $\eta^3$ -alilos<sup>5,7</sup> nitrosilos, grupos azoarilo,<sup>8</sup> en otras palabras, el mundo de los complejos half-sandwich y los nuevos ligandos tris(pirazolil)borato llegaron a comportarse, de muchas maneras, como dadores de seis electrones tricoordinados y con una carga negativa que recordaba a los ligandos Cp, mientras que los bis-ligandos podrían ser considerados análogos al ion acetilacetato,  $M[acac]_2$ , los compuestos  $M[R_2B(pz)_2]_2$  fueron siempre monómeros. Sin embargo, la mayor parte de la investigación se produjo con los ligandos tridentados trispirazolilboratos  $[HB(pz)_3]$  y, especialmente, con el  $[HB(3,5-Me_2pz)_3]$ . De esta primera etapa se concluyó que estos “modestos” efectos estéricos, los de los metilos, jugaban un importante papel en la química de los polipirazolilboratos. Por ejemplo, mientras el anión  $[Mo[HB(pz)_3](CO)_3]^-$  reaccionaba rápidamente a temperatura ambiente con haluro de alilo, el  $[Mo[HB(3,5-Me_2pz)_3](CO)_3]^-$  era inerte.

El estudio continuó con la segunda generación de ligandos polipirazolilborato, sintetizando aquellos con sustituyentes t-butilo y fenilo en la posición 3, debido a que la química de estos ligandos, con iones metálicos de la primera serie de transición, está dominada por la formación de complejos  $ML_2$ , trabajo realizado en colaboración con Jeff Thompson.<sup>9</sup> Los complejos del tipo  $ML(X)$  son, en general, inestables y dan lugar a reacciones de intercambio para formar compuestos  $ML_2$  y  $MX_2$ , por lo que la introducción de grupos fenilo o tert-butilo en la posición 3 del anillo de pirazol, hace que sea imposible la formación de los complejos  $ML_2$ .<sup>10</sup> Por tanto, los efectos estéricos introducen una nueva variante en la química de los polipirazolilboratos.

Con Dave Curtis, en 1983,<sup>11</sup> se introdujo la útil abreviatura “Tp” para el ligando trispirazolilborato  $HB(pz)_3$ , y Trofimenko creó, en 1993, una nomenclatura sistemática,<sup>12</sup> a la cual se podrían adaptar la mayor parte de los tipos de sustitución en el ligando Tp, que facilitaría enormemente la formulación de los complejos con este ligando. Para el caso del ligando más utilizado,  $Tp^{Me_2}$ , la alternativa preferida es  $Tp^*$ . El término “escorpionato” se introdujo por la necesidad de visualizar la coordinación de esta clase de ligando, que no mostraba el nombre sistemático de “poly(pirazol-1-il)boratos”. Buscando una analogía en la naturaleza, se introdujo inicialmente el término

“bradypate” haciendo referencia al animal “Bradypus tridactylus” cuyas extremidades poseen tres dedos. Desafortunadamente, la orientación de las tres es idéntica, lo cual no reflejaba el modo de coordinación deseado del ligando  $Tp$ . Entonces, Trofimenko pensó el ejemplo del escorpión, pues podría ser una analogía casi ideal, especialmente teniendo en cuenta que la tercera posición de coordinación no es en absoluto obligatoria, sino opcional, como ocurre en el caso de los complejos en los que el  $Tp$  es  $\kappa^2$ .

Una familia diferente de ligandos  $Tp$  contenía sustituyentes 3-isopropilo,<sup>13</sup> existiendo un obstáculo estérico entre los ligandos 3-t-butilo y el 3-metilo, originando un gran número de especies interesantes. Por otro lado, esto permitió el aislamiento de complejos del tipo  $LMX$ , pues en los casos anteriores se formaban compuestos octaédricos del tipo  $L_2M$ , aunque estos siempre estaban acompañados por reagrupamiento del ligando, el cual podría ser borotrópico o metalotrópico, convirtiendo un sustituyente 3-isopropilo en su 5-isómero. Este hecho, en ocasiones indeseable, podría ser obviado mediante el uso de un ligando  $Tp$  derivado de 3,5-diisopropilpirazol, el cual impide tal reagrupamiento total o parcialmente.<sup>14</sup> El ligando  $Tp$  3,5-diisopropilo fue extensamente utilizado por Nobumasa Kitajima y su sucesor Munetaka Akita.<sup>15</sup>

Otro nuevo ligando  $Tp$  interesante se basa en el tribromopirazol.<sup>16</sup> El ángulo del cono  $Tp^{Br_3}$  era similar al del  $Tp^*$ , pero el comportamiento del ligando era electrónicamente bastante diferente, debido a los nueve bromos retiradores de electrones. También fue el único ligando  $Tp$  conocido desprovisto de enlaces  $C-H$ , y por ello resulta adecuado para el estudio por espectroscopia infrarroja de ligandos tipo hidrocarburo. Su complejo de cobre(I) era marcadamente activo en catálisis de activación de  $C-H$ , como ha demostrado Pedro Pérez.<sup>17</sup>

Actualmente, el ligando hidrottris(pirazolil)borato ( $Tp^R$ ) se usa ampliamente en el diseño de moléculas funcionales, catálisis asimétrica, diseño de dispositivos electrónicos moleculares y química biomimética.<sup>18</sup>

Por otro lado, los ligandos tris(pirazolilborato) son interesantes por sus numerosas peculiaridades, actuando como un ligando trípode monoaniónico, dejando al menos una posición de coordinación disponible para otro grupo dador, lo cual es necesario para el desarrollo de catálisis homogénea, diseño y síntesis de modelos de centros activos de metaloenzimas; o para la síntesis de complejos polinucleares.<sup>12, 19</sup> Por tanto, la síntesis de ligandos escorpionato es un área muy prometedora que aún sigue siendo explorada.

### **1.1.2. PROPIEDADES GENERALES DE LOS HIDROXOCOMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

El grupo *OH* posee la capacidad de utilizar su par de electrones en la unión de más de un metal, así que se pueden encontrar ejemplos de hidroxocomplejos, tanto con grupos hidroxilo terminal como puente. Los más comunes son aquellos que contienen doble puente hidroxilo, seguidos por una organización tipo cubano con el metal y los átomos de oxígeno ocupando las esquinas alternas de un cubo distorsionado  $M_4O_4$ , especialmente en el caso de los grupos 6 y 7.

Mientras el ligando hidroxilo es una base dura, los cationes metálicos del final de la serie de transición usualmente se encuentran en un bajo estado de oxidación, lo que da lugar a que los centros metálicos actúen como ácidos débiles. Este emparejamiento entre interacciones fuertes y débiles resulta en un enlace metal hidroxilo débil, haciendo que el enlace *M-OH* sea bastante reactivo y el grupo *OH* pueda ser fácilmente sustituible por otros ligandos, lo que conduce a la síntesis de una variedad de nuevos e interesantes compuestos organometálicos.

Dentro del grupo 10 de los metales de transición, han sido sintetizados un gran número de hidroxocomplejos, muchos de los cuales han sido propuestos como intermedios en reacciones catalíticas.<sup>20</sup> Debido a la facilidad del níquel a formar puentes, la mayoría de los hidroxocomplejos de níquel son clusters multimetálicos, pero también se han preparado complejos dinucleares cuyo puente hidroxilo es básico. Los

puentes OH son bastantes reactivos y pueden ser reemplazados mediante la utilización de ácidos débiles.<sup>21-23</sup>

También es interesante la obtención de complejos dinucleares de Cu(II), debido a la relevancia de las proteínas que poseen centros activos de este catión, como la hemocianina y la tirosinasa, que son conocidas por poseer un centro dinuclear de cobre que puede unir dióxígeno de un modo simétrico como un ion peróxido.<sup>24</sup> Diversas proteínas<sup>25</sup> poseen un centro de cobre dinuclear, las denominadas “tipo III”, en las que dos cationes cobre(II) se encuentran fuertemente acoplados magnéticamente. Una de las proteínas de esta clase, la ascorbato oxidasa, se ha caracterizado por difracción de rayos X de monocristal, mostrando la existencia de un ion de cobre (II) mononuclear, denominado cobre de “tipo II”, próximo a un sitio activo dinuclear, dando lugar a una estructura trinuclear.<sup>26</sup> También se han obtenido hidroxocomplejos dinucleares, como el  $[Cu(tmen)(OH)(OH_2)]^+$ , útil para promover la hidrólisis de 2,4-dinitrofenildietilfosfato y o-isopropilmetilfosfonofluiridato.<sup>27</sup> Otro  $\mu$ -hidroxocomplejo de cobre que se ha utilizado en disolución acuosa para el estudio de su interacción con el ADN y su actividad citotóxica frente a células tumorales es  $[Cu_2(\mu-OH)(C_{21}H_{33}ON_6)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ .<sup>28</sup>

El bis( $\mu$ -hidroxo) complejo dinuclear que se utiliza en la presente tesis es el que contiene el ligando  $HB(3,5-Me_2pz)_3$ . Una de las ventajas de usar este ligando, particularmente en la preparación de análogos sintéticos de las proteínas de centros activos de cobre(II) dinucleares, es su rígida pero flexible capacidad de coordinación como un ligando trípode mediante átomos de nitrógeno, el cual puede imitar la coordinación de los tres átomos de nitrógeno de histidina encontrados en los centros activos de estas proteínas. En la hemocianina,<sup>29</sup> de la misma forma que en la ascorbato oxidasa,<sup>26</sup> cada ion de cobre en el centro dinuclear está coordinado por tres átomos de nitrógeno de histidilo.<sup>30</sup>

De forma similar, han sido obtenidos modelos sintéticos de metaloproteínas de níquel, mediante la utilización de hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinados como materiales versátiles de partida. Algunos de ellos contienen los macrociclos 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno y su -metil derivado, descrito por primera vez por

Curtis<sup>31</sup> y Escuer,<sup>32</sup> respectivamente. Ambos han sido extensamente utilizados en nuestro grupo de investigación como precursores en la síntesis de nuevos complejos pentacoordinados de níquel(II) y diferentes entornos de coordinación.<sup>21-23</sup>

Los hidroxocomplejos de níquel(II) reaccionan con diferentes ácidos orgánicos dando lugar a complejos de níquel(II) mono o dinuclear, y dos moléculas de agua. Como ejemplos, se muestran en la siguiente figura la síntesis de complejos mononucleares con ligandos bidentados sintetizados de este modo, pudiendo ser ligandos con átomos dadores *N* y *O* (salicilaldiminas,<sup>33</sup>  $\beta$ -cetoiminas,<sup>34</sup> piridonatos,<sup>35</sup> hidroxamatos<sup>36</sup> y quinolinas),<sup>23</sup> bidentados quelatos con los átomos dadores *N* y *S* (tionas heterocídicas)<sup>37</sup> y quelatos bidentados de *S* y *S* (ditiofosfatos y ditiofosfonatos).<sup>38</sup>

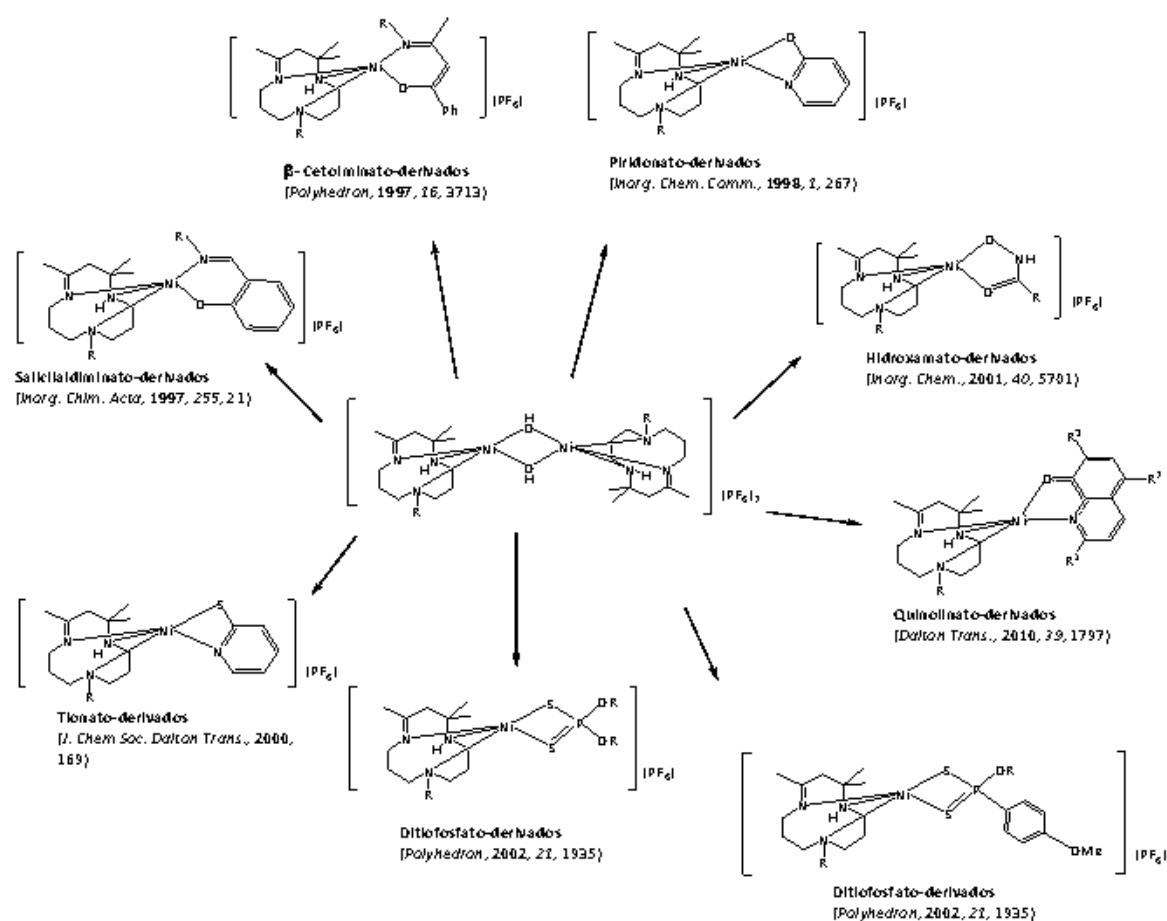


Fig. 3. Síntesis de complejos pentacoordinados de níquel(II).

## I. 2. TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS

Se describen las técnicas ópticas y magnéticas que hemos utilizado para caracterizar los complejos de la presente tesis y los aspectos más relevantes en relación a los resultados obtenidos.

### I. 2. 1. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

La mayoría de los complejos de los metales de transición tienen colores característicos debido a su capacidad de absorber radiación electromagnética de determinadas longitudes de onda de la zona visible del espectro electrónico, que se extiende a zonas visibles del infrarrojo y ultravioleta próximo.

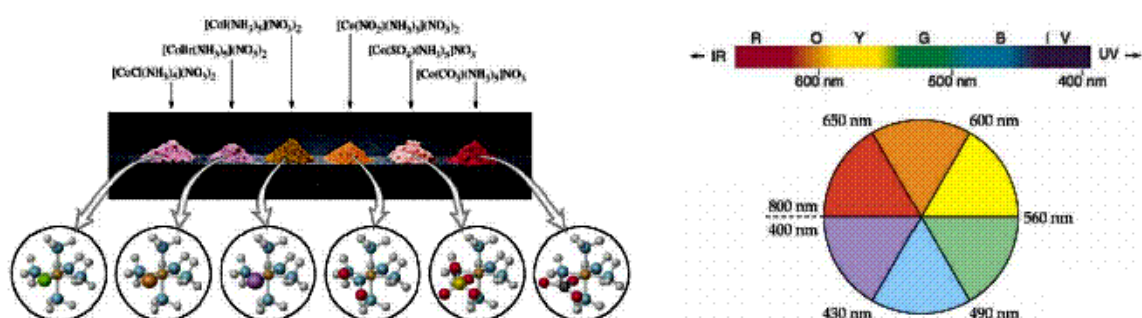


Fig. 4. Colores de los complejos de transición.<sup>39</sup>

Esta absorción se debe a la excitación de un electrón desde un orbital molecular correspondiente a un término o nivel energético, a otro de energía superior. Los espectros de los complejos de metales de transición pueden tener varios tipos de bandas. Aquellas que están asociadas principalmente al ion central y están influenciadas por la presencia de los ligandos, son las llamadas absorciones  $d \rightarrow d$ , las debidas a las transiciones electrónicas entre el ion central y los ligandos, son las de transferencia de carga (TC) y, finalmente, las asociadas principalmente a los ligandos, debido a la

presencia de moléculas orgánicas que pueden poseer, por ejemplo, un sistema de electrones  $\pi$  que originan bandas intensas del tipo  $\pi^*-\pi$ .<sup>40</sup>

Las bandas debidas a las transiciones  $d \rightarrow d$ , permitidas por mezcla de orbitales  $d$  y  $p$  o por la existencia de acoplamiento vibracional, aparecen en la zona visible, son de gran amplitud y son diferentes para cada ion central dependiendo de los ligandos que le rodean. Estas transiciones tienen lugar entre orbitales moleculares centrados en el ion central. Este tipo de espectros se caracterizan por una serie de aspectos, por ejemplo el número de bandas y la asignación de las mismas, para lo que se recurre al diagrama de Tanabe-Sugano.

La configuración electrónica del níquel es  $[Ar]3d^8 4s^2$ , aunque muestra un rango de estados de oxidación de (-II) a (IV), el más estable es el Ni(II), que es el que está presente en sales simples.

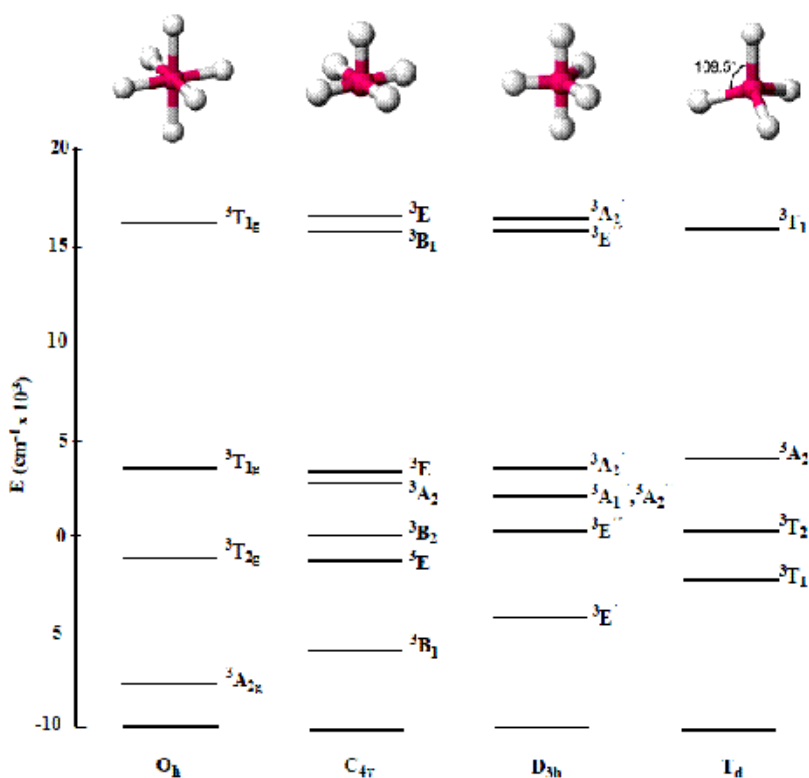


Fig. 5. Energía de los niveles electrónicos de Ni(II) para diferentes geometrías.

Los espectros electrónicos de los complejos con geometría piramidal cuadrada se caracterizan por presentar una banda en la región del infrarrojo cercano, desde 4000 hasta 9000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ ) con coeficiente de extinción molar  $\epsilon_M$  entre 10-20, una transición más intensa entre 12000-18000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ ,  $\epsilon_M \sim 20-100$ ) con un hombro en la zona de baja frecuencia correspondiente a la transición  ${}^3B_1 \rightarrow {}^3B_2$ , una banda débil entre 17000-25000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(P)$ ) y la transición más intensa entre 19000-29000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$ ,  $\epsilon_M \sim 100-800$ ).

Los espectros electrónicos de los complejos con geometría de bipirámide trigonal de alto espín se caracterizan por presentar cuatro bandas. La primera aparece en la región IR cercano, entre 5000 y 8000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3E' \rightarrow {}^3E''$ ,  $\epsilon_M \sim 10-30$ ), la segunda se encuentra en el rango 8000-14000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3E' \rightarrow {}^3A_1'' + {}^3A_2''$ ,  $\epsilon_M \sim 10-20$ ), la tercera banda aparece entre 17000-22000  $\text{cm}^{-1}$  ( ${}^3E' \rightarrow {}^3A_2''$ ,  $\epsilon_M \rightarrow 20-30$ ) y la cuarta, que es la banda más intensa ( $\epsilon_M \sim 50-200$ ), con un hombro en la zona de baja frecuencia. Esta banda corresponde a las transiciones desde el nivel  ${}^3F$  a los múltiples niveles  ${}^3P$  ( ${}^3E''$  y  ${}^3A_2'$ ).<sup>41</sup>

En el Ni(II), al igual que para la mayoría de los cationes, existe una banda de transferencia de carga que enmascara la primera de las transiciones  $d \rightarrow d$  y, además de su mayor intensidad, suele estar localizada en la región UV, aunque en algunos complejos lo están en la visible. Estas transiciones de carga son entre dos orbitales moleculares, uno de los cuales tiene más carácter del metal que de los ligandos mientras que el otro tiene más carácter de los ligandos que metálico. La energía depende de la mayor o menor diferencia de energía entre los orbitales d del metal y los orbitales  $\sigma$  o  $\pi$  de los ligandos. Esta diferencia de energía es función del solapamiento entre los orbitales de partida, por lo que a mayor solapamiento las bandas son de mayor energía. En general, provienen de transiciones permitidas por las reglas de espín y de Laporte, razón por la que son muy intensas.

El ion Cu(II) tiene una configuración electrónica  $[Ar] (3d^9)$  con un término fundamental  ${}^2D$ . Las posibles geometrías para el Cu(II) pentacoordinado son bipirámide trigonal, BPT ( $D_{3h}$ ), y pirámide de base cuadrada, PBC ( $C_{4v}$ ). El término fundamental se desdobra bajo la acción del campo de ligandos fuertes.<sup>42</sup>

Los complejos de Cu(II) pentacoordinado en un entorno de pirámide de base cuadrada, con ligandos N dadores exhiben una banda entre 650 y 760 nm que se asigna a la transición  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ,<sup>40</sup> seguidas por bandas intensas en la región UV del tipo de transferencia de carga metal-ligando (LMCT).

En el caso de Cu(II) con estructura de bipirámide trigonal, normalmente muestran un máximo a más de 800 nm,<sup>40,43</sup> siendo el desdoblamiento de niveles energéticos el que se muestra a continuación:

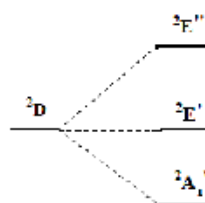


Fig. 6. Diagrama de niveles energéticos del Cu(II) en BPT ( $D_{3h}$ ).

Según dicho diagrama existen dos transiciones posibles,  ${}^2A_1' \rightarrow {}^2E'$  y  ${}^2A_1' \rightarrow {}^2E''$ , de las que, de acuerdo con la regla de Laporte, la primera está permitida y la segunda prohibida, observándose esta última a una longitud de onda próxima a la primera, aunque de intensidad mucho menor.

En el caso de la pirámide de base cuadrada ( $C_{4v}$ ), el diagrama de niveles energéticos es el siguiente:<sup>44</sup>

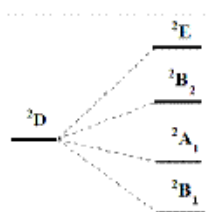


Fig. 7. Diagrama de niveles energéticos del Cu(II) en PBC ( $C_{4v}$ ).

Hay tres transiciones posibles pero las transiciones  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$  y  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$  (~900nm) son prohibidas por la regla de Laporte, mientras que la transición  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$  (666-588 nm) está permitida y, por lo tanto, es de esperar una banda intensa y dos débiles a estas longitudes de onda.<sup>45</sup>

En definitiva, los complejos con estructura *BPT* regular presentan una banda centrada entre 800 y 850 nm, mientras que, si los complejos tienen estructura entre *BPT* y *PBC*, aparecen dos bandas. Si la estructura es próxima a la *BPT* el máximo de mayor intensidad aparece a longitudes de onda mayores de 850 nm y si es próxima a *PBC* se observa a longitudes de onda menores de 800 nm.<sup>46</sup>

## 1. 2. 2. LUMINISCENCIA

Esta técnica se basa en un proceso fotoquímico en el que una molécula absorbe una radiación luminosa, pasa a un estado excitado y se desexcita por emisión de luz.

Una vez alcanzado el estado excitado por absorción de radiación de una determinada longitud de onda, se puede volver al mismo o a otro estado próximo al fundamental. La desactivación puede ocurrir mediante un proceso químico o mediante transferencia de energía, la cual puede ser radiativa o no radiativa.

La transferencia no radiativa puede ocurrir a través de colisiones y generar dos tipos de procesos no radiativos. Por un lado la conversión interna, en la que tiene lugar la desactivación entre el término excitado y otro término energético de la misma multiplicidad de espín, o el cruce entre sistemas, en el que los términos energéticos implicados tienen distinta multiplicidad de espín.

Sin embargo, el caso que nos interesa es la transferencia de energía mediante un proceso radiativo, que origina el fenómeno denominado fluorescencia y que consiste en una desactivación a través de emisión luminosa entre términos de la misma

multiplicidad de espín. Otro fenómeno que puede ocurrir es el de fosforescencia, en el que la desactivación se produce entre términos de diferente multiplicidad de espín.

Los procesos fotofísicos de la fluorescencia y fosforescencia, se pueden interpretar desde un punto de vista electrónico-orbital, de la forma indicada en el diagrama de Jablonski.

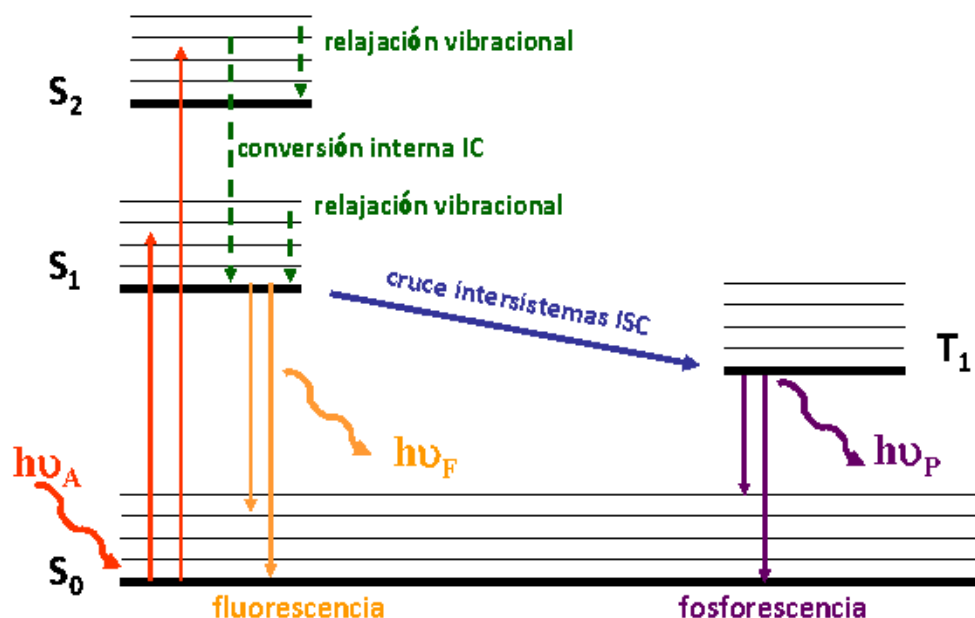


Fig. 8. Diagrama de Jablonski.

La fluorescencia es un proceso fotoquímico entre términos de la misma multiplicidad de espín por lo que es permitida y rápida. En cambio, la fosforescencia se produce entre términos de diferente multiplicidad de espín y no está permitida, por lo que es más lenta.

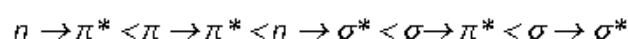
Cuando una molécula absorbe un fotón y se excita, puede volver a su estado fundamental a través de una emisión fluorescente, o por otras vías de desexcitación como las que se muestran en la figura 8; estas serían la conversión interna, mediante la que se vuelve al estado fundamental sin emisión de fluorescencia, cruce entre sistemas, que suele estar seguido por emisión de fosforescencia, transferencia de carga intramolecular y cambio conformacional. En el estado excitado pueden competir estos procesos de desexcitación con procesos fotofísicos intermoleculares, tales como la

transferencia de electrones, transferencia de protones, transferencia de energía, formación de excímeros, etc. Todas estas vías de desexcitación pueden competir con la emisión de fluorescencia si tienen lugar en una escala de tiempo comparable al tiempo de vida de las moléculas, durante el cual permanecen en el estado excitado.

### Características de la luminiscencia

Los parámetros físicos y químicos que pueden influir en las características fluorescentes de la molécula son muchos y variados, tales como la polaridad de la molécula, los enlaces de hidrógeno, el pH del medio, la presión, la temperatura, la viscosidad del disolvente, el potencial eléctrico, el quenching, etc.

Una transición electrónica consiste en la promoción de un electrón de un orbital de la molécula en el estado fundamental, a un orbital vacío de mayor energía por absorción de un fotón, encontrándose entonces la molécula en un estado excitado. La energía de las transiciones electrónicas sigue, en general, el orden siguiente:



La emisión fotoquímica de luz es siempre de menor frecuencia que la absorbida, diferencia que se denomina desplazamiento de Stokes, que será elevado cuando la diferencia de geometría en el estado fundamental y el estado excitado sea grande, ya que las dos curvas de energía potencial estarán muy desplazadas una respecto a la otra, y será pequeña en caso contrario.<sup>40</sup> El desplazamiento de Stokes es, por tanto, la diferencia entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo del espectro de fluorescencia expresado en número de ondas. Este parámetro es importante, ya que proporciona información sobre el estado excitado. Por ejemplo, cuando el momento dipolar de una molécula fluorescente es mayor en el estado excitado que en el estado fundamental, el desplazamiento de Stokes aumenta con la polaridad del disolvente. Desde un punto de vista práctico, la detección de una especie fluorescente es más fácil cuando el desplazamiento de Stokes es grande.

En fluorescencia se suele calcular frecuentemente el rendimiento cuántico de fluorescencia  $\phi_f$ , es decir, la fracción de moléculas excitadas que vuelven al estado fundamental  $S_0$  mediante la emisión fluorescente es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por la muestra.

El primer requisito para que exista fluorescencia (o fosforescencia) es que la molécula posea una estructura capaz de absorber radiación ultravioleta o visible, esto es, puedan tener lugar transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . Sin embargo, experimentalmente se ha observado que el comportamiento fluorescente se presenta con más frecuencia en compuestos en los que la transición es  $\pi \rightarrow \pi^*$  y no en aquellos en los que es  $n \rightarrow \pi^*$ .

Las características de la emisión fluorescente suelen estar muy influidas por los sustituyentes. Por ejemplo, en el caso en el que exista un anillo bencénico conteniendo grupos halógeno, se observa una disminución de la fluorescencia al aumentar el peso atómico del halógeno, lo cual parece debido al llamado efecto del "átomo pesado".

Un factor estructural importante es la rigidez. Experimentalmente se observa que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. Este efecto se debe a que las estructuras más rígidas limitan las vibraciones, lo cual minimiza la degradación por colisiones y el cruzamiento entre sistemas.

Otros factores que pueden influir son, por ejemplo, la presencia de grupos dadores de electrones, ya que favorecen la fluorescencia puesto que aumentan la probabilidad de transición entre el estado singlete de menor energía vibracional y el estado fundamental. Los grupos aceptores de electrones, como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  y  $X$  disminuyen o, en ocasiones, inhiben la fluorescencia.

Normalmente, un aumento de la temperatura implica una disminución en el rendimiento cuántico de fluorescencia y en el tiempo de vida, ya que los procesos no radiativos relacionados con la agitación térmica (colisiones con moléculas de disolvente, vibraciones y rotaciones intramoleculares, etc.) son más eficaces a altas temperaturas.

La variación de la intensidad de la emisión fluorescente es función de la longitud de onda de emisión y fijando una longitud de onda de excitación se representa el espectro de emisión. La variación de la intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda  $\lambda_E$  para una longitud de onda de observación fija  $\lambda_F$  representa el espectro de excitación. Cuando solo hay una especie en el estado fundamental, el espectro de excitación tiene la misma forma que el de absorción. Sin embargo, cuando hay varias especies, o una sola presente en diferentes formas en el estado fundamental, los espectros de excitación y absorción no son superponibles.

Los rendimientos cuánticos se miden con referencia a un estándar mediante los métodos descritos por Demas y Crosby<sup>47</sup> y por Bridges.<sup>48</sup> El método más ampliamente usado para la determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia de una muestra  $X$  es:<sup>49</sup>

$$Q_x = Q_R \cdot \frac{A_R}{A_x} \cdot \frac{E_x}{E_R} \cdot \frac{I_R}{I_x} \cdot \frac{n_x^2}{n_R^2}$$

donde  $Q_R$  es el rendimiento cuántico del estándar,  $A$  es la absorbancia de la disolución a la longitud de onda de excitación,  $E$  es la intensidad de emisión corregida,  $I$  es la intensidad relativa de la lámpara de excitación y  $n$  es el índice de refracción promedio de la disolución. Los subíndices  $R$  y  $X$  se refieren a la referencia y al compuesto desconocido, respectivamente.

Ciertos factores afectan a la medida de los rendimientos cuánticos, como son la polarización, cambios en los índices de refracción, reabsorción de la emisión, reflexión interna, variación de la densidad óptica con la anchura de la banda y los errores de calibración entre la absorción ultravioleta y los espectrómetros de fluorescencia. El uso de una esfera integradora<sup>50</sup> supera los errores asociados con la polarización y los cambios en el índice de refracción. El uso de disoluciones muy diluidas o la extrapolación de la absorbancia a cero, elimina errores de reabsorción y reflexión interna. Los errores asociados con la medida de los valores de absorbancia están

basados en las diferencias de las características entre un espectrómetro de absorción de ultravioleta-visible y un espectrómetro de fluorescencia.

### **1. 2. 3. MAGNETISMO**

El magnetismo es un fenómeno por el que los materiales ejercen fuerzas de atracción o repulsión entre sí. Todos los materiales están influenciados, en mayor o menor medida, por la presencia de un campo magnético pues cada electrón es, por su naturaleza, un pequeño imán. Ordinariamente, los electrones de un material están orientados aleatoriamente en diferentes direcciones, pero en un imán, casi todos los electrones tienden a orientarse en la misma dirección, creando una fuerza magnética grande o pequeña dependiendo del número de electrones que estén orientados.

El estudio del comportamiento magnético de compuestos polinucleares de metales de transición ha experimentado un desarrollo espectacular en las últimas dos décadas. Gracias a los estudios en este campo se ha podido modelizar y entender el funcionamiento de muchos procesos bioinorgánicos. Se han podido sintetizar moléculas discretas que, al empaquetarse en la red cristalina, forman auténticos imanes moleculares y se han conseguido moléculas discretas de alto espín ( $S > 10$ ) y fuerte anisotropía magnética que presentan fenómenos magnéticos intermedios entre los propios de la química molecular y la química del estado sólido.<sup>40</sup>

Cuando una muestra de un compuesto que tiene electrones desapareados se introduce en un campo magnético ( $H$ ), dicho campo crea una magnetización en el interior de la muestra ( $M$ ). La suma del campo externo a la magnetización creada por el campo externo se llama inducción magnética ( $B$ ).

La magnetización de un objeto es "lo que sucede en el interior de la muestra cuando se aplica el campo magnético", es decir, sería el valor local de su momento angular-magnético por unidad de volumen, usualmente expresado A/m. La

magnetización nos informa sobre los cambios que sufre la energía del sistema bajo el efecto de un campo magnético.

En los materiales diamagnéticos, la disposición de los electrones de cada átomo es tal que se produce una anulación global de los efectos magnéticos. Sin embargo, si el material se introduce en un campo inducido, la sustancia adquiere una imanación débil y en el sentido opuesto al campo inductor. Los materiales paramagnéticos no presentan la anulación global de efectos magnéticos, por lo que cada átomo que los constituye actúa como un pequeño imán. Sin embargo, la orientación de dichos imanes es, en general arbitraria, y el efecto global se anula. Así mismo, si el material paramagnético se somete a la acción de un campo magnético inductor, el campo magnético inducido en dicha sustancia se orienta en el sentido del campo magnético inductor.

### Susceptibilidad magnética

En magnetoquímica se suele trabajar con la susceptibilidad, que se define como:

$$\chi = -\delta M / \delta H$$

La susceptibilidad magnética es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético. La susceptibilidad magnética volumétrica se representa por el símbolo  $\chi_V$  y no tiene dimensiones, la susceptibilidad magnética másica  $\chi_g$  tiene unidades de  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  y la molar,  $\chi_M$ , de  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , siendo esta última la más utilizada. Cuando el material es paramagnético,  $\chi$  es positivo y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si  $\chi$  es negativa, el material es diamagnético y el campo magnético se debilita en presencia del material.

La magnetización molar da información válida a nivel químico si se trabaja a bajas temperaturas o a campos magnéticos altos, hecho que no es fácil, por lo que se suele utilizar más la susceptibilidad molar. La fórmula general de la magnetización molar, donde  $B_s(\eta)$  es la llamada fórmula de Brillouin,  $\beta$  el magnetón de Bohr,  $g$  es el

factor de Landé,  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $S$  es el número cuántico de espín, sería:

$$M = Ng\beta S[B_s(\eta)]$$

Lo que nos indica esta expresión es que al estudiar la variación de las curvas de la magnetización a muy baja temperatura, se dará una tendencia hacia un valor máximo, que es el valor de saturación de la magnetización molar, al ir aumentando el campo. La magnetización a saturación indica que todos los electrones están colocados paralelamente según el campo magnético. A campos más bajos, la agitación térmica no permite la orientación de todos los electrones, por lo que la magnetización es menor. En el límite inferior,  $H=0$ , la magnetización es cero porque los electrones están colocados estadísticamente al azar para cualquier temperatura, pues no hay ninguna fuerza externa que obligue a los electrones a orientarse y la suma vectorial será estadísticamente nula al tener cualquier orientación en el espacio. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la dificultad de los electrones a orientarse paralelamente al campo magnético, ya que la temperatura provoca la agitación térmica que se opone a la orientación.

Generalmente se representa  $M/N\beta$  en lugar de  $M$  debido a que los valores de magnetización son muy grandes. Además, el cociente anterior representa el número de electrones desapareados que hay en el estado fundamental del ion. Por tanto, las medidas de magnetización molar realizadas a bajas temperaturas y campos altos (5-7 Teslas) dan información sobre el número de electrones desapareados.

### **Ecuación de Van-Vleck**

La respuesta magnética de un material depende de los cambios energéticos que se producen cuando es aplicado un campo magnético. En 1932, Van Vleck utilizó el método de las perturbaciones para resolver la ecuación de la susceptibilidad molar en función de la temperatura, suponiendo que se trabaja en la zona lineal de la

magnetización respecto al campo magnético externo ( $\chi_M = M/H$ ) y descomponiendo la energía del sistema en función de las perturbaciones añadidas:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots$$

$E_n$  es la energía final del sistema perturbado,  $E_n^{(0)}$  la energía del sistema antes de la perturbación Zeeman,  $E_n^{(1)}H$  es la perturbación Zeeman de primer orden, siendo  $H$  el campo magnético externo y  $E_n^{(1)}$  el momento magnético de cada uno de los estados desdoblados por el campo magnético externo, y así sucesivamente.

Van Vleck supone que  $H/kT \ll 1$ , si  $H$  no es muy grande y  $T$  no muy pequeña, obteniendo una ecuación general con la finalidad de determinar expresiones matemáticas que nos describan la evolución térmica de la susceptibilidad magnética de sistemas paramagnéticos (sin fenómenos cooperativos).

$$\chi_m = N \frac{\sum_n \left[ E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)} \right] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)}$$

Dicha ecuación es una expresión equivalente a una Ley de Curie y otros términos que varían en función del sistema de espín del que tratemos. En ciertos casos se puede simplificar y son, generalmente, los más estudiados en Química de la Coordinación.

### Ley de Curie-Weiss

En determinadas circunstancias, hay compuestos que pueden cumplir la ley empírica llamada de Curie-Weiss, que se representa de la siguiente forma:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

La  $C$  es la constante de Curie y se determina experimentalmente para cada uno de los complejos. La temperatura de Weiss  $\theta$  está relacionada con distorsiones, interacciones magnéticas, acoplamiento espín-órbita, etc.

Para una comprensión global del magnetismo es muy importante conocer qué tipo de complejos presentan un comportamiento de ley de Curie ( $\chi = cte/T$ ) o de Curie-Weiss ( $\chi = cte/(T - \theta)$ ). De forma general, podemos decir que cuando se reproduzca experimentalmente la ley de Curie se trata de un complejo con término energético sin acoplamiento espín-órbita de primer orden. Los complejos polinucleares que presenten iones con términos  $A$  y  $E$  para el acoplamiento magnético pueden cumplir la ley de Curie-Weiss, sin embargo a bajas temperaturas no se sigue esta ley. El valor de  $\theta$  se halla extrapolando la parte lineal de las altas temperaturas y pueden obtenerse  $\theta$  positivas en los casos en los que existe acoplamiento ferromagnético y negativas si es antiferromagnético.

Como veremos en el presente trabajo, las medidas de la susceptibilidad magnética molar se presentan como  $\chi_M$ ,  $\chi_M T$  o  $1/\chi_M$ . La representación de esta última da lugar a una línea recta cuya pendiente está relacionada con la constante de Curie.

A continuación se muestran ejemplos de gráficas típicas según el tipo de sistema magnético, ferromagnéticos ( $\theta > 0$ ) y antiferromagnéticos ( $\theta < 0$ ).

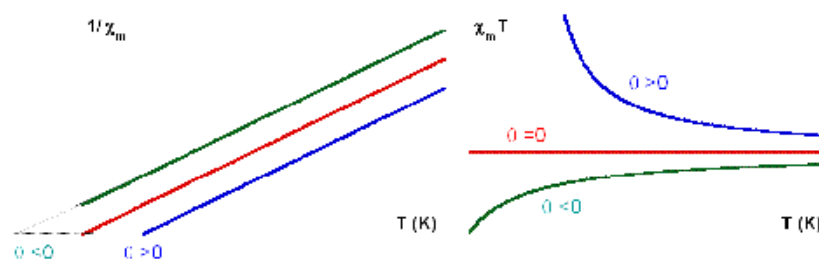


Fig. 9. Gráficas para sistemas ferromagnéticos ( $\theta > 0$ ) y antiferromagnéticos ( $\theta < 0$ ).

Como muestran las gráficas anteriores, la representación  $1/\chi_M$  frente a la temperatura da lugar a una recta que corta al eje de ordenadas a un determinado valor

positivo cuando  $\theta < 0$  y negativo cuando  $\theta > 0$ , mientras que cuando  $\theta = 0$  (ley de Curie) la recta correspondiente pasa por el origen. También se observa que para complejos que siguen la ley de Curie-Weiss, el valor de  $\chi_M T$  aumenta al disminuir la temperatura para  $\theta > 0$ , y ocurre lo contrario cuando  $\theta < 0$ .

## Hamiltoniano de espín

A la hora de estudiar los comportamientos magnéticos de las sustancias, salvo que se quieran hacer cálculos muy precisos u obtener otro tipo de parámetros, se usa en la práctica el Hamiltoniano espín-órbita más el Hamiltoniano Zeeman electrónico, que se puede escribir de la siguiente forma, siempre que no exista acoplamiento espín-órbita de primer orden (términos  $T$ ), donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita:

$$H = \lambda LS + \beta(L + 2S) H$$

Siempre que el estado fundamental esté lo suficientemente aislado para que los estados excitados no se pueblen, y que el estado fundamental no tenga contribución orbital de primer orden (sea por tanto un término  $A$  o  $E$ ), al aumentar la temperatura razonablemente se puede simplificar, en la práctica, su hamiltoniano y trabajar exclusivamente con funciones de espín. La contribución orbital remanente se incluye en el valor de  $g$  y, en el caso de sistemas polielectrónicos no cúbicos, en las interacciones espín-espín. El valor de  $g$  va a diferir de 2 para tener en cuenta esos efectos, y además se puede convertir en anisotrópico, lo que hace que la susceptibilidad también lo sea.

El Hamiltoniano anterior posee una componente orbital y otra de espín, pudiéndose escribir, mediante una expresión matemática, de la siguiente forma:

$$H_{\text{espín}} = \beta g H S + S D S$$

El primer término ( $\beta g H S$ ) sería el Hamiltoniano Zeeman con  $g$  distinta de 2.00 y  $S$  es el Hamiltoniano espín-espín ( $H_{SS}$ ) que actúa cuando hay más de un electrón desapareado y el complejo estudiado presenta distorsión respecto a la simetría esférica.

En el tratamiento de espín se debe diferenciar si el sistema es isotrópico, es decir, es de simetría esférica  $O_h$  o  $T_d$ , o anisotrópico, cuya simetría es inferior a las anteriores, así como considerar si el sistema tiene un único electrón desapareado o más. Únicamente en el caso de sistemas polielectrónicos, en los que exista distorsión de la simetría esférica, se deberá considerar el Hamiltoniano de espín global.

Al realizar una perturbación con el campo magnético según los ejes  $x$ ,  $y$  o  $z$ , en los sistemas isotrópicos la respuesta será la misma en todas las direcciones, por lo que existirá un único valor de  $g$  para todas las direcciones, y las componentes  $M_s$  se desdoblaron de la misma manera al aplicar el campo magnético en cualquier dirección del espacio.

Los sistemas anisotrópicos pueden ser de simetría axial o totalmente anisotrópicos. Los sistemas monolectrónicos de simetría axial son aquellos en los que dos direcciones son iguales y una diferente, por lo que habrá dos valores de  $g$ , la  $g_{||}$  según el eje  $z$  y  $g_{\perp}$  que será la respuesta al aplicar el campo en la dirección  $x$  o  $y$ , cuyo efecto será el mismo en las dos. En los sistemas anisotrópicos, habrá tres valores de  $g$ , que serán  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , lo que significa que el desdoblamiento de las componentes  $M_s$  al aplicar el campo magnético, es diferente en las tres direcciones del espacio. El caso más significativo de complejos monolectrónicos anisotrópicos con término fundamental no degenerado es el caso del ion  $\text{Cu}^{II}$ , en el que se seguirá una ley de Curie de forma anisotrópica. Los valores de la susceptibilidad serán diferentes en esas direcciones pero siempre corresponderán a la fórmula de Curie, en la que únicamente varía el valor de  $g$ . Como normalmente se trabaja en polvo microcristalino, lo que se calcula son las medidas de susceptibilidad promedio.

Otro caso a destacar es el de sistemas polielectrónicos anisotrópicos en los que el desdoblamiento a campo nulo tiene influencia, pues en estos casos se aplica el

Hamiltoniano de espín completo y la resolución es más complicada. El caso más sencillo es el del ion  $\text{Ni}^{II}$  con dos electrones desapareados, distorsionado axialmente. El efecto de dicho desdoblamiento en las curvas de magnetismo solo es significativo a bajas temperaturas, a las que es muy difícil llegar experimentalmente, además de que a estas temperaturas empiezan a actuar fenómenos intermoleculares. El signo de  $D$  influye en la forma de las curvas pero únicamente a bajas temperaturas, de lo que se deduce que de las medidas de susceptibilidad en sustancias policristalinas, no es posible calcular el signo de  $D$ , únicamente su valor absoluto. En estos sistemas se cumple la ley de Curie-Weiss en un rango de temperaturas altas, mientras que a baja temperatura de desvían apreciablemente.

Para el caso de los compuestos polinucleares, la mayoría de los estudios realizados se han llevado a cabo con compuestos polinucleares de iones de la primera serie de transición que no presentan acoplamiento espín órbita. El ejemplo más sencillo posible se daría para el acoplamiento magnético entre dos electrones situados en dos centros metálicos, que interaccionan entre sí, para formar dos orbitales moleculares.

Los electrones pueden colocarse en un único orbital molecular (el de mínima energía) o en dos orbitales moleculares diferentes. En el primer caso, el estado final es un singlete de espín ( $S_T = 0$ ), pues la diferencia de energía entre los dos orbitales moleculares es apreciable y los electrones tienen tendencia a aparearse, haciendo que el singlete sea el término fundamental. Si la diferencia de energía entre los dos orbitales moleculares no es demasiado elevada, los electrones pueden estar colocados en los dos orbitales, con lo que el estado final es un triplete de espín ( $S_T = 1$ ). Cuando el estado fundamental es el singlete el fenómeno que se produce es el de antiferromagnetismo, mientras que si el estado fundamental es el triplete, se da el ferromagnetismo. Por otro lado, a mayor diferencia de energía entre los orbitales moleculares correspondientes, la diferencia energética entre el singlete fundamental y el triplete excitado será mayor, por lo que  $J$  tendrá un valor alto.

En este trabajo, y de forma general en Química de la Coordinación, se estudian las interacciones magnéticas creadas cuando hay un ligando puente diamagnético entre

dos centros paramagnéticos, el cual reduce eficazmente el solapamiento entre los orbitales de los iones metálicos permitiendo un solapamiento indirecto a través de un mecanismo en el que intervienen los orbitales frontera de los ligandos que se conoce como mecanismo de superintercambio. Por tanto, los complejos polinucleares interesantes en magnetoquímica no son "clusters" con enlaces metal-metal, sino agregados policristalinos con enlaces metal-ligando-metal. El fenómeno de ferromagnetismo se dará cuando los dos orbitales moleculares que ubican los dos electrones son cuasi-degenerados, de forma que los electrones tenderán a colocarse uno en cada orbital siguiendo la regla de la máxima multiplicidad de Hund, quedando el término energético triplete estabilizado respecto al término singlete.

### Tratamiento fenomenológico

El Hamiltoniano de Heisemberg- Van Vleck-Dirac describe la interacción entre los espines y permite calcular la energía de interacción entre dos o más iones en función del parámetro de intercambio  $J$ . La parte escalar del Hamiltoniano se puede formular como  $H = -J_{ij}S_iS_j$ ,  $H = -2J_{ij}S_iS_j$ , así como  $H = J_{ij}S_iS_j$ , siendo  $S_i$  y  $S_j$  los espines correspondientes que se acoplan, por lo que debe tenerse en cuenta cuál es el utilizado en cada caso. En este trabajo se considerará  $J < 0$  cuando el acoplamiento es antiferromagnético y  $J > 0$  si es ferromagnético para el hamiltoniano  $H = -2J_{ij}S_iS_j$ . A continuación se aplica la ecuación de Van Vleck correspondiente para el cálculo de la susceptibilidad molar del compuesto polinuclear. Así, además del parámetro de intercambio  $J$ , únicamente intervienen la desviación de  $g$  respecto al valor del electrón libre y el parámetro  $D$  cuando hay más de un electrón y la simetría no es esférica.

Como ejemplo, para el análisis teórico del comportamiento magnético de los compuestos de níquel(II), se ha usado la expresión analítica desarrollada por Ginsberg y colaboradores.<sup>51</sup> Esta se basa en el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -2JS_1S_2 - D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) - g\beta H(S_1 + S_2) - z'J'S_1S_2$$

En la ecuación anterior,  $J$  es el parámetro habitual de intercambio intradimérico,  $D$  es el desdoblamiento a campo cero del ion aislado en el estado fundamental, en el que el valor negativo corresponde al valor de  $M_s = 0$  más bajo que el doblete  $M_I = 1$ . Debido al posible contacto entre dímeros, también se ha introducido un término en el Hamiltoniano parametrizado por  $z'J'$ . Se debe destacar que los parámetros  $D$  y  $z'J'$  se encuentran fuertemente correlacionados el uno con el otro, sin embargo están débilmente relacionados a  $g$  y a  $J$ . Como resultado, los valores de  $g$  y  $J$  estimados son más fiables que los de  $D$  y  $z'J'$ .

En complejos dinucleares con diversos puentes, los ángulos  $M-X-M$  pueden ir desde  $94^\circ$  hasta  $105^\circ$ , siendo el comportamiento magnético muy diferente en función de esta magnitud. Esto es debido a que la formación de los orbitales moleculares viene influenciada por la contribución de los ligandos puente y, por tanto, de la geometría. Estudios realizados de forma rigurosa, han demostrado que en ángulos próximos a  $95^\circ$  el comportamiento magnético resultante es ferromagnético y al apartarnos de la ortogonalidad, empieza a haber una diferencia apreciable de energía entre los dos orbitales moleculares, lo que favorece el carácter antiferromagnético.

Además, al variar el ligando puente, necesariamente se ve alterada la electronegatividad, el tamaño, el carácter más o menos difuso, entre otros factores, de sus átomos. Como se verá en el capítulo IV, se pueden realizar estudios magnéticos en función de la electronegatividad de los sustituyentes y el carácter difuso de los orbitales, por la utilización de ligandos puente del tipo oxalato y derivados. El valor del solapamiento entre los orbitales de los átomos del ligando puente dependerá de la electronegatividad de los átomos, pues pasar de un puente oxalato a un puente oxamida o ditioalato, cuyos átomos son menos electronegativos y los orbitales  $p$  más difusos, hará que la densidad electrónica se encuentre menos atraída por el propio átomo, que tenga lugar una estabilización del orbital enlazante y, consecuentemente, la desestabilización del antienlazante, con el aumento del acoplamiento antiferromagnético, siguiendo el siguiente orden oxalato < oxamato < oxamida < ditioalato < ditioamida < tetratioalato.

### 1. 2. 3. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR/RPE)

El objetivo de la resonancia paramagnética electrónica, también llamada resonancia de espín electrónico, es el estudio de las transiciones energéticas entre dos estados al aplicar una onda electromagnética de frecuencia adecuada.

Los niveles energéticos que intervienen en la RPE provienen de la interacción entre los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados (representados por  $m_s$  y cuyo valor puede ser de  $\pm 1/2$ ) y un campo magnético externo ( $H$ ), proceso físico que da origen a la separación entre niveles energéticos en la materia conocido como *efecto Zeeman*. Al aplicar un campo magnético externo a un electrón aislado, las dos componentes  $M_s$  del espín  $S=1/2$  se desdoblan según sus energías  $\pm 1/2 g\beta H$ . Puesto que la población de los dos estados no es la misma, para cualquier campo magnético habrá una radiación electromagnética  $E=h\nu$  que provocará resonancia entre los dos estados.<sup>40,52</sup>

Es necesario tener en cuenta los distintos factores que pueden afectar y modificar los niveles de energía del electrón y, por lo tanto, a una señal de RPE. El efecto Zeeman puede ser representado matemáticamente mediante el hamiltoniano Zeeman:

$$H = g\beta HS$$

donde  $g$  para el electrón libre es igual a 2.0023193,  $\beta$  es el magnetón de Bohr, cuyo valor para el electrón es igual a  $e\hbar/4\pi mc$  y  $H$  es el campo magnético aplicado que interacciona con el electrón desapareado. Este hamiltoniano, operando sobre las dos posibles componentes del momento de espín, genera dos estados cuya diferencia de energía es:

$$\Delta E = gbH$$

De manera que se produce la absorción de energía entre los dos niveles, cuando dicha energía aplicada sea igual a la diferencia entre dos niveles, que es la denominada condición de resonancia de la RPE.

Para un electrón libre, la resonancia a un campo de 3000 G ocurre aproximadamente a una frecuencia de 9 GHz ( $\approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ), encontrándose en la zona del microondas.

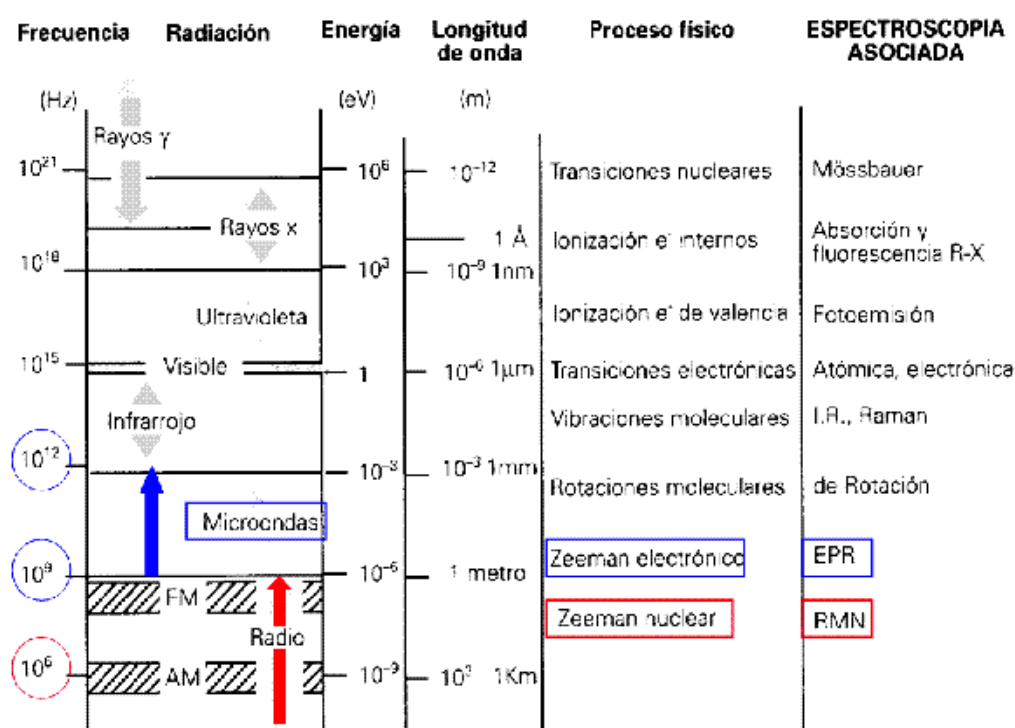


Fig. 10. Espectroscopias electromagnéticas, energía de la radiación y proceso físico involucrado.

La RPE está comprendida entre las energías de dos interacciones típicas de los electrones en el interior de átomo. Por un lado la interacción espín-órbita, con energías entre 10 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , es determinante para fijar el estado sobre el que actuará el campo de la RPE, determinando el valor de  $g$  y su anisotropía. Por otra parte la interacción hiperfina, entre los momentos magnéticos del núcleo y los electrones ( $\Delta E \approx 10^{-1}$ - $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) complica el esquema de niveles pero dará información sobre el entorno químico del átomo en estudio.

En la técnica de *RPE* se puede trabajar con diversas frecuencias, llamadas bandas, siendo las más importantes las bandas *X* y *Q*. La banda *X* corresponde a una frecuencia de aproximadamente 9.5 GHz, lo que corresponde a unos  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . El campo resonante para un electrón libre es de unos 3000 Gauss. La banda *Q* corresponde a una frecuencia de unos 35 GHz ( $1.16 \text{ cm}^{-1}$ ), siendo el campo resonante para el electrón libre de unos 12000 Gauss. La banda *Q* es más sensible que la banda *X*, pero la homogeneidad del campo magnético al aplicar esta banda es más difícil de conseguir. A continuación se muestran las condiciones típicas para los experimentos de *RPE* a varias frecuencias:

**Tabla 1.** Bandas de frecuencias en *RPE*.

Banda	Frecuencia (GHz)	Campo resonante $g = 2$ (Gauss)	$\lambda / \text{cm}$
L	1.1	400	27.3
S	3.0	1100	9.3
X	<b>9.5</b>	<b>3400</b>	<b>3.2</b>
K	25	8200	1.5
Q	<b>35</b>	<b>12500</b>	<b>0.86</b>
V	50	18000	0.60
W	95	34000	0.32

La *RPE* es extraordinariamente selectiva pues únicamente es sensible a los sistemas paramagnéticos, que se caracterizan porque su estado fundamental, en ausencia de un campo magnético aplicado, no es un singlete sino que presenta una cierta degeneración.

## Aspectos experimentales de la resonancia paramagnética electrónica

Un espectro de *RPE* opera a frecuencia constante y barre el espectro variando linealmente el campo magnético estático. Esta operación es posible porque el espaciado de los niveles de energía entre los que se produce la absorción puede ser modificado por la variación de un campo magnético. Este es un aspecto fundamental en el desarrollo de esta técnica, pues barriendo en frecuencia sería muy difícil conseguir la alta sensibilidad necesaria para la obtención de un espectro.

Los espectros de *RPE* se presentan como la primera derivada de la absorción, lo que pone de manifiesto cuando en el espectro hay desdoblamientos o más de un valor de  $g$ , que se obtendrá de la aplicación de la fórmula  $h\nu = g\beta H$ . Si los electrones estuvieran aislados, todos resonarían a la misma frecuencia, pero según el tipo de orbital en el que esté colocado un electrón, resonará a una frecuencia u otra, lo que conllevará a que el valor de  $g$  sea diferente respecto al del electrón libre, por lo que la principal información que podemos obtener es el valor de  $g$  en cada caso, lo que nos dará información del entorno en el que se encuentra el electrón y las distorsiones que existen respecto a la geometría regular prevista. Además del valor de  $g$  hay otros parámetros que nos darán más información sobre el sistema.

## Acoplamiento hiperfino

El Hamiltoniano atómico puede descomponerse en diversos componentes, siendo los Hamiltonianos importantes en *RPE* el de Zeeman nuclear y el del electrón-núcleo. El efecto Zeeman nuclear implica la interacción del momento del núcleo ( $I$ ) con el campo magnético externo, lo que provoca la separación de los niveles de energía electrónicos, siendo su magnitud unas 1000 veces menor que el efecto Zeeman electrónico. Este último implica la interacción del momento del electrón ( $S$ ) con el campo magnético externo ( $H$ ), lo que provoca la separación de los niveles de energía electrónicos.

Por tanto, los estados energéticos propios del electrón, por efecto del acoplamiento con el espín del núcleo sobre los que están cada electrón se verán desdoblados. Si se considera que el electrón desapareado está únicamente sobre su propio núcleo el acoplamiento se dará con este núcleo, pero la realidad es más compleja pues dicho electrón está deslocalizado en un orbital molecular en el que intervienen más o menos activamente otros átomos de los ligandos.

El acoplamiento hiperfino electrón-núcleo es debido a la interacción entre el electrón desapareado y el núcleo o los núcleos de los átomos a los que el electrón pertenece, pues los electrones están en orbitales moleculares que se extienden por toda la molécula. Como el núcleo también puede tener un espín nuclear ( $I$ ) distinto de cero, entonces en presencia de un campo magnético podemos tener diferentes energías para el espín nuclear. Dichas energías se acoplan con el espín del electrón desapareado para dar un total de  $2I+1$  señales, en el caso sencillo de un solo núcleo con  $I=1/2$ .

Cuando se supone que un electrón “pertenece” a cierto metal, el acoplamiento con el espín nuclear del metal se denomina acoplamiento hiperfino, mientras que el acoplamiento provocado por la deslocalización del electrón sobre los núcleos de los ligandos se suele denominar acoplamiento superhiperfino aunque, en la práctica, se suele utilizar únicamente la primera denominación para ambos tipos.

## Anisotropía

En la discusión precedente se ha supuesto que el sistema es isotrópico y, por lo tanto, que existe un único valor de  $g$  en cualquier dirección, sin embargo, en los sistemas en los que existe un acoplamiento espín-órbita, el valor de  $g$  ya no es el mismo en todas las direcciones y decimos que el sistema es anisotrópico, como comentamos en el caso de Cu(II), que origina dos o tres valores de  $g$  en función de si la anisotropía es solo axial o total. En estos casos necesitamos un tensor para describir el valor de  $g$  en las distintas direcciones, de manera que la aplicación de este tensor sobre el momento de espín,  $S$ , nos dará un espín efectivo,  $S_{eff}$ . Esta anisotropía es generalmente

importante en los sistemas inorgánicos con metales de transición y con tierras raras. Este tipo de estructura en los espectros de *RPE* derivados de la anisotropía se denomina estructura fina. La anisotropía también implica que el acoplamiento hiperfino electrón-núcleo sea diferente en las distintas direcciones, es decir, que la constante de acoplamiento hiperfino sea ahora también un tensor.

Uno de los casos más típicos y estudiados es el  $\text{Cu(II)}$ . Este caso es un ejemplo de sistema monoeléctrico anisotrópico y precisamente corresponde al tipo de complejos preparados. Las dos posibles geometrías del ion  $\text{Cu(II)}$  con índice de coordinación 5 serían la pirámide de base cuadrada (*PBC*) y bipirámide trigonal (*BPT*). En la *PBC* el electrón desapareado estará sobre el orbital  $x^2-y^2$  y los valores de  $g$  serán  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  (simetría axial donde  $x = y = \perp$ ,  $z = \parallel$ ) y ambos son mayores que  $g_e = 2.00$ . En la *BPT* el electrón desapareado estará en un orbital  $z^2$  y tendremos que  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  y que  $g_{\parallel} = g_e = 2.00$ . En el caso del  $\text{Cu(II)}$  suele presentarse acoplamiento hiperfino con el núcleo de  $\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ), lo que hace que cada señal ( $g_{\perp}$  y  $g_{\parallel}$  en el caso de simetría axial o bien  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , cuando no hay ninguna simetría) se desdoble en un cuádruplete ( $2I + 1$ ). Sin embargo no suele observarse ningún desdoblamiento en la señal de  $g_{\perp}$ .

Como comentario, para el caso de  $\text{Ni}^{II}$  ( $S=1$ ), cuando  $D > h\nu$  la radiación electromagnética utilizada no tiene energía suficiente para lograr el salto de  $m_s=0$  a  $m_s=-1$  y, por consiguiente, no hay espectro de *RPE* usualmente para estos complejos. En los casos en los que esto ocurre se suele decir que el ion es "silencioso", refiriéndonos a espectrómetros normales en los que se trabaja en banda *X* con frecuencia de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  y en banda *Q* de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Con espectrómetros no convencionales que permitan trabajar con frecuencias mucho más altas, se podrá observar resonancia a determinados campos. La existencia del parámetro  $D$  supone necesariamente la distorsión de la geometría regular y, por tanto, anisotropía del valor de  $g$ .

### I. 3. OBJETIVOS DE LA TESIS

La finalidad de este trabajo consiste en desarrollar la química biomimética de níquel y cobre, así como el estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de los nuevos complejos obtenidos. Con este propósito, se comenzó con una búsqueda bibliográfica y, así, identificar materiales de partida con los que poder obtener complejos de níquel y cobre en los que su entorno de coordinación imite los centros activos de metaloenzimas de dichos metales.

Puesto que en nuestro grupo de investigación se había investigado ampliamente la reactividad de los hidroxocomplejos con lo macrociclos 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno y su 9-metil derivado,<sup>22,23</sup> decidimos preparar un nuevo hidroxocomplejo que nunca habíamos sintetizado con anterioridad, seleccionando el que fue ampliamente estudiado por Trofimenko,  $[(Tp^*)Ni(\mu-OH)]_2$ , así como su homólogo de cobre.

En primer lugar, seleccionamos ésteres de fosfato capaces de coordinar dos centros metálicos, y derivados fosfinato y fosfonato, para poder preparar complejos dinucleares de níquel(II) y cobre(II) como modelos de centros activos de metaloenzimas. Los nuevos complejos se han caracterizado por técnicas tales como la espectrometría de masas y las espectroscopias infrarroja, ultravioleta-visible y resonancia magnética nuclear. Además, nos propusimos llevar a cabo medidas de las propiedades magnéticas de los nuevos complejos (*Capítulo II*).

Basándonos en los ligandos orgánicos anteriores, nuestra atención se ha centrado en el desarrollo de receptores selectivos para aniones fosfato, debido al papel vital que ellos juegan en un amplio rango de procesos vitales. Así, los nuevos complejos podrían ser usados para la obtención de redes metal-orgánicas soportadas por enlaces coordinados y enlaces de hidrógeno supramoleculares (*Capítulo III*).

En relación con la investigación de propiedades magnéticas, hemos seleccionado oxamidato derivados simétricos, debido a su importancia para el desarrollo del magnetismo molecular. Los ligandos oxamidato podrían ser utilizados para la obtención de complejos dinucleares de níquel(II) y cobre(II) para discutir sus propiedades magnéticas (*Capítulo IV*).

Finalmente, el último objetivo era el estudio de Ni(II) y Cu(II) frente a diferentes ligandos del tipo 8-hidroxiquinolina y benzazol para la obtención de complejos con propiedades luminiscentes (*Capítulo V*). Además, el segundo tipo de ligandos podría permitirnos distinguir entre diferentes iones metálicos divalentes por la modificación de las bandas de emisión del espectro de luminiscencia (*Capítulo VI*).

## I. 4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Trofimenko, S., *Polyhedron* **2004**; *23*, 197-203.
- (2) Hawthorne, M. F.; Reintjes, M., *Journal of the American Chemical Society* **1964**; *86*, 5016.
- (3) Trofimenko, S., *Journal of Coordination Chemistry* **1972**; *2*, 75-77
- (4) (a) Trofimenko, S., *Journal of the American Chemical Society* **1966**; *88*, 1842; (b) Trofimenko, S., *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 3170.
- (5) Trofimenko, S., *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 6288.
- (6) (a) Jesson, J. P.; Trofimenko, S.; Eaton, D. R., *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 3148; (b) Jesson, J. P.; Trofimenko, S.; Eaton, D. R., *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 3158; (c) Jesson, J. P.; Weiher, J. F.; Trofimenko, S., *Journal of Chemical Physics* **1968**; *48*, 2058.
- (7) (a) Trofimenko, S., *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 3904; (b) Trofimenko, S., *Journal of the American Chemical Society* **1969**; *91*, 588.
- (8) Trofimenko, S., *Inorganic Chemistry* **1969**; *8*, 2675.
- (9) (a) Calabrese, J. C.; Trofimenko, S.; Thompson, J. S., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1986**; 1122-1123; (b) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S., *Inorganic Chemistry* **1987**; *26*, 1507-1514.
- (10) (a) Roundhill, S. G. N.; Roundhill, D. M.; Bloomquist, D. R.; Landee, C.; Willett, R. D.; Dooley, D. M.; Gray, H. B., *Inorganic Chemistry* **1979**; *18*, 831-835; (b) Thompson, J. S.; Marks, T. J.; Ibers, J. A., *Journal of the American Chemical Society* **1979**; *101*, 4180-4192; (c) Thompson, J. S.; Sorrell, T.; Marks, T. J.; Ibers, J. A., *Journal of the American Chemical Society* **1979**; *101*, 4193-4200.
- (11) (a) Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M., *Organometallics* **1983**; *2*, 1475-1477; (b) Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M., *Journal of the American Chemical Society* **1986**; *108*, 1550-1561.
- (12) Trofimenko, S., *Chemical Reviews* **1993**; *93*, 943-980.
- (13) (a) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Domaille, P. J.; Thompson, J. S., *Inorganic Chemistry* **1989**; *28*, 1091-1101; (b) Calabrese, J. C.; Domaille, P. J.; Thompson, J. S.; Trofimenko, S., *Inorganic Chemistry* **1990**; *29*, 4429-4437.
- (14) Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Fujimoto, C.; Morooka, Y.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Toriumi, K.; Tatsumi, K.; Nakamura, A., *Journal of the American Chemical Society* **1992**; *114*, 1277-1291.
- (15) Akita, M.; Ohta, K.; Takahashi, Y.; Hikichi, S.; Morooka, Y., *Organometallics* **1997**; *16*, 4121-4128.
- (16) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Incarvito, C. L.; Trofimenko, S., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**; 2297-2301.
- (17) Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Belderrán, T. S. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J., *Journal of the American Chemical Society* **2003**; *125*, 1446-1447.
- (18) Sun, Y. J.; Shen, W. Z.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Shen, P. W., *Polyhedron* **2004**; *23*, 211-218.
- (19) (a) Trofimenko, S., *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*. Imperial College Press: London, 1999; (b) Trofimenko, S., **2004**; *23*, 197; (c) Kolotilov, S. V.; Addison, A. W.; Trofimenko, S.; Dougherty, W.; Pavlishchuk, V. V.,

- Inorganic Chemistry Communications* **2004**; *7*, 485-488; (d) Pettinari, C., *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*. Imperial College Press: London, 2008.
- (20) Bryndza, H. E.; Tam, W., *Chem. Rev.* **1988**; *88*, 1163.
- (21) Lopez-Banet, L.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L.; Costes, J. P., *Inorganic Chemistry* **2011**; *50*, 437-443.
- (22) (a) Lozano, A. A.; Saez, M.; Perez, J.; Garcia, L.; Lezama, L.; Rojo, T.; Lopez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D., *Dalton Transactions* **2006**; 3906-3911; (b) Perez, J.; Garcia, L.; Carrascosa, R.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D.; Lopez, L.; Garcia, J., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2007**; *633*, 1869-1874; (c) Santana, M. D.; Garcia, G.; Lozano, A. A.; Lopez, G.; Tudela, J.; Perez, J.; Garcia, L.; Lezama, L.; Rojo, T., *Chemistry-a European Journal* **2004**; *10*, 1738-1746; (d) Santana, M. D.; Garcia, G.; Vicente-Hernandez, C.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**; *693*, 2009-2016; (e) Garcia-Bueno, R.; Santana, M. D.; Sanchez, G.; Garcia, J.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L., *Dalton Transactions* *39*, 5728-5736; (f) Garcia-Bueno, R.; Santana, M. D.; Sanchez, G.; Garcia, J.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**; *694*, 316-322.
- (23) Santana, M. D.; Garcia-Bueno, R.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L.; Monge, M.; Laguna, A., *Dalton Transactions* **2010**; *39*, 1797-1806.
- (24) (a) Thamann, T. J.; Loehr, J. S.; Loehr, T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**; *99*, 4187; (b) Eickman, N. C.; Solomon, E. I.; Larrabce, J. A.; Spiro, T. G.; Lerch, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**; *100*, 6529.
- (25) Fee, J. A., *Strucl. Bonding (Berlin)* **1975**; *23*, 1.
- (26) Messerschmidt, A.; Rossi, A.; Ladenstein, R.; Huber, R. B. M.; Gatti, G.; Marchesini, A.; Petruzzelli, R.; Finazzi-Agro, A., *J. Mol. Biol.* **1989**; *206*, 513.
- (27) W., H. R.; Govan, N., *Polyhedron* **1998**; *17*, 2079.
- (28) Rey, N. A.; Neves, A.; Silva, P. P.; Paula, F. C. S.; Silveira, J. N.; Botelho, F. V.; Vieira, L. Q.; Pich, C. T.; Pereira-Maia, H. T. C., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2009**; *103*, 1323.
- (29) Gaykema, W. P. J.; Volbeda, A.; Hol, W. G. J., *J. Mol. Biol.* **1985**; *187*, 255.
- (30) Kitajima, N.; Koda, T.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Moro-oka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**; *113*, 5664.
- (31) Martin, J. W. L.; Johnston, J. H.; Curtis, N. F., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1978**; 68-76.
- (32) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J., *Polyhedron* **1992**; *11*, 453-456.
- (33) Santana, M. D.; Rufete, A.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Molins, E.; Miravittles, C., *Inorganica Chimica Acta* **1997**; *255*, 21-27.
- (34) Santana, M. D.; Rufete, A.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Cabrero, A.; Molins, E.; Miravittles, C., *Polyhedron* **1997**; *16*, 3713-3721.
- (35) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; Sanchez, G.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**; *1*, 267-269.
- (36) Santana, M. D.; Garcia, G.; Perez, J.; Molins, E.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry* **2001**; *40*, 5701-+.
- (37) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2000**; 619-625.
- (38) Santana, M. D.; Garcia, G.; Navarro, C. M.; Lozano, A. A.; Perez, J.; Garcia, L.; Lopez, G., *Polyhedron* **2002**; *21*, 1935-1942.

- (39) <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/Avanzada/grupo4/Introduccion.pdf>
- (40) Ribas, J., *Química de Coordinación*. Ed. Omega, Ed. Universitat de Barcelona, 2000.
- (41) Clifford, D., *React. Polym.* **1983**; *1*, 77.
- (42) Sutton, D., *Espectros Electrónicos de los Metales de Transición*. Ed Reverte, S. A., 1975.
- (43) Matsumoto, K.; Sekine, N.; Arimura, K.; Ohba, M.; Sakiyama, H.; Okawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**; *77*, 1343.
- (44) Tomlison, A. A. G.; Hathaway, B. J., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**; 1095.
- (45) <http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/3125/ac09de14.pdf?sequence=9>
- (46) (a) Murphy, G.; Nagle, P.; Murphy, B.; Hathaway, B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**; 2645; (b) Duggan, M.; Ray, N.; Hathaway, B.; Tomlison, G.; Brint, P.; Pelin, K., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**; 1342; (c) Murphy, G.; Murphy, C.; Murphy, B.; Hathaway, B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**; 2653.
- (47) Demas, J. N.; Crosky, G. A., *J. Phys. Chem.* **1971**; 991.
- (48) Bridges, J. W., In *Standards in Fluorescence Spectroscopy*, Miller, J. N., Ed. Chapman and Hall: London, 1981; p 68.
- (49) Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N., *Analyst* **1983**; *108*, 1067.
- (50) Ware, W. R.; Rothman, W., *Chem. Phys. Lett.* **1976**; 449.
- (51) Ginsberg, A. P.; Brookes, R. W.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C., *Inorganic Chemistry* **1972**; *11*, 2884-&.
- (52) (a) Parish, R. V., *NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. Ellis Horwood, 1990; (b) Rojo, T.; Lezama, L.; Barandiarán, J. M., *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*. Servicio Editorial del País Vasco, 1993.



## **CAPÍTULO II**

### **Complejos dinucleares de Ni(II) y Cu(II) con puentes de aniones de fósforo**



## II. 1. INTRODUCCIÓN

### II.1.1. OBJETIVOS

En las últimas décadas, un área prominente de investigación en Química de la Coordinación ha sido el desarrollo de complejos de bajo peso molecular que imiten la función de metaloenzimas de (ribo)-nucleasa y fosfatasa.<sup>1</sup> Dichos estudios han permitido ampliar nuestro conocimiento sobre cómo funcionan estas enzimas, además de conducirnos a entender la reactividad básica de los iones metálicos en los sistemas biológicos.

El presente capítulo se inició con el objetivo de desarrollar la química biomimética del níquel, lo que conlleva la síntesis de complejos que contienen dicho metal y que sirven como modelos estructurales o funcionales de los centros activos de metaloenzimas.

Así, nos propusimos seleccionar aquellos grupos funcionales con los que interacciona el níquel en las reacciones que cataliza en la naturaleza y hacerlos interaccionar con hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinado, en concreto los que contienen hidrottris(3,5-dimetil)pirazolilborato como ligando auxiliar. Cabe esperar que los productos resultantes de la reacción presenten interacciones magnéticas, lo que hace interesante su estudio magneto-estructural, en los casos en los que se obtengan monocristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X de monocristal.

Además, es de esperar que la estructura de estos complejos presente la peculiaridad de contener anillos de ocho miembros, que han sido muy poco estudiados hasta ahora, por lo que será de gran interés la realización de un estudio de mecánica molecular que nos permita conocer las preferencias conformacionales de dichos anillos.

Finalmente, nos propusimos la síntesis de complejos similares de cobre con el fin de comparar los resultados obtenidos y, además, poder utilizar la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica para su estudio.

### II.1.2. COMPUESTOS CON ÉSTERES DE FOSFATO Y MODELOS DEL CENTRO ACTIVO DE LA FOSFOTRIESTERASA

Los ésteres de fosfato son muy abundantes en la naturaleza y desempeñan papeles críticos en procesos biológicos tales como el crecimiento celular, la proliferación y la diferenciación, el metabolismo, señales celulares o expresión génica.<sup>2</sup>

Además, la síntesis de complejos polinucleares con ligandos organofosforados actuando como puente se ha convertido en un área de investigación muy activa, principalmente por su relevancia en sistemas biológicos<sup>3</sup> y el creciente interés en la búsqueda de imanes moleculares.<sup>4-6</sup>

Por otro lado, el níquel juega un importante papel en la actividad catalítica de seis enzimas<sup>7</sup> que poseen actividad redox o que emplean Ni(II) como catalizador ácido de Lewis. Estas enzimas presentan distintas estructuras del centro metálico, que se diferencian en la geometría de coordinación de níquel, número y tipo de iones metálicos, y la presencia de componentes adicionales.

Tabla 2.1. Enzimas que contienen átomos de níquel en su forma nativa.

ENZIMA	FUNCIÓN	REACCIÓN CATALÍTICA
Ureasa	Cataliza la hidrólisis de urea	$Urea + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$
[NiFe] Hidrogenasa	Cataliza la oxidación de $H_2$	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$
Monóxido de Carbono	Cataliza la oxidación de CO a $CO_2$	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
Deshidrogenasa/ Acetil Coenzima A Sintasa (CODH/ACS)	Cataliza el ensamblaje de acetil-coenzima A	$CO + CH_3^+ + CoAS^- \rightarrow CoASCOCH_3$
Metil-Coenzima M Reductasa	Cataliza la formación de $CH_4$	$CH_3-CoM \rightarrow CH_4$
Níquel Superóxido Dismutasa (NiSOD)	Cataliza la dismutación del superóxido	$2H^+ + 2O_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2$
Glioxilasa I	Cataliza la conversión de $\alpha$ -cetoaldehidos en ácidos 2-hidroxicarboxílicos	$\alpha\text{-cetoaldehido} \rightarrow \text{ac. 2-hidroxicarboxílico}$

También se conocen numerosas estructuras de metaloproteínas en las que el níquel ha sido “introducido” en sustitución del metal que formaba parte de la proteína en su forma nativa, como por ejemplo la enzima fosfotriesterasa,<sup>8</sup> en la que el Ni(II) sustituye al Zn(II). La enzima fosfotriesterasa<sup>9</sup> de *Pseudomonas diminuta* cataliza, con gran efectividad, la hidrólisis de pesticidas organofosfatos y agentes nerviosos inhibidores de la acetilcolinesterasa.<sup>10</sup> Varios ejemplos son las hidrólisis del insecticida Paraoxón y del gas nervioso Sarín:

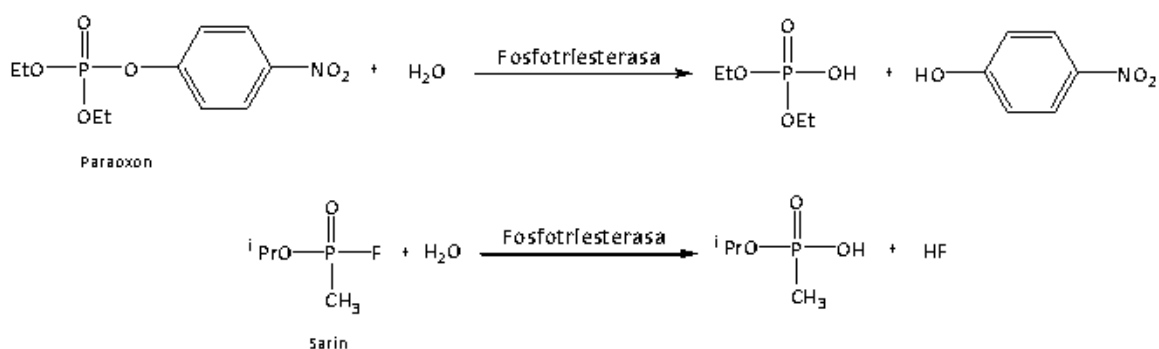


Fig. 2.1. Esquema de la hidrólisis del pesticida Paraoxón y del gas nervioso Sarín, catalizadas por Fosfotriesterasa.

El centro activo de esta importante enzima consiste en un centro metálico dinuclear<sup>8</sup> que presenta actividad catalítica y puede estar compuesto por diferentes cationes divalentes de la primera serie de transición como  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Cd^{2+}$ , aunque la forma nativa en la naturaleza es la que contiene dos átomos de cinc.

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y cristalografía de difracción de rayos X, han proporcionado datos relevantes concernientes a la estructura del centro activo, así como detalles acerca del mecanismo de actuación de la fosfotriesterasa. La utilización de esta diversidad de técnicas ha sido posible al sustituir los átomos de cinc situados en el centro activo por otros metales. En las *figuras 2.2.a* y *2.2.b* se presentan diferentes vistas del centro activo de la fosfotriesterasa.

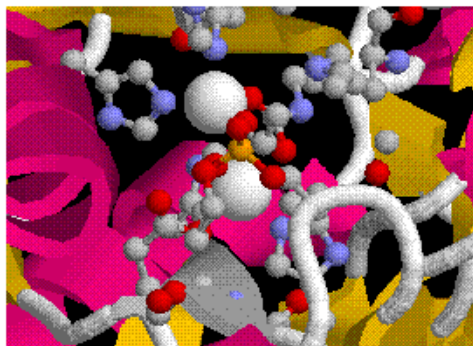


Fig. 2.2.a. Triéster fosfato en primer plano

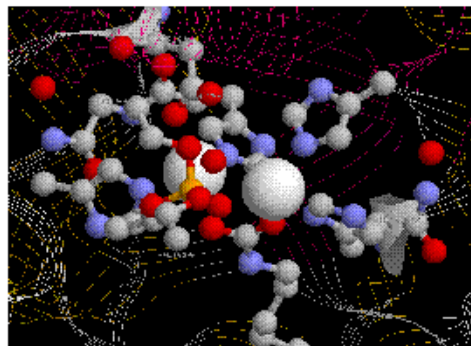


Fig. 2.2.b. Entorno de coordinación de los átomos de Zn

Se han descrito diversos modelos de esta enzima, de tipo mononuclear con cationes cinc, o dinuclear conteniendo diversos cationes metálicos, destacando por su relevancia los de níquel,<sup>11</sup> pues el estudio de la actividad catalítica de la enzima, después de sustituir los cationes  $Zn^{2+}$ , mostró que no solo no se perdía actividad sino que, en algunos casos, se incrementaba. Esto llevó a los investigadores a sintetizar modelos con otros cationes metálicos, observándose que el metal que más incrementa la actividad catalítica de la enzima sustituida es el níquel. Algunos modelos que contienen este ion son el de Yamaguchi<sup>12</sup> (figura 2.3.a) y el de Jiang<sup>13</sup> (figura 2.3.b).

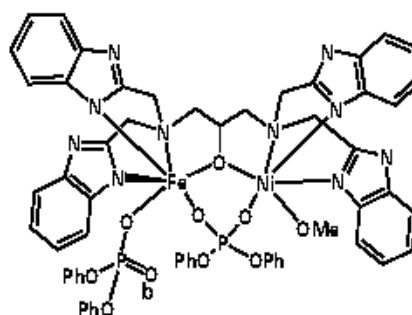
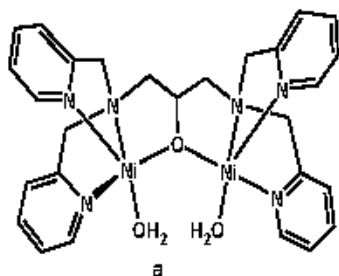
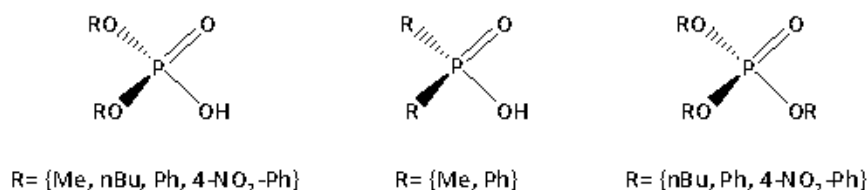


Fig. 2.3. Ejemplos de modelos dinucleares con  $Ni^{2+}$ .

Respecto al interés por el estudio de complejos de cobre(II) que imiten los centros activos de metaloenzimas, diversos estudios muestran que complejos derivados de la coordinación facial del ligando macrociclo 1,4,7-triazaciclononano (*tacn*) imitan las funciones metalo-nucleasa y fosfatasa.<sup>14</sup>

### II.1.3. COMPLEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL(II) Y COBRE(II) PENTACOORDINADOS

Los complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado son escasos,<sup>15</sup> ya que para prepararlos es necesario utilizar ligandos con suficientes átomos dadores capaces de coordinar más de un centro metálico. Un tipo de ligandos *O, O'*-dadores que podrían comportarse como ligandos puente entre dos átomos de níquel(II), pues han sido utilizados previamente por nuestro grupo de investigación en la preparación de complejos dinucleares,<sup>15</sup> son los diésteres de fosfatos y alquil- o arilfosfinatos, formados por la desprotonación de sus correspondientes ácidos y se muestran en la *figura 2.4*.



*Fig. 2.4. Ácidos susceptibles a coordinarse como ligandos bidentados.*

Utilizando este tipo de ligandos, se han descrito los primeros complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado con puentes fosfato mediante la utilización de hidroxocomplejos de níquel. Estos se consideran compuestos de partida versátiles pues permiten preparar una gran variedad de compuestos inorgánicos debido a que son susceptibles de reaccionar con sustratos próticos y dar lugar a una molécula de agua ( $Ni-OH + H-A \rightarrow Ni-A + H_2O$ ).<sup>16</sup>

Utilizando este método sintético, se ha descrito también la preparación de complejos pentacoordinados de níquel(II) conteniendo ligandos ésteres de fosfato o

fosfinato puente usando los hidroxocomplejos  $[Ni(N_3mc)(\mu-OH)]_2(PF_6)_2$  ( $N_3-mc_1 = 2, 4, 4$  – trimetil – 1, 5, 9 – triazaciclododec – 1 – eno o  $N_3-mc_2 = 2, 4, 4, 9$  – tetrametil – 1, 5, 9 – triazaciclododec – 1 – eno), los cuales también dan lugar a procesos hidrolíticos sobre los triésteres de fosfato.<sup>15</sup>

De esta manera, se hicieron reaccionar los hidroxocomplejos de níquel(II), que contienen los ligandos macrocíclicos  $N_3-mc_1$  y  $N_3-mc_2$ , descritos por Curtis<sup>17</sup> en 1978 y Escuer<sup>18</sup> en 1992, respectivamente, con los correspondientes ligandos de la forma que se indica.

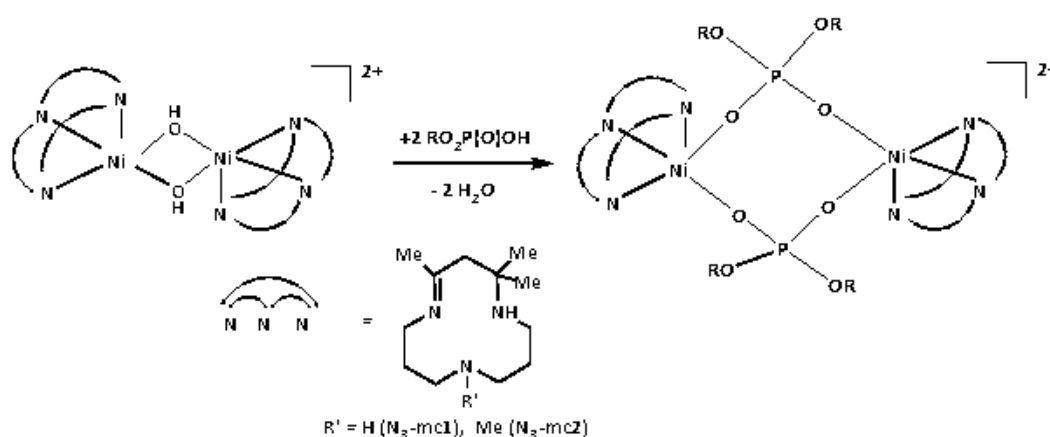


Fig. 2.5. Preparación de fosfato-complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado.

Por tanto, aprovecharemos la reactividad de los hidroxocomplejos tanto de níquel como de cobre para la síntesis de nuevas especies dinucleares que contengan ligandos puente tipo fosfato, caracterizarlos y estudiar sus propiedades.

#### II.1.4. ASPECTOS CONFORMACIONALES DEL ESTADO SÓLIDO

En el estudio de aspectos conformacionales de complejos metálicos, la CSD (Cambridge Structural Database) ha mostrado ser una herramienta importante.<sup>19</sup> A pesar de la gran disponibilidad de datos estructurales, aún no se ha llegado a alcanzar una comprensión completa de los factores que determinan la estructura molecular de

un compuesto en particular. Se sabe que la forma en la que un ligando controla las propiedades del complejo depende de una combinación de factores electrónicos y estéricos, por lo que un conocimiento detallado de estos efectos permitirá un diseño racional de complejos con propiedades específicas y predecibles.<sup>20</sup>

Algunos aspectos, tales como las posibles conformaciones de un fragmento o la interconversión entre conformeros juegan un papel central en importantes áreas tales como la síntesis de medicamentos o el diseño de catalizadores.<sup>21</sup> Otro ejemplo de la importancia de estos aspectos es el hecho de que las propiedades conformacionales, en quelatos de metales de transición, controlan los resultados estereoquímicos de las reacciones a las que dan lugar estos compuestos.<sup>22</sup> Además, las preferencias conformacionales en complejos con dobles puentes de ligandos fosfato o fosfinato definen sus propiedades magnéticas o su comportamiento como modelos biológicos.<sup>15</sup> Anteriormente, se han estudiado diferentes aspectos conformacionales de complejos pentacoordinados de níquel(II)<sup>23</sup> y se ha desarrollado una aproximación Bayesiana de la clasificación de la conformación del anillo<sup>24, 25</sup> haciendo uso de modelos probabilísticos.

## II. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Para continuar el trabajo relacionado con hidroxocomplejos de níquel y cobre, así como los estudios conformacionales y propiedades magnéticas y espectroscópicas, se llevó a cabo la reacción de  $[MTP^*(\mu-OH)]_2$ , donde M = Ni y Cu, con los ácido dialquil o diaril fosfóricos y derivados *via* reacción ácido-base. Los nuevos complejos han sido caracterizados por espectrometría de masas, técnicas espectroscópicas (IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-RMN) y difracción de rayos X, así como por medidas de propiedades magnéticas.

### II.2.1. LIGANDOS COMERCIALES

Los ligandos utilizados para la síntesis de los nuevos complejos provienen de diésteres del ácido fosfórico y ácidos fosfónicos y fosfínicos comerciales. Estos son

susceptibles de ser desprotonados, actuando como ligandos bidentados a través de los átomos de oxígeno.

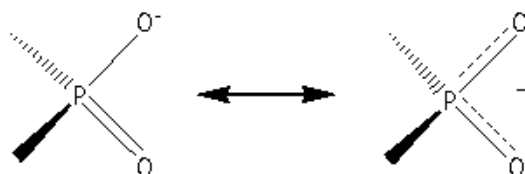


Fig. 2.6. Estructuras resonantes.

### II.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Los hidroxocomplejos  $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  de níquel(II) y cobre(II) reaccionan con los diésteres del ácido fosfórico, los ácidos metil- o fenilfosfínicos o los ácidos metil- o fenilfosfónicos en relación molar 1:2. En dicha reacción tiene lugar la desprotonación de los grupos  $-OH$  de los ácidos correspondientes, mediante una reacción ácido-base con pérdida de una molécula de agua. Como resultado, tiene lugar a la generación de los correspondientes aniones, que pueden comportarse como ligandos bidentados, y formar los complejos dinucleares. Los nuevos complejos se caracterizan por encontrarse los átomos de níquel y cobre en un entorno pentacoordinado, pues estarán unidos a los tres átomos de nitrógeno de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno de los aniones generados.

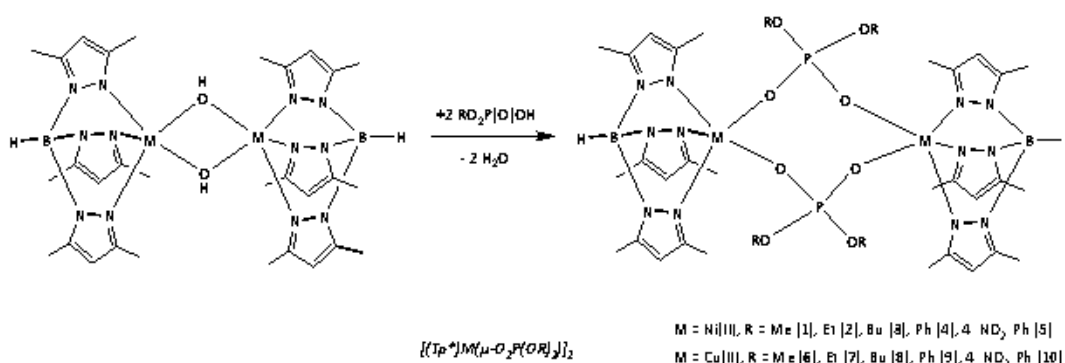


Fig. 2.7. Síntesis de dialquil- y diarilfosfatos dinucleares de níquel(II) y cobre(II).

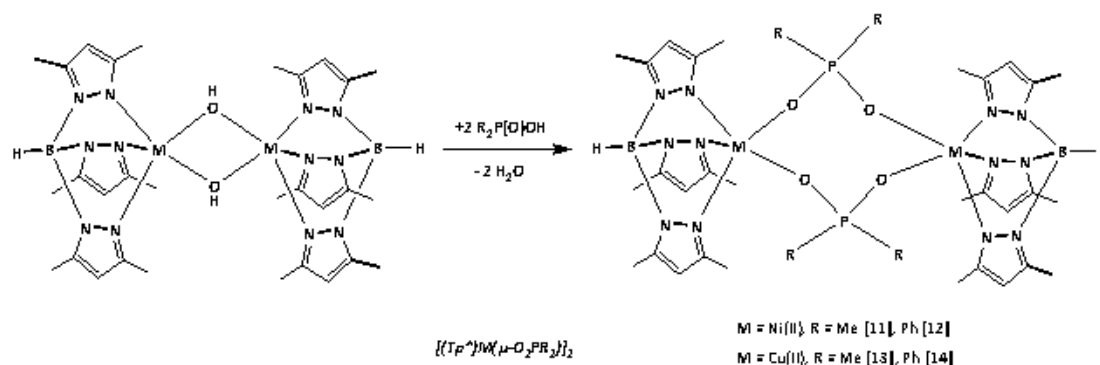


Fig.2.8. Síntesis de dialquil- y diarilfosfinatos dinucleares de níquel(II) y cobre(II).

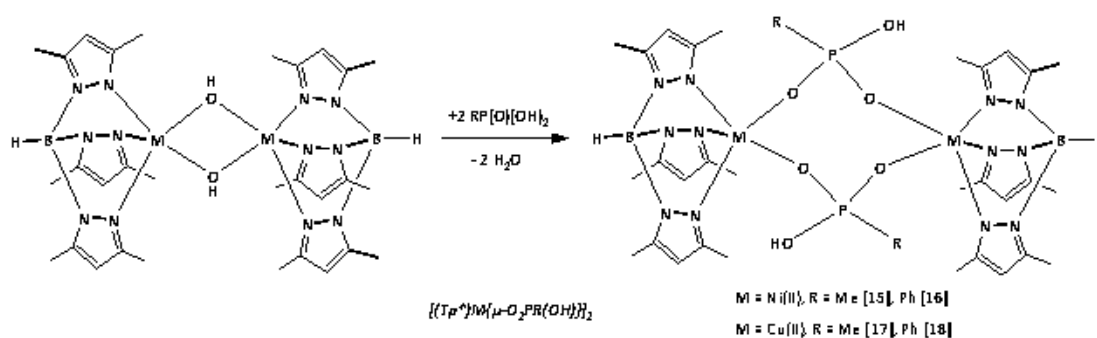


Fig.2.9. Síntesis de alquil- y arilfosfonatos dinucleares de níquel(II) y cobre(II).

## II. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

### II.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En las *tablas 2.2-2.3* se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N, así como los datos de espectrometría de masas-LC/MS obtenidos para los nuevos complejos. En todos los espectros se observa el pico correspondiente al ion molecular que ha perdido el fragmento de masa correspondiente a uno de los ligandos bidentados que actúa como puente. Los datos de análisis elemental están de acuerdo con la estequiometría propuesta. Todos los complejos son estables al aire, los de níquel son sólidos verdes mientras que los de cobre presentan una tonalidad azulada.

Tabla 2.2. Datos analíticos y masas-LC/MS de los dialquil- y diarilfosfato complejos de níquel y cobre.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>			LC/MS AGILENT <sup>b</sup> [M <sup>+</sup> ]
	C	H	N	M - ( $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OR) <sub>2</sub> )
1	42.23 (42.46)	6.16 (5.87)	17.46 (17.48)	835.2
2	44.67 (44.83)	6.40 (6.33)	16.29 (16.51)	863.3
3	48.95 (48.89)	7.24 (7.13)	14.72 (14.87)	919.5
4	53.00 (53.60)	5.53 (5.33)	13.49 (13.89)	959.3
5	45.88 (46.66)	4.20 (4.35)	15.62 (16.12)	1048.9
6	42.03 (41.60)	5.81 (5.64)	17.30 (16.23)	845.4
7	44.41 (43.25)	6.28 (5.89)	16.36 (15.54)	875.5
8	48.47 (47.75)	7.07 (6.95)	14.75 (14.08)	929.5
9	53.17 (52.86)	5.29 (5.60)	13.78 (13.47)	971.5
10	46.33 (46.17)	4.32 (3.50)	16.01 (15.71)	1059.5

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis.<sup>b</sup> Matriz utilizada: acetonitrilo.

Tabla 2.3. Datos analíticos y masas-LC/MS de los dialquil- y diarilfosfinato y fosfonato complejos de níquel y cobre.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>			LC/MS AGILENT <sup>b</sup> [M <sup>+</sup> ]
	C	H	N	M - ( $\mu$ -O <sub>2</sub> PR <sub>2</sub> )
11	44.91 (45.48)	6.52 (6.29)	18.49 (18.72)	803.3
12	56.66 (56.59)	5.68 (5.63)	14.13 (14.66)	927.4
13	42.00 (42.50)	6.22 (6.23)	18.52 (17.30)	815.5
14	56.11 (56.23)	5.58 (5.43)	14.54 (13.87)	937.5
15	41.99 (41.79)	5.44 (5.81)	17.91 (18.64)	826.9 (+ H <sub>2</sub> O)
16	50.05 (49.17)	5.33 (5.50)	16.00 (16.38)	865.1
17	42.17 (43.82)	5.75 (5.76)	18.44 (19.29)	818.0
18	48.71 (48.64)	5.45 (5.55)	16.23 (16.94)	940.5 (+ 2H <sub>2</sub> O + Na)

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis.<sup>b</sup> Matriz utilizada: acetonitrilo.

A modo de ejemplo, se muestra en las **figuras 2.10** y **2.11** los espectros de masas de los complejos **1** y **8** donde se observa el pico correspondiente al ión molecular que ha perdido el fragmento de masa correspondiente a uno de los ligandos dimetil fosfato y dibutil fosfato, respectivamente, que actúan como puente en cada uno de los complejos.

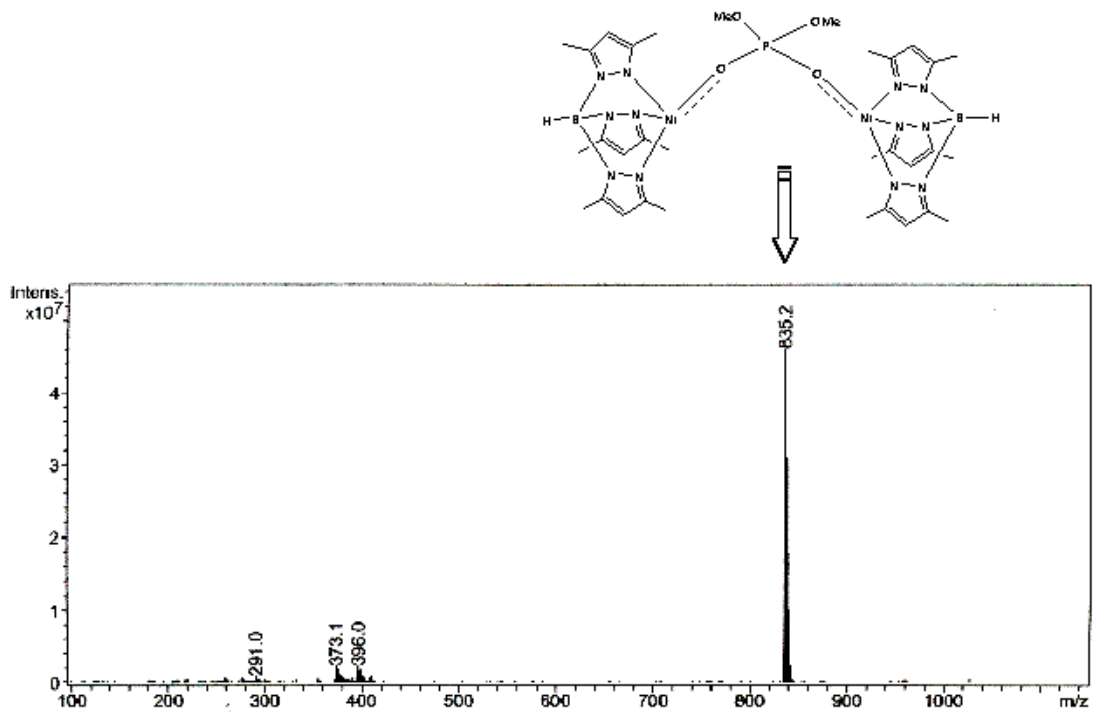


Fig.2. 10. Espectro LC/MS de  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(OMe)_2\}]_2$  en acetonitrilo.

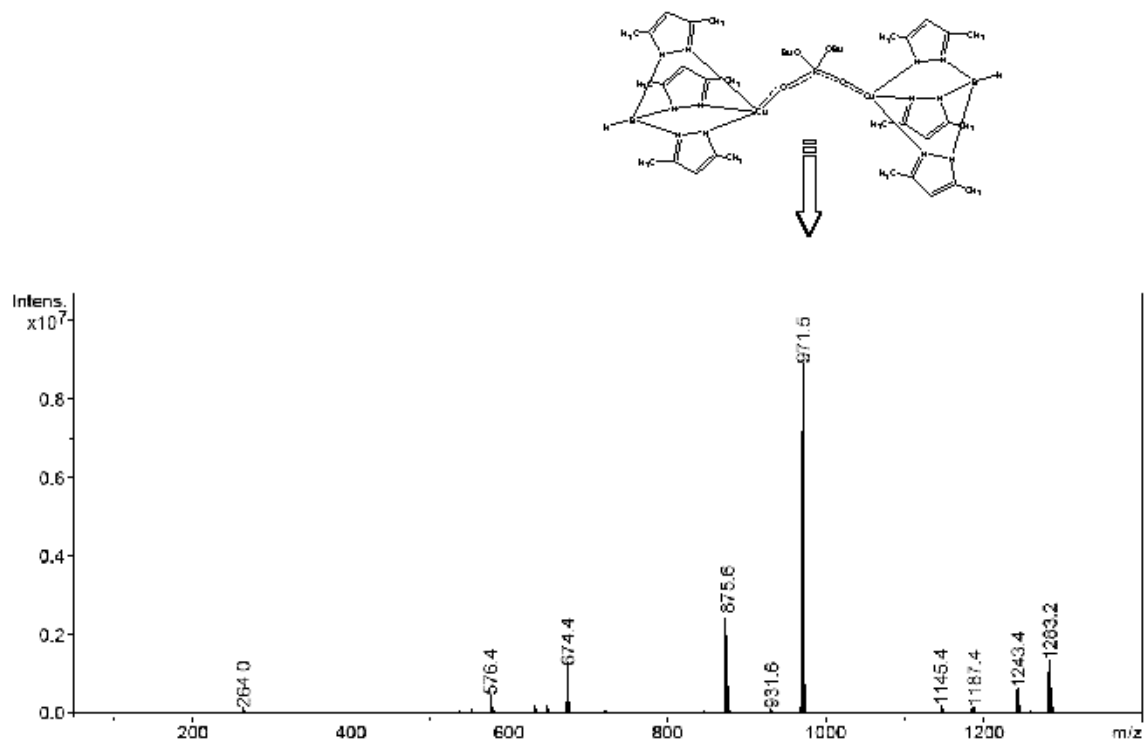


Fig.2. 11. Espectro LC/MS de  $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(OBu)_2\}]_2$  en acetonitrilo.

### II.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En las **tablas 4-7** se muestran las bandas más significativas de espectroscopia infrarroja de los nuevos complejos. En los espectros se observan los picos correspondientes al ligando tris(pirazolil)borato, así como los característicos de los ligandos bidentados dialquil- y diarilfosfato, dialquil- y diarilfosfinato y alquil- y arilfosfonato. En todos los casos se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{OH})$ , que aparecía en los hidroxocomplejos de partida a  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>26</sup>

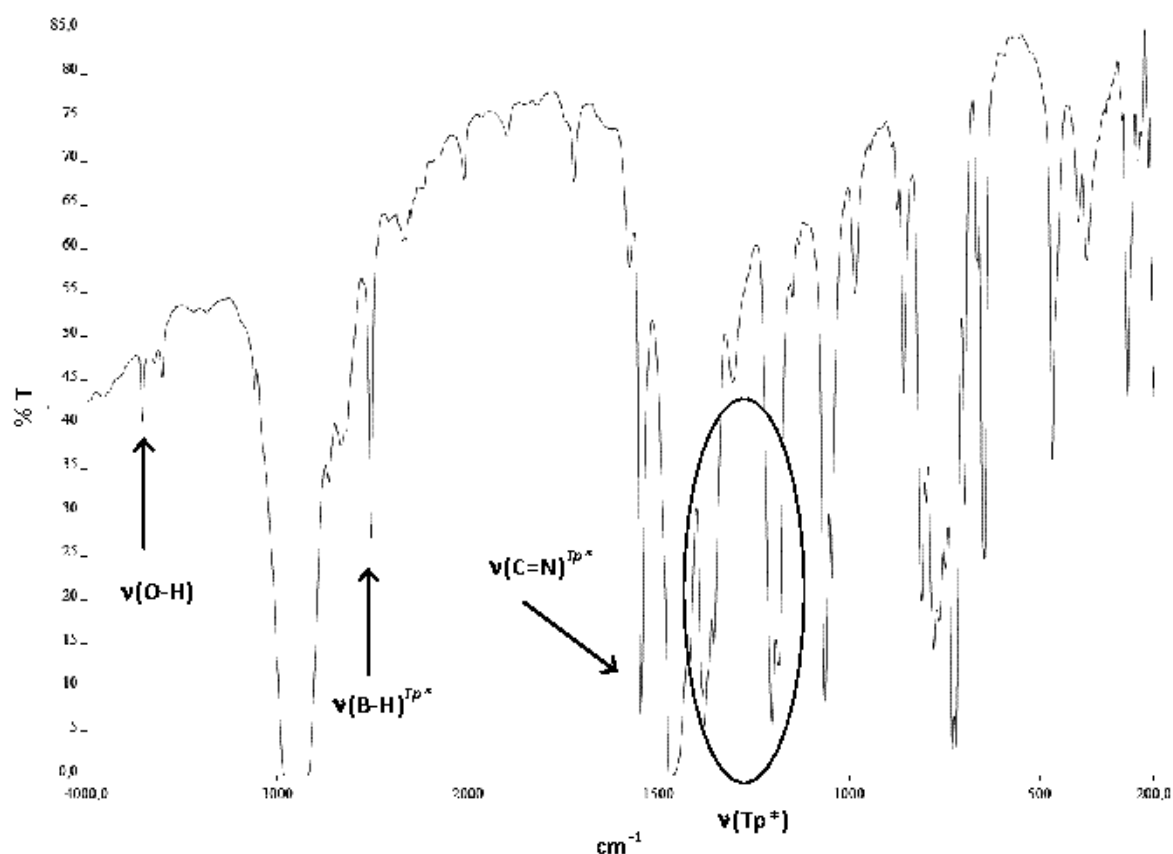


Fig. 2.12. Espectro IR de  $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)(\mu\text{-OH})]_2$  en nujol.

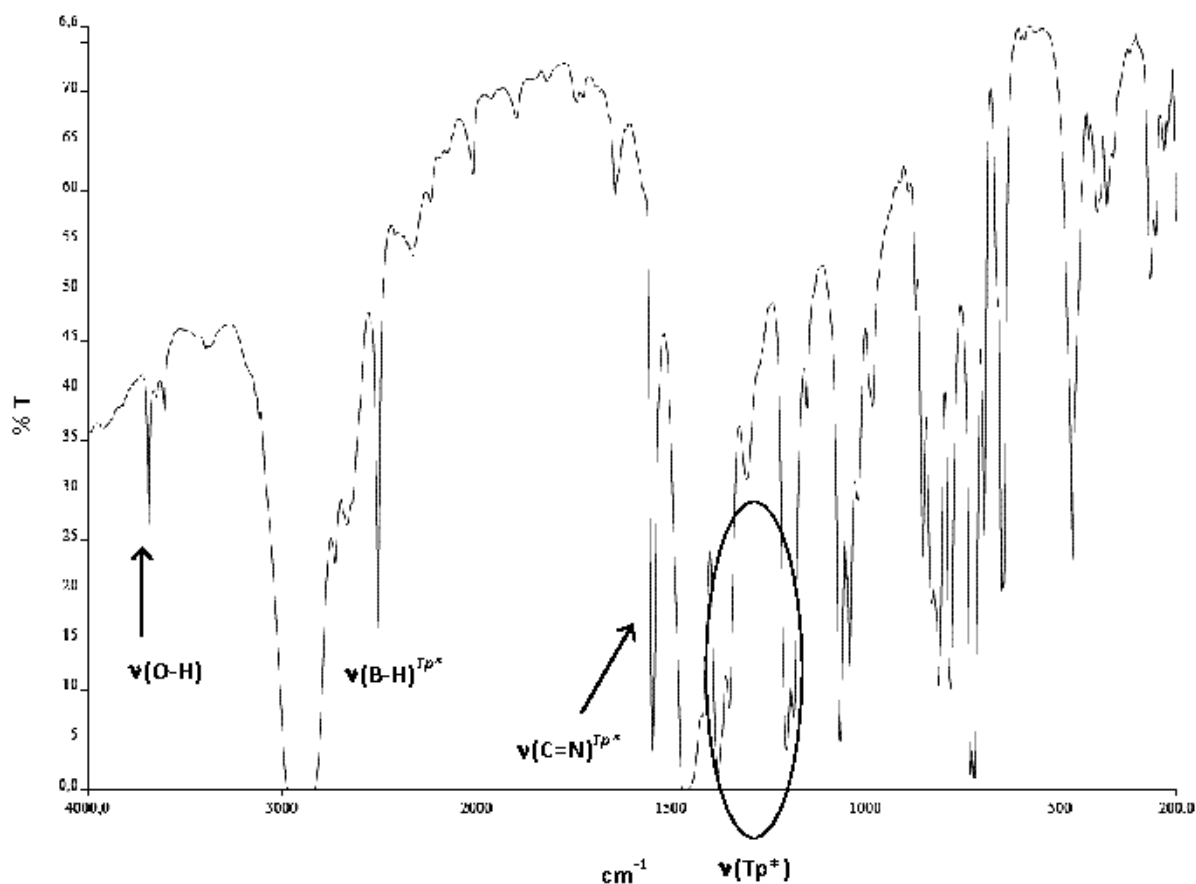


Fig. 2.13. Espectro IR de  $[Cu(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  en nújol.

En todos los espectros de los nuevos compuestos **1-18** se observa la banda característica del anillo de pirazol entre  $1520-1548\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(C=N)$ , y las vibraciones de tensión  $\nu(B-H)$  de los ligandos tris(pirazolil)borato<sup>27</sup> que aparecen en el rango  $2501-2527\text{ cm}^{-1}$ .

En las *figuras 2.14-2.15* se muestran los espectros de infrarrojo de los complejos **4** y **6**, en los que se indican las bandas más significativas.

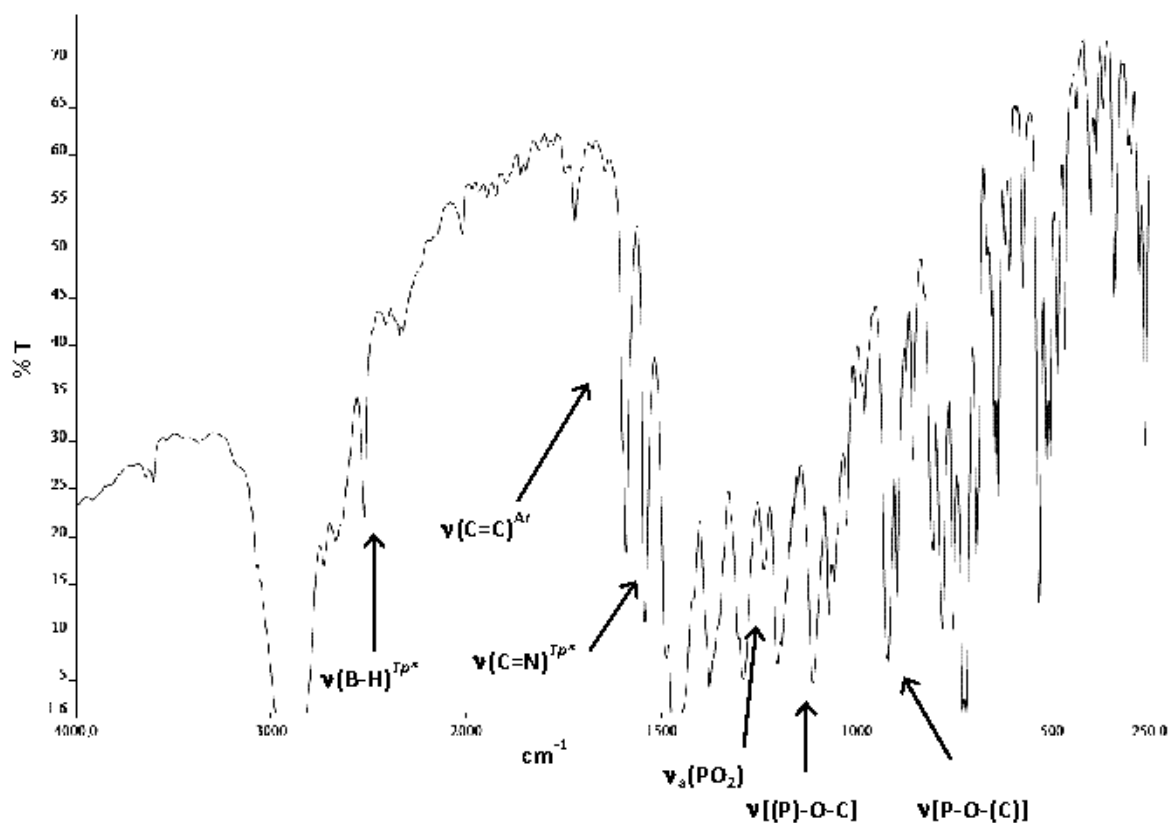


Fig. 2.14. Espectro IR de  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(OPh)_2\}_2]_2$  en nujol.

En los espectros infrarrojos de los dialquil- y diarilfosfato derivados 1-10 aparecen las bandas características de estos ligandos.<sup>15</sup> Las más significativas se recogen en la *tabla 2.4*, donde también se muestran las absorciones características  $\nu(BH)$  de los ligandos tris(pirazolil)borato<sup>27</sup> entre 2507 y 2527  $cm^{-1}$  y las de tensión  $\nu(C=N)$  entre 1520-1547  $cm^{-1}$ .

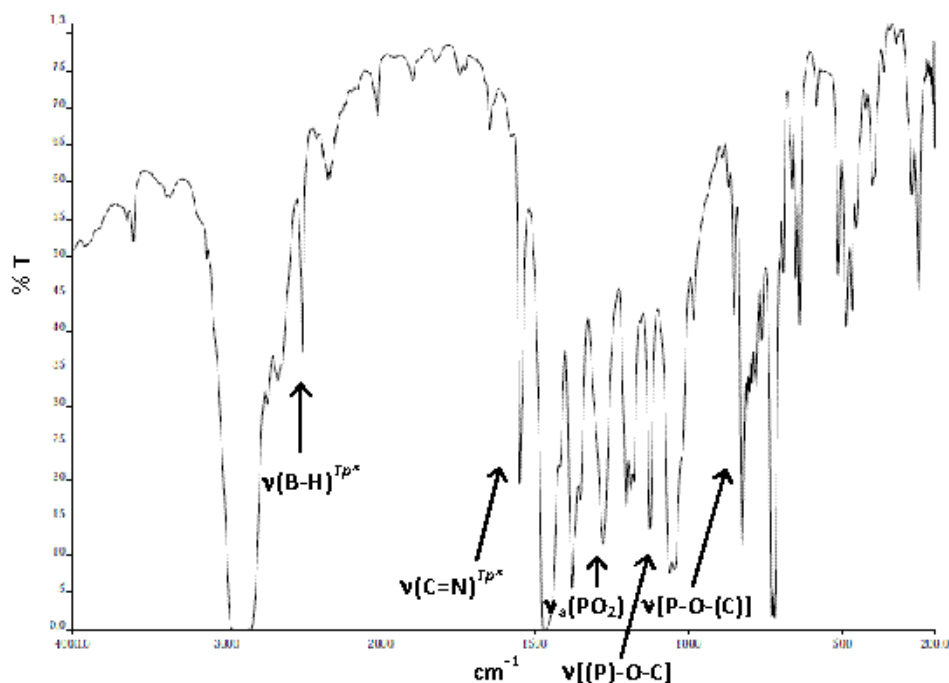

 Fig. 2.15. Espectro IR de  $[Tp^*Cu\{\mu-O_2POMe\}]_2$  en nujol.

 Tabla 2.4. Datos de espectroscopia infrarroja ( $cm^{-1}$ )<sup>a</sup> de los dialquil- y diarilfosfato complejos de níquel y cobre.

Complejo	Ligando $Tp^*$		Ligandos bidentados				
	$\nu(B-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu_s(PO_2)$	$\nu[(P)-O-C]$	$\nu_a(PO_2)$	$\nu[P-O-(C)]$
1	2513	1542	-	1266	1113	1048	822
2	2511	1546	-	1275	1131	1062	960
3	2507	1546	-	1270	1126	1000	910
4	2524	1542	1591	1291	1112	1072	921
5	2527	1545, 1520	1611, 1590	1251, 1225	1114	1067	914
6	2504	1546	-	1275	1124	1060	825
7	2507	1544	-	1278	1135	1045	950
8	2516	1547	-	1264	1125	999	905
9	2518	1541	1591	1294	1117	1025	930, 919
10	2546	1544	1612, 1589	1310, 1252	1162	1011	920, 906

<sup>a</sup> Dispersión en nujol.

Las frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión antisimétrica,  $\nu_a(PO_2)$ , aparecen entre 1225 y 1291  $cm^{-1}$  y las de tensión simétrica,  $\nu_s(PO_2)$ , entre 1000 y 1072  $cm^{-1}$ , pero con menor intensidad que las anteriores. También aparecen las

absorciones correspondientes a las vibraciones  $\nu\{P-O-C\}$ , entre 1112 y 1161  $\text{cm}^{-1}$ , y  $\nu\{P-O-(C)\}$ , entre 822 y 960  $\text{cm}^{-1}$ , siendo las primeras más intensas.<sup>15, 28-30</sup>

Los anteriores rangos de frecuencias coinciden con los recogidos en la bibliografía para complejos que contienen ligandos de este tipo actuando como puente entre iones hierro(III),<sup>7</sup> cinc(II)<sup>28, 31</sup> o níquel(II).<sup>11</sup>

En la **tabla 2.5** se recogen las bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los dimetil- y diarilfosfinato derivados 11-14. Las frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica,  $\nu_s(PO_2)$ , aparecen a 1022 y 1095  $\text{cm}^{-1}$  y las de tensión antisimétrica,  $\nu_a(PO_2)$ , a 1221 y 1293  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Se observan también las absorciones correspondientes a la vibración de tensión  $\nu(P-C)$  a  $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ . Los rangos de frecuencias encontrados son similares a los de complejos de níquel(II) que contienen ligandos O-dadores.<sup>11, 29</sup>

**Tabla 2.5.** Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> para los dialquil- y diarilfosfinato complejos.

Complejo	Ligando Tp*		Ligandos bidentados			
	$\nu(B-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu_a(PO_2)$	$\nu_s(PO_2)$	$\nu[P-C]$
11	2501	1548	-	1293	1095	980
12	2513	1546	1645	1221	1022	998
13	2515	1547	-	1293, 1287	1145	983
14	2512	1544	1575	1303	1128	979

\* Dispersión en nájol.

Las bandas más significativas de los espectros infrarrojos de los alquil- y arilfosfonato derivados 15-18 se muestran en la **tabla 2.6**. En este caso, las frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión antisimétrica,  $\nu_a(PO_2)$ , aparecen aproximadamente a 1260  $\text{cm}^{-1}$  y las de tensión simétrica,  $\nu_s(PO_2)$ , a 1129 y 1156  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa que las absorciones correspondientes a las vibraciones  $\nu(P-C)$  se encuentran entre 909 y 934  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>32</sup>

Tabla 2.6. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> para los alquil- y arilfosfonatos complejos.

Complejo	Ligando Tp <sup>*</sup>		Ligandos bidentados				
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_3(\text{PO}_2)$	$\nu_5(\text{PO}_2)$	$\nu(\text{P-C})$
15	2508	1545	3419	-	1259	1129	934
16	2510	1544	3508	1632	1257	1156	909
17	2505	1538	3244	-	1310	1144	980
18	2505	1538	3281	1548	1304	1139	1006, 994

<sup>a</sup> Dispersión en nujol.

### II.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los espectros de ultravioleta-visible de las disoluciones en cloroformo de los nuevos complejos a una concentración de  $10^{-3}$  M, se recogen en las *tablas 2.7 y 2.8*. Los espectros electrónicos de estos complejos confirman el entorno pentacoordinado del níquel(II), debido a la aparición de dos bandas. La primera de ellas aparece a una longitud de onda entre 669 y 693 nm, con coeficientes de extinción molares en el rango  $31\text{-}91 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , mientras que la segunda banda aparece a una longitud de onda comprendida entre 286 y 419 nm, con absorptividades molares en el rango de  $103\text{-}193 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

 Tabla 2.7. Datos de espectroscopia ultravioleta-visible de los nuevos complejos de níquel en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

COMPLEJO	$\lambda_{\text{max1}} (\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max2}} (\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \text{ nm}$
(1) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}]_2$	413 (125)	682 (37)
(2) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_2$	412 (103)	681 (31)
(3) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2\}]_2$	414 (130)	684 (41)
(4) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}]_2$	410 (126)	679 (40)
(5) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2\}]_2$	- ()	669 (51)
(5) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2\}]_2$ diluido <sup>a</sup>	286 (28405) nm	- ()
(11) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2\}]_2$	416 (174)	686 (50)
(12) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2\}]_2$	419 (189)	693 (52)
(15) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})_2\}]_2$	406 (193)	672 (91)
(16) $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}(\text{OH})_2\}]_2$	408 (182)	675 (58)

<sup>a</sup> Concentración  $10^{-3}$  M.

En el caso del complejo 5, en el que el sustituyente del anillo aromático es un grupo nitro en posición *para* respecto al carbono unido al oxígeno del ligando fosfato, la

primera banda aparece solapada con una banda de absorción de este grupo, siendo necesario disminuir la concentración para registrarla.

En la **figura 2.16** se muestra el espectro UV-visible de uno de los nuevos complejos de níquel y en la **2.17** de cobre.

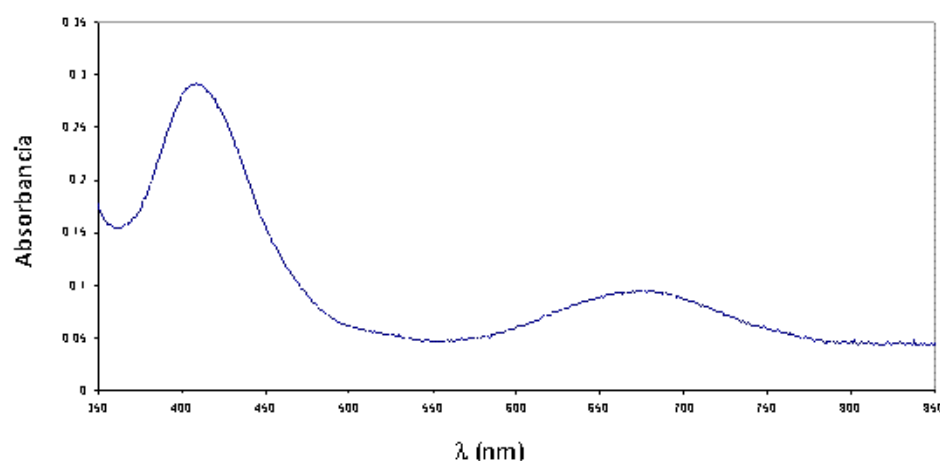


Fig. 2.16. Espectro UV-visible de  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(OPh)_2\}_2]$  en  $CDCl_3$ .

Las bandas observadas en el caso de los complejos de níquel pueden asignarse a las transiciones  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3E_1(F)$  y  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2, {}^3E(P)$ , respectivamente.<sup>33</sup> Tanto los valores de longitud de onda como los de absorptividad molar, son consistentes con el entorno de coordinación pentacoordinado para el átomo de níquel(II).<sup>34</sup>

Tabla 2.8. Datos de UV-visible de los nuevos complejos de cobre en  $CDCl_3$ .

COMPLEJO	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ ) nm
(6) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(OMe)_2\}_2]$	742 (131)
(7) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(OEt)_2\}_2]$	750 (145)
(8) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(OBu)_2\}_2]$	747 (116)
(9) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(OPh)_2\}_2]$	752 (145)
(10) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2P(O-C_6H_4-NO_2)_2\}_2]$	745 (148)
(13) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2PMe_2\}_2]$	743 (153)
(14) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2PPh_2\}_2]$	765 (158)
(17) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2PMe(OH)_2\}_2]$	686 (81)
(18) $[Tp^*Cu\{\mu-O_2PPh(OH)_2\}_2]$	727 (360)

<sup>a</sup> Concentración  $10^{-4}$  M.

En los espectros de UV-visible de cobre(II) pentacoordinado es de esperar una única banda, cuyos valores de longitud de onda son consistentes con el entorno de coordinación pentacoordinado para el átomo de cobre(II).<sup>14</sup>

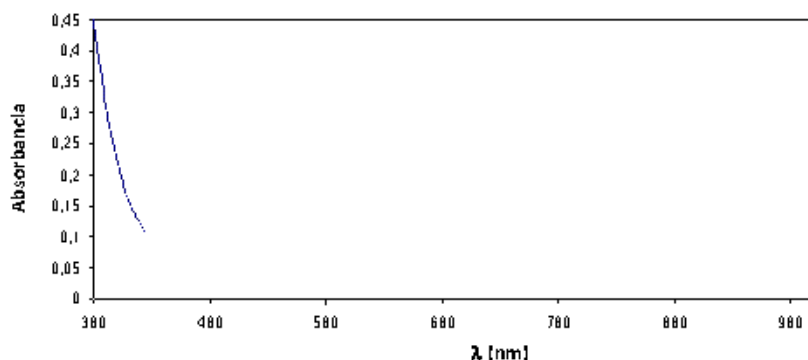
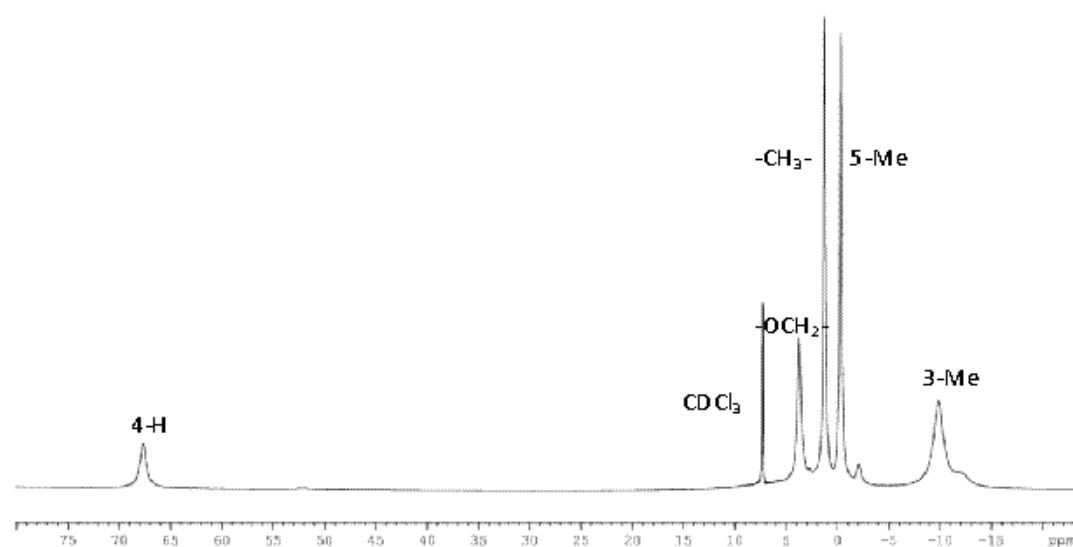
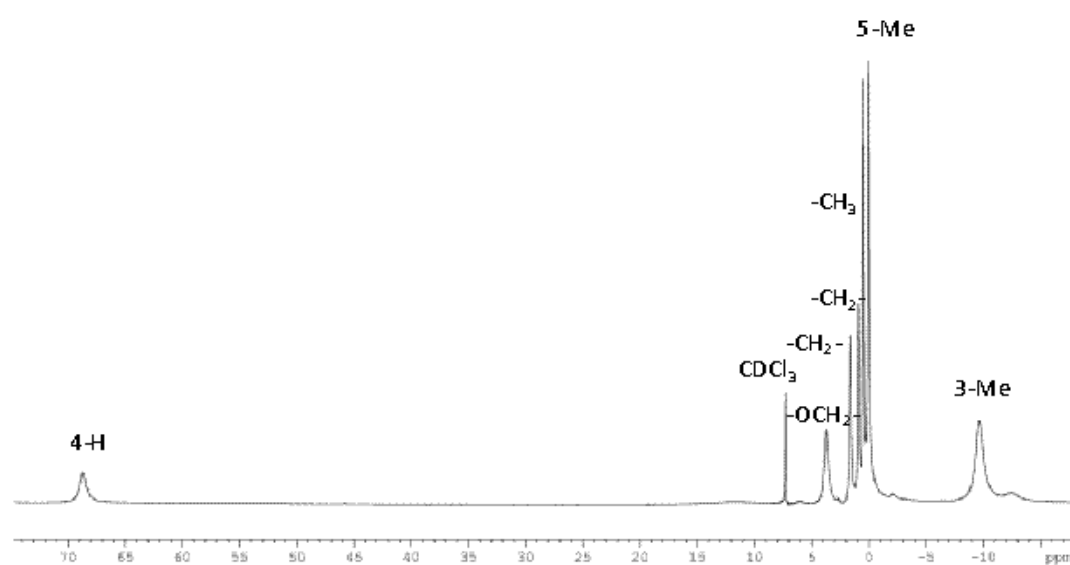


Fig. 2.17. Espectro UV-visible de  $[Tp^*Cu\{\mu-O_2PMe_2\}]_2$  en  $CDCl_3$ .

#### II.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

En las *tablas 2.9-2.11* se recogen los datos de  $^1H$ -RMN de los nuevos compuestos de níquel(II) 1-9 en disolución de cloroformo deuterado a temperatura ambiente. Dichos complejos exhiben señales relativamente finas de  $^1H$ -RMN entre los 70 (campo bajo) y los -10 ppm (campo alto). Los espectros de  $^1H$ -RMN de los complejos han sido asignados basándonos en nuestros estudios previos de complejos paramagnéticos de níquel(II)<sup>35</sup> considerando tanto los desplazamientos químicos como las integrales relativas.<sup>36, 37</sup>

Fig. 2.18. Detalle del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto 2.Fig. 2.19. Detalle del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto 3.Tabla 2.9. Datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los dialquil- y diarilfosfato complejos<sup>a</sup> de níquel en  $\text{CDCl}_3$ , TMS.

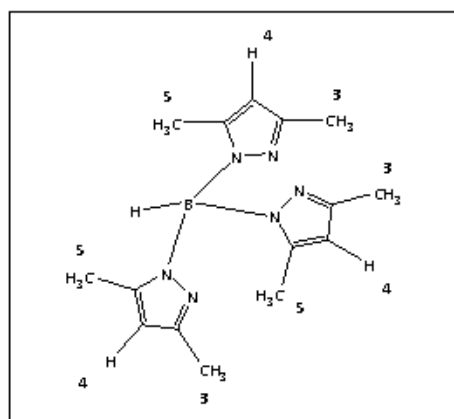
Complejo	Ligando $\text{Tp}^*$			Ligandos bidentados $\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OR})_2$			
	4-H (pz)	5-Me	3-Me				
R = Me	68.0	-0.1	-9.7	3.9 (OMe)			
R = Et	67.6	-0.3	-9.8	3.7 (OCH <sub>2</sub> ) 1.2 (CH <sub>3</sub> )			
R = Bu	68.7	0.0	-9.7	3.7(OCH <sub>2</sub> ) 1.6 (CH <sub>2</sub> ) 0.9 (CH <sub>2</sub> ) 0.5 (CH <sub>3</sub> )			
R = Ph	68.3	-0.2	-10.1	7.0 - 6.8 (OPh)			
R = Ph-4-NO <sub>2</sub>	69.3	0.2	-10.2	7.9 (OPh-4-NO <sub>2</sub> )			

<sup>a</sup> Desplazamientos químicos expresados en ppm.

Las resonancias debidas a los protones del ligando hidrottris(3,5-dimetil,1-pirazolil)borato se han podido asignar de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía del hidroxocomplejo de partida<sup>27</sup> y a la intensidad relativa de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos.

En todos los casos, los brazos del  $Tp^*$  son magnéticamente equivalentes en disolución. En general, los protones más cercanos al níquel sufren el mayor desplazamiento químico así como el mayor ensanchamiento de la señal. Así, observamos que la señal correspondiente al 4-*H* del anillo de pirazol dan el mayor desplazamiento a campo bajo y aparecen entre 62 y 69.3 ppm. Los grupos metilos más cercanos al átomo de boro (5-*Me*) aparecen entre -1.1 y -0.2 ppm, a campo alto. Sin embargo, las señales de los protones del grupo 3-*Me* que se encuentran más próximos a los átomos de níquel son anchas y desplazadas respecto de sus posiciones diamagnéticas entre -9.7 y -10.2 ppm, pues sufren mayores desplazamientos isotrópicos, aunque también aparecen a campo alto. Esta tendencia es general para los complejos que contienen el ligando hidrottris(pirazolil)borato.<sup>38</sup>

La asignación de las señales correspondientes a los sustituyentes de los ligandos bidentados fosfato, fosfinato y fosfonato de los nuevos complejos 1-9 se ha realizado a los picos remanentes sin asignar, teniendo en cuenta la intensidad relativa de las señales y asumiendo que estas resonancias deben estar menos desplazadas de sus posiciones diamagnéticas, ya que los sustituyentes están alejados del centro paramagnético y todos ellos están a campo bajo respecto del *TMS*. Así pues, las resonancias de los sustituyentes de los ligandos bidentados *O*-dadores, diésteres de fosfato y alquil- o aril- fosfinatos y fosfonatos, aparecen a desplazamientos similares a los descritos en complejos diamagnéticos con este tipo de ligandos,<sup>15, 39</sup> aunque es preciso comentar que en todos los casos las resonancias observadas están desplazadas hacia campo alto respecto de las posiciones diamagnéticas.

Fig. 2.20. Asignación correspondiente al ligando  $Tp^*$ .Tabla 2.10. Datos de  $^1H$ -RMN de los dialquil- y diarilfosfinato complejos<sup>a</sup> de níquel en  $CDCl_3$ , TMS.

Complejo	Ligando $Tp^*$			Ligandos bidentados $\mu-O_2PR_2$
	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
R = Me	67.7	-0.5	-9.6	14.5 (CH <sub>3</sub> )
R = Ph	69.0	-0.3	-9.6	7.8, 6.7, 6.3 (Ph)

<sup>a</sup> Desplazamientos químicos expresados en ppm.

Tabla 2.11. Datos de  $^1H$ -RMN de los alquil- y arilfosfonato complejos<sup>a</sup> en  $CDCl_3$ .

Complejo	Ligando $Tp^*$			Ligandos bidentados $\mu-O_2PR(OH)$
	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
R = Me	62.1	-1.1	-9.5	9.9 (CH <sub>3</sub> )
R = Ph	64.7	-0.8	-10.0	8.6 - 6.2 (Ph)

<sup>a</sup> Desplazamientos químicos expresados en ppm.

Este hecho está de acuerdo con un mecanismo de deslocalización de densidad de espín vía  $\sigma$  que además es consistente con el estado fundamental de Ni(II) que dispone de dos electrones desapareados en orbitales de simetría  $\sigma$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$ ). Sin embargo, esos electrones desapareados podrían polarizar densidad de espín neta en los orbitales  $d_{xy}$ ,<sup>40</sup> pues este comportamiento también ha sido observado.<sup>41</sup> Por otro lado, los desplazamientos observados para los sustituyentes alquilo son mayores que los correspondientes a los arilo, y los correspondientes a los fosfinato y fosfonato complejos, a su vez, mayores que los de los fosfatos, lo cual es previsible porque los sustituyentes de estos últimos están más alejados de los átomos de níquel.

Este comportamiento ya ha sido observado en complejos paramagnéticos de hierro(III)<sup>42, 43</sup> y vanadio(III)<sup>28,44,45</sup> conteniendo ligandos puente alquil- o aril- fosfato o fosfinato; sin embargo, el rango de los desplazamientos observados en estos complejos es más estrecho que el que presentan los complejos de níquel(II) descritos en la presente memoria.

### II.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La coordinación de los ligandos O-dadores como puente entre dos átomos de níquel se ha confirmado para los complejos 1-5 mediante difracción de rayos X. Las estructuras moleculares de estos compuestos se presentan en las *figuras 2.21-2.41* en las que se pueden observar los dos átomos de níquel unidos mediante dos puentes fosfato. Los átomos de níquel(II) presentan una geometría de pirámide cuadrada o pirámide cuadrada distorsionada, cuya desviación queda confirmada por el valor del parámetro de Addison<sup>46</sup>  $\tau$  ( $\tau=1$  para la bipirámide trigonal,  $\tau=0$  para pirámide cuadrada), mostrándose los valores en la *tabla 2.12*.

Todas las estructuras son similares con dos ligandos  $[(RO)_2PO_2]^{2-}$  implicados conjuntamente en sostener la estructura dinuclear. Como resultado de la coordinación puente del ligando fosfato, el núcleo de los complejos dinucleares de níquel contiene un anillo de ocho miembros fruncido  $Ni_2P_2O_4$ . Además de los ligandos fosfato, el resto del entorno de coordinación alrededor de los dos centros de níquel en cada complejo consiste en un ligando  $TP^*$ . Así, todos los complejos presentan el mismo entorno de coordinación en ambos centros de níquel (pentacoordinado,  $3N, 2O$ ). La estereoquímica de los centros de níquel en **1**, **2**, **4** y **5** se describe bien como una pirámide de base cuadrada distorsionada, pudiendo ser estimado el grado de distorsión ( $\tau$ ) de acuerdo con el método de Addison,<sup>46</sup> siendo los valores calculados 0.31, 0.04, 0.24 y 0.23, respectivamente, mientras que para **3** es cero, esto es, una pirámide de base cuadrada. En cada caso, su correspondiente plano basal comprende dos átomos de nitrógeno del ligando  $TP^*$  y dos átomos de oxígeno de los ligandos fosfato, mientras que en axial está ocupado por el tercer átomo de nitrógeno del  $TP^*$ . En cuanto al complejo de cobre **10**, su geometría es pirámide de base cuadrada distorsionada ( $\tau=0.23$ ).

Tabla 2.12. Valores del parámetro de Addison para los complejos 1-5 y 10.

Complejo	$\tau$
(1) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OMe) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0.31
(2) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0.04
(3) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OBu) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0
(4) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0.24
(5) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0.23
(10) [Tp*Ni{ $\mu$ -O <sub>2</sub> P(O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	0.23

Tabla 2.13. Selección de distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para 1, 2, 3, 4, 5 y 10.

	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	4 <sup>d</sup>	5 <sup>e</sup>	10 <sup>f</sup>
Ni(1)-N(1)	---	2.008(4)	2.063(2)	1.994(3)	2.006(3)	Cu(1)-N(1) 2.151(2)
Ni(1)-N(3)	---	2.075(4)	2.024(3)	2.021(3)	2.026(4)	Cu(1)-N(3) 1.993(2)
Ni(1)-N(5)	2.0930(18)	2.042(4)	---	2.084(3)	2.027(3)	Cu(1)-N(5) 1.996(2)
Ni(1)-O(1)	2.0224(15)	2.000(3)	2.0045(18)	2.056(2)	2.000(3)	Cu(1)-O(1) 1.972(2)
Ni(1)-O(2) #1	1.9669(16)	1.991(3)	---	1.972(2)	2.057(3)	Cu(1)-O(2) 1.983(2)
Ni(1)-N(1) #1	2.0077(18)	---	2.063(2)	---	---	
Ni(1)-O(1) #1	---	---	2.0045(18)	---	---	
N(1)-Ni(1)-N(3)	95.54(7)	92.11(15)	92.22(9)	96.25(12)	96.54(13)	N(1)-Cu(1)-N(3) 87.42(9)
N(1)-Ni(1)-N(5)	87.68(7)	92.07(15)	---	89.43(12)	88.71(13)	N(1)-Cu(1)-N(5) 97.37(9)
N(1)-Ni(1)-O(1)	---	103.32(15)	90.08(8)	---	104.27(13)	N(1)-Cu(1)-O(1) 102.11(9)
N(1)-Ni(1)-O(2) #1	---	105.21(15)	---	105.83(12)	96.53(11)	N(1)-Cu(1)-O(2) 96.45(9)
N(3)-Ni(1)-N(5)	85.81(7)	85.12(17)	---	85.00(12)	85.83(13)	N(3)-Cu(1)-N(5) 86.09(9)
N(3)-Ni(1)-O(1)	---	163.84(14)	105.42(8)	---	159.19(12)	N(3)-Cu(1)-O(1) 93.82(9)
N(3)-Ni(1)-O(2) #1	151.97(7)	90.04(14)	---	157.88(12)	89.15(12)	N(3)-Cu(1)-O(2) 174.51(9)
N(5)-Ni(1)-O(1)	170.79(7)	89.49(15)	---	172.38(12)	94.53(12)	N(5)-Cu(1)-O(2) 89.55(9)
N(5)-Ni(1)-O(2) #1	93.50(7)	162.23(13)	---	93.73(11)	173.14(12)	O(1)-Cu(1)-N(5) 160.50(9)
O(1)-Ni(1)-O(2) #1	112.45(7)	90.52(12)	---	89.08(10)	88.50(11)	O(1)-Cu(1)-O(2) 89.18(8)
N(1)-Ni(1)-N(1) #1	---	---	85.07(11)	---	---	
N(1)-Ni(1)-O(1) #1	---	---	161.89(9)	96.63(11)	---	
N(3)-Ni(1)-N(1) #1	---	---	92.22(9)	---	---	
N(3)-Ni(1)-O(1) #1	87.86(7)	---	105.42(8)	89.73(11)	---	
N(1) #1-Ni(1)-O(1)	---	---	161.89(9)	---	---	
N(1) #1-Ni(1)-O(1) #1	---	---	90.08(8)	---	---	
O(1)-Ni(1)-O(1) #1	99.60(7)	---	89.17(10)	---	---	

<sup>a</sup>Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes <sup>1</sup>#1 -x+1, -y, -z+1. <sup>2</sup>#1 -x, -y+1, -z. <sup>3</sup>#1 x, y, -z. <sup>4</sup>#1 -x+2, -y+2, -z+1. <sup>5</sup>#1 -x+1, -y+2, -z+1. <sup>6</sup>#1 -x, -y+2, -z.

A continuación, y para cada uno de estos complejos cristalizados, se describe brevemente la estructura, prestando especial atención a la geometría de los átomos de níquel y de los diferentes ligandos puente.

### Estructura del complejo 1

La estructura molecular del complejo 1 se muestra en la **figura 2.21**, en la que se incluye la numeración de los átomos. Cada átomo de níquel se encuentra en un entorno de coordinación pentacoordinado unido a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno, uno de cada ligando dimetilfosfato, que actúan como puente entre ambos átomos de níquel, en una geometría de pirámide de base cuadrada muy distorsionada ( $\tau=0.34$ ). El plano basal de níquel estaría formado por los átomos *N3*, *N5*, *O1* y *O2* y el átomo de níquel se encuentra fuera de dicho plano 0.314 Å hacia la posición apical de *N1* del *Tp\**. Los datos cristalográficos resultantes de la resolución del cristal del compuesto 1 se recogen en el anexo.

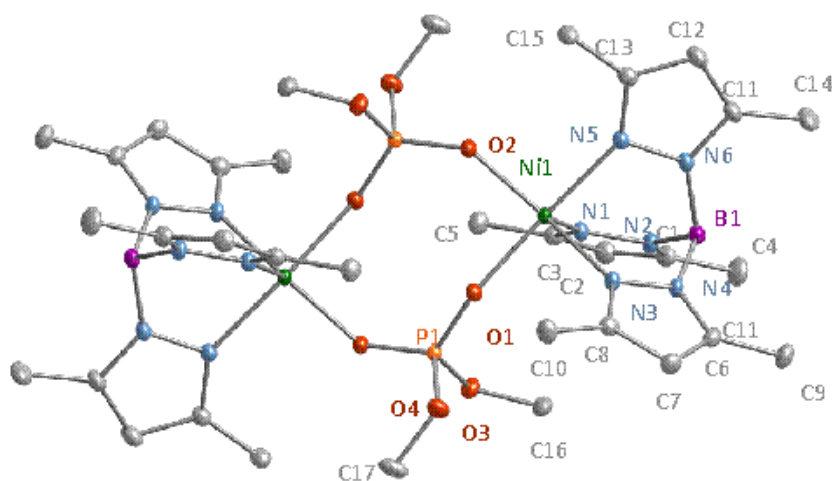


Fig. 2.21. Estructura molecular del complejo 1.

La conformación del anillo central de ocho miembros  $TC_1$  (Twist Chair) podríamos denominarla de “silla retorcida” (**figuras 2.22 y 2.23**) siendo la distancia *Ni-Ni* de 5.232 Å y los ángulos diédricos situados entre los planos *NiO<sub>2</sub>* y *PO<sub>2</sub>* de 23.85°. Los átomos *N1* están situados en disposición “anti” con respecto al plano del anillo central siendo, a su vez, equivalentes.

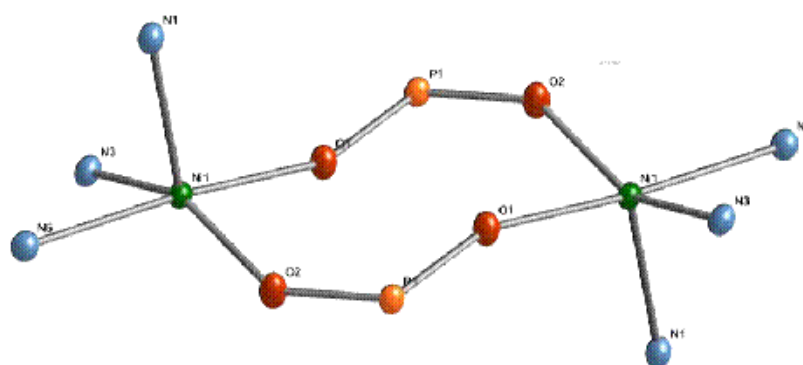


Fig. 2.22. Vista esquemática del anillo central del complejo 1.

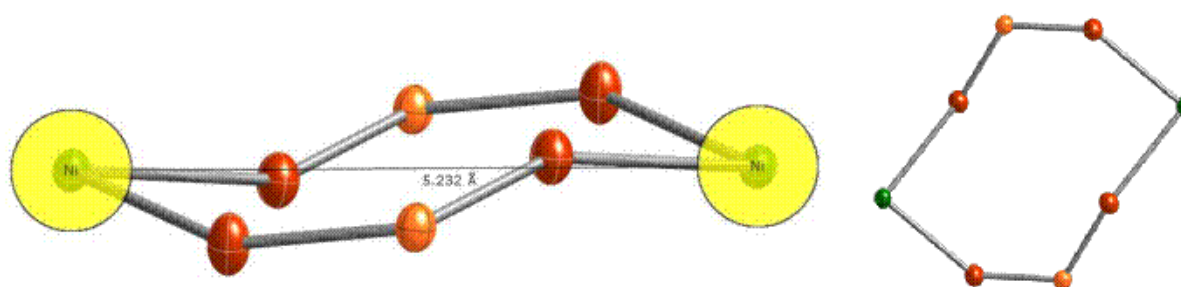


Fig. 2.23. Conformación del anillo central del complejo 1.

En la siguiente imagen podemos ver las interacciones supramoleculares del complejo 1, en el que existen puentes de hidrógeno que unen los átomos de oxígeno del grupo OMe y los H del grupo metilo del Tp\*.

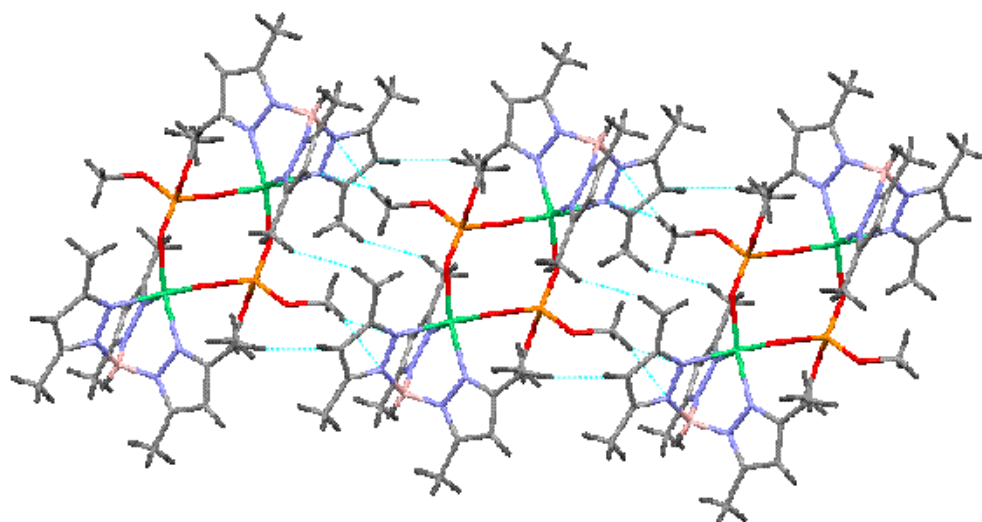


Fig. 2.24 Enlaces de hidrógeno en el complejo 1.

## Estructura del complejo 2

Al igual que en el complejo anterior, cada átomo de níquel se une a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato, y a dos átomos de oxígeno del etilfosfato siendo, en este caso, la geometría del átomo de níquel una pirámide de base cuadrada poco distorsionada ( $\tau=0.04$ ). El plano basal de níquel estaría formado por los átomos *N3*, *N5*, *O1* y *O2*, encontrándose el átomo de níquel  $-0.4998 \text{ \AA}$  fuera de dicho plano hacia la posición apical de *N1* del *Tp*\*. Los datos cristalográficos de la resolución del cristal del compuesto **2** se encuentran en el anexo.

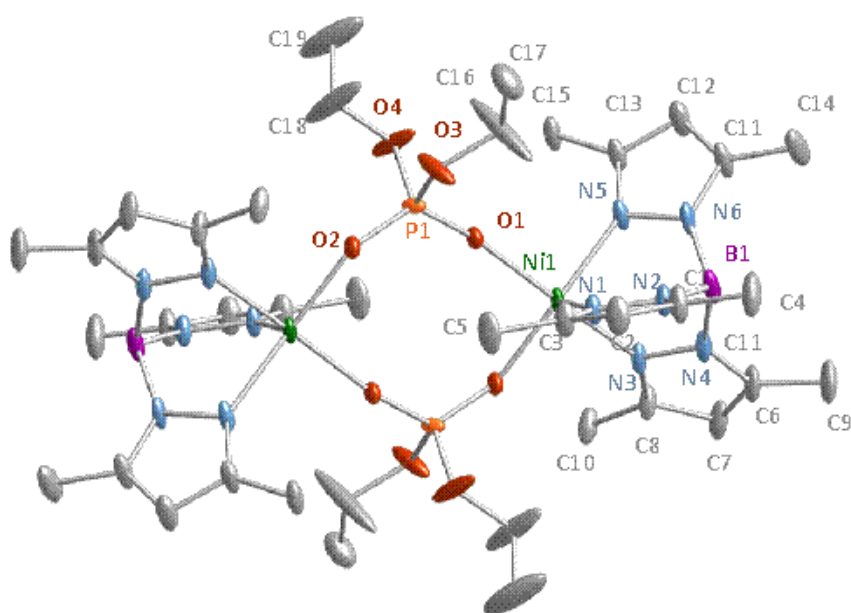


Fig. 2.25. Estructura molecular del complejo 2.

La conformación del anillo central de ocho miembros  $C_2$  (Chair) consiste en una "silla" (figuras 2.26 y 2.27) siendo la distancia *Ni-Ni* de  $5.246 \text{ \AA}$  y los ángulos diédricos situados entre los planos *NiO<sub>2</sub>* y *PO<sub>2</sub>* de  $24.87^\circ$ .

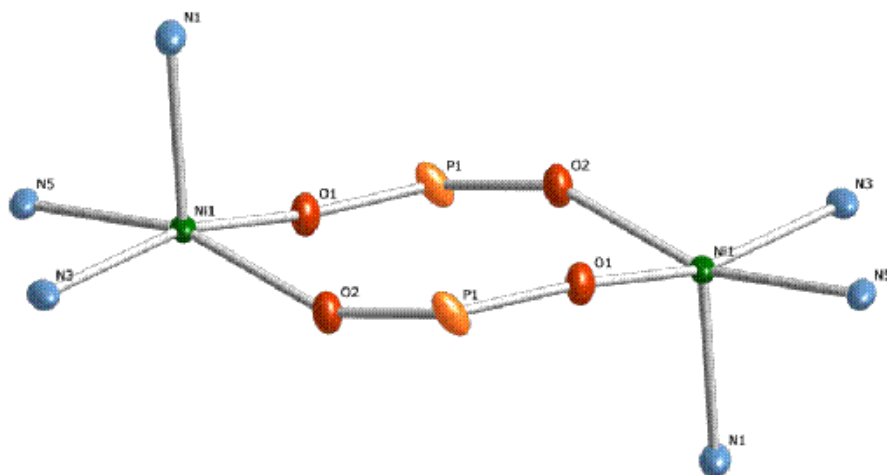


Fig. 2.26. Vista esquemática del anillo central del complejo 2.

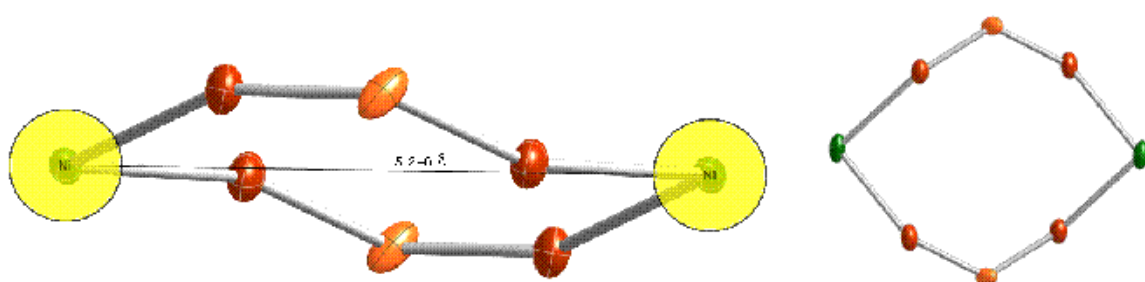


Fig. 2.27. Conformación del anillo central del complejo 2.

El aspecto supramolecular más relevante del complejo **2** es su estructura polimérica soportada, al igual que en el complejo **1**, por los puentes de hidrógeno que unen los átomos de oxígeno del grupo *OEt* y los *H* del grupo metilo del *Trp*\*. Cada complejo centrosimétrico da lugar a cuatro enlaces de hidrógeno a lo largo de la cadena. Algunas interacciones más débiles completan las fuerzas intermoleculares, como las que se muestran a continuación.

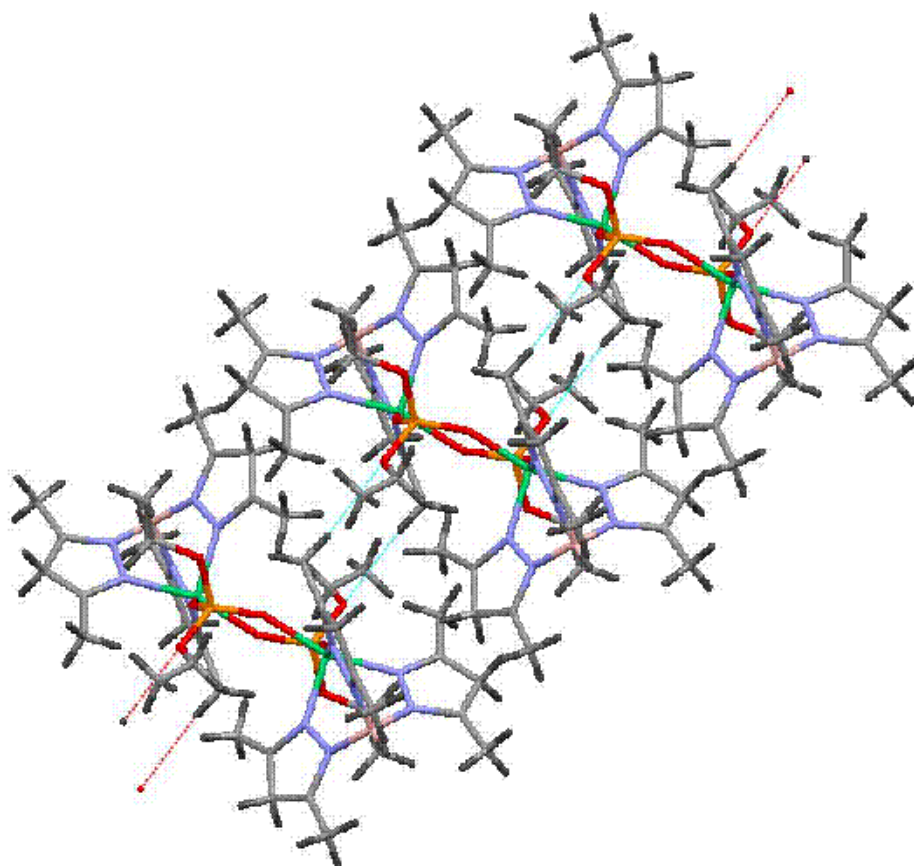


Fig. 2.28. Formación de enlaces de hidrógeno en el complejo 2.

### Estructura del complejo 3

Este complejo contiene el átomo de níquel unido a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato, y a dos átomos de oxígeno del butilfosfato, siendo la geometría de pirámide de base cuadrada perfecta ( $\tau=0$ ) y el plano basal de níquel lo forman los átomos *N1*, *N1*, *O1* y *O1*, situándose el átomo de níquel 0.3179 Å fuera de dicho plano hacia la posición apical de *N3* del *Trp*\*. Los datos cristalográficos de la resolución del cristal del compuesto **3** aparecen en el anexo.

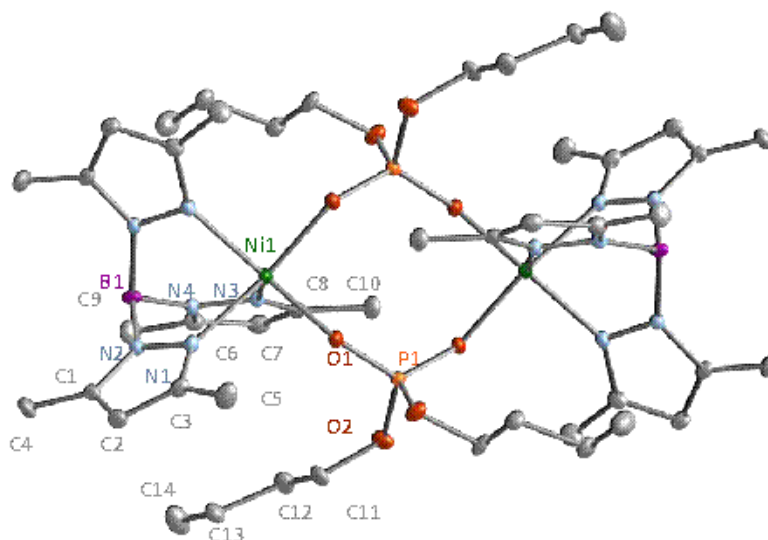


Fig. 2.29. Estructura molecular del complejo 3.

La conformación del anillo central de ocho miembros sería  $TC_3$  (Twist Chair) o “silla retorcida” (figuras 2.30 y 2.31) siendo la distancia Ni-Ni de 5.171 Å y los ángulos diédricos situados entre los planos  $NiO_2$  y  $PO_2$  de 35.93°.

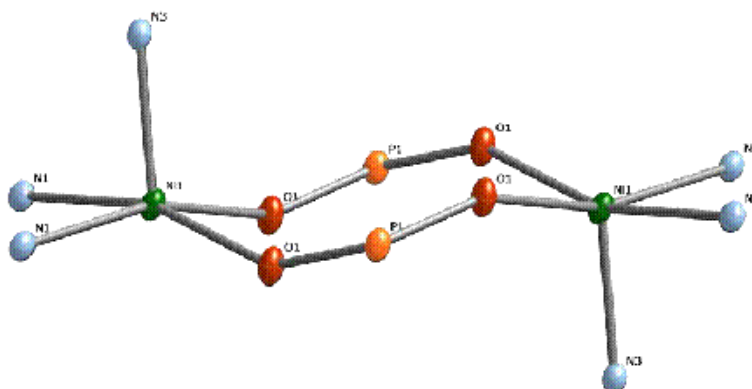


Fig. 2.30. Vista esquemática del anillo central del complejo 3.

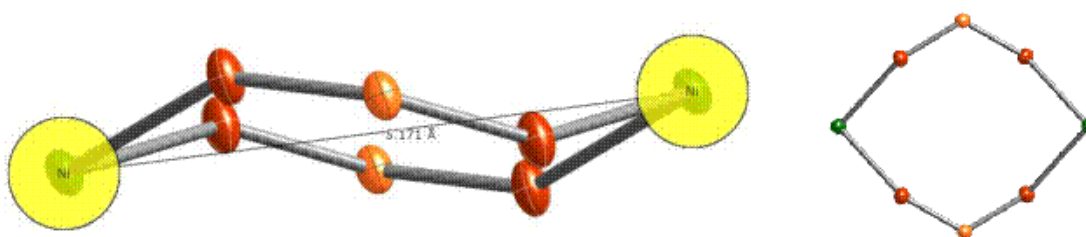


Fig. 2.31. Conformación del anillo central del complejo 3.

El complejo **3** también adopta una estructura de cadena, en este los enlaces de hidrógeno complementarios unen átomos de oxígeno del grupo *OBu* y de *H* de los grupos  $\alpha$ -metileno al grupo *OBu* del dímero siguiente. Cada complejo centrosimétrico ( $D_{2h}$ ) origina ocho enlaces de hidrógeno a lo largo de la cadena.

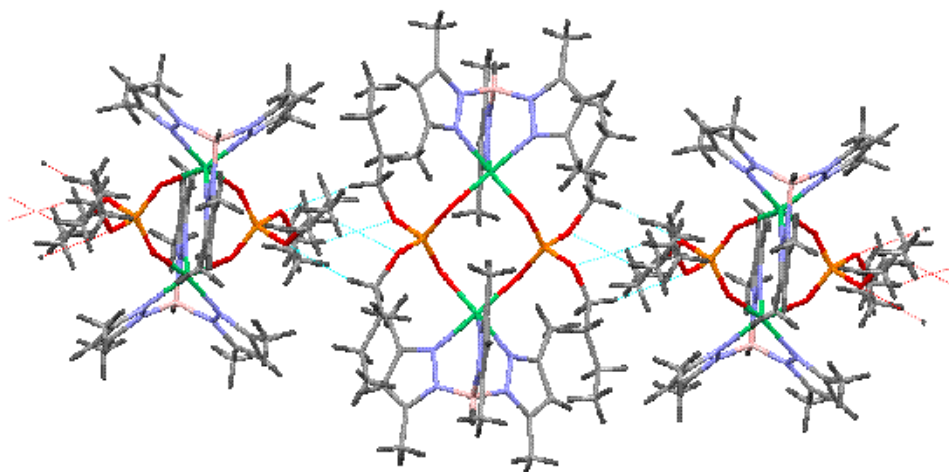


Fig. 2.32. Formación de enlaces de hidrógeno en el complejo 3.

#### Estructura del complejo 4

La estructura molecular del complejo **4** se muestra en la *figura 2.33*. En la molécula, que es centrosimétrica, los átomos de níquel se encuentran en un entorno de pirámide cuadrada distorsionada ( $\tau=0.24$ ), unidos a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno, uno de cada ligando difenilfosfato, que actúan como puente entre los átomos de níquel. El plano basal está formado por los átomos *N3*, *N5*, *O1* y *O2* y los átomos de níquel se encuentran fuera de dicho plano - 0.267 Å hacia la posición apical de *N1* del *Trp*\*.

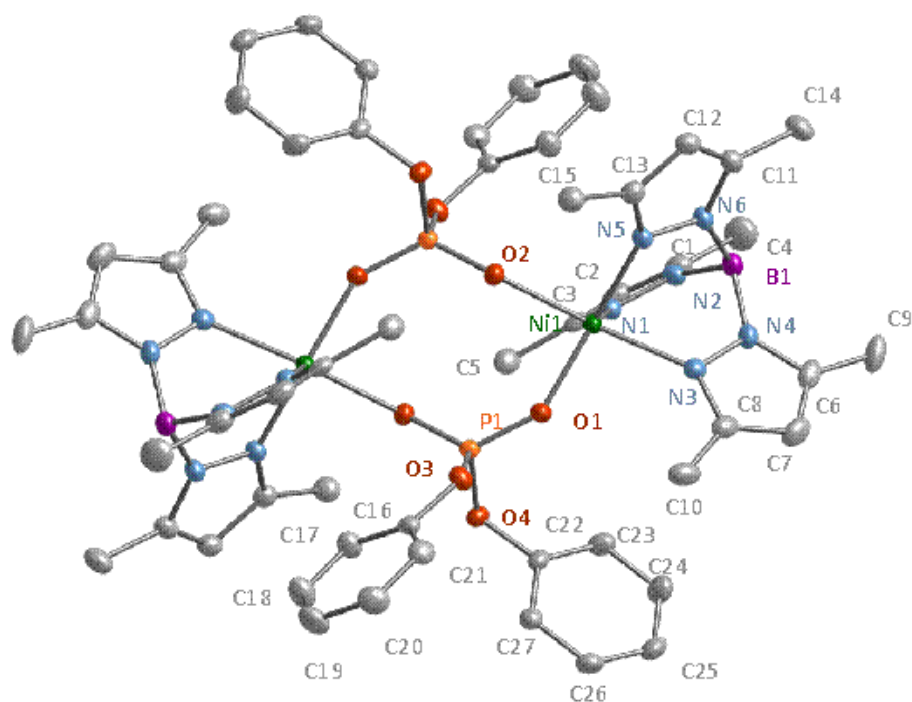


Fig. 2.33. Estructura molecular del complejo 4.

Los datos cristalográficos de la resolución del cristal del compuesto 4 aparecen recogidas en el anexo. El complejo presenta una conformación de  $TC_I$  (Twist chair) del anillo central de ocho miembros más extendida, que da lugar a una mayor distancia  $Ni-Ni$  5.357 Å (figuras 2.34 y 2.35) y a menores ángulos diédricos ( $22.16^\circ$ ). Los átomos  $N1$  están situados en disposición “anti” con respecto al plano del anillo central siendo, a su vez, equivalentes.

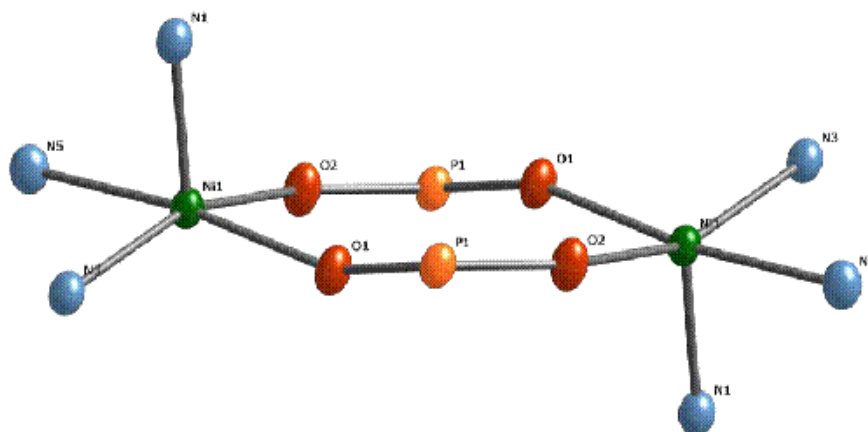


Fig. 2.34. Vista esquemática del anillo central del complejo 4.

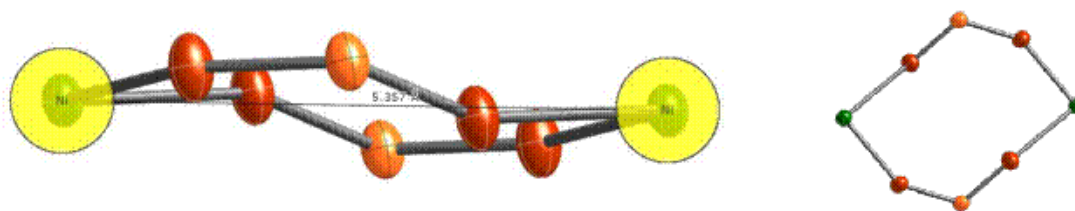


Fig. 2.35. Conformación del anillo central del complejo 4.

El complejo 4 presenta interacciones supramoleculares los enlaces de hidrógeno de los anillos de los grupos fenilo y los metilos del *Trp*\*.

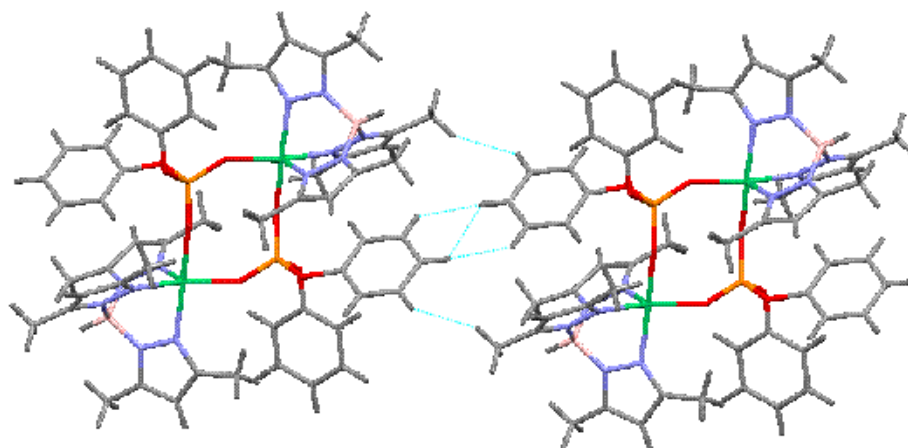


Fig. 2.36. Formación de enlaces de hidrógeno en el complejo 4.

### Estructura del complejo 5

En este complejo, los átomos de níquel también se encuentran en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada ( $\tau=0.23$ ), unidos a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno del fosfato, estando formado el plano basal de níquel por los átomos *N3*, *N5*, *O1* y *O2* y encontrándose el átomo de níquel fuera de dicho plano  $-0.3584 \text{ \AA}$  hacia la posición apical de *N1* del *Trp*\*. Los datos cristalográficos de la resolución del cristal del compuesto 5 se recogen en el anexo.

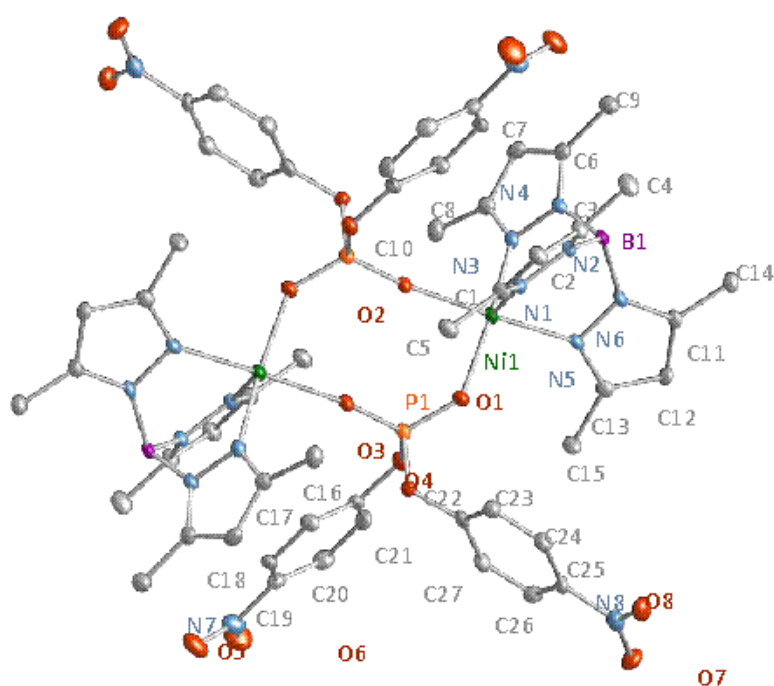


Fig. 2.37. Estructura molecular del complejo 5.

La conformación del anillo central de ocho miembros sería  $TC_1$  (Twist Chair) como se observa en las (figuras 2.38 y 2.39), siendo la distancia  $Ni-Ni$  de 5.383 Å y los ángulos diédricos situados entre los planos  $NiO_2$  y  $PO_2$  de 22.03°.

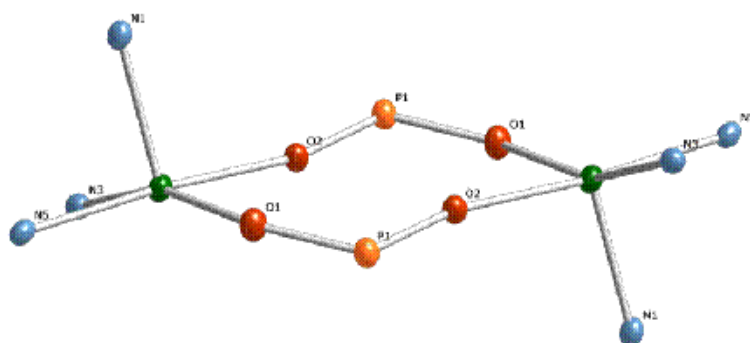


Fig. 2.38. Vista esquemática del anillo central del complejo 5.

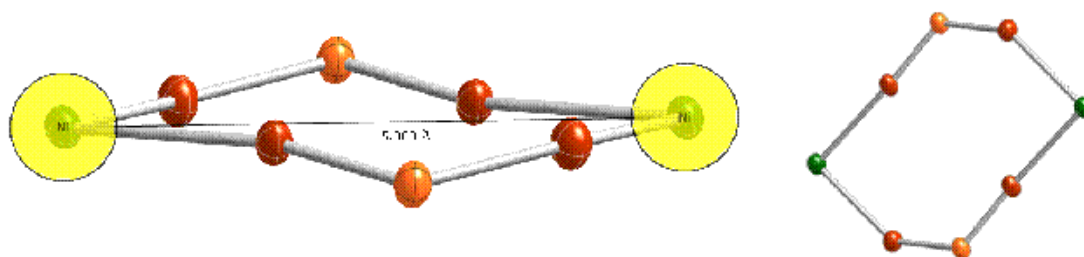


Fig. 2.39. Conformación del anillo central del complejo 5.

La estructura supramolecular de **5** es más complicada y presenta enlaces de hidrógenos intramoleculares entre los oxígenos O2 de los ligandos fosfato puente.

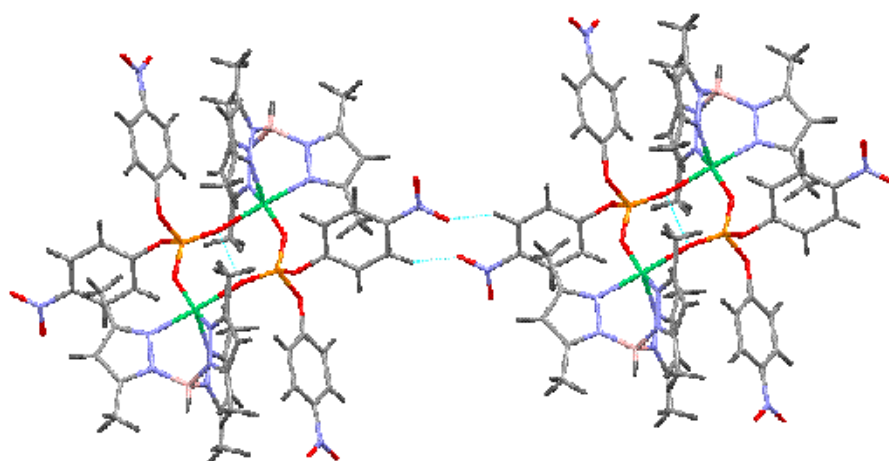


Fig. 2.40. Formación de enlaces de hidrógeno en el complejo 5.

Cada fosfato tiene dos grupos  $NO_2-Ph$  a  $74.11^\circ$ , que forma una intrincada red tridimensional por enlaces de hidrógeno, usando los átomos de oxígeno de los grupos nitro.

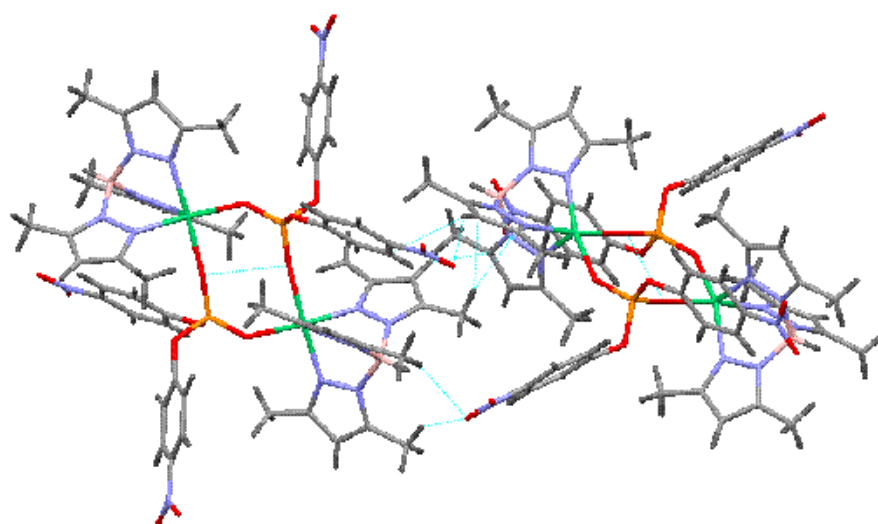


Fig. 2.41. Formación de enlaces de hidrógeno en el complejo 5.

En resumen, en las cinco estructuras los tres átomos de nitrógeno dadores del ligando tris(pirazolil)borato ocupan posiciones de coordinación faciales y las tres distancias  $Ni-N$  son similares y se encuentran en el rango de las distancias encontradas en otros complejos de níquel(II) conteniendo este tipo de ligando escorpionato.<sup>37,47</sup>

### Estructura del complejo 10

Este complejo dinuclear contiene los átomos de cobre en un entorno pentacoordinado de geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, siendo el valor  $\tau=0.23$ , exactamente el mismo que el del complejo de níquel con el mismo ligando puente. Al igual que en los complejos anteriores, el cobre se encuentra unido a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno del fosfato, conteniendo el plano basal de cobre los átomos  $N3$ ,  $N5$ ,  $O1$  y  $O2$ , siendo la distancia  $Cu-Cu$  5.295 Å. Los datos cristalográficos de la resolución del cristal del compuesto **10** se recogen en el anexo.

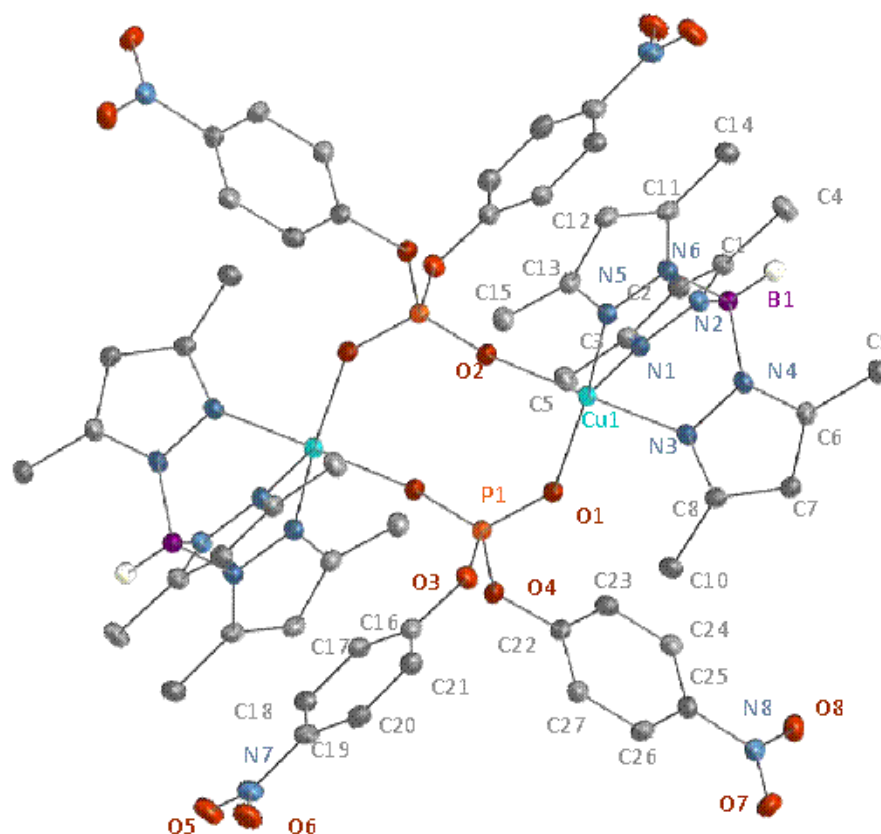


Fig. 2.42. Estructura molecular del complejo 10.

## II.4. ASPECTOS CONFORMACIONALES DE LAS ESTRUCTURAS DEL ESTADO SÓLIDO

Se ha determinado estadísticamente la geometría de coordinación en estado sólido (distancias y ángulos) y también se ha realizado un análisis de las conformaciones del anillo central de ocho miembros de diferentes estructuras, mostrándose en la **figura 2.43** las diferentes posibilidades y una comparación entre ellas. Las conformaciones observada e ideal se han estudiado por mecánica molecular. La energía de tensión calculada para las conformaciones observadas es claramente menor, justificando su aparición en el estado sólido.

### II.4.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Se realizó una búsqueda de todas las estructuras que contenían el fragmento que se muestra en la siguiente figura en la CSD (Cambridge Structural Database),<sup>48</sup> versión 5.28 con la actualización de enero de 2007.

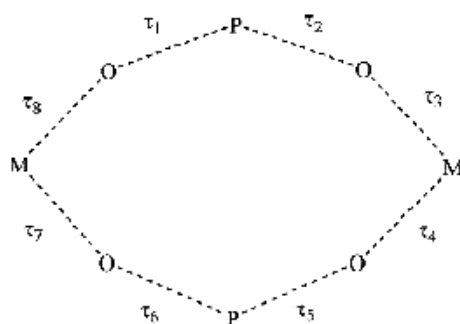


Fig. 2.43. Subestructura del estudio conformacional. En la búsqueda en la CSD se empleó  $M = Ni$ .

Como resultado de la búsqueda, se han obtenido un total de 11 *refcodes* (12 fragmentos) de los que 4 compuestos son fosfatos, 5 son fosfonatos (6 fragmentos) y 2 son fosfinatos, recogiendo en una hoja de cálculo los ángulos, las distancias y los ángulos de torsión.<sup>49</sup>

### II.4.2. CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS

Se han llevado a cabo los análisis estadísticos de algunas distancias y ángulos para así completar el estudio conformacional de los complejos de níquel y optimizar los parámetros para los cálculos de mecánica molecular, los cuales han llevado a los resultados de la *tabla 2.14*.

Tabla 2.14. Análisis estadístico de los parámetros de enlace seleccionados.

Parámetro	Valor principal	Rango
<i>Ni-O / Å</i>	2.046	1.908-2.254
<i>P-O / Å</i>	1.498	1.430-1.600
<i>Ni...Ni / Å</i>	4.801	3.694-5.433
<i>P...P / Å</i>	3.798	2.874-4.941
<i>O...O* / Å</i>	3.848	3.016-5.069
<i>O-Ni-O / °</i>	92.09	86.96-100.12**
<i>Ni-O-P / °</i>	139.26	93.32-171.05
<i>O-P-O / °</i>	116.46	105.49-121.83

\* Los átomos de oxígeno se encuentran en posiciones relativas 1,5; \*\*QUJCON01:162.6°

Como se puede observar, el número de coordinación o el tipo de ligando puente no influyen significativamente en los parámetros de enlace. Las distancias *P-O* son similares a aquellas encontradas en otros complejos de metales de transición con ésteres de fosfato y ligandos relacionados. La distancia *Ni...Ni* siempre es mayor que 3.7 Å por lo que no existe enlace entre los átomos metálicos. Los ángulos *O-Ni-O* muestran los valores esperados para átomos de oxígeno coordinados en posición *cis*, excepto para el valor encontrado en la estructura *QUJCON01* ya que el enlace intra-anular mencionado entre el oxígeno y el níquel distorsiona la geometría del anillo.

El cálculo del parámetro de Addison  $\tau^{46}$  permite estudiar la variación de la geometría de coordinación con respecto a las geometrías ideales, bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada, cuyo valor es igual a 1 y 0, respectivamente, siendo la más frecuente la coordinación pirámide de base cuadrada.

Tabla 2.15. Conformaciones asignadas por el Método de Clasificación a los complejos de níquel estudiados.

Refcode (tipo de puente)	$\tau$	P...P distancia / Å	Conformación del anillo de 8 miembros
1 (fosfato)	0.314; 0.314	4.189	0.9895 TC1; 0.0105 C2
2 (fosfato)	0.241; 0.241	4.181	1.0000 TC1
[NiL( $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (fosfato)	0.164; 0.164	4.264	0.8043 B1; 0.0887 BB1; 0.0887 BB2 0.0092 TB1; 0.0092 TB2
	0.154; 0.154	4.269	0.8043 B1; 0.0887 BB1; 0.0887 BB2 0.0092 TB1; 0.0092 TB2
AWUFON (fosfato)	0.359; 0.405	3.839	0.9999 TB1; 0.0001 B1
AWUFUT (fosfato)	0.022; 0.022	3.943	1.0000 C1
AWUGAA (fosfinato)	0.020; 0.437	4.093	0.9999 TB1; 0.0001 BB1
QUICON01 (fosfato)	octaedro	4.941	0.8630 TB2; 0.1370 BB2
	octaedro	3.055	0.6918 CC2; 0.1797 TB2 0.1277 TCC2; 0.0008 BB2
SIBLIY (fosfonato)		3.000	0.9990 TB2; 0.0010 BB2
SIBMOF (fosfonato)	0.081; 0.081	3.001	0.9958 TB2; 0.0031 TCC2; 0.0011 B1
SIGQOO	tetraedro	3.004	1.0000 TB2
SUZCUL (fosfinato)	octaedro	3.721	1.0000 C1
UGOYEU (fosfonato)	octaedro	4.005	0.9779 BB2; 0.0221 TB2
XORCAI (fosfato)	octaedro	2.874	0.9975 BB2; 0.0025 TB2
XEHTOU (fosfonato)	octaedro	4.396	0.5624 TC1; 0.4376 C2

\*Los átomos de oxígeno se encuentran en posiciones relativas 1,5; \*\*QUICON01: 162.6°  
(L= 2,4,4,9 -tetrametil-1,5,9-triazadodec-1-eno)

### II.4.3. PREFERENCIAS CONFORMACIONALES

Se ha establecido diez conformaciones simétricas para los fragmentos cíclicos de 8 carbonos,<sup>50</sup> corona ( $D_{4d}$ ), barco retorcido ( $S_4$ ), barco-barco ( $D_{2d}$ ), barco ( $D_{2d}$ ), silla-silla retorcida ( $D_2$ ), silla-silla ( $C_{2v}$ ), silla ( $C_{2h}$ ), silla retorcida ( $C_{2h}$ ), barco-silla retorcida ( $C_2$ ) y barco-silla ( $C_s$ ). En la **figura 2.44** se muestra el fragmento que se ha estudiado, cuya simetría topológica es  $D_{2h}$ , mientras que un anillo conteniendo únicamente átomos de carbono exhibe simetría topológica  $D_{8h}$ .

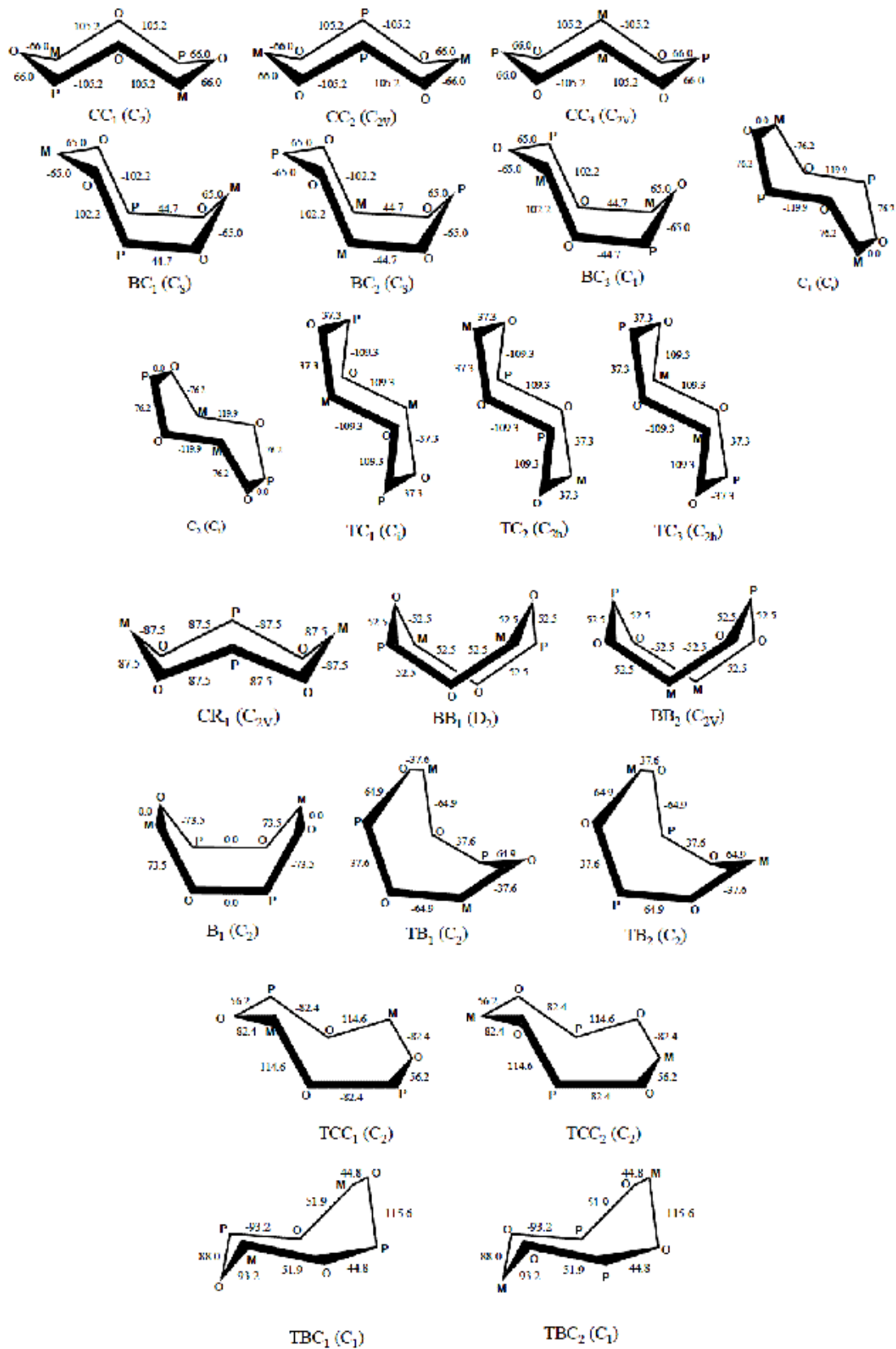


Fig. 2.44. Tipos de conformaciones para el anillo de ocho miembros  $\{M(\mu-OPO)\}_2$ . Se indica entre paréntesis la geometría del grupo puntual.

Las conformaciones de anillos de ocho miembros en los complejos analizados se han clasificado por el método previamente descrito,<sup>25</sup> mostrándose los resultados en la **tabla 2.15**. Este método permite establecer la conformación ideal más próxima para un anillo individual de ocho miembros usando los ángulos de torsión dentro del anillo por un modelo probabilístico.

Para la clasificación de los fragmentos obtenidos en esta búsqueda, se ha tenido en cuenta la presencia de diferentes tipos de átomos en los anillos, lo que conlleva una disminución de la simetría respecto al anillo con un único tipo de átomo y a un aumento en el número de conformaciones.

Como conclusión, cuando el anillo estudiado es el que se muestra en la **figura 2.45**, aparecen un total de 21 posibles conformaciones. Se observan las familias de *barco* (B), *barco-barco* (BB), *barco retorcido* (TB), *silla* (C), *silla-silla* (CC), y *silla retorcida* (TC), de las que las más frecuentes son  $TB_2$  y  $TC_1$ . Para conseguir un análisis más general, no se han considerado distancias de enlace y ángulos en la obtención de estos tipos de conformaciones.<sup>24</sup>

En cuanto a los mecanismos de interconversión, Hendrickson describió tres caminos accesibles entre las conformaciones en el ciclooctano que puede aplicarse a las 21 conformaciones expandidas, por lo que se pueden establecer caminos accesibles para la interconversión de conformaciones en los complejos correspondientes a la subestructura de nuestro estudio.

- Modo *simétrico*, que consiste en que un plano o eje en el anillo permanece inalterado (se aplica a las conversiones  $CR \leftrightarrow CC \leftrightarrow BC$ ,  $CR \leftrightarrow TCC$  y  $BC \leftrightarrow BB$ ).
- Modo *pseudorrotación*, en el cual se produce un cambio continuo en los ángulos diedros (se aplica a las conversiones  $BB \leftrightarrow TB \leftrightarrow B$ ,  $TC \leftrightarrow C$ ,  $CC \leftrightarrow TCC$  y  $BC \leftrightarrow TBC$ ).

- Modo *asimétrico*, en el que únicamente puede cambiar un lado de un anillo simétrico, como el movimiento de un átomo, que en general invertirá los signos de los dos ángulos diedros que tiene directamente adyacentes (conversión  $BC \leftrightarrow TC$ ).

Las estructuras que poseen conformación  $TB_2$  muestran una distancia  $P \cdots P$  corta, con la excepción de la estructura *QUJCON01*, porque el enlace *Ni-O* intra-anular condiciona la geometría, mientras que estructuras que poseen conformación  $TC_1$  exhiben una distancia  $P \cdots P$  larga.

#### **II.4.4. CÁLCULOS DE MECÁNICA MOLECULAR**

Con el objetivo de justificar las preferencias conformacionales en los complejos presentados se ha llevado a cabo el cálculo de la energía de las diferentes conformaciones.

Para la optimización de los parámetros se seleccionaron las estructuras de los complejos pentacoordinados **1**, **4** y  $[NiL(\mu-O_2P(OPh)_2)]_2[PF_6]_2$  (2 fragmentos) así como los *refcode* *AWUFON* y *AWUFUT*, conteniendo todos ellos ligandos fosfato y *N*-dadores unidos al átomo de níquel, proporcionando seis fragmentos para la parametrización.

Para calcular la energía se han empleado funciones definidas en la sección experimental, y los parámetros fueron modificados de la forma que se indica a continuación. Los parámetros iniciales fueron tomados del programa *MOME97*, o como promedio procedente de las estructuras de difracción de rayos X. Los parámetros fueron escaneados sistemáticamente alrededor de los valores iniciales y optimizados en el siguiente orden. En primer lugar, los parámetros correspondientes al anillo de 8 miembros, a continuación los del ligando alrededor de los centros metálicos, los parámetros en el fragmento orgánico perteneciente al ligando puente y, por último, los parámetros de las estructuras completas.

Para optimizar los parámetros se ha seguido un método de variación sistemática en el que se comienza modificando las distancias alrededor de los valores iniciales (en Mecánica Molecular se suele usar el promedio de los fragmentos seleccionados), seguido de las constantes de *stretching*, los ángulos de valencia y las constantes de *bending*. Para finalizar, se optimizan las constantes de los ángulos de torsión y  $\phi_{\text{offset}_i}$  y se repite el proceso hasta que no se obtiene ninguna mejora significativa.

Los valores de *rms* fueron escogidos como criterio para medir la concordancia de las estructuras calculadas con las observadas.<sup>51</sup> En todos los casos, la diferencia ha sido menor que 0.4 Å, justificando las aproximaciones mencionadas en la sección experimental, y se ha obtenido un valor *rms* medio para los seis fragmentos seleccionados de 0.22 Å.

**Tabla 2.16.** Desviaciones *rms* de las estructuras empleadas en la optimización de los parámetros.

Estructura	<i>rms</i> / Å
Complejo 1	0.12
Complejo 4	0.20
$[\text{NiL}(\mu\text{-O}_2\text{P(OPh)}_2)]_2[\text{PF}_6]_2$ (primer fragmento)	0.27
$[\text{NiL}(\mu\text{-O}_2\text{P(OPh)}_2)]_2[\text{PF}_6]_2$ (segundo fragmento)	0.23
AWUFON	0.14
AWUFUT	0.38

La interconversión de las conformaciones *silla* (C) y *silla-retorcida* (TC) ocurre mediante el modo de pseudorrotación<sup>52</sup> descrito anteriormente, en el que tiene lugar un cambio coordinado y continuo de los ángulos diédricos, por lo que de esta manera es posible la interconversión a través del camino  $\text{TC}_2 \leftrightarrow \text{C}_1 \leftrightarrow \text{TC}_1 \leftrightarrow \text{C}_2 \leftrightarrow \text{TC}_3$ . En el método de clasificación, la aparición de una probabilidad distinta de cero para más de una conformación ideal, puede ser usado para identificar una estructura como intermedia entre dos o más conformaciones teóricas.<sup>25</sup> Uno de los parámetros a fijar por

el usuario para computar la asignación de probabilidades, es el valor común  $\sigma$  de las desviaciones estándar ya que este modelo describe una mezcla de las densidades gaussianas con centros determinados por las conformaciones “tipo” y la desviación estándar  $\sigma$  definida por el usuario. Por tanto, la asignación de probabilidades mide la distancia probabilística (parámetro relacionado con la verosimilitud) del fragmento considerado asociada a los diferentes centros. Cuanto mayor sea el valor de  $\sigma$ , “más cerca” estará el fragmento de más centros candidatos, y es de esperar que la asignación de probabilidades sea significativa para más conformaciones “preferidas”. Normalmente se aplica el método de clasificación dos veces, la primera usando  $\sigma=10^\circ$  y la segunda con  $\sigma=20^\circ$ , comprobando si cambia la asignación de probabilidades entre las ejecuciones.

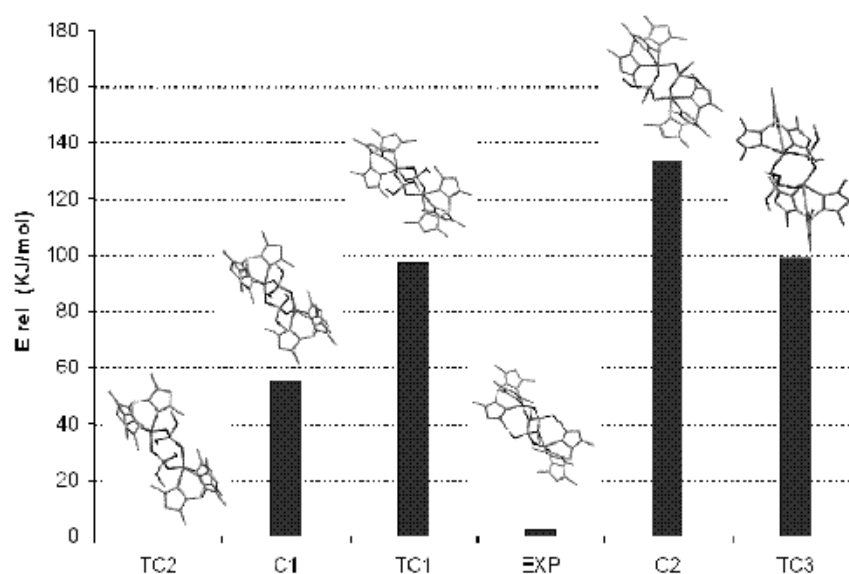
En nuestro caso, cuando el método de clasificación se emplea con  $\sigma=20^\circ$  aparece una probabilidad distinta de cero para la conformación  $C_2$  en el complejo **1**, cuya conformación más probable es la  $TC_1$ , y para la conformación  $C_1$  en el complejo **4**, con la misma conformación más probable. Este resultado establece una distorsión de la conformación ideal  $TC_1$  hacia las que se incluyen en el camino de pseudorrotación, hecho que puede ser confirmado por inspección de los ángulos de torsión (**tabla 2.17**).

**Tabla 2.17.** Ángulos de torsión de las conformaciones ideales seleccionadas y de los complejos **1** y **4**.

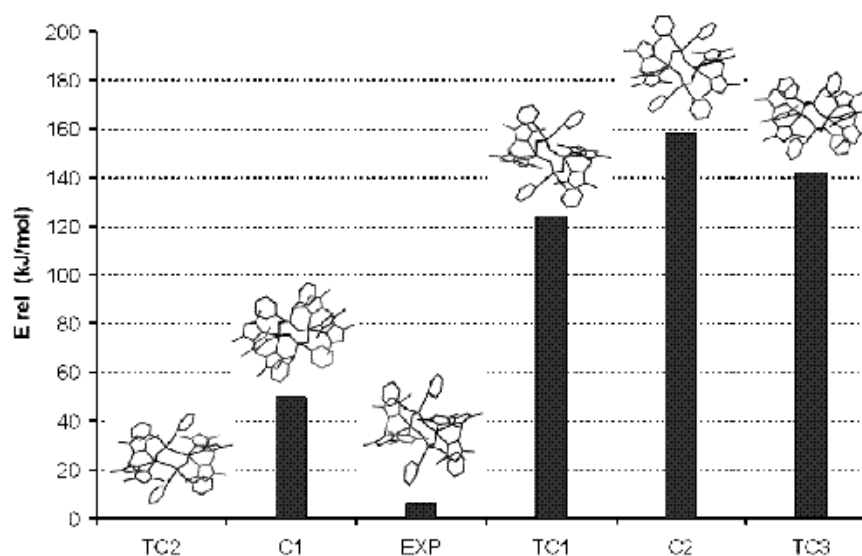
	TC2	C1	4	TC1	1	C2	TC3
M-O-P-O	109.3	119.9	102.5	109.3	113.1	76.2	37.3
O-P-O-M	-109.3	-76.2	-12.0	-37.3	-31.9	0	37.3
P-O-M-O	37.3	0	-11.1	-37.3	11.8	-76.2	-109.3
O-M-O-P	37.3	76.2	96.1	109.3	104.3	119.9	109.3
M-O-P-O	-109.3	-119.9	-102.5	-109.3	-113.1	-76.2	-37.3
O-P-O-M	109.3	76.2	12.0	37.3	31.9	0	-37.3
P-O-M-O	-37.3	0	11.1	37.3	-11.8	76.2	109.3
O-M-O-P	-37.3	-76.2	-96.1	-109.3	-104.3	-119.9	-109.3

Se ha calculado la energía en de los complejos **1** y **4** para las conformaciones presentes a lo largo del camino de pseudorrotación  $TC_2 \leftrightarrow C_1 \leftrightarrow TC_1 \leftrightarrow C_2 \leftrightarrow TC_3$  y para las conformaciones observadas experimentalmente en estos complejos, resultados que

se muestran en las **figuras 2.45** y **2.46**. Para cada conformación se aplicaron los ángulos de torsión del anillo de ocho miembros y se minimizó la energía.



**Fig. 2.45.** Energía relativa las conformaciones teóricas y observada para el complejo 1.



**Fig. 2.46.** Energía relativa las conformaciones teóricas y observada para el complejo 4.

Para cada conformación se han aplicado restricciones a los ángulos de torsión del anillo de ocho átomos y se ha minimizado la energía. Para las conformaciones observadas, las energías eran próximas a la energía mínima del camino de

interconversión, además, la energía de la conformación observada en cada uno de los casos es claramente menor que las conformaciones ideales más cercanas. En el complejo 1, la energía es 95 y 130 kJ/mol menor que las energías de tensión de las conformaciones  $TC_1$  y  $C_2$ , respectivamente. En el complejo 4, las diferencias entre la energía calculada para la conformación experimental y las energías de tensión calculadas para las conformaciones  $TC_1$  y  $C_1$  son 44 y 118 kJ/mol, respectivamente. Estas barreras de energía pueden justificar la aparición de esas conformaciones en estado sólido.

La conformación más probable para cada anillo de ocho miembros  $Ni_2P_2O_4$  de los complejos 1-5 fue establecida usando específicamente el software *RingConf*<sup>24</sup> con  $\sigma=10^\circ$  y los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 2.18. Datos conformacionales de los complejos 1-5.

Complejo	Ángulos de torsión	Conformación Método de Clasificación $\sigma = 10^\circ$	Distancia del níquel al plano basal (Å)	Desviación Rms del plano basal	Elemento de simetría
1	-11.86, -104.27, 113.14, -31.96	0.9886 $TC_1$ 0.0114 $C_2$	0.314	0.1705	$C_1$
2	21.65, 67.29, -76.01, 42.46	1.0000 $C_2$	-0.4998	0.7350	$C_1$
3	52.72, 52.72, -75.15, 75.15	1.0000 $TC_3$	0.3179	0.0000	$C_{2h}$
4	-102.54, 12.01, 11.12, -96.11	1.0000 $TC_1$	-0.2670	0.1306	$C_1$
5	32.06, -140.58, 120.27, 16.94	0.9954 $TC_1$ 0.0046 $C_1$	-0.3584	0.0021	$C_1$

Las distancias  $Ni-O$  ( $\sim 2$  Å) y las  $P-O$  ( $\sim 1,5$  Å) son similares a las encontradas en otros complejos de cinc(II) y hierro(III) conteniendo ligandos puente alquil-fosfato o fosfinato,<sup>43,53</sup> semejantes a las que presentan los complejos de níquel(II) pentacoordinado conteniendo puentes de ésteres de fosfato o fosfinato y ligandos  $N_3$ -macrocielo.<sup>15</sup> En complejos de vanadio conteniendo puentes de diésteres de fosfato<sup>45,54</sup> se han observado también distintas conformaciones en los anillos centrales.

## II.5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Hasta nuestro conocimiento, los anteriores son los primeros complejos pentacoordinados de níquel(II) conteniendo el ligando trispirazolilborato con este tipo de puentes. En complejos hexacoordinados de níquel con fosfatos (o fosfinatos) con este tipo de puentes, que no son usuales, las interacciones de intercambio se propagan principalmente a través de los átomos de oxígeno compartidos por dos poliedros adyacentes. Por tanto, nos propusimos abordar el estudio de sus propiedades magnéticas, aún sin explorar.

La importancia de este estudio se debe a la posibilidad de aumentar el conocimiento de la influencia de los parámetros estructurales en su comportamiento magnético. De acuerdo con esto, se ha realizado el estudio mediante diversas técnicas de aquellos complejos de níquel de los que se dispone de datos cristalográficos.<sup>30,49</sup>

En este tipo de sistemas, la correlación magnetoestructural depende de la constante de acoplamiento de superintercambio ( $J$ ) existente entre los espines de los electrones desapareados localizados en los átomos metálicos, conectados a través de ligandos que actúan de puente o unidades interactuantes.<sup>55</sup>

Por tanto, los acoplamientos podrían ser modulados de dos maneras, por un lado, mediante el cambio de la geometría del poliedro de coordinación, es decir, el entorno de coordinación de los iones metálicos o, por otro, mediante variaciones en los parámetros relativos a los ligandos puente.<sup>4</sup>

Estas modificaciones afectan no solo a la magnitud del parámetro de intercambio, sino también a la anisotropía magnética de los iones metálicos aislados que determina el comportamiento magnético de estos sistemas. En este sentido, el "zero-field splitting" ( $D$ ) de los compuestos de Ni(II) octaédricos (ZFS) y las consecuencias en sus propiedades magnéticas están estudiadas extensamente.<sup>5,56</sup>

La anisotropía magnética de estos compuestos se origina principalmente por un acoplamiento espín-órbita de segundo orden entre el estado fundamental y los estados excitados, así como el grado de separación (splitting) de estos últimos. Como la primera contribución tiene solo pequeñas variaciones para distintos complejos hexacoordinados de Ni(II), la anisotropía magnética observada usualmente se relaciona con la distorsión en la esfera de coordinación del centro metálico.

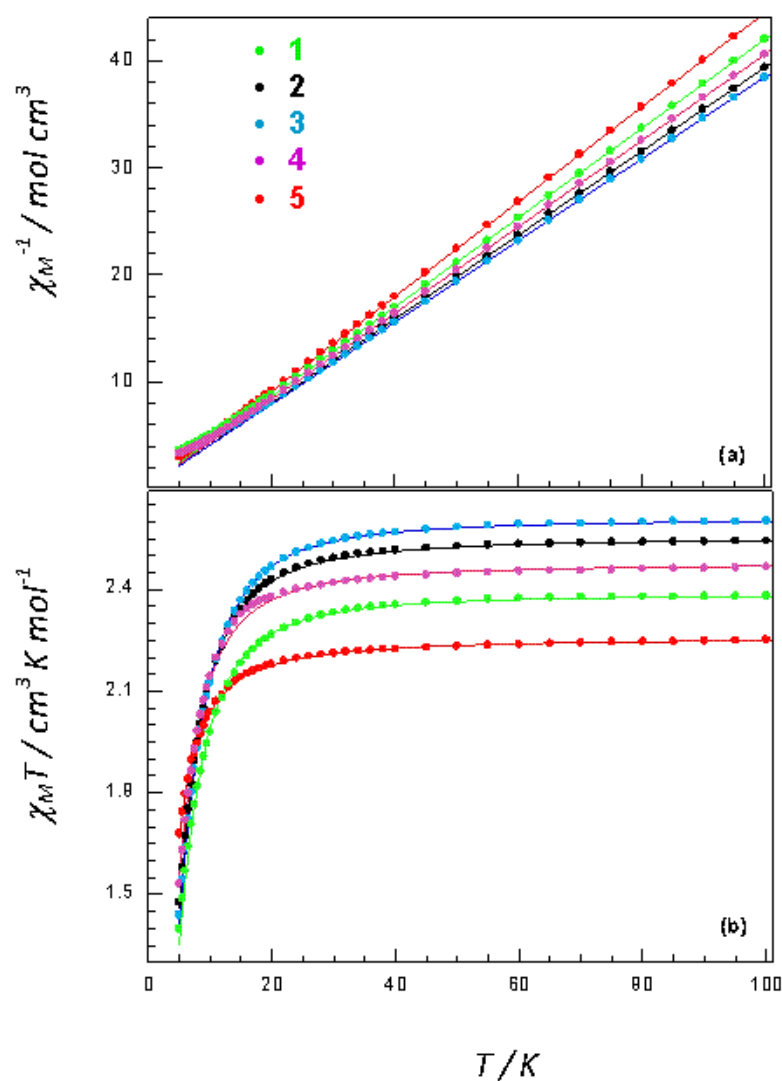
En estudios previos,<sup>57</sup> los parámetros de “zero-field splitting” usualmente son menores que  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Para complejos tetracoordinados de Ni(II), los valores “ $D$ ” son mayores y dependen fuertemente del gap energético entre los dos niveles del correspondiente estado fundamental  $^3T_1$ . Se han detectado valores de  $D$  hasta  $50 \text{ cm}^{-1}$  en complejos pseudotetraédricos de Ni(II), los cuales han sido propuestos como modelos para enzimas de níquel de que contienen coordinación  $N-S$ .<sup>58</sup> Es de esperar que la anisotropía magnética de compuestos de Ni(II) pentacoordinados tome valores entre los que corresponden a geometrías octaédrica y tetraédrica distorsionada, sin embargo, solo han sido publicados unos pocos estudios<sup>59</sup> debido a la escasez de este número de coordinación en sistemas de níquel.

### II.5.1. TRATAMIENTO DE LOS DATOS MEDIANTE EL MÉTODO DE GINSBERG

Se ha llevado a cabo la medida y representación gráfica de la variación térmica del inverso de la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_m^{-1}$ ) y del producto  $\chi_m T$  para los complejos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**, cuyas gráficas se muestran en las *figuras 2.47.a* y *2.47.b*.

El comportamiento Curie-Weiss,  $\chi_m = C_m / (T - \theta)$ , se observa en el rango de temperatura comprendido entre 30-300 K, dando lugar a valores de las constantes de Curie ( $C_m$ ) desde 2.27 a 2.62 y los de  $\theta$  entre -0,5 y -0.8 K, según se recoge en la *tabla 2.19*. Los valores de las constantes de Curie son consistentes con lo esperado para sistemas paramagnéticos que contienen dos iones Ni(II) pentacoordinados por fórmula unidad cuyo estado fundamental es  $S=1$ . Por debajo de 30 K, la desviación de la ley de Curie-Weiss, así como el decrecimiento del momento magnético efectivo, indica que

operan las interacciones antiferromagnéticas y/o el desdoblamiento a campo nulo ( $D$ ) del estado triplete del ion aislado. Los pequeños valores de  $\theta$  determinados indican que, de existir, las interacciones magnéticas deben ser muy débiles y de naturaleza antiferromagnética.



**Fig. 2.47.a.** Evolución térmica de  $\chi_m^{-1}$  para los complejos 1, 2, 3, 4 y 5. Las líneas sólidas correspondientes a las curvas de  $\chi_m^{-1}$  se corresponden con el comportamiento de Curie-Weiss esperado. **Fig. 2.47.b.** Evolución térmica de  $\chi_m T$  para los complejos 1, 2, 3, 4 y 5. Las líneas sólidas corresponden con los ajustes obtenidos para  $\chi_m T$  aplicando la ecuación de Ginsberg.

Se ha usado la ecuación desarrollada por Ginsberg y colaboradores<sup>60</sup> para describir los datos de susceptibilidad magnética. Dicho método se basa en el siguiente Hamiltoniano:

$$H = -2JS_1S_2 - D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) - g\beta H(S_1 + S_2) - z'J'S <S >$$

Donde se asume que el ion níquel(II) es magnéticamente isotrópico,  $J$  es el parámetro de intercambio y  $D$  es el desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental del ion aislado con un valor negativo correspondiente al valor  $M_s=0$  situado por debajo del doblete  $M_s = \pm 1$ .

Inicialmente se incluyó también un término para considerar posibles contactos intradiméricos, parametrizado por  $z'J'$ . Sin embargo, como la introducción de valores razonables de  $z'J'$  no mejoraban la calidad del ajuste, finalmente este término se eliminó con la finalidad de evitar un número excesivo de parámetros ajustables. Los mejores parámetros de ajuste obtenidos para minimizar el factor de fiabilidad se muestran en la **tabla 2.19**.

$$R = \sum [(\chi_m T)^{exp} - (\chi_m T)^{cal}]^2 / \sum [(\chi_m T)^{exp}]^2$$

Como se muestra en la **figuras 2.49.a y 2.49.b**, las curvas calculadas reproducen muy bien los datos magnéticos en el rango de temperatura investigado.

**Tabla 2.19.** Ajustes magnéticos para los complejos 1-5.

	1	2	3	4	5
$C_m$ (cm <sup>3</sup> K/mol)	2.40	2.56	2.62	2.48	2.27
$\theta$ (K)	-0.8	-0.6	-0.7	-0.5	-0.7
$g$	2.186	2.261	2.284	2.227	2.127
$J$ (cm <sup>-1</sup> )	-0.10	-0.15	-0.08	-0.18	-0.27
$D$ (cm <sup>-1</sup> )	-11.3	-10.9	-12.1	-9.5	-6.3
$R$	2.27x10 <sup>-5</sup>	3.02x10 <sup>-6</sup>	9.29x10 <sup>-6</sup>	1.90x10 <sup>-5</sup>	2.79x10 <sup>-6</sup>
$D_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	-11.7	-11.7	-12.5	-10.5	-8.1

Los valores de  $g$  obtenidos de los ajustes de los datos están en acuerdo con las constantes de Curie. Exhiben, como es usual, una desviación positiva moderada con respecto al valor del electrón libre debido al acoplamiento espín-órbita. Los parámetros de  $J$  calculados son extremadamente bajos y negativos, como es de esperar debido al largo camino de intercambio *via* grupo fosfato. Sin embargo, como se muestra en los resultados anteriores, parece que el comportamiento magnético de estos dímeros de Ni(II) pentacoordinado está dominado por la anisotropía magnética de los iones aislados en lugar de interacciones de intercambio. Los valores de  $D$  calculados son relativamente grandes y su efecto sobre las curvas de susceptibilidad magnética es más pronunciado que aquellos debidos al intercambio magnético isotrópico. De hecho, pueden obtenerse buenas concordancias entre las curvas experimentales y calculadas para todos los compuestos considerando únicamente iones no interaccionantes con estado fundamental  $S=1$  en presencia de la anisotropía de iones aislados.

Los datos experimentales ajustados por la siguiente ecuación nos permitieron determinar los máximos valores para los factores  $D$  ( $D_{\max}$  en la **tabla 19**), donde  $x=D/kT$ .<sup>61</sup>

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{2/x - 2\exp(-x)/x + \exp(-x)}{1 + 2\exp(-x)}$$

Dichos datos muestran la misma tendencia que los calculados usando la ecuación de Ginsberg pero, en cualquier caso, las interacciones magnéticas no pueden ser totalmente omitidas teniendo en cuenta que los estudios de  $^{31}\text{P-RMN}$  evidencian la implicación de los aniones fosfato puente en la transferencia de espín entre iones de metales de transición.<sup>62,63</sup> En este sentido, es bien sabido que la transferencia de espín a través de los orbitales  $s$  y  $p$  del fósforo juega un importante papel en el mecanismo de intercambio de numerosos fosfatos metálicos, y ha sido confirmado mediante estudios de  $\text{RMN}$  de  $^{31}\text{P}$ .<sup>62,64</sup> Además, este tipo de mecanismos de intercambio normalmente favorecen el predominio de las interacciones antiferromagnéticas.

Los compuestos **1-5** no dan señales entre 4-300 K en medidas de *RPE* convencionales de banda *X* (9.5 GHz) y banda *Q* (34 GHz), por lo que podemos confirmar no solo la presencia del desdoblamiento a campo cero (y signo negativo) sino también que las magnitudes son más altas que la energía incidente, que está en el rango de las microondas.

Estos resultados están en concordancia con los valores calculados para los parámetros de desdoblamiento para campo cero de los complejos. A altas temperaturas, y por no tratarse de un ion de tipo Kramer, el tiempo de relajación espín-red es demasiado corto y por tanto las señales se ensanchan hasta impedir su detección. Al disminuir la temperatura aumenta el tiempo de relajación y disminuye la anchura de línea, pero por efecto del desdoblamiento a campo nulo se va incrementando la población de un estado diamagnético. A la temperatura más baja que se puede alcanzar en el espectrómetro de *RPE* (4 K) prácticamente solo el estado fundamental diamagnético estaría poblado considerando los valores de *D* calculados, y por tanto es lógico que no se observe ninguna señal en los espectros de *RPE*.

Serían deseables medidas de *RPE* de alto campo y alta frecuencia para determinar con seguridad el signo y la magnitud de *D*, pero ajustes simultáneos de susceptibilidad a temperatura variable y magnetización a campo variable también pueden conducir a valores de *D* exactos.<sup>65</sup>

Incluso si los datos magnéticos y su estudio se han llevado a cabo de forma similar para todos los complejos, debemos reconocer que las curvas de susceptibilidad en polvo no tienen suficiente resolución para dar conducir a una solución única e inequívoca. Existe otro conjunto de parámetros con valores ligeramente menores de *J* y mayores de *D* (con los límites  $D_{max}$ ) que también puede dar relaciones aceptables entre los datos experimentales y calculados. Además, la presencia en estos compuestos de contactos intradiméricos *via* puentes de hidrógeno puede introducir un grado adicional de incertidumbre sobre los valores de *D* calculados.

Un valor positivo del desdoblamiento a campo cero afecta al momento magnético efectivo a bajas temperaturas de forma cualitativamente similar al derivado de la corrección del campo usada para tener en cuenta la interacción de intercambio isotrópico con los vecinos más próximos.<sup>66</sup> Sin embargo, cabe destacar que, para los complejos 1-5, los descensos observados en los momentos magnéticos efectivos a bajas temperaturas, únicamente pueden ser ajustados con valores irreales para las interacciones interdiméricas ( $z'J' > 10 \text{ cm}^{-1}$ ) si el término  $D$  no se incluye.

Un valor negativo del desdoblamiento a campo nulo implica una despoblación hacia el estado fundamental diamagnético y, consecuentemente, el descenso del momento magnético efectivo a bajas temperaturas. Este mismo efecto se deriva de la corrección molecular del campo usada para tener en cuenta la interacción de intercambio magnético con los vecinos cercanos ( $z'J'$ ). Evidentemente, estos dos efectos interfieren, sin embargo, varios autores coinciden en que aunque los valores de  $D$  y  $z'J'$  estimados mediante el uso de la ecuación de Ginsberg se encuentran fuertemente correlacionados entre ellos, no afectan significativamente en los parámetros  $J$ .<sup>66</sup>

La **tablas 2.20** y **2.21** recogen los principales datos estructurales y magnéticos de los cinco complejos pentacoordinados de níquel(II) dinucleares con puentes fosfato.

**Tabla 2.20.** Comparación entre los datos estructurales y magnéticos de los complejos pentacoordinados de Ni(II) diméricos de puente fosfato.

Compuesto	$a$	$d_{\text{Ni-Nax}}$ (Å)	$d_{\text{Ni-Oeq}}$ (Å)	$\tau$	$h_{\text{Ni}}$ (Å)	rms	$d_{\text{out}}$ (Å)	$d_{\text{in}}$ (Å)	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
(1) [NiTp*( $\mu$ - $\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2$ )] <sub>2</sub>	0.750	2.008	2.023 1.967	0.31	0.31	0.17	0.18	0.14	-0.4	9.0
(2) [NiTp*( $\mu$ - $\text{O}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ )] <sub>2</sub>	0.756	2.008	2.000 1.991	0.04	0.50	0.17	0.18	0.12	-0.5	8.5
(3) [NiTp*( $\mu$ - $\text{O}_2\text{P}(\text{OBu})_2$ )] <sub>2</sub>	0.739	2.024	2.005	0	0.32	0.24	0.28	0	-0.5	9.0
(4) [NiTp*( $\mu$ - $\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2$ )] <sub>2</sub>	0.766	2.021	2.056 1.972	0.24	0.27	0.13	0.11	0.13	-0.4	7.9
(5) [NiTp*( $\mu$ - $\text{O}_2\text{P}(\text{OPh-4-NO}_2)_2$ )] <sub>2</sub>	0.768	2.006	2.000 2.057	0.23	0.36	0.09	0.03	0.32	-0.4	4.4

$a = d_{\text{Ni-Ni}} / d_{\text{Ni-O-Ni}}$ ;  $h_{\text{Ni}}$  es la altura del níquel al plano basal;  $d_{\text{in}}$  y  $d_{\text{out}}$  son los desplazamientos relativos en el plano y fuera del plano del ión Ni(II), respectivamente.

**Tabla 2.21.** Distancias y ángulos relacionados con las vías de intercambio magnético Ni-O-P-O-Ni para los complejos 1, 2, 3, 4 y 5.

Complejo	Ni-O (Å)	O-P (Å)	P-O (Å)	O-Ni (Å)	Ni-O-P-O-Ni <sup>a</sup> (Å)	Ni-Ni (Å)	P(1)-O(1)-Ni(1) (°)
1	2.022	1.483	1.496	1.967	6.968	5.232	156.55(11)
2	2.000	1.472	1.474	1.991	6.937	5.246	152.8(2)
3	2.005	1.491	1.491	2.005	6.992	5.171	148.32(13)
4	2.056	1.479	1.487	1.972	6.994	5.357	146.98(16)
5	2.000	1.482	1.463	2.057	7.002	5.383	138.74(19)

<sup>a</sup>Longitud del camino de intercambio

Incluso siendo muy limitado el número de complejos conocidos para establecer correlaciones magneto-estructurales en esta etapa, hemos intentado extraer alguna conclusión de los análisis comparativos. Considerando las características estructurales de los complejos, las vías del intercambio magnético deben implicar a los puentes fosfato Ni-O-P-O-Ni por lo que teniendo en cuenta los valores de los ángulos correspondientes a dichos puentes y según las reglas de Goodenough,<sup>67</sup> sería de esperar que las interacciones en los complejos 1, 2, 3, 4 y 5 fueran del tipo antiferromagnético, en buena concordancia con los resultados experimentales. Los bajos valores de  $J$  calculados no son sorprendentes considerando la larga distancia entre los centros paramagnéticos. No obstante, dada la pequeña magnitud de los valores de  $J$  observados, no puede obviarse el efecto de la posible correlación entre sus valores y los del parámetro  $D$ . La gran similitud entre los valores de  $J$  era predecible considerando las características estructurales de los caminos de canje en todos los casos.

Por comparación de los valores calculados de  $J$  con los diferentes parámetros estructurales tales como las distancias Ni-Ni, longitudes de enlace axial y ecuatorial, la estereoquímica del níquel o la topología del puente, es posible observar una clara correlación entre la fuerza del intercambio magnético y la planaridad del anillo de ocho miembros, Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, formado por los aniones fosfato y los centros metálicos, o el desplazamiento de los iones de níquel fuera de dicho plano (*figura 2.48*).

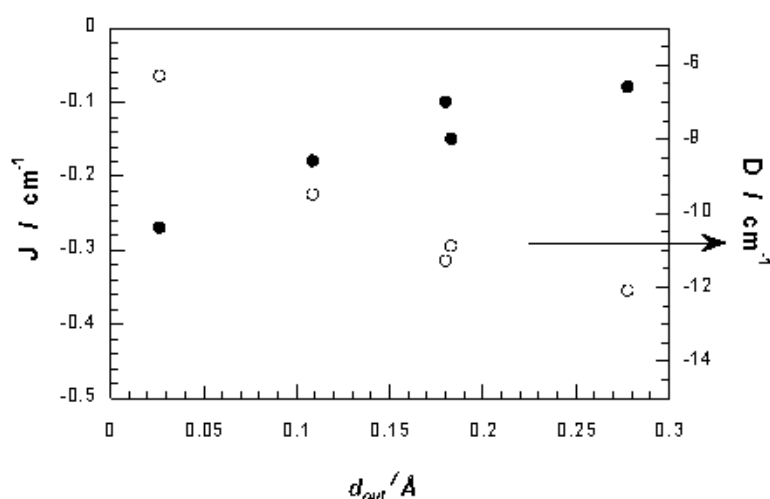


Fig. 2.48. Correlación observada entre los parámetros magnéticos ( $J$ ,  $D$ ) y el desplazamiento relativo fuera-del-plano ( $d_{out}$ ) del ion Ni (II).

Por el contrario, parece ser que el desplazamiento de los iones Ni(II) dentro del plano posee menor influencia. Merece la pena mencionar que para vanadil fosfatos con puentes  $\mu-(O, O')PO_4$ , Roca y colaboradores<sup>63</sup> han predicho, según cálculos de Hückel, que el intercambio magnético debería ser más sensible a los desplazamientos relativos dentro del plano que a los movimientos fuera del plano. Este diferente comportamiento podría ser explicado teniendo en cuenta que el orbital magnético es principalmente  $d_{xy}$  en los vanadil fosfatos, mientras que en complejos pentacoordinados de Ni(II) con geometría pirámide de base cuadrada distorsionada es  $d_{x^2-y^2}$ . En cualquier caso, ambas desviaciones contribuyen simultáneamente a reducir el solapamiento magnético orbital, lo cual podría explicar los bajos valores de  $J$ , estimados de los datos experimentales de  $\chi_m T$  vs  $T$ . Así, al encontrarse los desplazamientos de Ni(II) en el plano y fuera del plano en estos complejos inversamente correlacionados, se podría explicar que todos los compuestos muestren interacciones magnéticas intradiméricas con casi la misma intensidad.

La anisotropía magnética de los compuestos también puede ser relacionada con aspectos estructurales. De los datos recogidos en la **tablas 2.20** y **2.21**, es obvio que el valor calculado del parámetro  $D$  no puede ser correlacionado únicamente ni con los débiles enlaces axiales, como es considerado habitualmente para complejos octaédricos

de Ni(II),<sup>57</sup> ni con el efecto  $\sigma$  dador de los ligandos apicales, como fue observado por Desrochers y colaboradores<sup>68</sup> en complejos con ligandos escorpionato de níquel(II).

Además, como la anisotropía magnética sería mayor para especies de geometría bipirámide trigonal que para pirámide de base cuadrada, era de esperar una relación directa entre el parámetro de Addison,  $\tau$ , y los valores de  $D$  calculados, que en este caso no se puede establecer. Únicamente se ha encontrado cierta correlación entre los valores de  $D$  y la planaridad de los anillos  $Ni_2P_2O_4$  de ocho miembros, contrario a lo observado para los valores de  $J$ . Serían necesarios más estudios sobre compuestos análogos con grandes variaciones en la estructura para confirmar esta hipótesis.

Por todo esto no podemos realizar un análisis comparativo sobre el signo e intensidad de las interacciones magnéticas. Sin embargo, se debe reseñar que el estudio realizado por Gao y colaboradores sobre una familia de difosfonatos en los cuales el níquel(II) presenta simultáneamente coordinación 6, 5 y 4, indica la existencia de interacciones de intercambio muy débiles con ordenamiento magnético por debajo de 4 K.<sup>69</sup>

Con respecto a los parámetros de intercambio, valores negativos bajos son característicos de puentes  $\mu-(O, O')PO_4$  y,<sup>63</sup> de acuerdo con las reglas de Goodenough,<sup>67</sup> es de esperar que las interacciones propagadas *via* este tipo de puente dan lugar a intercambios antiferromagnéticos. Además, la disposición de los iones metálicos para el plano de intercambio es habitualmente uno de los factores más importantes que afectan a la magnitud del parámetro  $J$ .

### **II.5.2. MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS**

Se han llevado a cabo medidas de magnetización para los complejos 1-5 y se ha obtenido que la magnetización por unidad de fórmula tomada a baja temperatura (T=2 K) satura bien por debajo del valor puramente paramagnético  $M_{mol}/N\mu_B=4$ , lo que también sugiere la presencia de un considerable desdoblamiento a campo nulo.

Las medidas de magnetización y, de nuevo, los datos de susceptibilidad magnética, han sido analizados de acuerdo al siguiente Hamiltoniano de espín:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) - g\mu_B B(S_1 + S_2)$$

donde el primer término tiene en cuenta la interacción de intercambio isotrópico, el segundo expresa el desdoblamiento axial a campo cero de los iones aislados de níquel(II), y el tercero es el efecto Zeeman considerando un valor isotrópico de  $g$ . La introducción de un término principal de corrección de campo para tener en cuenta los contactos intradiméricos *vía* puentes de hidrógeno también fue considerado, pero este término finalmente lo descartamos teniendo en cuenta el bajo valor obtenido para los parámetros de intercambio intradiméricos encontrados en todos los casos.

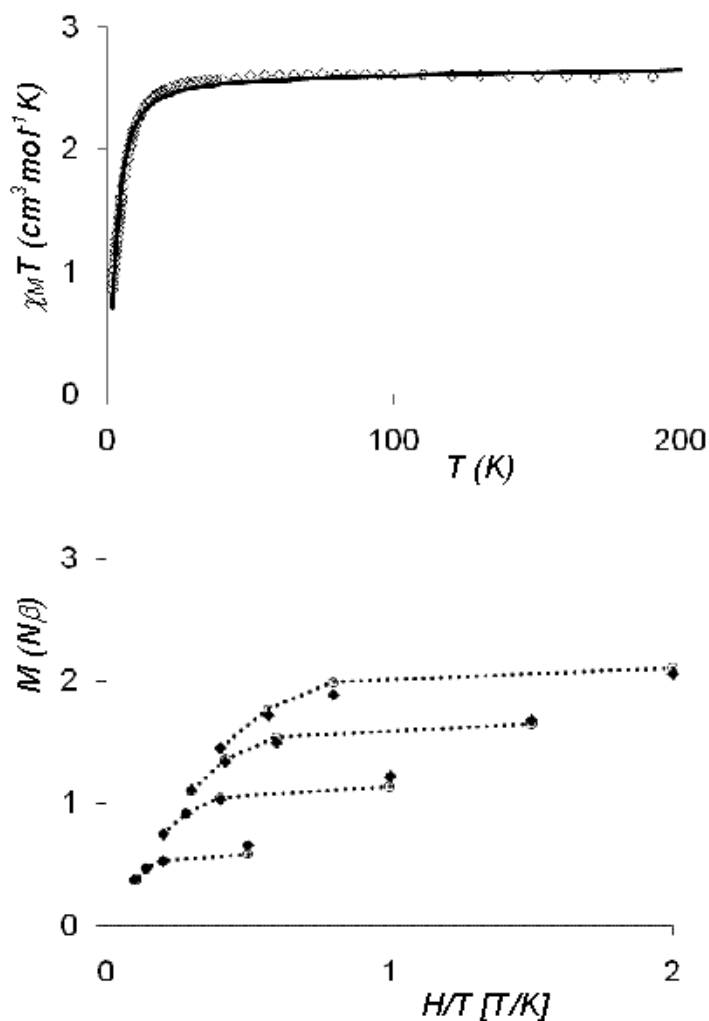
Se ajustaron las dos series de datos magnéticos  $\chi(T)$  y  $M(B)$  usando la diagonalización exacta de la matriz de energía para  $S_1 = S_2 = 1$ . Los mejores ajustes de los parámetros obtenidos mediante minimización del factor  $R$  de fiabilidad, se encuentran en la **tabla 2.22**.

$$R = \sum [(\chi_m T)^{exp} - (\chi_m T)^{col}]^2 / \sum [(\chi_m T)^{exp}]^2$$

**Tabla 2.22.** Ajustes magnéticos para los complejos 1-5.

	1	2	3	4	5
$C_m$ (cm <sup>3</sup> K/mol)	2.40	2.56	2.62	2.48	2.27
$\theta$ (K)	-0.8	-0.6	-0.7	-0.5	-0.7
$g$	2.19	2.26	2.25	2.23	2.13
$J$ (cm <sup>-1</sup> )	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4
$D$ (cm <sup>-1</sup> )	9.0	8.5	9.0	7.9	4.4
$R$	1x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	1.5x10 <sup>-3</sup>	3x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-4</sup>
$D_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	11.7	11.7	12.5	10.5	8.1

Como se muestra en la **figura 2.49**, las curvas calculadas reproducen muy bien los datos magnéticos en el rango completo de temperaturas investigadas.



**Fig. 2.49.** Comportamiento magnético del complejo 3 y magnetización tomada de 1 a 4 T y de 2 a 10 K. Los ajustes de los datos experimentales (diamante) se muestran como círculos abiertos para los parámetros dados en el texto. Las líneas de puntos solo son guías para la visualización.

En las **figuras 2.50.a - 2.50.b** se muestran los datos de magnetización de los complejos 1, 2, 4 y 5. Al igual que para el complejo 3, los ajustes representan muy bien los datos experimentales.

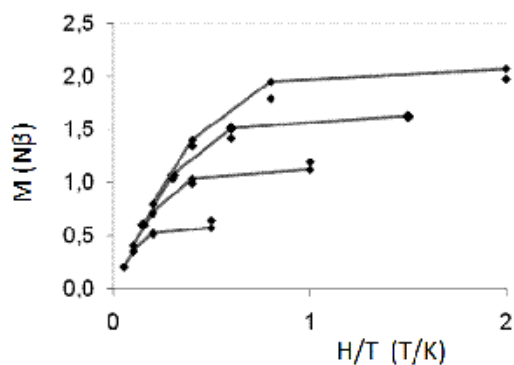


Fig.

2.50.a. Representaciones de  $M$  frente a  $H/T$  para el complejo 1, tomado de 1-5 T y desde 2-10K.

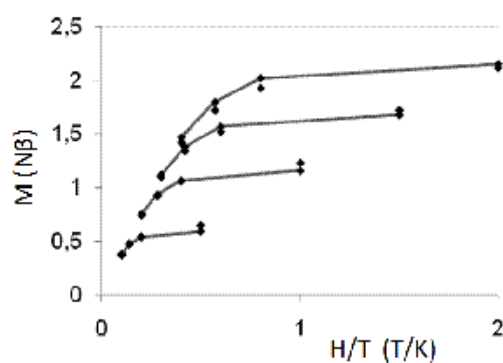


Fig. 2.50.b. Representaciones de  $M$  frente a  $H/T$  para el complejo 2, tomado de 1-5 T y desde 2-10K.

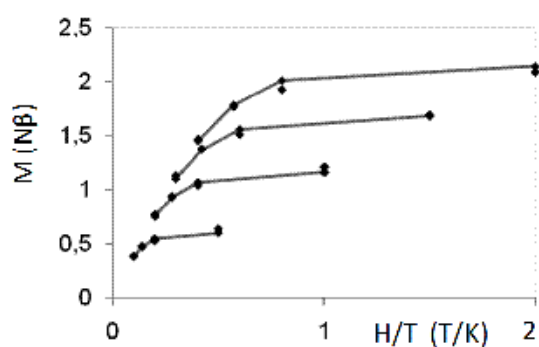


Fig. 2.50.c. Representaciones de  $M$  frente a  $H/T$  para el complejo 4, tomado de 1-5 T y desde 2-10K.

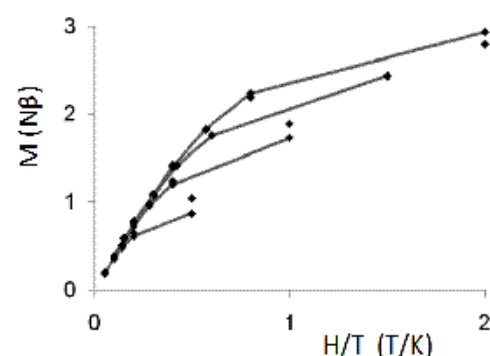


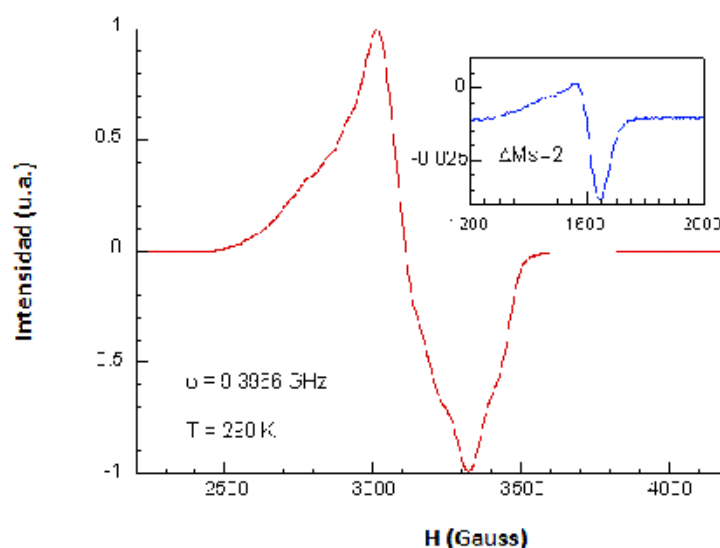
Fig. 2.50.d. Representaciones de  $M$  frente a  $H/T$  para el complejo 5, tomado de 1-5 T y desde 2-10K.

## II.6. MEDIDAS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Se han llevado a cabo las medidas de RPE de los cinco compuestos de cobre en banda X y en banda Q a 77 K. En los espectros se observa la señal de un dímero aislado, es decir, no hay interacciones interdiméricas, hecho que se puede extrapolar también al níquel. Se pueden diferenciar dos grupos, por un lado los complejos 6, 7 y 8, y por otro 9 y 10. El "zero-field splitting" es un poco mayor en los segundos que en los primeros debido, posiblemente, a que las distancias Cu-Cu sean más cortas o el camino de canje sea mejor. En el caso de los complejos de níquel las distancias son mayores, por lo que podemos suponer que lo que ocurre es que el camino de canje sea favorable, lo que sería debido a la presencia de los grupos aromáticos en los ligandos puente.

### Resonancia paramagnética electrónica de los complejos de cobre(II) con ligandos fosfato puente

Se han llevado a cabo medidas de resonancia paramagnética electrónica en banda Q y en banda X a temperatura ambiente de muestras en polvo policristalinas de los complejos de cobre **6**, **7**, **8**, **9** y **10**. Se observaron posibles líneas de acoplamiento hiperfino para algunos de los complejos. La presencia de estructuras de acoplamiento hiperfino a baja temperatura indica que el ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se encuentra aislado magnéticamente, hecho que podría ser extrapolado a los complejos de níquel.



*Fig. 2.51. Espectro de resonancia paramagnética electrónica en banda X registrado a 290 K de la muestra en polvo policristalina del compuesto **10**, en la que se muestra el dímero de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aislado.<sup>70</sup>*

Del espectro anterior se deduce que el complejo exhibe una simetría rómbica para el tensor  $g$ , siendo los valores obtenidos de  $g_1=2.362$ ,  $g_2=2.101$  y  $g_3=2.055$ . Dichos valores son los típicos para iones de  $\text{Cu}(\text{II})$  que se encuentran en entornos elongados axialmente, lo que está en concordancia con sus respectivas características estructurales. El valor de  $g$  menor es mayor que 2.04, como era de esperar para estados fundamentales  $d_{x^2-y^2}$  principalmente, derivados de geometrías para iones  $\text{Cu}(\text{II})$  tipo pirámide de base cuadrada y octaedros axialmente elongados.

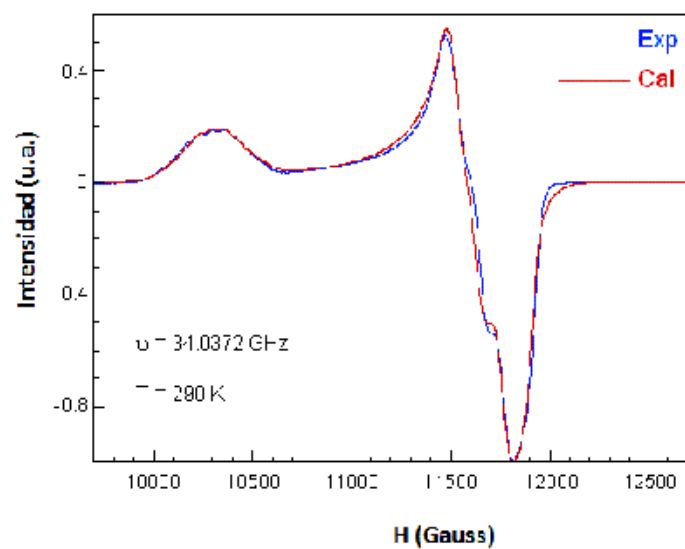


Fig. 2.52. Espectro de resonancia paramagnética electrónica en banda Q del compuesto **10**, registrado a 290 K (línea azul) con el espectro simulado (línea roja) que para un dímero de Cu<sup>II</sup> aislado.<sup>71</sup>

## II.7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) (a) Hegg, E. L.; Burstyn, J. N., *Coord. Chem. Rev.* **1998** *173*, 133–165; (b) Yun, J. W.; Tanase, T.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **1996**; *35*, 7590–7600; (c) Gomez-Tagle, P.; Yatsimirsky, A. K. J., *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**; 2663–2670; (d) Hay, R. W.; Govan, N., *Polyhedron* **1998**; *17*, 463–468; (e) Hegg, E. L.; Burstyn, J. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; *117*, 7015–7016; (f) Hegg, E. L.; Burstyn, J. N., *Inorg. Chem.* **1996**; *35*, 7474–7481; (g) Hegg, E. L.; Deal, K. A.; Kiessling, L. L.; Burstyn, J. N., *Inorg. Chem.* **1997**; *36*, 1715–1718.
- (2) Stivers, J. T.; Nagarajan, R., *Chemical Reviews* **2006**; *106*, 3443–3467.
- (3) Feng, G. Q.; Tanifum, E. A.; Adams, H.; Hengge, A. C.; Williams, N. H., Mechanism and Transition State Structure of Aryl Methylphosphonate Esters Doubly Coordinated to a Dinuclear Cobalt(III) Center. In 2009; Vol. 131, pp 12771–12779.
- (4) Mukherjee, P.; Drew, M. G. B.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A., *Inorganic Chemistry* **2009**; *48*, 5848–5860.
- (5) Kahn, O., In *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
- (6) Gatteschi, D. S. V., R., J. Molecular Nanomagnets. In Oxford University Press: Oxford, U.K, 2006.
- (7) Maroney, M. J., *Current Opinion in Chemical Biology* **1999**; *3*, 188–199.
- (8) Omburo, G. A.; Kuo, J. M.; Mullins, L. S.; Raushel, F. M., *Journal of Biological Chemistry* **1992**; *267*, 13278–13283.
- (9) Vanhooke, J. L.; Benning, M. M.; Raushel, F. M.; Holden, H. M., *Biochemistry* **1996**; *35*, 6020–6025.
- (10) Dumas, D. P.; Caldwell, S. R.; Wild, J. R.; Raushel, F. M., *Journal of Biological Chemistry* **1989**; *264*, 19659–19665.
- (11) Lozano, A. A.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Barclay, J. E.; Davies, S. C.; Evans, D. J., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2005**; *631*, 2062–2066.
- (12) Yamaguchi, K.; Akagi, F.; Fujinami, S.; Suzuki, M.; Shionoya, M.; Suzuki, S., *Chemical Communications* **2001**; 375–376.
- (13) Yin, L. H.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Li, X. Q.; Li, J.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**; 1398–1400.
- (14) Tjioe, L.; Joshi, T.; Forsyth, C. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Brugger, J. I.; Graham, B.; Spiccia, L., *Inorg. Chem.* **2012**; *51*, 939–953.
- (15) Santana, M. D.; Garcia, G.; Lozano, A. A.; Lopez, G.; Tudela, J.; Perez, J.; Garcia, L.; Lezama, L.; Roj, T., *Chemistry-a European Journal* **2004**; *10*, 1738–1746.
- (16) Sanchez, G.; Ruiz, F.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Lopez, G.; Hermoso, J. A.; Martinezripoll, M., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**; 19–23.
- (17) Martin, J. W. L.; Johnston, J. H.; Curtis, N. F., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1978**; 68–76.
- (18) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J., *Polyhedron* **1992**; *11*, 453–456.
- (19) (a) Zimmer, M., *Coordination Chemistry Reviews* **2001**; *212*, 133–163; (b) Orpen, A. G., *Chemical Society Reviews* **1993**; *22*, 191–197.
- (20) Meyer, T. J., *Accounts of Chemical Research* **1989**; *22*, 163–170.
- (21) Orpen, A. G., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2002**; *58*, 398–406.
- (22) Schulz, V.; Frick, A.; Huttner, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**; 3111–3128.

- (23) Perez, J.; Garcia, L.; Orpen, A. G.; Santana, M. D.; Saez, P.; Garcia, G., *New Journal of Chemistry* **2002**; *26*, 726-731.
- (24) Kessler, M.; Perez, J.; Bueso, M. C.; Garcia, L.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Carrascosa, R., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2007**; *63*, 869-878.
- (25) Perez, J.; Nolsoe, K.; Kessler, M.; Garcia, L.; Perez, E.; Serrano, J. L., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2005**; *61*, 585-594.
- (26) Santana, M. D.; Rufete, A.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Molins, E.; Miravittles, C., *Inorganica Chimica Acta* **1997**; *255*, 21-27.
- (27) Kujime, M.; Hikichi, S.; Akita, M., *Inorganica Chimica Acta* **2003**; *350*, 163-174.
- (28) Turowski, P. N.; Armstrong, W. H.; Liu, S. C.; Brown, S. N.; Lippard, S. J., *Inorganic Chemistry* **1994**; *33*, 636-645.
- (29) Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; He, Q. Y., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**; 1533-1539.
- (30) Lopez-Banet, L.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L.; Costes, J. P., *Inorganic Chemistry* **2011**; *50*, 437-443.
- (31) (a) Santana, M. D.; Garcia, G.; Perez, J.; Molins, E.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry* **2001**; *40*, 5701+; (b) Tanase, T.; Yun, J. W.; Lippard, S. J., *Inorganic Chemistry* **1996**; *35*, 3585-3594.
- (32) Tesis Doctoral. Antonio Abel Lozano Pérez. *Síntesis y caracterización de nuevos complejos de níquel(II). Modelos del centro activo de metaloenzimas*. 2005
- (33) Lever, A. B. P., *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*. Elsevier. Amsterdam **1984**; 513.
- (34) (a) Santana, M. D.; Rufete, A.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Cabrero, A.; Molins, E.; Miravittles, C., *Polyhedron* **1997**; *16*, 3713-3721; (b) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2000**; 619-625.
- (35) Garcia-Bueno, R.; Santana, M. D.; Sanchez, G.; Garcia, J.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**; *694*, 316-322.
- (36) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011+.
- (37) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1993**; *115*, 5496-5508.
- (38) Matsunaga, Y.; Fujisawa, K.; Ibi, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K., *Inorganic Chemistry* **2005**; *44*, 325-335.
- (39) (a) Foreman, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1996**; 3653-3657; (b) Foreman, M. R. S.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D., *Chemical Communications* **1997**; 855-856; (c) van Zyl, W. E.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**; *1*, 51-54.
- (40) Santana, M. D.; Garcia, G.; Lopez, G.; Lozano, A.; Vicente, C.; Garcia, L.; Perez, J., *Polyhedron* **2007**; *26*, 1029-1036.
- (41) Moratal, J. M.; Salgado, J.; Donaire, A.; Jimenez, H. R.; Castells, J., *Inorganic Chemistry* **1993**; *32*, 3587-3588.
- (42) (a) Sarneski, J. E.; Reilly, C. N., *Inorganic Chemistry* **1974**; *13*, 977-998; (b) Dei, A.; Wicholas, M., *Inorganica Chimica Acta* **1989**; *166*, 151-154.
- (43) Turowski, P. N.; Armstrong, W. H.; Roth, M. E.; Lippard, S. J., *Journal of the American Chemical Society* **1990**; *112*, 681-690.
- (44) Jang, H. G.; Hendrich, M. P.; Que, L., *Inorganic Chemistry* **1993**; *32*, 911-918.

- (45) Bond, M. R.; Czernuszewicz, R. S.; Dave, B. C.; Yan, Q.; Mohan, M.; Verastegue, R.; Carrano, C. J., *Inorganic Chemistry* **1995**; *34*, 5857-5869.
- (46) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**; 1349-1356.
- (47) Nicholls, D., *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Ed. Oxford: 1973; 3, c
- (48) Allen, F. H., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2002**; *58*, 380-388.
- (49) Perez, J.; Garcia, L.; Carrascosa, R.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D.; Lopez, L.; Garcia, J., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2007**; *633*, 1869-1874.
- (50) (a) Evans, D. G.; Boeyens, J. C. A., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1988**; *44*, 663-671; (b) Hendrick, Jb, *Journal of the American Chemical Society* **1967**; *89*, 7047.
- (51) Liang, G. Y.; Fox, P. C.; Bowen, J. P., *Journal of Computational Chemistry* **1996**; *17*, 940-953.
- (52) Allen, F. H.; Howard, J. A. K.; Pitchford, N. A., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1996**; *52*, 882-891.
- (53) Dean, N. S.; Mokry, L. M.; Bond, M. R.; Oconnor, C. J.; Carrano, C. J., *Inorganic Chemistry* **1996**; *35*, 3541-3547.
- (54) Dean, N. S.; Mokry, L. M.; Bond, M. R.; Oconnor, C. J.; Carrano, C. J., *Inorganic Chemistry* **1996**; *35*, 2818-2825.
- (55) (a) Chin, J.; Chung, S.; Kim, D. H., *Journal of the American Chemical Society* **2002**; *124*, 10948-10949; (b) Rodriguez, J. H.; McCusker, J. K., *Journal of Chemical Physics* **2002**; *116*, 6253-6270.
- (56) Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Springer-Verlag: Berlin, 1986; c
- (57) (a) Boca, R., *Coordination Chemistry Reviews* **2004**; *248*, 757-815; (b) Titis, J.; Boca, R., *Inorganic Chemistry* **2010**; *49*, 3971-3973.
- (58) Frydendahl, H.; Toftlund, H.; Becher, J.; Dutton, J. C.; Murray, K. S.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Tiekink, E. R. T., *Inorganic Chemistry* **1995**; *34*, 4467-4476.
- (59) (a) Rebilly, J. N.; Charron, G.; Riviere, E.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Serrano, M. D.; van Slageren, J.; Mallah, T., *Chemistry-a European Journal* **2008**; *14*, 1169-1177; (b) Jimenez, H. R.; Salgado, J.; Moratal, J. M.; MorgensternBadarau, I., *Inorganic Chemistry* **1996**; *35*, 2737-2741; (c) van Albada, G. A.; Kolnaar, J. J. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Reedijk, J., *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**; 1337-1341; (d) Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; FontBardia, M., *Inorganica Chimica Acta* **1996**; *248*, 59-65; (e) Kou, H. Z.; Hishiya, S.; Sato, O., *Inorganica Chimica Acta* **2008**; *361*, 2396-2406.
- (60) Ginsberg, A. P.; Brookes, R. W.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C., *Inorganic Chemistry* **1972**; *11*, 2884.
- (61) Landee, C. P.; Mudgett, D. M.; Foxman, B. M., *Inorganica Chimica Acta* **1991**; *186*, 45-49.
- (62) Lezama, L.; Suh, K. S.; Villeneuve, G.; Rojo, T., *Solid State Communications* **1990**; *76*, 449-452.
- (63) Roca, M.; Amoros, P.; Cano, J.; Marcos, M. D.; Alamo, J.; Beltran-Porter, A.; Beltran-Porter, D., *Inorganic Chemistry* **1998**; *37*, 3167-3174.
- (64) Villeneuve, G.; Suh, K. S.; Amoros, P.; Casanpastor, N.; Beltranporter, D., *Chemistry of Materials* **1992**; *4*, 108-111.
- (65) (a) Herchel, R.; Boca, R.; Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Dura, M.; van Slageren, J., *Journal of the American Chemical Society* **2007**; *129*, 10306-+; (b) Feng, P. L.; Koo, C.;

Henderson, J. J.; Manning, P.; Nakano, M.; del Barco, E.; Hill, S.; Hendrickson, D. N., *Inorganic Chemistry* **2009**; *48*, 3480-3492; (c) Costes, J. P.; Yamaguchi, T.; Kojima, M.; Vendier, L., *Inorganic Chemistry* **2009**; *48*, 5555-5561.

(66) (a) Duggan, D. M.; Hendrick, Dn, *Inorganic Chemistry* **1974**; *13*, 2929-2940; (b) Nanda, K. K.; Addison, A. W.; Paterson, N.; Sinn, E.; Thompson, L. K.; Sakaguchi, U., *Inorganic Chemistry* **1998**; *37*, 1028-1036.

(67) Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*. In Interscience: New York, 1963.

(68) Desrochers, P. J.; Telser, J.; Zvyagin, S. A.; Ozarowski, A.; Krzystek, J.; Vivic, D. A., *Inorganic Chemistry* **2006**; *45*, 8930-8941.

(69) Gao, Q. M.; Guillou, N.; Nogues, M.; Cheetham, A. K.; Ferey, G., *Chemistry of Materials* **1999**; *11*, 2937-2947.

(70) Reinoso, S.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Lezama, L.; Felices, L. S.; Beitia, J. I., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 9731.

(71) Caballero, A. B.; Rodríguez-Diéguez, A.; Vidal, I.; Dobado, J. A.; Castillo, Ó.; Lezama, L.; Salas, J. M., *Dalton Trans.* **2012**; *41*, 1755.

# **CAPÍTULO III**

## **Redes supramoleculares con complejos de Ni(II)**



## III. 1. INTRODUCCIÓN

### III.1.1. OBJETIVOS

Seleccionamos el tris(3,5-dimetilpirazolil)borato ( $Tp^*$ ) como ligando auxiliar del níquel(II) para estudiar sus interacciones con aniones de fósforo, específicamente su reactividad hacia ácidos fosfóricos y derivados, con intención de expandir el área de la química consistente en el diseño de sensores o receptores de aniones y de redes supramoleculares basadas en enlaces de hidrógeno.

Los ligandos hidrottris(pirazolil)borato menos impedidos,  $Tp$  y  $Tp^*$ , poseen una elevada tendencia a formar estables e inertes complejos sándwich  $[M^{\text{II}}Tp_2^{\text{R}}]$ . Sin embargo, es relativamente difícil obtener complejos "half-sandwich" mononucleares,<sup>1</sup> como muestran los métodos para sintetizarlos que han sido recientemente publicados.<sup>2,3</sup>

Además, combinando la diversidad estructural de aniones de fósforo con diversas alternativas de enlaces de hidrógeno es posible la síntesis de nuevas redes de coordinación de complejos de Ni(II) octaédricos conteniendo  $OH$  de moléculas de agua,  $NHs$  de pirazol y unidades de tris(3,5-dimetilpirazolil)borato, pues dichos grupos están implicados en enlaces de hidrógeno con aniones de fósforo.

### III.1.2. DISEÑO DE SENSORES O RECEPTORES DE ANIONES Y REDES SUPRAMOLECULARES BASADAS EN ENLACES DE HIDRÓGENO

El diseño y la síntesis de sensores o receptores de aniones tienen interés por la presencia de aniones en sistemas biológicos y ambientales.<sup>4</sup> Concretamente, el desarrollo de receptores selectivos para aniones fosfato es particularmente relevante debido a los papeles vitales que juegan en un amplio rango de procesos vitales.<sup>5</sup> Sin

embargo, el diseño de receptores selectivos es una tarea desafiante por las propiedades intrínsecas del ion fosfato.

La incorporación de metales de transición a la síntesis de receptores de aniones ha establecido una nueva ruta en este área.<sup>6</sup> En este capítulo estudiaremos la reacción entre un ion de un metal de transición y un ácido fosfórico o éster de fosfato, pues es interesante para la química inorgánica, bioinorgánica y de materiales, desde el punto de vista de la importancia de hidrólisis de ésteres de fosfato catalizadas por metales,<sup>6</sup> las síntesis de jaulas y redes extendidas de fosfatos,<sup>7</sup> así como la generación de imanes moleculares aislados.<sup>8</sup>

Un hecho característico en fosfatos metálicos es la presencia de un cierto número de enlaces de hidrógeno, los cuales contribuyen en gran medida a la comprensión de la química asociada. En particular, el enlace de hidrógeno encontrado en fosfatos metálicos ha servido para clarificar el mecanismo de la hidrólisis de ésteres de fosfato asistida por metales.<sup>9</sup>

Los sustituyentes alquilo o arilo en ligandos fosfato pueden actuar como ligandos monodentados dejando el grupo  $P=O$  libre, resultando en la formación de interesantes redes intra- e intramoleculares de enlaces de hidrógeno, tanto en estado sólido como en disolución.<sup>10</sup> Las redes metal-orgánicas formadas por enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno supramoleculares constituyen un campo de investigación.<sup>11</sup>

La fascinante diversidad estructural de redes metal-orgánicas y sus potenciales aplicaciones como materiales sólidos funcionales,<sup>12</sup> estando implicados algunos de ellos en almacenamiento de gas, separación y catálisis, conlleva que su diseño y síntesis sea muy interesante.<sup>13</sup>

Además, son muy atractivas las interacciones por enlace de hidrógeno de las moléculas de agua, ya que juegan un papel vital en un gran número de sistemas, así como la estabilidad conformacional de las proteínas y los enlaces de hidrógeno sinérgicos formados en sitios activos enzimáticos o biomiméticos.

En muchos casos, esos enlaces de hidrógeno determinan tanto la estructura como la función.<sup>14</sup> Así, el enlace de hidrógeno es clave en la interacción de proteínas, se une selectivamente y transporta un anión específico en un sistema biológico. Un ejemplo representativo es el modo de enlace de hidrógeno entre una proteína y un hidrógeno fosfato.<sup>15</sup> Es evidente que a parte de estar implicado en el balance de carga en especies metal-orgánicas, los aniones también juegan un papel crucial en la obtención de la diversidad estructural, como la formación de puentes, estructuras helicoidales y redes de dimensionalidad elevada.<sup>16</sup>

En sistemas biológicos, tanto los grupos *NH* como los *OH* sirven como buenos dadores de hidrógeno para la unión de aniones y, como se ha mencionado, la reacción entre un ion de un metal de transición y un ácido fosfórico o éster ha atraído la atención de químicos inorgánicos, bioinorgánicos y de materiales,<sup>6,17</sup> sin embargo, se ha prestado una menor atención a sus usos en redes supramoleculares.<sup>18</sup>

En este capítulo se muestran algunos métodos para sintetizar complejos “half-sandwich” de níquel(II) que contienen el ligando hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato (*Tp\**) y una o dos moléculas *Hpz\** que se coordinan a los iones de níquel y a aniones de ésteres de fosfato. Dichos complejos pueden ser útiles precursores para la síntesis racional de pequeños “building blocks” moleculares que podrían conducir a mayores estructuras ordenadas preparadas en condiciones convencionales. Los complejos han sido estudiados por espectroscopia *IR*, *RMN* y *UV-visible*, espectrometría de masas y cristalografía de rayos *X*.

## III. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

### III.2.1. COMPLEJOS HALF-SANDWICH QUE FORMAN PUENTES DE HIDRÓGENO

Se han sintetizado complejos mononucleares conteniendo unidades de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(L)][(RO)_2PO_2]$  ( $R=Et, Bu$ ), un ligando  $Tp^*$ , dos  $Hpz^*$  y una molécula de agua cuando  $R=Et$  (**19**) o  $(BuO)_2PO_2^-$  (**20**) para  $R=Bu$ , mediante adición del correspondiente ácido fosfórico  $[(RO)_2P(O)OH]$  a una disolución de  $[NiCl(Tp^*)] \cdot (Hpz^*)$  y  $NaOH$  seguida de una extracción en hexano. Las síntesis de los complejos **19** y **20** fueron acompañadas de hidrólisis parcial del ligando tris(pirazolil)borato y la coordinación del pirazol desprendido al níquel. Este hecho se ha observado en complejos con ligandos tris(pirazolil)borato conteniendo iones níquel(II)<sup>19,20</sup> o cobre(II).<sup>21</sup>

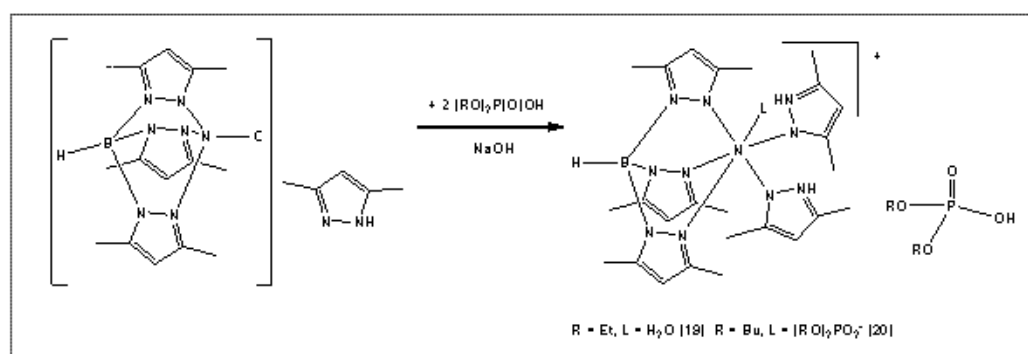


Fig. 3.1. Síntesis de los complejos **19** y **20**.

Por otro lado, la reacción de  $KTp^*$  en tetrahidrofurano con  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  en metanol da lugar a dos productos. El primero es un precipitado violeta que pudo ser cristalizado y formulado como  $[Ni(Tp^*)_2]$  (**21**). Tras manipulación del filtrado, el segundo producto se obtuvo en buen rendimiento como un sólido verde que fue identificado como  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  (**22**).

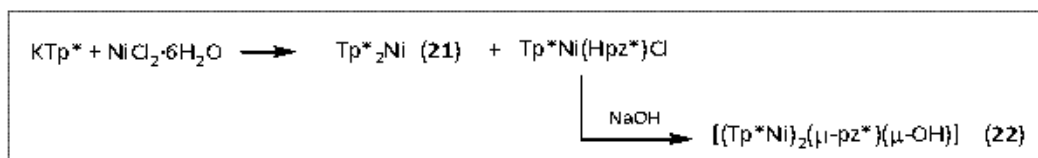


Fig. 3.2. Síntesis de los complejos 21 y 22.

La reacción de este último con  $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente dio lugar al complejo 23 de color azul, que fue identificado como  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)(\text{OH}_2)_2][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$ .

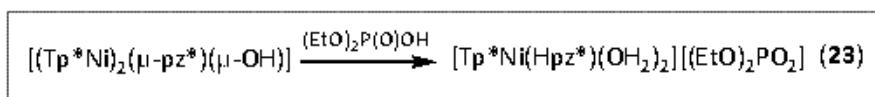


Fig. 3.3. Síntesis del complejo 23.

### III.2.1. COMPLEJOS QUE FORMAN PARTE DE REDES SUPRAMOLECULARES

Los complejos dinucleares de níquel descritos en el capítulo anterior son todos sólidos de color verde, estables al aire. Sin embargo, se observó que las disoluciones en  $\text{CHCl}_3$  de los alquil- o aril- fosfinato y fosfonato adquirirían un color azul celeste cuando disminuía la temperatura.

Así pues, el complejo  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Me}_2\text{PO}_2] \cdot [\text{Me}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})]$  (26) se preparó por difusión de hexano dentro de una disolución del complejo  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2\}]_2$  (11) en cloroformo que fue almacenada durante varios días a  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , dando lugar a cristales azules.

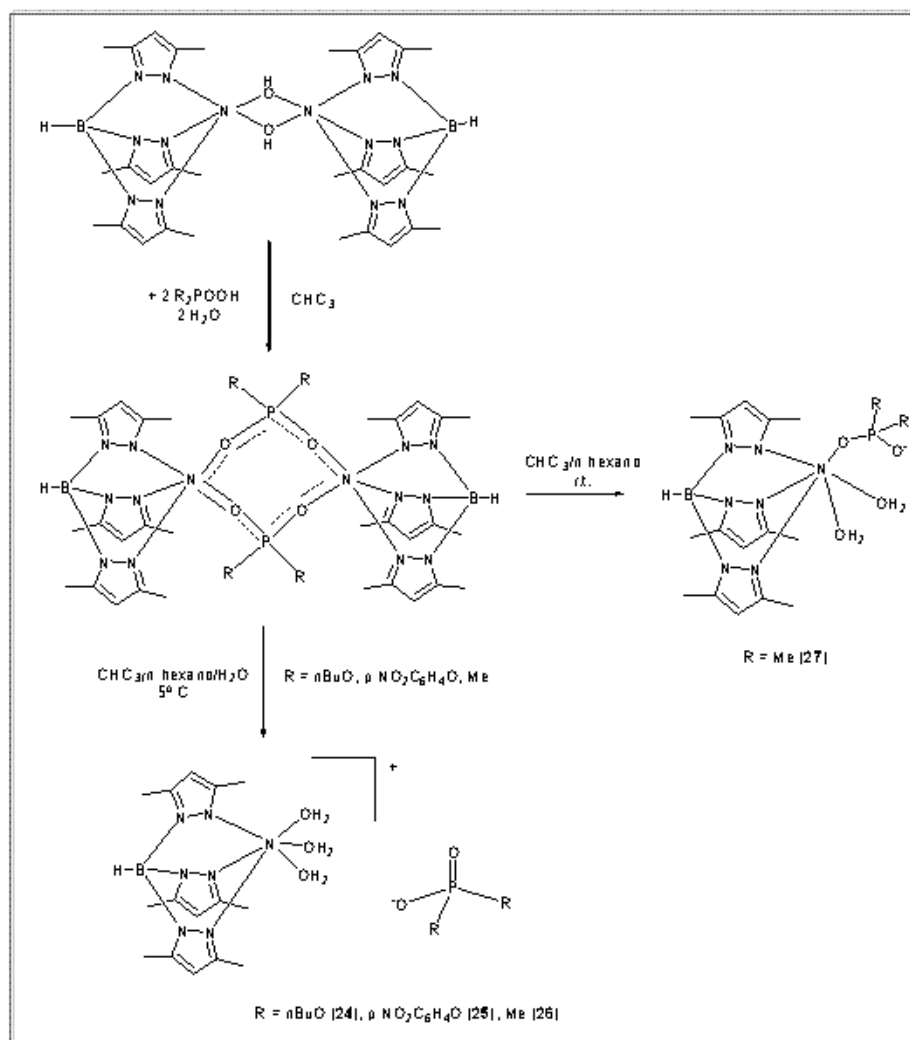


Fig. 3.4. Síntesis de los complejos 24-27.

La disolución de los complejos  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(OBu)_2\}]_2$  (**3**) y  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(O-C_6H_4-NO_2)_2\}]_2$  (**5**) en cloroformo, posterior difusión de hexano dentro de la disolución y almacenamiento durante varios días a  $5^\circ C$ , dio lugar a los complejos  $[Tp^*Ni(H_2O)_3]\{(BuO)_2PO_2\} \cdot 0.5H_2O$  (**24**) y  $[Tp^*Ni(H_2O)_3]\{(p-NO_2C_6H_4O)_2PO_2\}$  (**25**), respectivamente, como cristales azules. Se obtuvieron monocristales del complejo  $[Tp^*Ni(OH_2)_2(Me_2PO_2)]$  (**27**) mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2PMe_2\}]_2$  (**11**) a temperatura ambiente. Finalmente, el complejo  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH_2)_2]\{(Ph)PO_2OH\}$  (**28**) se preparó por tratamiento<sup>22</sup> de  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  con  $[PhP(O)(OH)_2]$  en  $CHCl_3$  a temperatura ambiente.

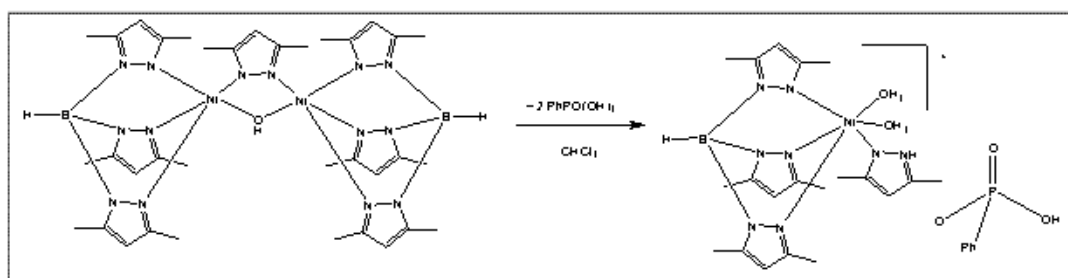


Fig. 3.5. Síntesis del complejo 28.

## II. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

### II.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En las *tablas 3.1* y *3.2* se recogen los resultados del análisis elemental de *C*, *H* y *N*, y de espectrometría de masas-LC/MS obtenidos para los nuevos complejos.

*Tabla 3.1.* Datos analíticos y masas-LC/MS de de los complejos 19-23.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>			LC/MS AGILENT <sup>b</sup> [M <sup>+</sup> ]
	C	H	N	[+] ESI <i>m/z</i> (%)
19	48.28 (48.43)	7.05 (7.01)	19.00 (19.47)	813.6 (M + Hpz*)
20	50.62 (50.90)	7.78 (7.81)	14.85 (14.48)	798.4 (M - (BuO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> + K)
21	54.93 (55.17)	6.78 (6.79)	25.39 (25.74)	653.2 (M)
22	51.08 (51.02)	6.67 (6.36)	23.61 (23.80)	849.1 (M + Na)
23 <sup>b</sup>	39.60 (39.48)	6.27 (5.96)	14.68 (14.73)	881.4 (M + 2CHCl <sub>3</sub> ) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis.

<sup>b</sup> Matriz utilizada: diclorometano.

<sup>c</sup> C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>8</sub>NiO<sub>6</sub>P·CHCl<sub>3</sub>

Como ejemplos, se muestran en las *figuras 3.6* y *3.7* los espectros de masas de los complejos **21** y **26** en los que se puede ver el pico correspondiente al ion molecular.

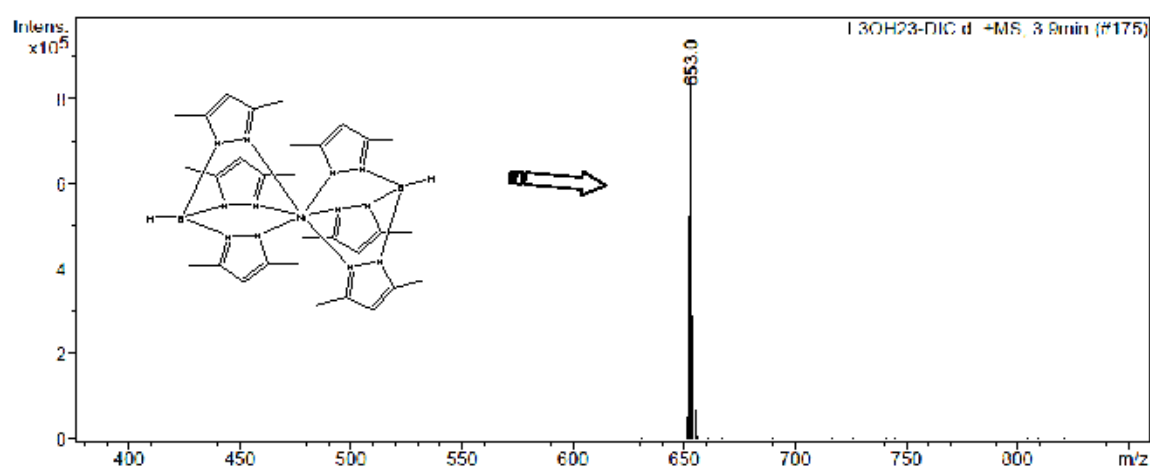


Fig. 3.6. Espectro LC/MS de  $[Ni(Tp^*)_2]$  en diclorometano.

Tabla 3.2. Datos analíticos de los complejos 24-28.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>			LC/MS AGILENT <sup>a</sup> [M <sup>+</sup> ]	
	C	H	N	(+) ESI m/z	(-) ESI m/z
24	43.81 (43.98)	7.30 (7.54)	13.25 (13.38)	355.2 [Tp*Ni], 620.6 [M - ½ H <sub>2</sub> O] 409.6 [M - BuO <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> - ½ H <sub>2</sub> O]	209.1 [BuO <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]
25	43.34 (43.29)	4.78 (4.84)	14.91 (14.96)	355.1 [Tp*Ni] 409.6 [M - (p-NO <sub>2</sub> PhO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]	339.0 [(p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] 743.1 [M - 3H <sup>+</sup> ]
26	38.25 (38.22)	6.85 (6.92)	14.19 (14.08)	355.6 [Tp*Ni] 409.0 [M - 2 [(Me) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] - H <sup>+</sup> ]	597.1 [M]
27	41.87 (42.02)	6.79 (6.84)	16.80 (17.29)	449.2 [M - 2 H <sub>2</sub> O] 467.2 [M - H <sub>2</sub> O], 487.1 [M]	94 [Me <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]
28	48.13 (48.41)	6.62 (6.25)	17.16 (17.37)	-	686.7 [M + K <sup>+</sup> ] 528.9 [M + K - (Ph)(OH)PO <sub>2</sub> ] 157.0 [(Ph)(OH)PO <sub>2</sub> ]

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis.

Como se puede observar, los datos analíticos coinciden con los calculados para las estequiometrías propuestas y los fragmentos encontrados en LC/MS se corresponden con los indicados en las tablas.

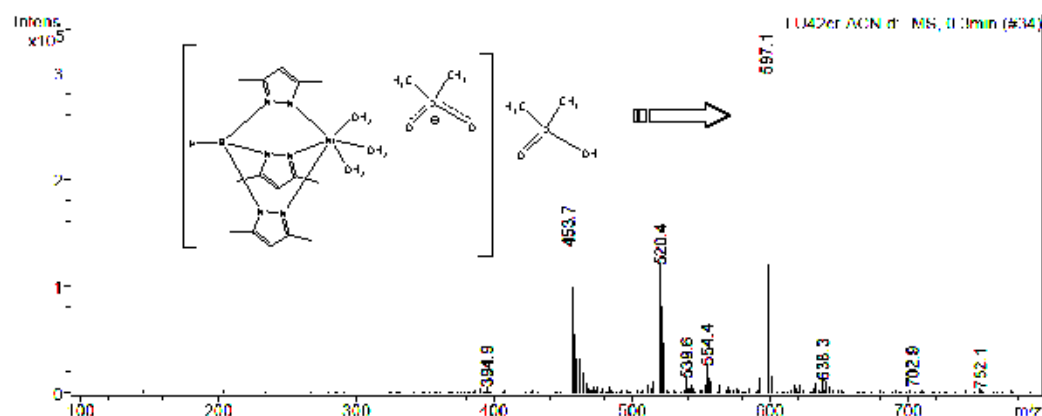


Fig. 3.7. Espectro LC/MS de  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][Me_2PO_2]-[Me_2P(O)(OH)]$  en acetonitrilo.

### III.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

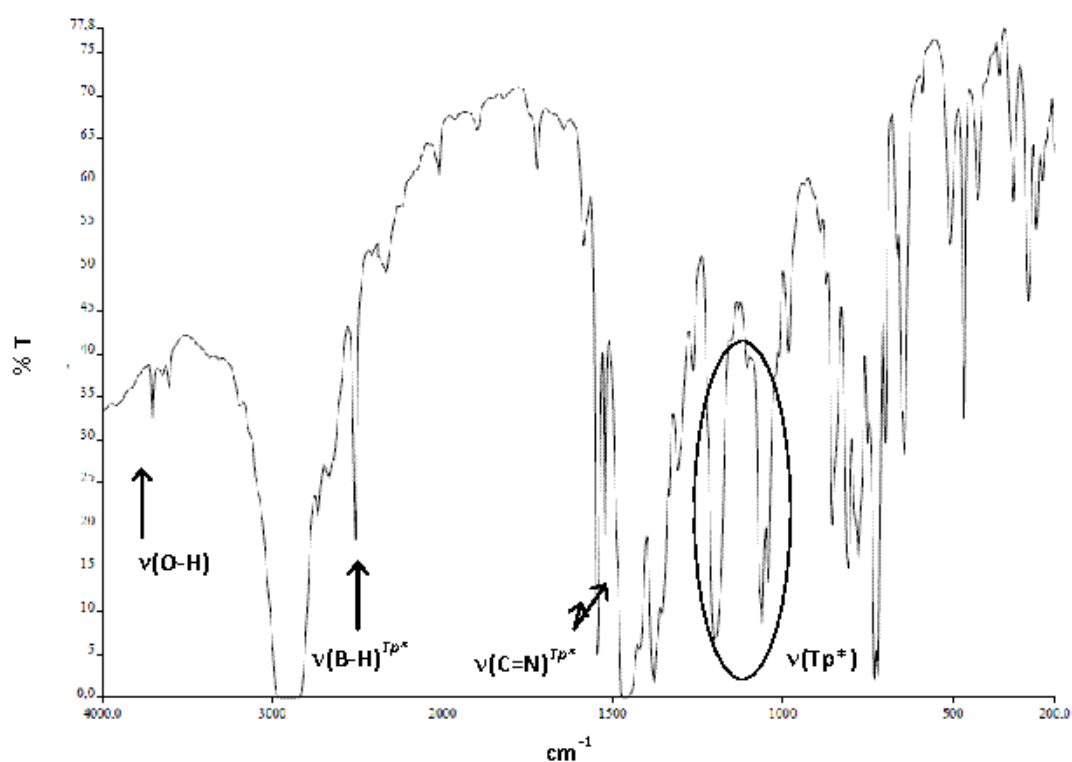
La caracterización de los complejos **19-23** por espectroscopia IR muestra las bandas de tensión  $B-H$  entre  $2513-2509\text{ cm}^{-1}$ , un hecho que es indicativo de la coordinación  $\kappa^3$  de los ligandos  $Tp^*$ .<sup>23</sup> Los espectros IR de **19**, **20** y **23 - 28** también exhiben dos bandas debido a las vibraciones  $\nu_a(PO_2)$  y  $\nu_s(PO_2)$  en los rangos de  $1202-1305$  y  $1023-1087\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Las bandas en las regiones  $1114-1184$  y  $892-982\text{ cm}^{-1}$  podrían ser asignadas a las vibraciones  $\nu[(P)-O-C]$  y  $\nu[P-O-(C)]$ , respectivamente.<sup>24,25</sup> Las bandas de  $\nu(N-H)$  a  $3195$ ,  $3192$ ,  $3187$ ,  $3191$  y  $3149$  en los espectros de los complejos **19**, **20**, **23** y **28** indican la coordinación del ligando  $Hpz^*$ .

Tabla 3.3. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> de los complejos **19-28**.

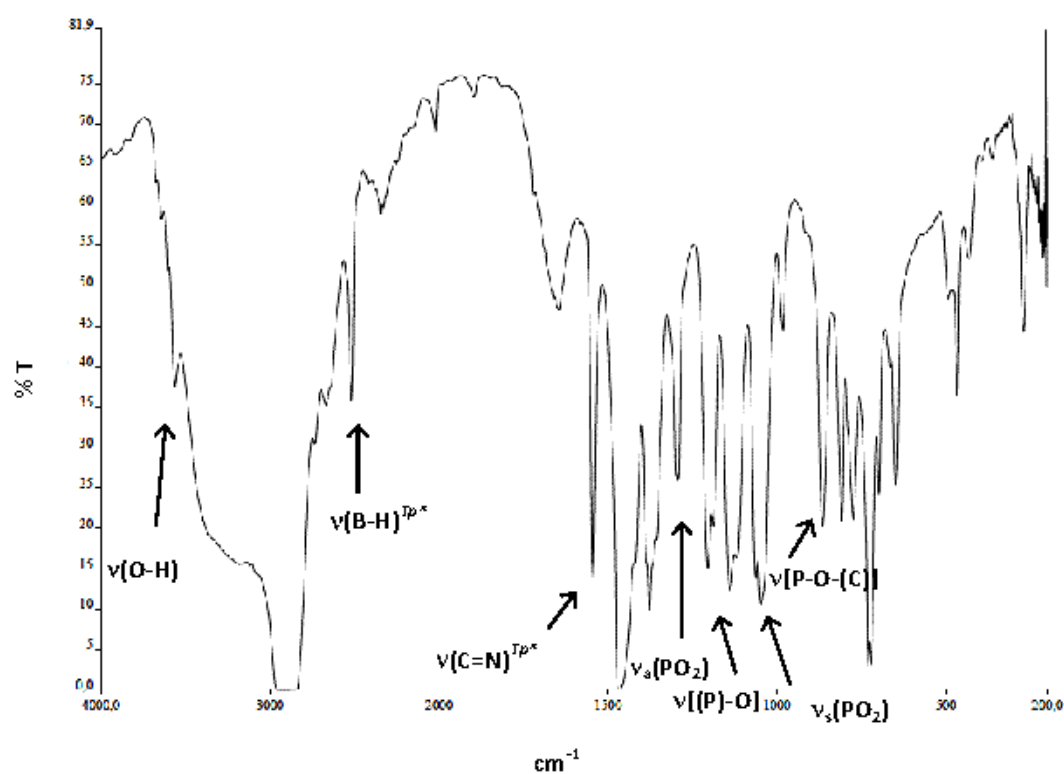
Complejo	Ligando $Tp^*$		Ligandos bidentados						
	$\nu(B-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(OH)$	$\nu(NH)$	$\nu(C=C)$	$\nu_a(PO_2)$	$\nu[(P)-O-C]^b$	$\nu_s(PO_2)$	$\nu[P-O-(C)]^c$
<b>19</b>	2513	1545	3604	3195	-	1202	1164	1044	959
<b>20</b>	2509	1544	-	3192	-	1208	1184	1067	980
<b>21</b>	2507	1542	-	-	-	-	-	-	-
<b>22</b>	2511	1544, 1522	3705	-	-	-	-	-	-
<b>23</b>	2506	1543	3626	3187	-	1203	1164	1044	952
<b>24</b>	2525	1546	3518, 3376	-	1611, 1591	1248	1114	1087	918
<b>25</b>	2508	1542	3456	-	-	1295	1184	1133	977
<b>26</b>	2508	1544	3366	-	-	1239	1149	1023	908
<b>27</b>	2516	1544	3563, 3363	-	-	1292	1116	1140	982
<b>28</b>	2506	1545	3629	3191, 3149	1587	1305	1148	1130	892

<sup>a</sup> Dispersión en número; <sup>b</sup>  $\nu[P-O]$  para **27** y **28**; <sup>c</sup>  $\nu[P-C]$  para **27** y **28**.

En las *figuras 3.8* y *3.9* se muestran los espectros de infrarrojo de los complejos **22** y **26**, en los que se indican las bandas más significativas.



*Fig. 3.8.* Espectro IR de **22** en nujol.



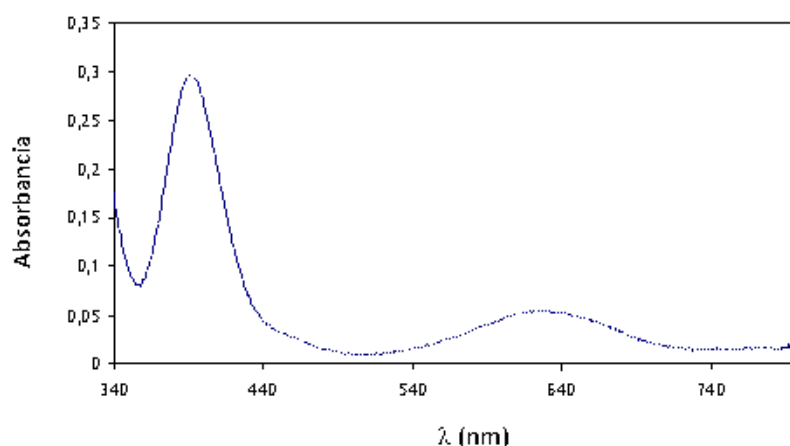
*Fig. 3.9.* Espectro IR de **26** en nujol.

### III.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la **tabla 3.4** se recogen las medidas de ultravioleta-visible para las disoluciones en cloroformo de cuatro de los nuevos complejos a una concentración  $10^{-3}$  M.

Los espectros electrónicos de estos complejos confirman el entorno octaédrico o pentacoordinado del níquel(II) debido a la aparición de dos bandas. La primera de ellas aparece a una longitud de onda entre 626 y 643 nm, con coeficientes de extinción molares en el rango  $12\text{-}20\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para los complejos octaédricos y de  $55\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el caso del pentacoordinado. La segunda banda aparece a una longitud de onda comprendida entre 391 y 401 nm, con absorptividades molares en el rango de  $33\text{-}46\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , para los complejos octaédricos, y de  $293\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , para el caso del pentacoordinado.

En las **figuras 3.10** y **3.11** aparecen los espectros UV-Visible de dos de los nuevos complejos de níquel, pentacoordinado y octaédrico, respectivamente.



**Fig. 3.10.** Espectro UV-Visible de  $[(Tp^*Ni)_2(\mu\text{-pz}^*)(\mu\text{-OH})]$  en  $CDCl_3$ .

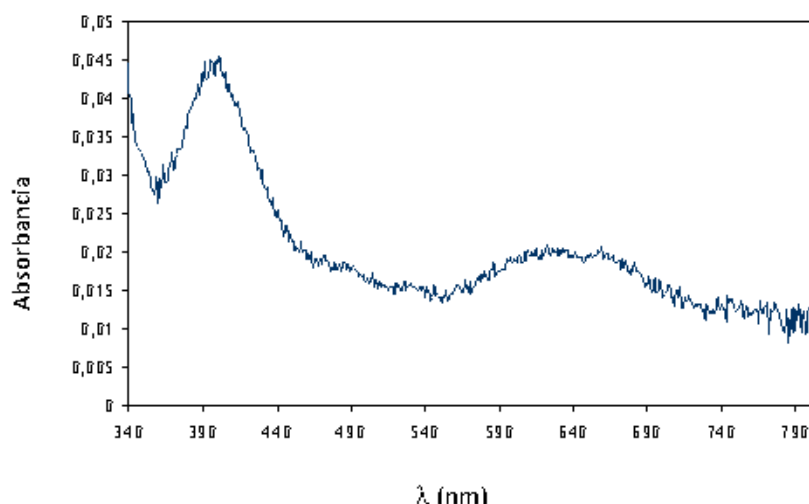


Fig. 3.11. Espectro UV-Visible de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2Et][(EtO)_2PO_2]$  en  $CDCl_3$ .

Tabla 3.4. Datos de UV-Visible de los complejos 19-23 en  $CDCl_3$ .

COMPLEJO	$\lambda_{max} (\epsilon, M^{-1}cm^{-1})^a$ nm	$\lambda_{max2} (\epsilon, M^{-1}cm^{-1})^a$ nm
$[Tp^*Ni(Hpz^*)_2Et][(EtO)_2PO_2]$	633 (20)	401 (46)
$[Tp^*Ni(Hpz^*)_2((BuO)_2P(O)OH)][(BuO)_2P(O)OH]$	636 (14)	399 (35)
$[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$	626 (55)	391 (293)
$[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH)_2][(EtO)_2PO_2]$	643 (12)	401 (33)

<sup>a</sup>Concentración  $10^{-3}$  M.

Las bandas observadas pueden asignarse a las transiciones  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3E_1(F)$  y  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2, {}^3E(P)$ , para el caso de los complejos de níquel con número de coordinación 5, y a  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}, {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , cuando el número de coordinación es seis.<sup>38</sup> Tanto los valores de longitud de onda como los de absorptividad molar, los cuales son menores en el caso de los complejos octaédricos, son consistentes con el entorno de coordinación octaédrico y pentacoordinado para el átomo de níquel(II).<sup>39</sup>

### III.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

Se registraron los espectros de  ${}^1H$ -RMN de los complejos 19-23 de níquel(II) paramagnéticos de alto espín, los cuales son útiles para corroborar en qué medida las estructuras en estado sólido se mantienen en disolución. Los picos de RMN para estos

compuestos se asignaron de acuerdo a sus desplazamientos químicos, integración relativa, tiempos de relajación longitudinales ( $T_1$ ), los picos cruzados  $\{^1H-^1H\}$  COSY y  $\{^1H-^1H\}$  NOESY, y la comparación con compuestos de tris(pirazolil)boratos publicados previamente.<sup>26</sup> En todos los casos, los brazos del  $Tp^*$  son magnéticamente equivalentes en disolución.

Tabla 3.5. Datos de  $^1H$ -RMN de los complejos<sup>a</sup> 19-23 en  $CDCl_3$ , TMS.

Complejo	Ligando $Tp^*$									
	4-H	5-Me	3-Me	4-H-pz <sup>*</sup>	Me-pz <sup>*</sup>	-OCH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>	Me-pz <sup>*</sup>
19	58.5 (3H)	-1.2 (9H)	-9.7 (9H)	25.4 (2H)	16.4 (6H)	3.7 (2H)	-	-	1.4 (3H)	-1.2 (6H)
20	58.4 (3H)	-1.2 (9H)	-9.7 (9H)	25.5 (1H)	16.3 (6H)	3.7 (2H)	1.8 (2H)	1.3 (2H)	0.8 (3H)	-1.2 (6H)
21	52.1 (6H)	-2.1 (18H)	-9.1 (18H)	-	-	-	-	-	-	-
22	48.9 (2H), 44.5 (4H)	2.3 (6H), -2.1 (12H)	-0.3 (6H), -8.8 (12H)	75.7 (1H)	-4.9 (6H)	-	-	-	-	-
23	59.2 (3H)	-1.3 (9H)	-9.9 (9H)	39.6 (1H)	23.5 (3H)	3.8 (2H)	-	-	1.4 (3H)	-1.3 (3H)

<sup>a</sup>Desplazamientos químicos expresados en ppm.

En la **figura 3.12** se muestra el espectro de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(H_2O)][(EtO)_2PO_2]$  (**19**) en cloroformo, del que se comenta el proceso de asignación de sus resonancias como ejemplo representativo.

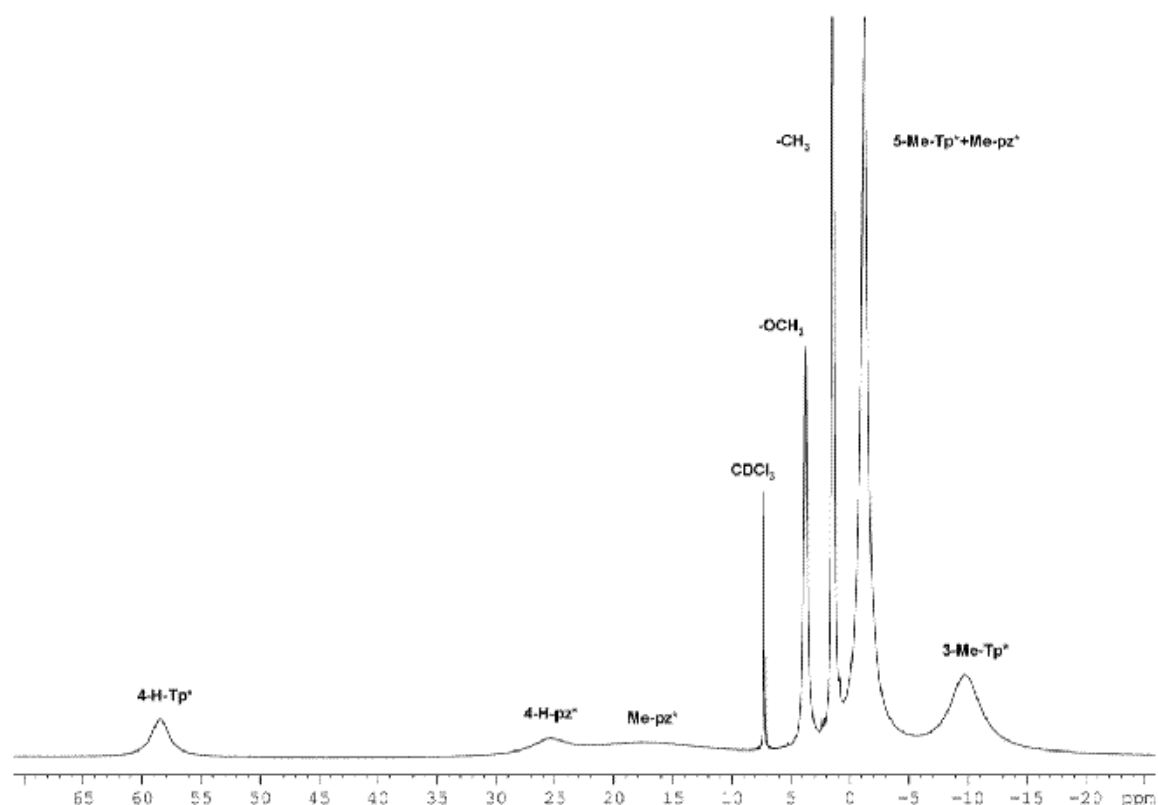
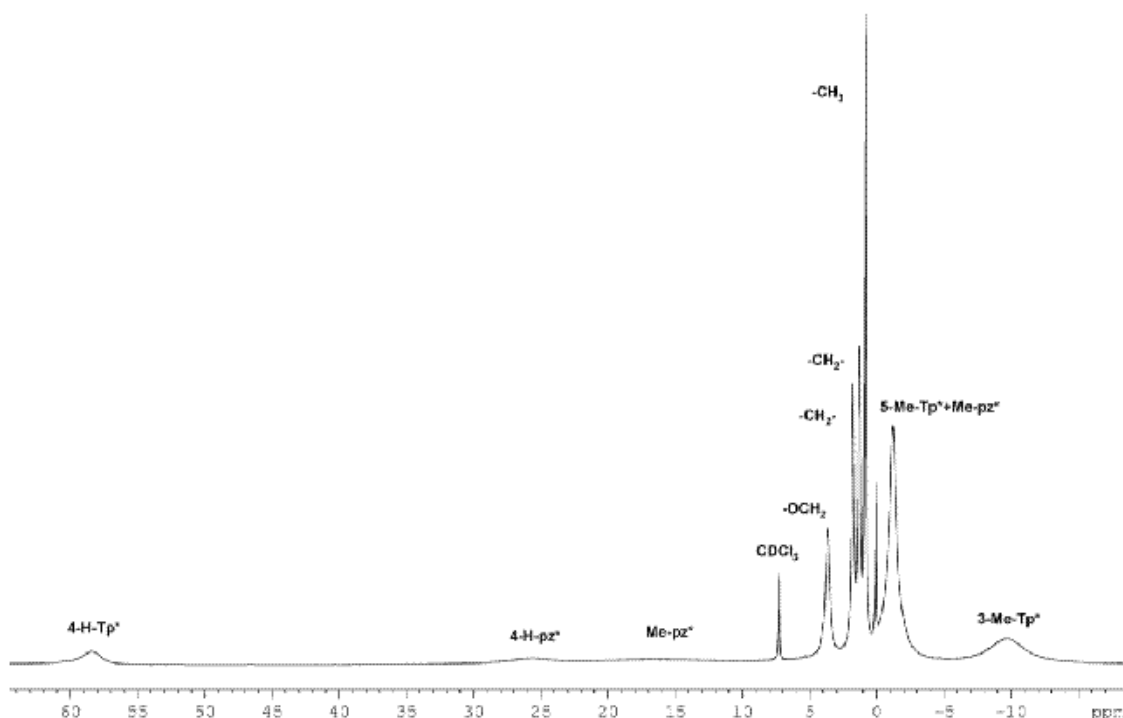


Fig. 3.12. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **19** en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

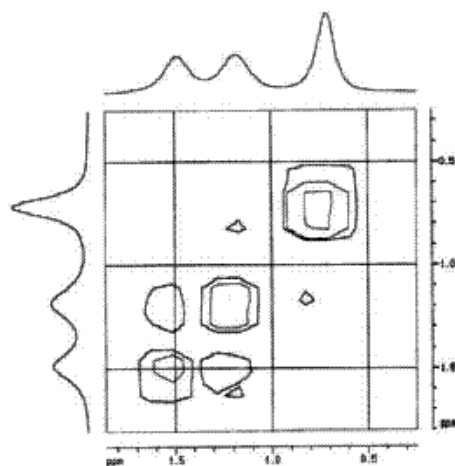
En el espectro anterior, el pico que aparece a menor campo (58.5 ppm) integra a 3 protones, posee un  $T_1$  corto de 1.5 ms y se asigna al protón 4 del anillo de pirazol del  $\text{Tp}^*$ , de acuerdo con las propiedades observadas de los protones 4 de dicho anillo en otros  $\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{R}_1, \text{R}_2})$  complejos.<sup>26,27</sup> En general, los protones más cercanos al ion níquel sufren mayores desplazamientos químicos y mayor anchura de la señal. Los protones de los grupos 5-metilo del  $\text{Tp}^*$  cercanos al átomo de boro ( $T_1=2.9$  ms) fueron desplazados a campo alto en menor medida que los protones del 3-metilo del  $\text{Tp}^*$  cercanos al ion níquel (entre -9.8 y -9.7 ppm). En los complejos **19** y **20**, los protones 4-H-pz\* aparecen a 25.4 y 25.5 ppm, respectivamente. Los protones de los metilos de los grupos de pirazol se observan a 16.4 y 16.2 ppm (3-Me) y las resonancias de 5-Me-Tp\* ( $\approx -1.2$  ppm) se superponen con las 5-Me-Tp\* del ligando. Las resonancias de los grupos alquilo de los ésteres de fosfato más lejanos al átomo de níquel poseen los menores desplazamientos con respecto a sus posiciones diamagnéticas y todas estas resonancias aparecen a campo bajo. Las resonancias de los protones de los etil fosfato de **19** se asignan a las restantes señales sin asignar a 3.7 y 1.4 ppm. Las integraciones relativas de

los picos a 3.7 ppm indican que corresponden a los protones de  $-OCH_2$ , ya que la resonancia restante de tres protones que aparece a 1.4 ppm debe ser asignada a protones metilo. El complejo **20** exhibe un patrón de desplazamientos de  $^1H$ -RMN y parámetros de relajación similar, como se muestra en la **figura 3.13**.



**Fig. 3.13.** Espectro de  $^1H$ -RMN de **20** en disolución de  $CDCl_3$ , a temperatura ambiente.

Las nuevas resonancias aparecen a 3.6, 1.8, 1.3 y 0.8 ppm, que pueden ser asignadas a los protones del butilo,  $-OCH_2$ ,  $-CH_2-CH_2-$  y  $CH_3$ , respectivamente. La conectividad entre estas cuatro señales se establece por la observación de del espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY de la **figura 3.14**. Las señales paramagnéticas caen y el tiempo de relajación aumenta con la distancia entre el centro de níquel y los protones del ligando butil fosfórico, hecho que indica un dominante camino de deslocalización de espín  $\alpha$ .<sup>28</sup>



**Fig. 3.14.** Porción del espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY del complejo **20**, en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , en el que se muestra únicamente la región relevante para la asignación de las resonancias de los fosfatos.

En el complejo **22** la situación es más complicada y las resonancias se asignan teniendo en cuenta su integración, a los  $T_1$  y a la estructura en estado sólido. Así, los picos a 75.7 (1H), 48.9 (2H) y 44.5 (4H) ppm se asignan a los protones 4-H de los pirazoles puentes  $pz^*$ , a los 4-H- $Tp^*(ax)$  y a los 4-H- $Tp^*(eq)$ , respectivamente, causando que los tres anillos de pirazolil del  $Tp^*$  no sean equivalentes y, además, que la simetría podría mantenerse en disolución. Los protones de los metilos 3- y 5- aparecen en tres grupos, al igual que los protones 4-H con ratios 2:2:4 que corresponden a los anillos de pirazol puente, axial y ecuatoriales.

El comportamiento de **22** hacia  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  se investigó mediante la valoración en  $\text{CDCl}_3$  y se siguió por espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN como muestra la **figura 3.15**.

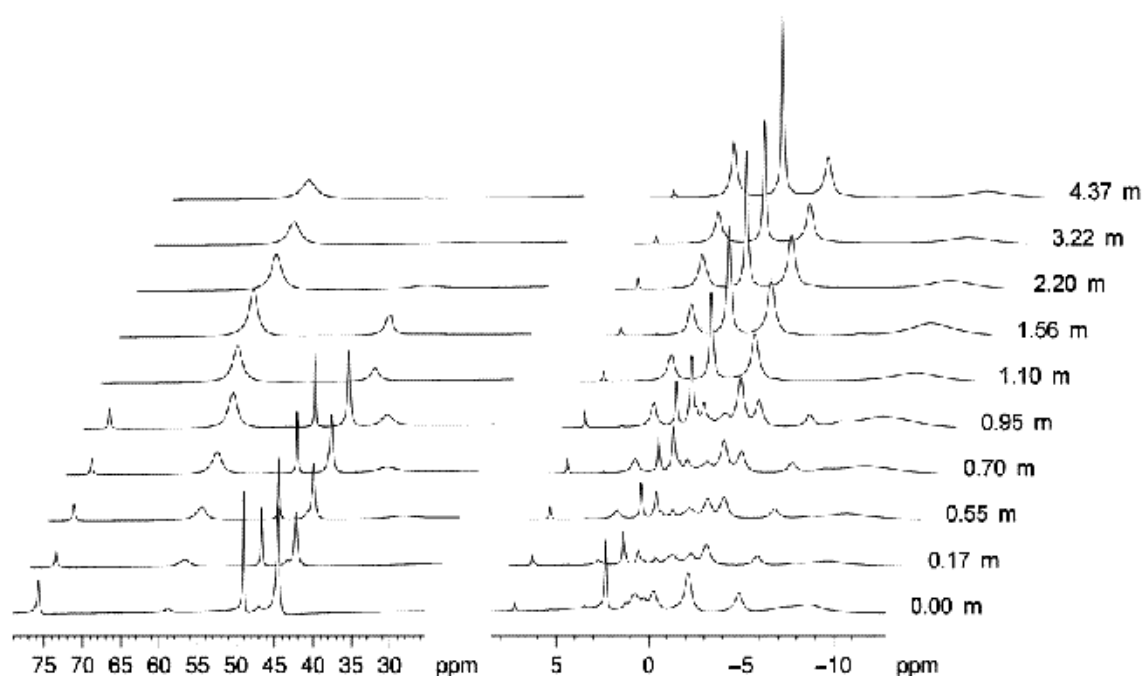


Fig. 3.15. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo **22** (0.049 M en  $\text{CDCl}_3$ ) hacia adiciones sucesivas de  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  a temperatura ambiente.

Los resultados muestran cambios visibles en el espectro y, tras la adición de cantidades equimoleculares de ácido fosfórico, únicamente se observan las resonancias correspondientes a cada protón 3-metilo, 4-protón y 5-metilo del  $\text{Tp}^*$ . Dichos resultados podrían indicar la pérdida del plano de simetría al unirse el fosfato.

Las señales de  $^1\text{H}$ -RMN observadas para el complejo **23** se pueden asignar considerando la intensidad de las señales y a la asignación de **19** y **20**. Las resonancias de 4- $\text{H-Tp}^*$  (59.2 ppm) y 4- $\text{H-pz}^*$  (39.6 ppm) poseen desplazamientos a campo más bajos en **23** que en los complejos **19** y **20**, como evidencia el hecho de que las longitudes de enlace  $\text{Ni-N}$  en la estructura del estado sólido sean menores que para este complejo, y que el ligando  $\text{Hpz}^*$  no esté implicado en el enlace de hidrógeno al anión éster de fosfato. El espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  NOESY de la **figura 3.16** muestra también picos cruzados destacables entre 4- $\text{H-Tp}^*$  (59.2 ppm),  $-\text{OCH}_2$  (3.8 ppm) y  $-\text{CH}_3$  (1.4 ppm) de los protones del etil fosfato. Además, se observan claras señales NOE cruzadas entre las resonancias a 3.8, 1.4 y -1.3 ppm y las señales superpuestas de los protones 5- $\text{Me-Tp}^*+5\text{-Me+Hpz}^*$ . Esta asignación es consistente con la estructura en estado sólido, la cual muestra proximidad espacial entre todos estos grupos y, además, la unión del

anión encontrada en el estado sólido podría ser mantenida en la estructura en disolución.

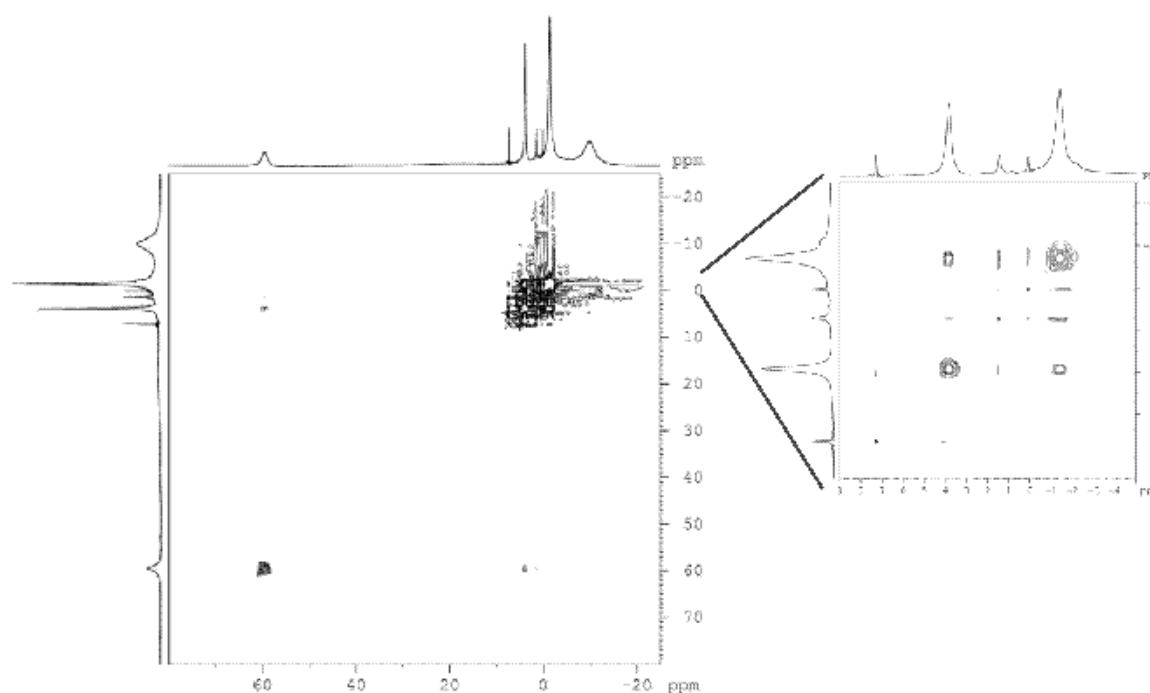


Fig. 3.16. Espectro de  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  NOESY del complejo 23 en  $\text{CDCl}_3$  a  $21\text{ }^\circ\text{C}$ . Se amplía la región relevante para asignar las resonancias de los metilos y de los etil fosfatos.

Tabla 3.6. Datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos 24-28.

Complejo	Ligando $\text{Tp}^+$													
	4-H (pz) (3H)	5-Me (9H)	3-Me (9H)	4-H- pz* (3H)	Me- pz* (3H)	Me	Me	<i>o</i> -H- Ph (2H)	<i>m</i> -H- Ph (2H)	-OCH <sub>2</sub> (4H)	H <sub>2</sub> O	-CH <sub>2</sub> - (4H)	-CH <sub>2</sub> - (4H)	-CH <sub>3</sub> (6H)
24 <sup>a</sup>	67.1	-0.5	-9.9	-	-	-	-	-	-	3.7	2.6	2.2	1.0	0.6
25 <sup>b</sup>	62.0	-2.4	-8.1	-	-	-	-	8.2	7.4	-	2.3	-	-	-
26 <sup>b</sup>	57.3	-2.1	-8.8	-	-	14.0	8.2	-	-	-	2.9	-	-	-
27 <sup>a</sup>	67.0	-0.6	-9.7	-	-	12.9 (6H)	-	-	-	-	3.9	-	-	-
28 <sup>a</sup>	60.4	-1.3	-10.1	40.2	25.9	-	-	7.7	6.9	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>b</sup>  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; <sup>c</sup> (5-Me- $\text{Tp}^+$ +Me-pz\*, 12H); <sup>d</sup> (3-Me- $\text{Tp}^+$ , 9H)

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos 24-28 paramagnéticos de alto espín son útiles para establecer en qué medida las estructuras en estado sólido son mantenidas en disolución. Los picos de RMN de estos compuestos se han asignado conforme a sus desplazamientos químicos, la integración relativa y los picos cruzados  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  NOESY observados, los cuales se compararon con complejos que

contienen tris(pirazolil)borato que han sido publicados.<sup>22,26</sup> En todos los casos, los brazos del  $Tp^*$  son magnéticamente equivalentes en disolución. En general, los protones de los grupos metilo más cercanos al ion níquel sufren los mayores desplazamientos químicos y el mayor ensanchamiento de la señal. Así, los protones 4- $H$  de los anillos de pirazol se observan a campo más bajo, en la región entre las 57 y 67 ppm. Esta tendencia es general para los complejos que contienen ligandos hidrotris(pirazolil)borato.<sup>29</sup> Los protones de los metilos más cercanos al átomo de boro (5- $Me$ ) se observan entre -0.5 y -2.4 ppm. Sin embargo, las señales de los protones de los metilos cercanos al ion níquel son anchas y se desplazan entre -8.1 y -10.1 ppm. Las resonancias de los ésteres de fosfato de **25** (Figura 3.17) y **24** (Figura 3.18), fosfinato de **26** (Figura 3.19) y **27** y el fosfonato de **28** se asignan a los picos restantes sin asignar a 8.2-7.4; 3.7, 0.6; 9.9 y 7.7 - 6.9 ppm, respectivamente.

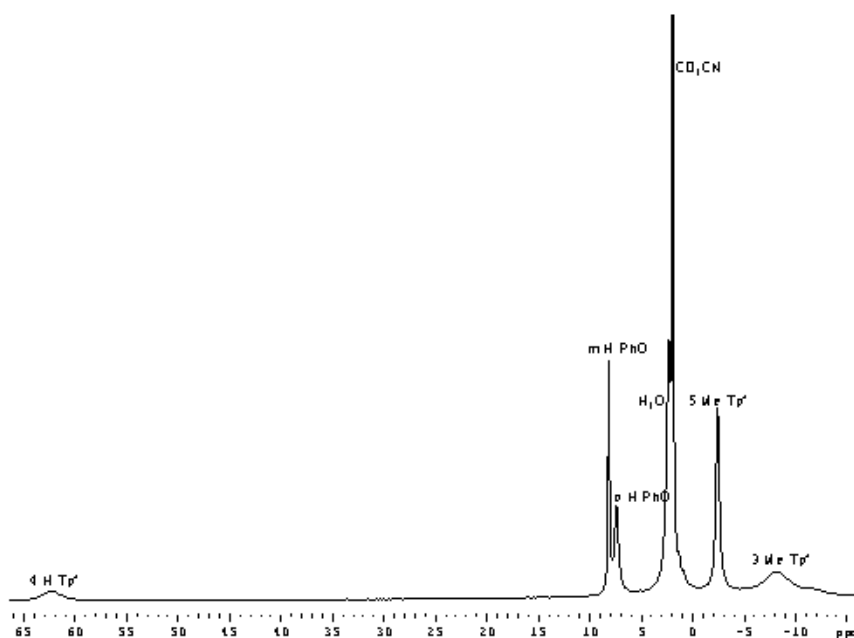


Fig. 3.17. Espectro de  $^1H$ -NMR de  $[Tp^*Ni(OH_2)_3][(p-NO_2C_6H_4O)_2PO_2]$  (**25**) en disolución de  $CD_3CN$  a temperatura ambiente.

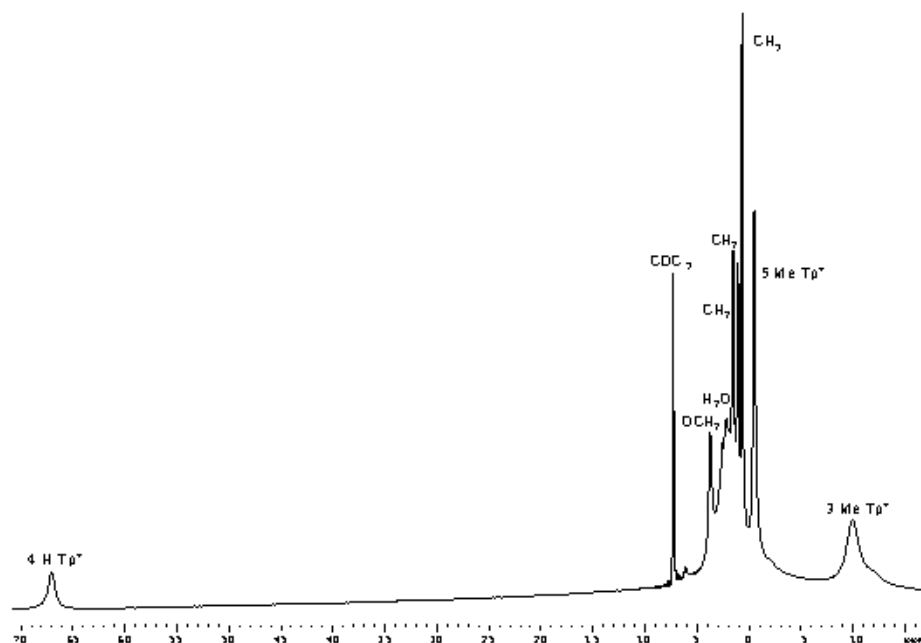


Fig. 3.18. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH}_2)_3][(\text{nBuO})_2\text{PO}_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**24**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

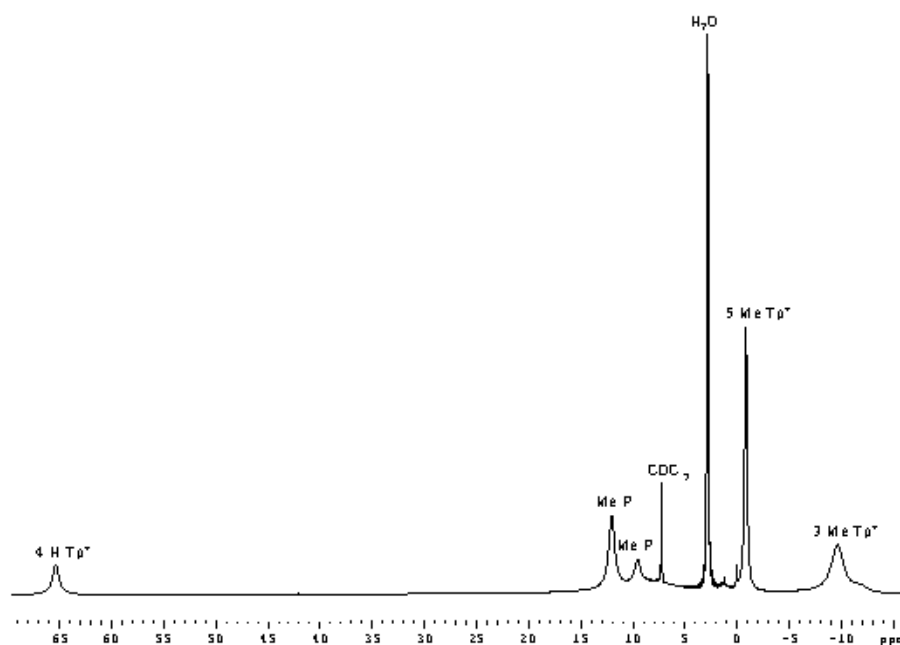
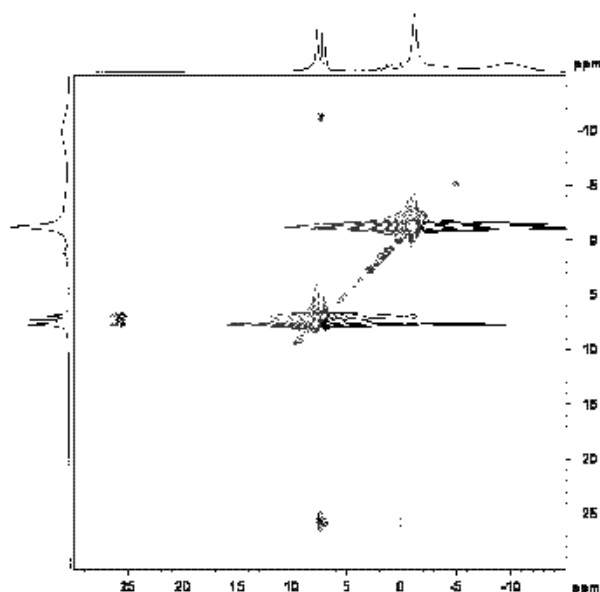


Fig. 3.19. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH}_2)_3][\text{Me}_2\text{PO}_2]\cdot \text{Me}_2\text{P}(\text{O})$  (**26**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

El complejo **27** exhibe nuevas resonancias, a 40.2 (4-*H-pz*\*) y 25.9 ppm (*Me-pz*\*), las que podrían ser establecidas por la observación del espectro NOESY (Figura 3.20) y sobre la base de nuestros estudios previos de complejos de níquel (II) paramagnéticos.<sup>22,25</sup> Muestra claros picos cruzados entre los grupos de 3-*Me-pz*\* (25.9

ppm) y *-Ph* (7.7, 6.9 ppm) que pertenecen a los protones del fosfonato fenol. Además, se observan señales *NOE* claras entre las señales 6.9 y -1.3 ppm, siendo asignada esta última a la superposición de los protones de *5-Me-Tp\*+Me-pz\**, y -10.1 ppm asignada a los protones de *3-Me-Tp\**. Estas asignaciones son consistentes con las estructuras en estado sólido, pues muestra proximidad especial entre todos estos grupos. Lo que es más, la unión del anión que se da en estado sólido podría ser mantenida en disolución.



*Fig. 3.20.* Sección del espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  NOESY del complejo **27** en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  relevante para la asignación.

Se han obtenido redes supramoleculares basadas en enlaces de hidrógeno por difusión lenta de hexano en disoluciones de cloroformo de los complejos dinucleares  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}]_2$ ,  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2\}]_2$  y  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2\}]_2$  enfriadas hasta  $5\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de aire cuyas estructuras cristalinas corresponden a **24**, **25** y **26**.

Se ha estudiado el proceso que ocurre en disolución por reacción del complejo **11** con una, dos o tres moléculas de agua y observando los cambios que ocurren en los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  mostrados en las *figuras 3.21 (a)*, *(b)* y *(c)*, respectivamente. Sin embargo, la cristalización de los sólidos azules resultantes obtenidos de estos ensayos origina, sorprendentemente, la misma especie (complejo **26**) como se muestra en la *figura 3.21 (d)*.

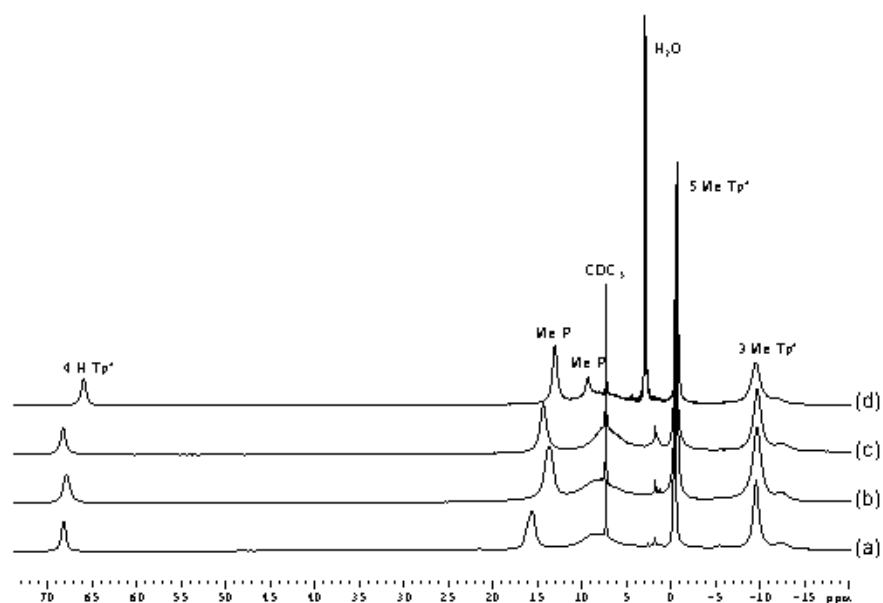


Fig. 3.21. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  del sólido resultante del tratamiento del complejo 11 y una, dos o tres moléculas de agua (a), (b) y (c), respectivamente. (d) Espectro  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  del complejo 26.

Además, estos espectros dependen del disolvente utilizado como se muestra en la figura 3.22.

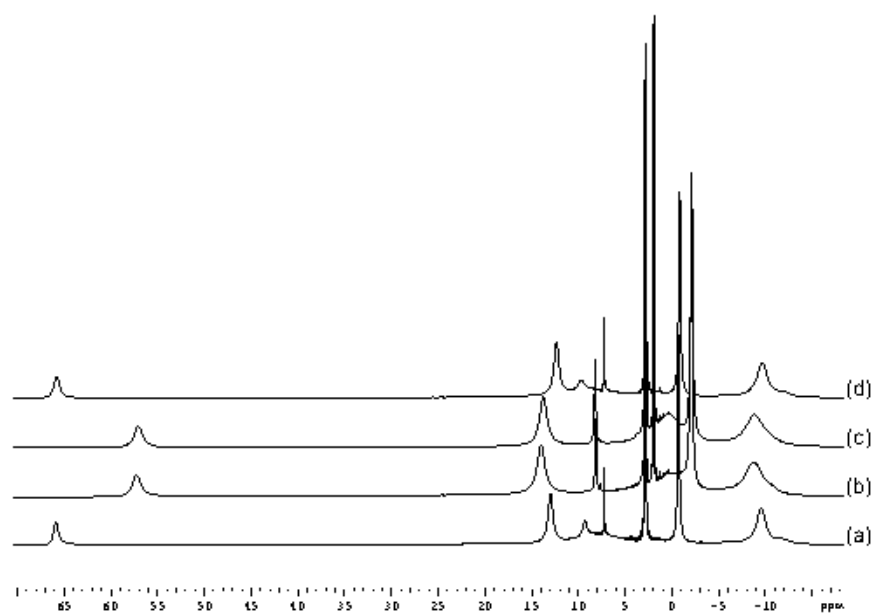


Fig. 3.22. (a)  $^1\text{H}$ -RMN del complejo 26 a 25 °C en  $\text{CDCl}_3$ . (b)  $^1\text{H}$ -RMN a 25 °C en  $\text{CD}_3\text{CN}$  del sólido resultante de la evaporación de  $\text{CDCl}_3$  de la disolución del complejo 26 en (a). (c)  $^1\text{H}$ -RMN del complejo 26 a 25 °C en  $\text{CD}_3\text{CN}$ . (d)  $^1\text{H}$ -RMN a 25 °C en  $\text{CDCl}_3$  del sólido resultante de la evaporación de  $\text{CD}_3\text{CN}$  de la disolución del complejo 26 en (c).

Las especies en disolución se convierten una en otra de un modo reversible, como se propone a continuación en el esquema.

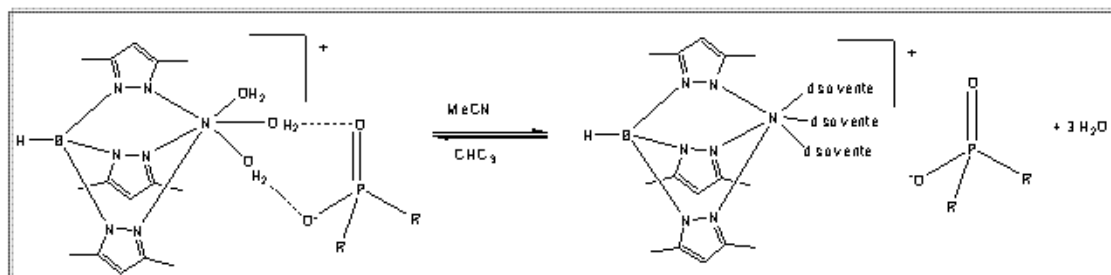


Fig. 3.23. Especies presentes en función del disolvente.

El espectro de **26** también cambia con la temperatura según se muestra en la **figura 3.24**. Así, a pesar de que el espectro del complejo **11** ha cambiado con la adición de moléculas de agua, cuando estas muestras cristalizan lentamente a 5 °C, siempre se obtiene la especie supramolecular **26** cuyo espectro depende tanto de las propiedades dadoras del disolvente como de la temperatura.

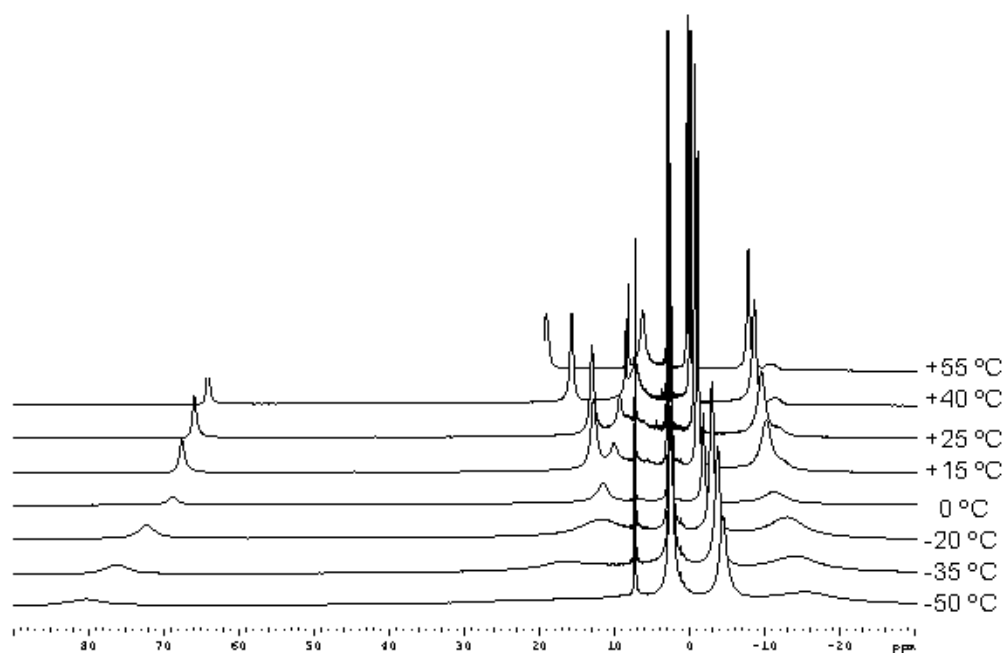


Fig. 3.24. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN a diferentes temperaturas en CDCl<sub>3</sub> del complejo **26**.

## III.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

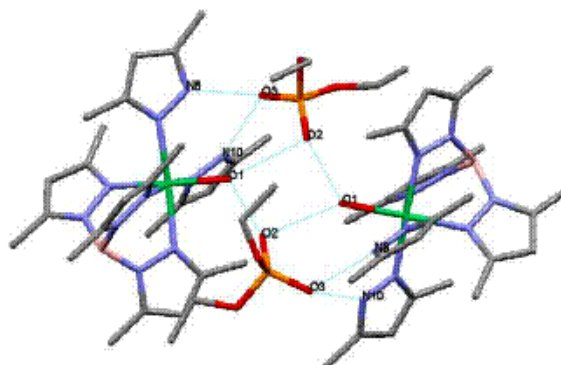
Las estructuras de todos los complejos fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los ángulos y longitudes de enlace seleccionados se muestran en las **tablas 3.7** y **3.8** y los parámetros estructurales se resumen en los anexos.

**Tabla 3.7.** Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos 19-23.

	19	20	21	22	23
Ni1-N1	2.0659(18)	2.1079(18)	2.142(2)	2.066(2)	2.067(5)
Ni1-N3	2.1141(18)	2.1293(18)	2.106(2)	2.027(2)	2.070(5)
Ni1-N5	2.0864(18)	2.0845(19)	2.137(2)	2.111(2)	2.107(4)
Ni1-N7	2.1439(18)	2.1315(18)		2.0466(19)	2.105(4)
Ni1-N9	2.1290(18)	2.1513(19)			
Ni1-O1	2.1176(16)	2.0765(16)		1.9486(12)	2.058(5)
Ni1-O2					2.135(5)
N1-Ni1-N3	90.99(7)	85.71(7)	91.33(8)/88.67(8)	92.00(8)	90.9(2)
N1-Ni1-N5	89.81(7)	89.60(7)	92.24(8)/87.76(8)	83.50(8)	87.00(19)
N1-Ni1-N7	88.37(7)	171.98(7)		96.37(8)	92.9(2)
N1-Ni1-N9	89.07(7)	90.27(7)			
N1-Ni1-O1	178.38(7)	92.10(7)		153.88(6)	176.8(2)
N3-Ni1-N5	84.61(7)	88.87(7)	89.00(8)/91.00(8)	90.85(8)	88.80(17)
N3-Ni1-N7	172.17(7)	86.96(7)		97.63(8)	93.53(18)
N3-Ni1-N9	87.09(7)	175.31(7)			
N3-Ni1-O1	90.57(7)	96.65(6)		113.83(6)	90.2(2)
N5-Ni1-N7	87.59(7)	93.52(7)		171.52(7)	177.67(18)
N5-Ni1-N9	171.61(7)	88.69(7)			
N5-Ni1-O1	89.67(7)	174.33(7)		91.95(8)	90.05(18)
N7-Ni1-N9	100.69(7)	97.19(7)			
N7-Ni1-O1	90.07(7)	85.50(6)		84.44(9)	89.99(19)
N9-Ni1-O1	91.67(7)	85.90(7)			
N1-Ni1-O2					89.1(2)
N3-Ni1-O2					178.4(2)
N5-Ni1-O2					89.64(19)
N7-Ni1-O2					88.0(2)
O1-Ni1-O2					89.7(2)

El ion Ni<sup>II</sup> en el complejo **19** está coordinado a cinco átomos de nitrógeno y a un átomo de oxígeno para formar un octaedro distorsionado  $N_5O$ . Tres átomos de nitrógeno vienen del ligando  $Tp^*$  y dos del  $Hpz^*$ , mientras que el átomo de oxígeno proviene de una molécula de agua, siendo la longitud de enlace de  $Ni-OH_2$  2.117(2) Å. Las longitudes medias de enlace de  $Ni-N(Tp^*)$  y  $Ni-N(Hpz^*)$  son 2.089 y 2.137 Å, respectivamente, distancias típicas para un centro  $TpNi^{II}$ .<sup>19</sup> El pirazol más fuertemente unido al ligando  $Tp^*$  es *trans* a la molécula de agua, siendo  $N1-Ni1-O1$  de 178.38°. En el complejo **19**, dos aniones fosfato unen dos complejos mediante enlaces de hidrógeno

originando unidades diméricas que poseen simetría  $C_2$ . Hay ocho enlaces de hidrógeno en el "dímero" en el que están implicados los átomos de nitrógeno de la unidad  $Hpz^*$  y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, como se muestra en la *figura 3.25*.

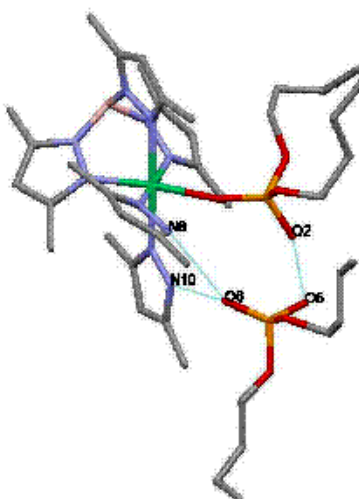


	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)^\circ$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$
O1-H37 $\cdots$ O2#1	0.83	1.89	166.4	2.706(3)
O1-H38 $\cdots$ O2#2	0.73	2.16	171.0	2.884(3)
N8-H39 $\cdots$ O3#2	0.89	1.83	165.6	2.697(2)
N10-H40 $\cdots$ O3#2	0.86	1.87	165.2	2.709(3)

#1:  $1/2 - x, y - 1/2, -z + 1/2$ ; #2:  $x + 1/2, y - 1/2, z$

*Fig. 3.25. Parámetros estructurales de los enlaces de hidrógeno del complejo 19.*

Sin embargo, el complejo **20** posee una molécula de ácido dibutil fosfórico actuando como ligando monodentado, como se muestra en la *figura 3.26*.



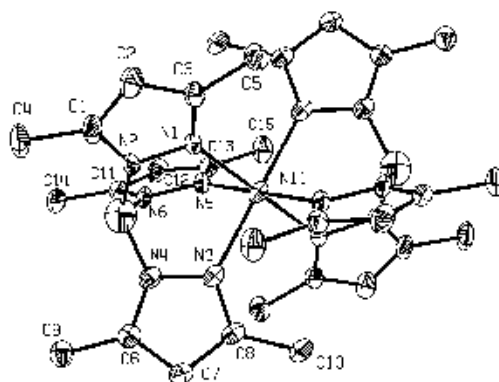
	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H\cdots A)/\text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A)^\circ$	$d(D\cdots A)/\text{Å}$
N10-H73 $\cdots$ O6	0.81	2.12	158.0	2.889(2)
N8-H74 $\cdots$ O6	0.80	2.12	148.0	2.830(2)
O2-H75 $\cdots$ O5	0.99	1.43	172.0	2.413(2)

#1:  $1/2 - x, y - 1/2, -z + 1/2$ ; #2:  $x + 1/2, y - 1/2, z$

*Fig. 3.26. Parámetros estructurales de los enlaces de hidrógeno del complejo 20.*

El ion  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en el complejo **20** se coordina a cinco átomos de nitrógeno, tres del ligando  $\text{Tp}^*$  y dos de la unidad  $\text{Hpz}^*$ , así como a un átomo de oxígeno de un ácido dibutil fosfórico, formando juntos un entorno de coordinación  $\text{N}_5\text{O}$ . Las longitudes medias de enlace de  $\text{Ni}-\text{N}(\text{Tp}^*)$  y  $\text{Ni}-\text{N}(\text{Hpz}^*)$  son 2.107 y 2.141 Å, respectivamente. Las longitudes de enlace de  $\text{Ni}-\text{O1} [(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]$  son 2.077 (2) Å. La distancia más corta  $\text{Ni}-\text{N}(\text{Tp}^*)$  es *trans* al ácido dibutil fosfórico,  $\text{O1}-\text{Ni1}-\text{N5}$  174.33(7)°. En este complejo, cada complejo catiónico está unido a un anión fosfato mediante tres enlaces de hidrógeno, en el que están implicados los átomos de N de los ligandos  $\text{Hpz}^*$  y el grupo OH del ácido fosfórico.

La estructura del complejo **21** consiste en unidades centrosimétricas  $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)_2]$  como se muestra en la *figura 3.27*.



*Fig. 3.27. Imagen ORTEP del complejo 21 (elipsoides 50 % de nivel de probabilidad).*

El entorno de coordinación del átomo de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en el complejo **21** es un octaedro  $\text{N}_6$  construido por dos ligandos  $\text{Tp}^*$  coordinados  $\kappa^3$ . Todos los ángulos y distancias de enlace en los ligandos  $\text{Tp}^*$  son normales, siendo las distancias  $\text{N}(\text{Tp}^*)$  medias 2.128 Å, similares a las previamente observadas en complejos bis[hidrotris(3-me-pirazol-1-il)borato]níquel(III).<sup>30</sup>

La imagen *ORTEP* del complejo **22** se muestra en la *figura 3.28*. El complejo adopta una estructura dinuclear de simetría  $\text{C}_2$  puentada por un ligando pirazol y un hidróxido, donde cada ion metálico es pentacoordinado del tipo  $\text{N}_4\text{O}$ .

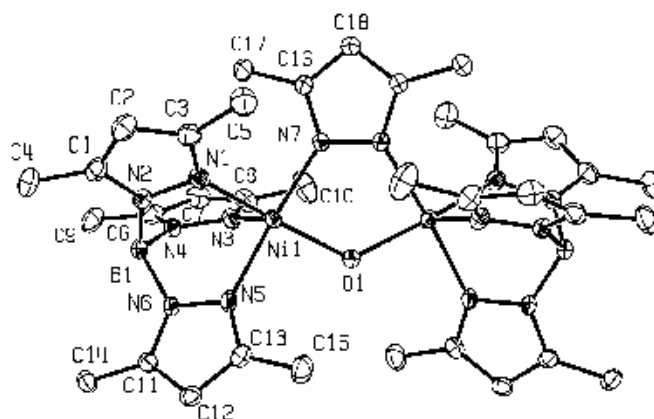
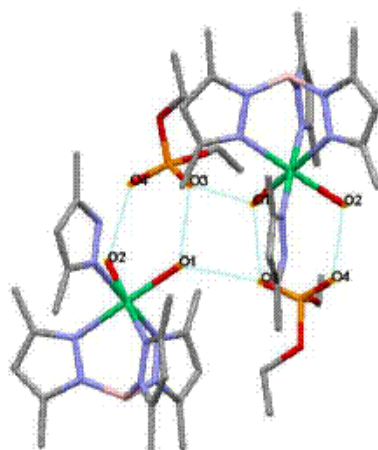


Fig. 3.28. Imagen ORTEP del complejo 22 (elipsoides 50 % de nivel de probabilidad).

La geometría de coordinación de cada átomo de níquel podría ser descrita mejor como una pirámide de base cuadrada distorsionada ( $\tau=0.29$ ).<sup>31</sup> Las distancias Ni-N(*Tr*\*) no son significativamente diferentes (2.027-2.111 Å) y son similares a las distancias Ni-N(*pz*\*) de 2.047 Å. Estas longitudes de enlace son típicas de derivados pentacoordinados (*Tr*)Ni<sup>II</sup> que muestran geometría de pirámide de base cuadrada.<sup>26,32</sup> La longitud de enlace Ni-O es 1.949(2) Å, similar a aquellas previamente encontradas para complejos de níquel pentacoordinados.<sup>27</sup>

En este complejo, los ligandos puente definen un anillo de cinco miembros, siendo las probabilidades, según el método de clasificación probabilístico desarrollado por Kessler y colaboradores,<sup>33</sup> de 0.778 y 0.222 para las conformaciones de *media silla* y de *sobre*, respectivamente.

La estructura del complejo **23** contiene unidades [*Tr*\*Ni(*Hpz*\*)(*H*<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> tal como se muestra en la **figura 3.29**. Los átomos de níquel están coordinados a tres átomos de nitrógeno de la unidad *Tr*\*, un nitrógeno del ligando *Hpz*\* y dos átomos de oxígeno de moléculas de agua, formando todos juntos un entorno octaédrico *N*<sub>4</sub>*O*<sub>2</sub>.



	d(D-H)/Å	d(H...A)/Å	<(D-H...A)/°	d(D...A)/Å
O1-H31...O3	0.77	1.98	153.4	2.686(7)
O2-H33...O4#3	0.85	1.80	158.6	2.609(9)
O1-H32...O3#3	0.69	2.00	175.0	2.689(8)

#3:  $-x + 1, y, -z + 1/2$

Fig. 3.29. Parámetros estructurales de los enlaces de hidrógeno del complejo 23.

Las distancias medias de enlace de  $Ni-N(Tp^*)$  y  $Ni-N(Hpz^*)$  son 2.081 y 2.106(4) Å, respectivamente, y las de  $Ni-O(H_2O)$  son 2.072(4) y 2.137(5) Å. En el complejo 23, dos aniones fosfato unen dos complejos mediante enlaces de hidrógeno, los cuales forman unidades “diméricas” que exhiben simetría  $C_2$ . Las moléculas de agua, aunque no los grupos  $Hpz^*$ , están implicadas en los seis enlaces de hidrógeno que hay en el “dímero”. En relación a la conformación adoptada por el ligando  $Tp^*$  coordinado al ion  $Ni^{II}$ , existen anillos de seis miembros  $BN_2NiN_2$  en cada complejo descrito. La conformación de cada anillo se evaluó mediante el método de clasificación probabilístico comentado con anterioridad,<sup>33</sup> adoptando todos ellos una conformación de *barco* ligeramente distorsionada (el método da una probabilidad cercana a 1.0 para cada anillo) y la desviación de los rangos de los ángulos de torsión teóricos para la conformación de *barco* se encuentra entre 7.7 y 14.6°. Las longitudes medias de los enlaces ( $Ni-N$  y  $Ni-O$ ) de estos complejos llegan a ser menores, con el incremento de los números de átomos de oxígeno coordinados, como se puede ver en la *tabla 3.7*. El ion níquel(II) posee un entorno de coordinación  $N_6$  en el complejo 21,  $N_5O$  en 19 y 20,  $N_4O_2$  en 23 y, finalmente,  $N_4O$  en 22. La comparación entre las distancias  $Ni-N(Hpz^*)$  de 19, 20 y 23 muestra un alargamiento de las distancias para los ligandos de pirazol implicados en los

enlaces de hidrógeno de los aniones éster de fosfato. Los datos cristalográficos de **19-23** se muestran en el anexo.

Los complejos **24-28** exhiben coordinación octaédrica alrededor del níquel(II), en los que los ligandos *Tp*\* adoptan las posiciones de coordinación faciales y se ajustan a las posiciones octaédricas ideales, siendo el ángulo que más se desvía de 87.0°. Se completa la esfera de coordinación mediante tres moléculas de agua en los complejos **24-26**, dos moléculas de agua y un *Hpz*\* en el complejo **27** o dos moléculas de agua y un  $Me_2PO_2^-$  (**28**), en los que la desviación de los ángulos octaédricos ideales nunca son mayores de 8.3° (complejo **25**). Las longitudes de enlace seleccionados se muestran en la **tabla 3.8**.

**Tabla 3.8.** Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **24-28**.

	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
Ni(1)-N(1)	2.105(2)	2.0795(19)	2.092(4)	2.107(4)	2.0797(19)
Ni(1)-N(3)	2.060(2)	2.054(2)	2.112(4)	2.074(3)	2.120(2)
Ni(1)-N(5)	2.065(2)	2.0658(19)	2.082(3)	2.105(4)	2.059(2)
Ni(1)-O(1)	2.0356(19)	2.1055(16)	2.063(3)	2.094(4)	2.0995(18)
Ni(1)-O(2)	2.1448(19)	2.0733(16)	2.073(4)	2.101(3)	2.0937(17)
Ni(1)-O(3)	2.1022(19)	2.1283(17)	2.091(3)	—	2.0588(16)
Ni(1)-N(7)	—	—	—	2.118(4)	—
N(1)-Ni(1)-N(3)	88.74(8)	89.61(7)	86.99(14)	90.67(15)	87.79(8)
N(1)-Ni(1)-N(5)	88.32(8)	90.14(7)	90.28(14)	87.94(15)	87.35(7)
N(1)-Ni(1)-O(1)	176.13(8)	172.08(7)	179.10(15)	177.55(14)	177.46(7)
N(1)-Ni(1)-O(2)	93.91(8)	93.61(7)	92.15(16)	87.13(16)	94.82(7)
N(1)-Ni(1)-O(3)	94.09(8)	90.95(7)	90.61(15)	—	92.10(7)
N(3)-Ni(1)-N(5)	90.47(8)	89.26(8)	88.34(14)	87.18(14)	89.79(7)
N(3)-Ni(1)-O(1)	92.98(8)	93.45(7)	92.72(15)	91.77(16)	90.07(7)
N(3)-Ni(1)-O(2)	175.40(8)	176.62(7)	178.80(16)	175.85(15)	87.45(7)
N(3)-Ni(1)-O(3)	92.90(8)	91.60(7)	92.91(15)	—	176.51(7)
N(5)-Ni(1)-O(1)	88.20(8)	97.20(7)	90.57(15)	92.13(15)	94.02(7)
N(5)-Ni(1)-O(2)	93.36(8)	89.70(7)	90.83(14)	89.23(15)	176.43(7)
N(5)-Ni(1)-O(3)	175.89(9)	178.61(7)	178.50(15)	—	93.68(7)
O(1)-Ni(1)-O(2)	84.61(8)	83.49(7)	88.15(16)	90.43(17)	83.71(7)
O(1)-Ni(1)-O(3)	89.28(8)	81.67(6)	88.55(15)	—	89.95(7)
O(2)-Ni(1)-O(3)	83.16(8)	89.38(6)	87.94(16)	—	89.08(7)
N(1)-Ni(1)-N(7)	—	—	—	91.14(14)	—
N(3)-Ni(1)-N(7)	—	—	—	95.92(14)	—
N(5)-Ni(1)-N(7)	—	—	—	176.79(13)	—
O(1)-Ni(1)-N(7)	—	—	—	88.65(15)	—
O(2)-Ni(1)-N(7)	—	—	—	87.65(14)	—

El aspecto supramolecular más importante de los complejos **24-28** es que todos ellos forman estructuras poliméricas mediante enlaces de hidrógeno. La **tabla 3.9** recoge los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos.

Tabla 3.9. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **24-28**.

Complejo	D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
24	O1-H31...O5	2.963(2)	2.15	170
	O1-H32...O5 <sup>a</sup>	2.703(2)	1.90	167
	O2-H33...O4 <sup>b</sup>	2.772(2)	1.96	161
	O2-H34...O4	2.757(2)	1.95	164
	O3-H35...O9 <sup>c</sup>	2.861(2)	2.06	165
	O3-H36...O4	2.785(2)	2.01	159
25	O1-H31...O5 <sup>d</sup>	2.685(5)	1.95	171
	O1-H32...O7 <sup>d</sup>	2.735(5)	1.79	163
	O2-H33...O5	2.715(6)	2.11	162
	O2-H34...O7	2.780(5)	1.70	167
	O3-H36...O4 <sup>d</sup>	2.671(5)	1.40	170
	O6-H37...O4 <sup>d</sup>	2.469(5)	1.64	171
26	O1-H42...O7 <sup>e</sup>	2.705(3)	1.99	161
	O2-H43...O6 <sup>f</sup>	2.821(3)	2.05	162
	O3-H46...O4	2.793(3)	2.04	167
	O3-H45...O6 <sup>f</sup>	2.865(3)	2.15	156
	O1-H41...O7 <sup>f</sup>	2.641(3)	1.79	177
	O8-H47...O6 <sup>f</sup>	2.890(3)	2.14	159
27	O1-H1A...O5	2.787(5)	2.02	162
	O1-H1B...O5 <sup>a</sup>	2.749(5)	2.04	172
	O2-H3B...O4 <sup>a</sup>	2.702(5)	1.88	161
	O3-H3C...O4 <sup>b</sup>	2.679(5)	1.89	166
	N8-H8...O4 <sup>a</sup>	2.870(6)	2.12	160
28	O2-H32...O4	2.604(2)	1.78	157
	O1-H30...O4 <sup>g</sup>	2.612(2)	1.73	177

<sup>a</sup> -x, -y, -z; <sup>b</sup> -x+1, -y, -z; <sup>c</sup> -x+1, y+1/2, -z+1/2; <sup>d</sup> -x+1, y-1/2, -z+1/2; <sup>e</sup> x, -y, z+1/2; <sup>f</sup> -x, y, -z+1/2; <sup>g</sup> -x+3/2, y+1/2, -z+3/2

En el complejo **24**, el polímero consiste en cadenas orientadas a lo largo de la dirección *c* en la que la unidad de monómero es  $\{[Tp^*Ni(OH)_2]_3[(nBuO)_2PO_2]_2\} \cdot 0.5H_2O$  (**Figura 3.30**). Este monómero, que contiene dos complejos y dos aniones fosfato, forma ocho enlaces de hidrógeno internos y cuatro enlaces de hidrógeno adicionales a lo largo de la cadena. El balance final es que cada unidad  $[Tp^*Ni(OH)_2]_3[(nBuO)_2PO_2] \cdot 0.5H_2O$  forma parte de seis enlaces de hidrógeno.

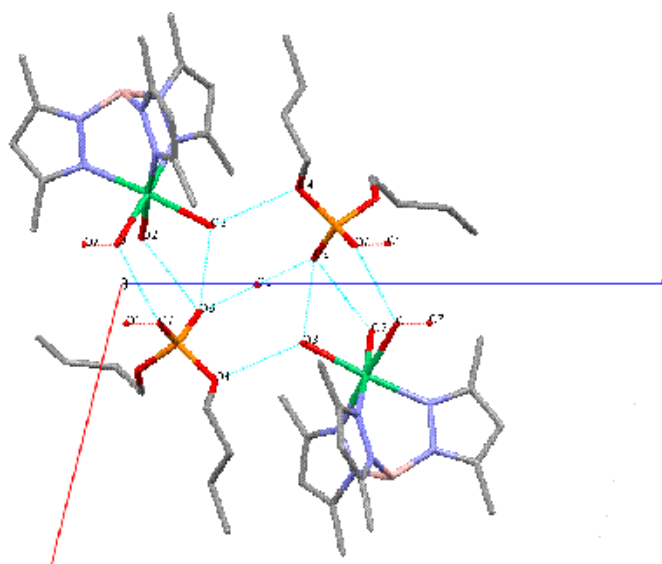


Fig. 3.30. Cadena en el complejo 24.

En el complejo **25**, el polímero consiste en cadenas en las que la unidad de monómero es  $\{[Tp^*Ni(OH_2)_3][(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}_2]\}_2$  (Figura 3.31).

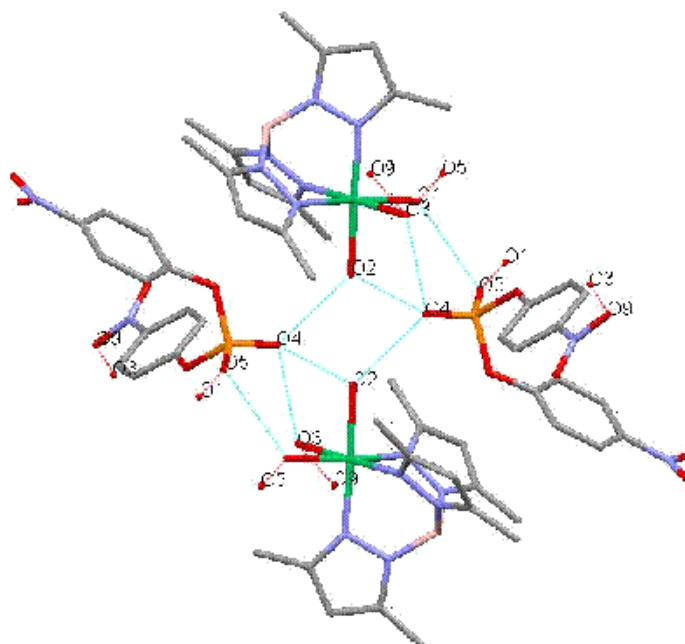


Fig. 3.31. Unidad de monómero en el complejo 25.

Esta unidad de monómero, que consiste en dos complejos y dos aniones fosfato, se encuentra en un centro de simetría cristalográfico. Los complejos del monómero están puenteados por dos aniones fosfato por medio de ocho enlaces de hidrógeno.

Los aniones fosfato también actúan de unión entre monómeros a lo largo de las cadenas que están orientadas a lo largo de la dirección  $\sigma$ , mediante cuatro enlaces de hidrógeno. Finalmente, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos  $\text{NO}_2$  unen cada cadena y otras cuatro cadenas diferentes alrededor de él. En la siguiente figura se muestra una vista perpendicular de las cadenas.

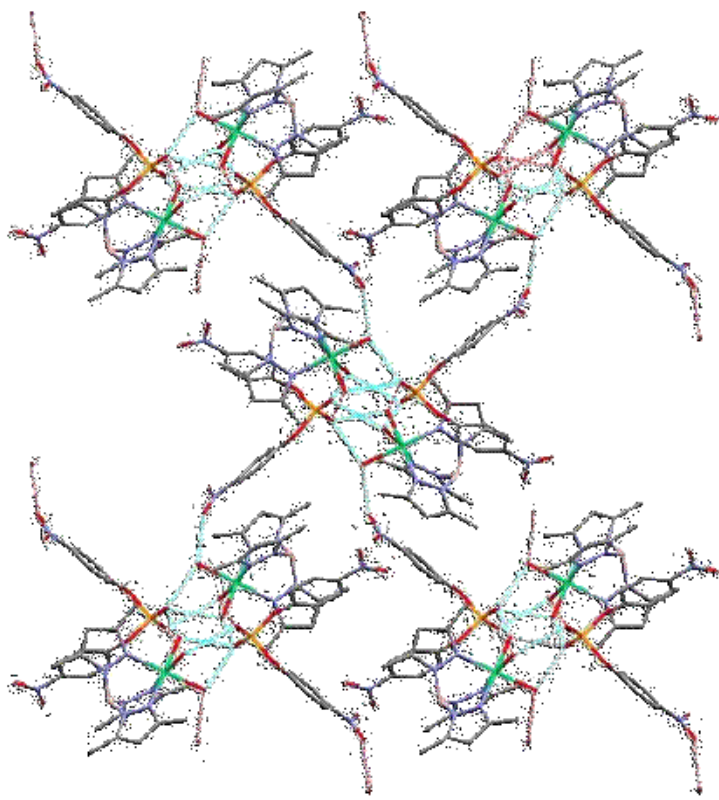


Fig. 3.32. Vista perpendicular de las cadenas en el complejo 25.

El balance final es que cada unidad  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH}_2)_3][(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}_2]$  forma parte en seis enlaces de hidrógeno.

El complejo 26 consiste en cadenas perpendiculares al plano  $\sigma c$ , siendo la unidad de monómero  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH}_2)_3][\text{Me}_2\text{PO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}]$  (Figura 3.33). Dentro del monómero, el complejo une  $\text{Me}_2\text{PO}_2^-$  y  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  mediante dos enlaces de hidrógeno a través de una molécula de agua coordinada. Ambos grupos  $\text{Me}_2\text{PO}_2^-$  y  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  actúan también como uniones entre monómeros a lo largo de las cadenas (ocho enlaces de hidrógeno,

**figura 3.34).** El balance final es que cada unidad  $[Tp^*Ni(OH_2)_3][Me_2PO_2] \cdot Me_2P(O)OH$  forma parte de seis enlaces de hidrógeno.

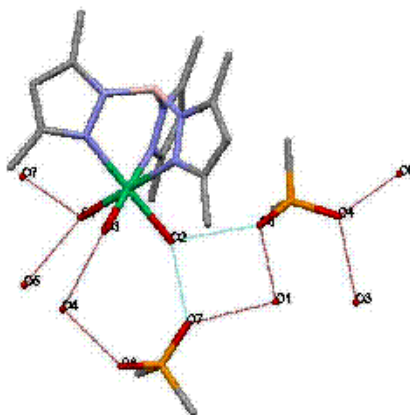


Fig. 3.33. Unidades de monómero en el complejo 26.

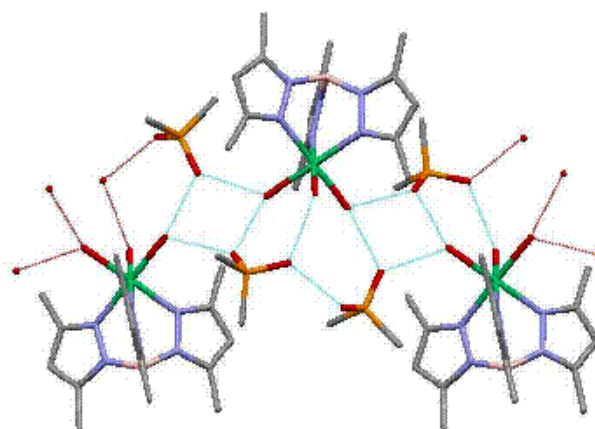


Fig. 3.34. Cadenas en el complejo 26.

En **27**, el monómero es el complejo que forma cadenas a lo largo de la dirección *b*, los complejos se unen por enlaces de hidrógeno entre los fosfatos y las moléculas de agua (**Figura 3.35**).

Algunos de los enlaces de hidrógeno están asistidos por las cargas negativas ( $H \cdots O^-$ ). Estos enlaces son fuertes, como se ha descrito previamente,<sup>34</sup> por el aumento de la fuerza de los enlaces de hidrógeno por carga iónica, lo que se refleja en la **tabla 3.10** en distancias más cortas.

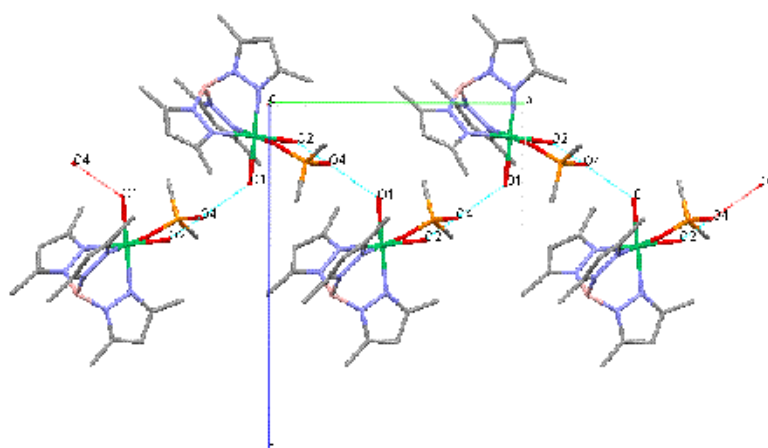


Fig. 3.35. Cadenas en el complejo 27.

En el complejo **28**, el polímero consiste en cadenas que son paralelas al eje  $a$ , siendo la unidad de monómero  $\{[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH_2)_2][(Ph)PO_2OH]\}_2$  (Figura 3.36). Este monómero, que está formado por dos complejos y dos aniones fosfonato, se encuentra en un centro cristalográfico de simetría. Los complejos en este monómero están puenteados por dos aniones fosfonato por medio de ocho enlaces de hidrógeno. Dentro del monómero, el ligando  $Hpz^*$  también contribuye a la red de enlaces de hidrógeno a través del grupo  $NH$ . La distancia entre los átomos metálicos del monómero es  $7.799 \text{ \AA}$ , que es mayor que en **25** ( $7.077 \text{ \AA}$ ). Así, la presencia de  $Hpz^*$ , en lugar de una molécula de agua, hace que sea más difícil la aproximación de estos complejos. Los aniones fosfonato también actúan de unión entre los monómeros a lo largo de la cadena (cuatro enlaces de hidrógeno). El balance final es que cada unidad  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH_2)_2][(Ph)PO_2OH]$  origina cinco enlaces de hidrógeno.

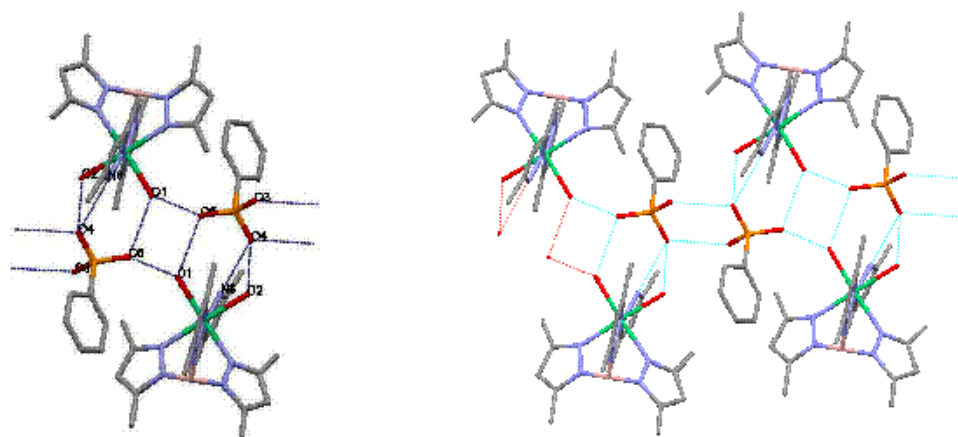


Fig. 3.36. Unidad monomérica (izquierda) y cadenas (derecha) en el complejo 28.

### III. 4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Trofimenko, S., *Chem. Rev.* **1993**; *93*, 943-980.
- (2) Sun, Y. J.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H.; Liao, D. Z.; Shen, P. W., *Inorganic Chemistry Communications* **2000**; *3*, 289-291.
- (3) Lopez-Banet, L.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L.; Costes, J. P., *Inorg. Chem.* **2011**; *50*, 437-443.
- (4) (a) Beer, P. D.; Hayes, E. J., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *240*, 167-189. (b) Chmielewski, M. J.; Jurczak, J., *Chemistry - A European Journal* **2005**; *11*, 6080-6094.
- (5) Chen, Z. F.; Wang, X. Y.; Chen, J. W.; Yang, X. L.; Li, Y. Z.; Guo, Z. J., *New J. Chem.* **2007**; *31*, 357-362.
- (6) Williams, N. H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J., *Acc. Chem. Res.* **1999**; *32*, 485-493. (b) Jurek, P. E.; Martell, A. E., *Inorg. Chem.* **1999**; *38*, 6003-6007.
- (7) Neeraj, S.; Forster, P. M.; Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K., *Chem. Commun.* **2001**; 2716-2717.
- (8) Brechin, E. K.; Coxall, R. A.; Parkin, A.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**; *40*, 2700-2703.
- (9) Chin, J.; Chung, S.; Kim, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**; *124*, 10948-10949.
- (10) Murugavel, R.; Sathiyendiran, M.; Pothiraja, R.; Butcher, R. J., *Chem. Commun.* **2003**; 2546-2547.
- (11) Baburin, I. A.; Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M., *Crystengcomm* **2008**; *10*, 1822-1838. (b) Aakeroy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C., *Crystengcomm* **2010**; *12*, 22-43.
- (12) (a) Moulton, B.; Zaworotko, M. J., *Chem. Rev.* **2001**; *101*, 1629-1658. (b) Robin, A. Y.; Fromm, K. M., *Coord. Chem. Rev.* **2006**; *250*, 2127-2157. (c) Jiang, J. J.; Pan, M.; Liu, J. M.; Wang, W.; Su, C. Y., *Inorg. Chem.* **2010**; *49*, 10166-10173.
- (13) (a) Batten, S. R.; Murray, K. S., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *246*, 103-130. (b) Erxleben, A., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *246*, 203-228. (c) Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y., *Coord. Chem. Rev.* **2008**; *252*, 1007-1026. (d) Ferey, G., *Chemical Society Reviews* **2008**; *37*, 191-214.
- (14) Vyas, N. K.; Nickitenko, A.; Rastogi, V. K.; Shah, S. S.; Quiocho, F. A., *Biochemistry* **2010**; *49*, 547-559.
- (15) Hirsch, A. K. H.; Fischer, F. R.; Diederich, F., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2007**; *46*, 338-352.
- (16) Ortiz, M. I.; Soriano, M. L.; Carranza, M. P.; Jalon, F. A.; Steed, J. W.; Mereiter, K.; Rodriguez, A. M.; Quinonero, D.; Deya, P. M.; Manzano, B. R., *Inorg. Chem.* **2010**; *49*, 8828-8847.
- (17) Gahan, L. R.; Smith, S. J.; Neves, A.; Schenk, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**; 2745-2758.
- (18) (a) Murugavel, R.; Choudhury, A.; Walawalkar, M. G.; Pothiraja, R.; Rao, C. N. R., *Chem. Rev.* **2008**; *108*, 3549-3655. (b) Dorn, T.; Chamayou, A. C.; Janiak, C., *New J. Chem.* **2006**; *30*, 156-167. (c) Tripuramallu, B. K.; Kishore, R.; Das, S. K., *Polyhedron* **29**, 2985-2990. (d) Habib, H. A.; Gil-Hernandez, B.; Abu-Shandi, K.; Sanchiz, J.; Janiak, C., *Polyhedron* **2010**; *29*, 2537-2545.
- (19) Sun, Y. J.; Shen, W. Z.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Shen, P. W., *Polyhedron* **2004**; *23*, 211-218.

- (20) Kisala, J.; Ciunik, Z.; Drabent, K.; Ruman, T.; Wolowiec, S., *Polyhedron* **2003**; *22*, 1645-1652.
- (21) Chia, L. M. L.; Radojevic, S.; Scowen, I. J.; McPartlin, M.; Halcrow, M. A., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2000**; 133-140.
- (22) Santana, M. D.; Lopez-Banet, L.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Liu, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**; 4012-4018.
- (23) Akita, M.; Ohta, K.; Takahashi, Y.; Hikichi, S.; Morooka, Y., *Organometallics* **1997**; *16*, 4121-4128.
- (24) Turowski, P. N.; Armstrong, W. H.; Liu, S. C.; Brown, S. N.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **1994**; *33*, 636-645.
- (25) Perez, J.; Garcia, L.; Carrascosa, R.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D.; Lopez, L.; Garcia, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**; *633*, 1869-1874.
- (26) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011+.
- (27) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**; *115*, 5496-5508.
- (28) I. Bertini, C. L., In *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc.: Menlo Park CA, 1986., 1986.
- (29) Matsunaga, Y.; Fujisawa, K.; Ibi, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 325-335.
- (30) Cecchi, P.; Lobbia, G. G.; Marchetti, F.; Valle, G.; Calogero, S., *Polyhedron* **1994**; *13*, 2173-2178.
- (31) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**; 1349-1356.
- (32) (a) Ruman, T.; Lukasiewicz, M.; Ciunik, Z.; Wolowiec, S., *Polyhedron* **2001**; *20*, 2551-2558. (b) Yakovenko, A. V.; Kolotilov, S. V.; Addison, A. W.; Trofimenko, S.; Yap, G. P. A.; Lopushanskaya, V.; Pavlishchuk, V. V., *Inorganic Chemistry Communications* **2005**; *8*, 932-935.
- (33) Kessler, M.; Perez, J.; Bueso, M. C.; Garcia, L.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Carrascosa, R., *Acta Cryst. B* **2007**; *63*, 869-878.
- (34) (a) Mekhatria, D.; Rigolet, S.; Janiak, C.; Simon-Masseron, A.; Hasnaoui, M. A.; Bengueddach, A., *Crystal Growth & Design* **2011**; *11*, 396-404. (b) Ward, M. D., *Chem. Commun.* **2005**; 5838-5842.

## **CAPÍTULO IV**

### **Propiedades magnéticas de oxamidato- complejos de Ni(II) y Cu(II)**



## IV. 1. INTRODUCCIÓN

### IV.1.1. OBJETIVOS

La elección del dianión oxamidato y sus derivados para la síntesis de nuevos complejos se debe a los compuestos bimetálicos con puentes oxamidato, muy estudiados en magnetoquímica, y a su potencial interés en el diseño de imanes moleculares.<sup>1</sup>

En este capítulo comentaremos algunas características de estos ligandos,<sup>2</sup> la síntesis de nuevos complejos y las propiedades magnéticas que presentan.

### IV.1.2. PROPIEDADES DEL DIANIÓN OXAMIDATO

El dianión oxamidato ( $\text{HNCOCONH}^{2-}$ ) puede adoptar modos de coordinación monodentados o bidentados en los complejos metálicos, al igual que el oxalato, dando lugar tanto a compuestos mono<sup>3-7</sup> o polinucleares.<sup>8-16</sup>

Al igual que el dianión oxalato, también es capaz de coordinarse como un ligando bidentado puente para dar lugar a muchos tipos de complejos dinucleares. En el caso de los complejos dinucleares de cobre(II) formados por el dianión oxamidato, estos son más estables que los que se forman con el dianión oxalato, debido a la elevada extensión de las interacciones magnéticas entre los iones metálicos, especialmente en las oxamidas sustituidas del tipo *N,N'*-bis(grupo coordinado). Es de esperar que los complejos dinucleares formados por este tipo de oxamidas conduzcan al desarrollo de un nuevo campo de la química de coordinación.<sup>17</sup>

La causa de la gran estabilidad de los complejos metálicos del dianión oxamidato, cuando se comparan con los del oxalato, es la fuerte capacidad electrodonadora de los átomos de nitrógeno desprotonados de la amida. Esta gran basicidad

también es responsable de la estabilización de estados de oxidación elevados tales como Cu(III) y Ni(III).<sup>15</sup>

Además, la menor electronegatividad de los átomos de nitrógeno respecto a los de oxígeno, permite mayores interacciones magnéticas entre los centros metálicos a través de los puentes oxamidato cuando se comparan con la misma situación en compuestos con puentes oxalato.<sup>9, 12</sup>

Sin embargo, la insolubilidad de las oxamidas en los disolventes comunes y las reacciones hidrolíticas, que sufren al desprotonarse para originar el oxalato,<sup>7,12,13</sup> requieren una exploración exhaustiva de su química de coordinación. Estas dificultades pueden superarse mediante el uso de oxamidas sustituidas del tipo *N,N'*-bis(grupo coordinado). Estas tienden a dar menos reacciones hidrolíticas y su solubilidad puede aumentar bastante al escoger el sustituyente adecuado.

Hoffmann y Ehrhardt<sup>3</sup> fueron los primeros que obtuvieron complejos de níquel(II) y cobre(II) con el dianión oxamidato. Luego Rising y colaboradores<sup>4</sup> y Poddubnaya y Gabrilov<sup>5</sup> percibieron que esos complejos se encontraban inevitablemente contaminados con ligando libre y productos de descomposición de los complejos y obtenían resultados analíticos muy pobres. Esto podría ser causado porque los complejos se hidrolizan muy fácilmente en disolución acuosa y que la oxamida misma hidroliza en disolución alcalina. Kuroda y colaboradores<sup>6</sup> llevaron a cabo un estudio de espectroscopia infrarroja de bis(oxamido)cobre(II) y bis(oxamido)níquel(II). Posteriormente, Armendares y Nakamoto<sup>7</sup> presentaron una asignación correcta de los espectros de infrarrojo de bis(oxamido)cobre(II), bis(oxamido)níquel(II) y bis(oxamido)paladio(II) usando muestras puras preparadas mediante un método sintético mejorado.<sup>7</sup>

### IV.1.3. DISOCIACIÓN ÁCIDA DE AMIDAS PROMOVIDA POR UN IÓN METÁLICO

El nitrógeno de una amida común ha perdido su función como base debido a la acción del grupo carbonilo colindante, por lo que su comportamiento entonces es como de ácido débil. La mayoría de las amidas son neutras a lo largo del rango de pH, sin embargo, en presencia de iones metálicos y, si la amida posee otro grupo coordinado en una posición en la cual se pueden formar quelatos de 5- o 6- miembros, la amida se desprotona y se coordina simultáneamente en un inesperado rango de pH bajo.<sup>16, 18</sup>

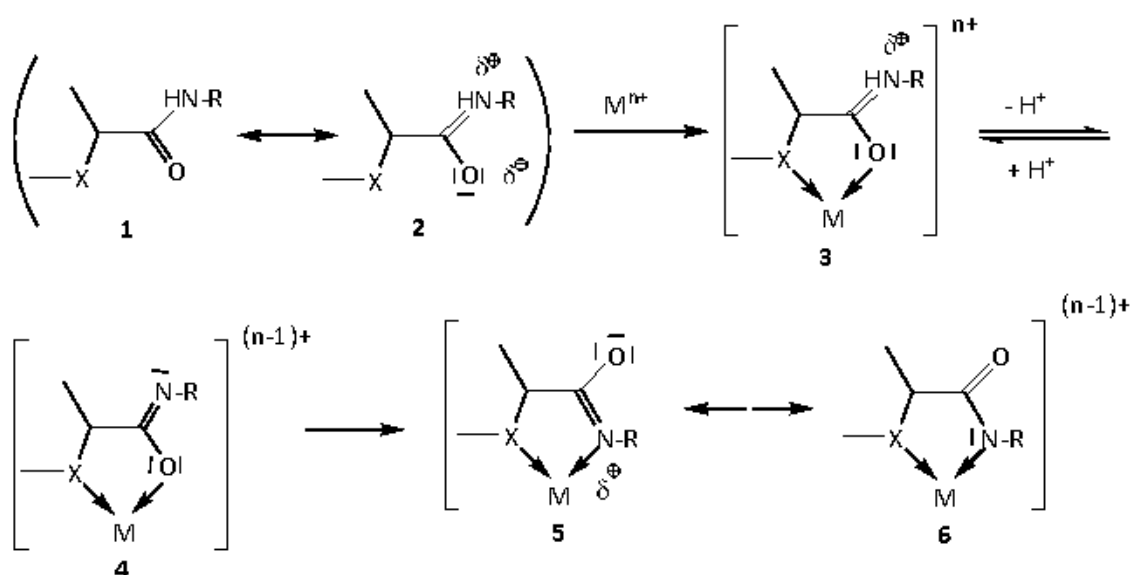


Fig. 4.1. Disociación ácida de la amida promovida por un ion metálico.

Como se muestra en la figura anterior, la especie "2" es capaz de coordinarse a un ion metálico en disoluciones neutras y débilmente ácidas. El átomo de nitrógeno en la especie "3" tiende a estar cargado positivamente y promueve la disociación ácida de la amida bajo condiciones suaves (pH 7), y si existe el equilibrio de resonancia  $5 \leftrightarrow 6$ , se puede estabilizar el anillo quelato.

En el caso de las oxamidas, especialmente en las sustituidas *N,N'*-bis(grupo coordinado), se promueve la coordinación anterior debido al fuerte efecto quelato. Cuando el nitrógeno de la oxamida se une a un ion metálico, se produce una hibridación

$sp^2$  conjugada con electrones  $p\pi$  del grupo carbonilo. En el caso del dianión oxamida, el oxígeno carbonílico puede coordinarse a otro ion metálico para formar sistemas dinucleares. La presencia de un camino  $\pi$  efectivo entre los dos iones metálicos es la razón por la que los complejos así formados muestran una fuerte interacción magnética a pesar de que los dos iones metálicos se encuentran separados por tres átomos.

Por tanto, aunque el dianión oxamidato se coordina únicamente en disoluciones fuertemente alcalinas, se pueden formar complejos estables con estos ligandos en presencia de ligandos adecuados adicionales en un rango amplio de pH bajo.<sup>8</sup> En este tipo de complejos, el dianión oxamidato se comporta como un ligando puente y los ligandos adicionales fuerzan al complejo formado a adoptar diferentes configuraciones.<sup>8</sup> Los datos de la interacción magnética en este tipo de complejos muestran el siguiente orden para los puentes de tipo oxamido > oxamato > oxalato, lo que refleja que el dianión amida es el ligando más adecuado para establecer el camino  $\pi$ .<sup>8</sup>

#### IV.1.4. PROPIEDADES DE LOS OXAMIDATO-COMPLEJOS

Partiendo de este punto, es posible ilustrar la aplicabilidad de estos versátiles ligandos para el diseño de complejos homo y heterometálicos con nuevas propiedades. La ruta general para la preparación de estos ligandos oxamida consiste en hacer reaccionar tanto etiloxalato como cloruro de oxalilo con derivados de amina apropiados.<sup>19</sup>

La gran variedad de oxamidas disponibles a través de estas rutas sintéticas con buenos rendimientos, unido con su destacable versatilidad como ligandos, los hace una familia muy interesante en química de la coordinación. La carga, la polaridad, la capacidad de coordinación y la solubilidad de las oxamidas sustituidas resultantes dependen fuertemente de la naturaleza del sustituyente. A continuación comentaremos las características más destacables de estos compuestos.

#### IV.1.4.1. Propiedades ácido-base

Es bien conocido que el átomo de nitrógeno de la amida en una amida común  $[(C=O)NHR]$  no posee carácter básico debido al carácter electro-retirador del átomo de oxígeno del grupo carbonilo adyacente. Sin embargo, puede actuar como un ácido muy débil en disolución acuosa por disociación del protón ( $pK_a (C=O)NHR \sim 13-15$ ).<sup>17</sup> Consecuentemente las amidas son neutras en un amplio rango de pH. El siguiente equilibrio de ácido-base es aplicable a las oxamidas  $N,N'$ -bis(sustuidas).

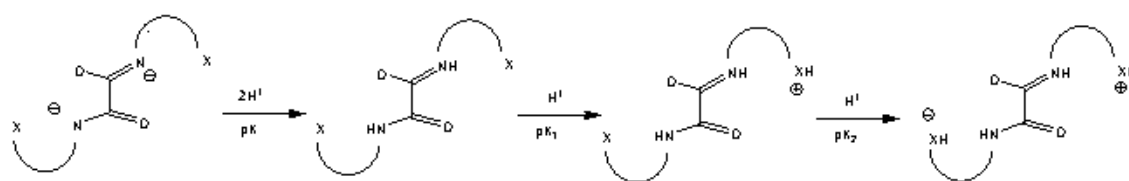


Fig. 4.2. Equilibrio ácido - base de las oxamidas.

El primer paso corresponde a la desprotonación del dianión y no está influenciado por la naturaleza de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno de la amida. Mediante potenciometría se obtiene un valor de  $\log \beta_2$  cercano a 24 para todos los ligandos oxamidato investigados. Los últimos dos pasos se refieren a la protonación del grupo X y su valor, lo determina principalmente la naturaleza de este.<sup>20-22</sup>

#### IV.1.4.2. Cambio conformacional cis-trans

Las oxamidas  $N,N'$ -bis(sustuidas) pueden adoptar tanto la conformación *cis* o *trans* en sus complejos metálicos. Se han llevado a cabo cálculos *ab initio* usando como modelo  $N,N'$ -dimetiloxamidato  $(CH_3NCO)_2^{2-}$  como sistema modelo para evaluar el salto de energía entre ambos conformeros.<sup>22, 23</sup> En dichos cálculos, el ángulo diedro interno  $\beta$  (por ejemplo, el giro alrededor del enlace C-C) variaba entre 0 y 180°, encontrándose el isómero *cis* 2.25 Kcal por encima del *trans* en el nivel de teoría DZ SFC. En especies diméricas con puentes oxamidato el conformero *trans* posee una elevada estabilidad con respecto al *cis*, lo que proporciona estabilización adicional y elevadas constantes de estabilidad.

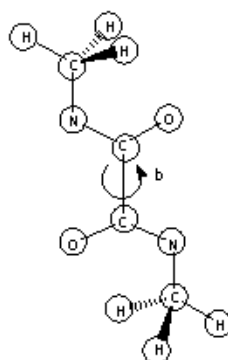


Fig. 4.3. Cambio conformacional cis - trans.

#### IV.1.4.3. Comportamiento electroquímico de complejos metálicos conteniendo oxamidatos

La química de coordinación de complejos metálicos de alto estado de oxidación de iones de la mitad (Cr, Mn, Fe) y final de la primera serie transición (Co, Ni, Cu) es un área de importancia considerable tanto por su relevancia biológica como por los modelos de enzimas redox y oxidantes catalíticos. Sin embargo, dicha posibilidad está limitada debido al pequeño número de ligandos adecuados<sup>17,24</sup> familia a la cual pertenece el bien conocido dianión oxamida  $C_2O_2N_2H_2^{2-}$ .

Los átomos de nitrógeno amidatos son fuertemente electrodonadores, siendo responsables de la formación de complejos de Cu(III) y Ni(III) conteniendo oxamidatos,<sup>15</sup> pero, desafortunadamente estos complejos de metales con elevada valencia son cinéticamente inestables y el ligando oxamidato coordinado sufre una reacción de hidrólisis asistida por metal trivalente, conduciendo al oxalato y al correspondiente oxalato complejo. Estas dificultades casi se pueden superar mediante el uso de oxamidas *N,N'*-bis(sustituidas)<sup>25</sup> las cuales son menos dadas a reacciones de hidrólisis.

Cuanto más electrodonador es el sustituyente del anillo de fenilo ( $MeO > Me > H > I > Br > Cl$ ) los átomos de nitrógeno de la amida y del carboxilato son más básicos, conduciendo a bajos potenciales de oxidación. Así, la mayor basicidad de la amida y el

carboxilato alifáticos, con respecto a los respectivos aromáticos, conduce a un significativo descenso del valor del potencial de oxidación.

Para el caso de los complejos de cobre(III) conteniendo oxamidatos, estos son especies inestables porque el cobre(III) cataliza la descomposición hidrolítica del ligando oxamida. La observada irreversibilidad en disolución acuosa es debida a la reacción de hidrólisis. Se conoce la capacidad del cobre(II) para promover la hidrólisis de amidas primarias en agua conduciendo a los correspondientes carboxilatos y, aunque las amidas secundarias son menos proclives a dar este proceso, descomponen lentamente. Así, no es sorprendente que la mayor acidez del ion cobre(III) pudiera catalizar fácilmente esta reacción de hidrólisis. En vista de estos hechos, está claro que el agua como disolvente tiene que ser descartada para la preparación de complejos de oxamidato de cobre(III), siendo estas especies más estables en otros disolventes como dimetilsulfóxido y sus potenciales de oxidación son menores y reversibles en este disolvente.<sup>7,12,13,26</sup>

#### **IV.1.5. COMPEJOS DINUCLEARES DE NÍQUEL CONTENIENDO PUENTES OXAMIDATO**

Si bien son conocidos los complejos dinucleares de cobre(II) conteniendo puentes oxamidato, que pueden mediar mayores acoplamientos antiferromagnéticos que los oxalatos derivados, en el caso de oxamidato complejos conteniendo níquel(II) solo se han descrito especies plano cuadradas diamagnéticas, dado el fuerte campo de los átomos de nitrógeno de la amida coordinada.<sup>9,10,27-29</sup>

Este hecho explica la falta de estudios magnéticos concernientes a estos complejos en contraste con el relevante papel magnetoquímico jugado por los correspondientes compuestos de cobre(II).<sup>2,21,22,30-32</sup>

Sin embargo, las unidades mononucleares de níquel(II) se han utilizado como metalo-ligandos bidentados para la preparación de complejos dinucleares con puentes oxamidato, en los que los dos átomos de níquel poseen diferentes entornos, uno

localizado en un entorno plano cuadrado, mientras que el otro se encuentra en una geometría octaédrica.<sup>28</sup>

Además, los complejos de níquel paramagnéticos conteniendo oxamida, han conseguido obtenerse cuando la fuerza del campo de los ligandos de la oxamida sustituida fue disminuida al seleccionar la naturaleza del grupo dador (carboxilatos en lugar de nitrógenos de amina o piridina).<sup>2,21</sup>

Con la intención de obtener complejos con puentes oxamidato de níquel(II) mono o dinucleares, se prepararon especies trinucleares en las que dos unidades de níquel externos son diamagnéticos y el central posee un níquel coordinado octaédricamente.<sup>29,33</sup>

Así, se han abordado dos estrategias de síntesis para evitar la obtención de especies diamagnéticas y preparar complejos de níquel(II) paramagnéticos con ligandos oxamidato. La primera consiste en moderar la fuerza del campo de los ligandos de la oxamida, fijando grupos coordinados sobre los átomos de nitrógeno del amidato, que contengan átomos dadores de menor basicidad, como es el caso de las oxamidas *N,N'*-sustituidas, las cuales pueden introducir alguna tensión angular cuando se unen al átomo de níquel. La estructura del complejo dinuclear de níquel(II)  $[Ni_2(glyox)(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$  ( $H_4glyox = oxamida-N,N'$ -ácido diacético) en la que la oxamida actúa como un ligando puente bis-tetradentado ilustra esta estrategia.<sup>21</sup>

El átomo de níquel en este compuesto exhibe un entorno de coordinación octaédrico, ligeramente elongado, con tres átomos del ligando "glyox" (un átomo de oxígeno del carboxilato, un nitrógeno del amidato y otro oxígeno del amidato), una molécula de agua en el plano ecuatorial y dos moléculas de agua en posiciones axiales. Este complejo presenta una moderada interacción antiferromagnética ( $J = -25 \text{ cm}^{-1}$ ) entre los iones de níquel paramagnéticos a través del puente oxamidato.

La segunda estrategia consiste en bloquear parcialmente la esfera de coordinación del ion níquel(II) con un ligando polidentado, antes de su complejación

con el ligando oxamidato. El ligando macrocíclico  $Me_3[12]enoN_3$  permite ilustrar esta estrategia, la unidad  $[Ni\{Me_3[12]enoN_3\}]^{2+}$  altamente estable en complejos heterobimetálicos caracterizados estructuralmente y de fórmula  $\{Ni(Me_3[12]enoN_3)Cu(oxpn)\}(ClO_4)_2^{34}$  ( $oxpn = N,N'$ -bis(3-aminopropyl)oxamido) y  $\{Ni(Me_3[12]enoN_3)Cu(pdmg)(EtOH)\}(ClO_4)_2^{34}$  ( $H_2pdmg = 3,9$ -dimetil-4,8-diazaundeca-3,8-dieno-2,10-diona dioxina). El átomo de níquel en ambos compuestos es paramagnético y pentacoordinado con una esteoquímica intermedia entre pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal. Los tres átomos de nitrógeno del triazamacrociclo y dos oxígenos de oxamidato u oxamato forman un entorno pentacoordinado distorsionado alrededor del átomo de níquel. Parece que este ligando macrocíclico es especialmente útil para inducir la inusual pentacoordinación alrededor del ion níquel(II).

Los estudios que tratan de la formación e investigación estructural de complejos metálicos dinucleares conteniendo grupos oxamidato puente y níquel(II) pentacoordinado estaban limitados a los heterodinucleares níquel(II)-cobre(II)<sup>34</sup> ya mencionados, pero estudios similares no se conocían para iones de níquel(II) pentacoordinados en complejos homo-dinucleares, hasta la obtención de los complejos  $\{[Ni(Me_3[12]enoN_3)]_2(\mu-oxa)\}(PF_6)_2$  ( $Me_3[12]-aneN_3 = 2,4,4$ -trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno).<sup>35</sup>

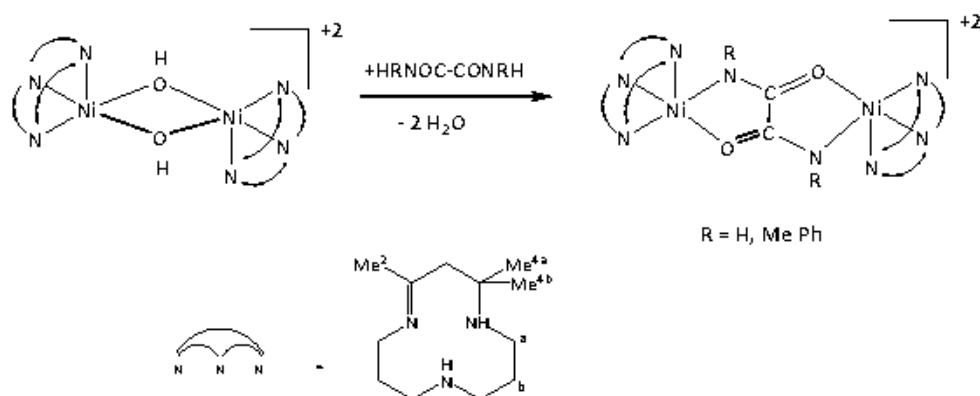


Fig. 4.4. Síntesis de complejos pentacoordinados de níquel con puentes oxamidato.

El estudio de la dependencia con la temperatura de  $\chi_M T$ , muestra que a temperatura ambiente dicho producto toma el valor aproximado de  $2.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$

para los tres compuestos anteriores y, al enfriar, este valor disminuye rápidamente hasta desaparecer a muy baja temperatura, lo que indica la presencia de un estado  $S = 0$ . Las representaciones de  $\chi_M$  frente a  $T$  muestran un valor máximo de 76 (H), 58 (Me) y 40 K (Ph), hechos que son característicos de una relativamente fuerte interacción antiferromagnética entre dos iones aislados en estado triplete.

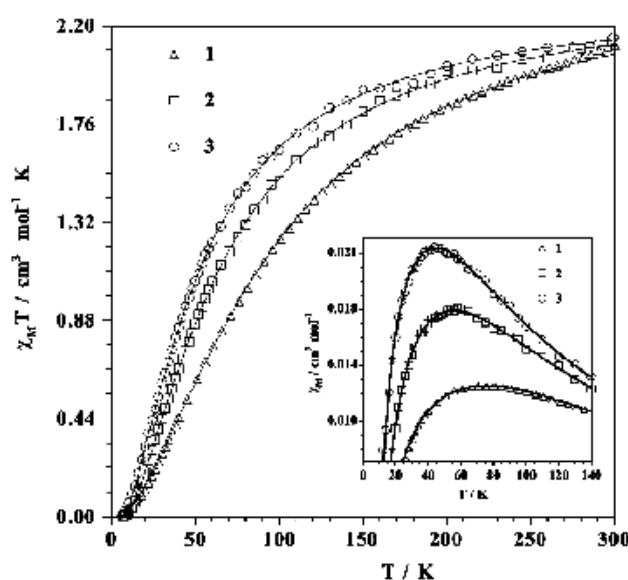


Fig. 4.5. Variación térmica del producto  $\chi_M T$  para los tres complejos. Las gráficas insertadas muestran los ajustes de la susceptibilidad magnética en la vecindad de los máximos. Las líneas sólidas representan los ajustes de las curvas.

No se ha considerado el efecto del desdoblamiento a campo cero en el comportamiento magnético porque se espera que sea de baja importancia para el caso de la gran estabilización del estado fundamental, esto es  $-J \geq 20 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>36,37</sup>

Los ajustes de la susceptibilidad magnética conducen a valores de  $J = -57.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.28$  y  $R = 2.4 \cdot 10^{-5}$  cuando el sustituyente es hidrógeno,  $J = -38.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.20$  y  $R = 2.1 \cdot 10^{-5}$  cuando es metilo y  $J = -30.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.18$  y  $R = 2.3 \cdot 10^{-5}$  para el de fenilo, respectivamente. La falta de estudios magnetoestructurales en compuestos similares a estos no permite hacer ninguna comparación. Sin embargo, la tendencia de la magnitud del acoplamiento antiferromagnético en esta familia puede ser racionalizada sobre simples consideraciones de los orbitales magnéticos sobre la base de un estudio de *DFT*.

Existen dos diferencias importantes en esta familia de compuestos. Por un lado, una distorsión geométrica en la esfera de coordinación de los iones metálicos y, por otro, una diferente sustitución en el ligando puente. El entorno de coordinación de cada ion níquel(II), en el caso del complejo que contiene los hidrógenos, es muy próximo a una pirámide de base cuadrada, mientras que la sustitución por grupos metilos o fenilos provoca una modificación significativa de la estereoquímica de los iones de níquel(II) de pirámide de base cuadrada a bipirámide trigonal, con  $\tau$  de 0.12 y 0.48, respectivamente.<sup>38</sup>

Aunque estos dos efectos se encuentran presentes en estos compuestos, se puede evaluar la influencia de cada uno de ellos sobre la interacción magnética eligiendo modelos apropiados. Así, se han construido dos modelos, presentando como ligandos puentes el modelo  $A_i$ , un oxamidato, y el  $B_i$ , un oxamidato sustituido con un grupo fenilo, representando las geometrías experimentales de los complejos de  $H$  y  $Ph$ , respectivamente. Los cálculos de los valores de los parámetros de intercambio para los modelos son muy interesantes para comprender la variación de  $J$ . En la **tabla 4.1** se muestran los valores de los parámetros de intercambio encontrados mediante cálculos de DFT.

**Tabla 4.1.** Parámetros de intercambio obtenidos con los cálculos de DFT para modelos de compuestos dinucleares de la series  $A_i$  y  $B_i$ .

$i$	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $A_i$	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $B_i$
<b><i>H</i></b>	- 44.8	- 36.9
<b><i>Me</i></b>	- 29.1	- 23.0
<b><i>Ph</i></b>	- 33.4	- 31.1

Se observa una buena concordancia entre los valores calculados y los experimentales, apoyando la validez de los modelos propuestos. Una comparación entre los valores de  $J$  en las series  $A_i$  y  $B_i$  revela que las interacciones antiferromagnéticas son mucho mayores en los primeros. Así, la introducción de grupos orgánicos en los átomos de nitrógeno modifica la energía y la distribución de la densidad electrónica de los orbitales implicados en la transmisión del intercambio

magnético a través del puente oxamidato. Se puede observar que la sustitución del hidrógeno del oxamidato por un grupo fenilo voluminoso, produce un descenso de la interacción antiferromagnética. Como anteriormente se había observado en complejos dinucleares de cobre(II) con puente oxalato,<sup>39</sup> existe una fuerte dependencia en las especies presentes entre la magnitud de la interacción magnética y el reagrupamiento relativo de los orbitales respecto al ligando puente. La comprensión de este fenómeno en este caso es más difícil porque cada ion níquel(II) posee dos orbitales magnéticos, mientras que el cobre(II) únicamente posee uno. Para hacer más sencilla esta tarea, únicamente se consideraron las contribuciones antiferromagnéticas que implican el camino de intercambio *NCO* de oxamidato más corto, ya que esos caminos deben ser los que posean las interacciones más fuertes. En los modelos  $A_1$  y  $B_1$ , la mayor contribución antiferromagnética implica orbitales magnéticos del tipo  $d_{xz-yz}$  en cada centro metálico. También está presente una segunda contribución más débil cuando se consideran los orbitales magnéticos de los iones níquel(II) del tipo  $d_{zz}$ .

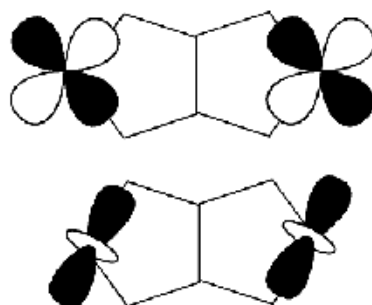


Fig. 4.6. Orbitales magnéticos.

Se calcularon los valores de los parámetros de intercambio para los complejos con los sustituyentes *H* y *Ph* usando las estructuras experimentales y los valores de *J* obtenidos fueron  $-45.2$  y  $-36.1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que son marcadamente cercanos a los valores experimentales,  $-57.0$  y  $-30.5 \text{ cm}^{-1}$ . También se calculó el valor de *J* para la estructura con un puente oxamidato, pero reemplazando el grupo fenilo en el oxamidato por un átomo de hidrógeno, obteniéndose  $-41.3 \text{ cm}^{-1}$ . En consecuencia, tanto la distorsión de la esfera de coordinación del ion metálico como la introducción de grupos orgánicos como sustituyentes en el ligando puente, juegan un papel relevante

sobre la interacción magnética, siendo el segundo factor menos importante que el primero.

Otros complejos similares se describieron posteriormente y sus propiedades magnéticas también fueron estudiadas. En este caso, los complejos descritos tenían de fórmula general  $[Ni(N_3-mc)(\mu-CONC_6H_4-X)]_2(PF_6)_2$  ( $X = 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH_3, 4-OCH_3$ ) donde  $N_3-mc = 2,4,4$ -trimetil-1,5,9-triazaciclo-dodec-1-eno ( $Me_3-N_3-mc$ ) ó  $2,4,4,9$ -tetrametil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno ( $Me_4-N_3-mc$ ), como el que se muestra en el siguiente esquema.<sup>40</sup>

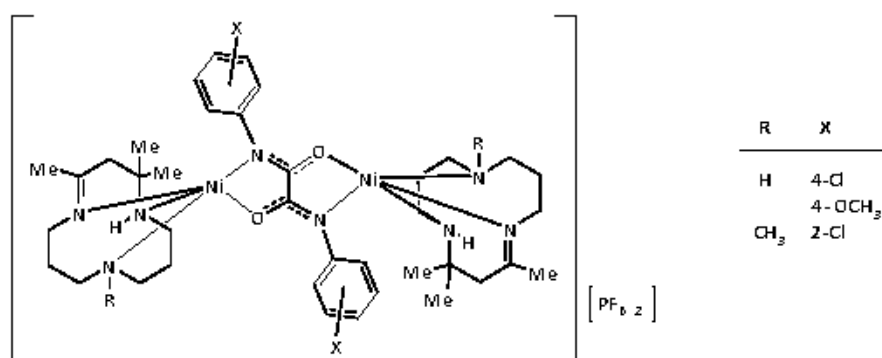


Fig. 4.7. Complejos dinucleares con oxamidas sustituidas.

La evolución de la susceptibilidad molar  $\chi_m$  y del producto  $\chi_m T$  de los complejos con  $X = 4-Cl, 4-OCH_3$  y  $2-Cl$  muestran la misma dependencia que los anteriormente mencionados, lo que indica la presencia de fuertes interacciones magnéticas de los iones Ni(II). Los valores de los acoplamientos son  $J = -37.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J = 39.9 \text{ cm}^{-1}$  y  $J = -39.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Por tanto, al reemplazar en el oxamidato el átomo de hidrógeno por un grupo más voluminoso se produce un descenso de las interacciones antiferromagnéticas, lo que es probablemente debido al aumento de la distorsión de la esfera de coordinación del ion metálico. Este hecho está de acuerdo con los estudios previos de *DFT* que mostraban que las mayores interacciones antiferromagnéticas esperadas para iones de

níquel(II), eran para geometrías de pirámide de base cuadrada ( $\tau=0$ ) más que para entornos de coordinación de bipirámide trigonal ( $\tau=1$ ).

Sin embargo, parece que estos no son los únicos factores que influyen en el intercambio magnético, ya que el valor de  $J$  para el complejo con el sustituyente *4-Cl* es ligeramente mayor que para el fenil-derivado, a pesar de su gran valor de distorsión  $\tau$ . Considerando los factores estructurales, la causa de este anómalo comportamiento puede ser la topología del ligando puente. Así, el compuesto con fenilo tiene mayor asimetría entre las distancias *N-N* y *C-O* en el ligando oxamidato, lo que indica una pobre deslocalización  $\pi$  y, consecuentemente, un camino de intercambio menos efectivo.

En resumen, tanto la estereoquímica del ion metálico como la topología del ligando puente, juegan un papel relevante en las propiedades magnéticas, mientras que la sustitución sobre el grupo *N*-fenilo posee menos influencia. Sin embargo, las magnitudes de desplazamiento de contacto, debido a tanto la deslocalización  $\pi$  de espín y los efectos de polarización de espín, aumentan como resultado de la deslocalización del par solitario a través del grupo aromático y esto se refleja en una pequeña densidad de espín en el átomo dador y, por tanto, en débil acoplamiento antiferromagnético.

#### **IV.1.6. COMPEJOS DINUCLEARES DE COBRE CON PUENTES OXALATO, OXAMATO Y OXAMIDATO**

En las pasadas décadas se desarrollaron importantes trabajos de investigación magnetoestructurales dedicados a analizar la notable capacidad del puente oxalato para producir acoplamientos de intercambio entre los iones de la primera serie de transición separados por más de 5,5 Å, tanto en compuestos homo-<sup>13,36,41-44</sup> como heteropolinucleares.<sup>44,45</sup> El análisis de los factores que influyen en la magnitud del acoplamiento a través del oxalato permite modular la diferencia de energía singlete-triplete ( $J$ ), en complejos dinucleares de cobre(II) con oxalato puente, entre 0 y  $-386 \text{ cm}^{-1}$  mediante la naturaleza del ligando terminal (nitrógeno dador, tridentado y/o

bidentado)<sup>43,46</sup> aprovechando la plasticidad de la esfera de coordinación de cobre(II). La rica esteoquímica de cobre(II), y el hecho de que tiene solo un electrón desapareado, hacen que sea muy fácil de investigar la influencia de la simetría del orbital magnético en los complejos dinucleares de cobre(II) con oxalato puente. Recientemente, también se ha modulado el acoplamiento de intercambio,  $J$ , entre  $-13$  y  $-386$   $\text{cm}^{-1}$  en complejos de fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{ox})]\text{X}_2$  en los que el ligando terminal *bipy* (*bipy*=2,2'-bipiridina) se mantiene y solo se varía la naturaleza del contraión ( $X$ ). También se ha descrito cómo los valores de los parámetros de intercambio puede ser afinados hasta  $-800$   $\text{cm}^{-1}$ , sustituyendo los átomos de oxígeno del oxalato por otros átomos menos electronegativos, como el nitrógeno (oxamato y oxamidato),<sup>12,47</sup> nitrógeno y azufre (ditioxamidato)<sup>14,48</sup> y azufre (tetratioxalato).<sup>49</sup> Una revisión cuidadosa de la información magnetoestructural disponible, relacionada con los complejos dinucleares con oxalatos y los tipos relacionados con el oxalato puente, revela que la naturaleza de los átomos dadores periféricos también ejerce un papel significativo en la magnitud del acoplamiento de cambio.

Las oxamidas *N,N'*-disustituidas son ligandos versátiles para el diseño y preparación de los sistemas polinucleares.<sup>16,27,42,50</sup> Su isomerización *cis-trans* favorece la formación de complejos mononucleares bien definidos, homo- o heteropolinucleares. Los ligandos, en su configuración *cis*, producen fácilmente complejos mononucleares, que pueden ser utilizados como "ligandos" para su posterior complejación heteronuclear. Por el contrario, la configuración *trans*, conduce a la formación de complejos homodinucleares, que pueden dar lugar a las especies polinucleares por agregación intermolecular.<sup>22,31,32</sup> En estos complejos polinucleares, el grupo oxamidato es un puente mediador de intercambio magnético excelente entre centros paramagnéticos vecinos, el tipo y la magnitud de acoplamiento es función del ion metálico utilizado y su entorno de coordinación.<sup>16,22,27,31,32,34,42,50</sup> Así, las amino-amidas *N,N'*-bis(3-aminopropil)oxamida o *N,N'*-bis(2-amino-2,2-dimetiletil)oxamida forman, bajo las adecuadas condiciones experimentales, complejos de cobre(II) mononucleares u homodinucleares. Además una oligomerización o polimerización de las entidades dinucleares o trinucleares a través de los átomos de oxígeno de los ligandos oxamídicos, o los átomos dadores de los contra aniones (es decir,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ , etc) pueden

dar lugar a cadenas en zig-zag.<sup>22,31,34</sup> Las determinaciones de rayos X estructurales de estos complejos y un estudio adecuado de sus propiedades magnéticas, ha proporcionado información esencial para la racionalización del acoplamiento magnético de especies paramagnéticas a través del puente oxamidato, lo que permite realizar correlaciones magnetoestructurales también en especies poliméricas.<sup>19</sup>

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de datos disponibles, la predicción del comportamiento magnético para nuevos compuestos binucleares o polinucleares no es perfecta, debido sobre todo a la sutil interacción entre los diferentes factores que determinan las propiedades magnéticas. El problema de la estructura electrónica de sistemas acoplados polimetálicos ha atraído la atención de un gran número de investigadores, que han propuesto varios modelos orbitales para describir el fenómeno de la interacción de intercambio. Sin embargo, la controversia entre las ventajas y los límites de cada uno de los respectivos modelos aún existe.

## IV.2.MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

### IV.2.1. LIGANDOS OXAMIDA

Los ligandos *N,N'*-bis(grupo coordinado)oxamida se sintetizan mediante adición lenta de dicloruro de oxalilo (10 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (25 ml) sobre otra disolución en tetrahidrofurano anhidro de la anilina apropiada  $X-C_6H_4-NH_2$  ( $X = 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH_3, 4-OCH_3$ ) (20 mmol) y trietilamina (2 mmol) enfriando con un baño de hielo. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 24h. El precipitado blanco se filtra y la disolución de tetrahidrofurano se evapora parcialmente a presión reducida, obteniéndose un precipitado blanco que se filtra, se lava con dietiléter y se seca a vacío.<sup>19</sup>

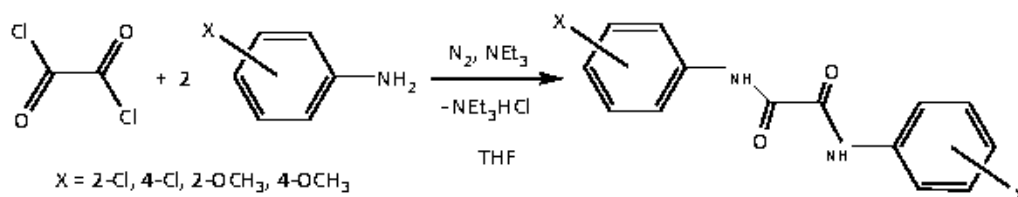


Fig. 4.8. Síntesis de oxamidas aromáticas sustituidas.

#### IV.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Una disolución del hidroxocomplejo correspondiente de níquel(II) o cobre(II)  $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  ( $M = Ni, Cu$ ) en cloroformo se hace reaccionar con ácido oxálico, oxámico o la oxamida correspondiente, en relación molar 1:1, mediante una reacción ácido-base en la que tiene lugar la desprotonación del ligando orgánico con pérdida de dos molécula de agua. El dianión resultante puede comportarse como un ligando tetradentado y dar lugar a la formación de los complejos dinucleares con puentes oxalato, oxamato u oxamidato, en los que los átomos de níquel, o cobre, se encuentran en un entorno pentacoordinado, unidos a los tres átomos de nitrógeno de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato y a dos átomos de oxígeno o a uno de nitrógeno y otro de oxígeno o de azufre.

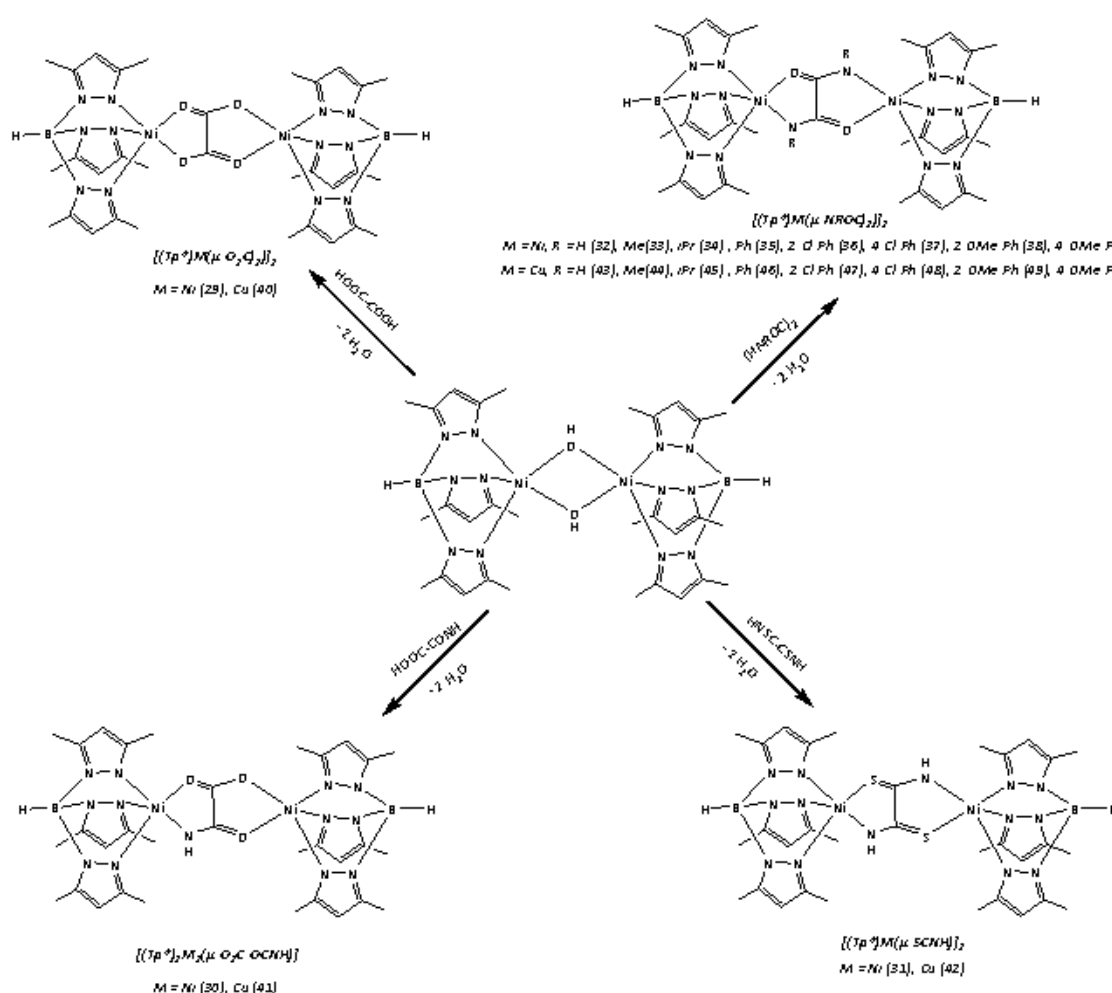


Fig. 4.9. Síntesis de oxamidatos dinucleares de Ni(II) y Cu(II) y complejos relacionados.

### IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Los nuevos complejos dinucleares de níquel(II), o cobre(II), pentacoordinado con puentes oxalato, oxamato u oxamidato son sólidos de color verde-azulado y estables al aire. Se han caracterizado mediante estudios de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, espectrometría de masas (líquidos-masas), y las técnicas espectroscópicas de visible-ultravioleta, infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón. Asimismo, también se realizaron estudios de la estructura molecular mediante difracción de rayos X sobre polvo o monocristal, para algunos de los complejos preparados.

### IV.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la **tabla 4.2** se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N, y S así como los datos de espectrometría de masas-LC/MS obtenidos para los nuevos complejos.

**Tabla 4.2.** Datos analíticos de los complejos 29-50, TOF/MS e 29-39 y LC/MS de 40-50.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>				
	C	H	N	S	MASAS
<b>29</b>	47.62 (48.06)	5.00 (5.55)	21.40 (21.02)	-	799.2654 <sup>b</sup> y 906.2600 <sup>d</sup>
<b>30</b>	47.18 (48.12)	5.30 (5.68)	22.20 (22.80)	-	798.2778 <sup>b</sup>
<b>31</b>	45.50 (46.31)	5.39 (5.59)	22.78 (23.63)	7.68 (7.73)	829.2461 <sup>b</sup>
<b>32</b>	47.82 (48.17)	5.77 (5.81)	24.20 (24.58)	-	799.2921 <sup>c</sup>
<b>33</b>	49.01 (49.45)	5.94 (6.10)	23.47 (23.74)	-	825.2538 <sup>c</sup>
<b>34</b>	50.77 (51.75)	6.96 (6.63)	21.80 (22.23)	-	885.2272 <sup>d</sup>
<b>35</b>	54.84 (55.63)	5.46 (5.73)	20.24 (20.64)	-	949.3535 <sup>b</sup>
<b>36</b>	51.97 (51.87)	4.84 (5.14)	18.76 (19.25)	-	1019.2741 <sup>c</sup>
<b>37</b>	51.25 (51.87)	5.24 (5.14)	18.73 (19.25)	-	1019.2735 <sup>c</sup>
<b>38</b>	53.92 (54.70)	5.69 (5.79)	19.01 (19.41)	-	1009.3478 <sup>c</sup>
<b>39</b>	53.85 (54.70)	5.06 (5.79)	18.94 (19.41)	-	1009.3763 <sup>c</sup>
<b>41</b>	47.51 (47.54)	5.58 (5.61)	22.57 (22.52)	-	830.3 <sup>e</sup>
<b>43</b>	46.88 (47.60)	5.435 (5.74)	23.61 (24.28)	-	829.3 <sup>e</sup>
<b>40</b>	46.47 (47.48)	5.096 (5.48)	19.88 (20.76)	-	915.4 <sup>d</sup>
<b>42</b>	45.04 (45.77)	5.166 (5.52)	22.84 (23.35)	8.00 (7.64)	841.2 <sup>b</sup>
<b>44</b>	48.32 (48.87)	5.825 (6.03)	23.15 (23.47)	-	857.3 <sup>e</sup>
<b>45</b>	50.47 (51.19)	6.203 (6.56)	21.92 (21.99)	-	908.3 <sup>e</sup>
<b>46</b>	54.43 (55.07)	5.429 (5.67)	20.25 (20.43)	-	981.4 <sup>e</sup>
<b>47</b>	50.76 (51.38)	4.89 (5.10)	18.51 (19.06)	-	1028,2 <sup>b</sup>
<b>48</b>	51.38 (51.38)	5.035 (5.10)	18.98 (19.06)	-	1051.3 <sup>e</sup>
<b>49</b>	53.50 (54.18)	5.696 (5.73)	19.16 (19.23)	-	1041.5 <sup>e</sup>
<b>50</b>	54.30 (54.70)	5.517 (5.79)	19.21 (19.41)	-	1041.3 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis; <sup>b</sup> [M<sup>+</sup>]; <sup>c</sup> [M + H]<sup>+</sup>; <sup>d</sup> [M + 4H]<sup>+</sup>; <sup>e</sup> [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>d</sup> 6H<sub>2</sub>O

En todos los casos se observa como pico más intenso, el correspondiente al fragmento M<sup>+</sup>. En la siguiente figura se muestra el espectro de masas de uno de los complejos, donde se puede apreciar el pico correspondiente a dicho fragmento.

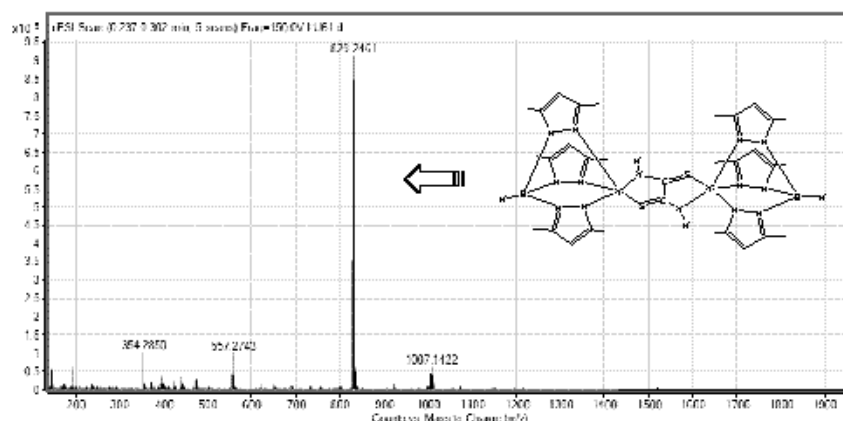


Fig. 4.10. Espectro LC/MS de  $[(NiTp^*)(HNC(S))_2]$  (31) en acetonitrilo.

### IV.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la **tabla 4.3** se muestran las bandas más significativas de los espectros de infrarrojo de los nuevos complejos preparados. En todos ellos se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(OH)$ , que aparecía en los hidroxocomplejos de partida, alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, se siguen observando las bandas características del ligando trispirazoliborato; así, se observa a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, una banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(B-H)$ , además de las vibraciones de tensión  $\nu(C=N)$  que aparecen en torno a  $1545\text{ cm}^{-1}$ , asimismo, continúan observándose, respecto a los complejos de partida, otras bandas del ligando  $Tp^*$  que aparecen a  $1200, 1188, 1060$  y  $1045\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

Por otro lado, en los espectros de infrarrojo de los nuevos complejos se observa la presencia de las bandas características de los ligandos oxamidato coordinados a los átomos de níquel(II), o cobre(II); por este motivo, la vibración de tensión para el enlace N-H que se observaba en los ligandos libres no aparece, pero sí aparecen las bandas correspondientes al grupo carbonilo del enlace amida del ligando oxamidato puente. En los espectros de los ligandos libres se observaban dos bandas,<sup>51</sup> amida I (entre  $1652\text{--}1682\text{ cm}^{-1}$ ) y amida II (entre  $1514\text{--}1534\text{ cm}^{-1}$ ), cuando estos se coordinan a los centros metálicos, solamente se observa una banda,<sup>51</sup> en el rango  $1583\text{--}1634\text{ cm}^{-1}$ . La banda

que aparece en el rango 1506-1576  $\text{cm}^{-1}$ , es la vibración de tensión  $\nu(\text{C-C})$  del anillo aromático.

Tabla 4.3. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> de los complejos 29-50.

Complejo	Ligando Tp*			$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-S})$
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=N})$	Otras				
29	2513	1545	1200, 1180, 1063	-	1662	-	-
30	2510	1545	1201, 1181, 1063	3376	1634	-	-
31	2509	1544	1203, 1178, 1065, 1046	3321	-	-	1264
32	2507	1545	1201, 1182, 1063	3381	1611	-	-
33	2506	1546	1207, 1190, 1059, 1046	-	1644	-	-
34	2524	1547	1194, 1181, 1060, 1048	-	1606	-	-
35	2508	1543	1179, 1189, 1065, 1057	-	1574	1603	-
36	2516	1546	1203, 1060, 1038	-	1606	1577	-
37	2515	1543	1202, 1190, 1089, 1064	-	1596	1576	-
38	2516	1545	1192, 1178, 1059, 1045	-	1607	1576	-
39	2511	1543	1182, 1065, 1046	-	1583	1506	-
41	2510	1544	1200, 1180, 1065, 1044	3389	1650, 1626	-	-
43	2503	1544	1201, 1181, 1065, 1041	3383	1627	-	-
40	2512	1544	1199, 1179, 1065, 1047	-	1668	-	-
42	2519	1543	1194, 1183, 1065, 1038	3335	1523	-	1262
44	2507	1547	1205, 1190, 1063, 1045	-	1650	-	-
45	2522	1546	1195, 1064, 1038	-	1614	-	-
46	2506	1542	1189, 1179, 1061, 1044	-	1608	1578	-
47	2513	1545	1202, 1195, 1182, 1063, 1038	-	1614	1579	-
48	2511	1544	1200, 1186, 1065, 1043	-	1601	1583	-
49	2507	1540	1184, 1179, 1064, 1038	-	1591	1610	-
50	2511	1543	1207, 1192, 1062, 1039	-	1614	1581	-

\* Dispersión en  $\text{NaCl}$ .

En la **figura 4.11** se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de infrarrojo de uno de los nuevos complejos preparados:

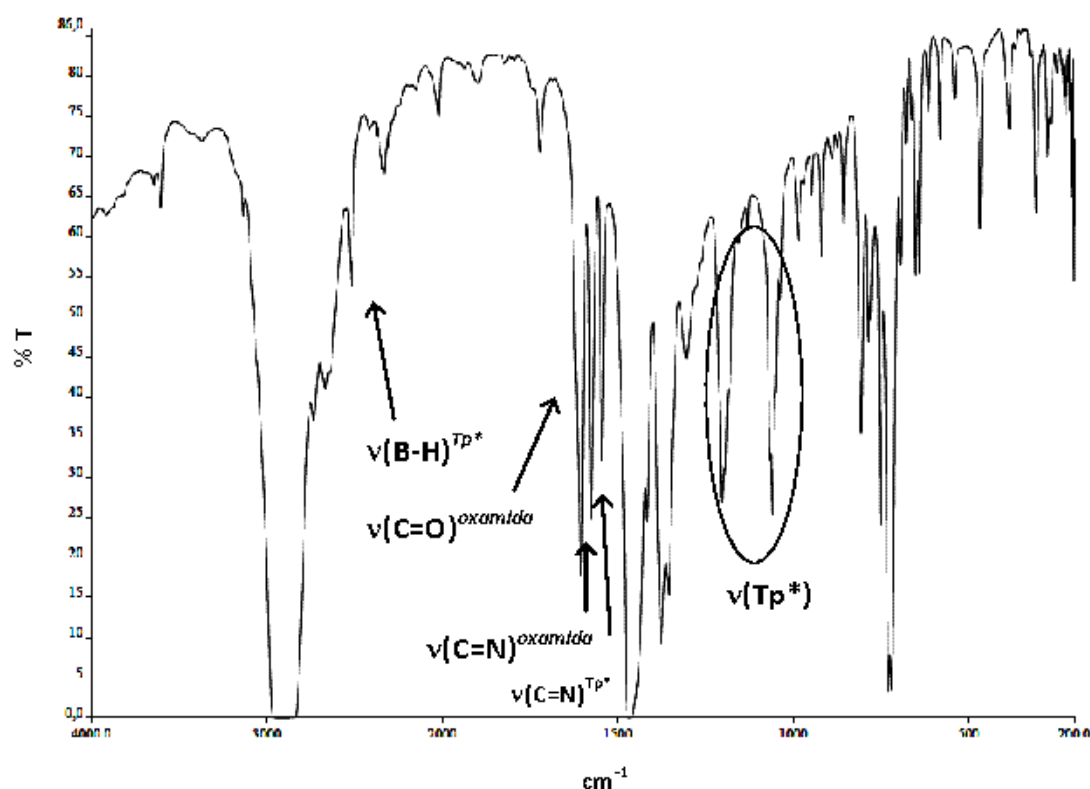


Fig. 4.11. Espectro IR de  $[(NiTp^*)(2-Cl-Ph-NC(O))]_2$  (36) en nujol.

### IV.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Las medidas de ultravioleta-visible para las disoluciones en cloroformo de los nuevos complejos a una concentración de  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  M, se recogen en la *tabla 4.4*. Los espectros electrónicos de estos complejos confirman los entornos pentacoordinados del níquel(II) y cobre(II).

Los espectros electrónicos de los cromóforos de níquel(II) con geometría piramidal cuadrada se caracterizan por presentar una banda entre 381-484 nm ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ ,  $\epsilon_M \sim 69-6323$ ) y una banda débil entre 602-651 nm ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(P)$ ) de  $\epsilon_M \sim 86-3583$ .

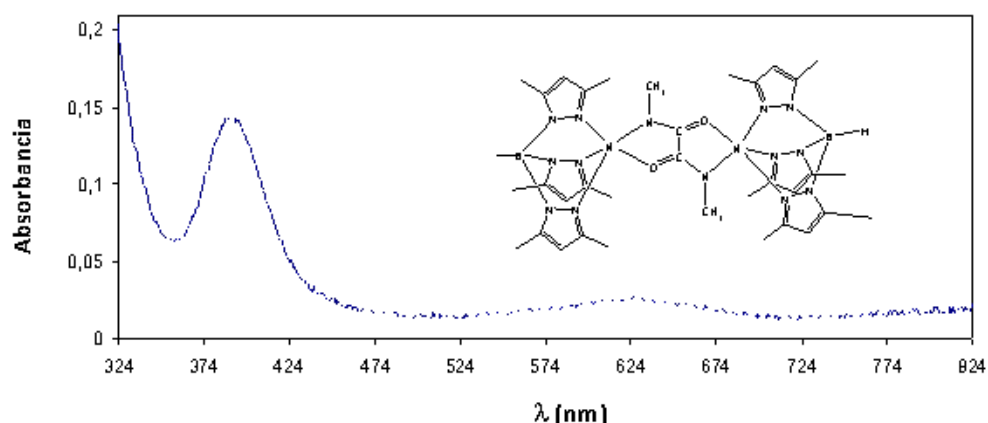


Fig. 4.12. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 33 a la concentración de  $10^{-4}$  M.

En la **tabla 4.4** se recogen los valores obtenidos para disoluciones de los complejos 29-50 preparados, siendo 29-40 de níquel y 40-50 de cobre.

Tabla 4.4. Datos de UV-visible<sup>a</sup> de las oxamidas de níquel y cobre en  $CDCl_3$ .

Complejo	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ , $M^{-1}cm^{-1}$ ) nm	Complejo	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ , $M^{-1}cm^{-1}$ ) nm
31	394 (1645), 602 (490)	43	325 (2875), 656 (227) <sup>b</sup>
33	387 (577), 626 (106)	44	268 (7231), 355 (987), 668 (284) <sup>b</sup>
34	408 (395), 651 (122)	45	268 (6313), 345 (4401), 668 (203)
37	479 (69), 621 (86)	48	287 (30580), 658 (293) <sup>b</sup>
39	484 (203), 625 (106)	49	292 (21727), 650 (290) <sup>b</sup>
42	334 (16323), 479 (4074), 633 (1076) <sup>b</sup>	50	303 (15273), 650 (2301) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Concentración  $10^{-4}$  M. <sup>b</sup> Concentración  $10^{-3}$  M.

Los espectros de UV-visible de los complejos de cobre(II) pentacoordinado, muestran una banda intensa en la región ultravioleta del tipo de transferencia de carga metal-ligando (LMCT), seguida de una banda entre 633 y 697 nm que se asigna a la transición  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ .<sup>52</sup>

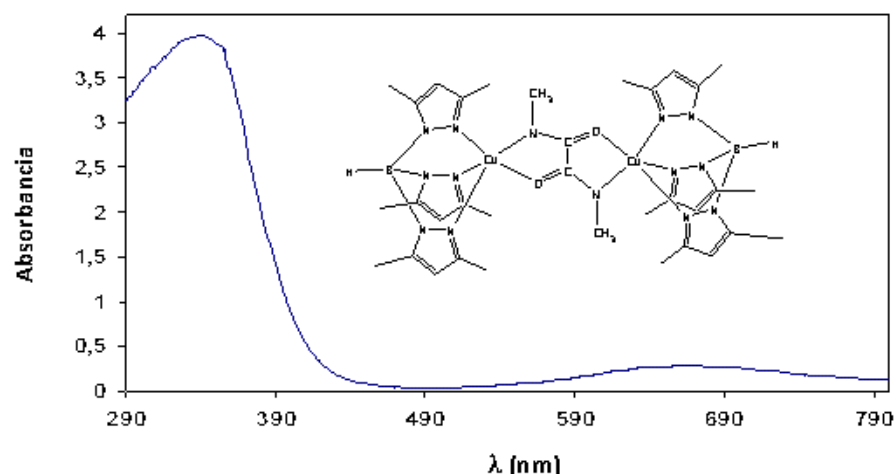


Fig. 4.13. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo **44** a la concentración de  $10^{-3}$  M.

#### IV.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

Los datos de  $^1\text{H}$ -RMN a temperatura ambiente para los nuevos compuestos, en disolución de cloroformo deuterado, se presentan en la **tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos<sup>a</sup> 29-39 en  $\text{CDCl}_3$ , TMS.

Complejo	Ligando Tp <sup>+</sup>				Oxamidato
	B-H	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
29		68.45	-2.09	-9.23	-
30	83.91	71.78	0.98	-8.38	6.14 (NH)
31	66.7	51.69	0.56	-4.88	5.93 (NH)
32	83.86	55.53	0.13	-7.11	6.13 (NH)
33	72.57	55.95	-0.48	-7.12	2.17 (Me)
34	84.08	55.59	-0.92	-6.67	1.76, 1.58 ( <sup>i</sup> Pr)
35	83.06	57.27	-0.04	-8.61	15.39, 6.05, 2.72 (Ph)
37	83.06	58.21	0.07	-8.72	15.23, 6.07 (Ph)
38	84.38	57.25	0.01	-8.81	18.01, 11.54, 9.98, 8.41 (Ph), 3.94 (OMe)
39	84.11	57.38	-0.17	-8.69	14.77, 6.14 (Ph), 4.96 (OMe)

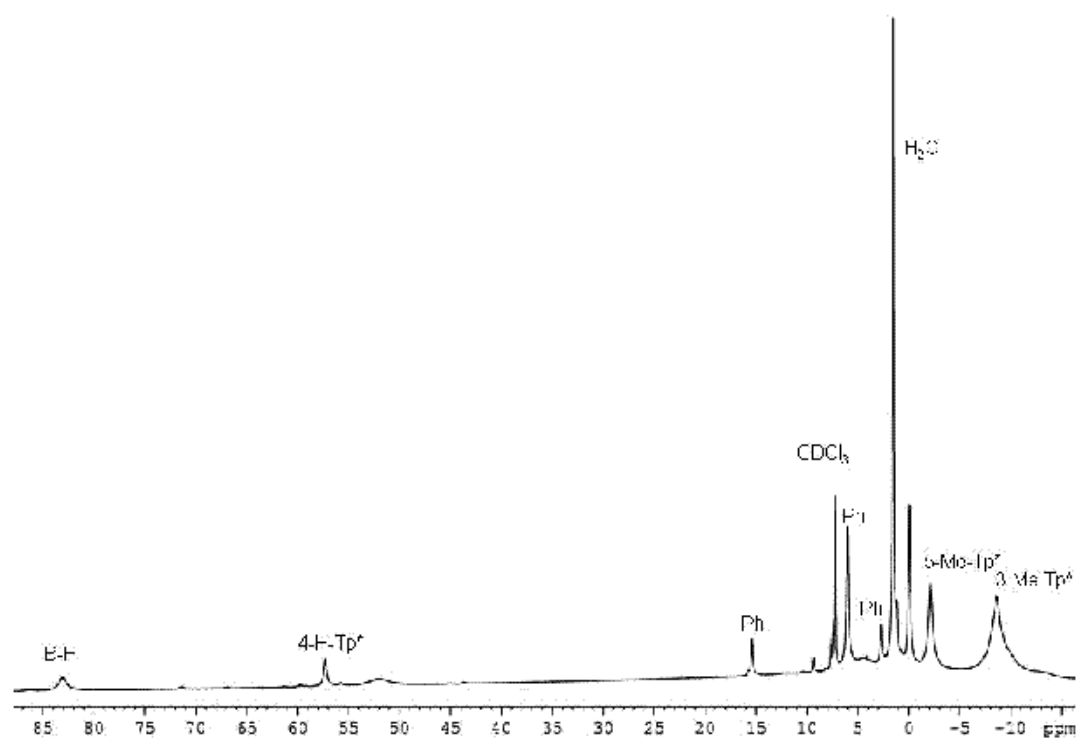
Los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de los complejos han sido asignados teniendo en consideración nuestros estudios previos de complejos paramagnéticos de níquel(II),<sup>40</sup> considerando tanto los desplazamientos químico como las integrales relativas.<sup>53</sup> Las señales de protón a temperatura ambiente presentan desplazamientos que oscilan entre 90 ppm (campo bajo) y -10 ppm (campo alto).

Las resonancias debidas a los protones del ligando hidrottris(3,5-dimetil,1-pirazolil)borato se han podido asignar de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía del hidroxocomplejo de partida<sup>54</sup> y a la intensidad relativa de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos.

En todos los casos, los brazos del  $T\rho^*$  son magnéticamente equivalentes en disolución. En general, los protones más cercanos al níquel sufren el mayor desplazamiento químico así como el mayor ensanchamiento de la señal. Así, observamos que la señal correspondiente al 4-H del anillo de pirazol da el mayor desplazamiento a campo bajo y aparecen entre 55 y 68 ppm. Los grupos metilos más cercanos al átomo de boro (5-Me) aparecen entre -2 y 1 ppm, a campo alto. Sin embargo, las señales de los protones del grupo 3-Me, que se encuentran más próximos a los átomos de níquel son anchas y desplazadas respecto de sus posiciones diamagnéticas entre -7 y -9 ppm, pues sufren mayores desplazamientos isotrópicos, aunque también aparecen a campo alto. Esta tendencia es general para los complejos que contienen el ligando hidrottris(pirazolil)borato.<sup>55</sup>

La asignación de las señales correspondientes a los protones aromáticos de los oxamidatos  $N,N'$ -bis(sustituídos) de los complejos se ha realizado conforme a la intensidad relativa de sus señales y a su ausencia en el espectro de los oxamidato-derivados no sustituidos previamente descritos.<sup>35</sup> Todas las resonancias de los anillos de fenilo están a campo bajo respecto del  $TMS$ , de acuerdo con un patrón de deslocalización  $\sigma$  dominante de densidad de espín, en consonancia con el estado fundamental de níquel(II), aunque los electrones desapareados podrían polarizar la densidad de espín neta en los orbitales  $d_{\pi}$ . Los espectros de los complejos **35** y **38** en dicha región se muestran en las *figuras 4.14* y *4.15*.

Esta porción del espectro exhibe las resonancias que se asignan inequívocamente a los protones correspondientes de los anillos aromáticos.<sup>40</sup> Las resonancias observadas en esta región del espectro del complejo **35** a 15.34, 6.05 y 2.72 ppm (*figura 4.14*) se asignan a los protones orto, meta y para del anillo de fenilo, respectivamente, porque la primera se ensancha por la proximidad del ion paramagnético. La sustitución en la posición orto rompe la simetría del anillo de manera que se observan cuatro resonancias para el anillo fenilo, de igual intensidad, para el complejo **38** (ver *figura 4.14*).



**Fig. 4.14.** Detalle del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **35**.

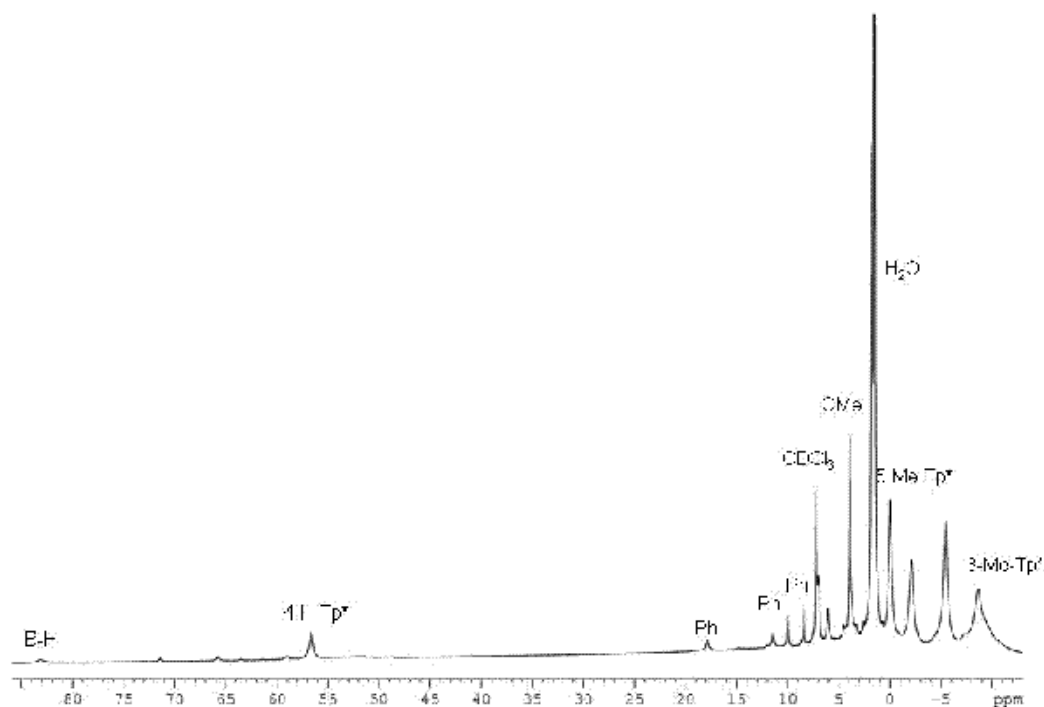


Fig. 4.15. Detalle del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **38**.

#### IV.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han obtenido monocristales adecuados para ser medidos mediante difracción de rayos X de monocristal del complejo **37** y mediante difracción de polvo de los complejos **29**, **30** y **32**. A continuación se describen los aspectos más característicos de las estructuras anteriores.

##### Estructura del complejo **37**

En el complejo  $[(\text{NiTp}^*)(4\text{-Cl-Ph-NC(O)})]_2$ , los átomos de níquel se encuentran en un entorno pentacoordinado, por la unión a tres átomos de nitrógeno del ligando  $\text{Tp}^*$  y a dos átomos del puente oxamidato, uno de nitrógeno y otro de oxígeno. La geometría

del átomo de níquel es pirámide de base cuadrada moderadamente distorsionada, como indica el valor  $\tau = 0.092$ ,<sup>38</sup> y la distancia Ni-Ni es 5.426 Å.

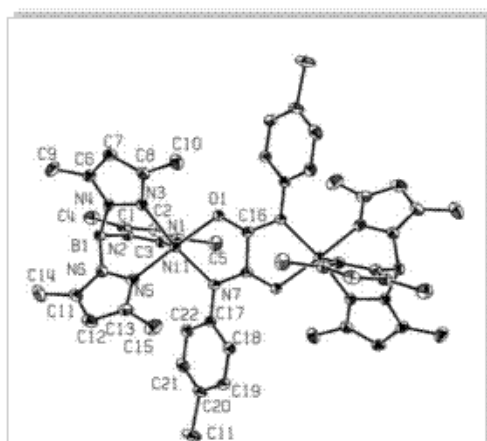


Fig. 4.16. Imagen ORTEP del complejo 37 (elipsoides 50 % de nivel de probabilidad).

Los átomos del ligando puente, junto con dos de los átomos de nitrógenos del ligando  $Tp^*$ , ocupan las posiciones del plano basal ( $N3$ ,  $N5$ ,  $N7$  y  $O1$ ), mientras que el tercer nitrógeno del  $Tp^*$  ( $N1$ ) ocupa la posición apical de la pirámide.

Tabla 4.6. Selección de distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el complejo 37.

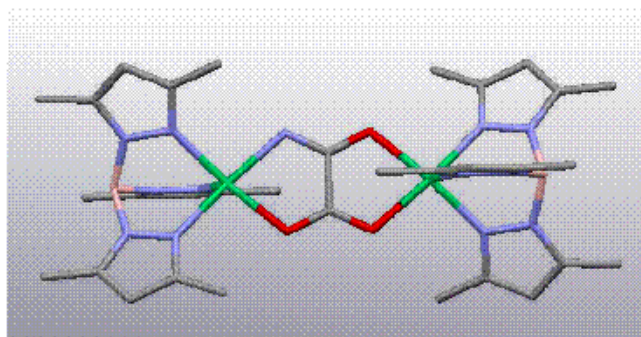
Complejo 37					
Ni(1)-O(1)	2.006(3)	O(1)-Ni(1)-N(1)	105.87(15)	N(1)-Ni(1)-N(5)	92.67(15)
Ni(1)-N(1)	2.009(4)	O(1)-Ni(1)-N(3)	90.12(13)	N(1)-Ni(1)-N(7)	100.51(15)
Ni(1)-N(3)	2.066(4)	O(1)-Ni(1)-N(5)	161.31(15)	N(3)-Ni(1)-N(5)	87.07(15)
Ni(1)-N(5)	2.036(4)	O(1)-Ni(1)-N(7)	80.72(13)	N(3)-Ni(1)-N(7)	166.81(14)
Ni(1)-N(7)	2.062(4)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.09(15)	N(5)-Ni(1)-N(7)	98.55(15)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes #1 -x, -y, -z+1 #2 -x+1/2, -y+1/2, -z

### Estructuras de los complejos 29, 30 y 32

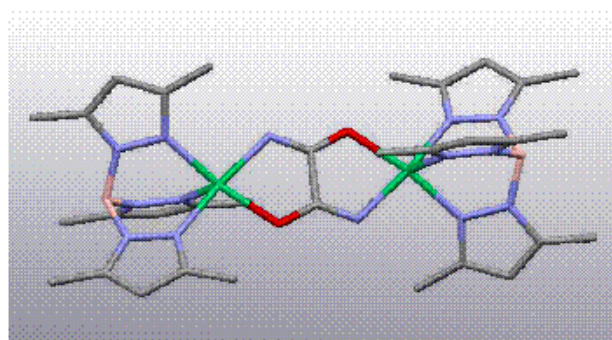
Las tres estructuras cristalinas de los complejos  $[(NiTp^*)(OC(O))]_2$  (**29**),  $[(NiTp^*)_2(HNC(O)C(O)O)]$  (**30**) y  $[(NiTp^*)(HNC(O))]_2$  (**32**) son isomorfas, sin embargo, la simetría molecular es muy diferente, siendo  $C_{2h}$  en el complejo **29**,  $C_1$  en **30** y  $C_1$  en **32**.

En la indexación se obtuvo como celda más probable, una ortorrómbica con un volumen en torno a  $1900 \text{ \AA}^3$ , lo que indica que dado el volumen molecular, existen 2 moléculas por celda unidad ( $Z=2$ ). Las tres estructuras obtenidas se encuentran representadas en las *figuras 4.17-4.19*.



*Fig. 4.17. Vista de la estructura del complejo 30.*

El estudio con el programa *FOX* y el refinamiento de Rietveld permiten establecer que el grupo espacial de estas estructuras es *Pnmm*. En la estructura cristalina, la molécula de complejo está situada en una posición especial  $0, \frac{1}{2}, 0$  con simetría puntual  $2/m$ . En el caso del complejo **32** esto es posible por un desorden con los átomos de *N* puente sobre 2 posiciones distintas, mientras que en el **30**, el *N* puente está desordenado sobre cuatro posiciones distintas. Es importante mencionar que las posiciones de los átomos de *O* y de *N* puente coinciden en las diferentes posiciones del desorden, esto es posible por la característica estructural de estos ligandos puente en los que las distancias *C-N* y *C-O* son iguales.



*Fig. 4.18. Vista de la estructura del complejo 32.*

Los grupos espaciales más probables encontrados fueron  $Pn\bar{m}n$  y  $Pn2n$ , los cuales presentan las mismas ausencias sistemáticas. Dado que  $Z=2$ , la molécula debe estar situada en una posición especial en la celda unidad. Teniendo en cuenta que la simetría puntual de las posiciones especiales en ambos grupos espaciales no es compatible con la simetría molecular de **32** y **30**, es posible anticipar la existencia de desorden en estas estructuras cristalinas.

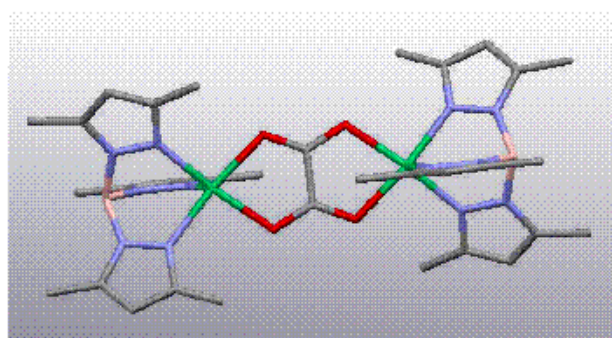


Fig. 4.19. Vista de la estructura del complejo 29.

El empaquetamiento cristalino es igual en los tres compuestos, en los que cada molécula está rodeada por otras ocho. Las interacciones más importantes son enlaces por puente de hidrógeno mediante los átomos de  $O$  y/o  $N$  del ligando puente.

#### IV.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se han llevado a cabo las medidas de las propiedades magnéticas de todos los compuestos mediante el registro de la variación de la susceptibilidad magnética molar  $\chi_m$  con respecto a la temperatura.

El comportamiento magnético tanto para los complejos de níquel como de cobre es el mismo, a pesar de que las gráficas parecen diferentes. Para el caso del níquel, al disminuir la temperatura  $\chi_m$  aumenta hasta alcanzar un máximo, a partir del cual disminuye significativamente hasta desaparecer a muy baja temperatura, indicando que

tiene lugar un estado  $S=0$ . Este hecho es característico de una interacción antiferromagnética intramolecular entre los dos estados triplete de los iones Ni(II) con un valor de espín total  $S=1$ . Para los complejos de cobre, el máximo aparece a mayores temperaturas que no aparecen en la gráfica, por lo que no se puede identificar. Tanto el continuo decrecimiento en la susceptibilidad magnética molar, como el máximo observado, son indicadores de la existencia de interacciones antiferromagnéticas relativamente fuertes entre ambos centros metálicos, siendo mayores en el cobre que en el níquel.

La interacción de intercambio intramolecular se puede representar para un complejo dinuclear  $S=1$  por el hamiltoniano de espín isotrópico  $H=-JS_A S_B$ , siendo  $J$  la constante de acoplamiento y  $S_A$  y  $S_B$  los espines que se acoplan ( $S_A=S_B=1$ ), modificada para tener en cuenta la contribución de los iones metálicos aislados:

$$\chi_m = (1 - \rho) \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1 + 5 \exp(2x)}{3 + 5 \exp(2x) + \exp(-x)} + \rho \frac{4Ng^2\beta^2}{3kT}$$

Se ha llevado a cabo el ajuste por mínimos cuadrados de todos los datos experimentales a través de la expresión teórica correspondiente da un valor de  $J$  para cada compuesto. En la **tabla 4.7** se muestran los mejores parámetros de ajuste obtenidos para minimizar el factor de fiabilidad  $R$ .

$$R = \sum [(\chi_m T)^{\text{exp}} - (\chi_m T)^{\text{cal}}]^2 / \sum [(\chi_m T)^{\text{exp}}]^2$$

Tabla 4.7. Ajustes magnéticos para los complejos 29-39.

Complejo	T-X <sub>max</sub>	C <sub>m</sub> (2Ni, cm <sup>3</sup> K/mol)	θ (K)	J (K)	g	R
29	45-50	2.60	-66.5	-27.2	2.19	1.6e <sup>-3</sup>
30	60-65	2.44	-79	-31.5	2.12	9.5e <sup>-4</sup>
31	75-80	2.38	-117	-47.2	2.08	4.0e <sup>-3</sup>
32	70-75	2.53	-106	-37.1	2.12	5.1e <sup>-4</sup>
33	50	2.61	-53	-28.1	2.245	2.8e <sup>-3</sup>
34	-	2.55	-84	-40.0	2.18	2.2e <sup>-4</sup>
35	60	2.65	-63	-30.1	2.25	3.5e <sup>-4</sup>
36	55	2.71	-62.5	-28.3	2.265	6.6e <sup>-4</sup>
37	45	2.50	-59.5	-28.9	2.18	3.9e <sup>-4</sup>
38	60	2.52	-73.5	-30.3	2.165	1.5e <sup>-3</sup>
39	-	2.56	-51.5	-31.7	2.215	2.7e <sup>-5</sup>

Para llevar a cabo el ajuste se asume que  $g_x=g_y=g_z=g$  y no se ha considerado el efecto del desdoblamiento a campo cero en el comportamiento magnético porque es de esperar que sea insignificante en el caso de una elevada estabilización del estado singlete fundamental, lo que quiere decir que  $-J \geq 20 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>36,37</sup>

Como se ha visto en el capítulo de introducción del presente trabajo, la modificación del ligando puente altera el valor del solapamiento entre los orbitales, lo que dependerá de la electronegatividad de los átomos implicados. Por tanto, al pasar del puente oxalato al puente oxamida o ditióxamida, cuyos átomos van siendo menos electronegativos y con orbitales p más difusos, la densidad electrónica está menos atraída por el propio átomo, lo que producirá una estabilización del orbital enlazante y, consecuentemente, desestabilización del antienlazante. Esto da lugar a un aumento del acoplamiento antiferromagnético que sigue el orden oxalato < oxamato < oxamida < ditióxamida. Este es el orden en que se observa que los complejos anteriores se acoplan antiferromagnéticamente y las constantes de acoplamiento siguen el orden 29 < 30 < 32 < 31.

Las gráficas experimentales (líneas de puntos) y teóricas (líneas azul para la  $\chi_{MT}$  y roja para  $\chi_M$ ) para los complejos dinucleares de níquel se muestran a continuación.

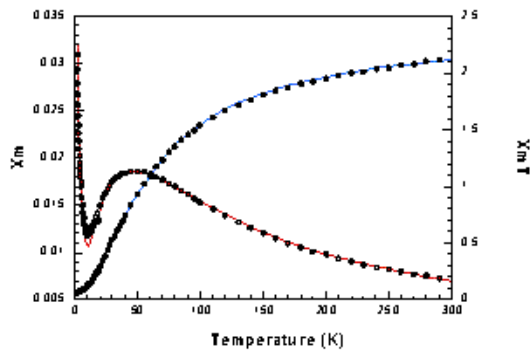


Fig. 4.20. Gráfica del complejo 29.

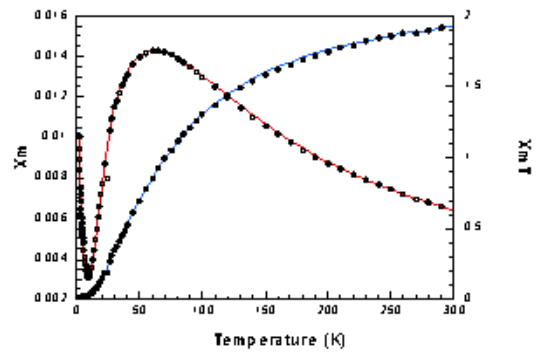


Fig. 4.21. Gráfica del complejo 30.

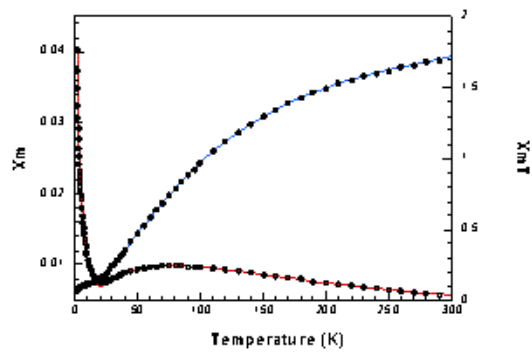


Fig. 4.22. Gráfica del complejo 31.

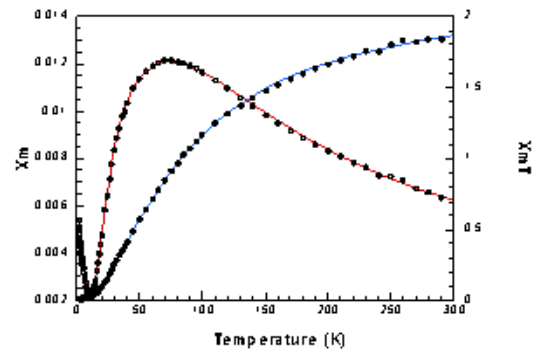


Fig. 4.23. Gráfica del complejo 32.

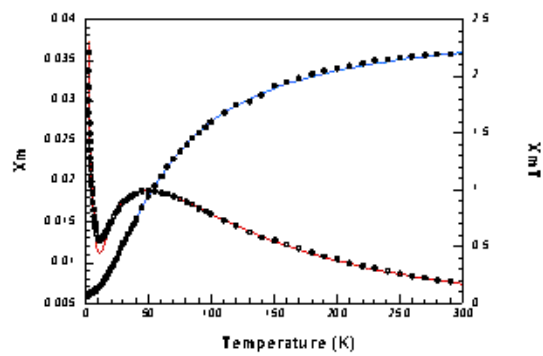


Fig. 4.24. Gráfica del complejo 33.

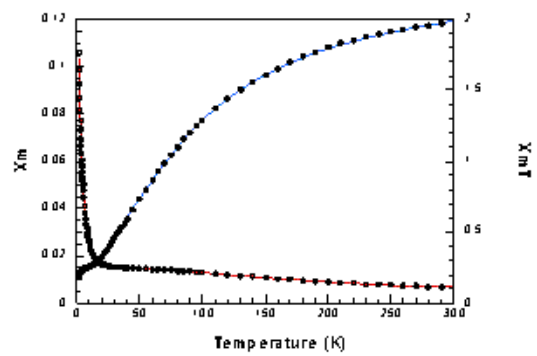


Fig. 4.25. Gráfica del complejo 34.

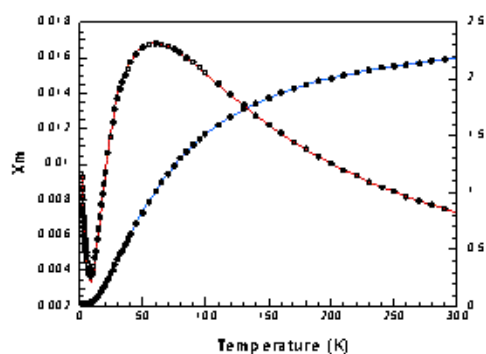


Fig. 4.26. Gráfica del complejo 35.

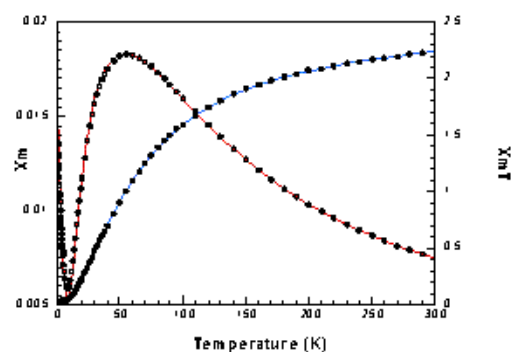


Fig. 4.27. Gráfica del complejo 36.

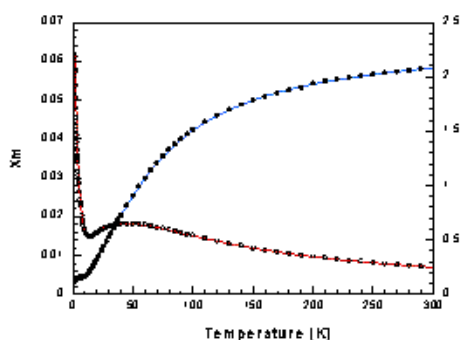


Fig. 4.28. Gráfica del complejo 37.

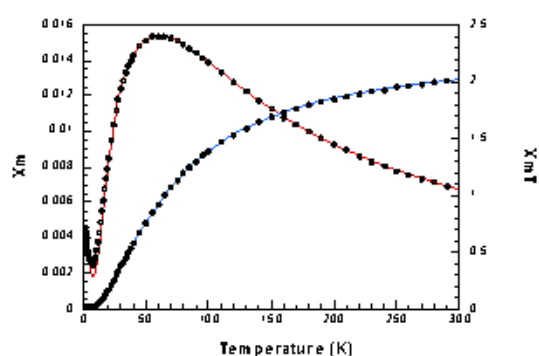


Fig. 4.29. Gráfica del complejo 38.

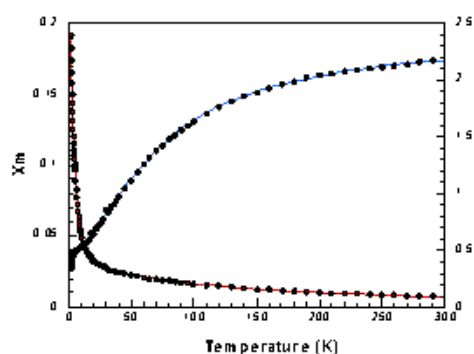


Fig. 4.30. Gráfica del complejo 39.

Como se puede apreciar, las curvas teóricas reproducen muy bien los aspectos más importantes de los datos experimentales; es decir, el comportamiento magnético de dímeros con interacciones fuertes, encontrándose los valores de  $J$  sobre  $-47.2$  y  $-28.1$  K para los complejos de níquel y entre  $-224$  y  $-315$  K para los de cobre, cuyos valores se encuentran en la *tabla 4.8*.

Tabla 4.8. Ajustes magnéticos para los complejos 40-50.

Complejo	Datos obtenidos	
	J (K)	g
40	-224	2.160
41	-268	2.13
42	--	--
43	-306	2.106
44	-265	2.14
45	-315	2.119
46	-258	2.132
47	-248	2.142
48	--	--
49	---	---
50	-280	2.122

Al igual que ocurría con los complejos de níquel, el orden de los acomplamientos es el esperado, de forma que oxalato < oxamato < oxamida, es decir, el complejo 40 < 41 < 43. Aunque los datos experimentales no han permitido ajustar la gráfica del complejo 42, podemos suponer que el valor de J será el siguiente en la secuencia anterior.

Las gráficas experimentales (líneas de puntos) y teóricas (líneas azul para la  $\chi_M T$  y roja para  $\chi_M$ ) para los complejos dinucleares de cobre son las siguientes.

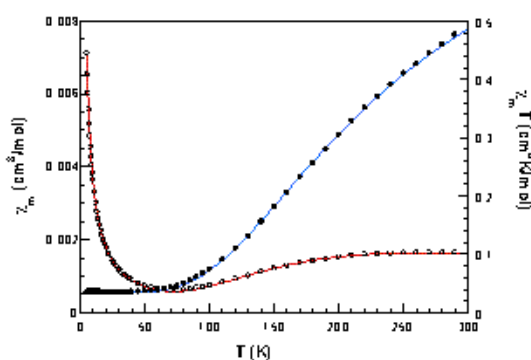


Fig. 4.31. Gráfica del complejo 40.

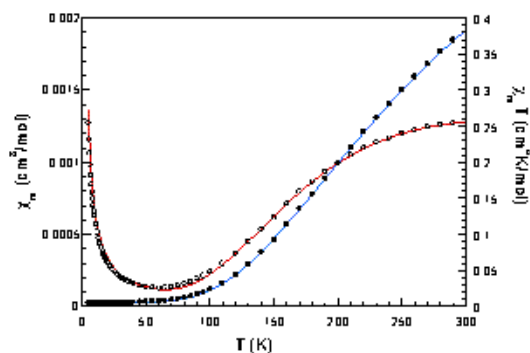


Fig. 4.32. Gráfica del complejo 41.

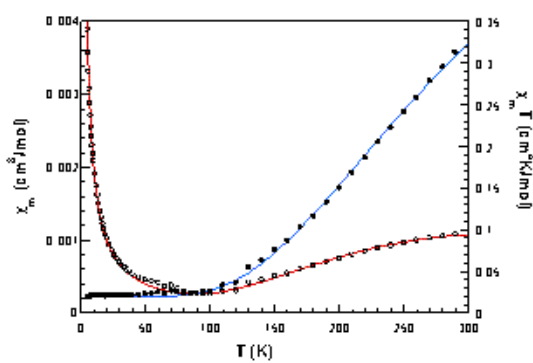


Fig. 4.33. Gráfica del complejo 43.

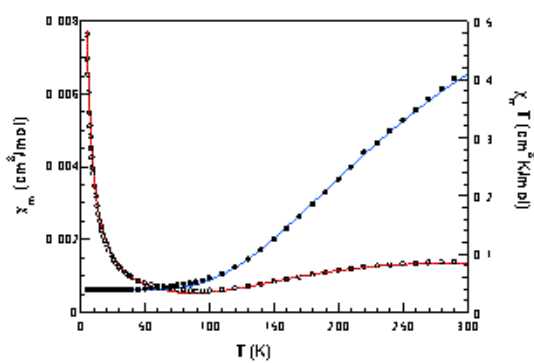


Fig. 4.34. Gráfica del complejo 44.

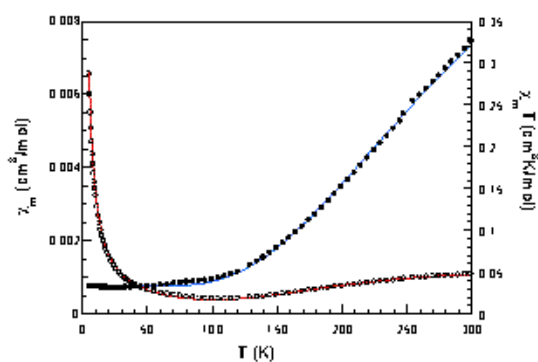


Fig. 4.35. Gráfica del complejo 45.

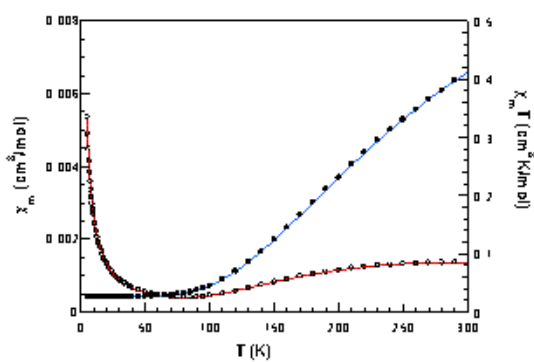


Fig. 4.36. Gráfica del complejo 46.

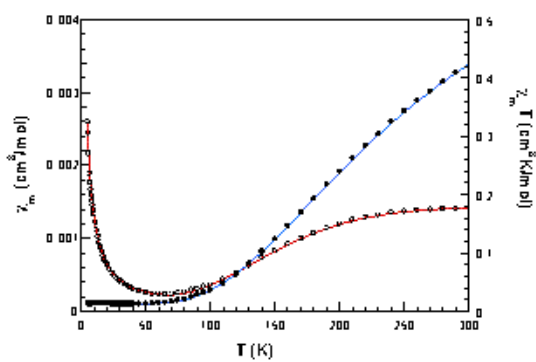


Fig. 4.37. Gráfica del complejo 47.

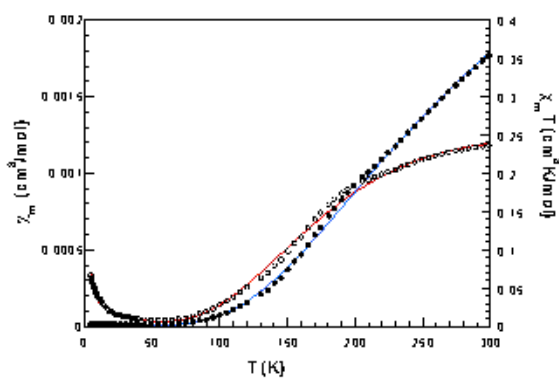


Fig. 4.38. Gráfica del complejo 50.

## IV.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) (a) Pei, Y.; Kahn, O.; Nakatani, K.; Coddjovi, E.; Mathoniere, C.; Sletten, J., *Journal of the American Chemical Society* **1991**; *113*, 6558-6564; (b) Nakatani, K.; Carriat, J. Y.; Journaux, Y.; Kahn, O.; Lloret, F.; Renard, J. P.; Pei, Y.; Sletten, J.; Verdaguer, M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**; *111*, 5739-5748; (c) Yu, P.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P.; Georges, R.; Gianduzzo, J. C.; Curely, J.; Qiang, X., *Inorganic Chemistry* **1988**; *27*, 47-53; (d) Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz, R.; Journaux, Y.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J., *Inorganic Chemistry* **1993**; *32*, 27-31; (e) Ruiz, R.; SurvilleBarland, C.; Journaux, Y.; Colin, J. C.; Castro, I.; Cervera, B.; Julve, M.; Lloret, F.; Sapina, F., *Chemistry of Materials* **1997**; *9*, 201-209; (f) Surville-Barland, C.; Ruiz, R.; Aukauloo, A.; Journaux, Y.; Castro, I.; Cervera, B.; Julve, M.; Lloret, F.; Sapina, F., *Inorganica Chimica Acta* **1998**; *278*, 159-169; (g) Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J., *Journal of the American Chemical Society* **1988**; *110*, 782-789; (h) Cadot, O.; Price, D.; Larionova, J.; Mathoniere, C.; Kahn, O.; Yakhmi, J. V., *Journal of Materials Chemistry* **1997**; *7*, 1263-1270.
- (2) Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**; *193-5*, 1069-1117.
- (3) Hofmann, K. A.; Ehrhardt, U., *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1913**; *46*, 1457-1466.
- (4) Rising, M. M.; Hicks, J. S.; Moerke, G. A., *Journal of Biological Chemistry* **1930**; *89*, 1-25.
- (5) Poddubnaya, N. A.; Gavrilov, N. I., *Zhurnal Obshchei Khimii* **1948**; *18*, 1848-1859.
- (6) Kuroda, Y.; Kato, M.; Sone, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1961**; *34*, 877-880.
- (7) Armendar.Px; Nakamoto, K., *Inorganic Chemistry* **1966**; *5*, 796-&.
- (8) Nonoyama, K. Doctoral Thesis, Gakushuin University, Tokyo, 1985.
- (9) (a) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Ohki, K.; Nonoyama, M., *Inorganica Chimica Acta-Articles* **1980**; *41*, 155-159; (b) Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; Fabretti, A. C.; Franchini, G. C., *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* **1984**; *86*, 169-172.
- (10) Sletten, J., *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1982**; *36*, 345-351.
- (11) (a) Sletten, J., *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1985**; *39*, 475-481; (b) Pei, Y.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Inorganic Chemistry* **1989**; *28*, 3170-3175.
- (12) Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A., *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1985**; *9*, 325-334.
- (13) Soto, L.; Garcia, J.; Escriva, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A., *Inorganic Chemistry* **1989**; *28*, 3378-3386.
- (14) Okawa, H.; Matsumoto, N.; Koikawa, M.; Takeda, K.; Kida, S., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**; 1383-1387.
- (15) Bour, J. J.; Birker, P.; Steggerd.Jj, *Inorganic Chemistry* **1971**; *10*, 1202-&.
- (16) Ojima, H.; Nonoyama, K., *Coordination Chemistry Reviews* **1988**; *92*, 85-111.
- (17) Sigel, H.; Martin, R. B., *Chemical Reviews* **1982**; *82*, 385-426.

- (18) (a) H. Ojima, K. N. R., **1972**; 26, 70; (b) Ojima, H., *Bull. Aichi Univ. Educ.* **1971**; 11 (*Natural Sci. Sect.*), 103.
- (19) Casellato, U.; Guerriero, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A., *Inorganica Chimica Acta* **1997**; 260, 1-9.
- (20) (a) Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Journaux, Y.; Philochelevisalles, M.; Jeannin, Y., *Inorganic Chemistry* **1989**; 28, 3702-3706; (b) Real, J. A.; Mollar, M.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Philochelevisalles, M., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1993**; 1483-1488.
- (21) Lloret, F.; Sletten, J.; Ruiz, R.; Julve, M.; Faus, J.; Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* **1992**; 31, 778-784.
- (22) Lloret, F.; Julve, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Ruiz, R.; Mollar, M.; Castro, I.; Bois, C., *Inorganic Chemistry* **1992**; 31, 2956-2961.
- (23) (a) Pople, J. A.; Nesbet, R. K., *Journal of Chemical Physics* **1954**; 27, 571; (b) Frisch, M. J.; Binkley, J. S.; Schlegel, H. B.; Raghavachari, K.; Melius, C. F.; R.L. Martin, R. L.; Stewart, J. J. P.; Bobrowicz, F. W.; Rohlfing, C. M.; Kahn, L. R.; Defrees, D. J.; Seeger, R.; Whiteside, R. A.; Fox, D. J.; Fluder, E. M.; Pople, J. A. *Gaussian 86*, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry, PA: Pittsburg, 1984.
- (24) (a) Collins, T. F., *Accounts of Chemical Research* **1994**; 27, 279 and references therein; (b) K. Nag, A. C., *Coordination Chemistry Reviews* **1980**; 33, 87.
- (25) Ojima, H.; Nonoyama, K., *Coordination Chemistry Reviews* **1980**; 92, 85.
- (26) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Nonoyama, M., *Inorganica Chimica Acta* **1976**; 20, 127.
- (27) (a) Bencini, A.; Vaira, M. D.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C., *Inorganic Chemistry* **1984**; 23, 1620; (b) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1986**; 25, 439.
- (28) (a) Chen, Z. N.; Tang, W. X.; Chen, J.; Zheng, P. J.; Chen, C. G.; Yu, K. B., *Polyhedron* **1994**; 13, 873-879; (b) Wei, P. R.; Jia, L.; Liu, C. R.; Han, Q.; Wei, G. C.; Gao, S., *Polyhedron* **1995**; 14, 441-444.
- (29) Chen, Z. N.; Zhang, H. X.; Yu, K. B.; Su, C. Y.; Kang, B. S., *Polyhedron* **1998**; 17, 1535-1540.
- (30) (a) Real, J. A.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; Philochelevisalles, M.; Bois, C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**; 3769-3773; (b) Chen, Z. N.; Qiu, J.; Wu, Z. K.; Fu, D. G.; Yu, K. B.; Tang, W. X., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**; 1923-1927; (c) Chen, Z. N.; Fu, D. G.; Yu, K. B.; Tang, W. X., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**; 1917-1921; (d) Sanz, J. L.; Cervera, B.; Ruiz, R.; Bois, C.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1996**; 1359-1366; (e) Chen, Z. N.; Wang, J. L.; Qiu, J.; Miao, F. M.; Tang, W. X., *Inorganic Chemistry* **1995**; 34, 2255-2255; (f) Chen, Z. N.; Qiu, J.; Tang, W. X.; Yu, K. B., *Inorganica Chimica Acta* **1994**; 224, 171-176; (g) DominguezVera, J. M.; Galvez, N.; Colacio, E.; Cuesta, R.; Costes, J. P.; Laurent, J. P., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1996**; 861-865.
- (31) Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Ruiz, R.; Castro, I.; Mollar, M.; Philochelevisalles, M., *Inorganic Chemistry* **1992**; 31, 784-791.
- (32) Bencini, A.; Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Franchini, G.; Gatteschi, D., *Inorganic Chemistry* **1986**; 25, 1063-1066.
- (33) Fabretti, A. C.; Giusti, A.; Albano, V. G.; Castellari, C.; Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1991**; 2133-2137.

- (34) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Costa, R.; Solans, X., *Inorganic Chemistry* **1992**; *31*, 2627-2633.
- (35) Santana, M. D.; Garcia, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Perez, J.; Liu, M.; Sanz, F.; Cano, J.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry* **2004**; *43*, 2132-2140.
- (36) Duggan, D. M.; Barefiel.Ek; Hendrick.Dn, *Inorganic Chemistry* **1973**; *12*, 985-991.
- (37) Demunno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Derory, A., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1993**; 1179-1184.
- (38) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**; 1349-1356.
- (39) Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E., *Chemistry-a European Journal* **1998**; *4*, 476-484.
- (40) Santana, M. D.; Garcia, G.; Vicente-Hernandez, C.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**; *693*, 2009-2016.
- (41) (a) Kahn, O., In *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993; (b) Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* **1990**; *29*, 4500; (c) Girerd, J. J.; Kahn, O.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem* **1980**; *19*, 274; (d) Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, O., *Inorganic Chemistry* **1983**; *22*, 368; (e) Gleizes, A.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Solans, X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**; 3209; (f) Oshio, H.; Nagashima, U., *Inorganic Chemistry* **1992**; *31*, 3295; (g) De Munno, G.; Julve, M.; Nicoló, F.; Lloret, F.; Faus, J.; Ruiz, R.; Sinn, E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**; *32*, 613; (h) Zelentsov, V. V.; Chanturiya, L. M.; Pitskhalava, N. I., *Koord. Khim.* **1978**; *4*, 764; (i) Ribas, J.; Monfort, M.; Díaz, C.; Solans, X., *An. Quím* **1988**; *84*, 186; (j) Battaglia, L. P.; Bianchi, A.; A., B. C.; García-España, E.; Micheloni, M.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **1988**; *27*, 4174; (k) Bencini, A.; Bianchi, A.; García-España, E.; Jeannin, Y.; Julve, M.; Marcelino, V.; Philoche-Levisalles, M., *Inorganic Chemistry* **1990**; *29*, 963; (l) Yamada, K.; Fukuda, Y.; Kawamoto, T.; Kushi, Y.; Mori, W.; Unuora, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**; *66*, 2758; (m) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Jaud, J.; Raynaud, B., *Inorganica Chimica Acta* **1994**; *216*, 139; (n) S., C., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr* **1959**; *82*, 50; (o) Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Solans, X.; Journaux, Y.; Morgenstern-Badarau, I., *Inorganic Chemistry* **1990**; *29*, 2232; (p) Decurtins, S.; Schmalte, H. W.; Schneuwly, P.; Oswald, H. R., *Inorganic Chemistry* **1993**; *32*, 1888; (q) Mathonière, C.; Carling, S. G.; Yusheng, D.; Day, P. J., *Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**; 1551; (r) Verdaguer, M. Ph. D. Thesis. University of Paris-Sud, Orsay, 1984; (s) Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bonvoisin, J.; Corbella, M.; Vitols, S. E.; Girerd, J. J., *Journal of the American Chemical Society* **1988**; *110*, 7398; (t) Deguenon, D.; Bernardelli, G.; Tuchagues, J. P.; Castan, P., *Inorg. Chem.* **1990**; *29*, 3031; (u) Munno, D.; Ruiz, R.; Lloret, F.; Faus, J.; Sessoli, R.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **1995**; *34*, 408; (t) Kahn, M. I.; Chang, Y. D.; Chen, Q.; Salta, J.; Lee, Y. S.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J., *Inorganic Chemistry* **1994**; *33*, 6340.
- (42) Kahn, O., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**; *24*, 834.
- (43) Felthouse, T. R.; Laskowski, E. J.; Hendrickson, D. N., *Inorganic Chemistry* **1977**; *16*, 1077.
- (44) Julve, M.; Verdaguer, M.; Charlot, M. F.; Claude, R., *Inorganica Chimica Acta* **1984**; *82*, 5.
- (45) (a) Verdaguer, M.; Julve, M.; Michalowicz, A.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1983**; *22*, 2624; (b) Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1989**; *28*, 100; (c) Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiwa, N.; Hashimoto,

- Y.; Okawa, H., *Journal of the American Chemical Society* **1992**; *114*, 6974; (d) Ohba, M.; Tamaki, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H., *Inorganic Chemistry* **1993**; *32*, 5385; (e) Decurtins, S.; Schmalte, H. W.; Oswald, H. R.; Linden, A.; Enslin, J.; Güttlich, P.; Hauser, A., *Inorganica Chimica Acta* **1994**; *216*, 65; (f) Cortés, R.; Urtiaga, M. K.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Inorganica Chimica Acta* **1994**; *33*, 829; (g) Van Kralingen, C. G.; Van Ooijen, J. A. C.; Reedijk, J., *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **1978**; *3*, 90.
- (46) (a) Julve, M.; Faus, J.; Verdaguer, M.; Gleizes, A., *Journal of the American Chemical Society* **1984**; *106*, 8306; (b) Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; O., P.-L., *Inorganic Chemistry* **1984**; *23*, 3808.
- (47) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1985**; *24*, 4063.
- (48) (a) Chauvel, C.; Girerd, J. J.; Jeannin, Y.; Kahn, O.; Lavigne, G., *Inorganic Chemistry* **1979**; *18*, 3015; (b) Veit, R.; Girerd, J. J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y.; El Murr, N., *Inorg. Chem* **1984**; *23*, 4448; (c) Gleizes, A.; Verdaguer, M., *Journal of the American Chemical Society* **1984**; *106*, 3727; (d) Veit, R.; Girerd, J. J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y., *Inorganic Chemistry* **1986**; *25*, 4175; (e) Mitsumi, M.; Okawa, H.; Sakiyama, H.; Ohba, M.; Matsumoto, N.; Kurisaki, T.; Wakita, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**; 2991.
- (49) Vicente, R.; Ribas, J.; Alvarez, S.; Seguí, A.; Solans, X.; Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* **1987**; *26*, 4004.
- (50) (a) Ribas, J.; Garcia, A.; Costa, R.; Monfort, M.; Alvarez, S.; Zanchini, C.; Solans, Y.; Domenech, M. V., *Inorganic Chemistry* **1991**; *30*, 841; (b) Albano, V. G.; Castellari, C.; Fabretti, A. C.; Giusti, A., *Inorganica Chimica Acta* **1992**; *191*, 213; (c) Lloret, F.; Journaux, Y.; Julve, M., *Inorganic Chemistry* **1990**; *29*, 3967.
- (51) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R., "Determinación estructural de compuestos orgánicos". Masson: Barcelona, 2003; c
- (52) Ribas, J., *Química de Coordinación*. Ed. Omega, Ed. Universitat de Barcelona: 2000.
- (53) (a) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011; (b) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1993**; *115*, 5496-5508.
- (54) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; Sanchez, G.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**; *1*, 267-269.
- (55) Matsunaga, Y.; Fujisawa, K.; Ibi, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K., *Inorganic Chemistry* **2005**; *44*, 325-335.

# **CAPÍTULO V**

## **Complejos luminiscentes de Ni(II) y derivados de la 8-hidroxiquinoleína**



## V. 1. INTRODUCCIÓN

### V.1.1. OBJETIVOS

En este capítulo nos planteamos sintetizar nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado con propiedades luminiscentes, de los que no se han encontrado muchos datos en la bibliografía. Por ello, nos pareció interesante poder obtener complejos de estas características y evaluar los factores que afectan a la emisión. En aquellos casos de los que se dispongan estructuras cristalinas se realizarán cálculos teóricos mediante la Teoría del Funcional de Densidad.

### V.1.2. COMPLEJOS LUMINISCENTES DE NÍQUEL(II) CONTENIENDO DERIVADOS DE LA 8-HIDROXIQUINOLEÍNA

La 8-hidroxiquinoleína (*8-hq*) es uno de los quelatos más importantes para los iones metálicos, encontrándose destacables aplicaciones en una gran variedad de investigaciones en las que están implicados complejos metálicos.<sup>1</sup> Una propiedad interesante que hace a la *8-hq* incluso más atractiva como quelato es que su fluorescencia se ve modificada por la unión a metales.<sup>2</sup> De este modo, la *8-hq* se ha usado en gran medida para la construcción de sensores químicos fluorescentes para la detección de iones metálicos de interés biológico y/o medioambiental.<sup>3-5</sup> Los complejos metálicos luminiscentes de metales de transición  $d^8$  están siendo muy estudiados actualmente, tanto desde el punto de vista teórico<sup>6</sup> como desde sus posibles aplicaciones.<sup>7</sup> En este contexto, metales tales como Pt(II)<sup>5</sup> o Pd(II)<sup>4</sup> ocupan una notable posición, incluso cuando la mayoría de los sistemas conteniendo paladio emiten únicamente a bajas temperaturas.<sup>8</sup> La estrategia general para permitir la emisión de compuestos de Pt<sup>II</sup> se basa en aumentar la energía del estado  $d-d$  mediante la introducción de ligandos ciclotalantes de campo fuerte; sin embargo, otra alternativa podría ser la generación de estados excitados de baja energía, como por ejemplo, localizados en un ligando el cual no podría ser desactivado por un estado  $d-d$ . Los

ligandos tipo quinolinato han sido ampliamente utilizados para producir complejos luminiscentes de complejos metálicos, emitiendo desde un estado excitado singlete o triplete de transferencia de carga intraligando (*ILCT*) localizado en el quinolinato. Dicho estado excitado se forma cuando el orbital molecular ocupado de más alta energía (*HOMO*), se localiza en el anillo de fenolato, mientras que el orbital desocupado de menor energía (*LUMO*), se encuentra en el anillo piridilo del ligando quinolinato. Sin embargo, muchos de los complejos de Pd(II) emiten a baja temperatura<sup>4,8</sup> y solo se conocen dos ejemplos de Ni(II).<sup>9,10</sup>

Con la intención de expandir este área de la química, y estudiar posibles aplicaciones, hemos seleccionado, como en anteriores capítulos el tris(3,5-dimetilpirazolil)borato (*Tp\**) como ligando auxiliar para el níquel(II), y así estudiar su reactividad hacia ligandos derivados de la 8-hidroxiquinoleína. El ligando hidrottris(pirazolil)borato<sup>11</sup> se usa ampliamente para el diseño de moléculas funcionales, catálisis de síntesis asimétrica, química biomimética y dispositivos electrónicos moleculares.<sup>9,12</sup> Los ligandos hidrottris(pirazolil)borato *Tp* y *Tp\**, menos impedidos, poseen una enorme tendencia a formar complejos inertes tipo sandwich del tipo. Sin embargo, en este capítulo se muestra la síntesis de complejos mononucleares “half-sandwich” de níquel(II) conteniendo el ligando hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato (*Tp\**) y los ligandos derivados de la 8-hidroxiquinoleína, así como determinaciones estructurales de estas especies en estado sólido y sus propiedades espectroscópicas en disolución. Además, se ha podido estudiar el efecto de los sustituyentes de quinolinato en los espectros electrónicos de absorción y de emisión tanto en estado sólido como en disolución, para lo que se han realizado estudios de *TD-DFT* (cálculos dependientes del tiempo basados en la teoría del funcional de densidad).

## V. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

El hidroxocomplejo de níquel(II)  $[Ni(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  reacciona con los derivados de la 8-hidroxiquinoleína en relación molar 1:2, teniendo lugar una reacción ácido-base con pérdida de una molécula de agua por desprotonación de los ligandos. Los

correspondientes aniones generados se coordinan como ligandos bidentados dando lugar a los complejos mononucleares en los que el átomo de níquel se encuentra en un entorno pentacoordinado, por estar unidos a los tres átomos de nitrógeno de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato, a un átomo de oxígeno y otro de nitrógeno.

### V.2.1. LIGANDOS COMERCIALES

El grupo hidroxilo del ligando derivado de la 8-hidroxiquinoleína, al desprotonarse, origina el anión quinolinato correspondiente que se coordinará por los átomos de nitrógeno y de oxígeno debido a la formación de las siguientes formas resonantes:

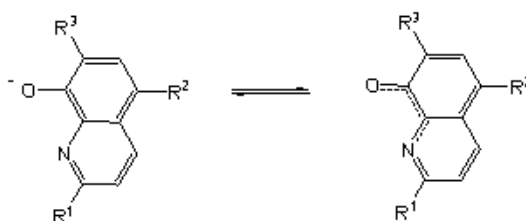


Fig. 5.1. Estructuras resonantes

### V.2.2. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Los hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinado han sido usados como compuestos de partida versátiles para la preparación una gran variedad de complejos inorgánicos,<sup>13</sup> ya que son capaces de conducir al proceso de condensación con ligandos orgánicos próticos ( $Ni-OH + H-A \rightarrow Ni-A + H_2O$ ). Por medio de este método sintético, ha sido descrita la preparación de complejos pentacoordinados de níquel(II) conteniendo ésteres de fosfato puente usando el hidroxocomplejo  $[Ni(Tp^*)(\mu-OH)]_2$ .<sup>14</sup> Con la finalidad de explorar la reactividad de este complejo hacia ligandos ácidos orgánicos con propiedades fotofísicas, hemos llevado a cabo la reacción de  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  frente a 8-hidroxiquinolinas sustituidas para preparar complejos mononucleares  $[NiTp^*(N,O-2,5,7-R^1,R^2,R^3-8-hq)]$ , via reacción ácido-base como se muestra en la **figura 5.2**.

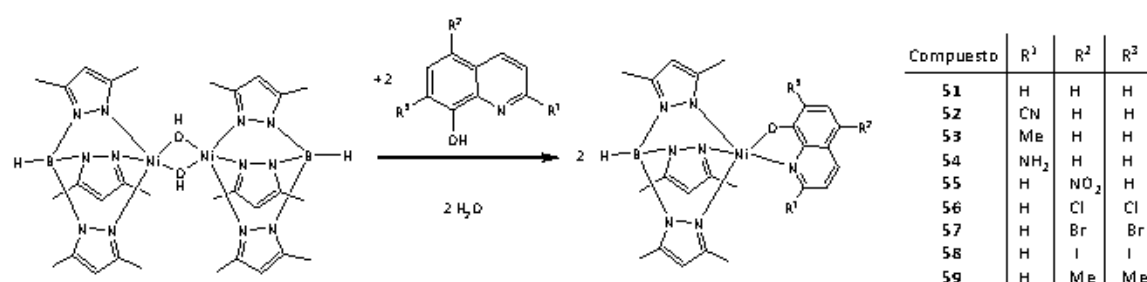


Fig. 5.2. Síntesis de complejos luminiscentes de Ni(II) pentacoordinado.

### V. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Los nuevos complejos han sido caracterizados por espectrometría de masas *TOF*, técnicas espectroscópicas (*IR*, *UV-visible*, <sup>1</sup>*H-RMN*) y difracción de rayos X. Posteriormente comentaremos los resultados obtenidos por *DFT* y sus propiedades luminiscentes.

#### V.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la *tabla 5.1* se recogen los resultados del análisis elemental de *C*, *H*, *N* y *S* los cuales coinciden con los calculados para dichas estequiometrías, así como los datos de espectrometría de masas obtenidos para los nuevos complejos. En todos los espectros *TOF* se observa el pico correspondiente al ion molecular.

Tabla 5.1. Datos analíticos y masas de los quinolinato complejos.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>			<i>TOF-MS</i> ( <i>m/z</i> ) (+)
	C	H	N	
51 [NiTp*( <i>N,O</i> -8-hq)]	57.11 (57.65)	5.37 (5.64)	19.33 (19.61)	500.1885
52 [NiTp*( <i>N,O</i> -2-CN-8-hq)]	56.60 (57.19)	4.96 (5.18)	20.99 (21.34)	525.1837
53 [NiTp*( <i>N,O</i> -2-Me-8-hq)]	57.64 (58.41)	5.96 (5.88)	18.84 (19.07)	557.2742
				[M + HCOOH]
54 [NiTp*( <i>N,O</i> -2-NH <sub>2</sub> -8-hq)]	55.73 (55.97)	5.68 (5.68)	21.76 (21.28)	515.2003
55 [NiTp*( <i>N,O</i> -5-NO <sub>2</sub> -8-hq)]	51.91 (52.89)	5.18 (4.99)	19.85 (20.56)	545.1730
56 [NiTp*( <i>N,O</i> -5,7-Cl <sub>2</sub> -8-hq)]	50.72 (50.67)	4.42 (4.61)	17.17 (17.23)	568.1105
57 [NiTp*( <i>N,O</i> -5,7-Br <sub>2</sub> -8-hq)]	43.90 (43.82)	3.54 (3.98)	14.73 (14.90)	658.0069
58 [NiTp*( <i>N,O</i> -5,7-I <sub>2</sub> -8-hq)]	38.31 (38.34)	2.88 (3.49)	12.89 (13.04)	751.9817
59 [NiTp*( <i>N,O</i> -5,7-Me <sub>2</sub> -8-hq)]	58.86 (59.13)	6.29 (6.11)	18.48 (18.57)	528.2198

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis; <sup>b</sup> Matriz utilizada: MeOH/HCOOH.

A modo de ejemplo, se muestra en la **figura 5.3** el espectro de masas del complejo **57** en el que se puede identificar el pico que corresponde al ion molecular.

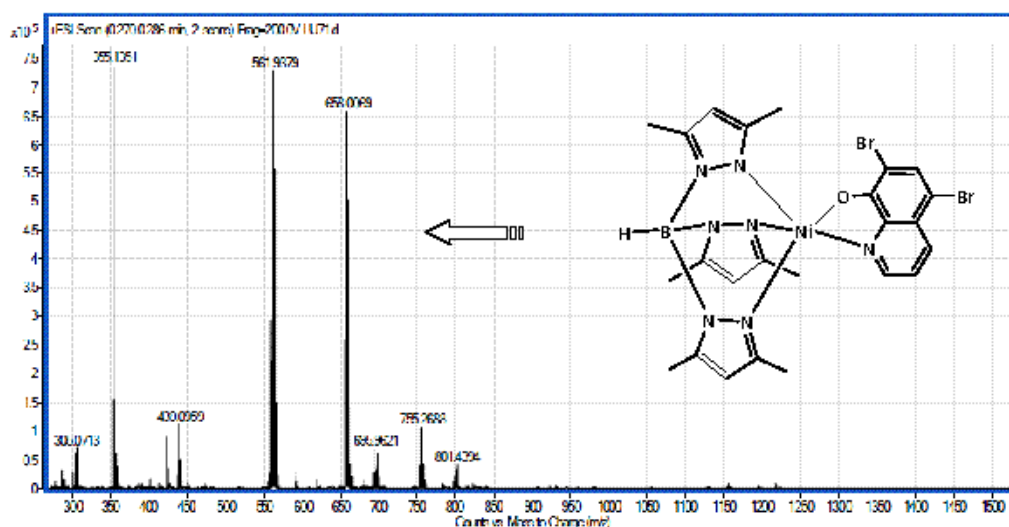


Fig. 5.3. Espectro de masas (TOF)  $[NiTp^*(N,O-5,7-Br_2-8-hq)]$  en acetonitrilo.

### V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En todos los casos se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(OH)$  presente en el producto de partida, así como la aparición de las nuevas bandas correspondientes al ligando entrante.

Tabla 5.2. Datos de IR ( $cm^{-1}$ )<sup>a</sup> de los complejos 51-59.

Complejo	Ligando Tp*		Ligandos bidentados			
	$\nu[B-H]$	$\nu[C=N]$	$\nu[C=C]$	$\nu[C=N]$	$\nu[C=O]$	Otras
51	[NiTp*(N,O-8-hq)]	2504 1545	1596 1574	1280	1468, 1323, , 1111, 819, 772, 513	
52	[NiTp*(N,O-2-CN-8-hq)]	2510 1545	1602 1590	1305	2230 (C=N), 1110, 838, 744, 750, 547, 503	
53	[NiTp*(N,O-2-Me-8-hq)]	2508 1545	1564 1506	1280	1112, 824, 805, 792, 767, 747, 610, 517, 509	
54	[NiTp*(N,O-2-NH <sub>2</sub> -8-hq)]	2505 1545	1622 1571	1274	3395 (NH <sub>2</sub> ), 1511, ,1108, 817, 805, 769, 609, 519	
55	[NiTp*(N,O-5-NO <sub>2</sub> -8-hq)]	2511 1543	1600 1565	1272	1511 (NO <sub>2</sub> ), , 1414, 1253, 1135, 806, 791, 775, 578	
56	[NiTp*(N,O-5,7-Cl <sub>2</sub> -8-hq)]	2528 1544	1556 1488	1247	1231, 1111, , 889, 805, 750, 671, 595	
57	[NiTp*(N,O-5,7-Br <sub>2</sub> -8-hq)]	2518 1547	1585 1566	1178	1108, 943, 866, 806, 774, 747, 668, 577	
58	[NiTp*(N,O-5,7-I <sub>2</sub> -8-hq)]	2516 1547	1558	1253	1113, 666, 565	
59	[NiTp*(N,O-5,7-Me <sub>2</sub> -8-hq)]	2516 1546	1567 1496	1325	1132,891, 808, 773, 740, 670, 611	

<sup>a</sup> Dispersión en número.

Las bandas características del anillo de pirazol aparecen entre  $1543\text{-}1547\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , y las vibraciones de tensión  $\nu(\text{B}-\text{H})$  de los ligandos tris(pirazolil)borato<sup>15</sup> en el rango  $2504\text{-}2528\text{ cm}^{-1}$ .

Respecto a las bandas características de los nuevos ligandos, se observan las de tensión del anillo aromático del quinolinato entre  $1600$  y  $1556\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de  $1511\text{-}1305\text{ cm}^{-1}$  aparecen una o dos bandas agudas que corresponden a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , y las del grupo  $\nu(\text{C}\text{O})$  en el rango de  $1325\text{-}1178\text{ cm}^{-1}$ .

También se observa una banda entre  $671\text{-}666\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{Br})$  o  $\nu(\text{C}-\text{I})$ . En el cianoderivado aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$   $2230$  y en el nitroderivado dos bandas a  $1511$  y  $1253\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{NO}_2)$  asimétrica y simétrica, respectivamente.

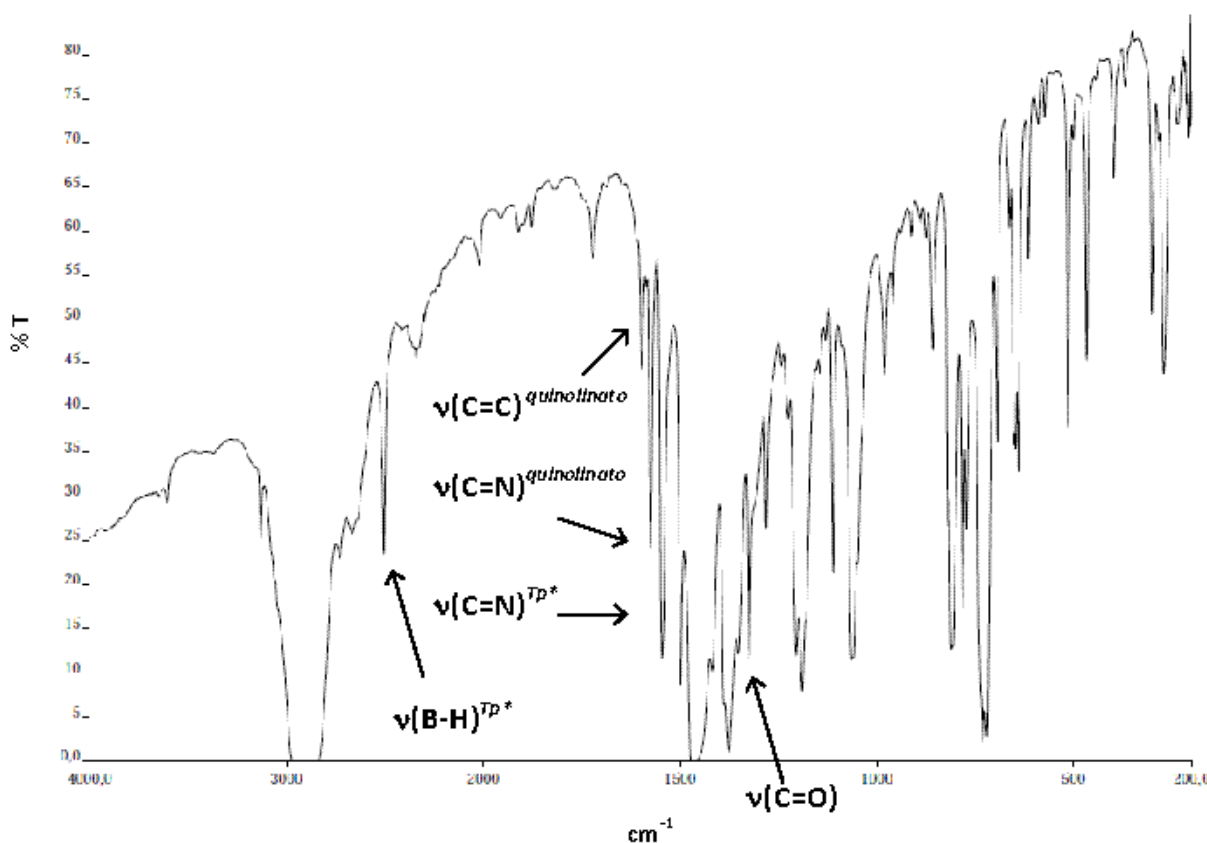


Fig. 5.4. Espectro IR de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})]$  en nujol.

### V.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Los espectros de ultravioleta-visible de las disoluciones en cloroformo de los nuevos complejos se realizaron a una concentración de  $10^{-3}$  M para registrar la banda de menor intensidad y a  $10^{-5}$  M para el resto, y se recogen en la **tabla 5.3**.

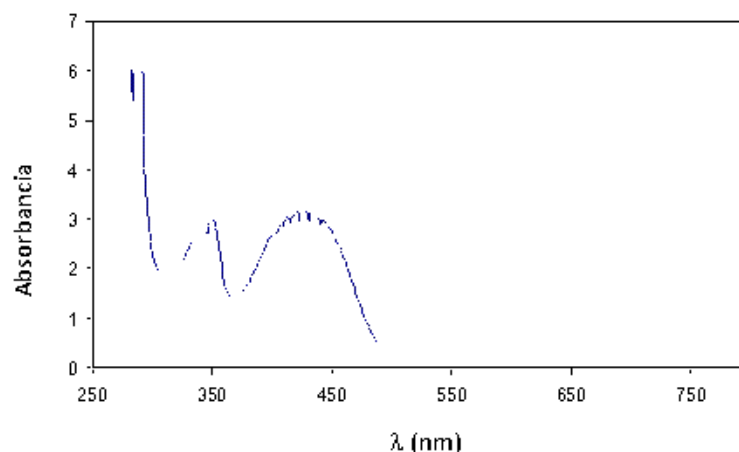


Fig. 5.5. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 57 a la concentración de  $10^{-3}$  M.

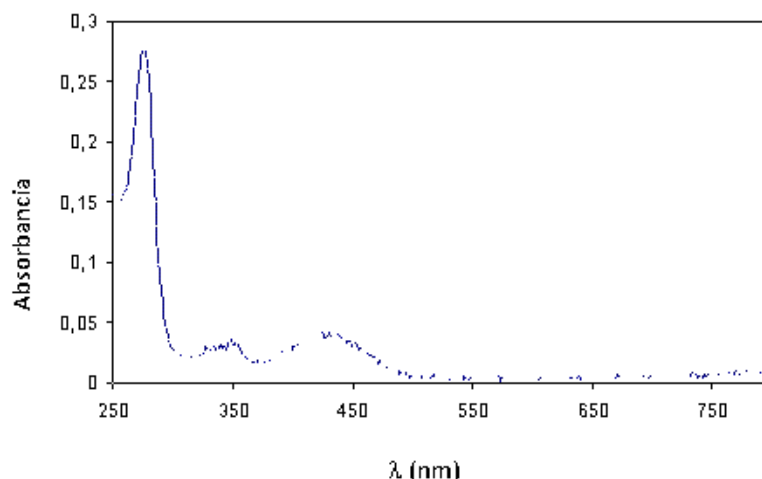


Fig. 5.6. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 57 a la concentración de  $10^{-5}$  M.

Los espectros electrónicos de estos complejos confirman el entorno pentacoordinado del níquel(II) debido a la aparición de las bandas correspondientes a las transiciones permitidas por el espín y centradas en el metal (MC) en rango de los 585-667 nm, con coeficientes de extinción molar en el rango  $43\text{-}154\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , y a una longitud de onda comprendida entre 419-454 nm, con absorptividades molares del orden

de 1410 - 21583 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. También son características de estos compuestos dos bandas más intensas en la región del UV-visible cercano debidas a transferencia de carga y transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  centradas en el ligando quinolinato.

Tabla 5.3. Datos de UV-Visible de los complejos 51-58 en CHCl<sub>3</sub>.

COMPLEJO	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) nm
51 [NiTp*(N,O-8-hq)]	267 (24720), 336 (2490), 423 (2510), 611 (120) <sup>a</sup>
52 [NiTp*(N,O-2-CN-8-hq)]	258 (24230), 284 (24450), 355 (1720), 479 (1410), 645 (49) <sup>a</sup>
53 [NiTp*(N,O-2-Me-8-hq)]	240 (25740), 269 (22650), 419 (2330), 667 (43) <sup>a</sup>
54 [NiTp*(N,O-2-NH <sub>2</sub> -8-hq)]	281 (27090), 410 (2050), 630 (50) <sup>a</sup>
55 [NiTp*(N,O-5-NO <sub>2</sub> -8-hq)]	267 (17750), 347 (6158), 442 (21583), 598 (117) <sup>a</sup>
56 [NiTp*(N,O-5,7-Cl <sub>2</sub> -8-hq)]	274 (37220), 351 (2860), 440 (3640), 615 (120) <sup>a</sup>
57 [NiTp*(N,O-5,7-Br <sub>2</sub> -8-hq)]	243 (14570), 275 (27523), 350 (3288), 430 (4075), 615 (99) <sup>a</sup>
58 [NiTp*(N,O-5,7-I <sub>2</sub> -8-hq)]	241 (20280), 275 (27810), 354 (3110), 432 (3980), 605 (105) <sup>a</sup>
59 [NiTp*(N,O-5,7-Me <sub>2</sub> -8-hq)]	275 (26240), 348 (2150), 454 (2460), 585 (154) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Concentración 10<sup>-3</sup> M.

Las bandas observadas, como en complejos anteriores, se asignan a las transiciones  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3E_1(F)$  y  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2, {}^3E(P)$ , respectivamente.<sup>16</sup> Tanto los valores de longitud de onda, como los de absortividad molar, son consistentes con el entorno de coordinación pentacoordinado para el átomo de níquel(II) y se comentarán más adelante junto con la luminiscencia.<sup>17</sup>

Respecto a los espectros de absorción, los espectros electrónicos de los 8-hidroxi-quinolinato complejos se caracterizan generalmente por dos absorciones (intraligando)  $\pi\pi^*$  entre 300 y 500 nm.<sup>18</sup> La banda que aparece a menor longitud de onda, entre 300 y 350 nm, se asigna a la transición  $\pi\pi^*$  del sistema de anillos aromáticos del ligando 8- hidroxiquinolinato. La banda de mayor longitud de onda también se atribuye a una transición  $\pi\pi^*$ , que se asocia a la transferencia de carga de los pares solitarios del fenolato dador a los orbitales  $\pi^*$  de la piridina aceptora.

La energía de esta transición de transferencia de carga intraligando (*ILCT*) depende en gran medida del metal, de su estado de oxidación, de ligandos adicionales y de la polaridad del disolvente.

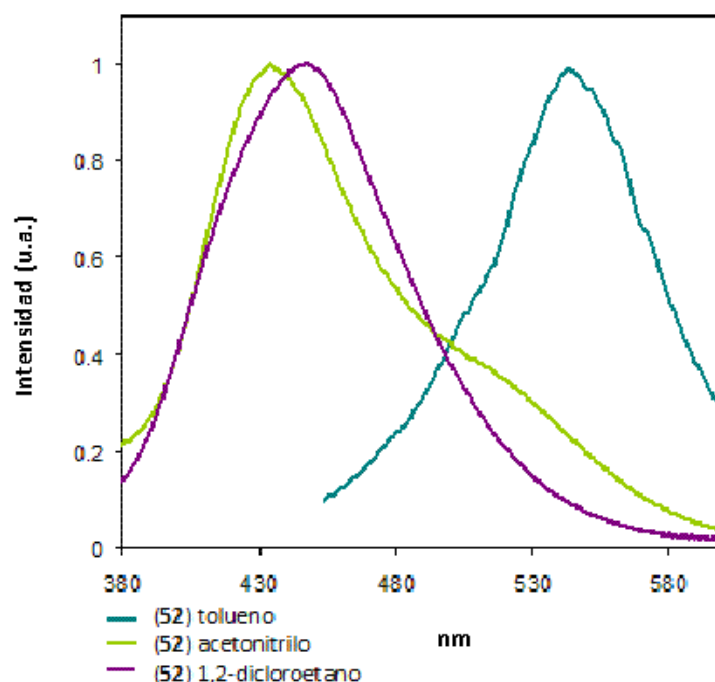


Fig. 5.7. Espectro de emisión del complejo 52 en disolución a temperatura ambiente.

Para todos los complejos, las bandas de absorción se encuentran entre 320 y 355 nm, y tienen coeficientes de extinción entre  $2000$  - $3500$   $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , asignándose a la transición  $\pi\pi^*$ , y la absorción a 400-480 nm a la transición *ILCT*. Puesto que estas bandas cubren una parte considerable del espectro, es difícil identificar las absorciones de origen diferente en esta región de longitudes de onda, concretamente, las absorciones centradas en el metal *CT* podrían estar solapadas con las bandas *IL* del hidroxiquinolinato. Además, la presencia de una banda de poca intensidad entre 585-667 nm con coeficientes de extinción desde  $120$   $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  es característica de todos los espectros, se asigna a una transición *MC* permitida por el espín y es consistente con la geometría pentacoordinada alrededor de níquel(II).<sup>16</sup>

Generalmente, la luminiscencia de los quinolinato complejos se origina desde el estado de *ILCT* del quinolinato.<sup>19</sup> Además, las modificaciones en el ligando quinolinato originan cambios en las longitudes de onda de emisión de los complejos correspondientes.

#### V.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

Todos los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de los complejos exhiben señales relativamente agudas en disolución de cloroformo deuterado que abarcan desde las 150 a -20 ppm. Dichos espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de los complejos 51-59 han sido asignados conforme a nuestros estudios previos de complejos de níquel(II) paramagnético,<sup>20</sup> en los que se considera tanto el desplazamiento químico como la integración relativa, así como las señales cruzadas de los picos *COSY*.

Como ejemplo representativo, se discute el proceso de asignación de las resonancias del espectro obtenido para el complejo  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})]$  (59) (figura 5.8).

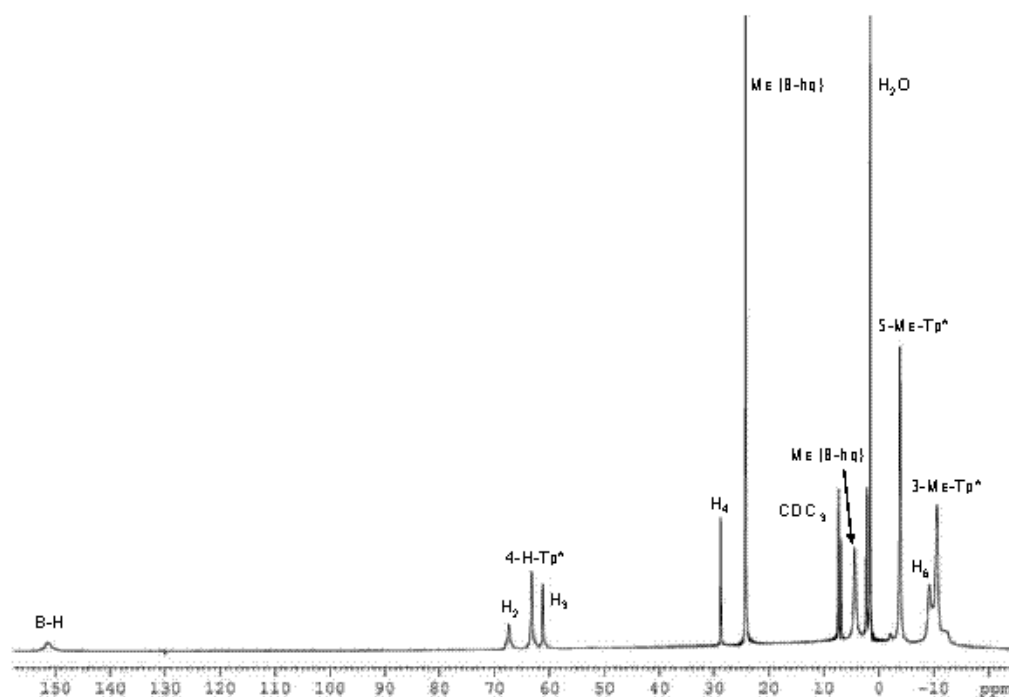


Fig. 5.8.  $^1\text{H-NMR}$  del complejo 59 (en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente).

En el espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del complejo **59**, el pico que aparece a mayor desplazamiento químico (151.3 ppm) corresponde a la integración de un protón y podría ser asignado al *HB* del ligando *Tp*\*. El siguiente pico, también a campo bajo (63.2 ppm), integra a 3 protones y se asignó al protón 4 de los anillos de pirazol del ligando *Tp*\*, de acuerdo con los desplazamientos observados de los protones 4-H del anillo de pirazol en otros complejos del tipo  $\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{R1,R2}})$ .<sup>21,22</sup> En todos los casos, los brazos de *Tp*\* son magnéticamente equivalentes en disolución. En general, los protones más cercanos al ion níquel sufren el mayor desplazamiento químico, así como el mayor ensanchamiento de las líneas. Así pues, los protones 4-H de los anillos de pirazol se observan a mayor desplazamiento químico, entre 62-68 ppm. Esta tendencia es general para los complejos que contienen ligando hidrottris(pirazolil)borato.<sup>22</sup> Los protones de los grupos metilo cercanos al átomo de boro (5-*Me*) se observan entre -3.2 y -5.0 ppm. Sin embargo, las señales de los protones de los 3-*Me*, que están cerca del ion níquel son anchas y desplazadas respecto a sus posiciones diamagnéticas entre -9.2 y -11.1 ppm. La asignación de las señales de los protones del quinolinato viene de la utilización de técnicas bidimensionales de RMN. Se registró un espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY de **51** a 20 °C y se observó que muestra señales cruzadas entre las resonancias a 59.0, 25.0 y 14.2 ppm (Figura 5.9). Dichas señales pueden ser asignadas a los protones  $H_3$ ,  $H_4$  y  $H_5$ , respectivamente.

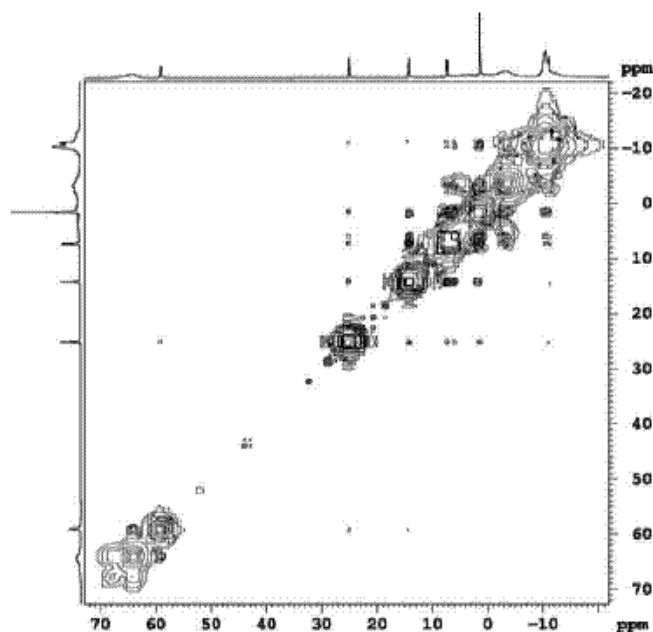


Fig. 5.9. Porción del espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY del complejo **51** (en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a 20 °C). Se muestra la región relevante para la asignación de las resonancias de los protones de quinolinato.

El espectro COSY de **51** también muestra señales cruzadas entre las resonancias a 64.3 y 59.0 ppm, las cuales son asignadas a los protones  $H_2$  y  $H_3$ , respectivamente. Además, se observan señales cruzadas entre las resonancias a -2.1 y -10.9 ppm que se asignan a los protones  $H_6$  y  $H_7$ , respectivamente. Todas las asignaciones son consistentes con el espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY de los complejos **58** y **59**.

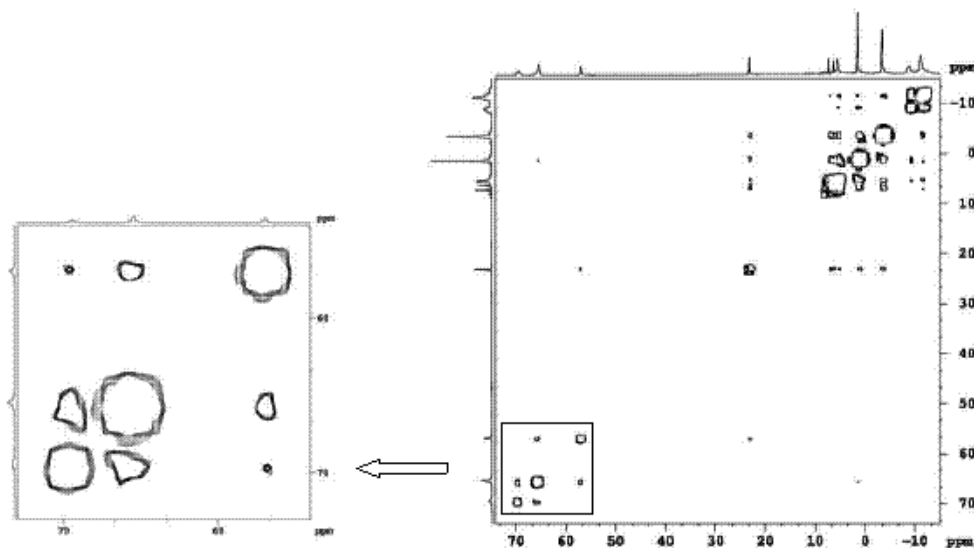


Fig. 5.10. Porción del espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY del complejo **58** (en disolución de  $CDCl_3$  a 20 °C). Se muestra la región relevante para la asignación de las resonancias de los protones de quinolinato.

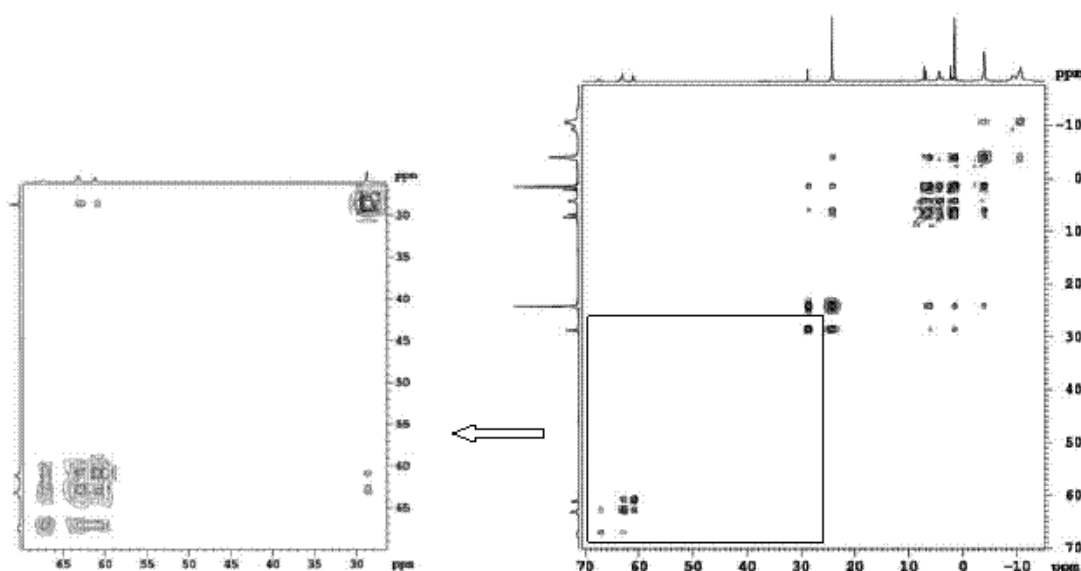


Fig. 5.11. Porción del espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY del complejo **59** (en disolución de  $CDCl_3$  a 20 °C). Se muestra la región relevante para la asignación de las resonancias de los protones de quinolinato.

La asignación de las resonancias de los protones del ligando quinolinato ( $H_5$  y  $H_7$ ), fueron fácilmente identificadas por su ausencia (**figura 5.11**) en el espectro del complejo **59**, en el que  $H_5$  y  $H_7$  se sustituyen por  $-Me$  al igual que en los complejos **56**, **57** y **58** donde  $H_5$  y  $H_7$  se sustituyen por cloro, bromo y yodo, respectivamente. En el complejo **55**,  $H_5$  se sustituye por  $5-NO_2$ . Además, el espectro del complejo **54**, que se muestra en la **figura 5.11**, se puede observar que la resonancia del grupo  $2-NH_2$  (3.5 ppm) sustituye la de  $H_2$ . Esta alternancia en el sentido del desplazamiento de los protones de fenilo es un rasgo común cuando es dominante el desplazamiento por contacto  $\pi$ , por lo tanto el par de electrones desapareados del átomo de níquel podría polarizar la densidad de espín neta en los orbitales  $d_{\pi}$ .<sup>23</sup>

Tabla 5.4. Datos de  $^1H$ -RMN de los complejos<sup>a</sup> 51-59 en  $CDCl_3$ , TMS.

Complejo	Ligando Tp*				Ligando Quinolinato
	H-B	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
[NiTp*(N,O-8-hq)] (51)	147.5	64.4	-3.2	-10.3	64.4 ( $H_2$ ), 59.0 ( $H_3$ ), 25.1 ( $H_4$ ), 14.2 ( $H_5$ ), -2.1 ( $H_6$ ), -10.9 ( $H_7$ )
[NiTp*(N,O-2-CN-8-hq)] (52)	71.5	68.7	-3.2	-10.5	66.0 ( $H_2$ ), 24.0 ( $H_4$ ), 8.0 ( $H_5$ ), -8.1 ( $H_6$ ), -17.2 ( $H_7$ )
[NiTp*(N,O-2-Me-8-hq)] (53)	69.5	63.5	-4.1	-10.2	64.2 ( $H_2$ ), 24.1 ( $H_4$ ), 9.2 ( $H_5$ ), 4.2 (Me), -7.4 ( $H_6$ ), -19.1 ( $H_7$ )
[NiTp*(N,O-2-NH <sub>2</sub> -8-hq)] (54)	74.0	62.6	-5.0	-9.2	67.3 ( $H_2$ ), 25.4 ( $H_4$ ), 8.3 ( $H_5$ ), 3.5 (-NH <sub>2</sub> ), -8.0 ( $H_6$ ), -17.5 ( $H_7$ )
[NiTp*(N,O-5-NO <sub>2</sub> -8-hq)] (55)	142.3	67.6	-1.1	-10.8	67.6 ( $H_2$ ), 56.8 ( $H_3$ ), 18.2 ( $H_4$ ), -2.1 ( $H_6$ ), -10.8 ( $H_7$ )
[NiTp*(N,O-5,7-Cl <sub>2</sub> -8-hq)] (56)	142.1	65.4	-3.3	-10.9	69.7 ( $H_2$ ), 56.4 ( $H_3$ ), 24.2 ( $H_4$ ), -9.2 ( $H_6$ )
[NiTp*(N,O-5,7-Br <sub>2</sub> -8-hq)] (57)	141.4	65.4	-3.3	-11.0	69.7 ( $H_2$ ), 56.4 ( $H_3$ ), 23.6 ( $H_4$ ), -9.0 ( $H_6$ )
[NiTp*(N,O-5,7-I <sub>2</sub> -8-hq)] (58)	140.1	65.4	-3.3	-11.0	69.7 ( $H_2$ ), 56.5 ( $H_3$ ), 23.6 ( $H_4$ ), -8.8 ( $H_6$ )
[NiTp*(N,O-5,7-Me <sub>2</sub> -8-hq)] (59)	151.4	63.2	-3.9	-10.6	67.4 ( $H_2$ ), 61.1 ( $H_3$ ), 28.7 ( $H_4$ ), 24.3 (Me <sub>3</sub> ), 4.3 (Me <sub>4</sub> ), -9.3 ( $H_6$ )

<sup>a</sup>Desplazamientos químicos expresados en ppm.

### V.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, mediante difusión lenta de hexano en disoluciones de cloroformo de los complejos correspondientes a temperatura ambiente. Las **figuras 5.12**, **5.13**, **5.14** y **5.15** muestran los diagramas de ORTEP de las estructuras de los compuestos **51**, **54**, **56** y **58**, indicando la numeración de los átomos. En la **tabla 5.5** se indican las distancias seleccionadas y los ángulos. Los átomos de níquel en todos los complejos presentan geometría de

bipirámide trigonal distorsionada. Los átomos de nitrógeno de ligando  $Tr^*$  está ocupando dos posiciones ecuatoriales y una apical.

Los átomos de nitrógeno de 8-hq ocupan la otra posición apical y el átomo de oxígeno se encuentra en la posición ecuatorial restante. Los 8-hidroxiquinolinatos se unen de forma  $\eta^2(N,O)$  a los centros de níquel. En consecuencia, el parámetro de Addison<sup>24</sup>  $\tau$  muestra valores de 0.52 para el complejo **51** y de 0.62 para los complejos **54**, **56** y **58**.

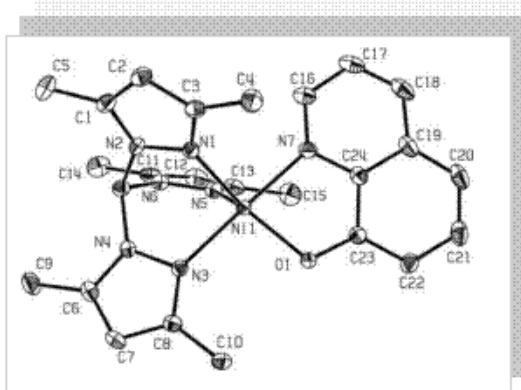
Tabla 5.5. Longitudes de enlace [ $\text{\AA}$ ] y ángulos [ $^\circ$ ] seleccionados para **51**, **54**, **56** y **58**.

	<b>51</b>	<b>54</b>	<b>56</b>	<b>58</b>
Ni(1)-N(1)	2.023(2)	2.012(2)	2.004(3)	2.025(6)
Ni(1)-N(3)	2.092(2)	2.124(2)	2.083(3)	2.088(6)
Ni(1)-N(5)	2.018(2)	2.026(2)	2.026(3)	2.024(6)
Ni(1)-N(7)	2.062(2)	2.098(2)	2.090(3)	2.102(6)
Ni(1)-O(1)	1.9726(17)	1.9460(19)	1.983(2)	1.968(5)
N(1)-Ni(1)-N(3)	87.37(8)	87.44(9)	89.31(10)	88.9(3)
N(1)-Ni(1)-N(5)	92.16(8)	92.11(9)	91.14(11)	91.6(2)
N(1)-Ni(1)-N(7)	93.13(8)	96.50(9)	95.63(10)	97.3(3)
N(1)-Ni(1)-O(1)	146.60(8)	129.10(9)	137.15(10)	136.2(2)
N(3)-Ni(1)-N(5)	88.49(8)	86.70(9)	89.59(10)	89.3(2)
N(3)-Ni(1)-N(7)	178.00(8)	175.95(8)	174.42(10)	173.1(3)
N(3)-Ni(1)-O(1)	97.10(8)	94.97(8)	94.44(9)	93.3(2)
N(5)-Ni(1)-N(7)	93.43(9)	94.09(9)	92.90(10)	93.6(2)
N(5)-Ni(1)-O(1)	120.94(8)	138.78(9)	131.48(10)	132.2(2)
N(7)-Ni(1)-O(1)	81.43(8)	81.81(8)	80.17(10)	80.2(2)

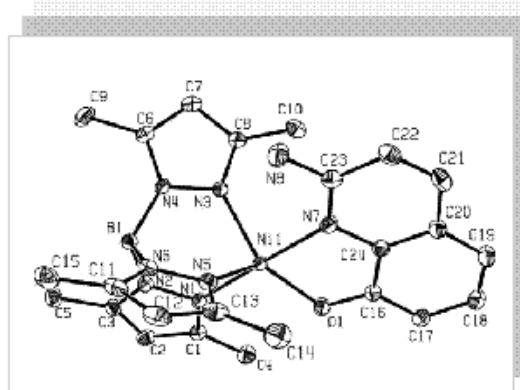
Las distancias de enlace  $Ni-O$  se encuentran entre 1.946 y 1.983  $\text{\AA}$ , las cuales son similares a aquellas observadas en complejos homolépticos<sup>25</sup> y con ligandos mixtos.<sup>9</sup> Sin embargo, las distancias de enlace  $Ni-N_{hq}$  son 2.062 y 2.102  $\text{\AA}$ , mayores que aquellas observadas en complejos homolépticos.<sup>25</sup>

Los ángulos de mordedura  $N-Ni-O$  (81.43(8) (**51**), 80.81 (**54**), 80.17(10) (**56**) y 80.2(2) (**58**)) de los 8-hidroxiquinolinatos quelato se encuentran en el rango de los que

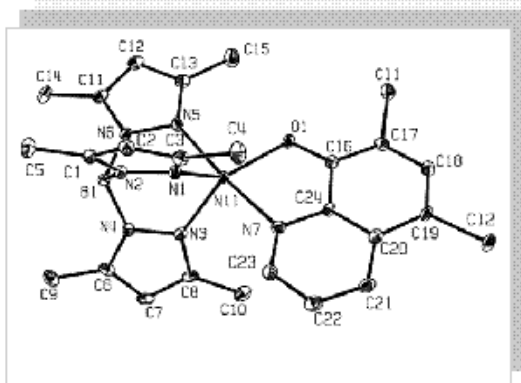
se han observado previamente.<sup>9</sup> El ángulo mayor de la bipirámide trigonal  $N_{Tp}-Ni-N_{Hg}$  está entre  $173.18$  y  $178.01^\circ$ , y su valor en los complejos varía de acuerdo con el orden de  $51 > 54 > 56 > 58$ .



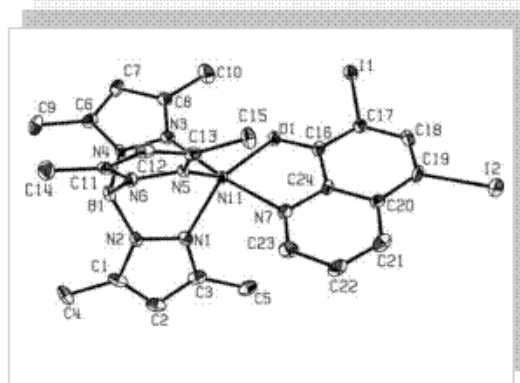
**Fig. 5.12.** ORTEP del complejo 51.  
(elipsoides al 50% de probabilidad)



**Fig. 5.13.** ORTEP del complejo 54.  
(elipsoides al 50% de probabilidad)



**Fig. 5.14.** ORTEP del complejo 56.  
(elipsoides al 50% de probabilidad)



**Fig. 5.15.** ORTEP del complejo 58.  
(elipsoides al 50% de probabilidad)

## V.4. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS: LUMINICENCIA

Se han registrado los espectros de luminiscencia de todos los complejos, tanto en disolución como en estado sólido a temperatura ambiente. En la *tabla 5.6* se recogen las longitudes de onda de los máximos de emisión de los complejos **51-59**.

*Tabla 5.6. Datos de los espectros de luminiscencia ( $\lambda_{max}$ ) para los complejos 51 - 59 a 298 K en disolución y*

Complejo	Acetonitrilo		Tolueno		Dicloroetano		$\phi^a$	Estado sólido	
	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$		$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$
<b>51</b>	320	474	320	493	320	464	0.011	370	483
<b>52</b>	320	434	320	544	320	447	0.010	440	561
<b>53</b>	320	452	320	479	320	461	0.009	364	492
<b>54</b>	320	462	320	465	320	460	0.045	320	458
<b>55</b>	320	482	320	488	320	474	0.006	390	496
<b>56</b>	320	476	320	491	320	467	0.006	386	526
<b>57</b>	320	479	320	492	320	465	0.002	371	501
<b>58</b>	320	480	320	490	320	470	0.013	370	515
<b>59</b>	320	504	320	526	320	459	0.244	378	527

*en estado sólido a temperatura ambiente.*

<sup>a</sup> Cumarina 314  $\phi = 0.68$  en etanol.

En disoluciones de 1,2-dicloroetano, los complejos **51-59** emiten a temperatura ambiente, dando lugar a una banda de emisión ancha y no estructurada desde 447 a 474 nm. La longitud de onda de emisión depende del medio y aparece entre 434-504 nm en acetonitrilo, en el rango de 465-544 nm en tolueno y entre 458-561 nm en estado sólido. Como se puede ver en las *figuras 5.16* y *5.17*, las propiedades fotofísicas de **51-59** se ven afectadas por la presencia de grupos dadores o retiradores.

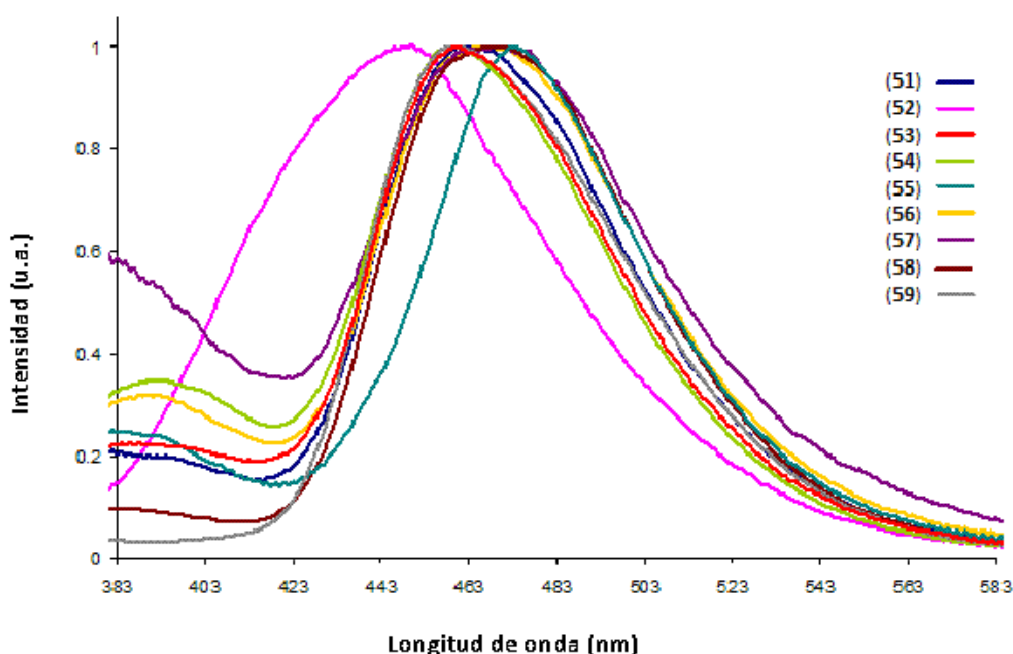


Fig. 5.16. Espectros de emisión los compuestos 51 -59 en disolución de 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente.

Los rendimientos cuánticos son del orden de 0.002 a 0.244 en comparación con la cumarina-314 en etanol usada como estándar de emisión. Como se discute más adelante, los cálculos de *TD-DFT* indican que la presencia de transiciones *LMCT* deben ser consideradas para explicar el comportamiento de estos compuestos. Estas transiciones se encuentran ocultas bajo las transiciones *ILCT* de mayor longitud de onda. En general, las energías de emisión son ligeramente dependientes de los sustituyentes del ligando quinolinato.

Por tanto, según los datos obtenidos, los sustituyentes introducidos conducen a pequeñas variaciones en las longitudes de onda de emisión y en los rendimientos cuánticos, comparados con el derivado 51 sin sustituir, que también será discutido más adelante por medio de un análisis de la distorsión de las esferas de coordinación.

De forma general, podemos decir que la mayor densidad electrónica de la 8-hidroxiquinoleína se localiza en el anillo fenoxo por lo que es previsible que un grupo electroretirador o electrodador en las posiciones C-5, C-6 y C-7 conducirá a un desplazamiento al azul o al rojo en los espectros de absorción y de fluorescencia.

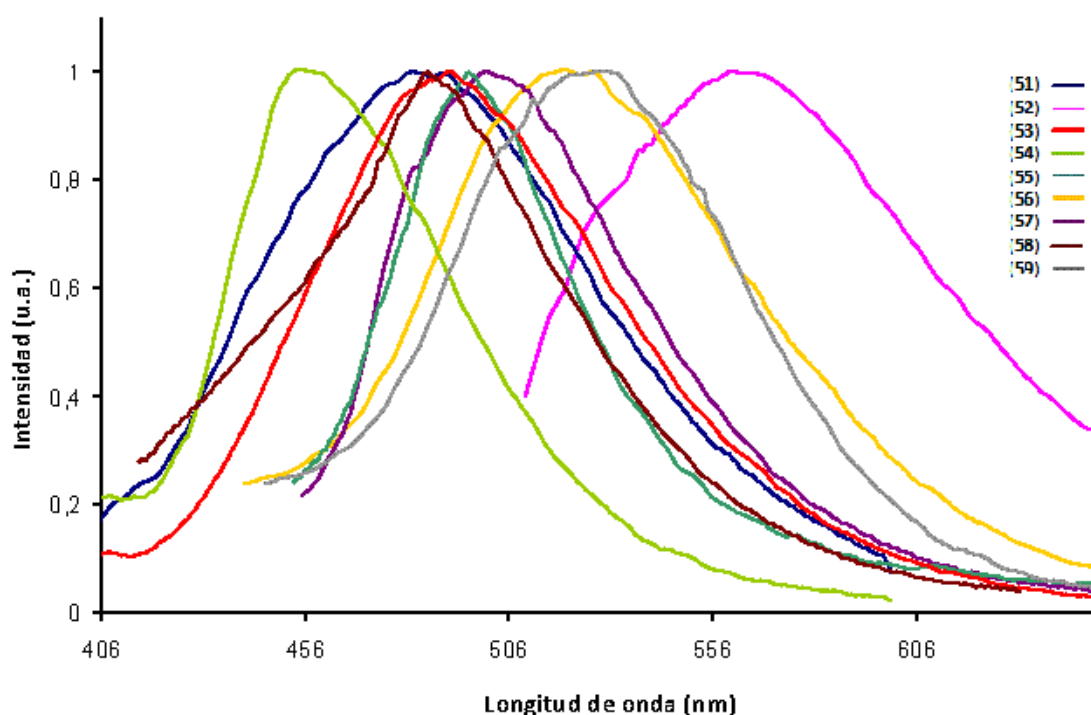


Fig. 5.17. Espectros de emisión de los compuestos 51-59 en estado sólido a temperatura ambiente.

Así, se ha descrito que la unión en la posición C-5 de un grupo aceptor, como  $CN$ , o dador, como  $-CH_3$ , conduce a un desplazamiento al azul y al rojo, respectivamente.<sup>26</sup> Sin embargo, esta predicción no es aplicable en nuestro caso, en el que la emisión de los complejos  $[NiTp^*(N,O-5-NO_2-8-hq)]$  (**55**)  $[NiTp^*(N,O-5,7-X_2-8-hq)]$  ( $X = Cl$  (**56**),  $Br$  (**57**),  $I$  (**58**)) están desplazadas hacia el rojo y, sin embargo, el compuesto  $[NiTp^*(N,O-5,7-Me_2-8-hq)]$  (**59**), que posee grupos electrodonadores, también exhibe desplazamiento hacia el rojo. Por tanto, en estado sólido deben ser considerados otros efectos.

## V.5. ESTUDIOS TEÓRICOS

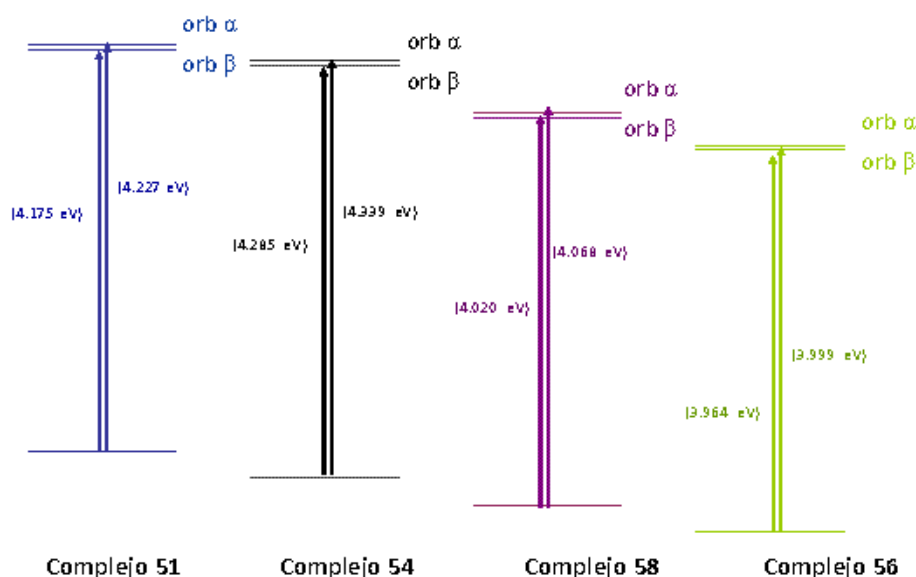
Se ha empleado la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*) para realizar cálculos mecanocuánticos para los derivados **51-59**. Todos los cálculos se desarrollaron con el funcional sin restricciones (*U*)*B3LYP*,<sup>27</sup> y una base genérica fijada para todos los átomos *def2-SVP*,<sup>28</sup> usando el programa *Gaussian 09W*.<sup>29</sup>

En primer lugar, se llevó a cabo una optimización estructural de los estados fundamentales triplete y, posteriormente, se llevó a cabo un cálculo de frecuencias para comprobar que la estructura optimizada era efectivamente un mínimo (no con frecuencias imaginarias). De esta manera, se investigaron los espectros de ultravioleta-visible mediante cálculos de *DFT* dependientes del tiempo (*TD-DFT*) basados en las geometrías optimizadas (principio de Franck–Condon).

En la **tabla 5.7** se muestran los cálculos obtenidos para la energía de los orbitales correspondientes a los dos electrones desapareados,  $\alpha$  y  $\beta$ , y  $E_{gap}$ , que es la diferencia de energía entre el *HOMO*, orbital ocupado de más alta energía, y el *LUMO*, orbital desocupado de más baja energía, de los complejos de los que se dispone de estructura cristalina, correspondiéndose con los valores experimentales de los espectros de absorción.

**Tabla 5.7.** Cálculos con nivel de teoría *mpw1b95* y con la base generada *Def2-TZVP*.

	Energía (Hartree)	$E_{gap}$ orb. $\alpha$ (Hartree)	$E_{gap}$ orb. $\beta$ (Hartree)	$E_{gap}$ orb. $\alpha$ (eV)	$E_{gap}$ orb. $\beta$ (eV)
51	-2923.0973446	0.15535	0.15341	4.227290389	4.174500281
56	-3882.5335579	0.14696	0.14567	3.998986776	3.963884075
58	-3517.3786703	0.14948	0.14774	4.067559494	4.020211665
54	-2978.4389702	0.15944	0.15747	4.338584999	4.284978549



**Fig. 5.18.** Representación de energías de los orbitales calculadas teóricamente.

Los cálculos de TD-DFT revelan que, como era de esperar, las excitaciones con los mayores coeficientes (*Ci*) corresponden a las transiciones HOMO-LUMO. Así pues, se llevaron a cabo más cálculos para identificar las mayores contribuciones a los correspondientes orbitales moleculares.

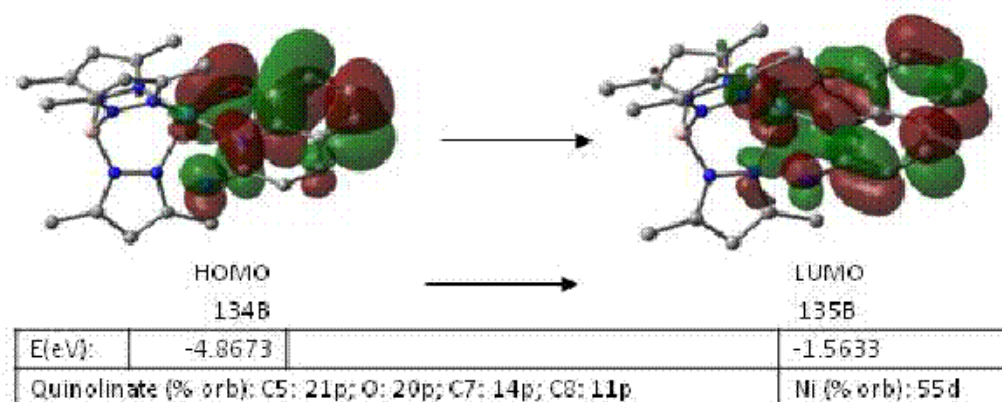


Fig. 5.19. Esquema de tránsito calculado por DFT.

En la **tabla 5.8** se engloban los valores de las transiciones electrónicas más intensas así como las contribuciones principales.

Tabla 5.8. Datos de los espectros (estado sólido, 298 K) y TD-DFT para los 51-59 ( $\lambda_{max}$ ).

Complejo	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	$\lambda_{cal}/nm$	% Error	HOMO-Q	LUMO-Q	LUMO-M
51	370	483	376	22	67	15	35
52	440	561	399	28	64	44	17
53	364	492	371	25	62	12	42
54	320	458	358	22	66	-	55
55	390	496	368	26	63	11	23
56	386	526	386	27	55	40	28
57	371	501	392	22	53	40	28
58	370	515	377	27	49	37	29
59	378	527	397	25	69	15	34

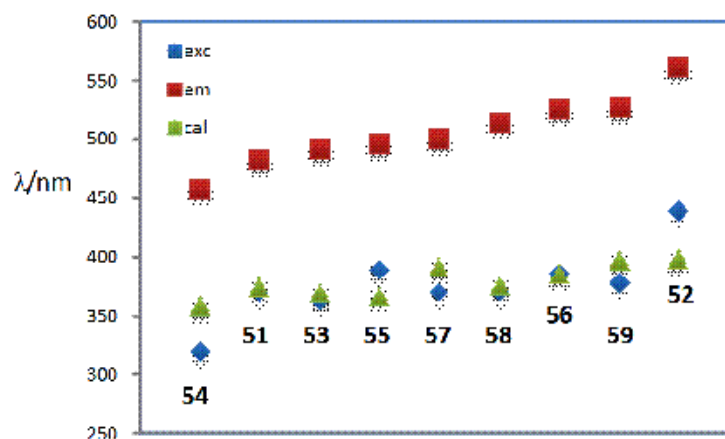
HOMO-Q: factor de contribución del ligando quinolinato al orbital HOMO.

LUMO-Q: factor de contribución del ligando quinolinato al orbital LUMO.

LUMO-M: factor de contribución del metal al LUMO.

$\lambda_{cal}$  = transición calculada

Como se puede observar, los valores calculados y las longitudes de onda de excitación  $\lambda_{exc}$  para el estado sólido (*tabla 5.8*) están en concordancia. Por otro lado, la comparación de los datos de las longitudes de onda de emisión experimentales,  $\lambda_{em}$ , y los valores calculados, indican que existe alguna divergencia con valores de 22-28%, los cuales se encuentran dentro del rango correspondiente.<sup>30</sup> La *figura 5.20* muestra gráficamente estos valores.



*Fig. 5.20.* Datos de los espectros de los complejos 51-59. Los valores de  $\lambda_{exc}$  y  $\lambda_{em}$  corresponden al estado sólido. Los valores de  $\lambda_{cal}$  se han obtenido por medio de cálculos de TD-DFT.

Los datos de la *tabla 5.9*, también muestran que la principal contribución al orbital *HOMO* se atribuye al ligando quinolinato con valores mayores del 49% en todos los casos. Además, el orbital *LUMO* exhibe contribuciones tanto de la quinolina como del metal. Este es un hecho a subrayar, ya que, claramente indica que tienen lugar transiciones tanto de tipo *ILCT* como *LMCT*. De hecho, la contribución de los orbitales *d* del ion metálico es destacadamente significativa, con valores desde 17 a 55%.

Obviamente, los espectros en estado sólido deben estar influenciados por la red cristalina lo cual se ve reflejado en la esfera de coordinación. En este sentido, las medidas de la distorsión de los poliedros de coordinación pueden ser útiles para correlacionar factores estructurales y energéticos.<sup>31</sup> Con este propósito, se ha evaluado la distorsión de coordinación de los poliedros para los complejos 51, 54, 56 y 58 por medio del programa *SHAPE*.<sup>32</sup> La *tabla 5.9* muestra las medidas de forma (*S*) correspondientes a la coordinación de pirámide de base cuadrada de Berry (*SPY*), y a la

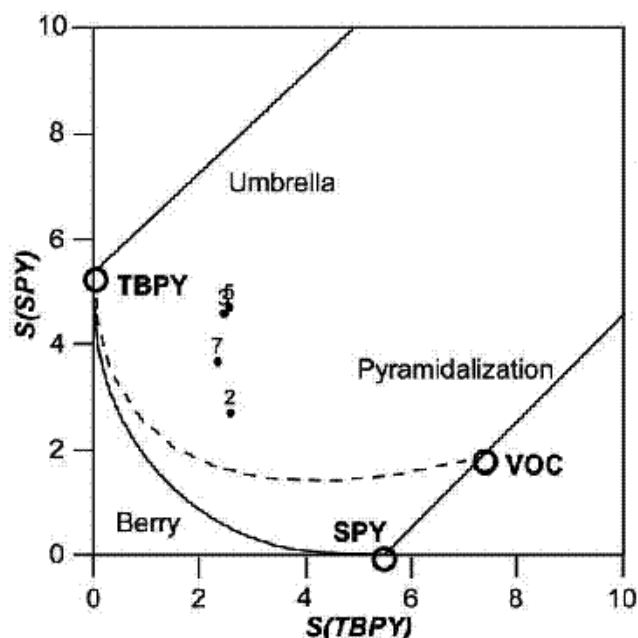
bipirámide trigonal (TBPY),<sup>33</sup> así como los valores para el parámetro de distorsión  $D$ , definido aquí como  $D = S(\text{TBPY})/S(\text{SPY})$ .

**Tabla 5.9.** Medidas de forma ( $S$ ), parámetro de distorsión ( $D$ ) y % de divergencia para los complejos de los que se ha elucidado la estructura cristalina por rayos X.

Complex	S(SPY)	S(TBPY)	D	1/LUMO-M	% diverg
51	2.765	2.599	1.06	0.029	28.46
54	3.655	2.349	1.56	0.018	27.93
56	4.488	2.489	1.80	0.036	36.27
58	4.670	2.503	1.87	0.034	36.61

$$D = S(\text{SPY})/S(\text{TBPY}); \% \text{ divergencia} = [\lambda_{em}(\text{exp}) - \lambda_{em}(\text{calc})] / \lambda_{em}(\text{calc}) \times 100$$

Los valores de  $S$  de la **tabla 5.9** han sido proyectados sobre un diagrama de distorsión, representado en la **figura 5.21**.



**Fig. 5.21.** Mapa de distorsión donde se refleja la localización de los complejos pentacoordinados seleccionados.

Como se puede observar, aunque los cuatro compuestos se localizan en una pequeña parte del diagrama, es evidente un diferente grado de distorsión para cada complejo. Sin embargo, no se ha encontrado una relación directa entre los datos de distorsión y los espectrales, lo que indica que también están afectando otros factores.

Por tanto, no se puede obviar en este análisis la contribución de los orbitales *d* metálicos al LUMO. De hecho, existen diferencias significativas en estas contribuciones y deberían tenerse en cuenta.

La **figura 5.22** muestra la correlación entre el factor de contribución del metal (LUMO-M) y los valores de divergencia, indicando que la contribución del metal a las transiciones es uno de los hechos principales a ser considerado.

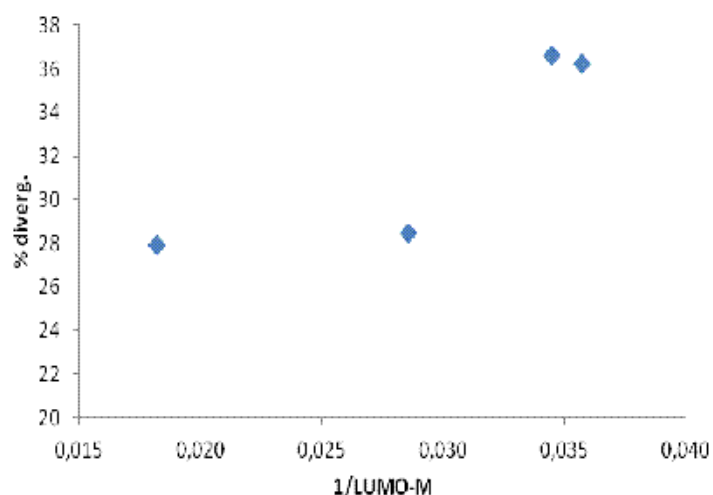


Fig. 5.22. Porcentaje de divergencia vs factor de contribución del metal al LUMO.

Finalmente se muestra la representación de los orbitales que se ha obtenido con nivel de teoría *mpw1b95* y con la base generada *Def2-TZVP*.

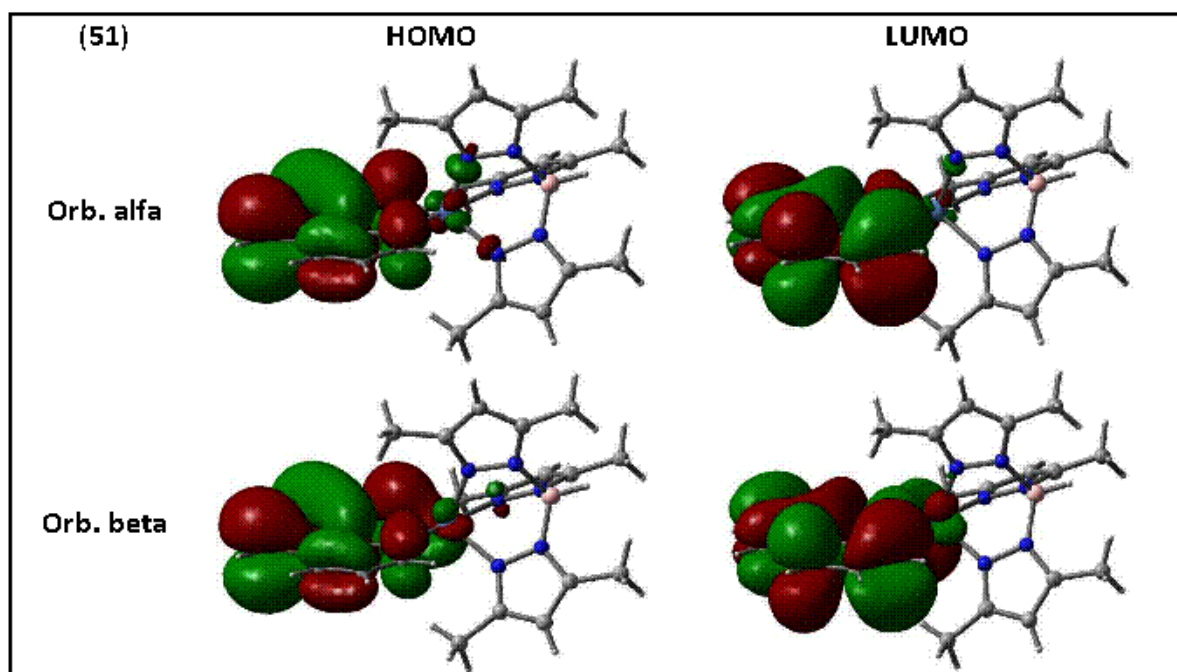


Fig. 5.23. Orbitales HOMO y LUMO del complejo 51.

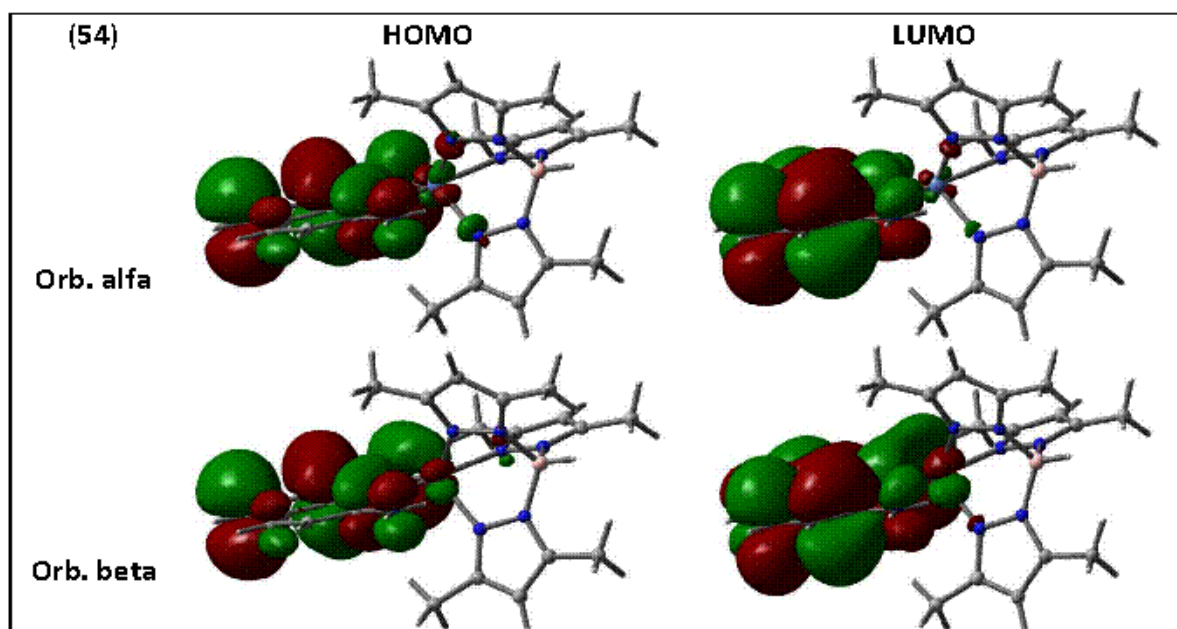


Fig. 5.24. Orbitales HOMO y LUMO del complejo 54.

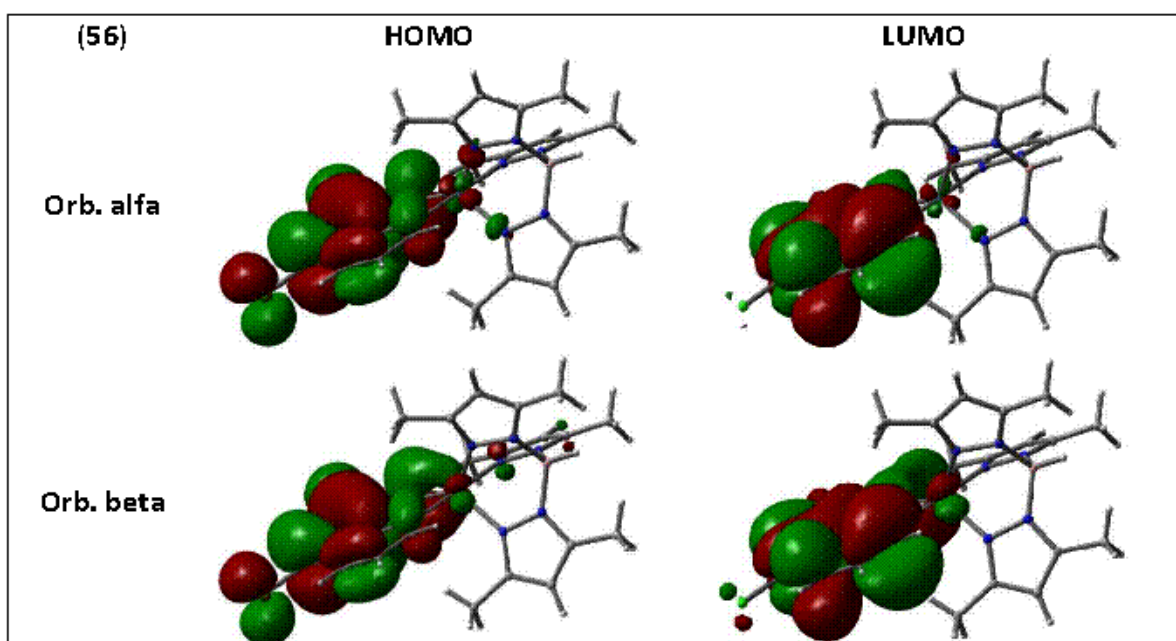


Fig. 5.25. Orbitales HOMO y LUMO del complejo 56.

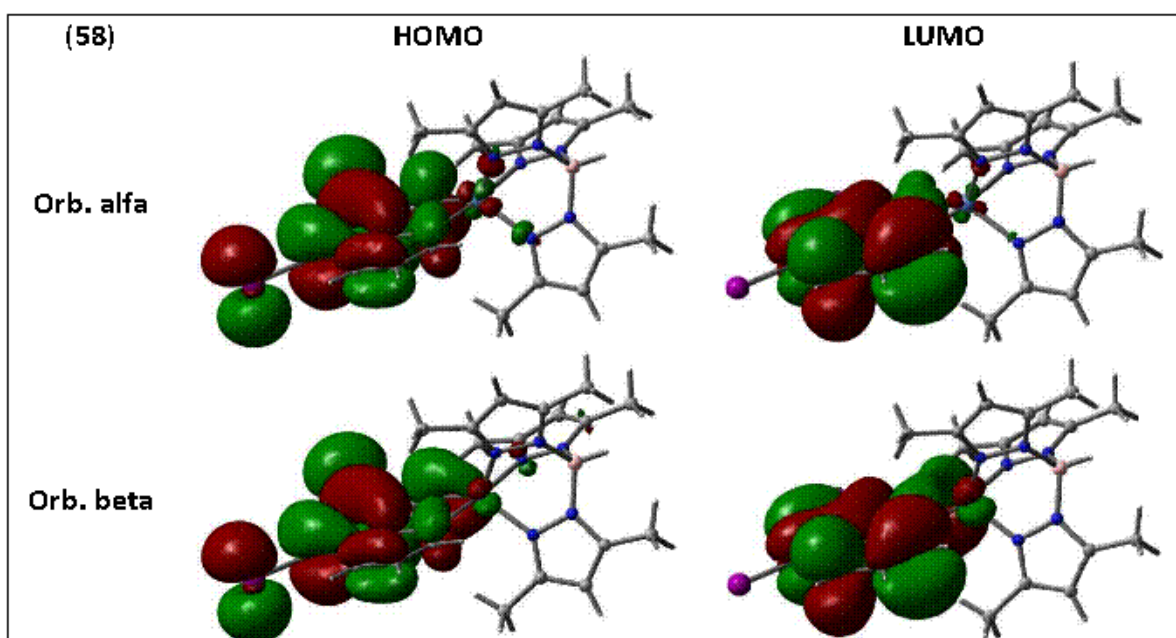


Fig. 5.26. Orbitales HOMO y LUMO del complejo 58.

## V.6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) (a) Zhang, H.; Han, L. F.; Zachariasse, K. A.; Jiang, Y. B., *Org. Lett.* **2005**; *7*, 4217-4220; (b) Zhang, L. L.; Meggers, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; *127*, 74-75; (c) Jiang, P. J.; Guo, Z. J., *Coord. Chem. Rev.* **2004**; *248*, 205-229; (e) Zelder, F. H.; Brunner, J.; Kramer, R., *Chem. Commun.* **2004**; 902-903; (f) Valeur, B.; Leray, I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**; *205*, 3-40; (g) Soroka, K.; Vithanage, R. S.; Phillips, D. A.; Walker, B.; Dasgupta, P. K., *Anal. Chem.* **1987**; *59*, 629-636.
- (2) (a) Bardez, E.; Devol, I.; Larrey, B.; Valeur, B., *J. Phys. Chem. B* **1997**; *101*, 7786-7793; (b) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**; *51*, 913-915.
- (3) (a) Chen, C. H.; Shi, J. M., *Coord. Chem. Rev.* **1998**; *171*, 161-174; (b) Montes, V. A.; Li, G.; Pohl, R.; Shinar, J.; Anzenbacher, P., *Adv. Mater.* **2004**; *16*, 2001; (c) Kappaun, S.; Rentenberger, S.; Pogantsch, A.; Zojer, E.; Mereiter, K.; Trimmel, G.; Saf, R.; Moller, K. C.; Stelzer, F.; Slugovc, C., *Chem. Mater.* **2006**; *18*, 3539-3547; (d) Shults, M. D.; Imperiali, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 14248-14249; (e) Shults, M. D.; Pearce, D. A.; Imperiali, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 10591-10597; (f) Launay, F.; Alain, V.; Destandau, E.; Ramos, N.; Bardez, E.; Baret, P.; Pierre, J. L., *New J. Chem.* **2001**; *25*, 1269-1280; (g) Winkler, J. D.; Bowen, C. M.; Michelet, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; *120*, 3237-3242; (h) Hayashi, M.; Ishii, M.; Hiratani, K.; Saigo, K., *Tetrahedron Lett.* **1998**; *39*, 6215-6218; (i) Baret, P.; Beguin, C. G.; Boukhalfa, H.; Caris, C.; Laulhere, J. P.; Pierre, J. L.; Serratrice, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; *117*, 9760-9761.
- (4) Ghedini, M.; Aiello, I.; La Deda, M.; Grisolia, A., *Chem. Commun.* **2003**; 2198-2199.
- (5) Shavaleev, N. M.; Adams, H.; Best, J.; Edge, R.; Navaratnam, S.; Weinstein, J. A., *Inorg. Chem.* **2006**; *45*, 9410-9415.
- (6) (a) Sykora, J.; Sima, J., *Photochemistry of Coordination Compounds*. Amsterdam, 1990; c; (b) V. Balzani; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*. Chichester, 1991; c
- (7) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., *Chem. Rev.* **1997**; *97*, 1515-1566.
- (8) (a) Van Houten, K. A.; Heath, D. C.; Barringer, C. A.; Rheingold, A. L.; Pilato, R. S., *Inorg. Chem.* **1998**; *37*, 4647-4653; (b) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Vonzelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U., *Inorg. Chem.* **1988**; *27*, 3644-3647; (c) Wu, Q. G.; Hook, A.; Wang, S. N., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2000**; *39*, 3933; (d) Song, D. T.; Wu, Q. G.; Hook, A.; Kozin, I.; Wang, S. N., *Organometallics* **2001**; *20*, 4683-4689.
- (9) Santana, M. D.; Garcia-Bueno, R.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L.; Monge, M.; Laguna, A., *Dalton Trans.* **2010**; *39*, 1797-1806.
- (10) Zhang, Z. Q.; Huang, R. D.; Dong, L. J.; Xu, Y. Q.; Yu, L. Q.; Jiao, Z. W.; Hu, C. W., *Inorg. Chim. Acta* **2009**; *362*, 3056-3064.
- (11) Trofimenko, S., *Chem. Rev.* **1993**; *93*, 943-980.
- (12) Sun, Y. J.; Shen, W. Z.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Shen, P. W., *Polyhedron* **2004**; *23*, 211-218.
- (13) (a) Santana, M. D.; Garcia, G.; Perez, J.; Molins, E.; Lopez, G., *Inorg. Chem.* **2001**; *40*, 5701; (b) Santana, M. D.; Garcia, G.; Navarro, C. M.; Lozano, A. A.; Perez, J.; Garcia, L.; Lopez, G., *Polyhedron* **2002**; *21*, 1935-1942; (c) Santana, M. D.; Garcia, G.; Lozano, A. A.; Lopez, G.; Tudela, J.; Perez, J.; Garcia, L.; Lezama, L.; Rojo, T., *Chemistry-a European Journal* **2004**; *10*, 1738-1746; (d) Santana, M. D.; Lozano, A. A.; Garcia, G.; Lopez, G.;

- Perez, J., *Dalton Trans.* **2005**; 104-109; (e) Ruiz, J.; Santana, M. D.; Lozano, A.; Vicente, C.; Garcia, G.; Lopez, G.; Perez, J.; Garcia, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**; 3049-3056; (f) Lozano, A. A.; Saez, M.; Perez, J.; Garcia, L.; Lezama, L.; Rojo, T.; Lopez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D., *Dalton Trans.* **2006**; 3906-3911.
- (14) (a) Lopez-Banet, L.; Santana, M. D.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L.; Costes, J. P., *Inorg. Chem.* **2011**; *50*, 437-443; (b) Perez, J.; Garcia, L.; Carrascosa, R.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Santana, M. D.; Lopez, L.; Garcia, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**; *633*, 1869-1874.
- (15) Kujime, M.; Hikichi, S.; Akita, M., *Inorg. Chim. Acta* **2003**; *350*, 163-174.
- (16) Lever, A. B. P., *Inorganic electronic spectroscopy*. In Elsevier, Ed. Amsterdam, 1984; pp 513-520.
- (17) (a) Santana, M. D.; Rufete, A.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Molins, E.; Miravittles, C., *Inorg. Chim. Acta* **1997**; *255*, 21-27; (b) Santana, M. D.; Rufete, A.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Cabrero, A.; Molins, E.; Miravittles, C., *Polyhedron* **1997**; *16*, 3713-3721; (c) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**; 619-625.
- (18) Kunkely, H.; Vogler, A., *Chem. Phys. Lett.* **2003**; *376*, 226-229.
- (19) (a) Strasser, A.; Vogler, A., *Inorg. Chim. Acta* **2004**; *357*, 2345-2348; (b) Kunkely, H.; Vogler, A., *Inorg. Chim. Acta* **2009**; *362*, 196-198.
- (20) Santana, M. D.; Lopez-Banet, L.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Liu, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**; 4012-4018.
- (21) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011-+.
- (22) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**; *115*, 5496-5508.
- (23) I. Bertini, C. L., G. Parigi in *Solution NMR of Paramagnetic Molecules-Applications to Metallobiomolecules and Models*. In Elsevier Science B. V., The Netherlands, 2001; p 29.
- (24) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**; 1349-1356.
- (25) Zhong, H.; Zeng, X. R.; Liu, Y. Q.; Luo, Q. Y., *Acta Cryst. E* **2007**; *63*, M187-M189.
- (26) Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A.; Washton, N.; Endrino, F.; Schmett, G. T.; Marshall, J.; Fogarty, D.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**; *123*, 6300-6307.
- (27) (a) Becke, A. D., *Physical Review A* **1988**; *38*, 3098-3100; (b) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**; *98*, 5648-5652; (c) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Physical Review B* **1988**; *37*, 785-789.
- (28) (a) Feller, D., *Journal of Computational Chemistry* **1996**; *17*, 1571-1586; (b) Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L. S.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L., *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**; *47*, 1045-1052.
- (29) M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts,

R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox 2010.

(30) Zhou, X.; Pan, Q. J.; Xia, B. H.; Li, M. X.; Zhang, H. X.; Tung, A. C., *Journal of Physical Chemistry A* **2007**; *111*, 5465-5472.

(31) Perez, J.; Carrascosa, R.; Garcia, L.; Barandika, G.; Calderon-Casado, A.; Perez, E.; Serrano, J. L.; Santana, M. D., *Dalton Trans.* **2011**; *40*, 9504-9511.

(32) M. Llunel, D. C., J. Cirera, J.M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. Yatunir, *Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X<sub>n</sub> and ML<sub>n</sub> Fragments*, 2003.

(33) Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.* **2005**; *249*, 1693-1708.

## **CAPÍTULO VI**

### **Detección de cationes de interés biológico**



## VI. 1. INTRODUCCIÓN

### VI.1.1. OBJETIVOS

Con la finalidad de hacer uso de la luminiscencia en la detección de cationes de interés biológico, nos propusimos la utilización de ciertos ligandos que poseen heteroátomos libres, capaces de interaccionar con los cationes y modificar sus propiedades luminiscentes. Para ello, seleccionamos los del tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazoles, cuya estructura es similar a la 8-hidroxiquinolina y se coordinan al centro metálico como quelato a través de los átomos de nitrógeno (del heterociclo) y oxígeno (del fenolato). Concretamente, se prepararon complejos con los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol (*Hpbm*), 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (*Hpbx*), 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (*Hpbt*) y 2-metanol-1H-benzimidazol (*Hbme*). Los tres primeros se diferencian en que el heteroátomo puede ser *N*, *O* y *S*.

En este capítulo se lleva a cabo la caracterización de ocho complejos, y se presentan los primeros resultados que establecen la posibilidad de utilizarlos como sensores fluorescentes para la detección de cationes  $M^{2+}$  de interés biológico, observándose la influencia del heteroátomo en las propiedades ópticas.

### VI.1.2. PROPIEDADES DE COMPLEJOS CONTENIENDO LIGANDOS BENZAZOLES

Las propiedades de los compuestos de coordinación de que contienen ligandos benzazoles son muy diversas, abarcando áreas como la luminiscencia<sup>1,2</sup> o su utilización como biocidas.<sup>3</sup> Como ejemplos de la segunda aplicación se pueden destacar el compuesto oxoperoxomolibdeno(VI), con 2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol y los compuestos de rutenio(II) con 2-(2'-piridil)benzimidazol, pues muestran actividad contra *Entamoeba histolytica*.<sup>4</sup> Otros compuestos con ligandos benzimidazol y cobre(II)

o plata(I) son activos contra *Staphylococcus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Shigella flexneri* y *Candida albicans*, mientras que los compuestos de cobalto(II)<sup>5</sup> y de platino(II)<sup>6</sup> presentan actividad antitumoral.

### **VI.1.3. COMPLEJOS LUMINISCENTES PARA LA DETECCIÓN DE CATIONES DE INTERÉS BIOLÓGICO**

En los últimos años, están siendo de gran interés las moléculas que actúan como sensores fluorescentes para la detección de iones metálicos, generando el desarrollo de sondas muy específicas con una amplia gama de aplicaciones en la química del medio ambiente, la bioquímica y la biología celular.<sup>7</sup> La mayoría de estos sensores químicos están basados en un mecanismo "encendido/apagado", de manera que la emisión fluorescente desaparece en ausencia de analito y vuelve a aparecer cuando el analito interacciona con el sensor. Debido a la relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y la concentración del analito, estas sondas se utilizan, principalmente, para realizar medidas cuantitativas, siendo necesario conocer tanto la concentración de la sustancia analizada como la concentración de la sonda, ya que la intensidad de emisión depende de ambas.

El requisito anterior limita este método para muchas aplicaciones biológicas, ya que, en un entorno celular, la concentración del fluoróforo depende de muchos factores tales como la permeabilidad de la membrana, el tiempo de incubación y la temperatura. Además, las medidas de la intensidad de fluorescencia pueden variar de manera significativa, sin llegar a reflejar diferencias en las concentraciones de analito. Este problema se puede resolver con un fluoróforo que muestre un desplazamiento de la longitud de onda de excitación o de emisión, cuando se une a la sustancia analizada.

La relación de las intensidades de luminiscencia a dos longitudes de onda de emisión distintas es suficiente para determinar la concentración del analito.<sup>8</sup> Hasta el momento, se han desarrollado pocas sondas radiométricas para aplicaciones intracelulares.<sup>9</sup> Debido a la falta de sondas adecuadas, la biología celular de muchos

cationes metálicas de importancia biológica, como el zinc, cobre, manganeso, níquel y hierro, no se ha estudiado en profundidad.

#### VI.1.4. MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE PROTÓN

El proceso de transferencia de protones intramolecular en estado excitado (*ESIPT*), consiste en que un protón covalentemente unido a un átomo, por lo general de un grupo hidroxilo o amino, en estado excitado, migra por vía electrónica a un átomo vecino unido por puentes de hidrógeno que se encuentre a menos de 2 Å de distancia. La forma fototautomérica emite luz y alcanza el equilibrio térmico volviendo de nuevo al estado fundamental con el protón unido a su átomo original. Este proceso es muy rápido, presentando constantes de velocidad de reacción de subpicosegundos, incluso en soportes rígidos o a temperaturas tan bajas como 4 K.<sup>10</sup>

A pesar de que el fototautómero formado solo es estable en el estado excitado y no en el fundamental, el desplazamiento de Stokes de la emisión fluorescente observado es inusualmente grande, con valores que van desde 100 hasta 500 nm.<sup>11</sup> Además, las moléculas *ESIPT* a menudo presentan una doble emisión, además de la del tautómero desplazada al rojo, se puede observar una emisión normal a mayor energía (*Figura 6.1*). El espectro de emisión de fluorescencia depende de la naturaleza, tanto del estado fundamental como del excitado de la molécula y, a menudo, se ve fuertemente influenciada por el pH, así como por la capacidad de formar puentes de hidrógeno y por la polaridad del disolvente.<sup>12</sup> Estas propiedades hacen que las moléculas *ESIPT* sean interesantes para el desarrollo de sondas fluorescentes.<sup>1</sup>

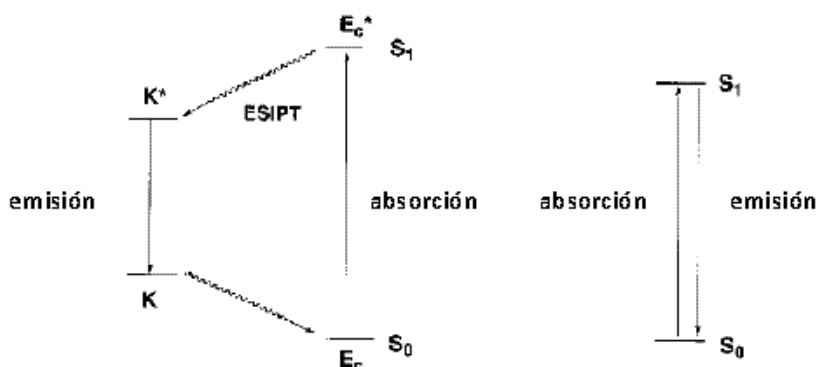


Fig.6.1. Proceso de transferencia de protones intramolecular en estado excitado.

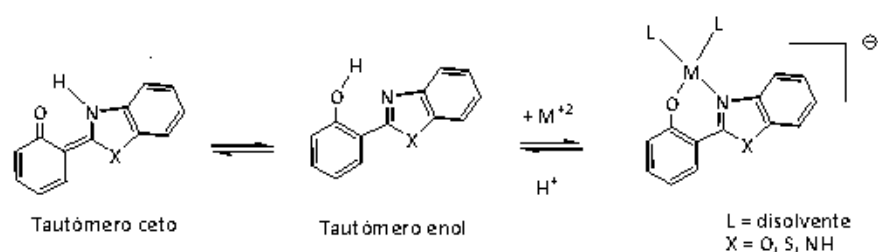


Fig.6.2. Representación de las energías de los estados electrónicos fundamental y excitado de las formas tautoméricas ceto y enol de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazoles y del complejo metálico formado con estos ligandos.

## VI. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Para llevar a cabo las medidas de las propiedades luminiscentes esperadas, se realizó la síntesis mediante la utilización de los hidroxocomplejos correspondientes como producto de partida.

### VI.2.1. SÍNTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Los hidroxocomplejos de níquel(II) y cobre(II)  $[M(Tp^*)(\mu OH)]_2$  (M=Ni, Cu), reaccionan con los ligandos tipo benzazol en relación molar 1:2, teniendo lugar una reacción ácido-base con pérdida de una molécula de agua por desprotonación de los ligandos.

El grupo hidroxilo del ligando correspondiente al desprotonarse, origina el anión 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato, que se coordinará por los átomos de nitrógeno y de oxígeno debido a la formación de las siguientes formas resonantes:

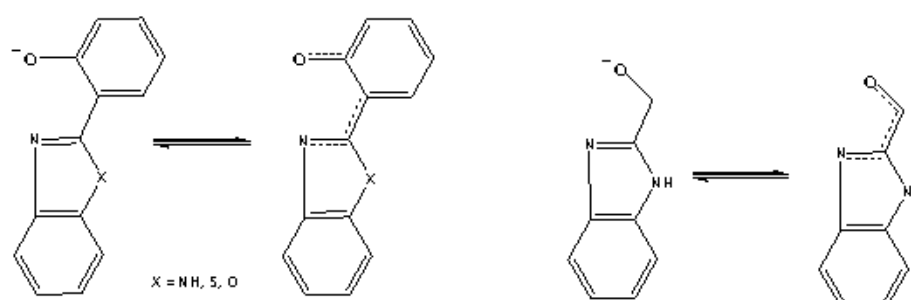


Fig. 6.3. Formas resonantes.

Los correspondientes aniones generados se coordinan como ligandos bidentados dando lugar a los complejos mononucleares en los que el átomo de níquel o cobre se encuentra en un entorno pentacoordinado, unidos a los tres átomos de nitrógeno de los anillos pirazol del ligando tris(pirazolil)borato, a un átomo de oxígeno y otro de nitrógeno de correspondiente ligando benzazol.

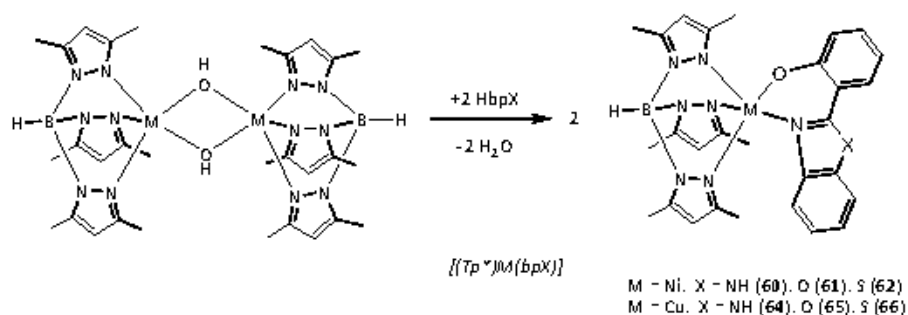


Fig. 6.4. Síntesis de los complejos con 2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol (Hpbm), 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Hpbx) y 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (Hpbz).

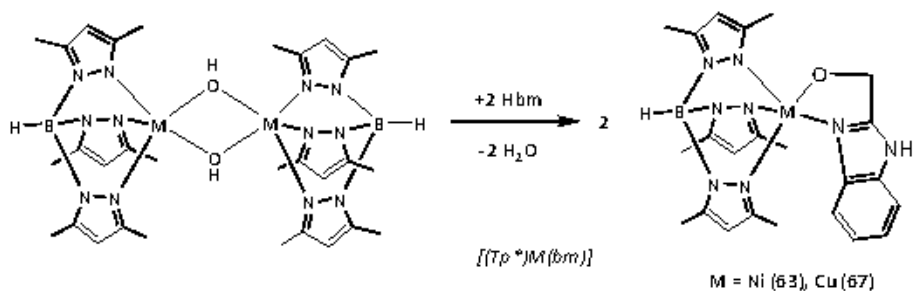


Fig. 6.5. Síntesis de los complejos con 2-metanol-1H-benzimidazol (Hbme).

### VI. 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

A continuación, los nuevos complejos se caracterizaron por espectrometría de masas, técnicas espectroscópicas (IR, UV-visible,  $^1\text{H-RMN}$ ) y difracción de rayos X.

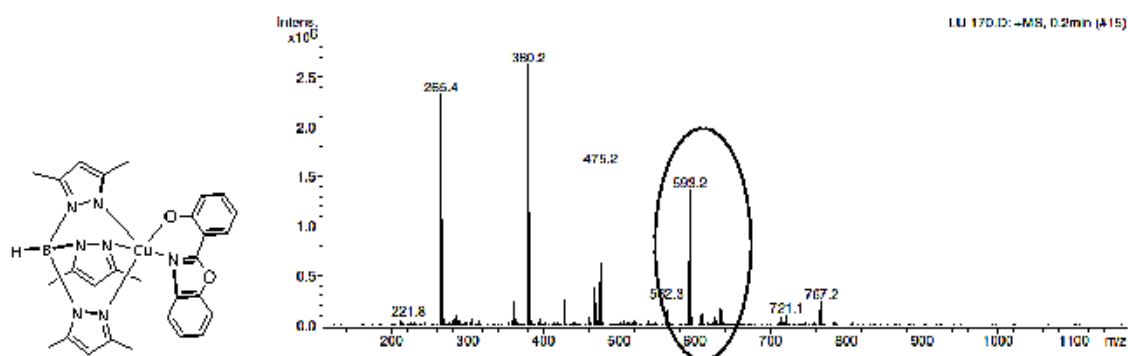
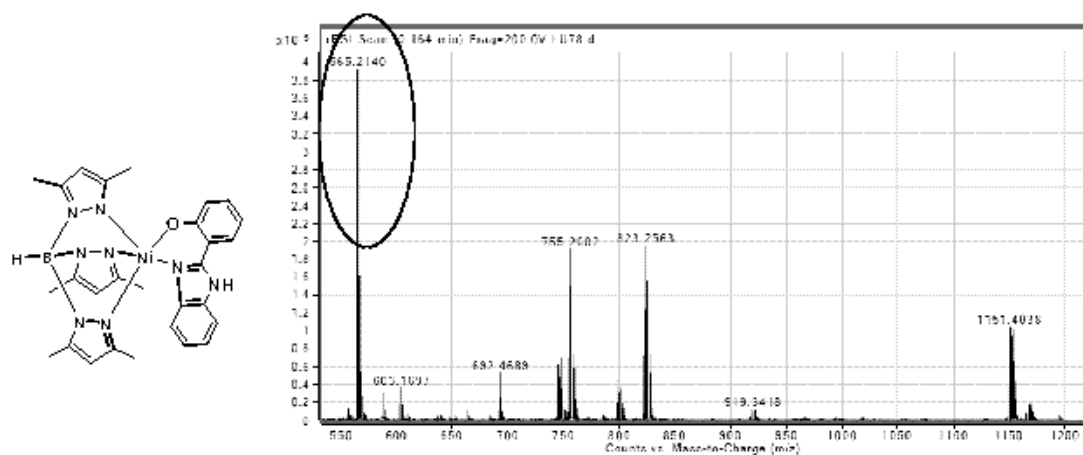
#### VI.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la **tabla 6.1** se recogen los resultados del análisis elemental de C, H, N y S, así como los datos de espectrometría de masas obtenidos para los nuevos complejos. En todos los espectros se observa el pico correspondiente al ion molecular que ha perdido el fragmento de masa correspondiente al ion molecular, y los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados para la estequiometría propuesta.

**Tabla 6.1.** Datos analíticos y masas-TOF de los complejos conteniendo ligandos benzazol.

Complejo	Análisis (%) <sup>a</sup>				MASAS
	C	H	N	S	M
(60)	58.75 (59.51)	5.58 (5.53)	18.99 (19.83)	-	565.2140 <sup>b</sup>
(61)	58.29 (59.41)	5.37 (5.34)	17.06 (17.32)	-	566.1973 <sup>b</sup>
(62)	57.05 (57.77)	5.15 (5.19)	16.80 (16.84)	4.84 (5.51)	582.1743 <sup>b</sup>
(63)	55.31 (54.92)	6.44 (5.81)	21.70 (22.28)	-	525.3 (M + Na) <sup>c</sup>
(64)	59.71 (59.00)	5.371 (5.48)	19.94 (19.66)	-	592.2 (M + Na) <sup>c</sup>
(65)	58.79 (58.90)	5.205 (5.30)	16.93 (17.17)	-	593.2 (M + Na) <sup>c</sup>
(66)	56.62 (57.29)	5.154 (5.15)	16.43 (16.70)	5.95 (5.46)	587.01 <sup>c</sup>
(67)	54.44 (54.39)	5.352 (5.76)	21.80 (22.06)	-	530.3 (M + Na) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Calculados entre paréntesis; <sup>b</sup> TOF. Matriz utilizada: metanol/acetato sódico; <sup>c</sup> LC/MS-Agilent. Matriz utilizada: metanol/acetato sódico.



### VI.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Las bandas más significativas de espectroscopia infrarroja de los nuevos complejos se recogen en la *tabla 6.2*. En los espectros se observan las bandas correspondientes al ligando tris(pirazolil)borato, así como las características de los ligandos benzazolato, observándose en todos los casos la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(OH)$ , que aparecía en los hidroxocomplejos de partida a  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>13</sup>

Las bandas más características de los ligandos trispirazolilborato son las del anillo de pirazol, entre  $1539\text{-}1548\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , y las vibraciones de tensión  $\nu(\text{B-H})$ ,<sup>14</sup> que aparecen en el rango  $2511\text{-}2521\text{ cm}^{-1}$ .

Además, se observan las bandas características de los distintos ligandos benzazolato como una banda muy intensa en el rango  $1604\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los anillos aromáticos del ligando 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato, así como las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en el rango  $1494\text{-}1596\text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 6.2. Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> de los complejos 60-67.

Complejo	Ligando Tp*		Ligandos benzazolatos		
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
(60)	2511	1548	3423, 3325	1623, 1607	1526
(61)	2511	1543	-	1617	1559
(62)	2513	1545	-	1604	1494
(63)	2512	1545	-	1620	1584
(64)	2521	1544	3173	1625, 1606	1544
(65)	2516	1539	-	1618	1561
(66)	2516	1541	-	1605	1498
(67)	2512	1545	-	1621	1596

\* Dispersión en nujol.

En las *figuras 6.8* y *6.9* se muestran los espectros de infrarrojo de los complejos **62** y **65**, en los que se indican las bandas más significativas.

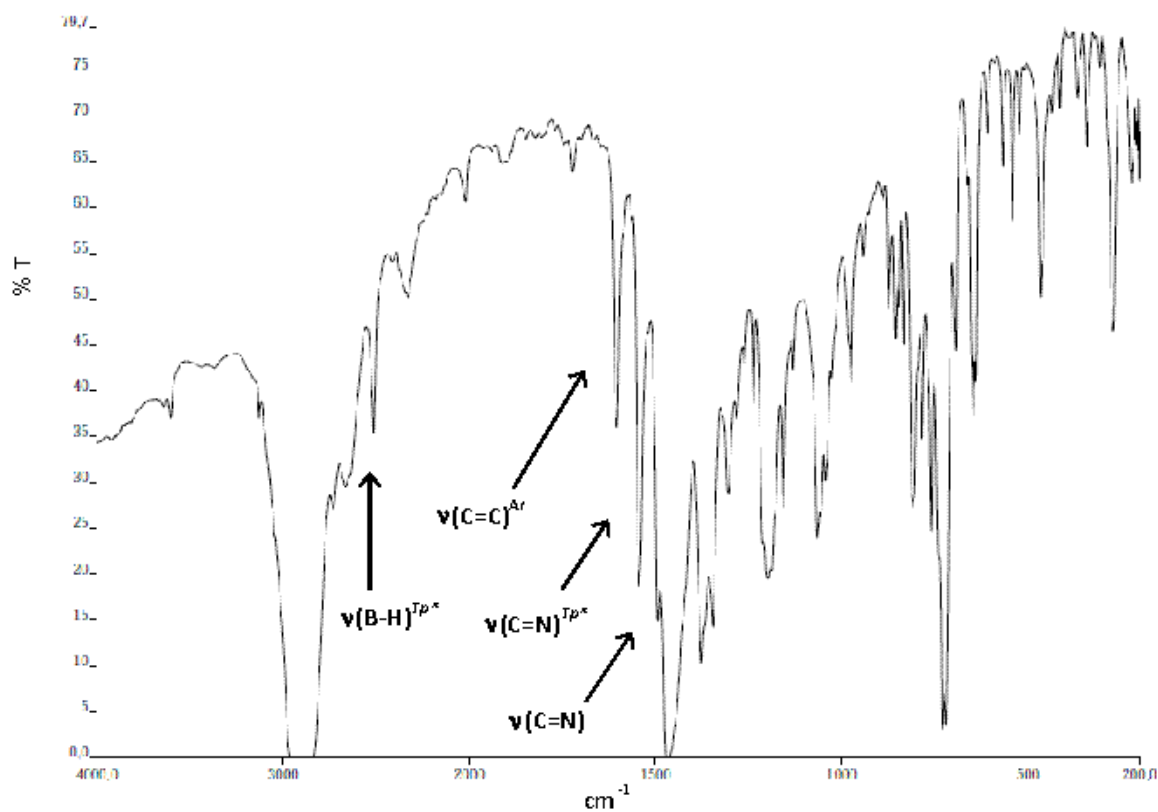


Fig. 6.8. Espectro IR del complejo 62 en nujol.

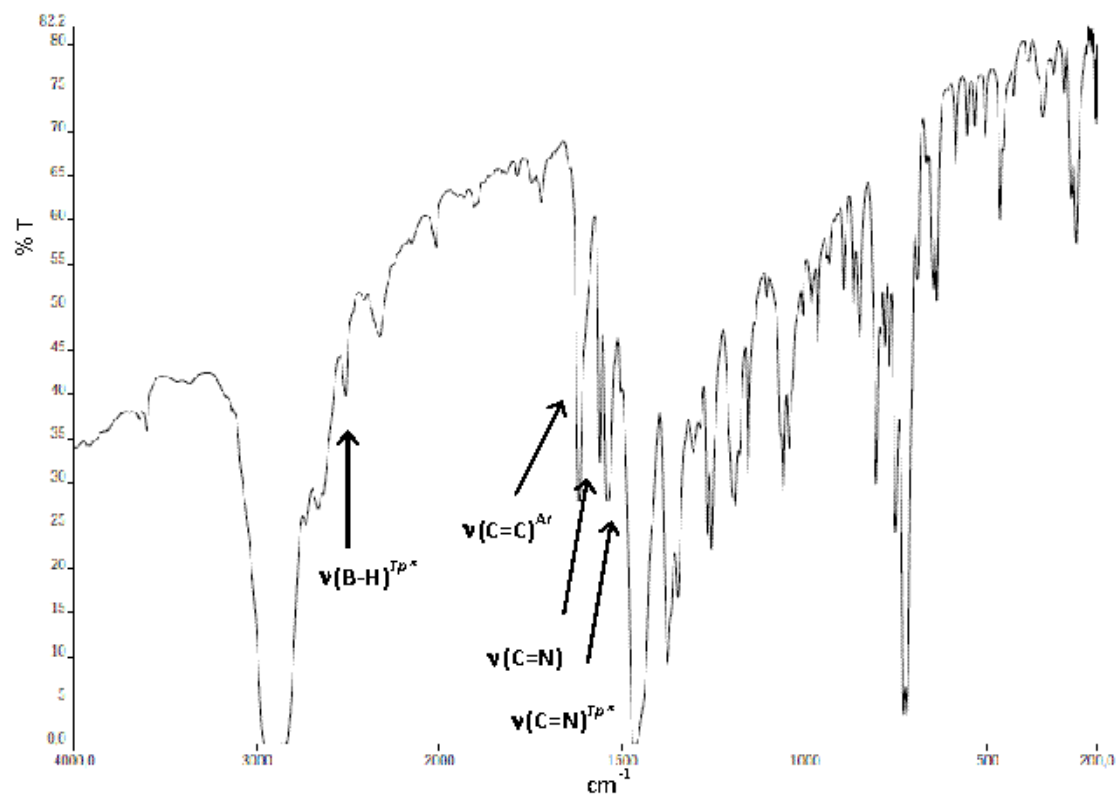


Fig. 6.9. Espectro IR del complejo 65 en nujol.

### VI.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Se registraron los espectros de ultravioleta-visible de las disoluciones en cloroformo de los nuevos complejos a una concentración de  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  M, los cuales se recogen en la *tabla 6.3*.

Las bandas de absorción que aparecen entre 240-410 nm se pueden asignar a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los ligandos benzazolato.<sup>15</sup> Dado que estas bandas cubren una parte considerable del espectro, es difícil identificar las absorciones de distinto origen en dicha región. Concretamente, las bandas de transferencia intraligando  $IL$  de los ligandos benzazolato pueden ocultar las absorciones centradas en el metal y de transferencia de carga  $CT$ .<sup>15</sup>

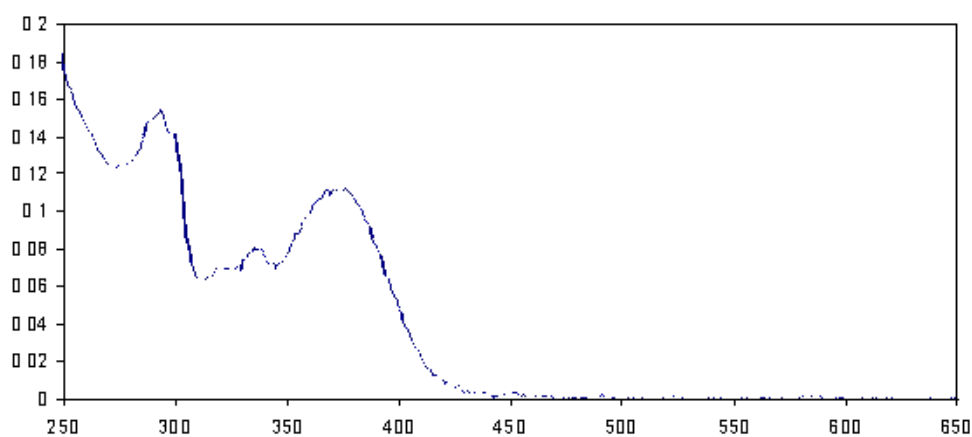
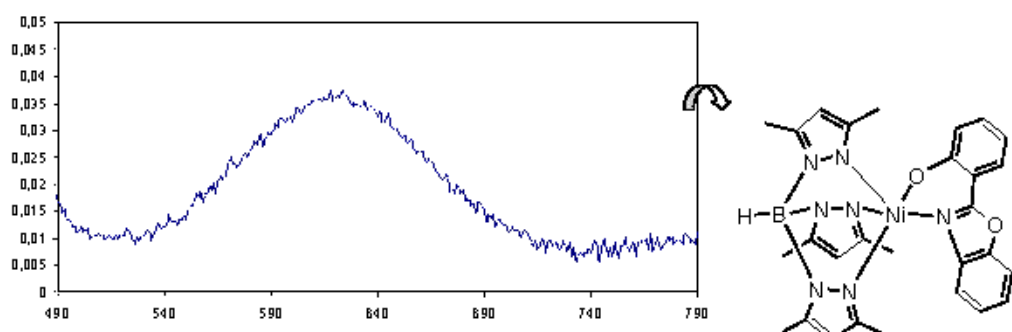
Los espectros electrónicos de los complejos de níquel(II) confirman el entorno pentacoordinado de dicho metal.<sup>16</sup> La primera banda, de baja intensidad, aparece a una longitud de onda entre 618 y 640 nm, con coeficientes de extinción molares en el rango  $38-41 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , y se asigna a la transición centrada en el metal  $MC$  permitida por el espín. La segunda banda, de mayor energía, aparece a una longitud de onda comprendida entre 366 y 410 nm, con absortividades molares en el rango de  $336-771 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Los complejos de cobre exhiben una banda entre 650 y 670 nm, que se asigna a la transición  $d-d$  ( $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ), seguidas por bandas intensas en la región  $UV$  del tipo de transferencia de carga metal-ligando ( $LMCT$ ), cuyos resultados son típicos de complejos de cobre(II) de pirámide de base cuadrada, con átomos de nitrógeno dadores que, generalmente, exhiben una única banda entre 585 y 750 nm, como se puede confirmar con la estructura del complejo **65**. En contraste, los complejos de cobre(II) de geometría tipo bipirámide trigonal, normalmente muestran un máximo a más de 800 nm ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ ) con un hombro a mayor energía ( $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ ).<sup>17</sup>

Tabla 6.3. Datos de UV-Visible de los complejos 60-67 en  $\text{CDCl}_3$ .

COMPLEJO	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup> nm	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup> nm
(60)	242 (17540), 293 (13660), 335 (9180) 366 (10970)	623 (38)
(61)	240 (24720), 293 (15470), 338 (8030), 374 (11170)	628 (38)
(62)	240 (26570), 296 (8800), 343 (6520), 410 (4260)	640 (41)
(63)	-	259 (4076), 283 (3491), 300 (1102), 373 (336), 618 (34)
(64)	293 (13570), 320 (9570), 335 (9850), 372 (8650)	650 (184)
(65)	287 (15130), 293 (14970), 299 (13260), 320 (6040), 333 (5740), 380 (9430)	656 (149)
(66)	291(14250), 351(5180), 400 (11050)	670 (181)
(67)		259 (4444), 282 (3821), 334 (771), 664 (95)

<sup>a</sup>Concentración  $10^{-3}$  M; <sup>b</sup>Concentración  $10^{-5}$  M.

Fig. 6.9. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 61 a la concentración de  $10^{-5}$  M.Fig. 6.10. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 61 a la concentración de  $10^{-3}$  M.

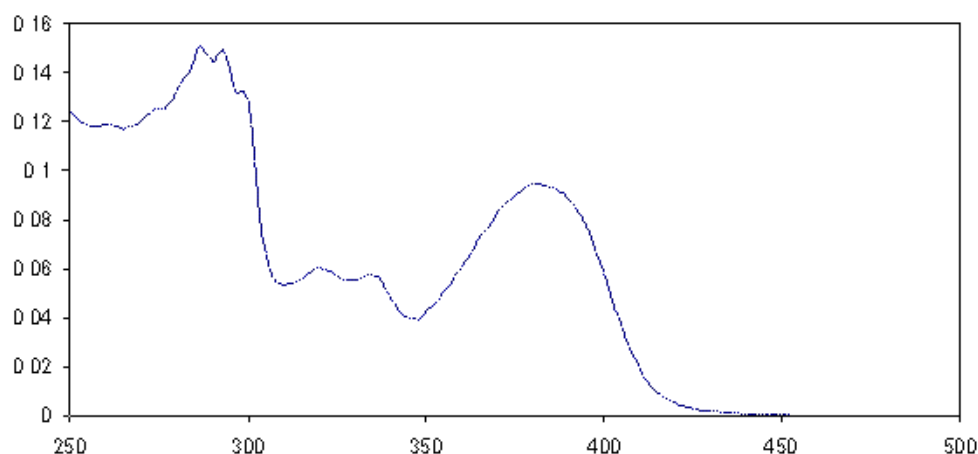


Fig. 6.11. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 65 a la concentración de  $10^{-5}$  M.

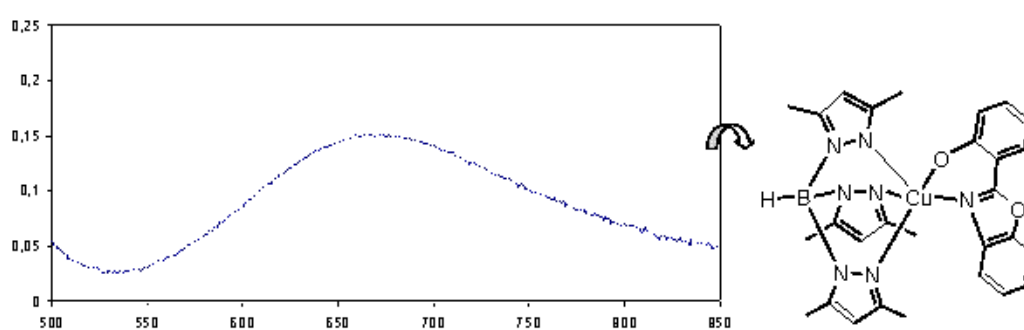


Fig. 6.12. Espectro UV-visible en cloroformo del complejo 65 a la concentración de  $10^{-3}$  M.

### VI.3.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

Los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de los complejos **60-63** de níquel(II), exhiben señales relativamente agudas en disolución de cloroformo deuterado que abarcan desde las 111 a -10 ppm. La asignación de las señales de dichos espectros se ha realizado teniendo en cuenta nuestros estudios previos de complejos de níquel(II) paramagnético,<sup>18</sup> en los que se considera tanto el desplazamiento químico como la integración relativa, así como las señales cruzadas de los picos *COSY*.

Tabla 6.4. Datos de  $^1\text{H-RMN}$  de los complejos<sup>a</sup> 60-63 en  $\text{CDCl}_3$ .

Complejo	Ligando $\text{Tp}^*$				Ligando benzazol
	BH	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
60	83.98 (1H)	66.77 (1H) <sub>ax</sub> 62.62 (2H) <sub>eq</sub>	3.24 (3H) <sub>ax</sub> -3.60 (6H) <sub>eq</sub>	-7.39 (3H) <sub>ax</sub> -9.99 (6H) <sub>eq</sub>	32.53 (H <sub>2</sub> ), 30.37 (H <sub>1</sub> ), 13.62 (H <sub>3</sub> ), 8.87 (H <sub>4</sub> ), 6.14 (H <sub>5</sub> ), 5.28 (H <sub>6</sub> ), -1.04 (H <sub>7</sub> ), -5.86 (H <sub>8</sub> )
61	83.91 (1H)	68.07 (1H) <sub>ax</sub> 64.53 (2H) <sub>eq</sub>	3.23 (3H) <sub>ax</sub> -3.94 (6H) <sub>eq</sub>	-7.49 (3H) <sub>ax</sub> -10.04 (6H) <sub>eq</sub>	32.72 (H <sub>2</sub> ), 31.41 (H <sub>1</sub> ), 16.80 (H <sub>3</sub> ), 8.35 (H <sub>4</sub> ), 6.14 (H <sub>5</sub> ), 4.78 (H <sub>6</sub> ), -7.07 (H <sub>7</sub> ), -9.18 (H <sub>8</sub> )
62	83.56 (1H)	68.76 (1H) <sub>ax</sub> 63.35 (2H) <sub>eq</sub>	3.34 (3H) <sub>ax</sub> -3.04 (6H) <sub>eq</sub>	-7.93 (3H) <sub>ax</sub> -10.08 (6H) <sub>eq</sub>	28.42 (H <sub>2</sub> ), 27.44 (H <sub>1</sub> ), 10.66 (H <sub>3</sub> ), 9.36 (H <sub>4</sub> ), 6.12 (H <sub>5</sub> ), 3.24 (H <sub>6</sub> ), -2.16 (H <sub>7</sub> ), -6.54 (H <sub>8</sub> )
63	111.91 ó 64.64 (1H)	62.40 (1H) <sub>ax</sub> 63.35 (2H) <sub>eq</sub>	3.17 (3H) <sub>ax</sub> -3.41 (6H) <sub>eq</sub>	-2.22 (3H) <sub>ax</sub> -9.09 (6H) <sub>eq</sub>	34.78 (H <sub>2</sub> ), 18.44 (H <sub>1</sub> ), 8.90 (H <sub>3</sub> ), 6.30 (CH <sub>2</sub> ), 5.06 (H <sub>4</sub> )

<sup>a</sup> Desplazamientos químicos expresados en ppm.

A continuación se comenta, a modo de ejemplo, el proceso de asignación de las resonancias del espectro obtenido de  $^1\text{H-RMN}$  para el complejo 62. El pico que aparece a mayor desplazamiento químico (83.56 ppm), que integra un protón, puede ser asignado al B-H del ligando  $\text{Tp}^*$ . Los siguientes picos, también a desplazamiento alto (68.76 y 63.35 ppm), que integran a 1 y 2 protones, respectivamente, se han asignado al protón 4 de los anillos de pirazol del ligando  $\text{Tp}^*$  de las posiciones axial y ecuatoriales, respectivamente, de acuerdo con las propiedades observadas de los protones 4-H del anillo de pirazol en otros complejos del tipo  $\text{Ni}(\text{Tp}^{R_1, R_2})$ ,<sup>19,20</sup> siendo los brazos de  $\text{Tp}^*$  magnéticamente no equivalentes en disolución.

Los protones más cercanos al ion níquel sufren el mayor desplazamiento químico, así como el mayor ensanchamiento de las señales, comportamiento general para los complejos que contienen ligando hidrotris(pirazolil)borato.<sup>20</sup> Los protones de los grupos metilo cercanos al átomo de boro (5-Me) se observan entre 3.17 y -3.94 ppm, mientras que las señales de los protones de los 3-Me, que están cerca del níquel, son anchas y desplazadas respecto de sus posiciones diamagnéticas entre -2.22 y -10.08 ppm. Los protones que se encuentran en posiciones axial o ecuatorial, se pueden diferenciar por integración de las señales correspondientes, ya que se encuentran en proporción 1:2.

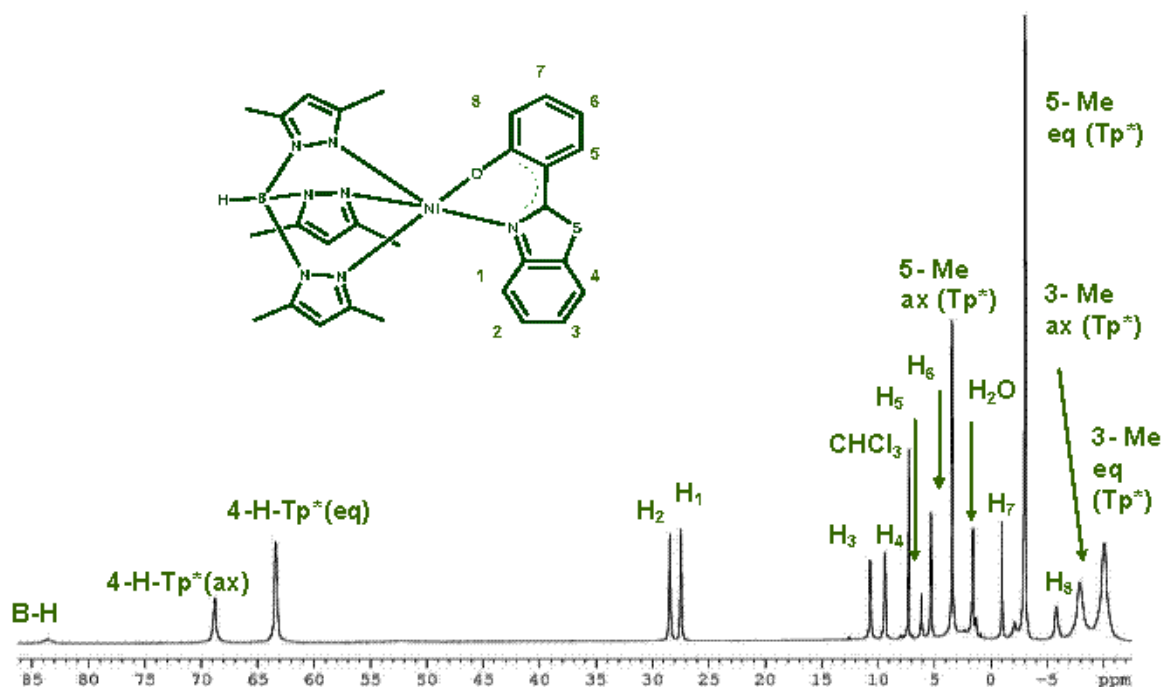


Fig. 6.13. <sup>1</sup>H-NMR del complejo 62 (en disolución de CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente).

La asignación de las señales del ligando benzotiazolato se realiza mediante técnicas bidimensionales de RMN. Se registró un espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY de **62** a 20 °C, y muestra señales cruzadas entre las resonancias a 28.42, 27.44, 10.66 y 9.36 ppm (Figura 6.14). Dichas señales pueden ser asignadas a los protones H<sub>2</sub>, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>, respectivamente.

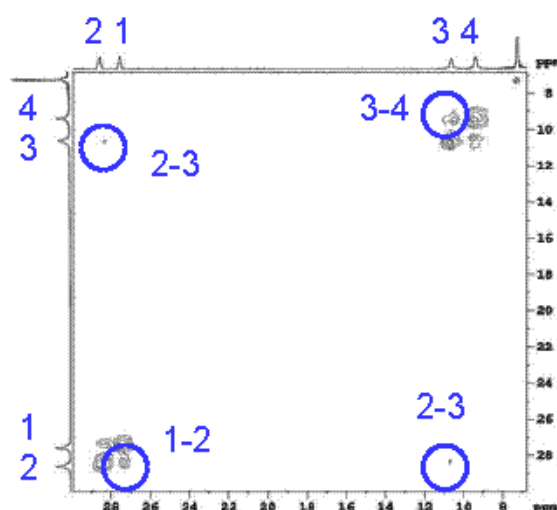
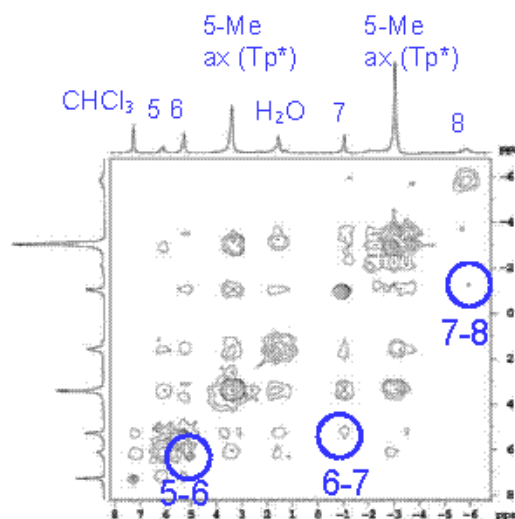


Fig. 6.14. Porción del espectro  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY del complejo 62 (en disolución de CDCl<sub>3</sub> a 20 °C). Se muestra la región relevante para la asignación de las resonancias de los protones de benzotiazolato.

Además, se observaron señales cruzadas entre las resonancias a 3.24, -2.16 y -6.54 ppm (**Figura 6.15**), asignadas a los protones  $H_6$ ,  $H_7$  y  $H_8$ , respectivamente.



**Fig. 6.15.** Porción del espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del complejo **62** (en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a 20 °C).

### VI.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Todos los complejos fueron cristalizados por difusión de hexano en una disolución del compuesto correspondiente, y se obtuvieron monocristales adecuados para la determinación por difracción de rayos X de los complejos **60**, **62** y **65**. En las **figuras 6.16-6.21** aparecen los diagramas de ORTEP de las estructuras y en el anexo aparecen otros datos de refinamiento. A continuación se describe la estructura de cada uno de los complejos cristalizados.

#### Estructura del complejo **60**

En este complejo, los átomos de níquel se encuentran en un entorno de bipirámide trigonal ( $\tau=0.63$ ), unidos a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato, a un átomo de nitrógeno y a otro de oxígeno del ligando benzimidazolato, estando formado el plano ecuatorial de níquel por los átomos  $N1$  y  $N3$  del  $\text{Tp}^*$  y  $O1$  del benzimidazol.

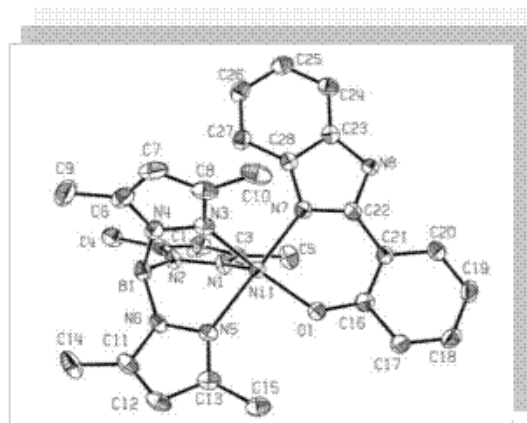


Fig. 6.16. ORTEP del complejo **60** (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el complejo **60** se observan interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno formadas por el oxígeno y el hidrógeno 24 del ligando benzimidazol, así como el carbono 1 y el boro del *Tp*\* con el hidrógeno 20 del ligando benzimidazol.

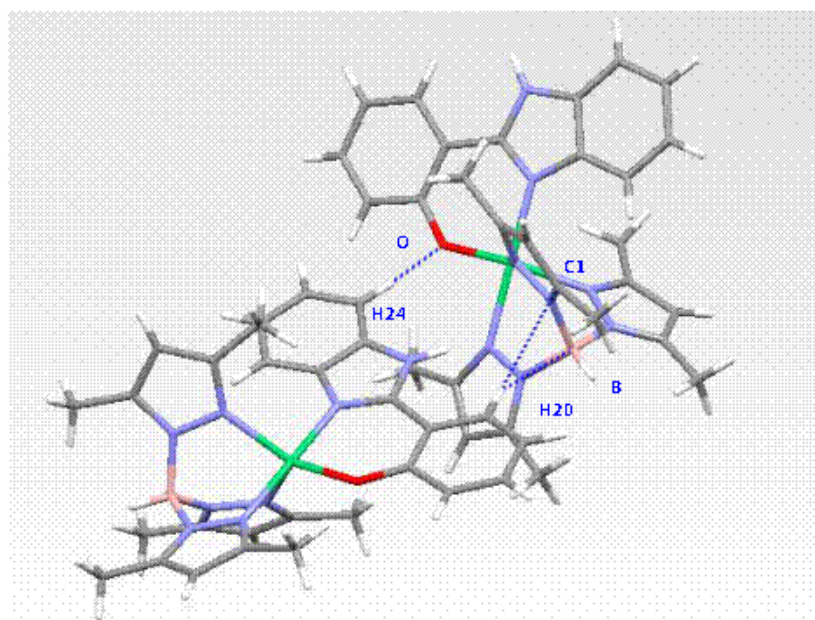


Fig. 6.17. Vista de los enlaces de hidrógeno del complejo **60**.

## Estructura del complejo 62

En este complejo también encontramos los átomos de níquel en un entorno de bipirámide trigonal ( $\tau=0.61$ ), mediante la unión a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato, a un átomo de nitrógeno y a otro de oxígeno del ligando benzotiazol, estando formado el plano ecuatorial de níquel por los átomos *N1* y *N3* del *Tp\** y *O1* del benzotiazolato.

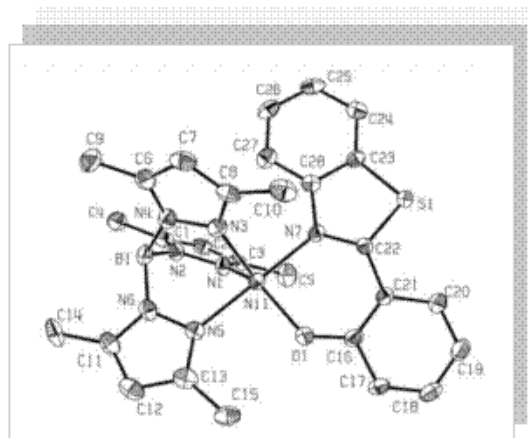


Fig. 6.18. Diagrama de ORTEP del complejo 62 (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el complejo 62 se observan interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno formados por el átomo de azufre y el hidrógeno 15 del *Tp\**, el nitrógeno 5 del *Tp\** y el hidrógeno 2, así como el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno 24 de una molécula vecina.

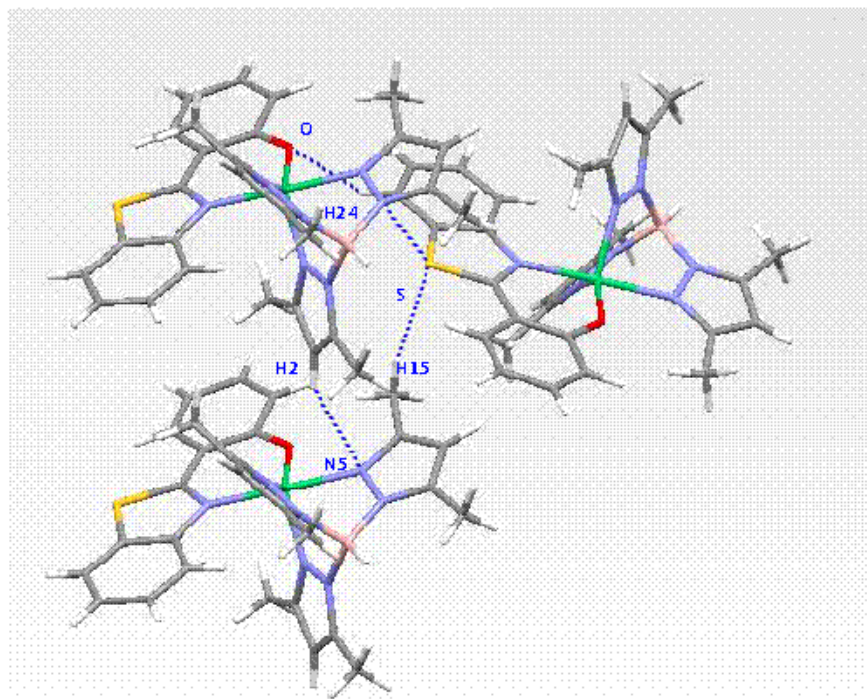


Fig. 6.19. Vista de los enlaces de hidrógeno del complejo 62.

### Estructura del complejo 65

En esta ocasión, la coordinación del átomo de cobre es de pirámide de base cuadrada distorsionada ( $\tau=0.16$ ) y está unido a tres átomos de nitrógeno del ligando tris(pirazolil)borato, a un átomo de nitrógeno y a otro de oxígeno del ligando benzoxazol, encontrándose en el plano basal de cobre por los átomos *N1* y *N3* del *Tp\** y *N7* y *O1* del benzoxazolato, siendo el átomo de nitrógeno *N5* del *Tp\** el que se dispone en la posición apical.

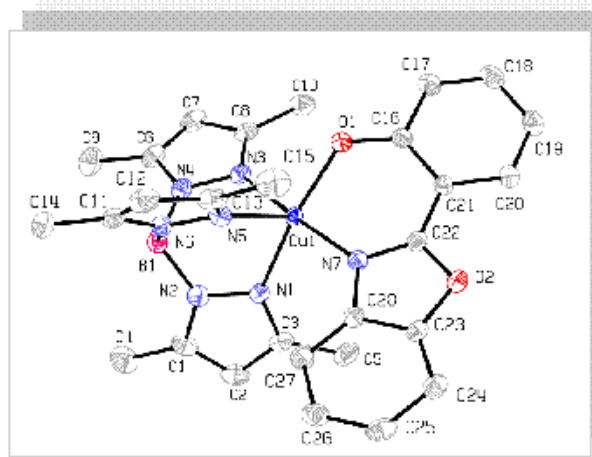


Fig. 6.20. ORTEP del complejo 65 (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el complejo **65** también existen interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno, formadas por el átomo de hidrógeno 24 del ligando benzoxazol y los nitrógenos 5 y 6 del ligando *Tp\**, así como el hidrógeno 25 del mismo benzoxazol con el oxígeno 1 de una molécula adyacente.

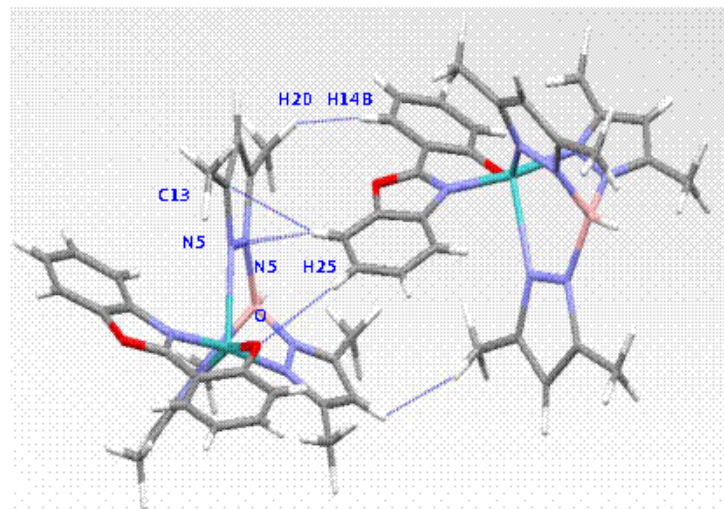


Fig. 6.21. Vista de los enlaces de hidrógeno del complejo 65.

En la **tabla 6.5** se recogen las longitudes de enlace y ángulos seleccionados para los complejos **60**, **62** y **65**.

**Tabla 6.5.** Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados para **60**, **62**, y **65**.

	<b>60</b>	<b>62</b>		<b>65</b>
Ni(1)-N(1)	2.0139(16)	2.006(2)	Cu(1)-N(1)	2.016(3)
Ni(1)-N(3)	2.0279(17)	2.022(2)	Cu(1)-N(3)	2.040(3)
Ni(1)-N(5)	2.1293(18)	2.117(2)	Cu(1)-N(5)	2.161(3)
Ni(1)-N(7)	2.0495(17)	2.091(2)	Cu(1)-N(7)	1.998(3)
Ni(1)-O(1)	1.9228(13)	1.9114(19)	Cu(1)-O(1)	1.930(3)
N(1)-Ni(1)-N(3)	94.89(7)	94.51(9)	N(1)-Cu(1)-N(3)	87.31(13)
N(1)-Ni(1)-N(5)	86.74(7)	87.93(9)	N(1)-Cu(1)-N(5)	89.00(13)
N(1)-Ni(1)-N(7)	93.00(7)	92.93(8)	N(1)-Cu(1)-N(7)	93.14(13)
N(1)-Ni(1)-O(1)	122.67(7)	122.87(10)	N(1)-Cu(1)-O(1)	164.14(13)
N(3)-Ni(1)-N(5)	85.44(7)	85.11(9)	N(3)-Cu(1)-N(5)	91.47(13)
N(3)-Ni(1)-N(7)	94.30(7)	93.88(8)	N(3)-Cu(1)-N(7)	173.65(15)
N(3)-Ni(1)-O(1)	142.12(6)	142.32(10)	N(3)-Cu(1)-O(1)	89.81(13)
N(5)-Ni(1)-N(7)	179.62(7)	-	N(5)-Cu(1)-N(7)	94.88(13)
N(5)-Ni(1)-O(1)	91.47(8)	91.24(9)	N(5)-Cu(1)-O(1)	106.67(13)
N(7)-Ni(1)-O(1)	88.91(8)	89.07(9)	N(7)-Cu(1)-O(1)	88.04(13)
N(7)-Ni(1)-N(5)	-	178.73(9)		

## VI.4. LUMINISCENCIA

### VI.4.1. ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN

Se han registrado los espectros de emisión de los nuevos complejos, tanto en disoluciones  $10^{-3}$  M en cloroformo como en estado sólido, ambos a temperatura ambiente, los cuales muestran una banda ancha no estructurada en la zona del azul entre 420-515 nm, cuyos valores se muestran en la **tabla 6.6**.

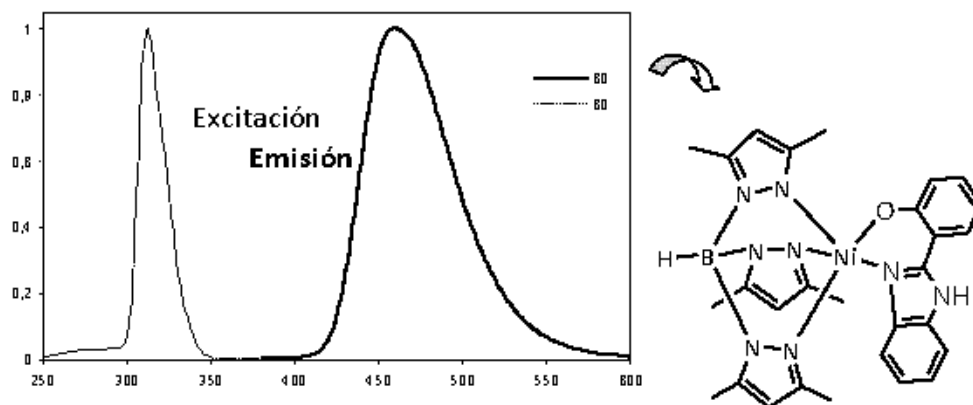
Dichas bandas se pueden atribuir a un estado excitado centrado en el ligando (LC), pudiendo existir también un estado de transferencia de carga metal-ligando (MLCT).

**Tabla 6.6.** Datos de los espectros de luminiscencia ( $\lambda/\text{nm}$ ) para los complejos **60-67** a 298 K en disolución de cloroformo y en estado sólido a temperatura ambiente.

Complejo	Disolución				$\phi^a$	Estado sólido			
	Emisión		Excitación			Emisión		Excitación	
	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{max}$		$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$	$\lambda_{em}$	$\lambda_{max}$
<b>60</b>	312	460	462	313	0.027	312	473	452	416
<b>61</b>	320	480	480	320	0.048	320	485	485	318
<b>62</b>	336	512	512	337	0.194	336	516	515	335
<b>63</b>	320	420	421	324	0.025	340	434	348	284
<b>64</b>	316	459	460	316	0.009	330	413	414	372
<b>65</b>	320	481	482	320	0.016	370	307	436	363
<b>66</b>	336	511	514	336	0.003	334,356	415, 515	415, 518	358, 335
<b>67</b>	300	421	405	300	0.004	340, 330	431, 453	420	380

<sup>a</sup> Cumarina 314  $\phi = 0.68$  en etanol.

Como ejemplos, se muestra en las **figuras 6.22 y 6.23** los máximos de excitación y de emisión de uno de los complejos de níquel y otro de cobre, respectivamente, en los que se puede apreciar que la banda de emisión aparece desplazada a menor energía que la de excitación.



**Fig. 6.22.** Excitación y emisión en disolución de  $\text{CHCl}_3$  a temperatura ambiente de **60**.

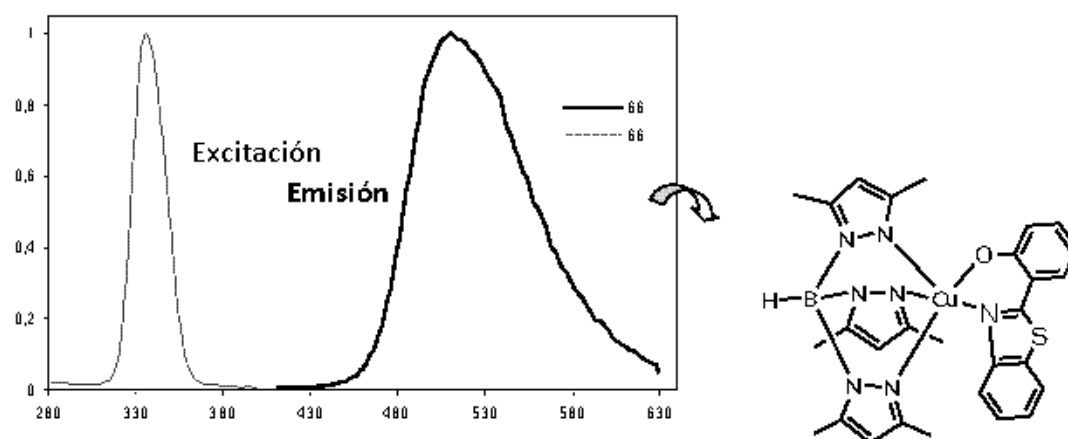


Fig. 6.23. Emisión y excitación en disolución de  $\text{CHCl}_3$ , a temperatura ambiente de **66**.

En la **figura 6.24** se han representado, sin normalizar, los espectros de emisión en disolución de todos los complejos a la misma concentración  $10^{-3}$  M en cloroformo, siendo los complejos **60** y **64**, de níquel y cobre respectivamente, que contienen el ligando benzimidazol, los que presentan mayor intensidad, a pesar de que el complejo con mayor rendimiento cuántico es el **62** que contiene el ligando benzotiazol.

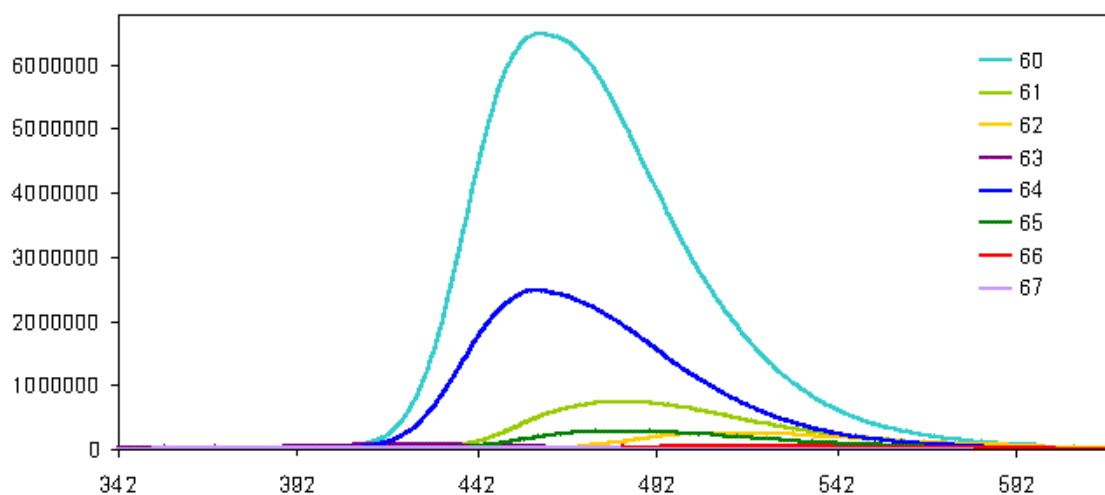


Fig. 6.24. Emisión en disolución de  $\text{CHCl}_3$ , a temperatura ambiente de los complejos **60-67**.

Si representamos los espectros anteriores normalizados a la unidad podemos comparar unos con otros de forma que apreciemos cómo aquellos complejos, ya sean de níquel o de cobre, que contienen el mismo ligando, dan lugar a una banda de

emisión prácticamente a la misma energía. En todos los casos, las bandas de emisión de los complejos de níquel son más intensas que las de cobre.

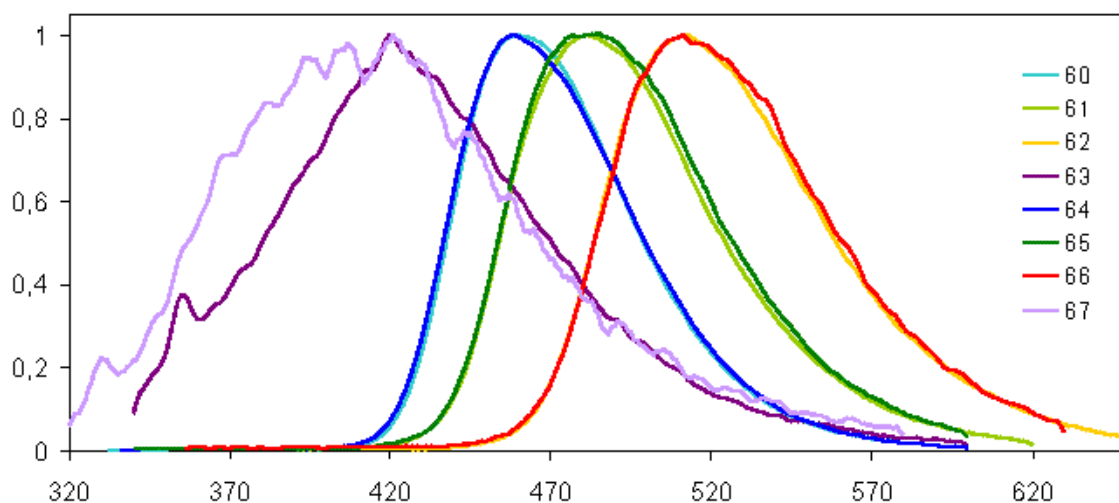


Fig. 6.25. Emisión en disolución a temperatura ambiente de los complejos 60-67.

Esto no ocurre, sin embargo, en estado sólido, pues de forma general, los complejos de níquel dan lugar a bandas de emisión de menor energía que los de cobre.

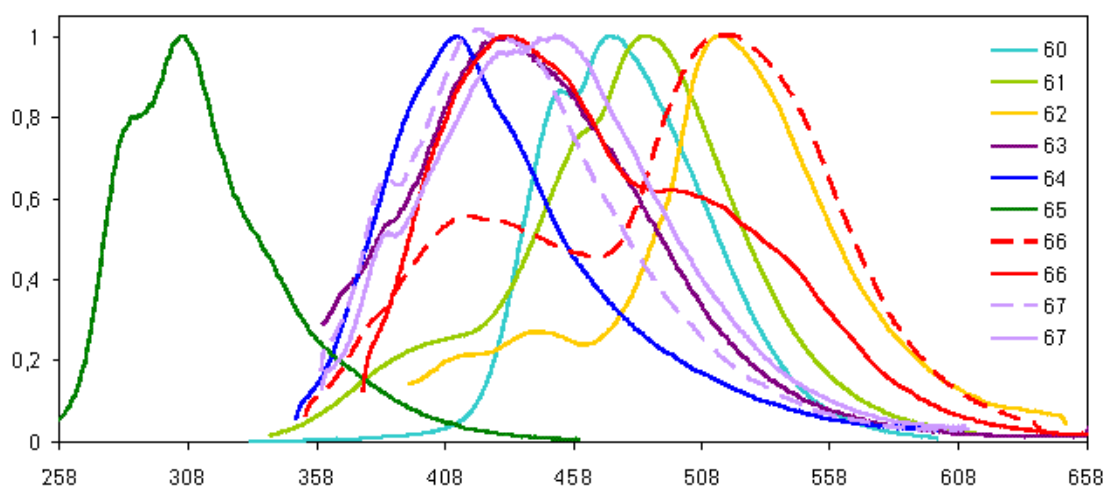


Fig. 6.26. Emisión en estado sólido a temperatura ambiente de los complejos 60-67.

A continuación se muestran los espectros de emisión y de excitación en estado sólido de uno de los complejos de níquel y otro de cobre, observándose que en este caso las bandas contienen un hombro y, en ocasiones, dos máximos.

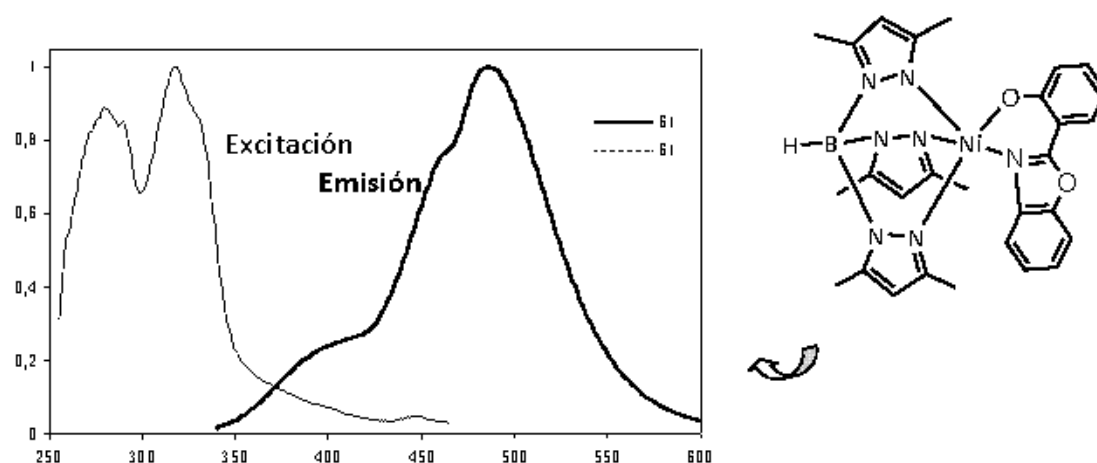


Fig. 6.27. Emisión y excitación en estado sólido del complejo 61.

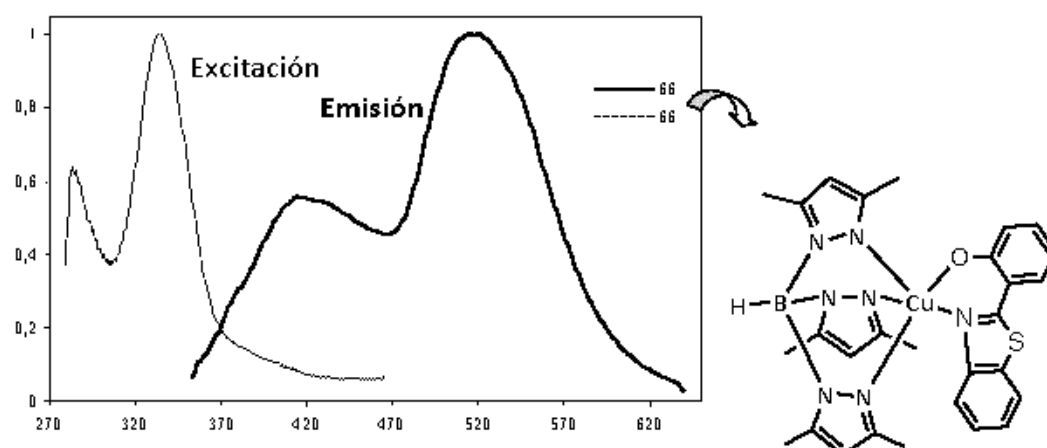


Fig. 6.28. Emisión y excitación en estado sólido del complejo 66.

#### **VI.4.2. DETECCIÓN DE CATIONES DE INTERÉS BIOLÓGICO**

Como es sabido, en el caso de cinc, cadmio y mercurio, metales pertenecientes al mismo grupo de la tabla periódica, suelen poseer características muy parecidas. Sin embargo, desde el punto de sus propiedades bioquímicas, cinc y cadmio son muy distintos al mercurio, siendo imprescindible la detección de aquellos metales tóxicos para proceder a su eliminación rápida, tanto del organismo como del medio ambiente.<sup>21</sup>

El cobre es un metal de transición de doble naturaleza, pues siendo esencial para nuestro organismo, y el tercero más abundante en el cuerpo humano, por participar en muchos procesos biológicos, también cataliza la producción de especies con oxígeno que son muy reactivas y causan daños en las biomoléculas.<sup>22</sup>

Por ello, las células han desarrollado procesos de regulación estrictos que controlen su distribución celular. Las alteraciones en la homeostasis del cobre están vinculadas a enfermedades neurodegenerativas, tales como la enfermedad de Menkes o la de Wilson.<sup>23</sup>

El cinc juega un papel esencial desde el punto de vista enzimático, así como por sus funciones en la transcripción génica o reguladora en la neurotransmisión, además de inducir la formación de  $\beta$ -amiloide, el cual está relacionado con la enfermedad de Alzheimer.<sup>24</sup>

El cadmio es un metal tóxico, que se encuentra en los seres vivos formando parte de complejos bioquímicos, por lo que dicha toxicidad es consecuencia de que, al coordinarse, se modifican ciertas funciones biológicas en las que están implicados dichos ligandos. A pesar de esto, es utilizado en diversas áreas tales como la metalurgia, galvanoplastia o en algunos fertilizantes,<sup>25</sup> generando fuentes de exposición al cadmio, que pueden conducir incluso a la detección de este metal en los alimentos, generando un deterioro tanto de la salud como del medioambiente.<sup>26</sup>

El mercurio forma fácilmente derivados organometálicos estables en medios naturales siendo un metal altamente tóxico<sup>27</sup> para los mamíferos, por ser un reactivo neurotóxico, genotóxico e inmunotóxico, y en las plantas, pudiendo reducir el contenido en clorofila en las hojas.<sup>28</sup>

Con el objeto de ser capaces de distinguir estos metales, hemos llevado a cabo un primer estudio para la detección de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , mediante la respuesta, a través de sus propiedades luminiscentes, de dos de los complejos anteriormente caracterizados. La variación en la intensidad de las bandas en función de la presencia de los distintos cationes, indicará la posible utilización de los diferentes complejos como sensores.

Las *figuras 6.29* y *6.30* muestran la variación en la intensidad de la banda de emisión de los complejos **61** y **62**, en presencia de dos equivalentes de los cationes anteriores en una disolución de  $\text{CHCl}_3$  de concentración  $10^{-5}$  M.

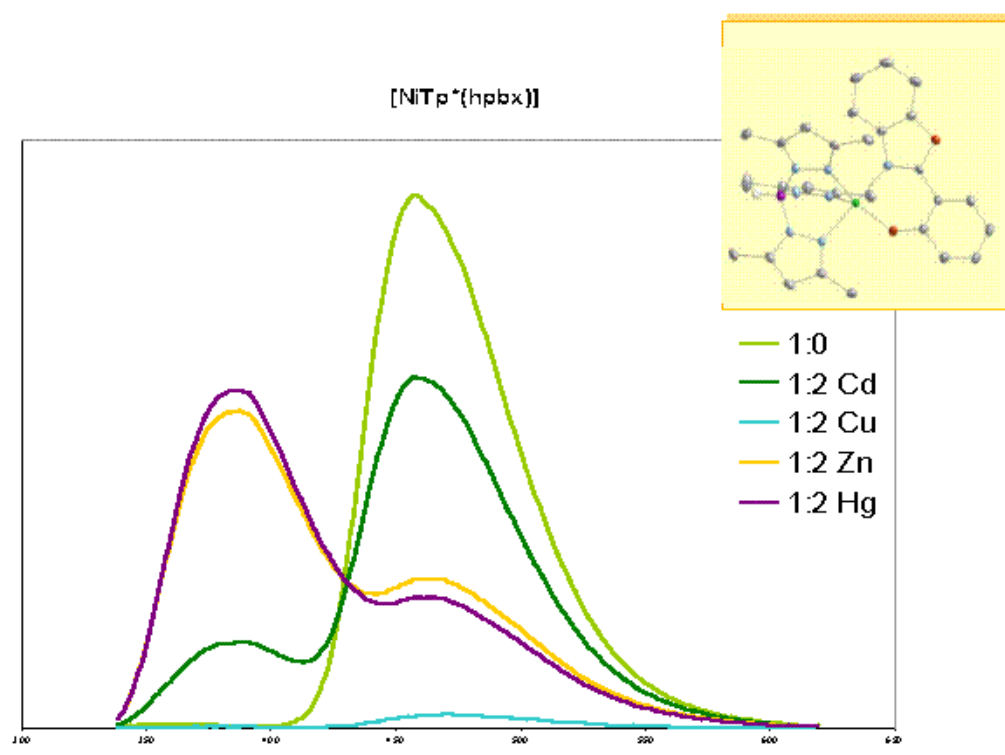


Fig. 6.29. Respuesta fluorescente de **61** a distintos iones metálicos a temperatura ambiente.

De la gráfica anterior podemos decir que el complejo **61** es más sensible para la detección de  $\text{Cu}^{2+}$ , el cual incluso llega a inhibir la fluorescencia, por lo que podemos dicho complejo se comporta como un sensor "on-off" para el  $\text{Cu}^{2+}$ . No se trataría de un buen método para distinguir  $\text{Zn}^{2+}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , pero posiblemente podrá ser útil para diferenciarlos del  $\text{Cd}^{2+}$  debido a que, para este catión, la banda de emisión del complejo no desaparece.

Al contrario que para el complejo anterior, el **62** se puede considerar más sensible para la detección de  $\text{Hg}^{2+}$  y muy poco para el  $\text{Cu}^{2+}$ , además de que  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  no serían fácilmente distinguibles, por la superposición de las gráficas de ambos cationes.

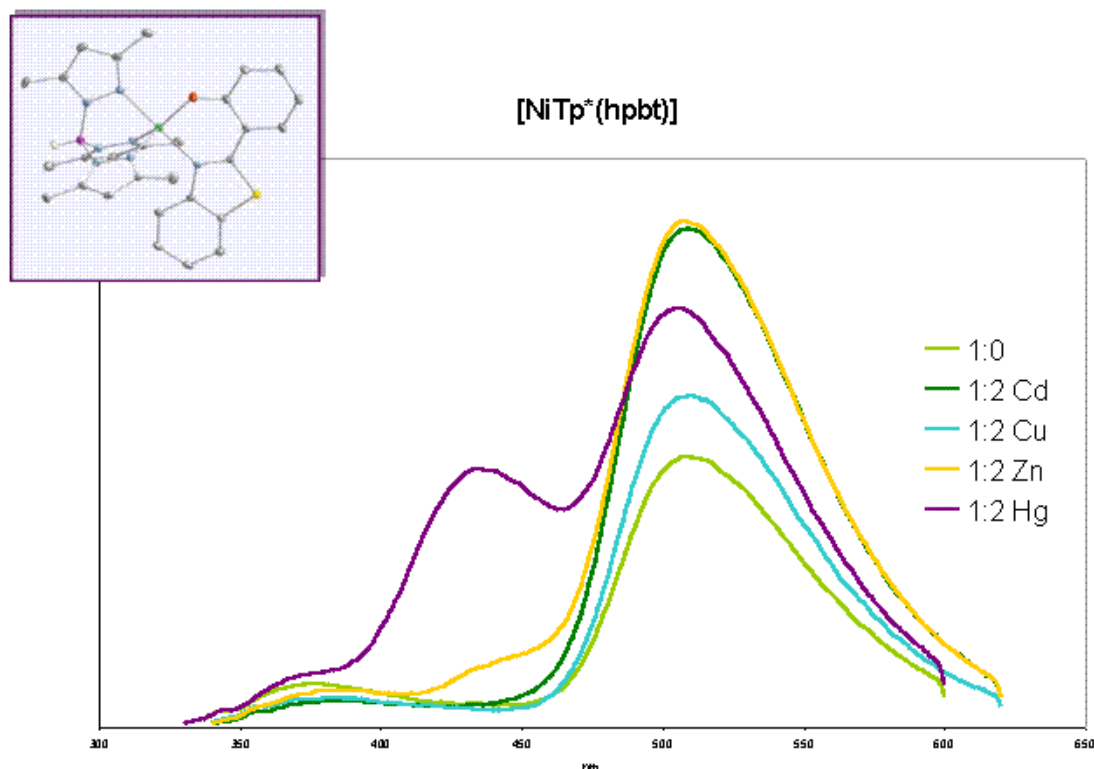


Fig. 6.30. Respuesta fluorescente de **62** a distintos iones metálicos a temperatura ambiente.

A continuación se representan las gráficas de emisión de los complejos anteriores, a diferentes concentraciones de los cationes divalentes.

El complejo **61** en presencia de  $Zn^{2+}$  disminuye la intensidad de la banda de emisión, y aparece una nueva banda a 390 nm.

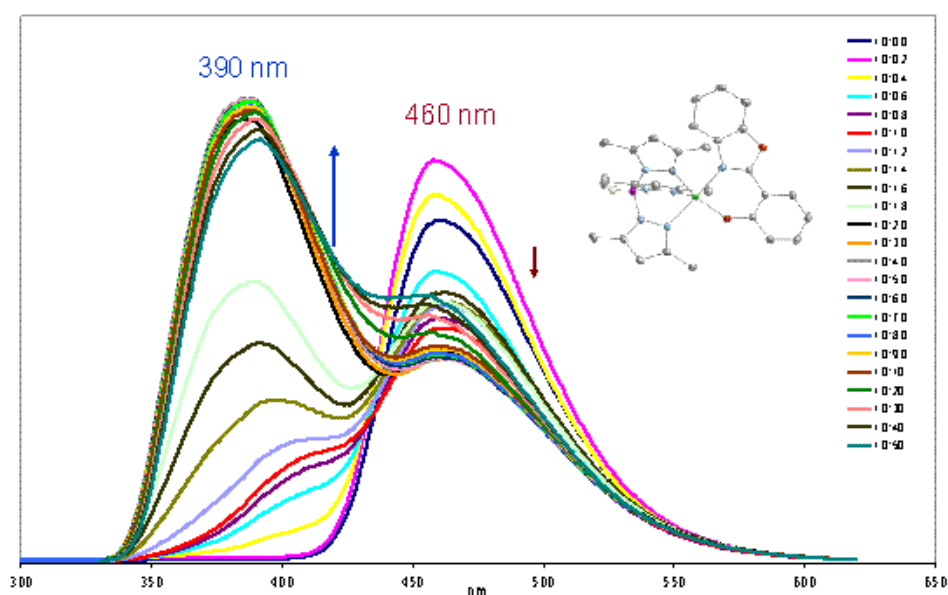


Fig. 6.31. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbx)] + Zn^{2+}$ .

En el caso de  $Cu^{2+}$ , disminuye la intensidad de la banda de emisión del complejo **61** hasta inhibirse.

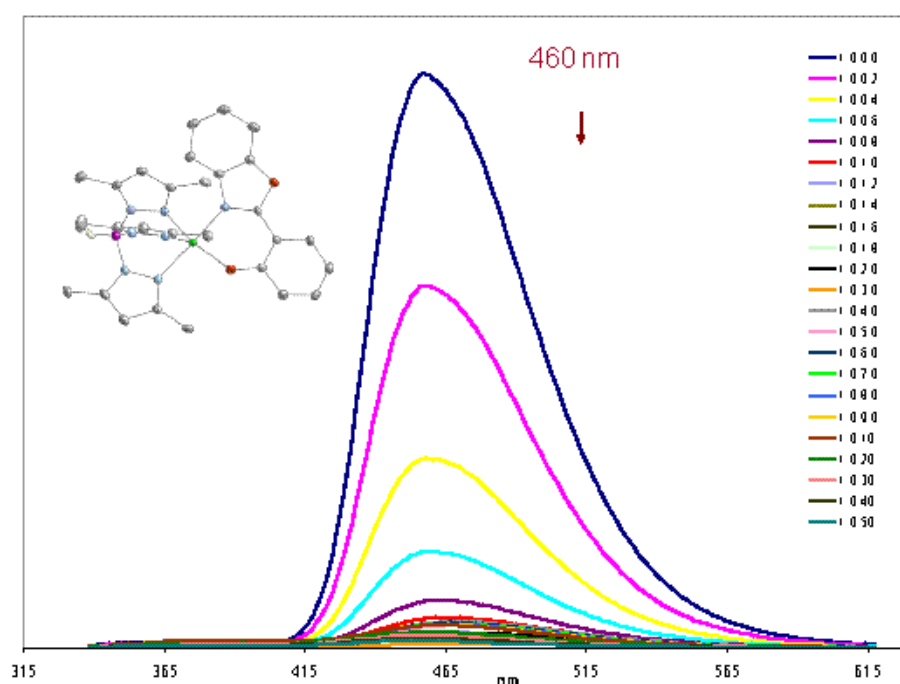


Fig. 6.32. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbx)] + Cu^{2+}$ .

El complejo **61** en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ , al igual que  $\text{Zn}^{2+}$ , disminuye la intensidad de la banda de emisión, y aparece una nueva banda a 390 nm, de menor intensidad que en el caso de  $\text{Zn}^{2+}$ .

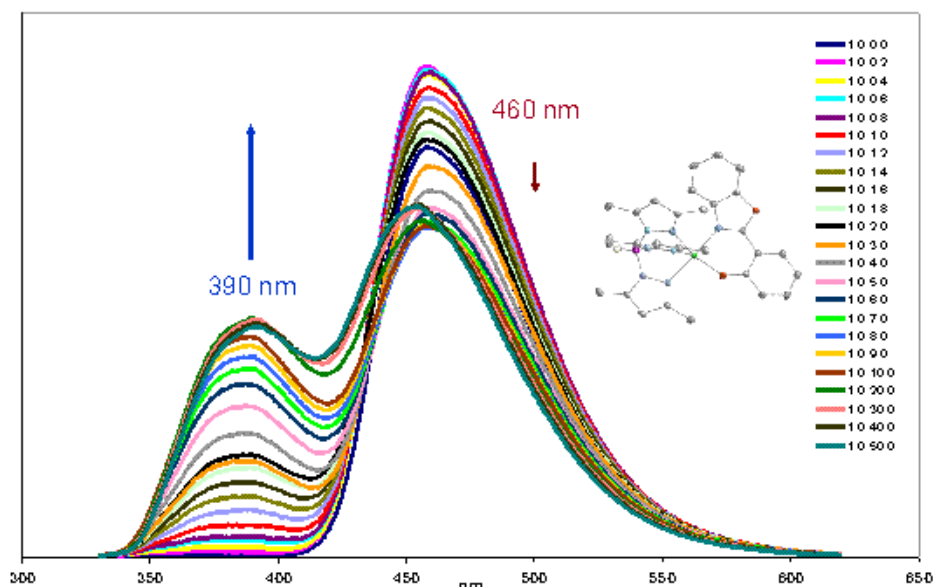


Fig. 6.33. Espectro de emisión de  $[\text{NiTp}^*(\text{Hpbx})] + \text{Cd}^{2+}$ .

En el caso de  $\text{Hg}^{2+}$ , el complejo **61**, disminuye la intensidad de la banda de emisión del complejo libre, en este caso más que  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y también aparece una nueva banda a 390 nm.

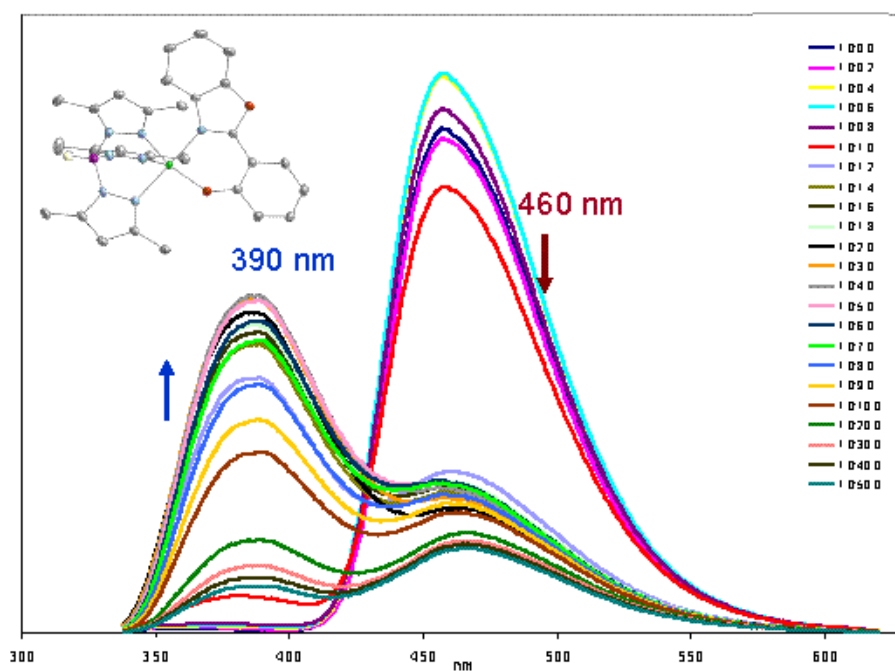


Fig. 6.34. Espectro de emisión de  $[\text{NiTp}^*(\text{Hpbx})] + \text{Hg}^{2+}$ .

El comportamiento del complejo **62** es diferente, pues en presencia de cationes  $Zn^{2+}$ , en lugar de disminuir la intensidad de la banda de emisión del complejo libre como ocurría en el complejo **61**, en este caso aumenta y aparecen dos nuevas bandas de emisión en lugar de una, a 380 y 445 nm.

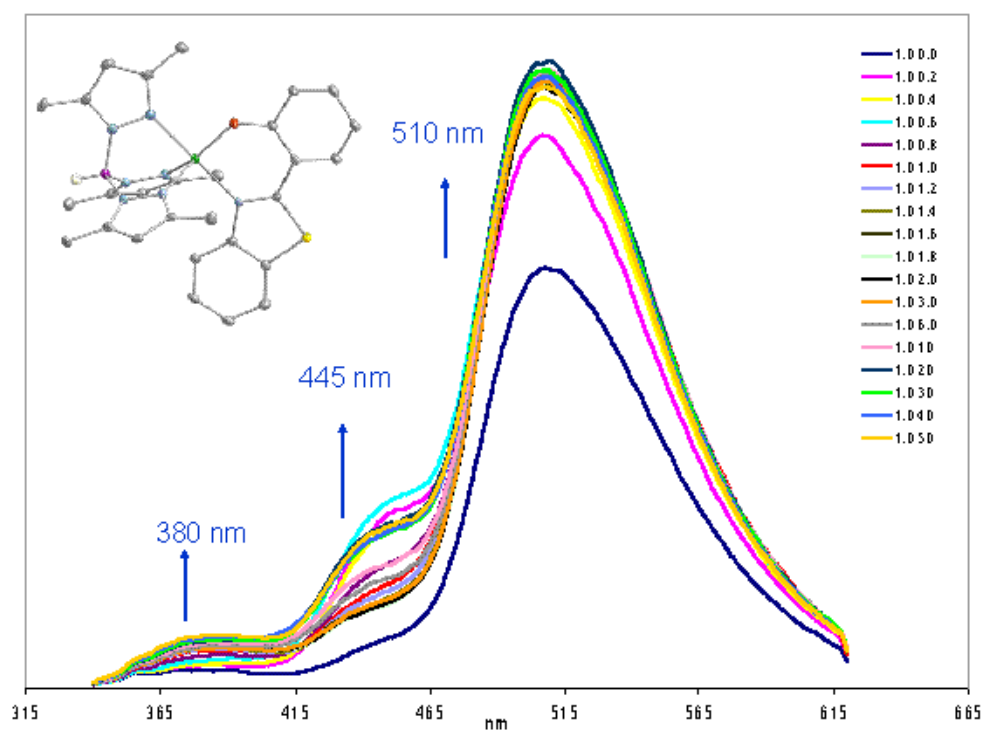


Fig. 6.35. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbt)] + Zn^{2+}$ .

En presencia de  $Cu^{2+}$ , la intensidad de la banda de emisión disminuye al igual que en el caso del complejo **61**, pero en menor medida.

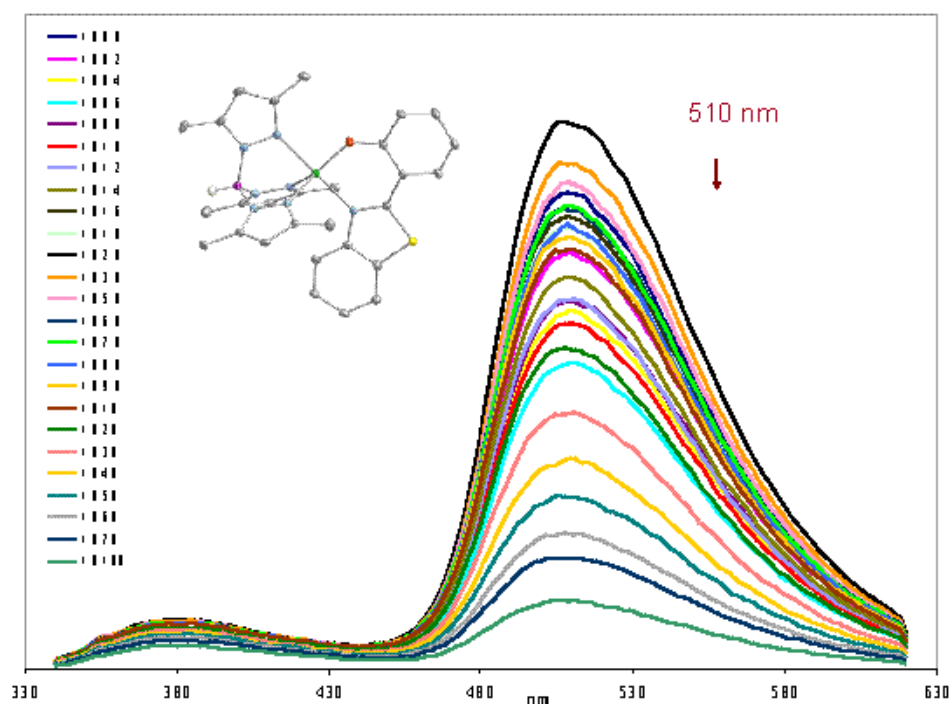


Fig. 6.36. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbt)] + Cu^{2+}$ .

En presencia de cationes  $Cd^{2+}$ , aumenta la intensidad de la banda de emisión del complejo libre, al contrario que el comportamiento del complejo **61**. Además, como no aparece ninguna banda, podría servir para diferenciar  $Cd^{2+}$  de  $Zn^{2+}$ .

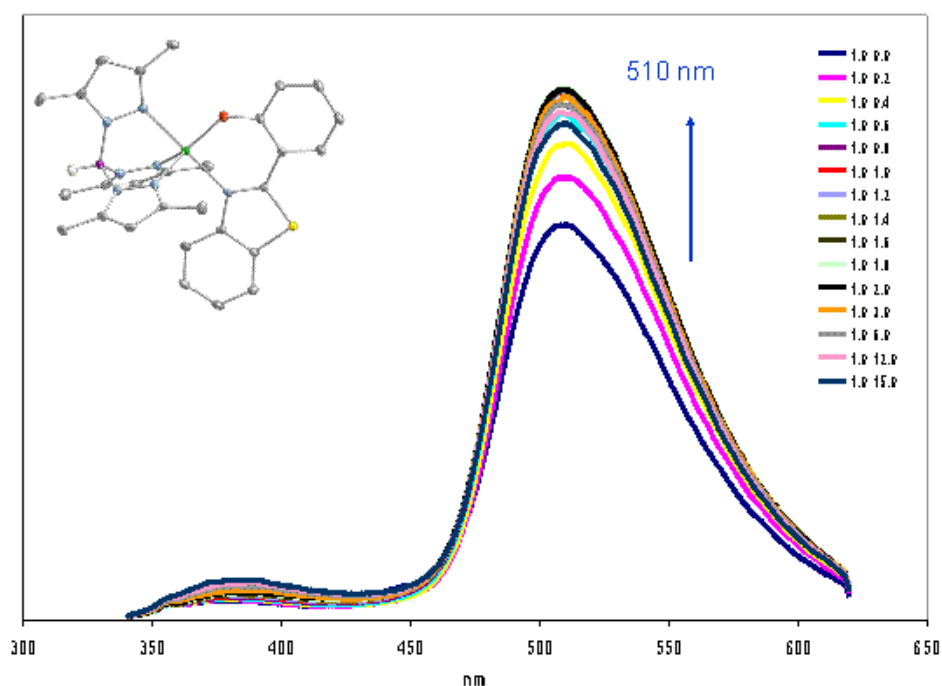


Fig. 6.37. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbt)] + Cd^{2+}$ .

Finalmente, al igual que ocurre con el  $Zn^{2+}$ , en presencia de  $Hg^{2+}$ , aumenta la intensidad de la banda de emisión y aparecen dos nuevas de mayor intensidad que en el caso de  $Zn^{2+}$ , hecho que no ocurría con el complejo **61**.

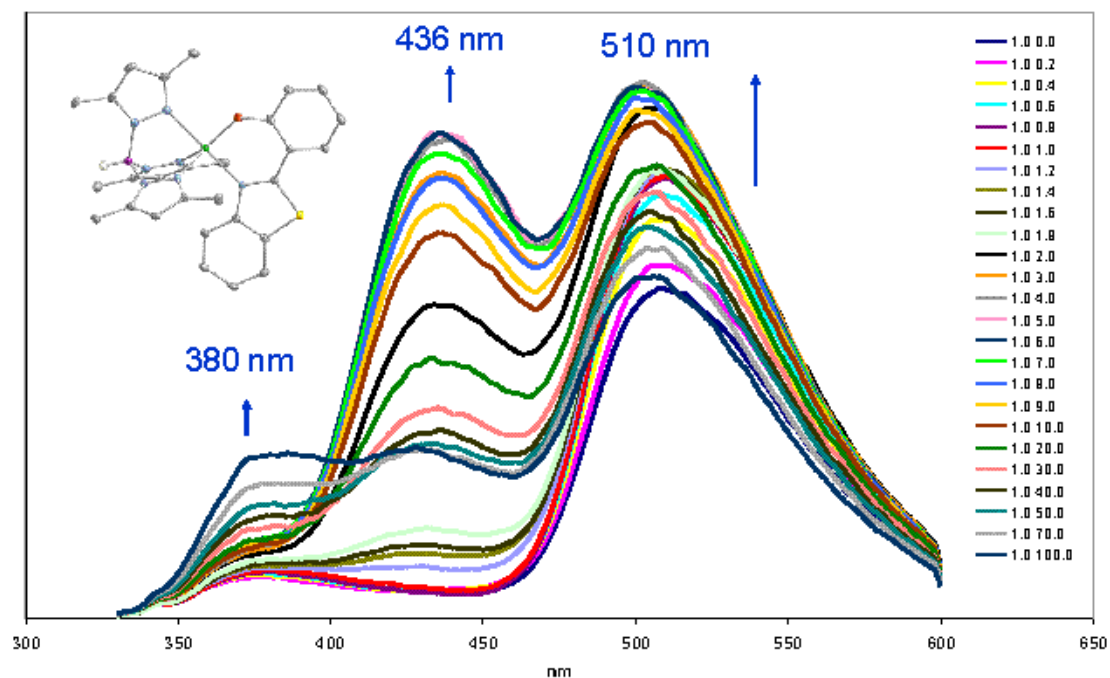


Fig. 6.38. Espectro de emisión de  $[NiTp^*(Hpbt)] + Hg^{2+}$ .

## VI.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Henary, M. M.; Fahrni, C. J., *J. Phys. Chem. A* **2002**; *106*, 5210.
- (2) (a) Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K., *J. Mol. Struct.* **2001**; *25*, 559; (b) Moeller, M. G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**; *149*, 217; (c) Wang, K.; Huang, L.; Gao, L.; Huang, C.; Jin, L., *Solid State Commun.* **2002**; *122*, 233.
- (3) (a) Grevy, J. M.; Tellez, F.; Bernes, S.; Nöth, H.; Contreras, R.; Barba-Behrens, N., *Inorganica Chimica Acta* **2002**; *339*, 532; (b) Y. He, B. W.; Yang, J.; Robinson, D.; Risen, L.; Ranken, R.; Blyn, L.; Sheng, S.; Swayze, E., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**; *13*, 3915; (c) Bharti, N.; Maurya, M. R.; Naqvi, F.; Azam, A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**; *10*, 2243; (d) Cenicerós-Gómez, A. E.; Barba-Behrens, N.; Bernes, S.; Nöth, H.; Castillo-Blum, S. E., *Inorganica Chimica Acta* **2000**; *304*, 230; (e) S.E.Castillo-Blum; Barba-Behrens, N., *Coord. Chem.Rev.* **2000**; *196*, 3; (f) Vourloumis, D.; Takahashi, M.; Simonsen, K. B.; Ayida, B. K.; Barluenga, S.; Winters, G. C.; Hermann, T., *Tetrahedron Letters* **2003**; *44*, 2801.
- (4) N. Bharti, S.; Gonzalez-Garza, M. T.; Cruz-Vega, D. E.; Castro-Garza, J.; Saleem, K.; Naqvi, F.; Maurya, M. R.; Azam, A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**; *12*, 869.
- (5) Lukevics, E.; Arsenyan, P.; Shestakova, I.; Domracheva, I.; Nesterova, A.; Pudova, O., *Eur. J. Med. Chem.* **2001**; *36*, 507.
- (6) Mock, C.; Puscasu, I.; Rauterkus, M. J.; Tallen, G.; Wolff, J. E. A.; Krebs, B., *Inorganica Chimica Acta* **2001**; *319*, 109.
- (7) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., *Chemical Reviews* **1997**; *97*, 1515-1566.
- (8) Gryniewicz, G.; Poenie, M.; Tsien, R. Y. J., *Biol. Chem.* **1985**; *260*, 3440.
- (9) Haugland, R. P., *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*. Molecular Probes, Inc.: Eugene, OR: 1996; c
- (10) Barbara, P. F.; Walsh, P. K.; Brus, L. E., *J. Phys. Chem. A* **1989**; *93*, 29.
- (11) Nagaoka, S.; Kusunoki, J.; Fujibuchi, T.; Hatakenaka, S.; Mukai, K.; Nagashima, U. J., *Photochem. Photobiol. A* **1999**; *122*, 151.
- (12) (a) Elsaesser, T.; Schmetzer, B., *Chemical Physics Letters* **1987**; *140*, 293; (b) Krishnamurthy, M.; Dogra, S. K., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1986**; *32*, 235.
- (13) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; Sanchez, G.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Inorganic Chemistry Communications* **1998**; *1*, 267-269.
- (14) Kujime, M.; Hikichi, S.; Akita, M., *Inorganica Chimica Acta* **2003**; *350*, 163-174.
- (15) Claustro, I.; Abate, G.; Sánchez, E.; Acquaye, J. H., *Inorg. Chim. Acta* **2003**; *342*, 29-36.
- (16) Lever, A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier. Amsterdam **1984**; 513.
- (17) Matsumoto, K.; Sekine, N.; Arimura, K.; Ohba, M.; Sakiyama, H.; Okawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**; *77*, 1343.
- (18) Santana, M. D.; Lopez-Banet, L.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Liu, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**; 4012-4018.
- (19) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011-+.

- (20) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1993**; *115*, 5496-5508.
- (21) Bueno, R. G. Estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de complejos pentacoordinados de níquel(II). Universidad de Murcia, Murcia, 2012.
- (22) (a) Balamurugan, K.; Schaffner, W., *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2006**; *1763*, 737; (b) Kim, B. E.; Nevitt, T.; Thiele, D. J., *Nat. Chem. Biol.* **2008**; *4*, 176.
- (23) (a) Barnham, K. J.; Masters, C. L.; Bush, A. I., *Nat. Rev. Drug Discov.* **2004**; *3* 205; (b) Gaggelli, E.; Kozlowski, H.; Valensin, D.; Valensin, G., **2006**; *106* 1995; (c) Madsen, E.; Gitlin., J. D., *Annu. Rev. Neurosci.* **2007**; *30*, 317.
- (24) Bush, A. I., *Trends Neurosci.* **2003**; *26*, 207.
- (25) Chaney, R. L.; Ryan, J. A.; Li, Y. M.; Brown., S. L., Cadmium in soils and plants, In M.J. McLaughlin, B. R. S., Eds, Kluwer, Ed. Boston, 1999; pp 219-256.
- (26) Dobson, S., *Cadmium: Environmental Aspects*. World Health Organization, Geneva, 1992; c
- (27) Harris, H. H.; Pickering, I.; George, G. N., *Science* **2003**; *301*, 1203.
- (28) Cho, U. H.; Park., J. O., **2000**; *156* 1.

# **CAPÍTULO VII**

## **Experimental**



## VII. 1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado del trabajo se describen las técnicas que han sido usadas para la caracterización de los nuevos complejos, tanto experimentales como cálculos teóricos, y posteriormente se describen las síntesis realizadas en el laboratorio.

### VII.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un microanalizador *Carlo Erba* modelo *EA 1108*. Las muestras se quemaron en presencia de  $V_2O_5$  y *MgO* para facilitar la combustión.



Fig. 7.1. Microanalizador automático CARLO-ERBA EA 1108.

### VII.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Las medidas de espectrometría de masas se realizaron en un cromatógrafo líquido/espectrómetro de masas *Agilent VL* con un sistema de cromatografía líquida *Agilent 1100* asociada a espectroscopia de masas, cuando se registraron espectros *LCMS*, y equipado con una fuente de ionización por *electrospray-APCI* para ionización positiva y negativa. El instrumento opera en un rango de masas de  $50-2200$   $m/z$  y posee trampa iónica con posibilidad de realizar *MS/MS/MS*.



Fig. 7.2. Cromatógrafo líquido/espectrómetro de masas AGILENT VL.

En los casos en los que se ha realizado el espectro de masas en un analizador TOF (tiempo de vuelo) se trata de un HPLC/MS TOF 6220 con posibilidad de realizar inserción directa o a través del cromatógrafo líquido, pues se encuentra acoplado a un HPLC Agilent serie 1200.

### VII.1.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos fueron grabados en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer PRECISELY Spectrum 100 FT-IR*, usando suspensiones en nujol entre láminas de polietileno.



Fig. 7.3. Espectrómetro Perkin-Elmer PRECISELY Spectrum 100 FT-IR.

#### VII.1.4. ESPECTROSCOPIA VISIBLE-ULTRAVIOLETA

Los espectros de espectroscopia ultravioleta-visible fueron tomados en un espectrofotómetro a *UNICAM UV 500* equipados con células de cuarzo en el rango de los 240-850 nm.



Fig. 7.4. Espectrómetro UNICAM UV 500.

#### VII.1.5. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se tomaron en espectrómetros *Bruker* modelos AC 200E y AC 300E usando como estándar *SíMe<sub>4</sub>*. Los espectros  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  NOESY fueron registrados a 25 °C en disoluciones de  $\text{CDCl}_3$  usando 256 *FIDs* individuales y 2048 scans para cada uno de ellos, siendo el tiempo de mezcla 30 ms. Los parámetros experimentales se variaron en cada ocasión para la obtención de la mejor relación señal/ruido.

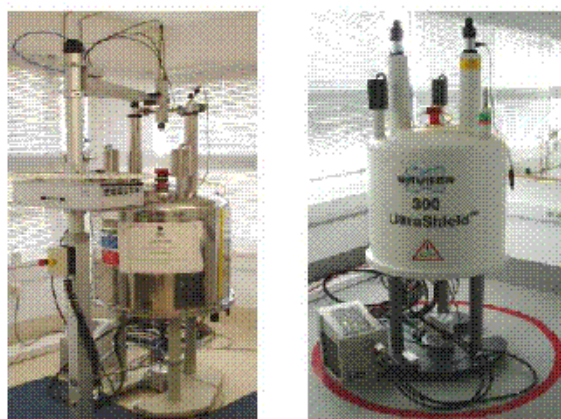


Fig. 7.5. Espectrómetro BRUKER AC 200E y 300E.

El espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY del complejo **20** se registró en el espectrómetro Bruker 200 MHz a 20 °C en una disolución de  $CDCl_3$  con acumulación de 256 FIDs individuales con 4096 scans cada una y tiempo de repetición de 150 ms. En el caso de los complejos **51**, **58** y **59**, el tiempo de espera fue de 500, 150 y 25 ms, respectivamente.

El espectro  $\{^1H-^1H\}$  COSY del complejo **20** se registró en el espectrómetro Bruker 200 MHz a 20 °C en una disolución de  $CDCl_3$  con acumulación de 256 FIDs individuales con 4096 scans cada una y tiempo de repetición de ms.

Para llevar a cabo la valoración por RMN, se introdujo una disolución del complejo **22** (0.049 M en  $CDCl_3$ ) en tubos de RMN de 5 mm secados en horno. Tras registrar el espectro de dicho complejo, se prepararon sucesivamente alícuotas de  $(EtO)_2P(O)OH$  (en  $CDCl_3$ ) para ser inyectadas a través del septum.

Los espectros  $\{^1H-^1H\}$  NOESY de los complejos **23** y **28** se midieron en el mismo espectrómetro a 21°C y 25°C, respectivamente, en una disolución de  $CDCl_3$  con acumulación de 256 FIDs individuales con 2048 scans cada una. El tiempo de mezclado varía en el rango de 30–150 ms. Se aplicó presaturación a la resonancia de 1.4 ppm durante ambos tiempos de relajación y de mezclado. Los parámetros experimentales se modificaron para la obtención de la mejor relación señal/ruido.

### VII.1.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

La toma de datos del complejo **5** se realizó, en la Universidad del País Vasco, en el difractor *Kappa* de cuatro círculos *Oxford Diffraction Xcalibur 2*, equipado con un detector *CCD Shapphire 2* y un dispositivo *Enhance* que incrementa la intensidad de rayos X emitida por el tubo. Dispone de sistema de baja temperatura *Helojet* (desde 15K) y de alta temperatura *RKD Hotjet* (hasta 259°C). Para los complejos **23**, **26** y **28** la toma de datos se desarrolló a 293 °K en un difractor de monocristal *Nonius Kappa-CCD* de la Univesidad de Valencia.

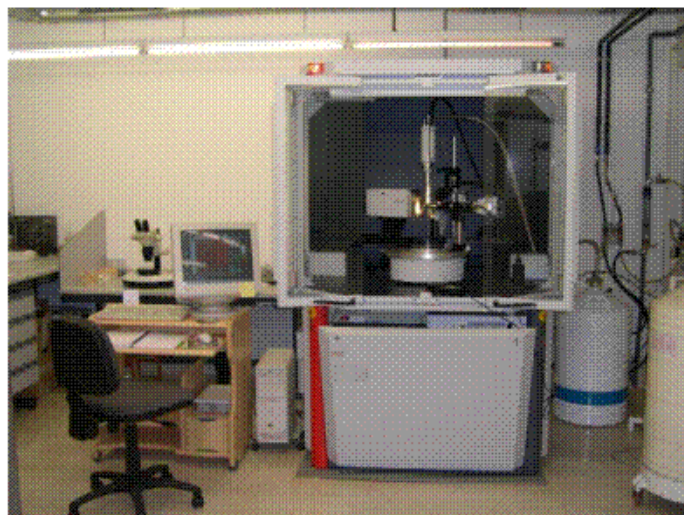


Fig. 7.6. Difractómetro Bruker Smart Apex.

Para el resto de complejos se utilizó un difractómetro *Bruker Smart Apex CCD* con radiación grafito-monocromática  $Mo-K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) del servicio de instrumentación científica de la Universidad de Murcia. Los datos se registraron a  $-173 \text{ }^\circ\text{C}$  y se recogieron con scan  $\omega$ . Las imágenes de difracción fueron integradas usando el paquete *SAINT*<sup>1</sup> y la corrección para la absorción con *SADABS*.<sup>2</sup> Las estructuras se resolvieron por métodos directos y refinados anisotrópicamente sobre  $F^2$ .<sup>3</sup> Los hidrógenos se introdujeron en las posiciones calculadas. Los enlaces de hidrógeno se identificaron en *SHELXL-97* aplicando la condición de que la distancia  $H \cdots A$  fuera menor que la suma del radio de Van der Waals de A más de  $2,0 \text{ \AA}$  y, además, que el ángulo  $DHA$  fuese mayor de  $110^\circ$ .

### VII.1.7. MEDIDAS DE LUMINISENCIA

Los espectros de emisión luminiscente y excitación se registraron en un espectrofluorímetro *Jobin Yvon Fluorolog 3-22*, con una lámpara de xenon de  $450 \text{ W}$ , monocromadores de doble rendija y un fotomultiplicador *TBX-04*. Las medidas de las disoluciones se llevaron a cabo con una configuración en ángulo recto, utilizando disoluciones de las muestras en cloroformo, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano o tolueno en cubetas de cuarzo de  $1 \text{ cm}$ . Las medidas de las muestras sólidas se realizaron colocando

la muestra entre dos placas de cuarzo midiendo en ángulos comprendidos entre 15-30°.

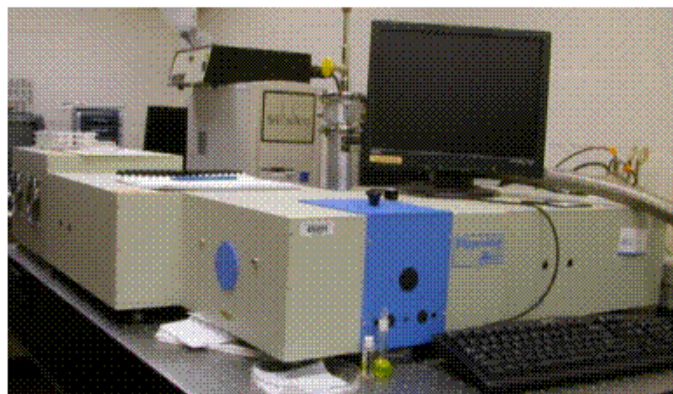


Fig. 7.7. Fluorímetro Jobin Yvon Fluorolog.

### VII.1.8. MEDIDAS DE MAGNETISMO

Las susceptibilidades magnéticas de muestras en polvo fueron medidas entre los 1.8 y 300 °K con un magnetómetro SQUID modelo *Quantum Design MPMS-5* con un campo externo de 0.1 T. Las susceptibilidades experimentales fueron corregidas del diamagnetismo de las cápsulas de las muestras y los átomos constituyentes mediante las tablas de Pascal, así como se estimó el paramagnetismo independiente de la temperatura en  $100\text{-}10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ .<sup>4</sup> Las medidas de magnetización isotérmicas fueron llevadas a cabo hasta 5 T a varias temperaturas comprendidas entre 2 y 20 K. Las susceptibilidades magnéticas fueron computerizadas por cálculos exactos de los niveles de energía asociados con el Hamiltoniano de spin a través de la diagonalización completa de la matriz con el programa *MAGPACK*.<sup>5</sup>



Fig. 7.8. Magnetómetro SQUID modelo Quantum Design MPMS-5.

### VII.1.9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE ESPIN ELECTRÓNICO

Las medidas de resonancia paramagnética electrónica de las muestras policristalinas en polvo se realizaron en un espectrómetro *Bruker ESP300* (en las bandas X y Q) equipado con un dispositivo para baja temperatura de la marca Oxford, con realización de la calibración del campo magnético mediante una sonda de *RMN*.

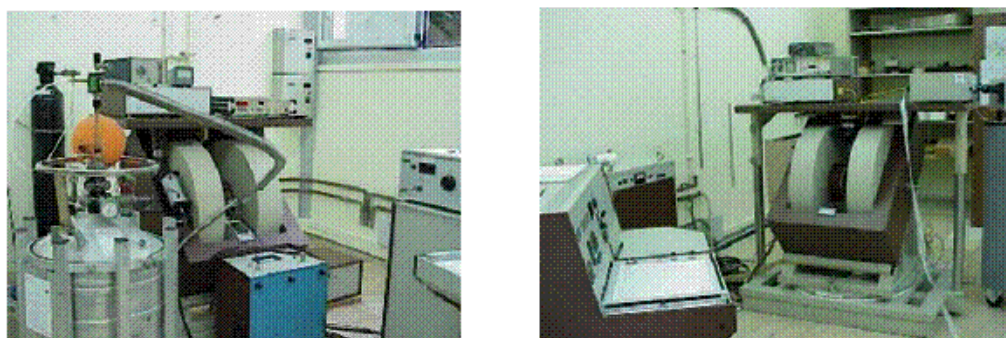


Fig. 7.9. Espectrómetros de RPE en banda X (9.5 GHz) y en banda Q (35 GHz).

Se determinó la frecuencia en el interior de la cavidad con un contador de frecuencia de microondas del modelo *Hewlett-Packard 5352B*. La simulación de los espectros de RPE se realizó con el programa de ordenador *WINEPR-Sinfonia*, versión 1.5, *Bruker Analytische Messtechnik GmbH*.

## VII.2. CÁLCULOS TEÓRICOS DE MECÁNICA MOLECULAR

Los cálculos fueron llevado a cabo con el programa de minimización de restricciones *MOMECC 97 v. 2.1.3.*<sup>6</sup> Se usaron las siguientes ecuaciones para la energía potencial:

*Deformación de longitud de enlace (1)*

$$E_b = 1/2 k_b(r_{ij} - r_0)^2$$

*Deformación del ángulo de valencia (valence) (2)*

$$E_\theta = 1/2 k_\theta(\theta_{ij} - \theta_0)^2$$

*Deformación del ángulo de torsión (3)*

$$E_\phi = 1/2 k_\phi(1 + \cos(m(\phi_{ijk} + \phi_{off})))$$

*Interacciones no de enlace (4)*

$$E_{nb} = ae^{-br_{ij}} - cr_{ij}^{-6}$$

Para llevar a cabo los cálculos, se utilizó la aproximación de los puntos en una esfera<sup>7</sup> y términos *O-Ni-O* se reemplazaron por términos de van der Waals *O...O*. Se omitió el término de torsión *O-Ni-O-P*<sup>8</sup> porque los ligandos alrededor de los centros metálicos son voluminosos y términos que impliquen átomos de estos ligandos superan el de torsión. Además, no se ha encontrado evidencia alguna para enlaces múltiples de metales dadores en estos complejos.

En los parámetros de optimización, la desviación *rms* entre dos modelos estructurales se calculó como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los *n* pares de átomos correspondientes, dividido por la raíz cuadrada de *n*.

En los cálculos de las energías, se aplicaron restricciones a los ángulos de torsión y la energía se minimizó con *MOMECC 97* mediante un algoritmo de matriz de Newton-

Raphson completa. Como criterio para la determinación de las coordenadas cartesianas se tomó  $rms < 0.001 \text{ \AA}$ .

### VII. 3. CÁLCULOS DE DFT

Para llevar a cabo los cálculos mecano cuánticos de los derivados **51-59** se ha usado la técnica del *DFT* (Teoría Funcional de la Densidad). Todos los cálculos se desarrollaron con el funcional  $(U)B3LYP^9$  sin restricciones y una base genérica fijada  $def2-SVP^{10}$  para todos los átomos usando el programa *Gaussian 09W*.<sup>11</sup> En primer lugar, se llevó a cabo una optimización estructural del triplete fundamental y, posteriormente, se desarrolló un cálculo de frecuencias para comprobar que la estructura optimizada estaba de hecho en un mínimo, sin frecuencia imaginaria. Se investigaron los espectros de ultravioleta-visible por medio de cálculos dependientes del tiempo *TD-DFT* basados en geometrías optimizadas (principio de Franck–Condon).

### VII. 4. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los productos químicos comerciales fueron usados sin purificación adicional y los disolventes se secaron y destilaron por los métodos generales.

#### VII.4.1. PREPARACIÓN DE LOS HIDROXOCOMPLEJOS

El complejo  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  ( $Tp^*$ =hidrotris(3,5-dimetil(pirazolil)borato) se preparó mediante ligeras modificaciones del método anteriormente descrito.<sup>12</sup>

##### VII.4.1.1. PREPARACIÓN DE $K[Tp^*]$

Este compuesto se prepara por adición de 3,5-dimetilpirazol (15.40 g, 160.0 mmol) a tetrahidrobtorato de potasio (2.16 g, 40.0 mmol), situados ambos en un Schlenk equipado con un refrigerante de 50 cm. Se sumerge en un baño de silicona colocado

sobre un agitador magnético y se calienta lentamente. La mezcla resultante comienza a fundir a 110 °C; en ese momento se inicia la formación de H<sub>2</sub> y continúa disolviéndose rápidamente el borohidruro de potasio. La temperatura aumenta gradualmente y se mantiene constante a 190 °C hasta que cesa el burbujeo, momento en el que se considera que la reacción se ha completado. A continuación, se vierten rápidamente 20 ml de tolueno con el fin de evitar la aglomeración del producto, se agita durante 5 minutos y se filtra en caliente. El sólido obtenido se lava con 2 porciones de 10 ml de tolueno caliente y, seguidamente, con 3 porciones de 30 ml de hexano templado y se agita con 50 ml de éter etílico. Finalmente se filtra, se seca al aire y se obtiene el sólido  $K[Tp^*]$  de color blanco. Se obtienen 6.6 g (Rto: 49 %).

#### VII.4.1.2. PREPARACIÓN DE $[Tp^*MOAc]$ M = Ni, Cu

Una disolución en THF (200 mL) de  $K[Tp^*]$  (5.00 gr, 14.7 mmol) se vierte a través de una placa porosa para que se adicione lentamente, sobre otra de la sal de níquel  $NiOAc_2 \cdot 4H_2O$  (3.66 gr, 14.7 mmol, en 100 mL de metanol) o de cobre  $CuOAc_2 \cdot H_2O$  (2.93 gr, 14.7 mmol, en 100 mL de metanol) e inmediatamente se observa un cambio de color desde verde claro a un tono verde manzana, para el caso del níquel, y de una disolución azul de Prusia que no cambia de color en el caso de cobre, manteniéndose en agitación durante 20 minutos.

Se filtra la disolución para eliminar la sal formada,  $KOAc$ , junto con un subproducto octaédrico lila en el caso del complejo de níquel  $[NiTp^*_2]$ <sup>13</sup> y verde claro en el caso del complejo de cobre  $[CuTp^*_2]$ .<sup>14</sup>

A continuación, se elimina el disolvente a vacío de las disoluciones filtradas hasta que se lleva a sequedad y se recogen los sólidos correspondientes, los cuales son lavados con hexano.

Tabla 7.1. Rendimientos de las síntesis de los acetatos de Ni y Cu conteniendo el ligando Tp\*.

	Color	Masa obtenida	Rendimiento (%)
Tp*Ni(OAc)	Verde clorofila	4.88	80
Tp*Cu(OAc)	Verde manzana	5.87	95

#### VII.4.1.3. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$ , M = Ni, Cu

El producto obtenido en el apartado anterior, siendo 3.78 g en el caso de  $Tp^*Ni(OAc)$  y de 3.65 g en el de  $Tp^*Cu(OAc)$ , se disuelve en 200 ml de metanol y se adiciona  $NaOH$  0.5 N, 195 ml en el caso del complejo de níquel o 144 ml para el caso del cobre. Inmediatamente se forma un sólido verde claro o azul turquesa oscuro, respectivamente, el cual se filtra y se lava con hexano.

Tabla 7.2. Rendimientos de las síntesis de los hidroxocomplejos de Ni y Cu conteniendo el ligando Tp\*.

	Color	Masa obtenida	Rendimiento (%)
$[Ni(Tp^*)(\mu-OH)]_2$	Verde claro	3.1	91
$[Cu(Tp^*)(\mu-OH)]_2$	Azul turquesa	2.9	90

#### VII.4.2. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(\mu-O_2P(OR)_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO FOSFÓRICO CORRESPONDIENTE

A una disolución del hidroxocomplejo correspondiente  $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol para M=Ni y 0.158 mmol para M=Cu)<sup>15</sup> en  $CHCl_3$  (50 ml) se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) del correspondiente ácido dialquil o diaril fosfórico,  $(RO)_2P(O)OH$  (0.268 mmol para M=Ni y 0.318 mmol para M=Cu), observándose un cambio progresivo del color.

Se mantiene en agitación a temperatura de reflujo durante 48 horas, se filtra para eliminar posibles restos de reactivo que no hayan reaccionado, se concentra a vacío y el sólido obtenido se recoge, se lava con hexano y se seca en corriente de aire.

**Tabla 7.3.** Rendimientos de las síntesis de los complejos de Ni y Cu con puentes tipo fosfato.

M	Complejo	R	Producto (mg)	Rendimiento (%)	Color
Ni	1	Me	113	88	Verde amarillento
Ni	2	Et	96	70	Verde amarillento
Ni	3	Bu	114	75	Verde amarillento
Ni	4	Ph	139.5	86	Verde amarillento
Ni	5	Ph-4-NO <sub>2</sub>	163.9	88	Verde amarillento
Cu	6	Me	125	81	Verde claro
Cu	7	Et	121	74	Verde claro
Cu	8	Bu	143	80	Verde claro
Cu	9	Ph	175	91	Verde claro
Cu	10	Ph-4-NO <sub>2</sub>	187	84	Verde claro

#### VII.4.3. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(\mu-O_2PR_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO DIALQUIL O DIARIL FOSFÍNICO CORRESPONDIENTE

Al igual que en el caso anterior, a una disolución del hidroxocomplejo correspondiente  $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol para M=Ni y 0.158 mmol para M=Cu) en  $CHCl_3$  (50 mL) se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) del correspondiente ácido dialquil- o diaril fosfínico,  $R_2P(O)OH$  (0.268 mmol para M=Ni y 0.318 mmol para M=Cu), observándose el cambio progresivo del color de la disolución.

Se mantiene en agitación a temperatura de reflujo durante 48 horas, se filtra para eliminar posibles restos de reactivo que no hayan reaccionado y se concentra a vacío. Se obtiene un sólido que se recoge y se lava con hexano, finalmente se filtra y se seca en corriente de aire.

Tabla 7.4. Rendimientos de las síntesis de los complejos de Ni y Cu con puentes tipo fosfinato.

M	Complejo	R	Producto (mg)	Rendimiento (%)	Color
Ni	11	Me	114	95	Verde claro
Ni	12	Ph	146	95	Verde claro
Cu	13	Me	110	76	Verde claro
Cu	14	Ph	146	79	Verde claro

#### VII.4.4. PREPARACIÓN DE $[M(Tp^*)(\mu-O_2PR_2)]_2$ A PARTIR DEL DIÉSTER DEL ÁCIDO DIALQUIL O DIARIL FOSFÓNICO CORRESPONDIENTE

De la misma manera, se adiciona a una disolución del hidroxocomplejo  $[[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol para M=Ni y 0.158 mmol para M=Cu) en  $CHCl_3$  (50 ml), la cantidad estequiométrica (1:2) del correspondiente ácido dialquil- o diaril fosfónico,  $RP(O)(OH)_2$  (0.268 mmol para M=Ni y 0.318 mmol para M=Cu), observándose el cambio progresivo del color de la disolución.

Se mantiene en agitación a temperatura de reflujo durante 48 horas, se filtra y se concentra a vacío para recoger y lavar posteriormente con hexano, secando el producto final en corriente de aire.

Tabla 7.5. Rendimientos de las síntesis de los complejos de Ni y Cu con puentes tipo fosfonato.

M	Complejo	R	Producto (mg)	Rendimiento (%)	Color
Ni	15	Me	97	80	Verde azulado
Ni	16	Ph	122	89	Verde azulado
Cu	17	Me	113	78	Azul turquesa
Cu	18	Ph	127	77	Azul turquesa

### VII.4.5. COMPLEJOS HALF-SANDWICH

En este apartado se describen las síntesis del complejo octaédrico  $[Tp^*Ni]$ , el complejo dinuclear  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  y complejos "half-sandwich" que dan lugar a estructuras supramoleculares a través de puentes de hidrógeno.

#### VII.4.5.1. Síntesis de los complejos $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(H_2O)][(EtO)_2PO_2]$ y $\{Tp^*Ni-(Hpz^*)_2[(BuO)_2P(O)OH]\}[(BuO)_2PO_2]$

Una disolución de  $[NiCl(Tp^*)] \cdot (Hpz^*)$  (69 mg, 0.142 mmol) en tolueno (10 ml) se agita con  $NaOH$  (1 N, 2.4 ml) durante 30 minutos. La fase de tolueno se separa, se seca con  $MgSO_4$  y se filtra para eliminar la sal. Después de retirar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disolvió en  $CHCl_3$  (10 ml) y el correspondiente ácido fosfórico  $(RO)_2P(O)OH$  (0.215 mmol) se añade a la disolución y se agita durante 30 minutos. La disolución se lleva a sequedad y se agita con hexano (5 ml). La recristalización del sólido resultante de  $CHCl_3$ /hexano (1:5) y lenta evaporación originó los compuestos  $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(H_2O)][(EtO)_2PO_2]$  (**19**) y  $\{Tp^*Ni-(Hpz^*)_2[(BuO)_2P(O)OH]\}[(BuO)_2PO_2]$  (**20**) como microcristales azules. Rendimientos 73 y 52%, respectivamente.

#### VII.4.5.2. Síntesis de los complejos $[Tp^*_2Ni]$ y $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$

Una disolución de  $KTp^*$  (2.5 g, 7.57 mmol) en  $THF$  (100ml) se mezcló con otra de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (1.8 g, 7.57 mmol) en  $MeOH$  (20 ml) y la mezcla se agitó durante 20 minutos. La disolución se filtró y el sólido violeta resultante se lavó con agua para eliminar la sal y luego con hexano. El escasamente soluble producto  $[Tp^*_2Ni]$  (**21**) se obtuvo como microcristales violetas de  $CH_2Cl_2/MeOH$  con un rendimiento del 24.3%. El filtrado se secó bajo vacío para dar lugar a un polvo rosa que se lavó con hexano y éter. Posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y la disolución resultante se filtró y se evaporó el disolvente hasta sequedad. El polvo resultante se disolvió en tolueno (100 ml) y se le adicionó  $NaOH$  acuosa (1N, 69 ml) a la disolución, agitando la mezcla durante 20 minutos. La fase de tolueno se separó, se secó con  $MgSO_4$  y luego fue filtrada para

evaporar el disolvente a vacío, recrystalizar el sólido resultante de hexano a 5 °C y obtener el complejo  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  (**22**) como cristales verdes. Rendimiento 60.9 %.

#### VII.4.5.3. Síntesis del complejo $[Tp^*Ni(Hpz^*)(H_2O)_2][(EtO)_2PO_2]$

Una disolución de **22** (100 mg, 0.121 mmol) y  $(EtO)_2P(O)OH$  (37.3 mg, 0.242 mmol) en  $CH_2Cl_2$  se agitó durante 30 minutos y, tras retirar el disolvente a vacío, se adicionó hexano y la mezcla se enfrió a -30 °C. El sólido azul resultante se recogió por filtración, se recrystalizó de  $CHCl_3$ /hexano (1:5) y se secó. Se obtuvieron microcristales azules de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(H_2O)_2][(EtO)_2PO_2]$  (**23**) mediante lenta evaporación de una disolución de  $CH_2Cl_2$ . Rendimiento 57%.

#### VII.4.6. COMPLEJOS QUE FORMAN PARTE DE REDES SUPRAMOLECULARES

Previamente se ha descrito el método para la obtención de complejos de níquel(II) pentacoordinados conteniendo aniones fosfato puente por reacción del hidroxocomplejo  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  y ácidos fosfóricos, fosfínicos o fosfónicos correspondientes *via* reacción ácido-base. Mediante este método, hemos preparado los complejos di- $\mu$ -fosfato  $[NiTp^*\{\mu-O_2P(R)_2\}]_2$  ( $R = nBuO$  (**4**),  $p-NO_2-C_6H_4O$  (**5**) y  $Me$  (**6**)).

A partir de estos complejos se obtiene  $[Tp^*Ni(OH_2)_3]\{(nBuO)_2PO_2\} \cdot 0.5 H_2O$  (**24**),  $[Tp^*Ni(OH_2)_3]\{(p-NO_2C_6H_4O)_2PO_2\}$  (**25**) y  $[Tp^*Ni(OH_2)_3Me_2PO_2] \cdot Me_2P(O)OH$  (**26**), respectivamente, por cristalización de  $CHCl_3$ /hexano a 5 °C y los rendimientos fueron de 84 (141.2 mg), 84.3 (125.8 mg) y 95% (91.4 mg) para **24**, **25** y **26**. Del mismo modo, la difusión lenta de hexano en una disolución en  $CHCl_3$  de  $[Tp^*Ni(\mu-O_2PMe_2)]_2$  (**6**) a temperatura ambiente da lugar a la obtención de monocristales correspondientes a  $[Tp^*Ni(OH_2)_2(Me_2PO_2)]$  (**27**) con un rendimiento de 74% (95.7 mg).

Para terminar con la síntesis de estos complejos, a una disolución verde pálida de  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  (100 mg, 0.121 mmol) se le adicionó  $PhP(O)_2P(OH)_2$  (39.3 mg,

0.242 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (25 ml), se agitó durante 30 minutos y se filtró. Después de retirar el disolvente a vacío hasta aproximadamente 5 ml, se adicionó *n*-hexano (10 ml) y la mezcla se enfrió hasta  $-34^\circ\text{C}$ , dando lugar a la obtención del complejo  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ph})(\text{OH})\text{PO}_2]$  (**28**) cinco días más tarde como microcristales azules con un rendimiento de 50% (78.7 mg).

#### VII.4.7. PREPARACIÓN DE LAS OXAMIDAS Y NUEVOS COMPLEJOS

Las oxamidas sustituidas que utilizamos para la preparación de los complejos dinucleares de níquel y cobre correspondientes, así como los nuevos complejos, fueron sintetizados por los métodos que se describen a continuación.

##### VII.4.7.1. Preparación de las oxamidas *N,N'*-bis(sustituidas), $(\text{CONHR}')_2$

Se añadió gota a gota mediante un embudo de adición y con agitación constante, 1 ml (11.46 mmol) de cloruro de oxalilo en tetrahidrofurano anhidro, sobre una disolución de la amina correspondiente en cantidad estequiométrica (1:2) en 50 ml de tetrahidrofurano, conteniendo además trietilamina en exceso (5 ml).<sup>16</sup> La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno y, durante la adición, se mantuvo el matraz sumergido en un baño de agua fría debido a que la reacción es exotérmica.

Se observó la aparición de unos vapores blancos muy densos, así como la formación de un precipitado blanco. Una vez finalizada la adición, se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. El precipitado formado se separó por filtración y se lavó con diclorometano (3 x 5 ml) sobre el filtrado. La mezcla resultante se concentró a presión reducida hasta aproximadamente 5 ml. A continuación se añadieron 15 ml de éter etílico a fin de inducir la precipitación de la oxamida preparada, que posteriormente se separó por filtración a vacío, se lavó repetidas veces con éter etílico (3 x 5 ml) y se secó en corriente de aire.

### VII.4.7.2. Preparación de los complejos conteniendo oxamidas

Se disolvieron 100 mg (0.134 mmol) del complejo de partida  $[(Tp^*)Ni(\mu-OH)]_2$  y, en el caso de tratarse de complejos de cobre, 120 mg (0.159 mmol) del complejo de partida  $[(Tp^*)Cu(\mu-OH)]_2$ , en 50 ml de cloroformo y a continuación se adicionó la cantidad estequiométrica (1:1) de la oxamida correspondiente (0.134 mmol). Se observó, de forma general, que las oxamidas mostraban cierta dificultad para disolverse y se producía cambio de color progresivo. Se mantuvo a temperatura de reflujo durante 48 h y en los casos en los que el producto era soluble (complejos **31**, **34**, **37**, **39**, **42**, **45**, **48** y **50**) se eliminó el disolvente a presión reducida, mientras que para el resto de complejos se filtró el compuesto insoluble. Finalmente, el producto filtrado, se lava con hexano y se seca en corriente de aire. Los rendimientos obtenidos en las reacciones, así como el color de los productos obtenidos, se muestran en la *tabla 7.6*.

*Tabla 7.6. Rendimientos de las síntesis de las oxamidas de níquel y cobre.*

	Complejo	Producto (mg)	Rto (%)	Color
29	$[(Tp^*)Ni(\mu-O_2C)_2]_2$	92.9	87	Verde claro
30	$[(Tp^*)_2Ni_2(\mu-O_2C-OCNH)Ni(Tp^*)]$	83.5	79	Verde
31	$[(Tp^*)Ni(\mu-SCNH)]_2$	98.6	89	Marrón
32	$[(Tp^*)Ni(\mu-NHOC)_2]_2$	79.3	75	Verde azul
33	$[(Tp^*)Ni(\mu-NMeOC)_2]_2$	91.2	83	Verde
34	$[(Tp^*)Ni(\mu-N^iPrOC)_2]_2$	101	86	Verde claro
35	$[(Tp^*)Ni(\mu-NPhOC)_2]_2$	101	80	Verde azul
36	$[(Tp^*)Ni(\mu-N(2-Cl-Ph)ROC)_2]_2$	96	71	Verde claro
37	$[(Tp^*)Ni(\mu-N(4-Cl-Ph)ROC)_2]_2$	117.1	86	Verde oscuro
38	$[(Tp^*)Ni(\mu-N(2-OMe-Ph)ROC)_2]_2$	118.3	88	Verde azul
39	$[(Tp^*)M(\mu-N(4-OMe-Ph)ROC)_2]_2$	120.2	89	Verde oliva
40	$[(Tp^*)Cu(\mu-O_2C)_2]_2$	110.3	86	Turquesa
41	$[(Tp^*)_2Cu_2(\mu-O_2C-OCNH)Ni(Tp^*)]$	105.3	82	Turquesa
42	$[(Tp^*)Cu(\mu-SCNH)]_2$	104.7	79	Verde oscuro
43	$[(Tp^*)Cu(\mu-NHOC)_2]_2$	116.1	91	Azul de Prusia
44	$[(Tp^*)Cu(\mu-NMeOC)_2]_2$	121.1	91	Verde pastel
45	$[(Tp^*)Cu(\mu-N^iPrOC)_2]_2$	115	82	Verde manzana
46	$[(Tp^*)Cu(\mu-NPhOC)_2]_2$	132.6	87	Verde manzana
47	$[(Tp^*)Cu(\mu-N(2-Cl-Ph)ROC)_2]_2$	135.7	83	Turquesa

48	$[(Tp^*)Cu(\mu-N(4-Cl-Ph)ROC)_2]_2$	123.5	76	Turquesa
49	$[(Tp^*)Cu(\mu-N(2-OMe-Ph)ROC)_2]_2$	109.3	68	Verde claro
50	$[(Tp^*)Cu(\mu-N(4-OMe-Ph)ROC)_2]_2$	141.4	87	Verde

### VII.4.7.3. Preparación de los complejos con ligandos tipo oxina

Los complejos 51-59 se prepararon por reacción del hidroxocomplejo  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol) con el correspondiente ligando derivado de la 8-hidroxiquinolina sustituida (0.268 mmol) en cloroformo (50 ml). Después de mantenerlo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, la disolución se evaporó a presión reducida y se le adicionó hexano (5 ml). El sólido resultante se recogió por filtración, se lavó con hexano y se secó en corriente de aire. En la *tabla 7.7* se muestran los rendimientos y diferentes colores de los productos obtenidos.

*Tabla 7.7. Rendimientos de las síntesis de los complejos de Ni luminiscentes con ligandos tipo oxina.*

	COMPLEJO	Producto (mg)	Rto (%)	Color
51	$[NiTp^*(N,O-8-hq)]$	103.2	77	Verde amarillento
52	$[NiTp^*(N,O-2-CN-8-hq)]$	118.6	84	Naranja
53	$[NiTp^*(N,O-2-Me-8-hq)]$	114.3	83	Marrón
54	$[NiTp^*(N,O-2-NH_2-8-hq)]$	115.8	84	Marrón
55	$[NiTp^*(N,O-5-NO_2-8-hq)]$	127.3	87	Verde oscuro
56	$[NiTp^*(N,O-5,7-Cl_2-8-hq)]$	115.8	76	Verde amarillento
57	$[NiTp^*(N,O-5,7-Br_2-8-hq)]$	146.7	83	Verde
58	$[NiTp^*(N,O-5,7-I_2-8-hq)]$	165.2	82	Verde oscuro
59	$[NiTp^*(N,O-5,7-Me_2-8-hq)]$	113.7	80	Verde oscuro

### VII.4.7.4. Preparación de los complejos con ligandos derivados de benzimidazol

Los complejos 60-67 se prepararon por reacción del hidroxocomplejo  $[MTp^*(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol para M = Ni y 0.132 mmol para M=Cu), en relación molar 1:2, con el correspondiente ligando derivado de benzazol en cloroformo (50 ml). Después de mantenerlo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, la disolución se evaporó a presión reducida. El sólido resultante se recogió con hexano (5 ml), se filtró y se secó en corriente de aire. En la *tabla 7.8* se muestran los rendimientos y diferentes colores de los productos obtenidos.

**Tabla 7.8.** Rendimientos de las síntesis de los complejos de Ni y Cu luminiscentes con ligandos derivados de benzazol.

	COMPLEJO	Producto (mg)	Rto (%)	Color
60	[(Tp <sup>+</sup> )Ni(bpNH)]	144.9	96	Verde pistacho
61	[(Tp <sup>+</sup> )Ni(bpO)]	110.3	73	Verde clorofila
62	[(Tp <sup>+</sup> )Ni(bpS)]	146.1	94	Verde pistacho
63	[(Tp <sup>+</sup> )Ni(bm)]	133.5	88	Azul turquesa
64	[(Tp <sup>+</sup> )Cu(bpNH)]	116.7	77	Verde
65	[(Tp <sup>+</sup> )Cu(bpO)]	107.8	71	Verde clorofila
66	[(Tp <sup>+</sup> )Cu(bpS)]	148.3	95	Verde luminiscente
67	[(Tp <sup>+</sup> )Cu(bm)]	90.4	67	Verde

## VII.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) SAINT.
- (2) Sheldrick University of Gottingen, 1996.
- (3) Sheldrick *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany 1998.
- (4) Mabbs, F. E. M., D., *J. Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London 1973.
- (5) (a) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S., *Inorganic Chemistry* 1999; 38, 6081-6088; (b) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S., *Journal of Computational Chemistry* 2001; 22, 985-991.
- (6) P. Comba, T. W. H., G. Lauer, N. Okon, MOMECC, *A Molecular Modeling Package for Inorganic Compounds*. 1997.
- (7) Hambley, T. W.; Hawkins, C. J.; Palmer, J. A.; Snow, M. R., *Australian Journal of Chemistry* 1981; 34, 45-56.
- (8) Comba, P., *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, 2nd ed. Wiley, New York. 2011.
- (9) (a) Becke, A. D., *Physical Review A* 1988; 38, 3098-3100; (b) Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics* 1993; 98, 5648-5652.
- (10) (a) Feller, D., *Journal of Computational Chemistry* 1996; 17, 1571-1586; (b) Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L. S.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L., *Journal of Chemical Information and Modeling* 2007; 47, 1045-1052.
- (11) Gaussian 09, R. B. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- (12) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* 2001; 7, 5011.
- (13) Santana, M. D.; Lopez-Banet, L.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Liu, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008; 4012-4018.
- (14) N.Kitajima; Y.Moro-Oka; A.Uchida; Y.Sasada; Y.Ohashi, *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* 1988; 44, 1876.
- (15) Kitajima, N.; Koda, T.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Moro-oka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* 1991; 113, 5664.
- (16) Santana, M. D.; Garcia, G.; Vicente-Hernandez, C.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L., *Journal of Organometallic Chemistry* 2008; 693, 2009-2016.

# **CAPÍTULO VIII**

## **Conclusiones**



## VIII. CONCLUSIONES

1. Se han sintetizado nuevos complejos de níquel y cobre mediante la utilización de los correspondientes hidroxocomplejos conteniendo el ligando escorpionato hidrottris(3,5-dimetil)pirazoliborato. Los entornos de coordinación son de tipo  $N_4O$ ,  $N_4S$ ,  $N_3O_2$  y  $N_3O_3$ , donde el ligando escorpionato ocupa tres posiciones de coordinación faciales.

2. Los nuevos complejos de níquel(II) y cobre(II) se han caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas *LC/MS* o *TOF*, así como por técnicas espectrofotométricas (infrarrojo, ultravioleta-visible), resonancia magnética nuclear, magnetismo y resonancia paramagnética electrónica. Se obtuvieron monocristales adecuados de 25 de ellos para ser medidos por difracción de rayos X y 3 complejos pudieron ser estudiados por difracción de polvo.

3. En disoluciones de  $CHCl_3$ , los complejos de níquel exhiben resonancias desplazadas isotrópicamente. La asignación completa de esos desplazamientos ha podido llevarse a cabo por medio de las técnicas de  $^1H$ -NMR mono y bidimensionales, ocasionalmente usando tiempos de relajación longitudinales ( $T_1$ ).

4. Se han preparado nuevos complejos dinucleares de níquel y cobre conteniendo ligandos puente del tipo bis(diésterfosfato) por medio de reacciones ácido-base entre el correspondiente dialquil o diaril derivado del ácido fosfórico y los hidroxocomplejos. Este tipo de reacción también se ha aplicado a la síntesis de los complejos dinucleares conteniendo ligandos fosfinato y fosfonato. Los caminos de intercambio magnético implican a los ligandos fosfato puente, originando interacciones antiferromagnéticas. Los espectros de RPE en polvo muestran una simetría rómbica para en tensor  $g$ , con los valores típicos de iones cobre(II) en entornos axialmente elongados.

5. El níquel(II) presenta elevada afinidad hacia los grupos fosfato y se han obtenido complejos mononucleares en los que este ion es hexacoordinado. Estos compuestos forman redes de coordinación basadas en enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua y aniones fosfato, fosfonato o fosfinato. Los enlaces de hidrógeno se forman en el interior de las unidades de monómero así como para conectar monómeros a través de cadenas. Se investigó el comportamiento de estos complejos en disolución por medio de técnicas de  $^1\text{H-NMR}$  mono y bidimensionales.

6. Se han preparado, caracterizado y estudiado las propiedades magnéticas de complejos dinucleares de níquel(II) y cobre(II) con puentes tipo oxamidato. Cuando las oxamidas se desprotonan, los átomos tanto de oxígeno como de nitrógeno se coordinan a los iones metálicos con una deslocalización  $\pi$  efectiva tanto en los fragmentos de  $\text{NCS}$ ,  $\text{NCO}$  y  $\text{OCO}$ , en función del complejo del que se trate. Los datos magnéticos establecen la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los dos iones metálicos.

7. El estudio de las propiedades luminiscentes, tanto en disolución como en estado sólido, de complejos de níquel conteniendo ligandos tipo 8-hidroxiquinoleína indican que los sustituyentes poseen influencia sobre la propiedad observada. Además, sus tendencias sobre el desplazamiento de la longitud de onda con los sustituyentes son distintas a aquellas previamente descritas. Los estudios teóricos de  $\text{TD-DFT}$  demuestran esta influencia en los espectros de emisión y de absorción. Dichos estudios indican que se debe tener en consideración la presencia de transiciones de carga metal ligando ( $\text{LMTC}$ ) a la hora de explicar el comportamiento luminiscente de estos compuestos.

8. Se describen la síntesis, estructuras cristalinas y propiedades luminiscentes de complejos de níquel(II) y cobre(II) conteniendo ligandos tipo benzazol. Se han estudiado las transiciones electrónicas en el proceso de fotoluminiscencia, así como las modificaciones de los espectros de emisión en presencia de cationes de importancia biológica.



Faculty of Chemistry



University of Murcia

Department of Inorganic Chemistry

**NEW NICKEL(II) AND COPPER(II) COMPLEXES CONTAINING (3,5-DIMETHYL)PYRAZOLYLBORATE LIGAND. MAGNETISM, LUMINESCENCE AND SUPRAMOLECULAR NETWORKS**

Dissertation submitted in fulfilment of the requirements  
for the degree of European Doctor of Philosophy

**LUISA LÓPEZ BANET**

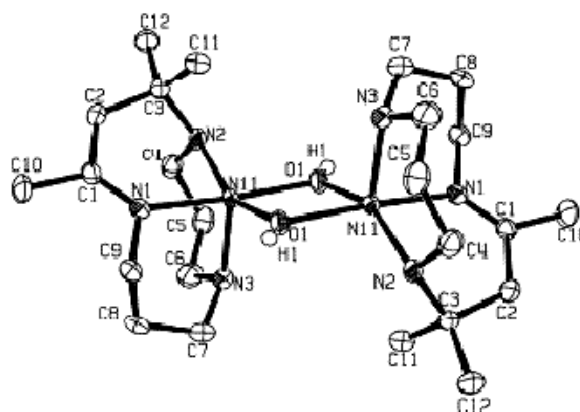
**MURCIA, 2012**



## 1. INTRODUCTION

### 1.1. HYDROXOCOMPLEXES AS VERSATILE STARTING MATERIALS

Synthetic models of nickel metalloproteins have been obtained by means of using five-coordinate nickel(II) hydroxocomplexes as starting materials. Some of them are the ones with the macrocycles 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene and its 9-methyl derivative, firstly described by Curtis<sup>1</sup> and Escuer,<sup>2</sup> respectively. Both of them have been extensively used by our research group as precursors in the synthesis of new five coordinate nickel(II) complexes and different coordination environments.



**Fig. 1.** ORTEP representation (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme of the divalent cation  $[(L1)Ni(\mu-OH)]_2^{2+}$  where L1= 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene. Hydrogens of the macrocycle and hexafluorophosphate anions are omitted for clarity.

The hydroxocomplexes react with different organic acid ligands giving the correspondent mono or dinuclear five-coordinate nickel(II) complexes and water molecules. In this way, mononuclear five-coordinate nickel(II) complexes with bidentate chelate *N,O*-donor ligands (salicylaldimines,<sup>3</sup>  $\beta$ -cetoimines,<sup>4</sup> pyridonates,<sup>5</sup> hydroxamates<sup>6</sup> and quinolinates),<sup>7</sup> bidentate chelate *N,S*-donors (heterocyclic thiones)<sup>8</sup> and bidentate chelate *S,S*-donors (dithiophosphates and dithiophosphonates)<sup>9</sup> have been prepared as the next scheme shows.

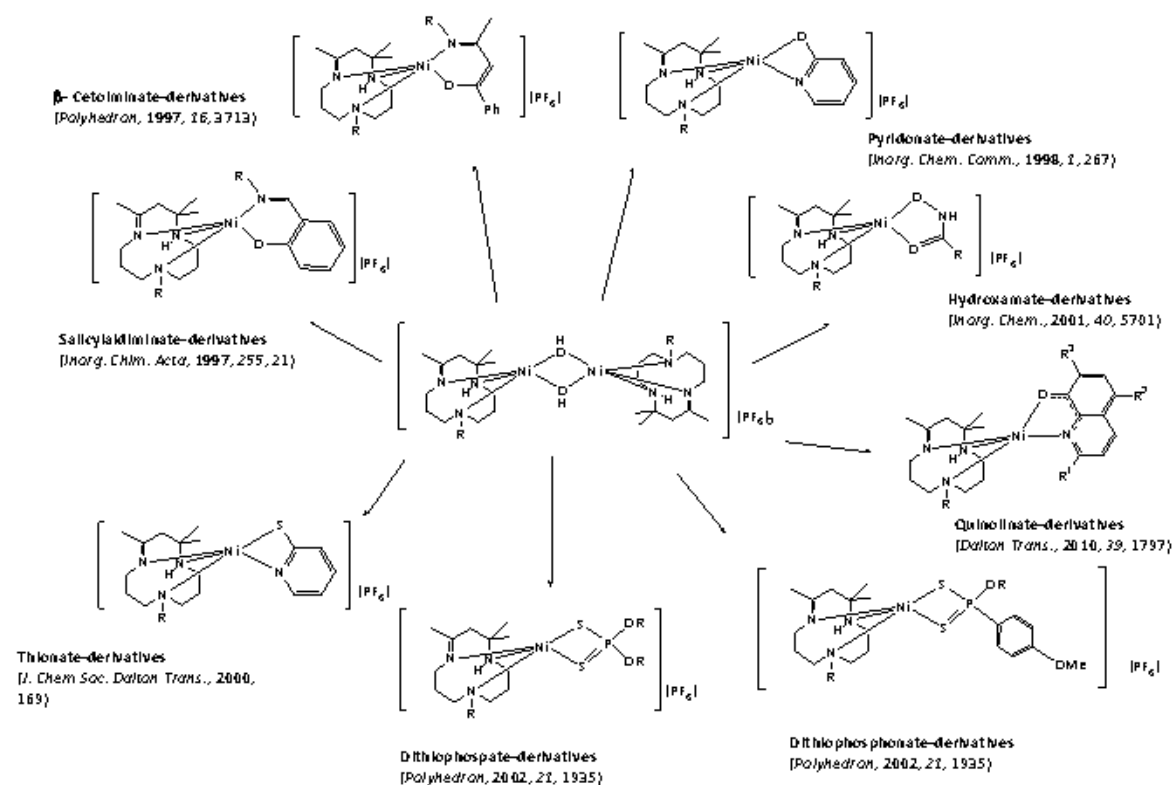


Fig. 2. Synthesis of five coordinate nickel(II) complexes.

To make an attempt to expand this area of chemistry, we have selected tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ( $Tp^*$ ) as ancillary ligand, not only for nickel(II) but also for copper(II). Tris(pyrazolyl)borate compounds have a great interest because of their numerous peculiarities, acting as an unique tridentate, monoanionic, tripodal ligand, leaving at least one coordination site available for another donor group, coordination especially suitable to develop homogeneous catalysis, model metalloenzyme active sites or to synthesize polynuclear complexes.<sup>10,11</sup>

$Tp^R$  is widely used in the design of functional molecules, catalysis of asymmetric synthesis, biomimetic chemistry and molecular “electronic devices”.<sup>12</sup> The least hindered hydrotris(pyrazolyl)borate ( $Tp$ ) and hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ( $Tp^*$ ) ligands have strong tendency to form stable and inert full-sandwich complexes  $\{M^{II}Tp_2^R\}$ .

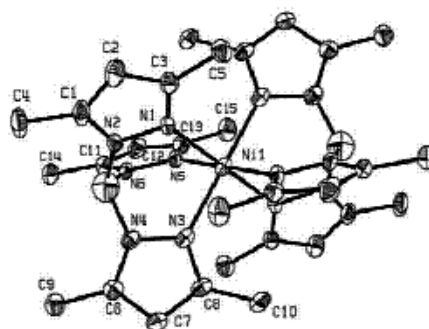


Fig. 3. ORTEP representation (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme of  $\text{NiTp}^*_2$ .<sup>13</sup>

## 1.2. OBJECTIVES

The aim of the present research was to develop nickel and copper biomimetic chemistry and to study magnetic and optical properties of the new complexes. For this purpose, a bibliographic search was made in order to identify suitable starting materials and metal-coordination environments of metalloenzymes containing nickel(II) and copper(II) in their active sites.

Since our research group has widely studied the reactivity of the hydroxocomplexes with the macrocycles 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene and its 9-methyl derivative, we decided to prepare a new one that has never been used in our group before. We selected hydrotris(3,5-dimethylpyrazolil)borate ligand, which was extensively studied by Trofimenko, and the hydroxocomplex  $[(\text{Tp}^*)\text{M}(\mu\text{-OH})]_2$ , where  $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ .

First, we selected bridging phosphate esters, phosphinate and phosphonate ligands in order to prepare dinuclear nickel(II) and copper(II) complexes as models of active sites of metalloenzymes as phosphotriesterase. The new complexes were characterised by mass spectrometry, elemental analyses, spectroscopic techniques (*IR*, *UV-Vis*) and  $^1\text{H-NMR}$ . Moreover, magnetic properties and electronic paramagnetic resonance of the dinuclear complexes could be studied (Chapter II).

Based on these organic ligands, our attention focused in the development of selective receptors for phosphate anions that play vital roles in a wide range of living processes. Thus, new complexes would be used to obtain metal-organic networks supported by coordinative/valence bonds and supramolecular H-bonds (Chapter III).

Related to magnetic properties, we selected symmetrically oxamidate derivatives because they have played an important role in the development of molecular magnetism. Oxamidate and related ligands would be used to obtain dinuclear nickel(II) and copper(II) to discuss their magnetic properties (Chapter IV).

Finally, the last objective concerns the reactivity of  $[(Tp^*)M(\mu-OH)]_2$ , where M = Ni(II) or Cu(II), towards different ligands as 8-hydroxyquinolines and benzazols to obtain complexes with luminescent properties (Chapter V). Besides, the second kind of ligands would allow us to distinguish between several divalent metal ions due to the modification of the emission bands of luminescent spectra (Chapter VI).

## **2. DINUCLEAR NICKEL(II) AND COPPER(II) COMPLEXES CONTAINING PHOSPHORUS ANIONS**

### **2.1. INTRODUCTION**

Phosphate esters are plentiful in nature and play critical roles in key biological processes such as cell growth, proliferation and differentiation, metabolism, cell signaling or gene expression.<sup>14</sup> Synthesis of polynuclear complexes with organophosphate bridging ligands has become an active area of research mainly because of their relevance in biological systems<sup>15</sup> and the increasing interest in the search of molecule-based and single molecule magnets.<sup>16-18</sup>

Apart from that, magnetostructural correlations depend on the superexchange coupling ( $J$ ) between the spins of unpaired electrons located at metal atoms and connected through bridging ligands or interacting units.<sup>19</sup> Coupling in this kind of systems may be modulated in two ways, on the one hand, by change of coordination geometry of polyhedra and, therefore, the environment of the metal ions or, in the other hand, by means of variations in bonding parameters related to the bridging ligand.<sup>16</sup> But these modifications affect not only the magnitude of the exchange coupling but also the magnetic anisotropy of the single metal ions that determines the magnetic behavior of the systems. In this sense, the zero-field splitting of octahedral Ni(II) compounds and consequences on the magnetic properties have been extensively studied.<sup>17,20</sup>

Magnetic anisotropy of these compounds is mainly originated by second-order spin-orbit coupling between the ground and the excited states. Therefore, the magnitude of zero-field splitting ( $D$ ) depends on the energy difference between the ground and the excited states as well as the degree of splitting of these ones. As the first contribution introduces only small variations for different hexacoordinate Ni(II) complexes, the observed magnetic anisotropy is usually related to the distortion in the coordination sphere of the metal center. In the reported data,<sup>21</sup> zero-field splitting parameters are usually lower than  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

For tetra-coordinate Ni(II) complexes,  $D$ -values are much larger and strongly depend on the energy gap between the two levels of the corresponding  ${}^3T_1$  ground state, which have non-zero orbital angular momentum.  $D$ -values up to  $50 \text{ cm}^{-1}$  have been detected in pseudotetrahedral Ni(II) complexes which have been proposed as models for  $N-S$  coordinated nickel enzymes.<sup>22</sup> The magnetic anisotropy of pentacoordinated Ni(II) compounds is expected to lie between the one that corresponds to octahedral and distorted tetrahedral symmetry, but only a few studies have been reported to date<sup>8</sup> due to the relative scarcity of this coordination number in nickel systems.

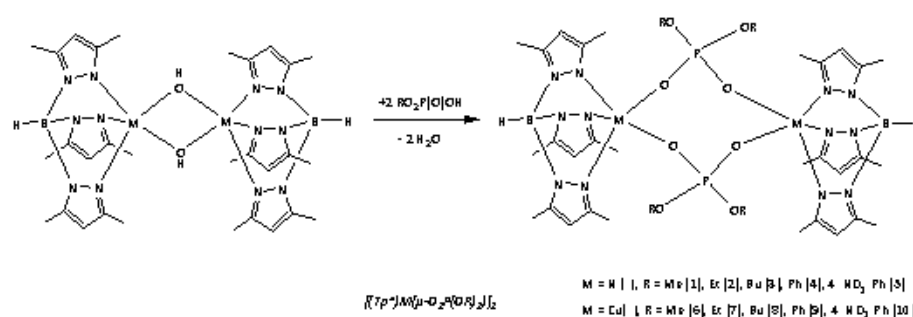
The aim of starting the study of five-coordinate dinuclear Ni(II) complexes of phosphate esters and  $Tp^*$  anions, which still remains unexplored, is due to increase the

knowledge about the influence of the structural parameters on their magnetic behaviour.

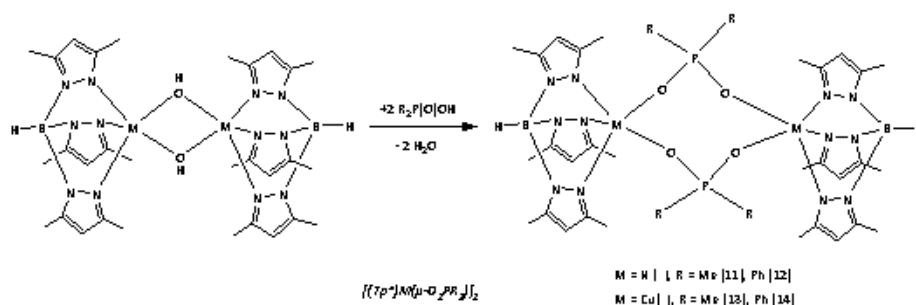
## 2.2. RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of the complexes

Hydroxocomplexes are readily susceptible to dehydrative condensation with protic substrates ( $M-OH + H-A \rightarrow M-A + H_2O$ ), thus the reaction of  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  towards dialkyl or diaryl phosphoric acids, as well as phosphinate or phosphonate acids, leads to the formation of complexes 1-18, as shown in **figures 4-6**. Complex  $[Tp^*Ni(\mu-OH)]_2$  was synthesized according to literature methods.<sup>23,24</sup>



**Fig. 4.** Synthesis of dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphate esters complexes.



**Fig. 5.** Synthesis of dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphinate esters complexes.

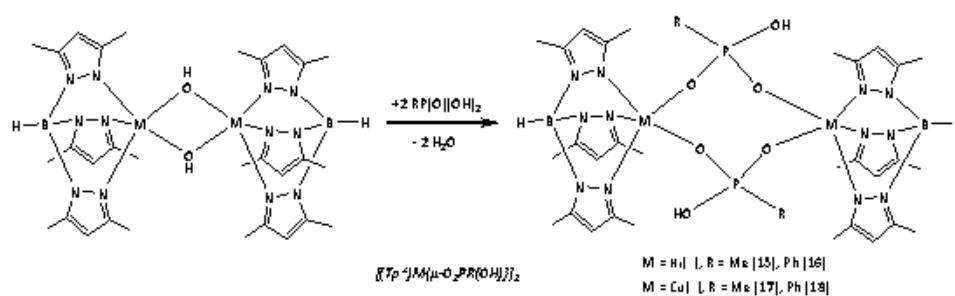


Fig. 6. Synthesis of dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphonate ester complexes.

The new complexes have been characterised by mass spectrometry and spectroscopic (IR, UV-Vis,  $^1H$ -NMR) techniques, indicating briefly relevant information as follows.

### Infrared data of the complexes

Infrared spectrum of the starting hydroxocomplex contains the  $\nu(OH)$  band that disappears when the reaction takes place (figures 7 and 8).

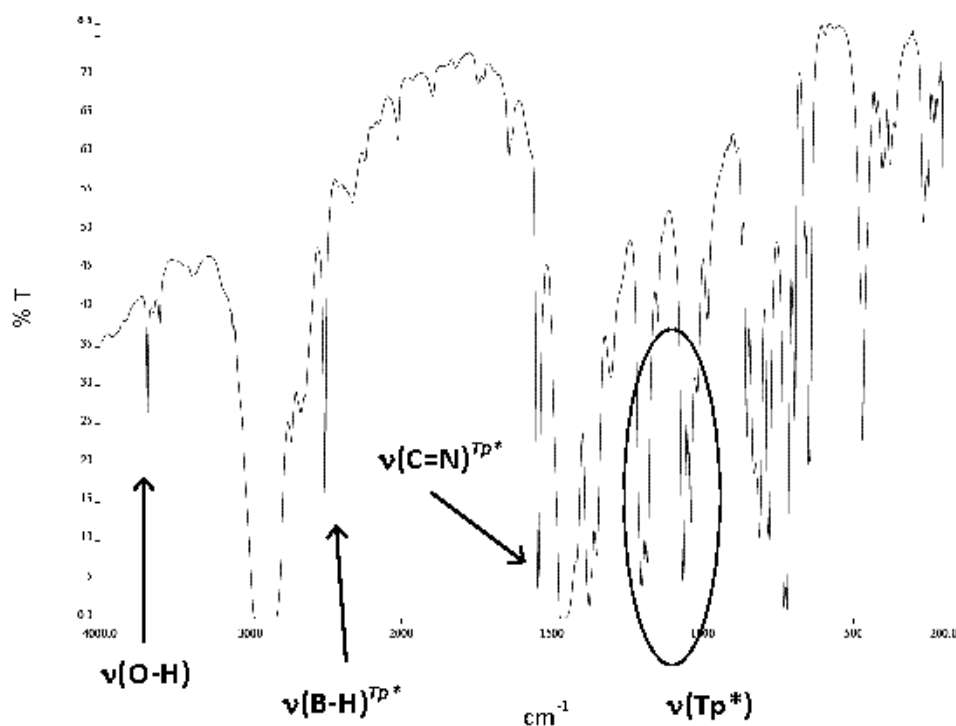


Fig. 7. IR spectrum of  $[Cu(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  (nujol).

Infrared spectra of the new complexes show characteristic bands of the tris(pyrazolyl)borate ligand<sup>25</sup>  $\nu(\text{B-H})$  and  $\nu(\text{C-N})$  and support the presence of the corresponding ligands, the  $\nu[(\text{P})-\text{O}-\text{C}]$ ,  $\nu[\text{P}-\text{O}-(\text{C})]$ ,  $\nu_s(\text{PO}_2)$ ,  $\nu_s(\text{PO}_2)$  and  $\nu(\text{P}-\text{C})$  vibrations have being assigned as shown here under (Fig. 8).

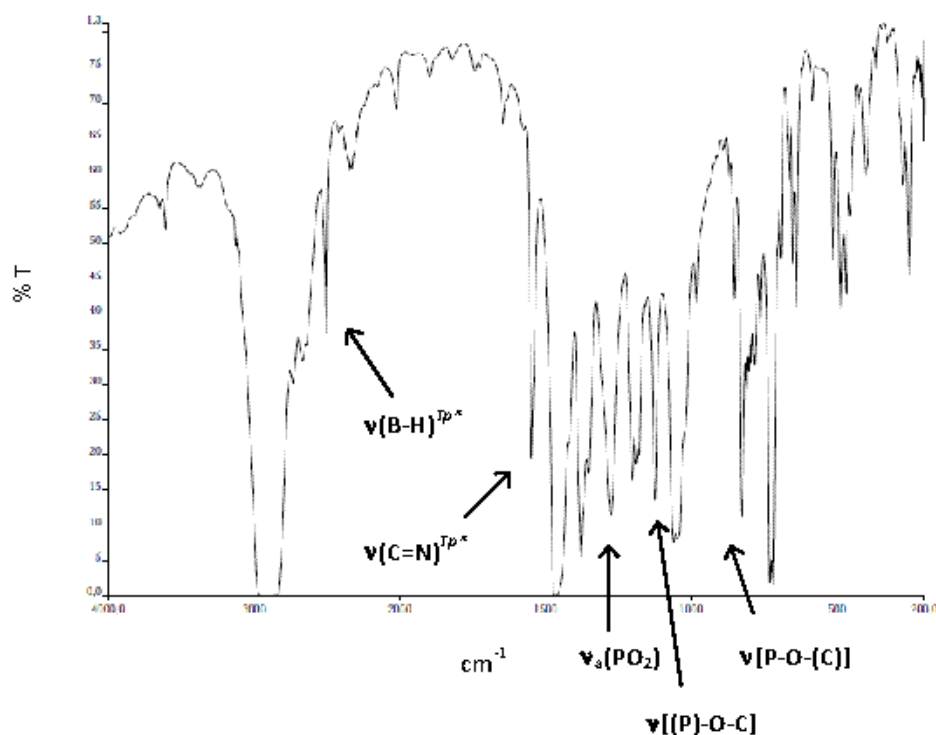


Fig. 8. IR spectrum of  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{POMe}\}]_2$  (nujol).

Table 1. IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> data of the dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphate complexes.

Complex	Tp* ligand		Bidentate ligands				
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_s(\text{PO}_2)$	$\nu[(\text{P})-\text{O}-\text{C}]$	$\nu_s(\text{PO}_2)$	$\nu[\text{P}-\text{O}-(\text{C})]$
1	2513	1542	-	1266	1113	1048	822
2	2511	1546	-	1275	1131	1062	960
3	2507	1546	-	1270	1126	1000	910
4	2524	1542	1591	1291	1112	1072	921
5	2527	1545, 1520	1611, 1590	1251, 1225	1114	1067	914
6	2504	1546	-	1275	1124	1060	825
7	2507	1544	-	1278	1135	1045	950
8	2516	1547	-	1264	1125	999	905
9	2518	1541	1591	1294	1117	1025	930, 919
10	2546	1544	1612, 1589	1310, 1252	1162	1011	920, 906

<sup>a</sup> Using nujol mulls between polyethylene sheets.

Table 2. IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> data of the dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphinate complexes.

Complex	Tp* ligand		Bidentate ligands			
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_3(\text{PO}_2)$	$\nu_5(\text{PO}_2)$	$\nu(\text{P-C})$
11	2501	1548	-	1293	1095	980
12	2513	1546	1645	1221	1022	998
13	2515	1547	-	1293, 1287	1145	983
14	2512	1544	1575	1303	1128	979

<sup>a</sup>Using nujol mulls between polyethylene sheets.

Table 3. IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> data of the dinuclear nickel(II) and copper(II) phosphonate complexes.

Complejo	Ligando Tp*		Ligandos bidentados				
	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_3(\text{PO}_2)$	$\nu_5(\text{PO}_2)$	$\nu(\text{P-C})$
15	2508	1545	3419	-	1259	1129	934
16	2510	1544	3508	1632	1257	1156	909
17	2505	1538	3244	-	1310	1144	980
18	2505	1538	3281	1548	1304	1139	1006, 994

<sup>a</sup>Using nujol mulls between polyethylene sheets.

## Nuclear Magnetic Resonance of the complexes

All the complexes exhibit relatively sharp hyperfine-shifted  $^1\text{H-NMR}$  signals in chloroform solution spanning from 70 to -10 ppm. The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of complexes have been assigned on the basis of our previous studies of paramagnetic nickel(II) complexes<sup>13</sup> which consider not only chemical shifts but also their relative integrations.<sup>23, 24</sup>

In all cases,  $\text{Tp}^*$  arms are magnetically equivalent in solution. In general, the protons nearest to the nickel ion suffer the largest chemical shifts as well as the greatest line broadenings. Thus, 4-*H* protons from the pyrazolyl rings were observed at the largest downfield shift, around 68 ppm. This tendency is general for complexes that contain hydrotris(pyrazolyl)borate ligand.<sup>26</sup> Methyl protons close to boron atom (5-*Me*) are observed between 0.0 and -1.1 ppm. However, signals of 3-*Me* protons that are in the vicinity of nickel ions are broadened and shift from diamagnetic position between -9.5 and -10.2 ppm. Bridging ligands are far from nickel atoms, so that the resonances of their alkyl and aryl groups suffer smaller shift. These resonances are assigned to the

remaining unassigned peaks and all of them are downfield to TMS. This fact agree with a dominant  $\sigma$ -delocalization pattern of spin density and it is consistent with the presence of two unpaired electrons in  $\sigma$ -symmetry orbitals ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) of the ground state of nickel(II); however, these unpaired electrons could polarize net spin density in  $d_{\pi}$  orbitals,<sup>27</sup> behaviour that has been also observed.<sup>28</sup>

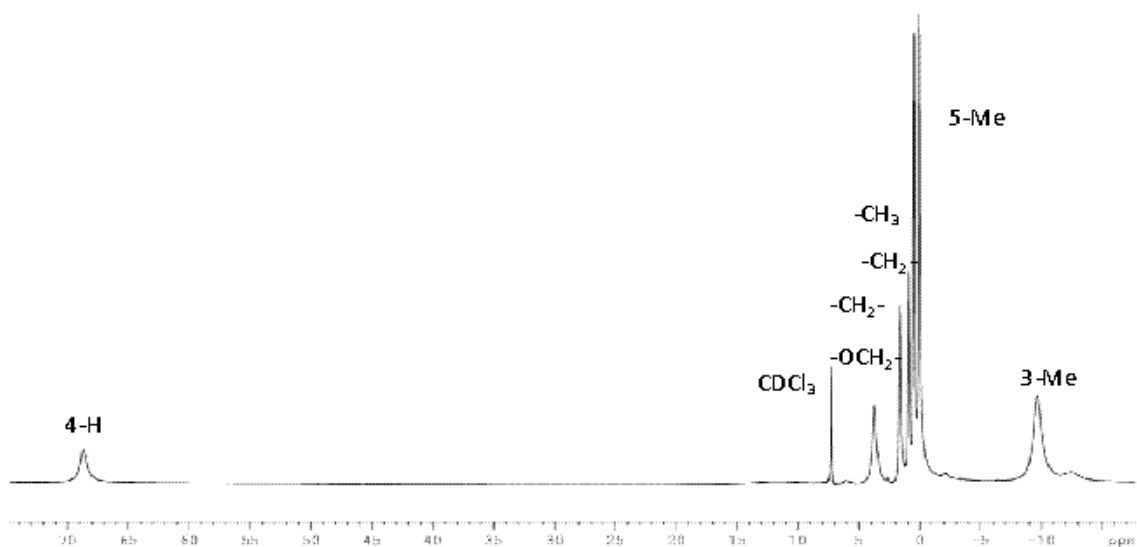


Fig. 9. <sup>1</sup>H-NMR spectra of complex 3.

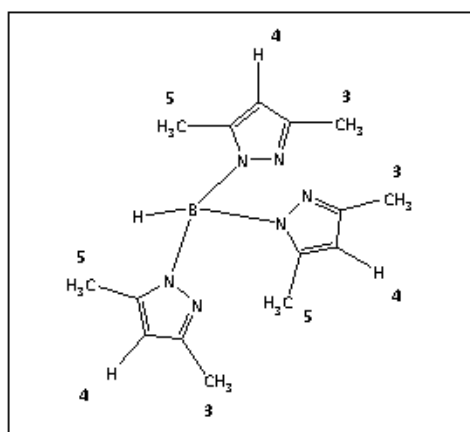


Fig. 10. *Tp\** ligand with its corresponding labels to <sup>1</sup>H-NMR.

Table 4.  $^1\text{H}$ -RMN data (ppm) of the dinuclear nickel(II) complexes in  $\text{CDCl}_3$  solutions.

Complex	Tp* ligand			$\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OR})_2$
	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
(1) $R = \text{Me}$	68.0	-0.1	-9.7	3.9 (OMe)
(2) $R = \text{Et}$	67.6	-0.3	-9.8	3.7 (OCH <sub>2</sub> ) 1.2 (CH <sub>3</sub> )
(3) $R = \text{Bu}$	68.7	0.0	-9.7	3.7(OCH <sub>2</sub> ) 1.6 (CH <sub>2</sub> ) 0.9 (CH <sub>2</sub> ) 0.5 (CH <sub>3</sub> )
(4) $R = \text{Ph}$	68.3	-0.2	-10.1	7.0 - 6.8 (OPh)
(5) $R = \text{Ph-4-NO}_2$	69.3	0.2	-10.2	7.9 (OPh-4-NO <sub>2</sub> )
(11) $R = \text{Me}$	67.7	-0.5	-9.6	14.5 (CH <sub>3</sub> )
(12) $R = \text{Ph}$	69.0	-0.3	-9.6	7.8, 6.7, 6.3 (Ph)
(15) $R = \text{Me}$	62.1	-1.1	-9.5	9.9 (CH <sub>3</sub> )
(16) $R = \text{Ph}$	64.7	-0.8	-10.0	8.6 - 6.2 (Ph)

### Solid state structures of the complexes

Single-crystal X-ray diffraction study on complexes **1**, **2**, **3**, **4**, **5** and **10** confirms that phosphate anion, formed by deprotonation of the corresponding phosphoric acid, is bonded to nickel or copper atoms as a bridging ligand. Selected bond lengths and angles for these complexes can be found in **table 5**, whereas **figure 11** shows the thermal ellipsoid diagrams.

Table 5. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for complexes **1**, **2**, **3**, **4**, **5** and **10**.

	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	4 <sup>d</sup>	5 <sup>e</sup>	10 <sup>f</sup>
Ni(1)-N(1)	---	2.008(4)	2.063(2)	1.994(3)	2.006(3)	Cu(1)-N(1) 2.151(2)
Ni(1)-N(3)	---	2.075(4)	2.024(3)	2.021(3)	2.026(4)	Cu(1)-N(3) 1.993(2)
Ni(1)-N(5)	2.0930(18)	2.042(4)	---	2.084(3)	2.027(3)	Cu(1)-N(5) 1.996(2)
Ni(1)-O(1)	2.0224(15)	2.000(3)	2.0045(18)	2.056(2)	2.000(3)	Cu(1)-O(1) 1.972(2)
Ni(1)-O(2)#1	1.9669(16)	1.991(3)	---	1.972(2)	2.057(3)	Cu(1)-O(2) 1.983(2)
Ni(1)-N(1)#1	2.0077(18)	---	2.063(2)	---	---	
Ni(1)-O(1)#1	---	---	2.0045(18)	---	---	
N(1)-Ni(1)-N(3)	95.54(7)	92.11(15)	92.22(9)	96.25(12)	96.54(13)	N(1)-Cu(1)-N(3) 87.42(9)
N(1)-Ni(1)-N(5)	87.68(7)	92.07(15)	---	89.43(12)	88.71(13)	N(1)-Cu(1)-N(5) 97.37(9)
N(1)-Ni(1)-O(1)	---	103.32(15)	90.08(8)	---	104.27(13)	N(1)-Cu(1)-O(1) 102.11(9)

N(1)-Ni(1)-O(2) #1	---	105.21(15)	---	105.83(12)	96.53(11)	N(1)-Cu(1)-O(2)	96.45(9)
N(3)-Ni(1)-N(5)	85.81(7)	85.12(17)	---	85.00(12)	85.83(13)	N(3)-Cu(1)-N(5)	86.09(9)
N(3)-Ni(1)-O(1)	---	163.84(14)	105.42(8)	---	159.19(12)	N(3)-Cu(1)-O(1)	93.82(9)
N(3)-Ni(1)-O(2) #1	151.97(7)	90.04(14)	---	157.88(12)	89.15(12)	N(3)-Cu(1)-O(2)	174.51(9)
N(5)-Ni(1)-O(1)	170.79(7)	89.49(15)	---	172.38(12)	94.53(12)	N(5)-Cu(1)-O(2)	89.55(9)
N(5)-Ni(1)-O(2) #1	93.50(7)	162.23(13)	---	93.73(11)	173.14(12)	O(1)-Cu(1)-N(5)	160.50(9)
O(1)-Ni(1)-O(2) #1	112.45(7)	90.52(12)	---	89.08(10)	88.50(11)	O(1)-Cu(1)-O(2)	89.18(8)
N(1)-Ni(1)-N(1) #1	---	---	85.07(11)	---	---		
N(1)-Ni(1)-O(1) #1	---	---	161.89(9)	96.63(11)	---		
N(3)-Ni(1)-N(1) #1	---	---	92.22(9)	---	---		
N(3)-Ni(1)-O(1) #1	87.86(7)	---	105.42(8)	89.73(11)	---		
N(1) #1-Ni(1)-O(1)	---	---	161.89(9)	---	---		
N(1) #1-Ni(1)-O(1) #1	---	---	90.08(8)	---	---		
O(1)-Ni(1)-O(1) #1	99.60(7)	---	89.17(10)	---	---		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: <sup>1</sup>#1 -x+1, -y, -z+1. <sup>2</sup>#1 -x, -y+1, -z. <sup>3</sup>#1 x, y, -z. <sup>4</sup>#1 -x+2, -y+2, -z+1. <sup>5</sup>#1 -x+1, -y+2, -z+1. <sup>6</sup>#1 -x, -y+2, -z.

Dinuclear structures are similar, with two ligands  $[(RO)_2PO_2]^{2-}$  {*R* = *Me*, *Et*, *Bu*, *Ph*, *4-NO<sub>2</sub>-Ph*} involved together in the dinuclear assembly and, as a result of the bridging coordination of the phosphate ligand, the core of the dinuclear complexes contains a puckered eight-membered  $Ni_2P_2O_4$  ring. Apart from phosphate ligands, the remaining coordination environment around the two nickel or copper centres in each complex comprises a *Tp*\* ligand. Thus, all complexes present the same coordination environment of both metal centres (five-coordinate, 3*N*, 2*O*).

Stereochemistry of metal centres is well described as distorted square-pyramidal and the degree of distortion ( $\tau$ ) can be estimated. According to the Addison method,<sup>29</sup>  $\tau=1$  for an ideal trigonal bipyramid whereas  $\tau=0$  for square-pyramid. The calculated  $\tau$  values for **1**, **2**, **3**, **4**, **5** and **10** are 0.31, 0.04, 0, 0.24, 0.23 and 0.23, respectively.

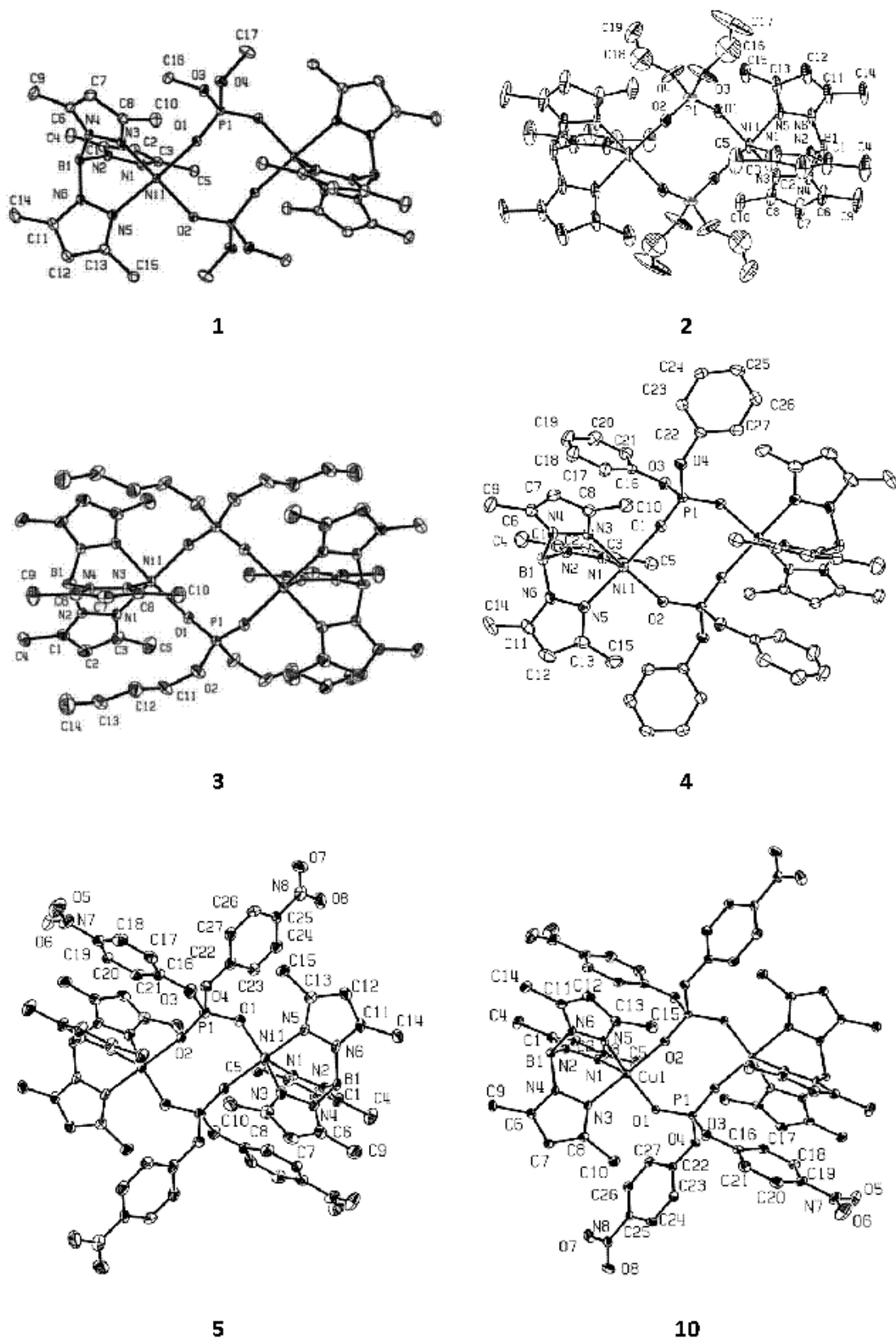


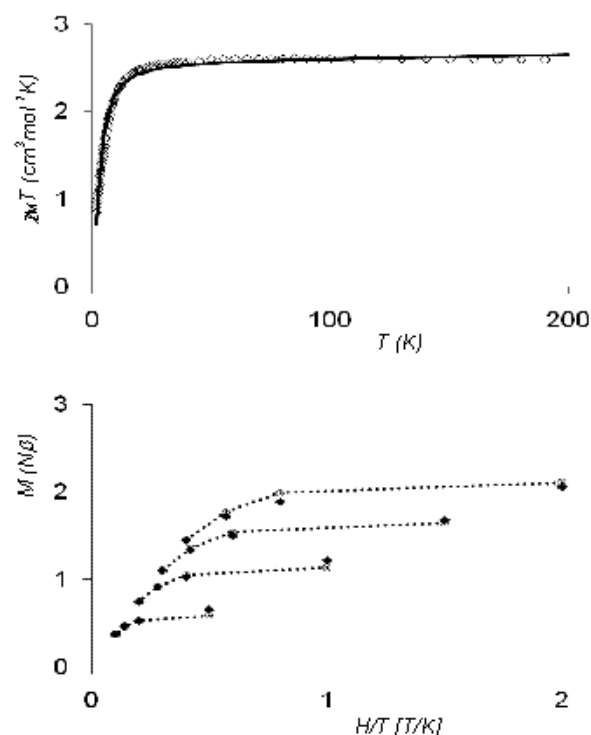
Fig. 11. ORTEP representation (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme.

## Magnetic properties of nickel(II) phosphate complexes

Susceptibility and magnetization measurements reveal a similar behaviour for all the studied compounds. The magnetic data for all complexes are included in **table 6** and plotted for complex **3** in **figure 12**.

**Table 6.** Magnetic fitting results for complexes 1 - 5.

	1	2	3	4	5
$C_m$ (cm <sup>3</sup> K/mol)	2.40	2.56	2.62	2.48	2.27
$\theta$ (K)	-0.8	-0.6	-0.7	-0.5	-0.7
$g$	2.19	2.26	2.25	2.23	2.13
$J$ (cm <sup>-1</sup> )	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4
$D$ (cm <sup>-1</sup> )	9.0	8.5	9.0	7.9	4.4
$R$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
$D_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	11.7	11.7	12.5	10.5	8.1



**Fig. 12.** Magnetic behaviour of complex 3: a) Thermal dependence of  $\chi_m T$ ; b) Reduced magnetization taken from 1 to 4 T and from 2-10 K. Fits to the experimental data (diamonds) are shown as open circles for parameters given in the text. Dotted lines are only guides for eyes.

In all cases, Curie-Weiss behaviour is observed in the temperature range 300-30 K, leading to  $C_m$  values from 2.27 to 2.62, fact that is consistent with  $S=1$  ground states, as expected for Ni(II) pentacoordinate compounds. Below 30 K, the deviation from the Curie-Weiss law, as well as the decrease of the magnetic effective moment, indicate that antiferromagnetic interactions and/or zero-field splitting of the single ion triplet state are operative. At the same time, the magnetization per formula unit taken at low temperature ( $T=2$  K) saturates well below the purely paramagnetic value  $M_{mol}/N\mu_B=4$ , which again suggests the presence of a sizable zero-field splitting.

The susceptibility and magnetization data were analyzed on the basis of the following spin Hamiltonian:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) - g\mu_B B(S_1 + S_2)$$

where the first term accounts for the isotropic exchange interaction, the second express the axial single-ion zero-field splitting of nickel(II) ions, and the third is the Zeeman effect considering an isotropic  $g$  value. The introduction of a mean field correction term to take into account for the interdimer contacts via hydrogen bonds was also considered, but this term was finally disregarded considering the low value obtained for the intradimer exchange parameters in all cases.

### Electronic Paramagnetic Resonance of copper(II) phosphate complexes

Q-band and X-band EPR measurements were carried out at room temperature for polycrystalline powdered samples of copper(II) **6**, **7**, **8**, **9** and **10**. "Half-field" transitions or hyperfine lines could be observed for some of these compounds. The observation of hyperfine structures at low temperature indicates that the Cu<sup>II</sup> ion is magnetically isolated in these positions, which could be extrapolated to nickel complexes.

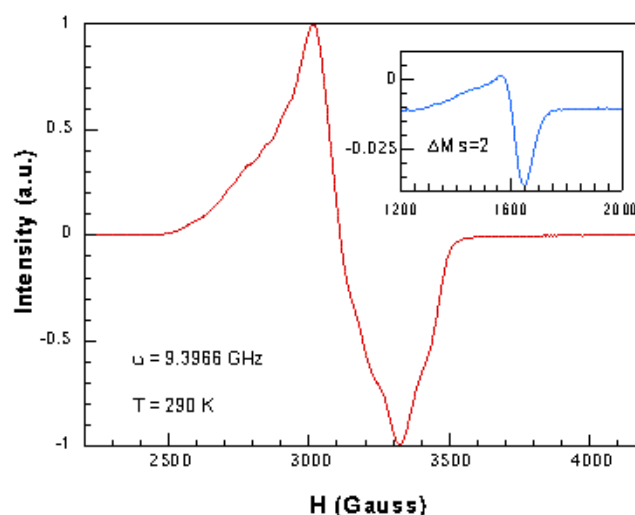


Fig. 13. X-Band EPR powder spectrum for compound **10** registered at 290 K, showing an isolated  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dimer.<sup>30</sup>

The powder EPR spectra of **compound 10** exhibit a rhombic symmetry for the  $g$  tensor, with the following calculated values  $g_1 = 2.362$ ,  $g_2 = 2.101$  and  $g_3 = 2.055$ . These values are typical of  $\text{Cu}(\text{II})$  ions in axially elongated environments in good agreement with their respective structural characteristics. The minor  $g$  value is higher than 2.04 as expected for mainly  $d_{x^2-y^2}$  ground states derived from square pyramidal or axially elongated octahedral geometries in  $\text{Cu}(\text{II})$  ions.

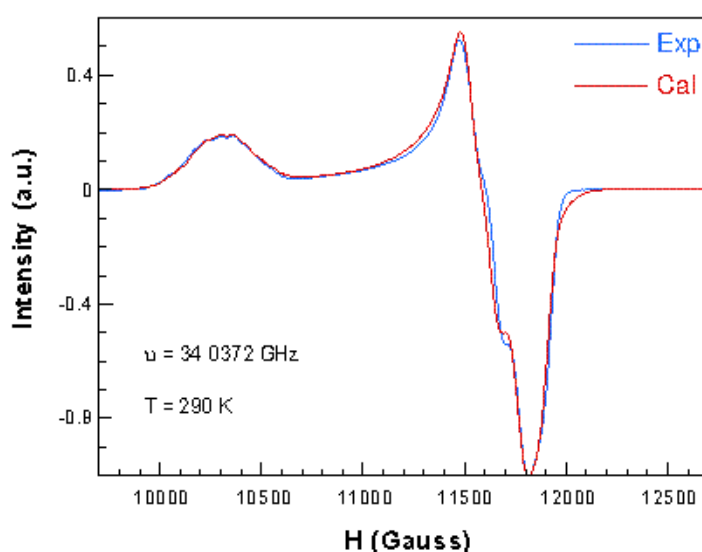


Fig. 14. Q-Band EPR powder spectrum for compound **10** registered at 290 K (blue line) with the simulated (red line) spectrum for an isolated  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dimer.<sup>31</sup>

### 3. NETWORKS BASED ON HYDROGEN-BONDS CONTAINING PHOSPHORUS ANIONS AND TRIS(3,5-DIMETHYLPYRAZOLYL)BORATE NICKEL(II) MOIETIES

#### 3.1. INTRODUCTION

The design and synthesis of anion receptors or sensors have attracted considerable attention due to the importance of anions in biological and environmental systems.<sup>32</sup>

Moreover, there has been a great research work focused on metal-organic networks supported by coordinative/valence bonds and supramolecular H-bonds.<sup>33</sup> The fascinating structural diversity of metal-organic networks and their potential applications as functional solid materials,<sup>34</sup> some of them being involved in gas storage, separation and catalysis, means that their synthesis are of great interest nowadays.<sup>35</sup>

Besides, the hydrogen-bonding interactions of the water molecule are remarkable because water plays a vital role in a great number of systems, as well as conformational stability of proteins and the crucial synergistic hydrogen bonds, which are formed in enzymatic or biomimetic active sites. In many cases, these hydrogen bonds determine both structure and function.<sup>36</sup> Thus, hydrogen bond is a key of interaction of proteins and it selectively binds and transports a specific anion in a biological system. A representative example is the reported hydrogen-bonding mode between a phosphate-binding protein and a hydrogen phosphate.<sup>37</sup>

Among these endeavours, the development of selective receptors for phosphate anions is of particular interest because they play vital roles in a wide range of living processes.<sup>38</sup> However, the design of effective receptors results to be a challenging task because of the intrinsic properties of phosphate ion. The incorporation of transition metals into the synthesis of anion receptors sets up a new way in this area.<sup>39</sup>

Thus, an interesting and common fact in metal phosphates is the presence of a certain number of hydrogen bonds, which often contribute to a great extent to understand the associated chemistry. In particular, the H-bonding found in metal phosphates have been recently implicated to clarify the mechanism of metal-assisted phosphate ester hydrolysis.<sup>40</sup> The well-demonstrated ability of phosphate ligands with bulky alkyl or aryl substituents acting as monodentate ligands lets the phosphoryl  $P=O$  group free, which affords the formation of interesting intra- and intermolecular hydrogen-bonding networks in the solid state and in solution.<sup>41</sup>

It is evident that apart from being involved in balancing charge in metalorganic species, anions also play a crucial role in getting structural diversity, such as forming bridges, helical structures, higher dimensional networks, etc.<sup>42</sup> In biological systems, not only NH but also OH groups serve as good hydrogen donors binding anions.

In order to develop this area of chemistry, we have selected tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ( $Tp^*$ ) as ancillary ligand for nickel(II), specially in order to study their reactivity towards phosphorus acids. As the least hindered hydrotris(pyrazolyl)borate ligands  $Tp$  and  $Tp^*$  have strong tendency to form stable and inert full-sandwich complexes  $[M^II Tp_2^R]$ , it is relatively difficult to obtain half-sandwich mononuclear complexes.<sup>10</sup> Recently, some methods to synthesize half-sandwich complexes have been reported.<sup>43</sup>

We have prepared mononuclear half-sandwich nickel(II) complexes which contain the hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ligand ( $Tp^*$ ) and one or two  $Hpz^*$  molecules that are coordinated to nickel ions and ester phosphate anions. Aforementioned complexes could be useful precursors for rationally synthesizing small molecular building blocks that might lead higher ordered structures which are prepared under conventional conditions.

The new complexes have been studied by IR, NMR, UV-Vis spectroscopy, mass spectrometry and X-ray crystallography.

### 3.2. RESULTS AND DISCUSSION

#### Synthesis of the complexes

Mononuclear nickel complexes  $[Tp^*Ni(Hpz^*)_2(L)][(RO)_2PO_2]$  (R = Et, Bu) containing one  $Tp^*$  ligand, two  $Hpz^*$  and one  $H_2O$  (**19**) or  $(BuO)_2P(O)OH$  (**20**) molecules, were synthesized upon addition of the corresponding phosphoric acid  $[(RO)_2P(O)OH]$  to a  $CHCl_3$  solution of  $[NiCl(Tp^*)] \cdot (Hpz^*)$  and aqueous  $NaOH$ , followed by extraction into hexane. The synthesis were accompanied by a partial hydrolysis of tris(pyrazolyl)borate ligand and the coordination of the released pyrazole into the nickel ions. This event has been observed in complexes with tris(pyrazolyl)borate ligands containing  $Ni(II)^{10,12,43,44}$  or  $Cu(II)$  ions.<sup>45</sup>

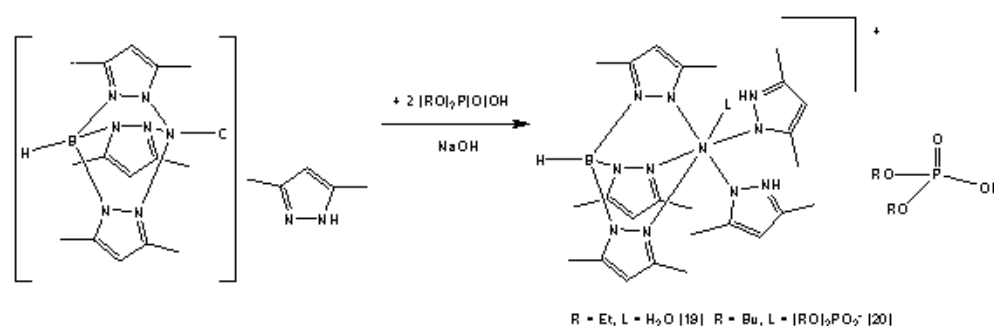


Fig. 15. Synthesis of complexes **19** and **20**.

The reaction of  $KTp^*$  in tetrahydrofuran with  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  in methanol produces two products. The first one is a violet precipitate that could be crystallised and formulated as  $[Ni(Tp^*)_2]$  (**21**). After handling the filtrate, the second product was isolated as a green solid that was identified as  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  (**22**) in a good yield.

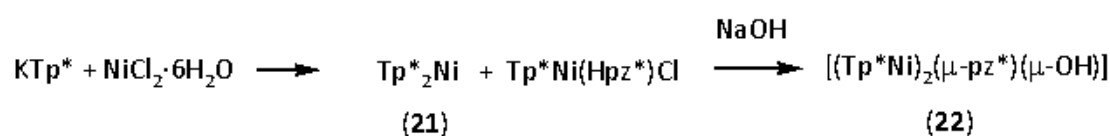


Fig. 16. Synthesis of complexes **21** and **22**.

The reaction of **22** with  $[(EtO)_2P(O)OH]$  in  $CH_2Cl_2$  at room temperature gives a blue complex identified as  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(H_2O)_2][(EtO)_2PO_2]$  (**23**).

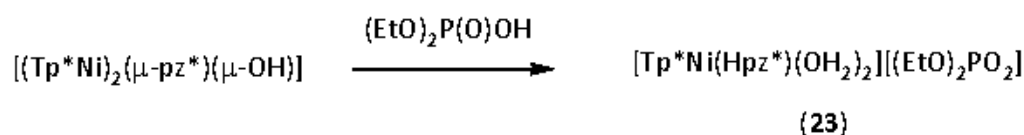


Fig. 17. Synthesis of complex 23.

After obtaining crystals from the reaction which produced  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(OBu)_2\}]_2$  (**3**) and  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2P(O-C_6H_4-NO_2)_2\}]_2$  (**5**), we dissolved them by addition of  $CHCl_3$ . Diffusion of hexane into a solution of **3** and **5**, respectively, and storage for several days at 5 °C yielded  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][(BuO)_2PO_2] \cdot 0.5 H_2O$  (**24**) and  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][(p-NO_2C_6H_4O)_2PO_2]$  (**25**) as blue crystals, respectively.

Diffusion of hexane into a  $CHCl_3$  solution of  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2PMe_2\}]_2$  (**11**) and storage for several days at 5 °C yielded  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][Me_2PO_2] \cdot [Me_2P(O)(OH)]$  (**26**) as blue crystals.

Single crystals of  $[Tp^*Ni(OH_2)_2(Me_2PO_2)]$  (**27**) were obtained by slow diffusion of hexane in a  $CHCl_3$  solution of  $[Tp^*Ni\{\mu-O_2PMe_2\}]_2$  (**11**) at room temperature.

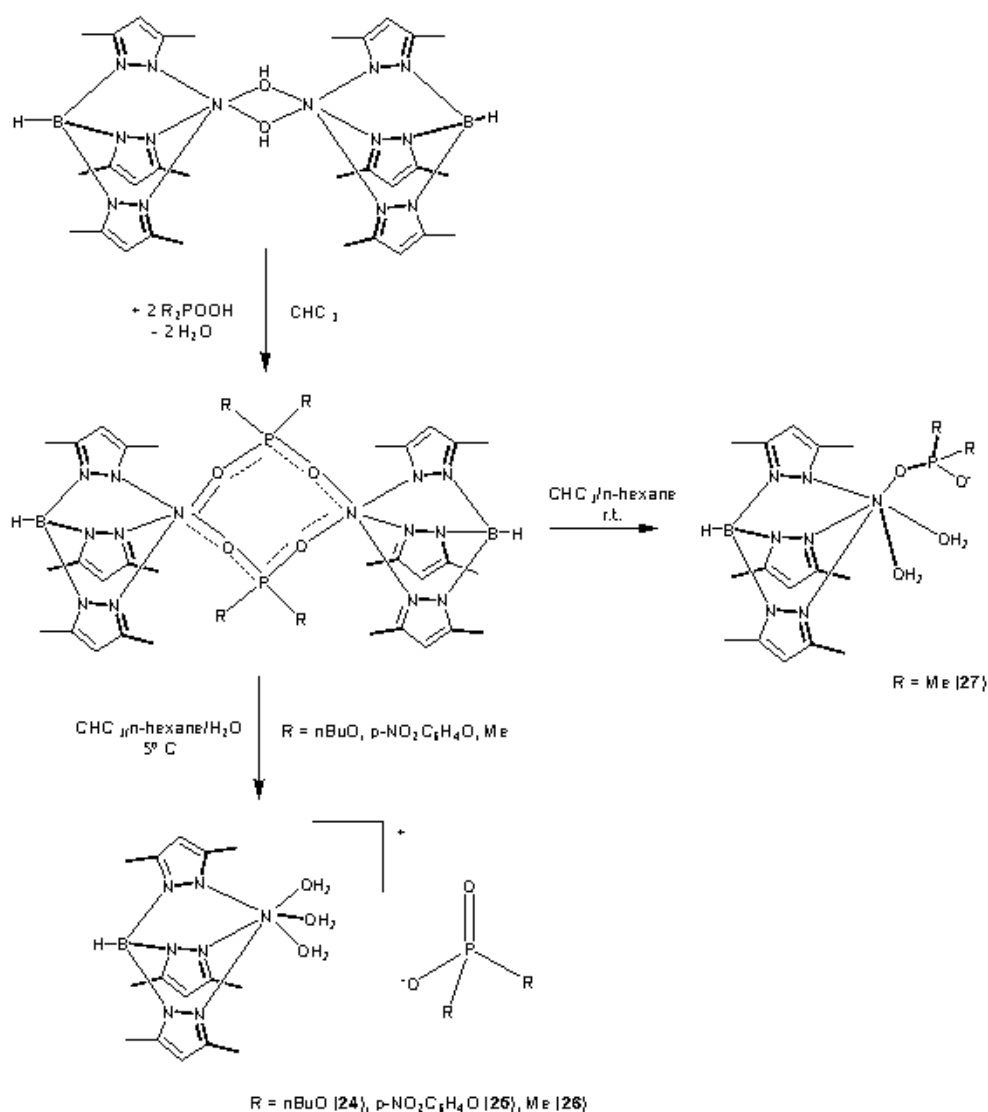


Fig. 18. Synthesis of complexes 24-27.

Complex  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH)_2][PhPO_2(OH)]$  (28) was prepared by treating  $[(Tp^*Ni)_2(\mu\text{-}pz^*)(\mu\text{-}OH)]$  with  $[PhP(O)(OH)_2]$  in  $CHCl_3$  at room temperature.

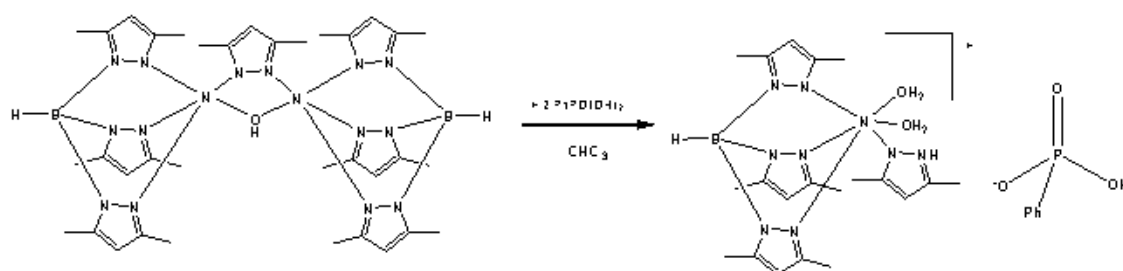


Fig. 19. Synthesis of complex 28.

The next figure shows a LC/MS spectrum as a representative example, where it is possible to identify the mass peak corresponding to the molecular ion.

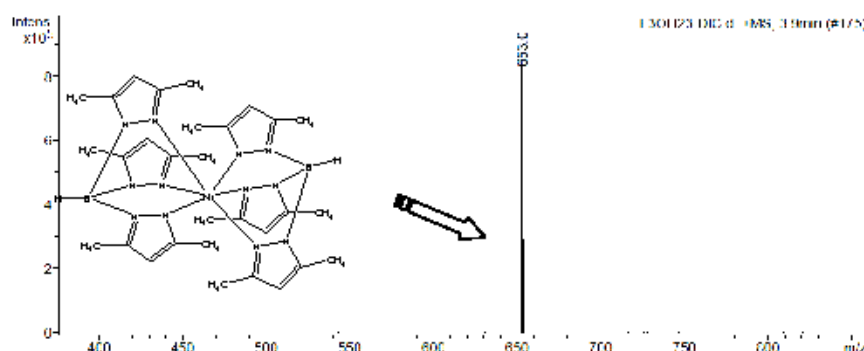
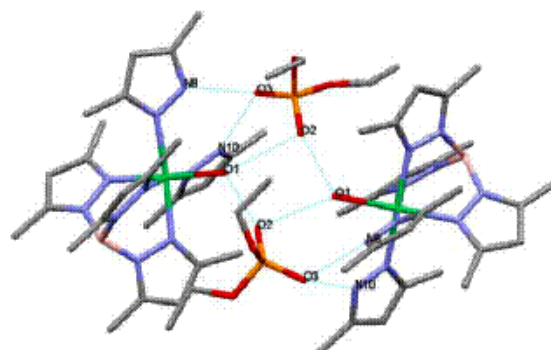


Fig. 20. LC/MS spectrum of  $[Ni(Tp^*)_2](21)$  in dichloromethane.

### Structural description

The structures of all complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction. The Ni(II) ion in **19** is coordinated to five nitrogen atoms and one oxygen atom to form a distorted  $N_5O$  octahedron. Two phosphate anions link two complexes by hydrogen bonds forming a "dimeric" unit that exhibits  $C_2$  symmetry. There are eight hydrogen bonds in the "dimer", in which take part N atoms from *Hpz\** and O atoms from water molecules, the figure **21** shows this structure.

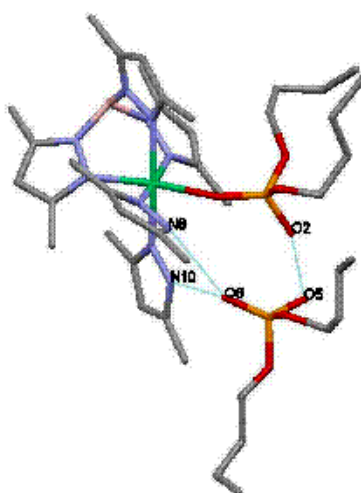


	$d(D-H)/\text{\AA}$	$d(H\cdots A)/\text{\AA}$	$\angle(D-H\cdots A)^\circ$	$d(D\cdots A)/\text{\AA}$
O1-H37 $\cdots$ O2#1	0.83	1.89	166.4	2.706(3)
O1-H38 $\cdots$ O2#2	0.73	2.16	171.0	2.884(3)
N8-H39 $\cdots$ O3#2	0.89	1.83	165.6	2.697(2)
N10-H40 $\cdots$ O3#2	0.86	1.87	165.2	2.709(3)

#1:  $1/2 - x, y - 1/2, -z + 1/2$ ; #2:  $x + 1/2, y - 1/2, z$

Fig. 21. Structural parameters for H-bonds in complex **19**.

In contrast, complex **20** has a molecule of dibutyl phosphoric acid as monodentate ligand. Each cationic complex is linked to a phosphate anion by three hydrogen bonds, where N atoms from the *Hpz*\* ligands and OH group from the phosphoric acid are involved.



	d(D-H)/Å	d(H...A)/Å	<(D-H...A)/°	d(D...A)/Å
N10-H73...O6	0.81	2.12	158.0	2.889(2)
N8-H74...O6	0.80	2.12	148.0	2.830(2)
O2-H75...O5	0.99	1.43	172.0	2.413(2)

#1:  $1/2 - x, y - 1/2, -z + 1/2$ ; #2:  $x + 1/2, y - 1/2, z$

Fig. 22. Structural parameters for H-bonds in complex **20**.

The structure of **21** consists of centrosymmetric  $[Ni(Tp^*)_2]$  units. The coordination environment of Ni(II) atom in **21** is a  $N_6$  octahedron built by two  $\kappa^3$  coordinate *Tp*\* ligands. The complex **22** adopts a dinuclear structure ( $C_2$  symmetry) bridged with one pyrazole and one hydroxo ligands, in which each metal ion is five-coordinate with a  $N_4O$  ligand-donor set. Bridging ligands are defining a five-membered ring.

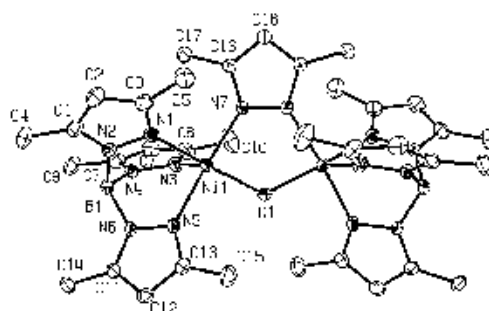
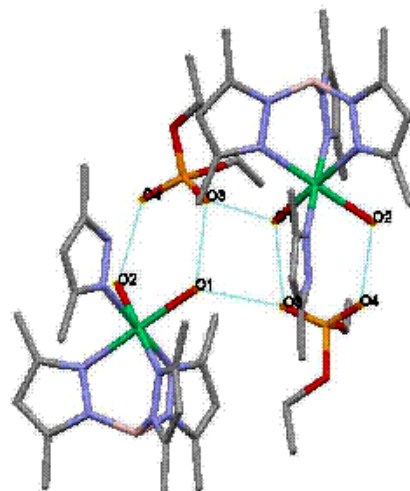


Fig. 23. ORTEP representation of complex **22** (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme.

The structure of **23** contains  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(H_2O)_2]^+$  units and is shown in **figure 24**. Nickel atoms are coordinated to three nitrogen atoms from  $Tp^*$ , one nitrogen atom from  $Hpz^*$  and two oxygen atoms from water molecules and all of them form the  $N_4O_2$  octahedral environment. There are six hydrogen bonds in the "dimer", that involve water molecules while the  $Hpz^*$  ligand is not concerned.



	d(D-H)/Å	d(H...A)/Å	<(D-H...A)/°	d(D...A)/Å
O1-H31...O3	0.77	1.98	153.4	2.686(7)
O2-H33...O4#3	0.85	1.80	158.6	2.609(9)
O1-H32...O3#3	0.69	2.00	175.0	2.689(8)

#3:  $-x + 1, y, -z + 1/2$

Fig. 24. Structural parameters for H-bonds in complex **23**.

Solid state structures of **24-28** have been determined by single-crystal X-ray diffraction. They exhibit octahedral coordination around  $Ni^{+2}$  since  $Tp^*$  ligand takes fac positions which nearly fit ideal octahedral positions (the largest deviation angle is  $87.0^\circ$ ) and three water molecules (**24-26**), while two water molecules and one  $Hpz^*$  (**27**) or two water molecules and one  $Me_2PO_2^-$  (**28**) fill the coordination sphere, the deviation from the ideal octahedral angles being never larger than  $8.3^\circ$  (complex **25**).

The most important supramolecular feature of complexes **24-28** is that all of them make polymeric structures by hydrogen bonds. In complex **24** the polymer consists of chains oriented along the  $c$  direction in which the reproductive unit is  $\{[Tp^*Ni(OH_2)_3][(nBuO)_2PO_2]\}_2 \cdot 0.5H_2O$ . This unit, which contains two complexes and two

phosphate anions, forms eight internal hydrogen bonds and four additional hydrogen bonds along the chain. The final balance is that each  $[Tp^*Ni(OH_2)_3][(nBuO)_2PO_2] \cdot 0.5 H_2O$  unit takes part in six hydrogen bonds.

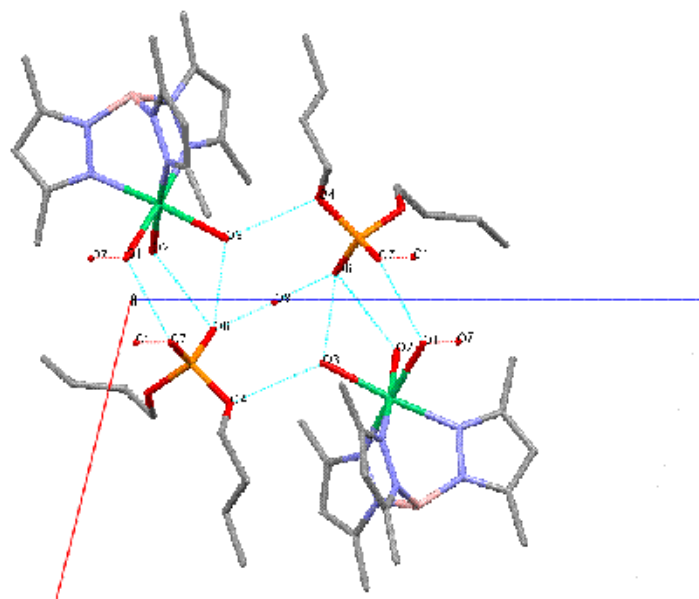


Fig. 25. Chains in complex 24.

In complex 25 the polymer consists of chains in which the reproductive unit is  $\{[Tp^*Ni(OH_2)_3][(p-NO_2C_6H_4O)_2PO_2]\}_2$ .

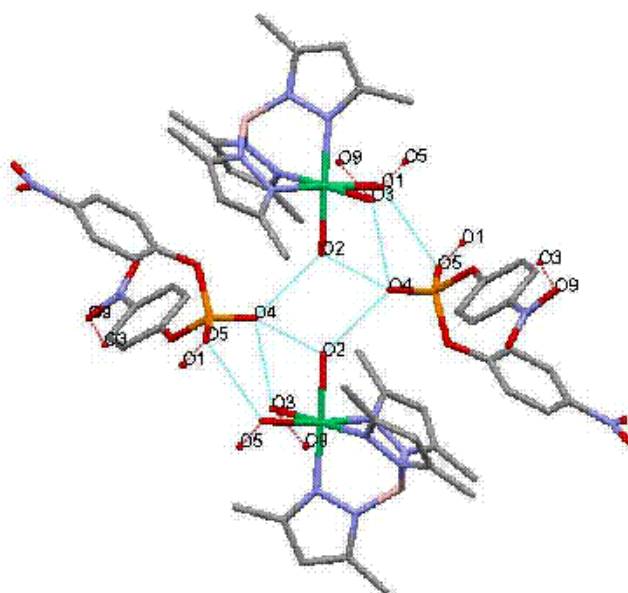


Fig. 26. Reproductive unit in complex 25.

This unit, which is formed by two complexes and two phosphate anions, lies on a crystallographic centre of symmetry. The two complexes are bridged by two phosphate anions by means of eight hydrogen bonds. Phosphate anions also act as links between monomers along the chains (four hydrogen bonds), that are oriented along the  $a$  direction. Finally, hydrogen bonds between water molecules and  $NO_2$  groups link each chain and also four different chains around it.

In complex **26** the polymer consists of chains of the monomer unit  $[Tp^*Ni(OH_2)_3][Me_2PO_2^-] \cdot Me_2P(O)OH$ , that are perpendicular to the  $ac$  plane. Inside the monomer,  $Me_2PO_2^-$  and  $Me_2P(O)OH$  are hydrogen bonded through one coordinated water molecule. Both  $Me_2PO_2^-$  and  $Me_2P(O)OH$  also act as well as links between monomers along the chain (eight hydrogen bonds).

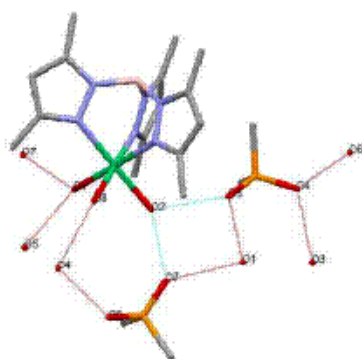


Fig. 27. Monomer unit in complex 26.

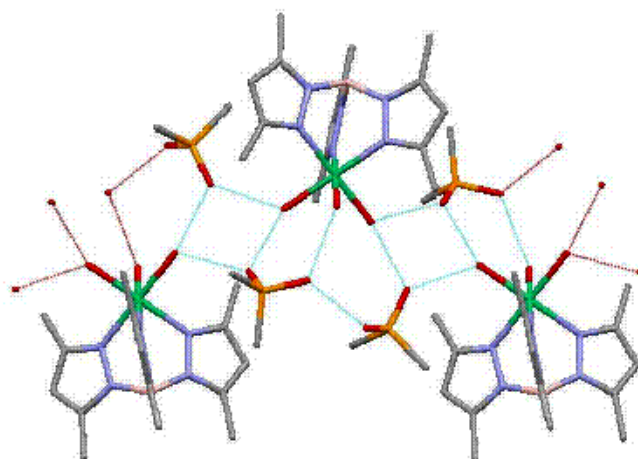


Fig. 28. Chains in complex 26.

In complex **27** the polymer consists of chains, which are parallel to *a* axis, made of  $\{[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH)_2][(Ph)PO_2OH]\}_2$ . This unit, that is formed by two complexes and two phosphonate anions lies on a crystallographic centre of symmetry. Two complexes are bridged by two phosphonate anions by means of 8 hydrogen bonds. The *Hpz*<sup>\*</sup> ligand also contributes to the *H*-bond network through its *NH* group. Phosphonate anions also act as links between monomers along the chain (four hydrogen bonds).

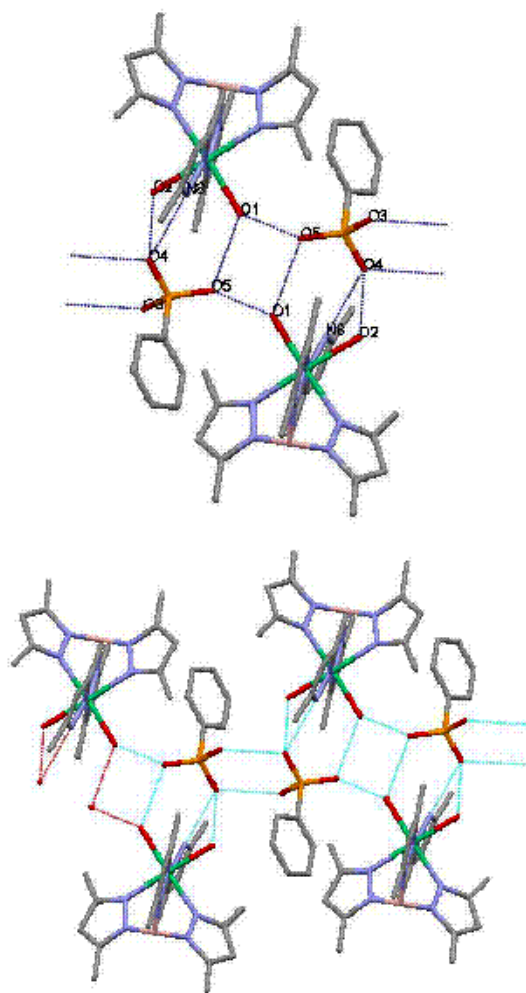


Fig. 29. Monomeric unit (top) and chains (bottom) in **27**.

In **28** the monomer is the complex that forms chains along *b* direction, and these complexes are linked by hydrogen bonds between phosphate and water ligands. Some of the hydrogen bonds are strong “charge-assisted” hydrogen bonds, negative charge assisted ( $H\cdots O^-$ ). The enhancement of hydrogen bond strength by ionic charge has long been recognized<sup>46</sup> and this is reflected in shorter distances.

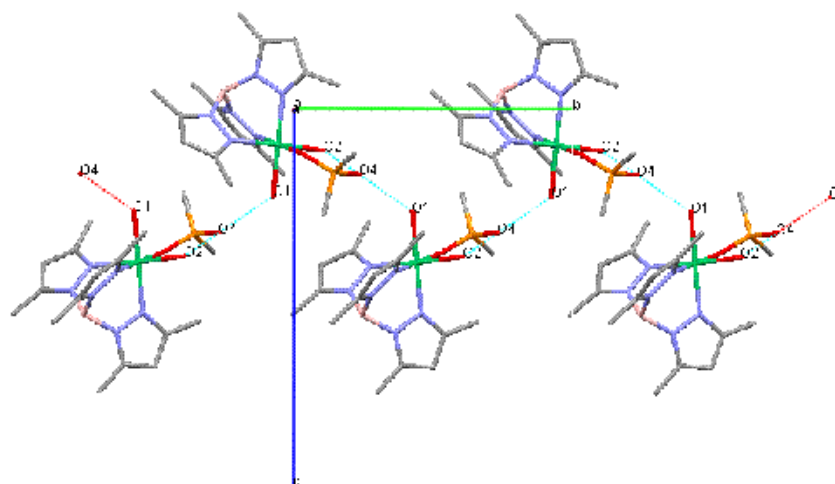


Fig. 30. Chains in complex 28.

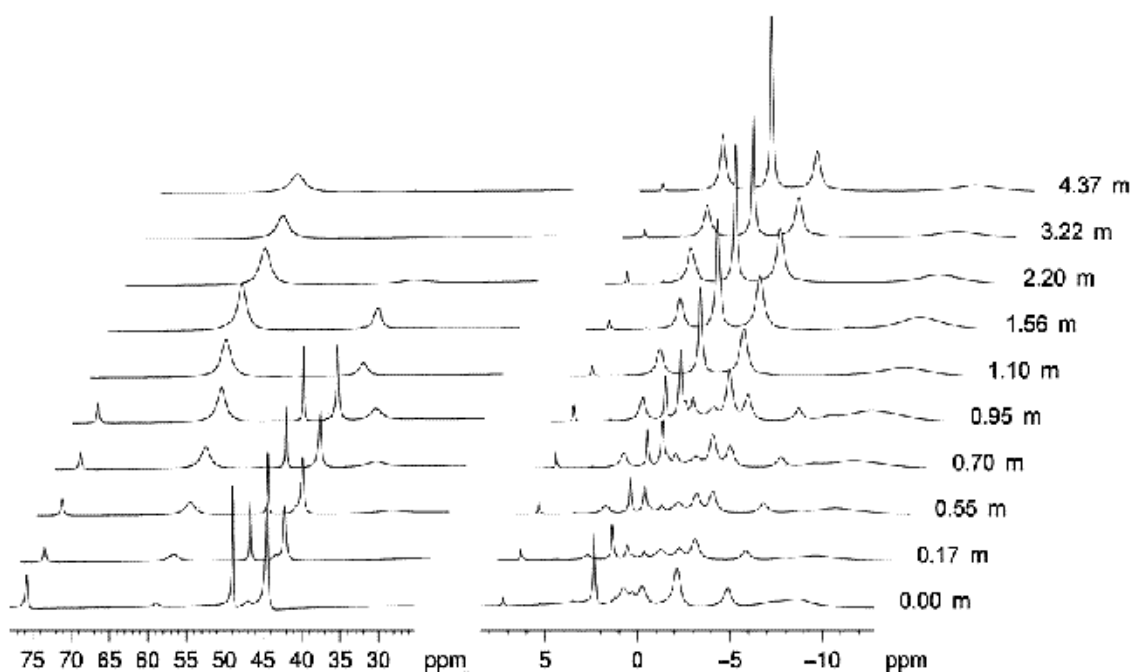
### Paramagnetic $^1\text{H-NMR}$ spectra

$^1\text{H-NMR}$  spectra were recorded for all complexes and are useful for assessing to what extent the solid-state structures are maintained in solution. The  $\text{NMR}$  peaks for these nickel(II) compounds have been assigned based on chemical shifts, relative integrations, longitudinal relaxation times ( $T_1$ ),  $\{^1\text{H-}^1\text{H}\}$  COSY and  $\{^1\text{H-}^1\text{H}\}$  NOESY cross-peaks observed, and comparisons with previously reported tris(pyrazolyl)borate compounds.<sup>23</sup> In all cases, the  $\text{Tp}^*$  arms are magnetically equivalent in solution.

**Table 7.**  $^1\text{H-RMN}$  data (ppm) of the complexes **19** - **23** in  $\text{CDCl}_3$  solutions.

Complex	Tp* ligand			4-H-pz*	Me-pz*	-OCH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-CH <sub>3</sub>	Me-pz*
	4-H	5-Me	3-Me							
19	58.5 (3H)	-1.2 (9H)	-9.7 (9H)	25.4 (2H)	16.4 (6H)	3.7 (2H)	-	-	1.4 (3H)	-1.2 (6H)
20	58.4 (3H)	-1.2 (9H)	-9.7 (9H)	25.5 (1H)	16.3 (6H)	3.7 (2H)	1.8 (2H)	1.3 (2H)	0.8 (3H)	-1.2 (6H)
21	52.1 (6H)	-2.1 (18H)	-9.1 (18H)	-	-	-	-	-	-	-
22	48.9 (2H), 44.5 (4H)	2.3 (6H), -2.1 (12H)	-0.3 (6H), -8.8 (12H)	75.7 (1H)	-4.9 (6H)	-	-	-	-	-
23	59.2 (3H)	-1.3 (9H)	-9.9 (9H)	39.6 (1H)	23.5 (3H)	3.8 (2H)	-	-	1.4 (3H)	-1.3 (3H)

The behaviour of **22** toward  $(EtO)_2P(O)OH$  was investigated by titration in  $CDCl_3$  and followed by  $^1H$ -NMR, and the results are summarized in **figure 31**.



**Fig. 31.**  $^1H$  NMR spectrum of **22** (0.049 M in  $CDCl_3$ ) upon successive addition of  $(EtO)_2P(O)OH$  at room temperature.

These results show visible changes in the spectrum; thus after the addition of equimolar amounts of the phosphoric acid a resonance corresponding to each of 3, 4 and 5  $Tp^*$  protons position is only observed. These experimental results could indicate a lack of symmetry plane due to phosphate binding.

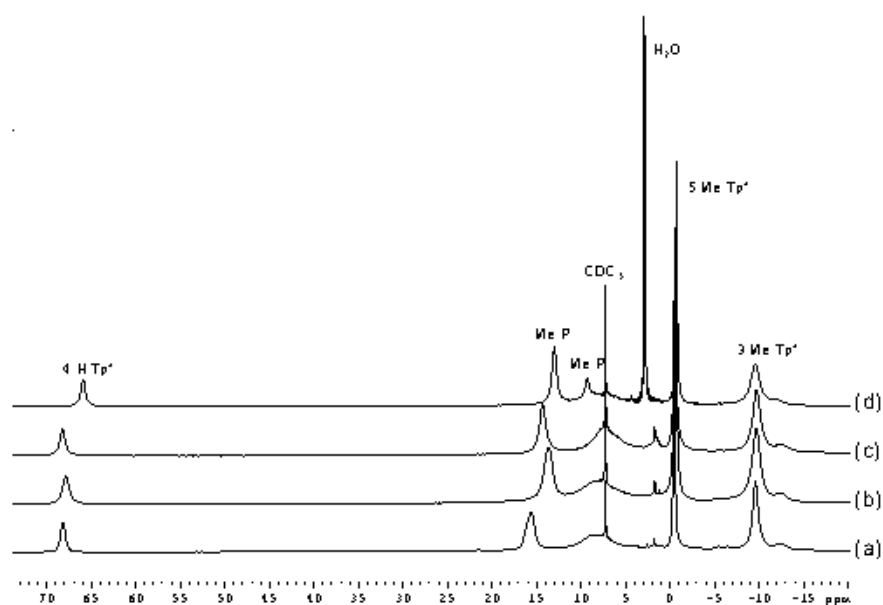
**Table 8.**  $^1H$ -RMN data (ppm) of the complexes **24** - **28** in  $CDCl_3$  solutions.

Complex	Tp* ligand													
	4-H (pz) (3H)	5-Me (9H)	3-Me (9H)	4-H- pz* (3H)	Me- pz* (3H)	Me	Me	o-H- Ph (2H)	m-H- Ph (2H)	-OCH <sub>2</sub> (4H)	H <sub>2</sub> O	-CH <sub>2</sub> - (4H)	-CH <sub>2</sub> - (4H)	-CH <sub>3</sub> (6H)
<b>24<sup>a</sup></b>	67.1	-0.5	-9.9	-	-	-	-	-	-	3.7	2.6	2.2	1.0	0.6
<b>25<sup>b</sup></b>	62.0	-2.4	-8.1	-	-	-	-	8.2	7.4	-	2.3	-	-	-
<b>26<sup>b</sup></b>	57.3	-2.1	-8.8	-	-	14.0	8.2	-	-	-	2.9	-	-	-
<b>27<sup>a</sup></b>	67.0	-0.6	-9.7	-	-	12.9 (6H)	-	-	-	-	3.9	-	-	-
<b>28<sup>a</sup></b>	60.4	-1.3	-10.1	40.2	25.9	-	-	7.7	6.9	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $CDCl_3$ ; <sup>b</sup>  $CD_3CN$ ; <sup>c</sup> (5-Me-Tp\*+Me-pz\*, 12H); <sup>d</sup> (3-Me-Tp\*, 9H)

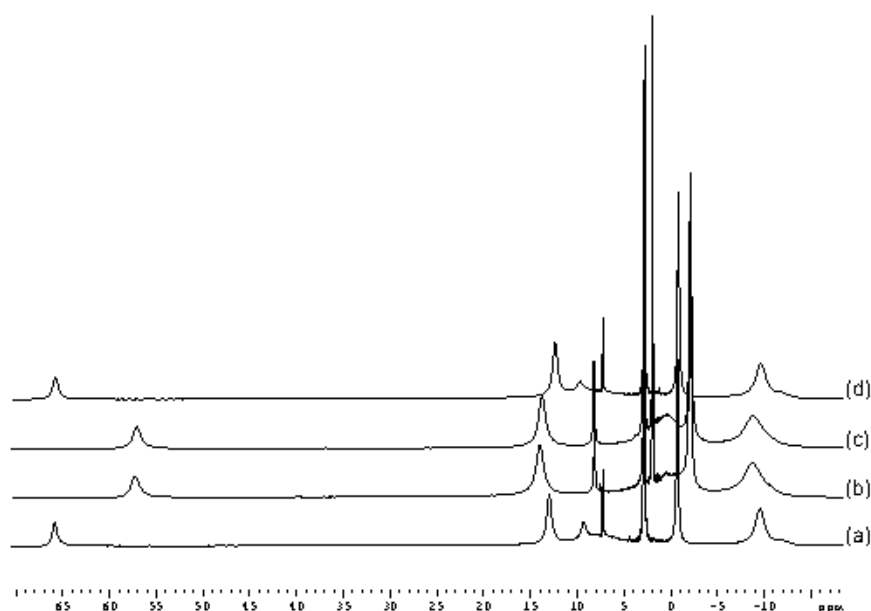
In general, protons of the methyl group in the vicinity of the nickel ion suffer the largest chemical shift and the greatest line broadening. Thus, 4-*H* protons of pyrazolyl rings were observed at the largest downfield shift, in the region from 52 to 67 ppm. This tendency is general for complexes that contain hydrotris(pyrazolyl)borate ligands.<sup>26</sup>

We have studied the process that occurs in solution, after addition of 1, 2 or 3 water molecules to the dinuclear complex **11** and looking at changes occurring in <sup>1</sup>H-NMR spectra (*figure 32*, (a), (b) and (c), respectively). However, crystallization of the resulting blue solids obtained from these essays surprisingly gives always the same species (complex **26**) as it is shown in (d) spectrum of *figure 32*.



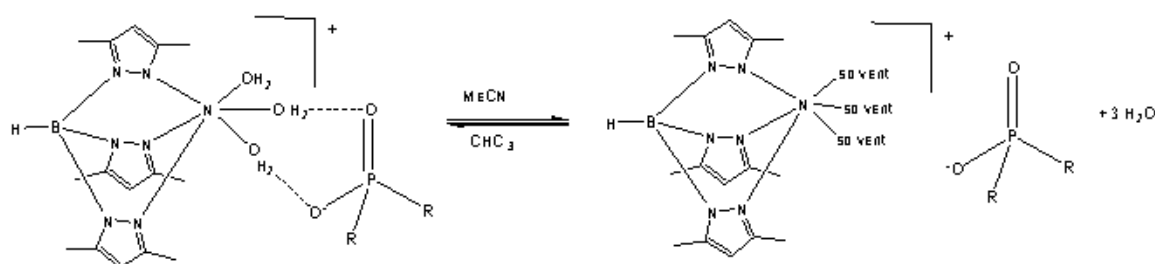
*Fig. 32.* <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> of the resulting solid of treatment of complex **11** and, one, two or three water moles, (a), (b) and (c), respectively. (d) <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> of complex **26**.

Moreover, this spectrum depends on the solvent as it is shown in *figure 33*.



**Fig. 33.** (a)  $^1\text{H-NMR}$  of complex **26** at 25 °C in freshly prepared  $\text{CDCl}_3$  solutions. (b)  $^1\text{H-NMR}$  at 25 °C in  $\text{CD}_3\text{CN}$  of the solid resulting of the evaporation of  $\text{CDCl}_3$  from the solution of complex **26** in (a). (c)  $^1\text{H-NMR}$  of complex **26** at 25 °C in freshly prepared  $\text{CD}_3\text{CN}$  solutions. (d)  $^1\text{H-NMR}$  at 25 °C in  $\text{CDCl}_3$  of the solid resulting of the evaporation of  $\text{CD}_3\text{CN}$  from the solution of complex **26** in (c).

Species in solution are converted one into another in a reversible way, as it is proposed in the next scheme:



**Fig. 34.** Scheme of conversion.

Furthermore, spectrum of **26** also changes with temperature, as it is shown in **figure 35**. Thus, despite spectrum of **11** has changed with addition of water molecules, when these samples crystallize slowly at 5 °C, the supramolecular species **26**, whose

spectrum depends both on donor properties of the solvent and also on the temperature was always obtained.

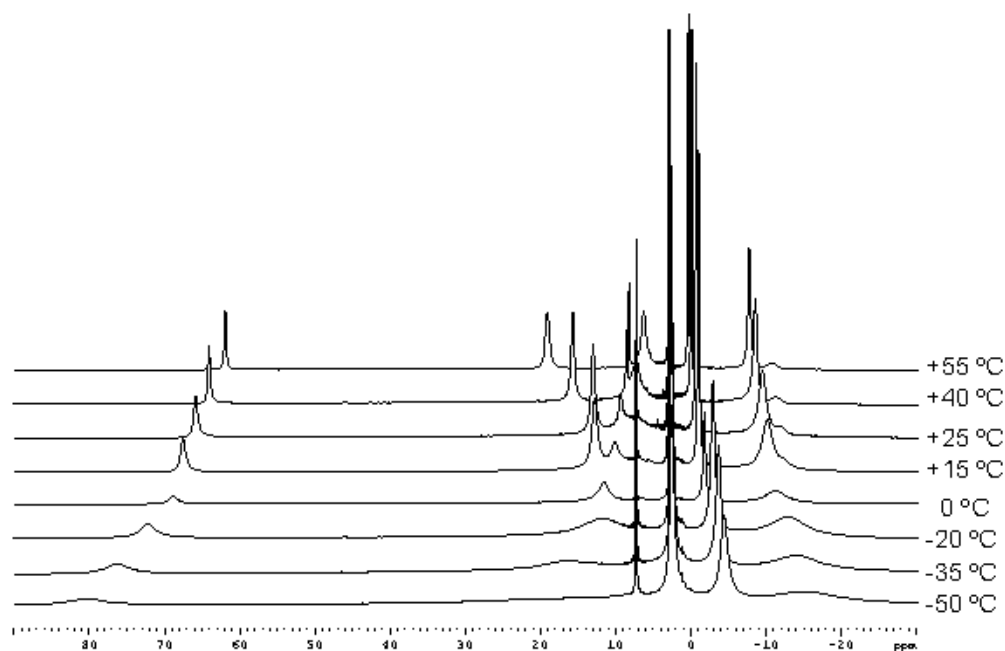


Fig. 35. VT <sup>1</sup>H-NMR of complex 26 in CDCl<sub>3</sub>.

## 4. DINUCLEAR NICKEL(II) AND COPPER(II) OXAMIDATE COMPLEXES AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES

### 4.1. INTRODUCTION

Both the oxamide and oxalate dianions act as bidentate ligands, being able of coordinating as bridging ligands to give many kinds of binuclear complexes. The binuclear copper(II) complexes formed by the oxamide dianion are more stable than those formed by the oxalate dianion, owing to the high extent of magnetic interaction between two metal ions, especially in the *N,N'*-bis(substituted coordinating group)oxamides. As expected, the binuclear complexes formed by the *N,N'*-bis(substituted coordinating group) oxamides have led to the development of this field of coordination chemistry.<sup>47</sup>

Symmetrically *N,N'*-disubstituted oxamidate derivatives have been thoroughly investigated, both in aqueous solution and in the solid state.<sup>48</sup> The great variety of *N,N'*-substituents make them very suitable ligands in the design of homo- and heterometallic species<sup>47,49,50</sup> and have played an important role in the development of molecular magnetism.<sup>17,51</sup> One of the most appealing aspects of this type of ligands is the remarkable efficiency that they exhibit to mediate strong antiferromagnetic interactions between paramagnetic centres when acting as bridges.<sup>47,50</sup> Moreover, paramagnetic mononuclear copper(II) complexes have been used as chelating bricks to synthesize polymeric systems exhibiting predictable magnetic properties and irregular spin state structures.<sup>52</sup>

In the case of oxamidate-containing mononuclear nickel(II) complexes, square planar diamagnetic species are obtained due to the coordination of strong-field amide *N* atoms. This fact explains the scarcity of magnetic studies concerning these complexes<sup>53</sup> in contrast to the relevant magnetochemical role played by the corresponding copper(II) complexes.<sup>48,53,54</sup>

In all reported cases, nickel(II) was in an octahedral geometry<sup>55</sup> or in heterodinuclear nickel(II)-copper(II) complexes<sup>56</sup> containing pentacoordinate nickel(II). In a recent paper,<sup>57</sup> the structure, spectroscopic and magnetic behaviour of dinuclear oxamidate-bridged nickel(II) complexes have been reported, where the two nickel(II) atoms are in a pentacoordinate environment and the role of the distortion of the coordination sphere of the metal ion and the pendant organic groups on the bridging ligand in the magnetic interaction have been discussed. In other studies, these factors have further explored by studying a new family of *N,N'*-disubstituted-oxamidate-bridged nickel(II) complexes since the prediction of the magnetic behavior for new dinuclear compounds is not totally accurate, mainly due to the subtle interplay between different factors determining the magnetic properties.<sup>58</sup> In the context mentioned above new *N,N*-bis-(substituted-phenyl)oxamides have been prepared and their dinuclear nickel(II) complexes  $\{[Ni(N_3-mc)]_2(\mu\text{-oxamidate})\}(PF_6)_2$  characterized by X-ray crystallography and spectroscopic and magnetic studies.<sup>59</sup>

## 4.2. RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of the complexes

*N,N'*-bis(substituted-phenyl)oxamides were synthesized by treating oxalyldichloride with the corresponding aniline  $X-C_6H_4-NH_2$  ( $X = 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH_3, 4-OCH_3$ ) in THF and  $Et_3N$  at 0 °C for 24 h.

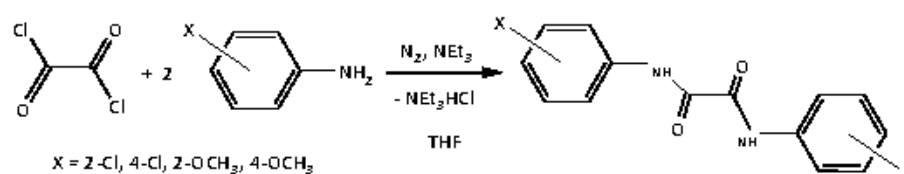


Fig. 36. Synthesis of *N,N'*-bis(substituted-phenyl)oxamides.

Either these oxamides or dianions as oxalate, oxamate and oxamidate behave as weak acids towards the dinuclear hydroxo-complex  $[Tp^*M(\mu-OH)]_2$ . Thus, the oxamidate complexes of pentacoordinate nickel(II) and copper(II) were obtained from reaction mixtures of the hydroxocomplex and these organic ligands in  $CHCl_3$ . When the oxamides are deprotonated both oxygen and nitrogen are coordinated to metal ions with an effective  $\pi$ -delocalization in the  $NCO$  fragments. The anion oxamidate acts as a metal-metal bound ligand.

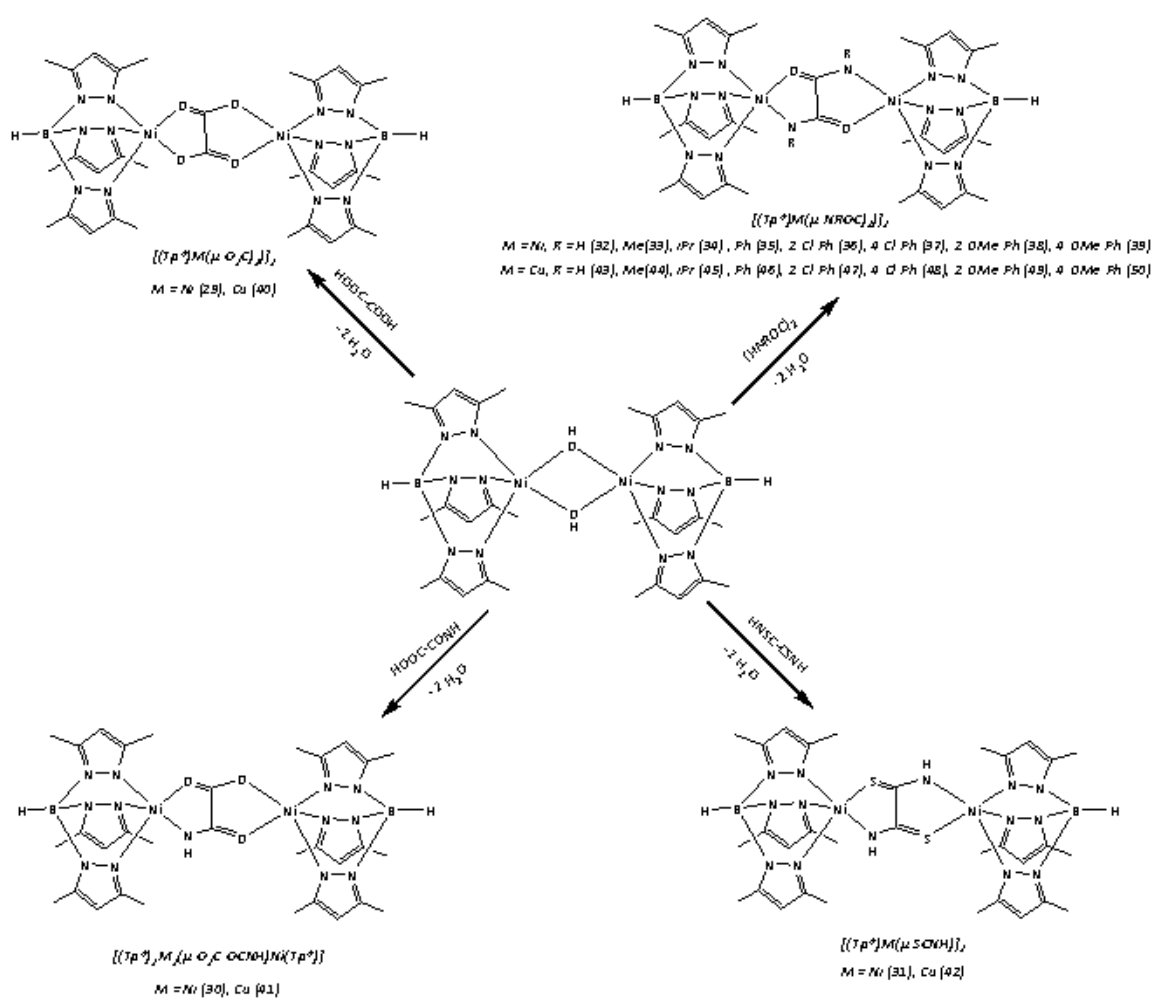


Fig. 37. Synthesis of oxamidate complexes.

### Infrared data of the complexes

The IR spectra of all the dinuclear complexes are similar. For example, these spectra contain the  $\nu(CO)$  stretching frequencies of the oxamidate groups at  $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ , which are consistent with the presence of a bridging oxamidate ligand.<sup>57</sup>

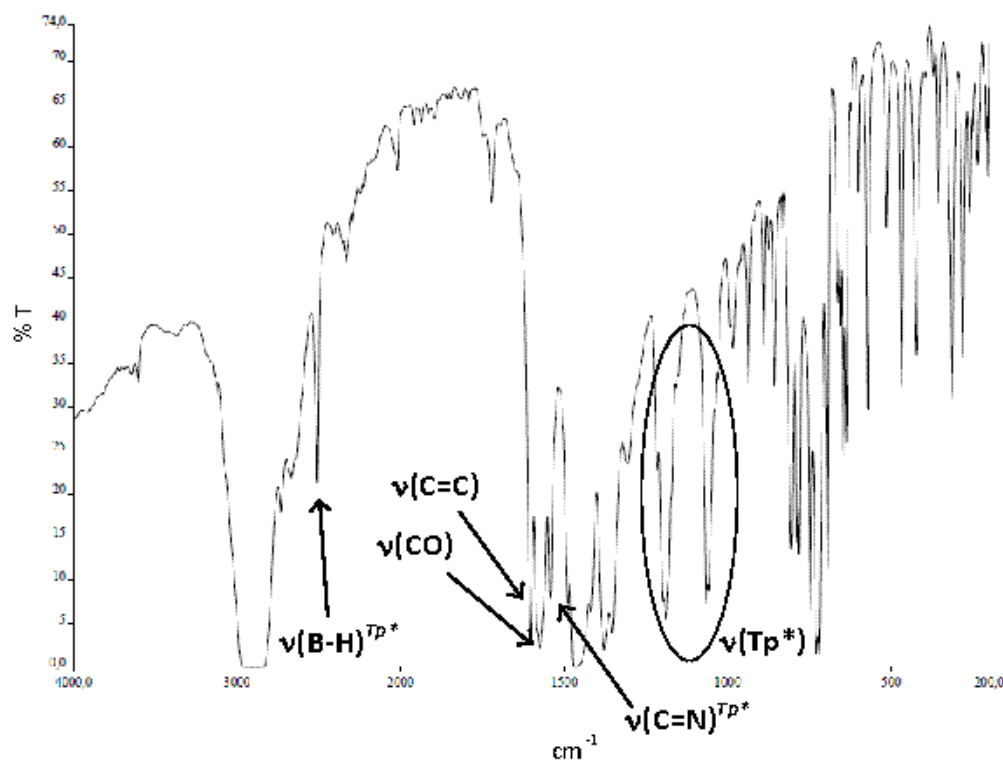


Fig. 38. IR spectrum of 35 (nujol).

### Solid state structures of the complexes

Suitable crystals of **37** for a diffraction study were obtained by slow diffusion of n-hexane into chloroform solution. The value  $\tau = 0.092$  indicates a slight distortion from perfect square pyramid. The complex crystallizes in a monoclinic space group  $C2/c$ . Also, the structures of complexes **29**, **30** and **32** were solved from data of powder diffraction, being all of them isomorphous. However, the symmetry is very different for each one,  $C_{2h}$  in complex **29**,  $C_1$  in **30** and  $C_1$  in **32**.

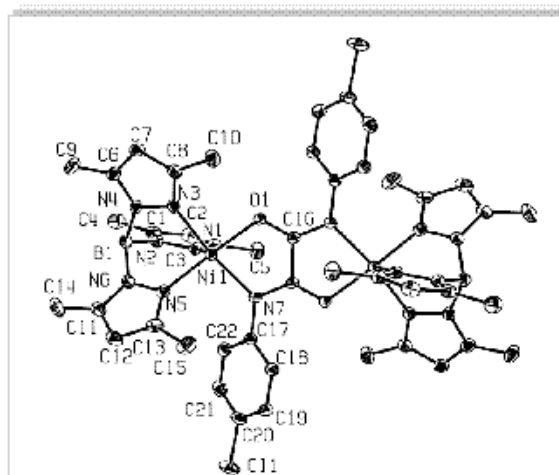


Fig. 39. ORTEP representation of complex 37 (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme.

### Magnetic properties of nickel(II) and copper(II) oxamidate

The thermal evolution of the magnetic molar susceptibility ( $\chi_m$ ),  $1/\chi_m$  and the  $\chi_m T$  product for all compounds have been registered. For nickel(II) compounds, the susceptibility values increase with decreasing temperature until a broad maximum between 45-80 K.

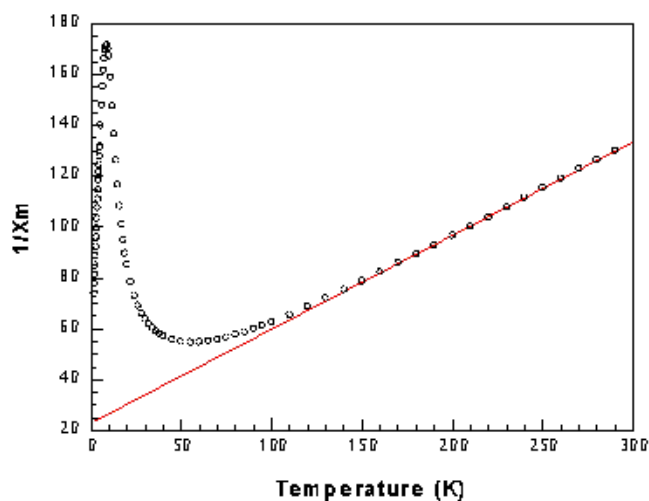


Fig. 40. Thermal variation of  $1/\chi_m$  for compound 36.

The solid lines correspond to the best fit.

The experimental susceptibility data can be fitted by using the expression for a dinuclear complex  $S=1$  unit ( $H=-JS_1S_2$ ) modified to take into account the contribution of isolated Ni(II) ions:

$$\chi_m = (1 - \rho) \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1 + 5 \exp(2x)}{3 + 5 \exp(2x) + \exp(-x)} + \rho \frac{4Ng^2\beta^2}{3kT}$$

Both the continuous decrease in the magnetic effective moment and the maximum observed in the thermal variation of the molar susceptibility clearly indicate the existence of relatively strong antiferromagnetic interactions between two Ni(II) ions.

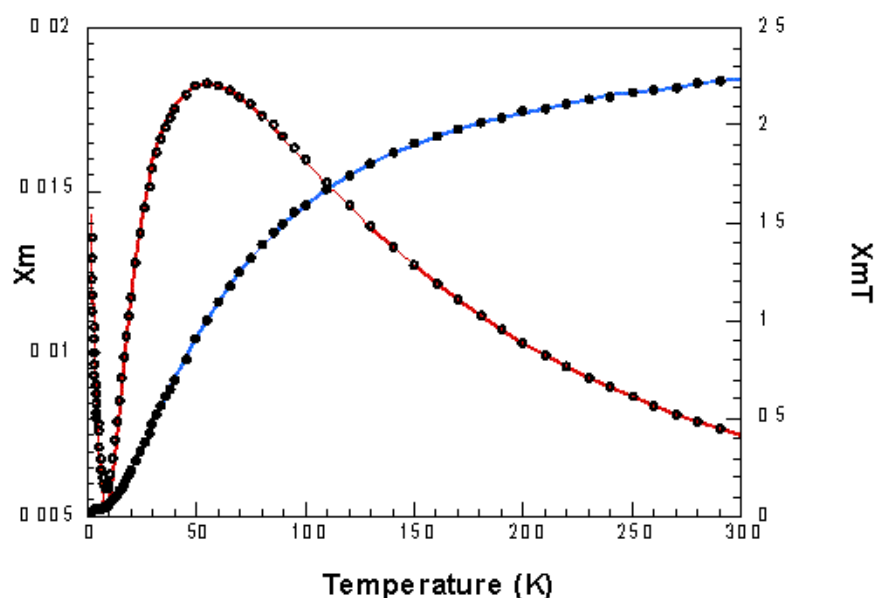


Fig. 41. Thermal variation of  $\chi_m$  and  $\chi_m T$  for compound 36.  
The solid lines correspond to the best fit.

Theoretical curves reproduce very well the main features of the experimental data, magnetic behaviour of dimers with strong antiferromagnetic interactions and  $J$  values in the -47.2 to -28.1 K range for nickel(II) complexes.

Table 9. Magnetic fitting results for complexes 29 - 39.

Complex	T-X <sub>max</sub>	C <sub>m</sub> (2Ni, cm <sup>3</sup> K/mol)	θ (K)	J (K)	g	R
29	45-50	2.60	-66.5	-27.2	2.19	1.6e <sup>-3</sup>
30	60-65	2.44	-79	-31.5	2.12	9.5e <sup>-4</sup>
31	75-80	2.38	-117	-47.2	2.08	4.0e <sup>-3</sup>
32	70-75	2.53	-106	-37.1	2.12	5.1e <sup>-4</sup>
33	50	2.61	-53	-28.1	2.245	2.8e <sup>-3</sup>
34	-	2.55	-84	-40.0	2.18	2.2e <sup>-4</sup>
35	60	2.65	-63	-30.1	2.25	3.5e <sup>-4</sup>
36	55	2.71	-62.5	-28.3	2.265	6.6e <sup>-4</sup>
37	45	2.50	-59.5	-28.9	2.18	3.9e <sup>-4</sup>
38	60	2.52	-73.5	-30.3	2.165	1.5e <sup>-3</sup>
39	-	2.56	-51.5	-31.7	2.215	2.7e <sup>-5</sup>

J values for copper(II) complexes are in the -224 to -315 K range, as reported in the table 10.

Table 10. Magnetic fitting results for complexes 40 - 50.

Complex	J (K)	g
40	-224	2.160
41	-268	2.13
42	--	--
43	-306	2.106
44	-265	2.14
45	-315	2.119
46	-258	2.132
47	-248	2.142
48	--	--
49	-245	2.116
50	-280	2.122

Thermal variation of the molar susceptibility ( $\chi_m$ ) and  $\chi_m T$  product of complex **40** is represented in the *figure 42*.

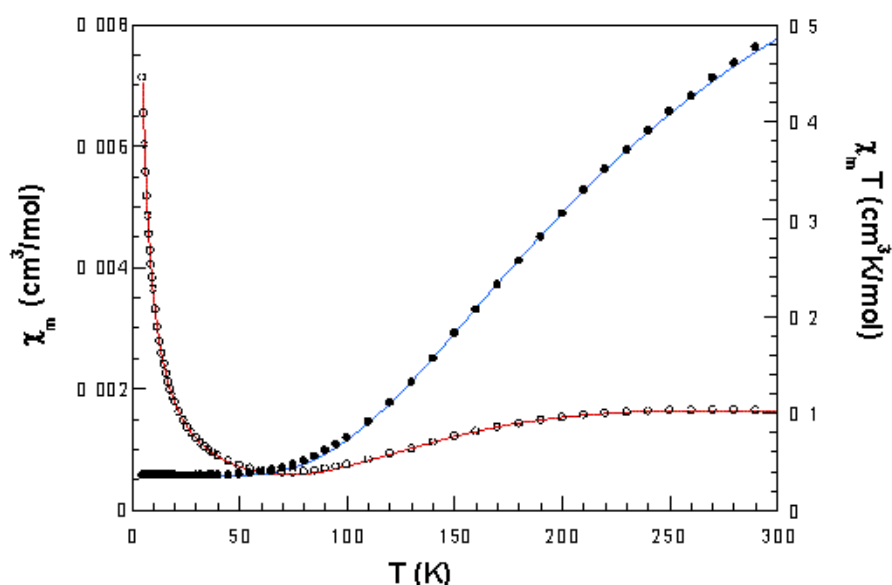


Fig. 42. Thermal variation of  $\chi_m$  and  $\chi_m T$  for compound **40**. The solid lines correspond to the best fit.

## 5. PENTACOORDINATE NICKEL(II) LUMINESCENT COMPLEXES CONTAINING TRIS(PYRAZOLYLBORATE) AND QUINOLINATE-TYPE LIGANDS: MLCT IDENTIFICATION BY TD-DFT CALCULATIONS

### 5.1. INTRODUCTION

8-Hydroxyquinoline (*8-hq*) is one of the most important chelators for metal ions and significant applications in a variety of investigations involving metal complexes have been found.<sup>60</sup> An interesting property that makes *8-hq* even more attractive as a chelator is that its fluorescence is modified by metal binding.<sup>61</sup> This ligand is weakly or practically nonfluorescent in aqueous and organic solvents but its fluorescence arises from cation binding with most metal ions.<sup>62</sup> Therefore, *8-hq* has been used extensively to construct highly sensitive fluorescent chemosensors to detect metal ions of biological and/or environmental significance.<sup>63-65</sup> Luminescent  $d^8$  transition metal complexes are currently under investigation because of their theoretical purposes<sup>66</sup> and applications.<sup>67</sup>

In this context, metals such as Pt(II)<sup>65</sup> or Pd(II)<sup>64</sup> occupy a notable position even though the majority of the systems containing palladium emit only at low temperatures.<sup>68</sup> The general strategy to enable emission of Pt<sup>II</sup> compounds has been to raise the energy of the d-d state is introducing strong-field cyclometalating ligands, as an alternative to generate a low-lying emitting excited state, localized for instance in a ligand which would not be quenched by a d-d state. Quinolate-type ligands have been widely used in order to produce luminescent metal complexes emitting from a Q-based intraligand charge-transfer (*ILCT*) singlet or triplet excited state which is formed when the highest occupied molecular orbital (*HOMO*) is localized on the phenolate ring and the lowest unoccupied molecular orbital (*LUMO*) on the pyridyl ring of the Q ligand. Nevertheless, many of Pd(II) complexes emit at low temperature<sup>64,68</sup> and only two examples are known for Ni(II).<sup>7,69</sup>

In order to study the reactivity towards 8-hydroxyquinoline ligands, we have selected tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate (*Tp\**) as auxiliary ligand for nickel(II). Finally, we focus on the study of the quinolate substituent effect on the electronic absorption and emission spectra both in the solid state and in solution. To this purpose, time-dependent calculations based on the density functional theory (*TD-DFT*) have been carried out.

## 5.2. RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of quinolate complexes

Complexes **51-59** were prepared by reaction of  $[NiTp^*(\mu-OH)]_2$  (0.134 mmol) with the corresponding 8-substituted-hydroxyquinolines (*N,O-2,5,7-R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>-8-hq*) in chloroform. After stirring for 30 minutes, the solution was evaporated under reduced pressured and *n*-hexane was added to the solution. The resulting green solid was collected by filtration, washed with *n*-hexane and air-dried.

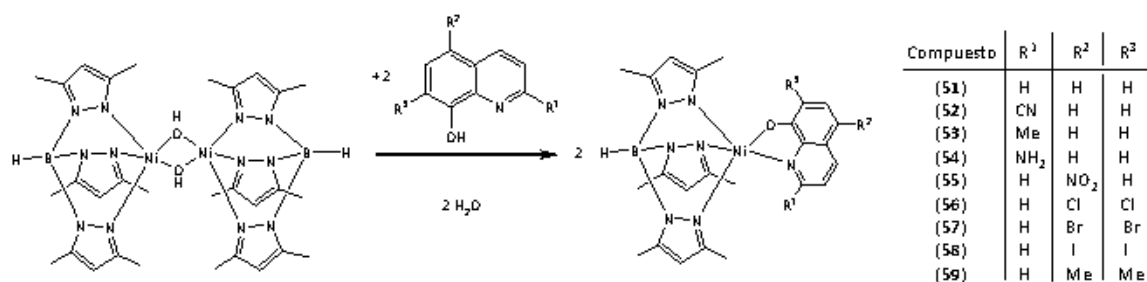


Fig. 43. Synthesis of quinolate nickel(II) complexes.

## Description of the crystal structures

Suitable crystals for diffraction studies were obtained by slow diffusion of hexane into chloroform solutions of complexes at room temperature. **Figure 44** shows the thermal ellipsoids of the structures of **51**, **54**, **56** and **58** with the atom labelling schemes.

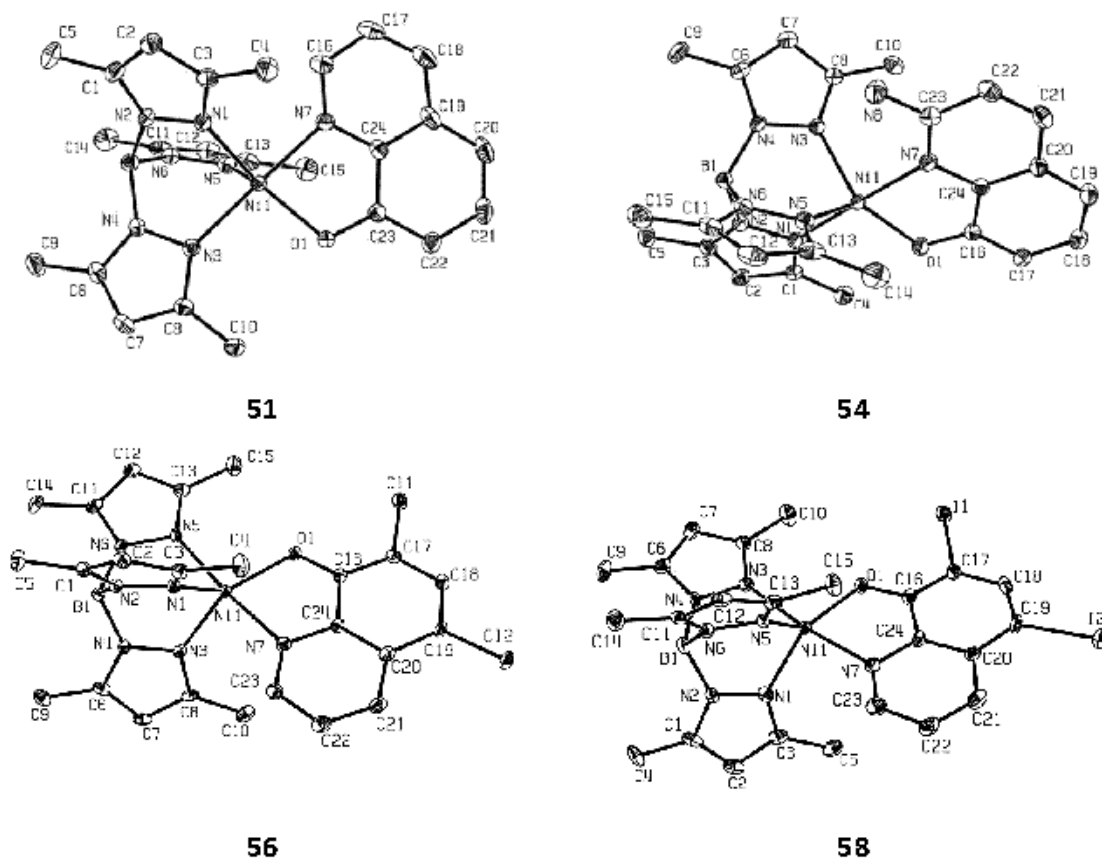


Fig. 44. ORTEP representation of complexes **51**, **54**, **56** and **58** (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme.

Nickel atoms in all complexes have distorted trigonal bi-pyramid geometry. The highest angle of the trigonal bipyramid  $N_{Tp}-Ni-N_{hq}$  is between 173.18 and 178.01° and its value in complexes varies according to the order of **51** > **54** > **56** > **58**.

## Photophysical properties

UV-vis absorption and luminescence spectra of all complexes were recorded not only in diluted solutions at room temperature but also in solid state. The maximum absorption and emission wavelengths are summarized in **tables 11** and **12**.

**Table 11.** UV-vis data of complexes **51-58** in  $CHCl_3$ .

COMPLEX	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ , $M^{-1}cm^{-1}$ ) nm
[NiTp*(N,O-8-hq)] ( <b>51</b> )	267 (24720), 336 (2490), 423 (2510), 611 (120) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-2-CN-8-hq)] ( <b>52</b> )	258 (24230), 284 (24450), 355 (1720), 479 (1410), 645 (49) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-2-Me-8-hq)] ( <b>53</b> )	240 (25740), 269 (22650), 419 (2330), 667 (43) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-2-NH <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>54</b> )	281 (27090), 410 (2050), 630 (50) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-5-NO <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>55</b> )	267 (17750), 347 (6158), 442 (21583), 598 (117) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-5,7-Cl <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>56</b> )	274 (37220), 351 (2860), 440 (3640), 615 (120) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-5,7-Br <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>57</b> )	243 (14570), 275 (27523), 350 (3288), 430 (4075), 615 (99) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-5,7-I <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>58</b> )	241 (20280), 275 (27810), 354 (3110), 432 (3980), 605 (105) <sup>a</sup>
[NiTp*(N,O-5,7-Me <sub>2</sub> -8-hq)] ( <b>59</b> )	275 (26240), 348 (2150), 454 (2460), 585 (154) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Concentration  $10^{-3}$  M.

Photophysical properties of **51-59** are affected by the electron-withdrawing or donating groups. Concerning absorption spectra, generally, the electronic spectra of 8-hydroxy-quinolate complexes are characterized by two  $\pi$  absorptions between 300 and 500 nm.<sup>70</sup> The shorter-wavelength band appears between 300 and 350 nm and is assigned to a  $\pi-\pi^*$  transition of the aromatic ring system of the hydroxy-quinolate ligand. The longer-wavelength band is also attributed to an  $\pi$  transition but which is largely associated with a CT from the lone pairs of the phenolate donor to the  $\pi^*$  orbitals of the pyridine acceptor. The energy of this  $\pi$  transition is rather dependent on the metal, its oxidation state, additional ligands and the solvent polarity. For all complexes, the absorption bands between 320 and 355 nm with coefficients of

extinction between 2000 -3500 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> are assigned to the  $\pi-\pi^*$  transition and the longer-wavelength absorption at 400-480 nm to the *ILCT* transition. Since these bands cover a considerable part of the spectrum it is difficult to identify absorptions from different origin in this wavelength region. In particular, metal-centered and *CT* absorptions may be obscured by hydroxy-quinolate *IL* bands. Moreover, the presence of a low-intensity band between 585-667 nm with extinction coefficients from 50 to 120 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> is characteristic of all spectra which are assigned to spin allowed transition *MC* and it is consistent with pentacoordinate geometry around nickel(II).<sup>7,71</sup>

**Table 12.** Luminescent spectral data ( $\lambda_{max}$ ) for compounds 51 - 59 at 298 K in solution and solid state.

Complex	ACN		TOL		DCIEt		$\phi^a$	Solid state	
	$\lambda_{exc}/$ nm	$\lambda_{em}/$ nm	$\lambda_{exc}$ /nm	$\lambda_{em}/$ nm	$\lambda_{exc}/$ nm	$\lambda_{em}/$ nm		$\lambda_{exc}$ /nm	$\lambda_{em}$ /nm
<b>51</b>	320	474	320	493	320	464	0.011	370	483
<b>52</b>	320	434	320	544	320	447	0.010	440	561
<b>53</b>	320	452	320	479	320	461	0.009	364	492
<b>54</b>	320	462	320	465	320	460	0.045	320	458
<b>55</b>	320	482	320	488	320	474	0.006	390	496
<b>56</b>	320	476	320	491	320	467	0.006	386	526
<b>57</b>	320	479	320	492	320	465	0.002	371	501
<b>58</b>	320	480	320	490	320	470	0.013	370	515
<b>59</b>	320	504	320	526	320	459	0.244	378	527

<sup>a</sup> Coumarin 314  $\phi = 0.68$  en etanol.

Usually, the luminescence of quinolate complexes originates from the quinolate *ILCT* state.<sup>72</sup> In addition, the modifications of the quinolate ligand result in changes in the emission wavelengths of the corresponding complexes.

In 1,2-dichloroethane solution, complexes **51-59** emit at room temperature, provide a broad and unstructured emission band ranging from 447 to 474 nm. The emission wavelength is dependent on the medium and appears between 434-504 nm in acetonitrile, in the range 465-544 nm in toluene and between 458-561nm in the solid state. The quantum yields vary between 0.002 and 0.244 based on the comparison with Coumarin-314 in ethanol solution as a standard emission.

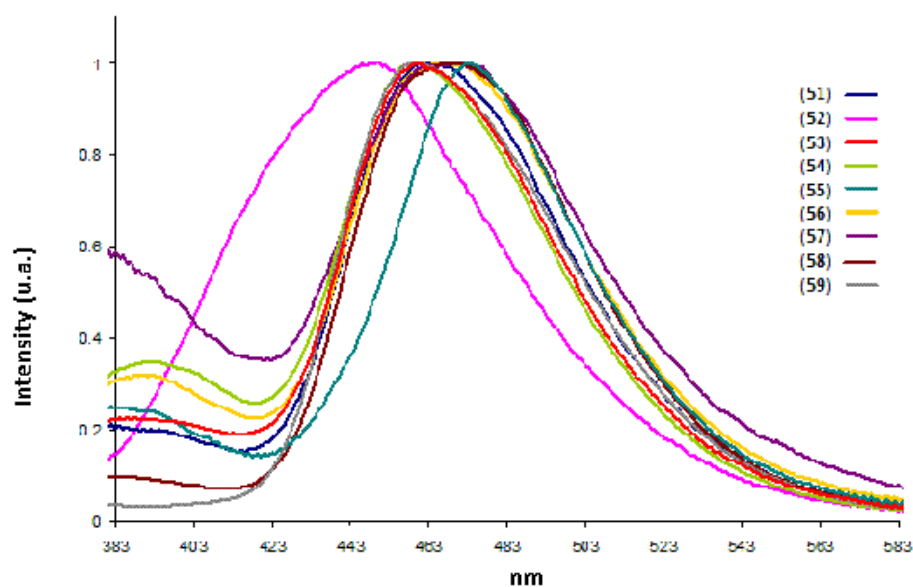


Fig. 45. Emission spectra for compounds 51-59 in 1,2-dichloroethane solution at room temperature.

### TD-DFT calculations

The occurrence of *LMCT* transitions must be considered to explain the behavior of these compounds as *TD-DFT* calculations show. These absorptions are obscured under the longer-wavelength *ILCT* transitions.

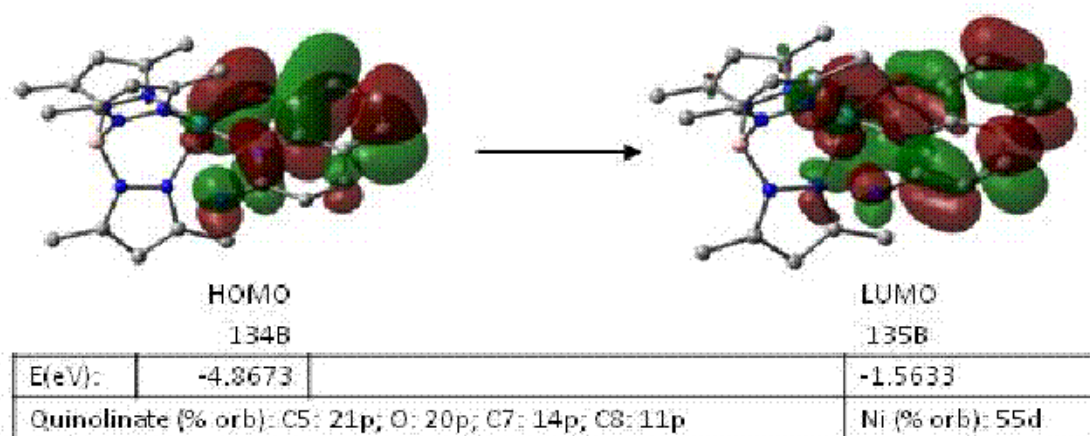


Fig. 46. Contribution of metal to charge transference.

## 6. DETECTION OF BIOLOGICAL INTEREST CATIONS BY LUMINESCENT PENTACOORDINATE NICKEL(II) AND COPPER (II) COMPLEXES

### 6.1. INTRODUCTION

Fluorescent sensors for the recognition of cations with biological and environmental interest are becoming one of the most challenging area of chemistry due to their potential applications.<sup>67,73</sup> For instance, zinc is the second most abundant transition metal in many biological systems behind iron, and it plays diverse roles such as regulation of enzymes, DNA binding or recognition, structural cofactors, neural signal transmission, and others.<sup>74</sup> Moreover, it is still a challenge to develop chemosensors that can discriminate zinc from cadmium,<sup>75</sup> because both of them have similar properties, what usually origin in similar spectral changes after interacting with chemosensors.

Copper is not only a significant metallic pollutant but also an essential element for living organisms.<sup>76</sup> Deficiency of copper or zinc can lead to growth or metabolism disorders. Mercury is one of the more contaminant heavy metals with chemical and physical complex properties.<sup>77</sup> It is well-known that these ions tend to bioaccumulate in organisms causing dangerous intoxications.<sup>78</sup> Due to their toxic effects and importance to organisms, it is important to develop new chemosensors to be able to monitor the presence of copper,<sup>79</sup> zinc,<sup>80</sup> cadmium<sup>81</sup> and mercury,<sup>82</sup> quantitatively.

The use of metal complexes in the design of luminescent responsive probes has been developed over the last years, since they potentially offer improved photophysical attributes over organic purely fluorophores.<sup>83,84</sup> There has been a number of excellent reviews on transition metal complexes as ion and molecule sensors including several review articles on the metallo-supramolecular chemistry that describe their use in chemical sensing.<sup>83</sup> The binding action of these complexes can be monitored by the changes in the optical properties of the systems.

On the other hand, it has been shown in the previous reports<sup>85,86</sup> that the benzimidazole-based derivatives are a novel class of *N,O*-donor ligands that could form sublimable luminescent complexes as possible *EL* materials. Similarly, luminescent properties of the homologous ligands, bearing different heteroatoms (*NH*, *O*, and *S*) in the aromatic rings, can be expected.<sup>86</sup>

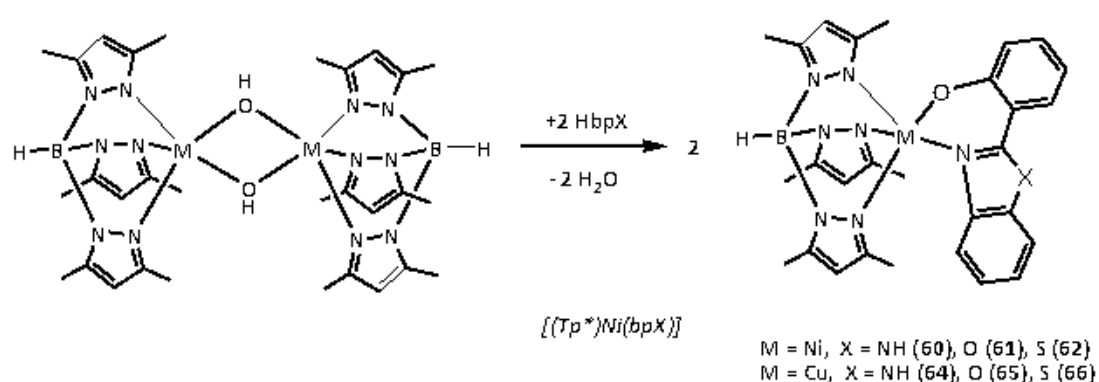
Our research presents the syntheses, crystal structures, and luminescent properties of pentacoordinate Ni(II) and Cu(II) complexes of aromatic *N,O*-chelate ligands, their spectroscopic characterization and study of photophysical properties.

Moreover, because of the complexation effect of different heteroatoms in the presence of cations of physiological and toxicological importance such as Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Cu(II), variable responses have been observed.

## 6.2. RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of new complexes

The new complexes **60** - **67** were synthesized by acid-basic reaction between the hydroxocomplex  $[M(Tp^*)(\mu-OH)]_2$  (*M*=Ni, Cu) and the corresponding ligand in chloroform at room temperature, as depicted *figures 47* and *48*.



*Fig. 47.* Synthesis of complexes containing benzazol ligands.

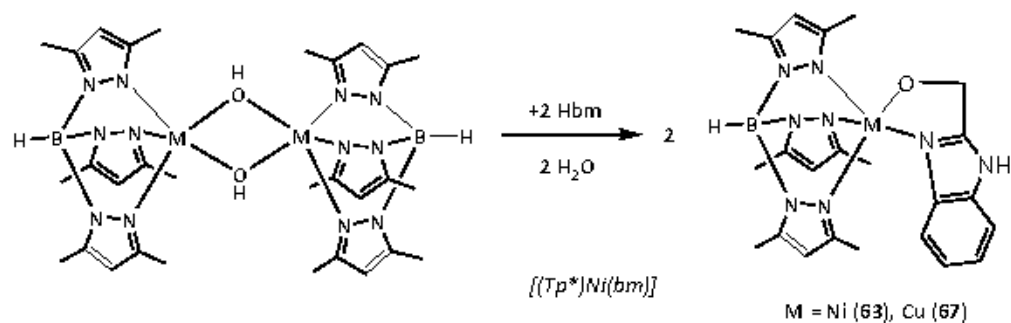


Fig. 48. Synthesis of complexes containing 1H-benzimidazole-2-methanol.

Compounds **60-67** were characterised by mass spectrometry, IR and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopies, absorption and fluorescence measurements. Besides, crystal structures were obtained in four complexes.

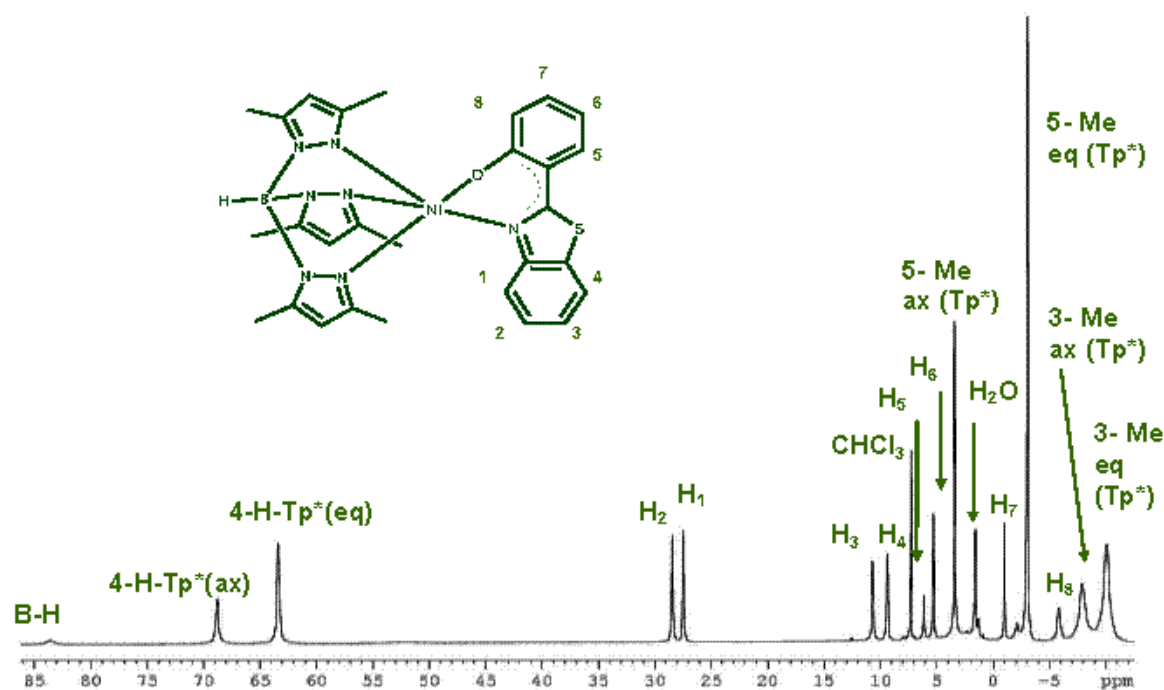
### Paramagnetic $^1\text{H-NMR}$ spectra

The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of complexes **60 - 63** exhibit sharp isotropically shifted signals from 85 ppm (down field) to -10 ppm (up field), in chloroform solution.

Table 13.  $^1\text{H-RMN}$  data (ppm) of the complexes **60-63** in  $\text{CDCl}_3$ .

Complex	Tp* ligand				Benzazol ligand
	BH	4-H (pz)	5-Me	3-Me	
<b>60</b>	83.98 (1H)	66.77 (1H) <sub>ax</sub> 62.62 (2H) <sub>eq</sub>	3.24 (3H) <sub>ax</sub> -3.60 (6H) <sub>eq</sub>	-7.39 (3H) <sub>ax</sub> -9.99 (6H) <sub>eq</sub>	32.53 (H <sub>2</sub> ), 30.37 (H <sub>1</sub> ), 13.62 (H <sub>3</sub> ), 8.87 (H <sub>4</sub> ), 6.14 (H <sub>5</sub> ), 5.28 (H <sub>6</sub> ), -1.04 (H <sub>7</sub> ), -5.86 (H <sub>8</sub> )
<b>61</b>	83.91 (1H)	68.07 (1H) <sub>ax</sub> 64.53 (2H) <sub>eq</sub>	3.23 (3H) <sub>ax</sub> -3.94 (6H) <sub>eq</sub>	-7.49 (3H) <sub>ax</sub> -10.04 (6H) <sub>eq</sub>	32.72 (H <sub>2</sub> ), 31.41 (H <sub>1</sub> ), 16.80 (H <sub>3</sub> ), 8.35 (H <sub>4</sub> ), 6.14 (H <sub>5</sub> ), 4.78 (H <sub>6</sub> ), -7.07 (H <sub>7</sub> ), -9.18 (H <sub>8</sub> )
<b>62</b>	83.56 (1H)	68.76 (1H) <sub>ax</sub> 63.35 (2H) <sub>eq</sub>	3.34 (3H) <sub>ax</sub> -3.04 (6H) <sub>eq</sub>	-7.93 (3H) <sub>ax</sub> -10.08 (6H) <sub>eq</sub>	28.42 (H <sub>2</sub> ), 27.44 (H <sub>1</sub> ), 10.66 (H <sub>3</sub> ), 9.36 (H <sub>4</sub> ), 6.12 (H <sub>5</sub> ), 3.24 (H <sub>6</sub> ), -2.16 (H <sub>7</sub> ), -6.54 (H <sub>8</sub> )
<b>63</b>	-	62.40 (1H) <sub>ax</sub> 63.35 (2H) <sub>eq</sub>	3.17 (3H) <sub>ax</sub> -3.41 (6H) <sub>eq</sub>	-2.22 (3H) <sub>ax</sub> -9.09 (6H) <sub>eq</sub>	34.78 (H <sub>2</sub> ), 18.44 (H <sub>1</sub> ), 8.90 (H <sub>3</sub> ), 6.30 (CH <sub>2</sub> ), 5.06 (H <sub>4</sub> )

The spectra show the resonance line patterns observed for the  $Tp^*$  ligands complexes, assigned on the basis of previous studies of nickel in accordance with the observed properties of the 4-*H* protons of the pyrazolyl ring in other  $Ni(Tp^{R_1, R_2})$  complexes.<sup>13,20</sup> A representative proton NMR spectrum for complex **62** is shown in *figure 49*.<sup>4</sup>



*Fig. 49.*  $^1H$ -RMN spectra of complex **62** in  $CDCl_3$  solution at room temperature.

The complete assignment of these isotropically shifted signals required application of two-dimensional  $^1H$ -NMR techniques (*figure 50*). A magnitude  $\{^1H-^1H\}$  COSY spectrum of **62** recorded at 20 °C and cross signals between the 28.42, 27.44, 10.66 and 9.36 ppm resonances are observed.

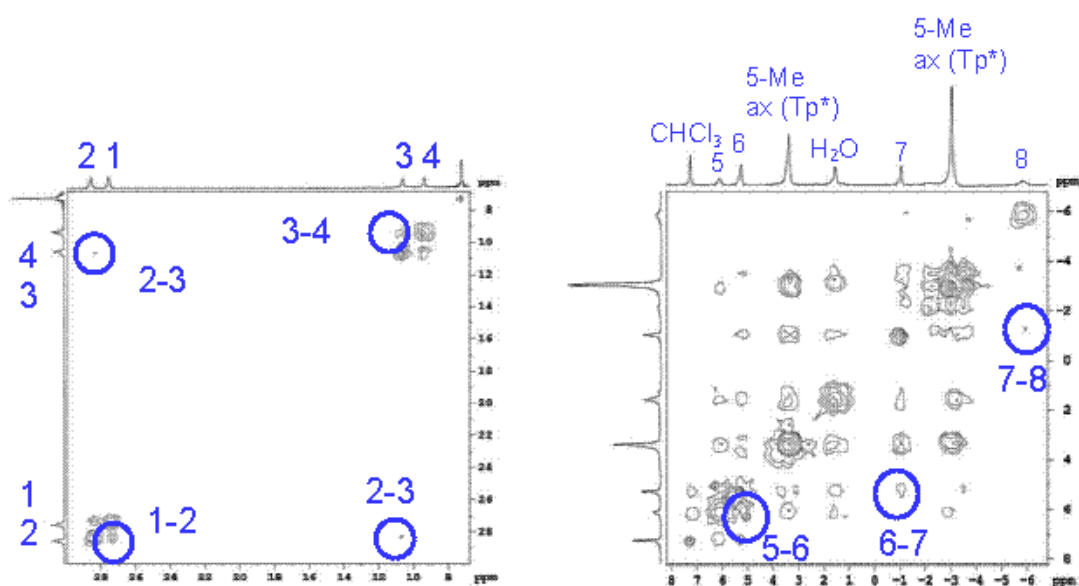
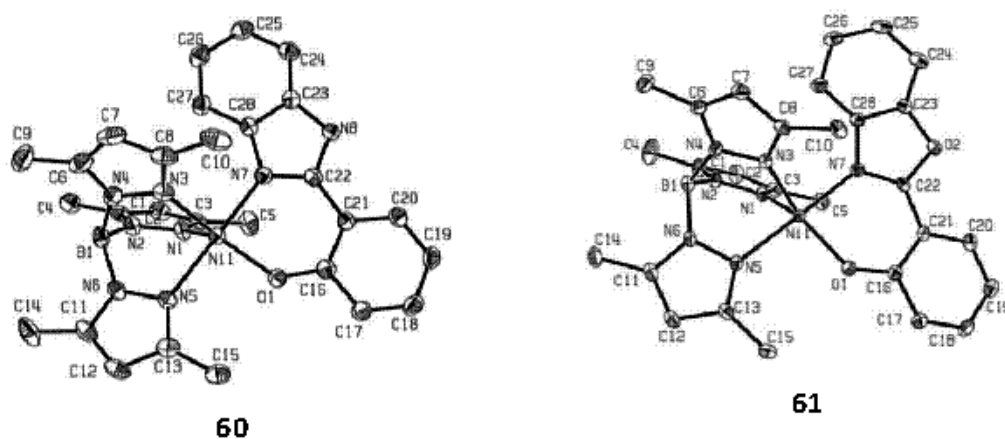


Fig. 50. Portions of the  $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$  COSY spectrum of 62 recorded at 20 °C in CDCl<sub>3</sub> solution.

## Crystal structures

The crystal structures of complexes 60-62 and 65 are shown in figure 51.



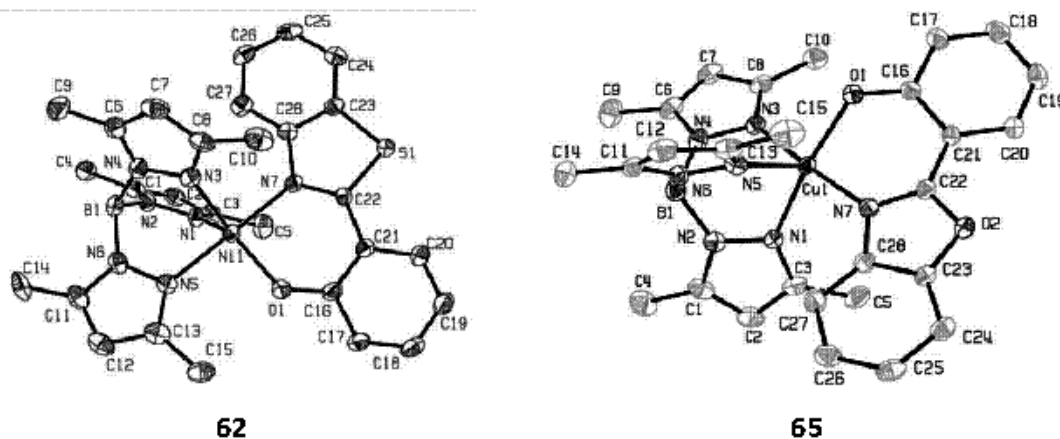


Fig. 51. ORTEP representation of complexes **60**, **61**, **62** and **65** (ellipsoids at the 50% probability) and atom labelling scheme.

The coordination geometry around nickel and copper atoms is distorted trigonal bipyramid, ascertained by the Addison's  $\tau$  parameter.<sup>16</sup> This parameter shows a value of 0.63, 0.73, 0.61 and 0.16 for complexes **60**, **61**, **62** and **65**, respectively.

### Photophysical properties

Absorption spectra in solution display transition associated with the coordinate ligands with a low-intensity band between (618-670 nm) and extinction coefficients from 34-184  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  assigned to spin allowed transition  $MC$ , consistent with pentacoordinate geometry around nickel(II).<sup>71</sup>

Higher energy features (< 400 nm) are assigned to intra-ligand transitions from the ligands. The highest energy absorption bands of complexes **60** - **67** appear between 240-380 nm and can be assigned to  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the benzazolate ligands.<sup>87</sup>

Since these bands cover a considerable part of the spectrum, it is difficult to identify absorptions of different origin in this wavelength region. In particular,  $MC$  and  $CT$  absorptions may, thus, be obscured by  $IL$  benzazolate bands.

Table 14. UV-vis data of the complexes 60-67 in  $CDCl_3$  solutions.

COMPLEX	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ ) <sup>b</sup> nm
60	242 (17540), 293 (13660), 335 (9180) 366 (10970), 623 <sup>a</sup> (38)
61	240 (24720), 293 (15470), 338 (8030), 374 (11170), 628 <sup>a</sup> (38)
62	240 (26570), 296 (8800), 343 (6520), 410 (4260), 640 <sup>a</sup> (41)
63	259 <sup>a</sup> (4076), 283 <sup>a</sup> (3491), 300 <sup>a</sup> (1102), 373 <sup>a</sup> (336), 618 <sup>a</sup> (34)
64	293 (13570), 320 (9570), 335 (9850), 372 (8650), 650 <sup>a</sup> (184)
65	287 (15130), 293 (14970), 299 (13260), 320 (6040), 333 (5740), 380 (9430), 656 <sup>a</sup> (149)
66	291(14250), 351(5180), 400 (11050), 670 <sup>a</sup> (181)
67	259 <sup>a</sup> (4444), 282 <sup>a</sup> (3821), 334 <sup>a</sup> (771), 664 <sup>a</sup> (95)

<sup>a</sup> Concentration  $10^{-3}$  M; <sup>b</sup> Concentration  $10^{-5}$  M.

The nickel(II) complexes exhibit a d-d band between 618-640 630 nm assigned to the  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3E_1(F)$  y  ${}^3B_1(F) \rightarrow {}^3A_2, {}^3E(P)$  transitions.<sup>8</sup> The  $\lambda_{max}$  values are consistent with a pentacoordinate environment around the Ni(II) ion . The spectra also show strong *MLCT* bands in the 320 nm region.

The *UV-vis* spectra for copper(II) complexes with square-pyramidal geometry as complex 65 and *N*-donors, usually show a prominent broad band between 585-750 nm ascribed to the *d-d* transition ( $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) followed by strong bands in the *UV* region assigned to ligand-to-metal-charge-transfer (*LMCT*) transitions.<sup>88</sup> In contrast, trigonal-bipyramidal  $Cu^{II}$  complexes usually show a maximum at  $\approx 800$  nm ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ ) with a higher-energy shoulder ( $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ ).<sup>89</sup>

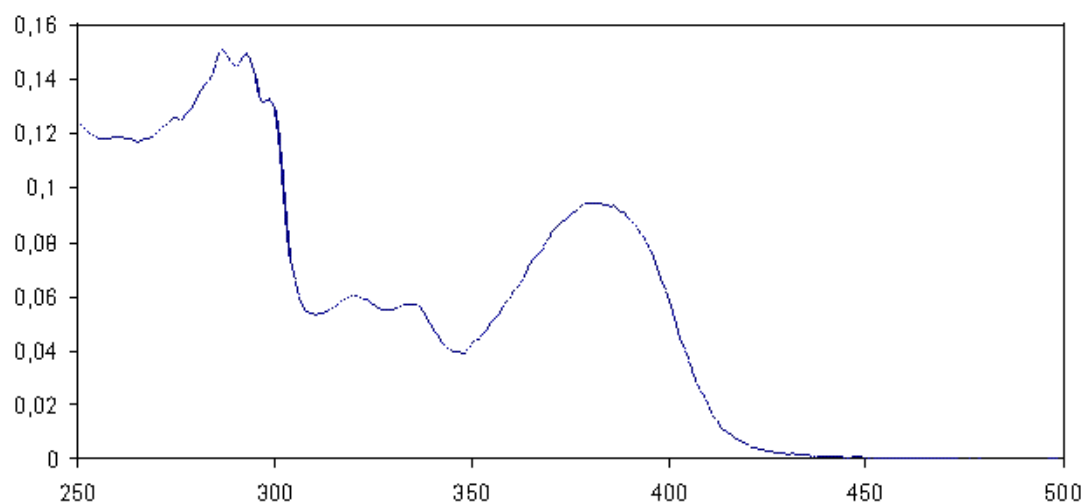


Fig. 52. UV-visible spectrum of complex 65 in chloroform solution  $10^{-5}$  M.

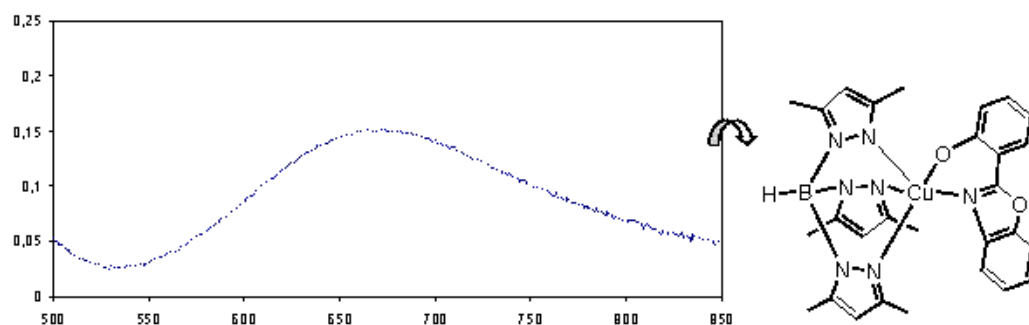


Fig. 53. UV-visible spectrum of complex 65 in chloroform solution  $10^{-3}$  M.

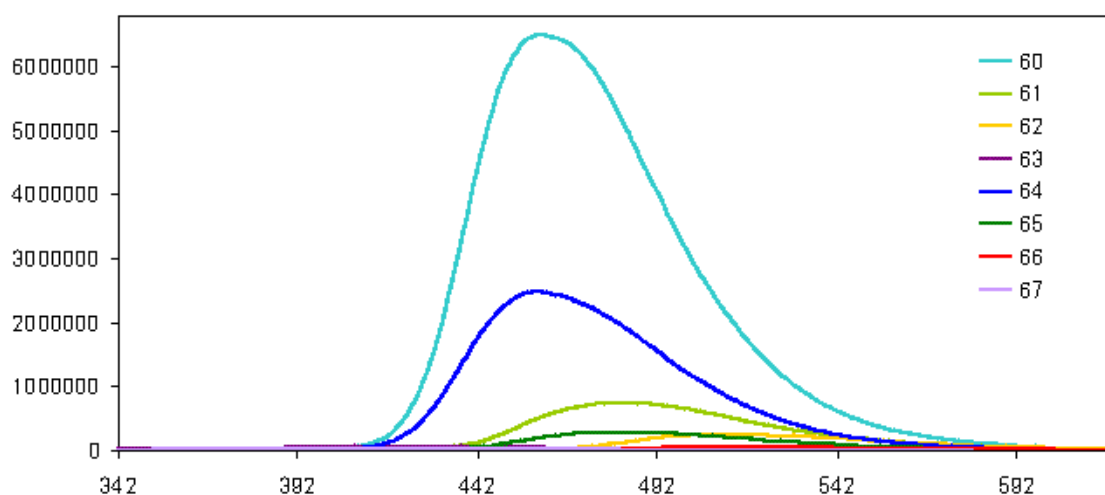
All the complexes are moderately blue-luminescent at room temperature, both in the solid state and in solution. Emission spectra in 1,2-dichloroethane solution at room temperature of **60-67** display a broad structureless band in the range of 420 - 515 nm.

Table 15. Luminescent spectral data ( $\lambda_{max}$ ) for compounds **60-67** at 298 K in solution and solid state.

Complex	Solution		$\phi^a$	Solid state	
	Emission			Emission	
	$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{max}/nm$		$\lambda_{exc}/nm$	$\lambda_{max}/nm$
<b>60</b>	312	460	0.027	312	473
<b>61</b>	320	480	0.048	320	485
<b>62</b>	336	512	0.194	336	516
<b>63</b>	320	420	0.025	340	434
<b>64</b>	316	459	0.009	330	413
<b>65</b>	320	481	0.016	370	307
<b>66</b>	336	511	0.003	334,356	415,515
<b>67</b>	300	421	0.004	340,330	431,453

<sup>a</sup> Coumarin 314  $\phi = 0.68$  en etanol.

These emissions could be attributed predominantly to a ligand-centered (LC) excited state, although a mixed nature with contribution of a state metal-to-ligand charge transfer (MLCT) is also probable.



*Fig. 54. Emission in CHCl<sub>3</sub> solution of complexes 60 - 67 at room temperature.*

### Detection of biological importance cations

In order to obtain an approach to the binding properties of **61** and **62** to metal ions, the changes of their fluorescence properties were investigated. Different equivalent ranges of Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Cu(II) were added to chloroform solutions ( $10^{-5}$  M) at 20 °C.

As an example of behavior of complex **61**, a strong decrease of the emission intensity was observed upon addition of Cu<sup>+2</sup>, which indicates that **61** could be used as turn-on molecular probe toward Cu<sup>+2</sup>.

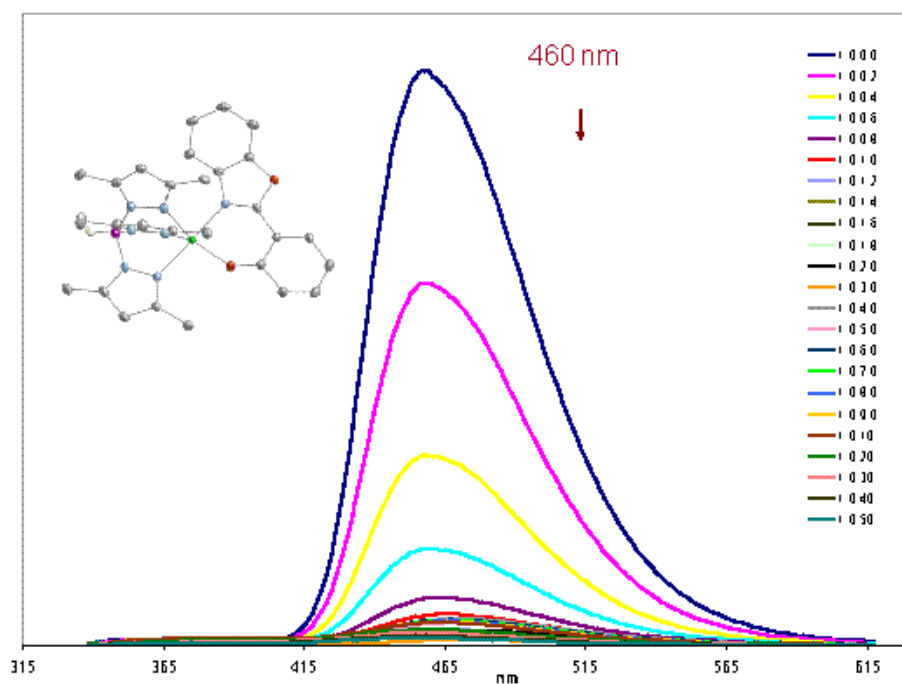


Fig. 55. Emission spectra of complex 61 +  $\text{Cu}^{+2}$ .

However, the fluorescence emission spectra of complex 62 in the presence of  $\text{Hg}^{+2}$  displays an enhancement of the fluorescence responses, accompanied by the appearance of two new bands.

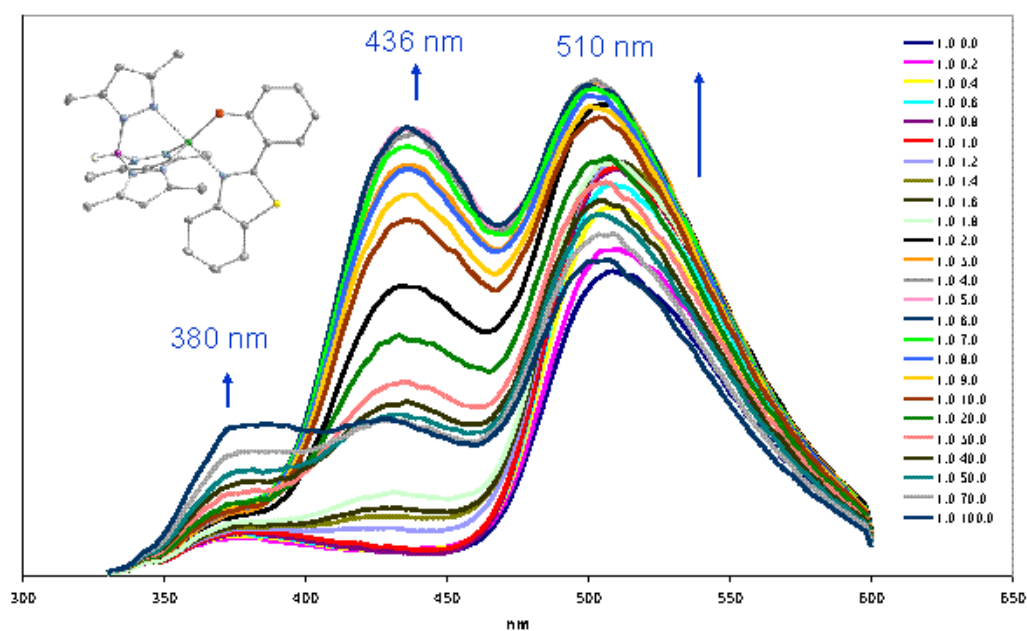


Fig. 56. Emission spectra of complex 62 +  $\text{Hg}^{+2}$ .

## 7. CONCLUSIONS

1. New complexes have been synthesized using as starting compounds the nickel(II) and copper(II) hydroxocomplexes containing the hydrotris(3,5-dimethyl)pyrazolyborate ligand. Coordination environments are  $N_4O$ ,  $N_4S$ ,  $N_3O_2$  and  $N_3O_3$ , where the scorpionate ligand occupies three *fac*-positions.

2. The new Ni(II) and Cu(II) complexes have been characterized by elemental analyses, LC/MS or TOF mass spectrometries, spectroscopic techniques (IR, UV-vis), magnetism, nuclear magnetic resonance and electronic paramagnetic resonance. Suitable crystals yielded 25 structural determinations by X-ray diffraction studies and powder diffraction were measured for 3 complexes.

3. In  $CDCl_3$  solution, nickel complexes exhibit isotropically shifted  $^1H$ -NMR resonances. Full assignments of these resonances has been determined by means of one and two dimensional  $^1H$ -NMR techniques and, occasionally, using longitudinal relaxation times ( $T_1$ ).

4. New bis(phosphate-diester)-bridged nickel and copper complexes have been prepared by acid-base reaction between the corresponding dialkyl or diaryl phosphoric acid and the hydroxocomplexes. This kind of reaction is also applied to the synthesis of phosphinate and phosphonate complexes. The magnetic exchange pathways involve the phosphate bridges, giving rise to antiferromagnetic interactions. The powder EPR spectra exhibit rhombic symmetry for the  $g$  tensor, with typical values for Cu(II) ions in axially elongated environments.

5. Nickel(II) shows high affinity towards phosphate, phosphonate and phosphinate groups, having been prepared six coordinate mononuclear complexes. These compounds form coordination networks based on hydrogen bonds between water molecules and phosphate, phosphonate or phosphinate anions. The hydrogen bonds are formed within the repeating units. They can also connect these units to give

chains. Their behaviors in solution were investigated by one- and two-dimensional  $^1\text{H}$ -NMR techniques.

6. Preparation, spectroscopic characterization and magnetic study of oxamate-bridged nickel(II) and copper(II) dinuclear complexes have been made. When the oxamides are deprotonated both oxygen and nitrogen are coordinated to metal ions with an effective  $\pi$ -delocalization both in the *NCS* and *NCO* fragments. Magnetic data establish the existence of relatively strong antiferromagnetic interactions between two metal ions.

7. The study of luminescent properties (in solution and solid state) of quinolate nickel(II) complexes containing *Tp*\* ligands indicates that quinolate substituents cause an influence on the observed luminescent properties. Moreover, their trends about shift of the wavelength with the substituents are different to those described previously. The theoretical study of *TD-DFT* demonstrates this influence on the emission and absorption spectra. These studies indicate that the presence of transitions *LMTC* must be considered to explain the behavior of these compounds.

8. The syntheses, crystal structures and luminescent properties of pentacoordinate Ni(II) and Cu(II) complexes of benzazols ligands have been described. The electronic transitions in the photoluminescent process, as well as modifications of the emission spectra in the presence of biological importance cations, have been studied.

## 8. REFERENCES

- (1) Martin, J. W. L.; Johnston, J. H.; Curtis, N. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**; 68.
- (2) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J., *Polyhedron* **1992**; *11*, 453.
- (3) Santana, M. D.; Rufete, A.; Sanchez, G.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Molins, E.; Miravittles, C., *Inorg. Chim. Acta* **1997**; *255*, 21.
- (4) Santana, M. D.; Rufete, A.; Garcia, G.; Lopez, G.; Casabo, J.; Cabrero, A.; Molins, E.; Miravittles, C., *Polyhedron* **1997**; *16*, 3713.
- (5) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; Sanchez, G.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *Inorg. Chem. Commun.* **1998**; *1*, 267.
- (6) Santana, M. D.; Garcia, G.; Perez, J.; Molins, E.; Lopez, G., *Inorg. Chem.* **2001**; *40*, 5701.
- (7) Santana, M. D.; Garcia-Bueno, R.; Garcia, G.; Perez, J.; Garcia, L.; Monge, M.; Laguna, A., *Dalton Trans.* **2010**; *39*, 1797.
- (8) Santana, M. D.; Garcia, G.; Rufete, A.; de Arellano, M. C. R.; Lopez, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**; 619.
- (9) Santana, M. D.; Garcia, G.; Navarro, C. M.; Lozano, A. A.; Perez, J.; Garcia, L.; Lopez, G., *Polyhedron* **2002**; *21*, 1935.
- (10) Trofimenko, S., *Chem. Rev.* **1993**; *93*, 943.
- (11) (a) Trofimenko, S., *Polyhedron* **2004**; *23*, 197; (b) Kolotilov, S. V.; Addison, A. W.; Trofimenko, S.; Dougherty, W.; Pavlishchuk, V. V., *Inorg. Chem. Commun.* **2004**; *7*, 485; (c) Pettinari, C., *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*. Imperial College Press: London, 2008; (d) Trofimenko, S., *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*. Imperial College Press: London, 1999.
- (12) Sun, Y. J.; Shen, W. Z.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Shen, P. W., *Polyhedron* **2004**; *23*, 211.
- (13) Santana, M. D.; Lopez-Banet, L.; Garcia, G.; Garcia, L.; Perez, J.; Liu, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**; 4012.
- (14) Stivers, J. T.; Nagarajan, R., *Chem. Rev.* **2006**; *106*, 3443.
- (15) Feng, G. Q.; Tanifum, E. A.; Adams, H.; Hengge, A. C.; Williams, N. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**; *131*, 12771.
- (16) Mukherjee, P.; Drew, M. G. B.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A., *Inorg. Chem.* **2009**; *48*, 5848.
- (17) Kahn, O., In *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
- (18) Gatteschi, D. S. V., R., J. Molecular Nanomagnets. In Oxford University Press: Oxford, U.K, 2006.
- (19) (a) Ruiz, J.; Santana, M. D.; Lozano, A.; Vicente, C.; Garcia, G.; Lopez, G.; Perez, J.; Garcia, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**; 3049-3056; (b) Rodriguez, J. H.; McCusker, J. K., *J. Chem. Phys.* **2002**; *116*, 6253.
- (20) Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Springer-Verlag: Berlin, 1986.
- (21) (a) Boca, R., *Coord. Chem. Rev.* **2004**; *248*, 757-815; (b) Titis, J.; Boca, R., *Inorg. Chem.* *49*, 3971.
- (22) Frydendahl, H.; Toftlund, H.; Becher, J.; Dutton, J. C.; Murray, K. S.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Tiekink, E. R. T., *Inorg. Chem.* **1995**; *34*, 4467.
- (23) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Chemistry-a European Journal* **2001**; *7*, 5011.

- (24) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Morooka, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**; *115*, 5496.
- (25) Kujime, M.; Hikichi, S.; Akita, M., *Inorg. Chim. Acta* **2003**; *350*, 163.
- (26) Matsunaga, Y.; Fujisawa, K.; Ibi, N.; Miyashita, Y.; Okamoto, K., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 325.
- (27) Santana, M. D.; Garcia, G.; Lopez, G.; Lozano, A.; Vicente, C.; Garcia, L.; Perez, J., *Polyhedron* **2007**; *26*, 1029.
- (28) Moratal, J. M.; Salgado, J.; Donaire, A.; Jimenez, H. R.; Castells, J., *Inorg. Chem.* **1993**; *32*, 3587.
- (29) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**; 1349.
- (30) Reinoso, S.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Lezama, L.; Felices, L. S.; Beitia, J. I., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 9731.
- (31) Caballero, A. B.; Rodríguez-Diéguez, A.; Vidal, I.; Dobado, J. A.; Castillo, Ó.; Lezama, L.; Salas, J. M., *Dalton Trans.* **2012**; *41*, 1755.
- (32) (a) Beer, P. D.; Hayes, E. J., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *240*, 167-189; (b) Chmielewski, M. J.; Jurczak, J., *Chemistry – A European Journal* **2005**; *11*, 6080.
- (33) (a) Baburin, I. A.; Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M., *Crystengcomm* **2008**; *10*, 1822-1838; (b) Aakeroy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C., *Crystengcomm* **2010**; *12*, 22-43.
- (34) (a) Moulton, B.; Zaworotko, M. J., *Chem. Rev.* **2001**; *101*, 1629; (b) Jiang, J. J.; Pan, M.; Liu, J. M.; Wang, W.; Su, C. Y., *Inorg. Chem.* **2010**; *49*, 10166; (c) Robin, A. Y.; Fromm, K. M., *Coord. Chem. Rev.* **2006**; *250*, 2127.
- (35) (d) Batten, S. R.; Murray, K. S., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *246*, 103; (e) Erxleben, A., *Coord. Chem. Rev.* **2003**; *246*, 203; (f) Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y., *Coord. Chem. Rev.* **2008**; *252*, 1007-1026; (g) Ferey, G., *Chemical Society Reviews* **2008**; *37*, 191.
- (36) Vyas, N. K.; Nickitenko, A.; Rastogi, V. K.; Shah, S. S.; Quijcho, F. A., *Biochemistry* **2010**; *49*, 547.
- (37) Hirsch, A. K. H.; Fischer, F. R.; Diederich, F., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2007**; *46*, 338.
- (38) Chen, Z. F.; Wang, X. Y.; Chen, J. W.; Yang, X. L.; Li, Y. Z.; Guo, Z. J., *New J. Chem.* **2007**; *31*, 357.
- (39) Beer, P. D.; Bayly, S. R., Anion sensing by metal-based receptors. In *Anion Sensing*, Stibor, I., Ed. Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2005; Vol. 255, 125.
- (40) Chin, J.; Chung, S.; Kim, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**; *124*, 10948.
- (41) Murugavel, R.; Sathiyendiran, M.; Pothiraja, R.; Butcher, R. J., *Chem. Commun.* **2003**; 2546.
- (42) Ortiz, M. I.; Soriano, M. L.; Carranza, M. P.; Jalon, F. A.; Steed, J. W.; Mereiter, K.; Rodriguez, A. M.; Quinonero, D.; Deya, P. M.; Manzano, B. R., *Inorg. Chem.* **2010**; *49*, 8828.
- (43) Sun, Y. J.; Cheng, P.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H.; Liao, D. Z.; Shen, P. W., *Inorg. Chem. Commun.* **2000**; *3*, 289.
- (44) Ksala, J.; Ciunik, Z.; Drabent, K.; Ruman, T.; Wolowiec, S., *Polyhedron* **2003**; *22*, 1645.
- (45) Chia, L. M. L.; Radojevic, S.; Scowen, I. J.; McPartlin, M.; Halcrow, M. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**; 133.
- (46) Mekhatria, D.; Rigolet, S.; Janiak, C.; Simon-Masseron, A.; Hasnaoui, M. A.; Bengueddach, A., *Crystal Growth & Design* **2011**; *11*, 396; ( ) Ward, M. D., *Chem. Commun.* **2005**; 5838.

- (47) Ojima, H.; Nonoyama, K., *Coord. Chem. Rev.* **1988**; *92*, 85.
- (48) Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y., *Coord. Chem. Rev.* **1999**; *193-5*, 1069.
- (49) (a) Nonoyama, K. Doctoral Thesis, Gakushuin University, Tokyo, 1985; (b) Sletten, J., *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1982**; *36*, 345; (c) Sletten, J., *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1985**; *39*, 475; (d) Soto, L.; Garcia, J.; Escriva, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A., *Inorg. Chem.* **1989**; *28*, 3378; (e) Costes, J.-P.; Laurent, J.-P., *Inorg. Chem.* **1989**; *28*; (f) Okawa, H.; Matsumoto, N.; Koikawa, M.; Takeda, K.; Kida, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**; 1383.
- (50) (a) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Ohki, K.; Nonoyama, M., *Inorganica Chimica Acta-Articles* **1980**; *41*, 155; (b) Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; Fabretti, A. C.; Franchini, G. C., *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* **1984**; *86*, 169; (c) Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A., *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1985**; *9*, 325.
- (51) Kahn, O., *Adv. Inorg. Chem.* **1995**; *43*.
- (52) (a) Bencini, A.; Vaira, M. D.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C., *Inorg. Chem.* **1984**; *23*, 1620; (b) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorg. Chem.* **1986**; *25*, 439.
- (53) Lloret, F.; Sletten, J.; Ruiz, R.; Julve, M.; Faus, J.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.* **1992**; *31*, 778.
- (54) (a) Lloret, F.; Julve, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Ruiz, R.; Mollar, M.; Castro, I.; Bois, C., *Inorg. Chem.* **1992**; *31*, 2956; (b) Real, J. A.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Journaux, Y.; Philochelevisalles, M.; Bois, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**; 3769; (c) Chen, Z. N.; Qiu, J.; Wu, Z. K.; Fu, D. G.; Yu, K. B.; Tang, W. X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**; 1923; (d) Chen, Z. N.; Liu, S. X.; Qiu, J.; Wang, Z. M.; Huang, J. L.; Tang, W. X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**; 2989; (e) Sanz, J. L.; Cervera, B.; Ruiz, R.; Bois, C.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**; 1359; (f) Bencini, A.; Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Franchini, G.; Gatteschi, D., *Inorg. Chem.* **1986**; *25*, 1063; (g) Chen, Z. N.; Wang, J. L.; Qiu, J.; Miao, F. M.; Tang, W. X., *Inorg. Chem.* **1995**; *34*, 2255; (h) Chen, Z. N.; Fu, D. G.; Yu, K. B.; Tang, W. X., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**; 1917; (i) Chen, Z. N.; Qiu, J.; Tang, W. X.; Yu, K. B., *Inorg. Chim. Acta* **1994**; *224*, 171; (j) DominguezVera, J. M.; Galvez, N.; Colacio, E.; Cuesta, R.; Costes, J. P.; Laurent, J. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**; 861.
- (55) (a) Chen, Z. N.; Tang, W. X.; Chen, J.; Zheng, P. J.; Chen, C. G.; Yu, K. B., *Polyhedron* **1994**; *13*, 873; (b) Wei, P. R.; Jia, L.; Liu, C. R.; Han, Q.; Wei, G. C.; Gao, S., *Polyhedron* **1995**; *14*, 441.
- (56) Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Costa, R.; Solans, X., *Inorg. Chem.* **1992**; *31*, 2627.
- (57) Santana, M. D.; Garcia, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Perez, J.; Liu, M.; Sanz, F.; Cano, J.; Lopez, G., *Inorg. Chem.* **2004**; *43*, 2132.
- (58) Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E., *Chemistry-a European Journal* **1998**; *4*, 476.
- (59) Santana, M. D.; Garcia, G.; Vicente-Hernandez, C.; Garcia, L.; Perez, J.; Rojo, T.; Lezama, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**; *693*, 2009.
- (60) (a) Zhang, H.; Han, L. F.; Zachariasse, K. A.; Jiang, Y. B., *Org. Lett.* **2005**; *7*, 4217-4220; (b) Zhang, L. L.; Meggers, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; *127*, 74; (c) Jiang, P. J.; Guo, Z. J., *Coord. Chem. Rev.* **2004**; *248*, 205; (d) Zelder, F. H.; Brunner, J.; Kramer, R., *Chem. Commun.* **2004**; 902; (e) Valeur, B.; Leray, I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**; *205*, 3; (f) Soroka,

- K.; Vithanage, R. S.; Phillips, D. A.; Walker, B.; Dasgupta, P. K., *Anal. Chem.* **1987**; *59*, 629.
- (61) (a) Bardez, E.; Devol, I.; Larrey, B.; Valeur, B., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**; *101*, 7786; (b) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**; *51*, 913.
- (62) Bardez, E.; Devol, I.; Larrey, B.; Valeur, B., *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**; *101*, 7786.
- (63) (a) Chen, C. H.; Shi, J. M., *Coord. Chem. Rev.* **1998**; *171*, 161; (b) Montes, V. A.; Li, G.; Pohl, R.; Shinar, J.; Anzenbacher, P., *Adv. Mater.* **2004**; *16*, 2001; (c) Kappaun, S.; Rentenberger, S.; Pogantsch, A.; Zojer, E.; Mereiter, K.; Trimmel, G.; Saf, R.; Moller, K. C.; Stelzer, F.; Slugovc, C., *Chem. Mater.* **2006**; *18*, 3539; (d) Shults, M. D.; Imperiali, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 14248; (e) Shults, M. D.; Pearce, D. A.; Imperiali, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 10591; (f) Launay, F.; Alain, V.; Destandau, E.; Ramos, N.; Bardez, E.; Baret, P.; Pierre, J. L., *New J. Chem.* **2001**; *25*, 1269; (g) Winkler, J. D.; Bowen, C. M.; Michelet, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; *120*, 3237; (h) Hayashi, M.; Ishii, M.; Hiratani, K.; Saigo, K., *Tetrahedron Lett.* **1998**; *39*, 6215; (i) Baret, P.; Beguin, C. G.; Boukhalfa, H.; Caris, C.; Laulhere, J. P.; Pierre, J. L.; Serratrice, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; *117*, 9760.
- (64) Ghedini, M.; Aiello, I.; La Deda, M.; Grisolia, A., *Chem. Commun.* **2003**; 2198.
- (65) Shavaleev, N. M.; Adams, H.; Best, J.; Edge, R.; Navaratnam, S.; Weinstein, J. A., *Inorg. Chem.* **2006**; *45*, 9410.
- (66) Sykora, J.; Sima, J., *Photochemistry of Coordination Compounds*. Amsterdam, 1990; c; ( ) V. Balzani; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*. Chichester, 1991.
- (67) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., *Chem. Rev.* **1997**; *97*, 1515.
- (68) (a) Van Houten, K. A.; Heath, D. C.; Barringer, C. A.; Rheingold, A. L.; Pilato, R. S., *Inorg. Chem.* **1998**; *37*, 4647; (b) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Vonzelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U., *Inorg. Chem.* **1988**; *27*, 3644; ( ) Wu, Q. G.; Hook, A.; Wang, S. N., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2000**; *39*, 3933; (c) Song, D. T.; Wu, Q. G.; Hook, A.; Kozin, I.; Wang, S. N., *Organometallics* **2001**; *20*, 4683.
- (69) Zhang, Z. Q.; Huang, R. D.; Dong, L. J.; Xu, Y. Q.; Yu, L. Q.; Jiao, Z. W.; Hu, C. W., *Inorg. Chim. Acta* **2009**; *362*, 3056.
- (70) Kunkely, H.; Vogler, A., *Chem. Phys. Lett.* **2003**; *376*, 226.
- (71) Lever, A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier. Amsterdam **1984**; 513.
- (72) (a) Strasser, A.; Vogler, A., *Inorg. Chim. Acta* **2004**; *357*, 2345-2348; (b) Kunkely, H.; Vogler, A., *Inorg. Chim. Acta* **2009**; *362*, 196.
- (73) (a) Desvergne, J. P.; Czarnik, A. W., *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*. In Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, The Netherlands, 1997, 492; (b) Beer, P. D.; Schmitt, P., **1997**; *1*, 475.
- (74) (a) Vallee, B. L.; Falchuk, K. H., *Physiol. Rev.* **1993**; *73*, 79; (b) Berg, J. M.; Shi, Y., *Science* **1996**; *271*, 1081; (c) Falchuk, K. H., *Mol. Cell. Biochem.* **1998**; *188*, 41; (d) Andrews, G. K., *Biometals* **2001**; *14*, 223; (e) Silva, J. J. R. F. d.; Williams, R. J. P., In *The Biological Chemistry of the Elements*, Press, O. U., Ed. New York, 2001, 315; (f) Dai, Z. H.; Xu, X. D.; Canary, J. W., *Chem. Commun.* **2002**; 1414; (g) Wu, Z. K.; Y.F.Zhang; Ma, J. S.; Yang, G. Q., *Inorg. Chem.* **2006**; *45*, 3140; (h) Dhanasekaran, M.; Negi, S.; Sugiura, Y., **2006**; *39*, 45; (i) Miu, A. C.; Benga, O.; Adlard, P. A.; Bush, A. I., *J. Alzheimer's Dis.* **2006**; *10*, 145; (j) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 1378; (k) Mott, D. D.; Benveniste, M.; Dingleidine, R. J., *J. Neurosci.* **2008**; *28*, 1659; (l) Que, E. L.; Domaille, D. W.; Chang, C. J., *Chem. Rev.* **2008**; *108*, 4328.

- (75) (a) Nolan, E. M.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **2004**; *43*, 8310; (b) Nolan, E. M.; Burdette, S. C.; Hervey, J. H.; Hilderbrand, S. A.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **2004**; *43*, 2624; (c) Aoki, S.; Kagata, D.; Shiro, M.; Takeda, K.; Kimura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**; *126*, 13377; (d) Lim, N. C.; Schuster, J. V.; Porto, M. C.; Tanudra, M. A.; Yao, L.; Freake, H. C.; Brückner, C., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 2018; (e) Parkesh, R.; Lee, T. C.; Gunnlaugsson, T., *Org. Biomol. Chem.* **2007**; *5*, 310.
- (76) (a) Balamurugan, K.; Schaffner, W., *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2006**; *1763*, 737; (b) Kim, B. E.; Nevitt, T.; Thiele, D. J., *Nat. Chem. Biol.* **2008**; *4*, 176.
- (77) Kaim, W.; Schwederski, B., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the chemistry of life an Introduction and Guide*. Wiley-Interscience: New York, 1991.
- (78) (a) Grandjean, P.; Weihe, P.; White, R. F.; Debes, F., *Environ. Res.* **1998**; *77*, 165; (b) Takeuchi, T.; Morikawa, N.; Matsumoto, H.; Shiraishi, Y., *Acta Neuropathol.* **1962**; *2*, 40; (c) Harada, M., *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**; *25*, 1.
- (79) Wu, S. P.; Du, K. J.; Sung, Y. M., *Dalton Trans.* **2010**; *39*, 4363.
- (80) (a) Taki, M.; Wolford, J. L.; O'Halloran, T. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**; *126*, 712; (b) Woodrooffe, C. C.; Won, A. C.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 3112; (c) Ajayaghosh, A.; Carol, P.; Sreejith, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; *127*, 14962; (d) Kiyose, K.; Kojima, H.; Urano, Y.; Nagano, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006** *128*, 6548; (e) Zhang, L.; Dong, S.; Zhu, L., *Chem. Commun* **2007**; 1891; (f) Sumalekshmy, S.; Henary, M. M.; Siegel, N.; Lawson, P. V.; Wu, Y. G.; Schmidt, K.; Brédas, J. L.; Perry, J. W.; Fahmi, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 11888; (g) Komatsu, K.; Urano, Y.; Kojima, H.; Nagano, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 13447; (h) Xue, L.; Liu, C.; Jiang, H., *Chem. Commun.* **2009**; 1061; (i) Zhou, B. Y.; Guo, Y.; Tang, X.; Zhang, H.; Liu, W., *Inorg. Chem.* **2010**; *49*, 4002; (o) Lu, X.; Zhu, W.; Xie, Y.; Li, X.; Gao, Y.; Li, F.; Tian, H., *Chem. Eur. J.* **2010**; *16*, 8355; (p) Xu, Z.; Baek, K. H.; Kim, H. N.; Cui, J.; Qian, X.; Spring, D. R.; Shin, I.; Yoon, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; *132*, 601; (q) Hanaoka, K.; Muramatsu, Y.; Urano, Y.; Terai, T.; Nagano, T., *Chem. Eur. J.* **2010**; *16*, 568.
- (81) (a) Huston, M. E.; Engleman, C.; Czarnik, A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; *112*, 7054; (b) Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**; *3*, 455; (c) L. Prodi, M. M.; Zaccheron, M.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Savage, P. B., *Tetrahedron Lett.* **2001**; *42*, 2941; (d) M. Choi; Kim, M.; Lee, K. D.; Han, K. N.; Yoon, I. A.; Chung, H. J.; Yoon, J., *Org. Lett.* **2001**; *3*, 3455; (e) Charles, S.; Yunus, S.; Dubois, F.; Donckt, E. V., *Anal. Chim. Acta* **2001**; *440*, 37; (f) Marino, J. E.; Resendiz, J. C.; Dorf, N. H. D.; Fischer, S.; Stang, P. J., *Org. Lett.* **2004**; *6*, 651; (g) Bronson, R. T.; Michaelis, D. J.; Lamb, R. D.; Hussein, G. A.; Farnsworth, P. B.; Linford, M. R.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Savage, P. B., *Org. Lett.* **2005**; *7*, 1105; (h) Peng, X.; Du, J.; Fan, J.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhao, J.; Sun, S.; Xu, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 1500; (i) Lu, C.; Xu, Z.; Cui, J.; Zhang, R.; Qian, X., *J. Org. Chem.* **2007**; *72*, 3554; (j) Tang, X.; Peng, X.; Dou, W.; Mao, J.; Zheng, J.; Qin, W.; Liu, W.; Chang, J.; Yao, X., *Org. Lett.* **2008**; *10*, 3653; (k) Soibinet, M.; Souchon, V.; Leray, I.; Valeur, B., *J. Fluoresc.* **2008**; *18*, 1077; (l) Cockrell, G. M.; Zhang, G.; Derveer, D. G. V.; Thummel, R. P.; Hancock, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**; *130*, 1420; (m) Zhou, Y.; Xiao, Y.; Qian, X., *Tetrahedron Lett.* **2008**; *49*, 3380- 3384; (n) Zhang, Y.; Chen, Y.; Li, Z.; Li, N.; Liu, Y., *Bioorg. Med. Chem.* **2010**; *18*, 1415; (o) Yang, Y.; Cheng, T.; Zhu, W.; Xu, Y.; Qian, X., *Org. Lett.* **2011**; *13*, 264.
- (82) (a) Guo, X. F.; Qian, X. H.; Jia, L. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**; *126*, 2272; (b) Ros-Lis, J. V.; Marcos, M. D.; Martínez-Manez, R.; Rurack, K.; Soto, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**;

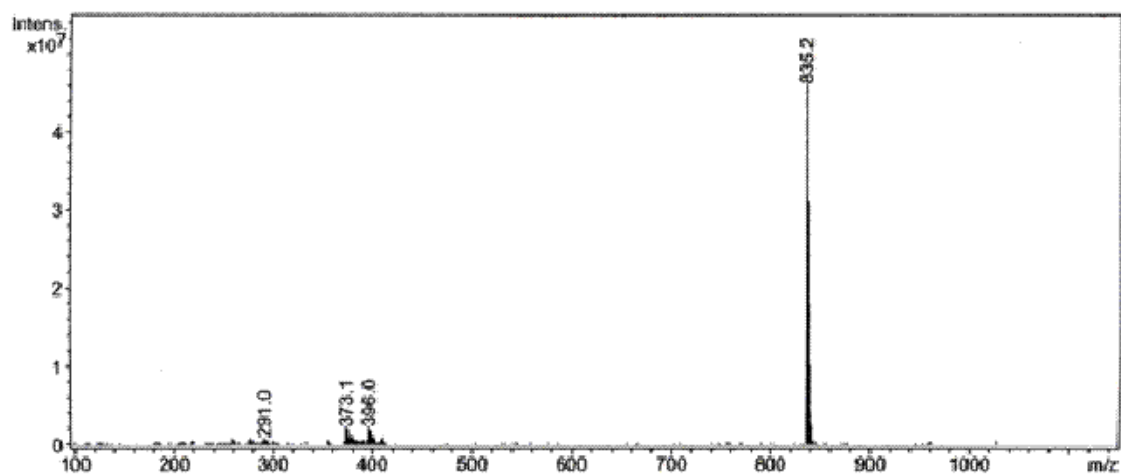
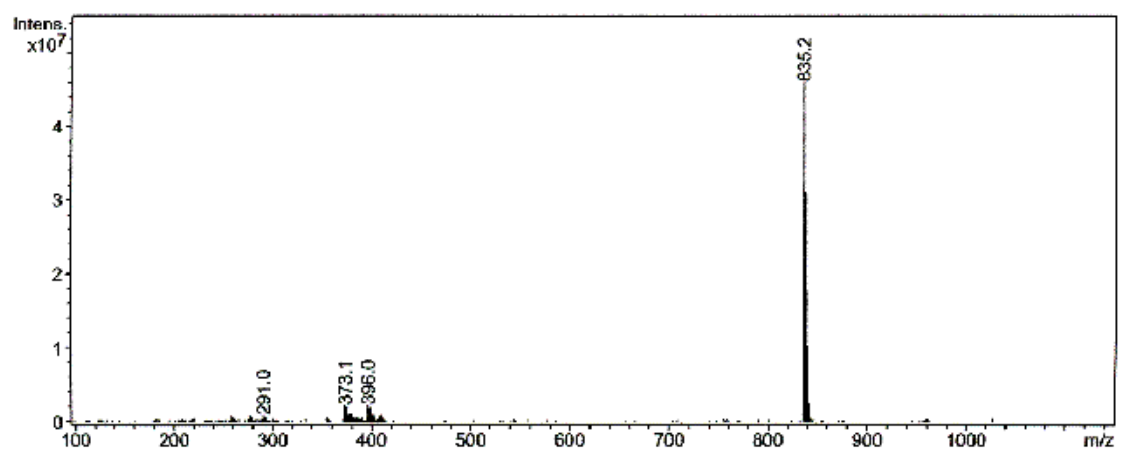
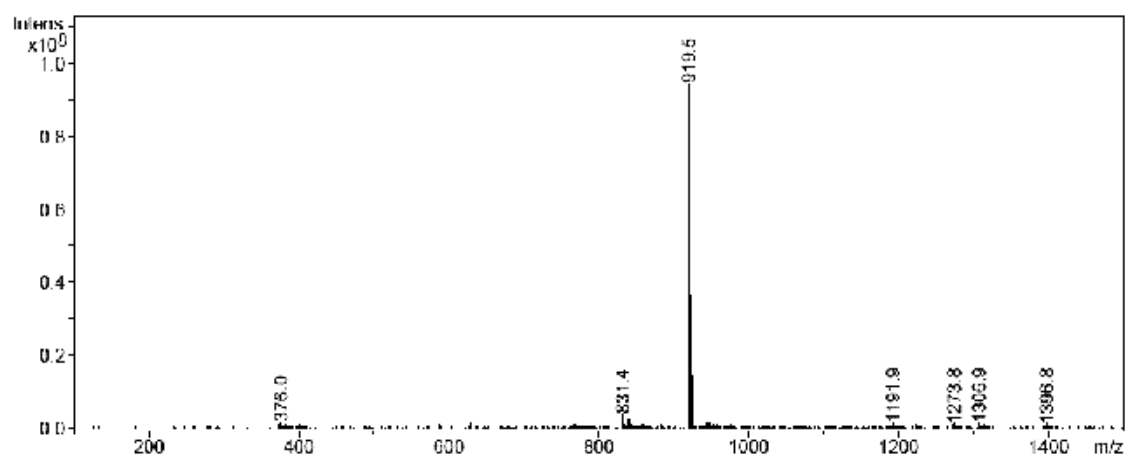
- 44, 4405; (c) Zhu, X. J.; Fu, S. T.; Wong, W. K.; Guo, J. P.; Wong, W. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**; *45*, 3150; (d) A. Coskun, E. U. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**; *128*, 14474; (e) Nolan, E. M.; Lippard, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 5910; (f) Yang, H.; Zhou, Z. G.; Huang, K. W.; Yu, M. X.; Li, F. Y.; Yi, T.; Huang, C. H., *Org. Lett.* **2007**; *9*, 4729; (g) Huang, J. H.; Xu, Y. F.; Qian, X. H., *J. Org. Chem.* **2009**; *74*, 2167; (h) Yang, H.; Qian, J.; Li, L.; Zhou, Z.; Li, D.; Wu, H.; Yang, S., *Inorg. Chim. Acta* **2010**; *363*, 1755; (i) Nguyen, D. M.; Frazer, A.; Rodriguez, L.; Belfi, K. D., *Chem. Mater.* **2010**; *22*, 3472; (j) Kumar, M.; Kumar, N.; Bhalla, V., *Coord. Chem. Rev* **2011**; *40*, 5170.
- (83) Kumar, A.; Sun, S. S.; Lees, A. J., *Coord. Chem. Rev.* **2008**; *252*, 922; ( ) Keefe, M. H.; Benkenstein, K. D.; Hupp, J. T., *Coord. Chem. Rev.* **2000**; *205*, 201.
- (84) (a) Otsuki, J.; Akasaka, T.; Araki, K., *Coord. Chem. Rev.* **2008**; *252*, 32; (b) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W., *Coord. Chem. Rev.* **1999**; *184*, 157; (c) Kirgan, R. A.; Sullivan, B. P.; Rillema, D. P., *Top. Curr. Chem.* **2007**; *281*, 45; (d) Mullice, L. A.; Pope, S. J. A., *Dalton Trans.* **2010**; *39*, 5908.
- (85) (a) Nalwa, H. S.; Rohwer, L. S.; Heeger, A. J., *Eds. Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices.* 2003; (b) Tong, Y. P.; Zheng, S. L.; Chen, X. M., *Inorg. Chem.* **2005**; *44*, 4270.
- (86) Zheng, S. L.; Zhang, J. P.; Chen, X. M.; Huang, Z. L.; Lin, Z. Y.; W.T.; Wong, *Chem. Eur. J.* **2003**; *9*, 3888.
- (87) Claustro, I.; Abate, G.; Sánchez, E.; Acquaye, J. H., *Inorg. Chim. Acta* **2003**; *342*, 29.
- (88) Arjmand, F.; Chauhan, M., *Helv. Chim. Acta* **2005**; *88*, 2413.
- (89) Matsumoto, K.; Sekine, N.; Arimura, K.; Ohba, M.; Sakiyama, H.; Okawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**; *77*, 1343.



# **ANEXO A**

## **Espectros de masas**



Fig. A1. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$  (1).Fig. A2. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$  (2).Fig. A3. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]$  (3).

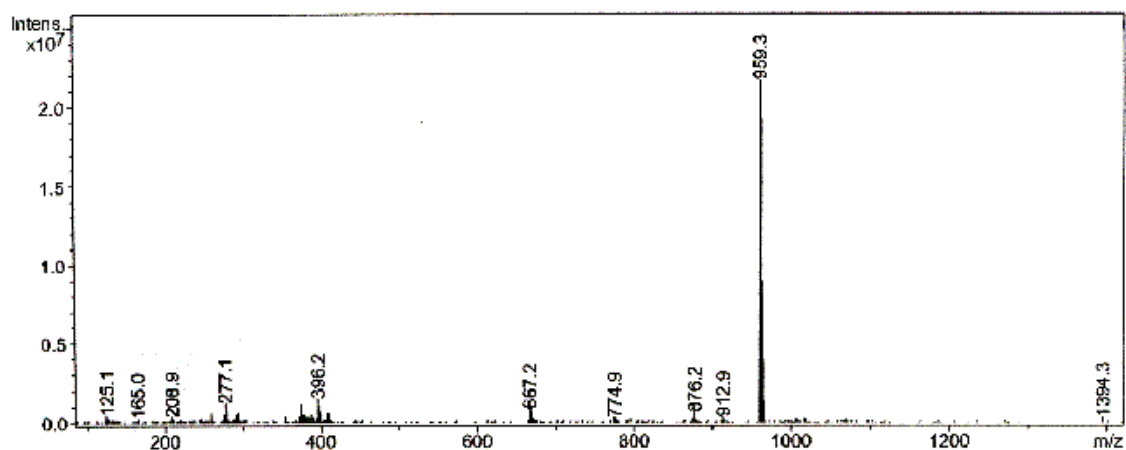


Fig. A4. Espectro de masas de  $[Tp^*Ni(\mu-O_2P(OPh)_2)_2]$  (4).

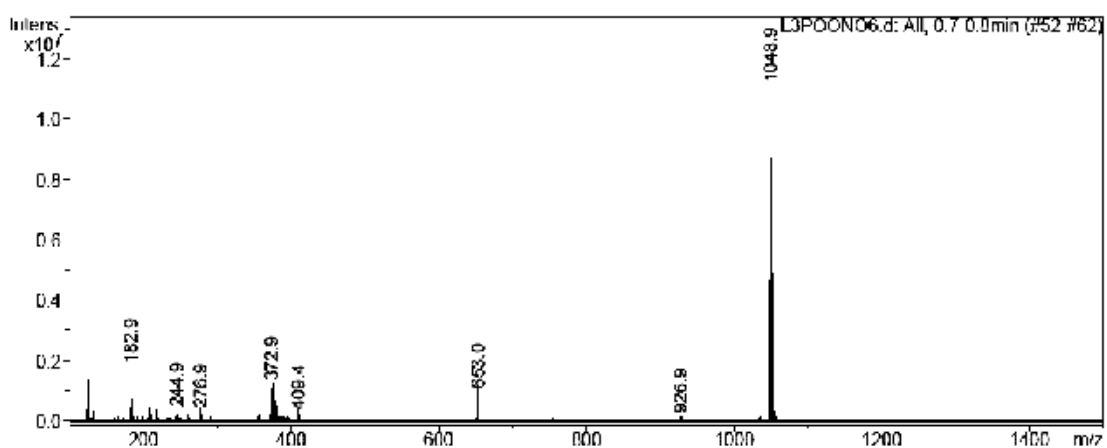


Fig. A5. Espectro de masas de  $[Tp^*Ni(\mu-O_2P(O-C_6H_4-NO_2)_2)_2]$  (5).

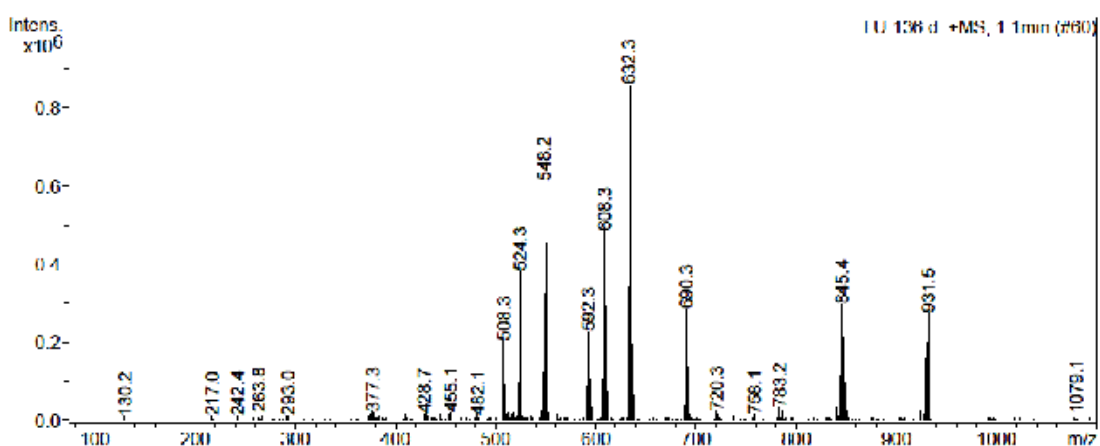
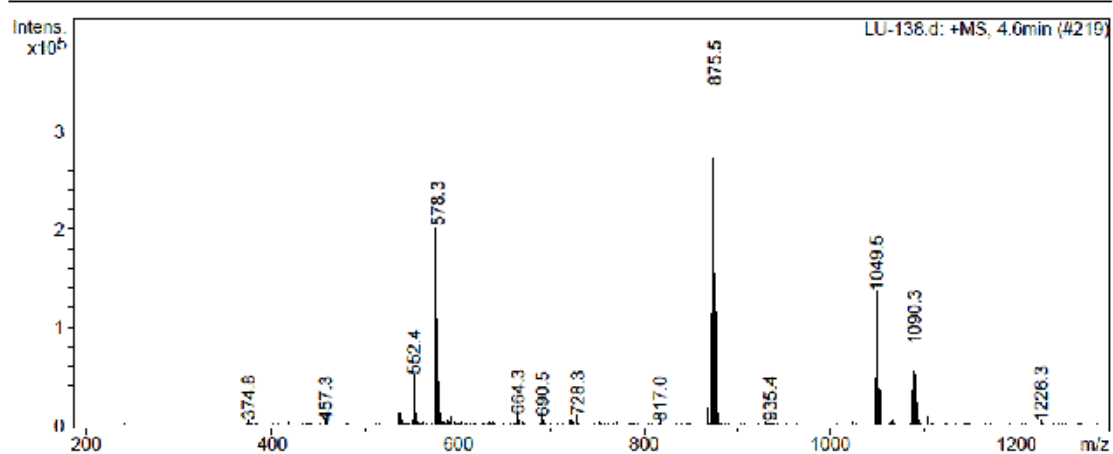
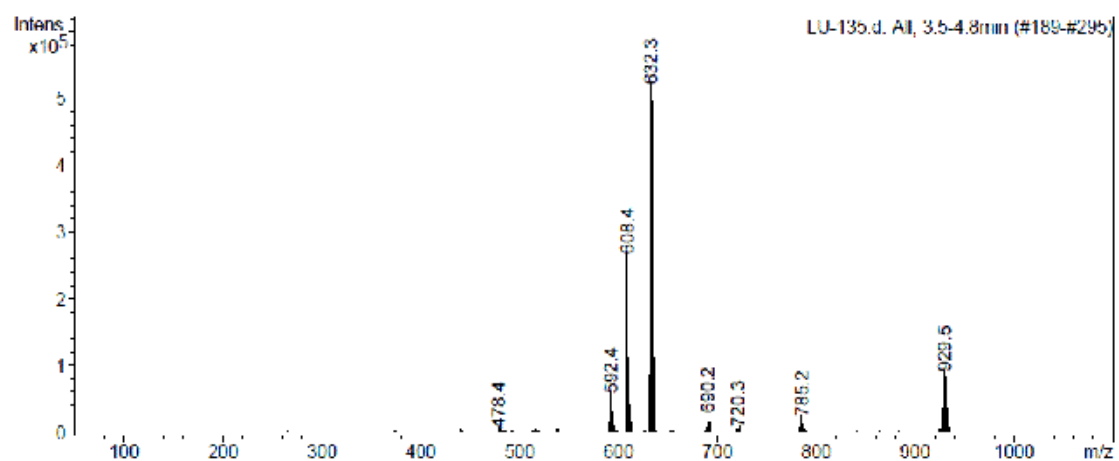
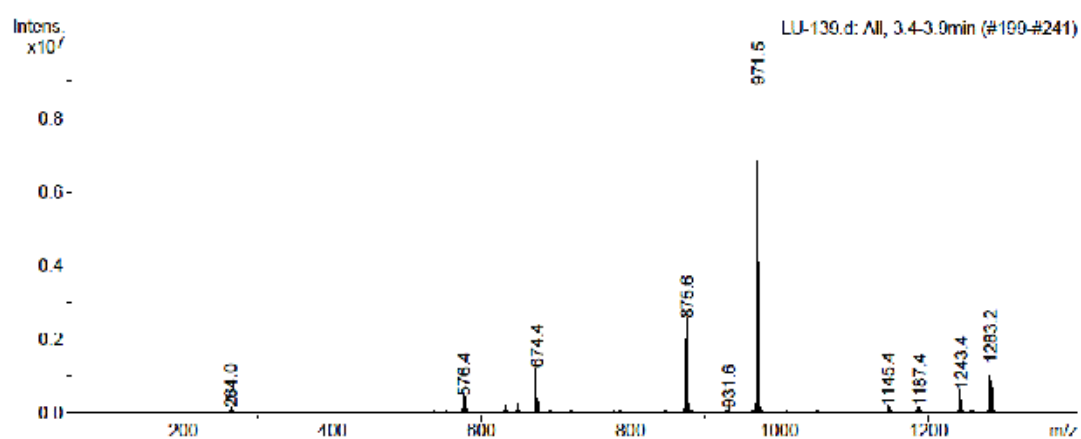


Fig. A6. Espectro de masas de  $[Tp^*Cu(\mu-O_2P(OMe)_2)_2]$  (6).

Fig. A7. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$  (7).Fig. A8. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]$  (8).Fig. A9. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$  (9).

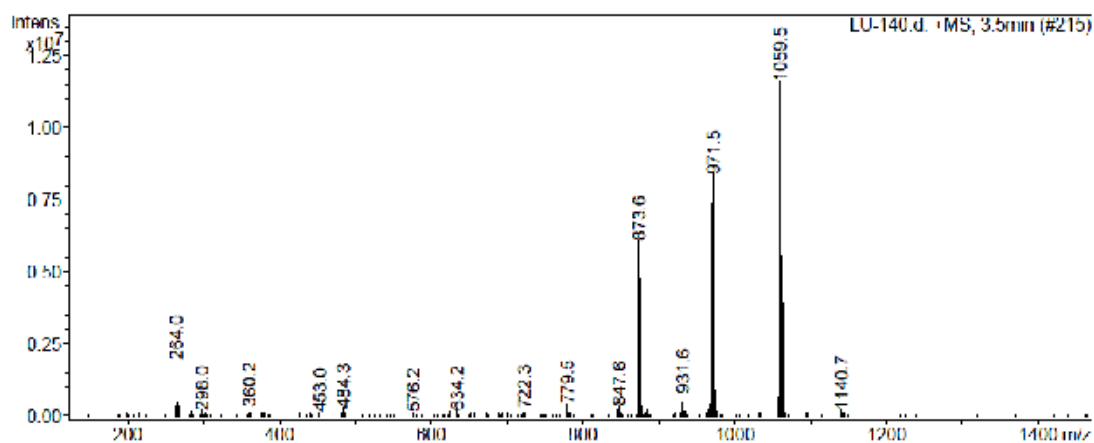


Fig. A10. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2)_2]$  (**10**).

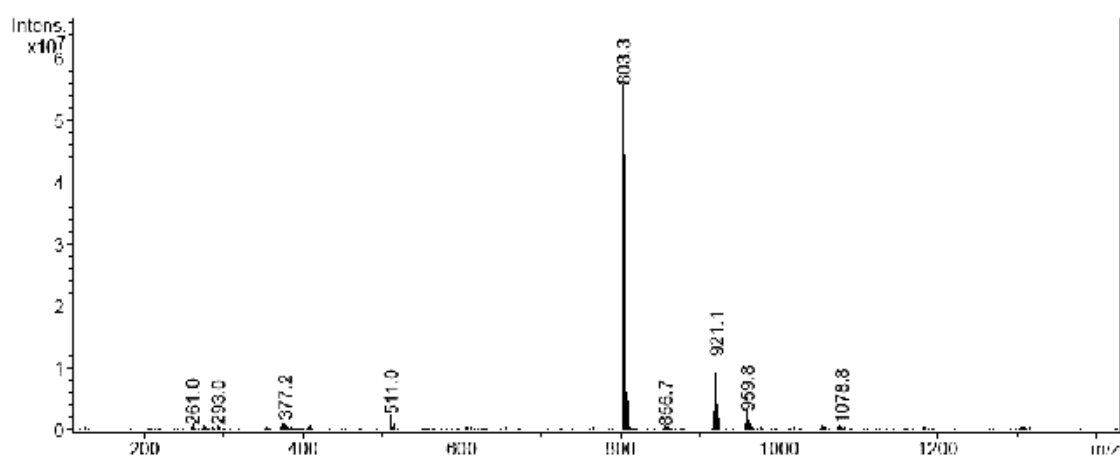


Fig. A11. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2]$  (**11**).

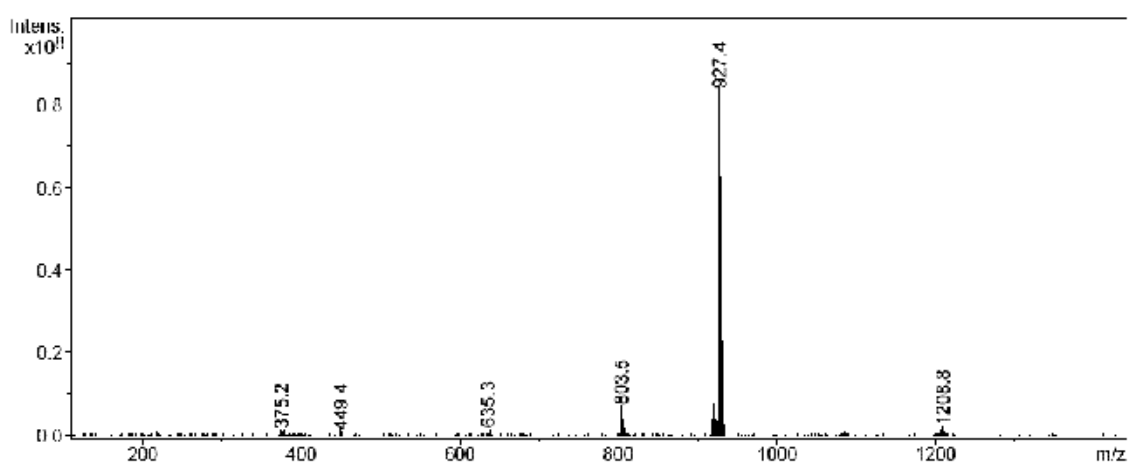
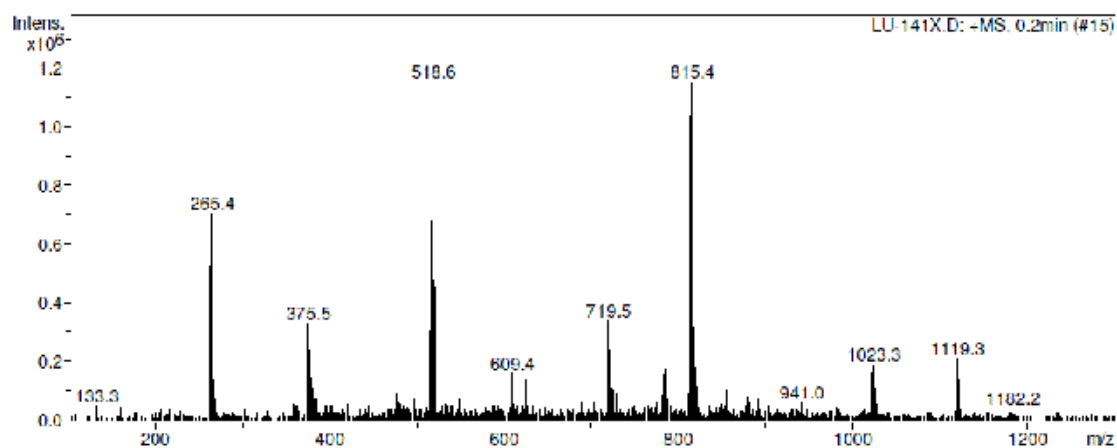
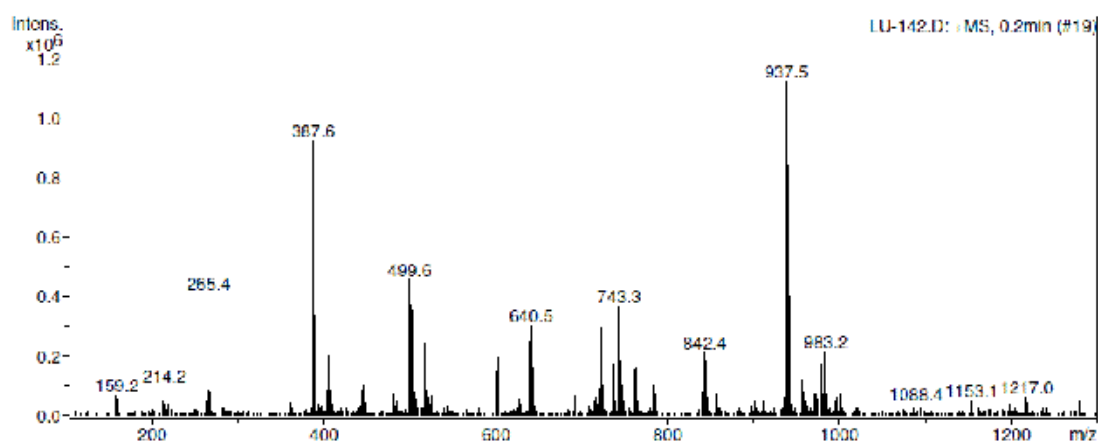
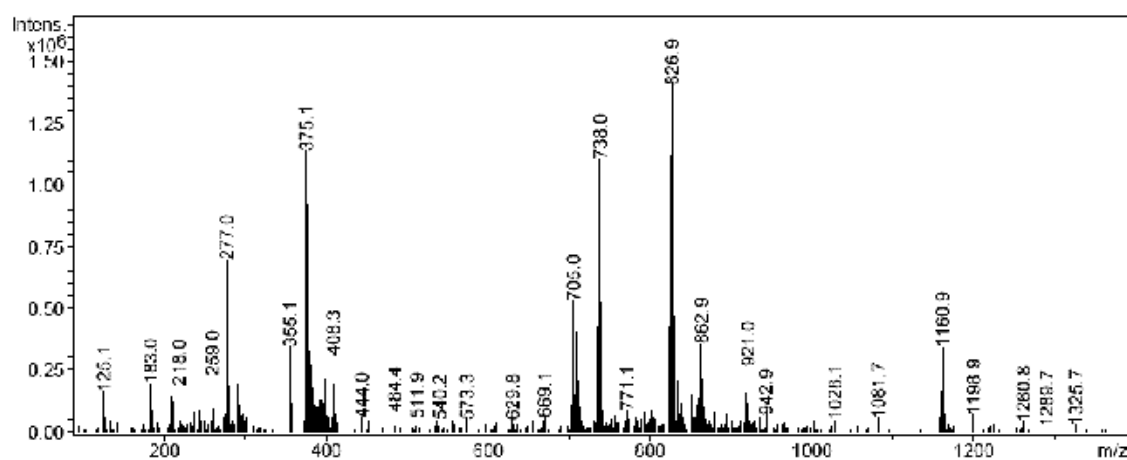
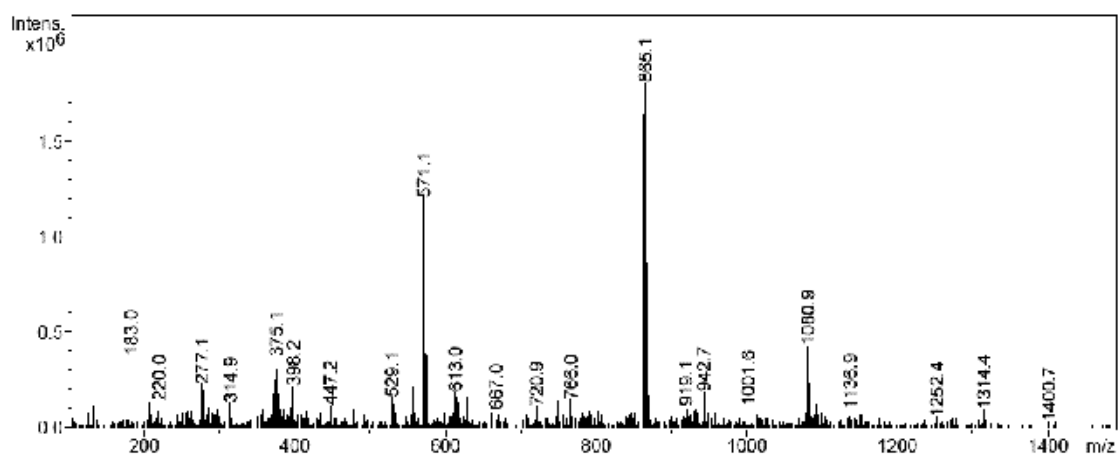
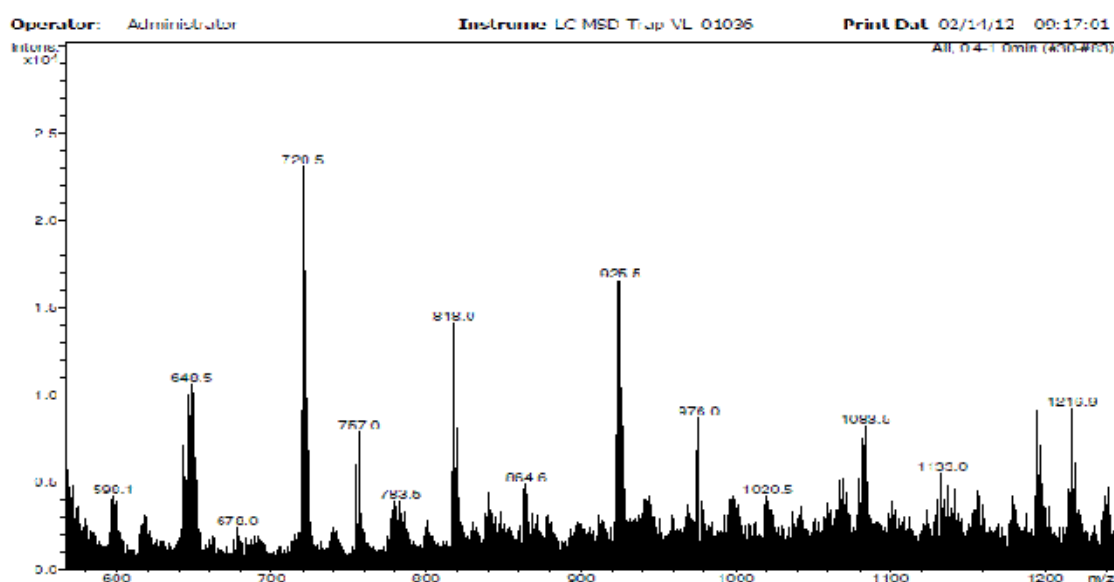
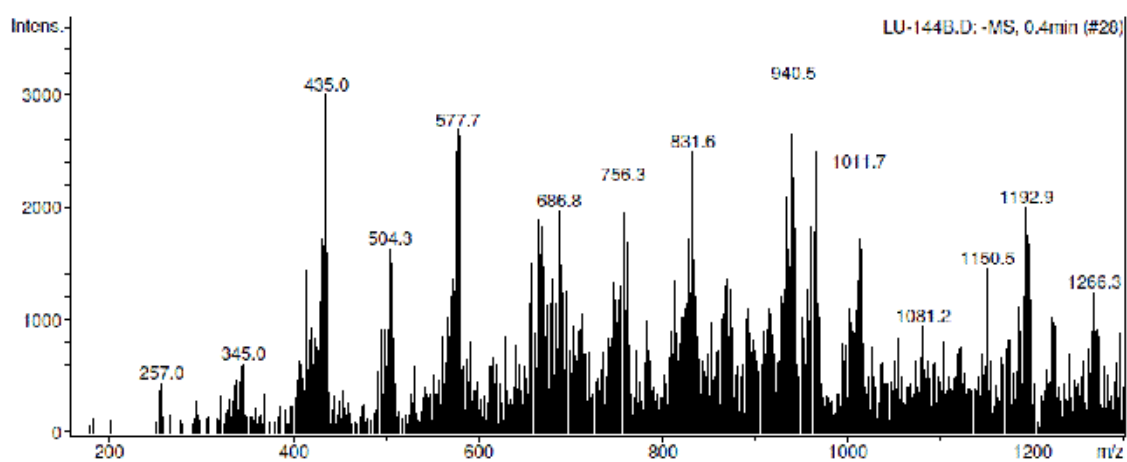


Fig. A12. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$  (**12**).

Fig. A13. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)]_2$  (13).Fig. A14. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$  (14).Fig. A15. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PMe(OH)})]_2$  (15).

Fig. A16. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh(OH)}\}]_2$  (16).Fig. A17. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe(OH)}\}]_2$  (17).Fig. A18. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh(OH)}\}]_2$  (18).

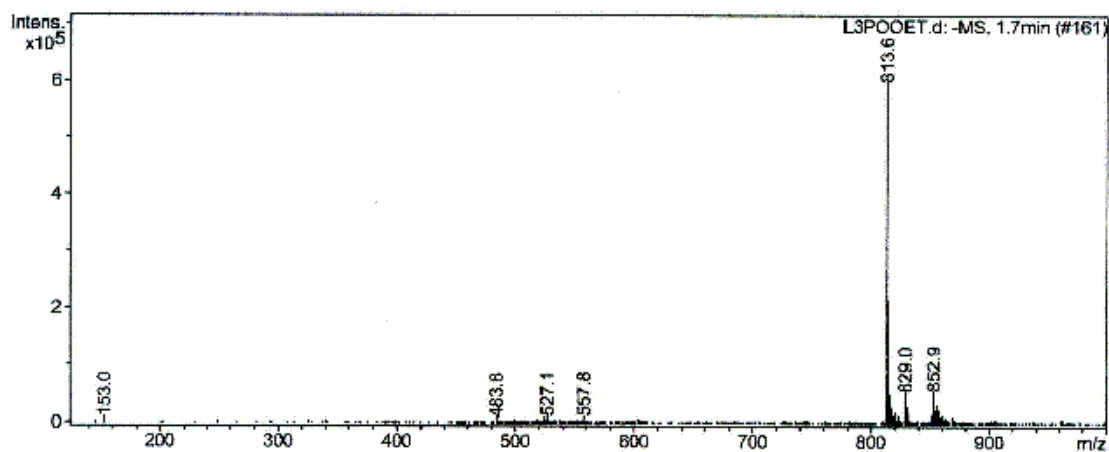


Fig. A19. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (19).

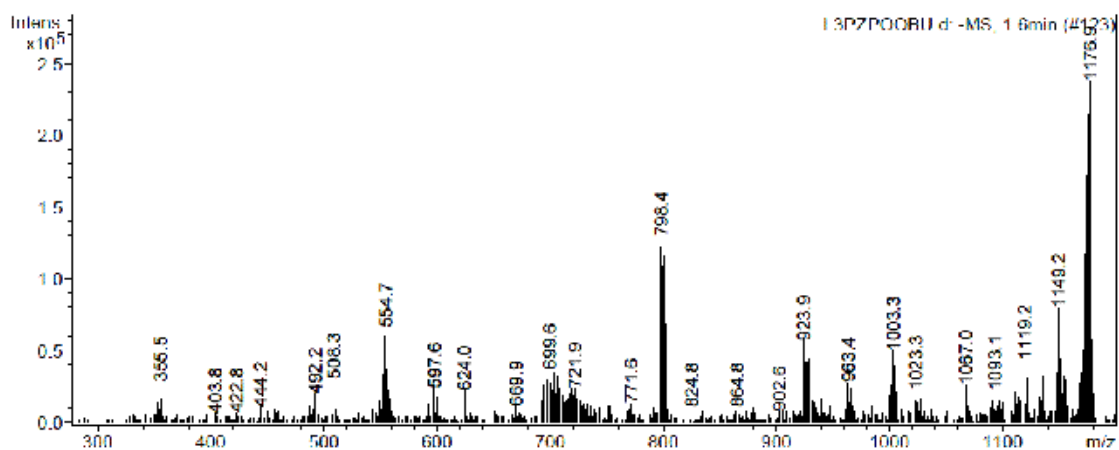


Fig. A20. Espectro de masas de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2((\text{BuO})_2\text{PO}_2)][(\text{BuO})_2\text{PO}_2]$  (20).

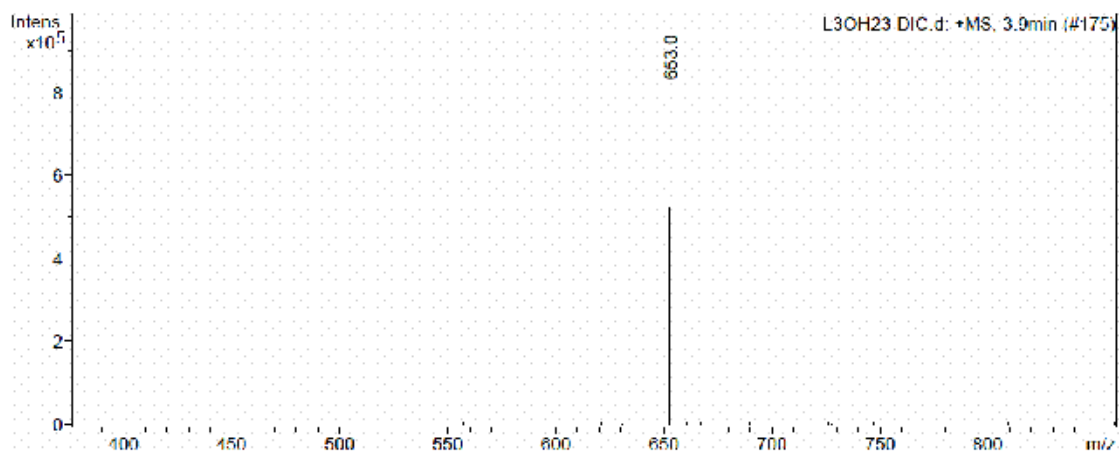
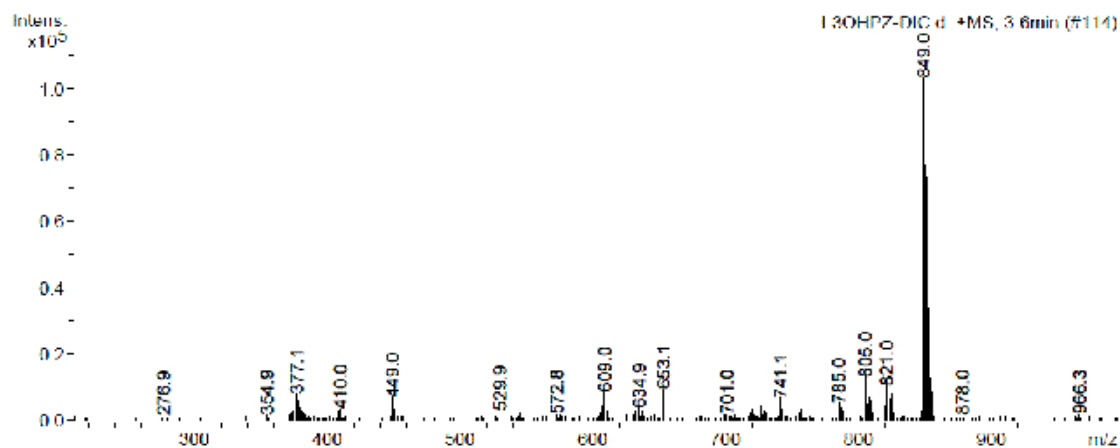
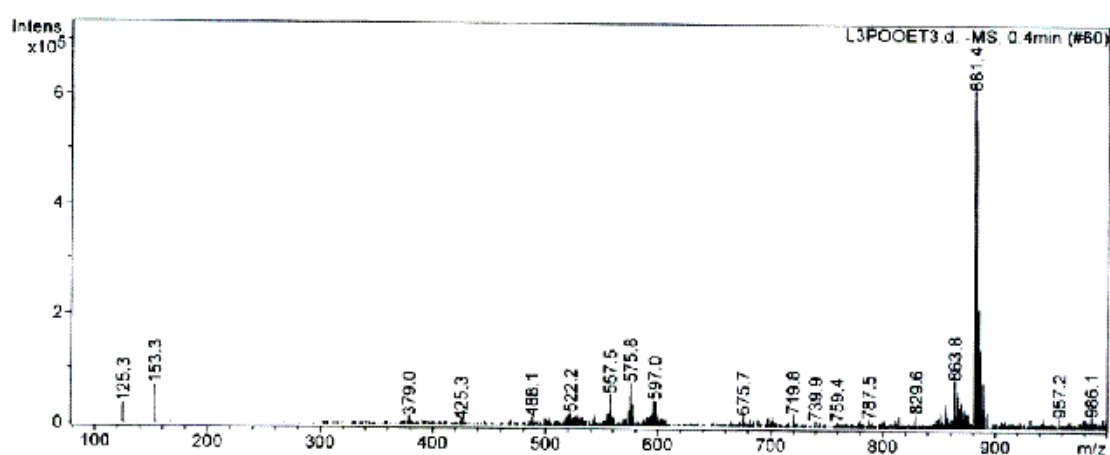
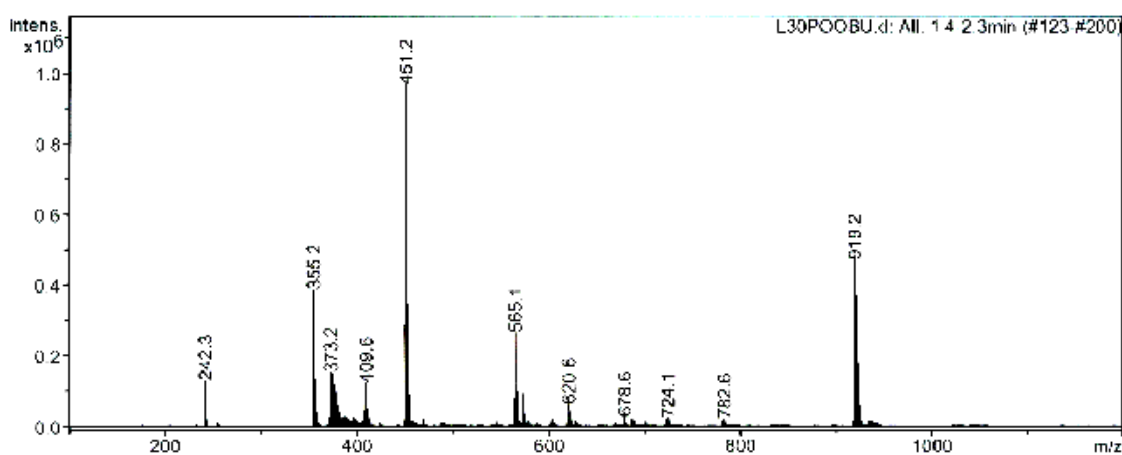


Fig. A21. Espectro de masas de  $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)_2]$  (21).

Fig. A22. Espectro de masas de  $[(Tp^*Ni)_2(\mu\text{-pz}^*)(\mu\text{-OH})]$  (22).Fig. A23. Espectro de masas de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH)_2][(EtO)_2PO_2]$  (23).Fig. A24. Espectro de masas de  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][(BuO)_2PO_2] \cdot 0.5 H_2O$  (24).

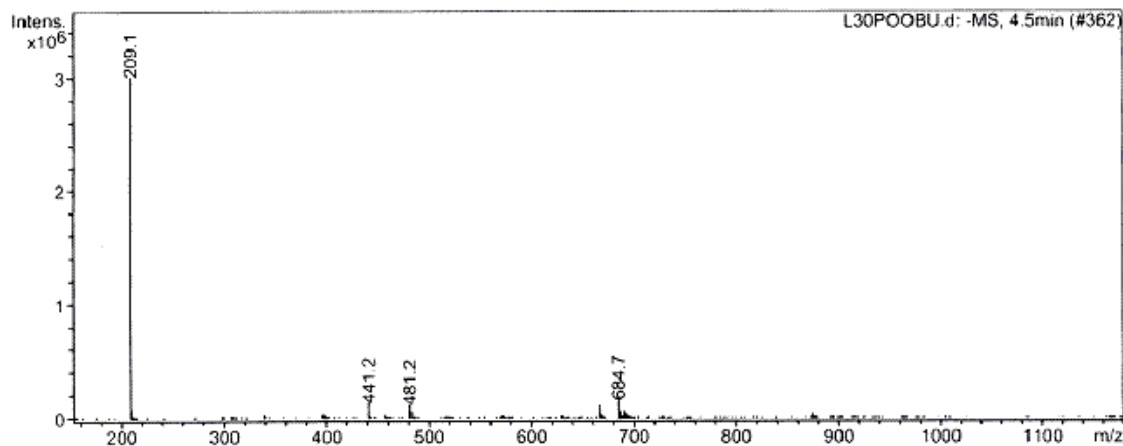


Fig. A24. Espectro de masas de [Tp\*Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][(BuO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]·0.5 H<sub>2</sub>O (24).

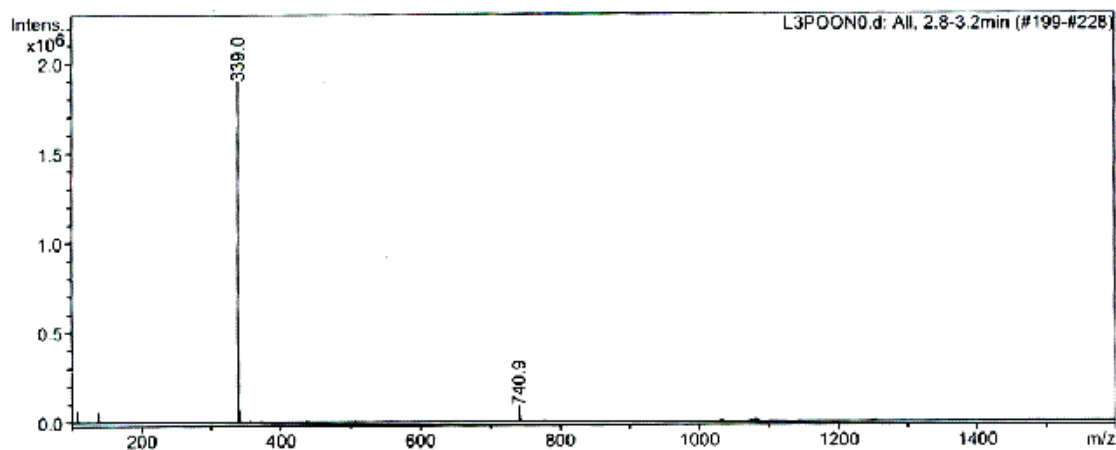


Fig. A25a. Espectro de masas de [Tp\*Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][(p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>] (25).

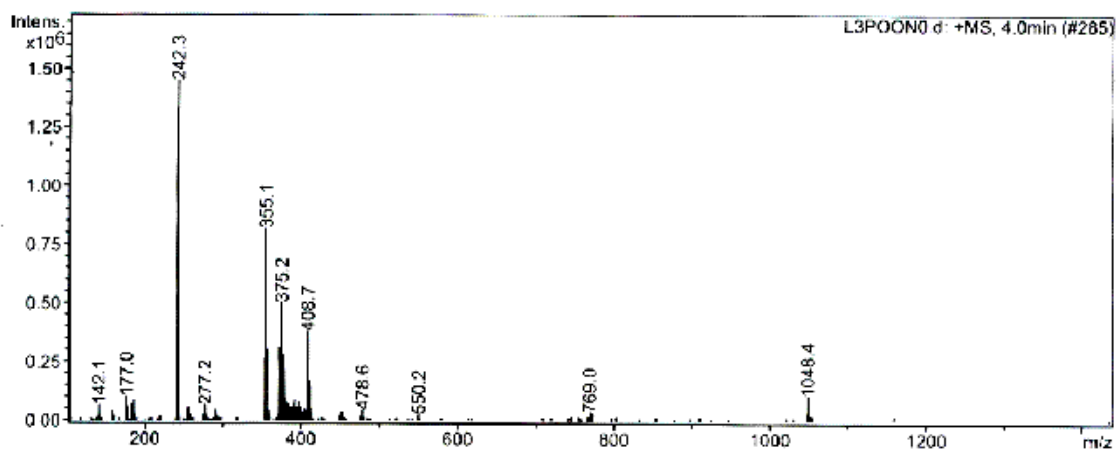


Fig. A25b. Espectro de masas de [Tp\*Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][(p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>] (25).

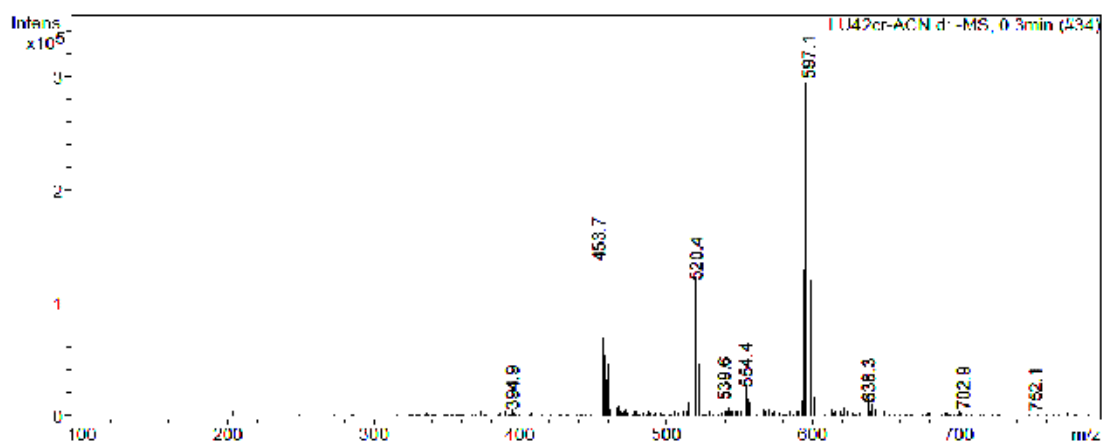


Fig. A26. Espectro de masas de [Tp\*Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Me<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]·[Me<sub>2</sub>P(O)(OH)] (26).

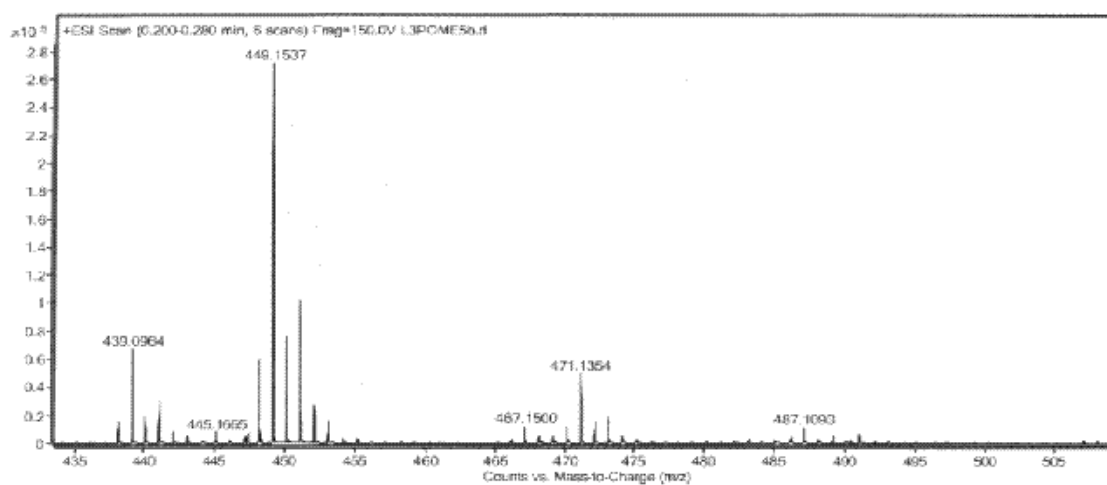


Fig. A27. Espectro de masas de [Tp\*Ni(OH)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)] (27).

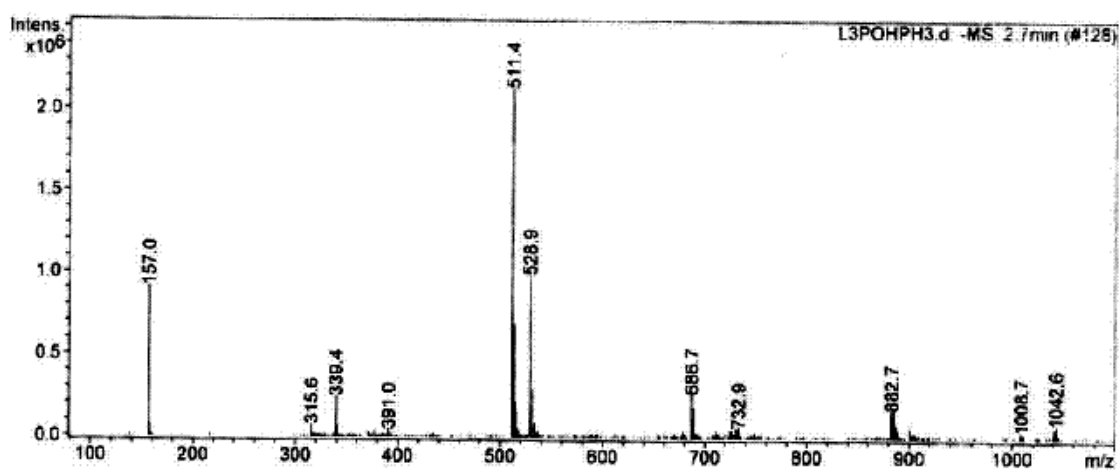
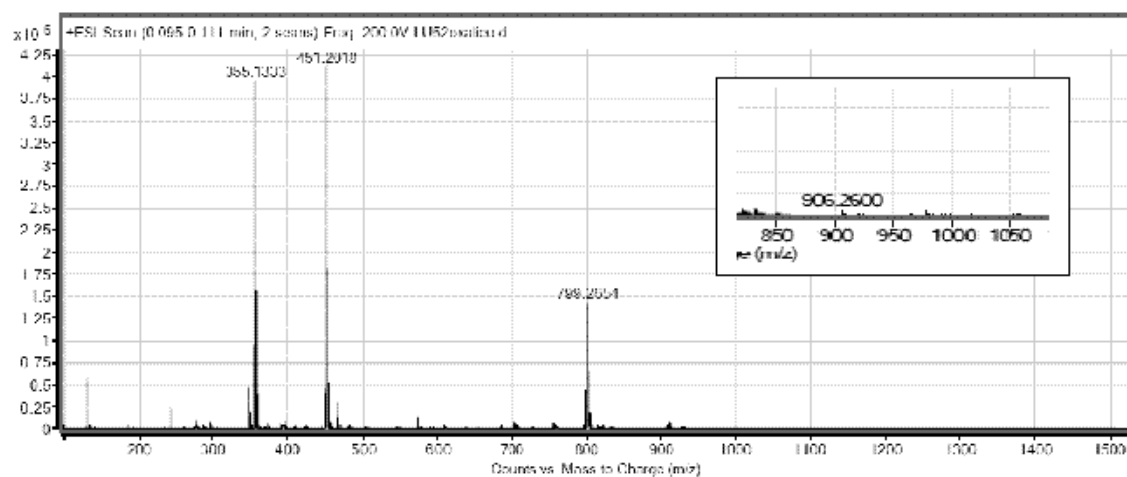
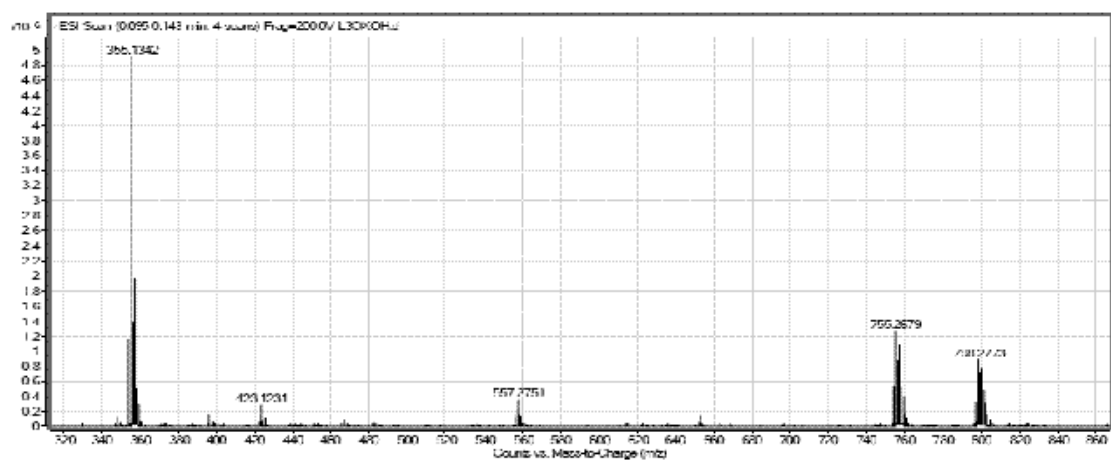
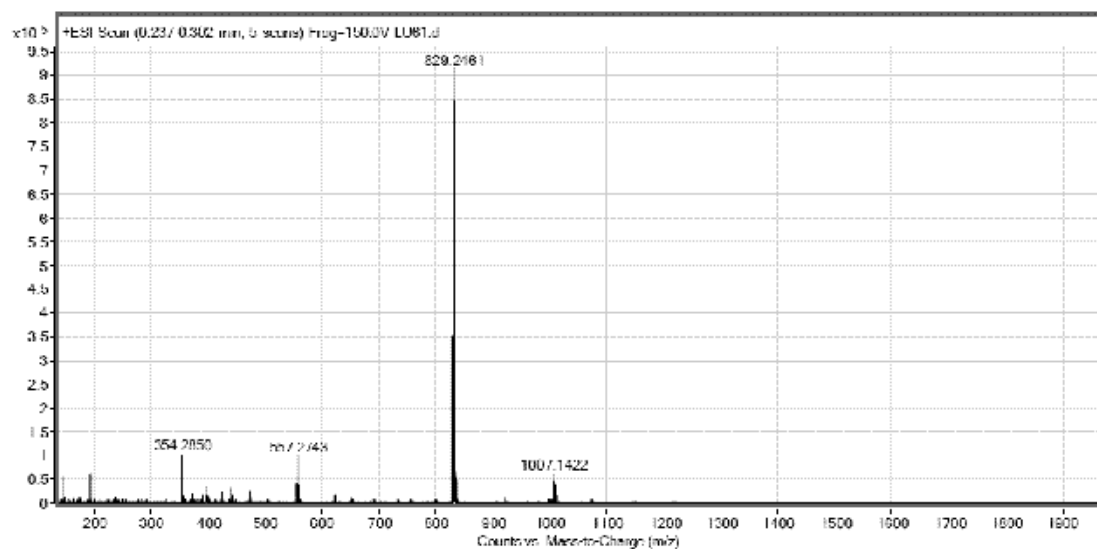


Fig. A28. Espectro de masas de [Tp\*Ni(Hpz\*)(OH)<sub>2</sub>][(Ph)PO<sub>2</sub>OH] (28).

Fig. A29. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-O_2C)_2]_2$  (29).Fig. A30. Espectro de masas de  $[(Tp^*)_2Ni_2(\mu-O_2C-OCNH)]$  (30).Fig. A31. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-SCNH)]_2$  (31).

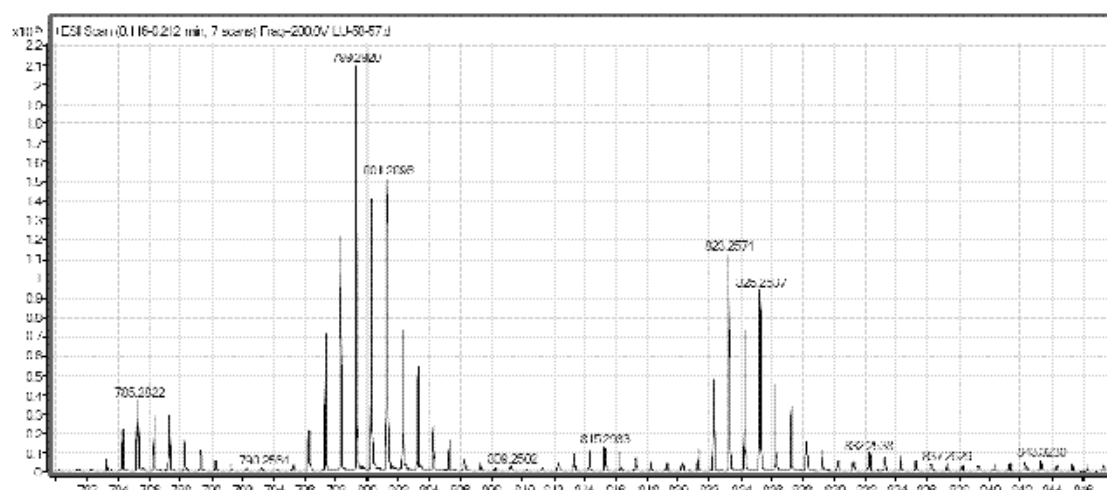


Fig. A32. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NHOC)_2]_2$  (32).

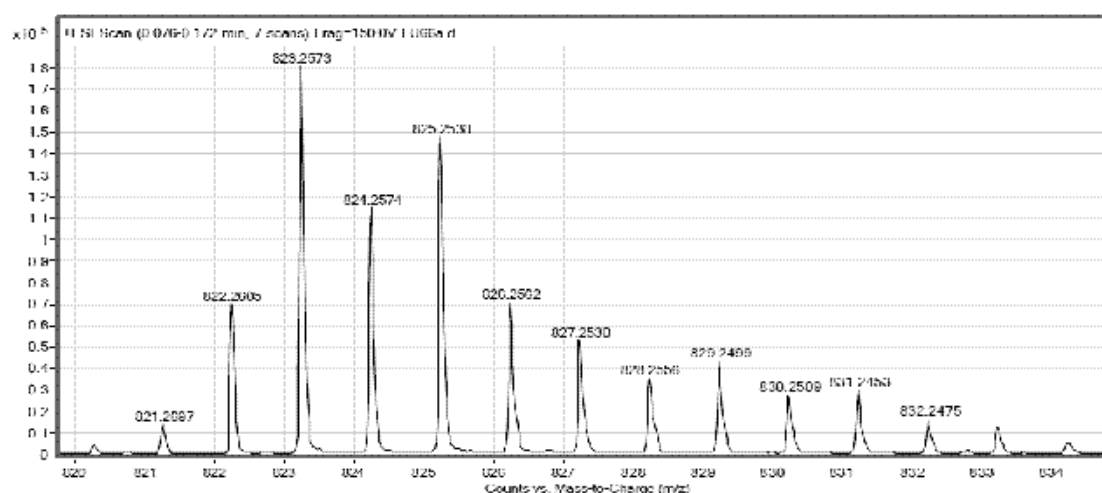


Fig. A33. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NMeOC)_2]_2$  (33).

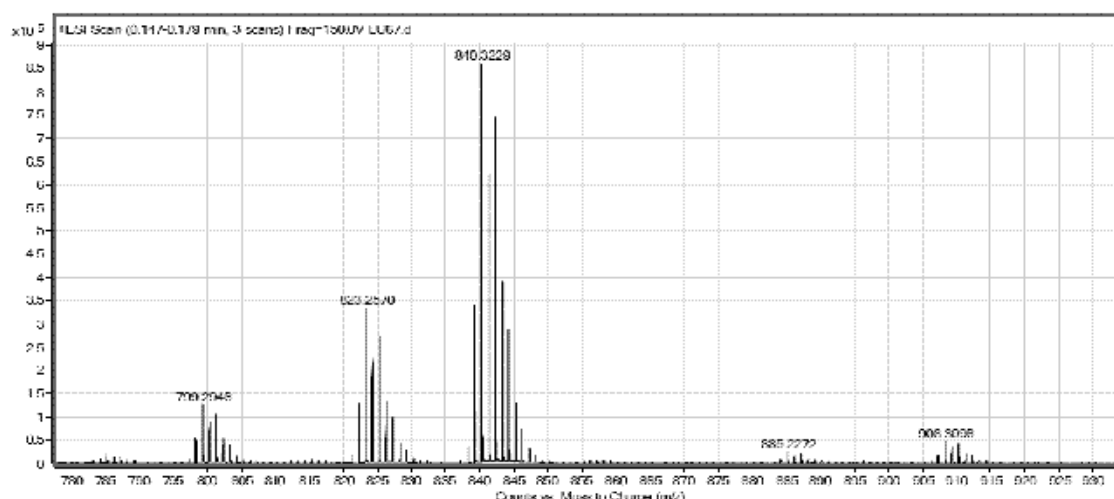
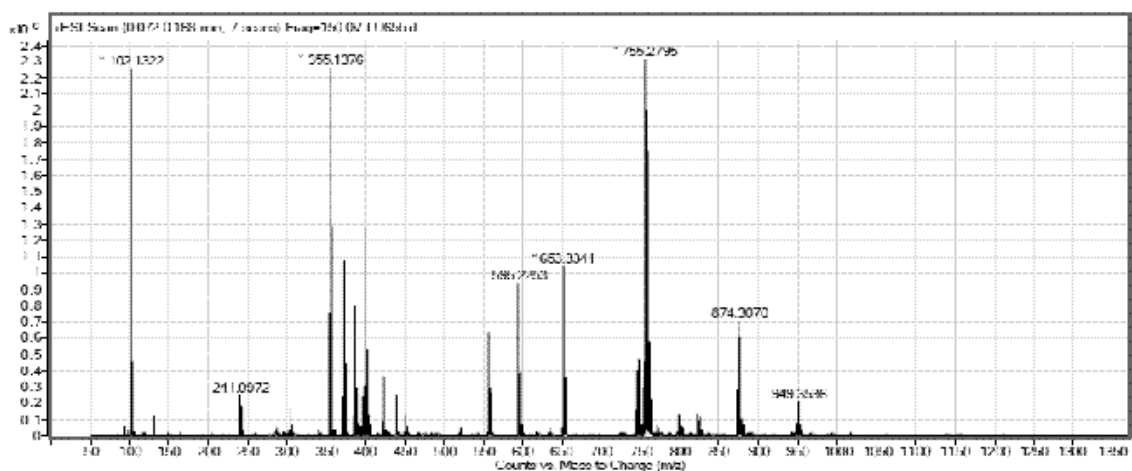
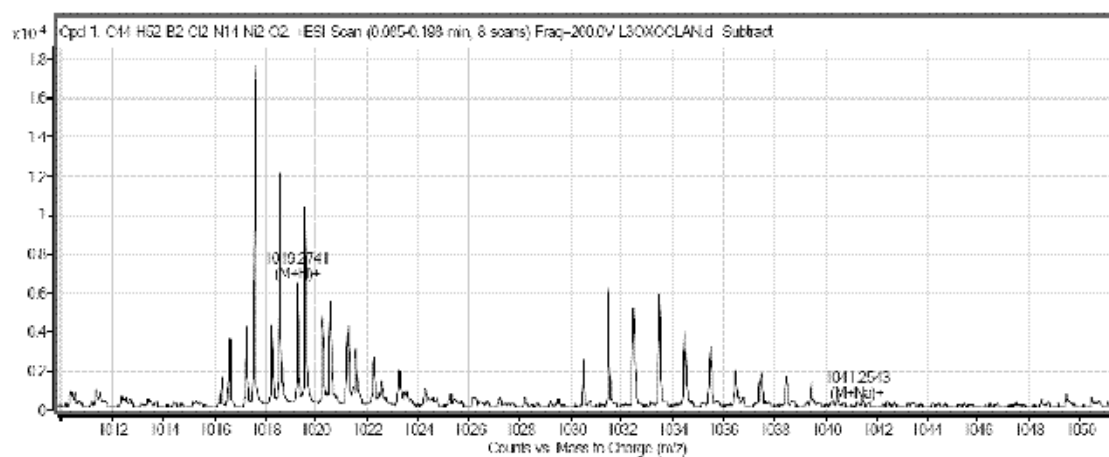
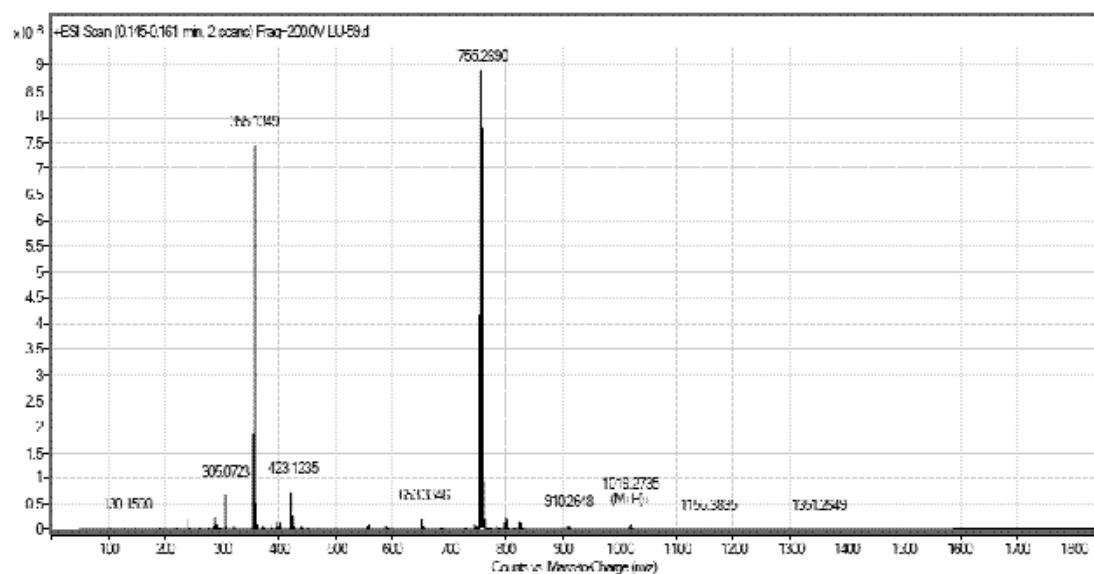


Fig. A34. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N^iPrOC)_2]_2$  (34).

Fig. A35. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NPhOC)_2]_2$  (35).Fig. A36. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-Cl-PhOC)_2]_2$  (36).Fig. A37. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]_2$  (37).

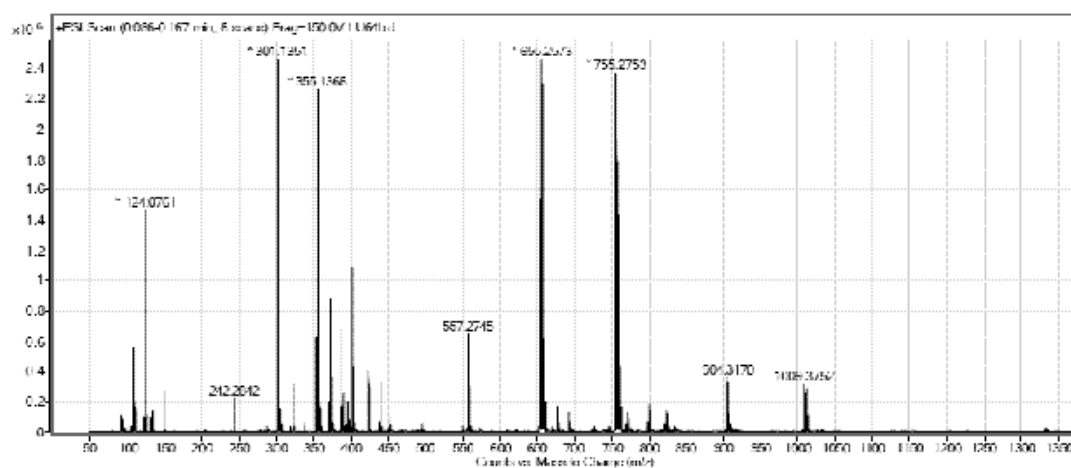


Fig. A38. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-OMe-PhOC)_2]_2$  (38).

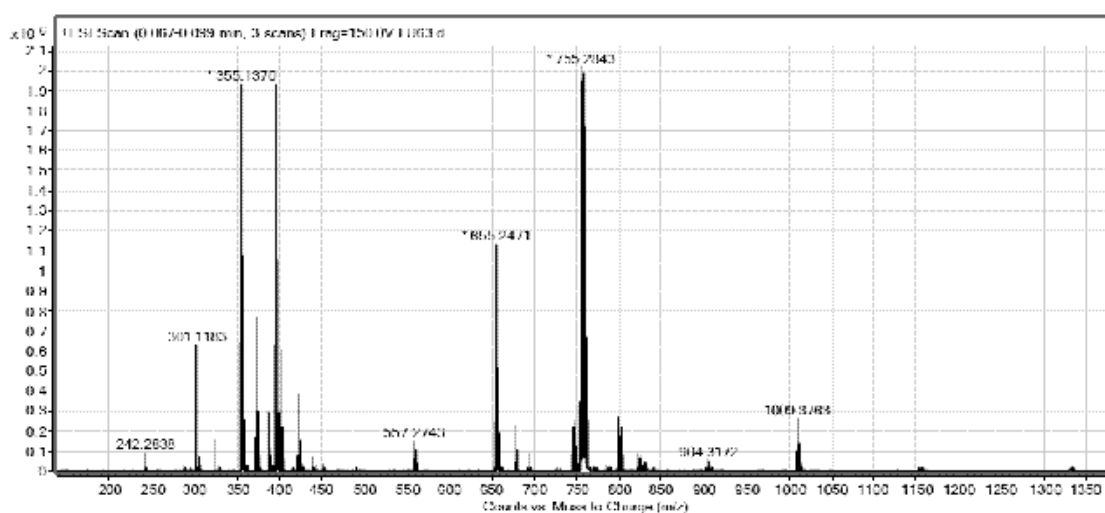


Fig. A39. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (39).

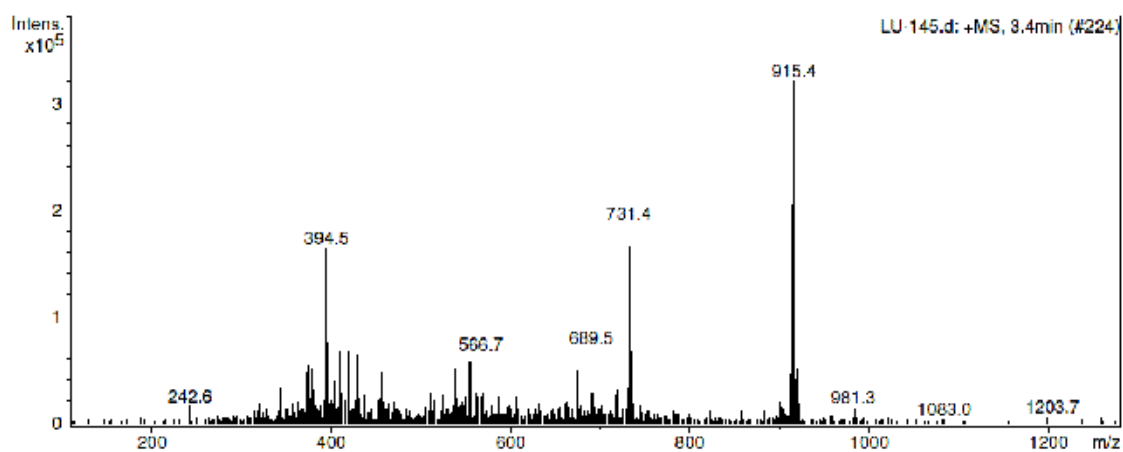
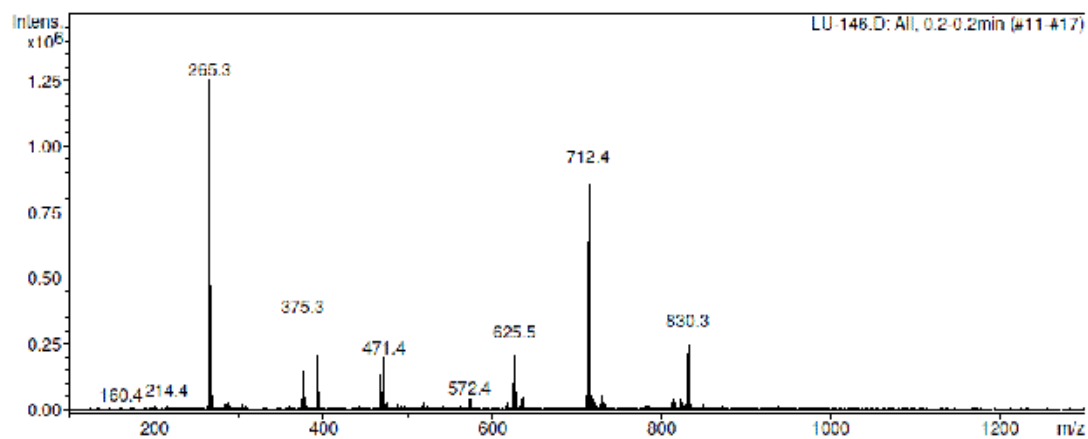
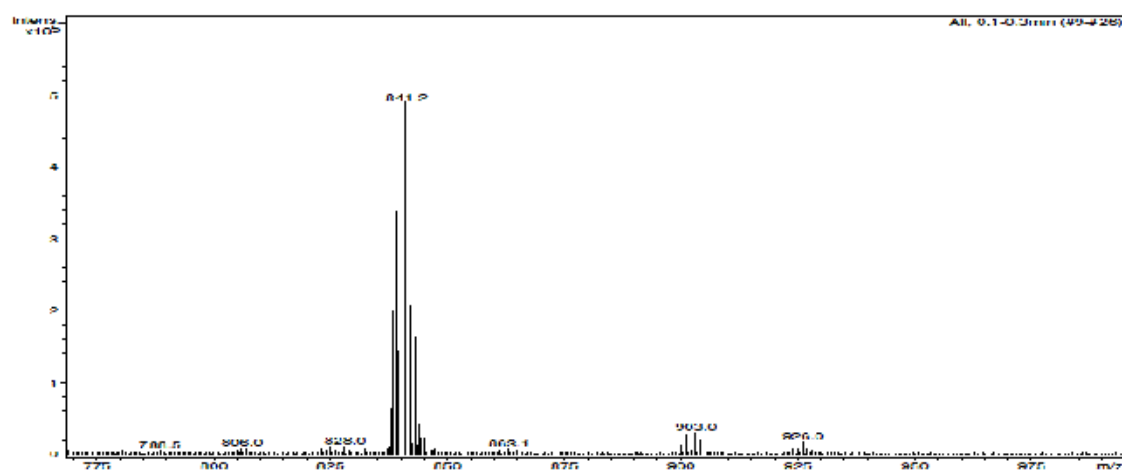
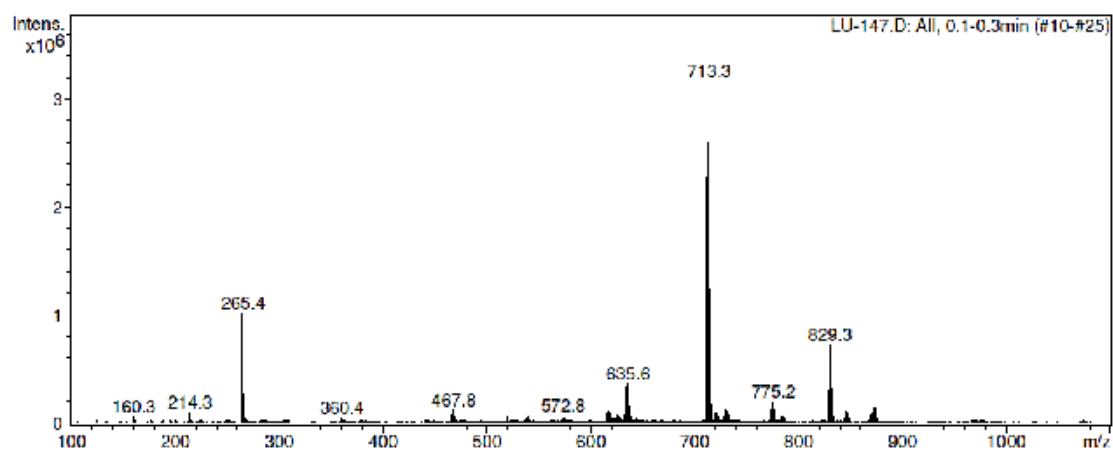
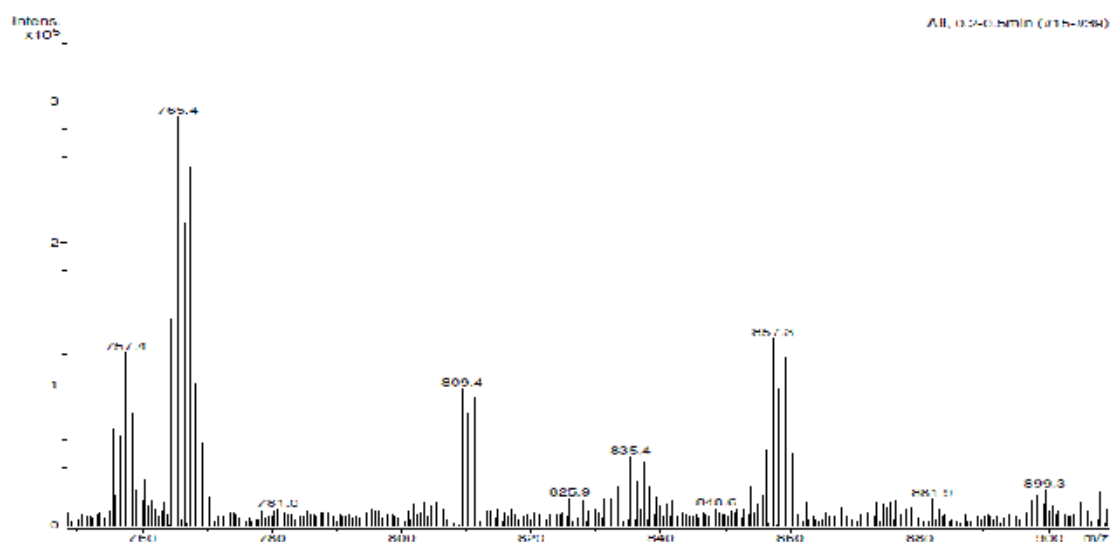
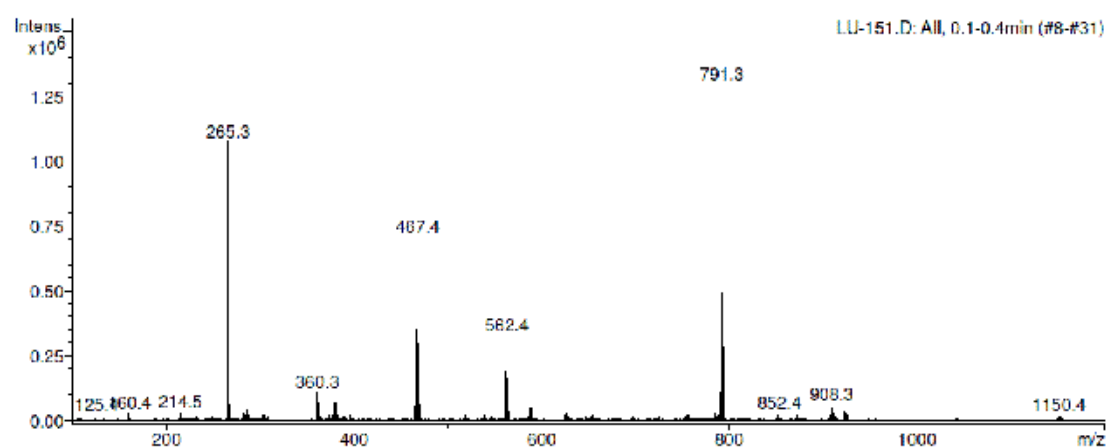
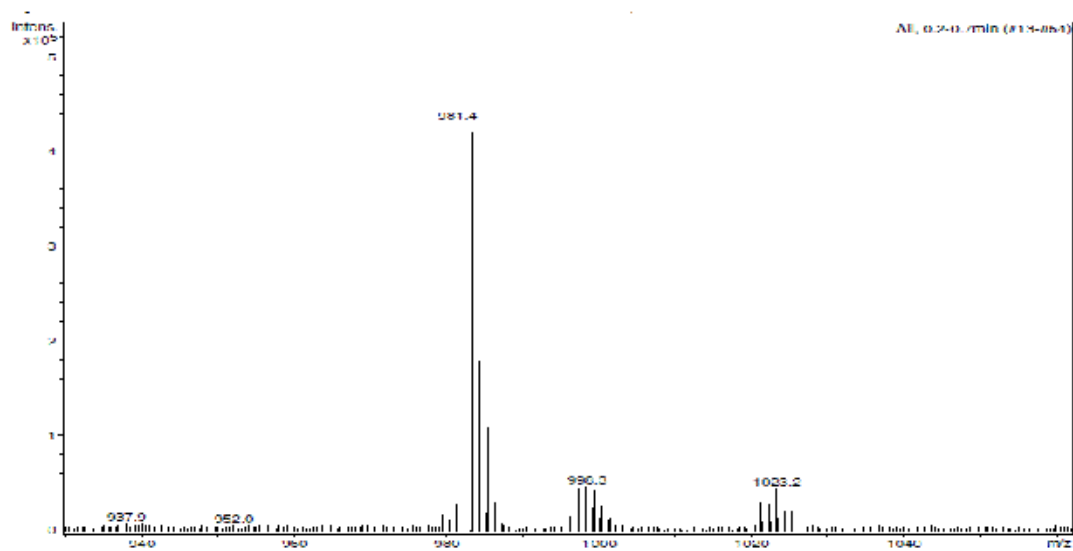


Fig. A40. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-O_2C)_2]_2$  (40).

Fig. A41. Espectro de masas de  $[(Tp^*)_2Cu_2(\mu-O_2C-OCNH)]$  (41).Fig. A42. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-SCNH)]_2$  (42).Fig. A43. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NHOC)_2]_2$  (43).

Fig. A44. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NMeOC)_2]_2$  (44).Fig. A45. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N^iPrOC)_2]_2$  (45).Fig. A46. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NPhOC)_2]_2$  (46).

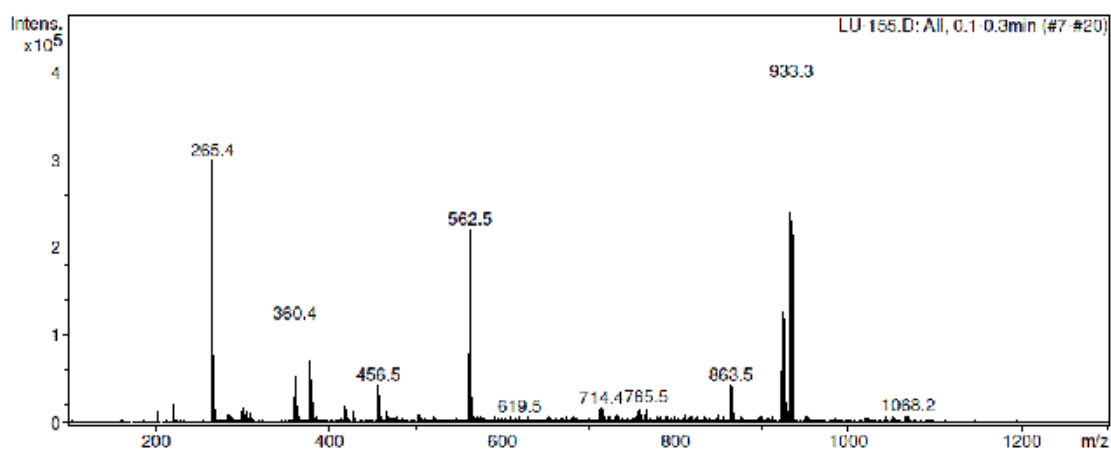


Fig. A47. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N-2-Cl-PhOC)_2]_2$  (47).

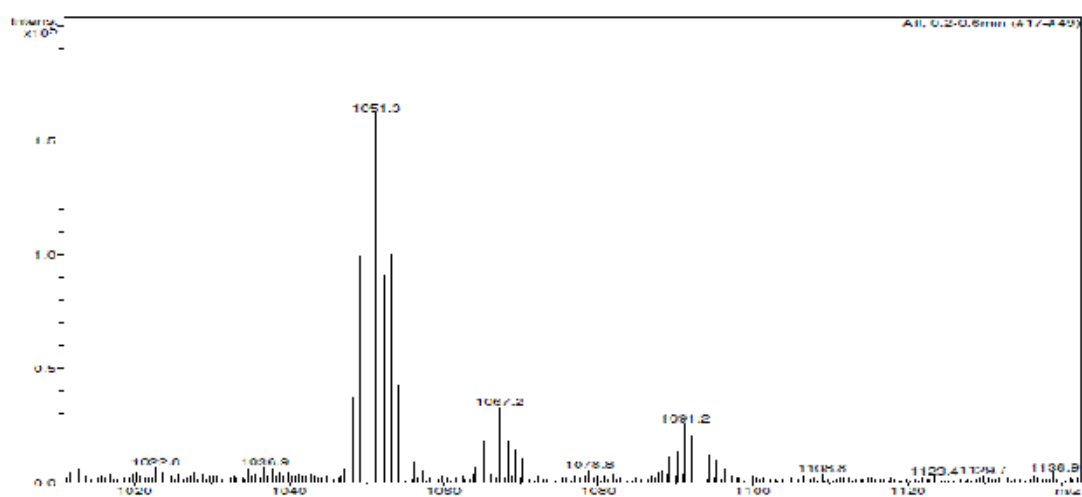


Fig. A48. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]_2$  (48).

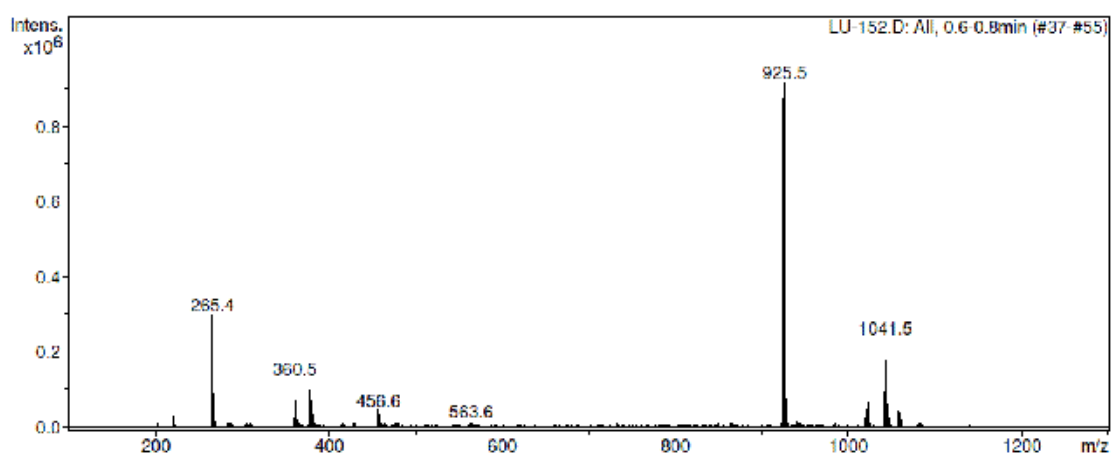


Fig. A49. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N-2-OMe-PhOC)_2]_2$  (49).

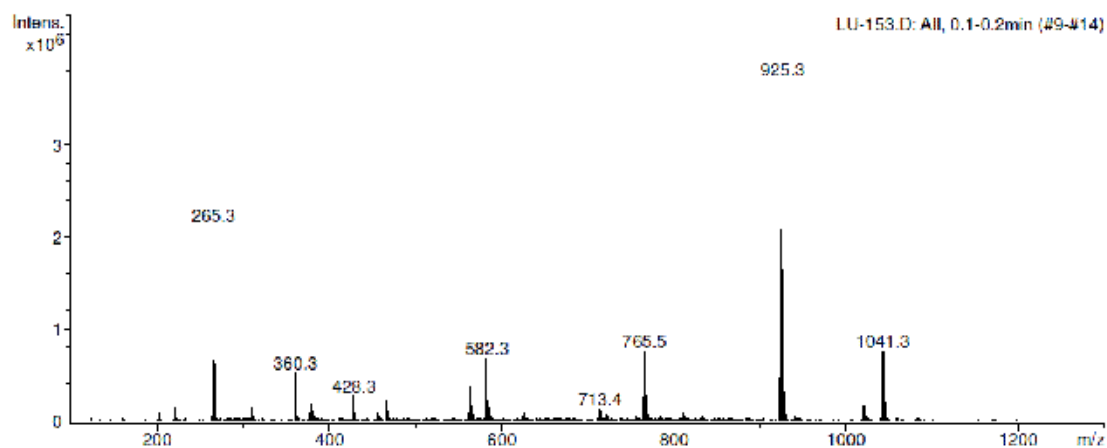


Fig. A50. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (50).

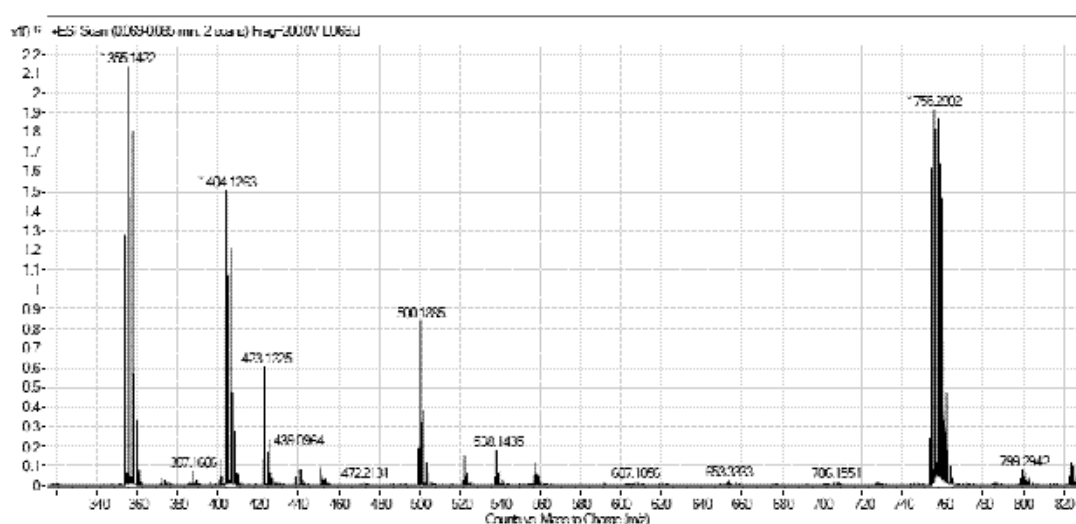


Fig. A51. Espectro de masas de  $[NiTp^*(8-hq)]$  (51).

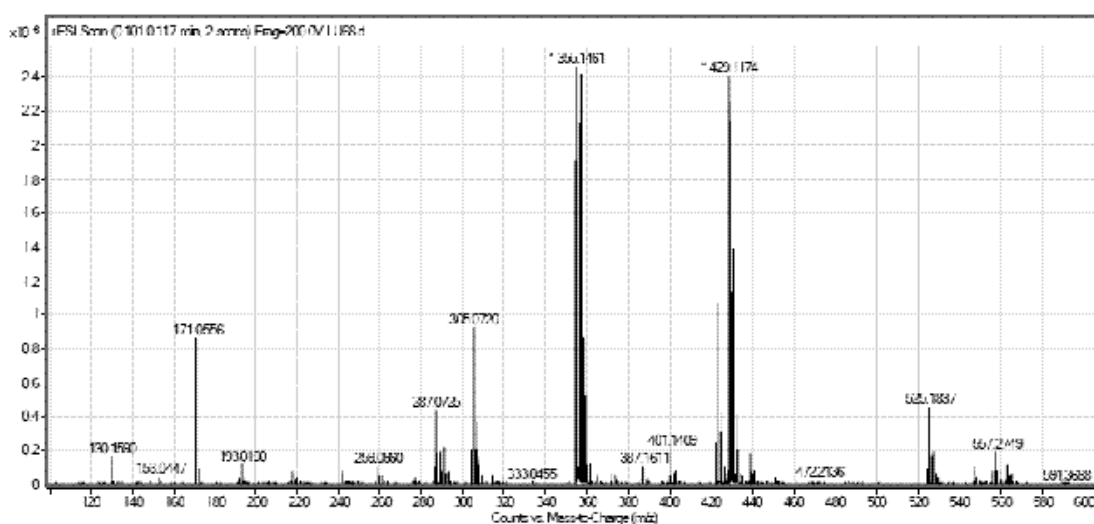


Fig. A52. Espectro de masas de  $[NiTp^*(N,O-2-CN-8-hq)]$  (52).

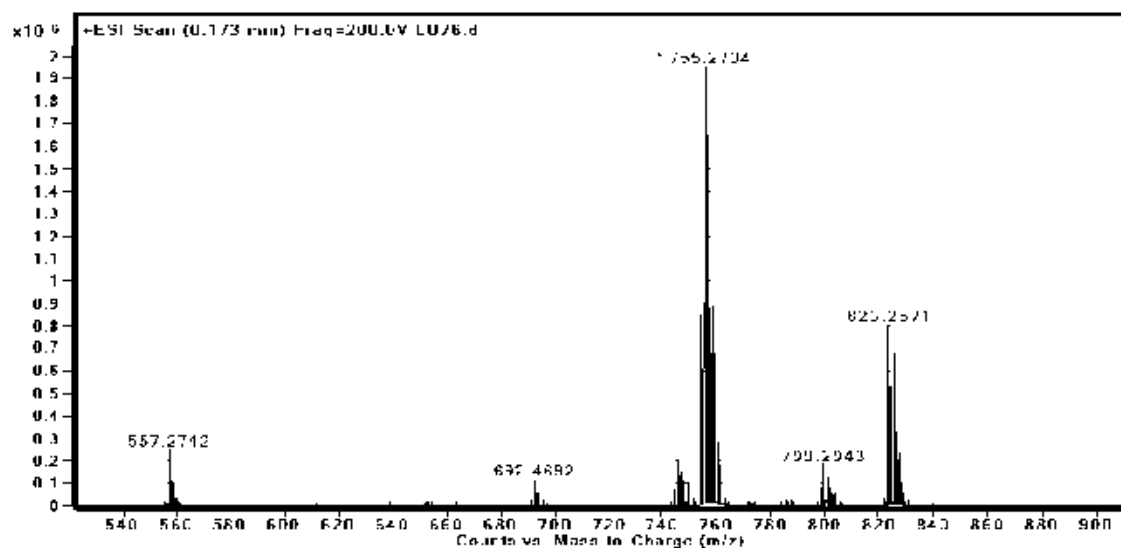


Fig. A53. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-2-Me-8-hq)] (53).

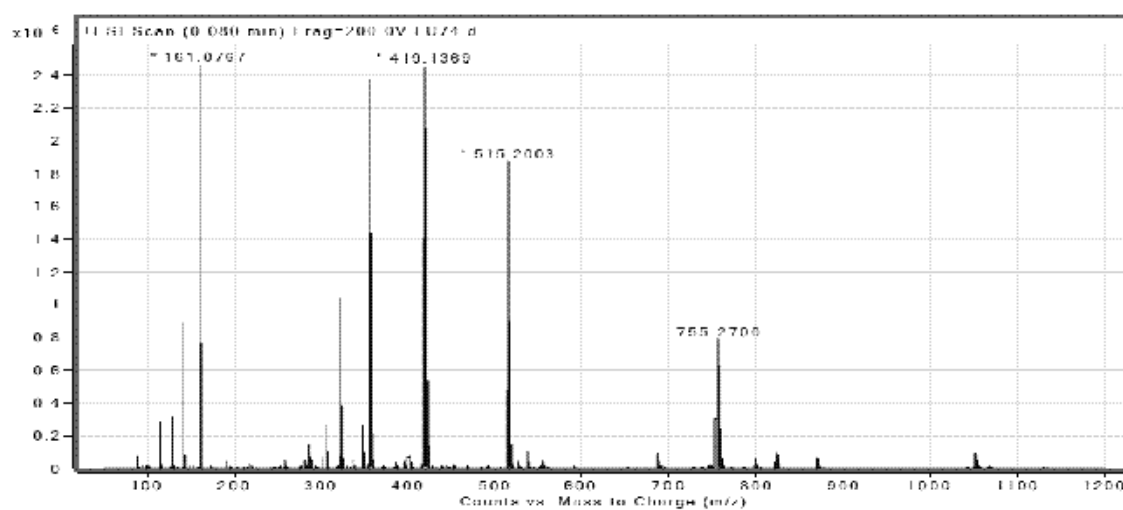


Fig. A54. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-2-NH<sub>2</sub>-8-hq)] (54).

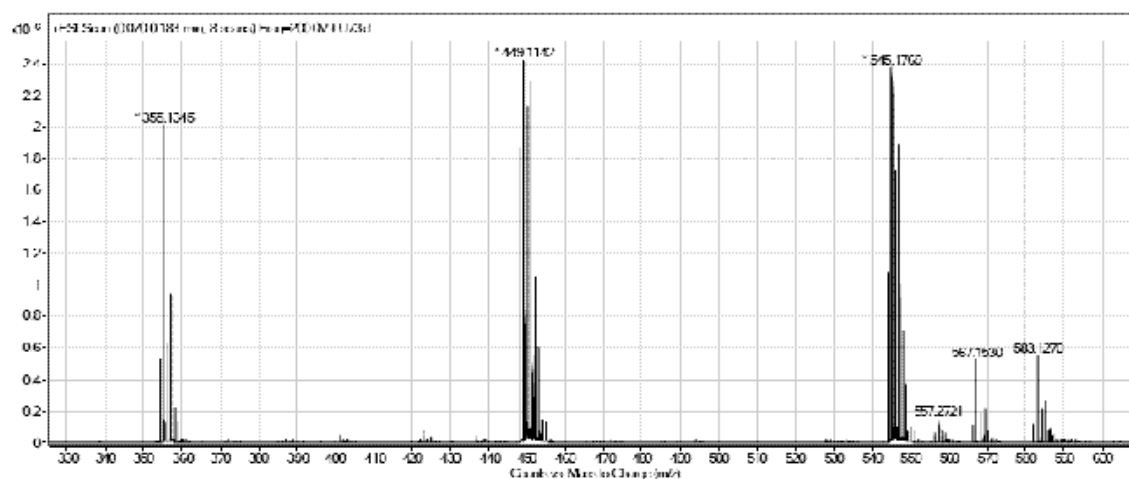


Fig. A55. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-5-NO<sub>2</sub>-8-hq)] (55).

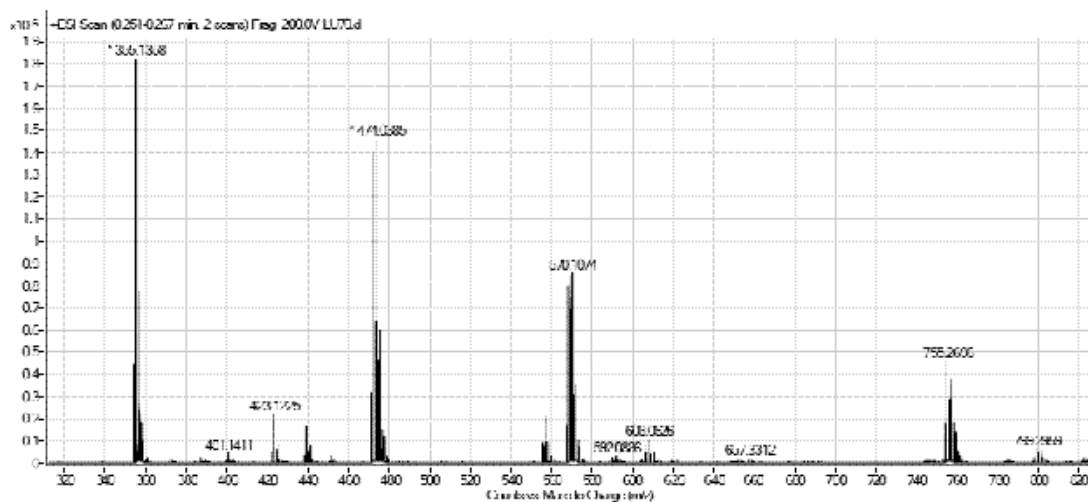


Fig. A56. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-5,7-Cl<sub>2</sub>-8-hq)] (56).

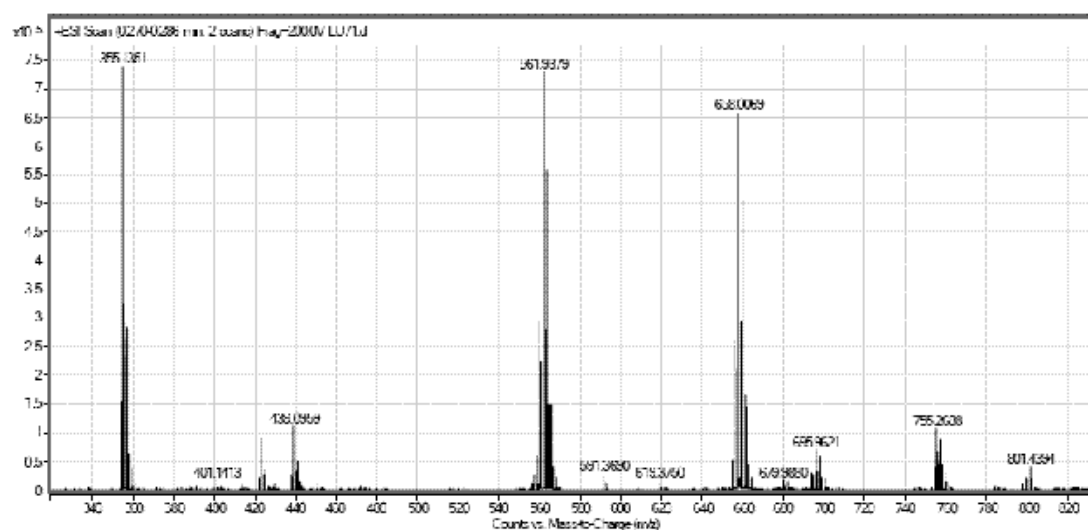


Fig. A57. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-5,7-Br<sub>2</sub>-8-hq)] (57).

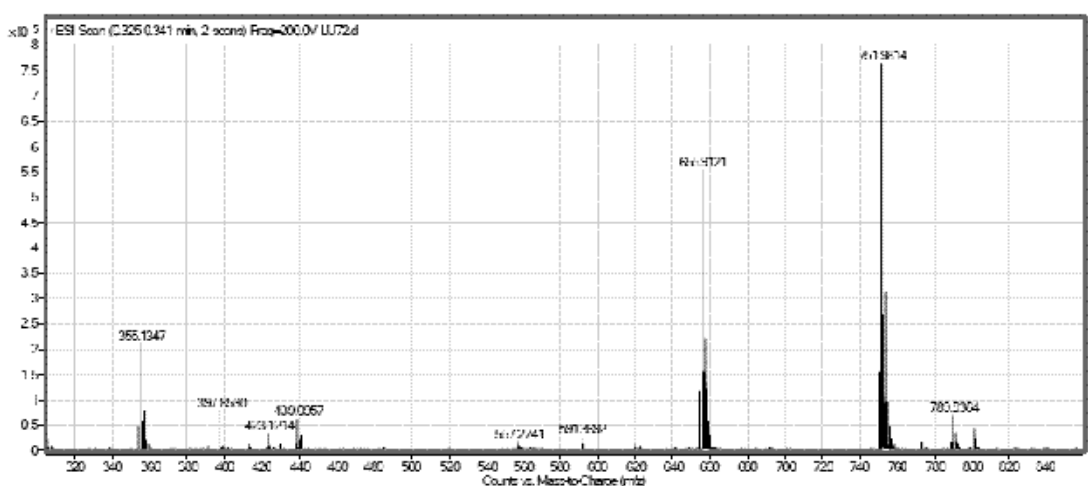


Fig. A58. Espectro de masas de [NiTp\*(N,O-5,7-I<sub>2</sub>-8-hq)] (58).

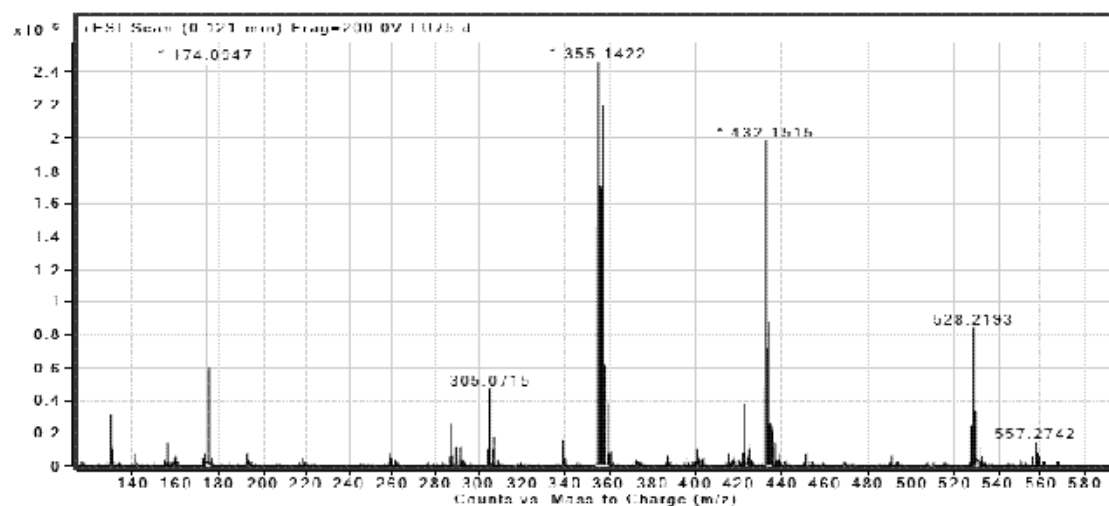


Fig. A59. Espectro de masas de  $[\text{NiTp}^+(\text{N,O-5,7-Me}_2\text{-8-hq})]$  (59).

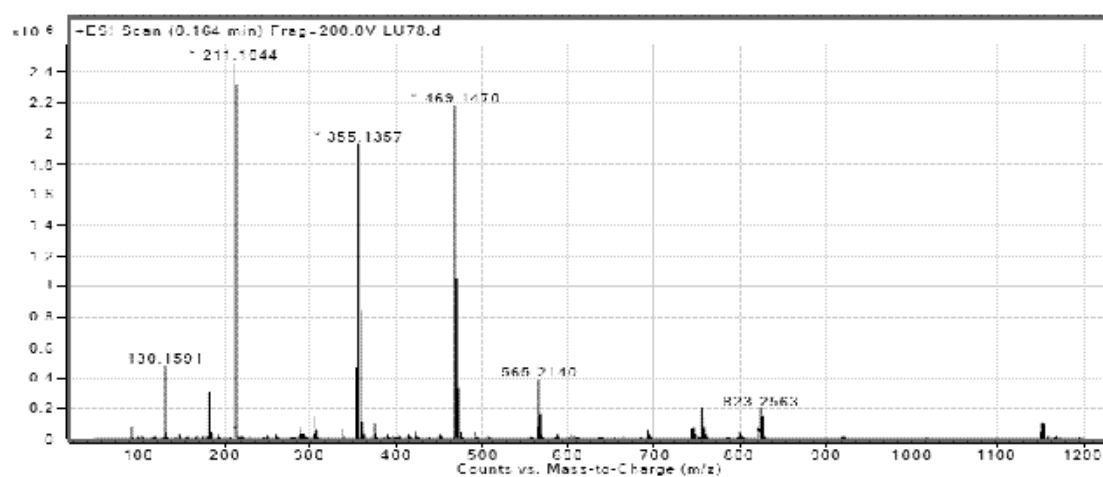


Fig. A60. Espectro de masas de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{BpNH})]$  (60).

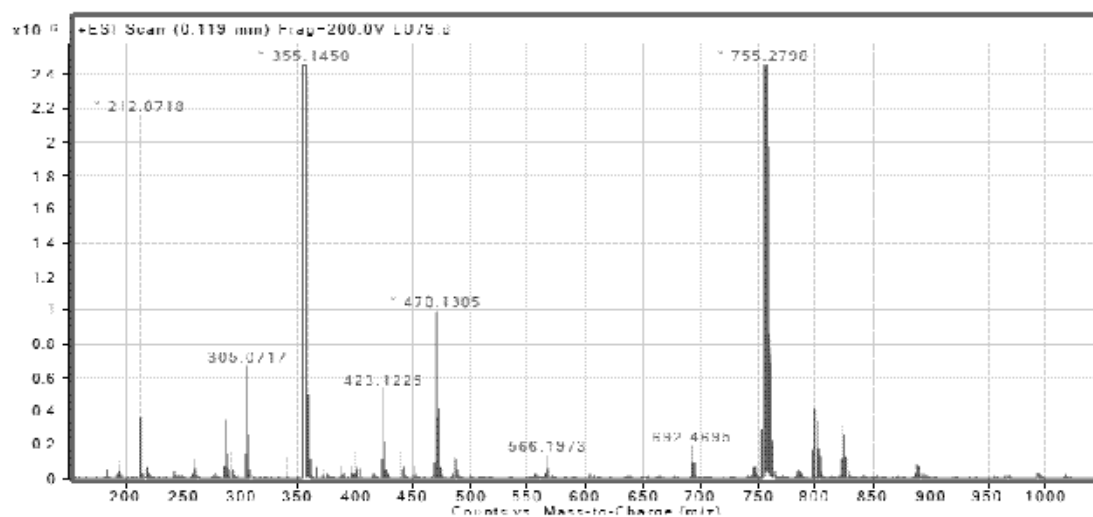
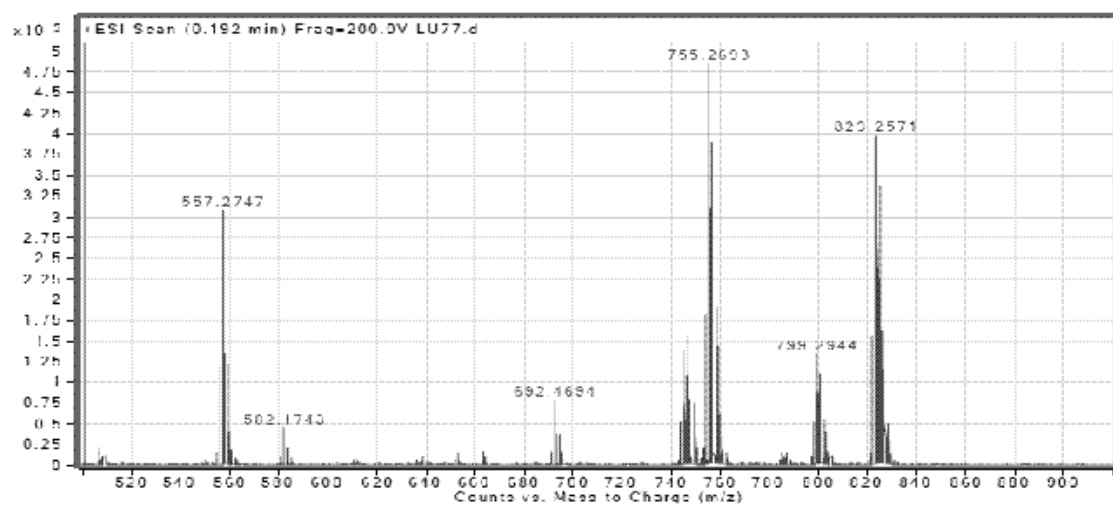
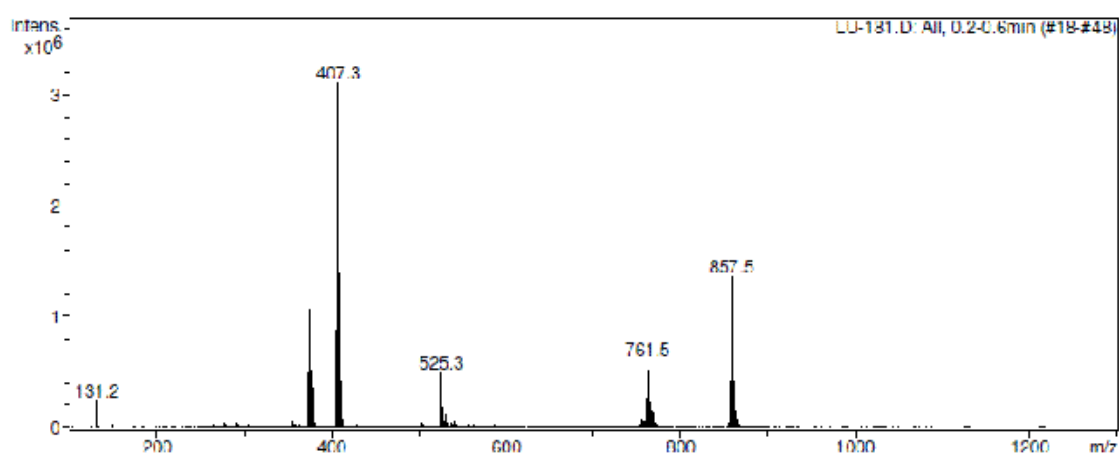
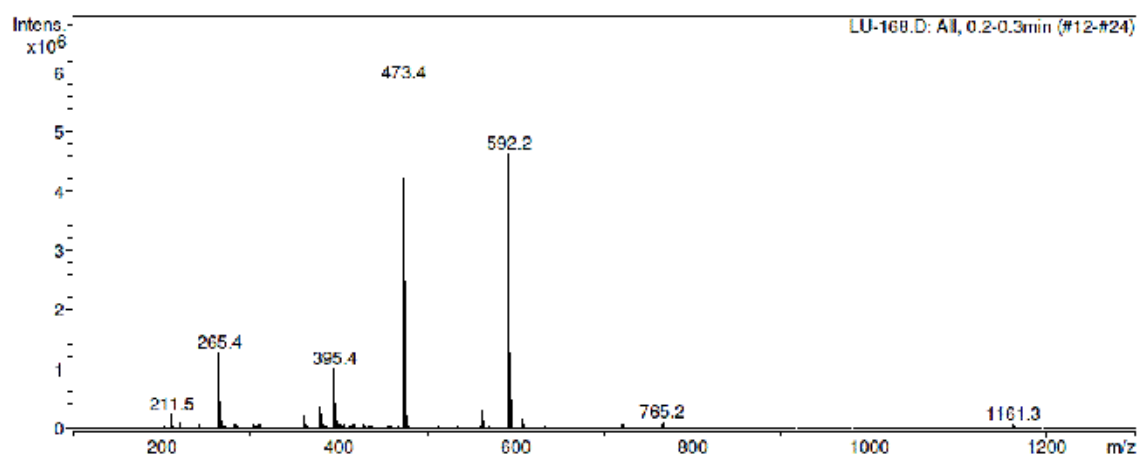


Fig. A61. Espectro de masas de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{BpO})]$  (61).

Fig. A62. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(BpS)]$  (62).Fig. A63. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Ni(Bm)]$  (63).Fig. A64. Espectro de masas de  $[(Tp^*)Cu(BpNH)]$  (64).

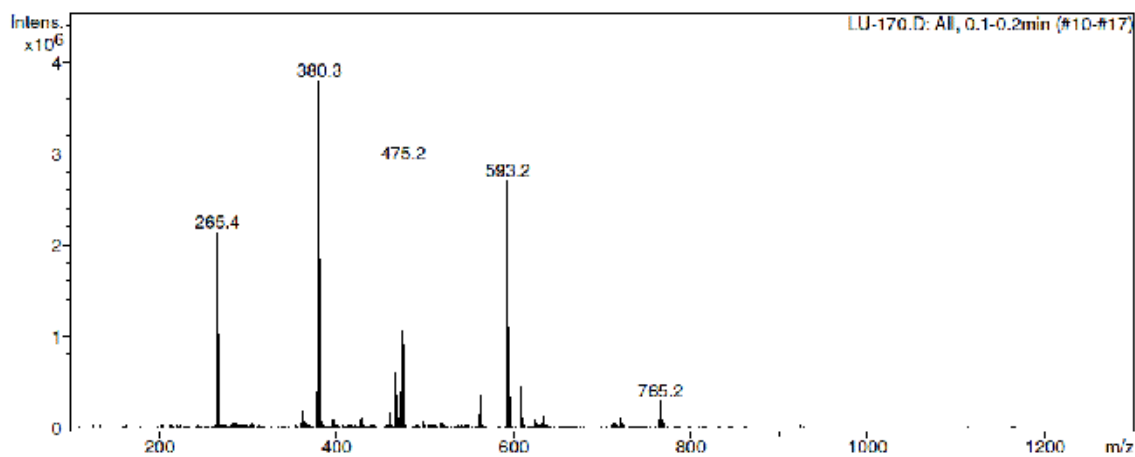


Fig. A65. Espectro de masas de [(Tp\*)Cu(BpO)] (65).

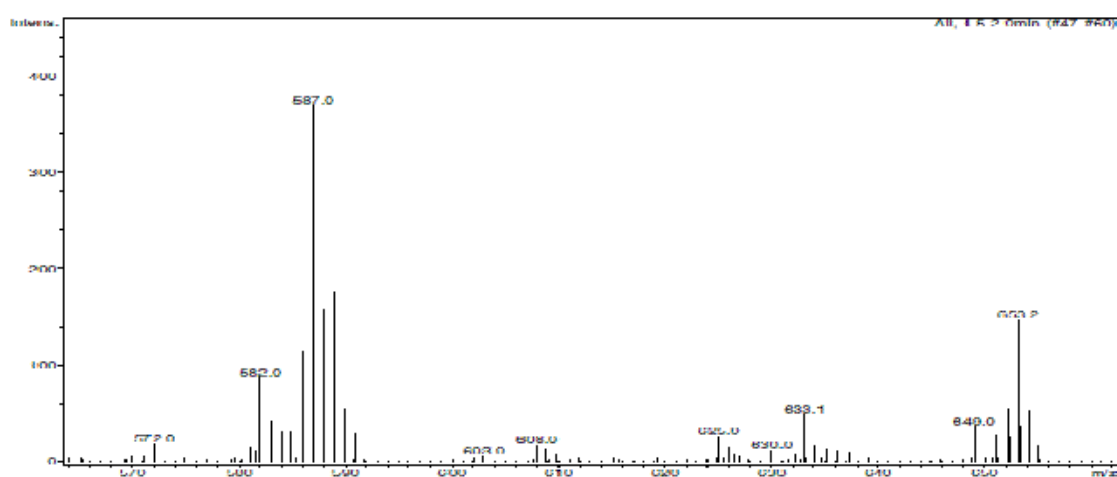


Fig. A66. Espectro de masas de [(Tp\*)Cu(BpS)] (66).

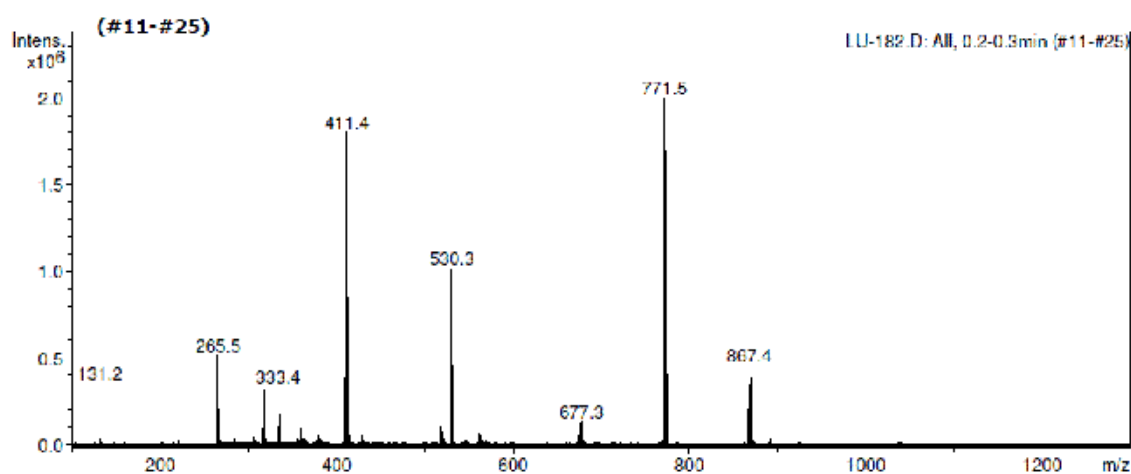


Fig. A67. Espectro de masas de [(Tp\*)Cu(Bm)] (67).



# **ANEXO B**

## **Espectros de IR**



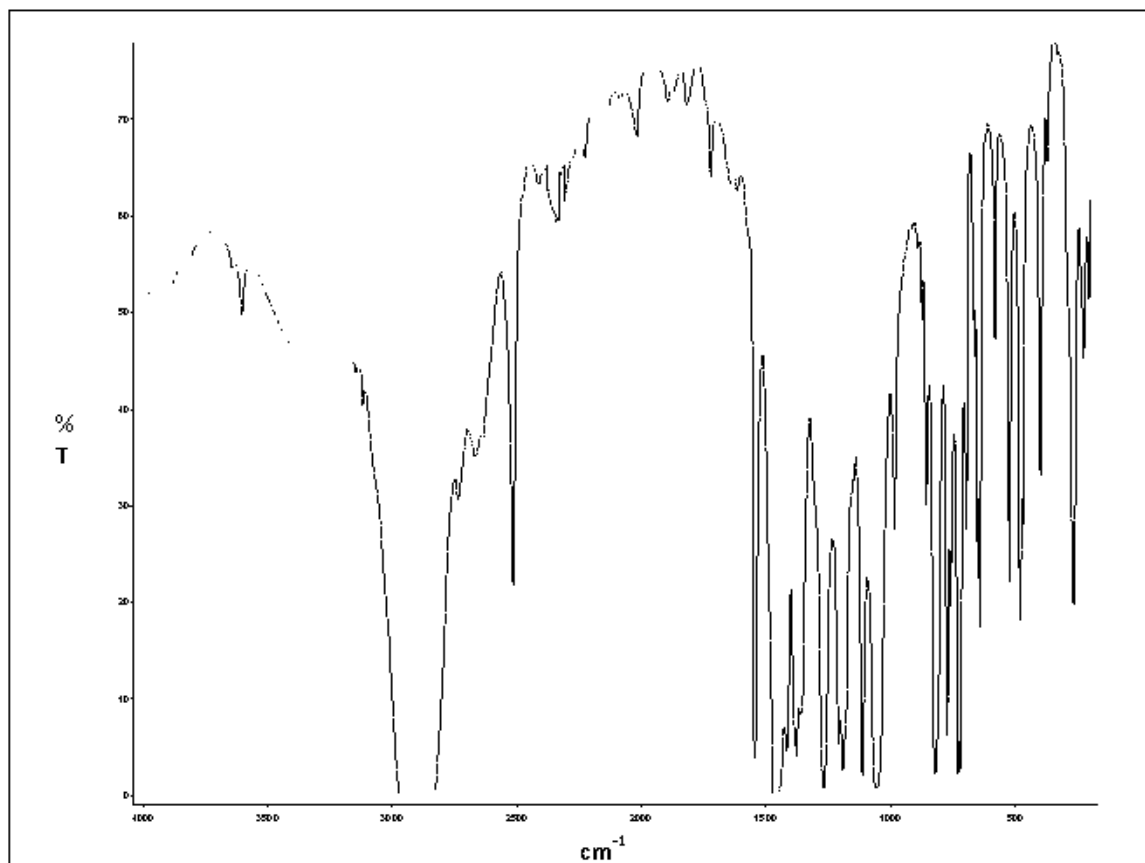


Fig. B1. Espectro DE INFRARROJO de [Tp<sup>+</sup>Ni(μ-O<sub>2</sub>P(OMe)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (1) en nújol.

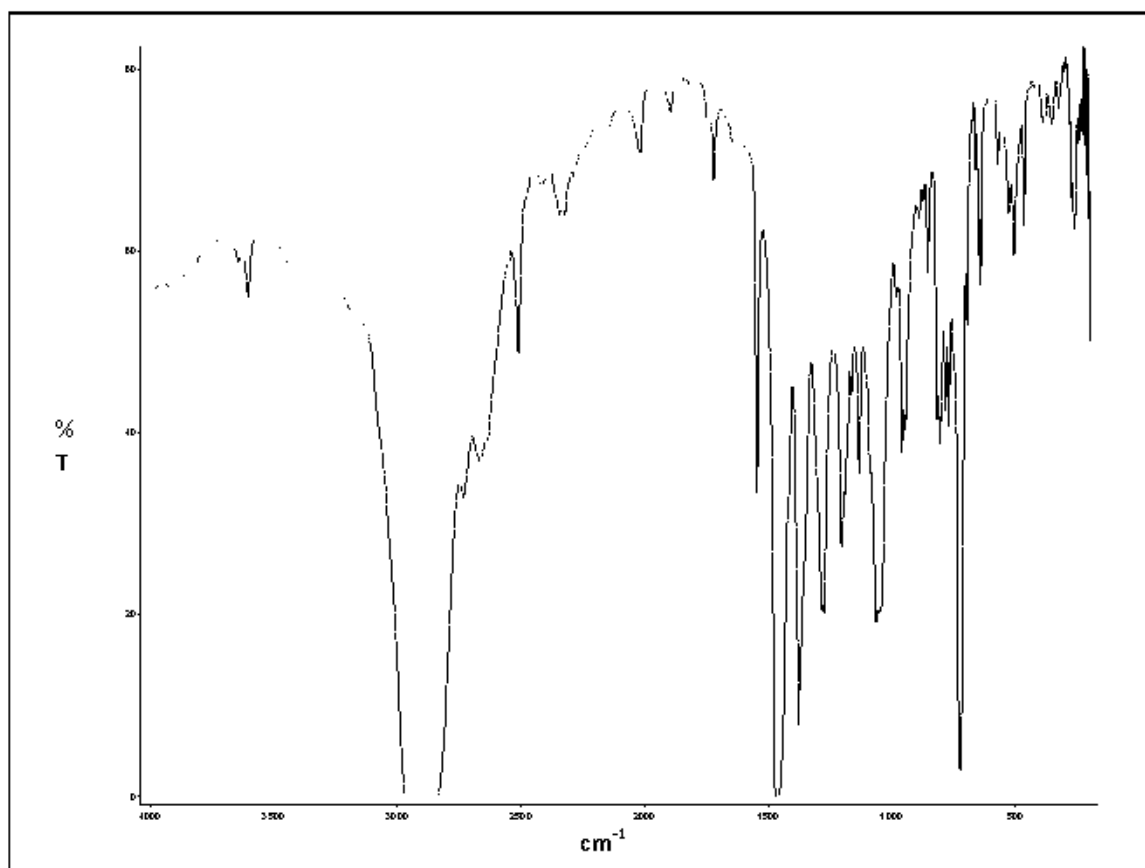


Fig. B2. Espectro IR de [Tp<sup>+</sup>Ni(μ-O<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (2) en nújol.

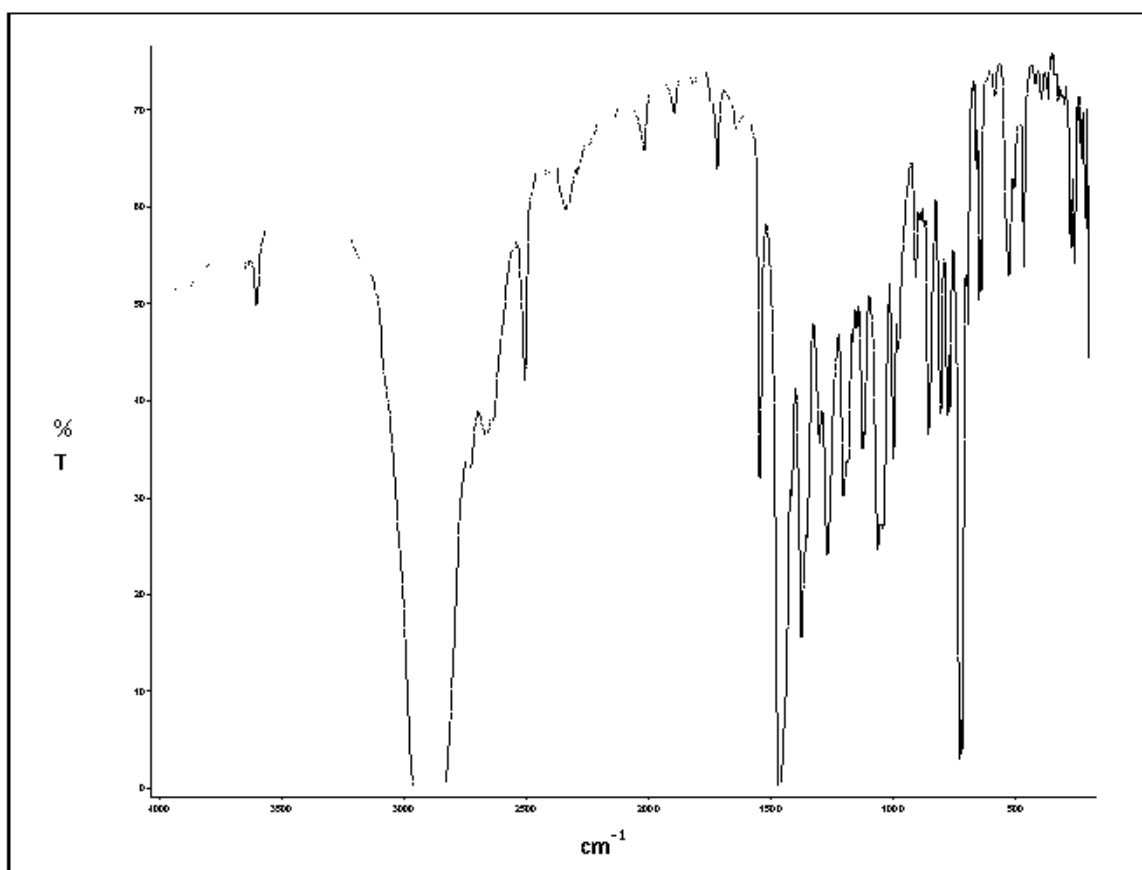


Fig. B3. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]$  (**3**) en nujol.

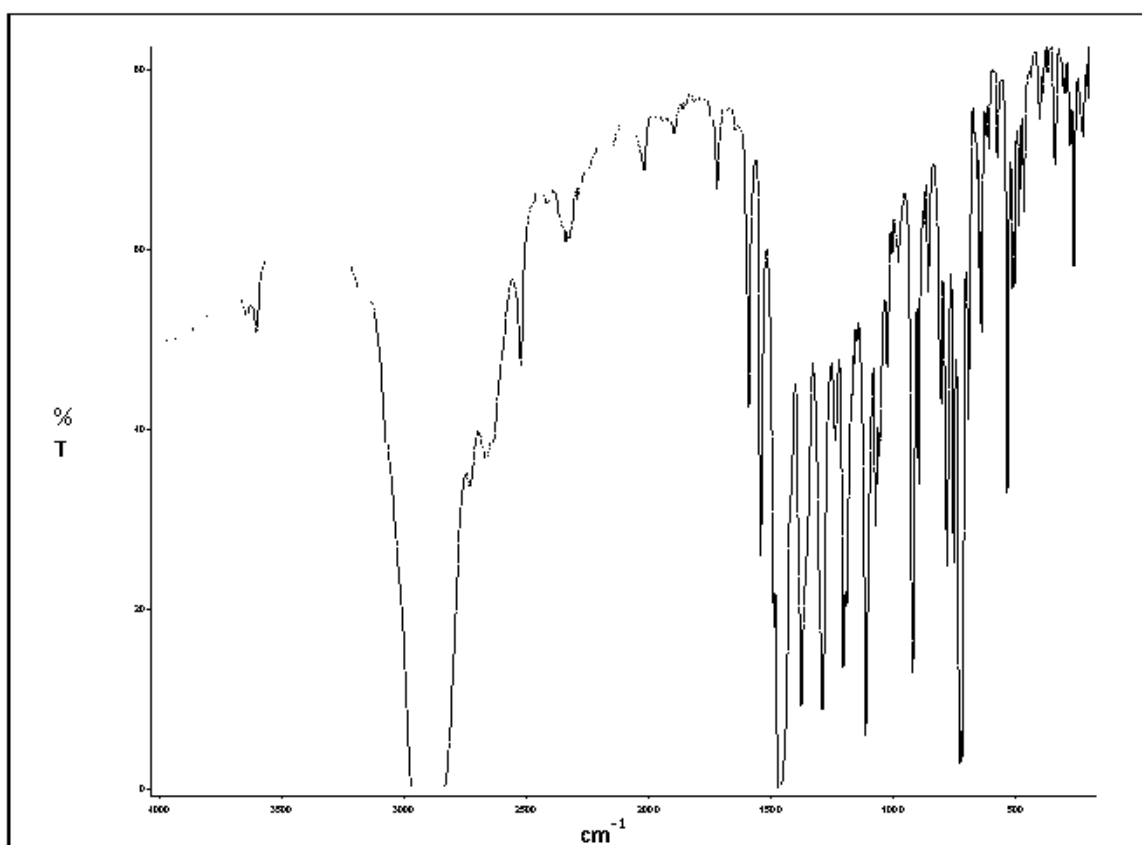


Fig. B4. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$  (**4**) en nujol.

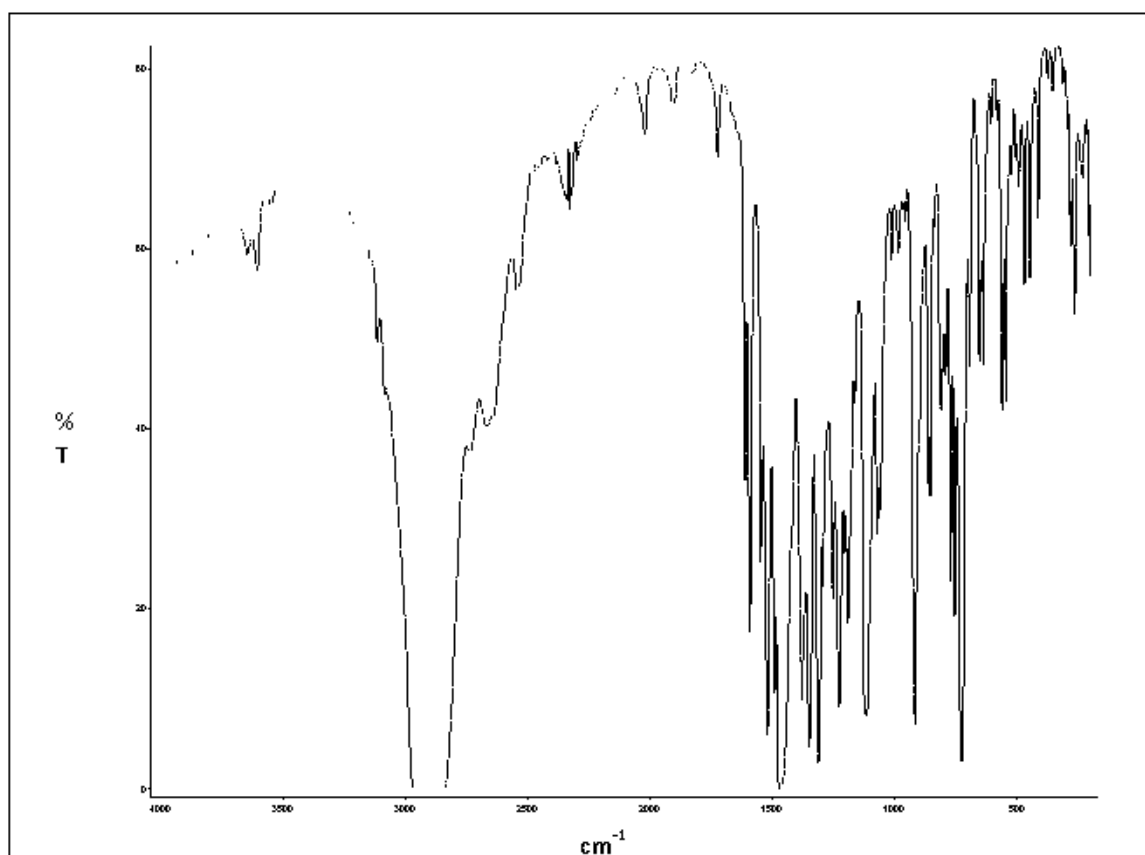


Fig. B5. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2\}_2]$  (5) en nujol.

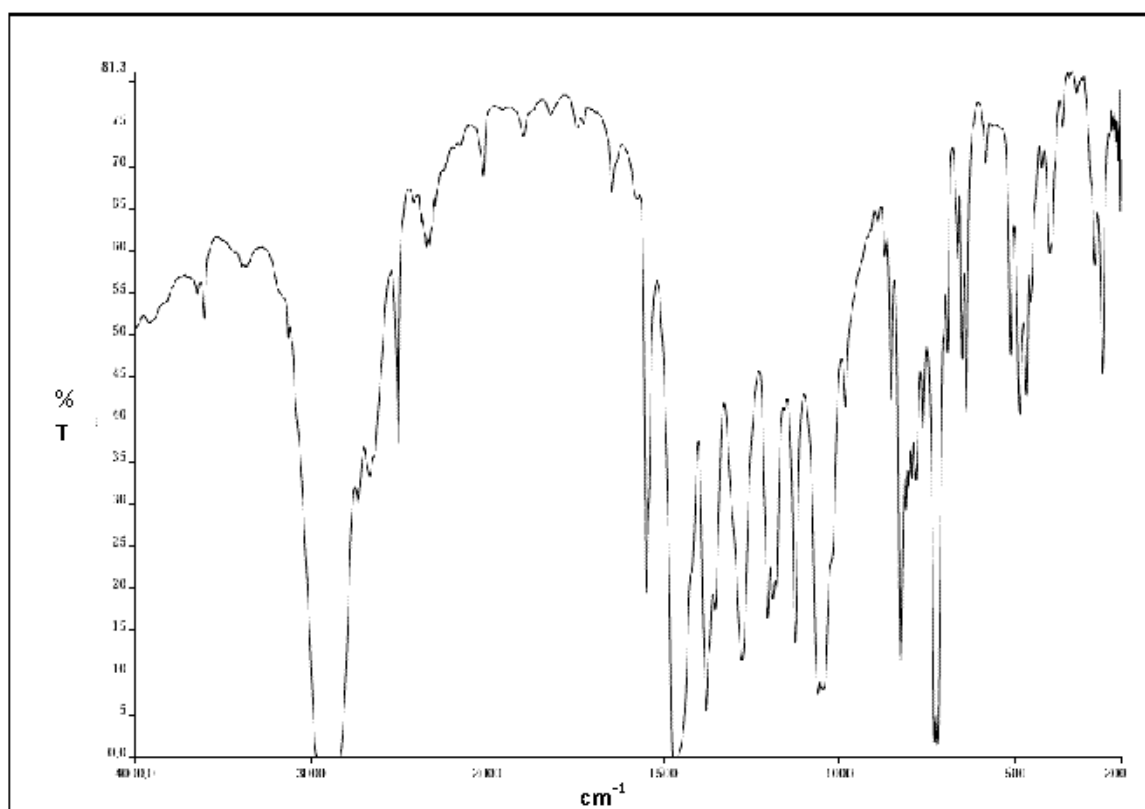


Fig. B6. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$  (6) en nujol.

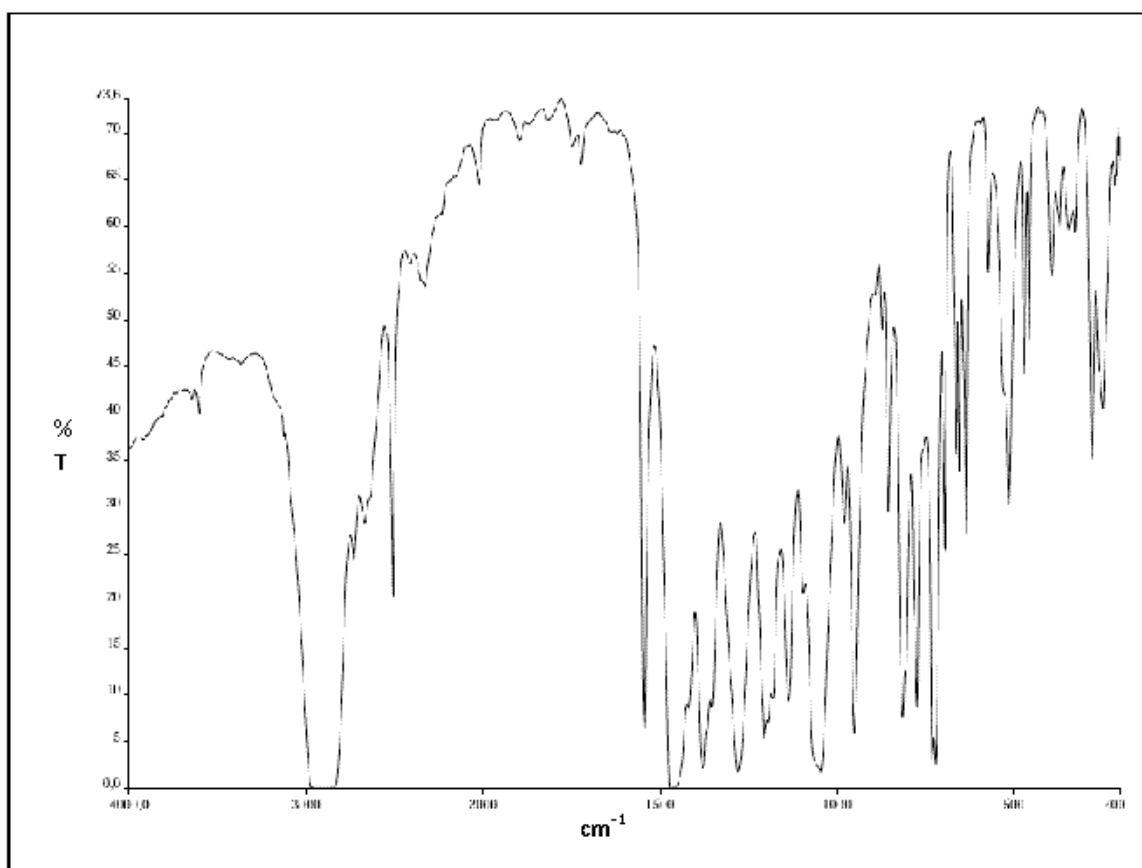


Fig. B7. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$  (**7**) en nujol.

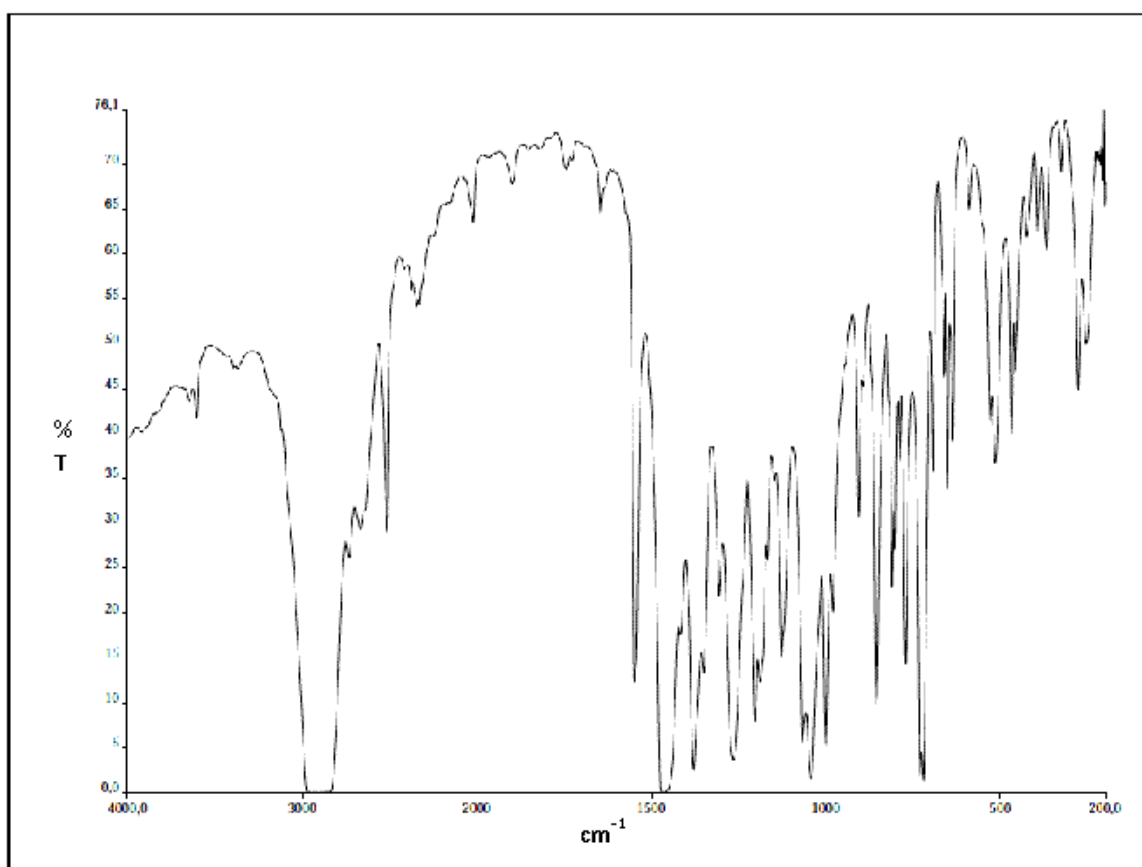


Fig. B8. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]$  (**8**) en nujol.

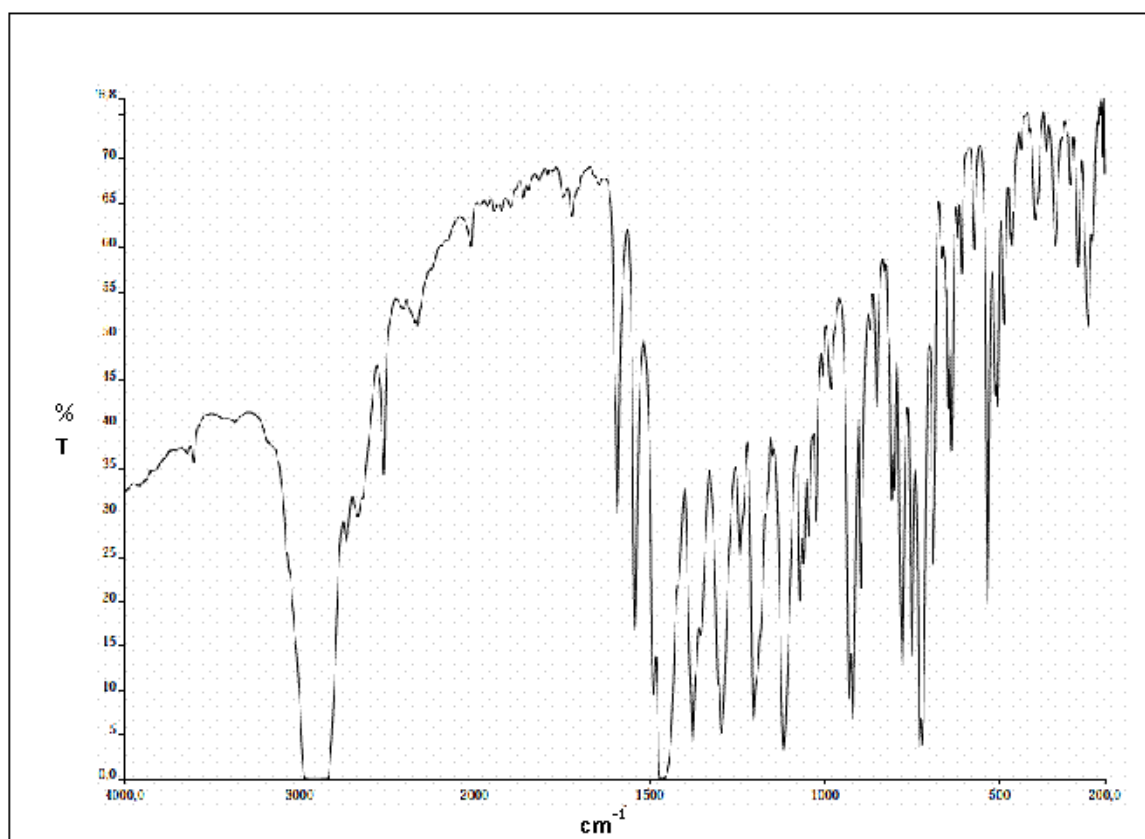


Fig. B9. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$  (**9**) en nujol.

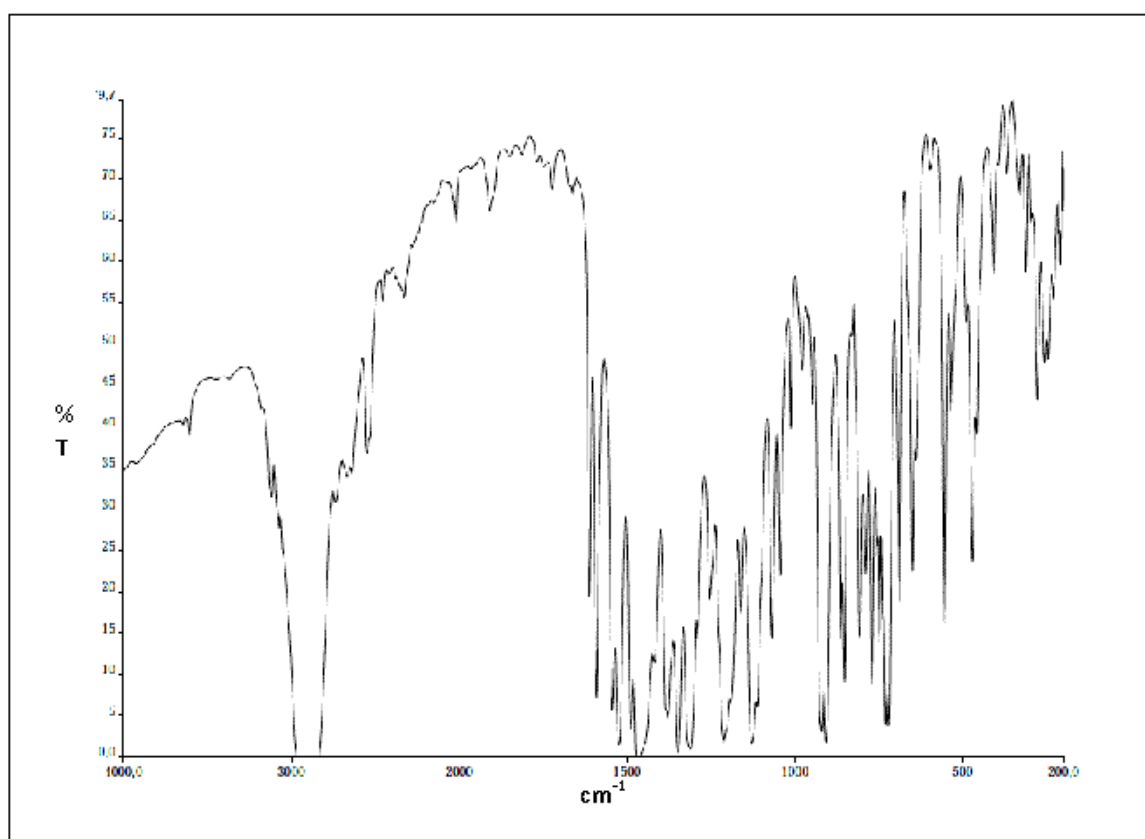


Fig. B10. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2)_2]$  (**10**) en nujol.

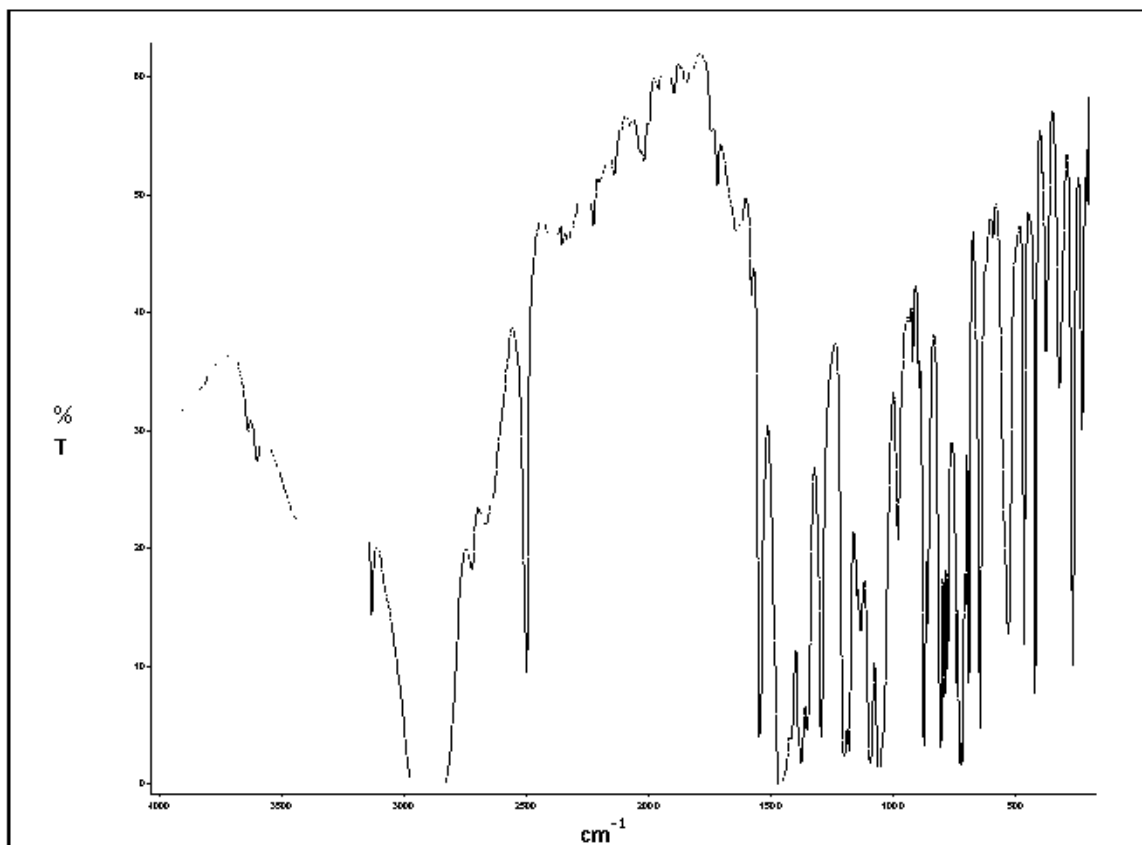


Fig. B11. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2]$  (11) en nujol.

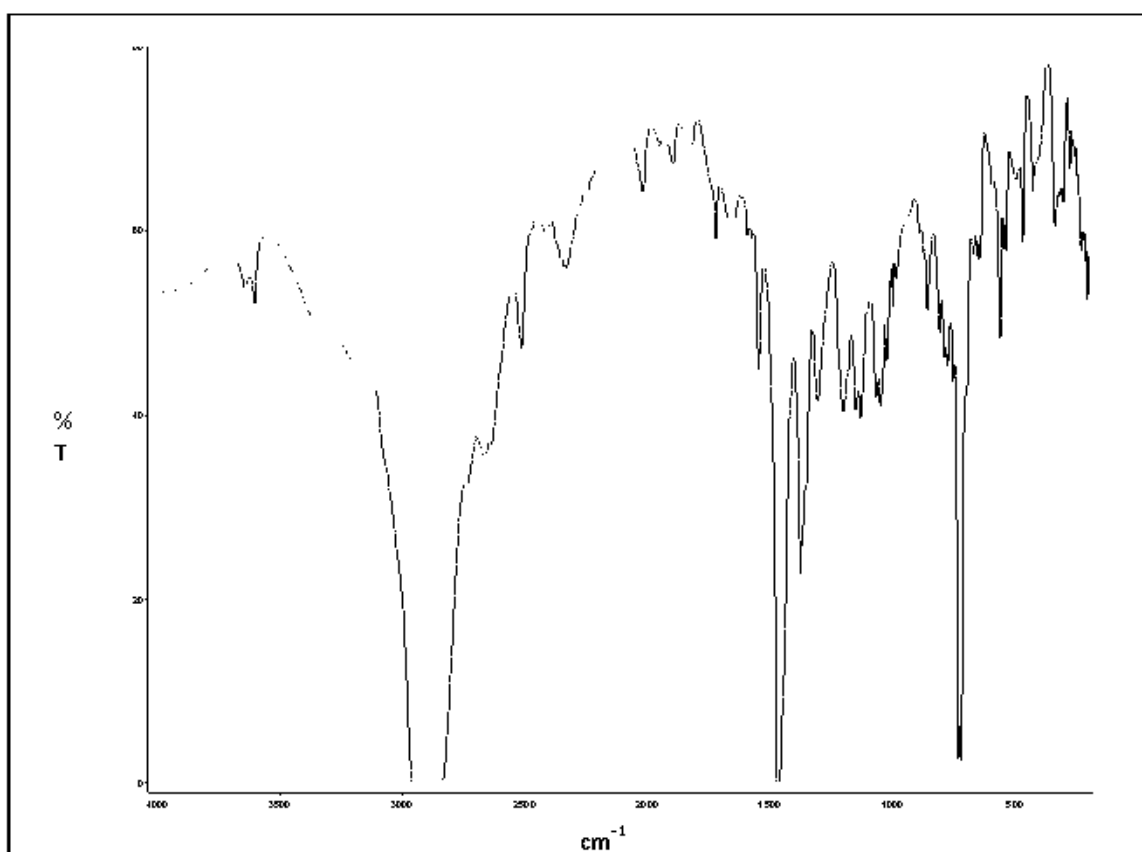


Fig. B12. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$  (12) en nujol.

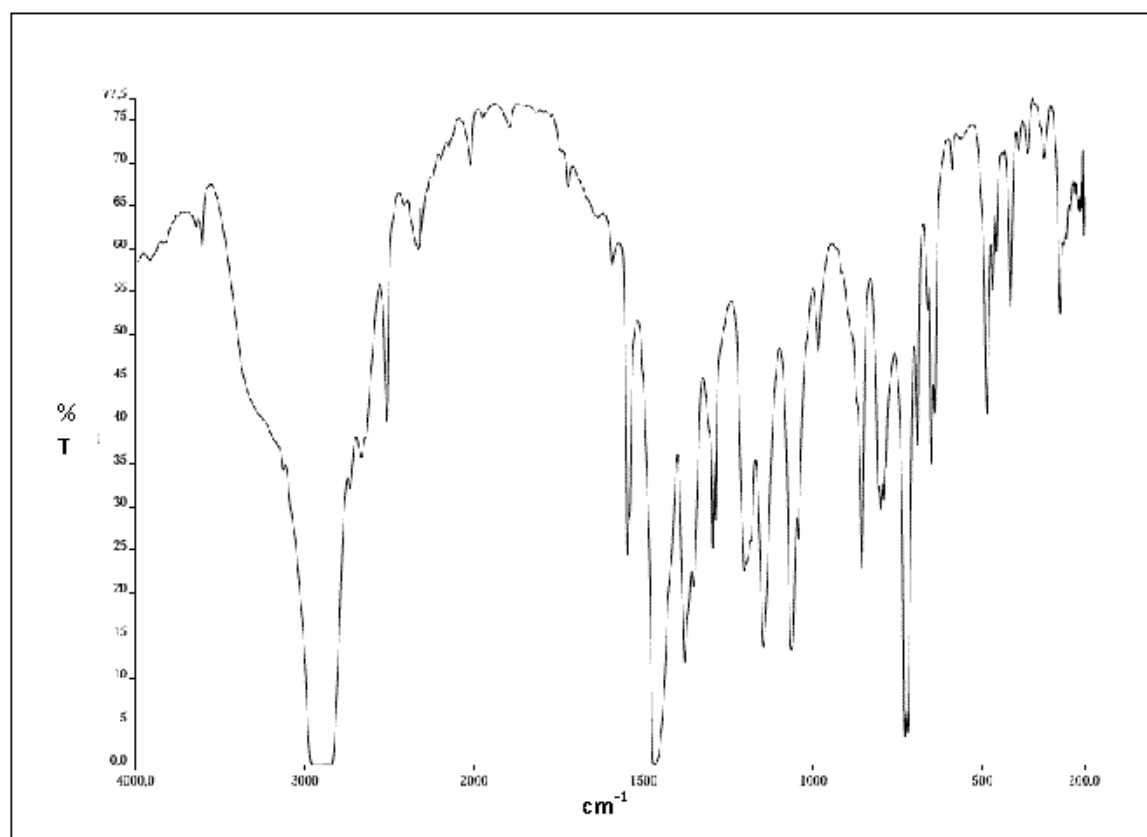


Fig. B13. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)]_2$  (13) en nujol.

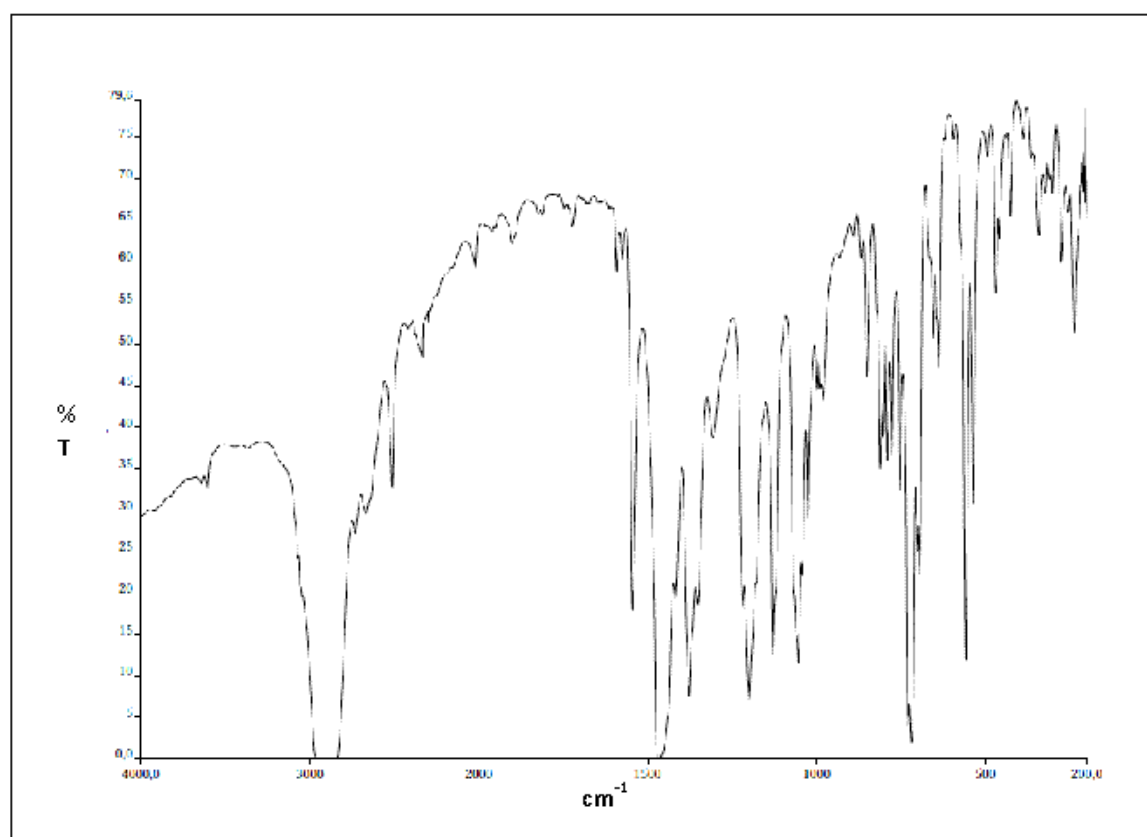


Fig. B14. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$  (14) en nujol.

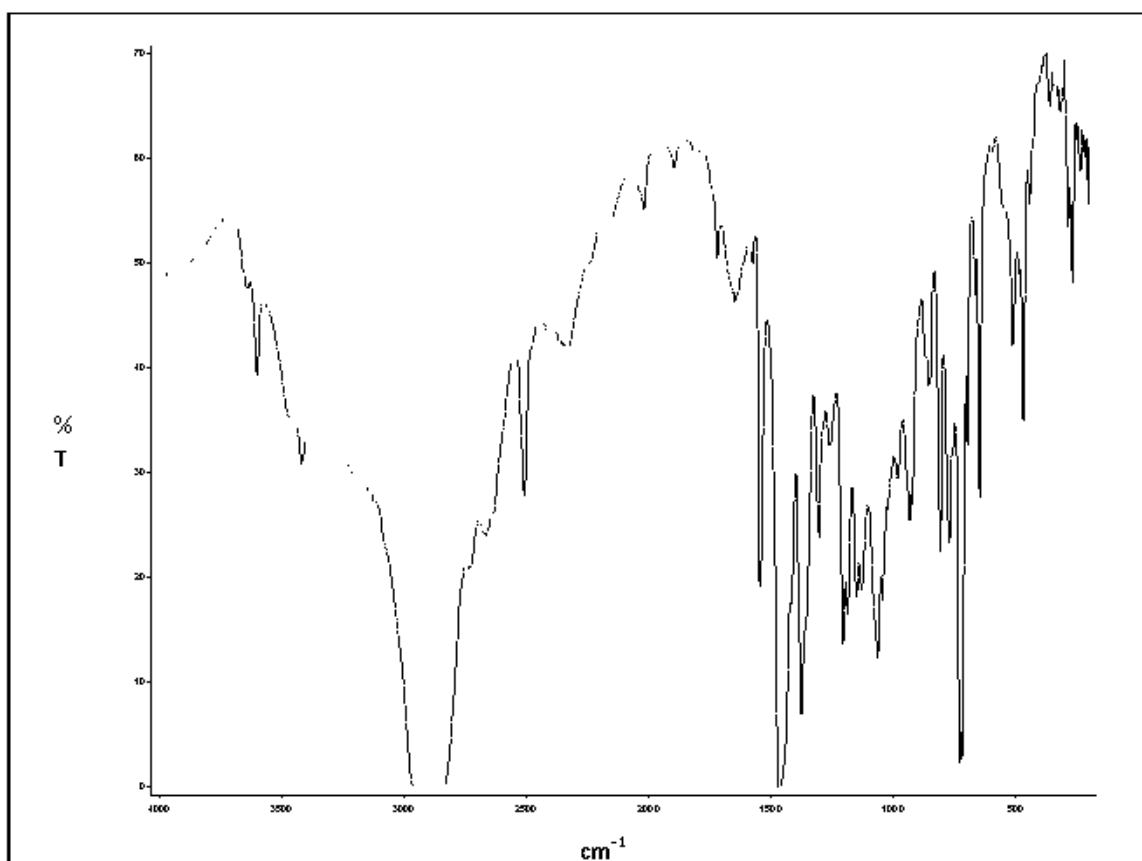


Fig. B15. Espectro IR de  $[\text{Tp}^+\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})\}]_2$  (15) en nújol.

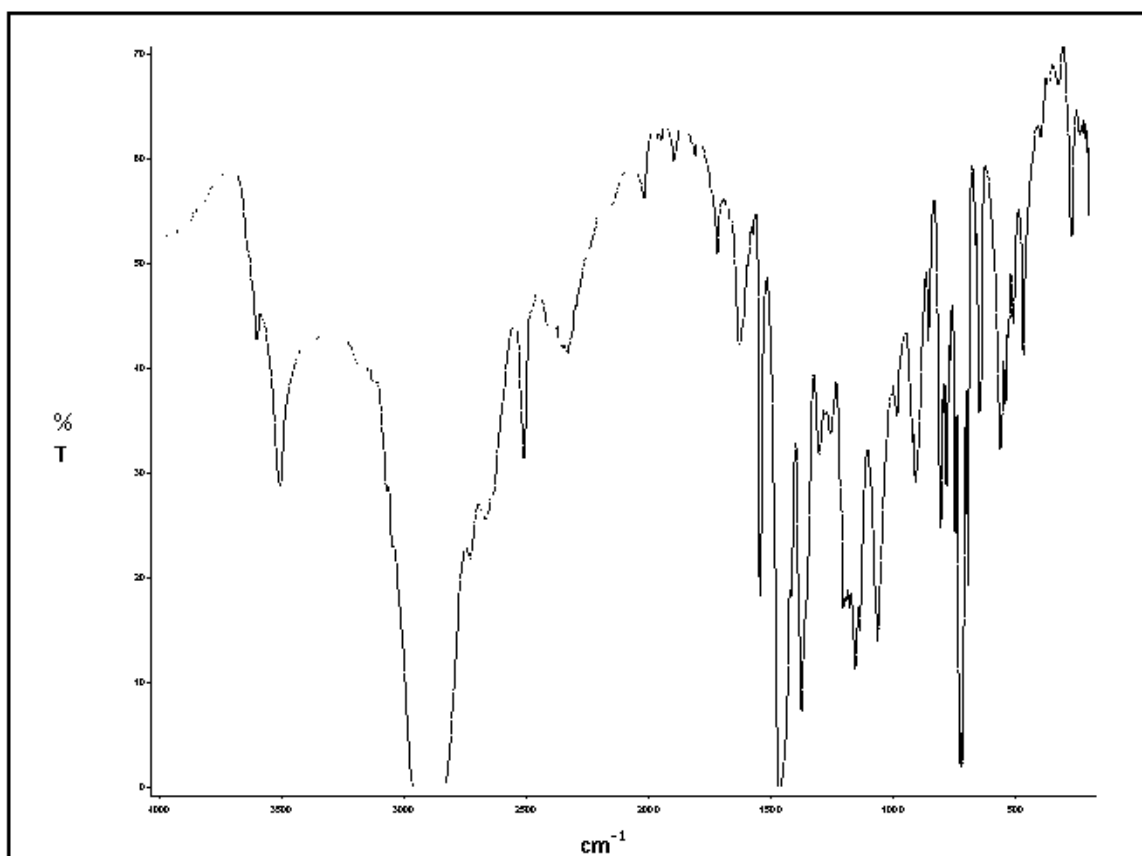


Fig. B16. Espectro IR de  $[\text{Tp}^+\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}(\text{OH})\}]_2$  (16) en nújol.

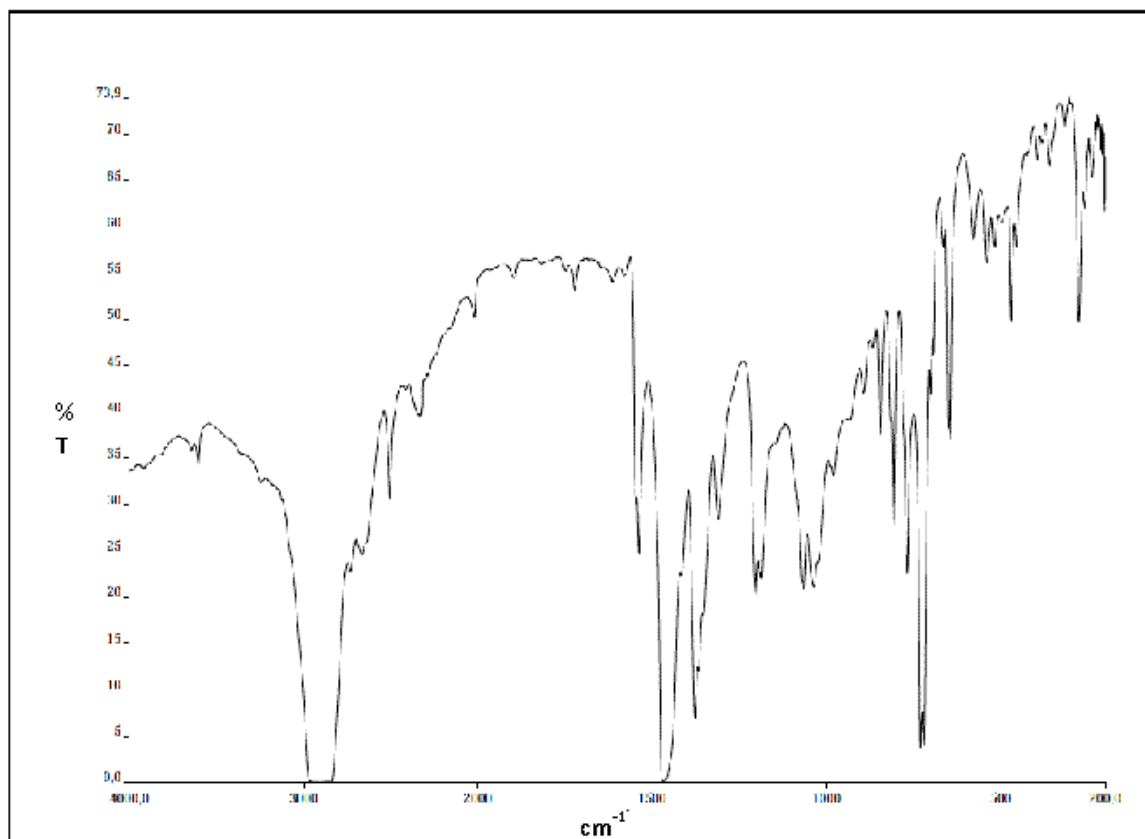


Fig. B17. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})\}]_2$  (17) en nujol.

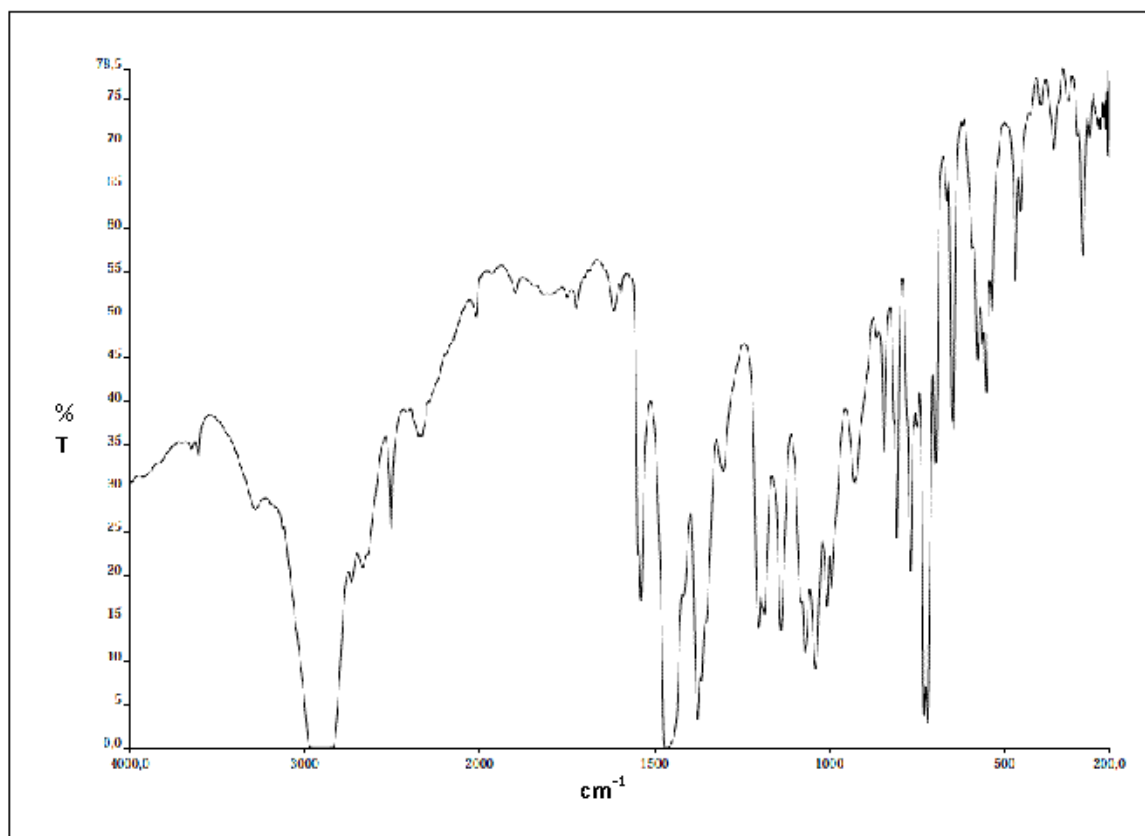


Fig. B18. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}(\text{OH})\}]_2$  (18) en nujol.

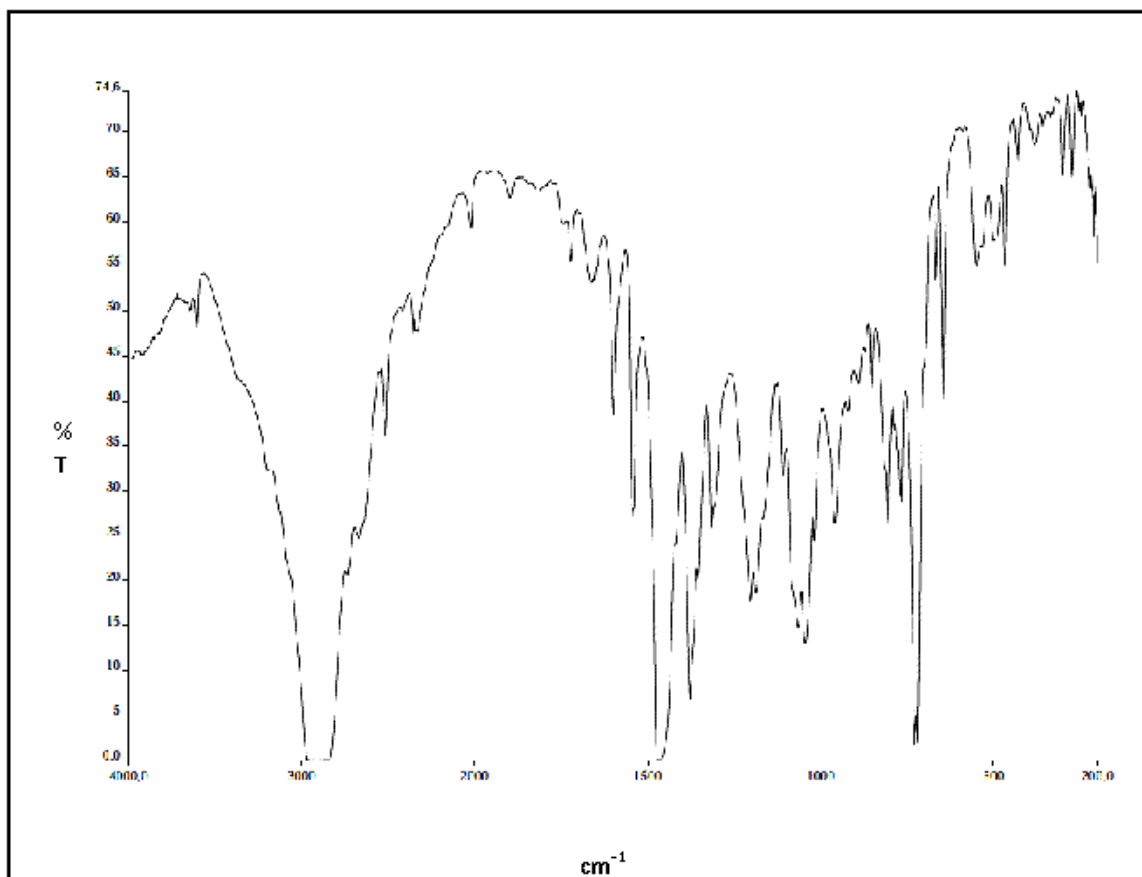


Fig. B19. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (**19**) en nujol.

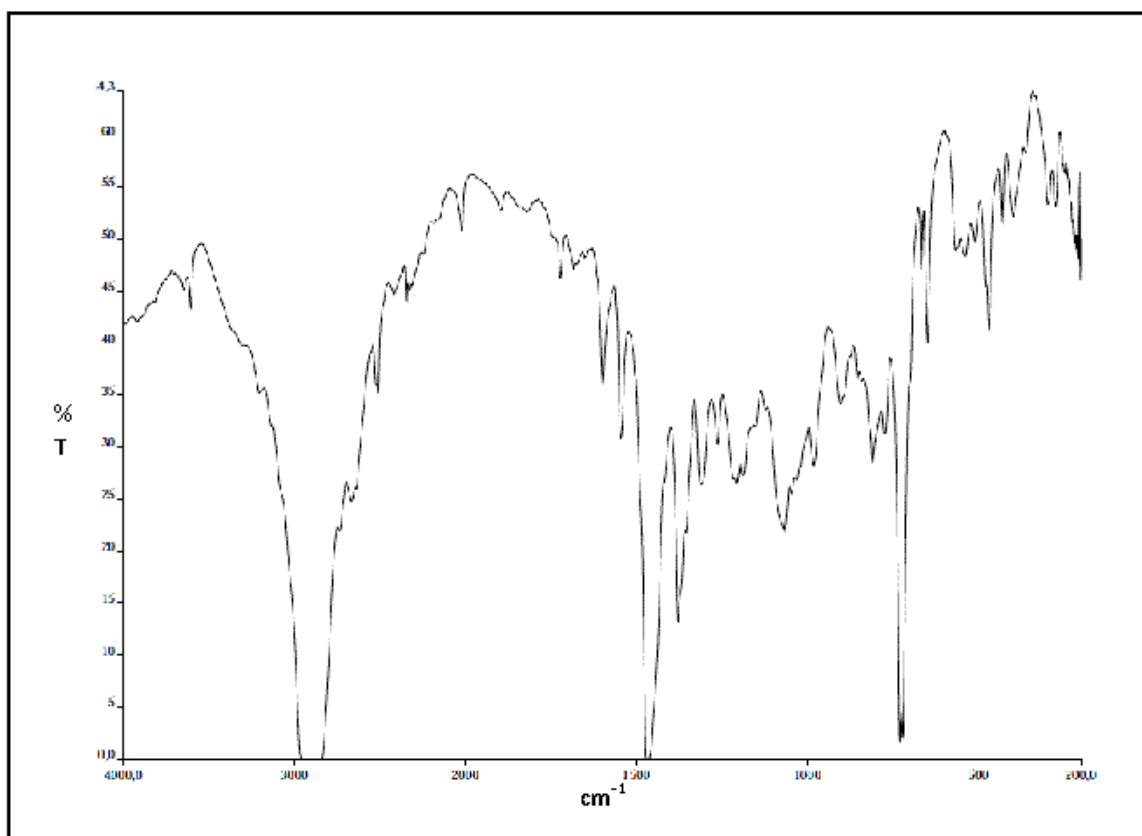


Fig. B20. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2((\text{BuO})_2\text{PO}_2)][(\text{BuO})_2\text{PO}_2]$  (**20**) en nujol.

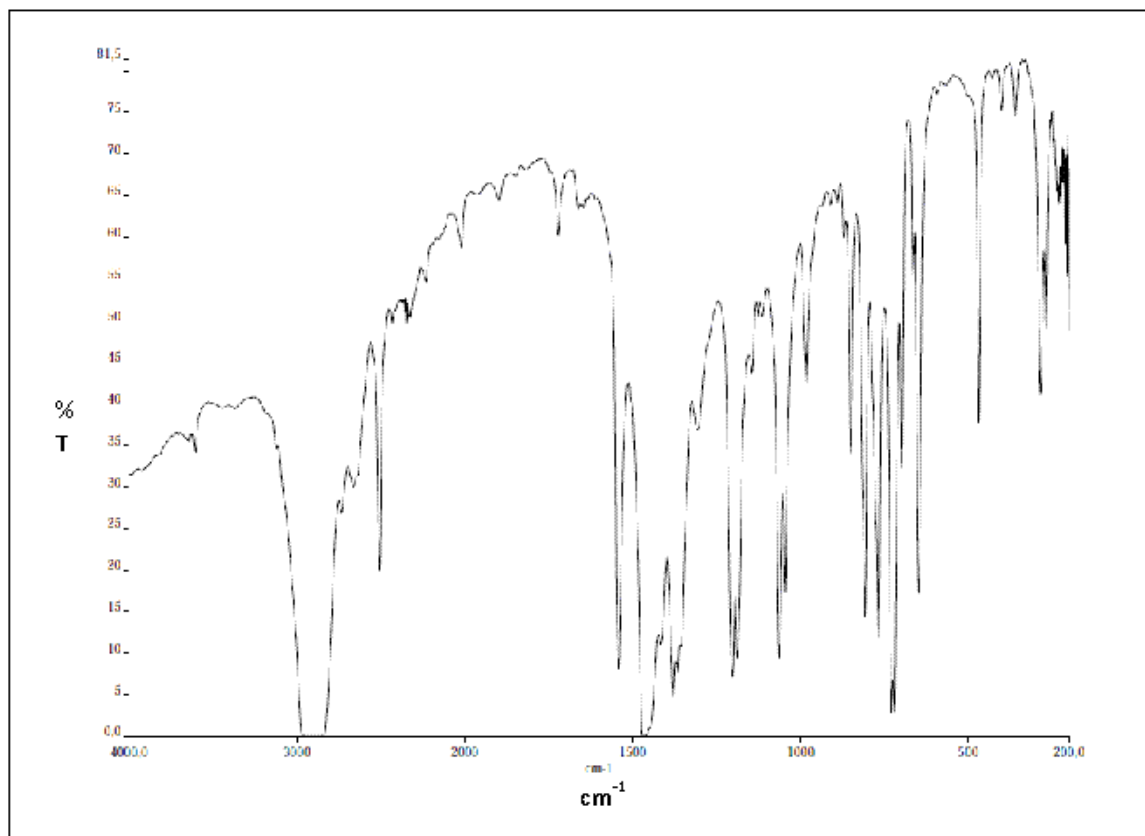


Fig. B21. Espectro IR de  $[\text{Ni}(\text{Tp}^*)_2]$  (21) en nujol.

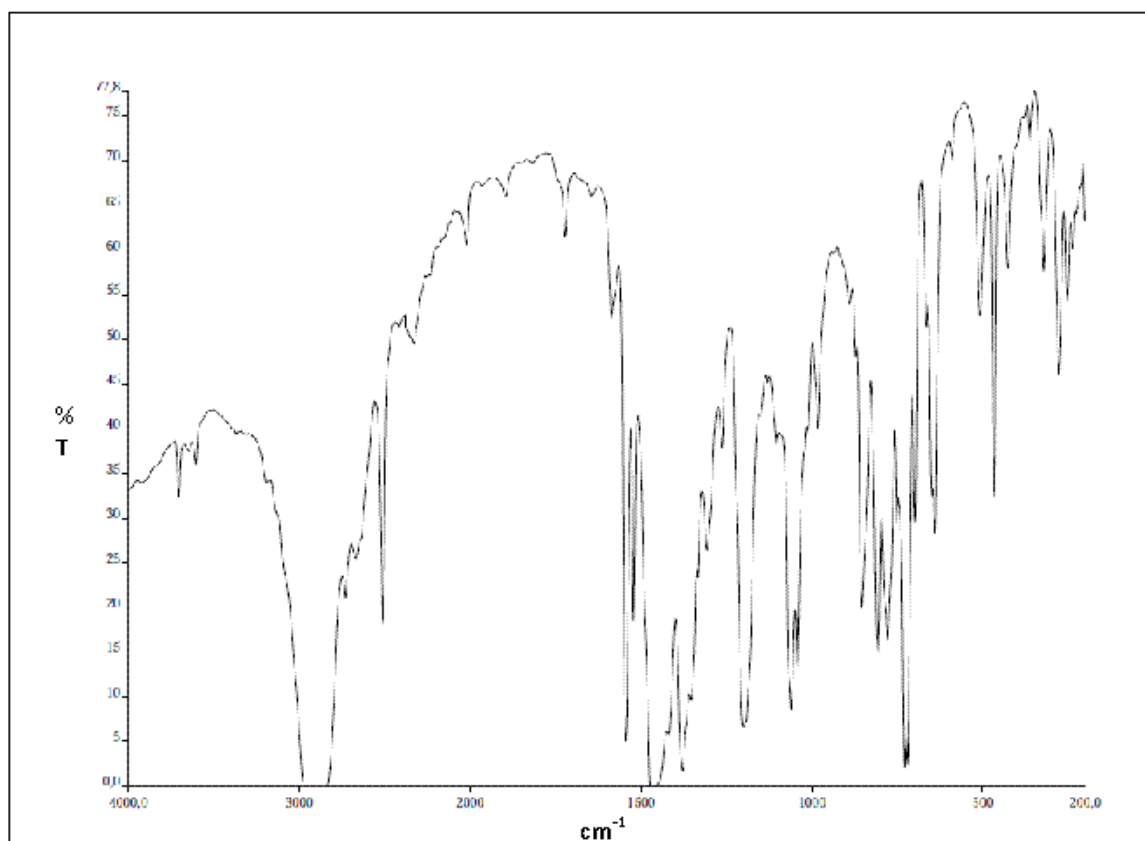


Fig. B22. Espectro IR de  $[(\text{Tp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-pz}^*)(\mu\text{-OH})]$  (22) en nujol.

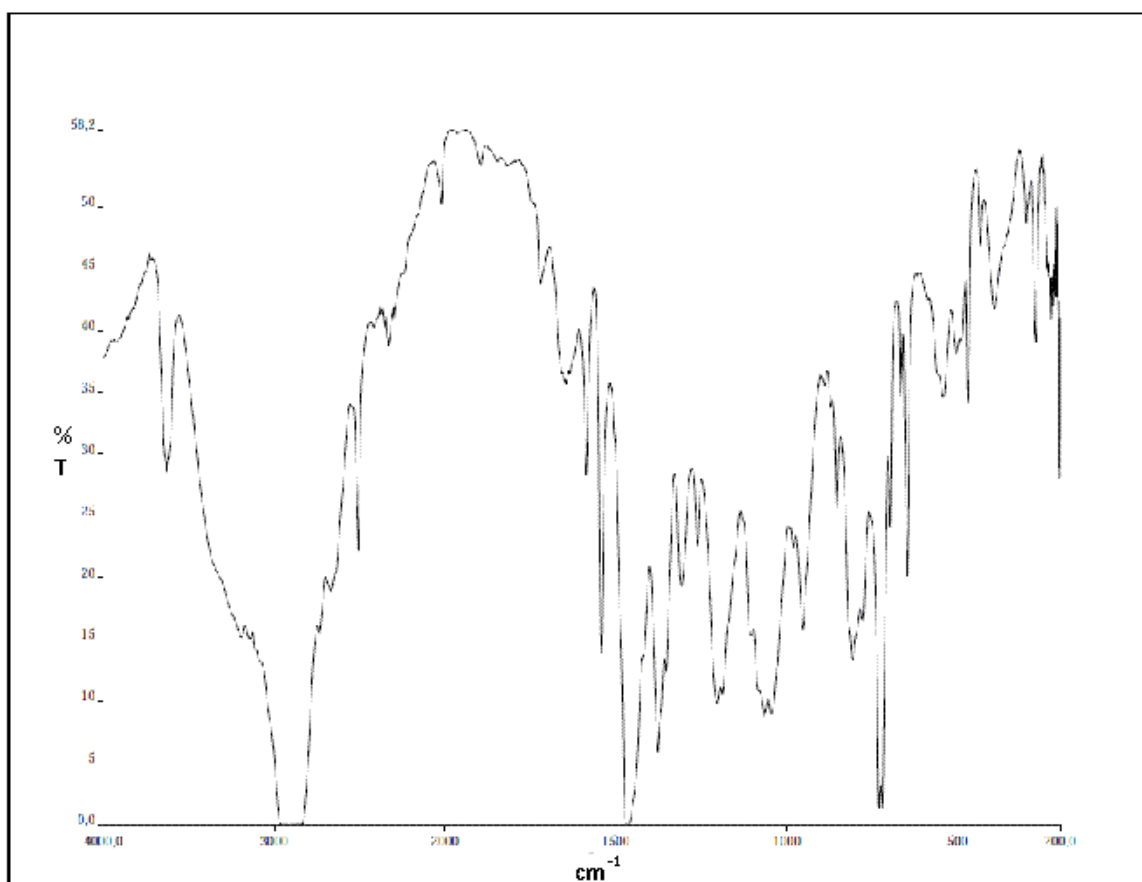


Fig. B23. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)(\text{OH}_2)_2][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (23) en nújol.

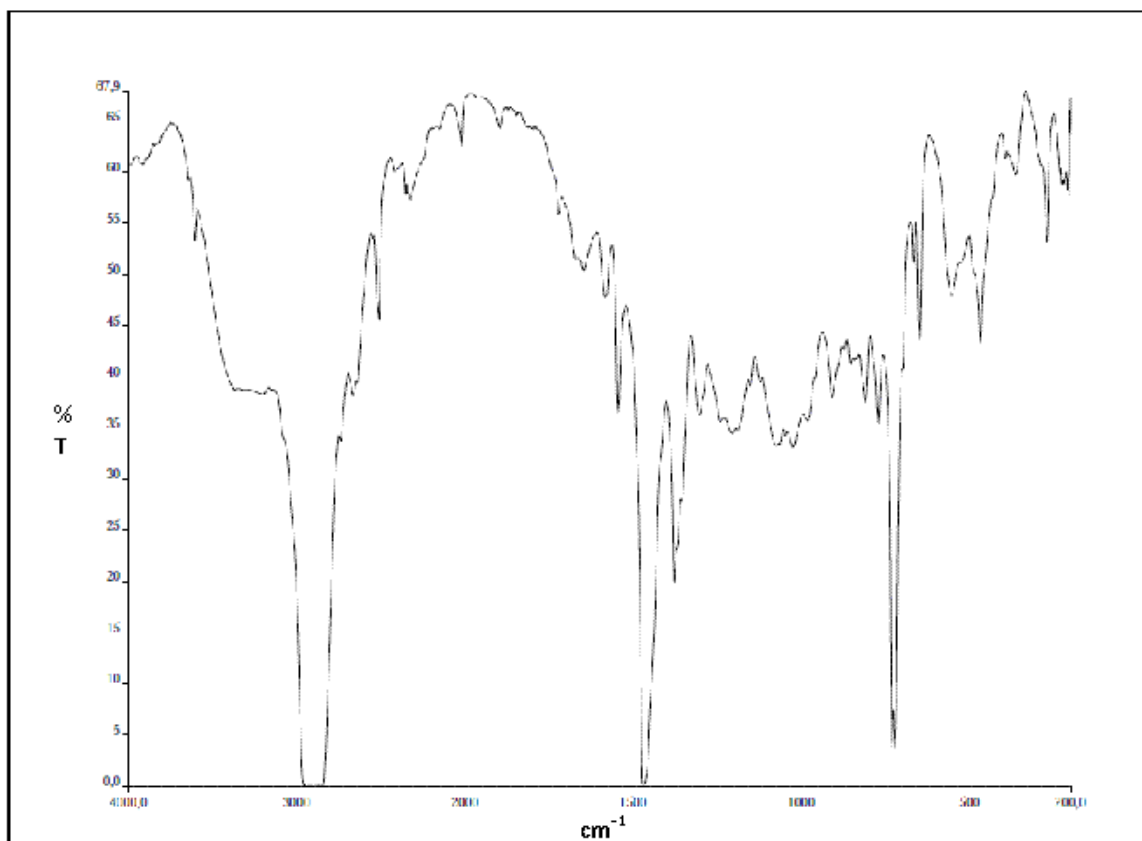


Fig. B24. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{BuO})_2\text{PO}_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (24) en nújol.

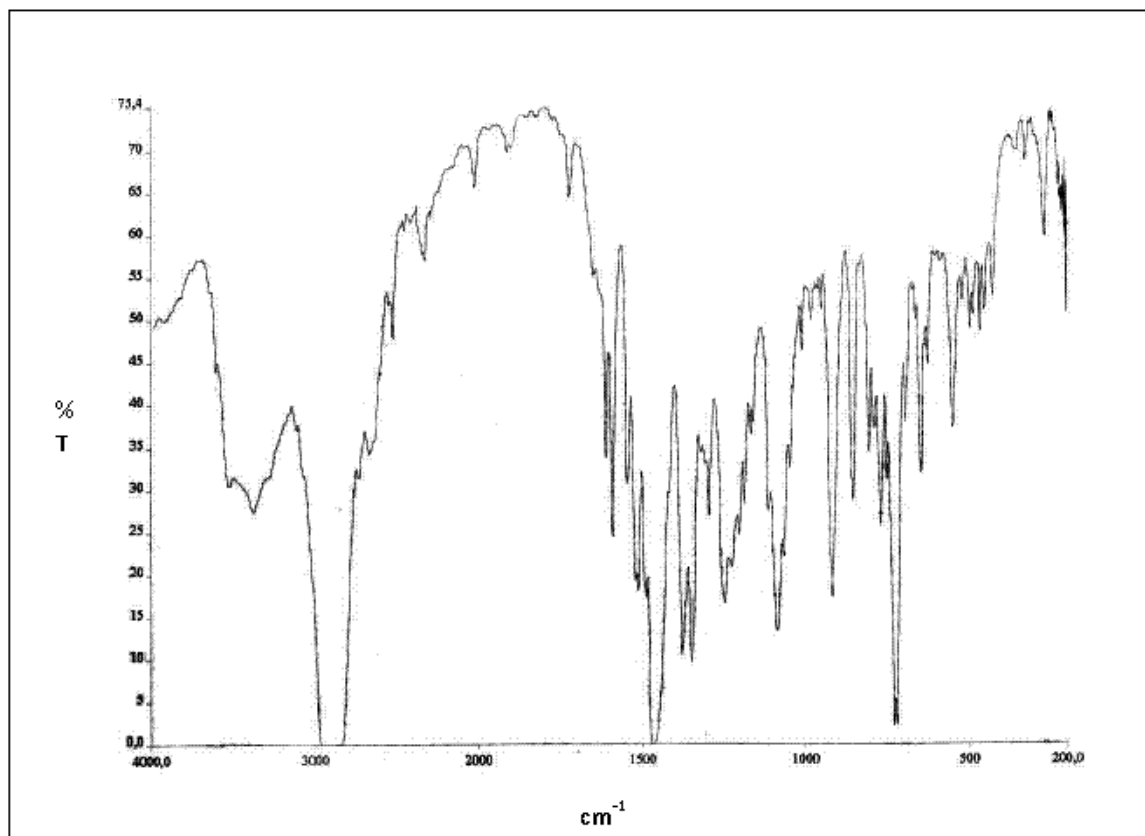


Fig. B25. Espectro IR de  $[\text{Tp}^+\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}_2]$  (25) en nújol.

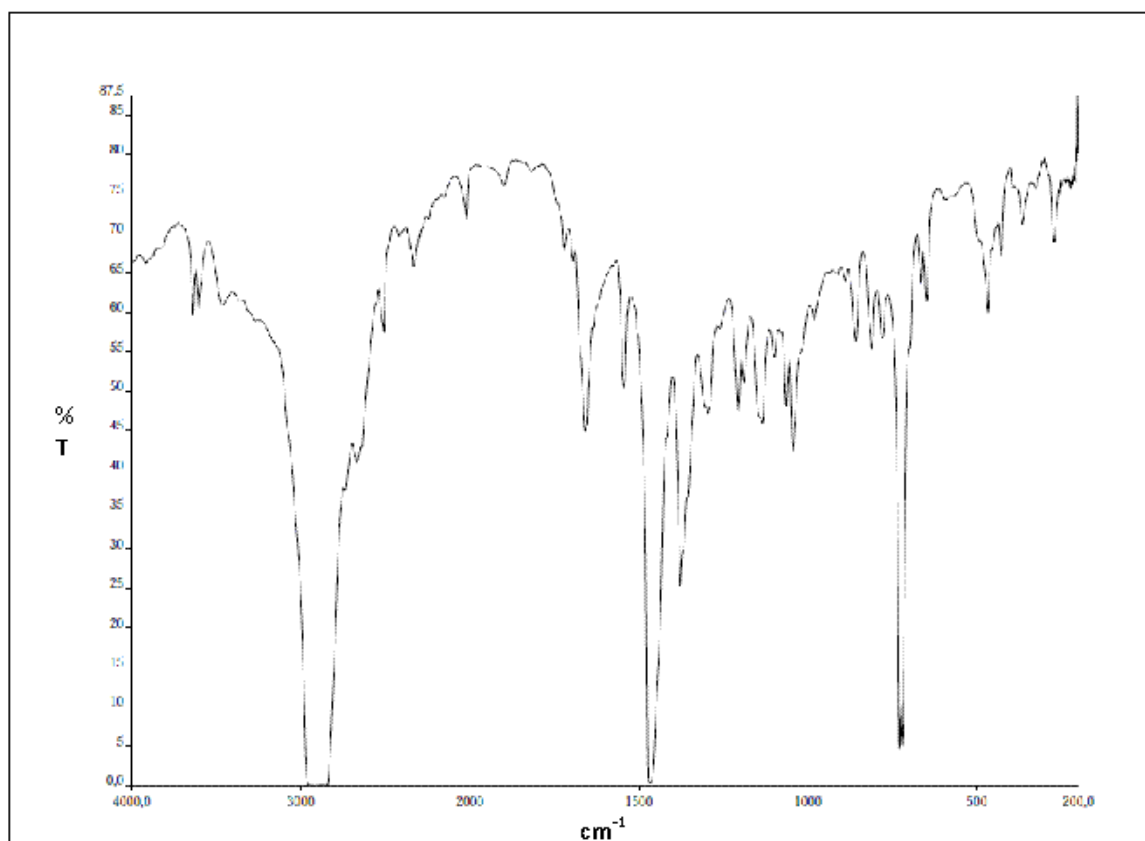


Fig. B26. Espectro IR de  $[\text{Tp}^+\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Me}_2\text{PO}_2] \cdot [\text{Me}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})]$  (26) en nújol.

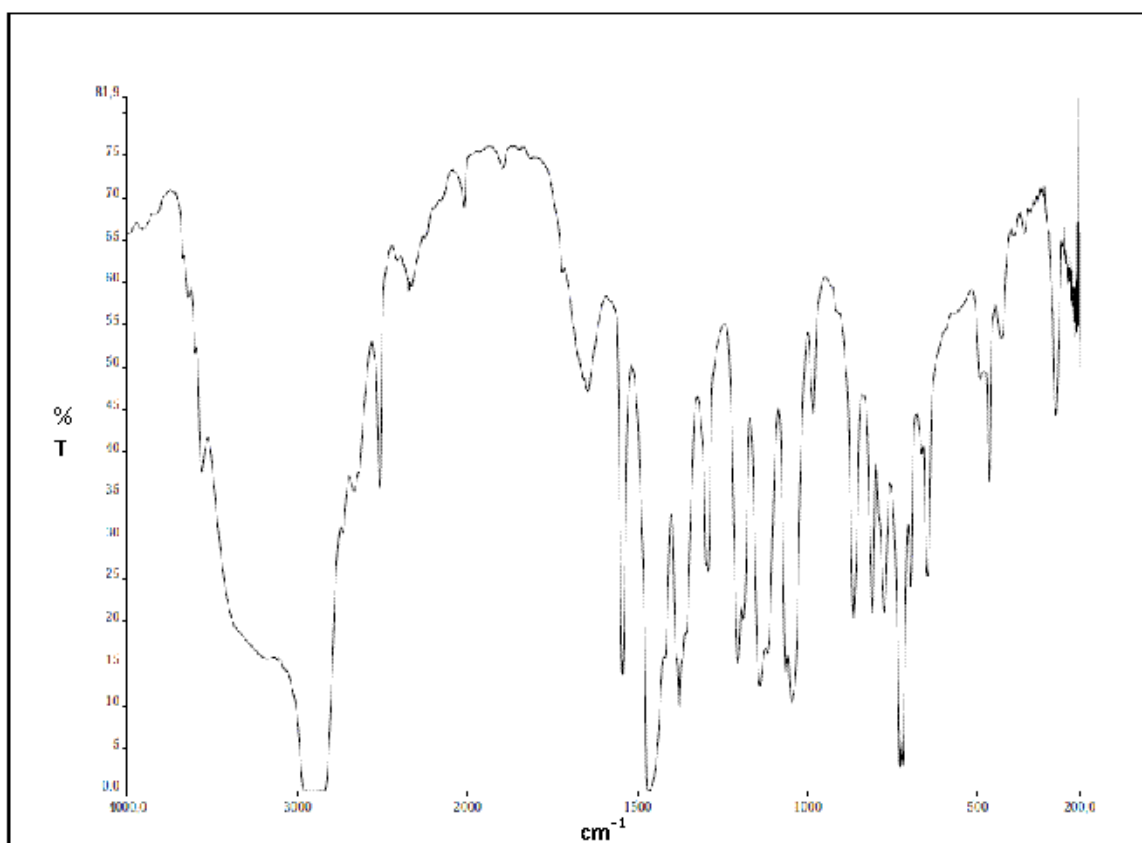


Fig. B27. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{Me}_2\text{PO}_2)]$  (27) en nújol.

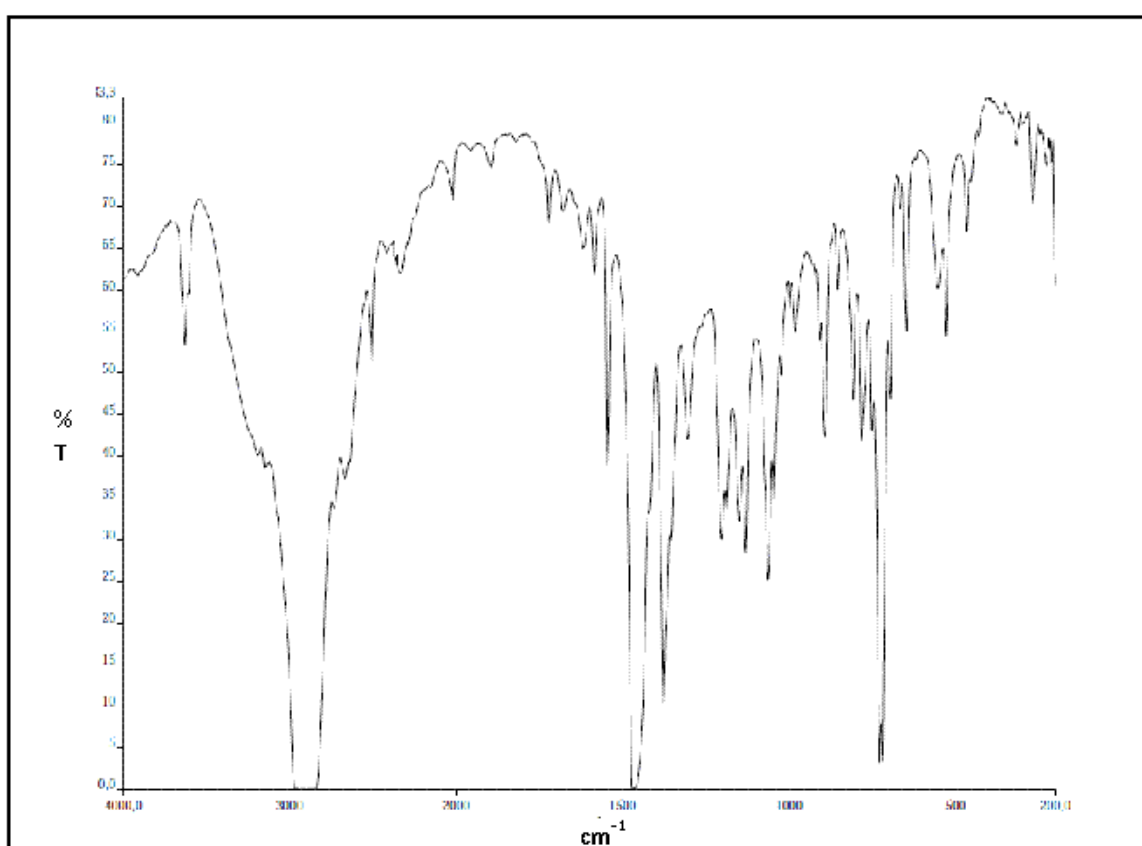


Fig. B28. Espectro IR de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)(\text{OH}_2)_2][(\text{Ph})\text{PO}_2\text{OH}]$  (28) en nújol.

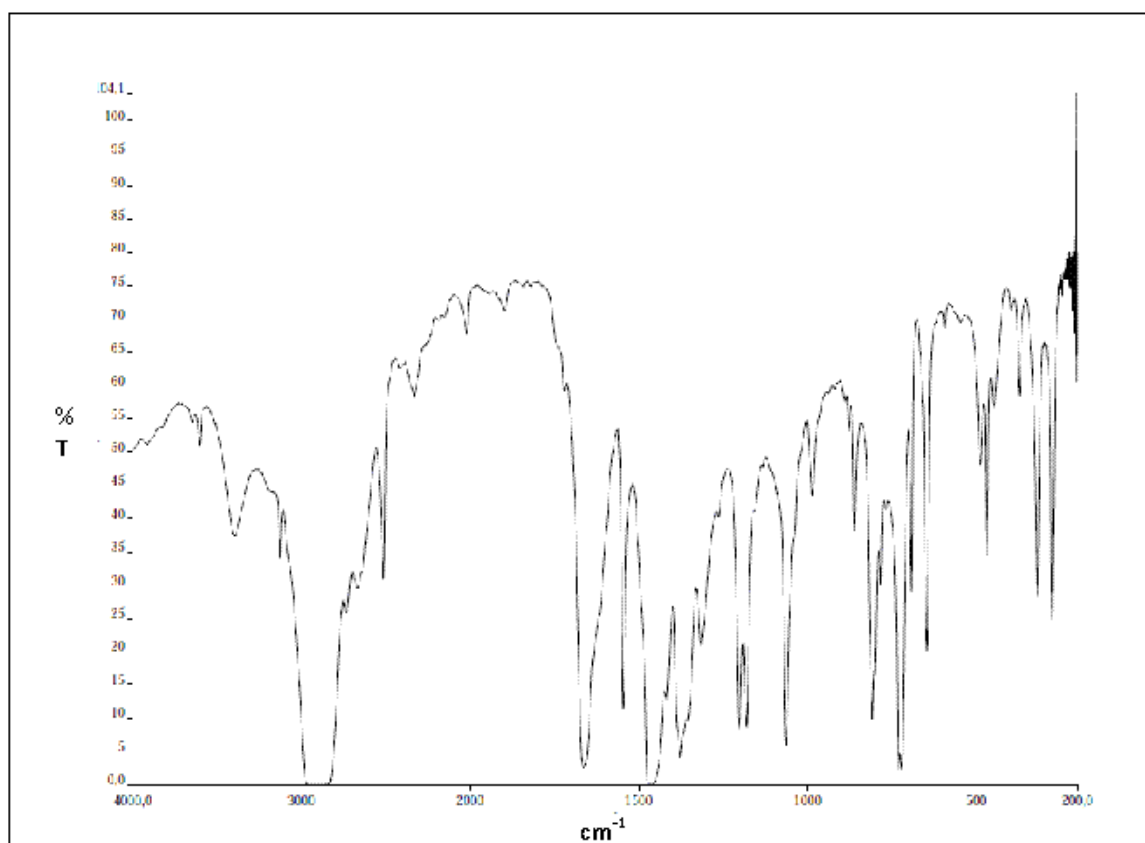


Fig. B29. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-O_2C)_2]_2$  (29) en nujol.

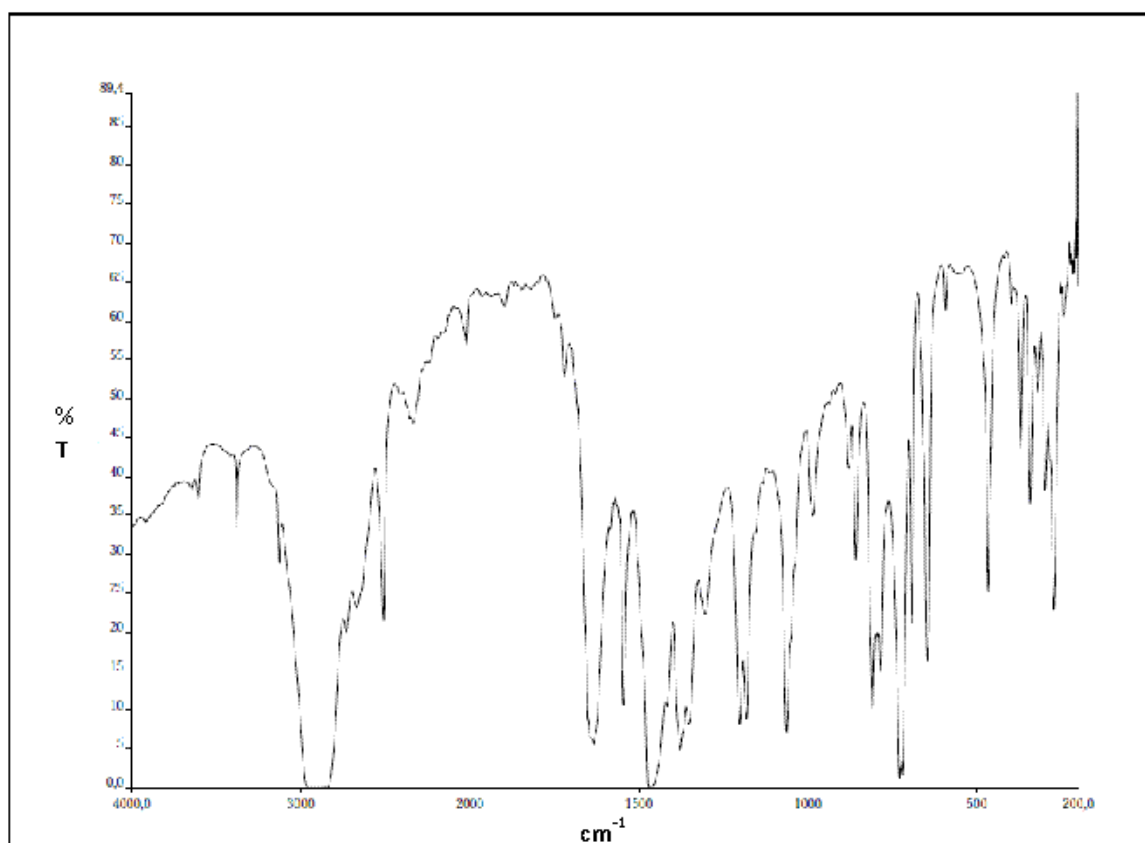


Fig. B30. Espectro IR de  $[(Tp^*)_2Ni_2(\mu-O_2C-OCNH)]$  (30) en nujol.

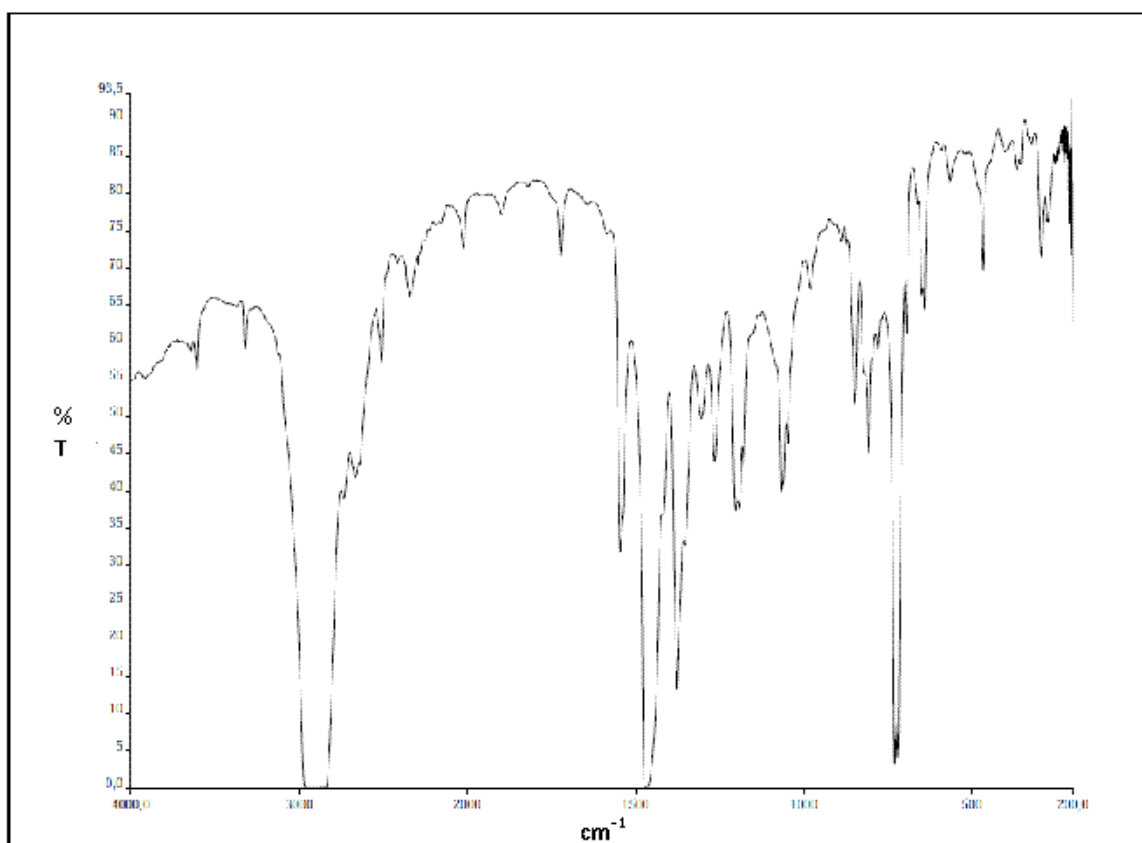


Fig. B31. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-SCNH)_2]$  (31) en nujol.

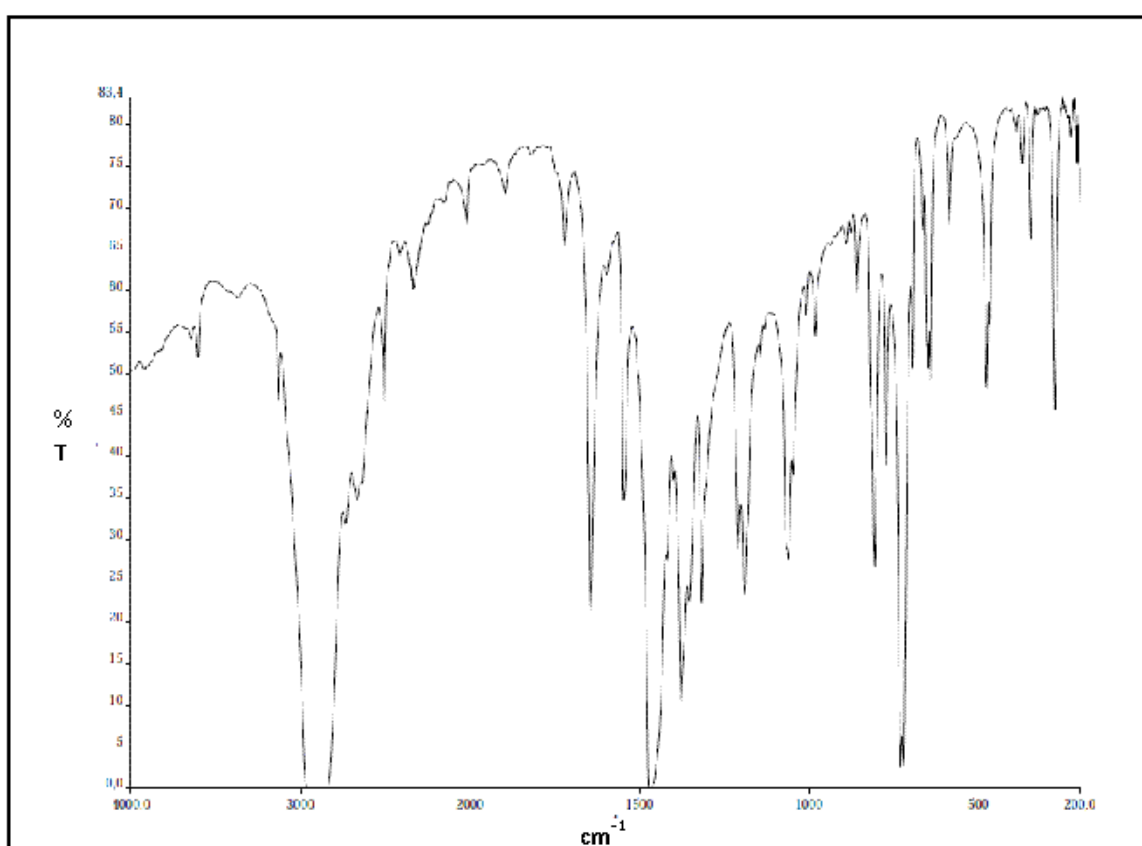


Fig. B32. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NHOC)_2]$  (32) en nujol.

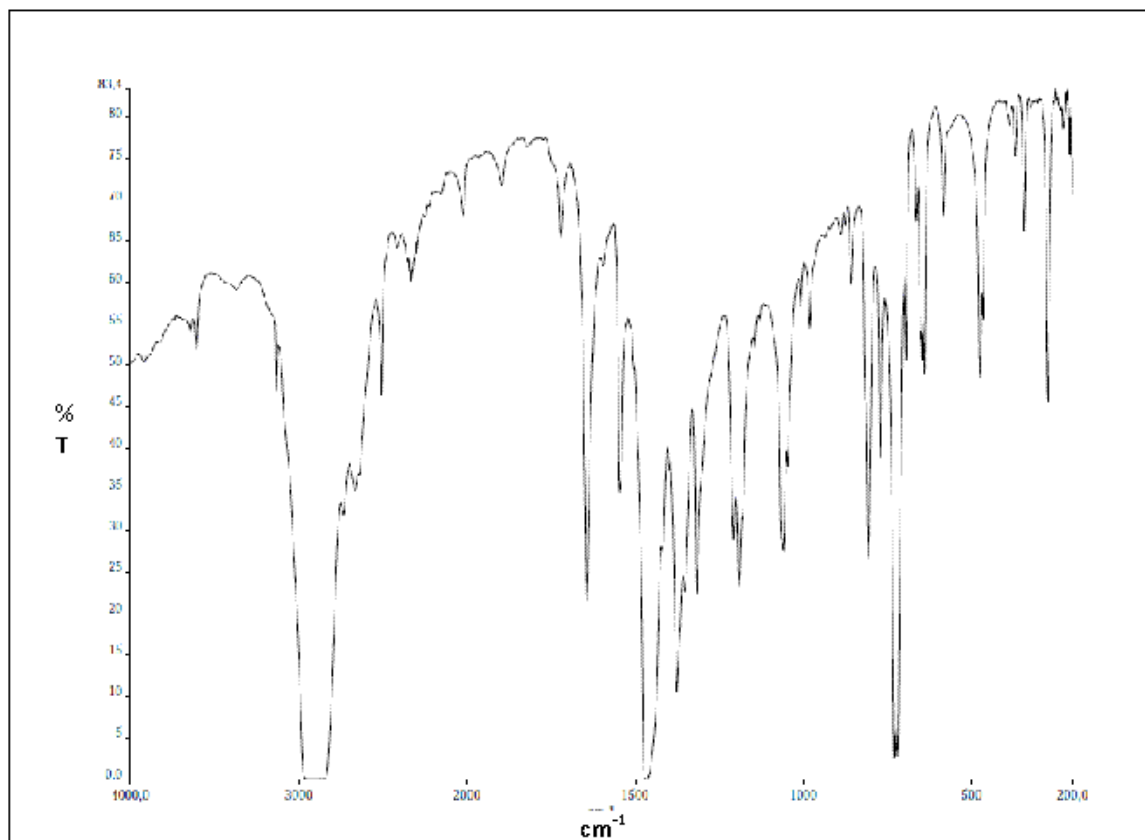


Fig. B33. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NMeOC)_2]_2$  (33) en nújol.

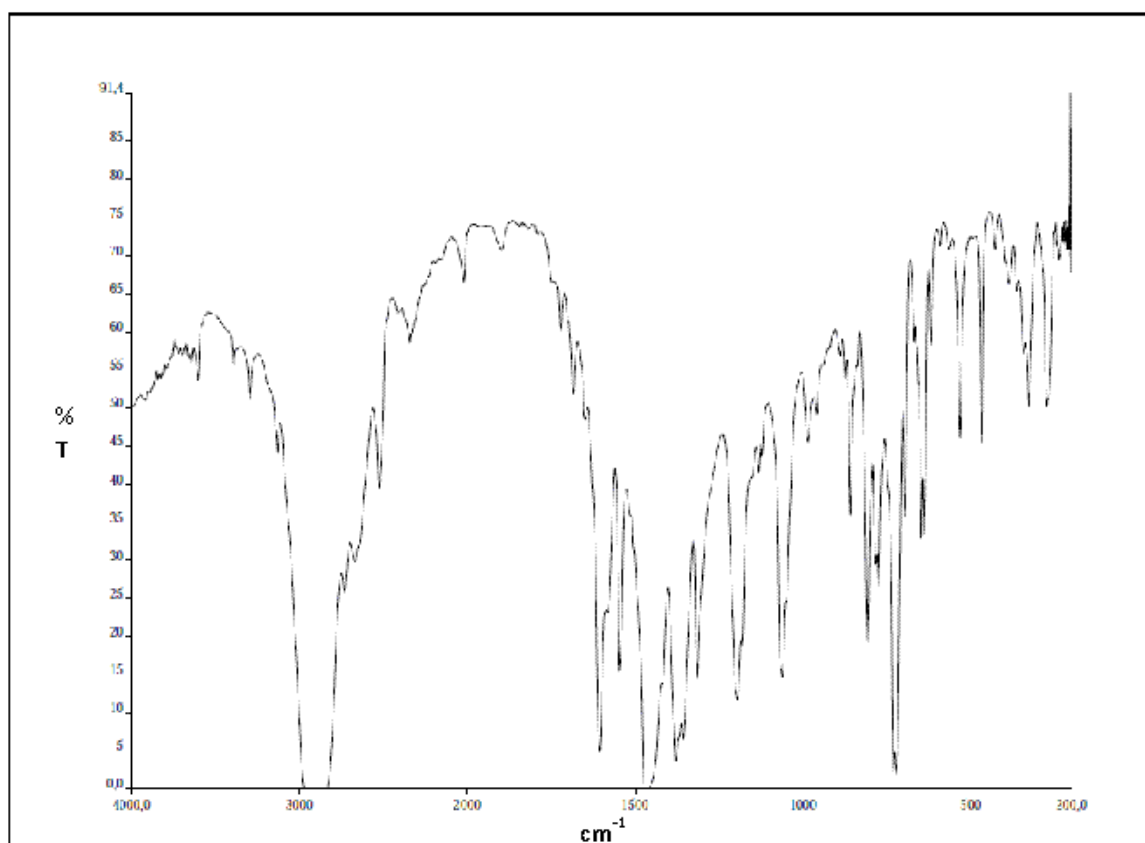


Fig. B34. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N^iPrOC)_2]_2$  (34) en nújol.

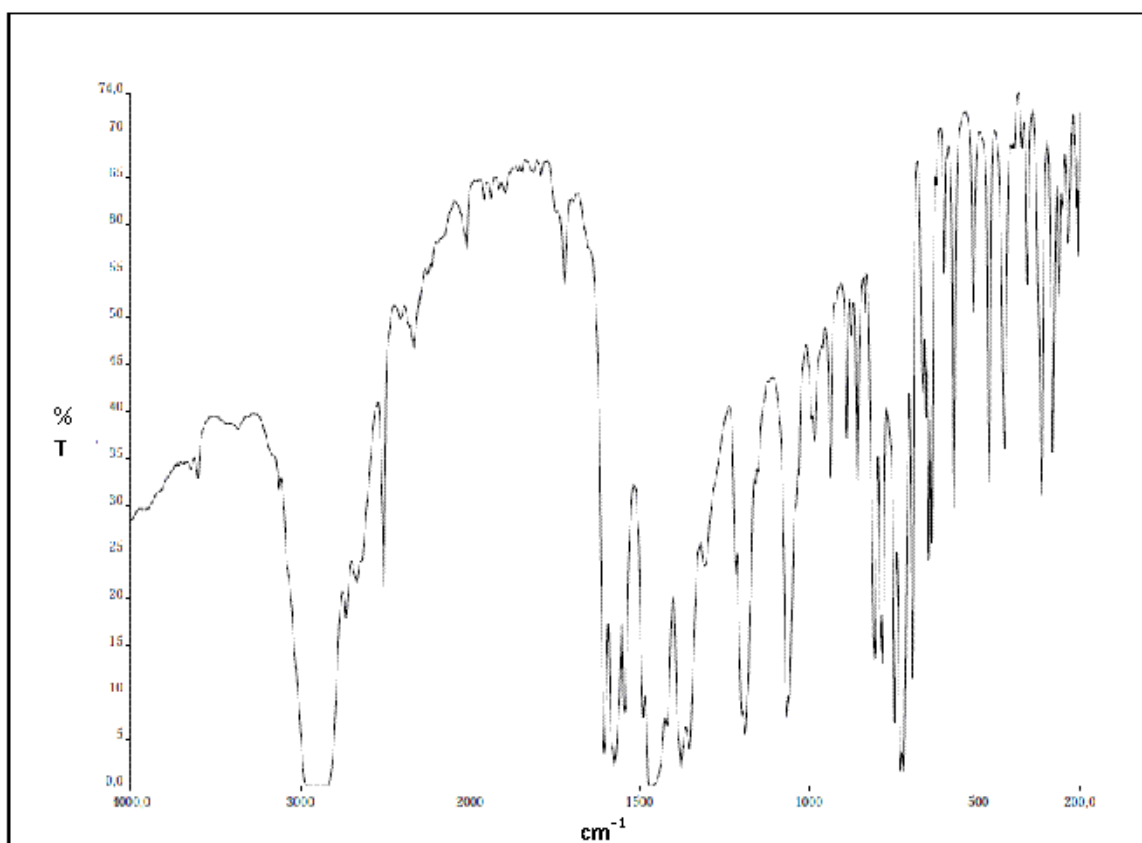


Fig. B35. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NPhOC)_2]_2$  (35) en nujol.

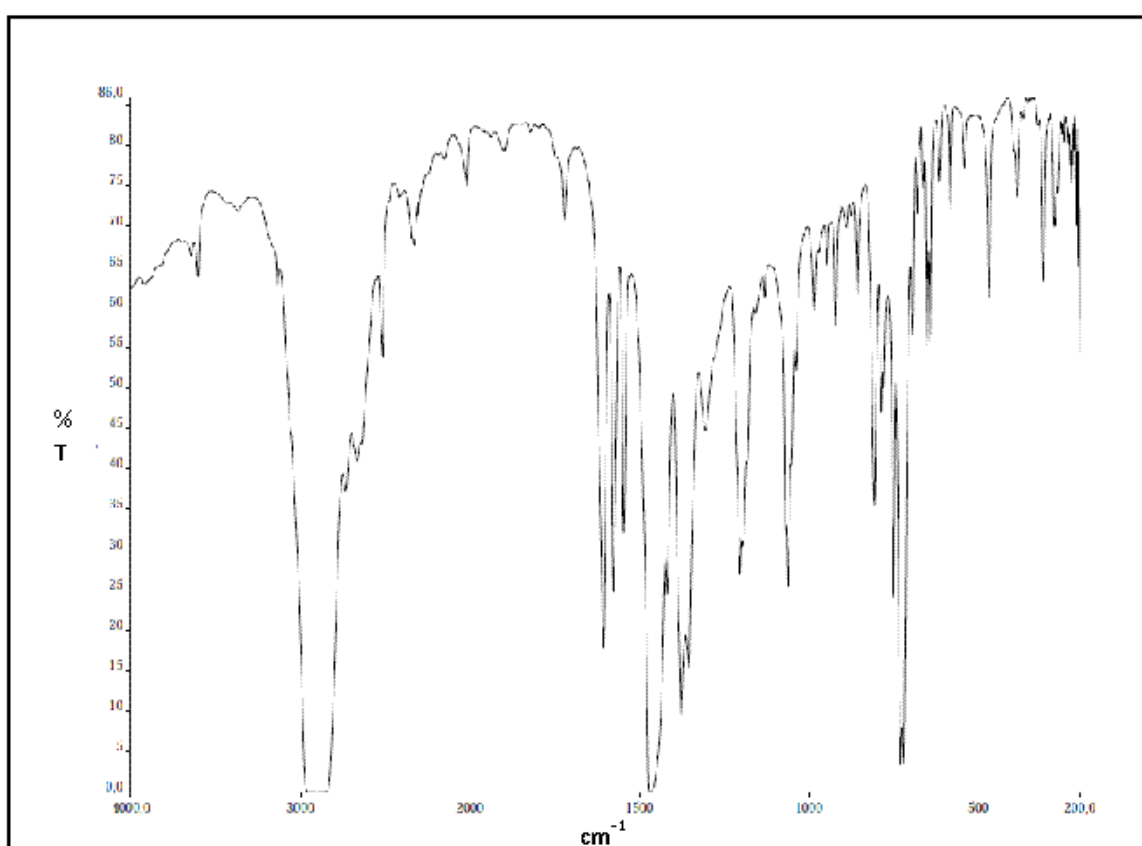


Fig. B36. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-Cl-PhOC)_2]_2$  (36) en nujol.

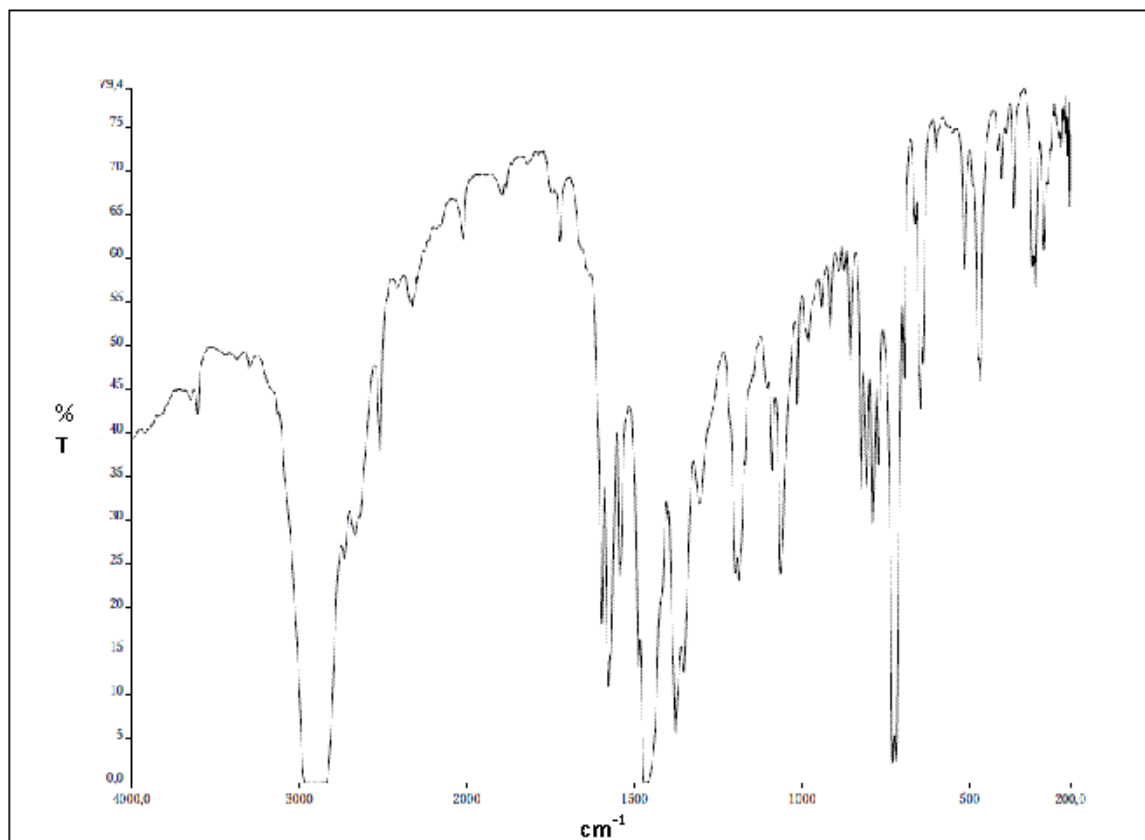


Fig. B37. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]$  (37) en nujol.

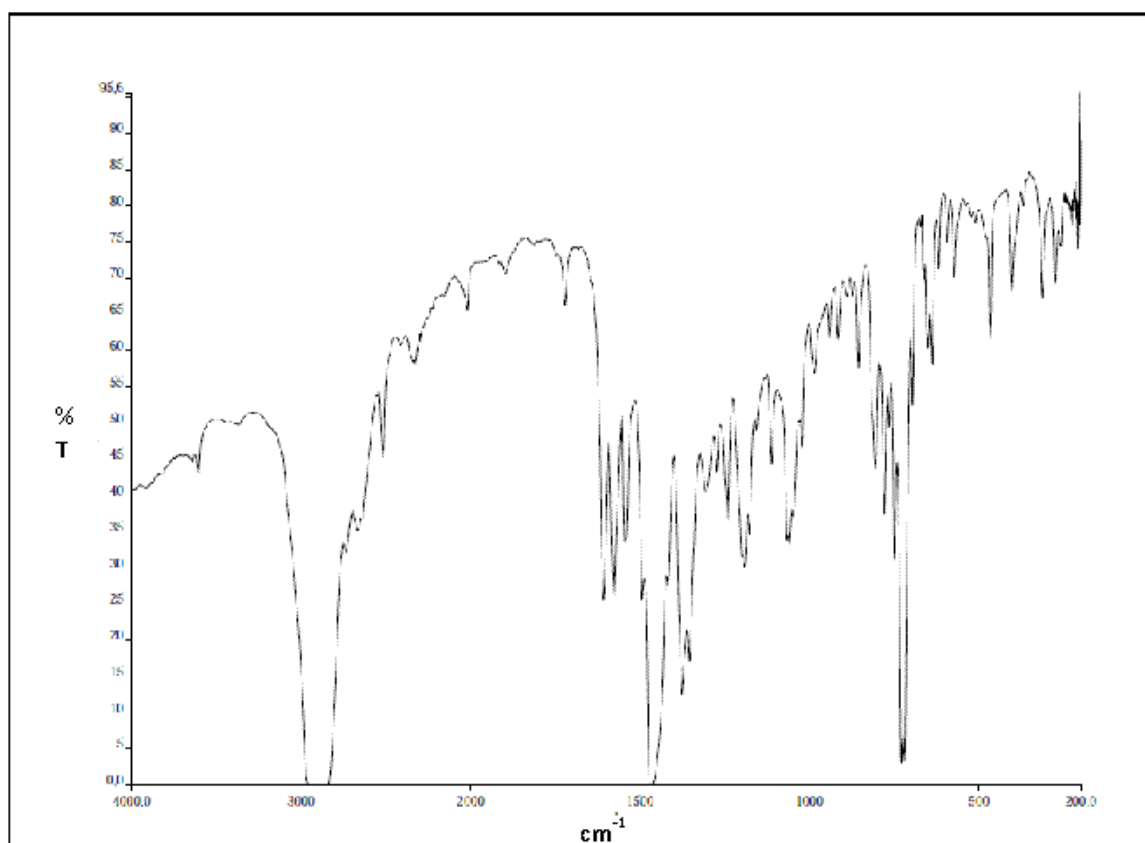


Fig. B38. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-OMe-PhOC)_2]$  (38) en nujol.

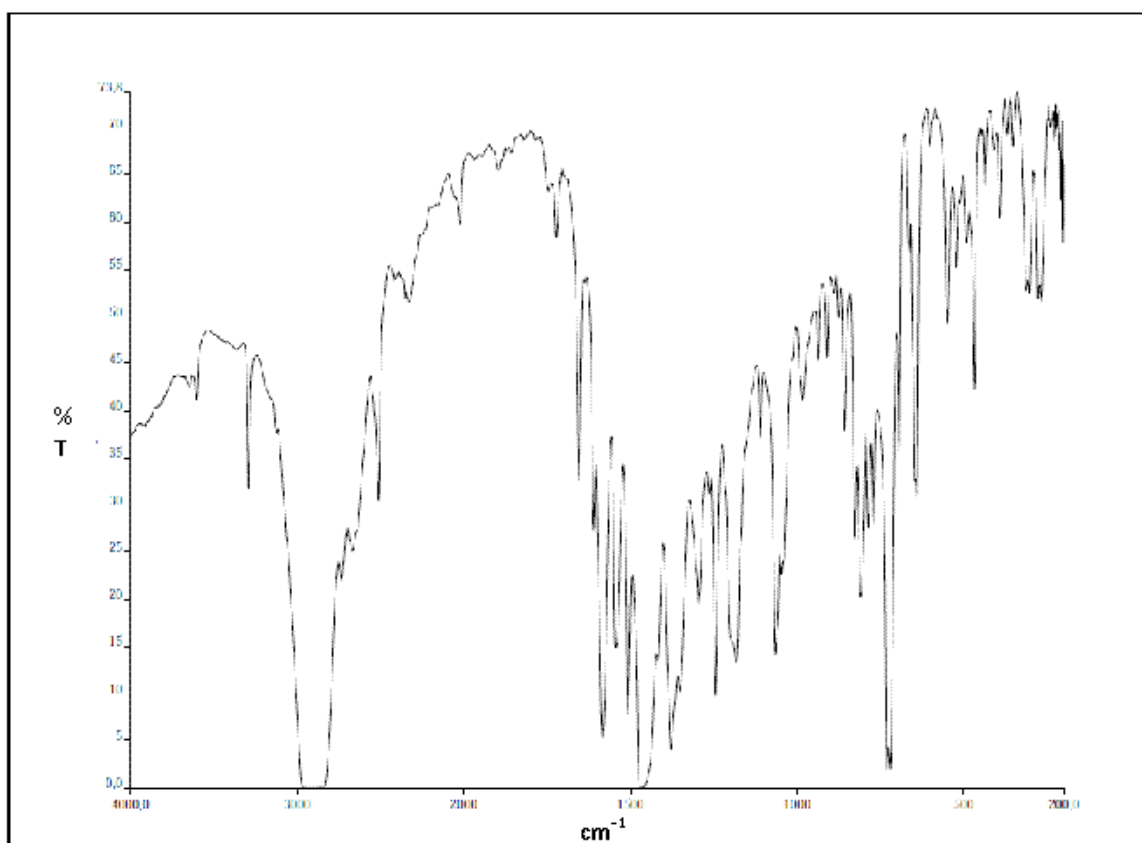


Fig. B39. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (39) en nujol.

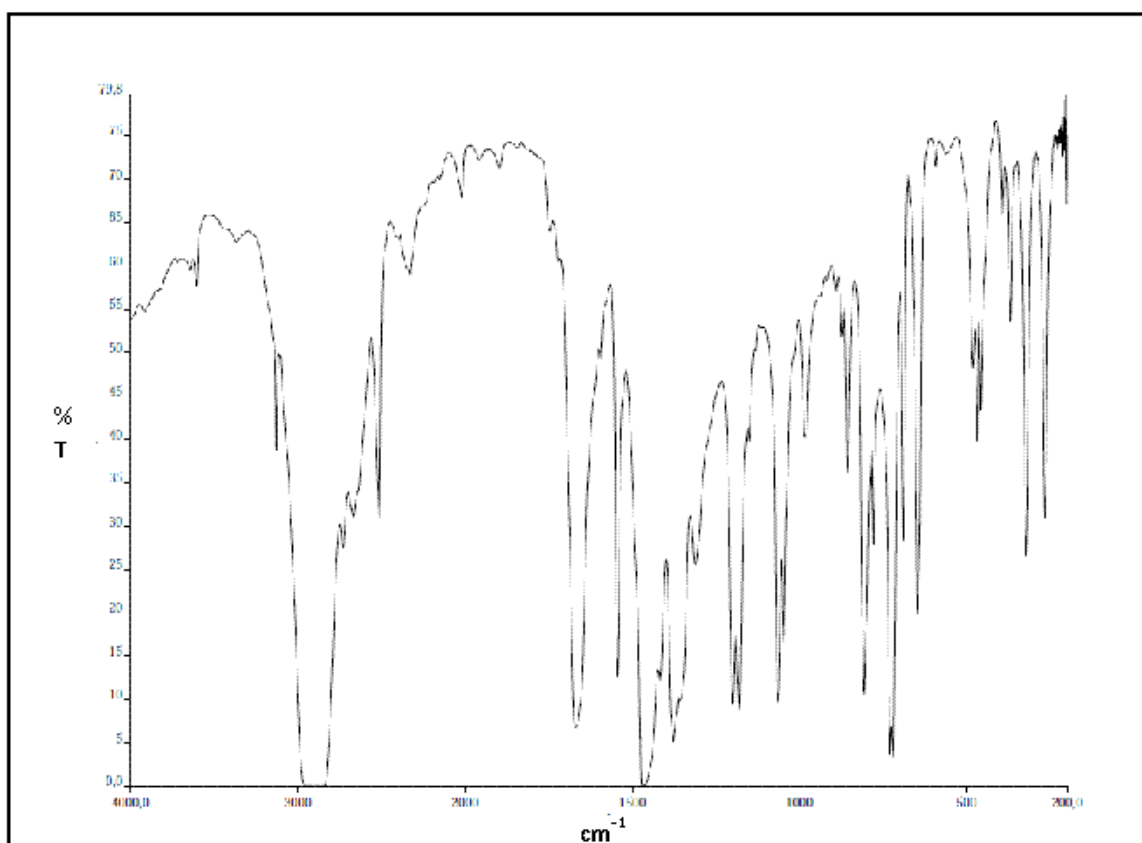


Fig. B40. Espectro IR de  $[(Tp^*)Cu(\mu-O_2C)_2]_2$  (40) en nujol.

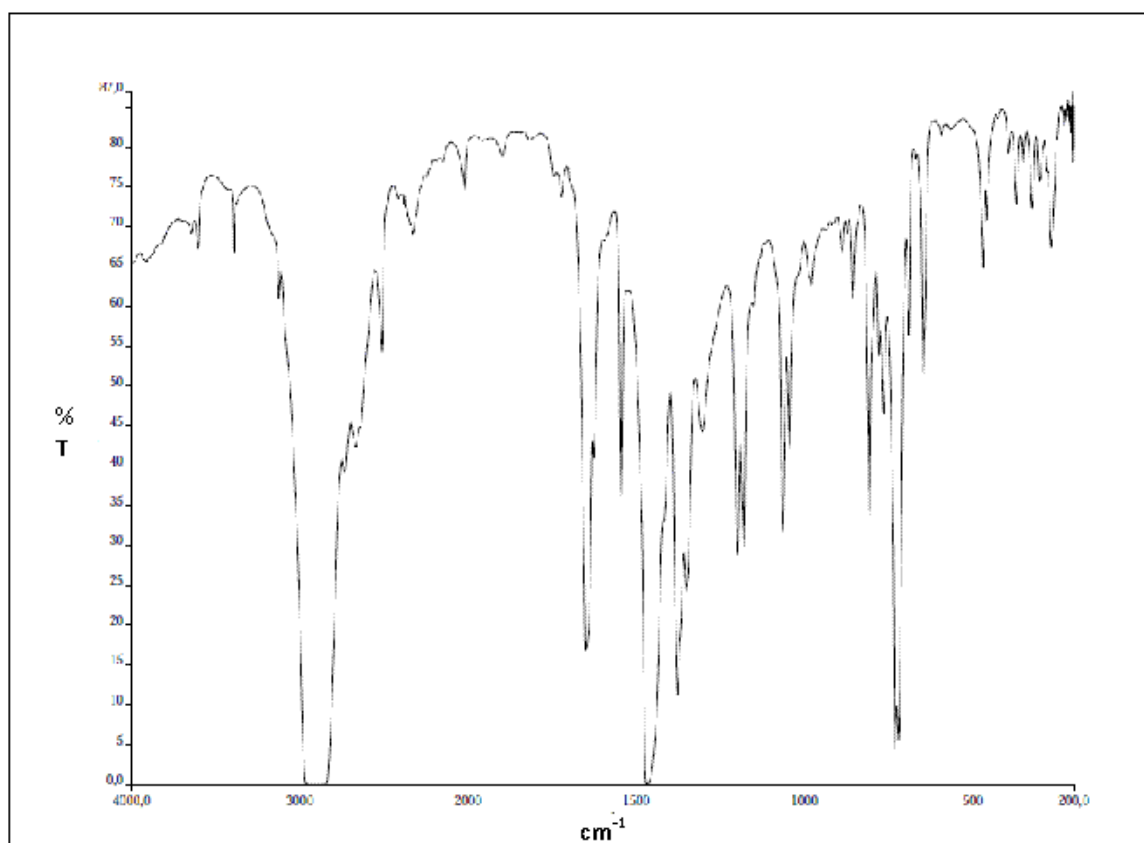


Fig. B41. Espectro IR de  $[(Tp^*)_2Ni_2(\mu-O_2C-OCNH)]$  (41) en nujol.

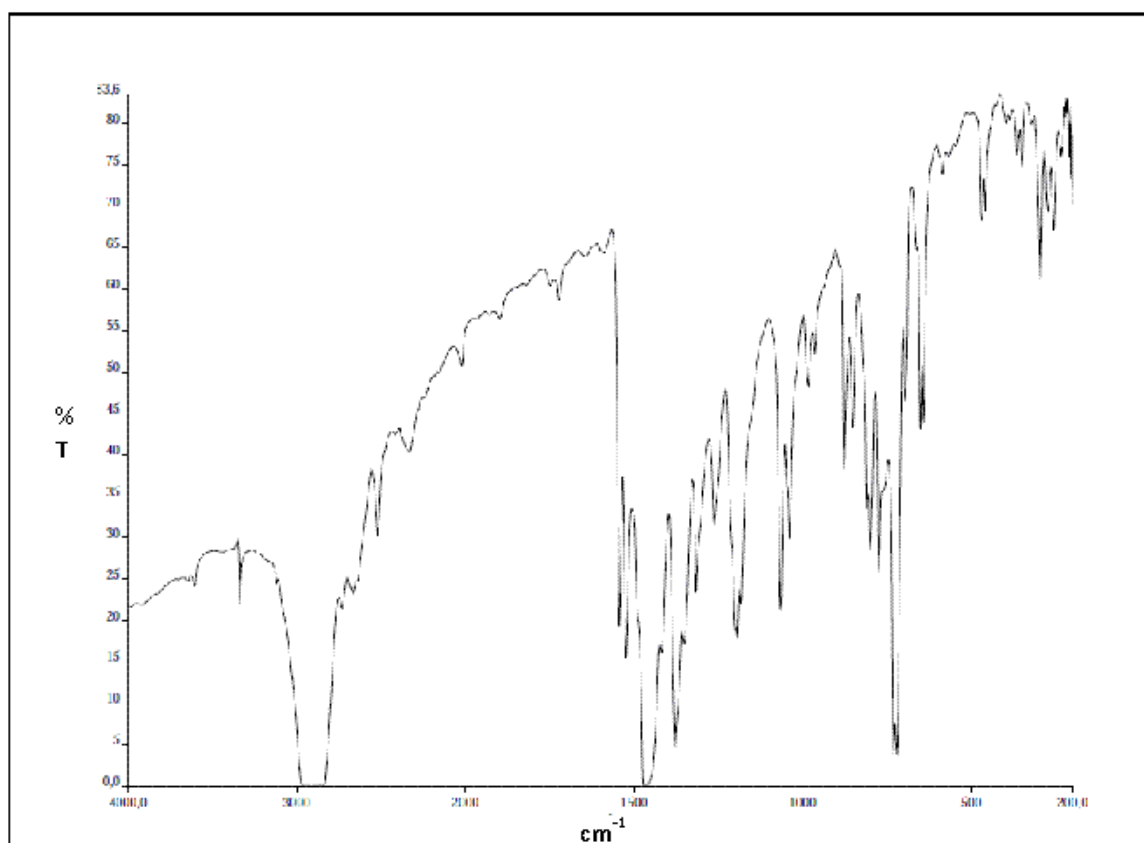


Fig. B42. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-SCNH)]_2$  (42) en nujol.

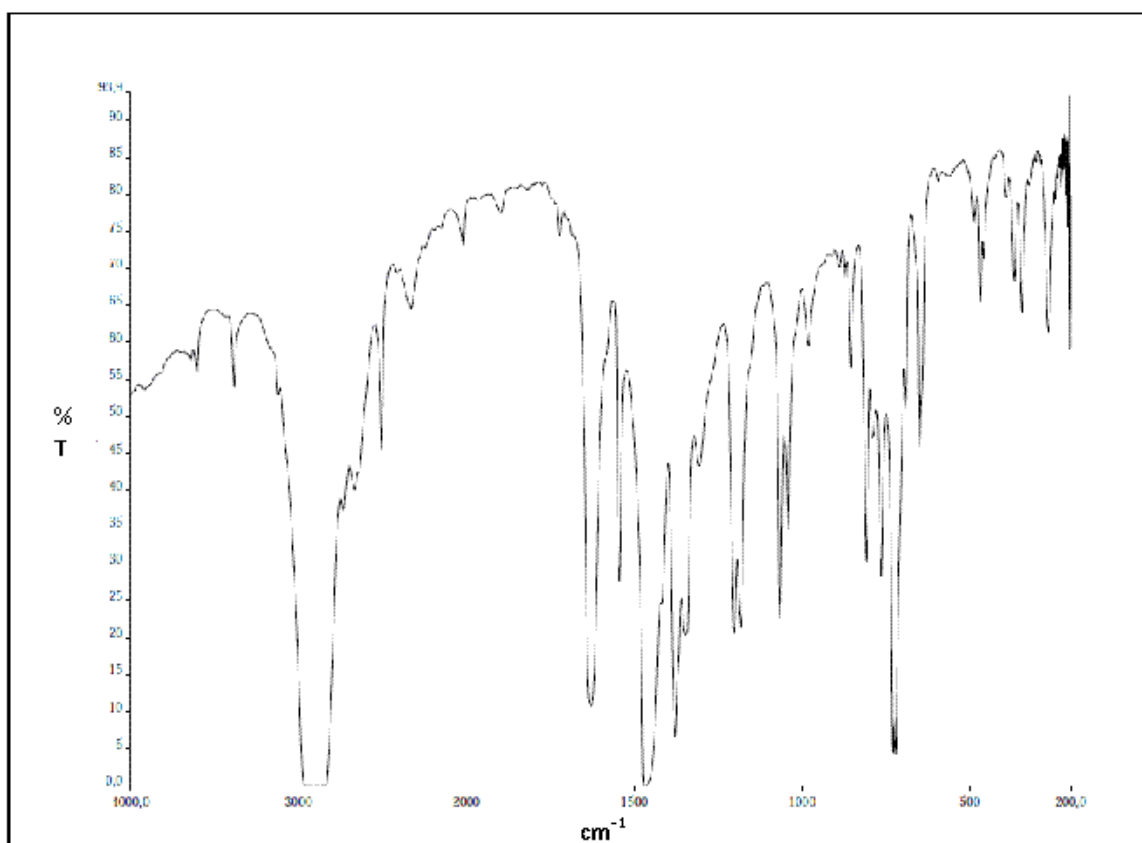


Fig. B43. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NHOC)_2]_2$  (43) en nújol.

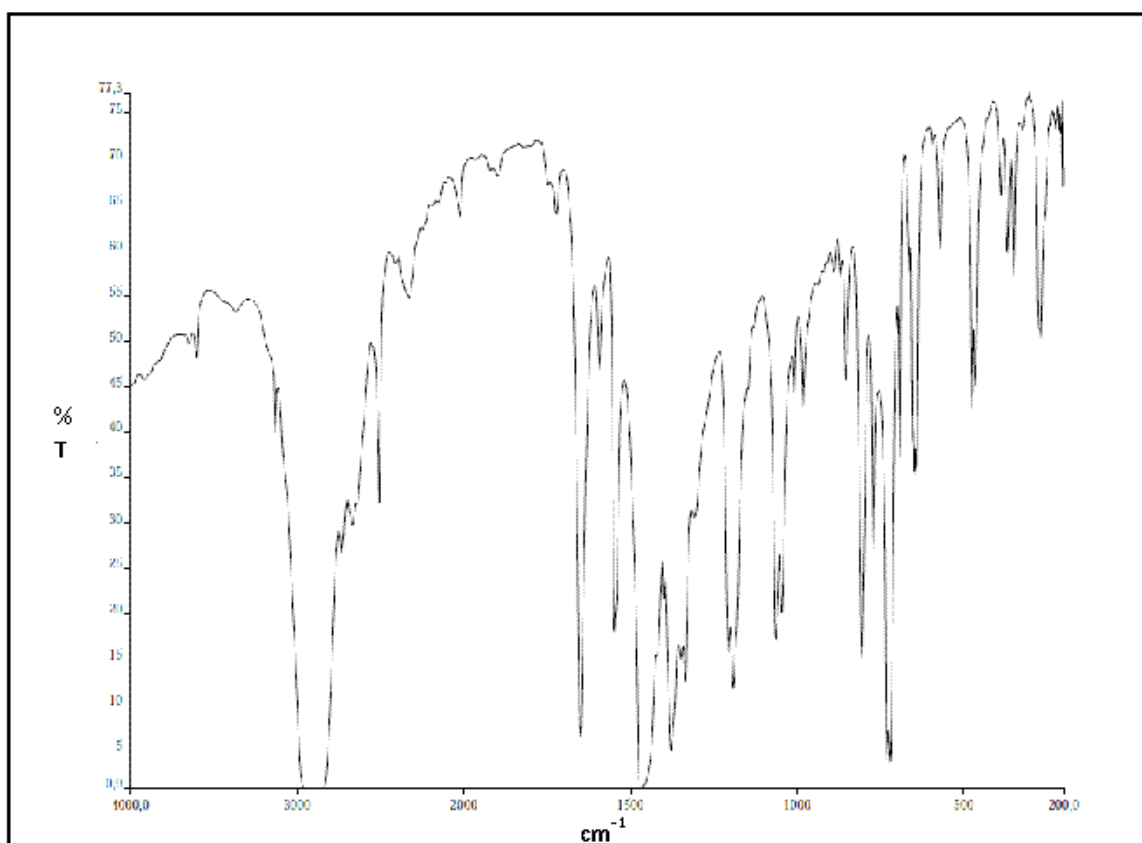


Fig. B44. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NMeOC)_2]_2$  (44) en nújol.

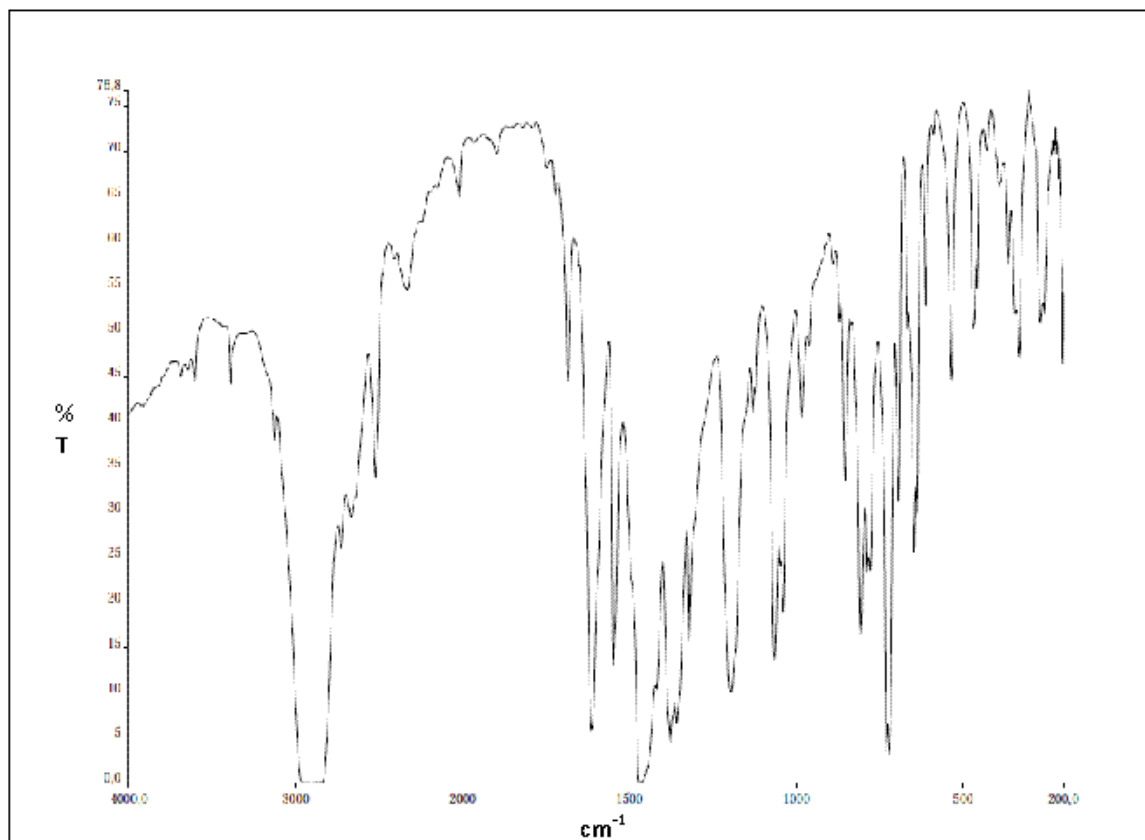


Fig. B45. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N^iPrOC)_2]_2$  (45) en nújol.

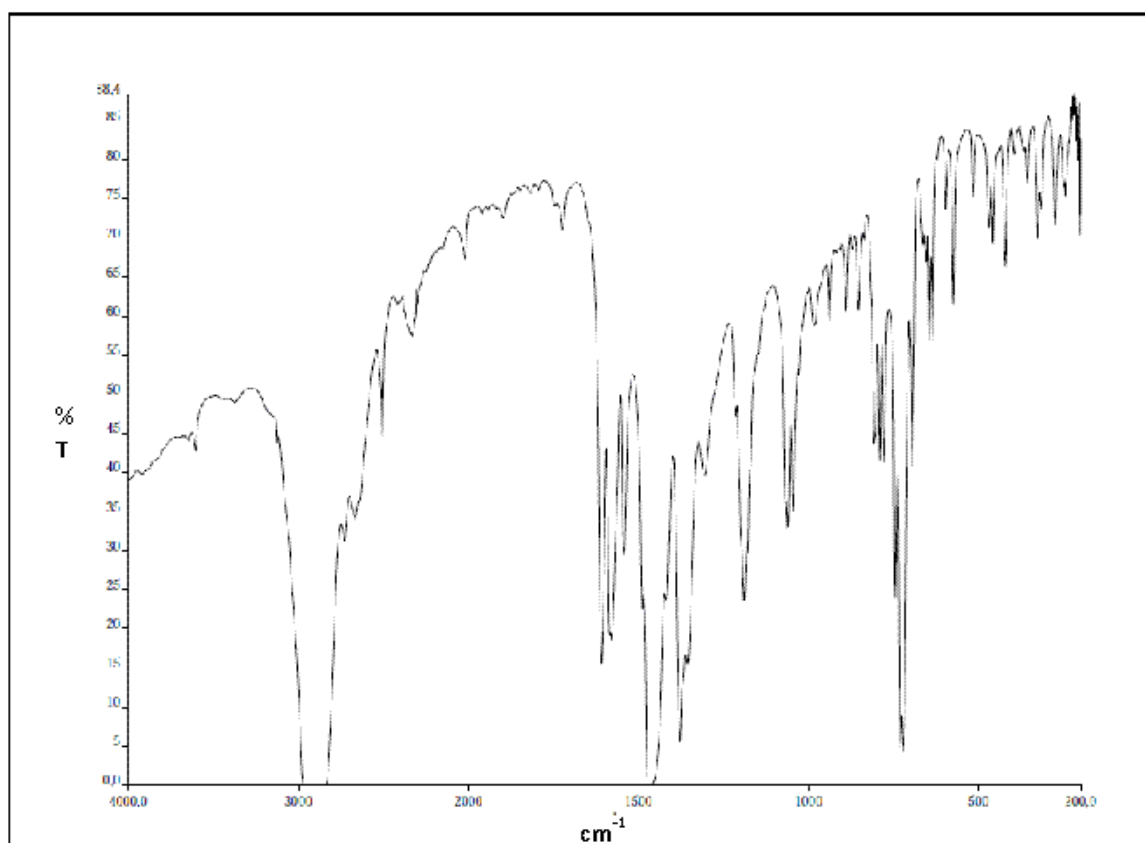


Fig. B46. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NPhOC)_2]_2$  (46) en nújol.

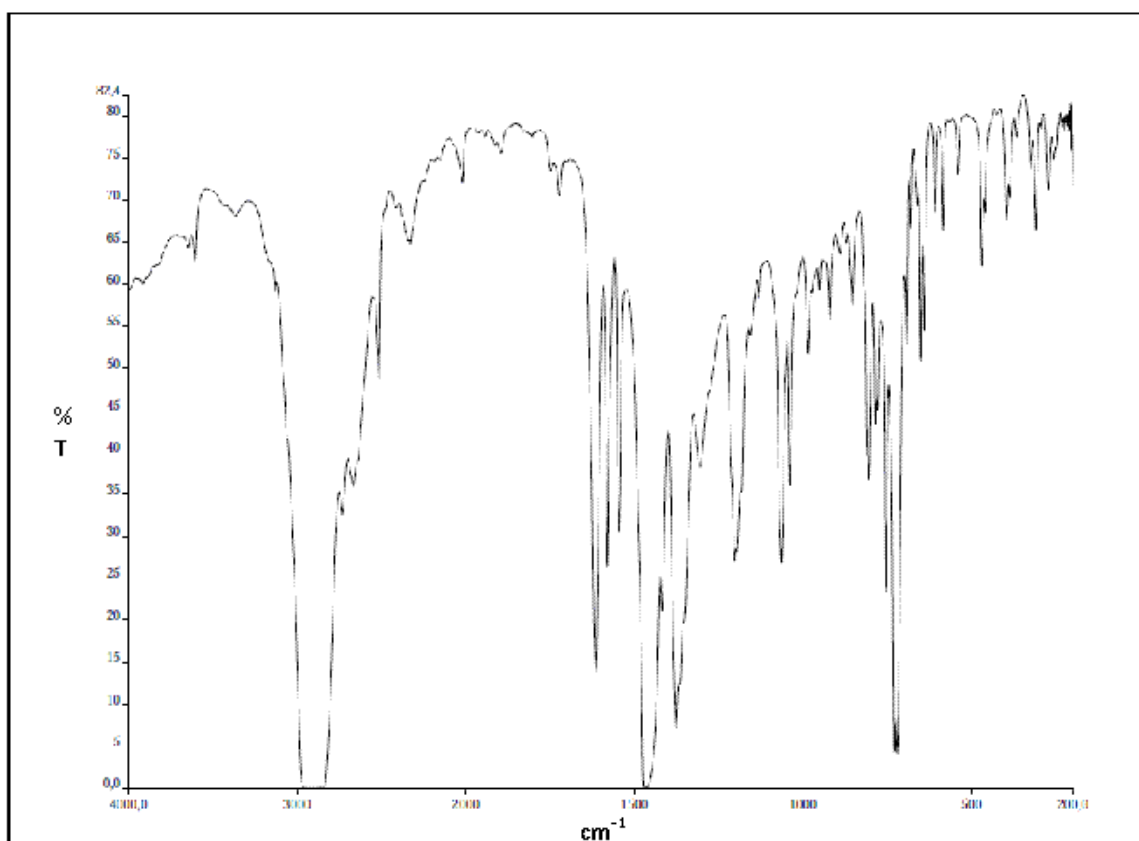


Fig. B47. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-Cl-PhOC)_2]_2$  (47) en nujol.

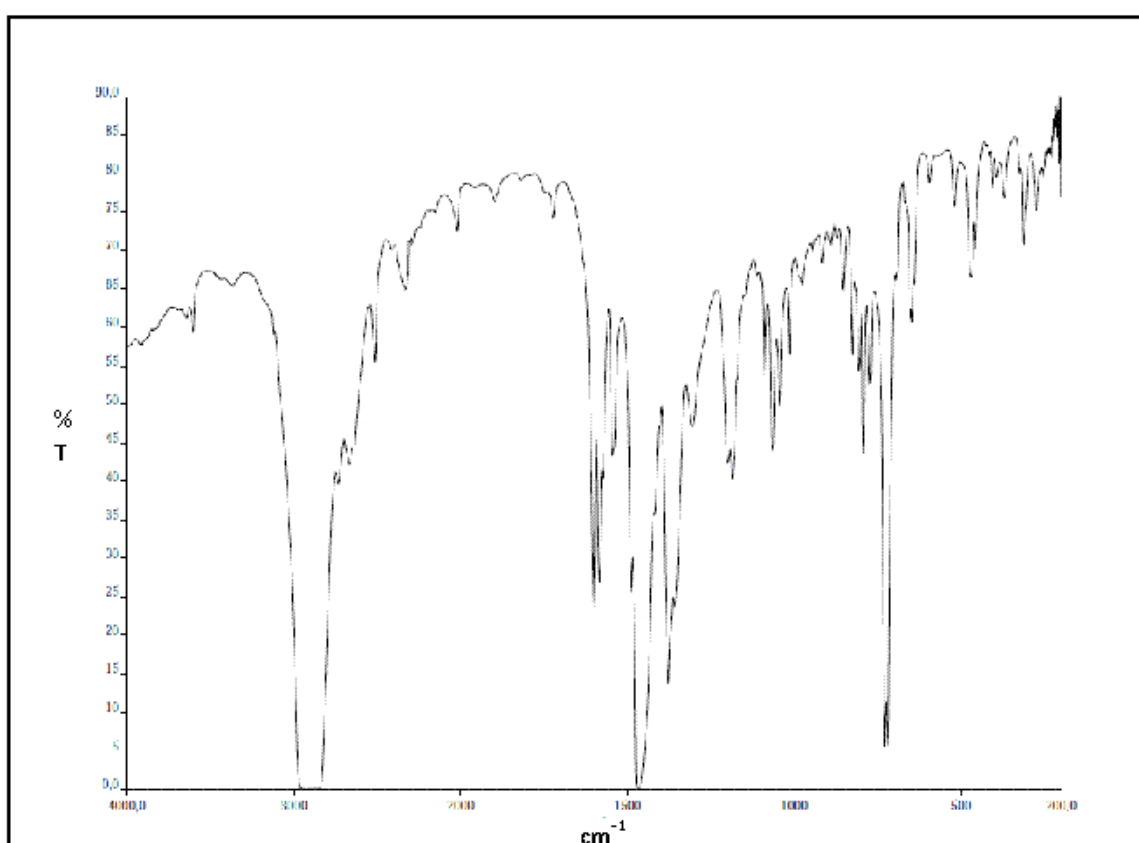


Fig. B48. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]_2$  (48) en nujol.

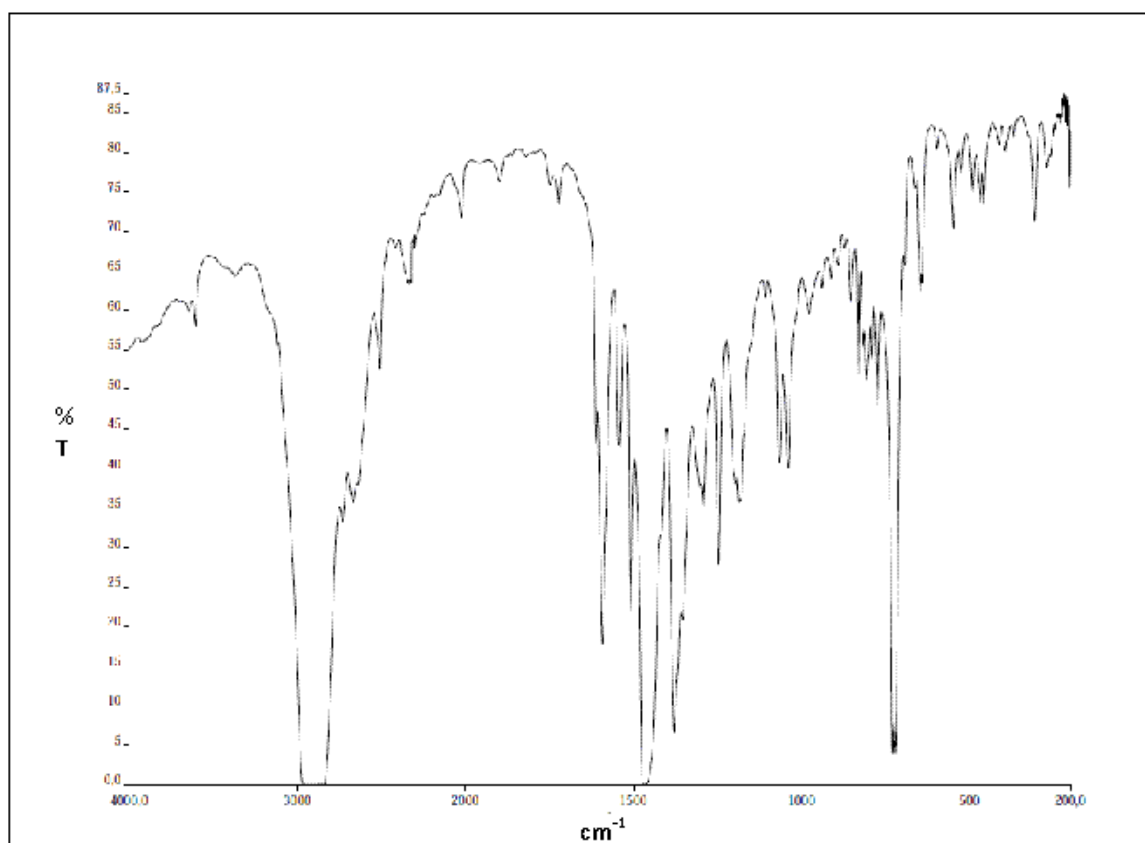


Fig. B49. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-OMe-PhOC)_2]_2$  (49) en nujol.

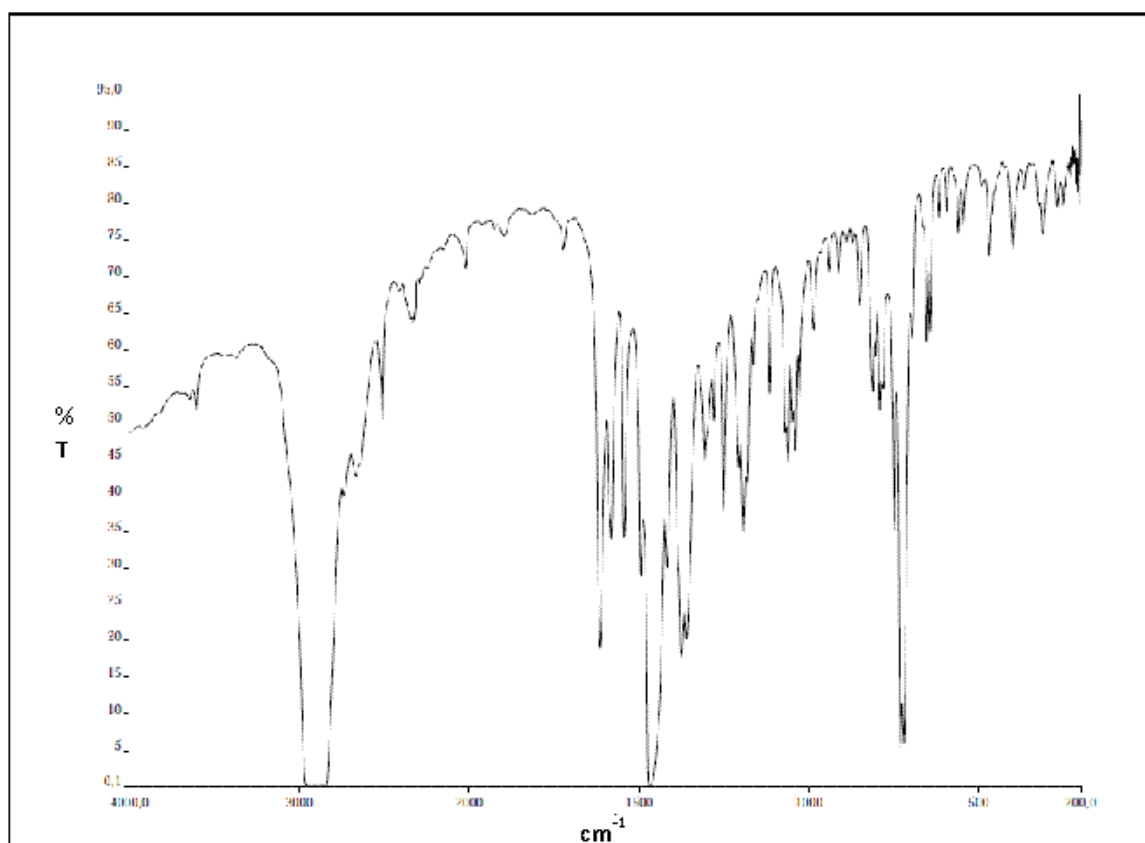


Fig. B50. Espectro IR de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (50) en nujol.

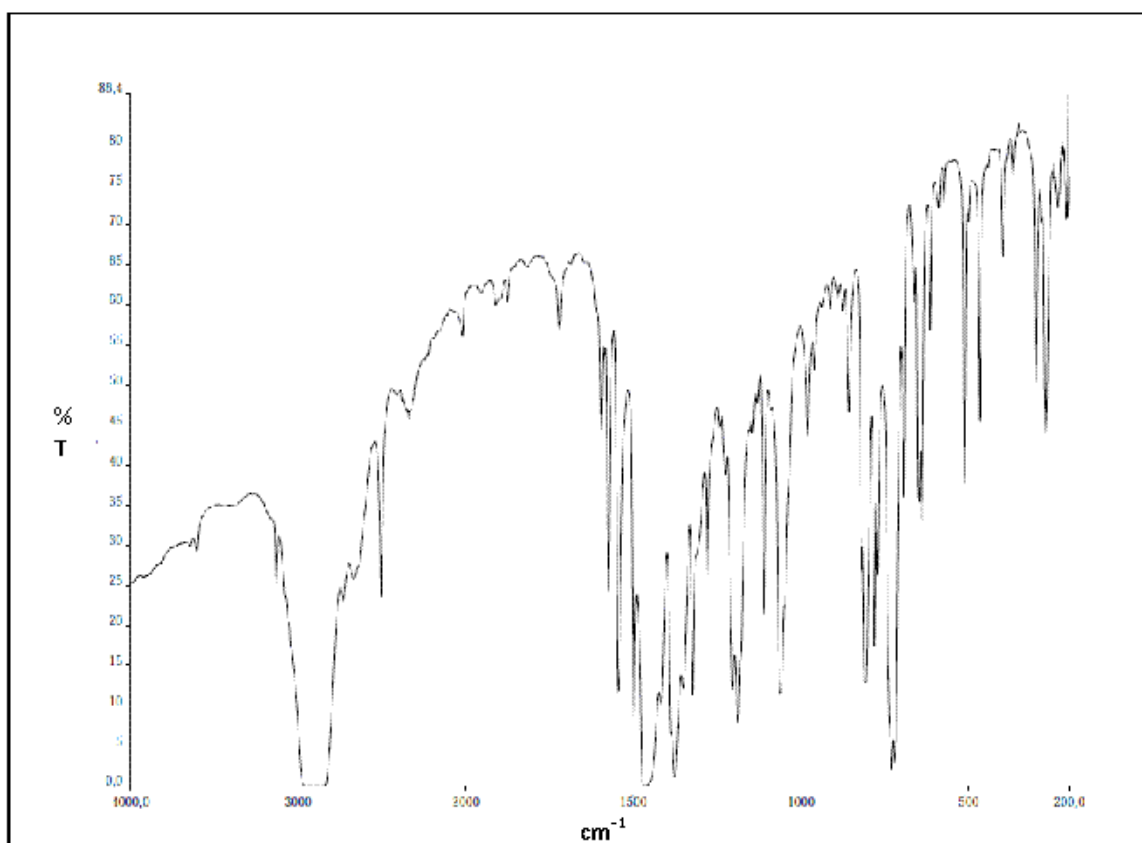


Fig. B51. Espectro IR de [NiTp\*(8-hq)] (51) en nújol.

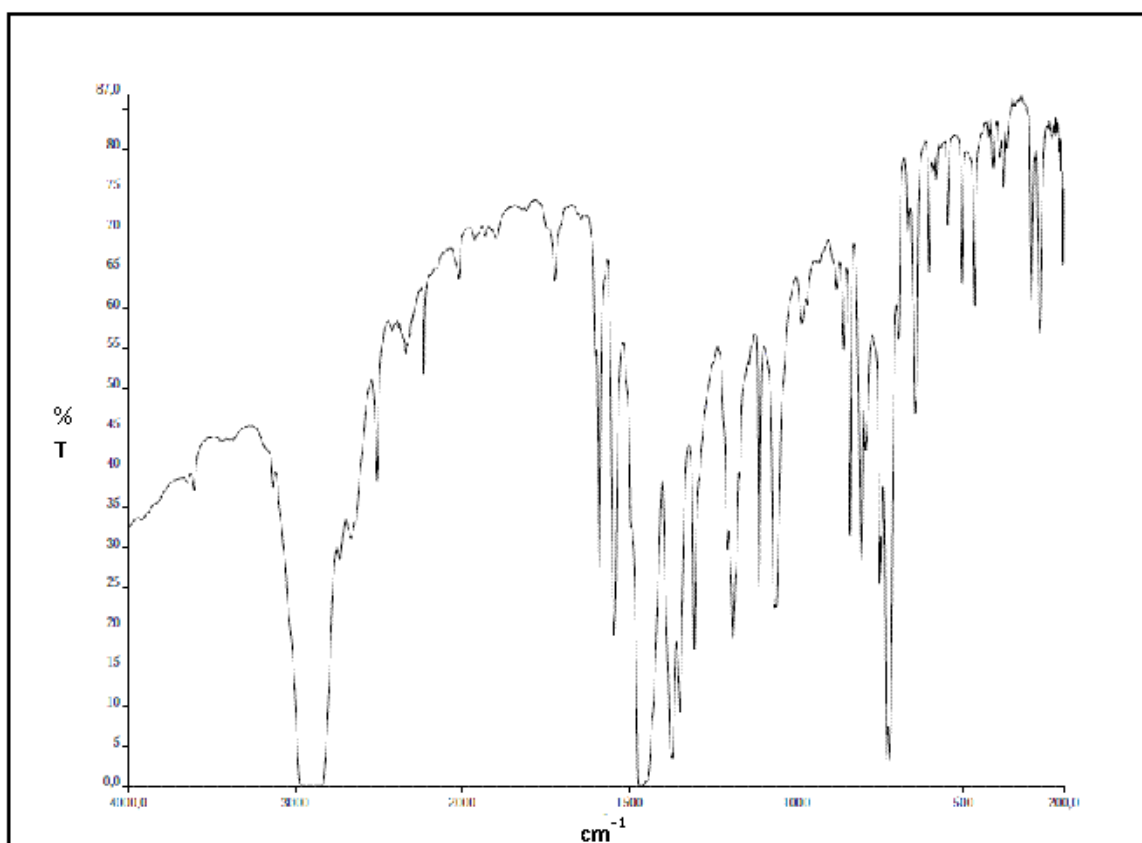


Fig. B52. Espectro IR de [NiTp\*(N,O-2-CN-8-hq)] (52) en nújol.

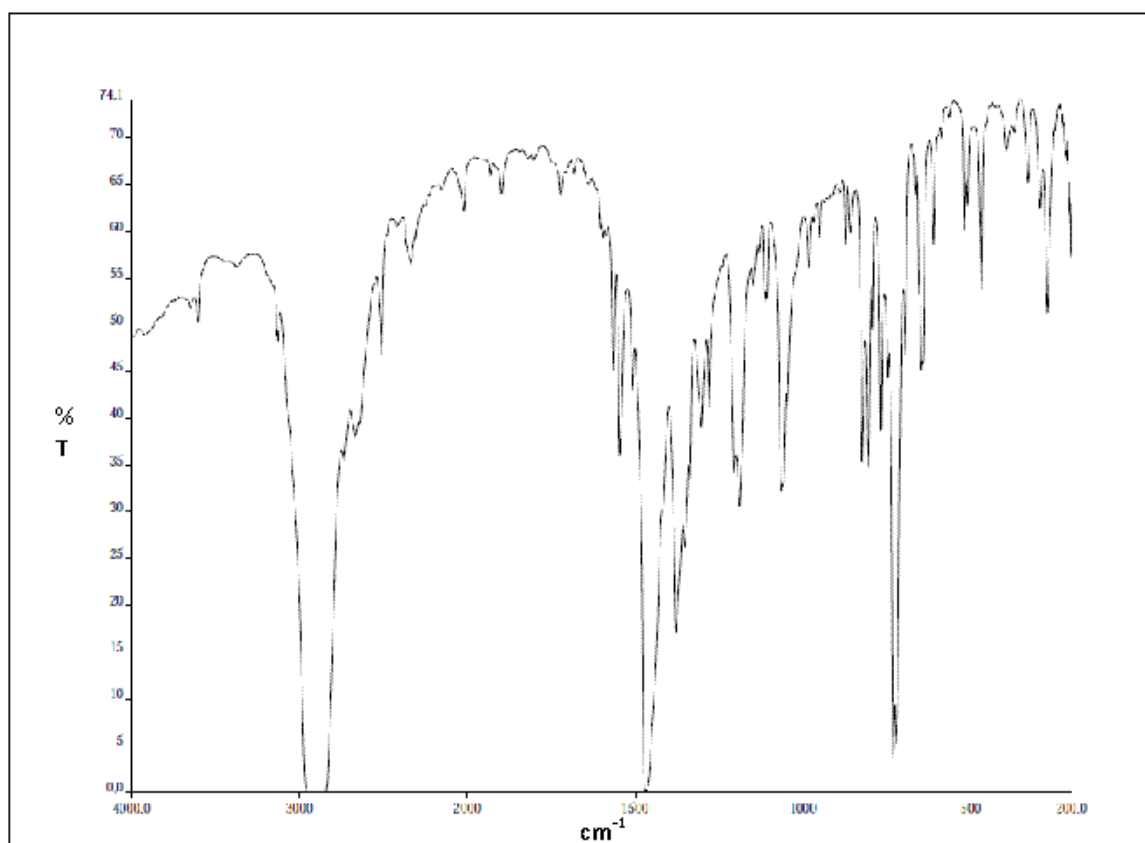


Fig. B53. Espectro IR de [NiTp<sup>+</sup>(N,O-2-Me-8-hq)] (53) en nujol.

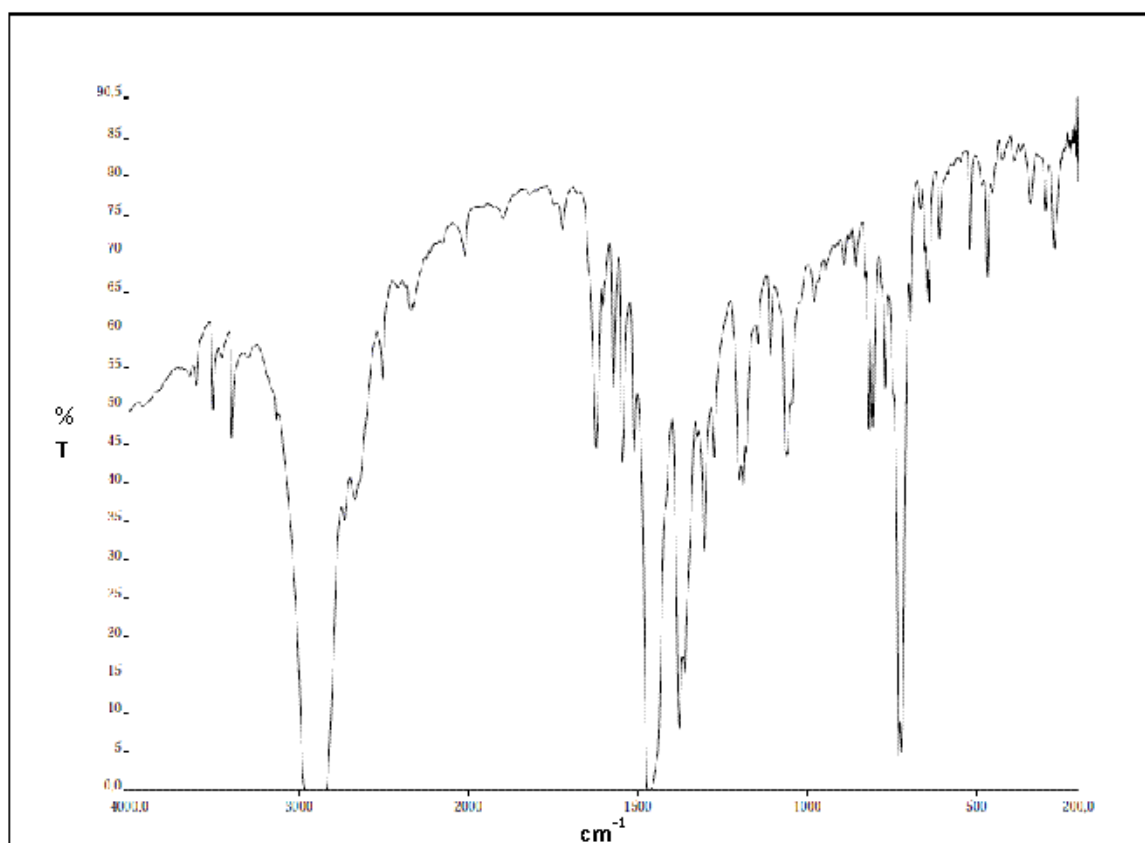


Fig. B54. Espectro IR de [NiTp<sup>+</sup>(N,O-2-NH<sub>2</sub>-8-hq)] (54) en nujol.

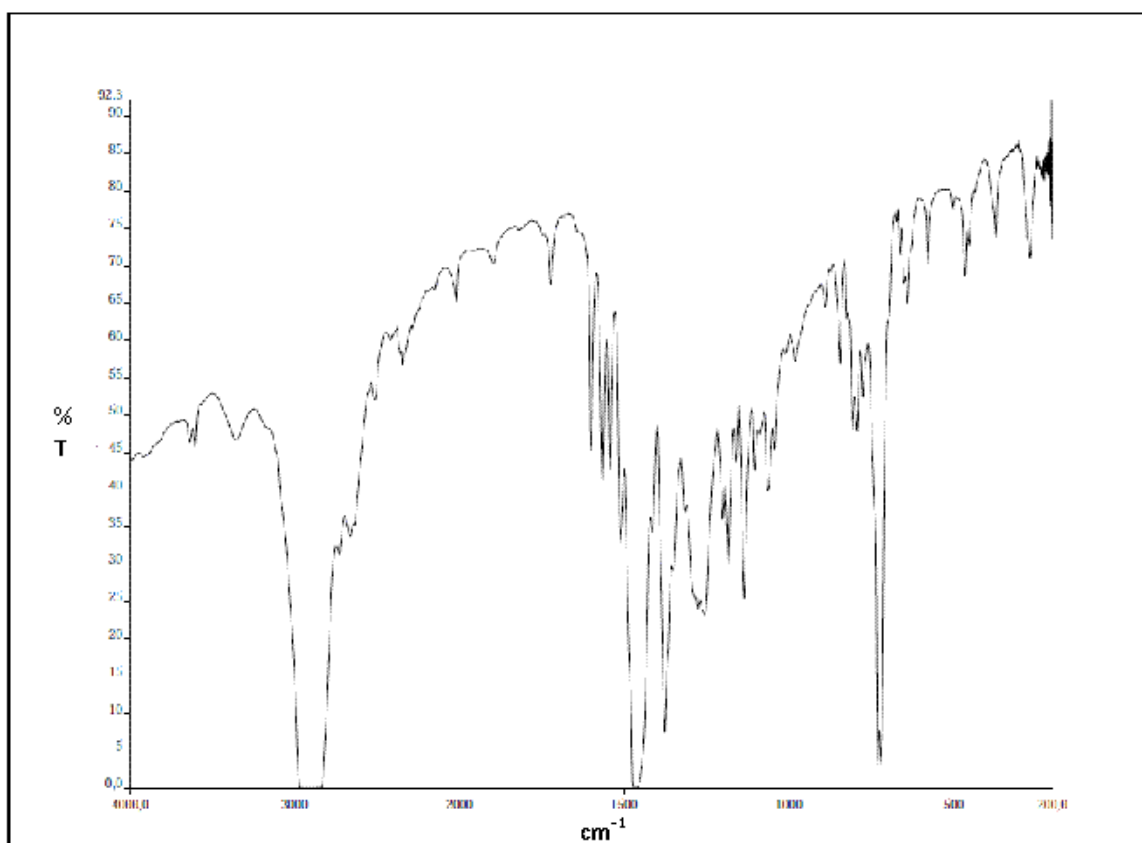


Fig. B55. Espectro IR de [NiTp\*(N,O-5-NO<sub>2</sub>-8-hq)] (55) en nújol.

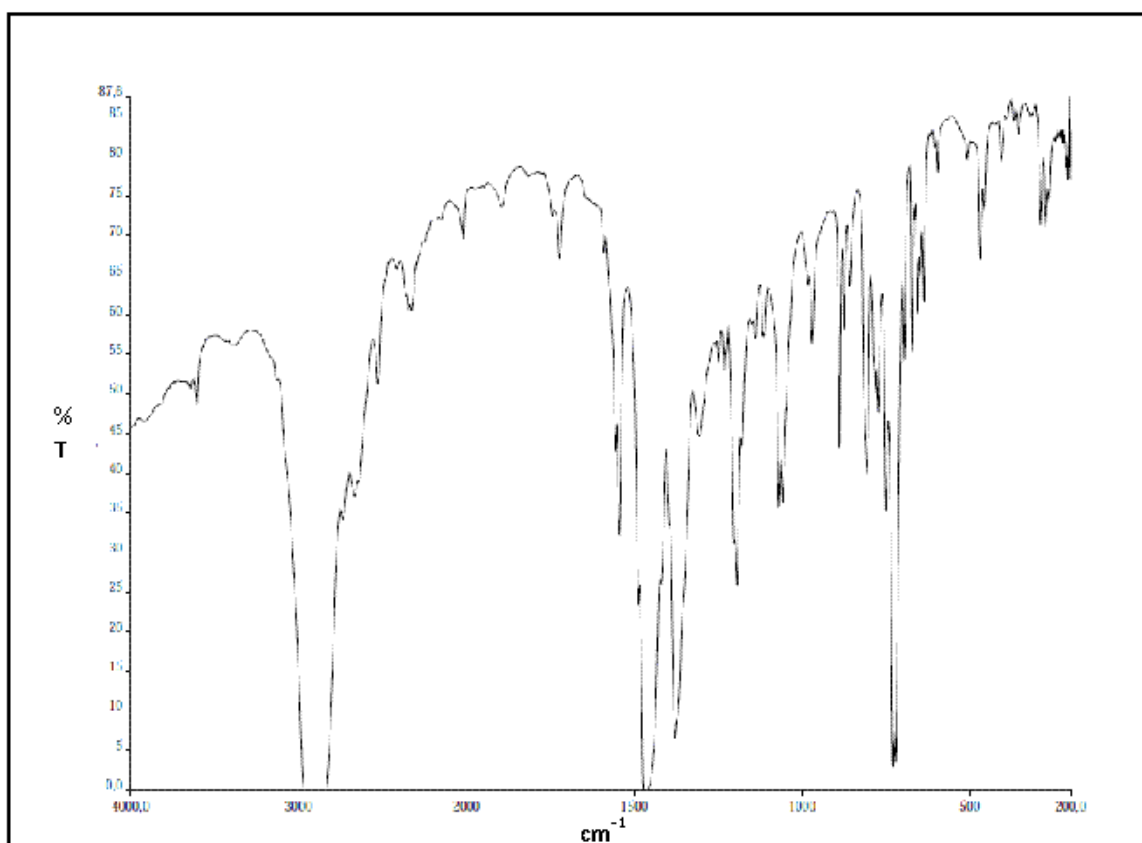


Fig. B56. Espectro IR de [NiTp\*(N,O-5,7-Cl<sub>2</sub>-8-hq)] (56) en nújol.

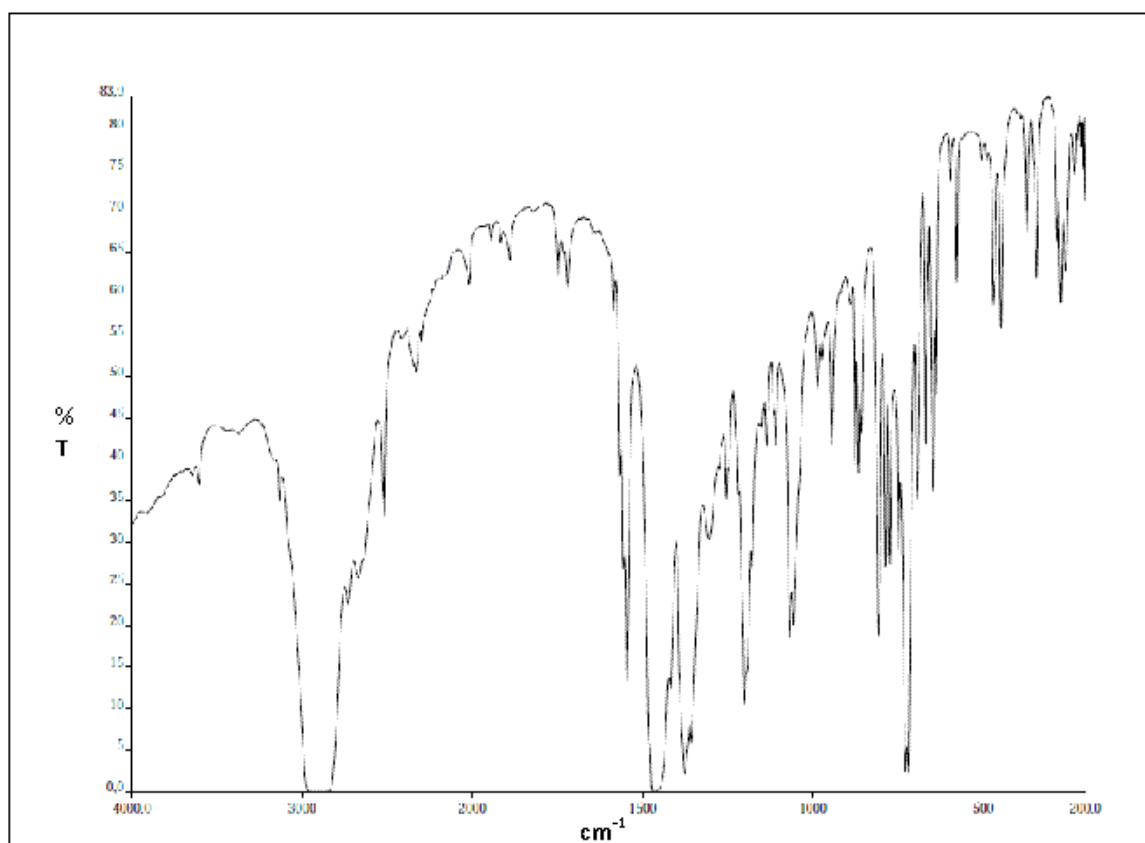


Fig. B57. Espectro IR de [NiTp\*(N,O-5,7-Br<sub>2</sub>-8-hq)] (57) en nújol.

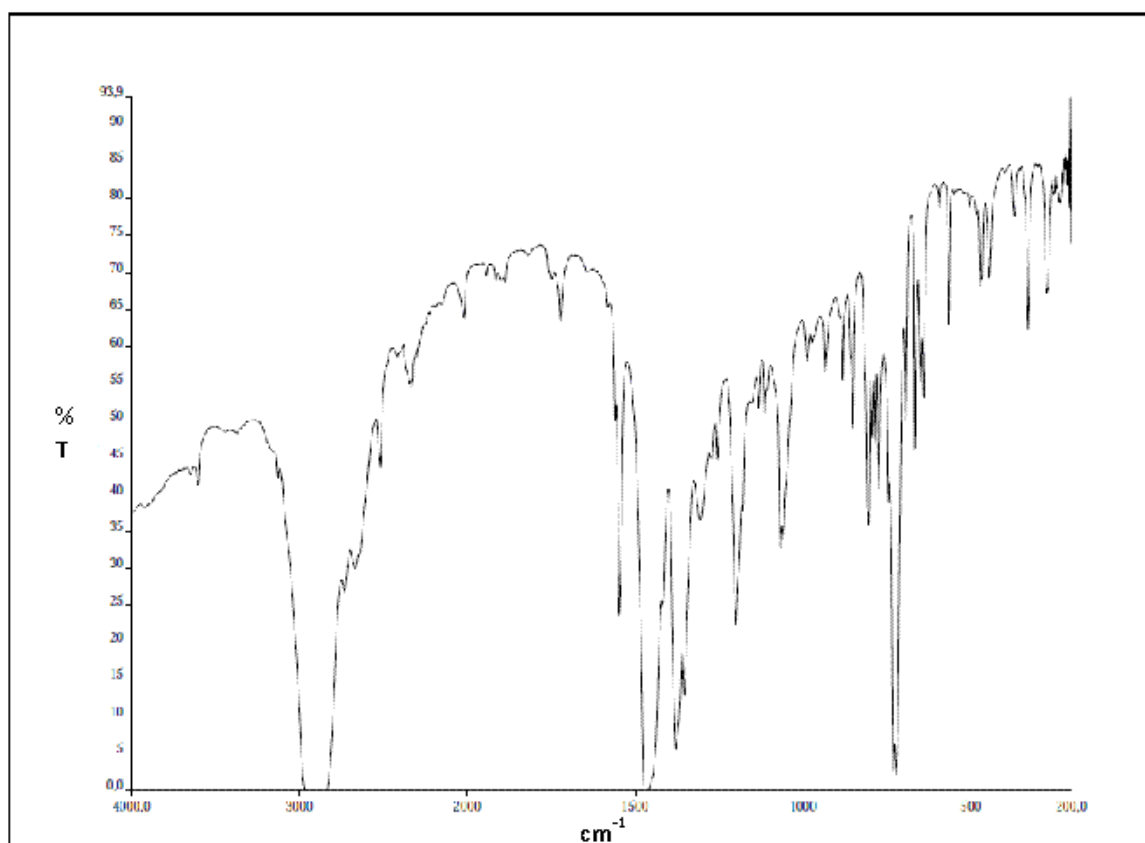


Fig. B58. Espectro IR de [NiTp\*(N,O-5,7,8-hq)] (58) en nújol.

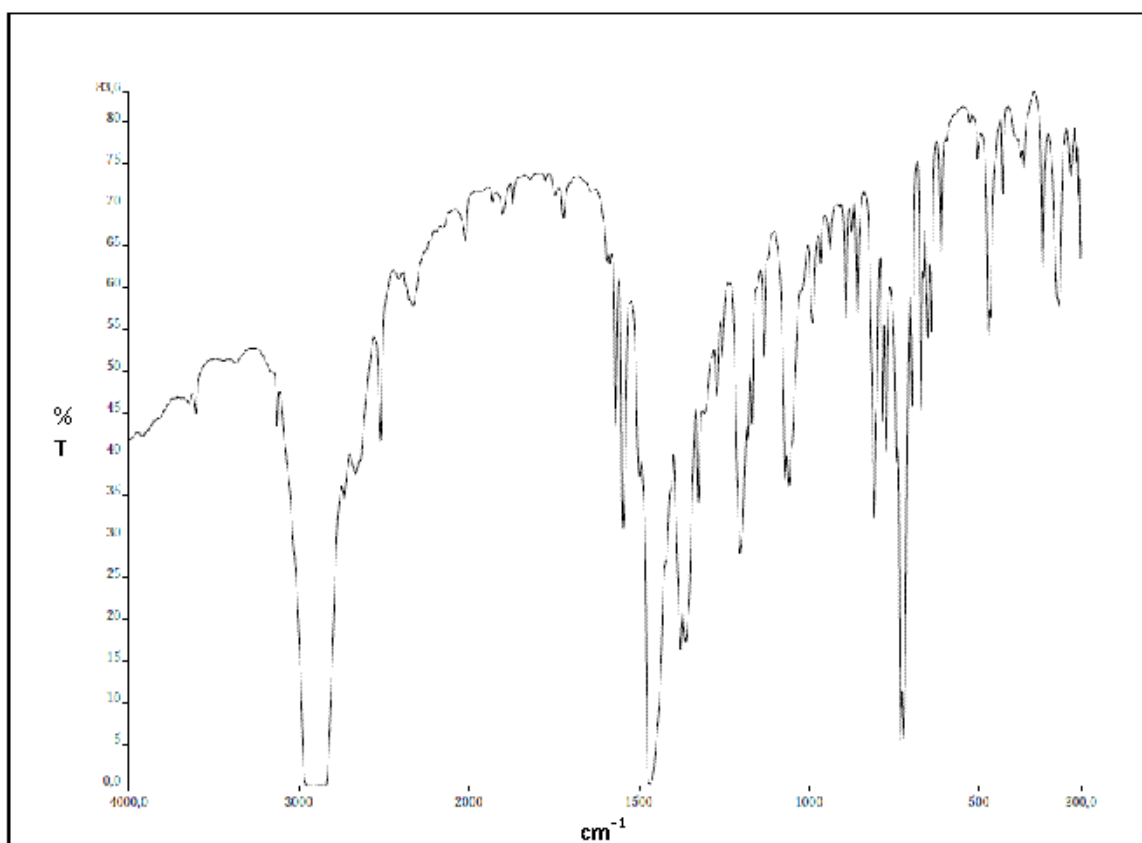


Fig. B59. Espectro IR de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})]$  (59) en nújol.

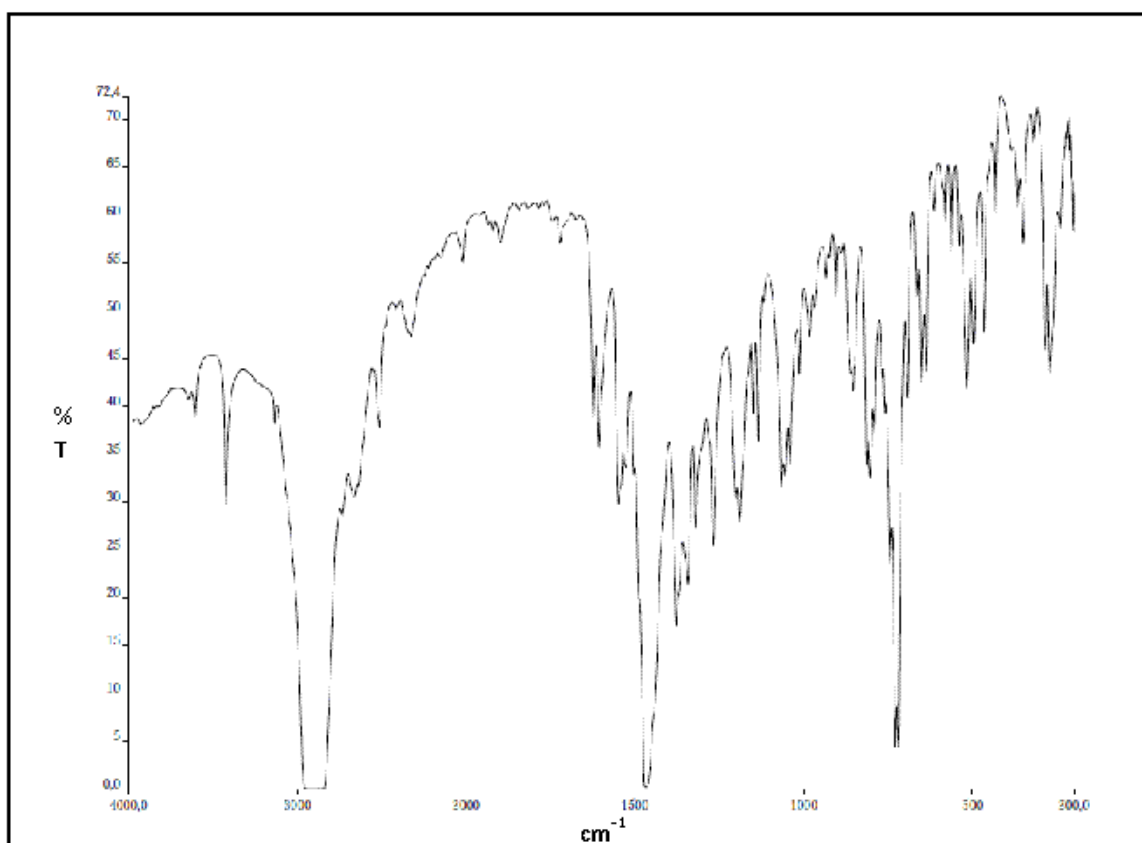


Fig. B60. Espectro IR de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpNH})]$  (60) en nújol.

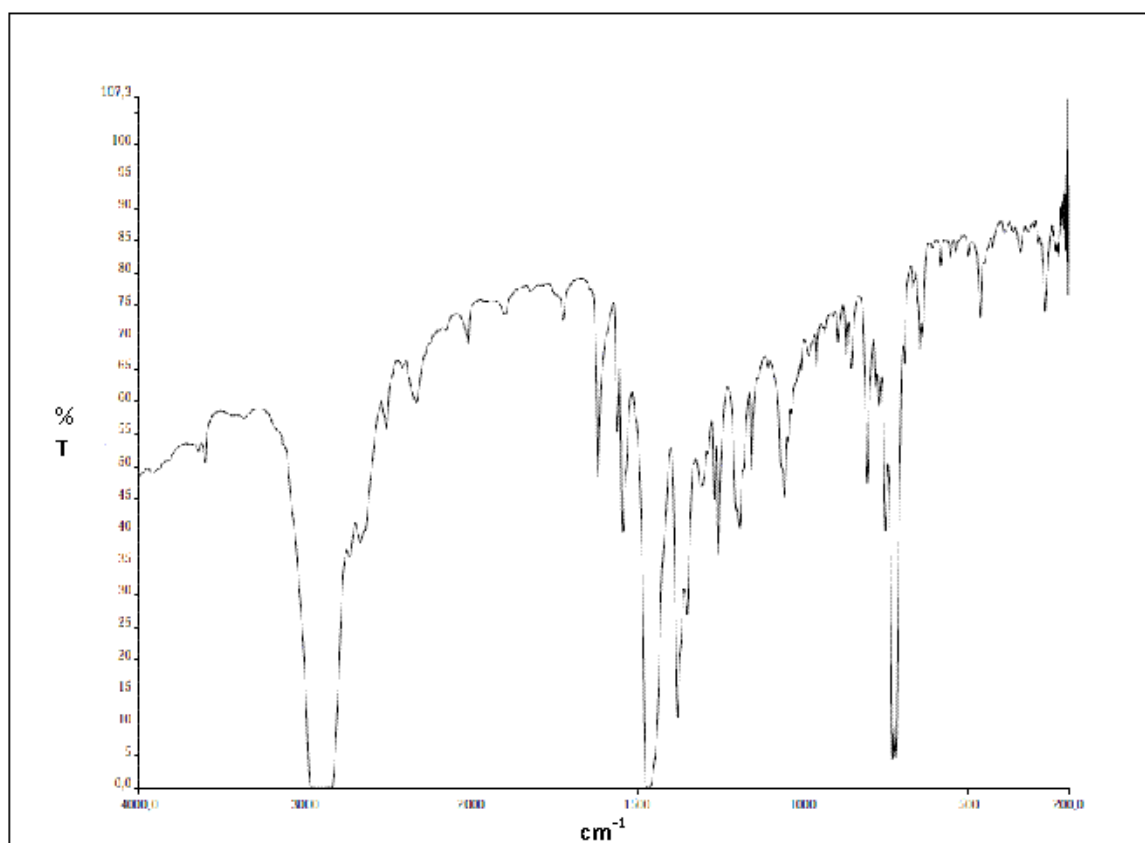


Fig. B61. Espectro IR de [(Tp\*)Ni(bpO)] (61) en nujol.

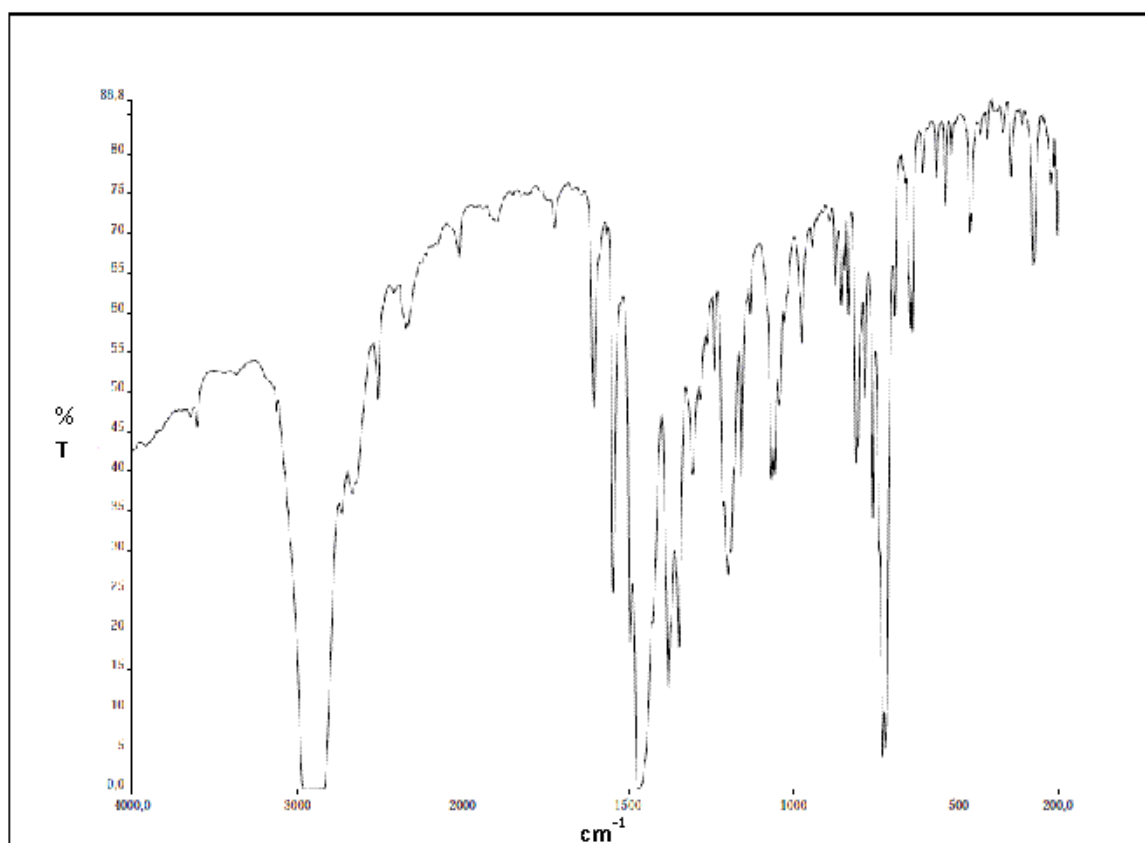


Fig. B62. Espectro IR de [(Tp\*)Ni(bpS)] (62) en nujol.

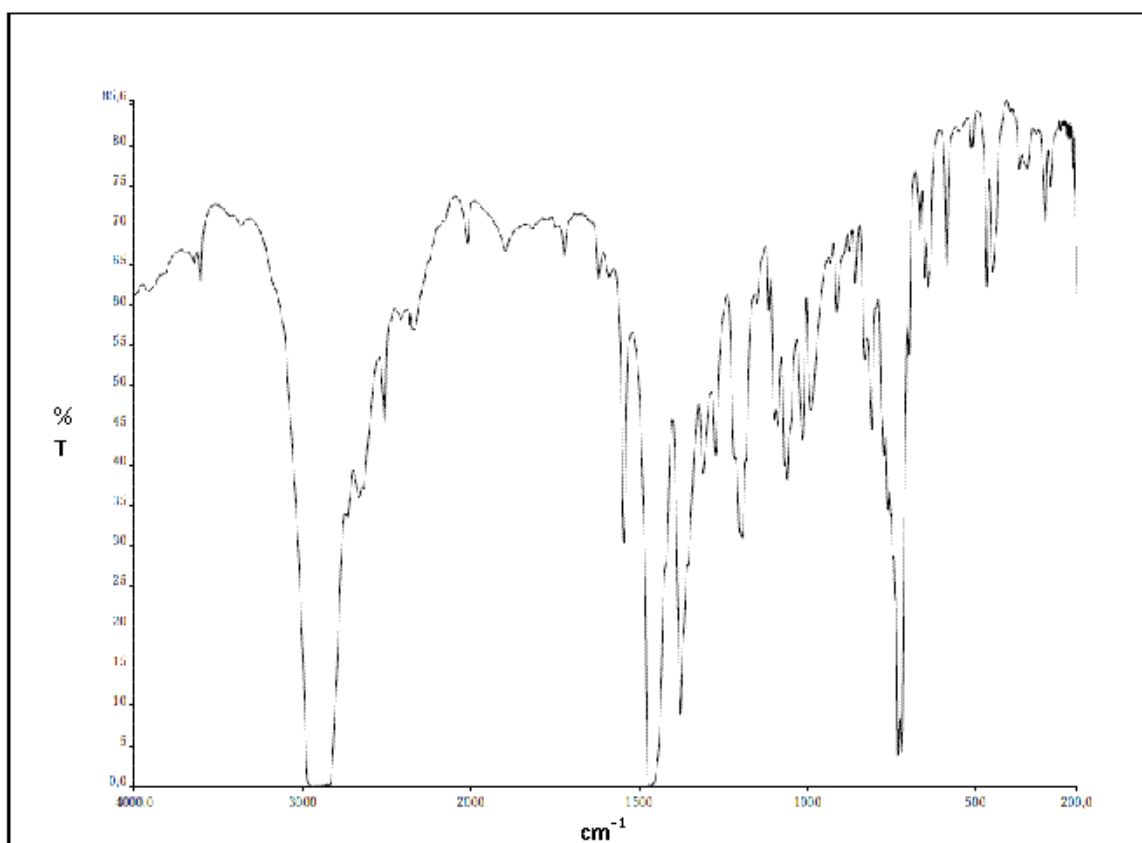


Fig. B63. Espectro IR de [(Tp\*)Ni(bm)] (63) en nújol.

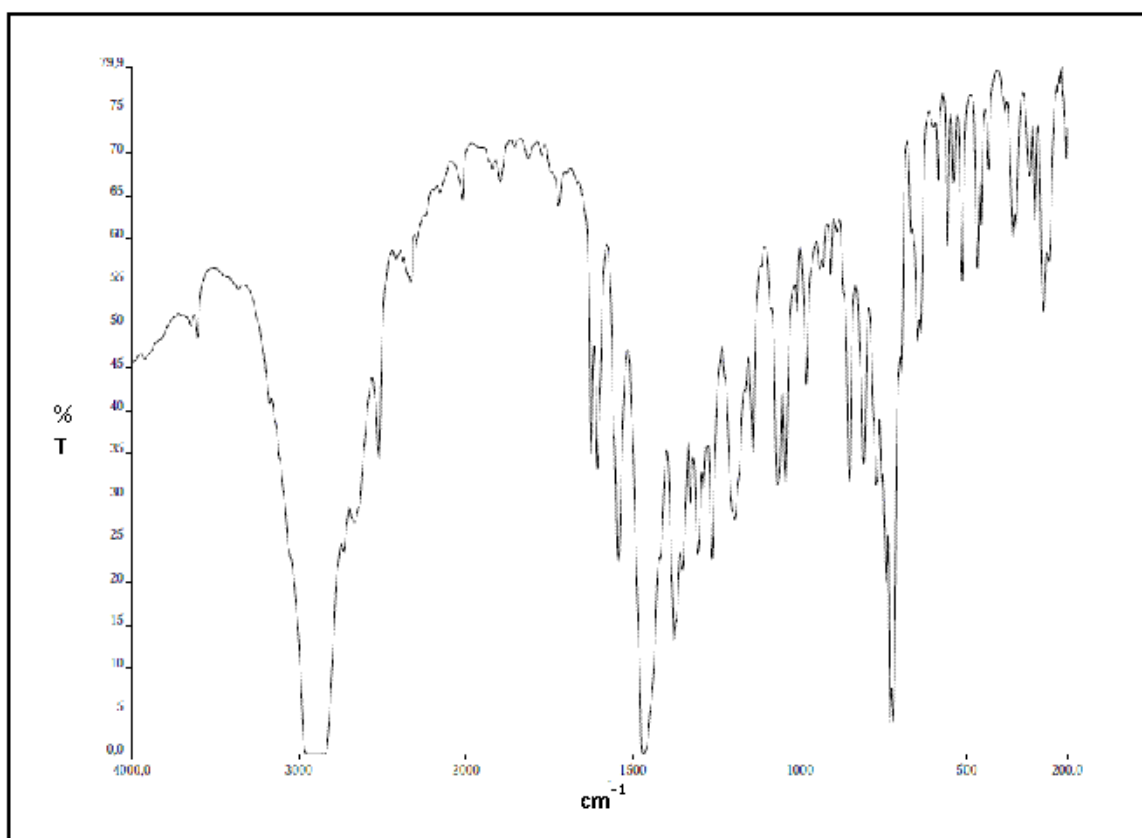


Fig. B64. Espectro IR de [(Tp\*)Cu(bpNH)] (64) en nújol.

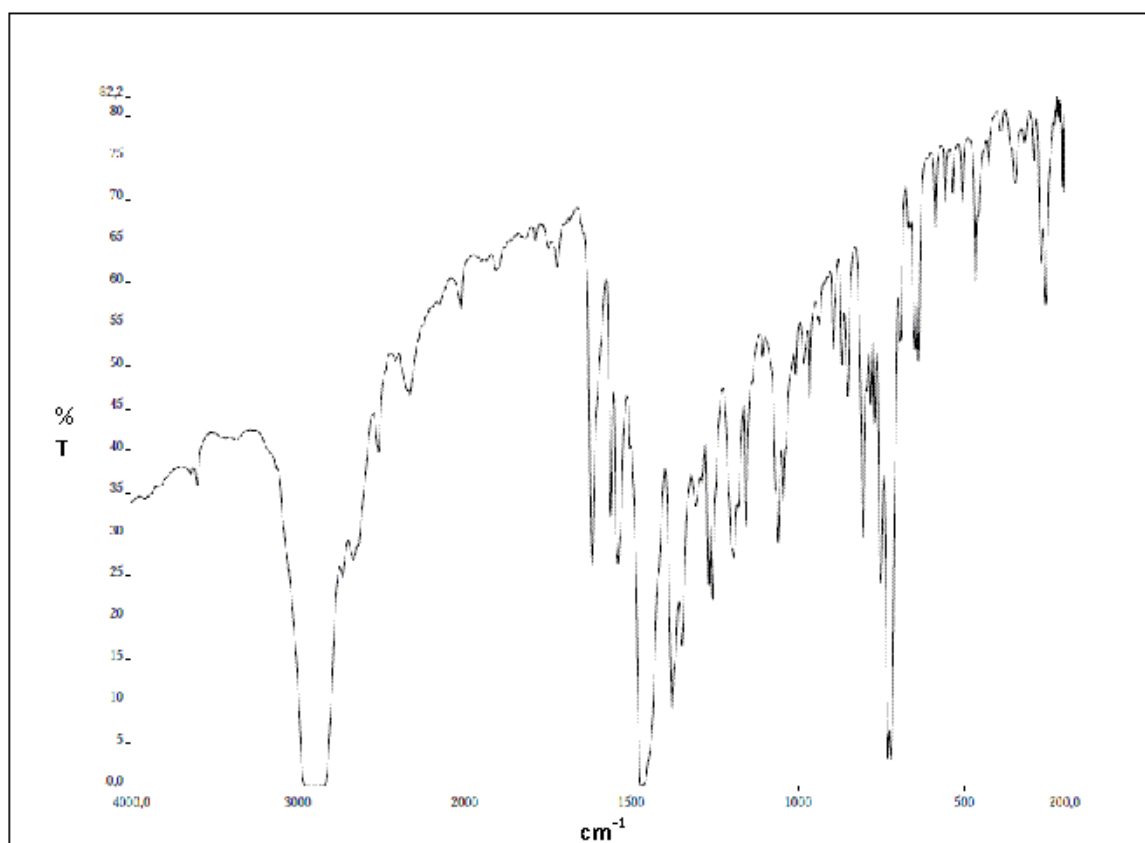


Fig. B65. Espectro IR de  $[(\text{Tp}^*)\text{Cu}(\text{bpO})]$  (65) en nújol.

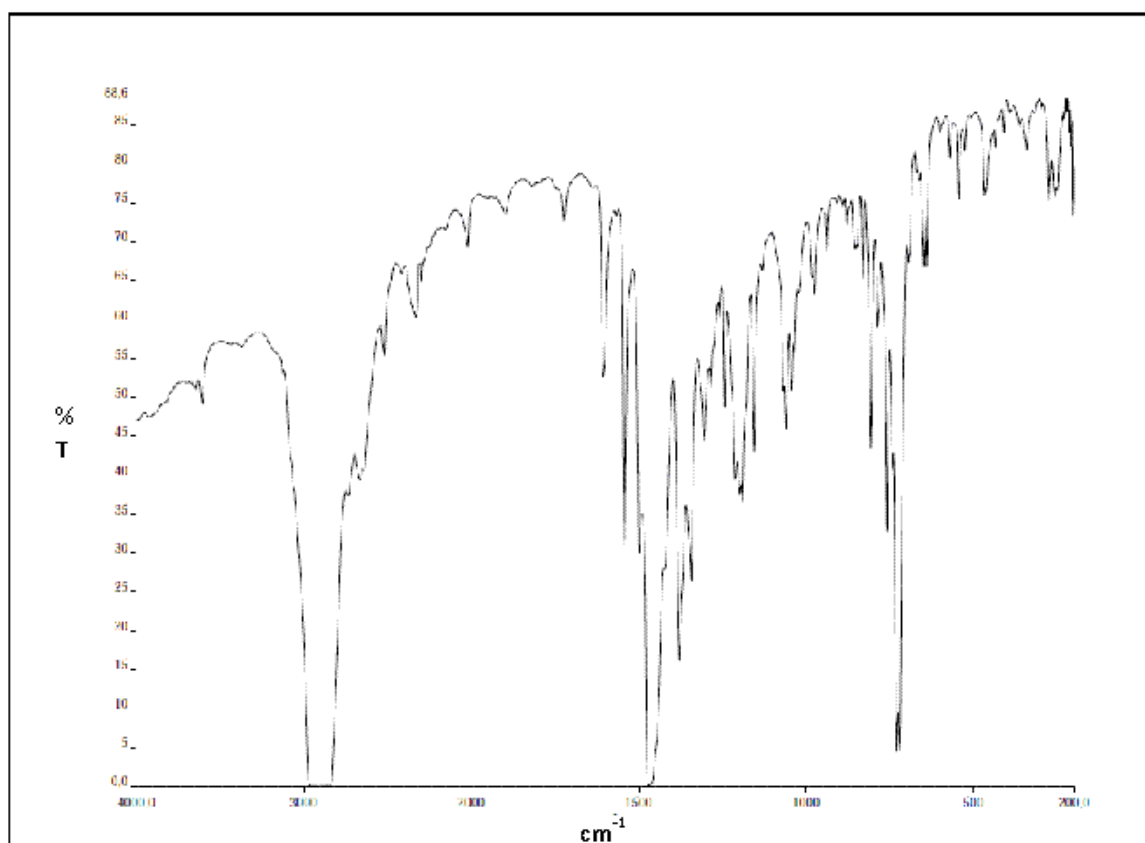


Fig. B66. Espectro IR de  $[(\text{Tp}^*)\text{Cu}(\text{bpS})]$  (66) en nújol.

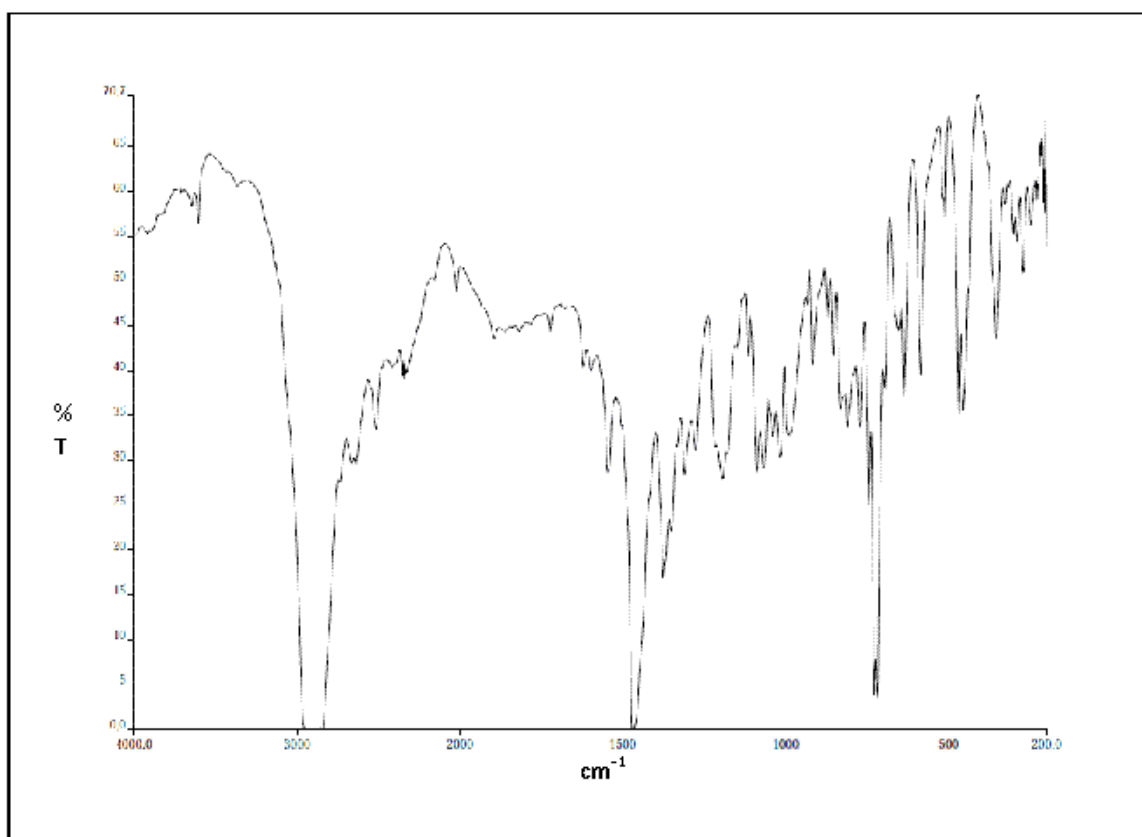
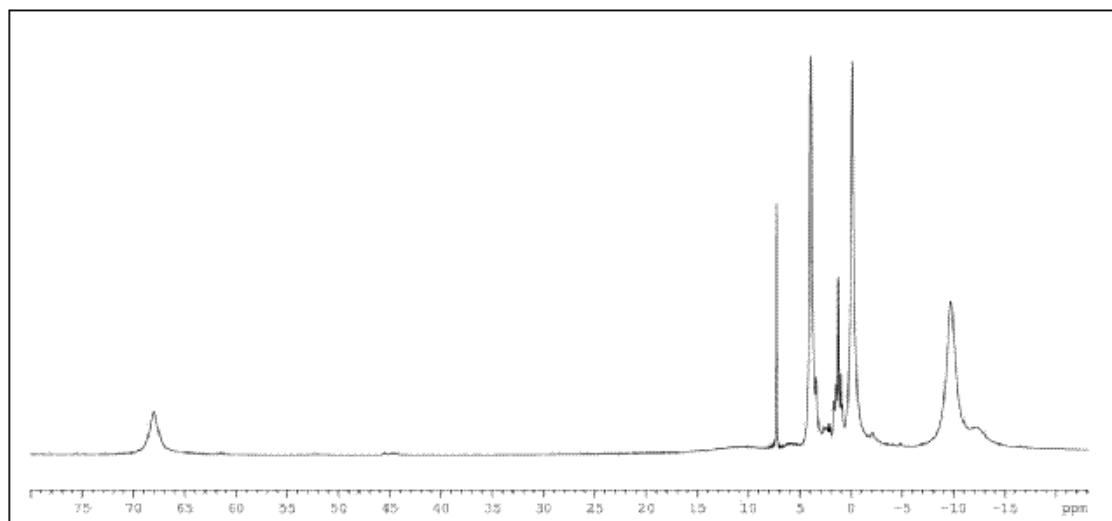


Fig. B67. Espectro IR de [(Tp\*)Cu(bm)] (67) en nújol.

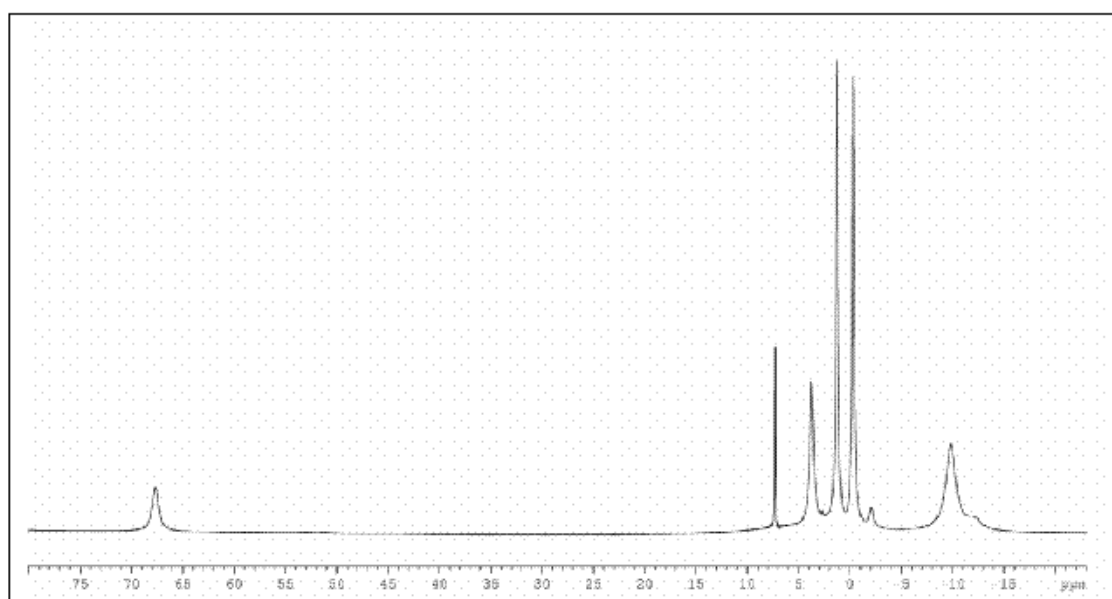
# **ANEXO C**

## **Espectros de RMN**

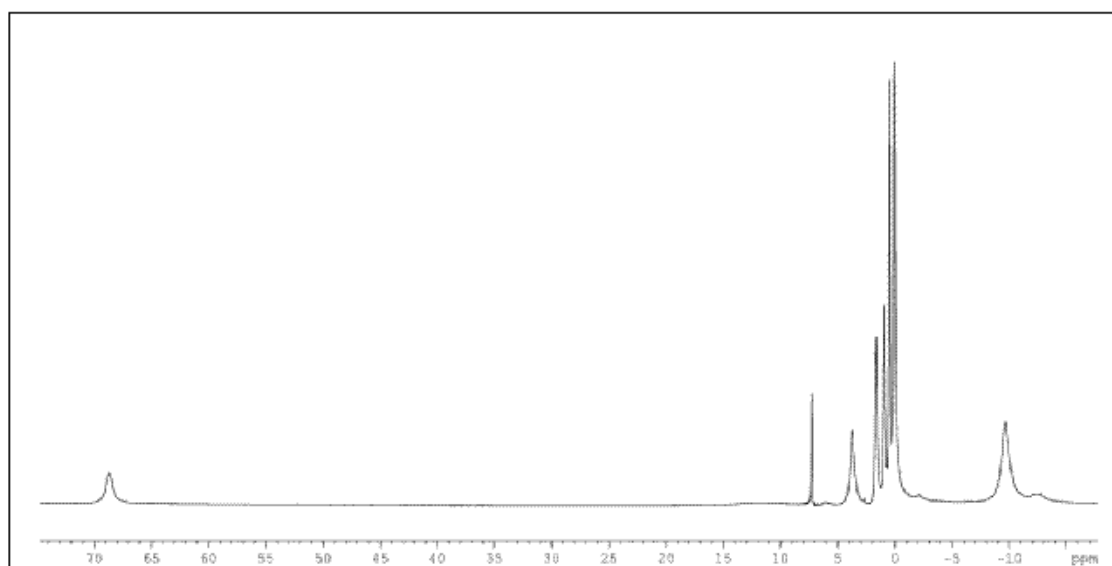




**Fig. C1.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Tp\*Ni{μ-O<sub>2</sub>P(OMe)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**1**) en CDCl<sub>3</sub>.



**Fig. C2.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Tp\*Ni(μ-O<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) en CDCl<sub>3</sub>.



**Fig. C3.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Tp\*Ni(μ-O<sub>2</sub>P(OBu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) en CDCl<sub>3</sub>.

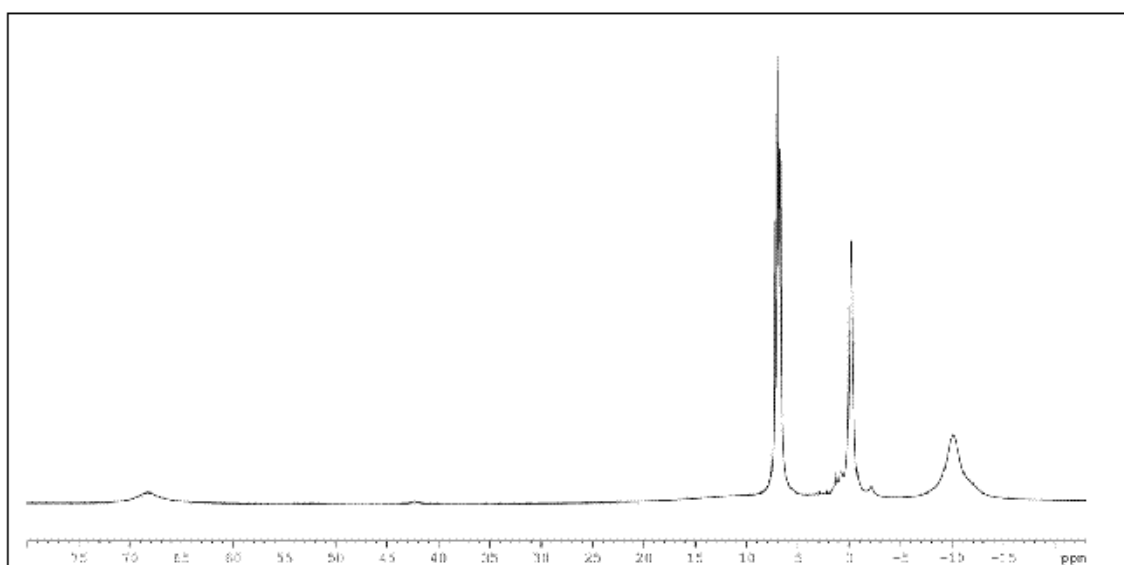


Fig. C4. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$  (**4**) en  $\text{CDCl}_3$ .

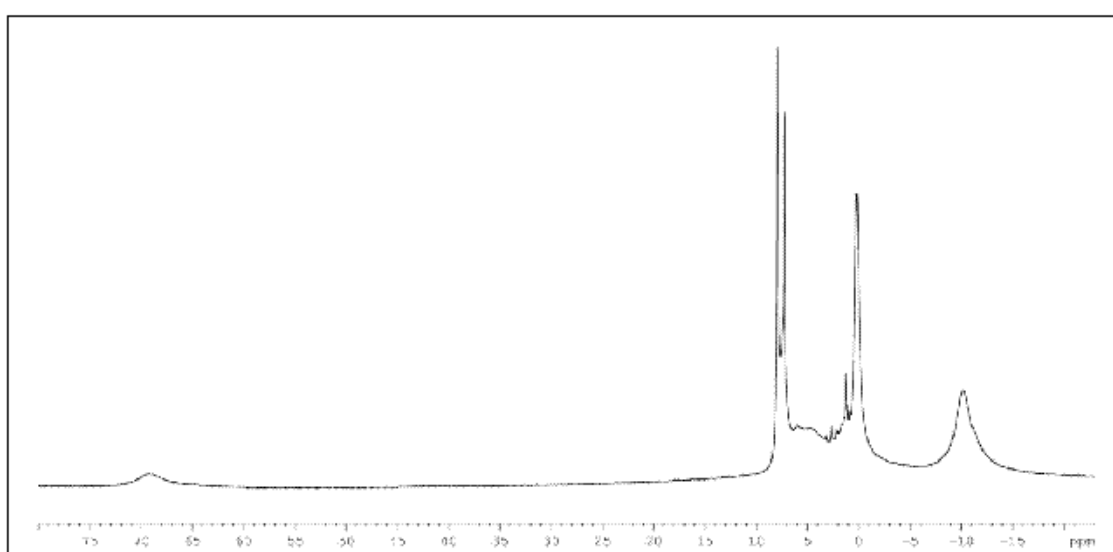


Fig. C5. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2)_2]$  (**5**) en  $\text{CDCl}_3$ .

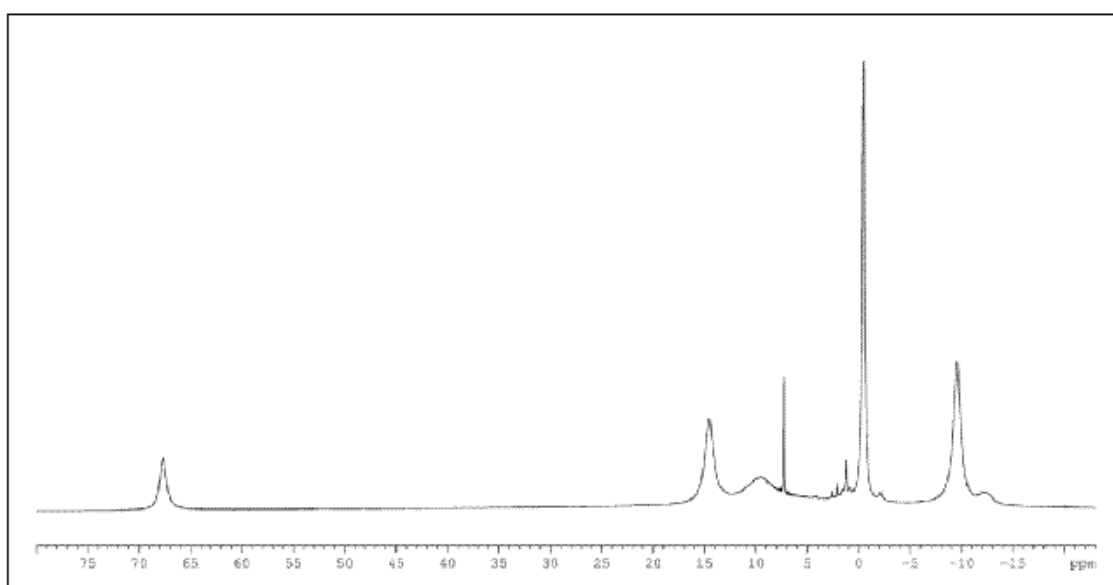


Fig. C6. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2]$  (**11**) en  $\text{CDCl}_3$ .

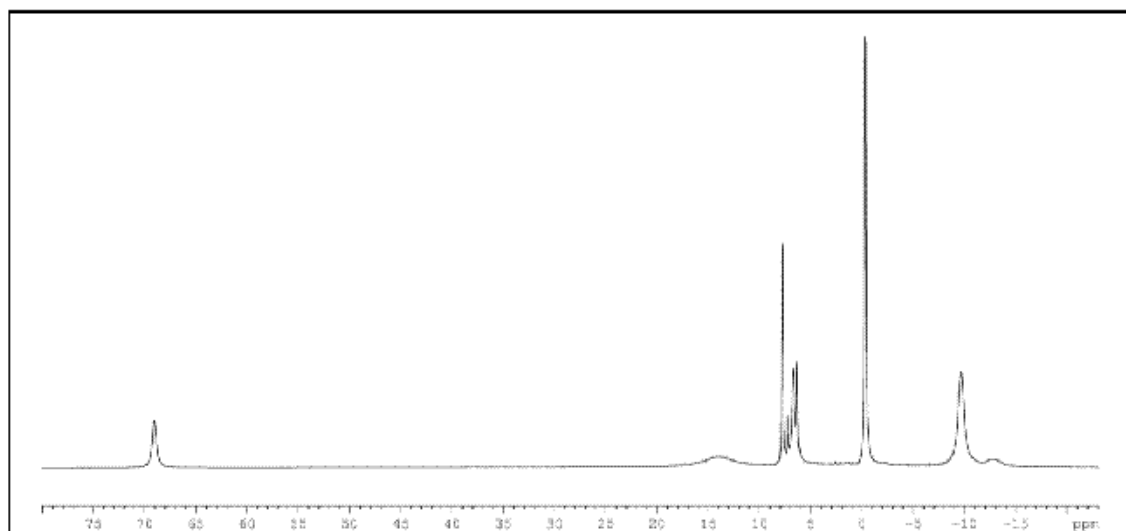


Fig. C7. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$  (**12**) en  $\text{CDCl}_3$ .

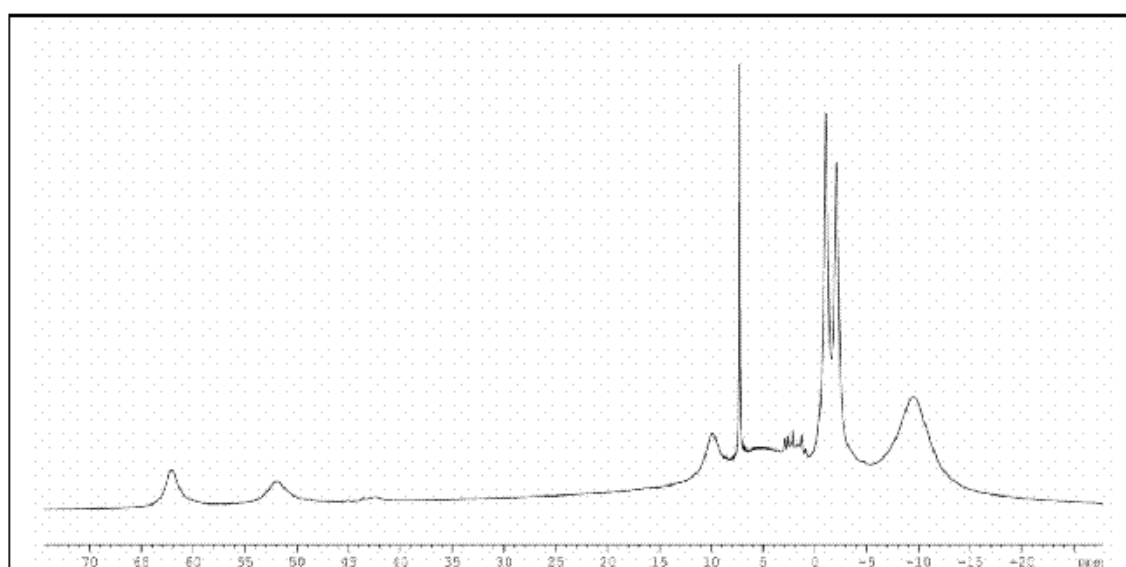


Fig. C8. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})\}]_2$  (**15**) en  $\text{CDCl}_3$ .

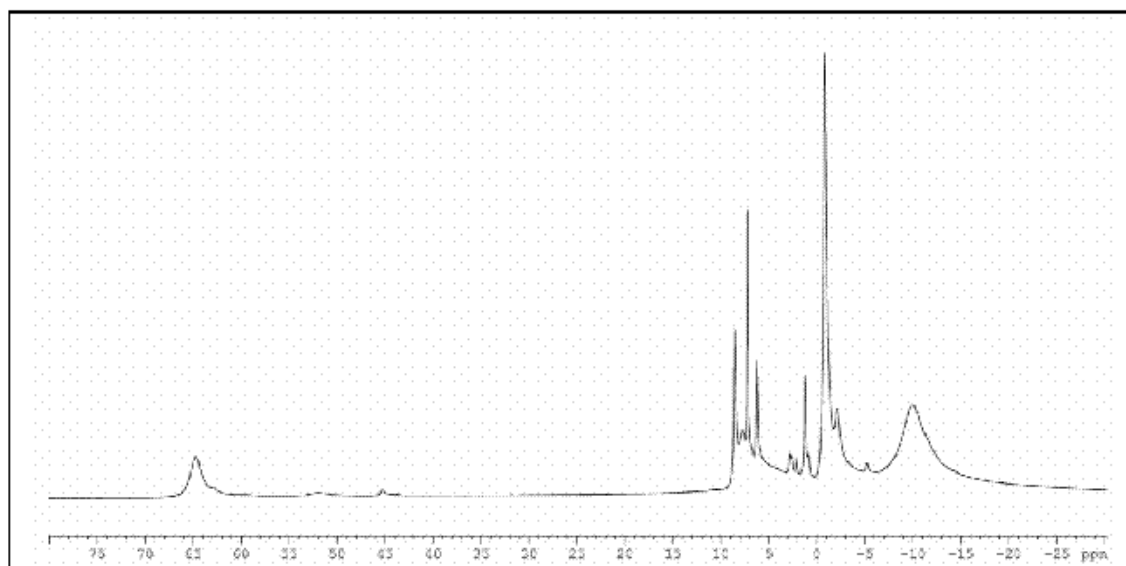


Fig. C9. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}(\text{OH})\}]_2$  (**16**) en  $\text{CDCl}_3$ .

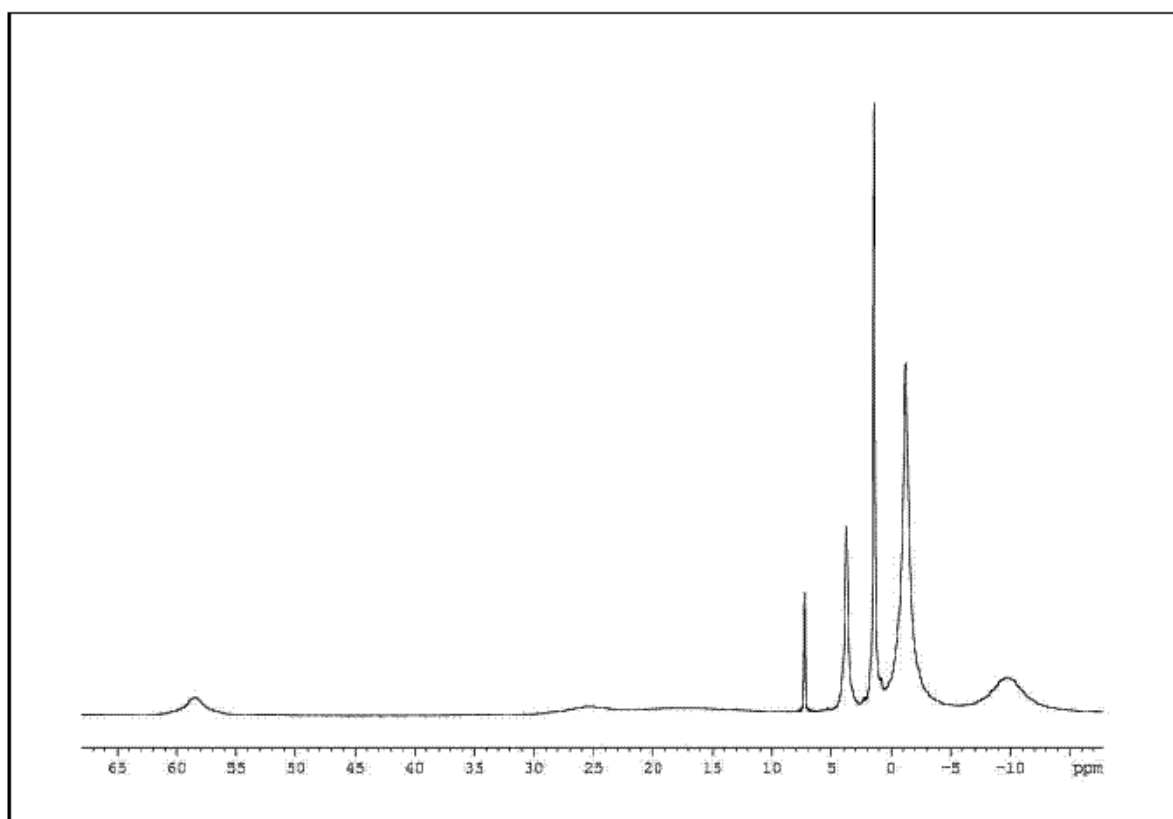


Fig. C10. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (19) en  $\text{CDCl}_3$ .

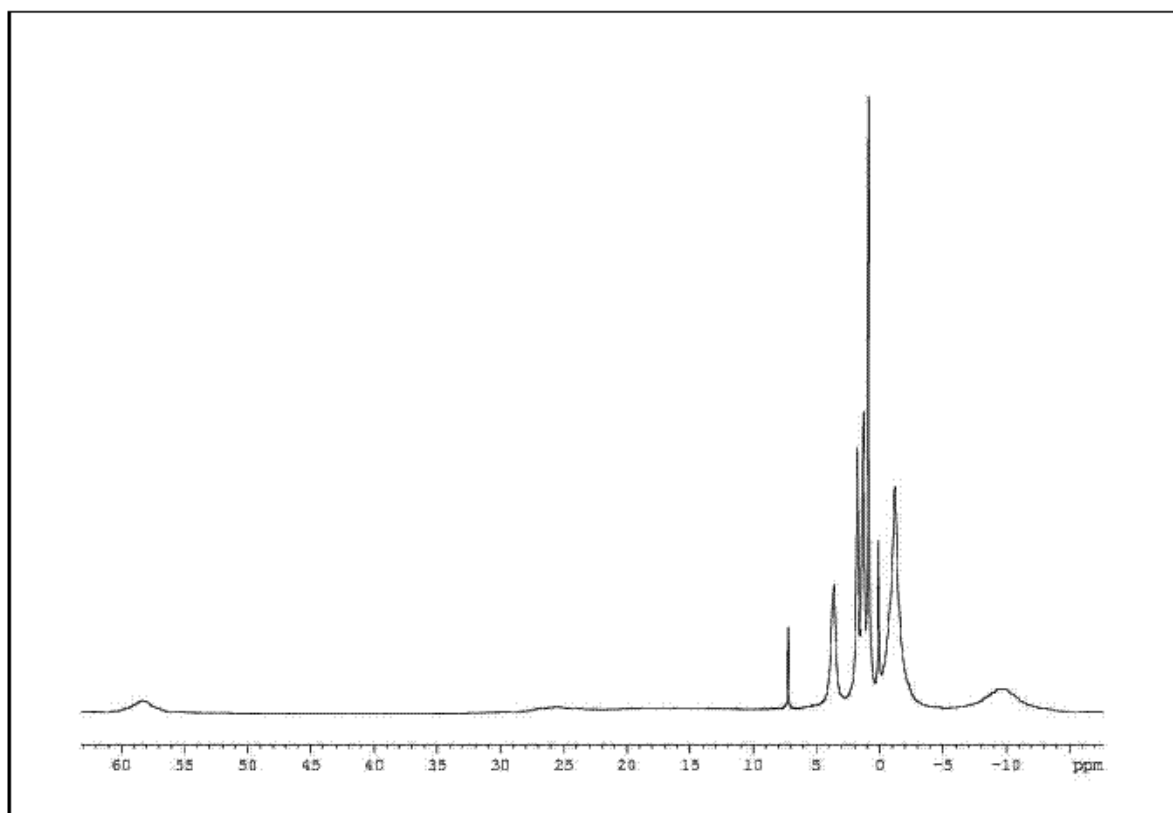


Fig. C11. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2((\text{BuO})_2\text{PO}_2)][(\text{BuO})_2\text{PO}_2]$  (20) en  $\text{CDCl}_3$ .

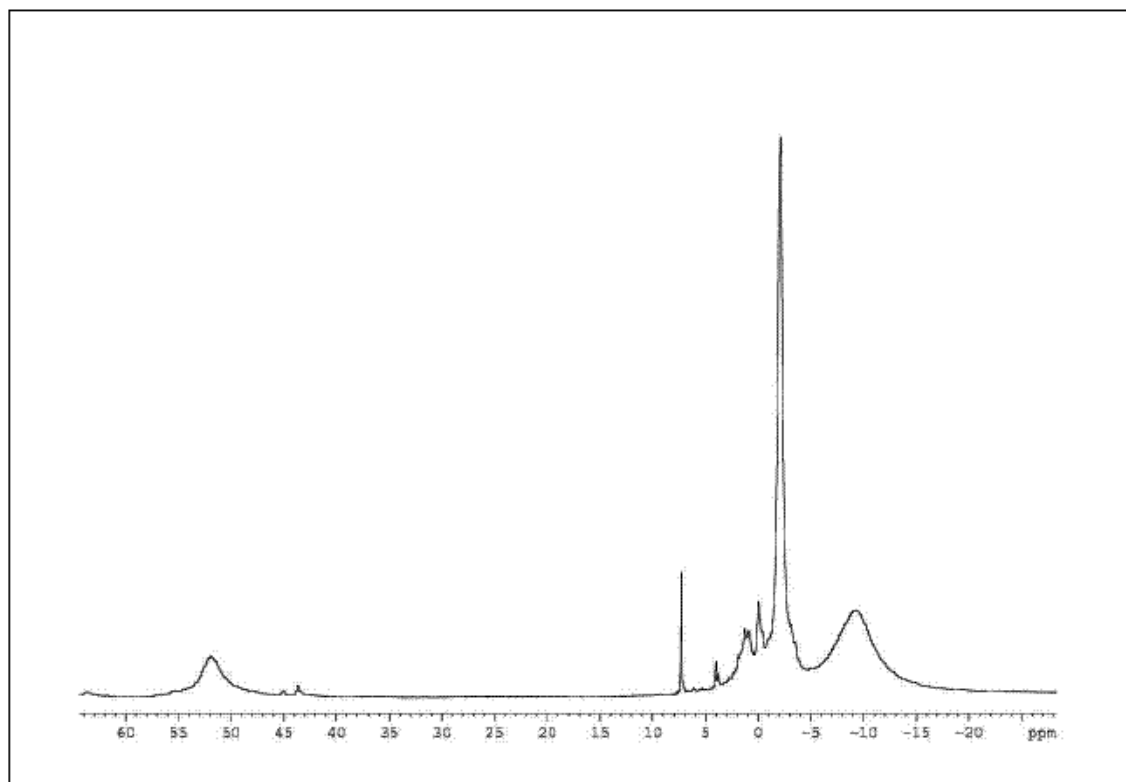


Fig. C12. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Ni(Tp\*)<sub>2</sub>] (21) en CDCl<sub>3</sub>.

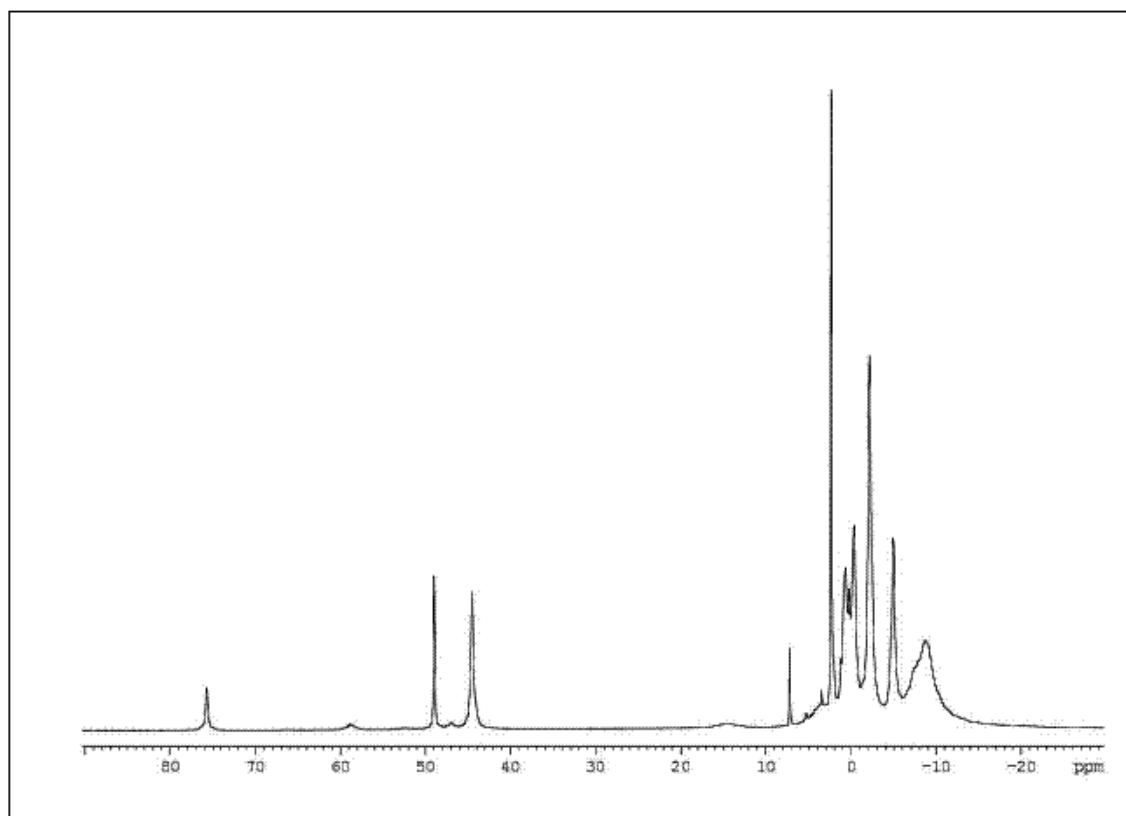


Fig. C13. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [(Tp\*Ni)<sub>2</sub>(μ-pz\*)(μ-OH)] (22) en CDCl<sub>3</sub>.

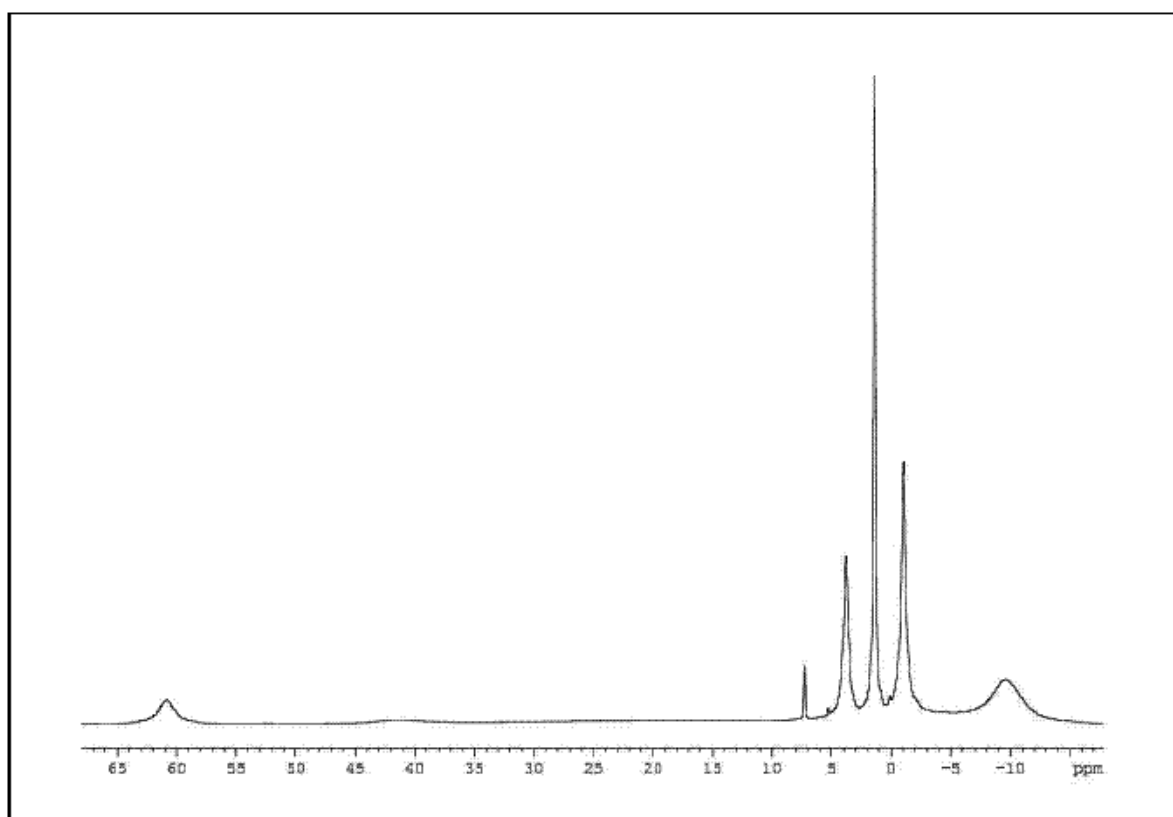


Fig. C14. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)(\text{OH})_2][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (**23**) en  $\text{CDCl}_3$ .

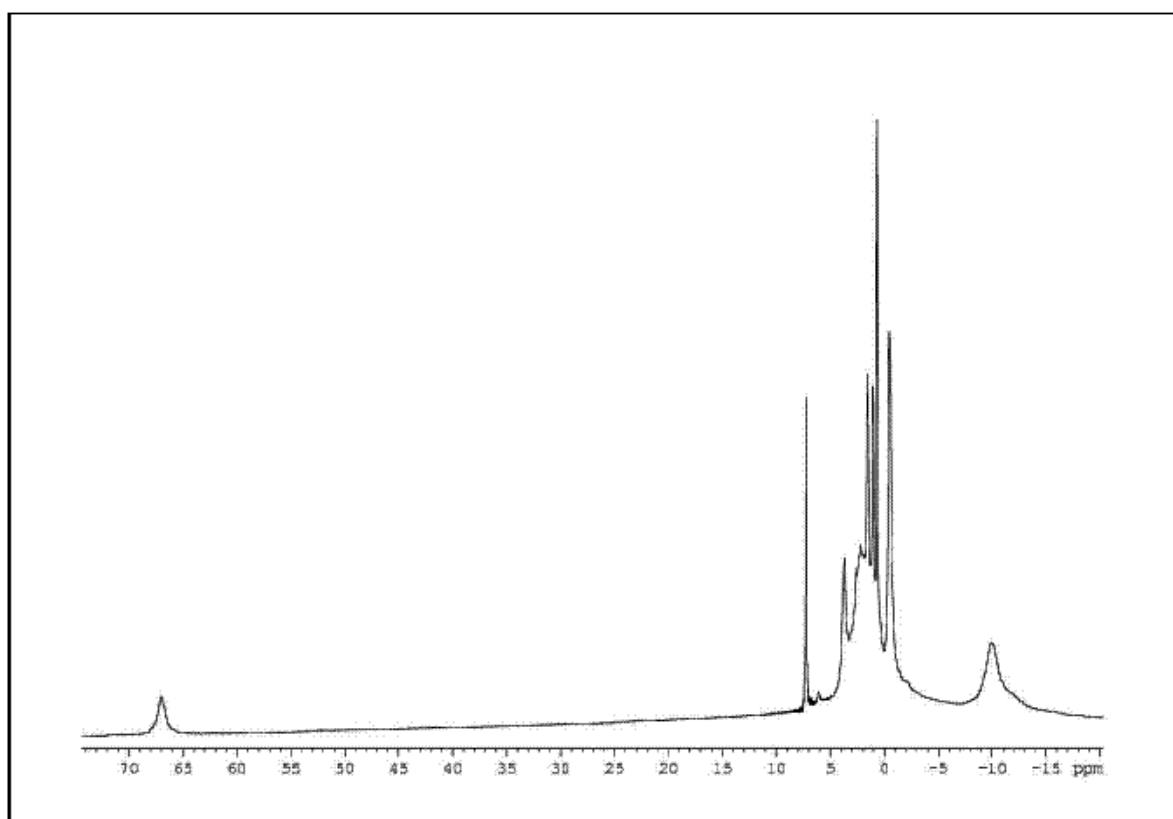


Fig. C15. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{BuO})_2\text{PO}_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (**24**) en  $\text{CDCl}_3$ .

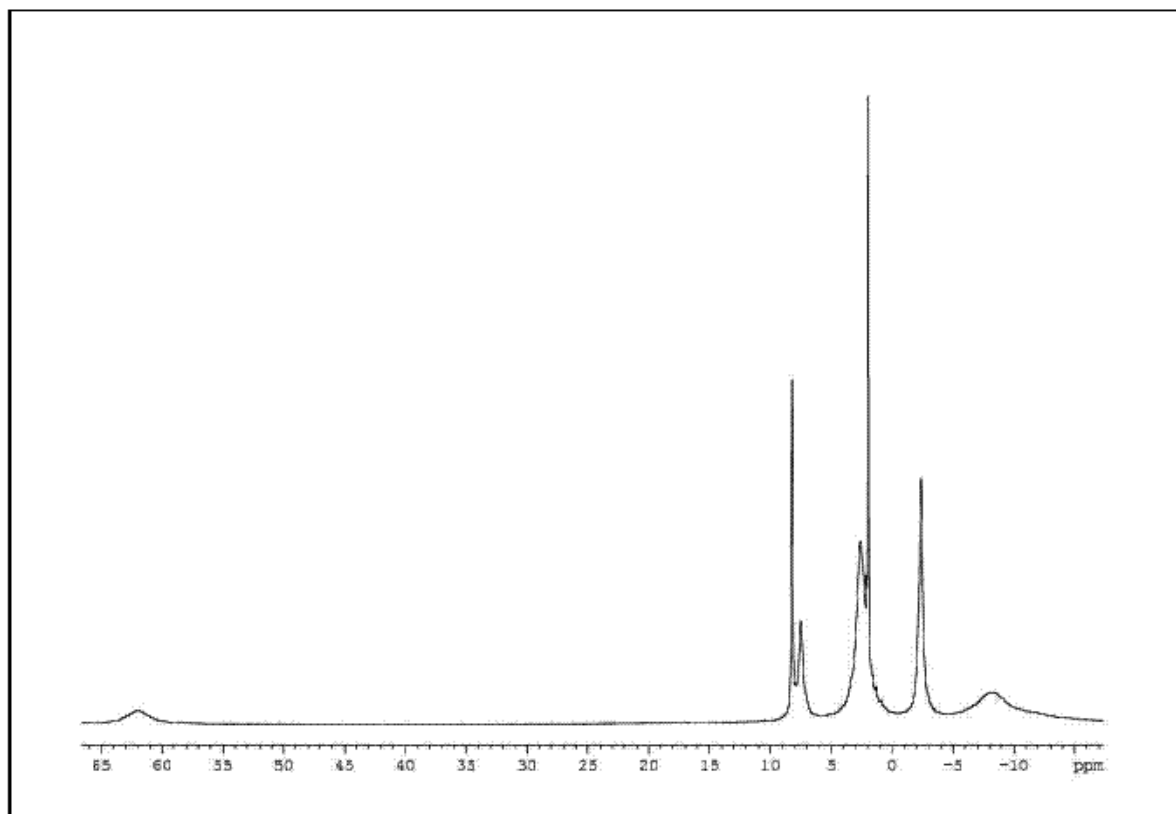


Fig. C16. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}_2]$  (25) en  $\text{CDCl}_3$ .

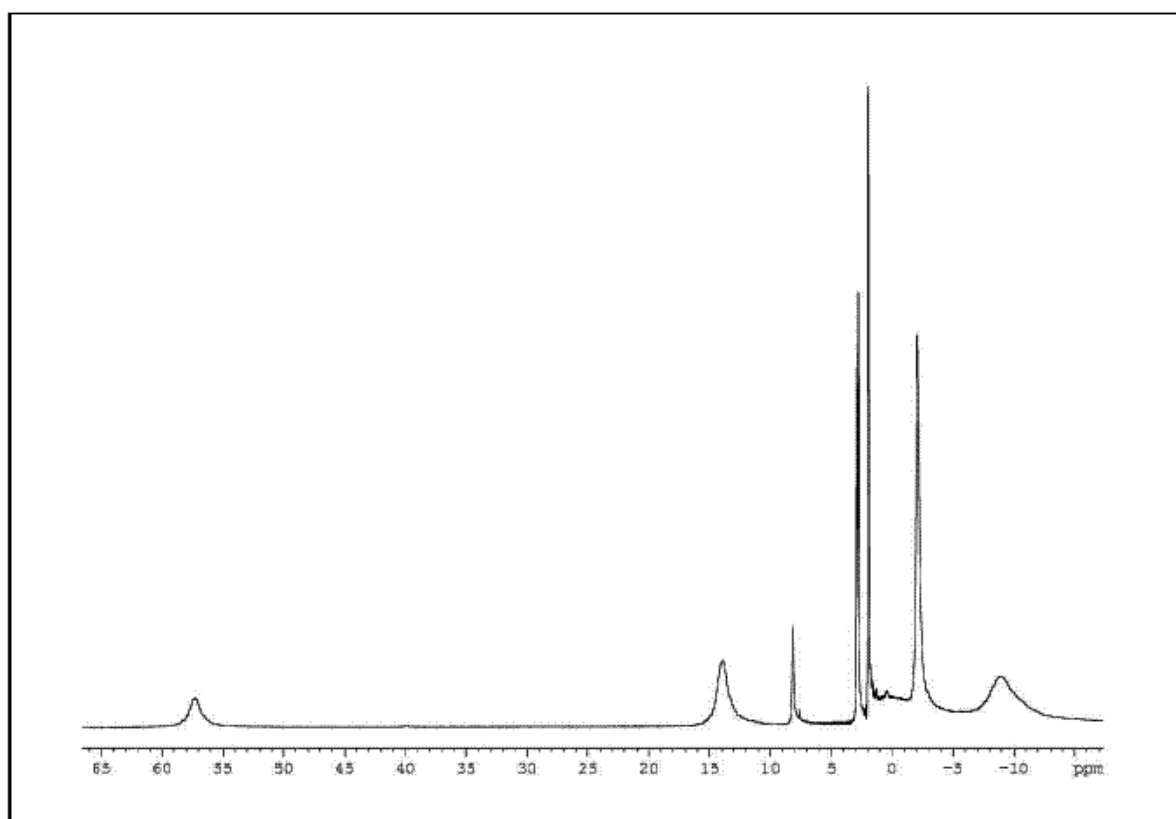


Fig. C17. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Me}_2\text{PO}_2] \cdot [\text{Me}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})]$  (26) en  $\text{CDCl}_3$ .

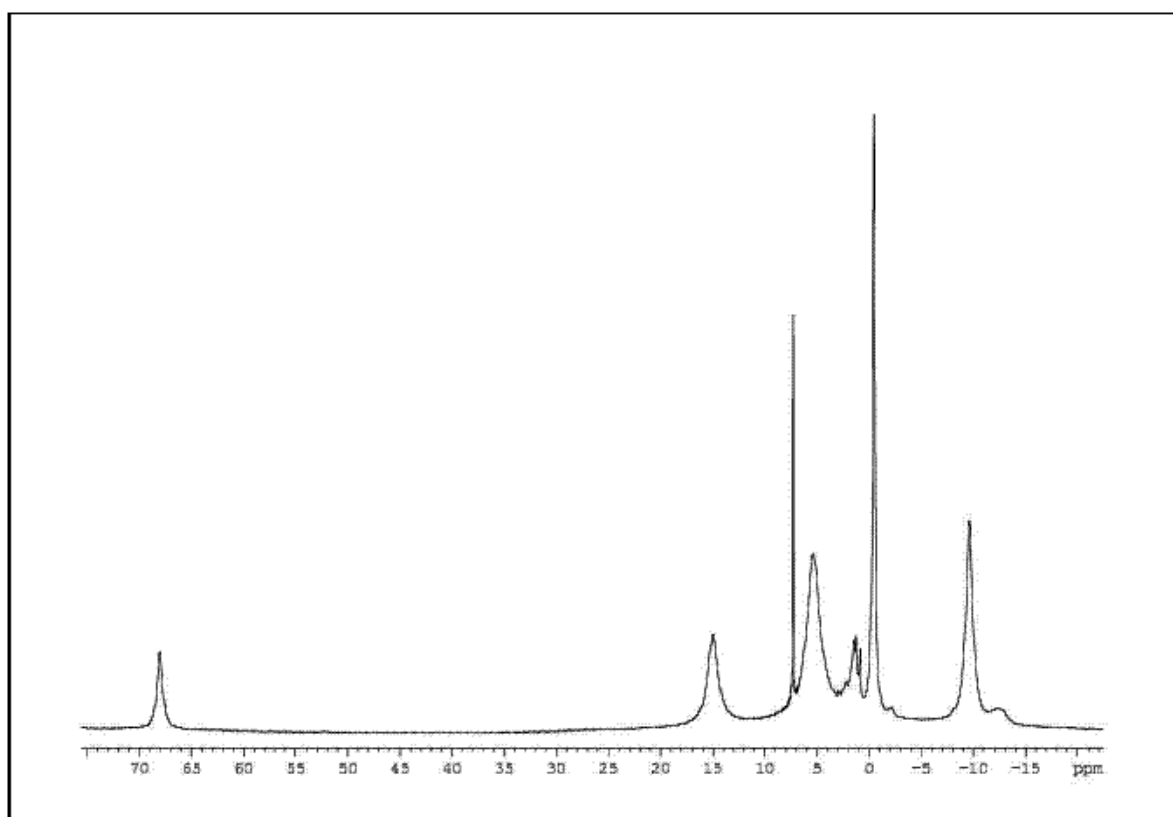


Fig. C18. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Tp\*Ni(OH)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (27) en CDCl<sub>3</sub>.

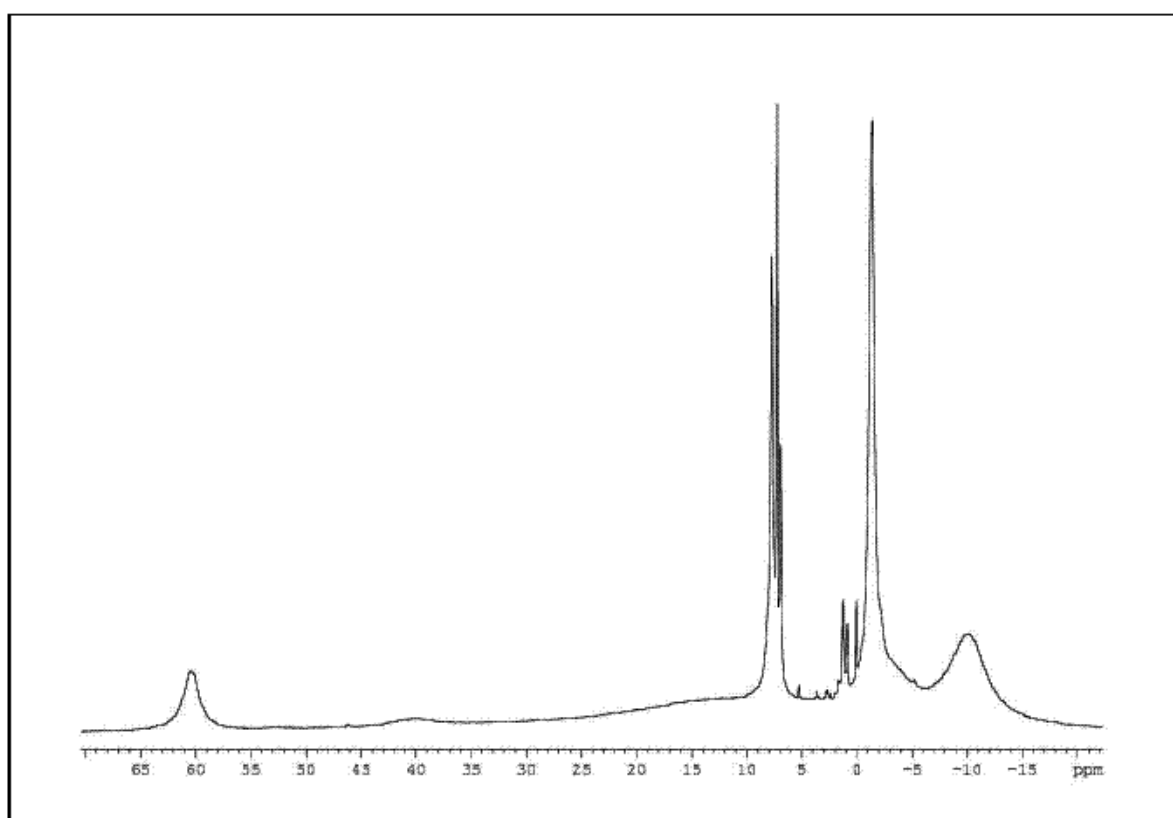


Fig. C19. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Tp\*Ni(Hpz\*)(OH)<sub>2</sub>][(Ph)PO<sub>2</sub>OH] (28) en CDCl<sub>3</sub>.

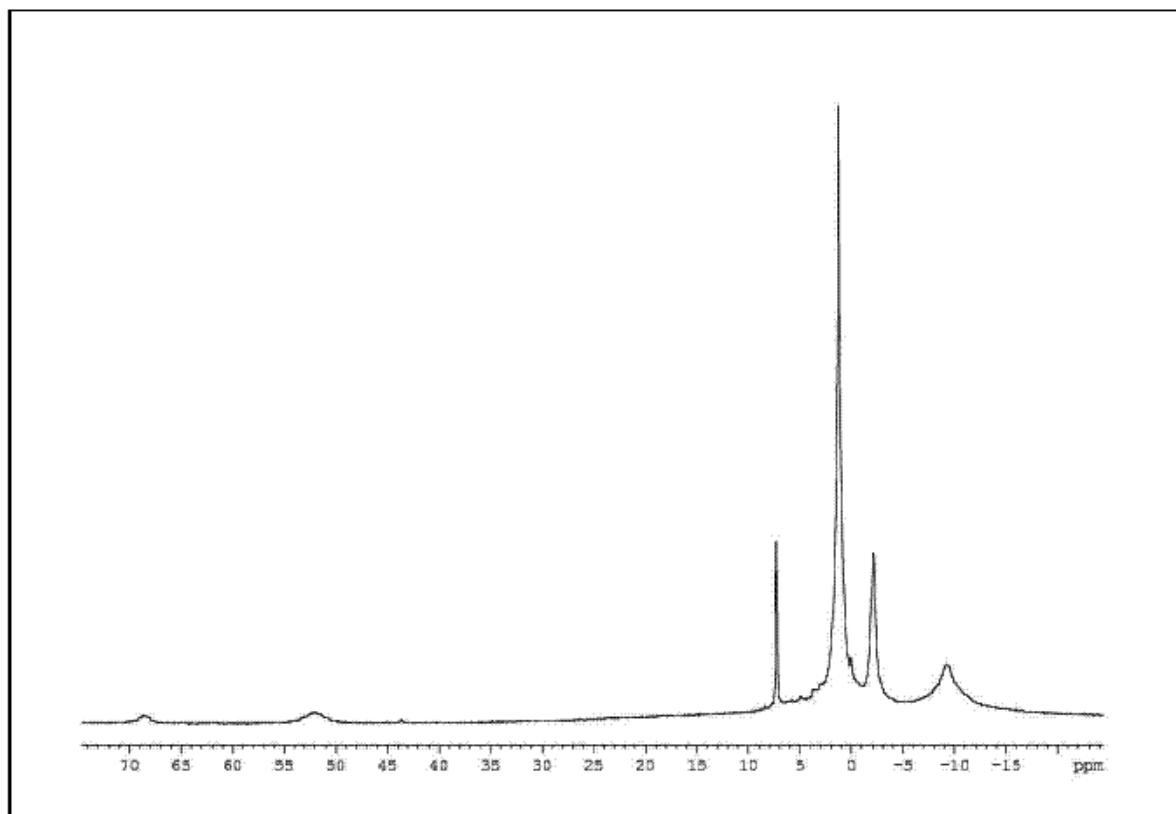


Fig. C20. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [(Tp\*)Ni(μ-O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (29) en CDCl<sub>3</sub>.

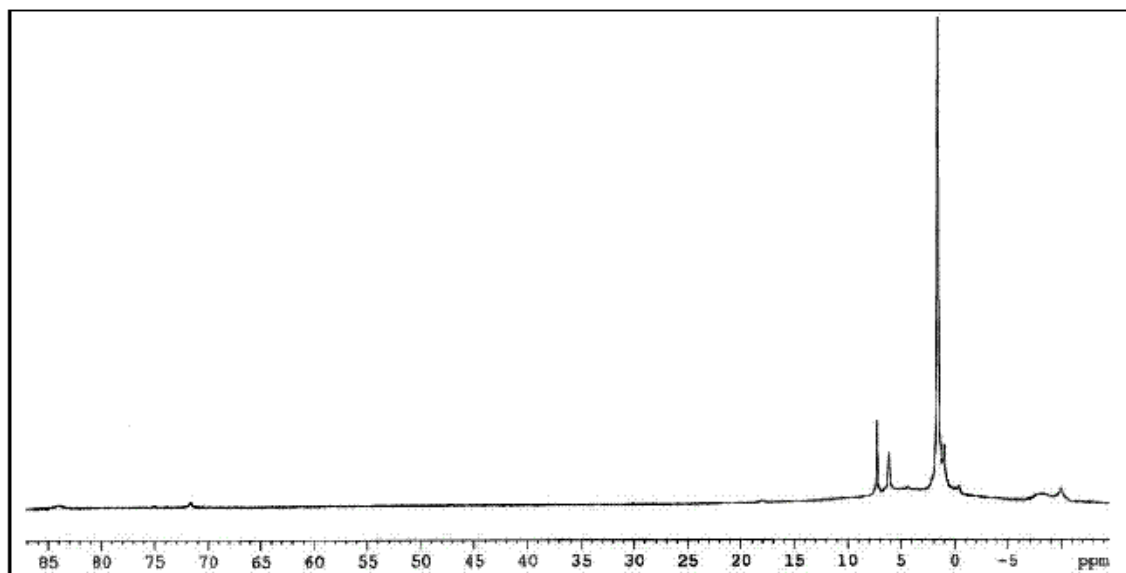


Fig. C21. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [(Tp\*)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C-OCNH)] (30) en CDCl<sub>3</sub>.

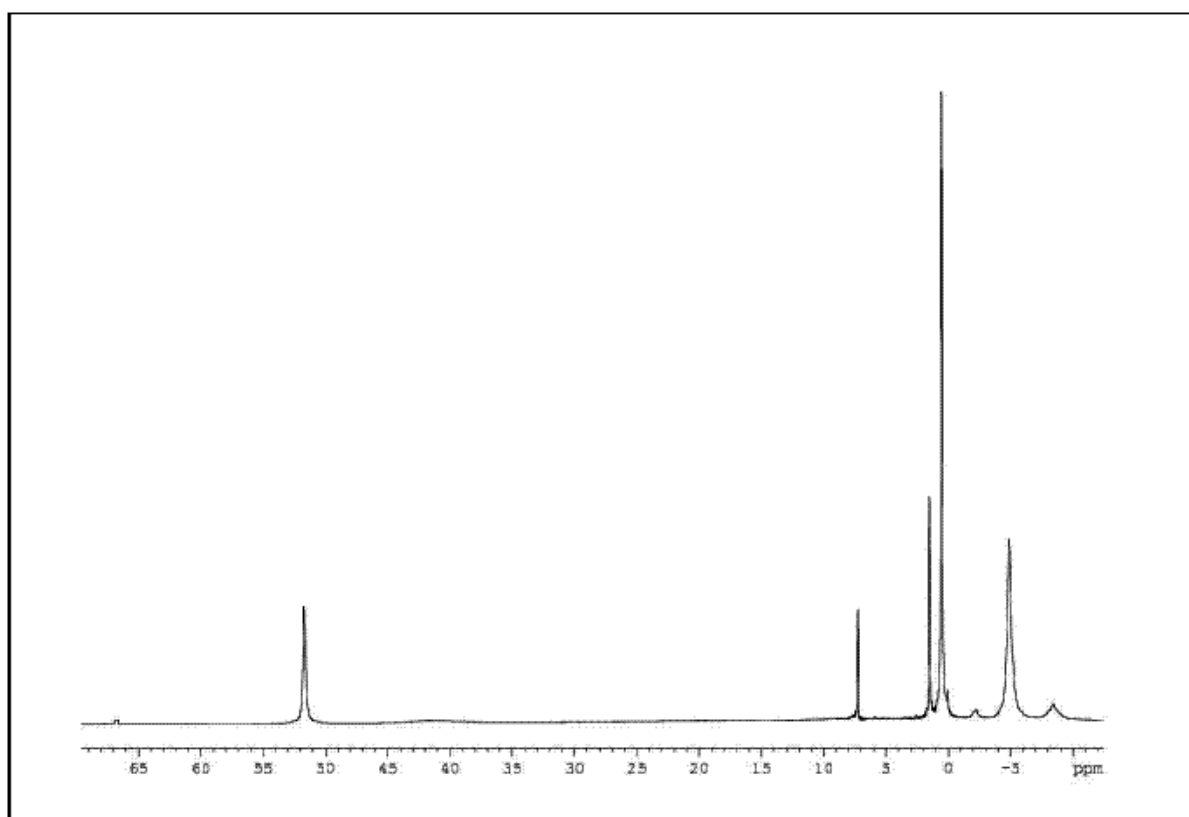


Fig. C22. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\mu\text{-SCNH})_2]$  (31) en  $\text{CDCl}_3$ .

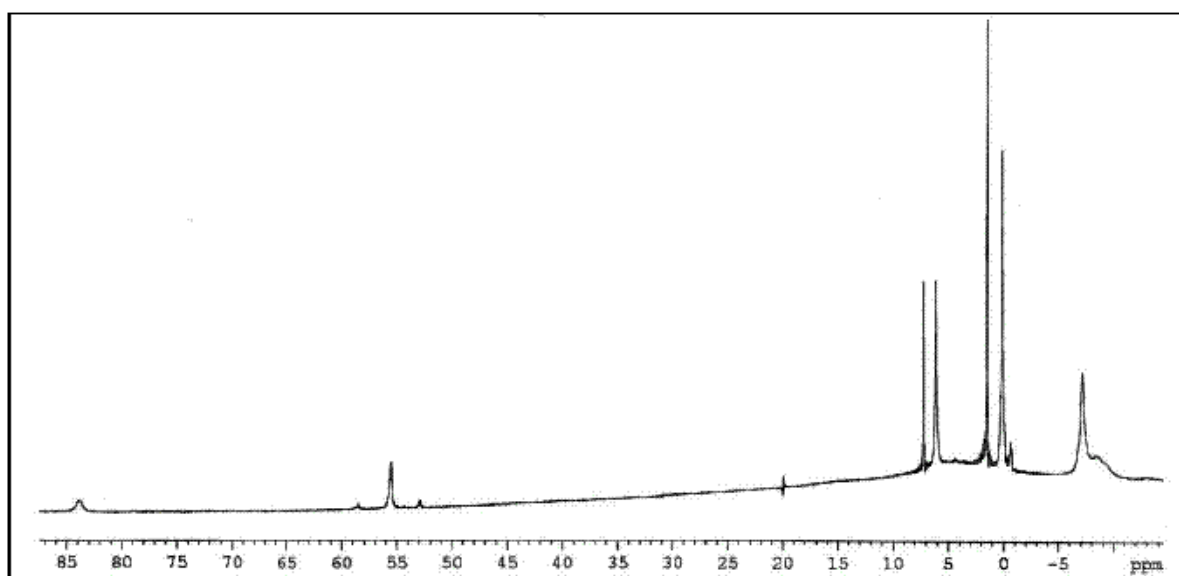


Fig. C23. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\mu\text{-NHOC})_2]$  (32) en  $\text{CDCl}_3$ .

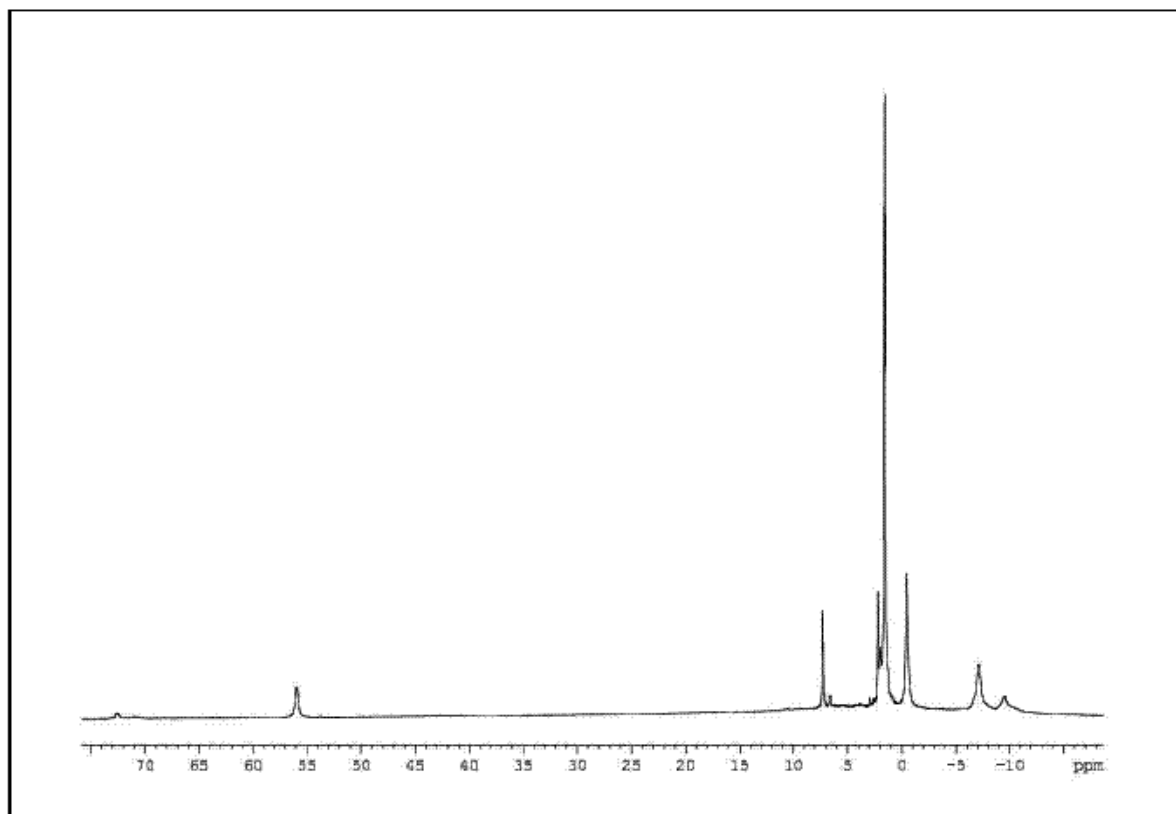


Fig. C24. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\mu\text{-NMeOC})_2]_2$  (33) en  $\text{CDCl}_3$ .

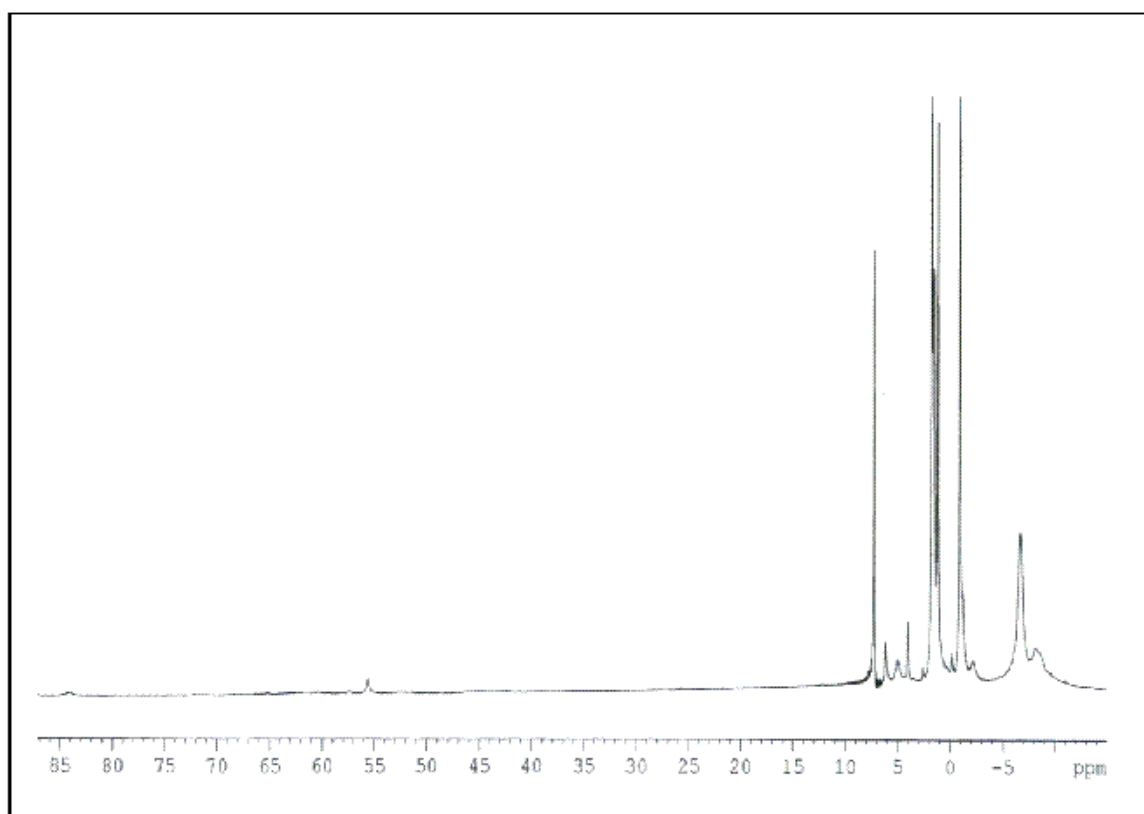


Fig. C24. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\mu\text{-N}^i\text{PrOC})_2]_2$  (34) en  $\text{CDCl}_3$ .

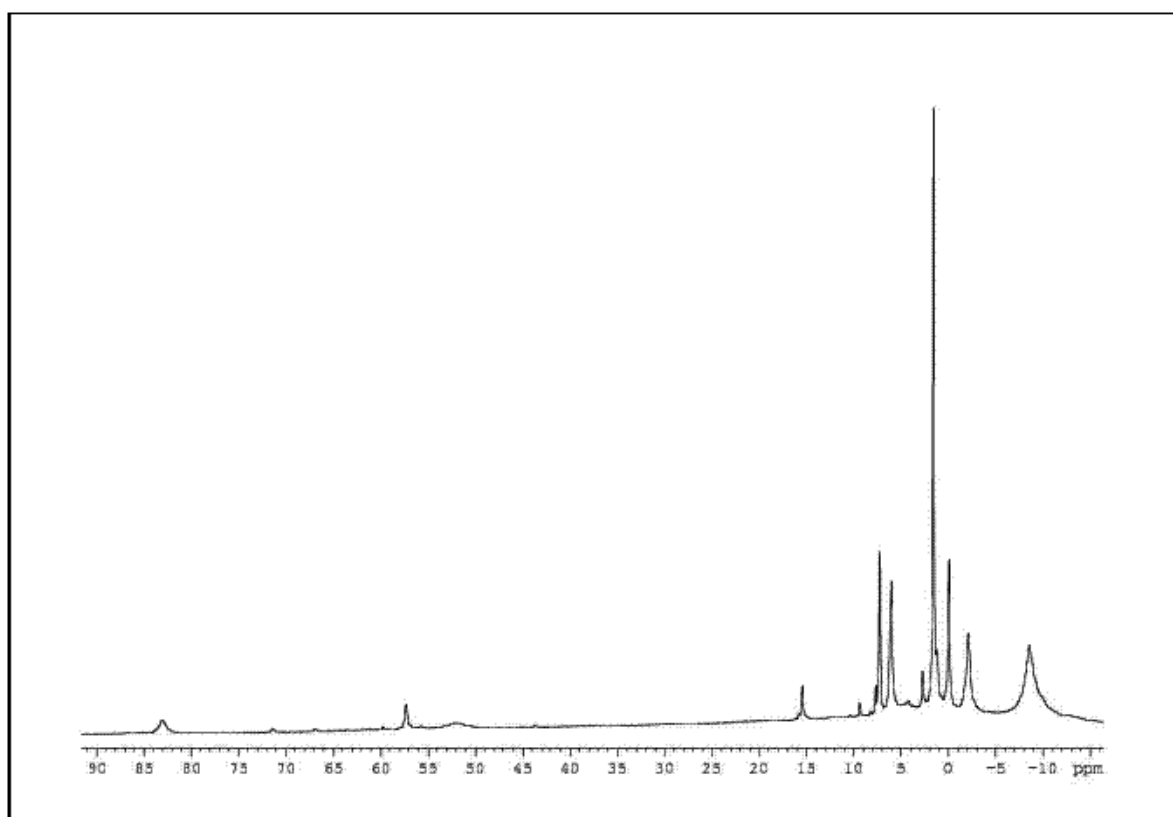


Fig. C25. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [(Tp\*)Ni(μ-NPhOC)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (35) en CDCl<sub>3</sub>.

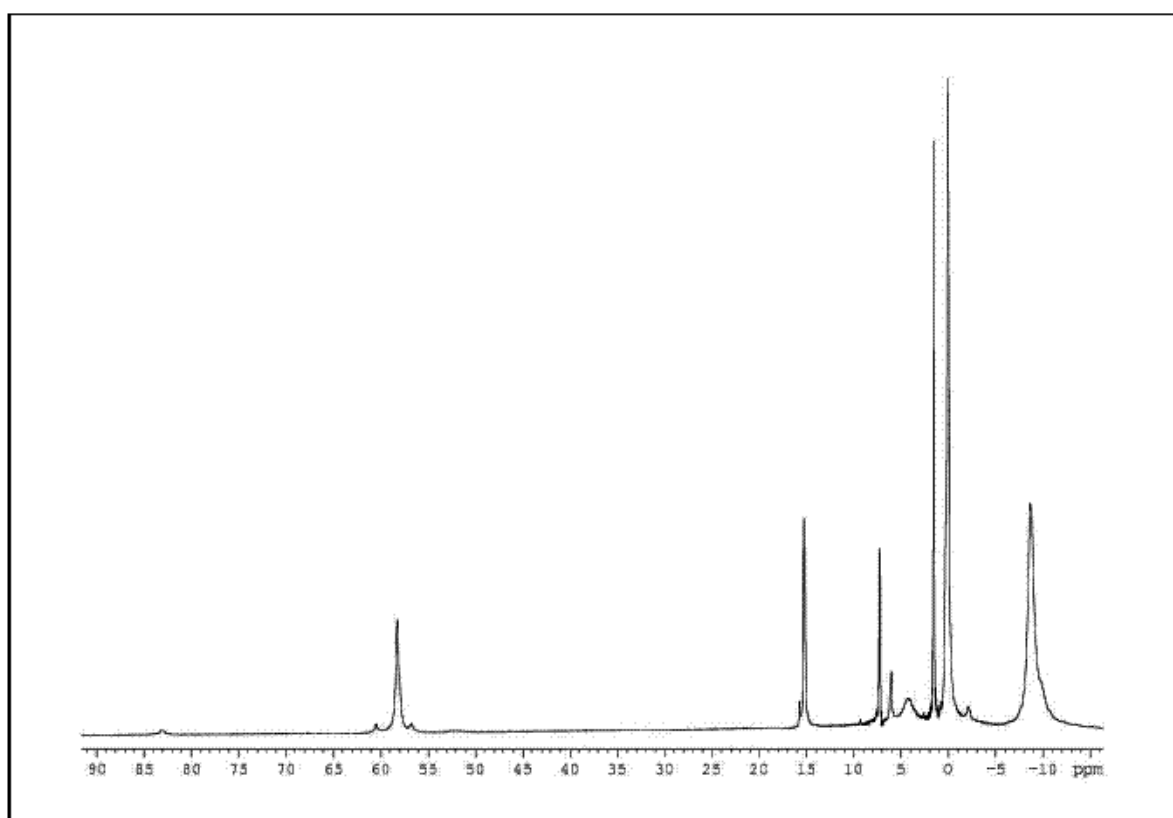


Fig. C26. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [(Tp\*)Ni(μ-N-4-Cl-PhOC)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (37) en CDCl<sub>3</sub>.

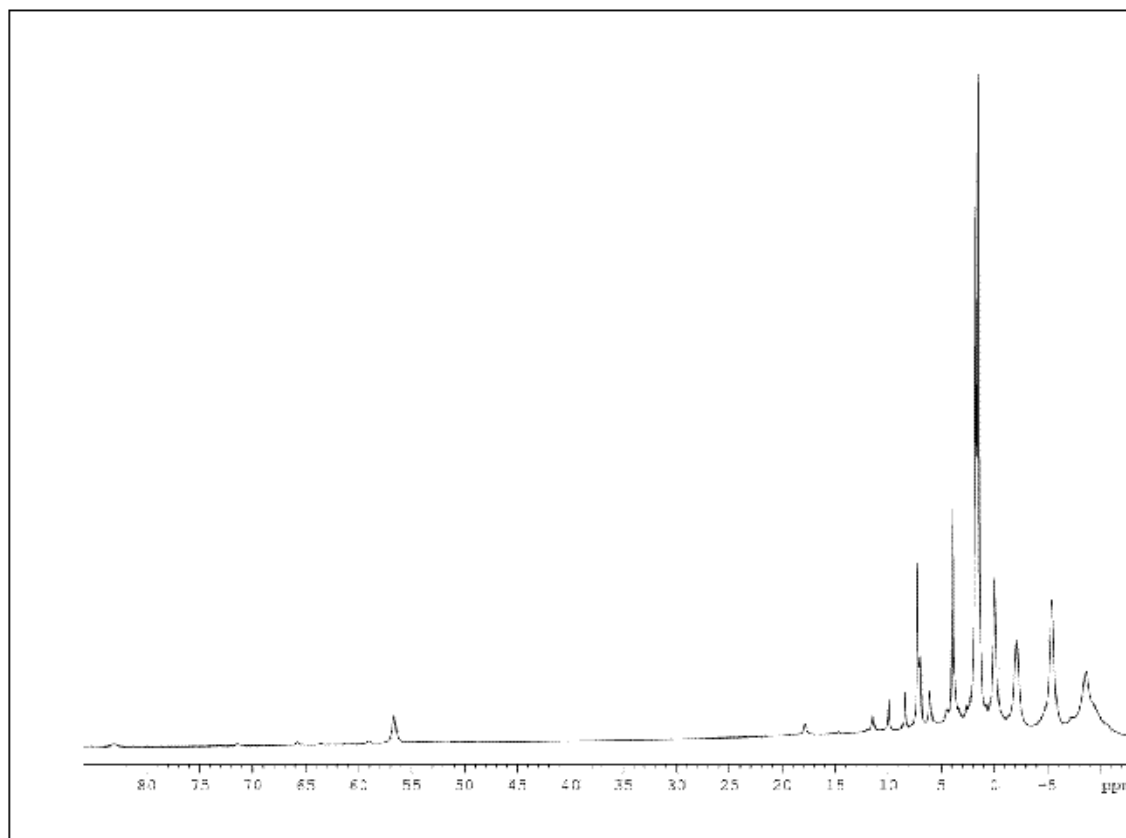


Fig. C27. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-2-OMe-PhOC)_2]_2$  (**38**) en  $CDCl_3$ .

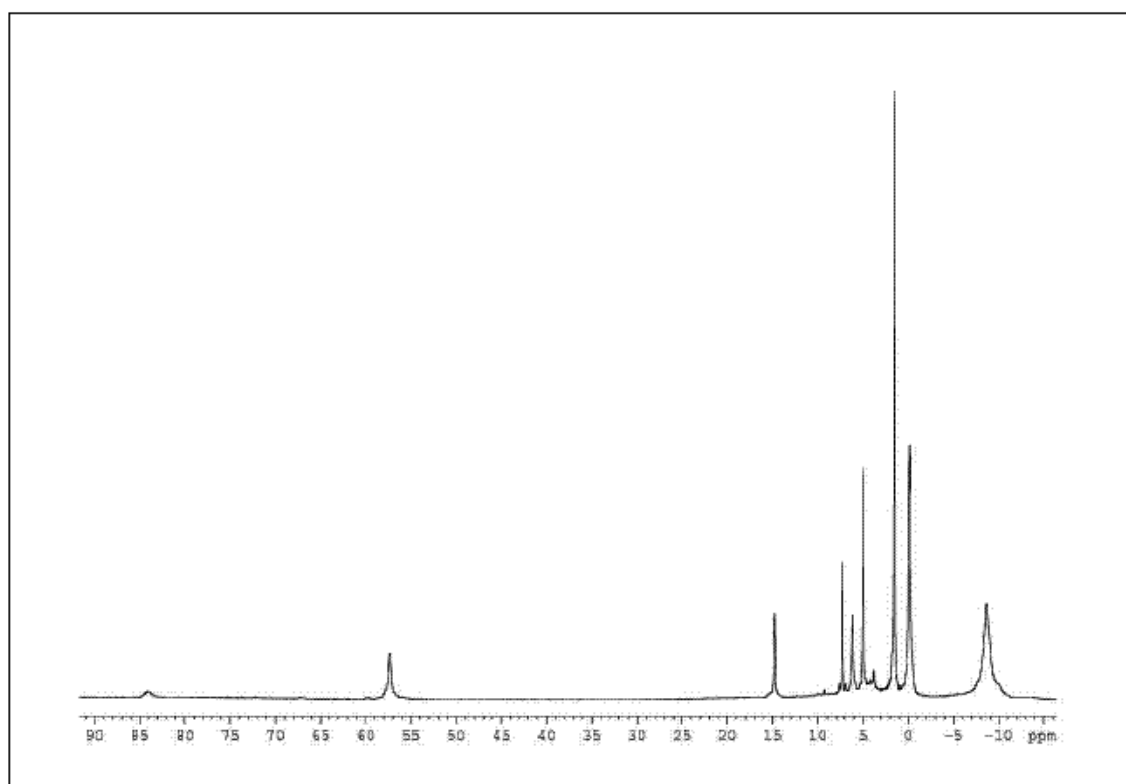


Fig. C28. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (**39**) en  $CDCl_3$ .

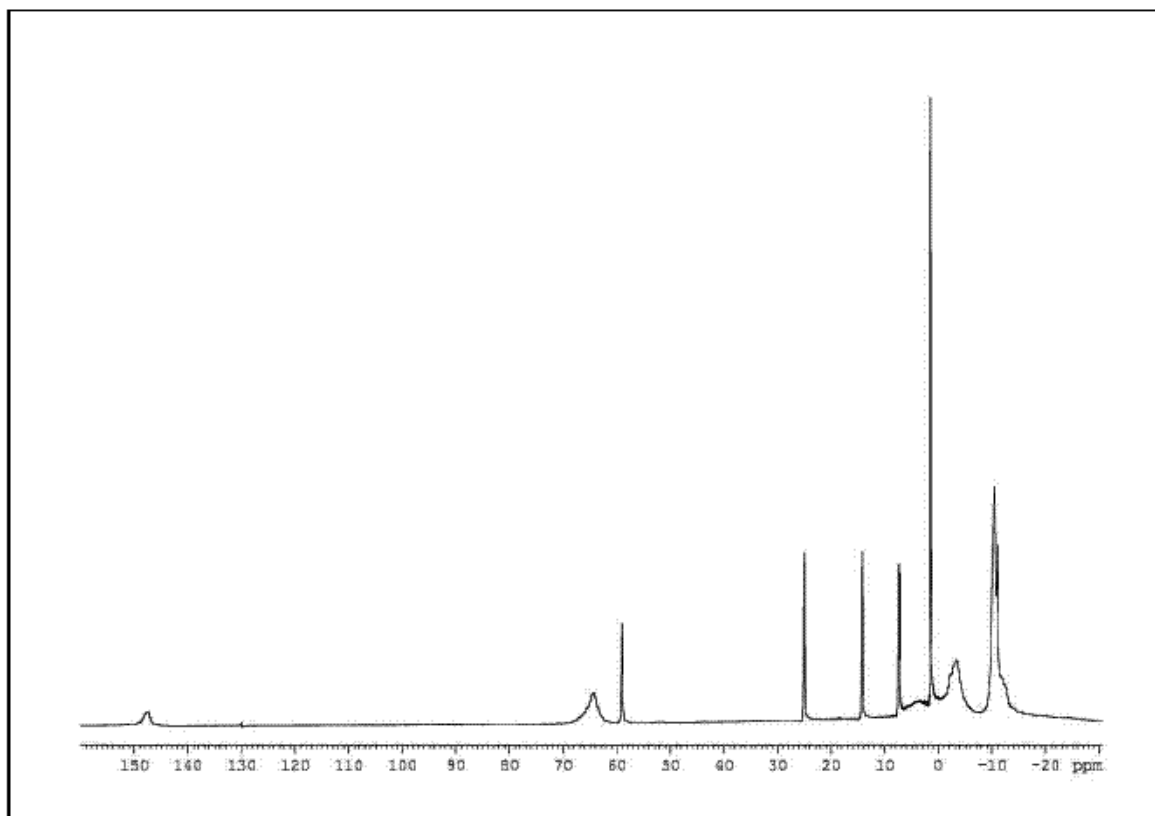


Fig. C29. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{NiTp}^*(8\text{-hq})]$  (51) en  $\text{CDCl}_3$ .

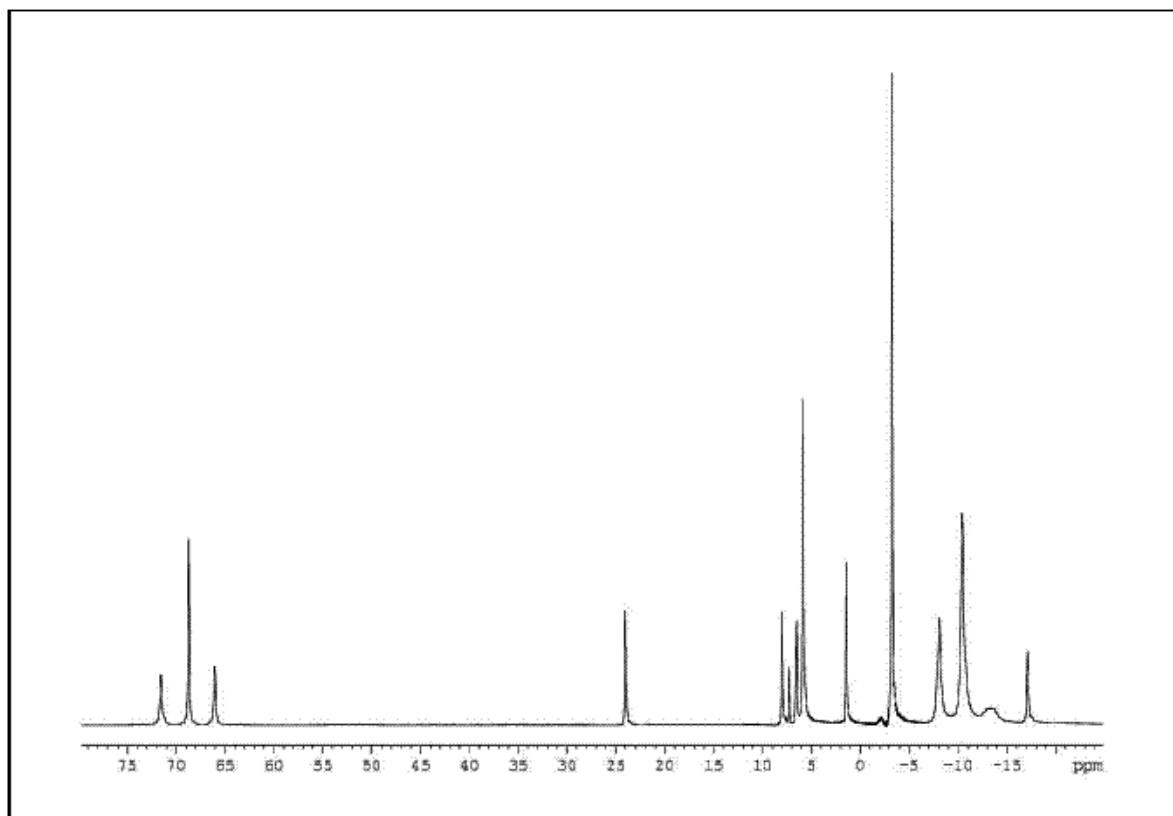


Fig. C30. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-CN}-8\text{-hq})]$  (52) en  $\text{CDCl}_3$ .

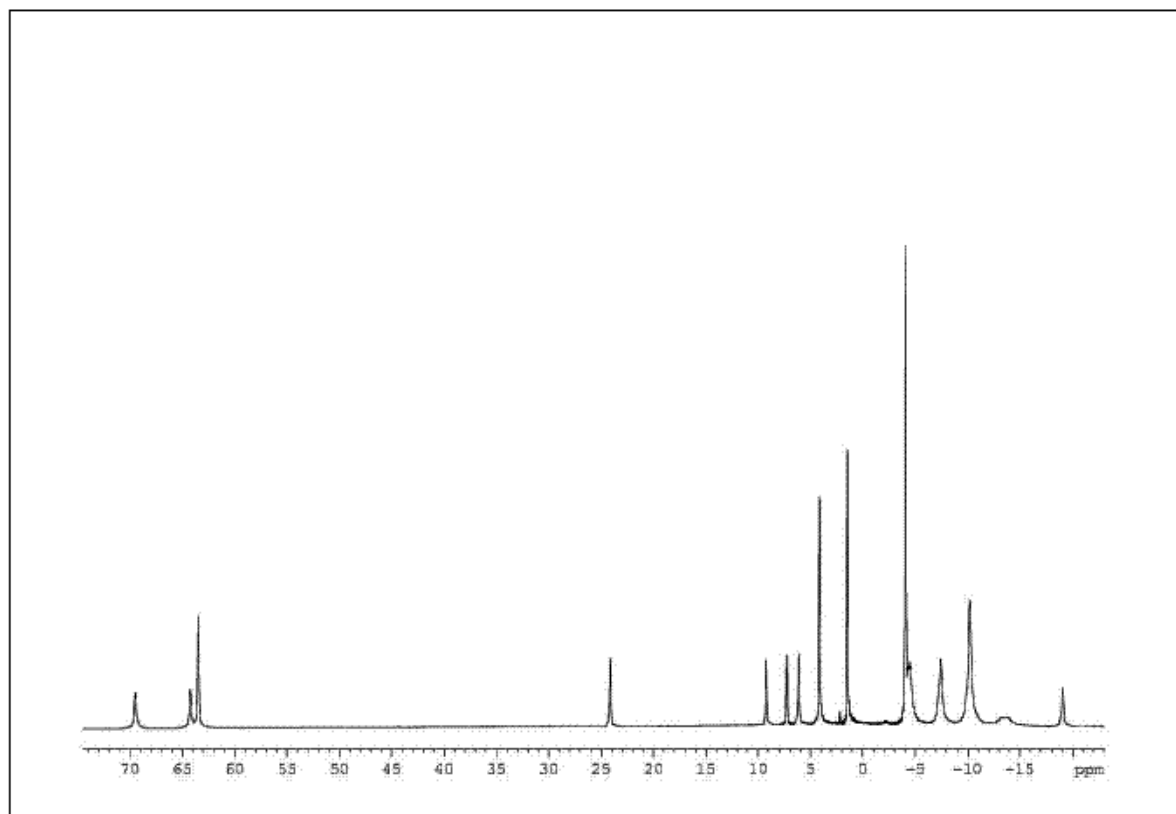


Fig. C31. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-Me-8-hq})]$  (53) en  $\text{CDCl}_3$ .

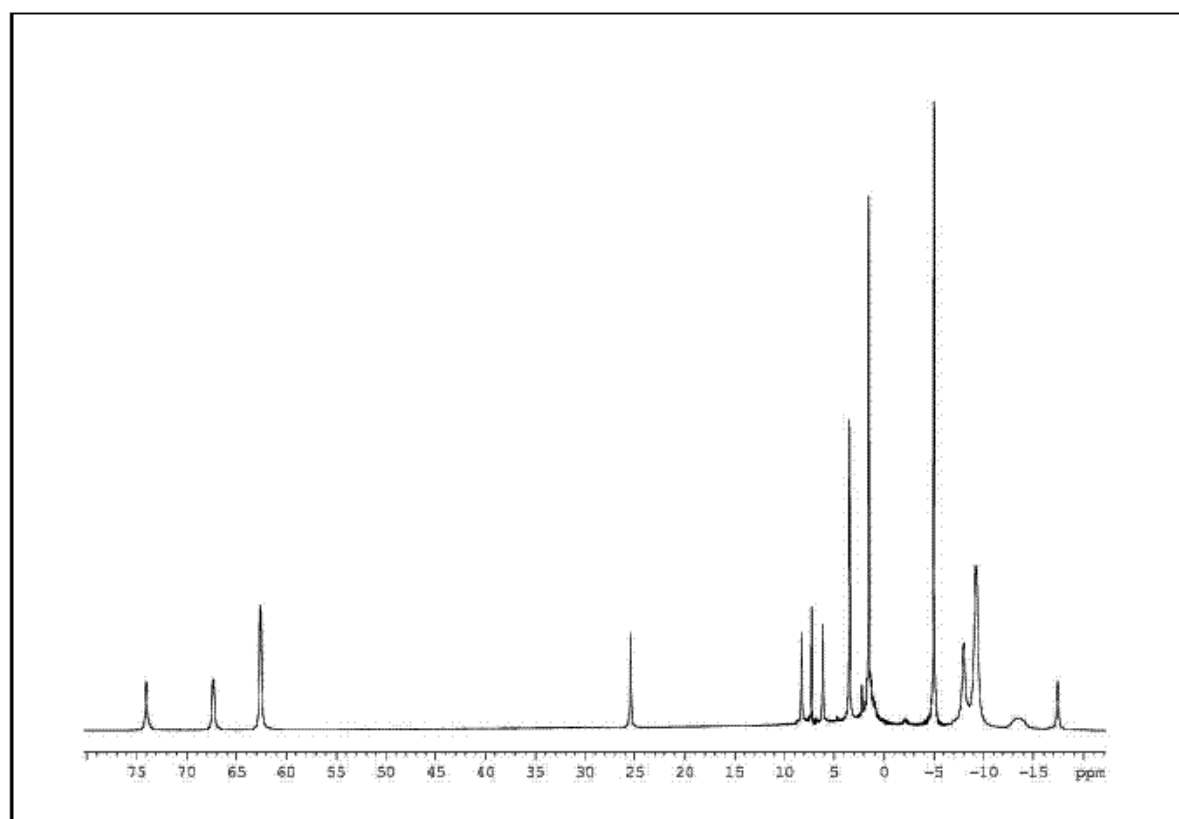


Fig. C32. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-NH}_2\text{-8-hq})]$  (54) en  $\text{CDCl}_3$ .

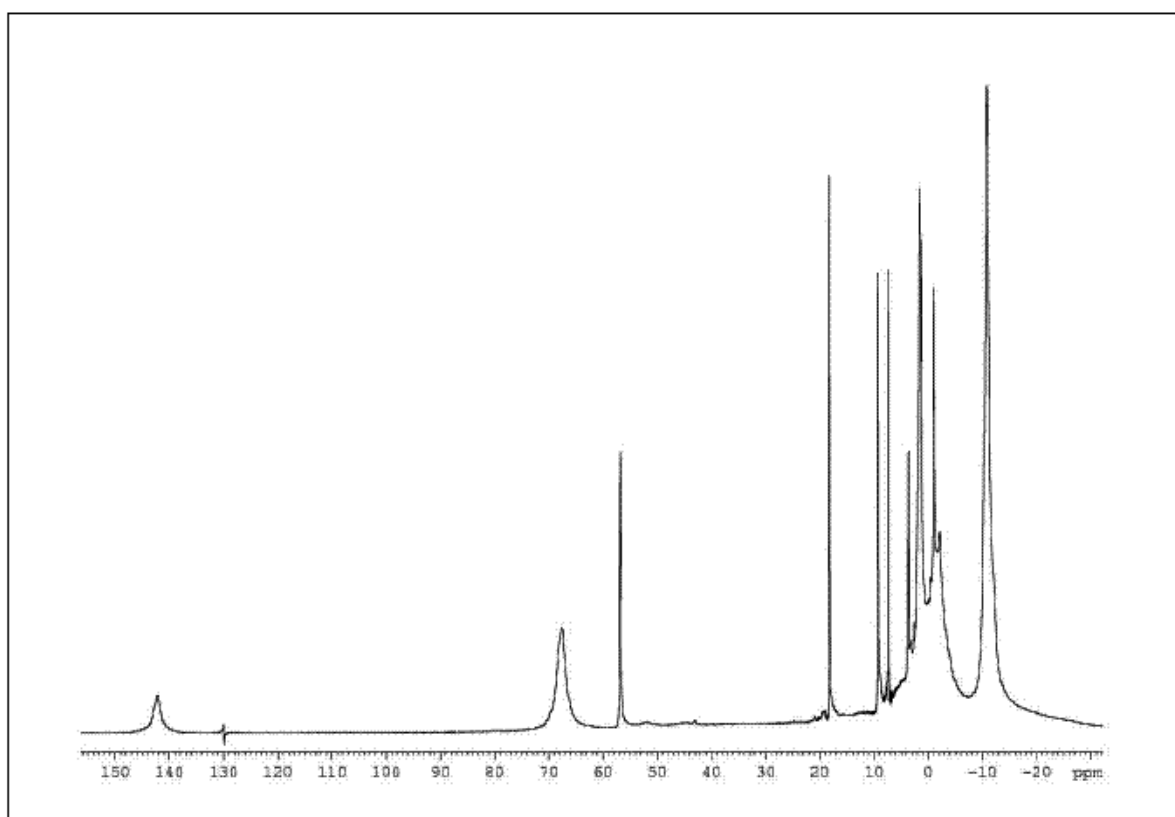


Fig. C33. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [NiTp\*(N,O-5-NO<sub>2</sub>-8-hq)] (55) en CDCl<sub>3</sub>.

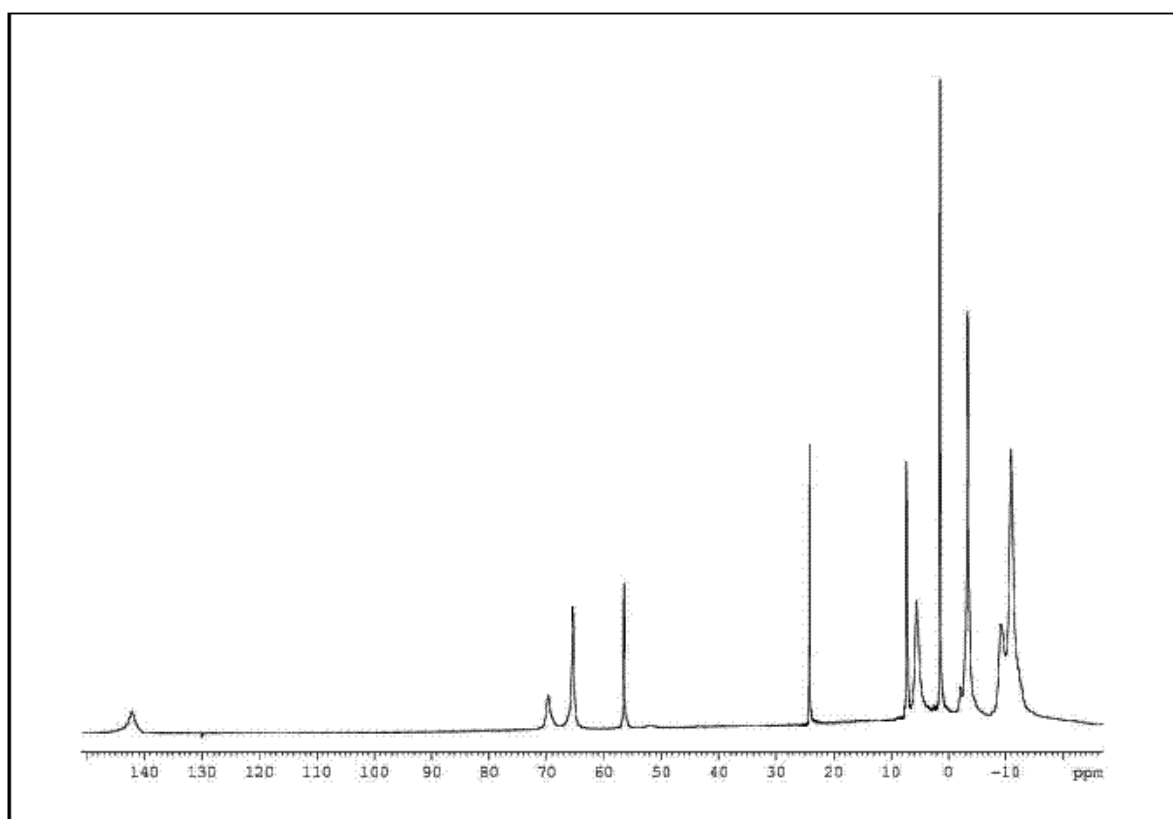


Fig. C34. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [NiTp\*(N,O-5,7-Cl<sub>2</sub>-8-hq)] (56) en CDCl<sub>3</sub>.

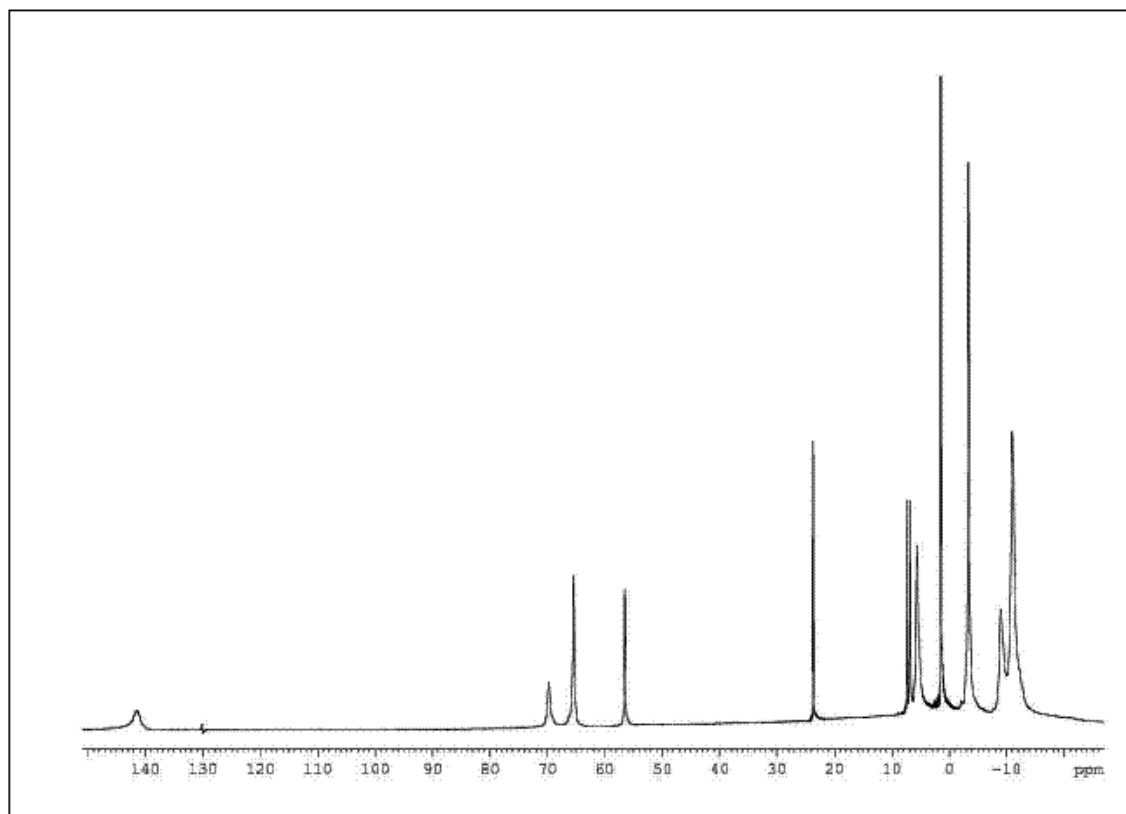


Fig. C35. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [NiTp\*(N,O-5,7-Br<sub>2</sub>-8-hq)] (57) en CDCl<sub>3</sub>.

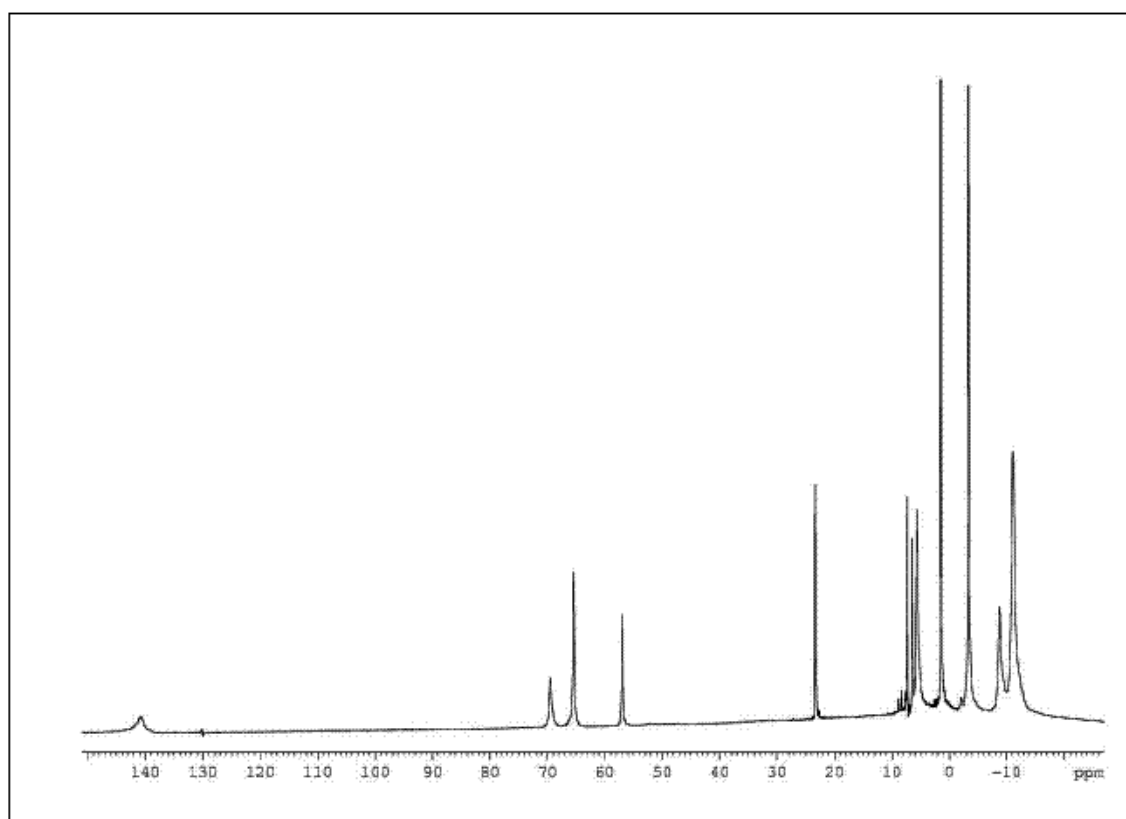


Fig. C36. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [NiTp\*(N,O-5,7-I<sub>2</sub>-8-hq)] (58) en CDCl<sub>3</sub>.

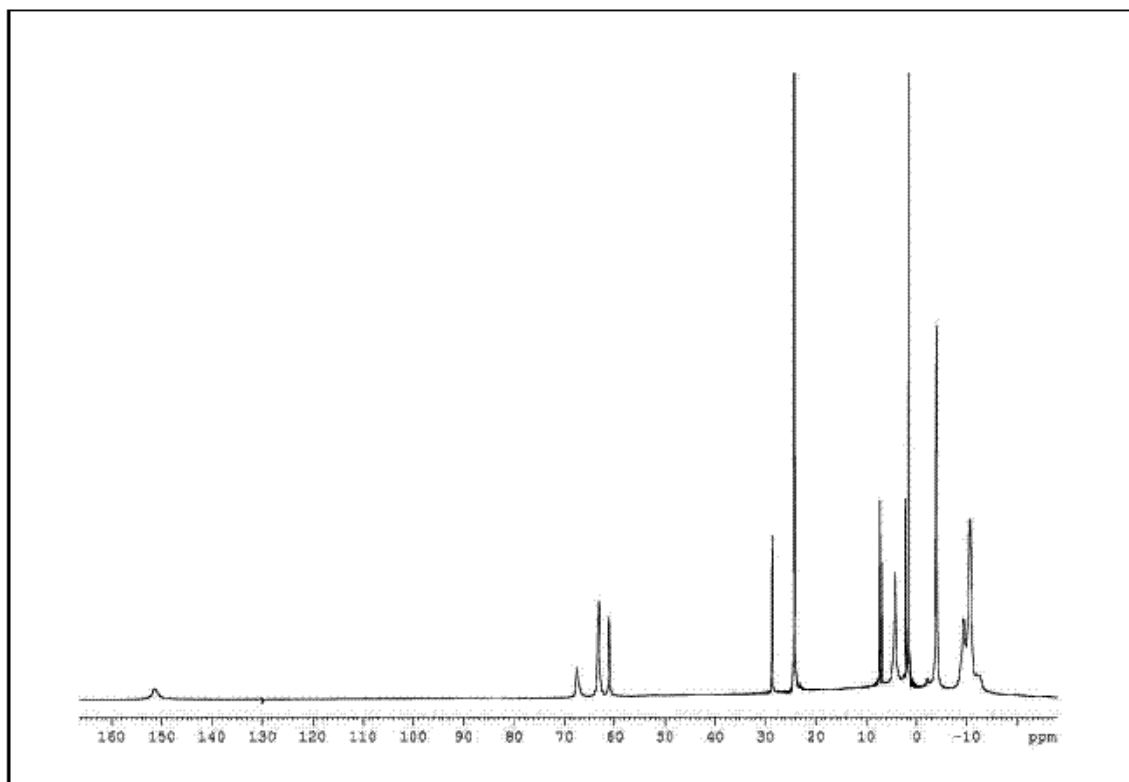


Fig. C37. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})]$  (59) en  $\text{CDCl}_3$ .

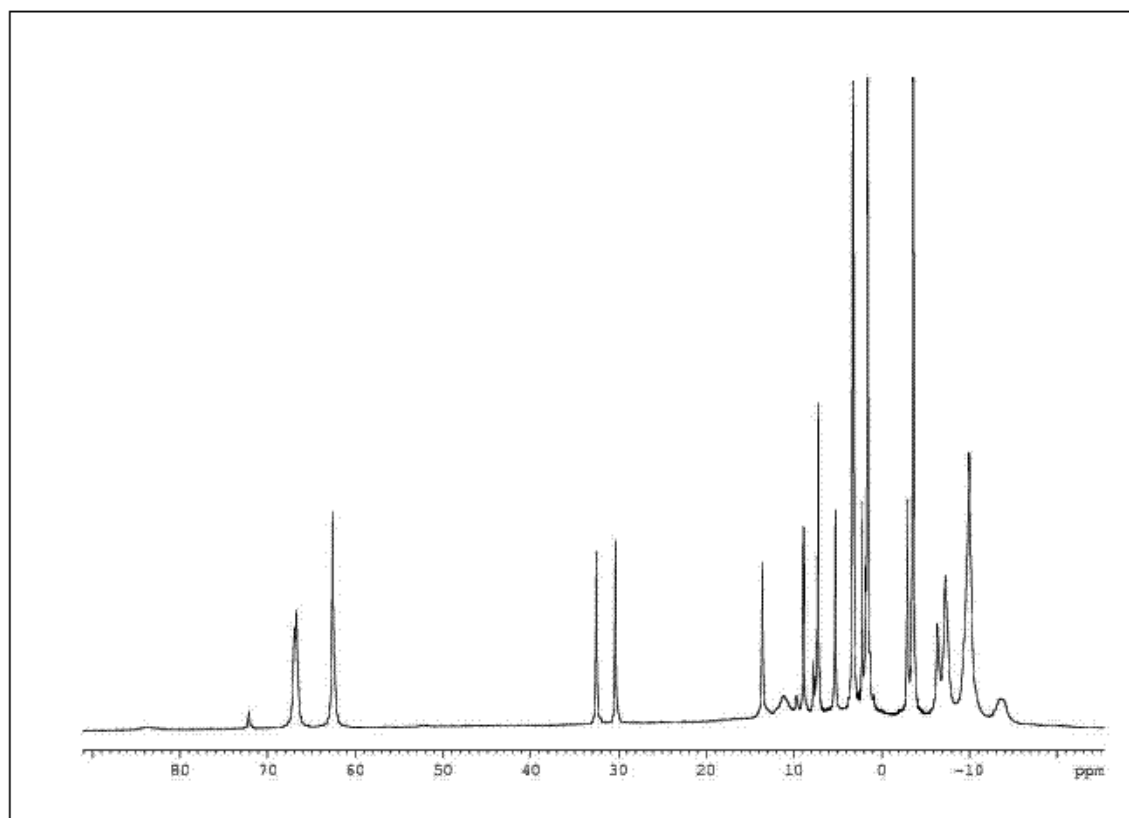
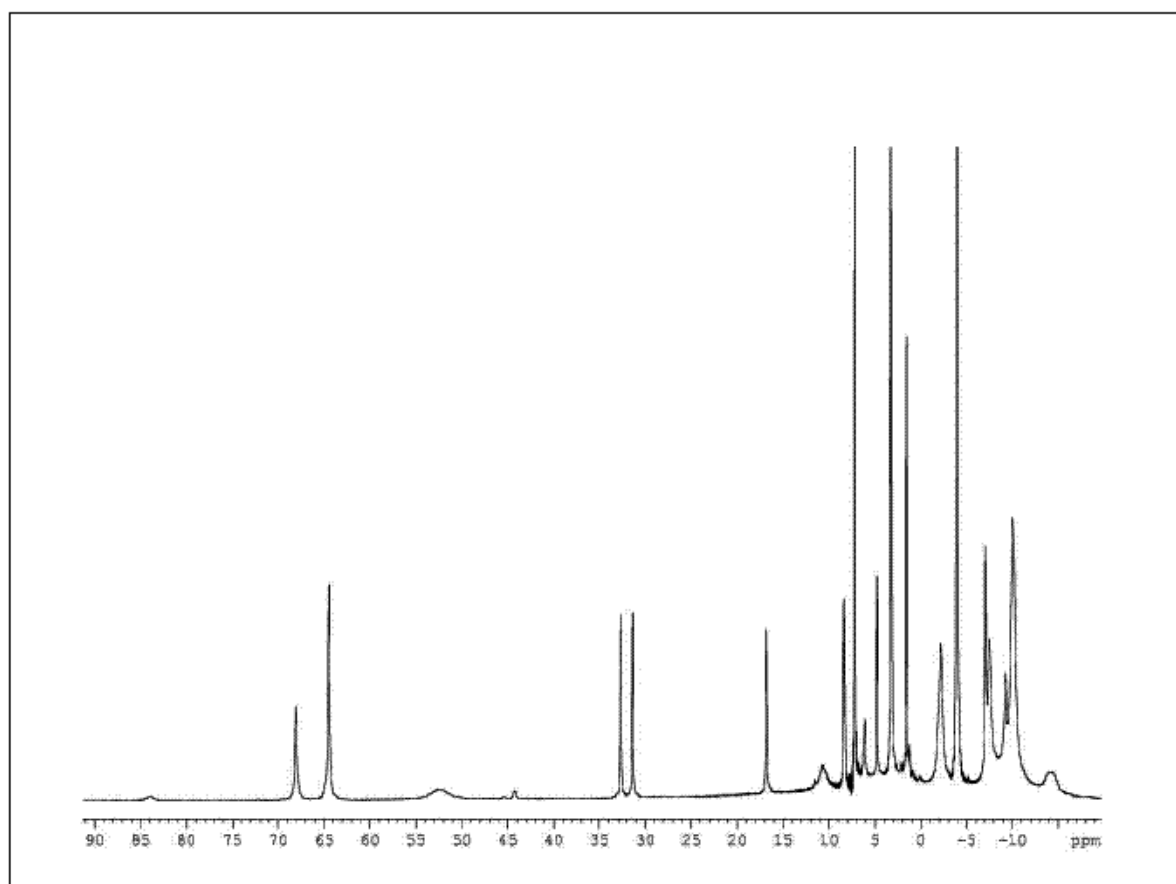
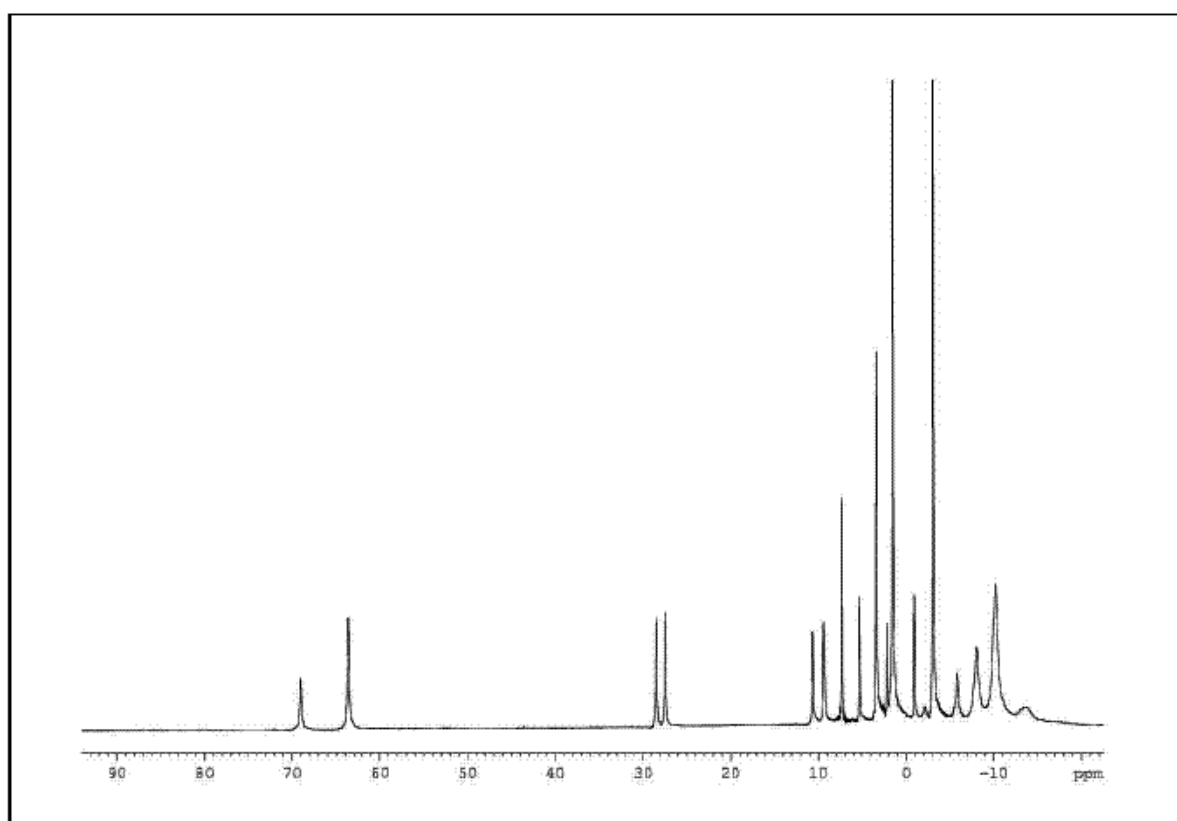


Fig. C38. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpNH})]$  (60) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. C39.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpO})]$  (**61**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. C40.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpS})]$  (**62**) en  $\text{CDCl}_3$ .

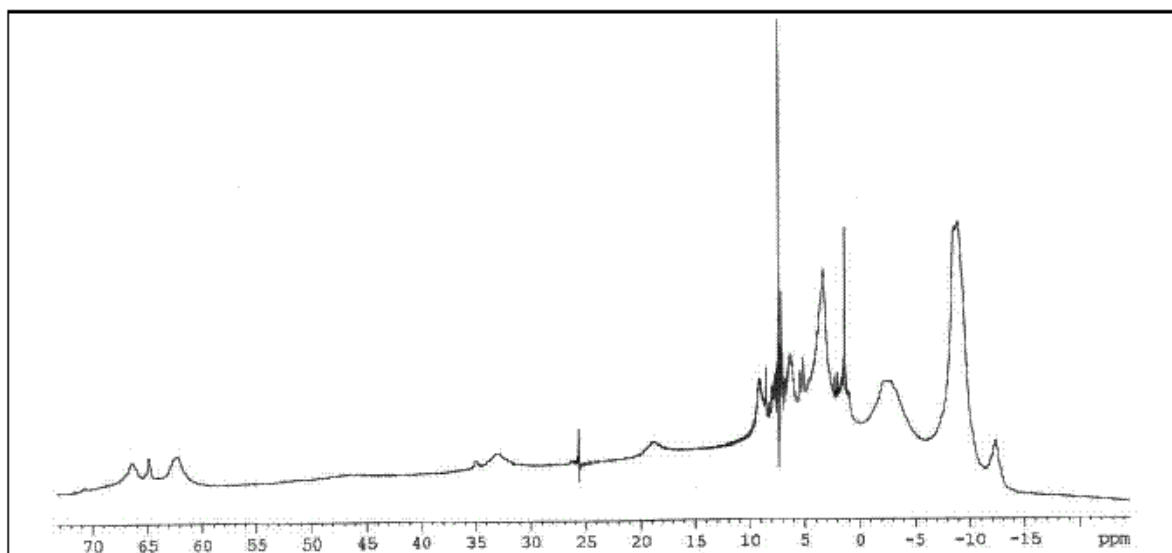


Fig. C41. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bm})]$  (63) en  $\text{CDCl}_3$ .

# **ANEXO D**

## **Datos cristalográficos**



Tabla D1. Datos cristalográficos de la resolución de la estructura de los complejos 1–2.

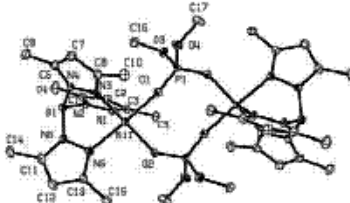
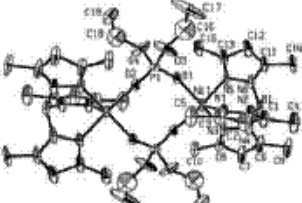
Complejo	1	2
		
Fórmula	$C_{34}H_{56}B_2N_{12}Ni_2O_8P_2$	$C_{38}H_{70}B_2N_{12}Ni_2O_8P_2$
M	961.89	1024.04
Temperatura/K	100(2) K	100(2)
$\lambda / \text{Å}$	0.71073 Å	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
$a / \text{Å}$	8.4954(3)	8.1475(6)
$b / \text{Å}$	9.9795(4)	11.5772(9)
$c / \text{Å}$	13.9590(5)	13.3096(10)
$\alpha / ^\circ$	82.1940(10)	90.6430(10)
$\beta / ^\circ$	75.4090(10) <sup>a</sup>	100.9280(10)
$\gamma / ^\circ$	74.2680(10) <sup>a</sup>	97.5660(10)
$V / \text{Å}^3$	1099.47(7)	1221.09(16)
Z	1	1
$d_{\text{calc}} / \text{Mg} / \text{m}^{-3}$	1.453	1.393
Coefficiente de absorción/ $\text{mm}^{-1}$	0.991	0.897
F(000)	504	542
$\vartheta$ range / $^\circ$	2.13 a 28.13 <sup>a</sup> .	1.78 a 28.30
Rango de índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -13 $\leq k \leq$ 12 -18 $\leq l \leq$ 17	-10 $\leq h \leq$ 10 -15 $\leq k \leq$ 15 -16 $\leq l \leq$ 16
Reflexiones recogidas	12830	14217
Reflexiones independientes [ $R_{\text{int}}$ ]	4920 [ $R_{\text{int}} = 0.0138$ ]	5478 [0.0449]
Transmisión max. y min.	-	0.9736 y 0.7503
Data/restricciones/parámetros	4920 / 0 / 271	5478 / 24 / 289
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021	1.055
Índices R finales [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0376$ $wR_2 = 0.1102$	$R_2 = 0.0744$ $wR_2 = 0.1702$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0384$ $wR_2 = 0.1109$	$R_2 = 0.0934$ $wR_2 = 0.1812$
Diferencias mayores entre picos [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.816, -0.803 $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.179, -1.149

Tabla D2. Datos cristalográficos de la resolución de la estructura de los complejos 3 – 4.

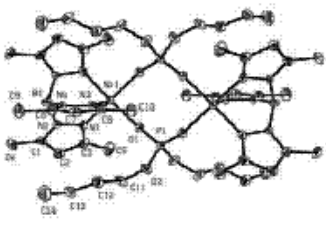
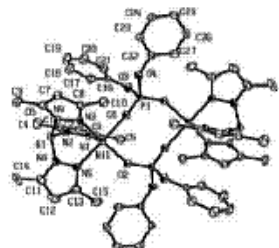
Complejo	3	4
		
Fórmula	$C_{46}H_{80}B_2N_{12}Ni_2O_8P_2$	$C_{54}H_{64}B_2N_{12}Ni_2O_8P_2$
M	1130.20	1210.15
Temperatura/K	100(2)	100(2)
$\lambda / \text{Å}$	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	tetragonal	monoclínico
Grupo espacial	$P4_2/mbc$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	16.533	12.6745(9)
$b / \text{Å}$	16.533	9.9148(7)
$c / \text{Å}$	20.512	23.2373(16)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	103.11
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	5606.6	2844.0(3) $\text{Å}^3$
Z	4	2
$d_{\text{calc}} / \text{Mg} / \text{m}^{-3}$	1.339	1.413 $\text{Mg} / \text{m}^3$
Coefficiente de absorción/ $\text{mm}^{-1}$	0.788	0.783 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	2400	1264
$\theta$ range / °	1.74 a 28.24	1.69 a 28.10
Rango de índices	$-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-25 \leq l \leq 26$	$-16 \leq h \leq 16$ $-12 \leq k \leq 12$ $-29 \leq l \leq 29$
Reflexiones recogidas	61075	31715
Reflexiones independientes [ $R_{\text{int}}$ ]	3478 [0.0351]	6546 [ $R_{\text{int}} = 0.0311$ ]
Transmisión max. y mín.	0.8909 y 0.8095	0.8529 y 0.7397
Data/restricciones/parámetros	3478 / 0 / 177	6546 / 0 / 365
Goodness-of-fit on $F^2$	1.077	1.254
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0559$ $wR_2 = 0.1519$	$R_1 = 0.0689$ $wR_2 = 0.1543$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0598$ $wR_2 = 0.1550$	$R_1 = 0.0722$ $wR_2 = 0.1560$
Diferencias mayores entre picos [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	2.303, -0.578	0.713, -0.799

Tabla D3. Datos cristalográficos de la resolución de la estructura de los complejos 5 y 10.

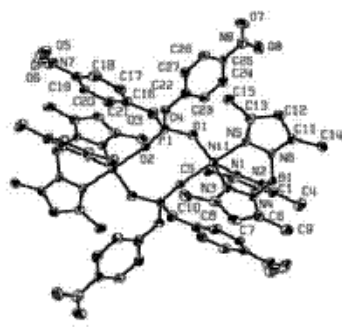
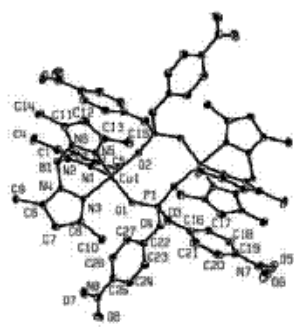
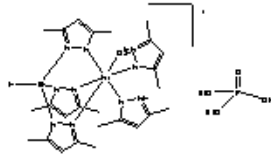
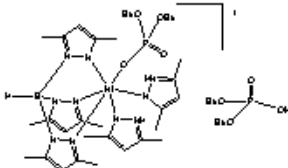
Complejo	5	10
		
Fórmula	C <sub>54</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
M	1390.16	1277.87
Temperatura/K	100(2)	100(2) K
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P21/n	P21/n
$a$ / Å	9.6445(8)	9.6796(10)
$b$ / Å	14.7369(18)	14.6870(15)
$c$ / Å	21.543(2)	21.568(2)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	92.990(8)	93.946(2)
$\gamma$ / °	90	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	3057.7(5)	3058.9(5)
Z	2	2
$d_{\text{calc}} / \text{Mg} / \text{m}^{-3}$	1.510	1.387
Coefficiente de absorción / mm <sup>-1</sup>	0.750	0.813
F(000)	1440	1328
$\theta$ range / °	2.53 a 29.15	1.68 a 28.75
Rango de índices	-13 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 28	-12 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 19 -28 ≤ l ≤ 28
Reflexiones recogidas	21851	37664
Reflexiones independientes [R <sub>int</sub> ]	7078 [0.0902]	7480 [0.0317]
Transmisión max. y min.	0.9779 y 0.8464	0.9088 y 0.8479
Data/restricciones/parámetros	7078 / 0 / 415	7480 / 0 / 415
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.656	1.058
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0476 wR <sub>2</sub> = 0.0993	R1 = 0.0555 wR2 = 0.1440
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.1456 wR <sub>2</sub> = 0.1136	R1 = 0.0583 wR2 = 0.1463
Diferencias mayores entre picos [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.004, -0.454	0.841, -0.924

Tabla D4. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 19-20.

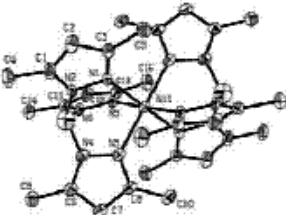
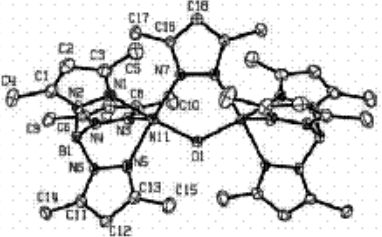
Complejo	19	20
		
Fórmula empírica	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> BN <sub>10</sub> NiO <sub>5</sub> P	C <sub>41</sub> H <sub>75</sub> BN <sub>10</sub> NiO <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
M	719.28	967.57
T/K	100(2)	100(2)
λ/Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P21/n
a/Å	26.0983(11)	14.0512(8)
b/Å	10.0978(4)	19.9559(11)
c/Å	27.6453(11)	17.8989(10)
α/°	90	90
β/°	100.5500(10)	99.6320(10)
γ/°	90	90
V/Å <sup>3</sup>	7162.4(5)	4948.2(5)
Z	8	4
D <sub>calculado</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.334	1.299
μ/mm <sup>-1</sup>	0.638	0.515
F(000)	3056	2072
Rango θ para la colección de datos/°	1.50 a 28.20	1.79 - 28.20
Reflexiones recogidas	40084	56431
Reflexiones independientes	8331	11418
Calidad del ajuste de F <sup>2</sup>	R <sub>int</sub> = 0.0262	R <sub>int</sub> = 0.0311
Indíces R finales <sup>1a,bl</sup>	0.983	1.013
[I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0469	R <sub>1</sub> = 0.0464
R índices (all data) <sup>1a,bl</sup>	wR <sub>2</sub> = 0.1310	wR <sub>2</sub> = 0.1296
	R <sub>1</sub> = 0.0511	R <sub>1</sub> = 0.0547
	wR <sub>2</sub> = 0.1347	wR <sub>2</sub> = 0.1361
Max/min Δρ/e.Å <sup>-3</sup>	1.025 / -0.667	1.099 / -0.629

<sup>1a)</sup>  $R_1 = \sum \left| F_o - |F_c| \right| / \sum |F_o|$  para reflexiones con  $I > 2 \sigma I$ .

<sup>1b)</sup>  $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$  para todas las reflexiones.

$w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $P = (2F_c^2 + F_o^2)/3$ , a y b son constantes fijadas por el programa.

Tabla D5. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 21-22

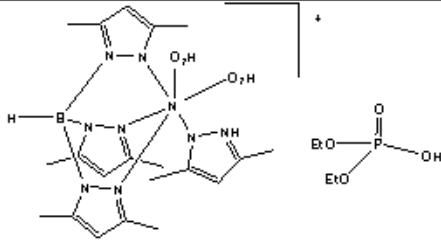
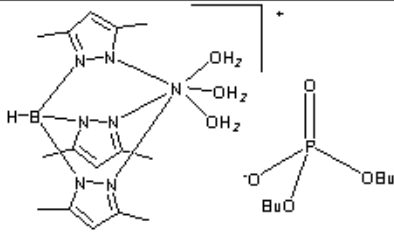
Complejo	21	22
		
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Ni	C <sub>35</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>2</sub> O
<i>M</i>	653.10	823.95
<i>T</i> /K	100(2)	100(2)
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P-1	C2/c
<i>a</i> /Å	8.5162(4)	17.1015(11)
<i>b</i> /Å	10.7910(5)	13.9912(9)
<i>c</i> /Å	10.9534(5)	16.9602(11)
<i>α</i> /°	115.3490(10)	90
<i>β</i> /°	98.4710(10)	91.2990(10)
<i>γ</i> /°	109.0930(10)	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	809.51(6)	4057.0(5)
<i>Z</i>	1	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.340	1.349
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.641	0.976
<i>F</i> (000)	346	1736
Rango <i>θ</i> para la colección de datos/°	2.18 - 28.14	1.88 - 28.21
Reflexiones recogidas	9446	22970
Reflexiones independientes	3627	4702
Calidad del ajuste de <i>F</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0154	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0205
Índices <i>R</i> finales <sup>[a,b]</sup>	1.075	1.074
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0520, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1475	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0479
<i>R</i> índices (all data) <sup>[a,b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0529 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1483	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1339
Max/min Δ <i>ρ</i> /e.Å <sup>-3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1373
	0.646 / -0.864	1.534 / -0.621

<sup>[a]</sup>  $R_1 = \sum \ominus |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  para reflexiones con  $I > 2 \sigma I$ .

<sup>[b]</sup>  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$  para todas las reflexiones.

$w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $P = (2F_c^2 + F_o^2)/3$ , *a* y *b* son constantes fijadas por el programa.

Tabla D6. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 23-24.

Complejo	23	24
		
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> BN <sub>8</sub> NiO <sub>6</sub> P	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> BN <sub>8</sub> NiO <sub>7</sub> P·0.5 H <sub>2</sub> O
<i>M</i>	641.16	628.16
<i>T</i> /K	293(2)	100(2)
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclinico	monoclinico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
<i>a</i> /Å	20.8090(7)	18.1070(7)
<i>b</i> /Å	14.4910(4)	22.5522(8)
<i>c</i> /Å	22.6860(8)	15.8251(6)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	107.4630(10)	103.9440(10)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6525.5(4)	6271.8(4)
<i>Z</i>	8	8
<i>D</i> <sub>calcul</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.305	1.331
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.692	0.720
<i>F</i> (000)	2720	2680
Rango <i>θ</i> para la colección de datos/°	1.74 - 27.52	1.47 a 28.25
Rango de los índices		-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexiones recogidas	11143	36105
Reflexiones independientes	7249	7299 [R(int) = 0.0399]
Calidad del ajuste de <i>F</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0596	
Indíces <i>R</i> finales <sup>[a,b]</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1.006	
Datos/parámetros	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0824	7299/385
<i>R</i> <sup>a</sup> , <i>R</i> <sub>w</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2232	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0466
<i>R</i> índices (all data) <sup>[a,b]</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1829	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1174
<i>S</i> <sup>c</sup>	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2876	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0582
Max/min Δ <i>ρ</i> /e.Å <sup>-3</sup>	1.050	w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1289
	0.949 / -0.669	1.050
		0.846, -0.620

<sup>[a]</sup>  $R_1 = \frac{\sum \sigma(F_o)}{\sum |F_c|}$  para reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ .  
<sup>[b]</sup>  $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}$  para todas las reflexiones.  
 $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $P = (2F_c^2 + F_o^2)/3$ , *a* y *b* son constantes fijadas por el programa.

Tabla D7. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 25-26.

Complejo	25	26
Fórmula empírica	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> BN <sub>8</sub> NiO <sub>11</sub> P	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>6</sub> NiO <sub>7</sub> P <sub>2</sub>
Peso molecular	749.13	597.04
Temperatura (K)	100(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P21/c	P21/c
Cedilla unidad		
a (Å)	9.5206(5)	14.4970(4)
b (Å)	16.1347(8)	12.7520(4)
c (Å)	22.2893(11)	21.0450(4)
α (°)	90	90
β (°)	97.9790(10)	129.488(2)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3390.8(3)	3002.52(14)
Z	4	4
D <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.467	1.321
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.688	0.797
F(000)	1560	1264
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.28 x 0.21 x 0.12	0.30 x 0.25 x 0.25
Rango de θ para la toma de datos (°)	2.16 a 28.19	1.82 a 27.46
Rango de los índices	-12 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 20 -29 ≤ l ≤ 29	-18 ≤ h ≤ 18 -15 ≤ k ≤ 16 -26 ≤ l ≤ 27
Reflexiones tomadas	38678	12430
Reflexiones independientes	7908 [R(int) = 0.0260]	6824 [R(int) = 0.0741]
Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	Matriz completa de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>
Datos/parámetros	7908/448	6824/353
R <sup>a</sup> , R <sub>w</sub> <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0472      wR <sub>2</sub> = 0.1263	R <sub>1</sub> = 0.0583      wR <sub>2</sub> = 0.1524
R <sup>a</sup> , R <sub>w</sub> <sup>b</sup> [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0509      wR <sub>2</sub> = 0.1297	R <sub>1</sub> = 0.1437      wR <sub>2</sub> = 0.2115
S <sup>c</sup>	0.898	0.888
Max., min. Δρ (e Å <sup>-3</sup> )	0.713, -0.587	0.611, -0.826

Tabla D7. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 25-26.

Tabla D8. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 27-28.

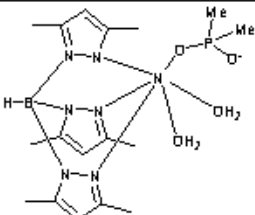
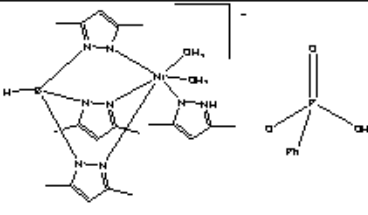
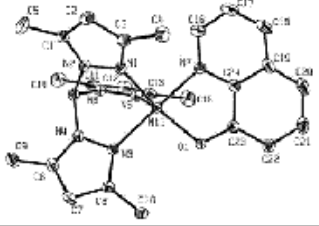
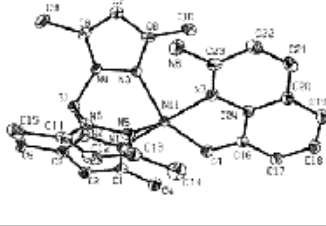
Complejo	27	28
		
Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>8</sub> NiO <sub>5</sub> P	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> BN <sub>6</sub> NiO <sub>4</sub> P
Peso molecular	645.15	484.98
Temperatura (K)	293(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P-1	P21/n
a (Å)	10.3360(3)	13.3557(5)
b (Å)	10.9880(3)	11.1064(5)
c (Å)	16.5590(7)	15.3095(6)
α (°)	91.8670(10)	90
β (°)	106.1140(10)	95.7160(10)
γ (°)	115.059(2)	90
V (Å <sup>3</sup> )	1612.14	2259.62(16)
Z	2	4
D <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.329	1.426
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.698	0.965
F(000)	680	1024
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.50 x 0.20 x 0.20	0.28 x 0.25 x 0.21
Rango de θ para la toma de datos (°)	1.30 a 27.50	1.93 a 28.23
Rango de los índices	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones tomadas	10731	25504
Reflexiones independientes	7099 [R(int) = 0.0436]	5249 [R(int) = 0.0200]
Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	Matriz completa de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>
Datos/parámetros	7099/403	5249/287
R <sup>a</sup> , R <sub>w</sub> <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0666 wR <sub>2</sub> = 0.1774	R <sub>1</sub> = 0.0429 wR <sub>2</sub> = 0.1229
R <sup>a</sup> , R <sub>w</sub> <sup>b</sup> [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.1306, wR <sub>2</sub> = 0.2283	R <sub>1</sub> = 0.0450, wR <sub>2</sub> = 0.1252
S <sup>c</sup>	0.980	1.053
Max., min. Δρ (e Å <sup>-3</sup> )	0.600, -0.712	0.770, -0.708

Tabla D9. Datos cristalográficos de la difracción de polvo de los complejos 29-32.

Complejo	29	30	32
Sistema cristalino	Ortorrómico	Ortorrómico	Ortorrómico
a / Å	17.1572(2)	17.24479(18)	17.3543(2)
b / Å	13.65435(14)	13.66574(12)	13.69393(14)
c / Å	7.88214(7)	7.88513(6)	7.89244(8)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	90
γ / °	90	90	90
V / Å <sup>3</sup>	1846.55(3)	1858.23(3)	1875.63(4)

Tabla D10. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 51-54.

Complejo	51	54
		
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>7</sub> NiO	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>8</sub> NiO
<i>M</i>	500.05	515.07
<i>T</i> /K	100(2)	100(2)
<i>λ</i> /Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	7.6860(7)	7.7582(7)
<i>b</i> /Å	8.0185(7)	8.0018(7)
<i>c</i> /Å	22.0245(13)	21.2350(19)
<i>α</i> /°	79.6030(10)	90.344(2)
<i>β</i> /°	79.9930(10)	95.340(2)
<i>γ</i> /°	64.1470(10)	113.6820(10)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1194.52(17)	1200.65(19)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> <sub>calcul</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.390	1.425
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.844	0.843
<i>F</i> (000)	522	540
Rango <i>θ</i> para la colección de datos/°	0.95 a 28.70	0.96 a 28.66
Reflexiones recogidas	14756	14769
Reflexiones independientes	5632	5661
Calidad del ajuste de <i>F</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0247	<i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0264
Indíces <i>R</i> finales <sup>a,b</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0473 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1226	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0534 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1385
<i>R</i> índices (all data) <sup>a,b</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0516 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1274	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0580 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1440
Max/min Δ <i>ρ</i> /e.Å <sup>-3</sup>	0.769 / -0.638	0.722 / -0.615

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum \ominus F_o / \sum |F_o|$  para reflexiones con  $I > 2 \sigma I$ .  
<sup>b</sup>  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$  para todas las reflexiones.  
 $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$ , donde  $P = (2F_c^2 + F_o^2)/3$ , *a* y *b* son constantes fijadas por el programa.



Tabla D12. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 60-61.

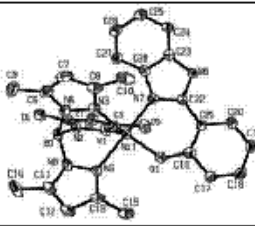
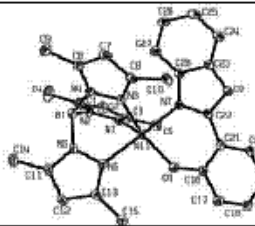
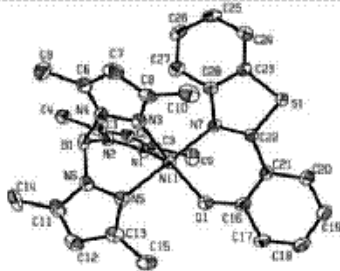
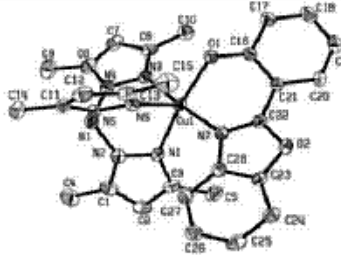
Complejo	60	61
		
Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>2</sub> NiO	C <sub>59</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M	565.13	1190.30
Temperatura/K	100(2)	100(2) K
λ / Å	0.71073	0.71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P21	P-1
a / Å	7.9112(7)	11.1853(13)
b / Å	15.7485(15)	11.2043(13)
c / Å	11.4334(11)	13.4087(15)
α / °	90	66.678(2)
β / °	107.5340(10)	68.761(2)
γ / °	90	74.156(2)
V / Å <sup>3</sup>	1358.3(2)	1421.7(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	1
d <sub>calc</sub> / Mg / m <sup>3</sup>	1.382	1.390 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción / mm <sup>-1</sup>	0.752	0.725 mm <sup>-1</sup>
F(000)	592	624
θ range / °	1.87 a 28.67	1.73 a 28.64°.
Rango de índices	-10 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 21 -14 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 18
Reflexiones recogidas	16612	17753
Reflexiones independientes	6415 [0.0227]	6681 [0.0195]
[R <sub>int</sub> ]		
Transmisión max. y min.	0.9354 y 0.8171	0.8173 y 0.7958
Data/restricciones/parámetros	6415 / 1 / 352	6681 / 0 / 379
Calidad del ajuste en F <sup>2</sup>	1.028	1.032
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322 wR2 = 0.0833	R1 = 0.0421 wR2 = 0.1220
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0331 wR2 = 0.0838	R1 = 0.0436 wR2 = 0.1233
Mayor diferencia entre picos [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.379 y -0.290	0.785 y -0.787

Tabla D13. Datos cristalográficos y resumen de toma de datos y refinamiento de los complejos 62 y 65.

Complejo	62	65
		
Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> BN <sub>7</sub> NiO <sub>5</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> BCuN <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
M	582.17	570.94
Temperatura/K	100(2)	100(2)
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P21	P21
$a$ / Å	7.9381(8)	7.9310(7)
$b$ / Å	15.9889(16)	17.4408(15)
$c$ / Å	11.4582(11)	10.3381(9)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	105.859(2)	106.9480(10)
$\gamma$ / °	90	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	1398.9(2)	1367.9(2)
$Z$	2	2
$d_{\text{calculada}} / \text{Mg} / \text{m}^{-3}$	1.382	1.386
Coefficiente de absorción / mm <sup>-1</sup>	0.803	0.838
F(000)	608	594
$\theta$ range / °	1.85 a 28.65	2.06 a 28.66
Rango de índices	-10 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 21 -14 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10 -22 ≤ k ≤ 22 -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones recogidas	17199	16237
Reflexiones independientes [R <sub>int</sub> ]	6613 [0.0269]	6489 [0.0282]
Transmisión max. y mín.	0.9534 y 0.8623	0.9360 y 0.8707
Data/restricciones/parámetros	6613 / 1 / 352	6489 / 1 / 352
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041	1.010
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385 wR2 = 0.0947	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1409
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0409 wR2 = 0.0960	R1 = 0.0575 wR2 = 0.1425
Mayor diferencia entre picos [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.514 y -0.280	0.787 y -0.426

# **ANEXO E**

## **Espectros de UV-visible**



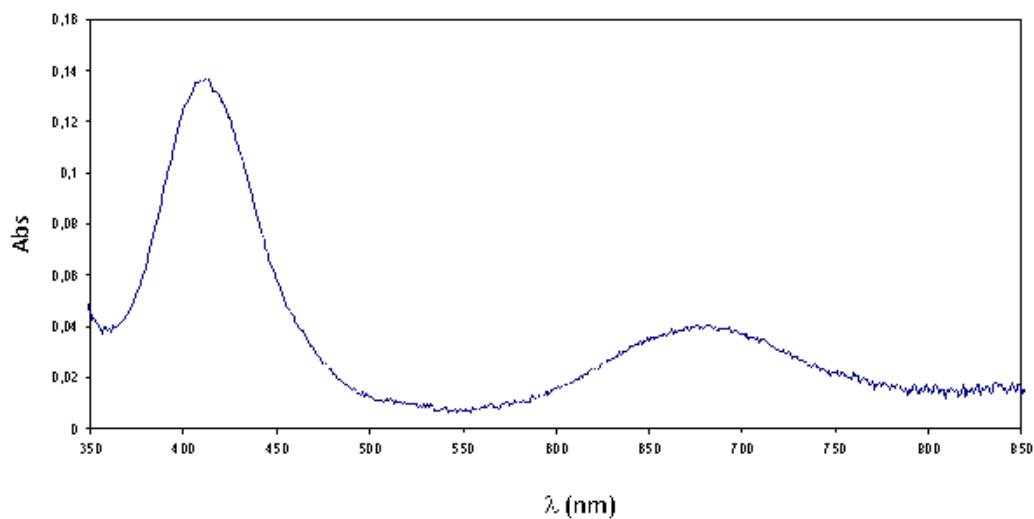


Fig. E1. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]_2$  (1) en  $\text{CDCl}_3$ .

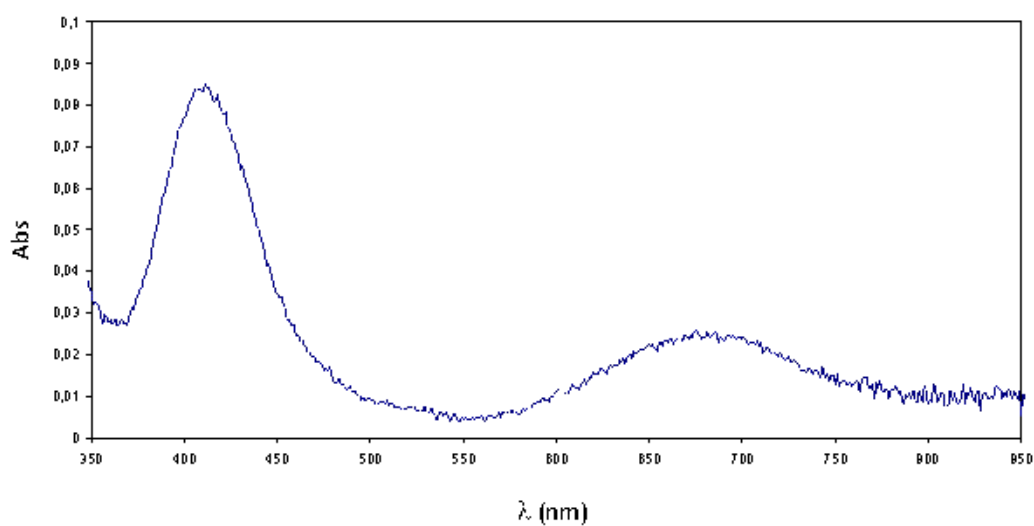


Fig. E2. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]_2$  (2) en  $\text{CDCl}_3$ .

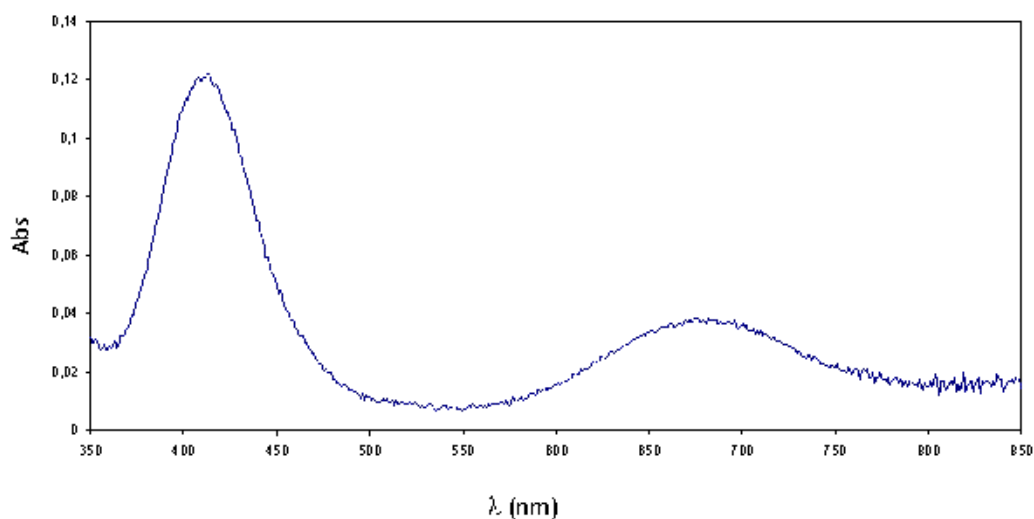


Fig. E3. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]_2$  (3) en  $\text{CDCl}_3$ .

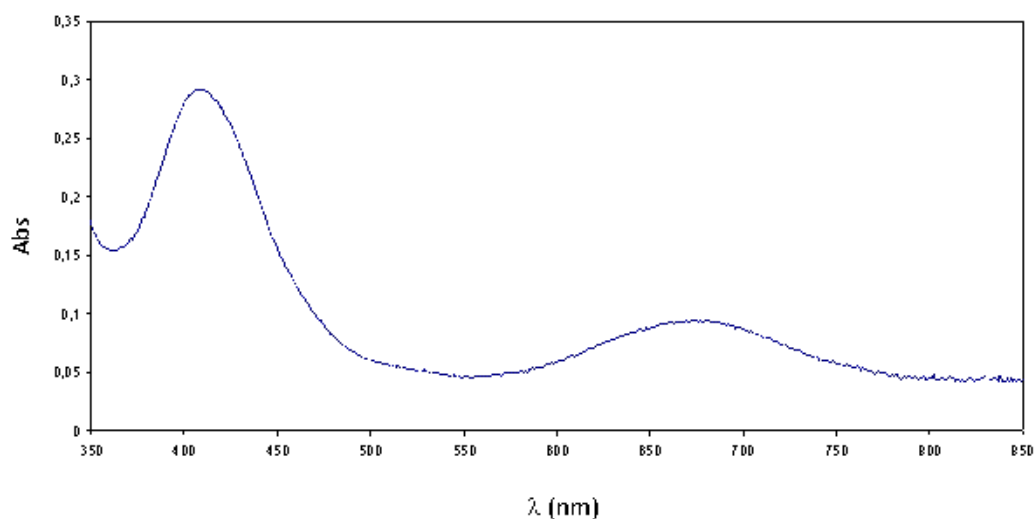


Fig. E4. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]$  (4) en  $\text{CDCl}_3$ .

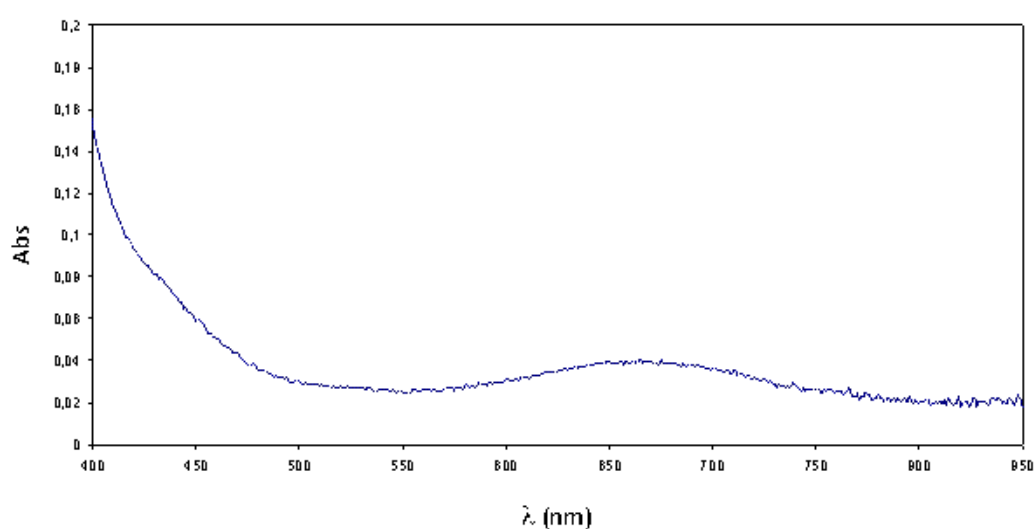


Fig. E5a. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2)_2]$  (5)  $\approx 10^{-3}$  M en  $\text{CDCl}_3$ .

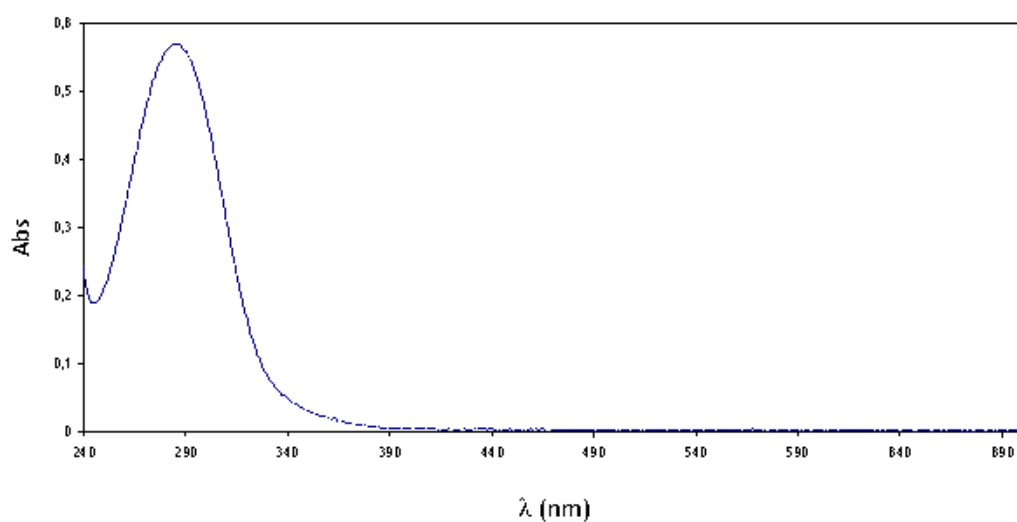
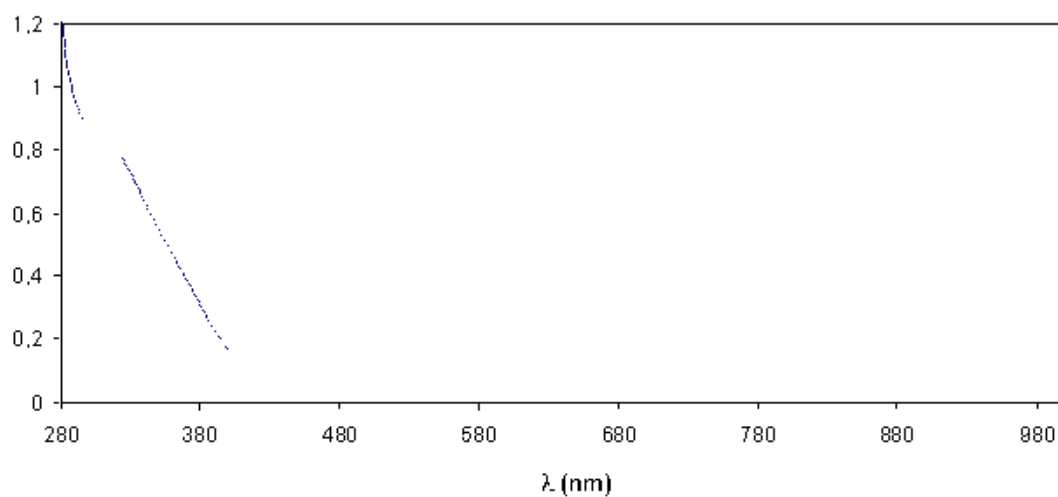
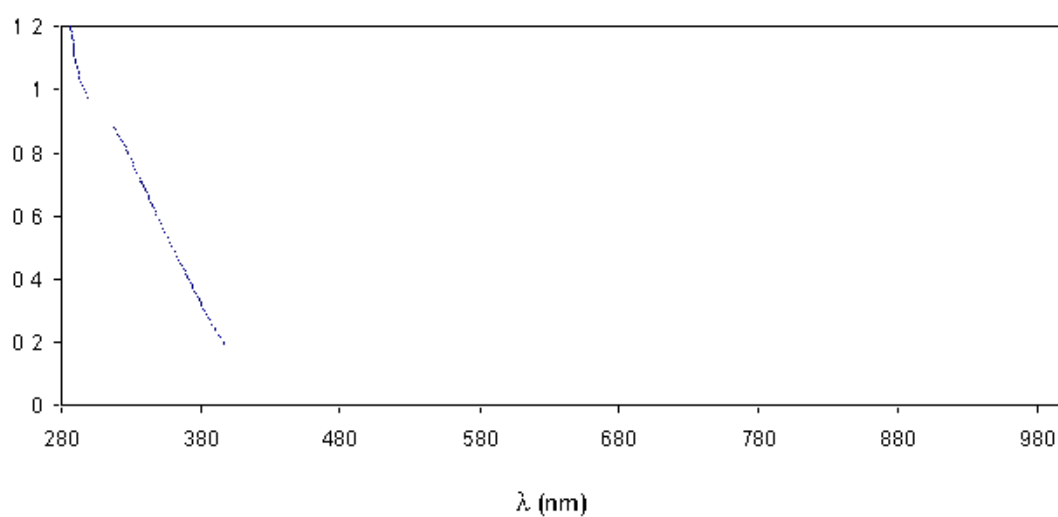


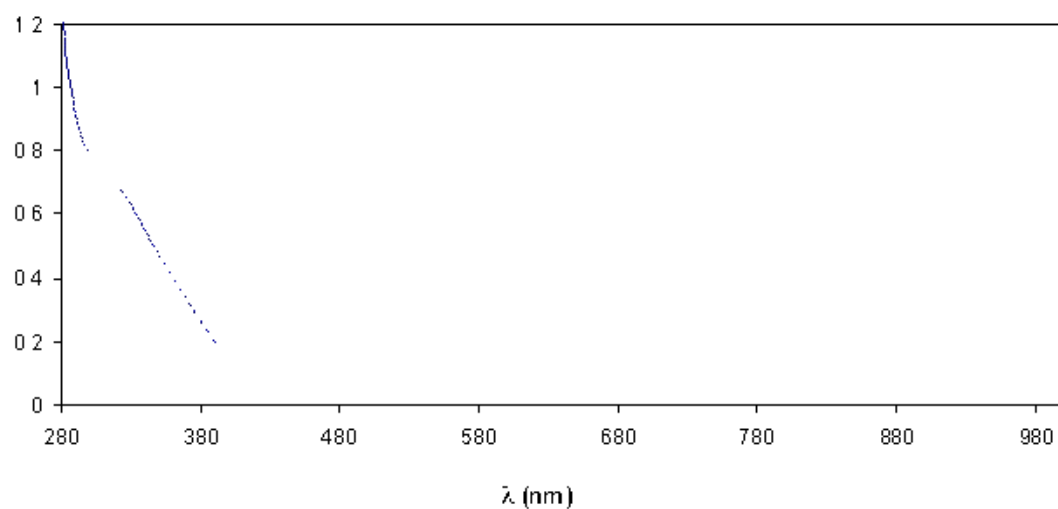
Fig. E5b. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2)_2]$  (5)  $\approx 10^{-5}$  M en  $\text{CDCl}_3$ .



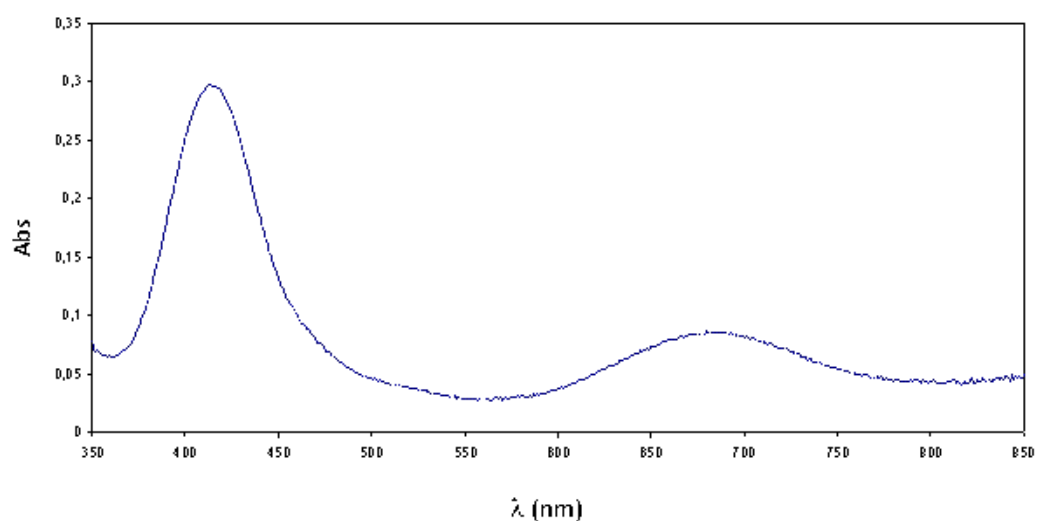
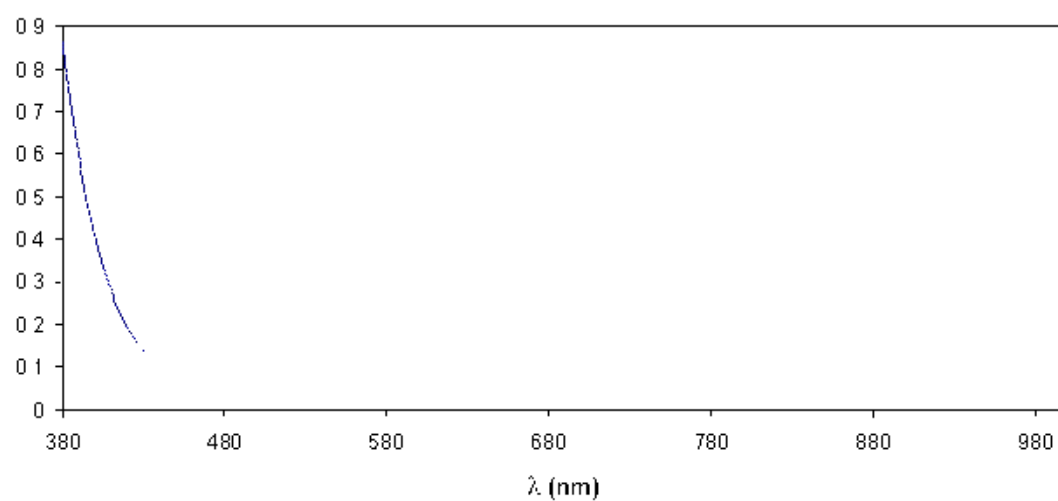
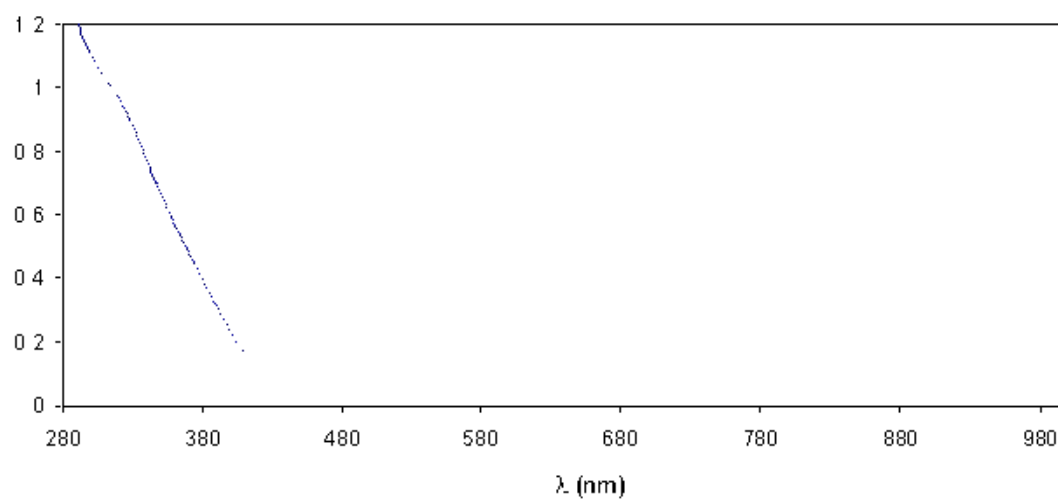
**Fig. E6.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$  (**6**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E7.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$  (**7**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E8.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)_2]$  (**8**) en  $\text{CDCl}_3$ .



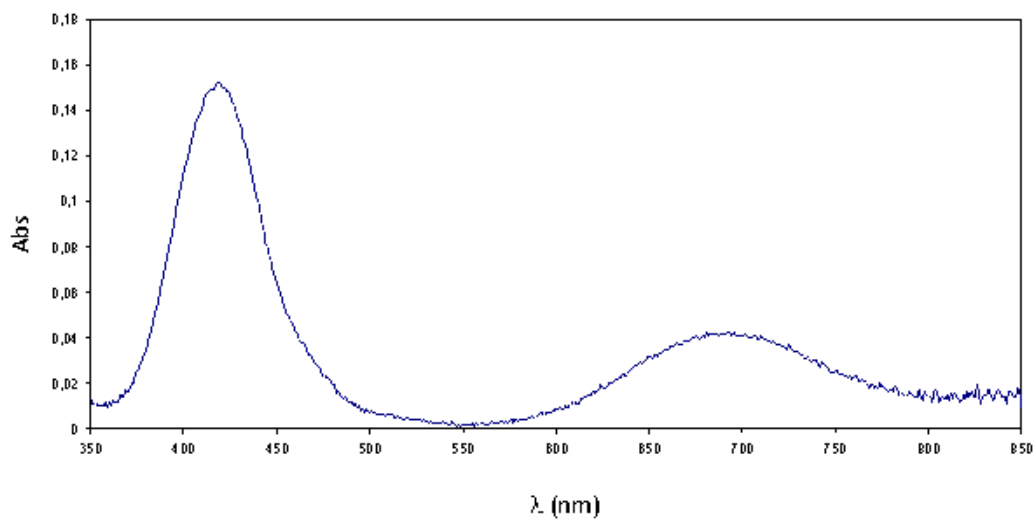


Fig. E12. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$  (12) en  $\text{CDCl}_3$ .

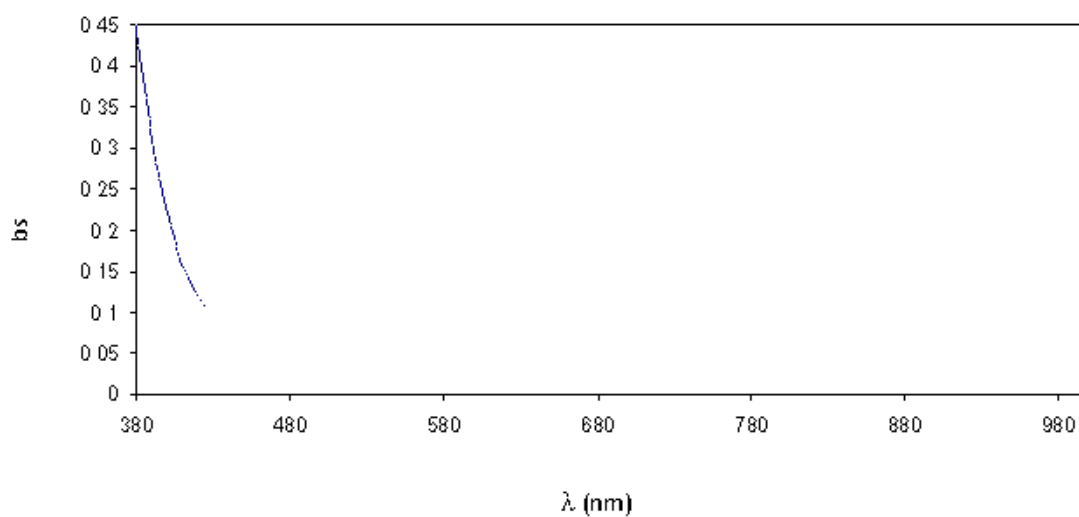


Fig. E13. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)]_2$  (13) en  $\text{CDCl}_3$ .

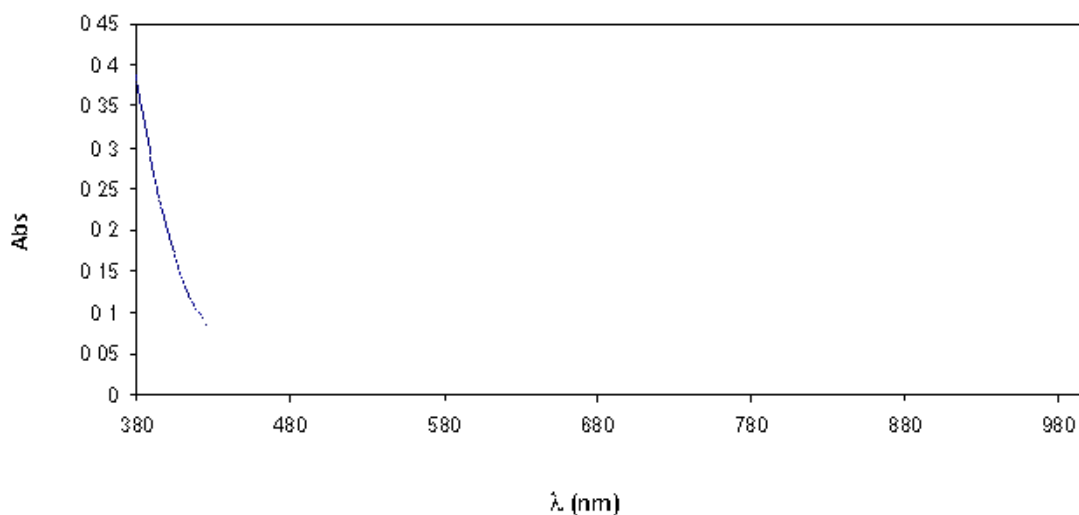
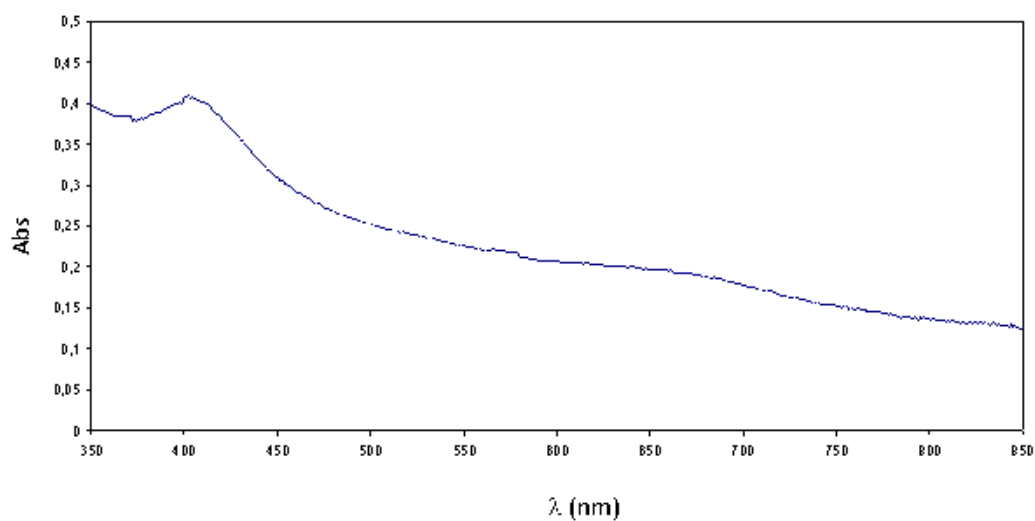
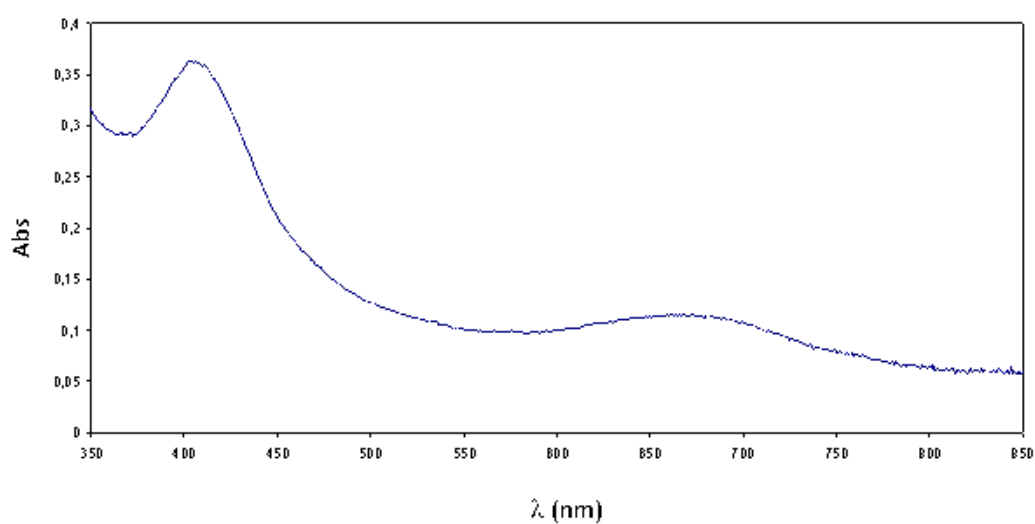


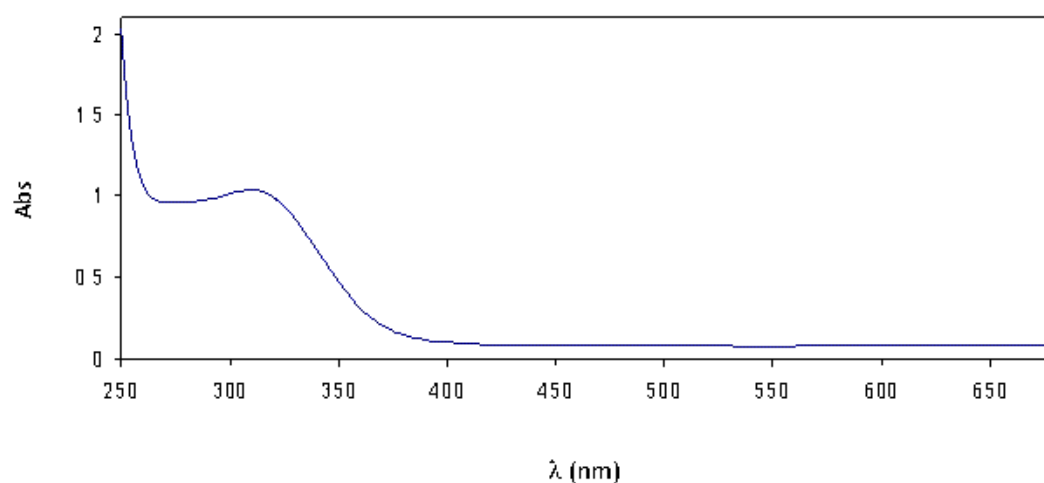
Fig. E14. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$  (14) en  $\text{CDCl}_3$ .



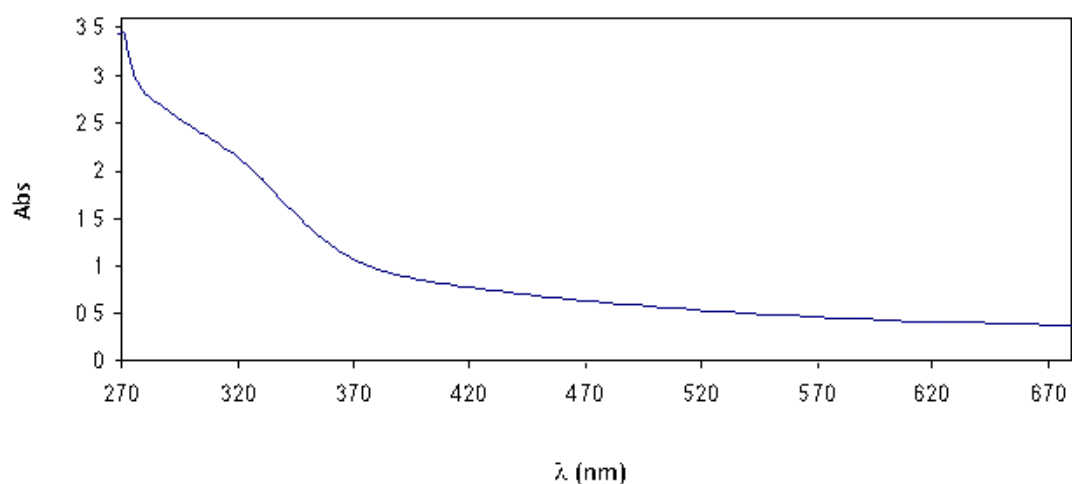
**Fig. E15.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})\}]_2$  (**15**) en  $\text{CDCl}_3$ .



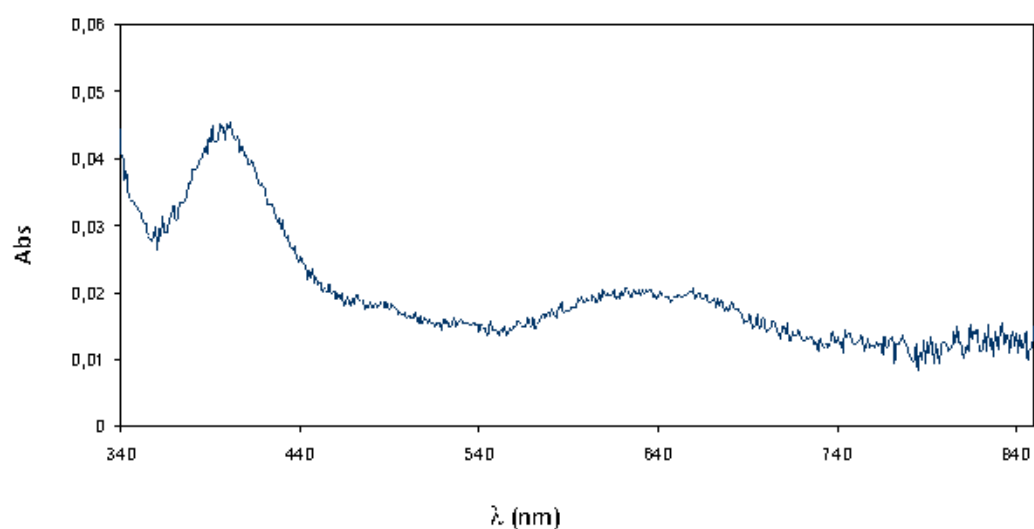
**Fig. E16.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}(\text{OH})\}]_2$  (**16**) en  $\text{CDCl}_3$ .



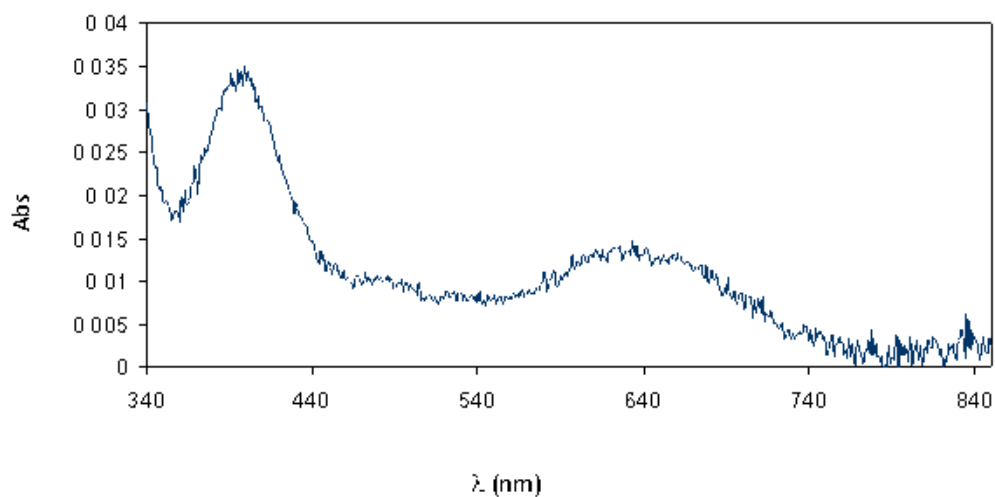
**Fig. E17.** Espectro UV-visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PMe}(\text{OH})\}]_2$  (**17**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E18.** Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Cu}\{\mu\text{-O}_2\text{PPh(OH)}\}]_2$  (**18**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E19.** Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{EtO})_2\text{PO}_2]$  (**19**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E20.** Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{Hpz}^*)_2((\text{BuO})_2\text{PO}_2)][(\text{BuO})_2\text{PO}_2]$  (**20**) en  $\text{CDCl}_3$ .

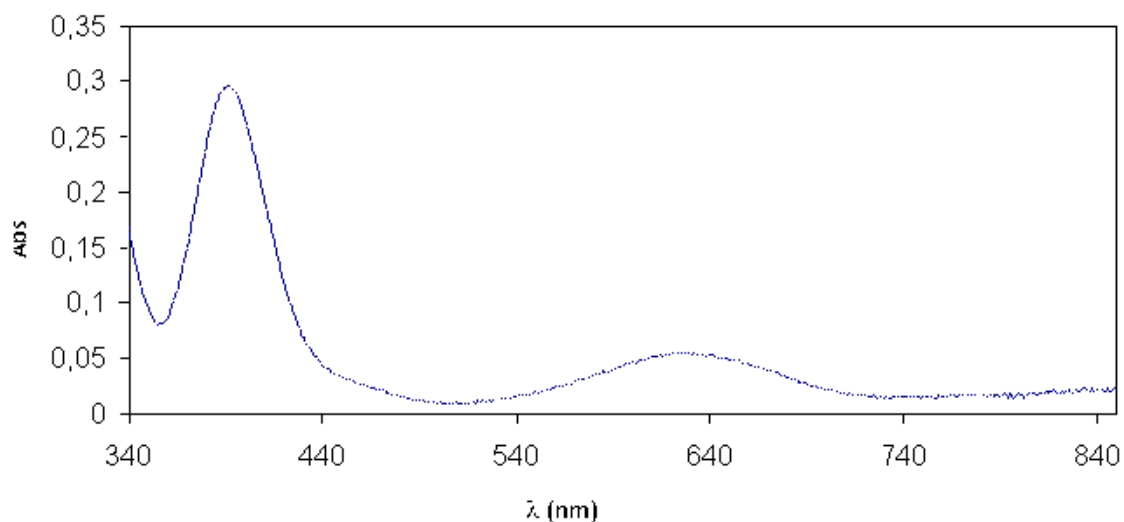


Fig. E21. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*Ni)_2(\mu-pz^*)(\mu-OH)]$  (22) en  $CDCl_3$ .

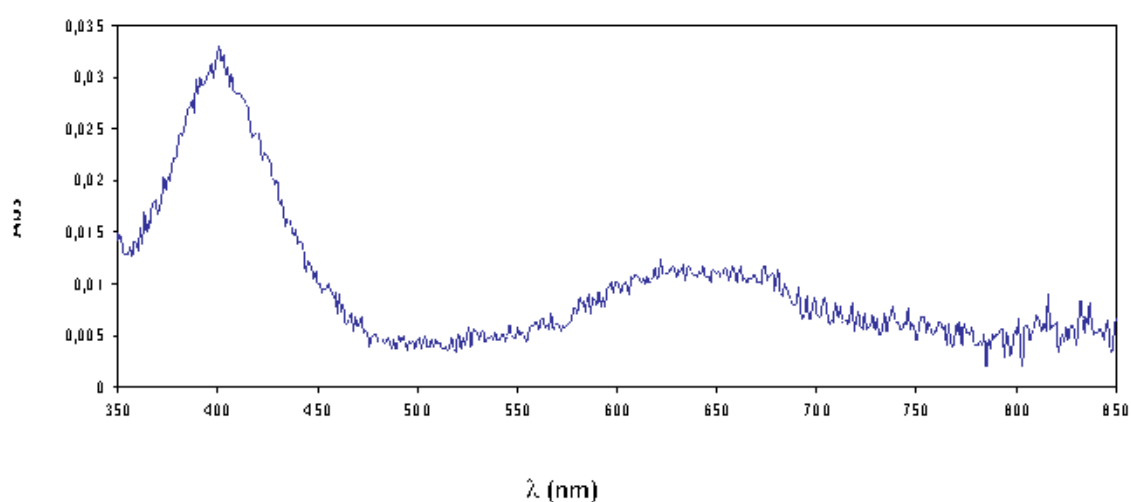


Fig. E22. Espectro UV- visible de  $[Tp^*Ni(Hpz^*)(OH)_2][(EtO)_2PO_2]$  (23) en  $CDCl_3$ .

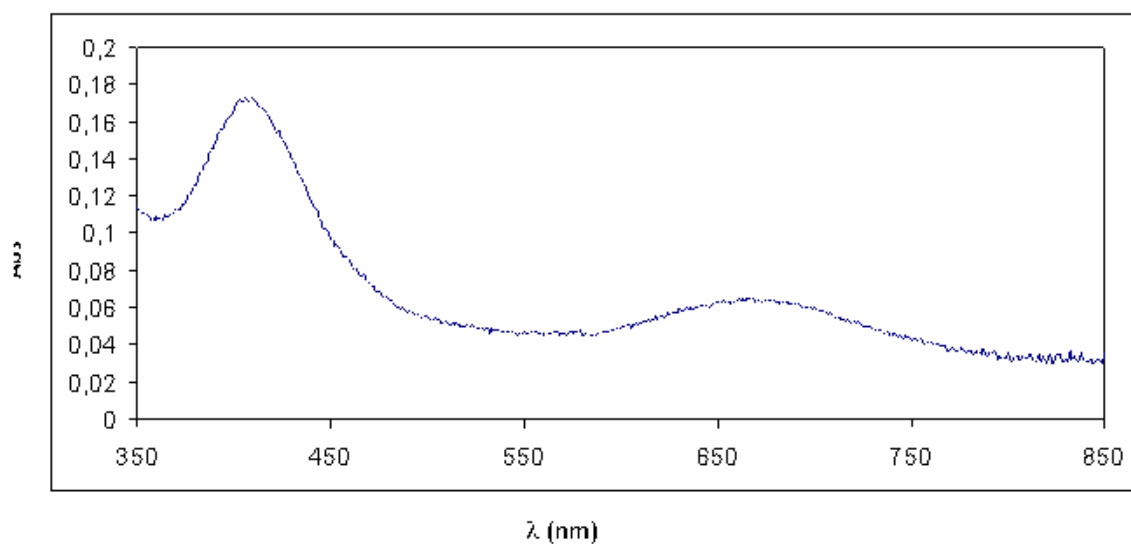


Fig. E23. Espectro UV- visible de  $[Tp^*Ni(H_2O)_3][(BuO)_2PO_2] \cdot 0.5 H_2O$  (24) en  $CDCl_3$ .

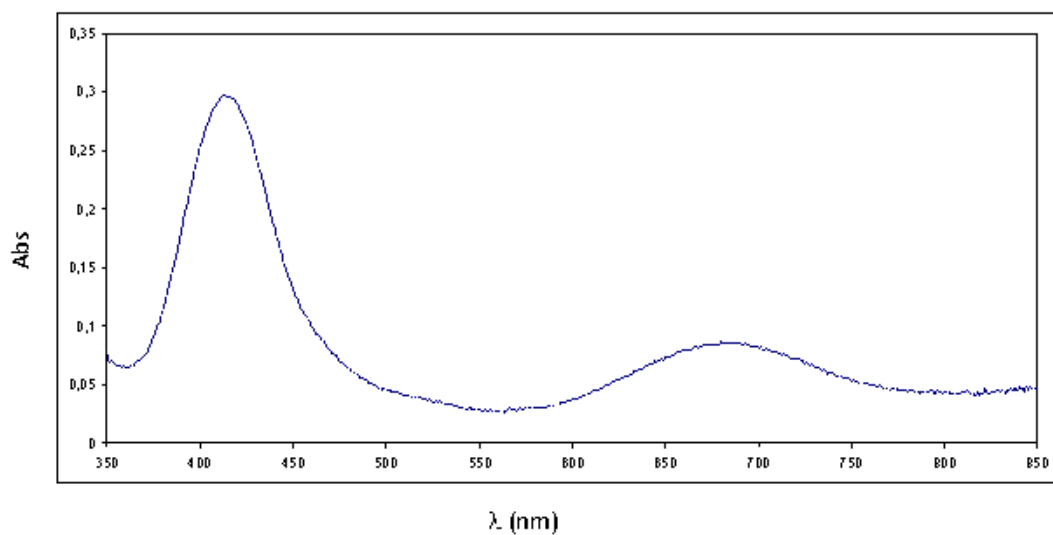


Fig. E24. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{p}\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}_2]$  (25) en  $\text{CDCl}_3$ .

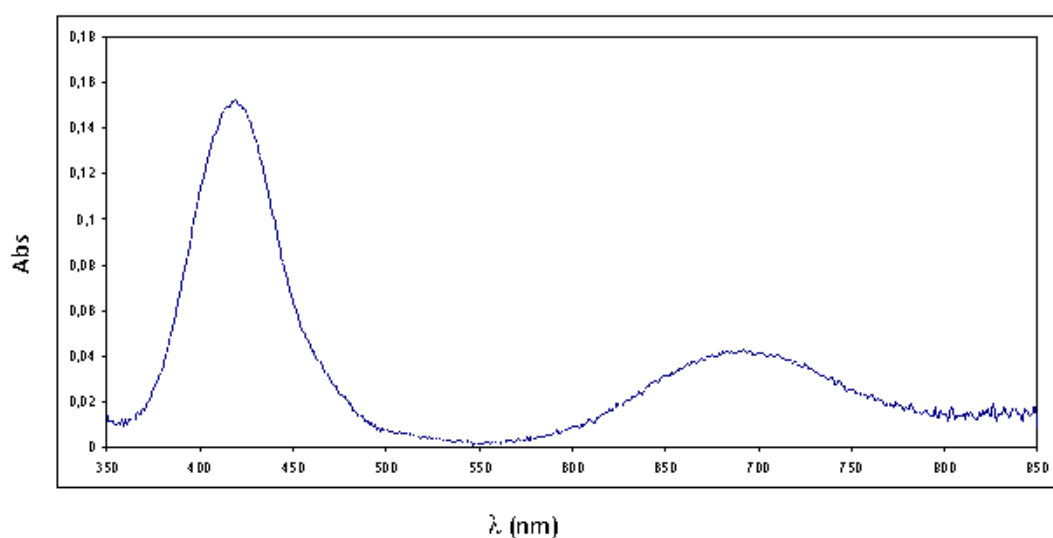


Fig. E25. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Me}_2\text{PO}_2] \cdot [\text{Me}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})]$  (26) en  $\text{CDCl}_3$ .

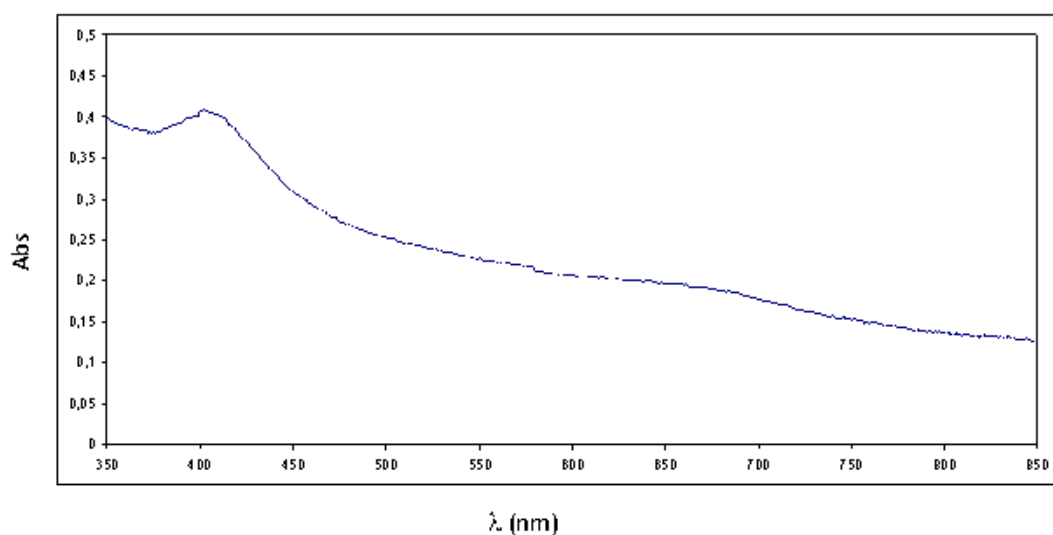
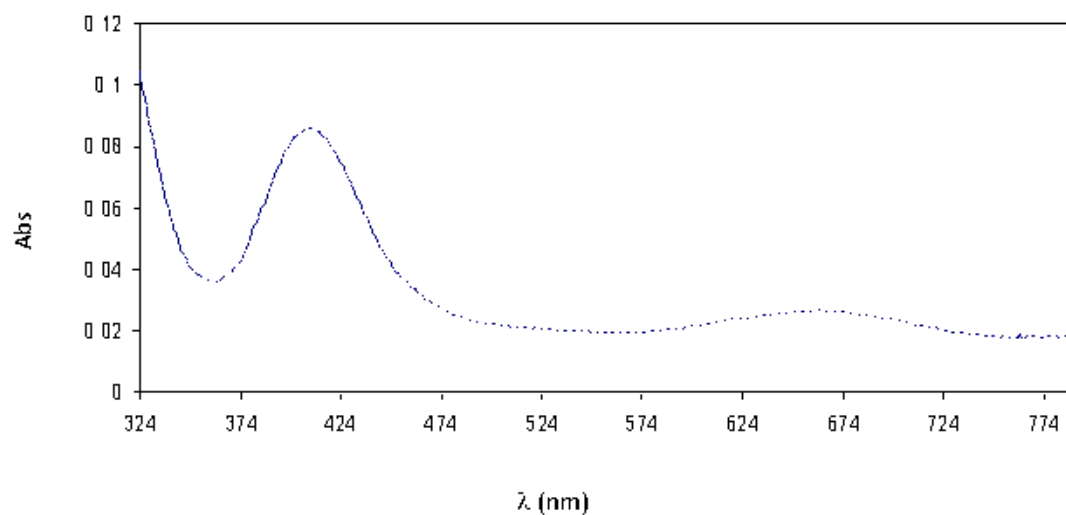
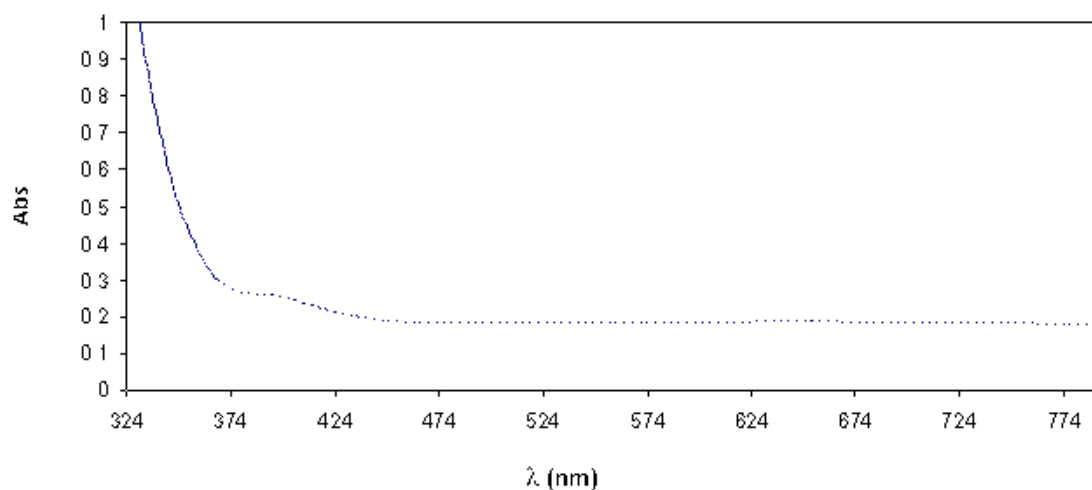
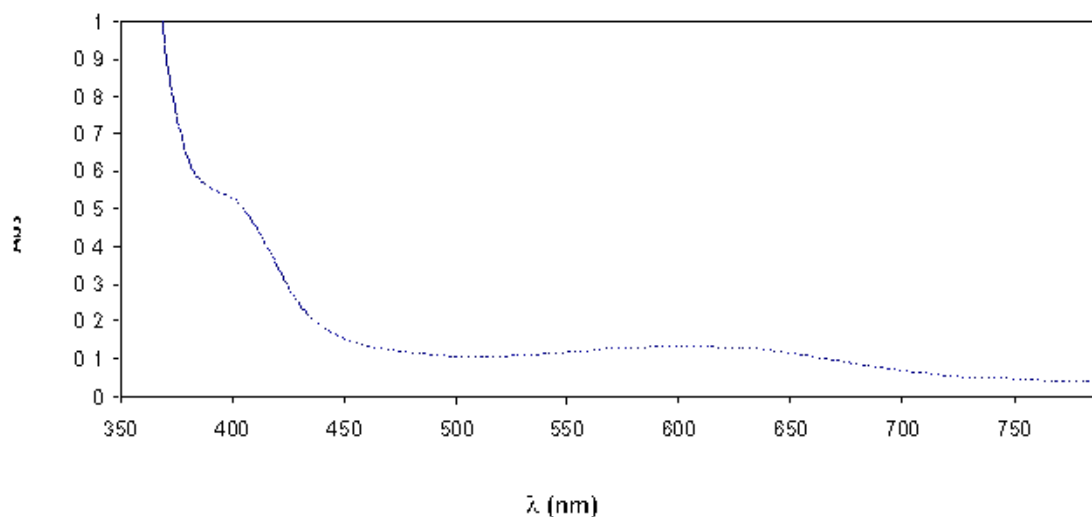
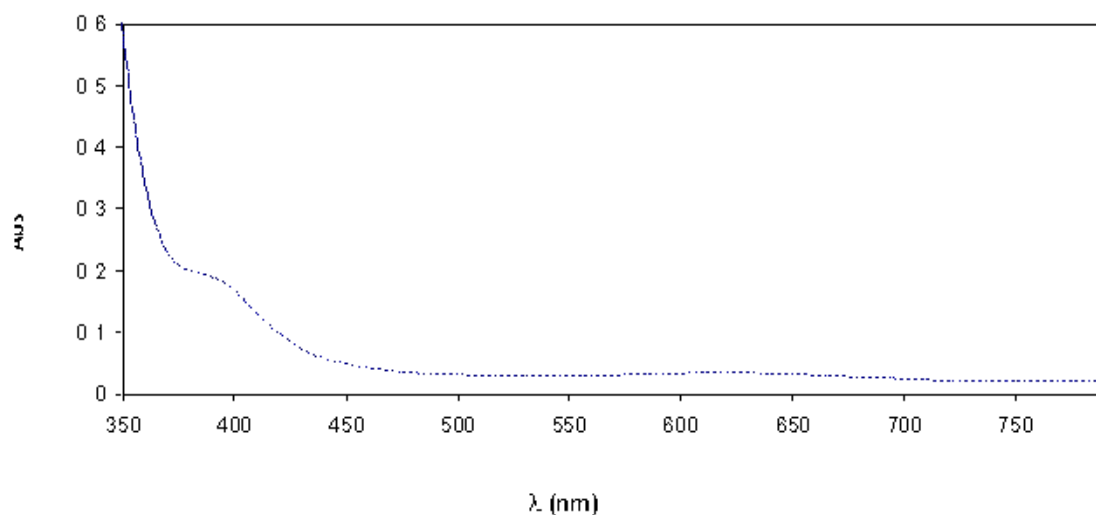
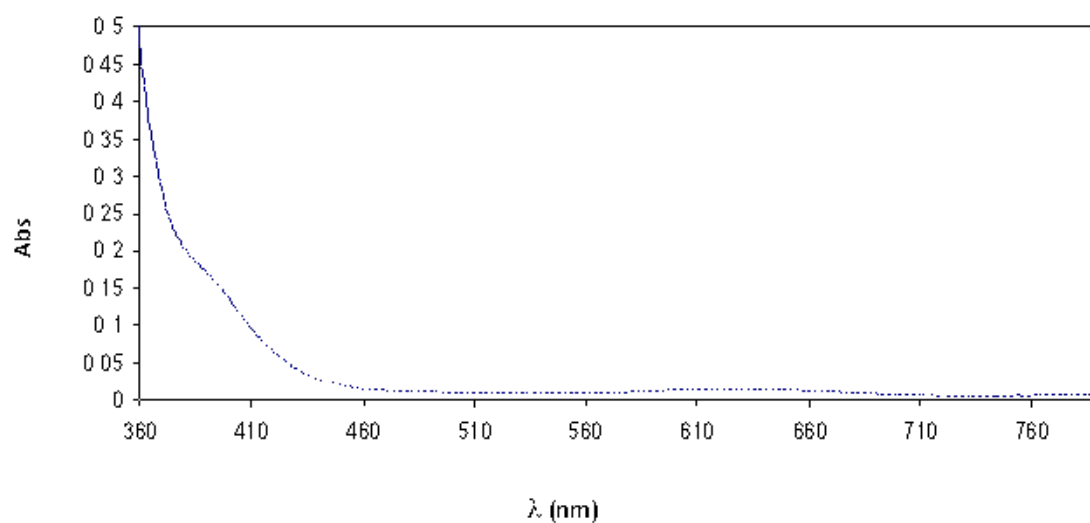


Fig. E26. Espectro UV- visible de  $[\text{Tp}^*\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{Me}_2\text{PO}_2)]$  (27) en  $\text{CDCl}_3$ .

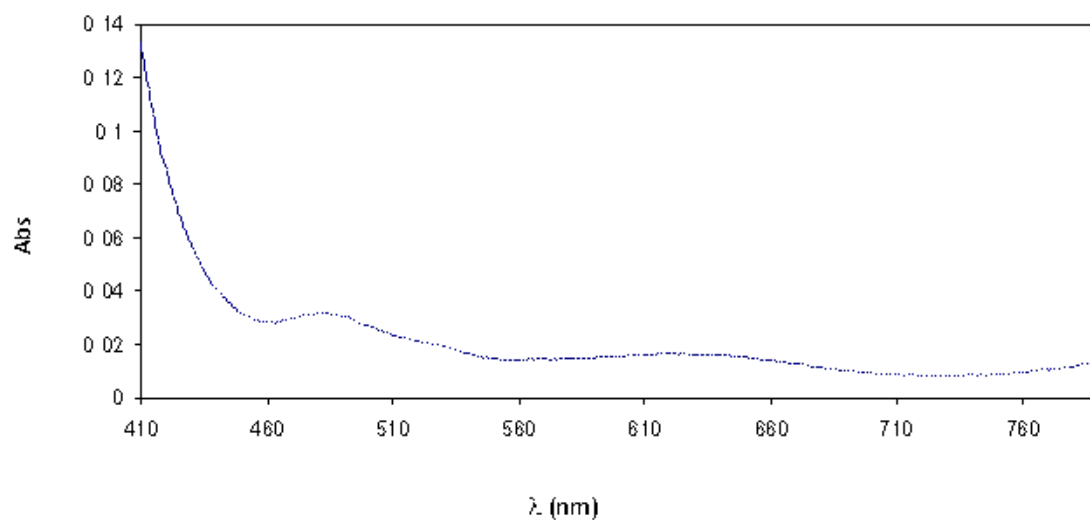




**Fig. E31.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Ni(\mu-NPhOC)_2]_2$  (**35**) en  $CDCl_3$ .



**Fig. E32.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]_2$  (**37**) en  $CDCl_3$ .



**Fig. E34.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Ni(\mu-N-4-OMe-PhOC)_2]_2$  (**39**) en  $CDCl_3$ .

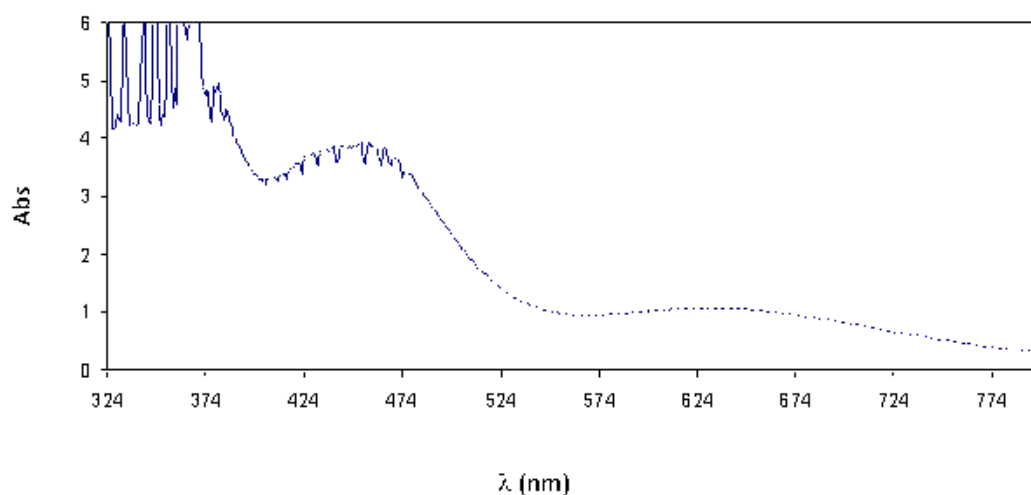


Fig. E35. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-SCNH)]_2$  (42) en  $CDCl_3$ .

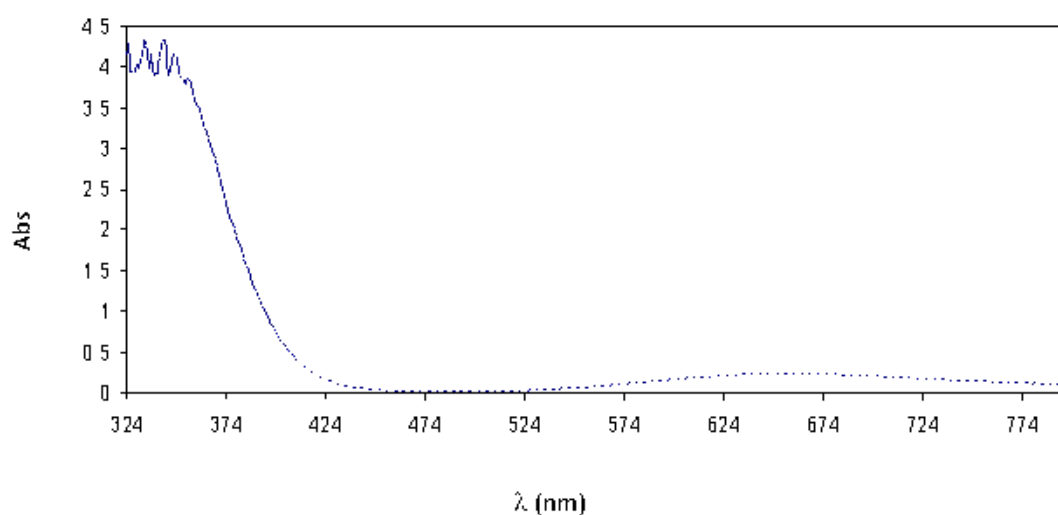


Fig. E36. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NHOC)_2]_2$  (43) M en  $CDCl_3$ .

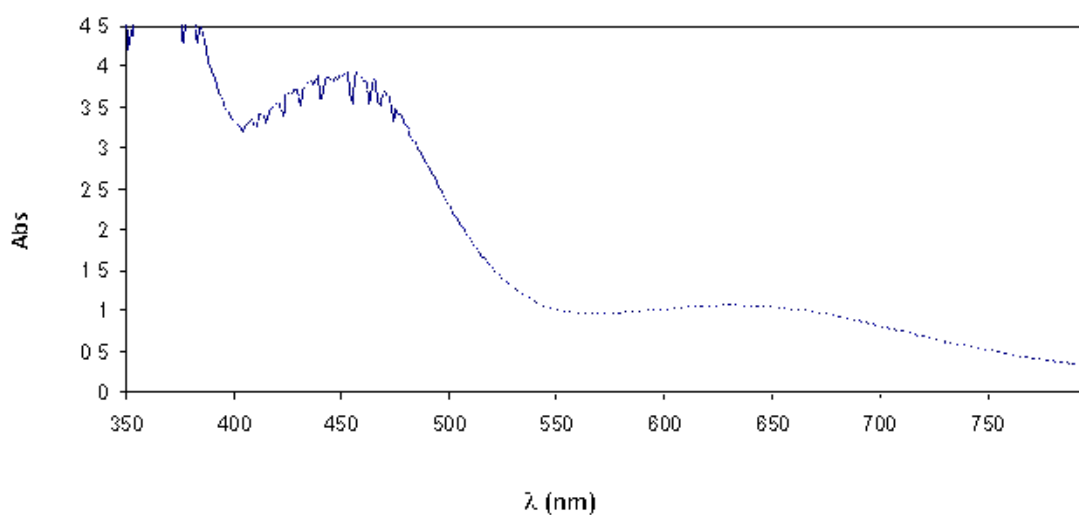
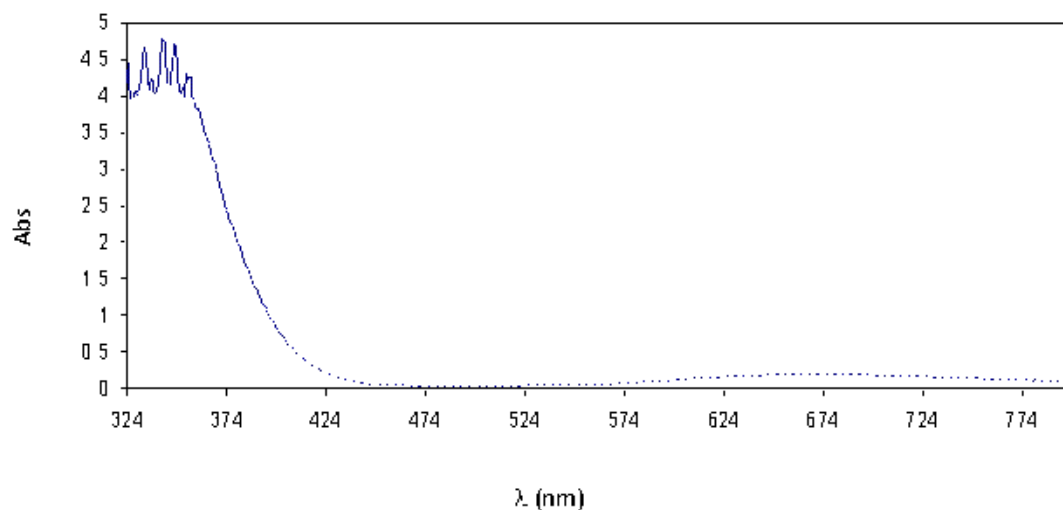
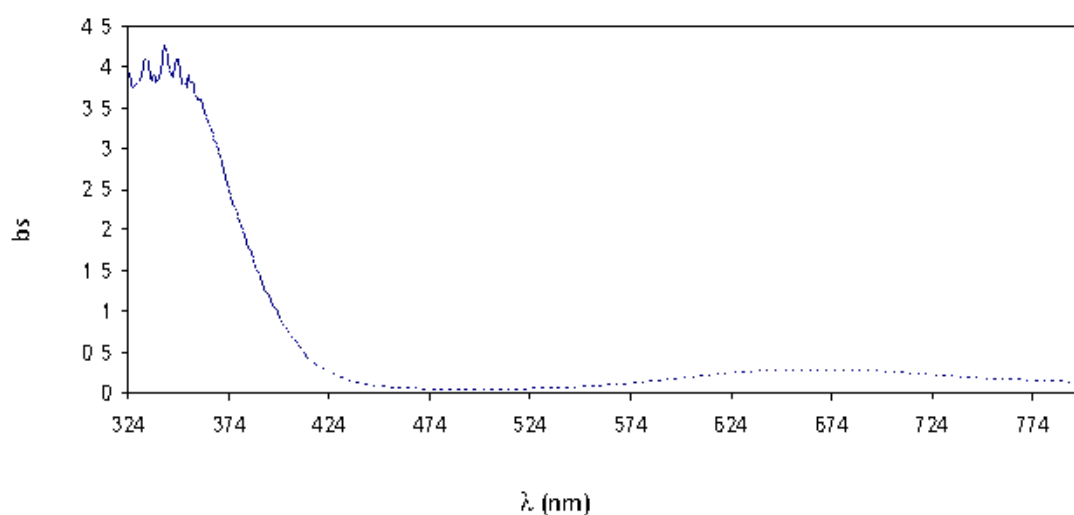


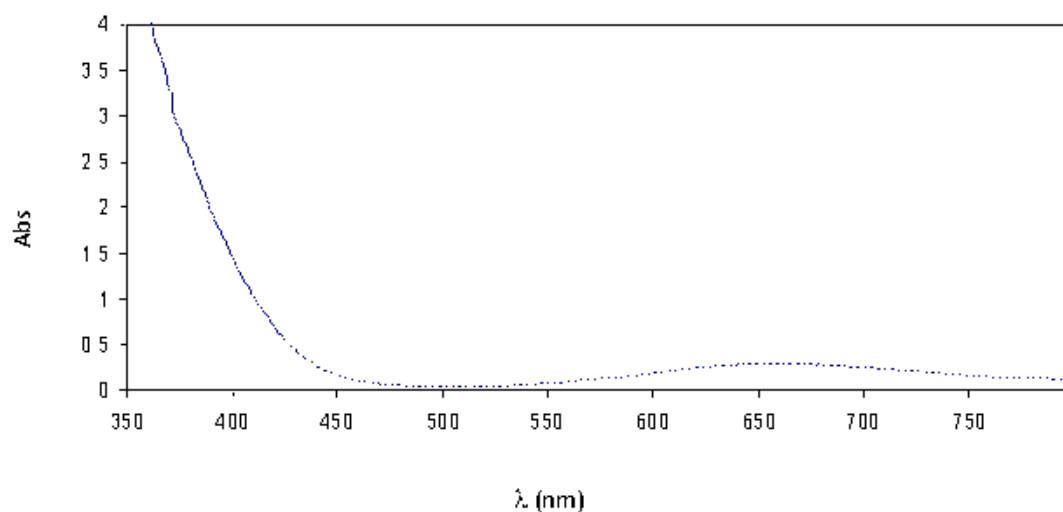
Fig. E37. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NMeOC)_2]_2$  (44) M en  $CDCl_3$ .



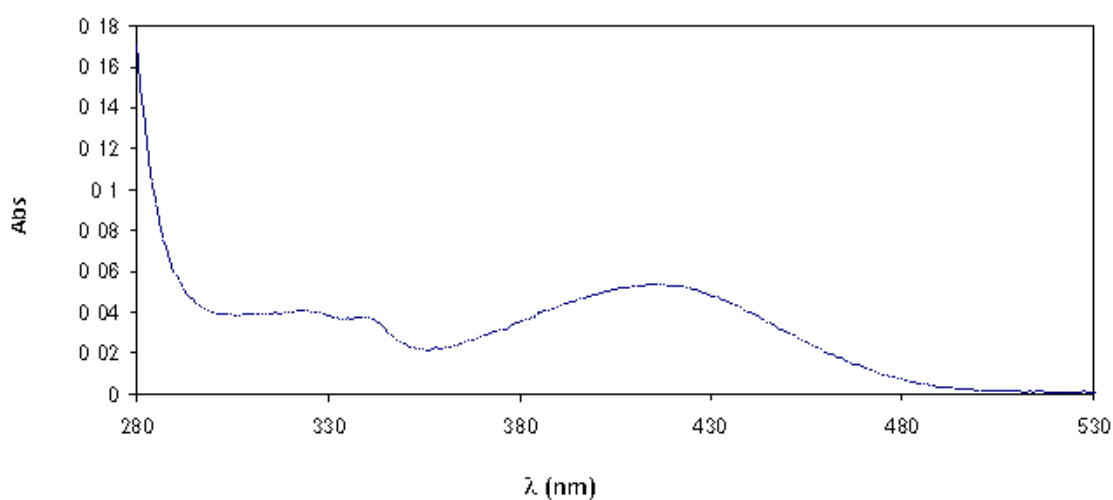
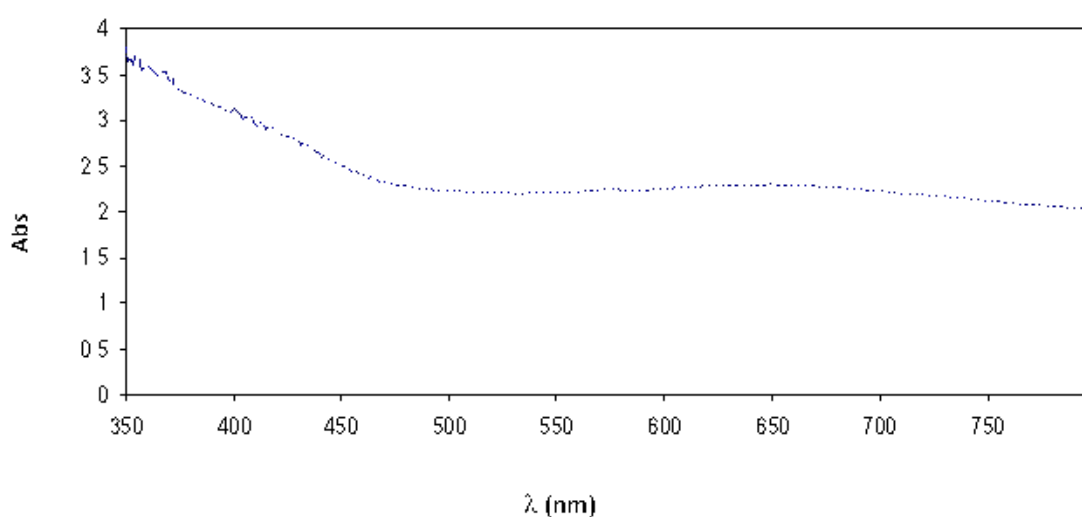
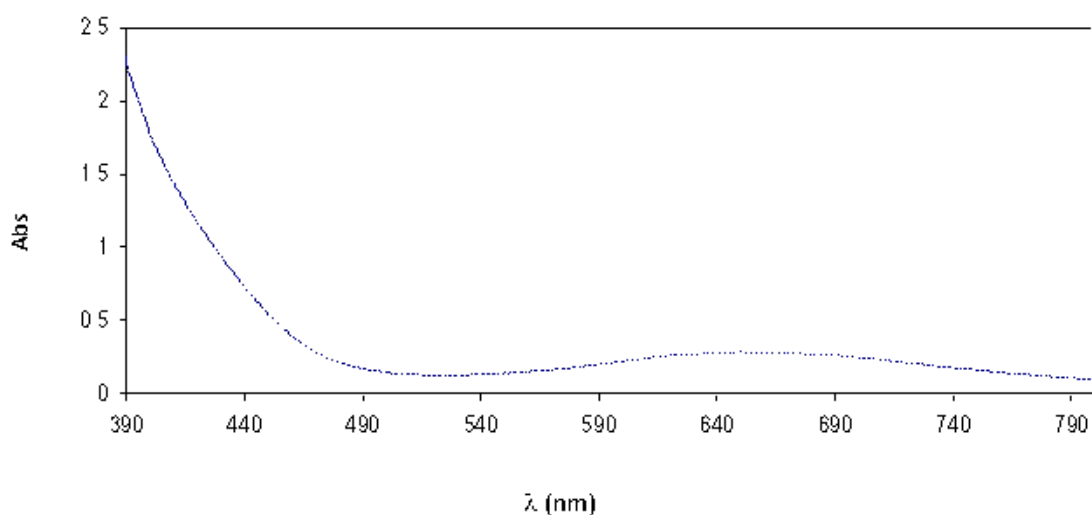
**Fig. E38.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N^iPrOC)_2]_2$  (**45**) en  $CDCl_3$ .

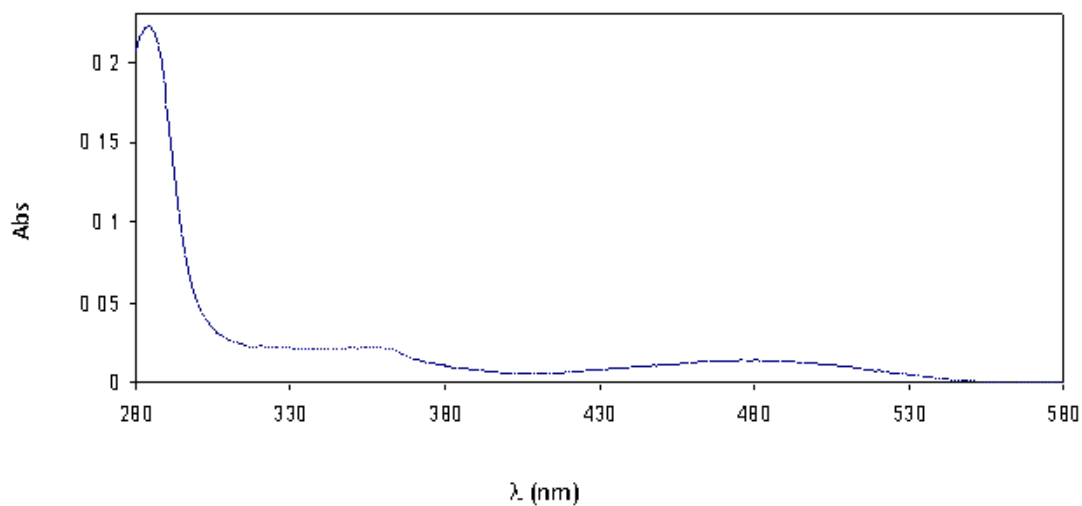


**Fig. E39.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-NPhOC)_2]_2$  (**46**) en  $CDCl_3$ .

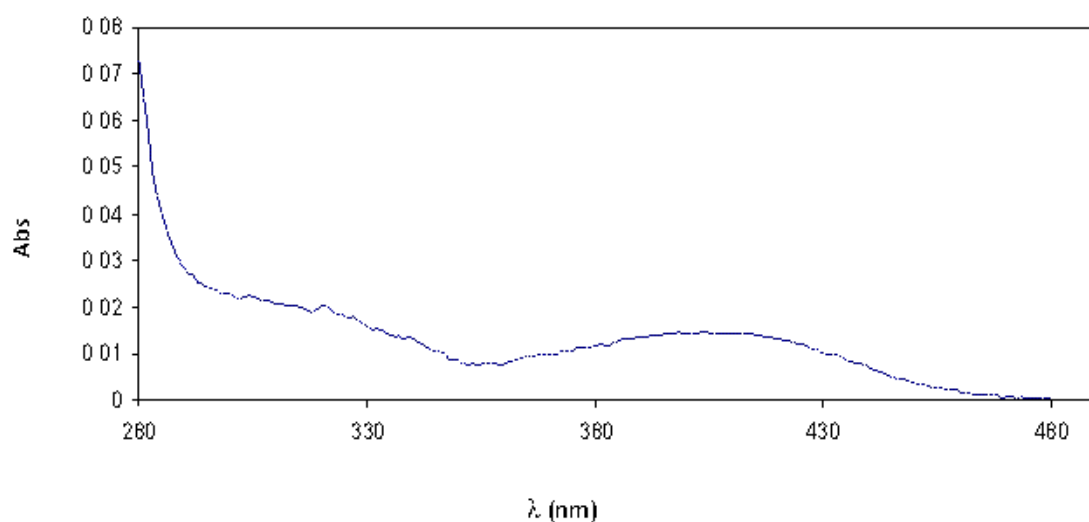


**Fig. E40.** Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Cu(\mu-N-4-Cl-PhOC)_2]_2$  (**48**) en  $CDCl_3$ .

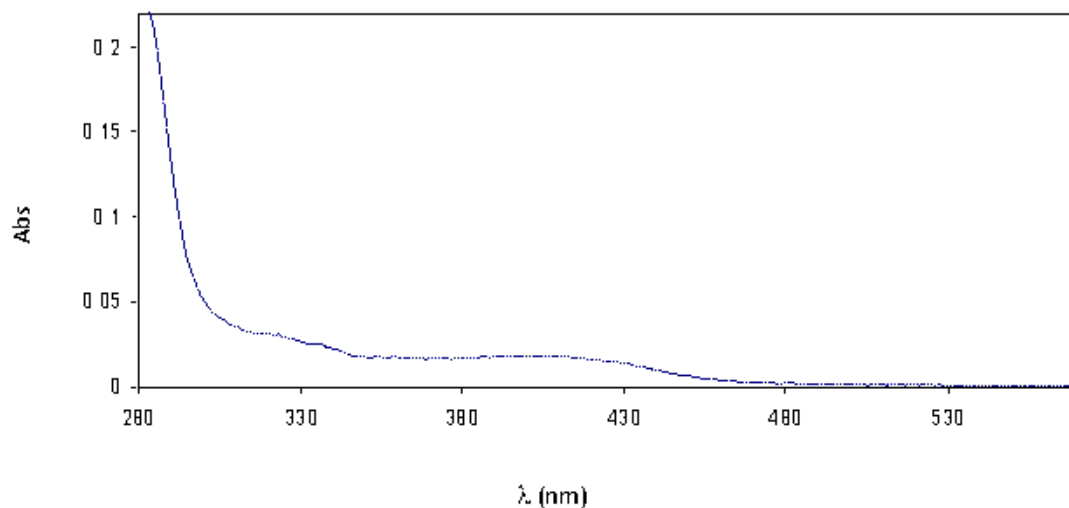




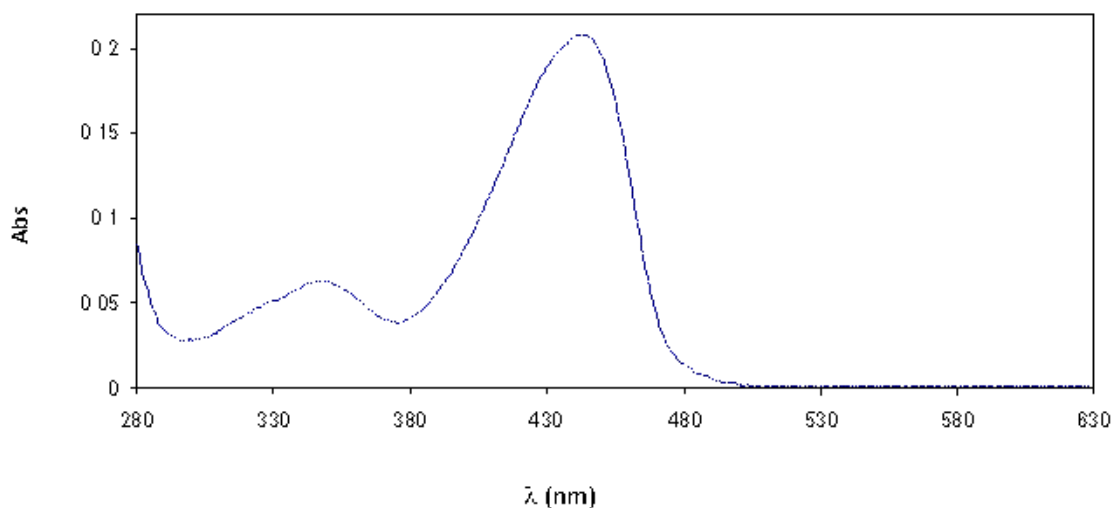
**Fig. E44.** Espectro UV- visible de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-CN}-8\text{-hq})]$  (52) en  $\text{CDCl}_3$ .



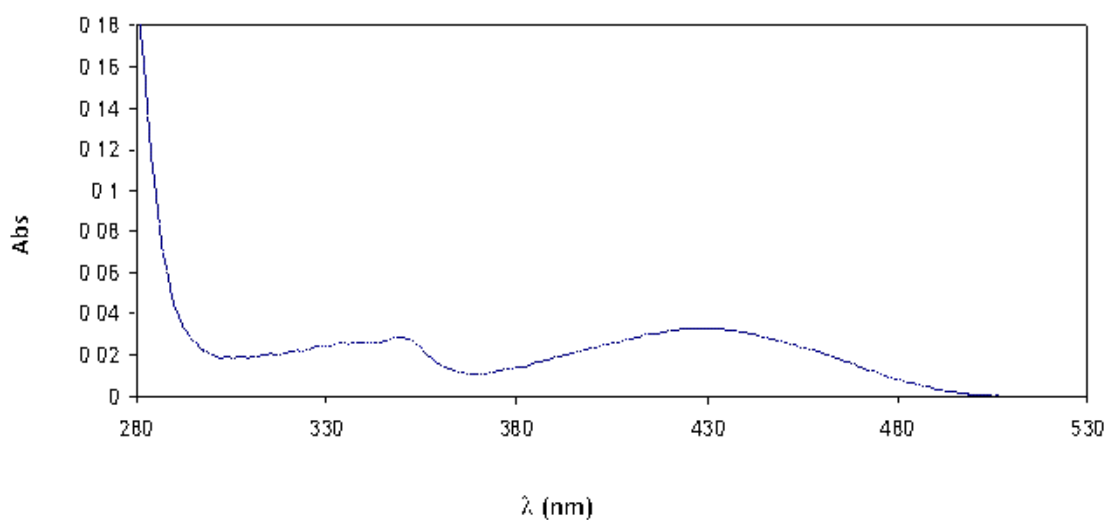
**Fig. E45.** Espectro UV- visible de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-Me}-8\text{-hq})]$  (53) M en  $\text{CDCl}_3$ .



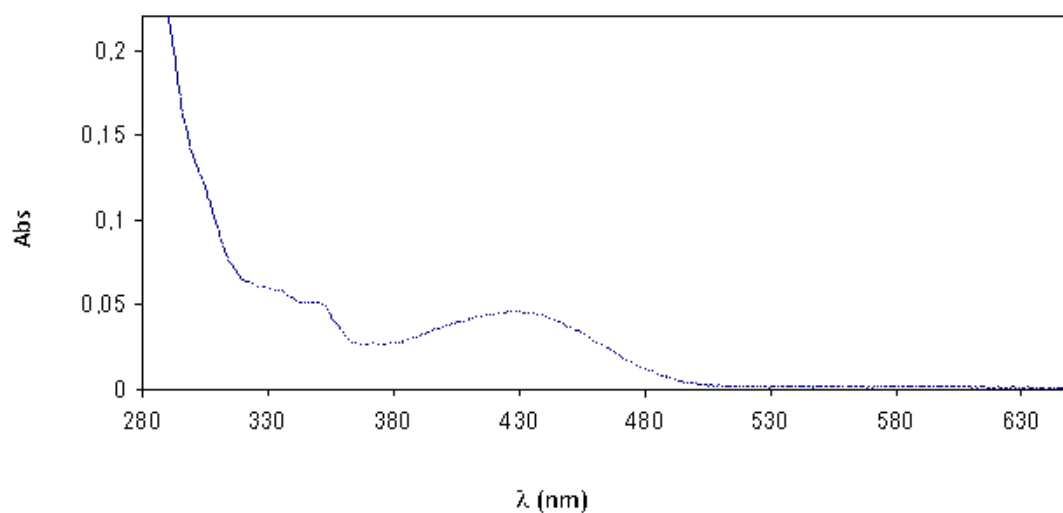
**Fig. E46.** Espectro UV- visible de  $[\text{NiTp}^*(\text{N},\text{O}-2\text{-NH}_2-8\text{-hq})]$  (54) M en  $\text{CDCl}_3$ .



**Fig. E47.** Espectro UV- visible de [NiTp\*(N,O-5-NO<sub>2</sub>-8-hq)] (55) en CDCl<sub>3</sub>.



**Fig. E48.** Espectro UV- visible de [NiTp\*(N,O-5,7-Cl<sub>2</sub>-8-hq)] (56) en CDCl<sub>3</sub>.



**Fig. E49.** Espectro UV- visible de [NiTp\*(N,O-5,7-Br<sub>2</sub>-8-hq)] (57) en CDCl<sub>3</sub>.

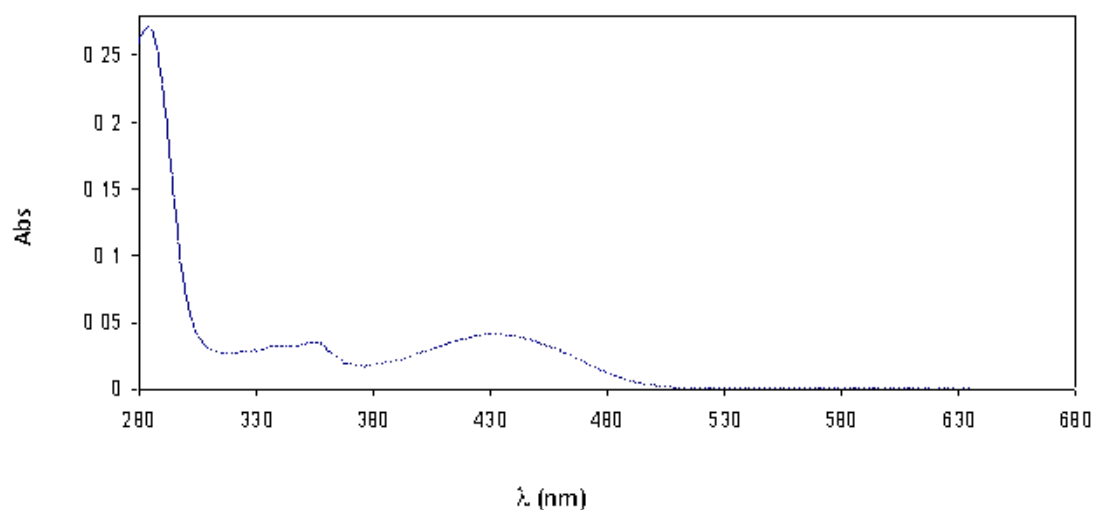


Fig. E50. Espectro UV- visible de [NiTp\*(N,O-5,7-t<sub>2</sub>-8-hq)] (58) en CDCl<sub>3</sub>.

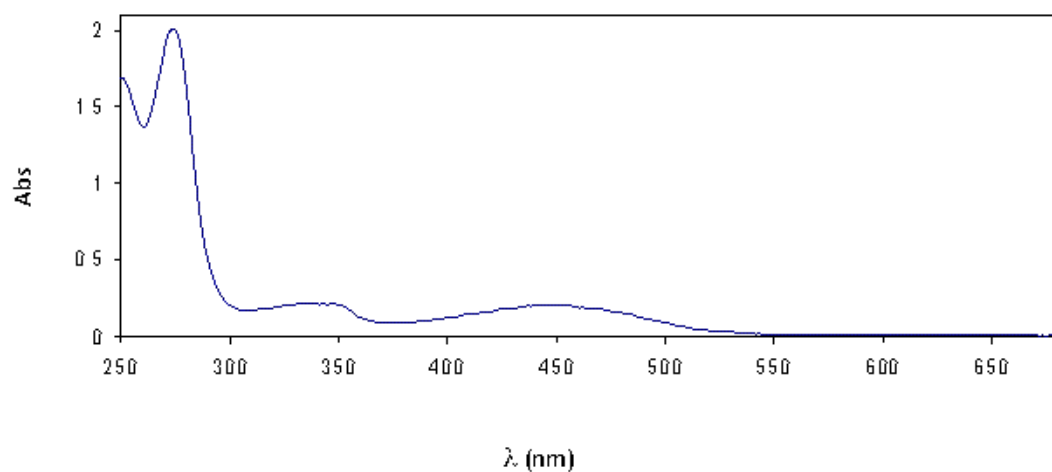
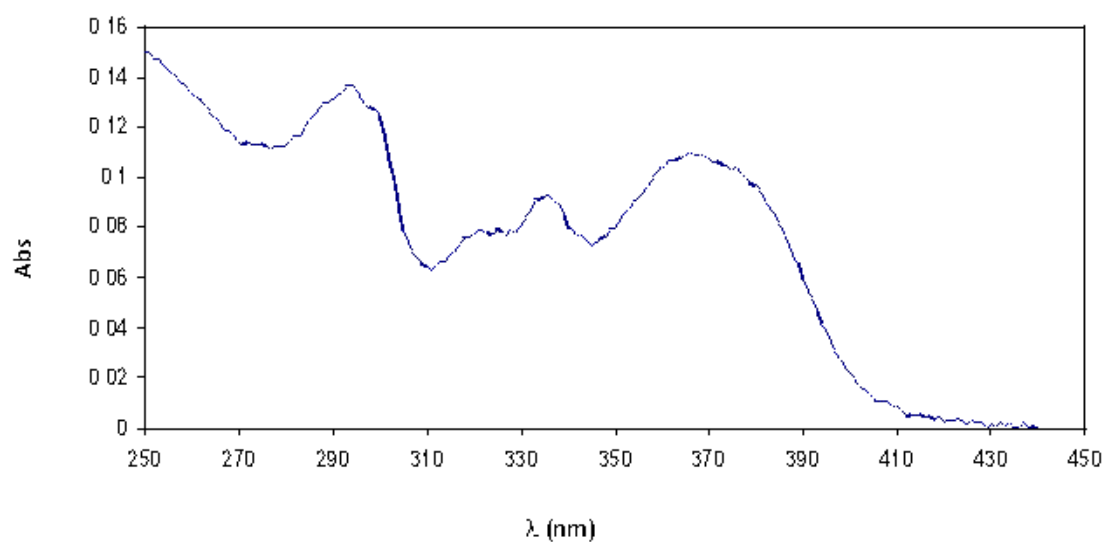
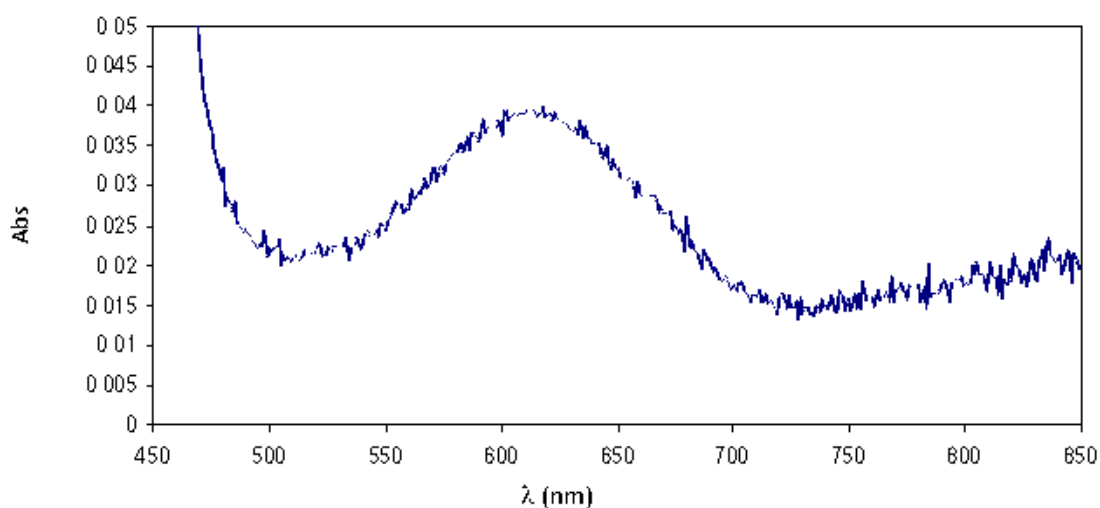
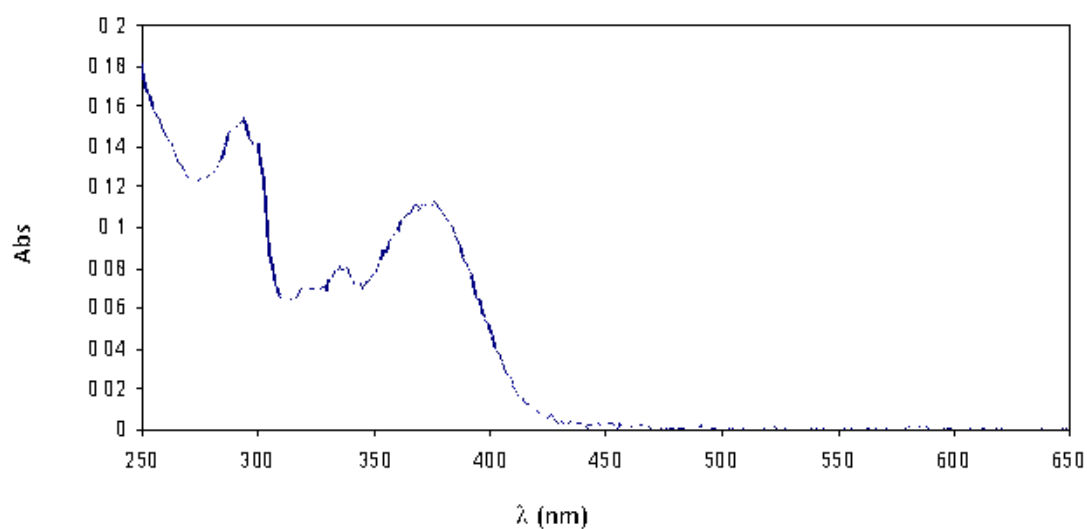
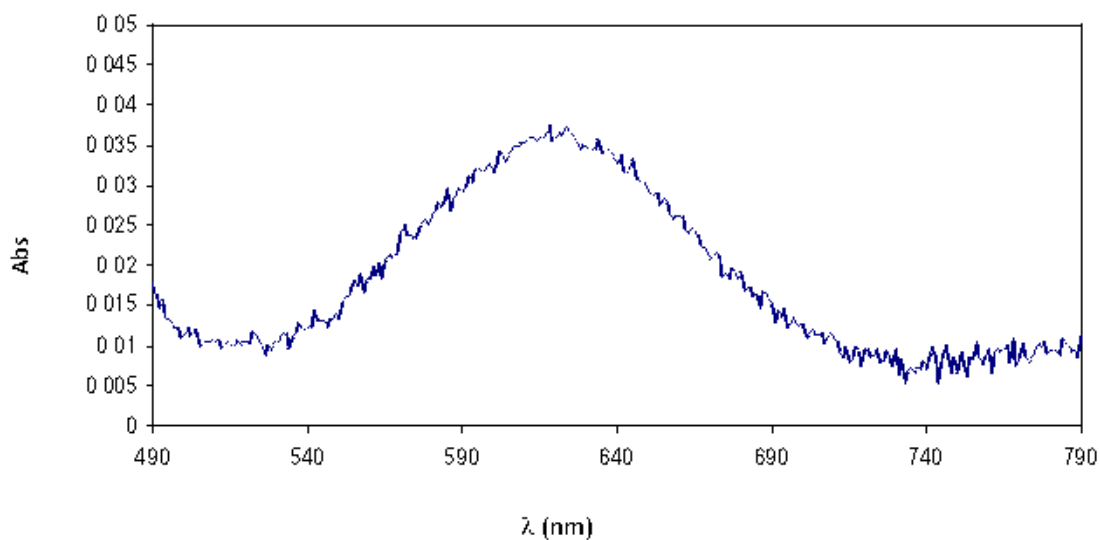


Fig. E51. Espectro UV- visible de [NiTp\*(N,O-5,7-Me<sub>2</sub>-8-hq)] (59) en CDCl<sub>3</sub>.



**Fig. E52a.** Espectro UV-visible de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpNH})]$  (**60**) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-5}$  M).**Fig. E52b.** Espectro UV-visible de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpNH})]$  (**60**) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-3}$  M).**Fig. E53a.** Espectro UV-visible de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpO})]$  (**61**) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-5}$  M).**Fig. E53b.** Espectro UV-visible de  $[(\text{Tp}^*)\text{Ni}(\text{bpO})]$  (**61**) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-3}$  M).

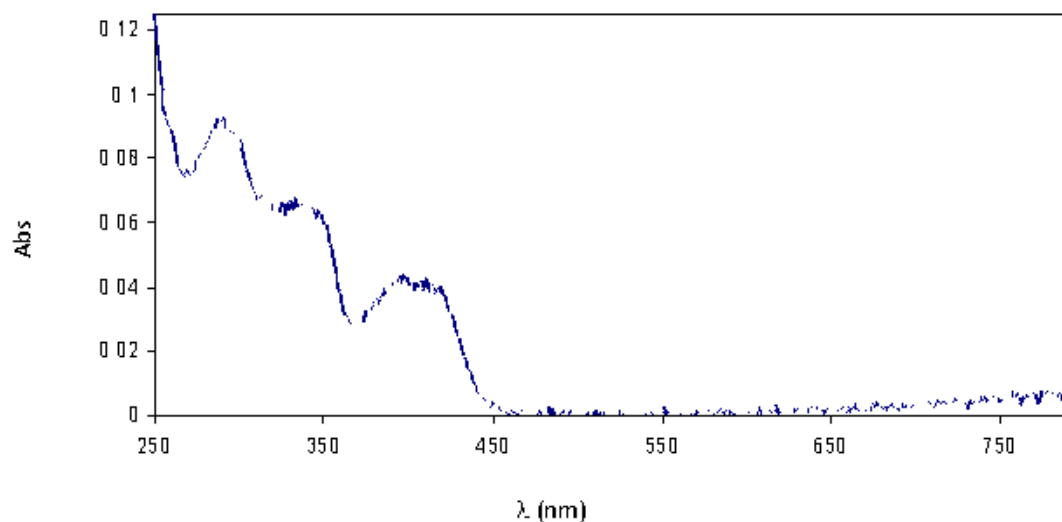


Fig. E54a. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Ni(bpS)]$  (62) en  $CDCl_3$  ( $10^{-5} M$ ).

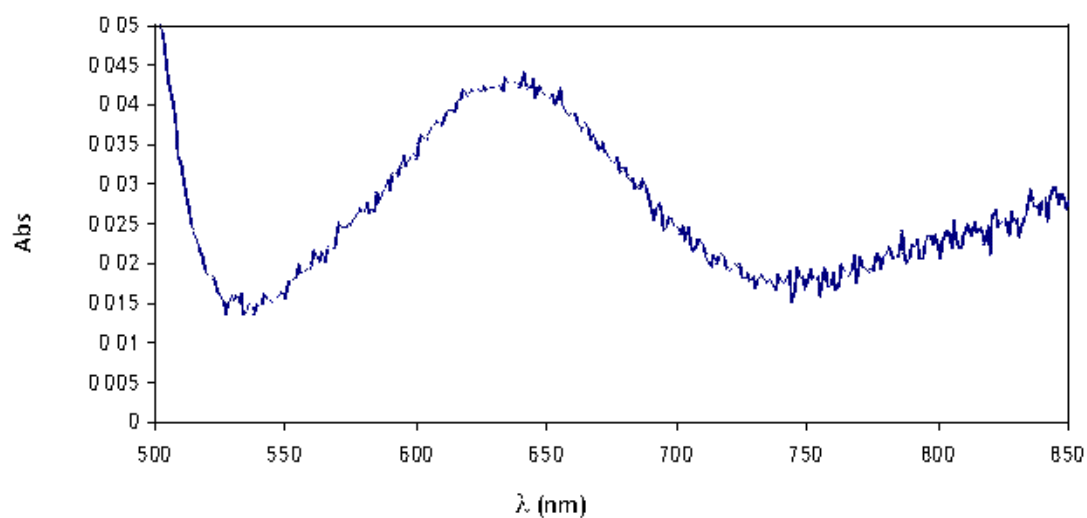
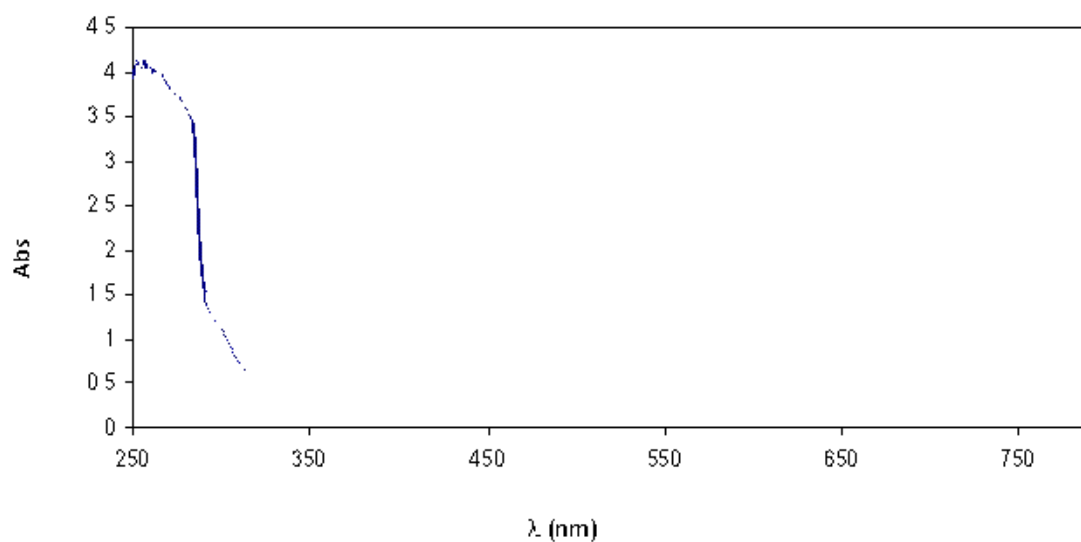
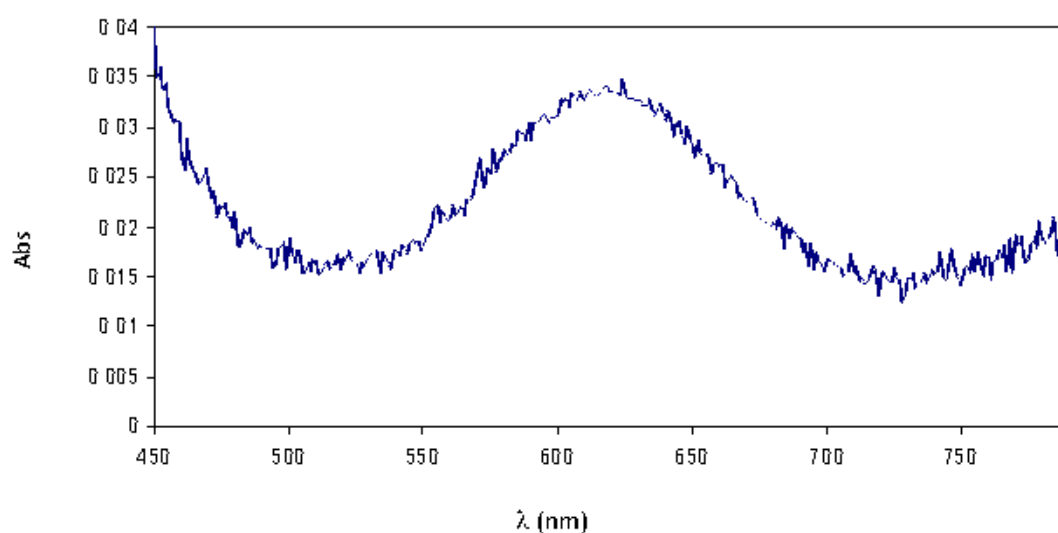
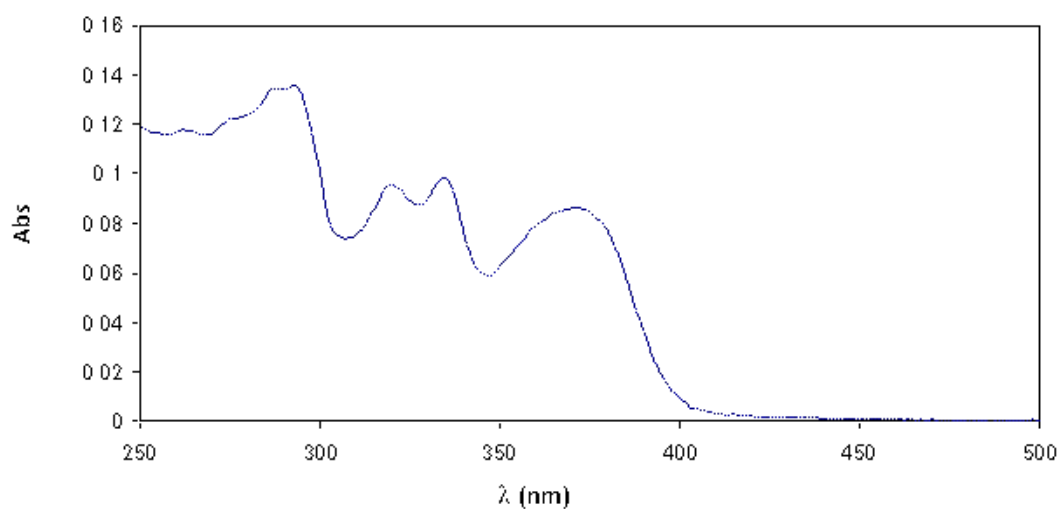
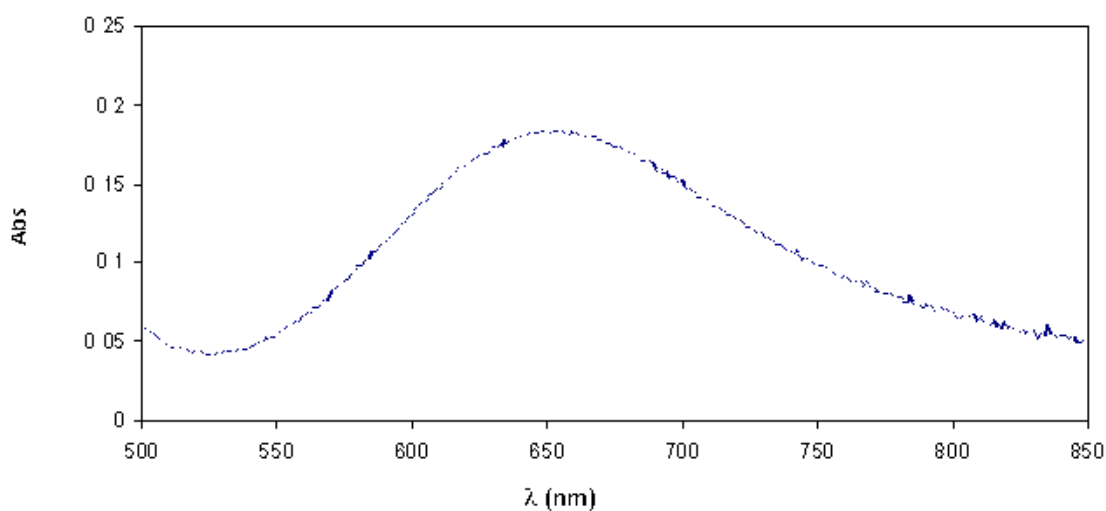


Fig. E55b. Espectro UV- visible de  $[(Tp^*)Ni(bpS)]$  (62) en  $CDCl_3$  ( $10^{-3} M$ ).



**Fig. E56a.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Ni(bm)]$  (**63**) M en  $CDCl_3$  ( $10^{-5}$  M).**Fig. E56b.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Ni(bm)]$  (**63**) M en  $CDCl_3$  ( $10^{-3}$  M).**Fig. E57a.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Cu(bpNH)]$  (**64**) M en  $CDCl_3$  ( $10^{-5}$  M).**Fig. E57b.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Cu(bpNH)]$  (**64**) M en  $CDCl_3$  ( $10^{-3}$  M).

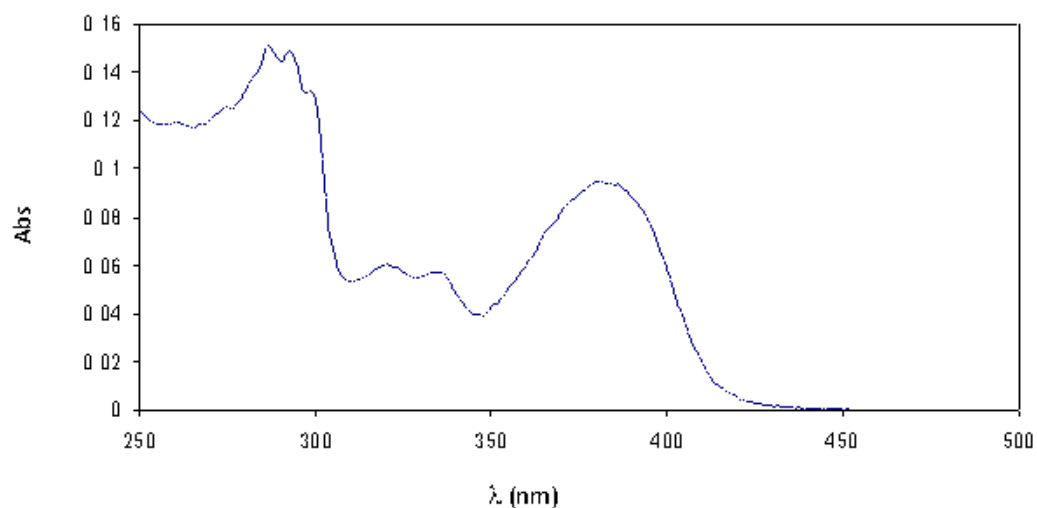


Fig. E58a. Espectro UV-visible de [(Tp\*)Cu(bpO)] (65) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-5}$  M).

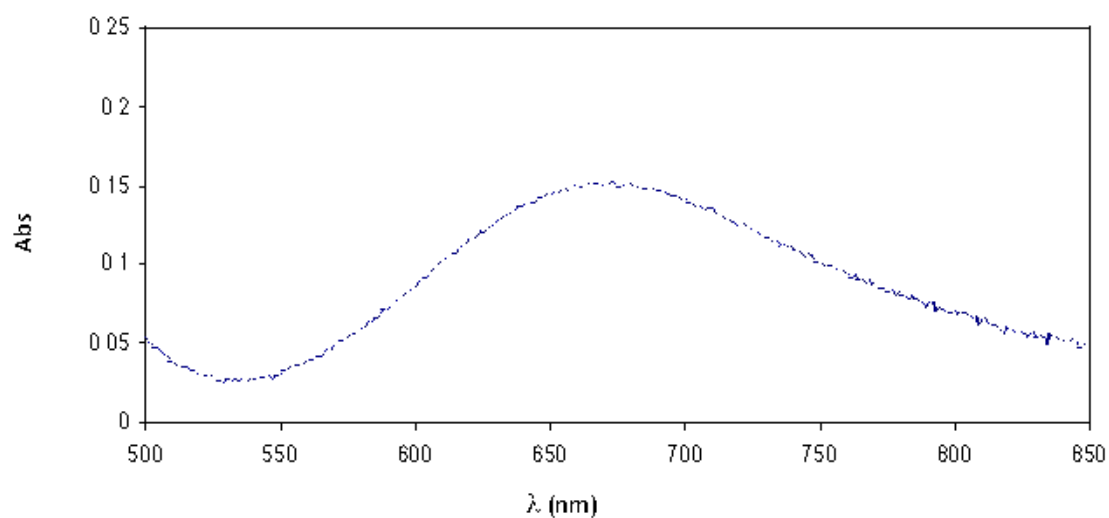


Fig. E58b. Espectro UV-visible de [(Tp\*)Cu(bpO)] (65) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-3}$  M).

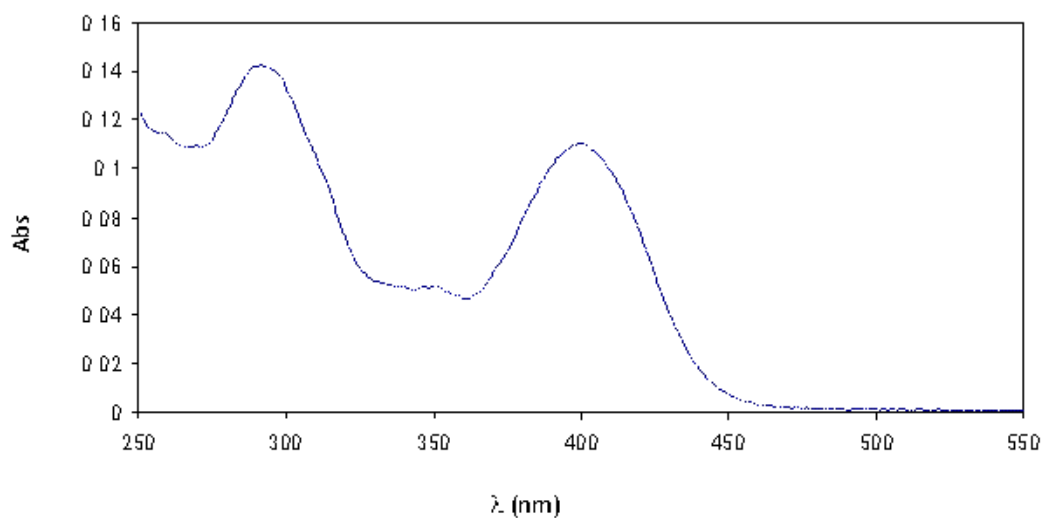
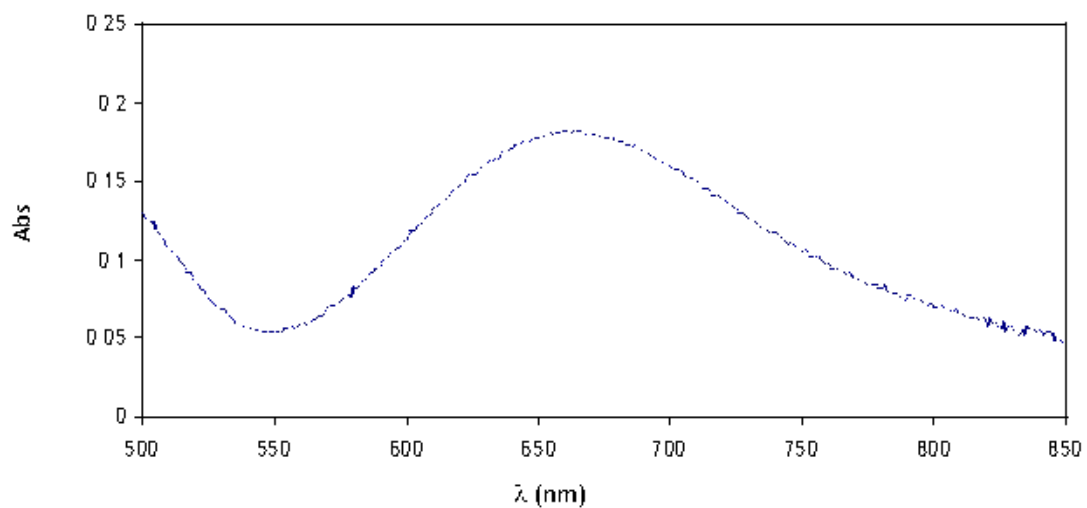
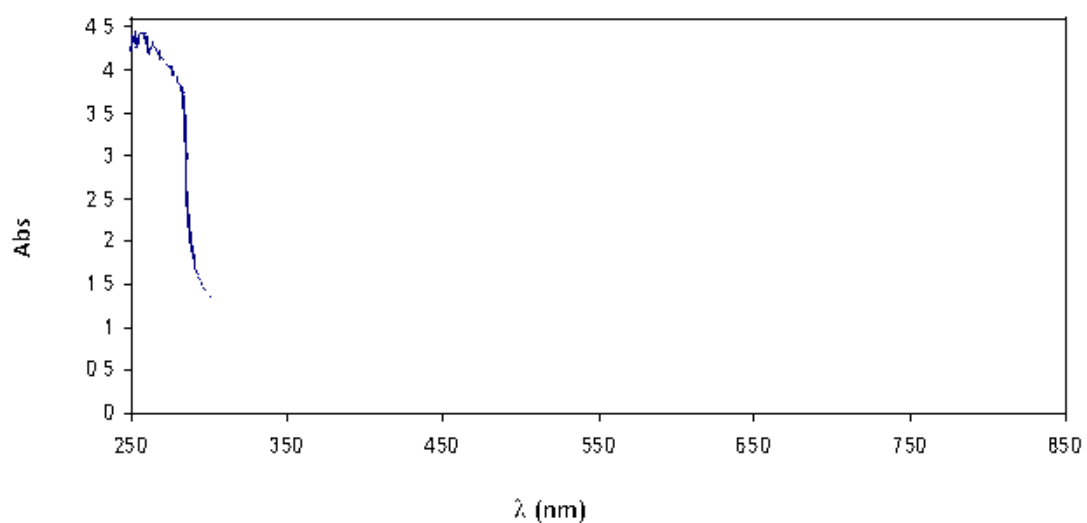


Fig. E59a. Espectro UV-visible de [(Tp\*)Cu(bpS)] (66) en  $\text{CDCl}_3$  ( $10^{-5}$  M).



**Fig. E59b.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Cu(bpS)]$  (**66**) en  $CDCl_3$  ( $10^{-3}$  M).



**Fig. E60.** Espectro UV-visible de  $[(Tp^*)Cu(bm)]$  (**67**) en  $CDCl_3$  ( $10^{-3}$  M).